



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
UNIDAD MORELIA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS POLINORBORNÉN DICARBOXIMIDAS SULFONADAS PARA LA ADSORCIÓN DE IONES METÁLICOS PESADOS”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

I.Q. ISABEL RUIZ VÁZQUEZ

TUTOR PRINCIPAL

Dr. JOEL VARGAS ORTEGA
Instituto de Investigaciones en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dra. ARLETTE ARIZBE SANTIAGO DE LA CRUZ
Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, UNAM

Dr. MOHAMED ABATAL
Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen

MORELIA, MICHOACÁN, MAYO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Para mi príncipe azul y el amor de mi vida, mi Matti...

Tú, que llegaste para darle sentido a mi vida, quien me motiva a superarme día con día y con solo una sonrisa me llena el corazón de alegría. ¡ Gracias por existir!

Te amo y te amaré hasta la eternidad.

AGRADECIMIENTOS

A mi hijo, Matias, te agradezco cada momento que me regalas a tu lado, tu amor incondicional, la felicidad que me provocas, tus besitos y abrazos, tus ocurrencias, tus risas y travesuras (entre muchas otras cosas más), así como le agradezco a Dios y a la vida el haberme regalado el privilegio de ser tu mami. Perdón, porque a tu corta edad tuviste que comprender y aceptar que no pudiera estar contigo en todo momento, y por todos los llantos que te provoqué a causa de partir cada día. Quiero que sepas que todo lo que hago lo hago por ti y pensando en ti, incluida esta tesis y recuerda que estas en mi mente y mi corazón en cada instante y en cada decisión.

A mi esposo, Gonzalo, te agradezco por todo el amor y apoyo que me has brindado todos estos años, en especial en esta etapa, por escucharme siempre que lo necesito, por estar conmigo en todo momento, y por hacerme ver la vida más alegre. ¡Te amo!

A mis padres y a mis hermanos y hermanas, les doy las gracias por estar para mí cuando lo necesito, por toda la motivación que siempre me han dado y por creer tanto en mí, espero no decepcionarlos nunca y que se sientan orgullosos de mí.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, Karen, Alonso, Carlos, Vianey, Onchi y Rosalía, gracias por la compañía, por todas las pláticas y tantos buenos momentos. Me encantó conocerlos. Alonso, gracias por tantas risas.

A Karen, mi mejor amiga, junto a quien viví esta etapa llamada Maestría. Gracias por todo ese tiempo que pasamos ya sea chismeando o hablando de la vida, por las risas interminables, por todo el apoyo, pero sobre todo por escucharme y darme tan buenos consejos, eres una gran persona y una gran amiga.

A la familia de mi esposo, que ahora es también mi familia, les agradezco el hacerme sentir en casa y toda la ayuda que me han brindado durante mis estudios. De una manera muy muy especial le agradezco a usted, señora María Luisa, quien a pesar de no ser su familia de sangre me ha tratado como una hija, dándome un apoyo incondicional y siempre de corazón, sin usted definitivamente no creo haber podido realizar este logro. Gracias también, por amar y cuidar tanto a su nieto.

AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT**, por la beca otorgada con el número de becario 620371 para la realización de los estudios de Maestría.
- Al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto 239947 – Incorporación de Materias Primas Renovables en el Desarrollo de Nuevos Polielectrolitos para Celdas de Combustible Tipo PEM.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT**, a través de su programa de Becas de Movilidad para Becarios/as CONACyT Nacionales, por la beca otorgada para la realización de una estancia de investigación en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Carmen en Ciudad del Carmen, Campeche.
- Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN106819 Desarrollo de nuevos polinorbornenos iónicos vía ROMP para la adsorción de iones metálicos pesados.
- Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA103019 Desarrollo de nuevos materiales compuestos con base en polinorbornén dicarboximidas sulfonadas-montmorillonita modificada para membranas de intercambio iónico.

- A la Coordinación de Estudios de Posgrado, **CEP**, a través de su Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado en la UNAM, por el apoyo otorgado para la compra de reactivos, así como para la participación en el XXVII International Materials Research Congress, llevado a cabo en Cancún, Quintana Roo.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia y Campus Ciudad Universitaria, por las facilidades otorgadas para realizar esta investigación en sus laboratorios de síntesis y caracterización.

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Joel Vargas Ortega por la dirección de esta investigación.
Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México.
- Al Dr. Mohamed Abatal por las facilidades otorgadas para la realización de los experimentos de adsorción de metales pesados en medio acuoso.
Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Av. Central S/N Esq. Con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.
- Agradezco especialmente a Gerardo Cedillo Valverde, Karla Eriseth Reyes Morales, Adriana Tejeda Cruz, Carlos Flores Morales y Eliezer Hernández Mecinas por su colaboración en las determinaciones de caracterización por RMN, Análisis Térmicos, Rayos X, AFM y ensayos mecánicos, respectivamente, realizadas en la UNAM durante el desarrollo de esta investigación.

Resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos:

1. Karen A. Peñaloza, **Isabel Ruiz**, Arlette A. Santiago, Carlos A. Rangel-Osornio, Mar López-González, Joel Vargas. "Synthesis and gas transport of new polynorbornene dicarboximides with aromatic pendant groups". 3rd Young Polymer Scientists Seminar. Madrid, España, 30 de Octubre, **2018**, (oral).
2. Karen A. Peñaloza, **Isabel Ruiz**, Arlette A. Santiago, Joel Vargas, Mohamed Abatal, Mar López-González. "Synthesis and characterization of new polynorbornene with aromatic dicarboximide side moieties". XV Reunión del Grupo Especializado de Polímeros (GEP). Huelva, España, 24-27 de Septiembre, **2018**, SCP-P11 (cartel).
3. **Isabel Ruiz**, Karen A. Peñaloza, Alejandro Onchi, Arlette A. Santiago, Mohamed Abatal, Joel Vargas. "Synthesis and characterization of new sulfonated polynorbornene dicarboximides for ion exchange membranes". XXVII International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, 19-24 de Agosto, **2018**, SB1-P047 (cartel).
4. Karen A. Peñaloza, **Isabel Ruiz**, Arlette A. Santiago, Carlos A. Rangel, Mercedes Gabriela Téllez Arias, Joel Vargas. "Synthesis and characterization of new polynorbornene dicarboximides bearing aromatic pendant groups". XXVII International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, 19-24 de Agosto, **2018**, SB1-P087 (cartel).
5. **Isabel Ruiz**, Alejandro Onchi, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. "Síntesis y caracterización de una nueva polinorbornén dicarboximida sulfonada para intercambio iónico". VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas. Guanajuato, Guanajuato, 21 y 22 de Junio, **2018** (cartel).

6. Karen A. Peñaloza, **Isabel Ruiz**, Arlette A. Santiago, Rosalía Cortés, Carlos A. Rangel-Osornio, Joel Vargas. “Síntesis y caracterización de nuevas polinorbornén dicarboximidas conteniendo isómeros del grupo naftil”. VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas. Guanajuato, Guanajuato, 21 y 22 de Junio, **2018** (cartel).

7. **Isabel Ruiz**, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. “Síntesis y caracterización de nuevas polinorbornén dicarboximidas sulfonadas con propiedades de intercambio iónico”. 6° Simposio Anual de Estudiantes Asociados al IIM. Ciudad de México, 4-6 de Abril, **2018**, P-P-03 (cartel).

CONTENIDO

I. GLOSARIO	1
II. RESUMEN.....	3
III. ÍNDICE DE ESQUEMAS	5
IV. ÍNDICE DE FIGURAS	6
V. ÍNDICE DE TABLAS.....	9
VI. LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS	10
JUSTIFICACIÓN	12
OBJETIVOS	14
HIPÓTESIS	15
1. GENERALIDADES	16
1.1 Metátesis de olefinas.....	16
1.2 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP)	20
1.3 Sistemas catalíticos.....	23
1.4 Membranas poliméricas	26
1.5 Membranas con propiedades de intercambio iónico	27
1.6 Polímeros para adsorción de iones de metales pesados	30
2. PARTE EXPERIMENTAL	37
2.1 Reactivos	37
2.2 Métodos de caracterización	38
2.3 Síntesis del Anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA).....	40
2.4 Síntesis de monómeros.....	41
2.4.1 Síntesis del monómero <i>N</i> -4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida (2a). 41	
2.4.2 Síntesis del monómero <i>N</i> -2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6- dicarboximida (2b).	42
2.5 Síntesis de polímeros.....	43
2.5.1 Síntesis del polímero 3a	43
2.5.2 Síntesis del polímero 3b	44
2.6 Hidrogenación de los polímeros insaturados	45
2.6.1 Síntesis del polímero hidrogenado 4a	45
2.6.2 Síntesis del polímero hidrogenado 4b	46

2.7	Sulfonación de los polímeros hidrogenados.....	47
2.7.1	Preparación del sulfato de acetilo.....	47
2.7.2	Síntesis del polímero sulfonado 5a	47
2.7.3	Síntesis del polímero sulfonado 5b	49
2.8	Preparación de membranas poliméricas.....	50
2.9	Absorción de Agua (W_U).....	50
2.10	Capacidad de Intercambio Iónico (IEC).....	51
2.11	Estudio de adsorción de los iones de metales pesados Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+}	52
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
3.1	Caracterización de monómeros.....	55
3.2	Caracterización de polímeros.....	59
3.3	Caracterización de los polímeros modificados.....	66
3.3.1	Polímeros hidrogenados.....	66
3.3.2	Polímeros sulfonados.....	75
3.4	Estudios de adsorción de iones de metales pesados.....	89
3.4.1	Cinética de adsorción.....	89
3.4.2	Isotermas de adsorción.....	96
3.4.3	Efecto del pH.....	103
3.4.4	Adsorción multicomponente.....	106
3.4.5	pH en el punto cero de carga (pH_{PZC}).....	110
4.	CONCLUSIONES.....	113
5.	PERSPECTIVAS.....	116
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

I. GLOSARIO

M	Concentración Molar
Å	Angstrom
AAS	Espectroscopía de Absorción Atómica
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
C_0	Concentración inicial de ión metálico en la solución
C_e	Concentración en el equilibrio de ión metálico en la solución
$CDCl_3$	Cloroformo deuterado
DMF- d_7	<i>N,N</i> -Dimetilformamida deuterada
DS	Grado de sulfonación
Cy	Ciclohexil
d	Distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas
ρ	Densidad
E	Módulo de Young
σ_u	Resistencia a la tensión
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier
FFV	Fracción de Volumen Libre
IEC	Capacidad de Intercambio Iónico
n	Constante de intensidad de adsorción
k_1	Constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden
k_L	Constante de velocidad de adsorción de <i>Lagergren</i>
k_2	Constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden
K_L	Constante de Langmuir
K_F	Constante de Freundlich
PDI	Índice de polidispersidad
Ph	Fenil
pH _{PZC}	pH en el punto cero de carga
PPNDI	Poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornén-5,6-dicarboximida)
q_e	Cantidad de ión metálico adsorbido por el material en el equilibrio

q_m	Cantidad máxima de metal adsorbido por el material
q_t	Cantidad de ión metálico adsorbido por el material a un tiempo dado t
R^2	Coefficiente de correlación
R_L	Parámetro de Langmuir
ROMP	Polimerización por metátesis con apertura de anillo
$^1\text{H-RMN}$	Resonancia Magnética Nuclear de protón
$^{13}\text{C-RMN}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono
T_d	Temperatura de descomposición
$T_{\text{fusión}}$	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TMA	Análisis termomecánico
TMS	Tetrametilsilano
2a	<i>N</i> -4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida
2b	<i>N</i> -2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida
3a	Poli(<i>N</i> -4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida)
3b	Poli(<i>N</i> -2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida)
4a	Poli(<i>N</i> -4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado
4b	Poli(<i>N</i> -2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado
5a	Poli(<i>N</i> -4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida) sulfonado
5b	Poli(<i>N</i> -2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) sulfonado

II. RESUMEN

En el presente estudio es reportada la síntesis de dos nuevos monómeros derivados de norborneno con grupos laterales imida y sustituyentes aromáticos, específicamente el *N*-4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2a**) y *N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2b**), los cuales posteriormente fueron sometidos a una reacción de polimerización vía ROMP utilizando catalizador de Grubbs de 2^a generación con base en rutenio para producir los correspondientes polímeros insaturados **3a** y **3b**.

A continuación, fue llevada a cabo la hidrogenación de la cadena principal de los polímeros insaturados, **3a** y **3b**, por el método de la diimida utilizando *p*-toluensulfonil hidrazida, obteniéndose los polímeros hidrogenados **4a** y **4b** con porcentajes de saturación del 100 y 90%, respectivamente. Posteriormente, fue realizada la sulfonación de los polímeros saturados utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante, para incorporar grupos de ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) en los sustituyentes aromáticos de los nuevos materiales. Se lograron sintetizar polímeros con grados de sulfonación del 48% para **5a**, y del 12% para **5b**. Dichos polímeros fueron solubles en DMF y CHCl_3 , respectivamente.

Los monómeros y polímeros sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR), Resonancia magnética nuclear (^1H -RMN, ^{13}C -RMN), difracción de Rayos X, análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA) y ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación bajo tensión, entre otros. Los polímeros obtenidos presentaron temperaturas de transición vítrea elevadas, en el rango de 221-268 °C, así como valores del módulo de Young de 1100-2100 MPa, entre otras propiedades.

Asimismo, fueron determinadas la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y la absorción de agua (*W_U*) en los polímeros sulfonados **5a** y **5b**. Adicionalmente, fueron realizados estudios de la aplicación de los polímeros sulfonados como membranas para la adsorción de los iones de metales pesados Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} , en forma aislada y en mezcla en medio acuoso. Dichos estudios incluyeron cinética de adsorción, isotermas de adsorción y efecto de pH. Por su parte, la cinética fue

evaluada con los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, mientras que las isothermas fueron ajustadas a los modelos de Langmuir y de Freundlich. Los resultados obtenidos se ajustaron a la ley de velocidad de pseudo-segundo orden y al modelo de Freundlich para la mayoría de los casos. En ambos polímeros las capacidades de remoción de los metales decrecieron en el orden $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, y debido al mayor grado de sulfonación, fueron más elevadas para **5a** que para **5b**, comportamiento observado tanto en los estudios realizados en forma aislada como en mezcla. Finalmente, fue evaluado el efecto del pH y realizada una prueba para determinar el pH en el punto cero de carga (pH_{PZC}) con el objetivo de encontrar el pH en el cual es óptimo trabajar el proceso de adsorción.

III. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacciones de metátesis: (a) polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), (b) metátesis de apertura de anillo (ROM), (c) metátesis con cierre de anillo (RCM), (d) metátesis de dienos acíclicos (ADMET), (e) metátesis cruzada (CM).....	19
Esquema 2. Mecanismo general de la ROMP de cicloolefinas.	21
Esquema 3. Mecanismo de adsorción de iones metálicos monovalentes y divalentes en una membrana de intercambio iónico.	35
Esquema 4. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA	40
Esquema 5. Vía de síntesis del monómero 2a	42
Esquema 6. Vía de síntesis del monómero 2b	43
Esquema 7. Síntesis de los polímeros 3a y 3b vía ROMP.	45
Esquema 8. Hidrogenación de los polímeros 3a y 3b	47
Esquema 9. Sulfonación del polímero 4a	48
Esquema 10. Sulfonación del polímero 4b	49
Esquema 11. Representación esquemática del intercambio de los protones del grupo —SO ₃ H por cationes sodio.	52

IV. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras químicas de algunos polímeros comerciales sintetizados vía ROMP.	18
Figura 2. Estructura química de algunos catalizadores basados en Mo.....	24
Figura 3. Ejemplos de catalizadores basados en Ru, utilizados para la metátesis de olefinas.	26
Figura 4. Derivados de polinorborneno con propiedades de intercambio iónico. .	29
Figura 5. Estructura química de resinas de polinorborneno iónico utilizadas en la adsorción de iones metálicos pesados.....	33
Figura 6. Estructura química del Nafión®.....	34
Figura 7. Estructura química del poliestireno-etileno-butileno-poliestireno cuaternizado (QAPSEBS).	35
Figura 8. Espectro FT-IR del monómero 2a	56
Figura 9. Espectro FT-IR del monómero 2b	56
Figura 10. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2a	57
Figura 11. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2b	58
Figura 12. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 2a	58
Figura 13. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 2b	59
Figura 14. Espectro de ¹ H-RMN del polímero insaturado 3a	60
Figura 15. Espectro de ¹ H-RMN del polímero insaturado 3b	61
Figura 16. TMA del polímero insaturado 3a	62
Figura 17. TMA del polímero insaturado 3b	62
Figura 18. TGA del polímero insaturado 3a	63
Figura 19. TGA del polímero insaturado 3b	64
Figura 20. Patrón de difracción de Rayos X del polímero insaturado 3a	65
Figura 21. Patrón de difracción de Rayos X del polímero insaturado 3b	65

Figura 22. Espectro de ^1H -RMN de: (a) polímero insaturado 3a y (b) polímero hidrogenado 4a .	68
Figura 23. Espectro de ^1H -RMN de: (a) polímero insaturado 3b y (b) polímero hidrogenado 4b .	69
Figura 24. Espectro FT-IR de: (a) polímero insaturado 3a y (b) polímero hidrogenado 4a .	70
Figura 25. Espectro FT-IR de: (a) polímero insaturado 3b y (b) polímero hidrogenado 4b .	71
Figura 26. TMA del polímero hidrogenado 4a .	72
Figura 27. TMA del polímero hidrogenado 4b .	72
Figura 28. TGA del polímero hidrogenado 4a .	73
Figura 29. TGA del polímero hidrogenado 4b .	73
Figura 30. Patrón de difracción de Rayos X del polímero hidrogenado 4a .	74
Figura 31. Patrón de difracción de Rayos X del polímero hidrogenado 4b .	75
Figura 32. Espectro FT-IR de: (a) polímero hidrogenado 4a y (b) polímero sulfonado 5a .	76
Figura 33. Espectro FT-IR de: (a) polímero hidrogenado 4b y (b) polímero sulfonado 5b .	77
Figura 34. Espectro de ^1H -RMN de: (a) polímero hidrogenado 4a y (b) polímero sulfonado 5a .	78
Figura 35. Espectro de ^1H -RMN de: (a) polímero hidrogenado 4b y (b) polímero sulfonado 5b .	79
Figura 36. TMA del polímero sulfonado 5a .	80
Figura 37. TMA del polímero sulfonado 5b .	81
Figura 38. TGA del polímero sulfonado 5a .	81
Figura 39. TGA del polímero sulfonado 5b .	82
Figura 40. Patrón de difracción de Rayos X del polímero sulfonado 5a .	83
Figura 41. Patrón de difracción de Rayos X del polímero sulfonado 5b .	83

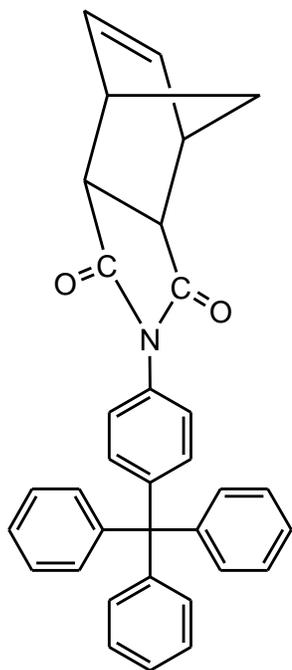
Figura 42. Micrografías de AFM en 3-D de (a) polímero sulfonado 5a y (b) polímero sulfonado 5b	85
Figura 43. Esquema de la síntesis del polímero 5a e imágenes fotográficas de: A) Monómero 2a , B) Polímero insaturado 3a (fibras), C) Polímero insaturado 3a (membrana), D) Polímero hidrogenado 4a (fibras), E) Polímero hidrogenado 4a (membrana), F) Polímero sulfonado 5a (fibras) y G) Polímero sulfonado 5a (membrana).....	87
Figura 44. Esquema de la síntesis del polímero 5b e imágenes fotográficas de: A) Monómero 2b , B) Polímero insaturado 3b (fibras), C) Polímero insaturado 3b (membrana), D) Polímero hidrogenado 4b (fibras), E) Polímero hidrogenado 4b (membrana), F) Polímero sulfonado 5b (fibras), G) Polímero sulfonado 5b (membrana).....	88
Figura 45. Cinética de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante (a) el polímero sulfonado 5a y (b) el polímero sulfonado 5b	90
Figura 46. Análisis cinéticos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero 5a utilizando los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.	93
Figura 47. Análisis cinéticos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero 5b utilizando los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.	94
Figura 48. Isotermas de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante (a) el polímero sulfonado 5a y (b) el polímero sulfonado 5b	98
Figura 49. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero 5a utilizando los modelos de Isoterma de Langmuir y de Isoterma de Freundlich.....	99
Figura 50. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero 5b utilizando los modelos de Isoterma de Langmuir y de Isoterma de Freundlich.....	100
Figura 51. Influencia del pH en la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante (a) el polímero sulfonado 5a y (b) el polímero sulfonado 5b (las líneas son solamente representativas).....	104
Figura 52. Isotermas de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en mezcla mediante (a) el polímero sulfonado 5a y (b) el polímero sulfonado 5b	107
Figura 53. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en mezcla sobre la muestra del polímero 5a utilizando los modelos de Isoterma de Langmuir y de Isoterma de Freundlich.....	108

Figura 54. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en mezcla sobre la muestra del polímero 5b utilizando los modelos de Isoterma de Langmuir y de Isoterma de Freundlich.....	109
Figura 55. pH final en función del pH inicial para los polímeros 5a y 5b	111

V. ÍNDICE DE TABLAS

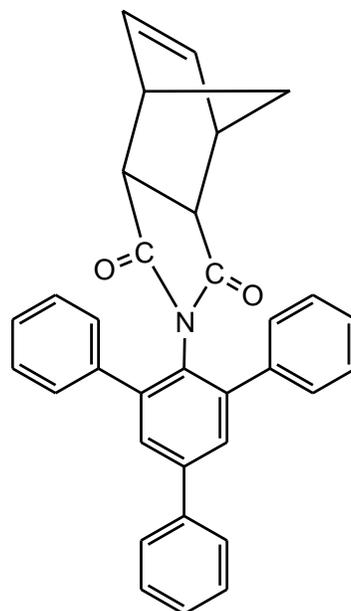
Tabla 1. Reactivos empleados en las síntesis de polinorbornén dicarboximidaz aromáticas.....	37
Tabla 2. Disolventes y temperaturas empleadas para la elaboración de las membranas poliméricas.	50
Tabla 3. Rendimiento y temperatura de fusión de los nuevos monómeros.	55
Tabla 4. Propiedades térmicas y físicas de los nuevos polímeros sintetizados. ...	86
Tabla 5. Propiedades de los iones de metales pesados.....	91
Tabla 6. Parámetros cinéticos de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en los polímeros 5a y 5b	95
Tabla 7. Constantes de Langmuir y de Freundlich calculadas en la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante los polímeros 5a y 5b	102
Tabla 8. Parámetro de Langmuir (R_L) para el ión metálico Ni^{2+} en los polímeros 5a y 5b	103
Tabla 9. Constantes de Langmuir y de Freundlich calculadas en la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en mezcla mediante los polímeros 5a y 5b	110
Tabla 10. Cantidades máximas de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante algunos polímeros reportados en la literatura y los polímeros reportados en el presente estudio.....	112

VI. LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



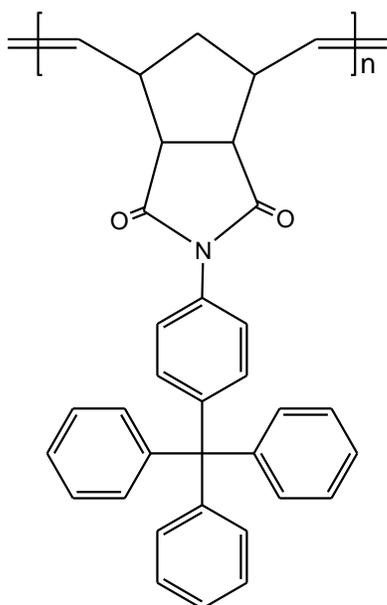
2a

N-4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida



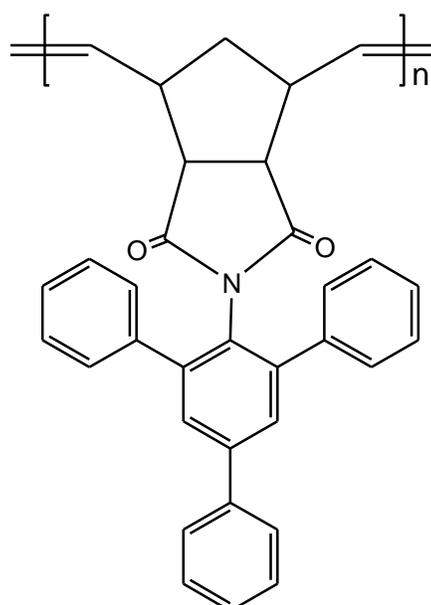
2b

N-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida



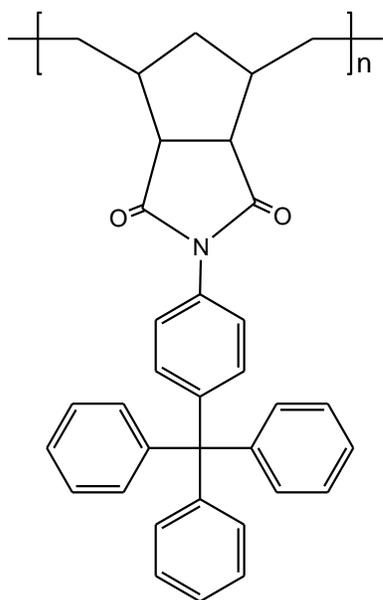
3a

Poli(*N*-4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida)



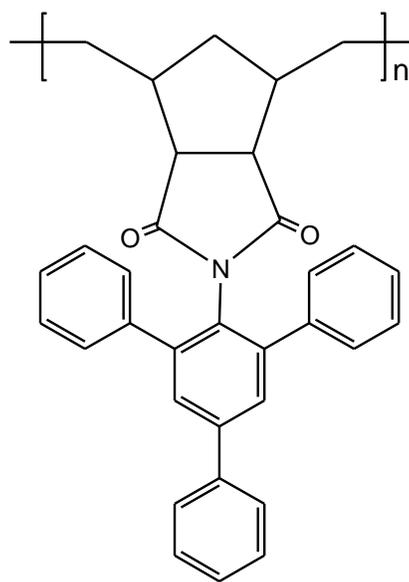
3b

Poli(*N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida)



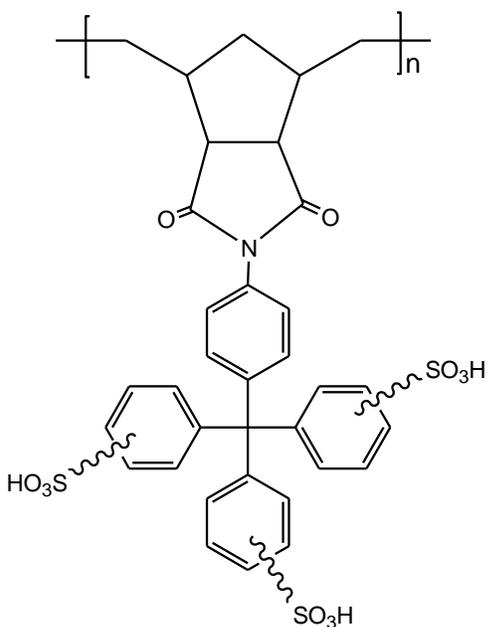
4a

Poli(*N*-4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado



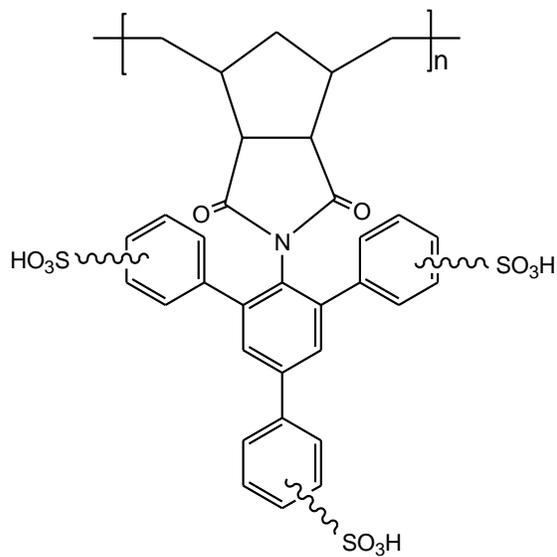
4b

Poli(*N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado



5a

Poli(*N*-4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida) sulfonado



5b

Poli(*N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) sulfonado

JUSTIFICACIÓN

Desde tiempos ancestrales la naturaleza nos ha brindado materiales como la madera (celulosa), pieles, fibras, proteínas, carbohidratos, etc., necesarios para el sustento, la protección e incluso la constitución del hombre, quien paulatinamente ha aprendido a utilizarlos, procesarlos y finalmente a descifrar su naturaleza química. Los polímeros han sido empleados durante siglos, sin embargo, no fue hasta finales del siglo XIX que se utilizaron con fines comerciales. Desde entonces, debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, así como a su facilidad de producción han encontrado aplicaciones en distintos sectores como el biomédico, civil, electrónico, automovilístico y muchos otros.

Desde su descubrimiento en las décadas de 1950 y 1960, la metátesis de olefinas se ha convertido en una poderosa herramienta utilizada en la industria y en la academia. Una variación de esta, la polimerización por apertura de anillo (ROMP) ha surgido como un método capaz de producir polímeros funcionalmente diversos y estructuralmente complejos a partir de una amplia gama de monómeros mediante la implementación de catalizadores bien definidos de metales de transición. La gran mayoría de los monómeros utilizados en ROMP son aquellos que poseen ciclos de cinco a ocho miembros, sin embargo, se prefieren el norborneno y sus derivados por su alta tensión en el anillo y su facilidad de síntesis y funcionalización.

Recientemente, un gran número de investigaciones se han enfocado en el desarrollo de polímeros para aplicaciones en la eliminación de contaminantes del medio ambiente. En particular, la contaminación por metales pesados en el medio ambiente como resultado de actividades antropogénicas se ha convertido en una preocupación ecológica grave debido a su alta toxicidad para las formas de vida incluso en pequeñas concentraciones. Varios iones de metales pesados como el níquel, el cadmio y el plomo son extremadamente dañinos para la salud humana [1,2]. Por ejemplo, el níquel es un conocido cancerígeno humano, el cadmio causa disfunciones renales, hipertensión y diabetes y el plomo es altamente hepatotóxico. Es por tal motivo, que en las últimas décadas se han practicado varios procesos

para el tratamiento de corrientes de desechos contaminados con metales pesados dentro de los cuales, la adsorción es uno de los más ampliamente utilizados por su versatilidad, alta eficiencia y disponibilidad de diferentes adsorbentes. Por su parte, los polímeros han surgido como adsorbentes alternativos gracias a las propiedades químicas, físicas, térmicas y mecánicas que poseen; específicamente los polímeros iónicos por su capacidad para formar complejos de polímero y metal pueden ser aplicados para este fin. En este sentido las polinorbornén dicarboximidias pueden ser adecuadas para la adsorción de iones de metales pesados debido a su alta estabilidad química y excelentes propiedades termomecánicas que las hacen estables en agua a diferentes temperaturas y condiciones ambientales. Al agregar cantidades sistemáticas de grupos de ácido sulfónico en los sustituyentes del polímero, la hidrofiliidad del material se puede adaptar y con esto mejorar la absorción de agua y las propiedades de intercambio iónico, lo cual a su vez incrementa la capacidad de adsorción de iones de metales pesados. Por lo tanto, las polinorbornén dicarboximidias sulfonadas pueden ser de gran interés en el campo de la tecnología de membranas para su aplicación potencial en el tratamiento de aguas y aguas residuales.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar nuevas polinorbornén dicarboximidias sulfonadas con propiedades de intercambio iónico para su estudio como membranas en la adsorción de iones de metales pesados tales como Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en medio acuoso, y con ello, para su posible aplicación como adsorbentes ecológicos en la remediación medioambiental.

Objetivos particulares

- Sintetizar nuevos monómeros derivados de norborneno a partir de la reacción del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (**NDA**) con aminas aromáticas, específicamente 4-tritanilina y 2,4,6-trifenililina.
- Polimerizar vía ROMP los nuevos monómeros norbornén dicarboximidias utilizando el catalizador de Grubbs de 2^a generación con base en rutenio.
- Hidrogenar los dobles enlaces de la cadena principal de las nuevas polinorbornén dicarboximidias mediante el método de la diimida utilizando *p*-toluensulfonil hidrazida.
- Sulfonar las nuevas polinorbornén dicarboximidias hidrogenadas utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante.
- Caracterizar los nuevos monómeros y polímeros mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (1H , ^{13}C -RMN), análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA), entre otros.
- Determinar la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y la absorción de agua (*W_U*) de las membranas obtenidas a partir de los polímeros sulfonados.
- Determinar la capacidad de adsorción de iones de metales pesados, como son el Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en forma aislada y en mezcla en medio acuoso, que exhiben las membranas preparadas a partir de los polímeros sulfonados, así como determinar el pH óptimo para llevar a cabo el proceso de adsorción.

HIPÓTESIS

El enfoque de este proyecto consiste en la síntesis, caracterización y aplicación de nuevas polinorbornén dicarboximidias sulfonadas como membranas poliméricas en procesos de adsorción de iones de metales pesados en medio acuoso.

Para tal efecto, esta investigación será efectuada considerando:

- (a) que el introducir grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) en las estructuras químicas de las nuevas polinorbornén dicarboximidias, provocaría que estos materiales exhiban propiedades de intercambio iónico que permitirían su aplicación como membranas para la adsorción de iones de metales pesados disueltos en el agua.
- (b) que el introducir en las estructuras químicas de las polinorbornén dicarboximidias sustituyentes laterales conformados por varios grupos aromáticos, incrementaría los sitios disponibles en los cuales se pueden anclar los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, por lo cual se observaría un aumento en la cantidad de grupos de ácido sulfónicos por unidad repetitiva constitucional en el polímero y como consecuencia se verían mejoradas las propiedades de intercambio iónico de las membranas poliméricas.
- (c) que la estereoquímica de los 2 diferentes tipos de sustituyentes laterales, conformados por 4 anillos aromáticos, en las nuevas polinorbornén dicarboximidias incidiría significativamente en el grado de sulfonación de la macromolécula y, por consiguiente, en la capacidad de adsorción de iones metálicos pesados de las membranas poliméricas.

Con base en lo anterior, serán elucidados los efectos ejercidos por las modificaciones químicas de la cadena principal y de los sustituyentes laterales, en las propiedades de intercambio iónico de las nuevas polinorbornén dicarboximidias iónicas.

1. GENERALIDADES

1.1 Metátesis de olefinas

La metátesis de olefinas ha sido reconocida como uno de los métodos más efectivos y sobresalientes tanto en la síntesis orgánica reciente como en la síntesis de polímeros y materiales avanzados en términos de eficiencia y desarrollo de procesos químicos benignos para el medio ambiente, debido entre otras cosas, a que las rutas sintéticas hacia los productos son más cortas, las reacciones son estables en condiciones ambientales y los rendimientos son más altos. Dichas características hacen de la metátesis un proceso importante en la ciencia de los polímeros y particularmente en el campo de la química verde [3].

Metátesis, del griego *meta* (cambio) y *tithemi* (lugar) es una reacción de redistribución de dobles enlaces que involucra la escisión y posterior reformación de dichos enlaces entre dos alquenos sustituidos (transalquilidenación), y es llevada a cabo en presencia de ciertos catalizadores complejos de coordinación de los cuales los compuestos de rutenio, tungsteno, molibdeno, renio, titanio y tantalio son particularmente efectivos [4,5], específicamente los de Ru y Mo como son los catalizadores tipo Grubbs y Schrock, respectivamente, son casos conocidos de éxito. Gracias al desarrollo de dichos catalizadores, sus creadores, Richard Schrock y Robert Grubbs junto con Frenchman Yves Chauvin, quien propuso un nuevo mecanismo de metátesis, recibieron en 2005 el Premio Nobel de Química. [6-8].

La historia de la metátesis catalítica y no catalítica de olefinas se conoce desde 1931, cuando Schneider & Frolich obtuvieron eteno y 2-buteno pirolizando propeno a 725 °C [9]. Dentro de las primeras reacciones de metátesis catalizadas se encuentra la reportada por Banks y Bailey en 1964, en la cual el propeno era calentado con molibdeno (en forma de metal, óxido o $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ sobre alúmina) para producir etileno y 2-butenos, a la cual llamaron “*desproporción de olefina*” [10]. Posteriormente en 1967, Calderón usó por primera vez el término “*metátesis de olefinas*” cuando informó de la síntesis del 2-buteno y 3-hexeno a partir de 2-penteno empleando un sistema catalítico formado por WCl_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ [11], además, aplicó la metátesis a la polimerización de apertura de anillo de cicloolefinas

para producir polialquenameros, utilizando ácidos fuertes de Lewis como catalizadores [12].

La síntesis de polímeros mediante metátesis de olefinas asumió prominencia en la década de 1970, siendo en el año de 1971 cuando Chauvin & Herisson sugirieron un mecanismo de cadena para la metátesis y la polimerización por apertura de anillo en fase homogénea que involucra un intercambio de alquilidenos a través de la interconversión de complejos de metal-carbeno y metalciclobutano, el cual fue respaldado más tarde por nuevos resultados experimentales [13]. Un gran avance se produjo en 1990, cuando Schrock reportó la construcción de un catalizador de Mo muy activo y bien definido, por lo que se dieron cuenta que la metátesis de olefinas podría usarse para fines generales en la síntesis orgánica, ganando así cada vez más atención. Otro desarrollo importante se produjo en 1992 cuando Grubbs descubrió un catalizador de rutenio metálico el cual fue estable en el aire y exhibió una mayor selectividad que los catalizadores de Mo. El nuevo catalizador también tenía la capacidad de iniciar la metátesis en presencia de alcoholes, agua y ácidos carboxílicos. Desde entonces los catalizadores de Grubbs se han convertido en un estándar con el que se comparan todos los nuevos catalizadores.

La metátesis catalizada se descubrió en la industria después de las observaciones, en la década de 1950, de la polimerización del etileno por Ziegler. El primer proceso de metátesis aplicado a escala industrial fue el llamado Proceso Triolefínico desarrollado por Phillips Petroleum Co., el cual producía etileno y 2-buteno de alta pureza a partir de propeno. El catalizador utilizado fue WO_3/SiO_2 dopado con sodio, sin embargo para 1985, debido a la gran demanda de propeno, Lyondell Petrochemical Co., comenzó a producir este compuesto mediante el proceso triolefínico de Phillips pero de manera inversa. En 1976, CdF Chimie y Elf Atochem en Carling, Francia comenzaron a producir polímeros de norborneno; para esto el monómero se sintetizó mediante la reacción de Diels-Alder entre el ciclopentadieno y etileno, y para la polimerización de apertura de anillo se usó un catalizador de $RuCl_3/HCl$ en butanol. El polímero resultante se comercializó como un polvo de moldeo bajo el nombre de Norsorex. Otros polímeros que tomaron importancia en

la industria fueron los polipentenameros *trans* y *cis* obtenidos vía metátesis a partir del ciclopenteno debido a que el primero presentó propiedades similares a las del caucho natural, mientras que el segundo se mostró semejante a algunos cauchos especiales. Por su parte, Chemische Werke Huls, Marl, en Alemania comercializó por primera vez el polímero obtenido del cicloocteno mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP, por sus siglas en inglés) bajo el nombre comercial de Vestenamero, el cual posee propiedades inusuales para un elastómero, lo que lo hizo adecuado para usarse en mezclas con cauchos, confiriendo mayor dureza y elasticidad de vulcanizado y una elevada estabilidad contra la degradación térmica, oxidativa y fotoquímica. Otra industria que utilizó la ROMP fue Nippon Zeon Co., (1991) para producir un polímero con el nombre comercial de Zeonex, que por sus propiedades amorfas, transparentes y de baja absorción de humedad se utilizó para aplicaciones en el área de la óptica [14]. Las estructuras de algunos de los polímeros comerciales mencionados anteriormente son mostradas en la **Figura 1**.

