



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 FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS TIOL PARA
LA ADSORCIÓN DE IONES METÁLICOS PESADOS”

TESIS

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

PRESENTA: José Alejandro Onchi Resendiz

TUTOR PRINCIPAL

Dr. JOEL VARGAS ORTEGA

Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dra. ARLETTE ARIZBE SANTIAGO DE LA CRUZ

Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, UNAM

Dr. NELLY FLORES RAMIREZ

Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San
Nicolás de Hidalgo,

MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO. ENERO 2022



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.

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

Alejandro Onchi, Carlos Corona García, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW POLYNORBORNENE DICARBOXIMIDES BEARING THIOL PENDANT GROUPS. XXIX International Materials Research Congress. Cancun, Mexico. Agosto 15-20, 2021.

Joel Vargas, **Alejandro Onchi**, Carlos Corona García, Arlette Arizbe Santiago, Mar López González. SYNTHESIS AND GAS TRANSPORT PROPERTIES OF NEW AROMATIC POLYNORBORNENE DICARBOXIMIDES. XXIX International Materials Research Congress. Cancun, Mexico. Agosto 15-20, 2021.

Carlos Corona García, **Alejandro Onchi**, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW MUCONIC ACID-DERIVED POLYAMIDE BEARING SULFONIC GROUPS. XXIX International Materials Research Congress. Cancun, Mexico. Agosto 15-20, 2021.

Alejandro Onchi, Carlos Corona-García, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. “Síntesis y Caracterización de un Polinorborneno Funcionalizado con grupos Diaril Éter Sulfonados para Intercambio Iónico”. XXXIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México, A.C. Virtual. 8-12 de Noviembre, 2020, ID 8. (Cartel)

Carlos Corona-García; Carlos A. Rangel Osornio; **Alejandro Onchi**; Joel Vargas; Arlette A. Santiago, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW SULFONATED POLYNORBORNENE DICARBOXIMIDE WITH IONIC TRANSPORT PROPERTIES. Polymat Contributions 2020, 78.

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).

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).

- Investigaciones relacionadas con este estudio fueron publicadas en el siguiente artículo:

Corona-García, C.; **Onchi, A.**; Santiago, A.A.; Martínez, A.; Pacheco-Catalán, D.E.; Alfonso, I.; Vargas, J. Synthesis and Characterization of Partially Renewable Oleic Acid-Based Ionomers for Proton Exchange Membranes. *Polymers* 2021, 13, 130. <https://doi.org/10.3390/polym13010130>

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, por la beca otorgada con el número de becario 749675 para la realización de los estudios de Maestría.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN106819 Desarrollo de nuevos polinorborenos iónicos vía ROMP para la adsorción de iones metálicos pesados.

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 adquisición de reactivos.

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.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Carmen en Ciudad del Carmen, Campeche, por permitirme el uso de sus instalaciones para poder terminar con éxito esta investigación y equipos para ejecutar los estudios de adsorción.

Al Dr. Joel Vargas Ortega por la dirección de esta investigación.

Al Dr. Mohamed Abatal por las facilidades otorgadas para la realización de los experimentos de adsorción de metales pesados en medio acuoso.

Agradezco a Gerardo Cedillo Valverde por su colaboración en las determinaciones de caracterización por RMN realizadas en la UNAM durante el desarrollo de esta investigación.

Contenido

I.	Glosario.....	1
II.	Resumen.....	3
III.	Índice de Figuras.....	4
IV.	Índice de Esquemas	5
V.	Índice de Tablas	7
VI.	Lista de Compuestos Sintetizados	8
	Justificación.....	9
	Objetivos	10
	Hipótesis	11
1.	Generalidades.....	12
	1.1Metátesis de olefinas.....	12
	1.2Polimerización por metátesis con apertura de anillo.....	13
	1.3Sistemas catalíticos	16
	1.4Aplicaciones de la ROMP	18
	1.5Polímeros para la adsorción de metales pesados.....	19
2.	Metodología experimental	25
	2.1Técnicas de caracterización	25
	2.2Reactivos.....	27
	2.3Síntesis de materiales.....	28
	2.4Preparación de membranas	32
3.	Resultados y Discusiones.....	34
	3.1Síntesis de materiales.....	34
	3.2Caracterización de materiales	36
	3.3Estudio de adsorción de los iones metálicos pesados.....	54
4.	Conclusiones	69
5.	Bibliografía	70

I. Glosario

M	Concentración Molar
Å	Angstrom
AAS	Espectroscopía de Absorción 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
Cy	Ciclohexil
d	Distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas
ρ	Densidad
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
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 Lagergren
k_2	Constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden
K_L	Constante de Langmuir
K_F	Constante de Freundlich
PPNDI	Poli(<i>N</i> -fenil-exo-endo-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 t
R^2	Coefficiente de correlación
ROMP	Polimerización por metátesis con apertura de anillo
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protón
¹³ C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de carbono
T_d	Temperatura de descomposición
T_g	Temperatura de transición vítrea

TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
TMS	Tetrametilsilano
NDA	Anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico
1a	<i>N</i> -4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida
1b	<i>N</i> -4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida
1c	<i>N</i> -4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida
2a	poli(<i>N</i> -4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida)
2b	poli(<i>N</i> -4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida)
2c	poli(<i>N</i> -4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida)

II. Resumen

En el presente estudio es reportada la síntesis de tres nuevos monómeros derivados de norborneno con grupos laterales imida y grupos colgantes tiol, específicamente *N*-4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1a**), *N*-4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1b**), *N*-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1c**), los cuales posteriormente fueron sometidos a una reacción de polimerización vía ROMP utilizando el catalizador de Grubbs de 2^a generación con base en rutenio para producir los correspondientes polímeros **2a**, **2b** y **2c**. Los monómeros y polímeros sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (¹H-RMN, ¹³C-RMN, ¹⁹F-RMN), difracción de Rayos X, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), entre otros. Los polímeros obtenidos presentaron temperaturas de transición vítrea y temperaturas de descomposición elevadas, en el intervalo de 215-225 °C y 409-459 °C, respectivamente. Los espectros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear permitieron confirmar la presencia de los grupos aromáticos, imida, carbonilo y tiol mientras que los difractogramas de rayos X permitieron confirmar la estructura amorfa de los polímeros sintetizados. Asimismo, fueron realizados estudios de la aplicación de los polímeros con grupos tiol como polímeros para la adsorción de los iones metálicos pesados Pb²⁺, Cd²⁺ y Ni²⁺, en forma aislada y en mezcla en medio acuoso. Dichos estudios incluyeron cinética de adsorción, isothermas de adsorción y efecto de la masa. 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 Freundlich y Langmuir. Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden y al modelo de Freundlich para la mayoría de los casos. En los tres polímeros las capacidades de remoción de los metales decrecieron en el orden Pb²⁺ > Cd²⁺ > Ni²⁺.

III. Índice de Figuras

1. Estructura química de catalizadores basados en molibdeno. Son mejor conocidos como catalizadores de Schrock.
2. Serie de catalizadores basados en rutenio sintetizados por Grubbs.
3. Estructura química del polioctenamero, mejor conocido como Vestanamer.
4. Estructura química del polinorborneno, mejor conocido como Norsorex.
5. Esquemización del proceso de adsorción.
6. Estructura química de polímeros sulfonados con capacidades de adsorción de iones metálicos pesados.
7. Estructura química del Nafión.
8. Estructura química de varios compuestos con capacidades para la recuperación de iones metálicos pesados debido a la presencia de grupos tiol: a) Dimecaprol, b) Penicilamina, c) Ácido tióctico y d) Ditiotreitrol.
9. Procedimiento para la preparación de membranas poliméricas.
10. Espectro de ^1H -RMN del monómero **1a**.
11. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **1a**.
12. Espectro de ^1H -RMN del monómero **1b**.
13. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **1b**.
14. Espectro de ^1H -RMN del monómero **1c**.
15. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **1c**.
16. Espectro de FT-IR de los monómeros **1a**, **1b** y **1c**.
17. Espectro de ^1H -RMN del polímero **2a**.
18. Espectro de ^1H -RMN del polímero **2b**.
19. Espectro de ^1H -RMN del polímero **2c**.
20. Estructura química del PPNDI.
21. TGA del polímero **2a**.
22. TGA del polímero **2b**.
23. TGA del polímero **2c**.
24. DSC del polímero **2a**.
25. DSC del polímero **2b**.
26. DSC del polímero **2c**.
27. Patrón de difracción de rayos X del polímero **2a**.
28. Patrón de difracción de rayos X del polímero **2b**.
29. Patrón de difracción de rayos X del polímero **2c**.
30. Esquema de la ROMP de los monómeros **2a**, **2b** y **2c**, con imágenes fotográficas de sus respectivos monómeros, fibras poliméricas y membranas.
31. Cinética de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} para los polímeros a) **2a**, b) **2b** y c) **2c**, respectivamente.
32. Análisis cinéticos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **2a** utilizando los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, respectivamente.