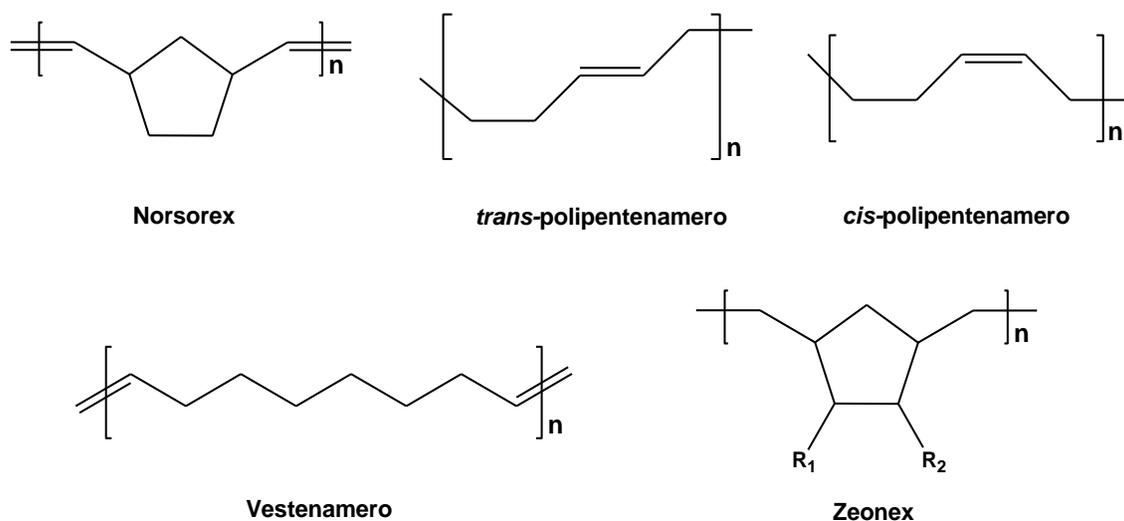
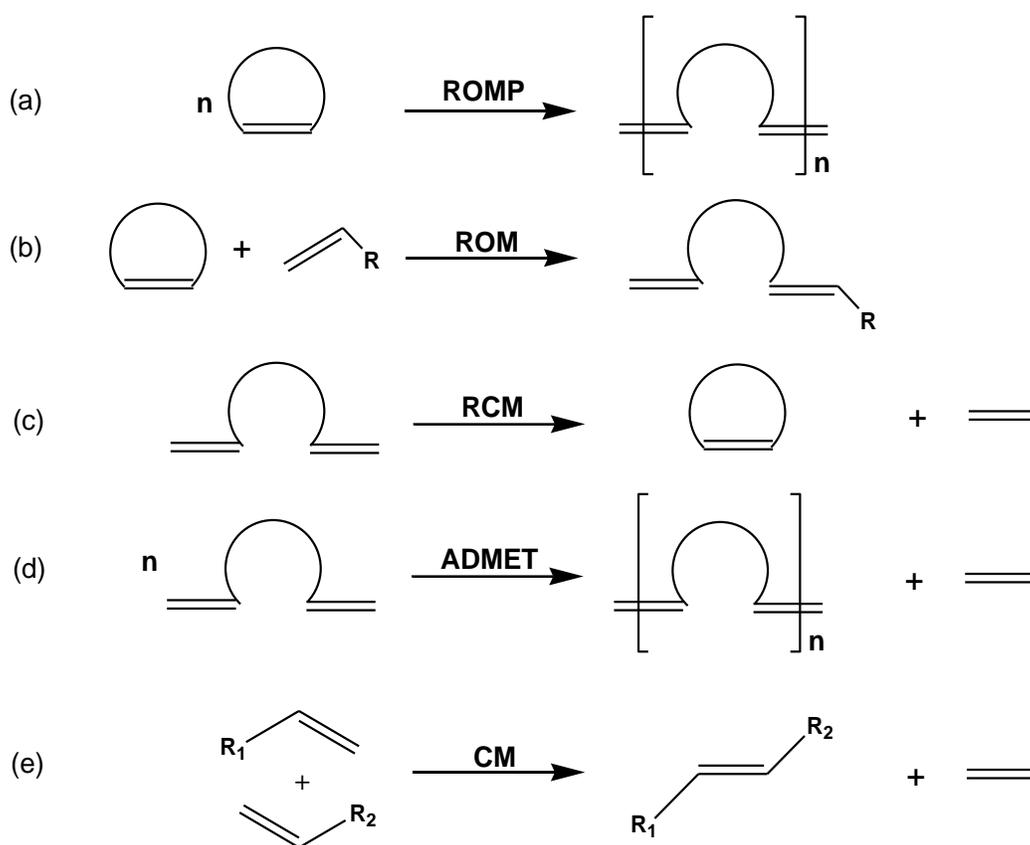


Figura 1. Estructuras químicas de algunos polímeros comerciales sintetizados vía ROMP.

Se conocen diversas reacciones de metátesis, entre las cuales destacan las mostradas en el **Esquema 1** y mencionadas a continuación: (a) Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP, reacción de polimerización de olefinas

cíclicas), (b) metátesis de apertura de anillo (ROM, reacción de olefinas cíclicas), (c) metátesis por cierre de anillo (RCM, reacción intramolecular con dieno acíclico), (d) metátesis de dienos acíclicos (ADMET, reacción intermolecular con dieno acíclico) y (e) la metátesis cruzada (CM, reacción con olefinas acíclicas). De las anteriores reacciones de metátesis, la ROMP, a pesar de ser un jugador relativamente nuevo en el campo de la química de polímeros, ha demostrado ser una poderosa herramienta sintética en la preparación de materiales macromoleculares que exhiben propiedades biológicas, electrónicas y mecánicas prometedoras, por lo que ha sido utilizada ampliamente en la síntesis de numerosos materiales poliméricos avanzados con aplicaciones en campos tan diversos como recubrimientos, adhesivos, electrónica, medicina, cosmética y medio ambiente, entre otros.



Esquema 1. Reacciones de metátesis: (a) polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), (b) metátesis de apertura de anillo (ROM), (c) metátesis con cierre de anillo (RCM), (d) metátesis de dienos acíclicos (ADMET), (e) metátesis cruzada (CM).

1.2 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP)

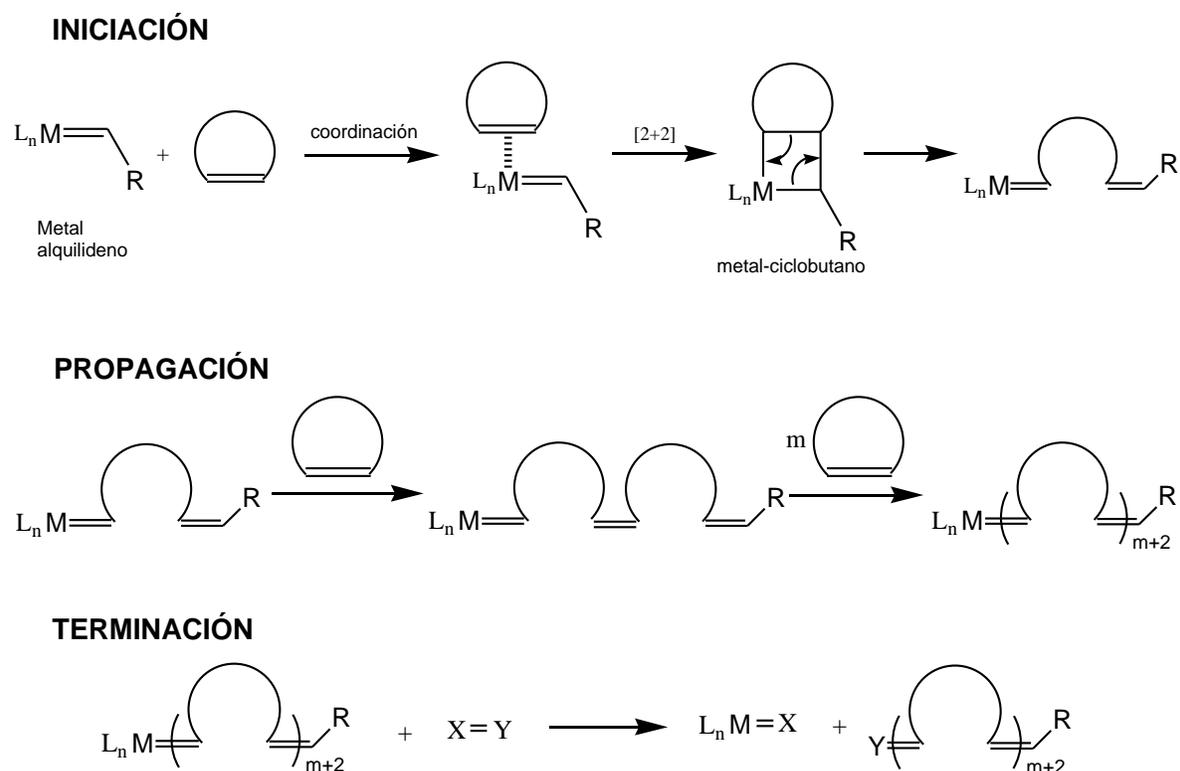
El desarrollo de técnicas controladas de polimerización ha revolucionado el campo de la ciencia de los polímeros. Tales procedimientos permiten funcionalizar las macromoléculas para ser usadas en numerosas aplicaciones. Una de las técnicas más ampliamente utilizadas es la ROMP, la cual permite la incorporación directa de grupos funcionales a partir del monómero, razón por la cual se ha revelado como un método particularmente potente para sintetizar polímeros con tamaños, formas y funciones ajustables [15].

La ROMP es un proceso de crecimiento de cadena en el cual las olefinas cíclicas se convierten en un material polimérico. Es además una típica polimerización de coordinación en la que la tensión del anillo de la olefina cíclica es importante para que se produzca la reacción, por lo que dentro de los monómeros más comúnmente utilizados en este tipo de reacción se encuentran aquellos que poseen un grado considerable de tensión (45 kcal/mol) como el ciclobuteno, ciclopenteno, *cis*-cicloocteno, norborneno, etc. Los productos obtenidos denominados polialquenameros usualmente son estereorregulares, monodispersos y presentan un alto peso molecular, además poseen estructuras bastante lineales en comparación con los polímeros de vinilo ordinarios.

El éxito del polímero resultante depende de la selección del sistema catalítico y de las condiciones a las que se lleve a cabo la reacción, siendo las más favorables una alta concentración de monómero a la temperatura más baja posible. Según las condiciones utilizadas puede resultar desde un polímero reticulado e insoluble hasta uno lineal y usualmente soluble en disolventes regulares [16]. Además, vale la pena señalar que contrariamente a los sistemas de polimerización de α -olefinas, los sistemas de polimerización de cicloolefinas no están restringidos a condiciones secas, libres de oxígeno y monómeros de hidrocarburos.

Su mecanismo, mostrado en el **Esquema 2**, se basa en el de la metátesis de olefinas propuesto por Chauvin [17] y procede de la siguiente manera: la iniciación comienza con la coordinación entre un complejo alquilideno de metal de transición y una olefina cíclica. Posteriormente, ocurre una cicloadición [2+2] que proporciona

un intermedio de metal-ciclobutano de cuatro miembros dando lugar al comienzo de la cadena polimérica en crecimiento. Este intermedio experimenta una reacción de cicloreversión para proporcionar un nuevo alquilideno metálico. En la etapa de propagación, el complejo resultante reacciona con una nueva olefina cíclica de la misma manera que lo hizo el complejo inicial, repitiéndose así pasos análogos hasta cesar la polimerización. La reacción termina cuando se consume todo el monómero, se alcanza el equilibrio de reacción o bien adicionando un reactivo especializado que desactive el metal de transición del extremo de la cadena del polímero en crecimiento, instalando un grupo funcional conocido en lugar del metal.



Esquema 2. Mecanismo general de la ROMP de cicloolefinas.

Las polimerizaciones de tipo “vivientes” proporcionan un control preciso sobre la estructura macromolecular en la síntesis de polímeros; este tipo de reacciones son logradas por ROMP, polimerización por transferencia de grupo (GTP), polimerización por radicales controlada (CRP) y polimerización aniónica;

generalmente proporcionan polímeros con pesos moleculares controlados y distribuciones de peso molecular estrechos. En 1956, Swarcz definió una “polimerización viviente” como aquella que procede sin transferencia de cadena o terminación. Además de esta restricción, para que una reacción ROMP sea considerada “viviente y controlada” debe exhibir las siguientes características: 1) la iniciación debe ser rápida y completa, 2) debe mostrar una relación lineal entre el grado de polimerización (medido típicamente con el peso molecular promedio numérico del polímero, M_n) y el consumo de monómero, e 3) índice de polidispersidad (PDI) < 1.5 [18].

Asimismo, los polímeros obtenidos vía ROMP exhiben varios tipos de estereoisomerismo, dependiendo de la elección del tipo de catalizador, las condiciones de polimerización y de la estructura del monómero. El primer tipo está relacionado con el doble enlace carbono-carbono de la cadena principal y da lugar a estructuras *cis* o *trans* [19]. El segundo tipo aplica para el caso de olefinas policíclicas, donde el ciclo incorporado en la cadena polimérica dará como resultado configuraciones isotácticas, sindiotácticas y atácticas. Finalmente, cuando la unidad repetitiva constitucional es asimétrica con respecto a la dirección de la cadena principal del polímero, se originan estructuras en forma de cabeza-cola, cabeza-cabeza o cola-cola [20].

Grupos funcionales colgantes en las olefinas cíclicas, son útiles para ser modificados con otros grupos y con ello obtener polímeros diferentes. Los monómeros de norborneno, norbornadieno y sus derivados, por ejemplo, son interesantes debido a su fácil funcionalización y alta reactividad en ROMP utilizando catalizadores apropiados tolerantes a los grupos funcionales que poseen. De manera específica los compuestos que contienen Ru tienen alta tolerancia hacia los heteroátomos y funcionalidades próticas, lo que los convierte en catalizadores muy atractivos para la metátesis de diversos monómeros polares, siendo los catalizadores tipo Grubbs, disponibles comercialmente, los iniciadores más utilizados en estas reacciones tanto en la industria como en la academia.

1.3 Sistemas catalíticos

El éxito de una polimerización por medio de ROMP radica entre otras cosas en el catalizador utilizado, el cual debe poseer características como las que se mencionan a continuación: 1) exhibir una cinética de iniciación rápida, 2) hacer que durante la polimerización no se produzca una cantidad apreciable de transferencia de cadena (intramolecular o intermolecular) o una terminación prematura, 3) reaccionar con agentes de terminación accesibles para facilitar la culminación de la reacción, 4) mostrar buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes y 5) mostrar alta estabilidad hacia la humedad, el aire y grupos funcionales orgánicos comunes. Cabe destacar que se ha demostrado que las modificaciones del ligando en el catalizador desempeñan un papel esencial no solo para exhibir una elevada actividad, sino también para lograr que las reacciones de metátesis de olefinas sean estereoespecíficas [21].

Los primeros sistemas catalíticos a menudo eran mezclas heterogéneas extremadamente sensibles al aire y la humedad, difíciles de caracterizar y casi imposibles de estudiar y optimizar, por lo que se reconoció que el desarrollo de un catalizador con una estructura bien definida era esencial para que la metátesis de olefinas alcanzara su máximo potencial, lo cual fue especialmente cierto para la ROMP viviente en la que el conocimiento y control preciso sobre la cinética de polimerización es crítico.

El potencial de la metátesis de olefinas en la síntesis de materiales poliméricos fue confirmado por Truett (1960) y Natta (1964) quienes de forma independiente descubrieron que se podía obtener un polímero a partir del norborneno usando mezclas heterogéneas de diversos haluros de Ti, W o Mo que mejoraban con cocatalizadores de Al [22]. Por su parte, Calderón y colaboradores, en 1967, informaron sobre un nuevo sistema catalítico preparado a partir de una mezcla WCl_6 , $AlEt_2Cl$ y C_2H_5OH que proporcionó un catalizador homogéneo que se usó en aplicaciones comerciales [11]. Además de los anteriores, otros investigadores como Michelotti, Dall'Asta, Banks, Rinehart, por mencionar algunos, se enfocaron en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos basados en metales de transición [23-26].

A pesar de que estos complejos no produjeron ROMP vivientes, proporcionaron en conjunto información sobre el mecanismo de olefinas y construyeron una base sólida para el desarrollo de catalizadores bien definidos.

Uno de los primeros informes de un catalizador bien definido para la ROMP fue elaborado por Katz en 1976 quien reportó una serie de complejos de tungsteno, $(CO)_5W = CPhR$ ($R = Ph$ o OCH_3) [27], preparados previamente por Casey y Fischer y se descubrió que catalizaban la polimerización de una variedad de olefinas cíclicas sin la necesidad de ningún cocatalizador. Por otra parte, fueron preparados catalizadores en base de titanio y tántalo bien definidos, los cuales lograron que se tuviera un mayor control de las reacciones, sin embargo, presentaron bajas actividades y reaccionaban rápidamente con la mayoría de grupos funcionales que contienen heteroátomos, lo que limitó su utilidad en reacciones ROMP vivientes. A partir de esta fecha, la atención se enfocó en nuevos catalizadores que mantuvieran la actividad de ROMP pero que también exhibieran tolerancia a una amplia gama de grupos funcionales.

En la década de 1980, Osborn desarrolló catalizadores con base en tungsteno con la estructura general $W(=CHC(CH_3)_3)(OCH_2 - t - Bu)_2X_2$ ($X = Cl, Br$) que polimerizaron derivados de norborneno de manera viviente a bajas temperaturas [28]. Sin embargo, fueron los catalizadores desarrollados por Schrock basados en molibdeno (**Figura 2**) [29] los que toleraron un rango de funcionalidad mucho más amplio incluyendo monómeros con grupos funcionales éster, amida, cetol, éter, ciano, trifluorometilo y halógeno primario; además sus análogos presentaron mayor tolerancia al oxígeno, al agua y otras impurezas, se mostraron más estables hacia la descomposición y otras reacciones secundarias y proporcionaron polímeros estereorregulares.

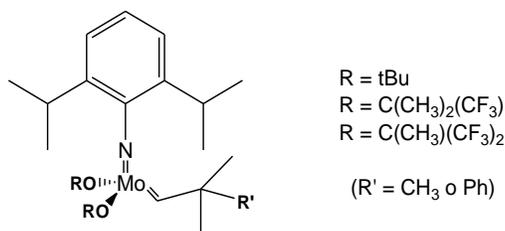


Figura 2. Estructura química de algunos catalizadores basados en Mo.

Los primeros reportes sobre el uso del rutenio en sistemas catalíticos se dieron en la década de 1960 con el descubrimiento de que las sales de RuCl_3 polimerizaban derivados de norborneno en medios próticos [25,30], con lo cual fue observada su extraordinaria tolerancia hacia grupos funcionales polares. A partir de entonces se desarrollaron nuevos catalizadores con base en este metal, de los cuales el primero bien definido fue reportado por Grubbs en 1992 como un complejo de rutenio-vinilalquilideno **1** [31] (**Figura 3**) el cual presentó una alta actividad en ROMP y metátesis de cierre de anillo, tolerancia a una amplia gama de funcionalidades, alta estabilidad en el aire, el agua y los ácidos; sin embargo no mostró actividad apreciable hacia otras olefinas aparte de derivados de norborneno y ciclobuteno, y exhibió bajas tasas de iniciación así como reacciones de metátesis secundarias, lo que limitó su aplicación. Mediante la variación de la naturaleza del ligando se descubrió que el uso de fosfinas voluminosas y ricas en electrones (por ejemplo, PCy_3) conducía a catalizadores altamente activos como el complejo **2**, los cuales fueron estables frente a ácidos orgánicos y a soluciones de ácidos inorgánicos fuertes [32] y proporcionaron polímeros de altos pesos moleculares pero con polidispersidades amplias ($\text{PDI} > 2$). Posteriormente, fueron sintetizados complejos Ru-carbeno **3** [33] los cuales demostraron ser más activos y estables para la ROMP, además se encontró que polimerizaban una amplia variedad de norbornenos y ciclobutenos funcionalizados que contenían grupos colgantes de alcohol, amino, éster, amido y ceto, de manera viviente y en medios próticos. Años más tarde, se agregaron a los catalizadores anteriores carbenos N-heterocíclicos que confirieron una mayor densidad de electrones para estabilizar los intermedios, obteniéndose el complejo **4** [34], el cual proporcionó actividades extremadamente altas en ROMP y una cinética de iniciación rápida logrando así reacciones vivientes, con PDI 's extremadamente bajos.

Simultáneamente a los estudios que implican el uso de estos complejos en diversas reacciones de ROMP, se ha realizado un gran esfuerzo para comprender el mecanismo de los catalizadores de Ru, llegando a la conclusión de que el mecanismo es de naturaleza disociativa. Por lo tanto, un ligando de fosfina debe

separarse del catalizador, dejando un sitio vacante donde se llevará a cabo la coordinación con la olefina y la posterior reacción.

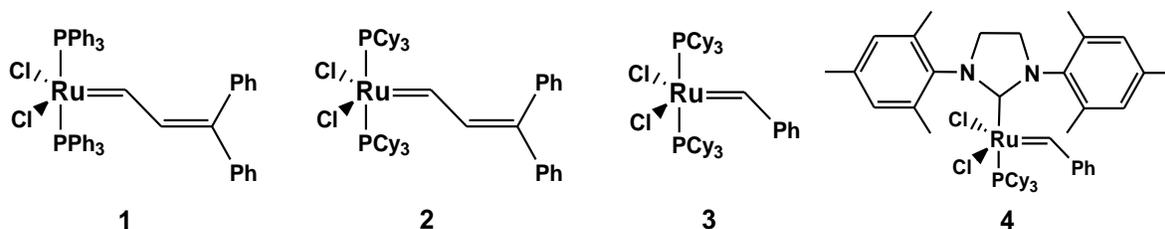


Figura 3. Ejemplos de catalizadores basados en Ru, utilizados para la metátesis de olefinas.

1.4 Membranas poliméricas

El mundo entero está buscando tecnologías imperativas que puedan producir agua limpia, energía limpia y ambientes limpios con bajo consumo de energía y una huella ecológica pequeña. En este sentido, la tecnología de membranas se destaca como un método económicamente viable y amigable con el medio ambiente y es utilizada para resolver una gama cada vez más amplia de problemas, logrando así reemplazar los métodos tradicionales de separación o integrarse a ellos [35,36].

Una membrana es una barrera que regula el transporte selectivo de diferentes sustancias entre dos fases que pueden ser líquidas, gaseosas o de vapor. Gracias a esta característica se considera un proceso de separación casi ideal, ya que ofrecen la posibilidad de permear un componente de una mezcla y rechazar otros en un estado continuo [37]. El grado de selectividad se basa principalmente en la carga y la porosidad de la membrana. De acuerdo con estas propiedades y al mecanismo de separación, las membranas se clasifican en porosas, no porosas (densas) y de intercambio iónico. En las primeras, la tasa de transporte y selectividad están influenciadas principalmente por el flujo viscoso y tamizado o exclusión por tamaño. En las densas, las interacciones entre el permeante y el material de la membrana dominan la velocidad de transporte y la selectividad. El proceso de separación en este caso se produce a partir de las diferencias en

solubilidad y difusividad. Finalmente, en las de intercambio iónico, la separación es consecuencia de la carga de la membrana [38].

Los parámetros por considerar al elegir el material de una membrana son, entre otros, su aplicación específica, la estructura deseada y las condiciones de funcionamiento en las que tiene que operar. Por lo tanto, se deben considerar varios factores, incluyendo la permeabilidad, estabilidad química, resistencia mecánica, resistencia a la incrustación, características de poro, flujo, selectividad, la sensibilidad y el costo, por mencionar algunos.

Los polímeros sintéticos y naturales desempeñan un papel esencial en la ciencia de membranas debido a su amplia gama de propiedades. A nivel industrial, las membranas fabricadas a partir de estos materiales son las más utilizadas debido a su alto rendimiento y facilidad de diseño. Los polímeros, para que sean adecuados en aplicaciones de membrana, además de poseer las características antes mencionadas deben ofrecer baja afinidad de unión para las moléculas separadas, resistir las condiciones de limpieza y ser adecuados en términos de la rigidez e interacción de la cadena y la polaridad de sus grupos funcionales [37].

1.5 Membranas con propiedades de intercambio iónico

Durante los últimos 50 años, las membranas de intercambio iónico han evolucionado desde una herramienta de laboratorio a productos industriales con un impacto técnico y comercial significativo. En la actualidad, estas membranas han recibido atención considerable y se han aplicado con éxito en la desalinización de agua de mar y agua salobre, para el tratamiento de efluentes industriales, en la concentración o separación de productos químicos, farmacéuticos y alimenticios que contienen especies iónicas, en la manufactura de productos químicos básicos de alta pureza, celdas de combustible, entre otros. La mejora en las membranas de intercambio iónico no solo hace que el proceso sea más limpio y más eficiente en el consumo de energía, sino que también recupera efluentes útiles que ahora se están desperdiciando, haciendo que el desarrollo de la sociedad sea sostenible.

Tradicionalmente, dependiendo del tipo de grupos iónicos unidos a la matriz polimérica de la membrana, las membranas de intercambio iónico se clasifican en dos grupos:

- Membranas de intercambio catiónico: contienen grupos cargados negativamente como $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, entre otros, y permiten el paso de cationes pero el rechazo de aniones.
- Membranas de intercambio aniónico: contienen grupos cargados positivamente, como $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$, etc., los cuales permiten el paso de aniones pero el rechazo de cationes.

Las membranas de intercambio iónico pueden clasificarse además en homogéneas y heterogéneas, en las que los grupos cargados están unidos químicamente o se mezclan físicamente con la matriz de la membrana, respectivamente. La mayoría de las membranas prácticas de intercambio iónico son bastante homogéneas y están compuestas por películas de polímero hidrocarbonado o fluorocarbonado que albergan a los grupos iónicos [39].

El desarrollo del proceso basado en membranas de intercambio iónico comenzó en 1890 con el trabajo de Ostwald quien estudió las propiedades de membranas semipermeables y descubrió que una membrana puede ser impermeable a cualquier electrolito si es impermeable a su catión o a su anión. Alrededor de 1940, el interés en las aplicaciones industriales condujo al desarrollo de una membrana de intercambio iónico sintético basada en la policondensación de fenol-formaldehído. Años más tarde fue sintetizada por Juda y McRae de Ionics Inc [40] y por Winger y colaboradores en Rohm [41], una membrana de intercambio iónico estable, altamente selectiva y de baja resistencia eléctrica para aplicación en la electrodiálisis. En 1970 una membrana de intercambio de cationes, químicamente estable basada en politetrafluoroetileno sulfonado fue desarrollada por la Dupont Company y nombrada Nafión®, dando lugar a su uso a gran escala en la industria de producción de cloro-álcali y en el sistema de almacenamiento o conversión de energía. A finales de la década de 1990 otro informe reportó la creación de una membrana de intercambio iónico inorgánica-orgánica [42] mediante sol-gel para

aplicaciones en condiciones severas, como temperaturas altas y circunstancias fuertemente oxidantes.

En diversos estudios recientes se ha informado sobre la síntesis de derivados de polinorborneno con grupos sulfónicos y su estudio como membranas de intercambio iónico, algunos ejemplos se muestran en la **Figura 4**. Las estructuras **1** y **2** son polinorbornenos sulfonados con grupos laterales de dicarboximida [43,44], de los cuales se reportaron sus propiedades electroquímicas como son el flujo osmótico, las fuerzas electromotrices en celdas de concentración, la conductividad protónica y la permeoselectividad de iones, dando como resultado una conductividad de protones del mismo orden de magnitud que la reportada en las membranas de Nafión® para el material **1** y buena permeoselectividad hacia los protones para el material **2**. Se ha reportado además la síntesis de copolímeros modificados (**3**) para generar nuevos ionómeros de polinorborneno fluorado que llevan grupos bencensulfonato colgantes [45], los cuales exhibieron una elevada permeoselectividad a iones de sodio y protones a concentraciones moderadamente bajas.

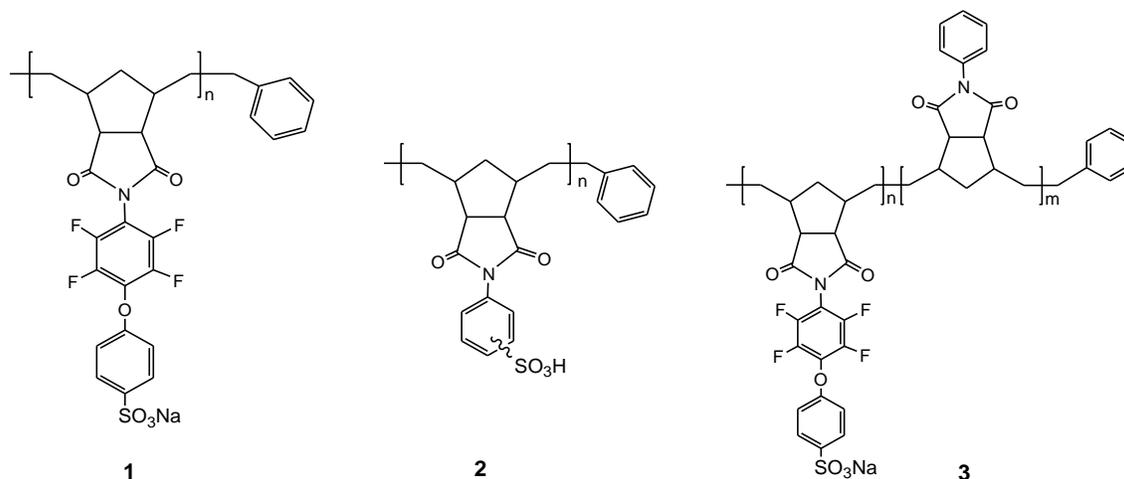


Figura 4. Derivados de polinorborneno con propiedades de intercambio iónico.

En los últimos años se ha prestado mucha atención a la obtención de polímeros iónicos, de los cuales se han estudiado sus aplicaciones como agentes antiestáticos, dispositivos biomédicos, membranas de alta selectividad, etc. Además, debido a la capacidad que poseen para formar complejos polímero-metal,

estos polímeros en forma de membranas son muy atractivos para la extracción de metales pesados a partir de medios acuosos gracias a la selectividad que poseen, el alto índice de intercambio iónico, así como a su alta estabilidad química y mecánica.

1.6 Polímeros para adsorción de iones de metales pesados

Los iones de metales pesados en las aguas naturales y en las aguas residuales industriales son motivo de gran preocupación debido a su toxicidad, que representa un peligro para la salud humana. Varios métodos han sido utilizados en la eliminación de estos contaminantes de la fase líquida, incluida la ósmosis inversa, precipitación, filtración por membrana, extracción, intercambio iónico, electrodiálisis, etc. Sin embargo, estos procedimientos son muy costosos y problemáticos al momento de aplicarse, por lo que se han generado esfuerzos cada vez mayores en el uso de técnicas novedosas, económicas, eficientes y ecológicas para deshacerse de los metales pesados en los medios acuosos [46].

De entre las diversas técnicas físicas, químicas y biológicas, la adsorción es uno de los métodos más favorables para eliminar iones metálicos pesados nocivos de los efluentes debido a que es un proceso flexible en diseño y operación y produce efluentes tratados de alta calidad; otras características son su bajo costo, alta eficiencia y simplicidad de tratamiento. Por otra parte, dado que la adsorción es reversible en algunos casos, los adsorbentes se pueden regenerar a través de la desorción y, por lo tanto, reutilizarse [47].

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia (adsorbato), ya sean átomos, iones o moléculas de una fase y se concentra en la superficie de otra fase (adsorbente), y por ello es considerado como un fenómeno superficial. Existen tres tipos de adsorción [48]:

- Adsorción por intercambio iónico: la concentración de los iones de una sustancia en el adsorbente es resultado de la atracción electrostática entre las dos especies y se da en los lugares cargados de la superficie.

- Adsorción física: en la que el aumento de la concentración de adsorbato en la superficie se debe a fuerzas de Van der Waals y las moléculas adsorbidas se mueven libremente dentro de la interfase.
- Adsorción química (quimisorción): causada por reacciones químicas entre el adsorbato y el adsorbente que crean enlaces covalentes o iónicos.

Como se mencionó anteriormente, la adsorción suele ir acompañada del proceso inverso: desorción, que representa la transferencia de iones adsorbidos desde la superficie del adsorbente a la solución. Dependiendo de la cantidad de adsorbato desprendida del adsorbente, se puede juzgar la reversibilidad de la adsorción: cuanto más se desorbe el adsorbato, más reversible es el proceso de adsorción [49].

Una forma en la que se puede describir la adsorción de metales pesados es mediante los modelos de isothermas de Langmuir o Freundlich, que son los más comúnmente utilizados. La ecuación de Freundlich es a menudo útil para modelar la adsorción de metales en sólidos con superficies heterogéneas y, con frecuencia, ha demostrado ser superior a la ecuación de Langmuir para la adsorción de cationes como los metales pesados. Los parámetros de estos modelos, como son la capacidad máxima de adsorción de Langmuir (q_m) y la constante de Freundlich relacionada con el coeficiente de distribución (K_F), son ampliamente aceptables en la caracterización de la capacidad de adsorción de metales pesados de diversos materiales [50].

Muchos materiales han sido evaluados para la adsorción de metales pesados, sin embargo, su uso ha mostrado varias restricciones, incluidos los largos tiempos de contacto necesarios y las bajas eficiencias. Debido a lo anterior, el desarrollo de nuevos adsorbentes que utilicen técnicas de separación sencillas, sean rentables, respetuosos con el medio ambiente y presenten una rápida y eficaz adsorción se ha convertido en un aspecto importante en la investigación y se encuentra en constante expansión [51].

Las propiedades de adsorción de un material particular están estrechamente relacionadas con su área superficial específica, estructura interna y presencia de

grupos funcionales accesibles. Estos factores afectan los tipos de interacción entre adsorbato y el adsorbente controlando así la efectividad del proceso de adsorción. Como resultado, se pueden obtener numerosos materiales con diversas propiedades de adsorción; entre los más comúnmente sintetizados se encuentran los polímeros funcionales, carbón activado, zeolitas, sílice modificada y óxidos de metales [52]. Por su parte, los polímeros funcionales han emergido como alternativas altamente efectivas debido a su gran área superficial, rigidez mecánica perfecta y el hecho de que sus propiedades fisicoquímicas básicas se pueden ajustar modificando sus grupos funcionales y variando las condiciones de polimerización. La posibilidad de introducir varios grupos funcionales en las matrices poliméricas permite su uso como adsorbentes para la retención eficaz de muchos contaminantes inorgánicos como lo son los metales pesados [53]. Además, los adsorbentes agotados pueden regenerarse bajo condiciones suaves, generalmente mediante tratamiento con solución ácida o alcalina.

Con base en todo lo anterior, sabemos que los materiales que presentan buenas propiedades de intercambio iónico, una gran área superficial y un carácter hidrofílico, son adecuados para extraer metales pesados de los efluentes. Por lo tanto, para mejorar el rendimiento de los polímeros para dichas aplicaciones, pueden requerirse algunas modificaciones, siendo la sulfonación (unión de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$) una de las más frecuentemente aplicadas, la cual puede ser llevada a cabo mediante postsulfonación o directamente por polimerización de monómeros sulfonados. Debido a esta modificación de la estructura química se incrementan en los polímeros algunas propiedades de membrana como la hidrofiliidad, el flujo de agua, la permeabilidad y la conductividad del protón simultáneamente [54]. Así mismo, recientemente se ha informado que la capacidad de adsorción en las membranas poliméricas sulfonadas aumenta con el incremento del grado de sulfonación (DS) [55].

Diversas investigaciones se han enfocado en el estudio de la modificación de polímeros como la celulosa, poliestireno, poli (éter sulfona), poli (acrilonitrilo), poli (alcohol vinílico), entre otros, incorporando grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$ los

cuales tienen la capacidad de reaccionar con iones metálicos y, por lo tanto, vuelven más eficientes a los polímeros para eliminar estas partículas. Algunos ejemplos específicos en los que se han incorporado grupos sulfónicos y que se han estudiado sus propiedades como adsorbentes de metales pesados se mencionan en seguida. La capacidad de adsorción de una poliéter sulfona sulfonada (SPES) fue objeto de investigación [54], dando como resultado una mayor capacidad de adsorción hacia Pb^{2+} , Cd^{2+} y Cr^{6+} que la poliéter sulfona sin sulfonar (PES), esto fue debido al aumento de la hidrofiliidad aportada por el grupo sulfónico. Otro estudio demostró la síntesis de celulosa sulfonada, la cual posee una excelente selectividad y alta eficiencia como adsorbente en la eliminación de iones metálicos pesados como el Fe^{3+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} [56].

La mayoría de los procesos de intercambio iónico utilizan resinas quelantes selectivas que poseen grupos funcionales aniónicos los cuales tienen afinidad por los iones de metales pesados. En este sentido, se han sintetizado y caracterizado nuevas resinas de polinorborneno iónico (**Figura 5**) para la adsorción selectiva de iones $Cr(VI)$, $Cr(III)$ y $Ni(II)$ [57] donde la capacidad de complejación de las resinas (**1-3**) con iones metálicos depende de la estructura química de las diaminas reticuladas, en particular de la longitud del segmento alifático, presentando la resina **3** una mayor capacidad de adsorción comparada con aquellas exhibidas por las resinas **1** y **2**.

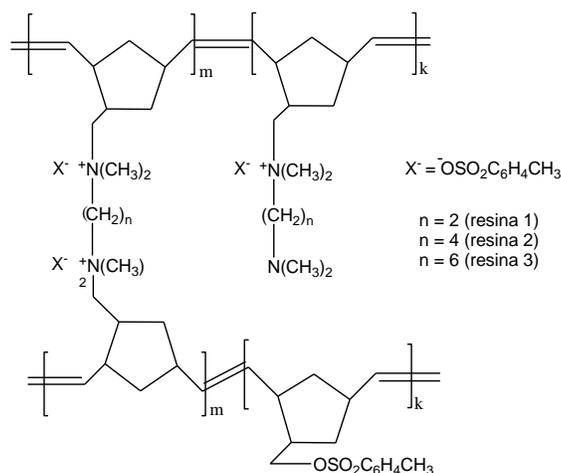


Figura 5. Estructura química de resinas de polinorborneno iónico utilizadas en la adsorción de iones metálicos pesados.

Comparadas con las resinas quelantes de iones, las membranas de intercambio iónico son materiales alternativos muy prometedores para la adsorción de metales porque no son compresibles y pueden eliminar las limitaciones de difusión interna causadas por las resinas utilizadas a modo de flujo. De todas las membranas de intercambio iónico, Nafión® (**Figura 6**) ha sido conocida por su amplio uso en las industrias químicas por décadas para su aplicación como separador en celdas electrolíticas, electrolito de polímero sólido en pilas de combustible y baterías, así como membrana de intercambio catiónico en la obtención por electrodiálisis de cloro y sosa cáustica. Sin embargo, ha habido escasas investigaciones sobre el uso de membranas de este polímero para la eliminación de metales pesados del agua. Uno de estos reportes [58] concluyó que la membrana del Nafión 117 tiene alta estabilidad química combinada con una elevada capacidad de regeneración repetida por lo que puede sugerirse para la eliminación efectiva de los siguientes iones de acuerdo al orden $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+$ a partir de soluciones acuosas. Las excelentes propiedades de Nafión® se derivan de la incorporación de grupos perfluorovinil éter terminados con grupos de ácido sulfónico en una cadena principal de tetrafluoroetileno.

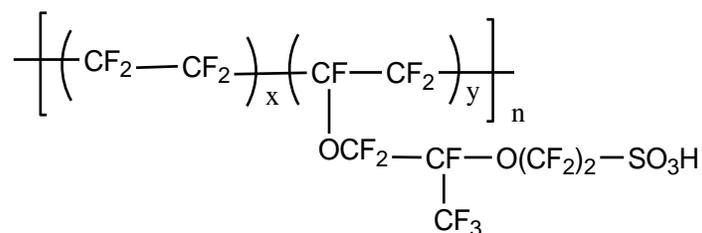
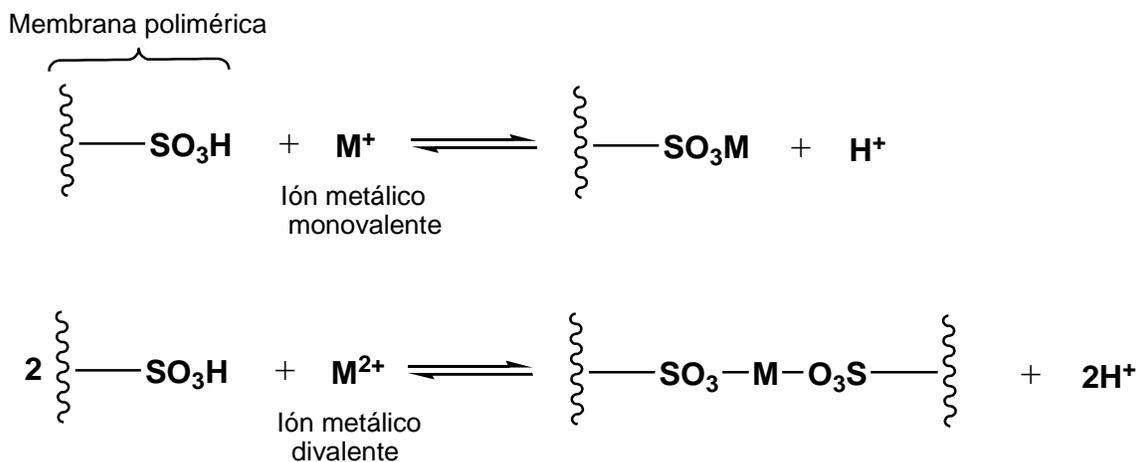


Figura 6. Estructura química del Nafión ®.

Las diferentes capacidades de adsorción para los metales en las membranas sulfonadas son atribuidas a la interacción electrostática entre los grupos de ácido sulfónico hidrofílicos de carga negativa y los iones de metales con carga positiva en la solución. Esto se puede ilustrar a partir del mecanismo de adsorción de iones monovalentes y divalentes en las membranas sulfonadas mostrado en el **Esquema 3**. Cuanto mayor es la valencia de los metales, mayor es la atracción electrostática.

Por lo tanto, las membranas sulfonadas prefieren metales de mayor valencia, mostrando así una mayor capacidad de adsorción hacia estos metales.



Esquema 3. Mecanismo de adsorción de iones metálicos monovalentes y divalentes en una membrana de intercambio iónico.

Otro estudio reportó la eficacia de una membrana de intercambio aniónico para la adsorción de Cr^{6+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} de muestras de agua de mar. En este caso se utilizó poliestireno-etileno-butileno-poliestireno cuaternizado (QAPSEBS) (**Figura 7**) como el ionómero para el estudio y se examinó también el efecto del grado de aminación de la membrana polimérica [59]. Los resultados revelaron una alta eficiencia en la adsorción para el ión Cr^{6+} comparada con la de los iones Cu^{2+} y Ni^{2+} y que, independientemente del metal, el porcentaje de adsorción se incrementa con el aumento en el nivel de porcentaje de aminación.