33. Análisis cinéticos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **2b** utilizando los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, respectivamente.
34. Análisis cinéticos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **2c** utilizando los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, respectivamente.
35. Isotermas de adsorción para Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} para los polímeros a) **2a**, b) **2b** y c) **2c**, respectivamente.
36. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **2a** utilizando los modelos de Isoterma de Langmuir y de Isoterma de Freundlich, respectivamente.
37. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **2b** utilizando los modelos de Isoterma de Langmuir y de Isoterma de Freundlich, respectivamente.
38. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **2c** utilizando los modelos de Isoterma de Langmuir y de Isoterma de Freundlich, respectivamente.
39. Efecto de la cantidad de masa del adsorbente en la adsorción para Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} para los polímeros a) **2a**, b) **2b**, c) **2c**, respectivamente.
40. Gráficas comparativas para la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en solución monocomponente (SC) y multicomponente (MC) mediante los polímeros a) **2a**, b) **2b** y c) **2c**, respectivamente.

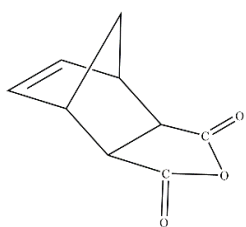
IV. Índice de Esquemas

1. Reacción de metátesis donde se convierte propileno a 2-buteno y etileno, patentada por Phillips Petroleum.
2. Reacciones de metátesis: a) Metátesis de apertura de anillo (ROM); b) Metátesis por cierre de anillo (RCM); c) Metátesis por dienos acíclicos (ADMET); d) Metátesis cruzada (CM); e) Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).
3. Mecanismo de la ROMP propuesto por Chauvin.
4. Ruta de síntesis del NDA.
5. Ruta de síntesis de los monómeros: a) *N*-4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1a**), b) *N*-4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1b**) y c) *N*-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1c**).
6. Ruta de síntesis para los polímeros: a) poli(*N*-4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2a**), b) poli(*N*-4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2b**) y c) poli(*N*-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2c**).

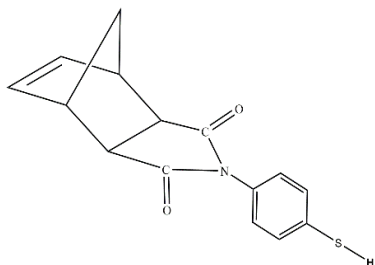
V. Índice de Tablas

1. Reactivos utilizados en la síntesis de los polímeros con grupos tiol.
2. Rendimiento en peso y punto de fusión de los monómeros **1a**, **1b** y **1c**.
3. Propiedades térmicas y físicas de los nuevos polímeros sintetizados.
4. Parámetros cinéticos de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en los polímeros **2a**, **2b** y **2c**.
5. Parámetros de adsorción para los modelos de Freundlich y Langmuir de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en los polímeros **2a**, **2b** y **2c**.

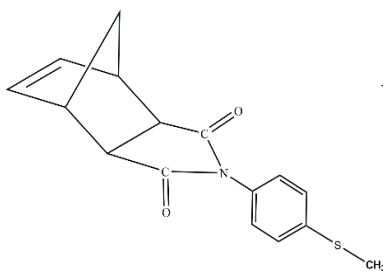
VI. Lista de Compuestos Sintetizados



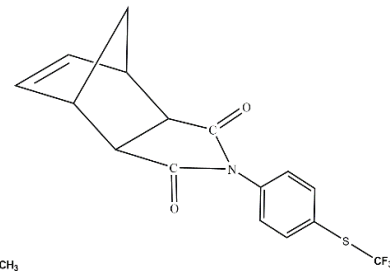
NDA



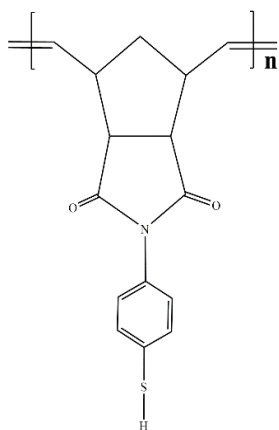
1a



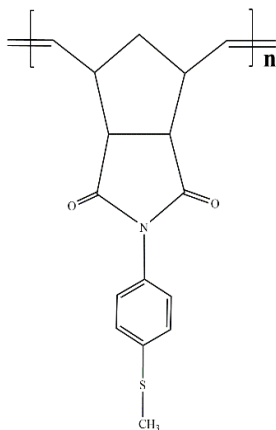
1b



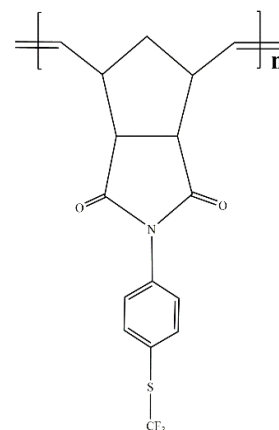
1c



2a



2b



2c

- **NDA: Anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico**
- **1a: N-4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida**
- **1b: N-4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida**
- **1c: N-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida**
- **2a: poli(N-4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida)**
- **2b: poli(N-4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida)**
- **2c: poli(N-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida)**

Justificación

A lo largo de los años la actividad industrial ha liberado una gran cantidad de contaminantes al ambiente entre los cuales los metales pesados son especialmente dañinos a los ecosistemas y a la salud humana. Debido a esta alta toxicidad es necesaria la pronta recuperación y eliminación de estos contaminantes de los afluentes, esto sin considerar el valioso uso de estos metales en la industria, por lo que su recuperación también podría permitir su reutilización y disminuir la necesidad de su extracción en la minería. Debido a esta necesidad, se han realizado grandes esfuerzos en los últimos años para el desarrollo de nuevas técnicas que sean eficientes, ecológicas y económicas para la recuperación de los iones metálicos pesados. Entre las diversas técnicas que se han desarrollado, la adsorción es de gran interés porque permite la posibilidad de eliminar los iones de los afluentes, recuperar los metales y potenciar su reutilización. Muchos materiales han sido evaluados para la adsorción de metales pesados, sin embargo, su uso ha presentado algunas restricciones como los largos tiempos de contacto necesarios y las bajas eficiencias, por lo que el desarrollo de nuevos adsorbentes que utilicen técnicas de separación sencillas, sean rentables, respetuosos con el medio ambiente y presenten una alta eficacia de adsorción, se ha convertido en una tarea importante en la investigación. Algunos de los materiales adsorbentes más comúnmente sintetizados con el propósito de ser adsorbentes son los polímeros funcionales, carbón activado, zeolitas, sílice modificada y óxidos de metales, entre otros.

Las propiedades de adsorción de un material están ligadas a la presencia de grupos funcionales y a su área superficial, por consiguiente, los polímeros funcionales son considerados materiales que se presentan como una alternativa eficaz para el tratamiento de afluentes contaminados con iones de metales pesados. Esta ventaja se debe a sus buenas propiedades mecánicas, la facilidad de aumentar su área superficial y la posibilidad de modificar sus propiedades fisicoquímicas introduciendo grupos funcionales que faciliten su uso como adsorbentes de manera eficaz. Además, los adsorbentes agotados pueden regenerarse bajo condiciones suaves, generalmente mediante tratamiento con solución ácida o alcalina. Por lo tanto, es necesario el estudio y desarrollo de nuevos materiales poliméricos con grupos funcionales que exhiban propiedades de adsorción de iones metálicos pesados y que conduzcan a la aplicación potencial de estos nuevos adsorbentes poliméricos en la remediación ambiental de sistemas acuáticos.

Hipótesis

El presente estudio consiste en la síntesis, caracterización y aplicación de nuevas polinorbornén dicarboximidas funcionalizadas con grupos tiol como materiales poliméricos adsorbentes de iones de metales pesados en medios acuosos.

Para tal efecto, esta investigación se realiza considerando que la introducción de grupos tiol ($-SH$) y derivados ($-SCH_3$ y $-SCF_3$) conferirá a las nuevas estructuras poliméricas la capacidad de adsorber los iones metálicos pesados Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} , respectivamente.