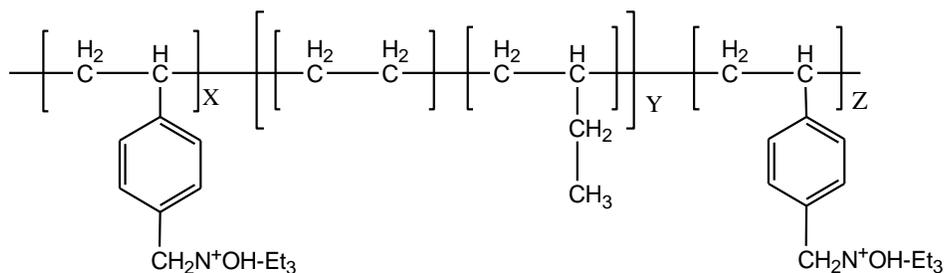


Figura 7. Estructura química del poliestireno-etileno-butileno-poliestireno cuaternizado (QAPSEBS).

Existen diversos factores que afectan la eficacia de los adsorbentes para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales dentro de los que destacan los siguientes:

- pH: la dependencia de la sorción en el pH está asociada tanto a la química del metal en la solución como al estado de ionización de los grupos funcionales del adsorbente.
- Cantidad de adsorbente: los sitios de sorción en la superficie del adsorbente aumentan al aumentar la cantidad de adsorbente, por lo que este factor proporciona una idea de la capacidad de adsorción con la cantidad mínima de adsorbente.
- Tiempo de contacto: ayuda a identificar la posible velocidad de unión, siendo un parámetro para encontrar el momento óptimo para la eliminación completa del metal.
- Concentración inicial de iones: es un parámetro importante en la velocidad de adsorción para describir una adsorción efectiva. El efecto de la concentración inicial depende de las posibles interacciones entre la concentración de iones de metales pesados y los sitios accesibles en la superficie del adsorbente.
- Temperatura: si la adsorción aumenta con el aumento de la temperatura, se tratará de un proceso endotérmico, debido a que el aumento en la temperatura conduce a una mayor movilidad de las moléculas de iones y a sitios más activos para la adsorción, en el caso contrario, donde la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la temperatura se trata de un fenómeno exotérmico [60].

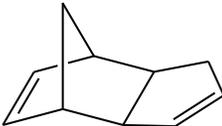
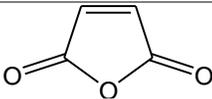
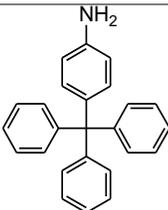
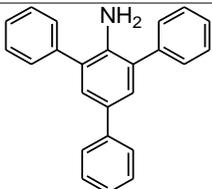
El porcentaje o tasa de adsorción generalmente aumenta con el aumento de los factores antes mencionados siendo la optimización de estas condiciones la que puede impactar significativamente en la eliminación de iones de metales pesados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

En la **Tabla 1** se muestran los reactivos empleados en las síntesis de los materiales propuestos. Todos ellos fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co. y utilizados tal y como fueron recibidos.

Tabla 1. Reactivos empleados en las síntesis de polinorbornén dicarboximidaz aromáticas.

Entrada	Nombre del reactivo	Código Aldrich	Fórmula química	Estructura química
1	Diciclopentadieno	454338	C ₁₀ H ₁₂	
2	Anhídrido maleico	M188	C ₄ H ₂ O ₃	
3	4-Tritilanilina	159506	C ₂₅ H ₂₁ N	
4	2,4,6-Trifenilanilina	272515	C ₂₄ H ₁₉ N	

El 1,2-dicloroetano adquirido de J. T. Baker, fue secado con CaH₂ y posteriormente destilado. El anhídrido acético, el cloroformo, el tolueno, el hexano, el etanol, el ácido sulfúrico, la *N,N*-dimetilformamida, el ácido acético glacial y el diclorometano, todos de J. T. Baker, así como el clorobenceno, el 1,2,4-triclorobenceno y la tripropilamina, todos de Sigma-Aldrich Co., fueron utilizados sin purificación alguna. El catalizador de Grubbs de 2^a generación (I), el acetato de sodio anhidro, la *p*-toluensulfonil hidrazida y el 3,5-di-*tert*-4-butilhidroxitolueno (BHT) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Co. y utilizados tal y como fueron recibidos.

2.2 Métodos de caracterización

- Espectroscopía de infrarrojo.

Con la espectroscopía de infrarrojo fueron confirmados los grupos funcionales de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados. Los análisis de los monómeros fueron efectuados en polvo mientras que los análisis de los polímeros fueron llevados a cabo en películas. Las mediciones fueron realizadas empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR.

- Resonancia Magnética Nuclear.

La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, fueron disueltas las muestras en disolventes deuterados tales como cloroformo (CDCl_3) o *N,N*-dimetilformamida ($\text{DMF-}d_7$) a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN los cuales fueron efectuados a 300 y 75 MHz, respectivamente, en un equipo modelo Bruker Avance III HD.

- Análisis Termomecánico.

Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea (T_g) fueron llevadas a cabo mediante análisis termomecánico (TMA) utilizando el equipo Q400 de TA Instruments. Los experimentos fueron efectuados a una velocidad de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

- Análisis Termogravimétrico.

Las temperaturas de descomposición de los polímeros (T_d) fueron determinadas mediante análisis termogravimétrico (TGA), los cuales fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un instrumento Q5000IR de TA Instruments.

- Módulo de Young y Resistencia a la Tensión.

Los valores de la resistencia a la tensión, σ_u , y el módulo de Young, E , fueron determinados mediante ensayos mecánicos de tensión de acuerdo con la norma ASTM D1708. Las mediciones fueron realizadas a 25 °C y a una velocidad de deformación de 10 mm/min en un equipo de pruebas mecánicas universal Instron modelo 1125-5500R.

- Difracción de Rayos X.

La difracción de Rayos X fue efectuada en un difractómetro Bruker D2-Phaser 2nd Generation, entre 4 y 70 grados de la escala de 2θ , a 35 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. La muestra fue analizada en películas de 5 cm de diámetro y 1.0 mm de espesor obtenidas a partir de disoluciones de polímero en cloroformo o DMF.

- Densidades de los polímeros sintetizados.

Las densidades de los polímeros fueron determinadas mediante el método de flotación en una balanza analítica Sartorius modelo Quintix 124-1s, a temperatura ambiente usando etanol como líquido.

- Microscopía de Fuerza Atómica.

Fue realizada la microscopía de fuerza atómica de modo intermitente, en atmósfera de aire utilizando un microscopio de sonda de barrido (JSPM-4210, JEOL, Japan) con una aguja $\mu\text{masch NSC12}$ (un cantiléver de sonda ultrafina de silicio provisto por la compañía MikroMash, San José, California, EE. UU). Las muestras fueron corridas en condiciones ambientales.

2.3 Síntesis del Anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA)

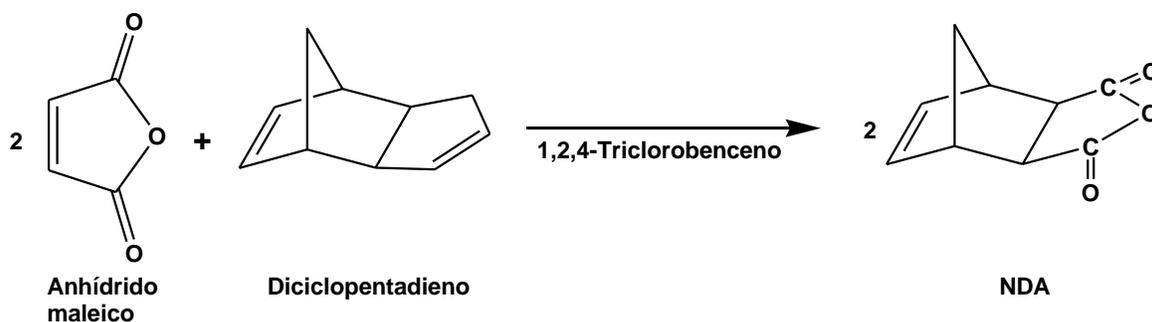
El **NDA** fue sintetizado de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [44]. Fue preparado mediante la reacción de Diels-Alder entre el dicitropentadieno y el anhídrido maleico. Para ello, fueron disueltos 18.0 g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60 mL de 1,2,4-triclorobenceno y la disolución fue calentada a 220 °C. Posteriormente, fueron añadidos gota a gota 12.0 g (0.09 mol) de dicitropentadieno a la disolución de anhídrido maleico manteniéndose en agitación constante durante 3 h. Enseguida, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en 200 mL de hexano. El precipitado fue filtrado con vacío, lavado varias veces con hexano y secado. Finalmente, el producto fue recrystalizado 3 veces a partir de tolueno y secado a presión reducida durante 24 h a temperatura ambiente (**Esquema 4**).

Rendimiento = 70%. **Punto de fusión** = 102-104 °C.

FT-IR: ν 3077 (C=C-H ar. str.), 2952 (C-H asym. str.), 2885 (C-H sym. str.), 1860 (C=O), 1777 (C=O), 1650 (C=C str.), 1325, 941, 920, 769 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.33 (2H, t), 6.31 (2H, t), 3.51 (2H, m), 3.0 (2H, s), 1.69-1.65 (1H, m), 1.46-1.43 (1H, d).

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 171.5 (C=O), 138.0 (C=C), 48.8, 46.9, 44.1.



Esquema 4. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, **NDA**.

2.4 Síntesis de monómeros

2.4.1 Síntesis del monómero *N*-4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida (2a).

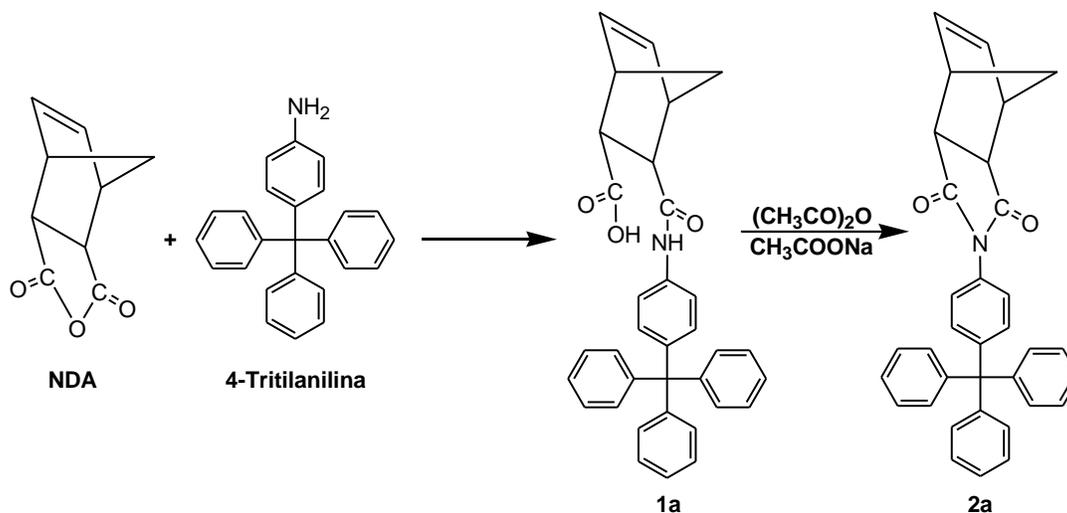
La síntesis del monómero **2a** fue llevada a cabo disolviendo 1.0 g (0.006 mol) de **NDA** y 2.04 g (0.006 mol) de 4-tritilanilina en 70 mL de diclorometano. La mezcla de reacción fue calentada a 40-50 °C y mantenida con agitación durante 24 h. El ácido ámico obtenido, **1a**, 20 mL de anhídrido acético y 2.0 g de acetato de sodio anhidro fueron mezclados y calentados a 60-70 °C con agitación constante por 72 h. A continuación, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en agua con hielo. El precipitado fue filtrado con vacío, lavado varias veces con agua destilada y secado a temperatura ambiente. El producto final fue recristalizado a partir de etanol y secado bajo presión reducida a 100 °C. El monómero puro **2a** es de color blanco (**Esquema 5**).

Rendimiento = 69%. **Punto de fusión** = 259-261 °C

FT-IR: ν 3051 (C=C-H ar. str.), 2992 (C-H asym. str.), 2877 (C-H sym. str.), 1774 (C=O), 1703 (C=O), 1593, 1491 (C=C str.), 1440 (C-H def.), 1384 (C-N), 1324, 1292, 1184, 1020, 877, 787 cm^{-1} .

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.33-7.16 (19H, m), 6.29 (2H, s), 3.36 (2H, s), 2.81 (2H, s), 1.57-1.54 (1H, d), 1.45-1.42 (1H, d).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 176.8 (C=O), 147.0, 146.1, 137.8 (C=C), 131.5, 130.9, 129.4, 127.4, 125.9, 124.8, 64.6, 47.6, 45.7, 42.7.



Esquema 5. Vía de síntesis del monómero **2a**.

2.4.2 Síntesis del monómero *N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2b**).

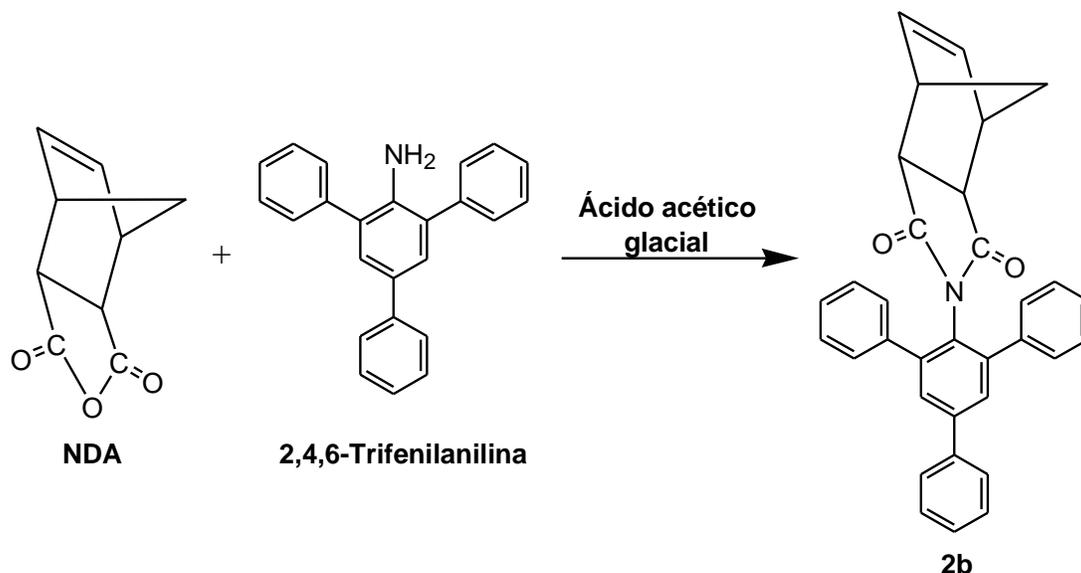
Fueron disueltos 0.15 g (0.933 mmol) de **NDA** en 5 mL de ácido acético glacial, después fueron adicionados 0.3 g (0.933 mmol) de 2,4,6-trifenilnilina disueltos en 2 mL de ácido acético glacial. La mezcla de reacción fue calentada a 130 °C y mantenida en agitación por un periodo de 24 h. Posteriormente, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en agua con hielo. El precipitado fue filtrado con vacío, lavado varias veces con agua destilada y secado a temperatura ambiente. El producto final fue recristalizado a partir de etanol y secado bajo presión reducida a 100 °C. El monómero puro **2b** es de color blanco (**Esquema 6**).

Rendimiento = 57%. Punto de fusión = 229-231 °C.

FT-IR: ν 3056 (C=C-H ar. str.), 2968 (C-H asym. str.), 2873 (C-H sym. str.), 1770 (C=O), 1702 (C=O), 1590, 1493 (C=C str.), 1454 (C-H def.), 1372 (C-N), 1348, 1291, 1188, 1031, 885, 815, 804, 760 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.70-7.38 (17H, m), 6.11 (2H, s), 2.99 (2H, s), 2.31 (2H, s), 0.93-0.90 (1H, d), (-0.026)-(-0.051) (1H, d).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.5 (C=O), 142.2, 139.8, 138.8, 137.7 (C=C), 134.2, 128.8, 128.7, 128.3, 128.1, 127.9, 127.8, 127.3, 47.9, 46.3, 44.8, 42.3.



Esquema 6. Vía de síntesis del monómero **2b**.

2.5 Síntesis de polímeros

La polimerización fue efectuada en un matraz con atmósfera de nitrógeno a 45 °C utilizando como catalizador el [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃) Cl₂Ru=CHPh (**I**) (**Esquema 7**). La reacción fue inhibida al adicionar etil vinil éter y el polímero fue obtenido al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene metanol en exceso y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto fue purificado por disolución en cloroformo y su posterior precipitación en metanol. Finalmente, el polímero obtenido fue filtrado y secado bajo presión reducida a 40 °C hasta alcanzar un peso constante.

2.5.1 Síntesis del polímero **3a**.

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno fueron disueltos 0.2 g (0.415 mmol) de monómero **2a** en 2.5 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución fue mantenida con agitación a 45 °C. Posteriormente, fueron agregados 3.53×10^{-4} g

(4.1529×10^{-4} mmol) del catalizador **I**. Después de 2 h de reacción, el polímero fue precipitado en un vaso de precipitados con 60 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó a presión reducida. El polímero obtenido fue de aspecto fibroso, color blanco y soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros (**Esquema 7**).

FT-IR (película, cm^{-1}): ν 3054 (C=C-H ar. str.), 2924 (C-H asym. str.), 2856 (C-H sym. str.), 1777 (C=O), 1710 (C=O), 1595, 1492 (C=C str.), 1444 (C-H def.), 1370 (C-N), 1168, 1034, 968 (C=C-H *trans*), 827, 746, 699.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.31-7.15 (aromáticos), 5.79 (*trans*), 5.59 (*cis*), 3.15 (CH), 2.83 (CH), 2.18 (CH_2), 1.61 (CH_2).

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 178.6 (C=O), 146.2, 131.6, 131.0, 127.5, 125.9, 117.8, 64.7, 57.5, 54.6, 53.2.

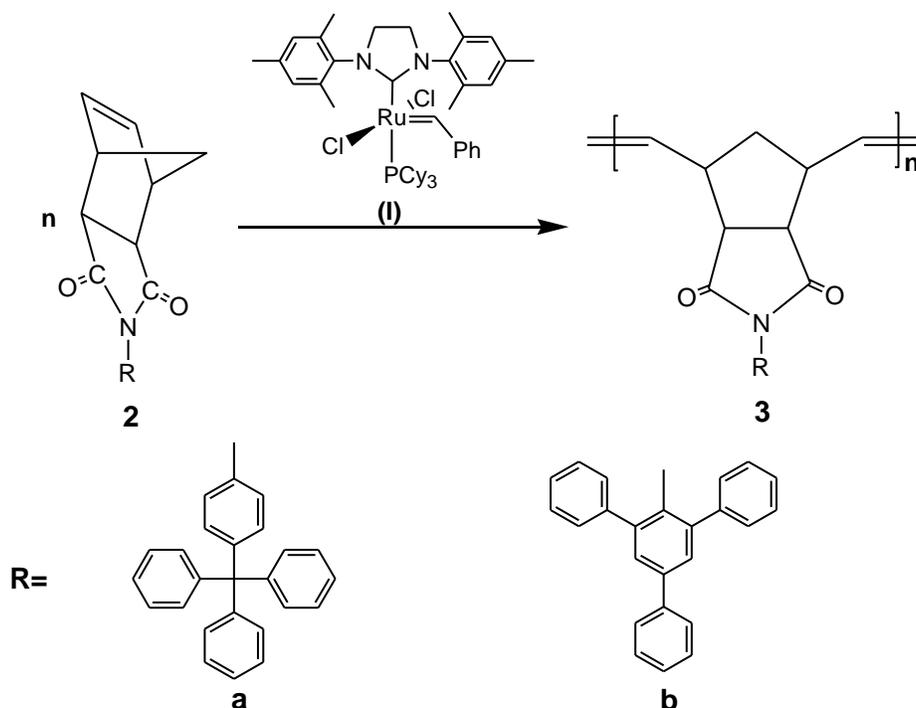
2.5.2 Síntesis del polímero **3b**.

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno fueron disueltos 0.2 g (0.427 mmol) de monómero **2b** en 1.7 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución fue mantenida con agitación a 45 °C. Posteriormente, fueron agregados 3.63×10^{-4} g (4.2774×10^{-4} mmol) del catalizador **I**. Después de 2 h de reacción, el polímero fue precipitado en un vaso de precipitados con 60 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó a presión reducida. El polímero obtenido fue de aspecto fibroso, color blanco y soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros (**Esquema 7**).

FT-IR (película, cm^{-1}): ν 3055 (C=C-H ar. str.), 2927 (C-H asym. str.), 2854 (C-H sym. str.), 1776 (C=O), 1707 (C=O), 1593, 1493 (C=C str.), 1460 (C-H def.), 1434, 1370 (C-N), 1347, 1183, 1074, 1029, 968 (C=C-H *trans*), 886, 756, 697.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.66-7.35 (aromáticos), 5.20 (*trans*), 5.16 (*cis*), 2.74 (CH), 2.56 (CH), 1.71 (CH_2), 1.27 (CH_2).

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.5 (C=O), 142.3, 139.8, 138.6, 134.2, 129.2, 128.8, 128.6, 128.4, 128.3, 128.1, 127.8, 127.3, 52.6, 50.7, 46.4, 44.3.



Esquema 7. Síntesis de los polímeros **3a** y **3b** vía ROMP.

2.6 Hidrogenación de los polímeros insaturados

2.6.1 Síntesis del polímero hidrogenado 4a.

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno, fueron disueltos 0.3 g (6.2294×10^{-4} mol) de polímero **3a**, 0.4 g (2.1478×10^{-3} mol) de *p*-toluensulfonil hidrazida, 0.006 g (2.7228×10^{-5} mol) de 3,5-di-*tert*-4-butilhidroxitolueno (BHT) y 0.4 mL de tripropilamina en 36 mL de clorobenceno. La disolución fue mantenida con agitación a 130 °C durante 24 h y posteriormente enfriada a temperatura ambiente y vertida en un vaso de precipitados que contenía 150 mL de metanol caliente. El polímero fue purificado por re-disolución en cloroformo y su posterior re-precipitación en metanol. Finalmente, el polímero fue obtenido por filtración y secado bajo presión reducida a 40 °C. El polímero resultante presentó un nivel de hidrogenación del 100%, fue de aspecto fibroso, color ligeramente amarillento y soluble en cloroformo y diclorometano, entre otros (**Esquema 8**).

FT-IR (película, cm^{-1}): ν 3054 (C=C-H ar. str.), 2920 (-CH₂- str.), 2855 (C-H sym. str.), 1773 (C=O), 1706 (C=O), 1595, 1491 (C=C str.), 1444 (C-H def.), 1371 (C-N), 1167, 1119, 1032, 1009, 893, 827, 746, 699.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.31-7.15 (19H, m), 2.92 (2H, s), 2.28-1.16 (8H, m).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 178.0 (C=O), 146.3, 131.6, 131.1, 129.6, 127.5, 126.0, 125.2, 64.8, 51.4, 44.7, 33.7.

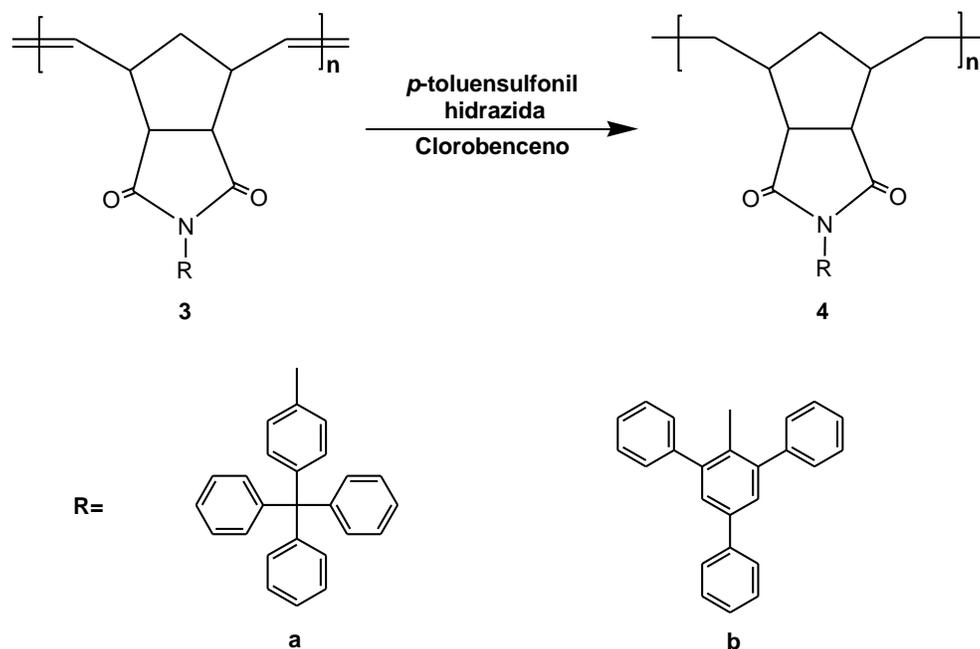
2.6.2 Síntesis del polímero hidrogenado 4b.

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno, fueron disueltos 0.3 g (6.4175×10^{-4} mol) de polímero **3b**, 0.42 g (2.266×10^{-3} mol) de *p*-toluensulfonil hidrazida, 0.006 g (2.7228×10^{-5} mol) de 3,5-di-tert-4-butilhidroxitolueno (BHT) y 0.4 mL de tripropilamina en 36 mL de clorobenceno. La disolución fue mantenida con agitación a 130 °C durante 24 h y posteriormente enfriada a temperatura ambiente y vertida en un vaso de precipitados que contenía 150 mL de metanol caliente. El polímero fue purificado por re-disolución en cloroformo y su posterior re-precipitación en metanol. Finalmente, el polímero fue obtenido por filtración y secado bajo presión reducida a 40 °C. El polímero resultante presentó un nivel de hidrogenación del 90%, fue de aspecto fibroso, color ligeramente amarillento y soluble en cloroformo y diclorometano, entre otros (**Esquema 8**).

FT-IR (película, cm^{-1}): ν 3056 (C=C-H ar. str.), 2921 (-CH₂- str.), 2853 (C-H sym. str.), 1774 (C=O), 1708 (C=O), 1593, 1494 (C=C str.), 1460 (C-H def.), 1435, 1371 (C-N), 1347, 1181, 1117, 1074, 1029, 886, 758, 699.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.69-7.39 (17H, m), 2.48-2.40 (2H, d), 1.80-0.75 (8H, m).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 178.5 (C=O), 142.4, 139.8, 138.7, 131.1, 128.9, 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.3, 125.9, 54.1, 51.3, 43.6, 41.4, 33.3.



Esquema 8. Hidrogenación de los polímeros **3a** y **3b**.

2.7 Sulfonación de los polímeros hidrogenados

2.7.1 Preparación del sulfato de acetilo.

La sulfonación de los polímeros **4a** y **4b** fue efectuada utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante, el cual fue preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura [61]. En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno, son enfriados a 0 °C, 3.0 mL de diclorometano por 10 min con agitación constante. Posteriormente, son añadidos 0.40 mL de anhídrido acético manteniendo la mezcla con agitación durante 10 min. Finalmente son agregados 0.18 mL de ácido sulfúrico.

2.7.2 Síntesis del polímero sulfonado 5a.

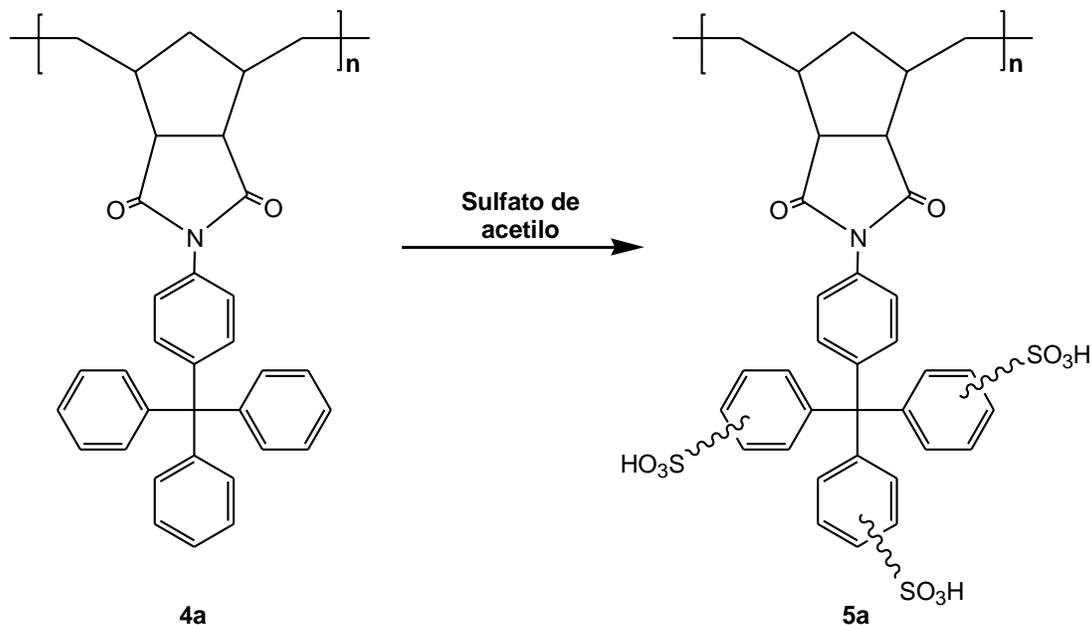
En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno, fueron disueltos 0.2 g (4.1356×10^{-4} mol) del polímero **4a** en 12 mL de diclorometano. Posteriormente, son

adicionados lentamente 3.6 mL de la solución de sulfato de acetilo previamente preparada. La mezcla de reacción fue mantenida con agitación constante a temperatura ambiente. Después de 48 h de reacción, el polímero fue precipitado en 60 mL de metanol y lavado en varias ocasiones con agua desionizada hasta que el agua de lavado alcanzó un pH neutro. Finalmente, el polímero fue obtenido por filtración y secado bajo presión reducida a 40 °C durante 24 h. El polímero resultante presentó un grado de sulfonación del 48%, precipitó en forma de hojuelas, fue de color café pálido y soluble en *N,N*-dimetilformamida (DMF) y dimetil sulfóxido (DMSO), entre otros (**Esquema 9**).

FT-IR (película, cm⁻¹): ν 3459 (O-H str.), 3054 (C=C-H ar. str.), 2923 (-CH₂- str.), 2854 (C-H sym. str.), 1772 (C=O), 1705 (C=O), 1595, 1491 (C=C str.), 1444 (C-H def.), 1373 (C-N), 1168, 1117, 1033 (-SO₃H asym. str.), 1007 (-SO₃H sym. str.), 893, 824, 748, 700, 660 (C-S str.).

¹H-RMN (300 MHz, DMF-*d*₇, ppm): δ 8.78 (-SO₃H), 7.50-7.38 (aromáticos), 3.75, 3.24 (2H, CH), 2.37-1.36 (8H, CH y CH₂).

¹³C-RMN (75 MHz, DMF-*d*₇, ppm): δ 178.5 (C=O), 146.8, 131.2, 130.9, 130.1, 128.0, 126.3, 125.5, 65.0, 51.8, 44.4, 43.7.



Esquema 9. Sulfonación del polímero 4a.

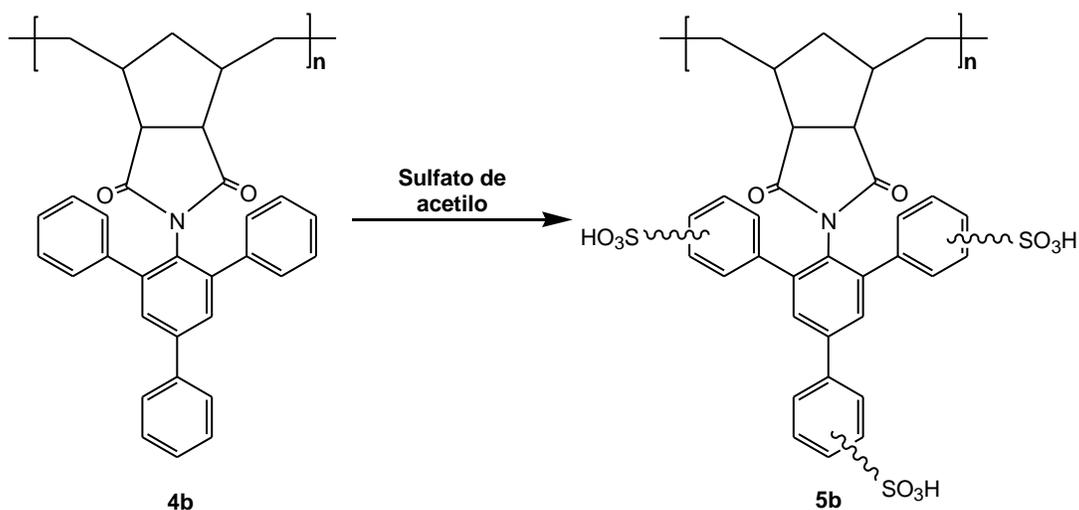
2.7.3 Síntesis del polímero sulfonado 5b.

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno, fueron disueltos 0.2 g (4.2592×10^{-4} mol) del polímero **4b** en 12 mL de diclorometano. Posteriormente, son adicionados lentamente 3.6 mL de la solución de sulfato de acetilo previamente preparada. La mezcla de reacción fue mantenida con agitación constante a temperatura ambiente. Después de 48 h de reacción, el polímero fue precipitado en 60 mL de metanol y lavado en varias ocasiones con agua desionizada hasta que el agua de lavado alcanzó un pH neutro. Finalmente, el polímero fue obtenido por filtración y secado bajo presión reducida a 40 °C durante 24 h. El polímero resultante presentó un grado de sulfonación del 12%, fue de aspecto fibroso, color café pálido y soluble en cloroformo y *N,N*-dimetilformamida (DMF), entre otros (**Esquema 10**).

FT-IR (película, cm^{-1}): ν 3471 (O-H str.), 3055 (C=C-H ar. str.), 2921 (-CH₂- str.), 2851 (C-H sym. str.), 1773 (C=O), 1707 (C=O), 1593, 1493 (C=C str.), 1460 (C-H def.), 1434, 1371 (C-N), 1347, 1179, 1074, 1029 (-SO₃H asym. str.), 1006 (-SO₃H sym. str.), 886, 757, 698, 666 (C-S str.).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.97 (-SO₃H), 7.66-7.37 (aromáticos), 3.6, 2.46-2.36 (2H, CH), 1.76-0.71 (8H, CH y CH₂).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 178.4 (C=O), 142.4, 139.8, 138.7, 128.8, 128.3, 128.2, 127.9, 127.7, 127.3, 51.3, 45.8, 43.5, 41.3, 33.1.



Esquema 10. Sulfonación del polímero **4b**.

2.8 Preparación de membranas poliméricas

Fueron disueltos 0.5 g de polímero en 15 mL del disolvente correspondiente indicado en la **Tabla 2**. Posteriormente, la disolución fue filtrada y vertida en una caja Petri, la cual fue cubierta para que el disolvente se evaporara lentamente a la temperatura que se muestra en la **Tabla 2** hasta la formación de la película. La membrana obtenida fue secada a presión reducida durante 24 h a 70 °C y 160 °C cuando el disolvente empleado en su elaboración fue CHCl₃ y DMF, respectivamente. A continuación, las películas fueron sumergidas en metanol con agitación a temperatura ambiente durante 3 h y enseguida en agua desionizada durante 1 h para eliminar el disolvente residual. Finalmente, las membranas fueron secadas bajo presión reducida a 110 °C durante 24 h.

Tabla 2. Disolventes y temperaturas empleadas para la elaboración de las membranas poliméricas.

Polímero	Disolvente	Temperatura de preparación de la membrana
3a	Cloroformo	Ambiente
4a	Cloroformo	Ambiente
5a	<i>N,N</i> -Dimetilformamida	60 °C
3b	Cloroformo	Ambiente
4b	Cloroformo	Ambiente
5b	<i>N,N</i> -Dimetilformamida	60 °C

2.9 Absorción de Agua (W_u)

La absorción de agua fue determinada por análisis gravimétrico de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [55], de la siguiente manera: la membrana sulfonada fue sometida a un tratamiento con ácido clorhídrico 1 M durante 24 h y en seguida lavada en repetidas ocasiones con agua desionizada hasta que el agua de lavado alcanzó un pH neutro. Posteriormente, la membrana fue cortada para eliminar los bordes y colocada en un vaso de precipitados con 100 mL de agua

destilada donde permaneció por 24 h. A continuación, en una acción rápida, la membrana fue retirada del agua, colocada sobre papel absorbente y con cuidado se retiró el exceso de agua; inmediatamente después fue pesada, obteniendo así el peso en estado húmedo ($w_{húmedo}$); finalmente la membrana fue regresada al agua destilada. Esta acción se repitió 4 veces a intervalos de 2 h a partir del primer peso húmedo, hasta obtener un peso constante. Posteriormente, la membrana fue secada en un horno a presión reducida por 24 h a una temperatura de 110 °C para asegurar la eliminación completa del agua. Transcurridas las 24 h la membrana fue enfriada, a presión reducida, hasta la temperatura ambiente y se determinó su peso en estado seco (w_{seco}). Esta acción se repitió 3 veces a intervalos de 24 h a partir del primer peso seco, hasta obtener un peso constante. El peso en estado húmedo ($w_{húmedo}$) y en estado seco (w_{seco}) es el promedio de las mediciones efectuadas en cada procedimiento, respectivamente. Finalmente, el porcentaje de absorción de agua (W_U) fue calculado de acuerdo a la Ecuación 1:

$$\%W_U = \frac{w_{húmedo} - w_{seco}}{w_{seco}} \times 100 \quad (1)$$

2.10 Capacidad de Intercambio Iónico (IEC)

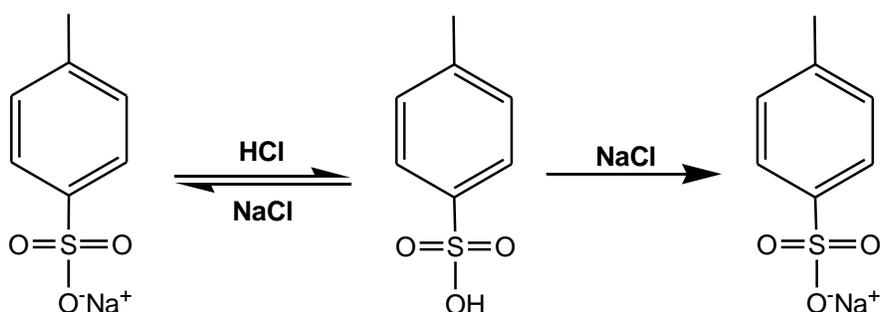
La medición de la capacidad de intercambio iónico de las membranas fue determinada por titulación química. Inicialmente, la membrana fue secada en un horno a presión reducida por 24 h a 100 °C. Posteriormente, la membrana fue pesada obteniendo el valor del peso en estado seco (w_{seco}) y en seguida fue colocada en un vaso de precipitados con 50 mL de HCl 1 M con agitación lenta por 24 h, para su completa activación. Transcurrido el tiempo la membrana fue retirada de la solución y lavada en repetidas ocasiones con agua destilada hasta que el agua de lavado alcanzó un pH neutro. A continuación, la membrana fue sumergida en 50 mL de NaCl 1M y mantenida en agitación lenta por 24 h para asegurar el intercambio de los protones del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ (grupo sulfónico) por cationes de sodio. Transcurrido el tiempo se procedió a titular la disolución con una solución de NaOH.

Este procedimiento fue realizado 3 veces y a partir del promedio de las mediciones fueron realizados los cálculos correspondientes para la determinación del *IEC* utilizando la Ecuación 2:

$$IEC = \frac{CV}{w_{seco}} = \frac{\text{miliequivalentes}}{\text{g de muestra seca}} \quad (2)$$

Donde C : Concentración molar de la solución de NaOH.
 V : Volumen gastado de solución molar de NaOH en mL.
 w_{seco} : Peso de la membrana seca en g.

En el **Esquema 11** vemos representado el intercambio de los protones del grupo sulfónico por cationes de sodio, lo cual sucede químicamente al medir la capacidad de intercambio iónico de los materiales poliméricos.



Esquema 11. Representación esquemática del intercambio de los protones del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ por cationes sodio.

2.11 Estudio de adsorción de los iones de metales pesados Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+}

Fue evaluada la capacidad de remoción de los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en forma aislada y en mezcla en medio acuoso mediante las membranas de los polímeros sulfonados **5a** y **5b**, realizando los siguientes experimentos tipo batch a temperatura ambiente: estudio cinético al variar el tiempo de contacto (30-1440 min), estudio de isotermas de adsorción al variar la concentración de los metales

(10-500 mg/L) y un estudio del efecto del pH variando el pH (2-10) de la solución de metal pesado.

Estudio cinético. Los experimentos de sorción para el estudio cinético fueron llevados a cabo de la siguiente manera: fueron preparadas seis muestras en tubos de ensayo agregando a cada uno 0.01 g de polímero sulfonado y 10 mL de solución acuosa de metal pesado de concentración 100 mg/L. Las soluciones utilizadas para cada metal fueron de PbCl_2 , $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente. Las mezclas fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 30, 60, 180, 360, 720 y 1440 minutos a temperatura ambiente. Después de cada tiempo de contacto específico, los tubos fueron centrifugados a 3500 rpm durante 5 min. Posteriormente, las disoluciones fueron filtradas para lograr la separación entre la fase sólida y la fase líquida. A partir de la fase líquida fueron determinadas las concentraciones finales del metal utilizando un espectrómetro de absorción atómica de llama (Thermo Scientific iCE 3000 Series).