Objetivos

Objetivo general

- Sintetizar nuevas polinorbornén dicarboximidias funcionalizadas con grupos tiol para su aplicación como agentes de remediación ambiental en la adsorción de iones metálicos pesados tales como Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en medio acuoso.

Objetivos particulares

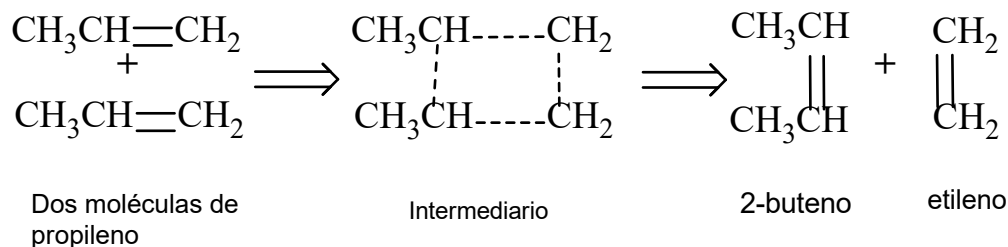
- Sintetizar nuevos monómeros norbornén dicarboximida a partir de la reacción del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (**NDA**) con las aminas aromáticas 4-aminotiofenol, 4-(metiltio)anilina y 4-(trifluorometiltio)anilina, respectivamente.
- Polimerizar vía metátesis con apertura de anillo (**ROMP**) los nuevos monómeros norbornén dicarboximidias utilizando el catalizador de Grubbs de 2ª generación con base en rutenio.
- Caracterizar los nuevos monómeros y polímeros mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (1H , ^{13}C -RMN, ^{19}F -RMN), difracción de rayos X (XRD), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), entre otros.
- Determinar la capacidad de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} , en forma aislada y en mezcla, que exhiben los polímeros en medio acuoso.

Generalidades

Metátesis de olefinas

Los alquenos, también conocidos como olefinas, participan en una gran variedad de reacciones, pero entre las más interesantes y destacadas se encuentra la metátesis de olefinas debido a su gran versatilidad. La metátesis de olefinas es una serie de métodos altamente eficientes en la síntesis orgánica, además de ser procesos ampliamente usados dentro de la química verde [1]. Las reacciones de metátesis son especialmente conocidas por su estabilidad en condiciones ambientales, su alto rendimiento y el hecho que, con los sistemas catalíticos adecuados, es posible obtener un equilibrio químico en cuestión de segundos [2].

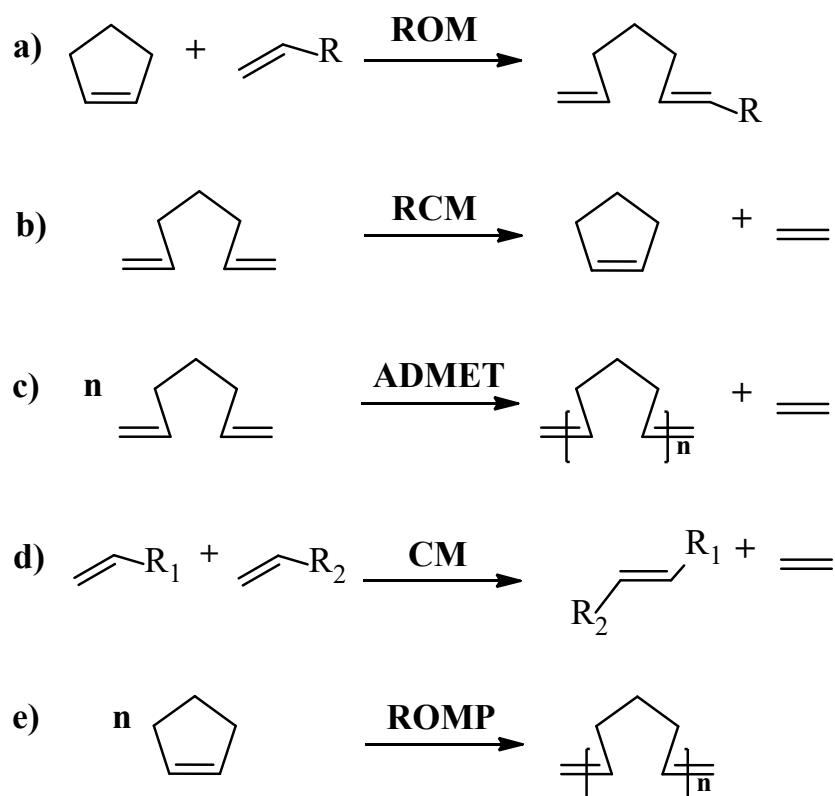
La palabra metátesis proviene del griego y significa intercambio de lugares; en la química, y más precisamente en la química orgánica, significa el intercambio de dos átomos de carbono entre un par de enlaces dobles (transalquilidenación). Las reacciones de metátesis son reacciones de redistribución de dobles enlaces que involucran la ruptura y reacomodo de estos enlaces entre dos alquenos sustituidos [3]. Es llevada a cabo en presencia de ciertos catalizadores con complejos de coordinación entre los cuales los metales más usados y particularmente efectivos son rutenio, tungsteno, molibdeno y renio. La primera reacción de metátesis usada en la industria fue la conversión de propileno a 2-buteno y etileno que Phillips Petroleum patentó en 1957. Esta reacción se llevaba a cabo con óxido de molibdeno como catalizador y es mejor conocida como reacción de desproporción (Esquema 1) [4].