Estudio de las isotermas. Fueron preparadas ocho muestras en tubos de ensayo agregando a cada uno 0.01 g de polímero sulfonado y 10 mL de una solución acuosa de PbCl_2 , $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, a concentraciones de 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 mg/L del metal correspondiente. Posteriormente, las mezclas fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 1440 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo, los tubos fueron centrifugados a 3500 rpm durante 5 min. A continuación, las soluciones fueron filtradas para lograr la separación entre la fase sólida y la fase líquida. A partir de la fase líquida fueron determinadas las concentraciones finales del metal mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS).

Estudio del efecto del pH. Fueron preparadas cinco muestras en tubos de ensayo agregando a cada uno 0.01 g de polímero sulfonado y 10 mL de una solución acuosa de PbCl_2 , $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, de concentración 100 mg/L del metal correspondiente a pH de 2, 4, 6, 8 y 10. El pH de la solución fue ajustado agregando una pequeña cantidad de HCl para acidificar o NaOH para basificar. Fue utilizado un potenciómetro ORION 3STAR para realizar las lecturas de pH.

Posteriormente las mezclas fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 1440 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de agitación los tubos fueron centrifugados a 3500 rpm durante 5 min. A continuación, las soluciones fueron filtradas para lograr la separación entre la fase sólida y la fase líquida. A partir de la fase líquida fueron determinadas las concentraciones finales del metal mediante AAS.

Estudio de adsorción multicomponente. Fueron preparadas ocho muestras en tubos de ensayo agregando a cada uno 0.01 g de polímero sulfonado y 10 mL de una solución acuosa de la mezcla ternaria entre PbCl_2 , $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a concentraciones de 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 mg/L de cada metal en la mezcla. Posteriormente, las mezclas fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 1440 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de agitación los tubos se centrifugaron a 3500 rpm durante 5 min. A continuación, las soluciones fueron filtradas para lograr la separación entre la fase sólida y la fase líquida. A partir de la fase líquida fueron determinadas las concentraciones finales de cada metal mediante AAS.

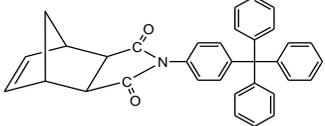
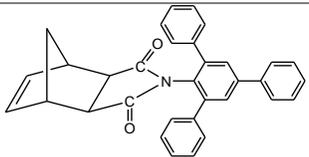
pH en el punto cero de carga (pH_{PZC}). Fueron mezclados 0.1 g de polímero sulfonado con 50 mL de NaCl 0.01 [M] a pH de 2, 4, 6, 8 y 10. El pH de la solución fue ajustado agregando una pequeña cantidad de HCl para acidificar o NaOH para basificar. Fue utilizado un potenciómetro ORION 3STAR para realizar las lecturas de pH. Las mezclas fueron equilibradas durante 24 h con agitación mecánica a temperatura ambiente, posteriormente fueron filtradas para separar las fases sólida y líquida. A continuación, fue medido el pH final de la fase líquida de cada muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de monómeros

La síntesis del monómero **2a** fue efectuada mediante la reacción entre el **NDA** y la 4-tritilanilina obteniéndose en un primer paso el ácido ámico, **1a**, el cual en un segundo paso fue deshidratado utilizando acetato de sodio anhidro y anhídrido acético, consiguiéndose finalmente la imida cíclica. El monómero **2b** fue sintetizado en una sola etapa mediante la reacción entre el **NDA** y la 2,4,6-trifenilanilina disueltos en ácido acético glacial. Luego de la purificación de los productos por recrystalización, se obtuvieron monómeros de color blanco de los cuales se determinaron el rendimiento en peso y el punto de fusión; los resultados son mostrados en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Rendimiento y temperatura de fusión de los nuevos monómeros.

Entrada	Monómero	Rendimiento en peso (%)	T _{fusión} °C
1	 2a	69	259-261
2	 2b	57	229-231

La estructura química de los monómeros sintetizados fue confirmada mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H-RMN) y carbono (¹³C-RMN). Los espectros de infrarrojo de los monómeros **2a** y **2b**, mostrados en las **Figuras 8** y **9** respectivamente, son muy similares y en ellos se observan las siguientes señales: en 3051 y 3056 cm⁻¹ las señales correspondientes a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono (H-C=C) para los monómeros **2a** y **2b**, respectivamente. Las bandas de absorción debidas a la vibración antisimétrica y

simétrica de los grupos carbonilo (C=O) fueron asignadas en 1774 y 1703 cm^{-1} para **2a** y en 1770 y 1702 cm^{-1} para **2b**. Las señales debidas a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo C-H fueron observadas en 2992 y 2877 cm^{-1} para el monómero **2a** y en 2968 y 2873 cm^{-1} para el monómero **2b**. La tensión del grupo C=C fue localizada en 1491 y 1493 cm^{-1} para los monómeros **2a** y **2b** respectivamente. Finalmente, la tensión del grupo C-N arroja señales en 1384 cm^{-1} para **2a** y en 1372 cm^{-1} para **2b**.

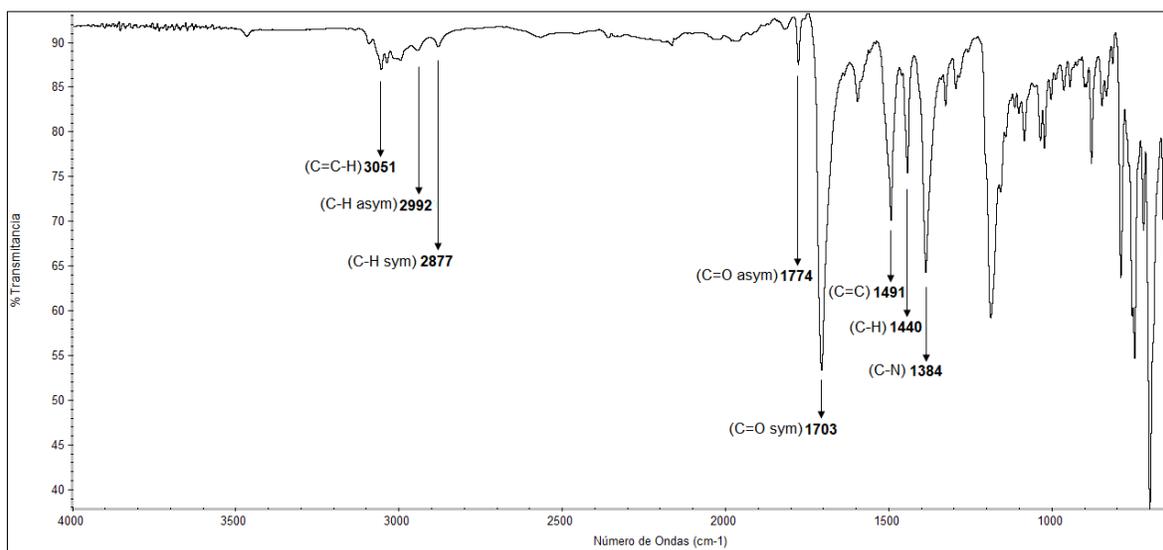


Figura 8. Espectro FT-IR del monómero **2a**.

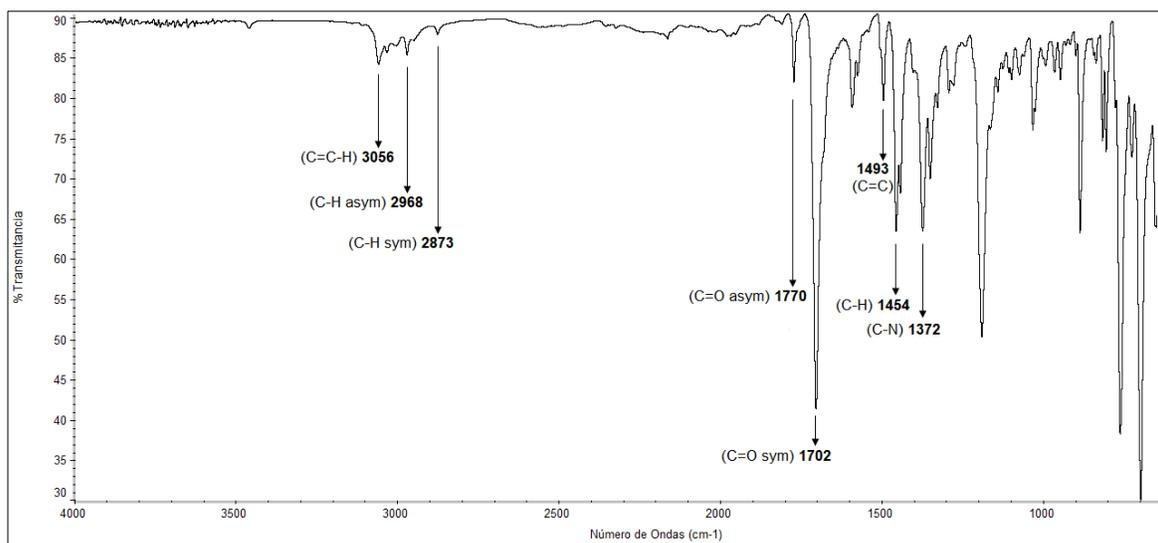


Figura 9. Espectro FT-IR del monómero **2b**.

Los espectros de ^1H -RMN de los monómeros (**Figuras 10 y 11**) muestran las señales correspondientes a los protones del doble enlace carbono-carbono (H-C=C-H) en 6.29 y 6.11 ppm para **2a** y **2b**, respectivamente. Los protones aromáticos se observan en la región de 7.33-7.16 ppm para el monómero **2a** y en 7.70-7.38 ppm para el monómero **2b**. Mientras que los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ se localizan entre 1.57-1.42 ppm para **2a** y entre 0.93-(-0.051) ppm para **2b**.

En los espectros de ^{13}C -RMN (**Figuras 12 y 13**) se observa la señal del carbono del grupo carbonilo (C=O) en 176.8 ppm y en 177.5 ppm para **2a** y **2b**, respectivamente. Mientras que las señales pertenecientes al carbono del doble enlace (C=C) se encontraron en 137.8 ppm para el monómero **2a** y en 137.7 ppm para el monómero **2b**.

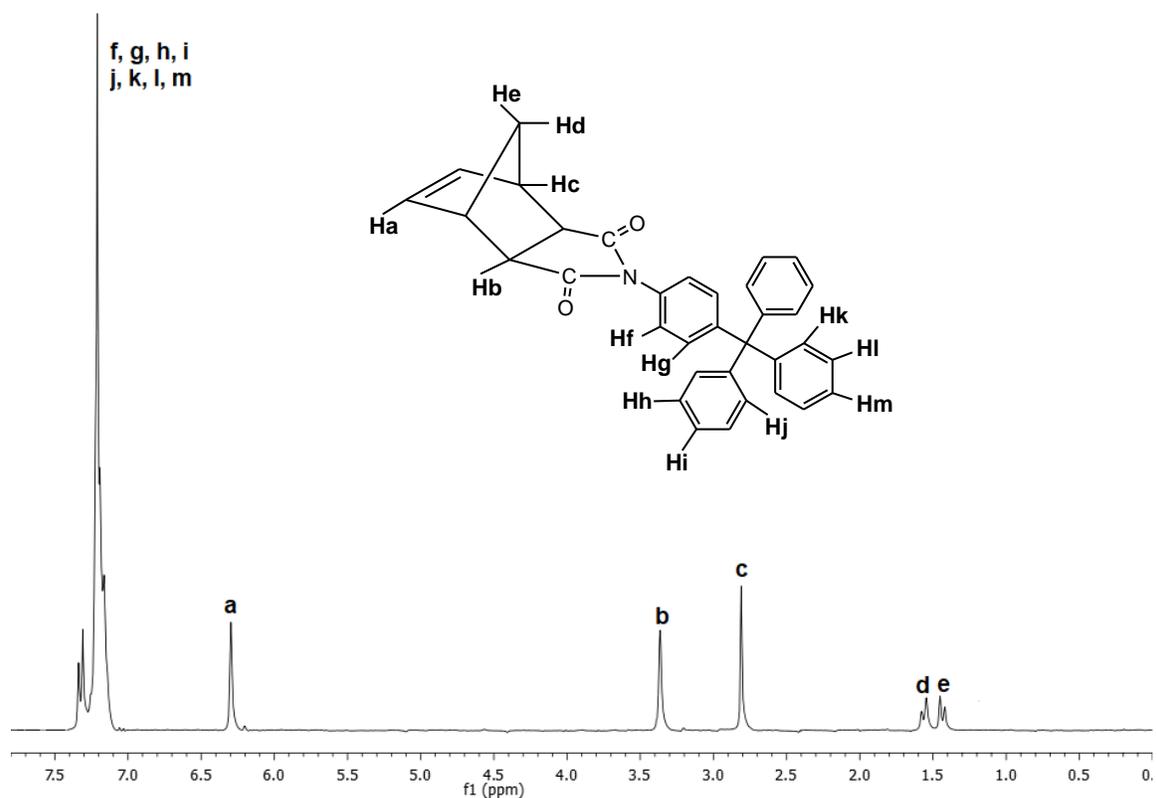


Figura 10. Espectro de ^1H -RMN del monómero **2a**.

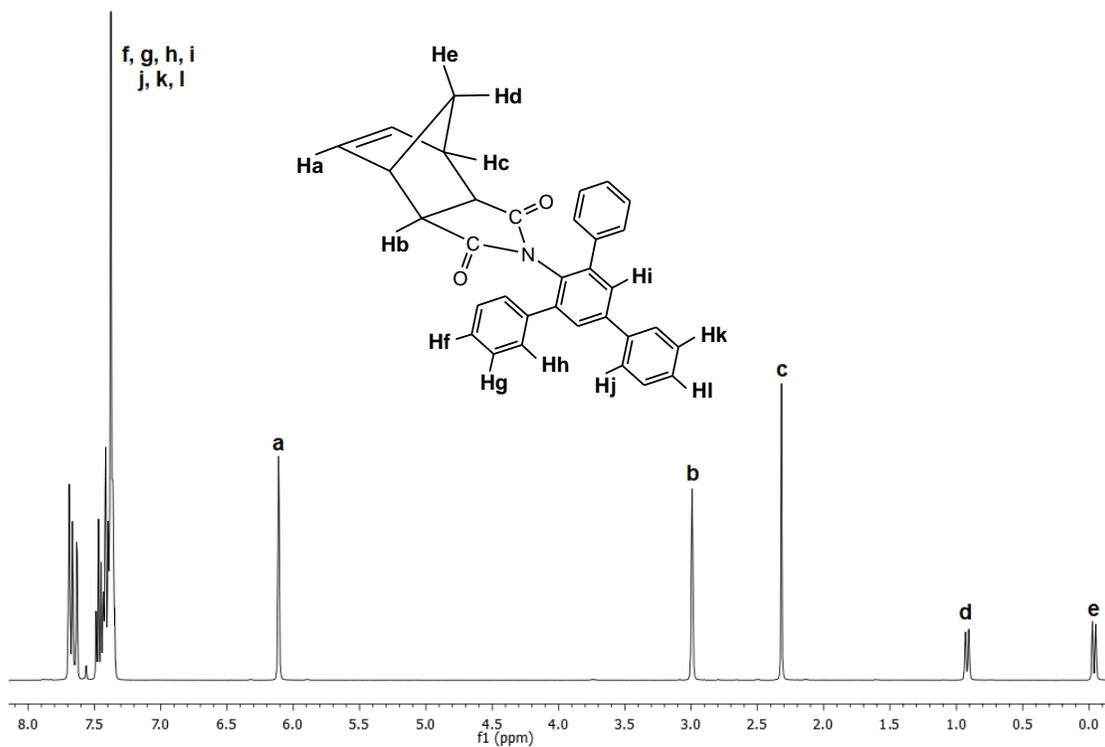


Figura 11. Espectro de ^1H -RMN del monómero **2b**.

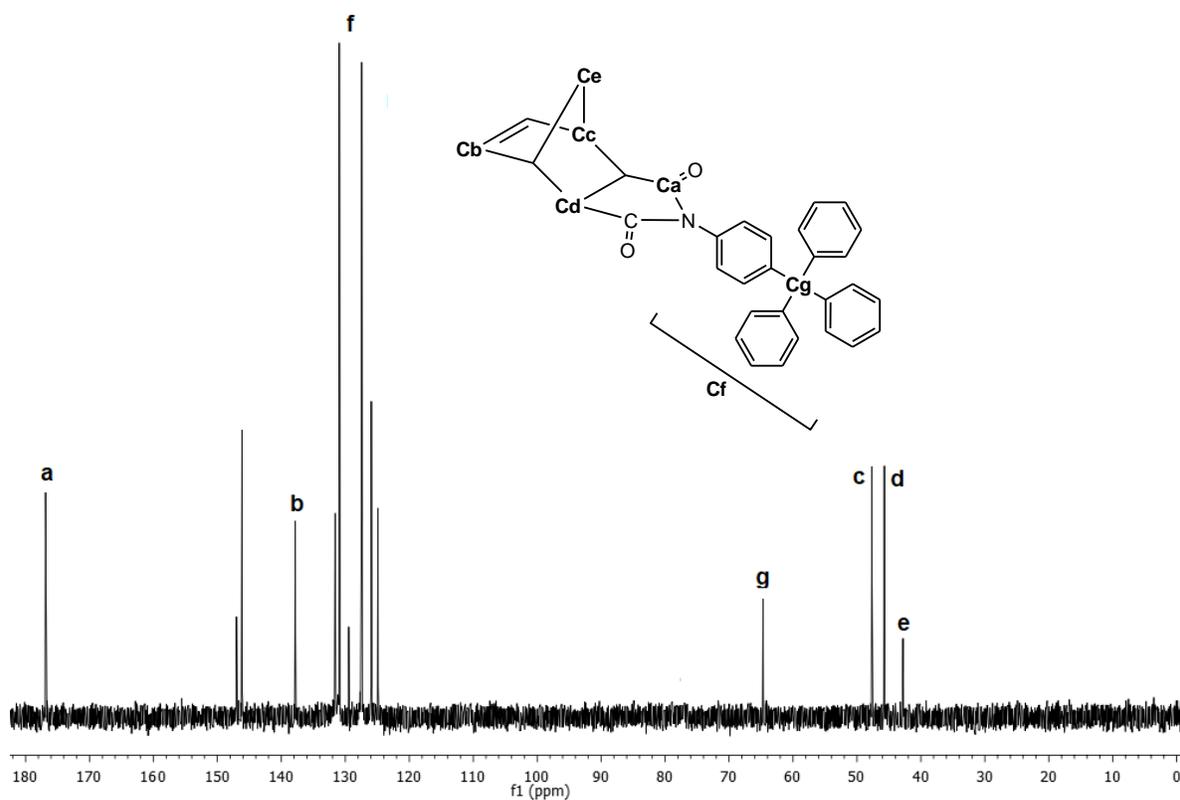


Figura 12. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **2a**.

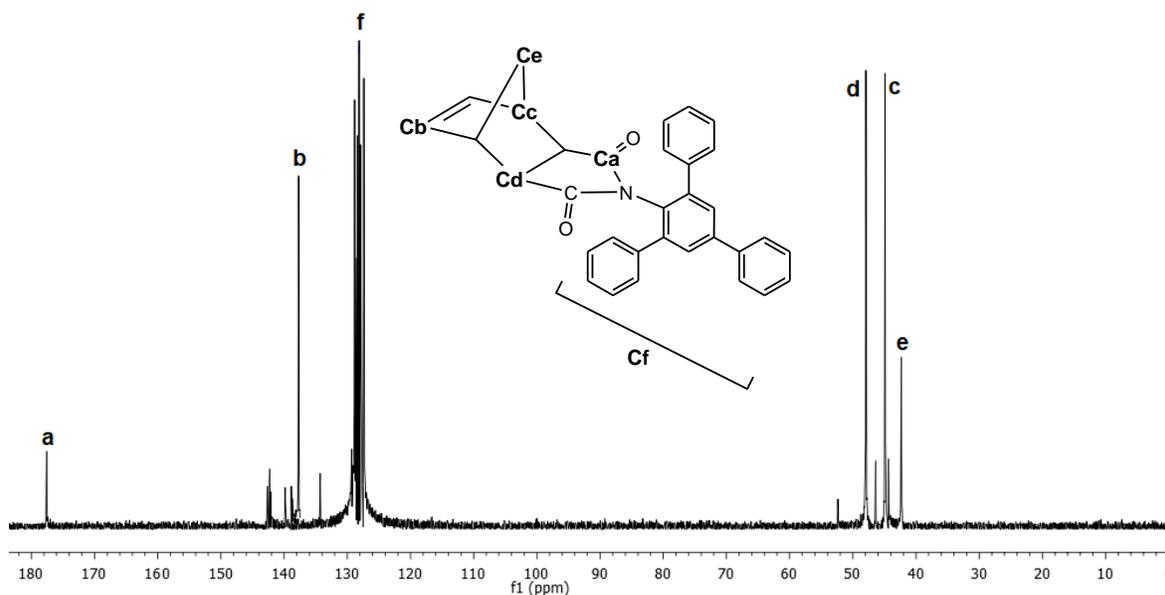


Figura 13. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **2b**.

3.2 Caracterización de polímeros

Los monómeros **2a** y **2b** fueron sometidos a una polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación mostrado en el **Esquema 7**, obteniéndose así las polinorbornén dicarboximidas correspondientes **3a** y **3b**. Las reacciones fueron efectuadas en 1,2-dicloroetano a 45 °C durante 2 h con rendimientos cuantitativos (>99%) para ambos polímeros y manejando relaciones molares de monómero:catalizador 1000:1.

Fueron obtenidos polímeros solubles en cloroformo, 1,2-dicloroetano, entre otros disolventes, los cuales se precipitaron en metanol en forma de fibras blancas, a partir de las cuales fueron preparadas membranas transparentes que al tacto mostraron ser resistentes y permitieron llevar a cabo su caracterización.

Los espectros de infrarrojo de los polímeros sintetizados resultaron similares a los de los monómeros y fue posible corroborar la presencia del grupo carbonilo (C=O) en 1777 y 1710 cm^{-1} para **3a** así como en 1776 y 1707 cm^{-1} para **3b**. En 3054 cm^{-1} y 3055 cm^{-1} fueron observadas las señales correspondientes a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono (H-C=C) para los polímeros **3a** y **3b**,

respectivamente. Las señales debidas a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo C-H fueron encontradas en 2924 y 2856 cm^{-1} para el polímero **3a** y en 2927 y 2854 cm^{-1} para el polímero **3b**. La tensión del grupo C=C y del grupo C-N fue localizada en 1492 y 1370 cm^{-1} para **3a** y en 1493 y 1370 cm^{-1} para **3b**. Finalmente, surge una nueva señal debida a la deformación del grupo C=C-H *trans* en 968 cm^{-1} para ambos polímeros.

En los espectros de ^1H -RMN de los polímeros es posible observar que la señal de los protones del doble enlace en los monómeros (6.1-6.3 ppm) desaparece y aparecen dos nuevas señales en la región de 5-6 ppm, las cuales corresponden a los protones de los dobles enlaces *trans* y *cis* de la cadena principal de los polímeros.

La **Figura 14** muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **3a**. Se puede observar que la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.29$ ppm (**Figura 10**) es reemplazada por dos nuevas señales en $\delta = 5.79$ y 5.59 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. Las señales debidas al grupo -CH₂- aparecen en 2.18 y 1.61 ppm.

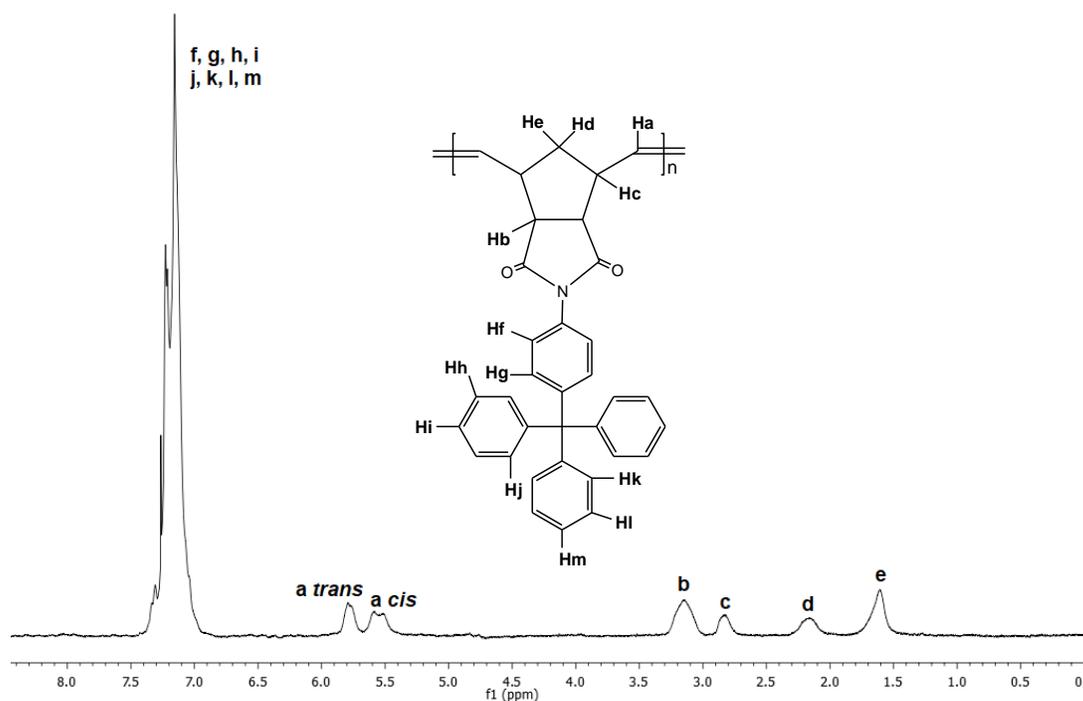


Figura 14. Espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **3a**.

La **Figura 15** muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **3b**. En ella es posible apreciar como la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.11$ ppm (**Figura 11**) es reemplazada por nuevas señales en la región de 5.26-5.16 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero insaturado. Las señales debidas a los grupos $-\text{CH}_2-$ fueron localizadas en 1.71 y 1.27 ppm.

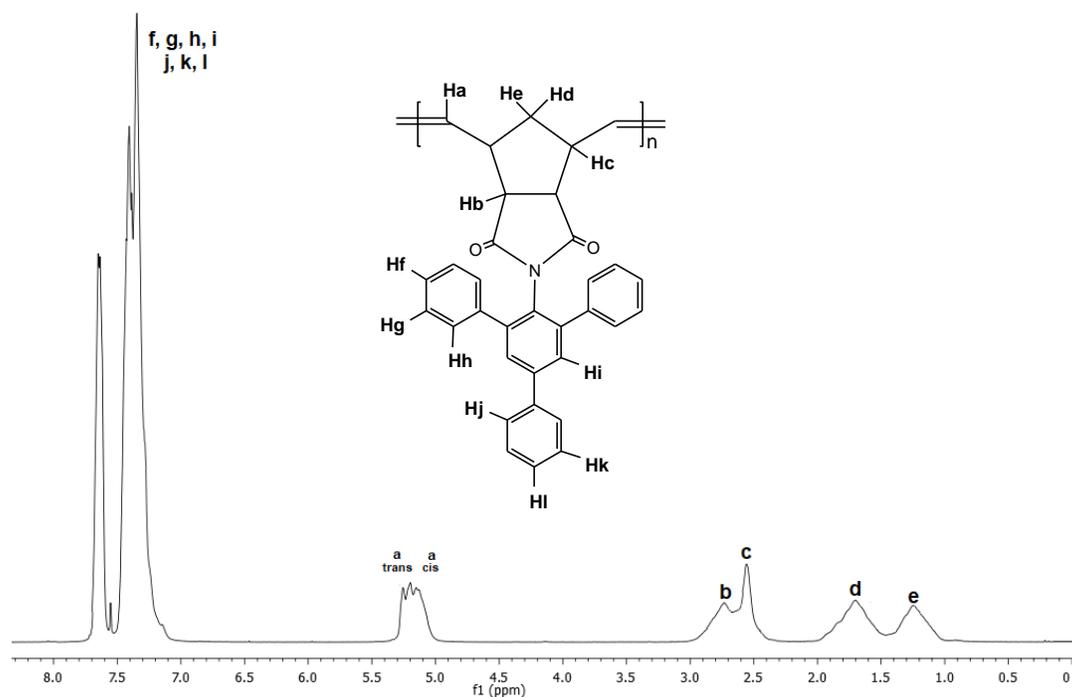


Figura 15. Espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **3b**.

La T_g de los nuevos polímeros fue determinada mediante análisis termomecánico (TMA). Los resultados, mostrados en las **Figuras 16** y **17**, indican que el polímero **3a** exhibe una T_g de 268 °C mientras que la del polímero **3b** fue de 258 °C. La T_g del polímero **3b** es ligeramente inferior a la del polímero **3a**; esta diferencia puede ser atribuida a que la geometría de los grupos aromáticos que posee **3b** promueve una mayor separación entre cadenas poliméricas y en consecuencia un mayor volumen libre dentro del material, lo que facilita el movimiento segmental de las cadenas del polímero. Asimismo, se observa que al aumentar el tamaño del sustituyente también es incrementado el valor de la T_g . En este sentido, las T_g de los polímeros **3a** y **3b** (los cuales contienen sustituyentes con cuatro grupos aromáticos) son mayores que la T_g reportada de 222 °C de una polinorborenina.

dicarboximida que contiene un solo grupo aromático como sustituyente (**PPNDI**) [62], lo anterior se debe a que al aumentar el número de grupos aromáticos, el grupo lateral se hace más voluminoso provocando que el movimiento segmental del esqueleto polimérico disminuya y, en consecuencia, la temperatura de transición vítrea aumente. Este efecto ha sido observado en otros polímeros sustituidos [63,64].

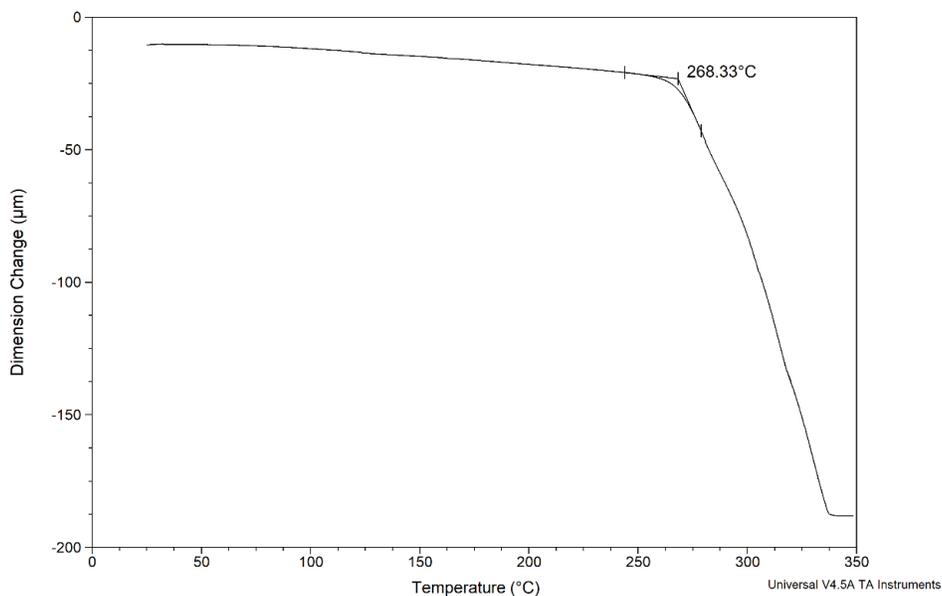


Figura 16. TMA del polímero insaturado **3a**.

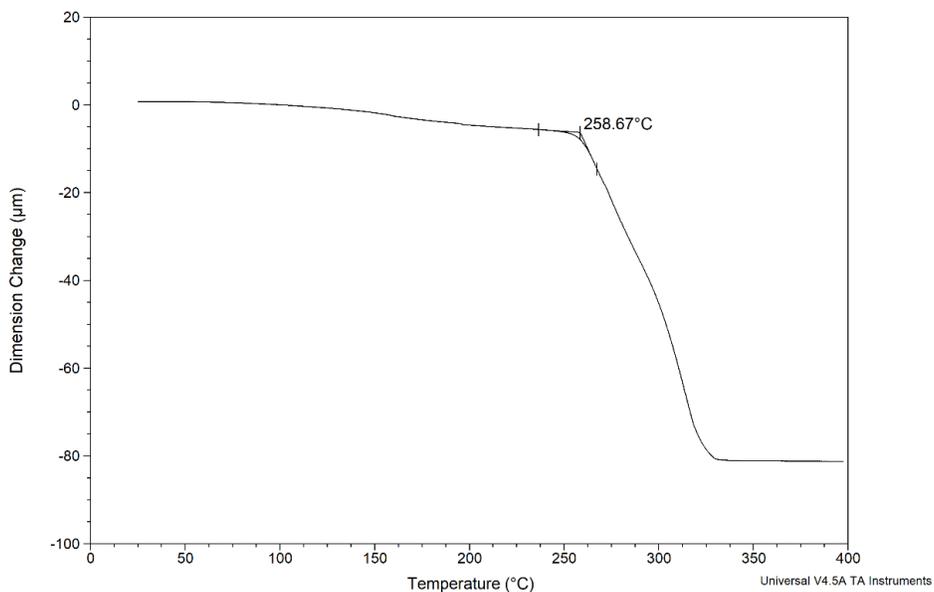


Figura 17. TMA del polímero insaturado **3b**.

La estabilidad térmica de los polímeros fue estudiada por análisis termogravimétrico (TGA) bajo atmósfera de nitrógeno. Los termogramas obtenidos de ambos polímeros son mostrados en las **Figuras 18** y **19**; en ellos, la temperatura de descomposición (T_d) de los polímeros **3a** y **3b** es observada en 438 y 433 °C, respectivamente, valores que son mayores que la T_d reportada de 418 °C para **PPNDI** con un solo grupo aromático como sustituyente [62]. Esta variación es debida a que los materiales poliméricos altamente aromáticos tienden a empaquetarse muy bien, generando una mayor rigidez estructural que se manifiesta en una mayor temperatura de descomposición.

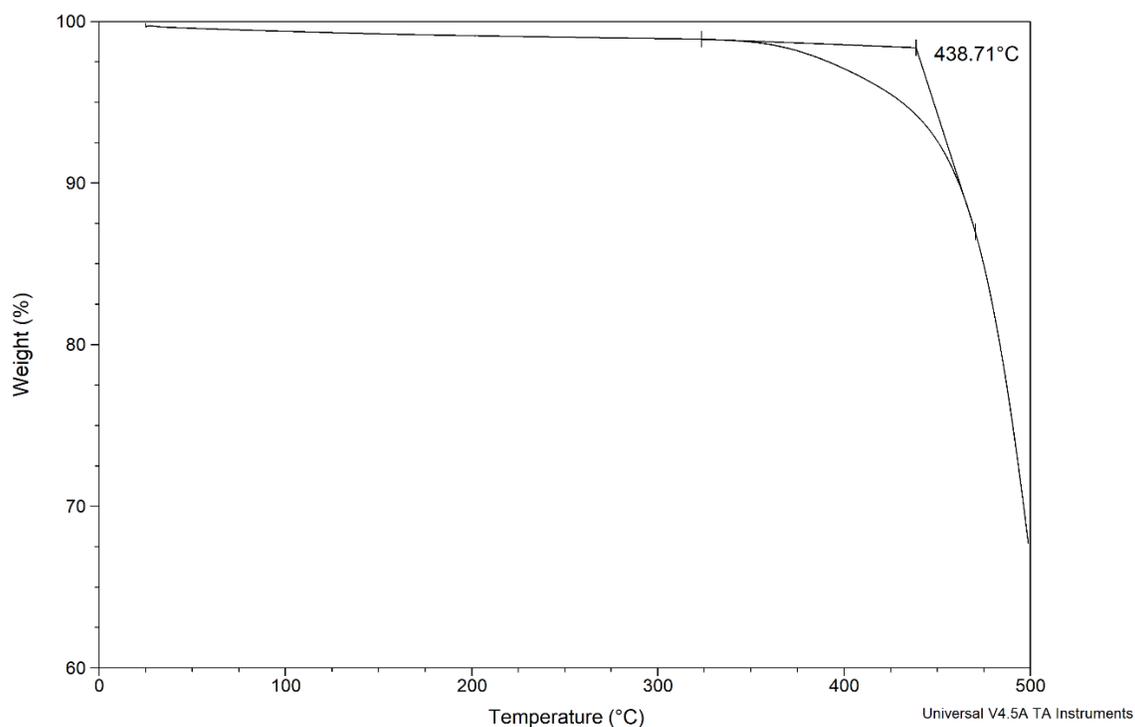


Figura 18. TGA del polímero insaturado **3a**.

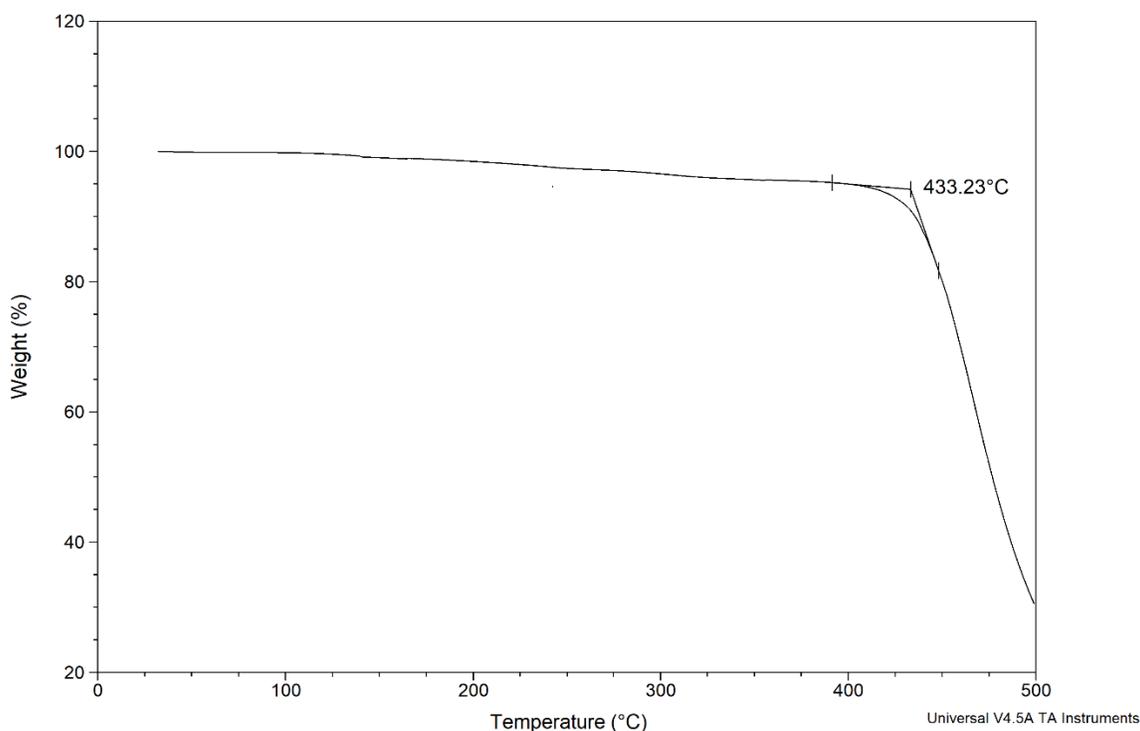


Figura 19. TGA del polímero insaturado **3b**.

Fueron realizadas pruebas mecánicas de esfuerzo-deformación en las membranas de los nuevos polímeros **3a** y **3b**. Los resultados indican que **3a** exhibe una menor resistencia a la tensión ($\sigma_u = 22.9 \text{ MPa}$) y menor Módulo de Young ($E = 1112 \text{ MPa}$), comparado con **3b** que posee una resistencia a la tensión de $\sigma_u = 47.3 \text{ MPa}$ y un módulo elástico de $E = 2149 \text{ MPa}$. El módulo de Young puede ser interpretado como la rigidez, es decir, la resistencia de un material a la deformación elástica. De acuerdo con lo anterior, el polímero **3b** es más rígido que **3a**.

Los nuevos polímeros sintetizados fueron analizados por difracción de Rayos X. Esta técnica ha sido utilizada eficazmente en diversas investigaciones para estimar el valor promedio de la distancia de separación entre cadenas en materiales poliméricos amorfos mediante la aplicación de la ley de Bragg, $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$ [65].

Los difractogramas de Rayos X de los polímeros **3a** y **3b** observados en las **Figuras 20** y **21** no presentaron algún grado de cristalinidad y mostraron un patrón de difracción típico de un material amorfo con máximos de intensidad a 19.3° y 17.0° en la escala de 2θ respectivamente, a partir de los cuales se estimó la distancia de

separación promedio entre cadenas poliméricas, d , dando valores de 4.58 Å para **3a** y 5.2 Å para **3b**. Estos resultados corroboran que el polímero **3a** presenta una mejor eficiencia de empaquetamiento que el polímero **3b**. La variación entre ambos resultados se puede explicar por la estereoquímica de las dos estructuras, debido a que los grupos aromáticos del polímero **3b** presentan un mayor impedimento estérico generando que la distancia entre las cadenas poliméricas sea mayor.

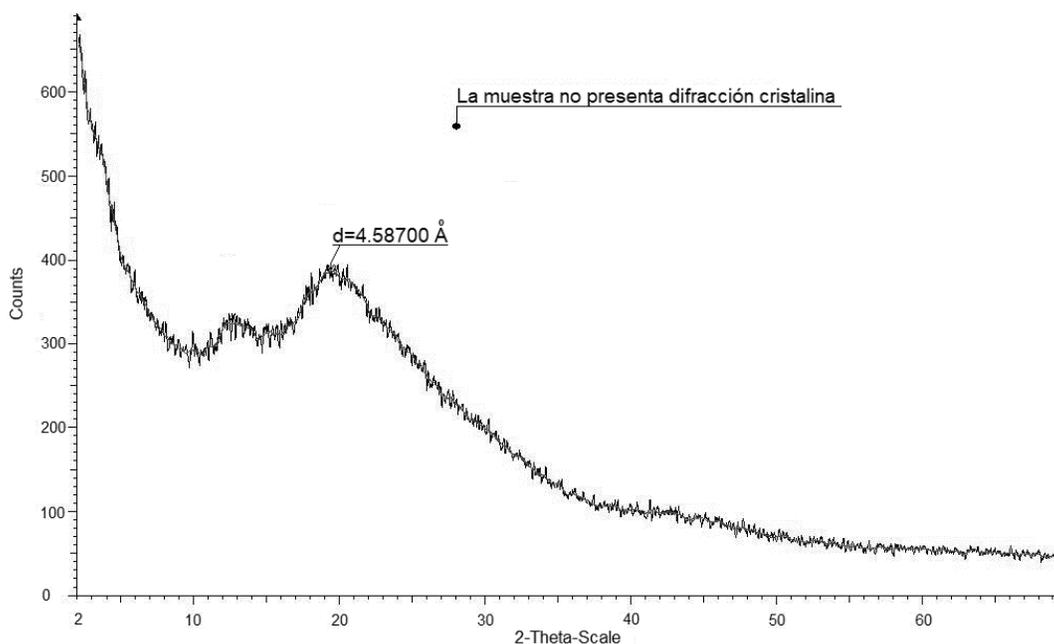


Figura 20. Patrón de difracción de Rayos X del polímero insaturado **3a**.

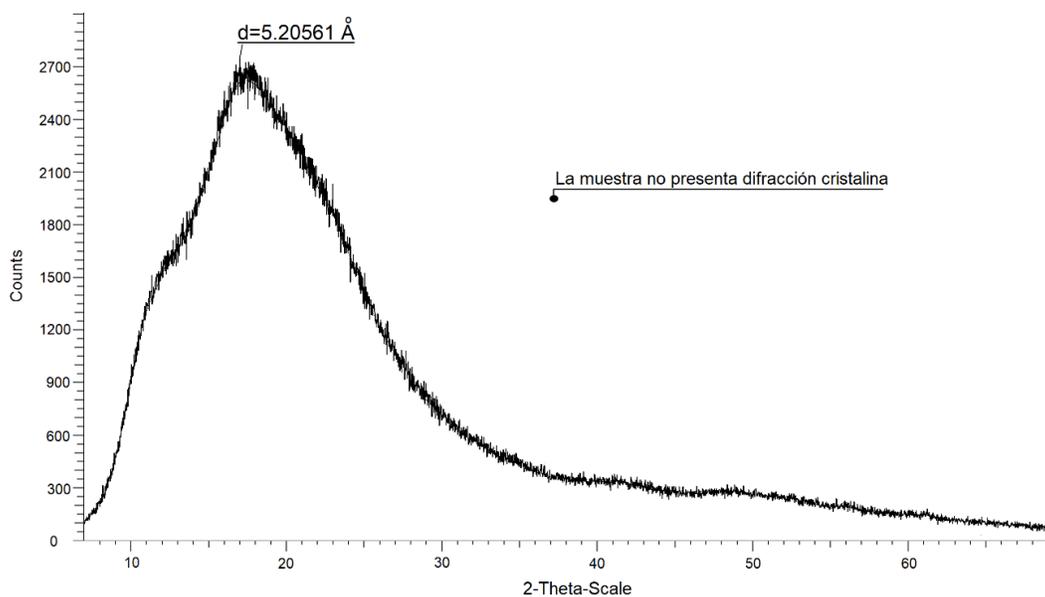


Figura 21. Patrón de difracción de Rayos X del polímero insaturado **3b**.

Las densidades de las membranas de los polímeros insaturados fueron determinadas a una temperatura de 25 °C en una balanza Sartorius con kit de densidad utilizando etanol como medio. La densidad del polímero **3a**, $\rho = 1.23 \text{ g/cm}^3$, resultó mayor que la del polímero **3b**, $\rho = 1.21 \text{ g/cm}^3$, al comparar las estructuras de ambos polímeros se observa que son muy similares ya que ambas poseen cuatro grupos aromáticos como sustituyentes, sin embargo, el polímero **3a** posee una mejor eficiencia de empaquetamiento la cual se ve reflejada en un menor volumen en la estructura, propiedades que conducen a una mayor densidad.

El aumento en general del valor de la densidad para las membranas se ve reflejado en una disminución de la fracción de volumen libre, *FFV*, la cual fue calculada por el método de contribución de grupos de Bondi [66] obteniéndose valores de 0.114 y 0.127 para los polímeros **3a** y **3b** respectivamente. La diferencia entre ambos valores puede ser atribuida a la geometría de los grupos fenilo en el sustituyente lateral del polímero, ya que en la estructura del polímero **3b** hay un mayor impedimento estérico el cual provoca una mayor *FFV*.

Adicionalmente, si comparamos la densidad y *FFV* de los nuevos polímeros **3a** y **3b** con los datos reportados para el **PPNDI** de $\rho = 1.17 \text{ g/cm}^3$ y *FFV* = 0.187, observamos que la densidad es menor y la *FFV* mayor para el **PPNDI**, con lo cual se corrobora que efectivamente, a medida que incrementa el valor de la densidad disminuyen los datos de la fracción de volumen libre, y que los grupos colgantes de los polímeros **3a** y **3b** se empaquetan de manera más eficiente que el grupo colgante de un solo anillo aromático que contiene el **PPNDI**.

3.3 Caracterización de los polímeros modificados

3.3.1 Polímeros hidrogenados.

La modificación química de los polímeros es un proceso relativamente simple para producir nuevos materiales con propiedades mejoradas, un ejemplo es la hidrogenación, la cual ha demostrado ser efectiva para mejorar las propiedades físicas, químicas y térmicas de polímeros insaturados [67,68]. La hidrogenación de las cadenas de polímeros insaturados obtenidos vía ROMP proporciona polímeros

que pueden ser difíciles o imposibles de obtener por medios directos. Algunos ejemplos incluyen la preparación de polietileno perfectamente lineal [69], polietileno telequérico [70] y copolímeros de etileno en bloque con longitudes de monómero controladas [71]. De importancia comercial son los polímeros hidrogenados de norborneno y sus derivados policíclicos comercializados como Zeonex.

Las rutas típicas implican primero la síntesis y el aislamiento de polímeros insaturados, seguido de una segunda etapa en la que los polímeros se hidrogenan con reactivos adicionales y/o catalizador [72]. Dentro de estas rutas la reducción con diimida proporciona la ventaja de que no se requiere hidrógeno gaseoso ni catalizadores costosos de metales de transición.

En el presente estudio es reportada la hidrogenación de los polímeros **3a** y **3b**, reacción llevada a cabo con la finalidad de evitar la degradación térmica y oxidativa, así como también eliminar sitios reactivos y hacer más selectiva la funcionalización de estos materiales al momento de ser sulfonados. La hidrogenación fue llevada a cabo por el método de la diimida empleando *p*-toluensulfonil hidrazida como agente reductor a 130 °C durante 24 h de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura [73]. Se obtuvieron polímeros con niveles de hidrogenación del 100% para el polímero **4a** y del 90% para el polímero **4b**. Estas reacciones fueron analizadas por ¹H-RMN y los porcentajes de saturación de los dobles enlaces determinados a partir de la integración de las áreas de la región de los protones olefínicos ($\delta = 5-6$ ppm) en relación con la región de los protones aromáticos ($\delta = 7-8$ ppm).

La **Figura 22** muestra el espectro de ¹H-RMN de: (a) polímero insaturado **3a** y (b) su análogo saturado **4a**. En el (b) se observa que después de la reacción de hidrogenación las señales correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero original, $\delta = 5.79$ y 5.59 ppm respectivamente, desaparecen y nuevas señales se originan en la región $\delta = 2.4-1.0$ ppm correspondientes a los protones de los grupos metilenos (-CH₂-) recientemente formados. En los espectros de ¹H-RMN mostrados en la **Figura 23** de: (a) polímero insaturado **3b** y (b) su análogo hidrogenado **4b**, se observan por una parte, las señales residuales de los dobles enlaces *trans* y *cis* de la cadena principal a $\delta = 5.16$ y 5.11 ppm respectivamente, y

por otra parte, surgen nuevas señales en la región de $\delta = 2.0\text{--}0.5$ ppm correspondientes a los hidrógenos de los nuevos grupos metileno de la cadena principal.

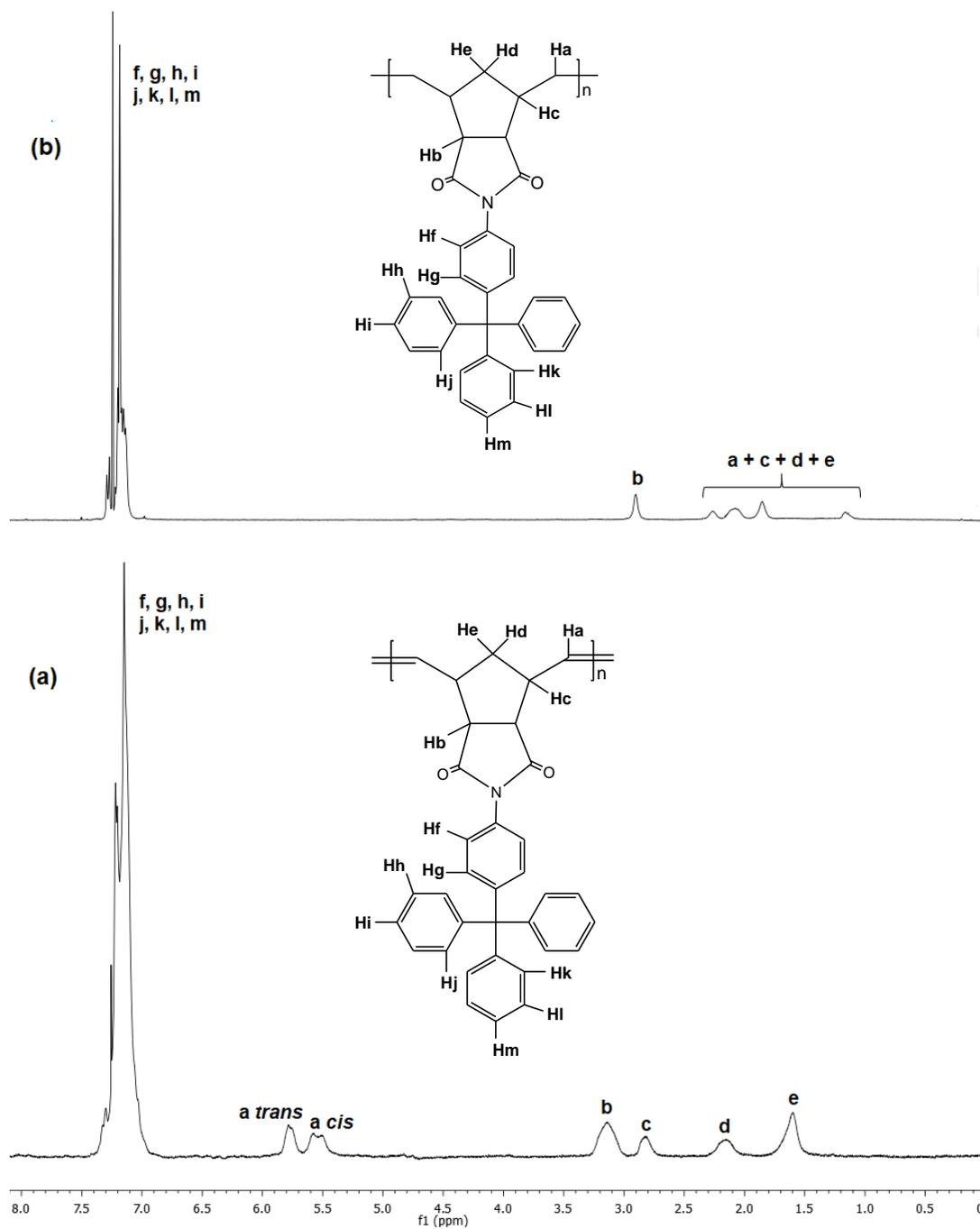


Figura 22. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de: (a) polímero insaturado **3a** y (b) polímero hidrogenado **4a**.

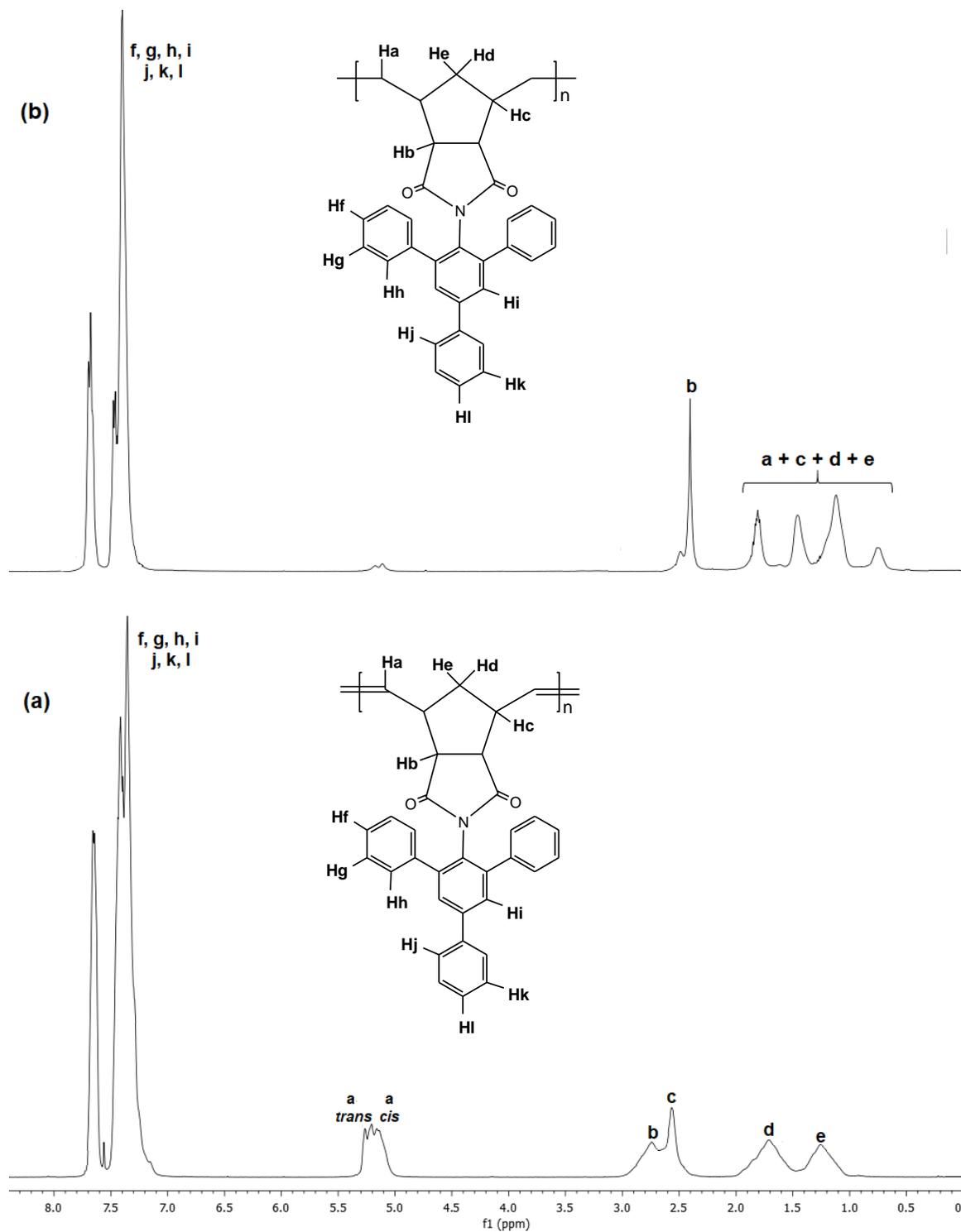


Figura 23. Espectro de ¹H-RMN de: (a) polímero insaturado **3b** y (b) polímero hidrogenado **4b**.

Las estructuras de los polímeros hidrogenados fueron estudiadas también por FT-IR. La **Figura 24** correspondiente a los espectros FT-IR de: (a) el polímero insaturado **3a** y (b) su análogo hidrogenado **4a** muestra como la señal debida a la deformación del grupo *trans* =C-H localizada en 968.3 cm^{-1} desaparece completamente y la señal a 2920.9 cm^{-1} crece debido a los grupos -CH₂- recientemente formados, lo cual indica que el polímero **3a** se hidrogenó cuantitativamente.

Por otra parte la **Figura 25** de los espectros FT-IR de: (a) el polímero insaturado **3b** y (b) su análogo hidrogenado **4b**, muestra como la banda de absorción a 968.0 cm^{-1} debida a la deformación del grupo *trans* =C-H permanece pero está fuertemente atenuada y una nueva señal surge a 2921.4 cm^{-1} correspondiente a los grupos -CH₂- de la cadena principal de la macromolécula, lo cual indica que el polímero **3b** no se hidrogenó completamente y una cantidad relativamente pequeña de los dobles enlaces originales no se ha saturado, tal y como lo indicaron los espectros de ¹H-RMN antes mencionados.

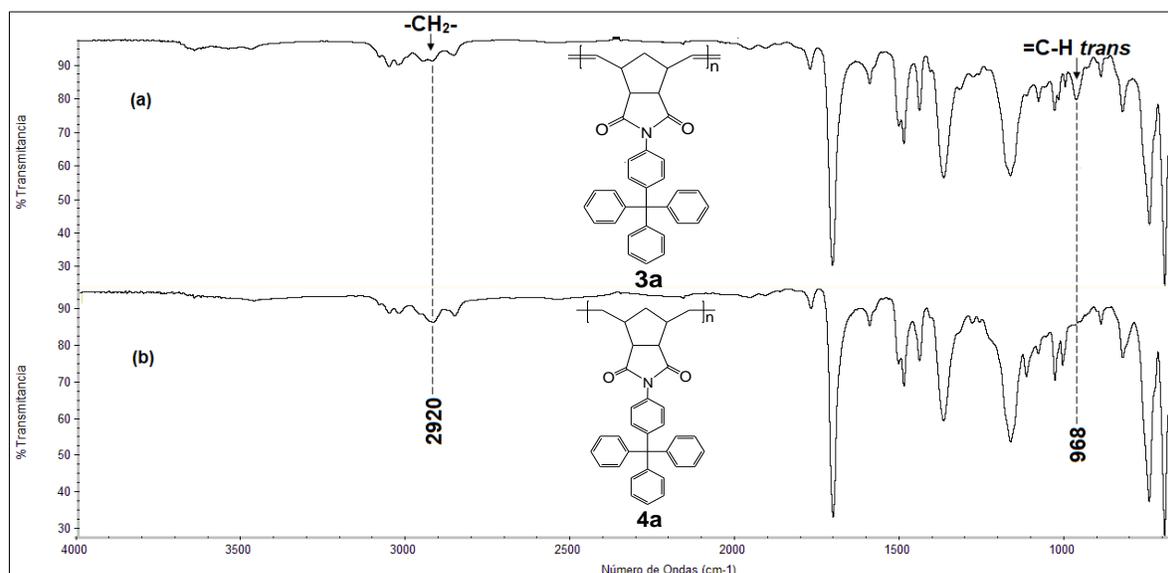


Figura 24. Espectro FT-IR de: (a) polímero insaturado **3a** y (b) polímero hidrogenado **4a**.

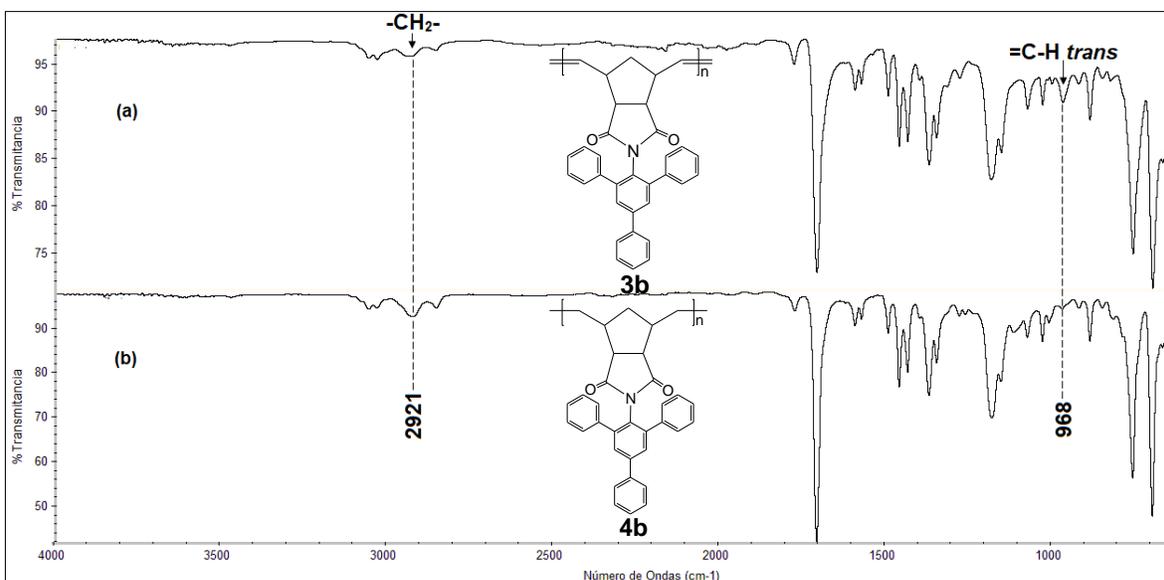


Figura 25. Espectro FT-IR de: (a) polímero insaturado **3b** y (b) polímero hidrogenado **4b**.

Como se ha reportado en otras investigaciones [67,73] los polímeros hidrogenados obtenidos experimentaron variaciones en sus propiedades térmicas con respecto a las exhibidas por sus predecesores, los polímeros insaturados. En este sentido, al eliminar la rigidez de los dobles enlaces, la cadena principal adquiere una mayor movilidad conformacional, lo cual se ve reflejado en la disminución de la temperatura de transición vítrea obteniéndose para el polímero hidrogenado **4a** una T_g de 226 °C, la cual es 42 °C menor que la de su homólogo insaturado **3a**, mientras que para el polímero hidrogenado **4b** se obtuvo una T_g de 221 °C, la cual es menor que la del polímero **3b** en 37 °C. Por otra parte, la estabilidad térmica de los polímeros saturados se ve mejorada al incrementar de 438 a 451 °C la temperatura de descomposición de **4a** con respecto a **3a**, mientras que para el caso del polímero saturado **4b** la T_d fue incrementada de 433 a 446 °C con respecto **3b**. Los TGA y TMA de los polímeros hidrogenados son mostrados a continuación en las **Figuras 26-29**.

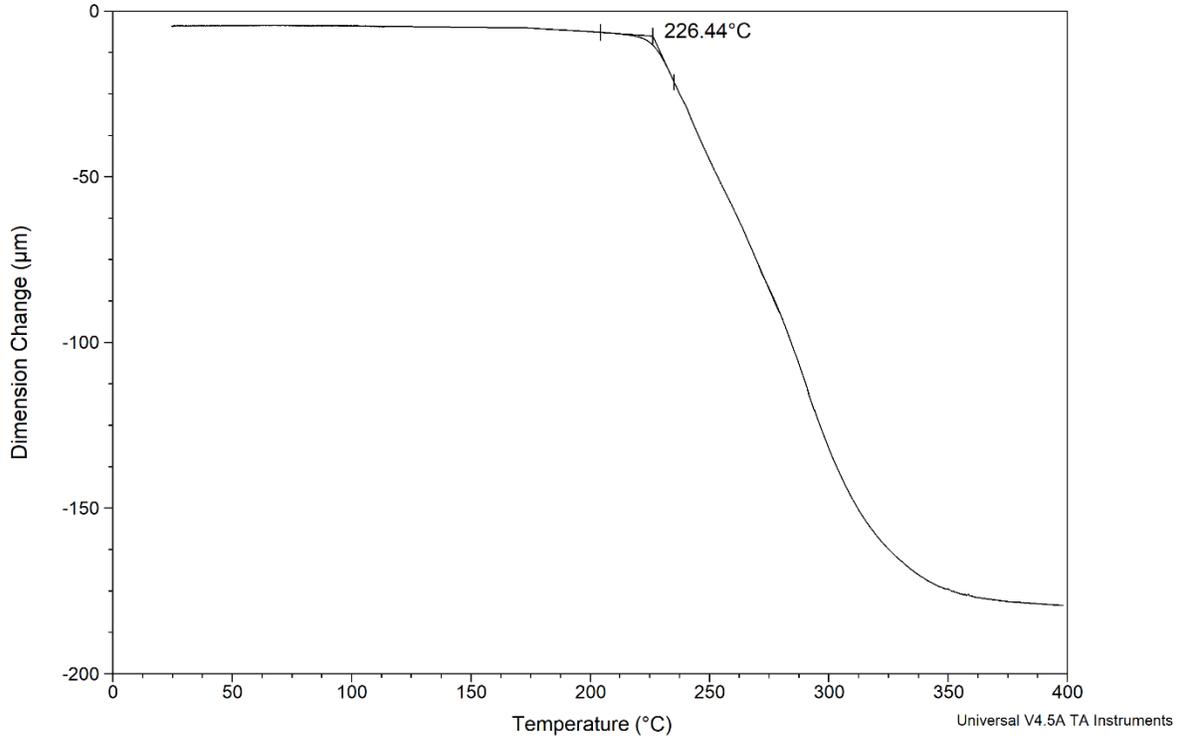


Figura 26. TMA del polímero hidrogenado **4a**.

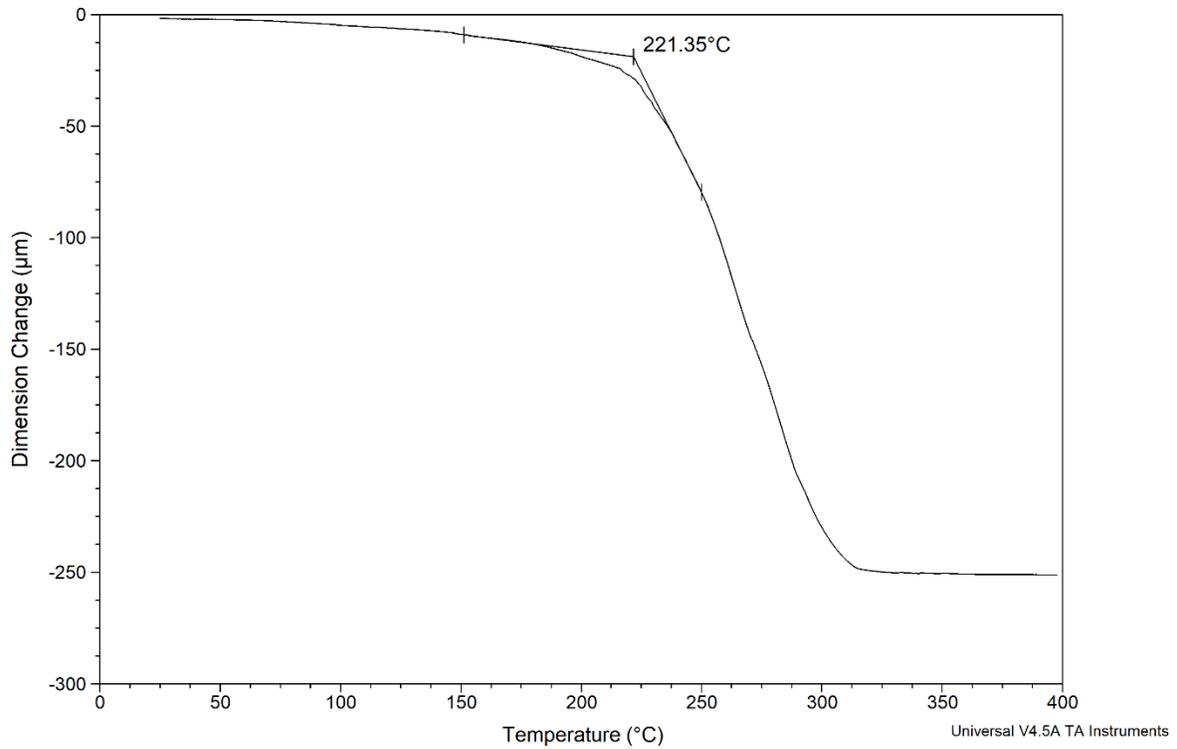


Figura 27. TMA del polímero hidrogenado **4b**.

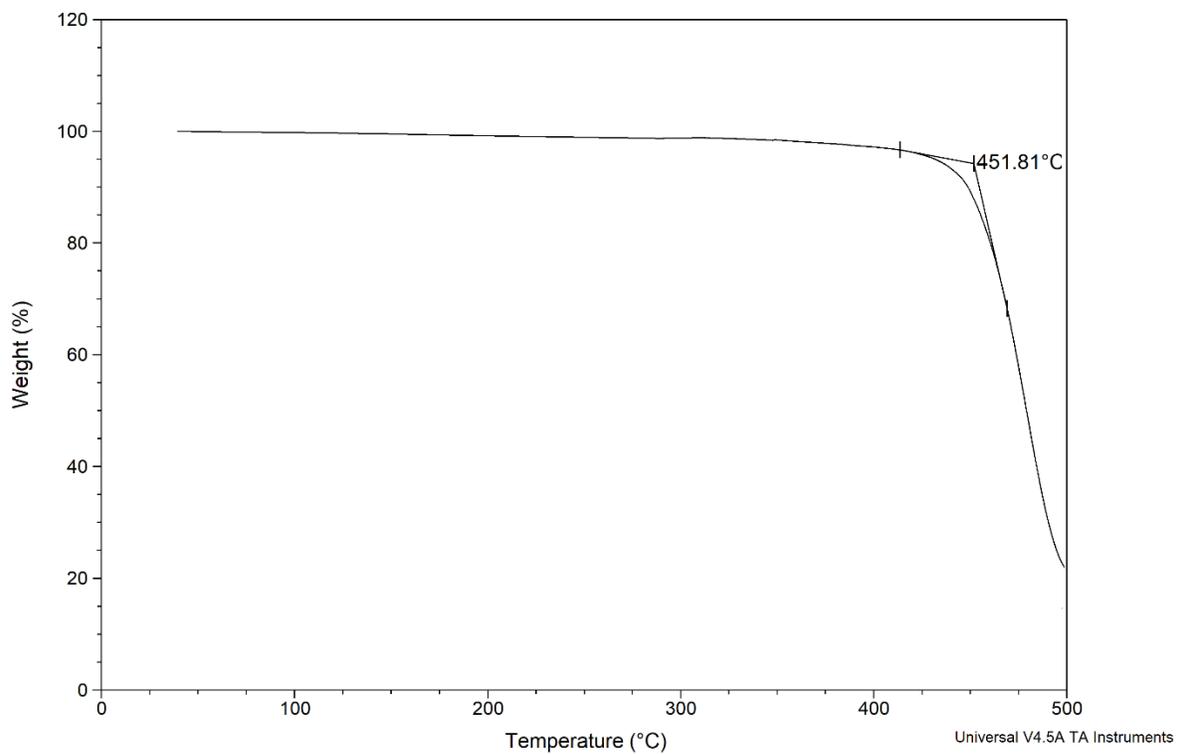


Figura 28. TGA del polímero hidrogenado **4a**.

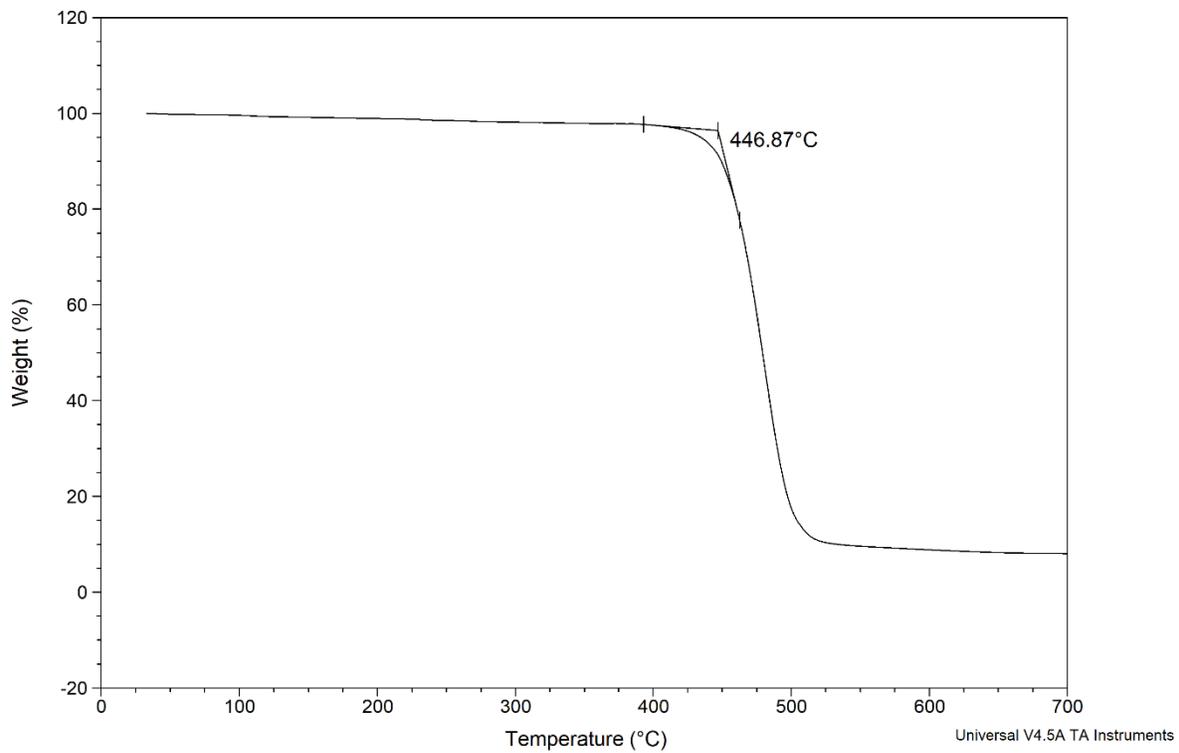


Figura 29. TGA del polímero hidrogenado **4b**.

Las **Figuras 30** y **31** muestran los patrones de difracción de Rayos X de las membranas de los polímeros hidrogenados **4a** y **4b**, en los cuales se observan, al igual que en sus homólogos insaturados, patrones típicos amorfos con un pico máximo alrededor de 20.2 grados para **4a** y de 18.6 grados para **4b** en la escala 2θ . La distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas, d , resultó de 4.37 Å para **4a** y 4.75 Å para **4b**, las cuales son menores que las de sus homólogos insaturados **3a** y **3b**, con lo que se comprueba en ambos casos que los polímeros hidrogenados se empaquetan de forma más eficiente que sus predecesores. El incremento en la eficiencia de empaquetamiento de las cadenas poliméricas se debe a la mayor movilidad conformacional que presentan los polímeros hidrogenados, y como consecuencia, también se observa una mayor densidad ($\rho_{4a} = 1.24 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{4b} = 1.22 \text{ g/cm}^3$) y a su vez una menor fracción de volumen libre ($FFV_{4a} = 0.099$, $FFV_{4b} = 0.115$) comparado con los valores obtenidos de los polímeros insaturados. Este comportamiento ha sido observado en otros polímeros hidrogenados [44,73].

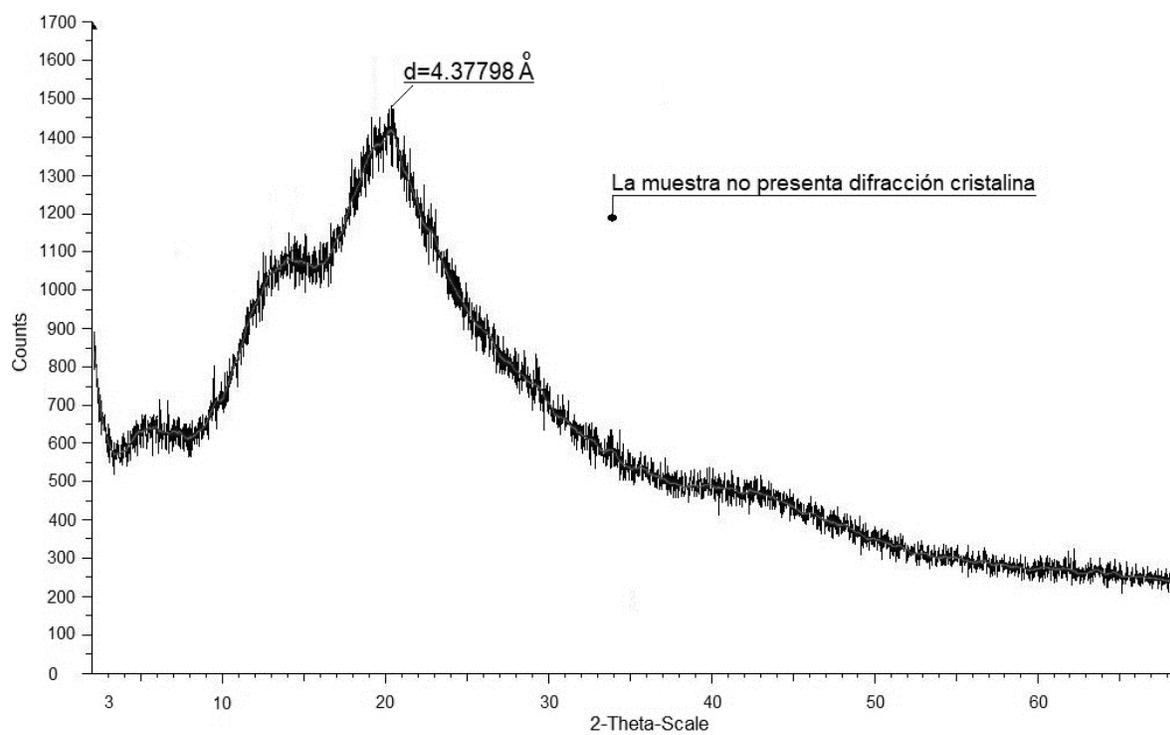


Figura 30. Patrón de difracción de Rayos X del polímero hidrogenado **4a**.

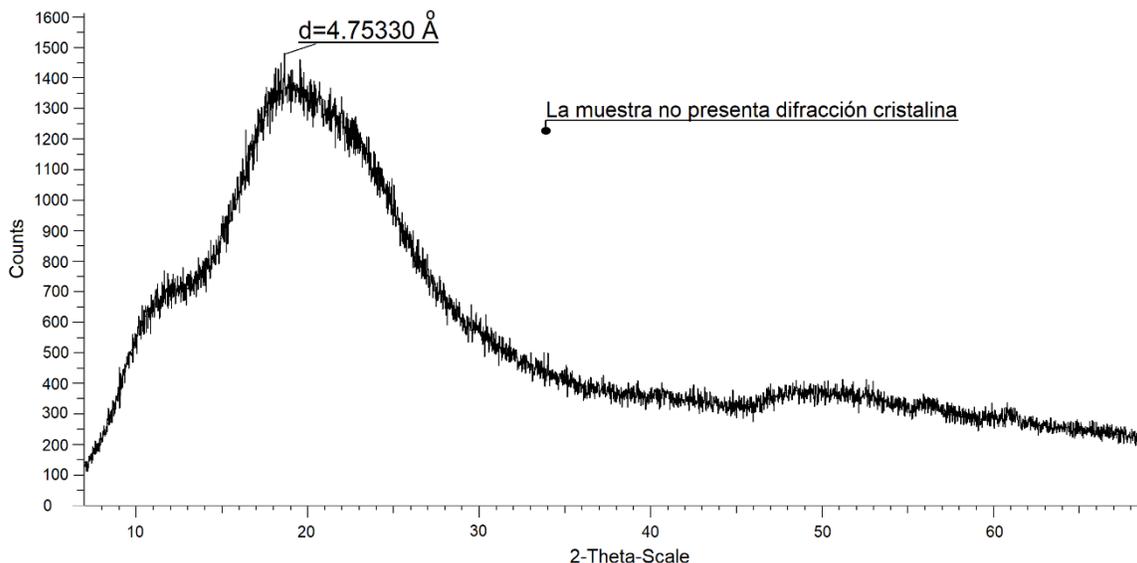


Figura 31. Patrón de difracción de Rayos X del polímero hidrogenado **4b**.

3.3.2 Polímeros sulfonados.

Las dos nuevas polinorbornén dicarboximidias hidrogenadas **4a** y **4b** fueron sometidas a una reacción de sulfonación utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante, esto con la finalidad de introducir grupos de ácido sulfónico en los sustituyentes aromáticos de cada polímero, los cuales les conferirán a los nuevos materiales propiedades de intercambio iónico para su posible aplicación como membranas para la adsorción de iones de metales pesados en medios acuosos.

Los polímeros sulfonados sintetizados, **5a** y **5b**, fueron de color café pálido y se obtuvieron en forma de láminas para el caso de **5a** mientras que para **5b** se recuperó en forma de fibras. Por otra parte, **5a** presentó solubilidad en dimetilformamida y **5b** en cloroformo, lo cual puede ser un indicativo de que **5a** se sulfonó en mayor grado que **5b**.

La **Figura 32** muestra los espectros de infrarrojo de (a) el polímero hidrogenado **4a** y (b) el polímero sulfonado **5a**. En ellos pueden ser observadas las señales del grupo $\text{—SO}_3\text{H}$, las cuales son las siguientes: en 3459 cm^{-1} la banda de absorción

debida al estiramiento del hidroxilo (O-H), en 1033 y 1007 cm^{-1} las señales correspondientes a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, respectivamente y en 660 cm^{-1} la banda de absorción asignada a la vibración de la tensión C-S.