Esquema 1. Reacción de metátesis donde se convierte propileno a 2-buteno y etileno, patentada por Phillips Petroleum.

Dentro de la metátesis, se conocen varios tipos de reacciones que son mostradas en el **Esquema 2**. Estas reacciones son: metátesis de apertura de anillo (Por sus siglas en inglés: ROM); metátesis por cierre de anillo (RCM), ampliamente usada en síntesis orgánica, en la que a partir de una molécula se obtienen dos moléculas de producto; metátesis de dienos acíclicos (ADMET), usada en la polimerización de polietileno altamente lineal; metátesis cruzada (CM), en la que únicamente son intercambiados los sustituyentes localizados en los átomos de los dobles enlaces carbono-carbono y polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), donde se polimerizan monómeros que contienen anillos tensionados e insaturados. De estas técnicas de síntesis, la ROMP es una excelente herramienta para la

síntesis de materiales macromoleculares con características únicas y prometedoras y es ampliamente utilizada en el desarrollo de numerosos polímeros avanzados [5].



Esquema 2. Reacciones de metátesis: a) Metátesis de apertura de anillo (ROM); b) Metátesis por cierre de anillo (RCM); c) Metátesis por dienos acíclicos (ADMET); d) Metátesis cruzada (CM); e) Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).

Polimerización por metátesis con apertura de anillo

El proceso químico por el cual se unen varias unidades de una misma molécula (o más de una), para formar eslabones de ésta (o éstas), y así obtener un polímero se denomina polimerización [6]. Las moléculas individuales, que terminarán formando la cadena polimérica, son mejor conocidas como monómeros. Existen muchos tipos de polimerización que dependen del tipo de monómero que se vaya a utilizar, pero se pueden enlistar los más importantes:

- Polimerización por adición.
- Policondensación.

La polimerización por adición y la policondensación son ampliamente conocidas y han sido estudiadas a lo largo de los años; dentro de la polimerización por adición hay distintos tipos de reacciones ampliamente estudiadas. La ROMP es una polimerización por adición que ha obtenido una gran atención en los últimos años debido a la posibilidad de sintetizar nuevos