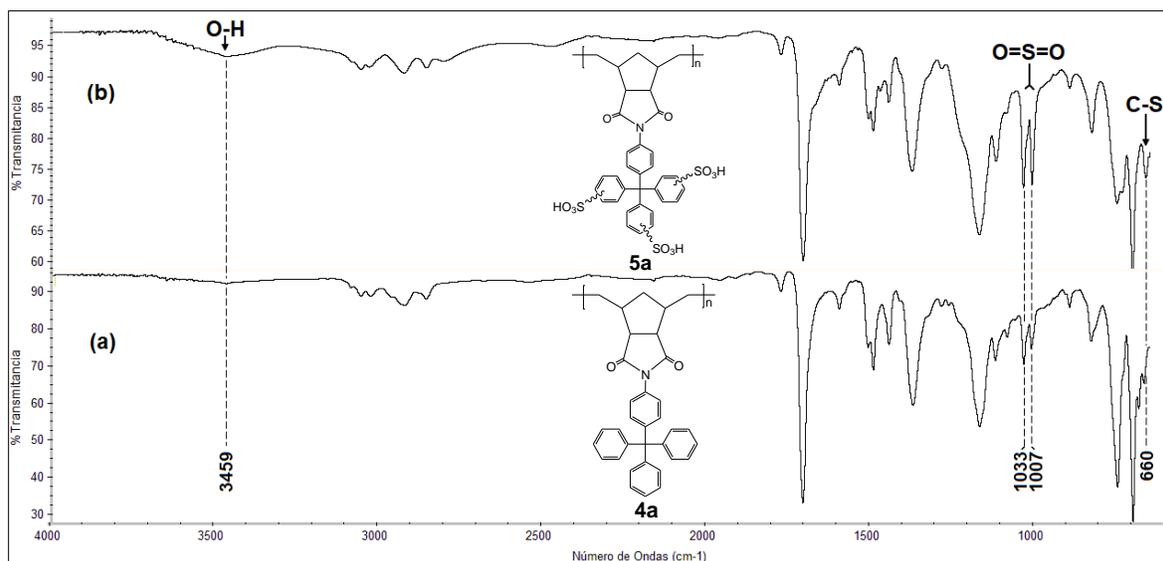


Figura 32. Espectro FT-IR de: (a) polímero hidrogenado **4a** y (b) polímero sulfonado **5a**.

La **Figura 33** muestra los espectros de infrarrojo de (a) el polímero hidrogenado **4b** y (b) el polímero sulfonado **5b**. En ellos puede ser observado en 3471 cm^{-1} la banda de absorción debida al estiramiento del hidroxilo (O-H) perteneciente al grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, además en 1029 cm^{-1} y 1006 cm^{-1} las señales correspondientes a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo de ácido sulfónico $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, respectivamente y en 666 cm^{-1} la banda de absorción asignada a la vibración de la tensión C-S.

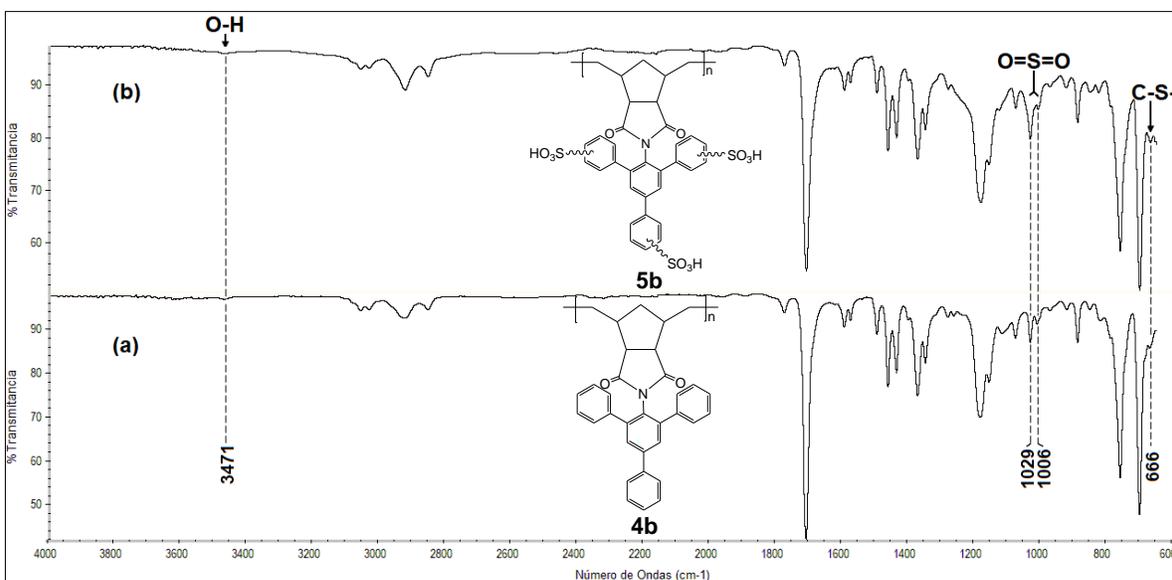


Figura 33. Espectro FT-IR de: (a) polímero hidrogenado **4b** y (b) polímero sulfonado **5b**.

Las **Figuras 34** y **35** muestran por una parte, los espectros ^1H -RMN de los polímeros hidrogenados **4a** y **4b**, respectivamente; por otra parte, los espectros ^1H -RMN de los análogos sulfonados **5a** y **5b**, en ellos se puede observar como después de la reacción de sulfonación se origina una nueva señal en $\delta = 8.78$ ppm para **5a** y en $\delta = 7.97$ ppm para **5b** que corresponde al protón del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$. Los grados de sulfonación (DS) para ambos materiales fueron determinados a partir de los espectros ^1H -RMN mediante la integración del área del protón del grupo sulfónico en relación con los protones del carbono cercano al grupo carbonilo ($\delta_{5a} = 3.24$ ppm y $\delta_{5b} = 2.36$ ppm) dando los siguientes resultados, DS = 48% para **5a** y DS = 12% para **5b**.

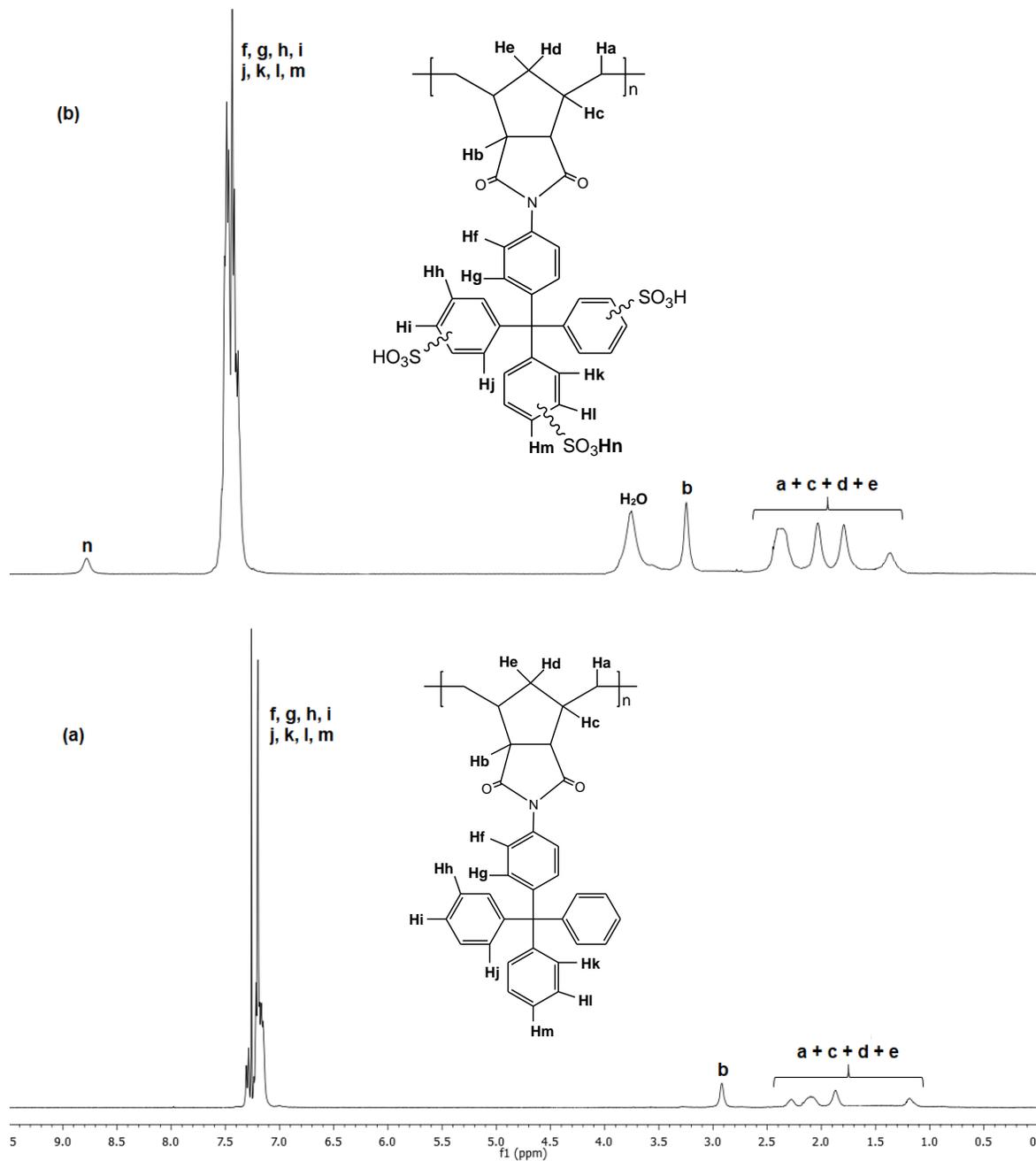


Figura 34. Espectro de ¹H-RMN de: (a) polímero hidrogenado **4a** y (b) polímero sulfonado **5a**.

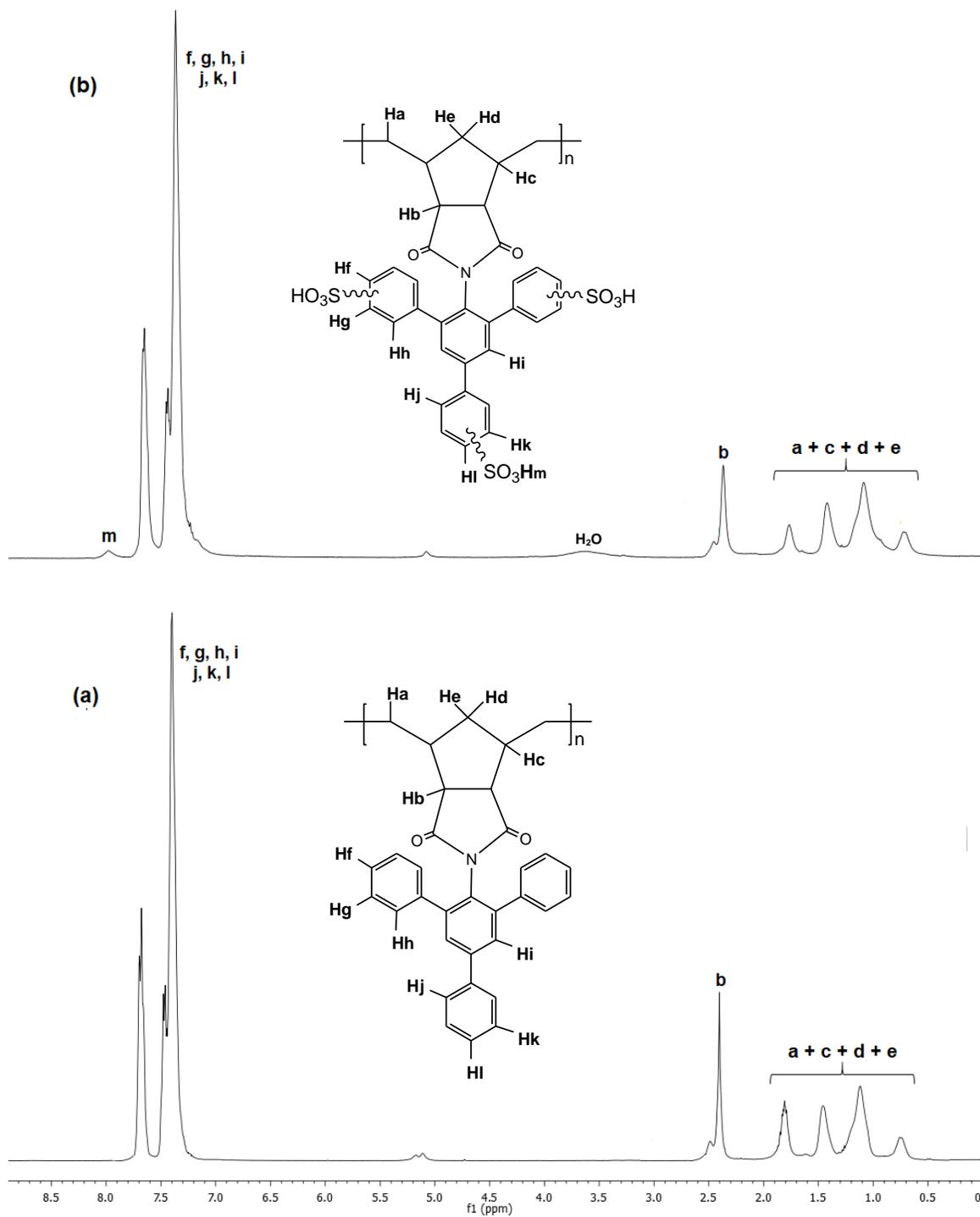


Figura 35. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de: (a) polímero hidrogenado **4b** y (b) polímero sulfonado **5b**.

Fueron determinadas para los polímeros sulfonados la temperatura de transición vítrea (T_g) mediante análisis termomecánico (TMA) y la temperatura de descomposición (T_d) mediante análisis termogravimétrico (TGA). Respecto a la T_g , podemos decir que los dos principales factores que tienen efecto sobre esta propiedad en los nuevos polímeros sulfonados son: (a) las fuerzas intermoleculares, ya que se espera que los polímeros con alta polaridad tengan temperaturas de transición vítrea más elevadas que los materiales no polares y (b) los grupos laterales voluminosos ($-\text{SO}_3\text{H}$), debido a que dificultan la rotación alrededor de los enlaces sencillos provocando un incremento en la T_g . En este sentido los polímeros **5a** y **5b**, al poseer grupos polares de ácido sulfónico, hacen a los sustituyentes más voluminosos lo cual da como resultado T_g mayores que las de sus análogos **4a** y **4b**. Dichos resultados fueron, 233 °C para **5a** y 230 °C para **5b** (**Figuras 36** y **37**).

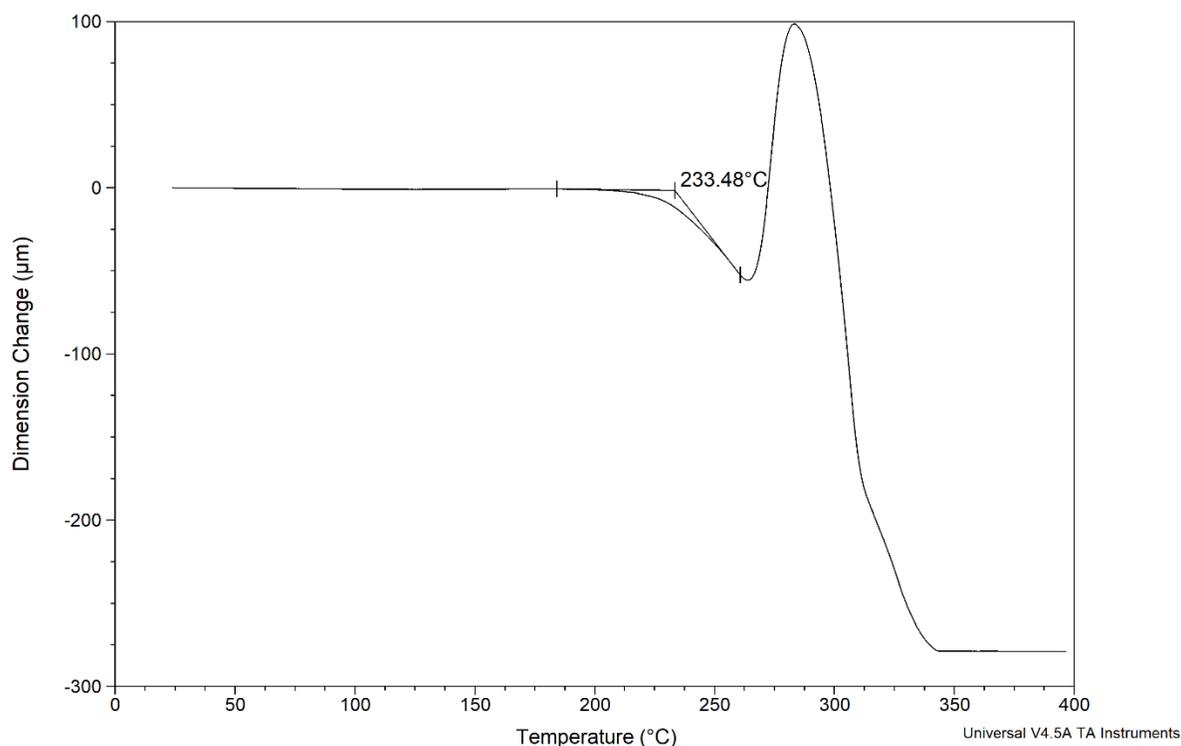


Figura 36. TMA del polímero sulfonado **5a**.

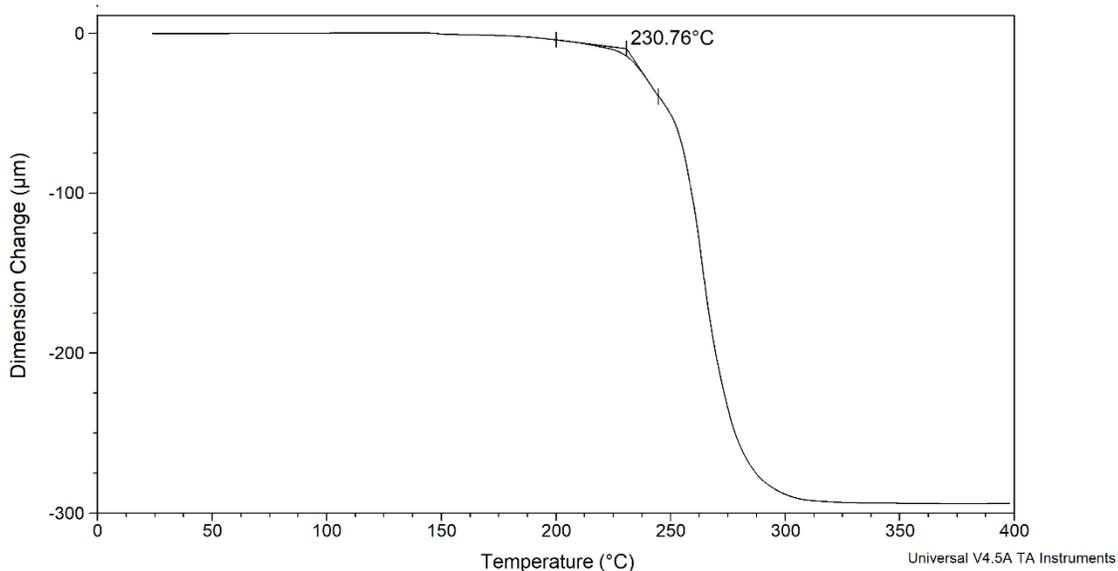


Figura 37. TMA del polímero sulfonado **5b**.

Los termogramas de los polímeros sulfonados **5a** y **5b** (Figuras 38 y 39) revelan dos temperaturas de degradación. La primera se encontró en 335 °C para **5a** y 315 °C para **5b** y es debida a la pérdida de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. La segunda pérdida de peso atribuida a la degradación de la cadena principal se observa a 449 °C para **5a** y a 447 para **5b**.

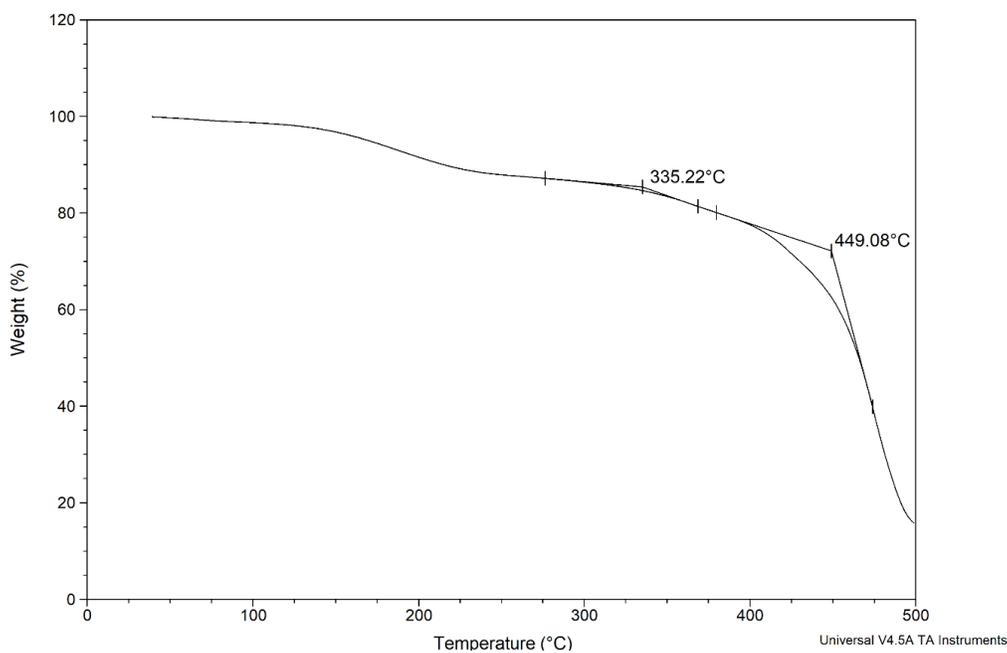


Figura 38. TGA del polímero sulfonado **5a**.

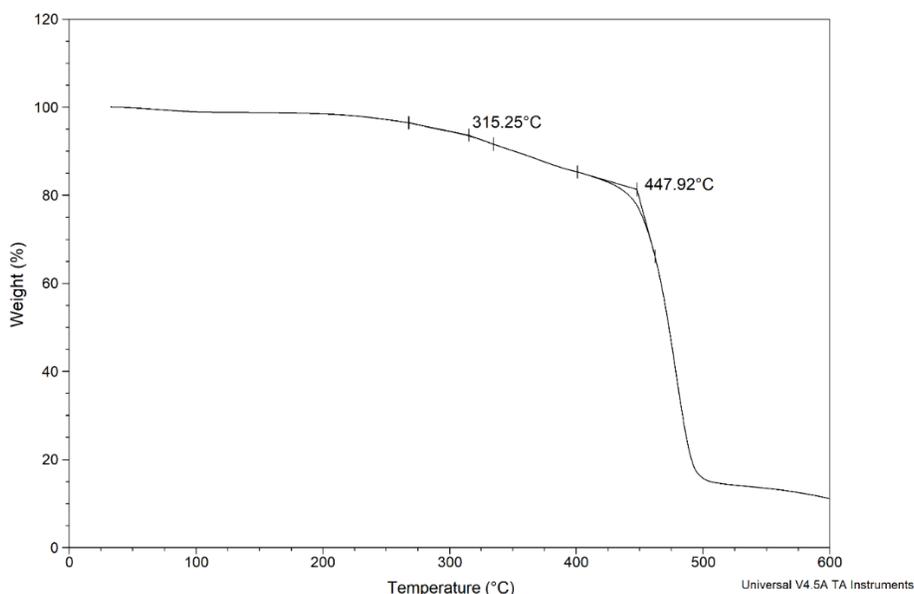


Figura 39. TGA del polímero sulfonado **5b**.

Las membranas de los nuevos polímeros sulfonados fueron caracterizadas también por difracción de Rayos X obteniéndose para ambos polímeros, difractogramas con patrones típicos amorfos (**Figuras 40 y 41**) y picos máximos a 19.2° y 18.1° en la escala de 2θ para **5a** y **5b** respectivamente, así como distancias de separación promedio entre cadenas de 4.60 \AA para **5a** y 4.88 \AA para **5b**, las cuales son mayores que las de sus respectivos polímeros hidrogenados como resultado de la incorporación de los grupos de ácido sulfónico en los sustituyentes de ambos polímeros. En cuanto a la densidad, esta disminuye respecto a los polímeros hidrogenados ($\rho_{5a} = 1.21 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{5b} = 1.17 \text{ g/cm}^3$). La *FFV* para **5a** resultó de 0.172 considerando la incorporación de un grupo de ácido sulfónico por unidad repetitiva constitucional del polímero, mientras que para **5b** se determinó una *FFV* = 0.199. Como se puede observar, estos resultados son mayores que los calculados para los respectivos polímeros hidrogenados debido a que el $-\text{SO}_3\text{H}$ es un grupo voluminoso que induce una disminución en la eficiencia de empaquetamiento de los polímeros y como efecto se genera un mayor volumen libre dentro de la estructura del polímero. Cabe destacar que al igual que en la T_g , estas propiedades no solo están influenciadas por la voluminosidad del grupo sulfónico, ya que también pueden variar debido a las fuerzas intermoleculares que surgen por la presencia de dicho

grupo, las cuales provocan un aumento en el empaquetamiento de las estructuras de las macromoléculas y en consecuencia inducen a una disminución en la distancia entre cadenas poliméricas y de la FFV, así como un aumento en la densidad. Sin embargo, de acuerdo a los resultados, se puede observar que hay una mayor influencia del volumen que de las fuerzas intermoleculares de grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ en las propiedades antes mencionadas.

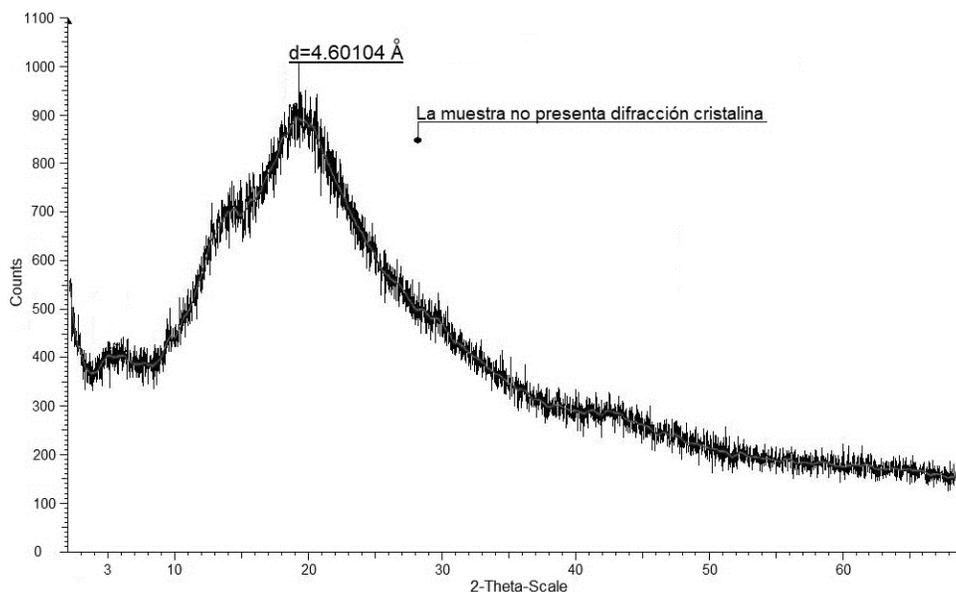


Figura 40. Patrón de difracción de Rayos X del polímero sulfonado **5a**.

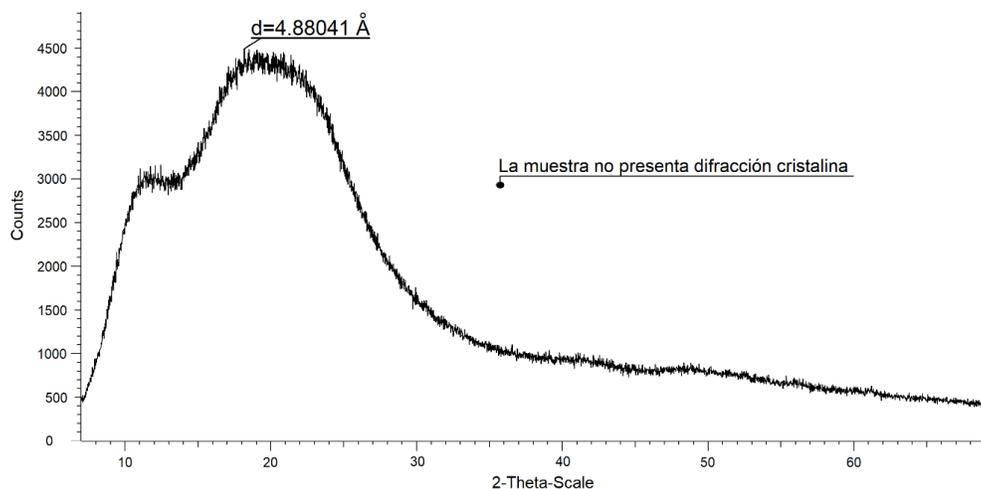


Figura 41. Patrón de difracción de Rayos X del polímero sulfonado **5b**.

Adicionalmente, en las membranas de los polímeros sulfonados fueron estudiadas sus características relacionadas con el transporte iónico tales como la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y la absorción de agua (W_U).

La *IEC* depende del número de canales iónicos presentes en el material, por lo que proporciona información sobre la densidad de los grupos funcionales ionizables en la membrana que son en gran medida responsables de la capacidad de adsorción de metales pesados en el material; así la *IEC* experimental determinada por titulación química de las membranas de **5a** y **5b** se encontró que es de 1.19 y 0.37 meq/g, respectivamente. Además, el proceso de adsorción requiere una cantidad significativa de agua para la coordinación de los iones de metales pesados con la membrana, por lo tanto, la selección de membranas de polímero capaces de absorber suficiente agua es apropiada para este propósito. El W_U de las membranas de los polímeros sulfonados fue determinado y, como se esperaba, aumentó junto con el aumento de la *IEC*, ya que los grupos de ácido sulfónico son hidrofílicos y, por lo tanto, las membranas con mayor *IEC* pueden absorber más agua debido al aumento de la hidrofiliidad. En este sentido, el polímero **5a** de mayor *IEC* exhibió una absorción de agua del 20% y el **5b** de menor *IEC* presentó un 5.7%. Con base en estos resultados se espera que, de igual manera, a mayor *IEC* y W_U sea mayor la capacidad de adsorción de los iones metálicos pesados.

En la **Figura 42** se presenta la morfología superficial en tres dimensiones de las polinorbornén dicarboximidias sulfonadas **5a** y **5b** a diferentes escalas determinadas por microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo contacto. Para ambos materiales se puede observar una superficie irregular caracterizada por microhuecos y cavidades que pueden ser atribuidos a las fuertes interacciones iónicas entre los grupos ácidos sulfónicos que incrementan la rigidez estructural de la red polimérica. Este fenómeno se puede explicar debido a que el anillo ciclopentano hidrófobo en la cadena principal y los sustituyentes aromáticos con grupos sulfónicos hidrófilos son mutuamente incompatibles y, por lo tanto, se producen segregaciones que dan lugar a dominios de tamaño submicrométricos que son los que provocan dichas cavidades, que en la imagen corresponden a las regiones oscuras. Con base en lo

anterior, podemos decir que la morfología de los nuevos materiales permite absorber una mayor cantidad de agua en los dominios hidrofílicos polares, que son las regiones sulfónicas, lo cual favorece en gran medida las propiedades de intercambio iónico de los polímeros y, en consecuencia, su capacidad de adsorción de iones de metales pesados. En este sentido, se puede apreciar que el polímero **5a** presenta una mayor densidad de microhuecos por unidad de área en comparación con el polímero **5b** lo cual corrobora los valores de IEC y W_U más altos obtenidos para este polímero.

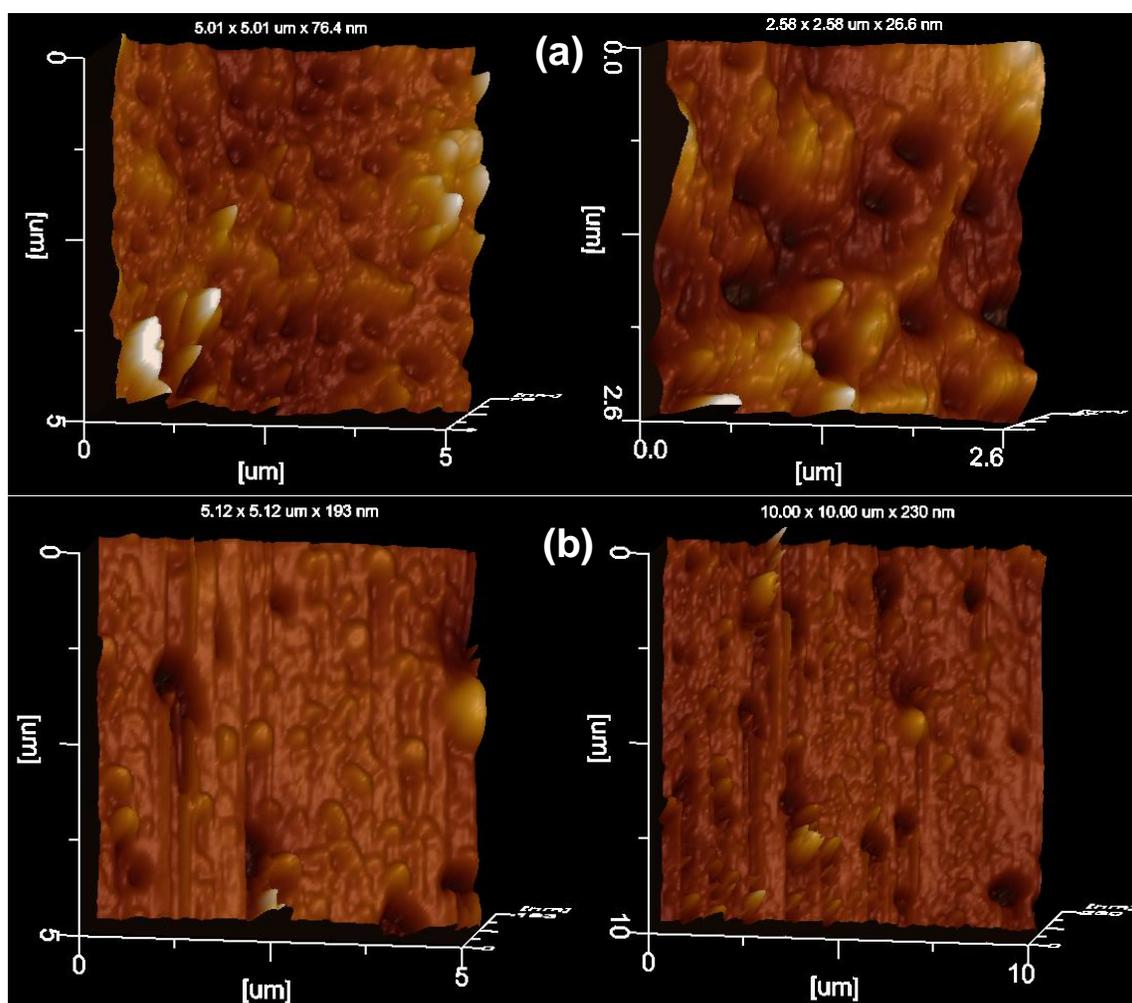
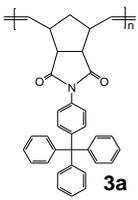
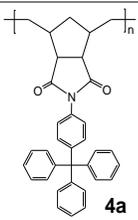
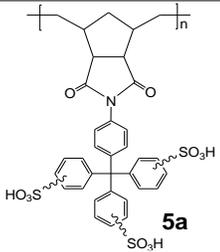
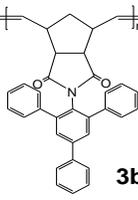
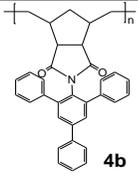
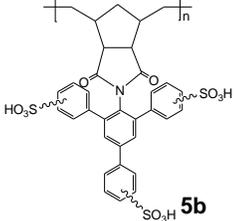


Figura 42. Micrografías de AFM en 3-D de (a) polímero sulfonado **5a** y (b) polímero sulfonado **5b**.

En la **Tabla 4** se muestra un compendio con los valores de las propiedades térmicas y físicas de todos los polímeros sintetizados, descritas anteriormente.

Tabla 4. Propiedades térmicas y físicas de los nuevos polímeros sintetizados.

Polímero	T_g (°C) ^a	T_d (°C) ^b	ρ^c (g/cm ³)	FFV ^d	d^e (Å)
	268.3	438.7	1.232	0.114	4.58
	226.4	451.8	1.242	0.099	4.37
	233.4	335.2 ^f 449.0 ^g	1.214	0.172 ^h	4.60
	258.6	433.2	1.217	0.127	5.20
	221.3	446.8	1.222	0.115	4.75
	230.7	315.2 ^f 447.9 ^g	1.178	0.199 ^h	4.88

^a Temperatura de transición vítrea determinada por TMA.

^b Temperatura de descomposición determinada por TGA.

^c Densidad determinada por el método de flotación.

^d Fracción de volumen libre calculada por el método de distribución de grupos de Bondi.

^e Distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas determinada por Rayos X.

^f Temperatura (T_{d1}) atribuida a la descomposición de los grupos de ácido sulfónico.

^g Temperatura (T_{d2}) atribuida a la descomposición de la cadena principal del polímero.

^h FFV considerando la incorporación de un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ a la estructura del polímero.

A continuación, en las **Figuras 43** y **44** son presentados los esquemas de las síntesis llevadas a cabo para la obtención de los productos finales, los polímeros sulfonados **5a** y **5b**, con las respectivas imágenes fotográficas de los polímeros en forma de fibras y de membranas.

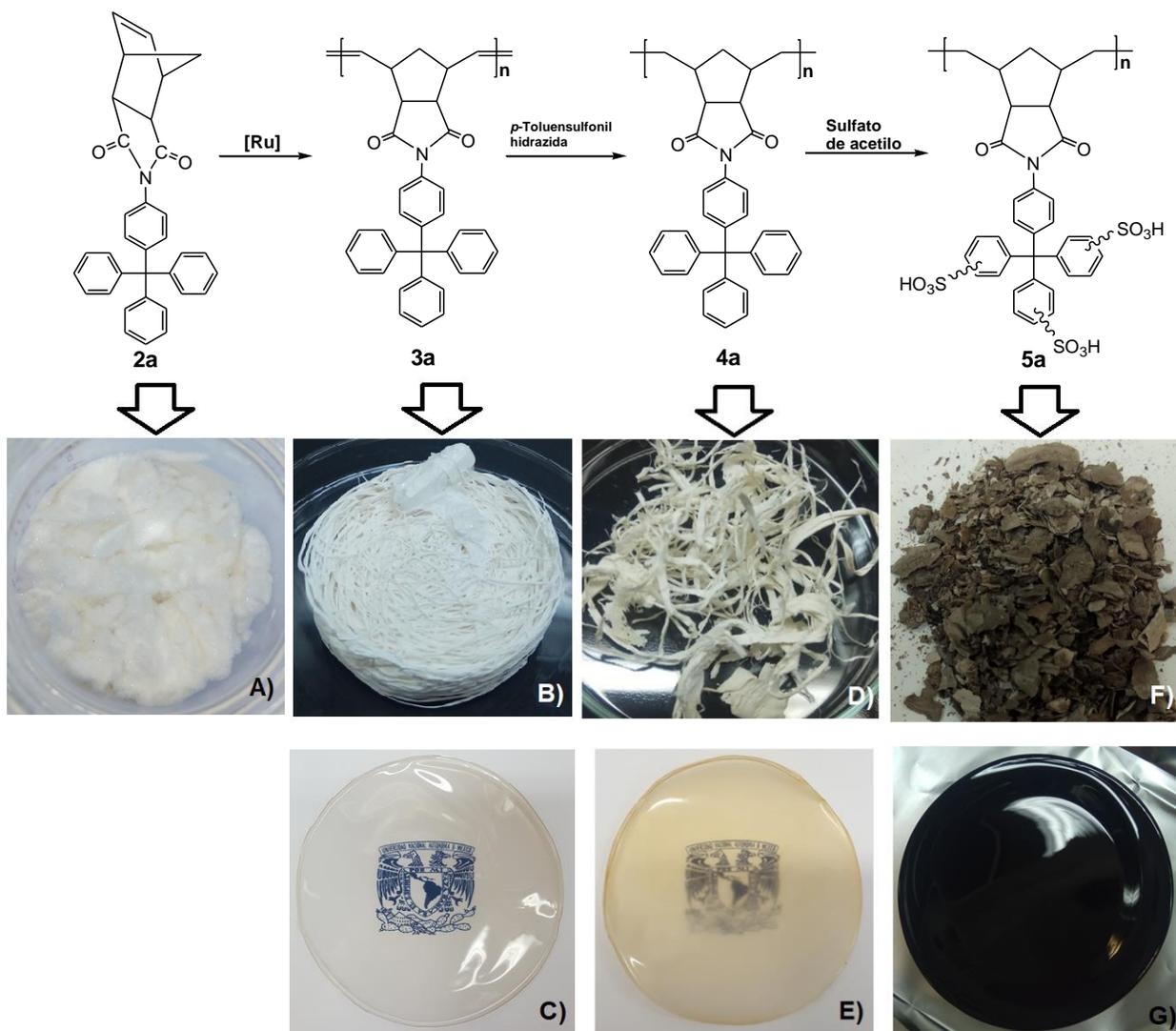


Figura 43. Esquema de la síntesis del polímero **5a** e imágenes fotográficas de: A) Monómero **2a**, B) Polímero insaturado **3a** (fibras), C) Polímero insaturado **3a** (membrana), D) Polímero hidrogenado **4a** (fibras), E) Polímero hidrogenado **4a** (membrana), F) Polímero sulfonado **5a** (fibras) y G) Polímero sulfonado **5a** (membrana).

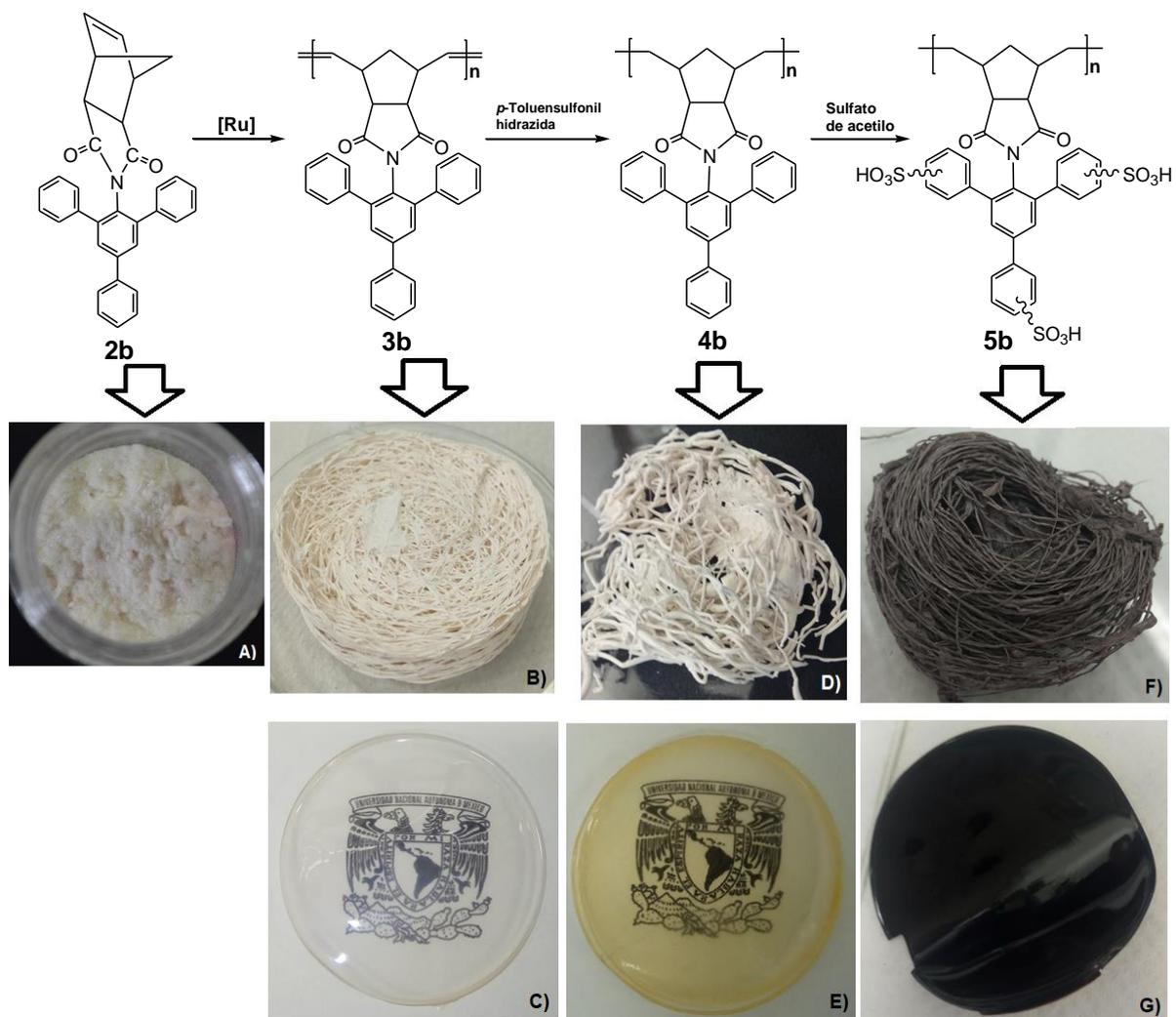


Figura 44. Esquema de la síntesis del polímero **5b** e imágenes fotográficas de: A) Monómero **2b**, B) Polímero insaturado **3b** (fibras), C) Polímero insaturado **3b** (membrana), D) Polímero hidrogenado **4b** (fibras), E) Polímero hidrogenado **4b** (membrana), F) Polímero sulfonado **5b** (fibras), G) Polímero sulfonado **5b** (membrana).

3.4 Estudios de adsorción de iones de metales pesados

3.4.1 Cinética de adsorción.

Para determinar la cinética de adsorción de los iones de metales pesados Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} fueron realizados experimentos por separado utilizando soluciones de $PbCl_2$, $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ y $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, respectivamente. Las muestras poliméricas fueron colocadas en tubos de ensayo junto con las soluciones metálicas y agitadas a diferentes tiempos de contacto hasta alcanzar el equilibrio del proceso de intercambio iónico. Al término de cada tiempo de contacto específico, las soluciones fueron centrifugadas para separar cualquier material suspendido y medida la concentración final de cada muestra con un equipo de Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS). La capacidad de eficiencia de adsorción, q_t (mg de ión metálico adsorbido/g de adsorbente) en un tiempo de contacto específico t , fue calculada utilizando la Ecuación 3.

$$q_t = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (3)$$

Donde: C_i es la concentración inicial del ión metálico en la solución (mg/L) y C_f es la concentración final del ión metálico en la solución (mg/L), m (g) es la masa del polímero y V (L) es el volumen de la solución.

La **Figura 45** presenta el proceso cinético de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante los polímeros sulfonados **5a** y **5b**, el cual se obtiene graficando q_t vs t . Como puede observarse en estas gráficas, la capacidad de adsorción de los tres iones aumenta rápidamente al aumentar el tiempo de agitación hasta 360 min y luego incrementa lentamente, volviéndose casi constante después de los 720 min. El paso inicial rápido puede atribuirse a la presencia de un gran número de sitios vacantes y, como resultado, a una mejora en el gradiente de concentración que se crea entre el adsorbato en la solución y el adsorbato en la superficie del adsorbente. Después de 720 minutos de tiempo de contacto, este gradiente se reduce debido a la saturación de los sitios activos de los adsorbentes por los iones divalentes. Además, los resultados mostraron que la afinidad y el máximo de adsorción en los dos materiales poliméricos decrecieron en el orden $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. Esta

variación puede ser atribuida al radio iónico hidratado de los metales (**Tabla 5**), debido a que cuanto mayor es la hidratación del ión, más lejos se encuentra de la superficie del adsorbente y por lo tanto más débil es su adsorción [74]. Por lo tanto, podemos decir que el radio iónico hidratado es inversamente proporcional a la afinidad de adsorción. Sin embargo, esta tendencia sólo podría dar explicación a la diferencia de adsorción entre el Pb^{2+} y el Cd^{2+} ya que de acuerdo con esta afirmación el Ni^{2+} debería ser adsorbido con mayor eficiencia que el Cd^{2+} , y esto como podemos observar no sucedió en el estudio realizado. Dicho comportamiento coincide con el orden del radio iónico y la energía de hidratación de los iones metálicos (**Tabla 5**), por lo que la preferencia de adsorción mostrada para los tres iones también puede ser atribuida a la diferencia en la energía de hidratación [75].

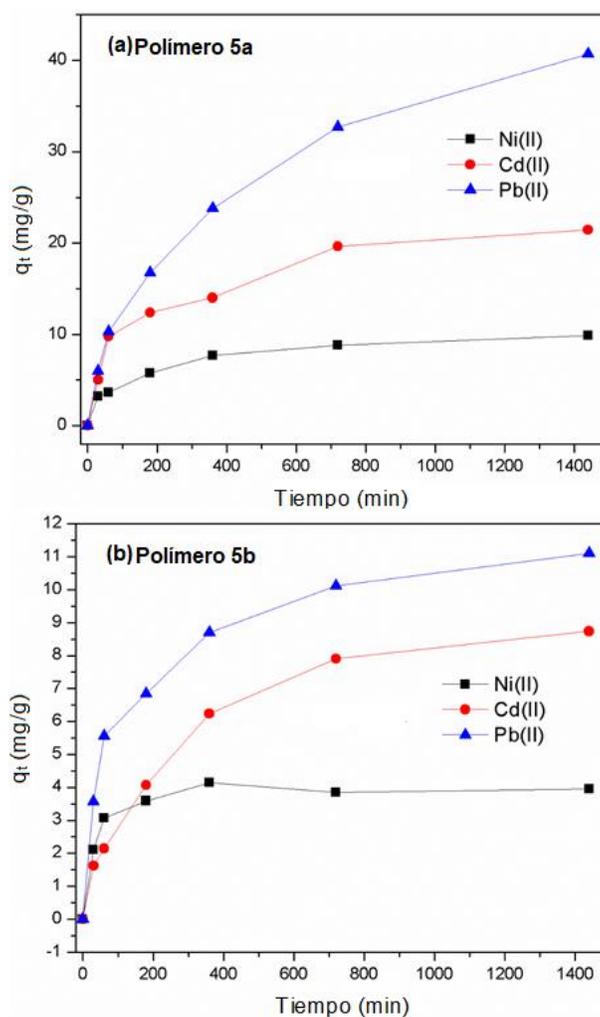


Figura 45. Cinética de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante (a) el polímero sulfonado **5a** y (b) el polímero sulfonado **5b**.

Tabla 5. Propiedades de los iones de metales pesados^a.

Ión metálico	Radio iónico (Å)	Radio iónico hidratado (Å)	Energía de hidratación (kJ/mol)
Pb²⁺	1.19	4.01	-1481
Cd²⁺	0.97	4.26	-1807
Ni²⁺	0.72	4.04	-2106

^aInformación tomada de la referencia [75].

Los datos cinéticos experimentales fueron analizados mediante la aplicación de modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para describir el mecanismo involucrado en el proceso de adsorción. Ambos modelos asumen que la principal fuerza responsable de la adsorción es la diferencia de concentraciones de adsorbato que existe entre la solución y la superficie del adsorbente.

Por su parte, el modelo cinético de pseudo-primer orden se basa en una reacción reversible con un estado de equilibrio alcanzado tanto en la fase líquida como en la fase sólida. Este modelo es expresado mediante la Ecuación 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden (min^{-1}), q_e es la cantidad del ión metálico adsorbido en el equilibrio (mg/g) y q_t es la cantidad del ión metálico adsorbido (mg/g) a un tiempo dado t (min). En condiciones de frontera, t varía de 0 a t y q_t entre 0 y q_t , por lo tanto, la Ecuación 4 cuando es integrada adquiere la forma de la Ecuación 5, conocida como la ecuación de Lagergren:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_L t}) \quad (5)$$

Donde k_L es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren. El modelo anterior puede ser linealizado quedando con la forma de la Ecuación 6:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_L}{2.303} t \quad (6)$$

La variación lineal de $\log(q_e - q_t)$ respecto a t permite el cálculo de k_L a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al graficar estos valores experimentales. Por otra parte, la cinética de adsorción fue evaluada mediante el modelo de reacción de pseudo-segundo orden el cual se basa en la capacidad de equilibrio de adsorción de la fase sólida para captar los iones y se representa mediante la Ecuación 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg·min), q_e es la cantidad del ión metálico adsorbido en el equilibrio (mg/g) y q_t es la cantidad del ión metálico adsorbido (mg/g) a un tiempo dato t (min). En condiciones de frontera, t varía de 0 a t y q_t entre 0 y q_t , por lo tanto, al integrar la Ecuación (7), ésta adquiere la forma lineal de la Ecuación 8:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2)(q_e)^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (8)$$

La variación lineal de t/q_t respecto t permite el cálculo de k_2 y q_e a partir de la intersección y la pendiente de la recta, respectivamente, que se obtienen al graficar estos valores experimentales.

La **Figura 46** muestra los gráficos de $\log(q_e - q_t)$ respecto a t y los gráficos de t/q_t respecto a t para la aplicación de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en la muestra **5a** y a partir de los cuales fueron calculados los valores de las constantes cinéticas de adsorción (k_L y k_2), la cantidad de ión metálico adsorbido en el equilibrio (q_e) y el coeficiente de correlación (R^2).

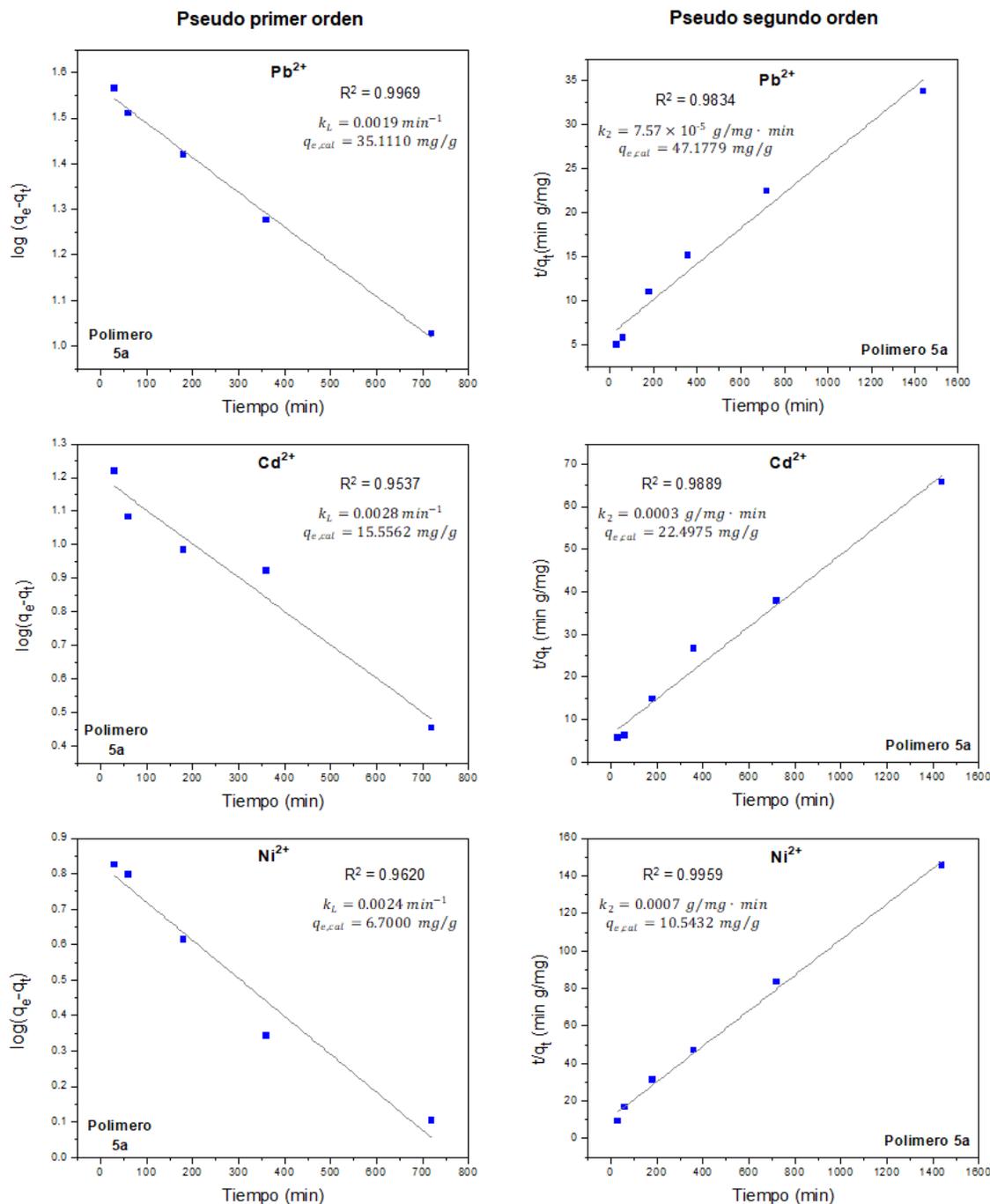


Figura 46. Análisis cinéticos de la adsorción del Pb²⁺, Cd²⁺ y Ni²⁺ sobre la muestra del polímero **5a** utilizando los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden.

La **Figura 47** muestra los gráficos de $\log(q_e - q_t)$ respecto a t y los gráficos de t/q_t respecto a t para la aplicación de los modelos cinéticos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden, respectivamente, a los datos experimentales de la

cinética de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en la muestra **5b** y a partir de los cuales fueron calculados los valores de las constantes cinéticas de adsorción (k_L y k_2), la cantidad de ión metálico adsorbido en el equilibrio (q_e) y el coeficiente de correlación (R^2).

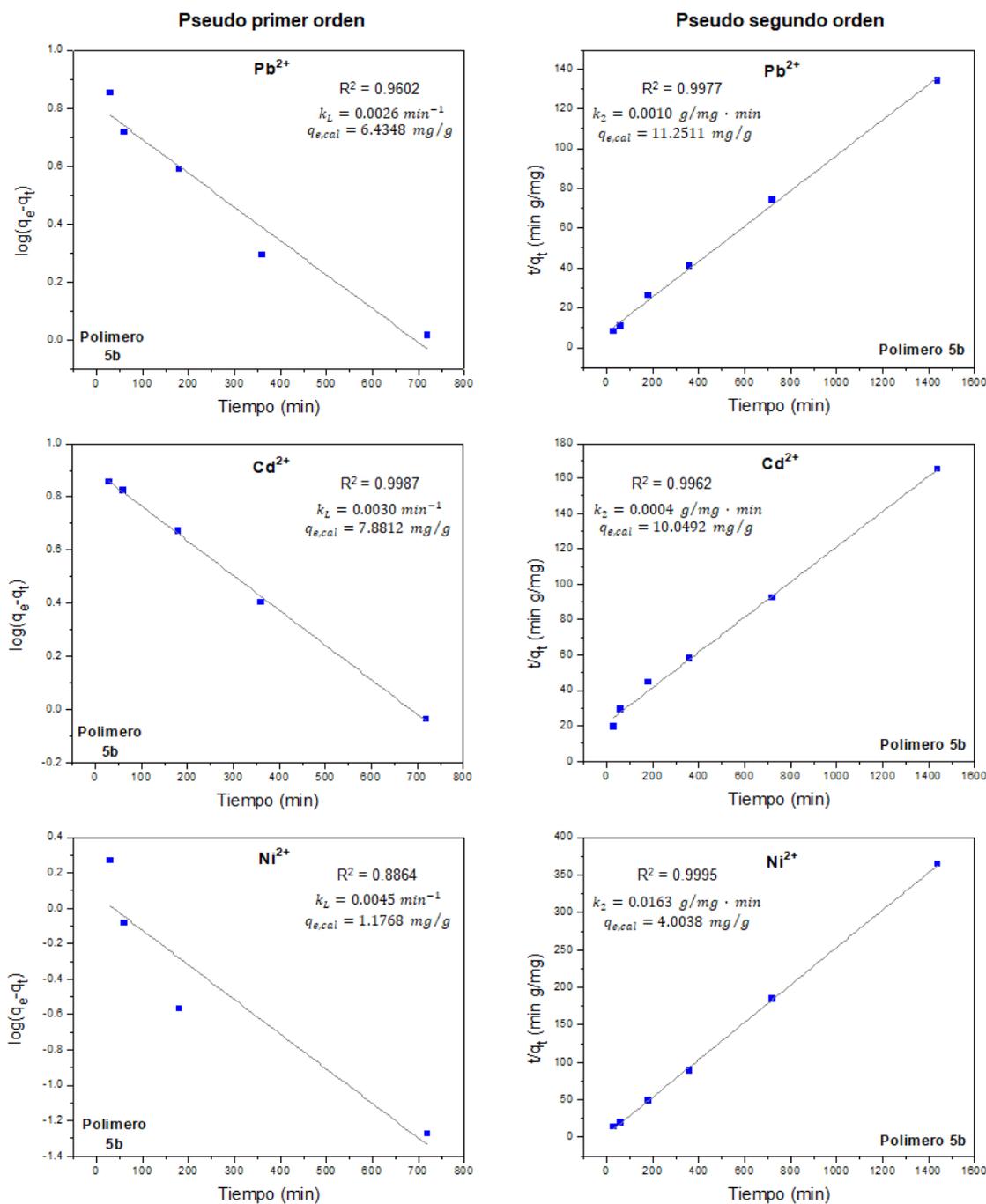


Figura 47. Análisis cinéticos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **5b** utilizando los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

Los parámetros teóricos de ajuste de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden son enumerados en la **Tabla 6**. Los resultados mostraron que las cantidades calculadas de metal adsorbido en el equilibrio ($q_{e,cal}$) por el modelo de pseudo-primer orden difieren sustancialmente de las medidas experimentales, mientras que los obtenidos por el modelo de pseudo-segundo orden son muy cercanos a los datos obtenidos experimentalmente, resultando valores de correlación mayores a 0.98 y mas altos que los encontrados por el modelo de pseudo-primer orden, lo que sugiere que los sistemas adsorbentes pueden ser bien descritos por el modelo cinético de pseudo-segundo orden, indicando que para ambos materiales la etapa determinante es la reacción de adsorción, y no la transferencia de masa [76].

Tabla 6. Parámetros cinéticos de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en los polímeros **5a** y **5b**.

Polímero	Metal	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
			k_L (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
5a	Pb^{2+}	40.70	0.0019	35.11	0.996	7.57×10^{-5}	47.17	0.983
	Cd^{2+}	20.88	0.0028	15.55	0.953	3.30×10^{-4}	22.49	0.988
	Ni^{2+}	9.89	0.0025	6.70	0.962	7.92×10^{-4}	10.54	0.996
5b	Pb^{2+}	10.74	0.0027	6.43	0.960	1.01×10^{-3}	11.25	0.997
	Cd^{2+}	8.72	0.0030	7.88	0.998	4.54×10^{-4}	10.04	0.996
	Ni^{2+}	3.95	0.0045	1.17	0.886	0.0163	4.00	0.999

Los valores de las constantes cinéticas k_2 varían para **5a** en el orden $Ni^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ lo cual indica que el Ni^{2+} es adsorbido más rápidamente en este material que el Cd^{2+} y el Pb^{2+} . En **5b** los valores para k_2 disminuyen en el orden $Ni^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$ lo cual sugiere que en este material el Ni^{2+} también es adsorbido más rápidamente que el Pb^{2+} y el Cd^{2+} . Por otro lado, la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio, $q_{e,cal}$, en ambos materiales disminuye en el siguiente orden $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. Finalmente, las cantidades de cationes adsorbidas fueron mayores para el polímero sulfonado **5a** que para **5b**, resultados que concuerdan con los datos

obtenidos de IEC y W_U , y que a su vez, confirman un mayor grado de sulfonación en el polímero **5a**.

Adicionalmente, fueron determinadas las cantidades de iones metálicos adsorbidos en el equilibrio utilizando los polímeros hidrogenados sin sulfonar, resultando 7 mg/g para Pb^{2+} , 0.6 mg/g para Cd^{2+} y 0.5 mg/g para Ni^{2+} mediante **4a** y 0.6 mg/g para Pb^{2+} , 0.3 mg/g para Cd^{2+} y 0.1 mg/g para Ni^{2+} mediante **4b**. Como se puede observar, dichas cantidades son muy pequeñas comparadas con las obtenidas mediante los polímeros sulfonados, con lo que es posible comprobar que los grupos de ácido sulfónico fueron incorporados efectivamente a los sustituyentes aromáticos de ambos polímeros y son los responsables de conferir al material las propiedades de intercambio iónico necesarias para la remoción de iones de metales pesados.

3.4.2 Isotermas de adsorción.

Para los estudios de isotermas, fueron mezclados 0.01 g de polímero **5a** o **5b** con 10 mL de solución acuosa a diferentes concentraciones de Pb^{2+} , Cd^{2+} o Ni^{2+} (10-500 mg/L). Posteriormente, las mezclas fueron agitadas hasta alcanzar el equilibrio del proceso de intercambio iónico. Transcurridas 24 h las soluciones fueron centrifugadas para separar cualquier material suspendido y la concentración final de cada muestra fue determinada mediante AAS.

Los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich son los más comúnmente utilizados para describir el equilibrio de los iones de metales pesados entre las fases sólida y la solución. Esto permite determinar si la adsorción es de naturaleza monocapa o multicapa, lo que puede ser útil para predecir el tipo de mecanismo de adsorción involucrado. El modelo de isoterma de Langmuir considera que los sitios de unión se distribuyen homogéneamente en la superficie del adsorbente [77]. La ecuación de Langmuir se expresa como:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

Donde q_e es la cantidad de ión metálico adsorbido por el material en el equilibrio (mg/g), C_e es la concentración de ión metálico en la solución en el equilibrio (mg/L), K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad del sitio de unión (L/mg) y q_m es la cantidad máxima de soluto adsorbido por el material (mg/g). La forma lineal de la ecuación de Langmuir está dada por:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (10)$$

Las constantes en la isoterma de Langmuir (K_L y q_m) pueden ser obtenidas a partir de la pendiente y la intersección que resulta de graficar $1/q_e$ versus $1/C_e$ y la aplicación de la Ecuación 10.

Por otra parte, la isoterma de Freundlich es usada comúnmente para describir la adsorción en una superficie heterogénea con una distribución de energía no uniforme de los sitios de adsorción. La expresión matemática para la isoterma de Freundlich se da como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

Donde K_F ($mg/g)(L/g)^{1/n}$ y n son las constantes de Freundlich de equilibrio indicativas de la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción, respectivamente. Cuando $n > 1$, el proceso de adsorción se considera favorable. En contraste, cuando $n < 1$, el enlace entre los sitios activos y el metal es más débil y, por lo tanto, la naturaleza de sorción corresponde a la fisisorción. La forma lineal de la isoterma de Freundlich está dada por:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

Las constantes K_F y n son obtenidas mediante la pendiente y la intersección del gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ y la aplicación de la Ecuación 12.

La **Figura 48** muestra las gráficas con la cantidad de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} adsorbidos por el material en el equilibrio (q_e) mediante los polímeros sulfonados **5a** y **5b** respecto a las concentraciones de equilibrio de los iones metálicos en la solución

acuosa (C_e). En ella es posible apreciar que para ambos materiales, la eficiencia en la capacidad de adsorción varía en el orden $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ y es mayor para **5a**; adicionalmente, se observa que la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio incrementa con el aumento de la concentración inicial de iones metálicos en la solución, variación que es más significativa para el Pb^{2+} y el Cd^{2+} que para el Ni^{2+} , ya que para este metal, cambia muy poco la q_e con el aumento de la concentración inicial.

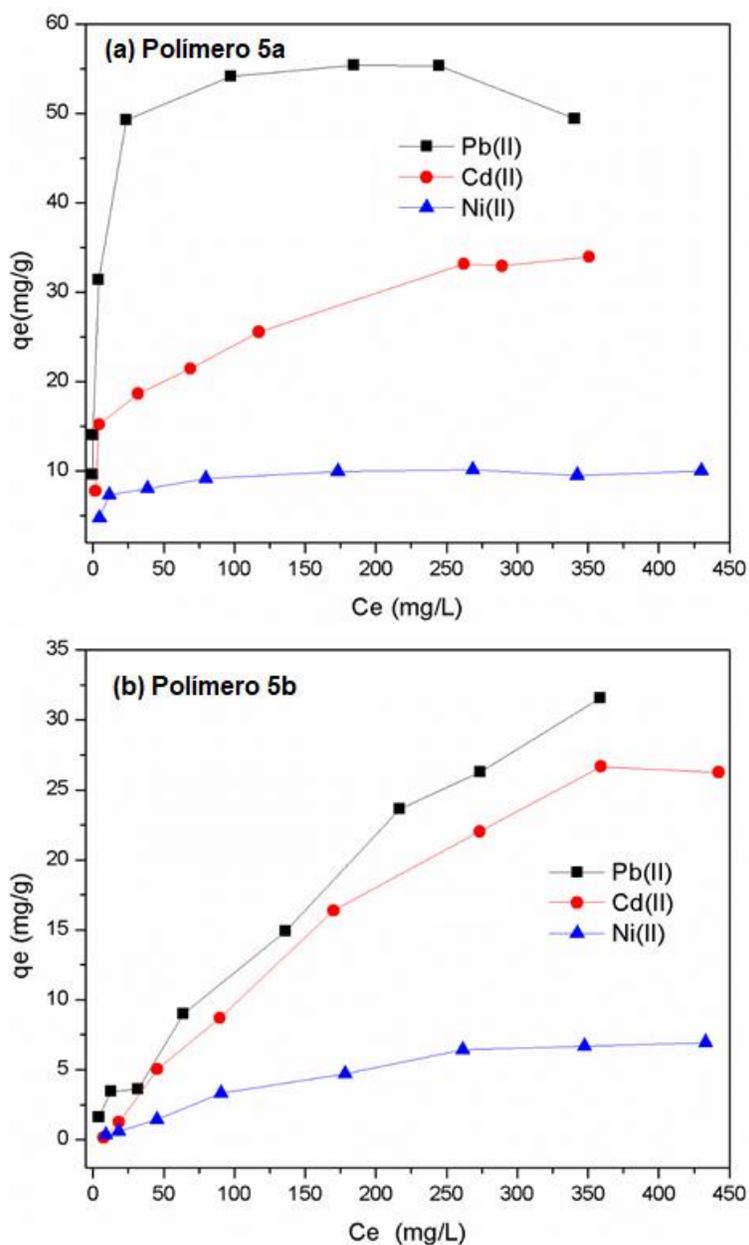


Figura 48. Isothermas de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante (a) el polímero sulfonado **5a** y (b) el polímero sulfonado **5b**.

La **Figura 49** muestra los gráficos de $1/q_e$ vs $1/C_e$ y los gráficos de $\ln q_e$ respecto a $\ln C_e$ para la aplicación de los modelos de la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich, respectivamente, a los datos experimentales de la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en la muestra del polímero **5a** y a partir de los cuales fueron calculados los valores de las constantes Langmuir y de Freundlich (K_L y K_F), la cantidad máxima de metal adsorbido por el material (q_m), la constante de intensidad de adsorción n y el coeficiente de correlación (R^2).

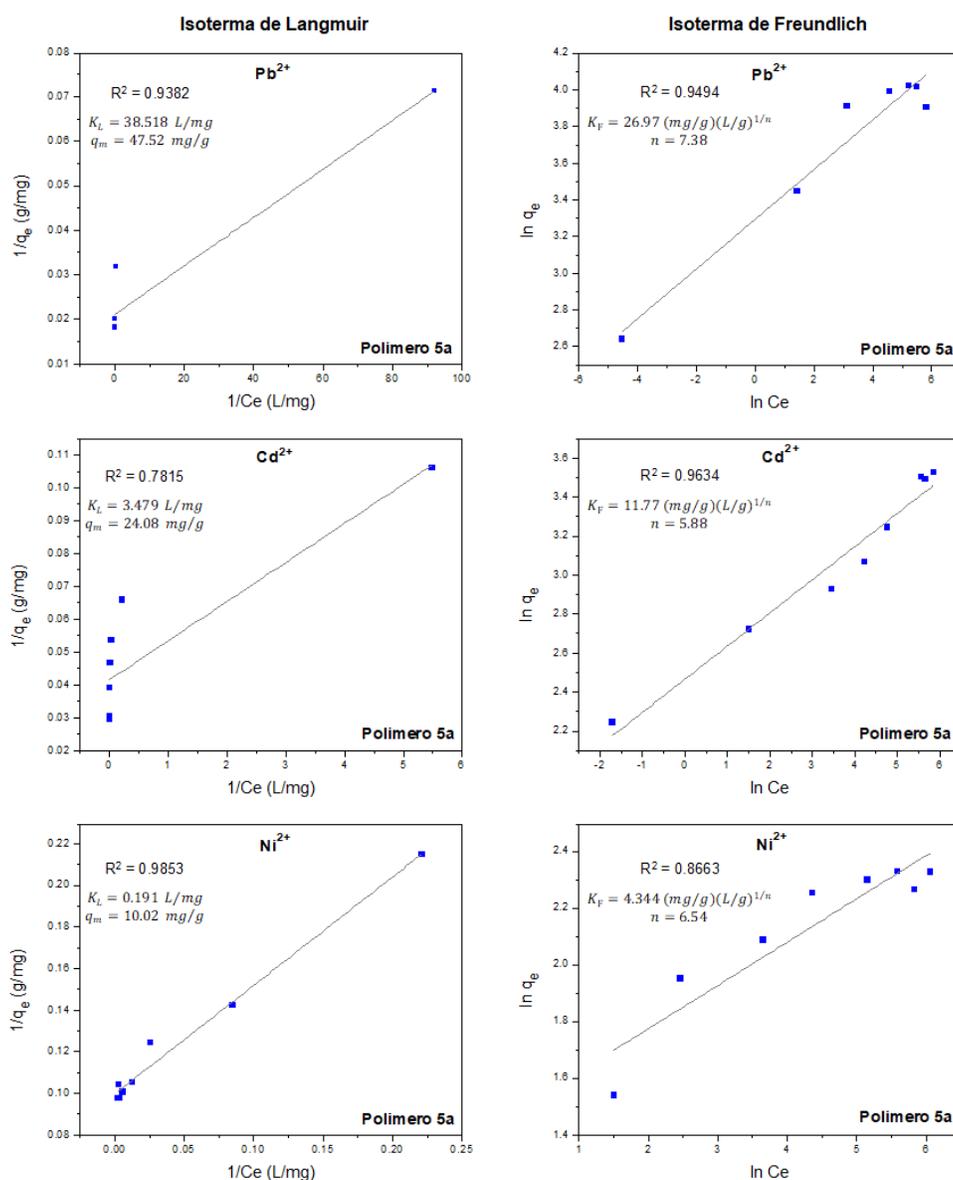


Figura 49. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **5a** utilizando los modelos de Isooterma de Langmuir y de Isooterma de Freundlich.

La **Figura 50** muestra los gráficos de $1/q_e$ vs $1/C_e$ y los gráficos de $\ln q_e$ respecto a $\ln C_e$ para la aplicación de los modelos de la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich, respectivamente, a los datos experimentales de la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en la muestra del polímero **5b** y a partir de los cuales fueron calculados los valores de las constantes Langmuir y de Freundlich (K_L y K_F), la cantidad máxima de metal adsorbido por el material (q_m), la constante de intensidad de adsorción n y el coeficiente de correlación (R^2).

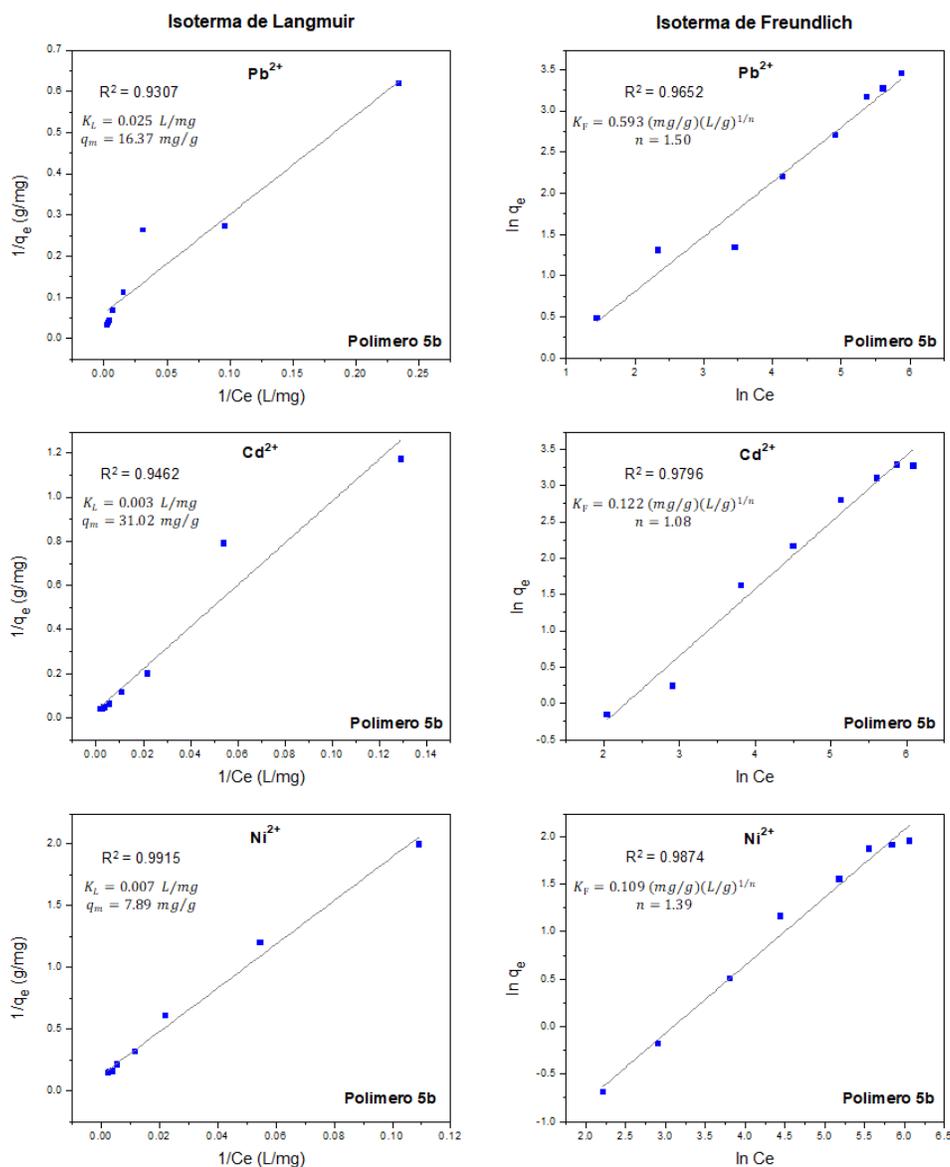


Figura 50. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **5b** utilizando los modelos de Isotherma de Langmuir y de Isotherma de Freundlich.

Los datos experimentales se ajustaron de manera más eficiente a las isothermas de Langmuir para el caso del Ni^{2+} en ambos materiales, lo cual implica que la adsorción de este metal en el adsorbente se limita a una adsorción monocapa, mientras que la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} se ajustó de mejor manera al modelo de Freundlich, lo que sugiere que la adsorción de estos iones puede ser por multicapa. Los parámetros calculados a partir de ambos modelos son mostrados en la **Tabla 7**. Los valores de K_F son mayores para el plomo que para el cadmio en ambos materiales, lo cual refleja una mayor capacidad de adsorción de los polímeros hacia el ión metálico Pb^{2+} . Por otra parte, los valores altos obtenidos de n ($n > 1$) para estos metales indican un proceso de adsorción favorable y una elevada afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, además de indicar la existencia de un proceso de quimisorción [75]. La constante n es además un parámetro de la heterogeneidad de la superficie: esta heterogeneidad puede ser debida tanto a la superficie del adsorbente, como al adsorbato o a ambos. Por lo tanto, al obtenerse valores mayores de n para **5a** que para **5b**, y a su vez mayores en Pb^{2+} que en Cd^{2+} , esto nos indica que el sistema del polímero **5a** para la adsorción de Pb^{2+} es más heterogéneo.

Para el caso del Ni^{2+} , el cual se ajustó mejor al modelo de Langmuir, la capacidad máxima de adsorción y la constante K_L fueron mayores para el polímero **5a** que para **5b**, lo que indica una mayor afinidad del Ni^{2+} hacia los sitios de unión del polímero **5a** y por lo tanto una unión más fuerte de este metal en la superficie de **5a** que en la superficie de **5b**. Todos estos resultados concuerdan con los datos experimentales, en los cuales se obtiene una mayor cantidad de metal adsorbido mediante **5a**.

Tabla 7. Constantes de Langmuir y de Freundlich calculadas en la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante los polímeros **5a** y **5b**.

Polímero	Metal	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F (mg/g)(L/g) ^{1/n}	n	R^2
5a	Pb ²⁺	38.51	47.52	0.938	26.97	7.38	0.949
	Cd ²⁺	3.47	24.08	0.781	11.77	5.88	0.963
	Ni ²⁺	0.191	10.02	0.985	4.34	6.54	0.866
5b	Pb ²⁺	0.025	16.37	0.930	0.593	1.50	0.965
	Cd ²⁺	0.003	31.02	0.946	0.122	1.08	0.979
	Ni ²⁺	0.007	7.89	0.991	0.109	1.39	0.987

Para evaluar la adsorción del Ni^{2+} , se utiliza el Parámetro de equilibrio o Parámetro de Langmuir (R_L), el cual debe ser calculado en la amplitud de las concentraciones iniciales (C_o) del proceso, mediante la Ecuación 13.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (13)$$

Donde C_o se considera como la concentración inicial del ión metálico en la solución, cumpliendo así que $C_e < C_o$. Además, C_e y C_o deben cumplir la ecuación de Langmuir. El valor de R_L indica si la adsorción es favorable ($0 < R_L < 1$), desfavorable ($R_L > 1$) o lineal ($R_L = 1$).

Para el caso del equilibrio de adsorción de Ni^{2+} , el cual tuvo buena correlación con el modelo de Langmuir, se calcularon los valores de R_L mostrados en la **Tabla 8**, los cuales se encuentran en el rango de $0 < R_L < 1$ lo cual demuestra que la adsorción es favorable, al igual que para el Pb^{2+} y el Cd^{2+} .

Tabla 8. Parámetro de Langmuir (R_L) para el ión metálico Ni^{2+} en los polímeros **5a** y **5b**.

Polímero	5a	5b
Metal	Ni^{2+}	Ni^{2+}
K_L (L/mg)	0.1912	0.0071
C_o (mg/L)	R_L	R_L
9.1772	0.3630	0.9388
18.7960	0.2176	0.8822
46.7001	0.1007	0.7510
88.3195	0.0559	0.6146
183.0590	0.0277	0.4348
278.6641	0.0184	0.3357
351.8700	0.0146	0.2858
440.5806	0.0117	0.2422

3.4.3 Efecto del pH.

La variación del pH es uno de los parámetros significativos en la adsorción de las especies metálicas por sólidos, ya que el estado iónico de los iones metálicos en solución depende en gran medida del valor del pH en la solución, el cual también puede afectar la carga superficial del adsorbente que es muy importante para la adsorción electrostática de iones y coloides [78]. Además, otros factores que participan en el proceso de captación de metal, como son la capacidad de intercambio iónico y la naturaleza de los sitios activos en la membrana también dependen del pH. Dado que las membranas de los polímeros **5a** y **5b** son adsorbentes aniónicos con grupos funcionales colgantes de ácido sulfónico, se debe determinar la influencia del pH en la movilidad de los iones metálicos contrarios. Por tal motivo, fue examinado el efecto del pH en las capacidades de remoción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} variando el pH inicial del medio en un rango de 2-10. Los resultados obtenidos son representados gráficamente en la **Figura 51**.

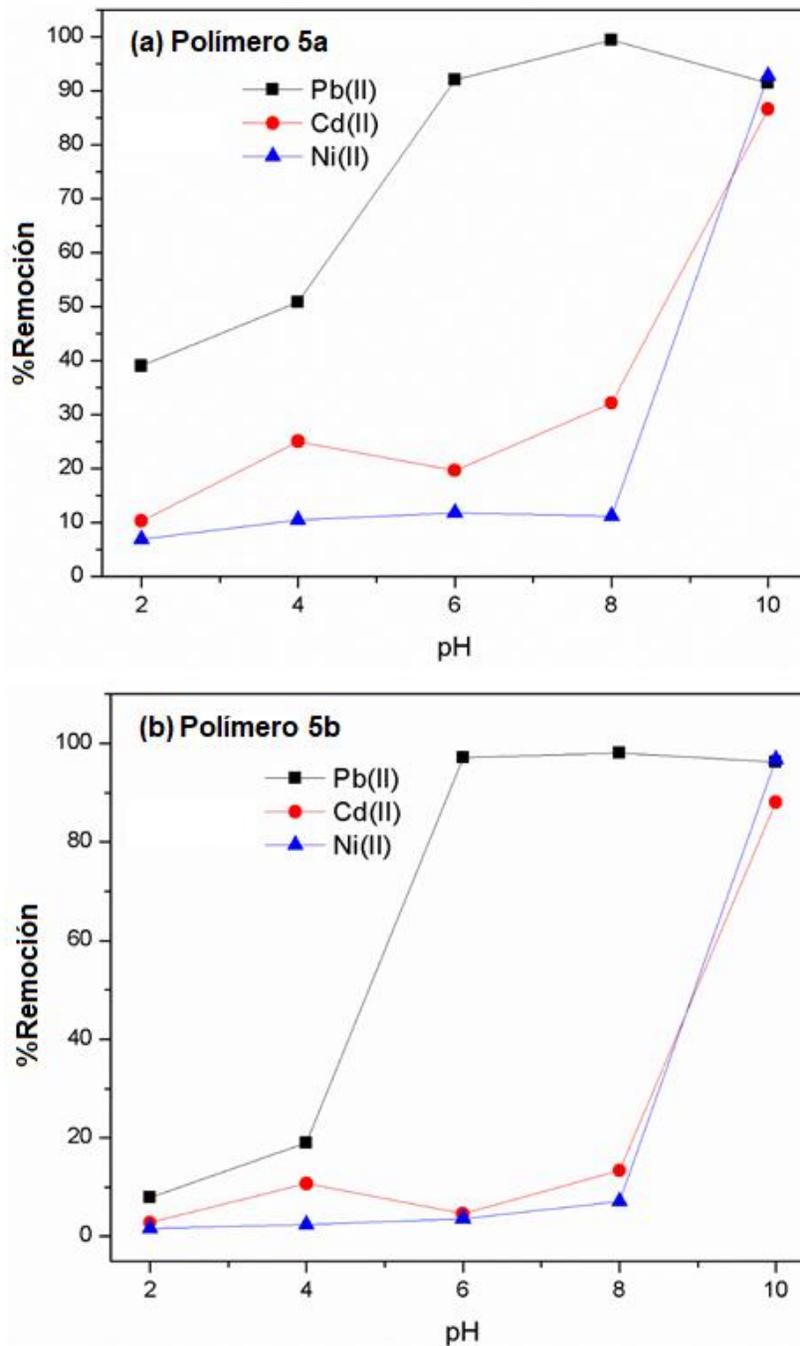


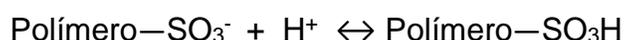
Figura 51. Influencia del pH en la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante (a) el polímero sulfonado **5a** y (b) el polímero sulfonado **5b** (las líneas son solamente representativas).

En el caso del ión Pb^{2+} , cuando el pH inicial de la solución es mayor a 4, se alcanzan porcentajes de adsorción superiores al 90% y cuando el pH inicial es menor a 4, se encontró un aumento gradual en la eliminación de este metal para los dos

materiales. Estos resultados indican que la adsorción de plomo mediante estos polímeros podría realizarse mediante dos mecanismos: (a) intercambio iónico cuando el pH < 4 y (b) precipitación en la superficie e intercambio iónico a un pH inicial > 4.

En la adsorción de Cd²⁺ y Ni²⁺ podemos observar que cuando el pH inicial de la solución fue mayor a 8, se alcanzaron porcentajes de remoción superiores a 85% siendo mayores para el níquel que para el cadmio, por lo que se cree que en pH > 8 el mecanismo dominante en la adsorción es el de la precipitación en la superficie. Por otra parte, cuando el pH inicial fue menor a 4, se encontró un aumento gradual en la eliminación de estos metales a la par del aumento del pH en la solución. Esto tiene explicación en el hecho de que cuando el pH aumenta, la superficie de los polímeros se carga negativamente y la fuerza de atracción hacia los iones metálicos aumenta. Por lo tanto, la eliminación de Cd²⁺ y Ni²⁺ comienza a aumentar.

La baja adsorción de todos los iones metálicos a pH bajos puede atribuirse a la adsorción competitiva entre los iones hidronio (H₃O⁺) y los iones metálicos para los mismos sitios activos, lo que lleva a una disminución de los sitios de adsorción disponibles en el material. Además, la disponibilidad del grupo —SO₃⁻ disminuye a un pH más bajo por el desplazamiento a la derecha de la ecuación de equilibrio de ionización [56]:



A partir de la **Figura 51**, se puede observar una capacidad de adsorción en el orden Pb²⁺ > Cd²⁺ > Ni²⁺ en ambos materiales; adicionalmente, se observa un mayor porcentaje de eliminación de los metales en la muestra del polímero **5a** que en **5b** lo cual concuerda con los resultados obtenidos en los estudios cinéticos y de isotermas. Finalmente, podemos concluir que el pH óptimo del medio para realizar la remoción de Pb²⁺ es 6, mientras que para el Cd²⁺ y el Ni²⁺ el pH óptimo es 8. Lo anterior, es debido a que, a pH mayores se da la precipitación de los metales en forma de Pb(OH)₂, Cd(OH)₂ y Ni(OH)₂.

3.4.4 Adsorción multicomponente.

Para examinar los efectos competitivos de los metales que ejercen unos sobre otros en soluciones de múltiples metales, fueron investigadas las isothermas de adsorción en soluciones ternarias de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} , variando las concentraciones iniciales de cada metal en la solución de 10-500 mg/L.

La **Figura 52** muestra las gráficas de la cantidad de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} adsorbidos por el material en el equilibrio (q_e) mediante los polímeros sulfonados **5a** y **5b** con respecto a las concentraciones de equilibrio de los iones metálicos en la solución acuosa (C_e). Como se puede observar en las gráficas y en la **Tabla 9**, la cantidad máxima de plomo eliminada por los polímeros aumentó ligeramente en el sistema multicomponente variando de 55 a 58 mg/g para **5a** y de 31 a 35 mg/g para **5b**. Sin embargo, las cantidades máximas de Cd^{2+} y Ni^{2+} adsorbidas por los polímeros disminuyeron, variando en el caso del Cd^{2+} de 33 a 11 mg/g para **5a** y de 26 a 13 mg/g para **5b**, la variación del Ni^{2+} fue de 10 a 9 mg/g para **5a** y de 7 a 6 mg/g para **5b**. Esto indica que los iones de plomo fueron adsorbidos preferentemente en la superficie de los polímeros en comparación con los iones de cadmio y níquel. La disminución en la capacidad de adsorción de los iones metálicos individuales en la mezcla puede atribuirse a una adsorción competitiva y una menor disponibilidad de sitios de unión.

Los resultados de la adsorción multicomponente mostraron que el rendimiento de la remoción del Pb^{2+} y Ni^{2+} fue ligeramente afectado en presencia del Cd^{2+} , mientras que la adsorción de Cd^{2+} se redujo significativamente con la presencia del Pb^{2+} y Ni^{2+} . El orden de eficiencia de eliminación de los tres iones metálicos fue $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$; el cual es igual al obtenido en el estudio de los iones individuales.

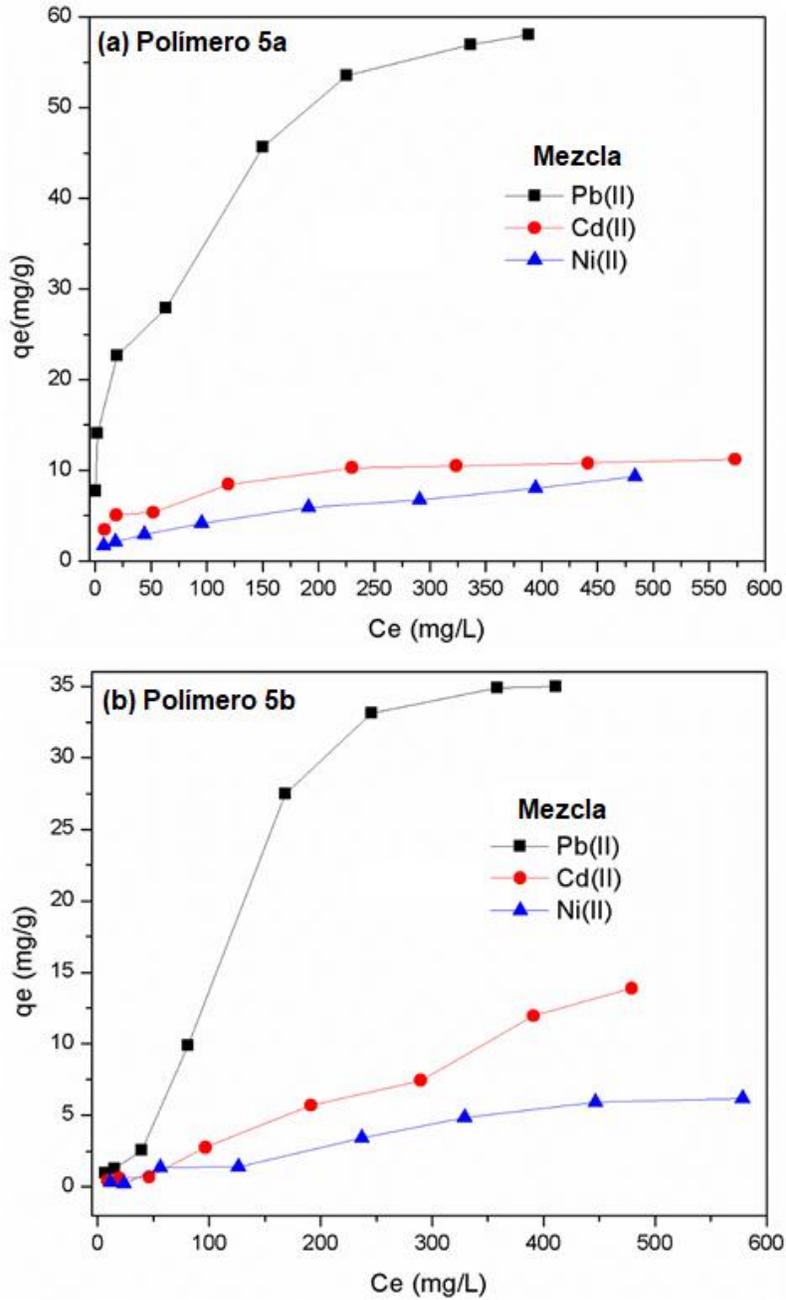


Figura 52. Isothermas de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en mezcla mediante (a) el polímero sulfonado **5a** y (b) el polímero sulfonado **5b**.

Las **Figuras 53** y **54** muestran los gráficos de $1/q_e$ respecto a $1/C_e$ y los gráficos de $\ln q_e$ respecto a $\ln C_e$ para la aplicación de los modelos de la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich, a los datos experimentales de la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en la muestra de los polímeros **5a** y **5b**, respectivamente y a

partir de los cuales fueron calculados los valores de las constantes Langmuir y de Freundlich (K_L y K_F), la cantidad máxima de metal adsorbido por el material (q_m), la constante de intensidad de adsorción n y el coeficiente de correlación (R^2). Los parámetros calculados a partir de ambos modelos son mostrados en la **Tabla 9**.

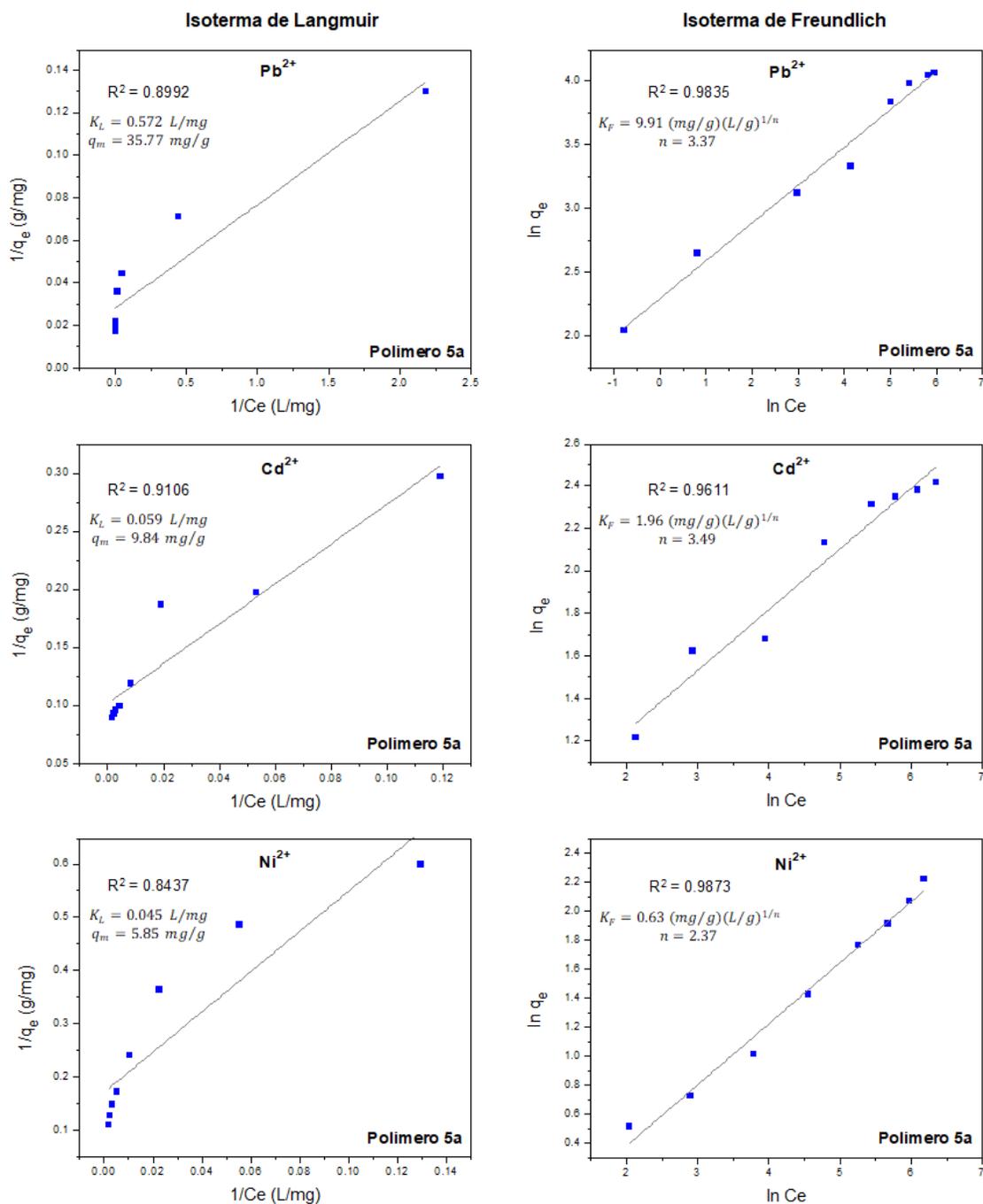


Figura 53. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en mezcla sobre la muestra del polímero 5a utilizando los modelos de Isoterma de Langmuir y de Isoterma de Freundlich.

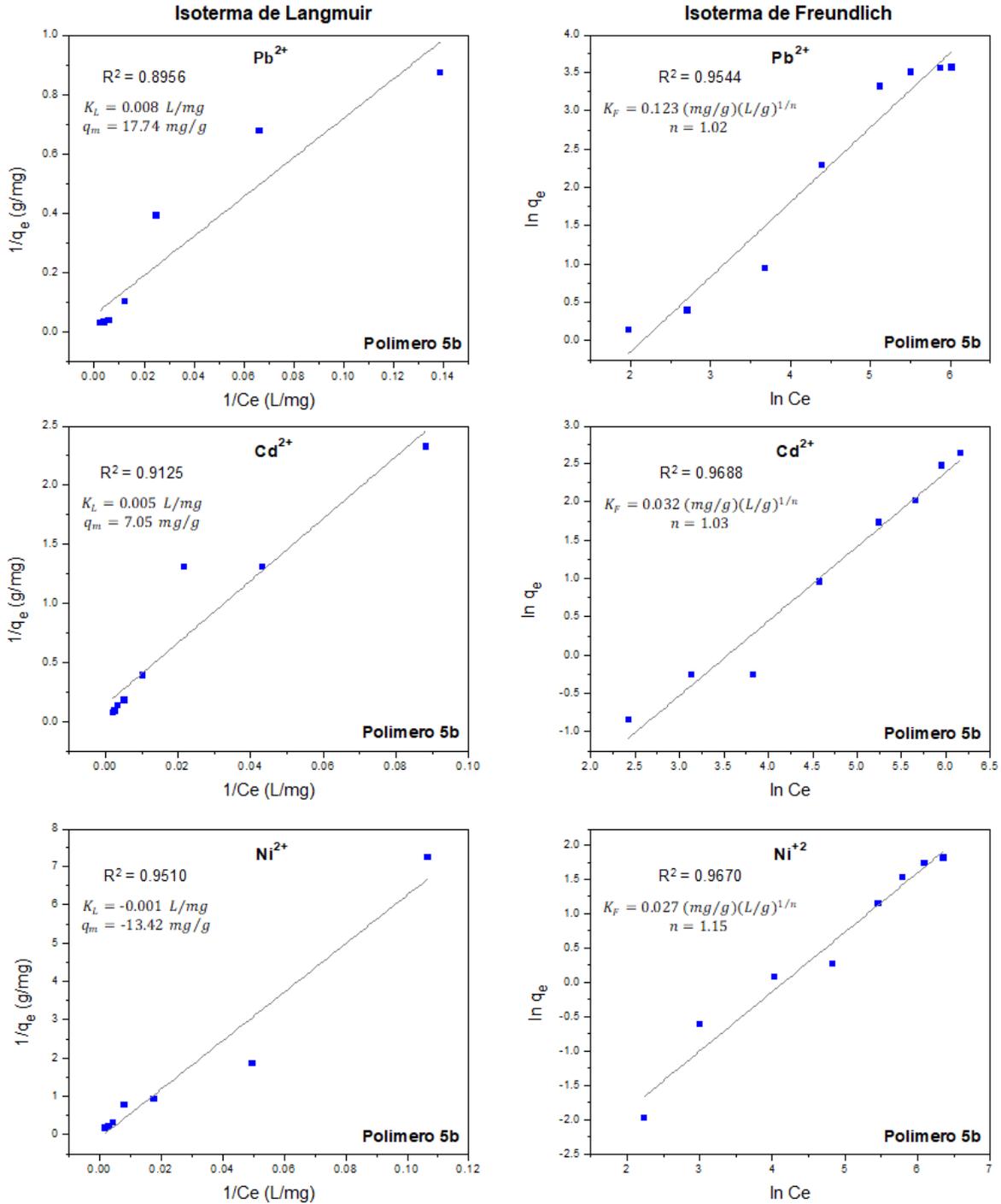


Figura 54. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en mezcla sobre la muestra del polímero **5b** utilizando los modelos de Isoterma de Langmuir y de Isoterma de Freundlich.

Los datos experimentales se ajustaron con mayor eficiencia al modelo de Freundlich ($R^2 > 0.95$) para los tres metales, lo que sugiere que la adsorción de estos iones en

mezcla puede ser por multicapa. Los valores de K_F para ambos materiales varía en el orden $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, lo cual refleja una mayor capacidad de adsorción de los polímeros hacia el ión metálico plomo. Por otra parte, los valores altos obtenidos de n ($n > 1$) para estos metales indican un proceso de adsorción favorable y una mayor heterogeneidad para el sistema del polímero **5a**. Todos estos resultados concuerdan con los datos experimentales, en los cuales se obtiene una mayor cantidad de metal adsorbido mediante **5a** en comparación con **5b**.

Tabla 9. Constantes de Langmuir y de Freundlich calculadas en la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en mezcla mediante los polímeros **5a** y **5b**.

Polímero	Metal	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F (mg/g)(L/g) ^{1/n}	n	R^2
5a	Pb^{2+}	0.572	35.77	0.899	9.91	3.37	0.983
	Cd^{2+}	0.059	9.84	0.910	1.96	3.49	0.961
	Ni^{2+}	0.045	5.85	0.843	0.630	2.37	0.987
5b	Pb^{2+}	0.008	17.74	0.895	0.123	1.02	0.954
	Cd^{2+}	0.005	7.05	0.912	0.032	1.03	0.968
	Ni^{2+}	-0.001	-13.42	0.951	0.027	1.15	0.967

3.4.5 pH en el punto cero de carga (pH_{PZC}).

El punto cero de carga (pH_{PZC}) se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual [79,80]. Así, la determinación de dicho parámetro en un adsorbente es de interés ya que permite establecer la distribución de cargas global sobre la superficie y con ello su capacidad particular para retener contaminantes iónicos. De esta manera, el punto cero de carga señala el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica.

Gráficamente, el pH_{PZC} , es el pH en el que la curva $pH_{final} = f pH_{inicial}$ cruza la línea recta que se ajusta a los puntos $pH_{final} = pH_{inicial}$. Aplicando esta definición y de acuerdo con la **Figura 55**, se encontró un $pH_{PZC} = 2.15$ para el polímero **5a** y un $pH_{PZC} = 2$ para el polímero **5b**.

Con base en los datos anteriores, se puede afirmar que las soluciones metálicas se acidificaron con ambos materiales, lo cual es congruente ya que ocurre el intercambio iónico entre el Na^+ en la solución y el protón H^+ del grupo $-SO_3H$ de las muestras.

Dado que el pH_{PZC} corresponde a un punto de equilibrio de cargas sobre el material adsorbente, los valores de pH mayores al pH_{PZC} generan una superficie cargada negativamente, en tanto que un pH menor que pH_{PZC} generan una superficie cargada positivamente. De allí que la determinación de este parámetro sea de gran ayuda para establecer las condiciones propicias en cuanto al valor del pH que permite alcanzar una remoción eficiente de un determinado metal. Por lo tanto, al ser los iones metálicos de naturaleza catiónica, la remoción de éstos se verá favorecida a pH superiores al pH_{PZC} de cada material [80].

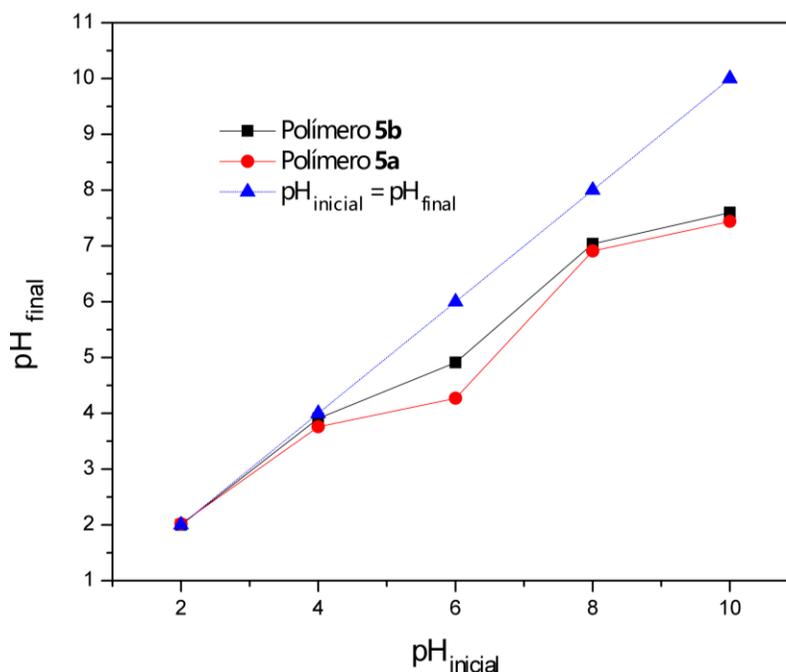


Figura 55. pH final en función del pH inicial para los polímeros **5a** y **5b**.

Finalmente, en la **Tabla 10** son comparadas las capacidades máximas de adsorción de los tres metales en diferentes polímeros funcionalizados. Como se puede observar, los resultados obtenidos para los polímeros **5a** y **5b** son comparables con los de otros polímeros, llegando a ser inclusive mayores que los reportados para algunas resinas quelantes, las cuales cabe señalar, son de las más utilizadas para adsorción de iones de metales pesados.

Tabla 10. Cantidades máximas de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} mediante algunos polímeros reportados en la literatura y los polímeros reportados en el presente estudio.

Polímero	$q_{m,Pb^{2+}}$ (<i>mg/g</i>)	$q_{m,Cd^{2+}}$ (<i>mg/g</i>)	$q_{m,Ni^{2+}}$ (<i>mg/g</i>)
Resina HDI-IC-PEHA^a [52]	-	69.46	26.43
Nafión 117^b [58]	58	-	64
XAD-4-NH-CH₂-Cat^c [81]	6.52	2.90	2.87
Resina DTOA^d [82]	24.86	8.99	-
5a^e	55.72	33.97	10.24
5b^e	31.57	26.67	7.03

^aPolímero con grupos quelantes de poliamina.

^bCopolímero con grupos perfluorovinil éter terminados con grupos de ácido sulfónico en un esqueleto de tetrafluoroetileno.

^cResina poliestirénica funcionalizada por catecol.

^dPoliestireno clorometilado-divinilbenceno funcionalizado con ditiooxamida.

^ePolímero reportado en el presente estudio.

4. CONCLUSIONES

- Fueron sintetizados exitosamente dos nuevos monómeros norbornén dicarboximidas a partir de aminas altamente aromáticas, los cuales fueron polimerizados eficazmente vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación, con rendimientos cuantitativos para ambos materiales. Los polímeros insaturados obtenidos, **3a** y **3b**, presentaron T_g elevadas, de 268 y 258 °C debido a los sustituyentes altamente aromáticos que facilitan el empaquetamiento de las cadenas poliméricas restringiendo a su vez el movimiento segmental.
- Las cadenas principales de los polímeros insaturados fueron modificadas eficazmente vía hidrogenación empleando *p*-toluensulfonyl hidrazida. Los polímeros obtenidos, **4a** y **4b**, presentaron porcentajes de saturación de dobles enlaces superiores al 90% y exhibieron mejor estabilidad térmica que sus análogos insaturados. Posteriormente, los materiales hidrogenados fueron sometidos a una reacción de sulfonación utilizando sulfato de acetilo, obteniéndose los polímeros **5a** y **5b** con grados de sulfonación del 48 y 12%, respectivamente. Los polímeros sulfonados fueron solubles en disolventes orgánicos tales como cloroformo y DMF y presentaron una T_g de 233 °C para **5a** y 230 °C para **5b**, las cuales resultaron mayores a las de los polímeros hidrogenados debido a la incorporación de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ que dificultan la rotación alrededor de los enlaces sencillos. Además, presentaron dos temperaturas de descomposición atribuidas a la pérdida de los grupos sulfónicos y a la degradación de la cadena principal.
- Las estructuras químicas de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fueron confirmadas mediante las técnicas de FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, las cuales evidenciaron la presencia de los grupos aromáticos, imida, carbonilo y sulfónico, así como la efectiva saturación de los dobles enlaces de la cadena principal. Además, en las membranas de los polímeros sulfonados fueron determinados los valores de IEC y W_U obteniendo resultados de 1.19

meq/g y 20% para **5a** y de 0.37 meq/g y 5.7% para **5b**, respectivamente. La variación de dichos resultados entre ambos materiales fue atribuida a la diferencia en el grado de sulfonación (DS) y al impedimento estérico en los sustituyentes aromáticos de las estructuras poliméricas.

- Las cantidades máximas de adsorción (q_m) en los dos polímeros sulfonados decrecieron en el orden $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, siendo mayores para **5a** que para **5b**. Esta diferencia entre ambos materiales es consecuencia del mayor DS presentado por **5a**. Los datos cinéticos experimentales fueron ajustados de manera más eficiente al modelo de pseudo-segundo orden para la mayoría de los casos, lo cual indica que la etapa dominante es la reacción de adsorción y no la transferencia de masa. Las isoterms, tanto en los estudios de los metales individuales como en mezcla siguieron en su mayoría el modelo de Freundlich lo cual sugiere un mecanismo de adsorción multicapa. Los resultados indican que los polímeros sulfonados sintetizados en el presente estudio son ionómeros eficaces para la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} a partir de disoluciones acuosas por lo que pueden ser utilizados como membranas de intercambio iónico en aplicaciones de remediación ambiental.
- Los estudios de adsorción revelaron que los grupos sulfónicos son los principales responsables de la remoción efectiva de iones de metales pesados, ya que los homólogos hidrogenados presentaron cantidades máximas de adsorción de 7 mg/g para Pb^{2+} , 0.6 mg/g para Cd^{2+} y 0.5 mg/g para Ni^{2+} mediante **4a** y de 0.6 mg/g para Pb^{2+} , 0.3 mg/g para Cd^{2+} y 0.1 mg/g para Ni^{2+} mediante **4b**, las cuales como se puede observar son cantidades muy pequeñas comparadas con las obtenidas mediante los polímeros sulfonados **5a** y **5b**.
- El estudio de adsorción multicomponente mostró la misma variación de remoción para los tres metales que se observó en los estudios de los metales individuales, sin embargo la cantidad máxima adsorbida de cadmio en ambos

materiales se redujo significativamente comparada con la cantidad obtenida en el estudio del metal individual. Los valores resultantes para el plomo y el níquel fueron muy similares; dichas variaciones fueron atribuidas a la adsorción competitiva que provocó una menor cantidad de sitios de unión disponibles. Finalmente, se encontró un pH_{PZC} de 2.15 para **5a** y de 2.0 para **5b**, resultados que indican, que en valores superiores a ellos se alcanza la remoción eficiente de iones metálicos de naturaleza catiónica. Los valores óptimos de pH para llevar a cabo el proceso de adsorción fueron $pH = 6$ para el plomo y $pH = 8$ para el cadmio y el níquel en ambos materiales.

5. PERSPECTIVAS

La continuación de la presente investigación estará enfocada en el desarrollo de las siguientes actividades:

- Modificar la cantidad de agente sulfonante y/o tiempo de reacción, esperando que de esta manera se incrementen los grados de sulfonación de ambos materiales.
- Estudiar la sorción de otros iones metálicos tales como Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , entre otros, mediante los métodos descritos en esta investigación y agregar los estudios de la dependencia de la adsorción con la variación de temperatura y la cantidad de adsorbente.
- Sintetizar nuevas polinorbornén dicarboximidias con otros grupos iónicos, tales como el fosfónico $-\text{OPO}(\text{OH})_2$. Además, también podrían ser incorporadas a la matriz polimérica arcillas que elevarían considerablemente la capacidad de intercambio iónico del material compuesto resultante y se combinarían a la vez sus propiedades termo-mecánicas.
- Como una extensión de esta investigación es recomendable realizar un estudio sobre el intercambio protónico para determinar su aplicación como membranas electrolíticas para celdas de combustible, debido a que las membranas formadas exhiben una capacidad de intercambio iónico (IEC) y una absorción de agua (W_U) apropiadas para este propósito.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S. Cao, X. Duan, X. Zhao, B. Wang, J. Ma, D. Fan, C. Sun, B. He, F. Wei, G. Jiang, *Environ. Pollut.* **2015**, 200, 16-23.
2. B. Zambelli, V. N. Uversky, S. Ciurli, *Biochim. Biophys. Acta* **2016**, 1864, 1714-1731.
3. Y. Chen, M. Mehawed Abdellatif, K. Nomura, *Tetrahedron* **2018**, 74, 619-643.
4. M. P. Stevens, *Polymer Chemistry: An Introduction*, Oxford University Press: New York, **1999**.
5. K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, Academic Press: New York, **1997**.
6. Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 3740-3747.
7. R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 3748-3759.
8. R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 3760-3765.
9. V. Schneider, P. K. Frolich, *Ind. Eng. Chem.* **1931**, 23, 1405-1410.
10. R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 170-173.
11. N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8, 3327-3329.
12. N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1967**, 5, 2209-2217.
13. M. E. Piotti, *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.* **1999**, 4, 539-547.
14. O. M. Singh, *J. Sci. Ind. Res.* **2006**, 65, 957-965.
15. M. Shetty, V. A. Kothapalli, C. E. Hobbs, *Polymer* **2015**, 80, 64-66.
16. L. R. Fonseca, J. L. Silva Sá, V. P. Carvalho Jr., B. S. Lima-Neto, *Polym. Bull.* **2018**, 75, 3705-3721.
17. J. L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161-176.
18. C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1-29.
19. J. R. Ebdon, *New methods of polymer synthesis*, Chapman and Hall: New York, **1991**.
20. E. Khosravi, T. Szymanska-Buzar, *Ring opening metathesis polymerization and related chemistry*, Springer Science+Business Media: Polanica-Zdrój, **2002**.

21. R. H. Grubbs, E. Khosravi, *Handbook of Metathesis, Vol. 3: Polymer Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2015**.
22. W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2337-2340.
23. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Motroni, *Makromol. Chem.* **1963**, 69, 163-179.
24. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 723-729.
25. F. W. Michelotti, W. P. Keaveney, *J. Polym. Sci.* **1965**, 3, 895-905.
26. R. E. Rinehart, H. P. Smith, *Polym. Lett.* **1965**, 3, 1049-1052.
27. C. P. Casey, H. E. Tuinstra, M.C. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 608-609.
28. J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6346-6347.
29. R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875-3886.
30. G. Natta, G. Dall'asta, L. Pori, *Makromol. Chem.* **1965**, 81, 253-257.
31. S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974-3975.
32. S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858-9859.
33. P. Schwab, M. B. Francia, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039-2041.
34. M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953-956.
35. Qian-Cheng Xia, Mei-Ling Liu, Xue-Li Cao, Young Wang, Weihong Xing, Schi-Peng Sun, *J. Membr. Sci.* **2018**, 562, 85-111.
36. T. de V. Naylor, *Polymer Membranes: Materials, Structures and Separation Performance*, Vol. 8, Rapra technology LTD: Shrewsbury, **1996**.
37. T. A. Saleh, V. K. Gupta, *Nanomaterial and polymer membranes: synthesis, characterization and applications*, Elsevier: Amsterdam, **2016**.
38. A. J. Jose, J. Kappen, M. Alagar, *Fundamental Biomaterials: Polymers* **2018**, 21-35.

39. T. Xu, *J. Membr. Sci.* **2005**, 263, 1-29.
40. M. Juda, W.A. McRac, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1044.
41. A. G. Winger, G.W. Bodamer, R. Kunin, *J. Electrochem. Soc.* **1953**, 100, 178.
42. M. Kogure, H. Ohya, R. Paterson, M. Hosaka, J. Kim, S. McFadzean, *J. Membr. Sci.* **1997**, 126, 161.
43. A. A. Santiago, J. Vargas, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande, *J. Membr. Sci.* **2012**, 403-404, 121-128.
44. J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande, *Macromolecules* **2007**, 40, 563-570.
45. A. A. Santiago, J. Vargas, J. Cruz-Gómez, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. López-González, E. Riande, *Polymer* **2011**, 52, 4208-4220.
46. B. Hayati, A. Maleki, F. Najafi, F. Gharibi, G. McKay, V. Kumar Gupta, S. Harikaranahalli Puttaiah, N. Marzban, *Chem. Eng. J.* **2018**, 346, 258-270.
47. F. Fu, Q. Wang, *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 407-418.
48. W. J. Weber, *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*, Reverté S.A.: Barcelona, **1979**.
49. A. E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A. E. Kucherova, S. Agarwal, A. G. Tkachev, V. K. Gupta, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 148, 702-712.
50. S. M. Shaheen, A. S. Derbalah, F. S. Moghanm, *Int. J. Environ. Sci. Dev.* **2012**, 3, 362-367.
51. A. Ali Siyal, M. Rashid Shamsuddin, M. Irfan Khan, N. Ekmi Rabat, M. Zulfiqar, Z. Man, J. Siame, K. Azizi Azizli, *J. Environ. Manage.* **2018**, 224, 327-339.
52. M. Ceglowski, B. Gierczyk, M. Frankowski, L. Popenda, *React. Funct. Polym.* **2018**, 131, 64-74.
53. B. Pan, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, S. Zheng, *Chem. Eng. J.* **2009**, 151, 19-29.
54. Z. Mohamadi, A. Abdolmaleki, *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, 55, 164-172.
55. A. A. Santiago, A. Ibarra-Palos, J. A. Cruz-Morales, J. M. Sierra, M. Abatal, I. Alfonso, J. Vargas, *High Perform. Polym.* **2018**, 30, 591-601.

56. C. Dong, F. Zhang, Z. Pang, G. Yang, *Carbohydr. Polym.* **2016**, 151, 230-236.
57. V. G. Maya, A. P. Contreras, M. A. Canseco, M. A. Tlenkopatchev, *React. Funct. Polym.* **2001**, 49, 145-150.
58. M. Mahmoud Nasef, A. Hamid Yahaya, *Desalination* **2009**, 249, 677-681.
59. R. Vinodh, R. Padmavathi, D. Sangeetha, *Desalination* **2011**, 267, 267-276.
60. E. Nazarzadeh Zare, A. Motahari, M. Sillanpää, *Environ. Res.* **2018**, 162, 173-195.
61. Y. A. Elabd, E. Napadensky, *Polymer* **2004**, 45, 3037-3043.
62. J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande, *J. Membr. Sci.* **2010**, 361, 78-88.
63. S. Bisoi, A. K. Mandal, V. Padmanabhan, S. Banerjee, *J. Membr. Sci.* **2017**, 522, 77-90.
64. Yi-Chieh Wang, Shu-Hsien Huang, Chien-Chien Hu, Chi-Lan Li, Kueir-Rarn Lee, Der-Jang Liaw, Juin-Yih Laic, *J. Membr. Sci.* **2005**, 248, 15-25.
65. S. G. Charati, A. Y. Houde, S. S. Kulkarni, M. G. Kulkarni, *J. Polym. Sci., Part. B: Polym. Phys.* **1991**, 29, 921-931.
66. D. W. Van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of polymers*, Elsevier: Amsterdam, **2009**.
67. K. Simma, G. L. Rempel, P. Prasassarakich, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 1914-1923.
68. V. A. Escobar, R. Herrera, A. Petit, F. Pla, *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 1817-1834.
69. R. H. Grubbs, W. Zhe, *Macromolecules* **1994**, 27, 6700-6703.
70. M. A. Hillmyer, *The preparation of functionalized polymers by Ring-Opening Metathesis Polymerization*, Ph. D. Dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, CA, **1995**.
71. J. Quiao, G. L. Baker, *Polym. Prepr. (ACS, Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 239-240.
72. M. D. Watson, K. B. Wagener, *Macromolecules* **2000**, 33, 3196-3201.

73. J. Vargas, A. A. Santiago, J. A. Cruz-Morales, M. A. Tlenkopatchev, T. de Lys, M. López-González, E. Riande, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2607-2615.
74. D. Hillel, *Environmental soil physics*, Academic Press: California, **1998**.
75. T. Bohli, I. Villaescusa, A. Ouederni, *J. Chem. Eng. Process Technol.* **2013**, 4, 1-7.
76. S. Castro, R. Cerda, N. Betanco, F. Canelo, X. López, A. García, M. Benavente, *Nexo* **2013**, 26, 56-68.
77. A. R. Vazquez-Olmos, M. Abatal, R. Y. Sato-Berru, G. K. Pedraza-Basulto, V. Garcia-Vazquez, A. Sainz-Vidal, R. Perez-Bañuelos, A. Quiroz, *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials* **2016**, 2016, 1-9.
78. Y. Abdellaoui, M. T. Olguín, M. Abatal, B. Ali, S. E. Díaz, A. A. Santiago, *Superlattices Microstruct.* **2017**, 1-11.
79. G. V. Franks, L. Meagher, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects* **2003**, 214, 99-110.
80. F. A. Amaringo-Villa, A. Hormaza-Anaguano, *Revista de Investigación Agraria y Ambiental* **2013**, 4, 27-36.
81. J. Bernard, C. Branger, Thi Lê Anh Nguyen, R. Denoyel, A. Margailan, *React. Funct. Polym.* **2008**, 68, 1362-1370.
82. S. Dutta, A. K. Das, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 103, 2281-2285.