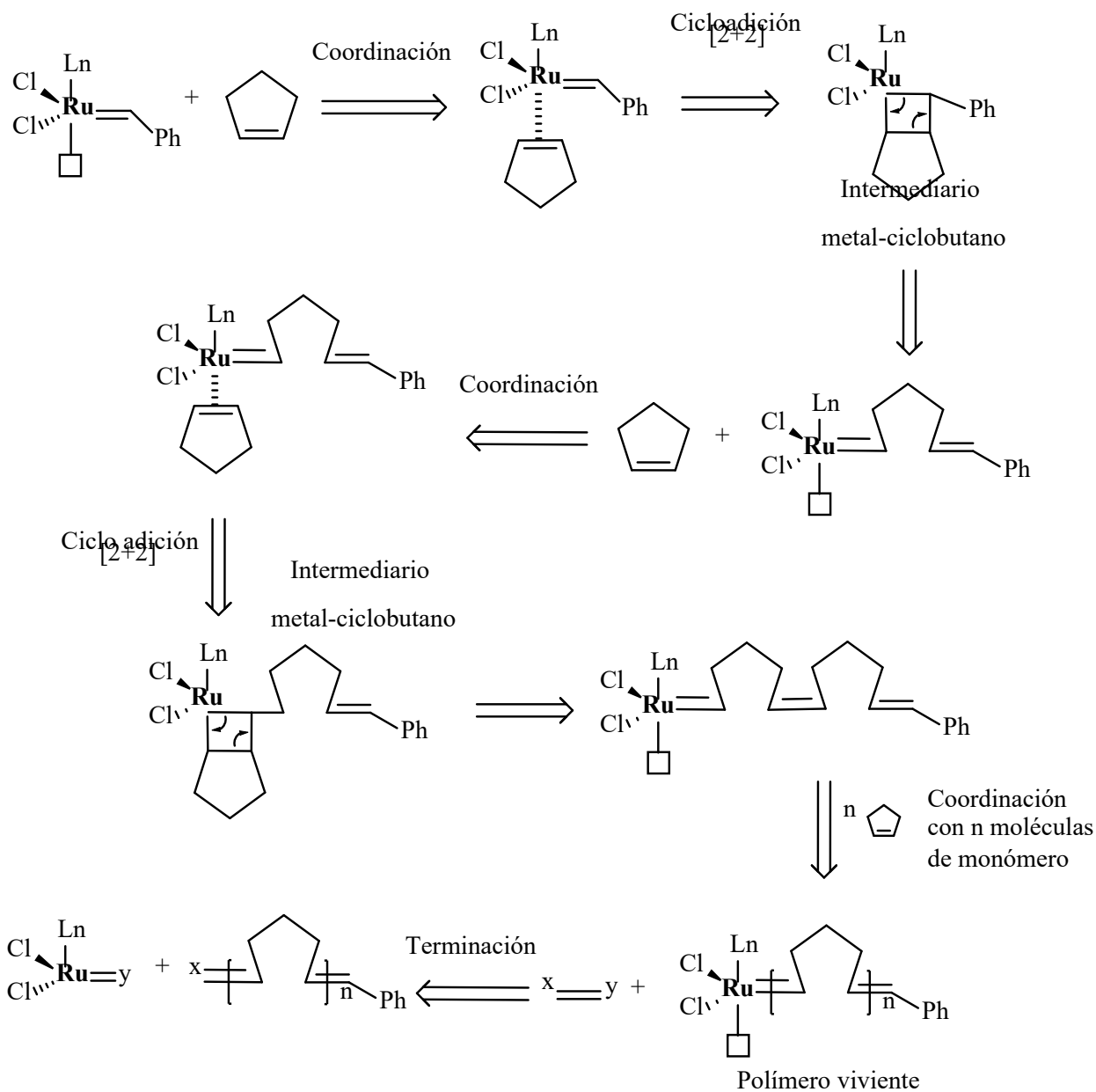
polímeros que son complicados de polimerizar por otras técnicas convencionales y permite la incorporación directa de grupos funcionales a partir de los monómeros [7].

La ROMP es un proceso de cadena creciente donde olefinas cíclicas son convertidas en materiales poliméricos que tienden a poseer una estructura más lineal comparados con los polímeros de vinilo, lo que la convierte en una técnica muy prometedora. Además, la ROMP permite que cualquier insaturación presente en el monómero se conserve en el polímero, esto permite mantener mejor la funcionalidad original del monómero al polímero [8].

La ROMP es una polimerización de coordinación donde la tensión del anillo tiene un papel importante para que se lleve a cabo la reacción; debido a esto, los monómeros más usados en este tipo de polimerización son los que presentan un grado de tensión cercana a los 45 Kcal/mol [9]. Ejemplos de monómeros que presentan este grado de tensión son el ciclobuteno, ciclopenteno, *cis*-cicloocteno, norborneno, etc. Los polímeros obtenidos usualmente son estereorregulares, monodispersos y presentan un alto peso molecular. Las propiedades finales del polímero dependen del sistema catalítico utilizado, la concentración y la temperatura a la que se lleve a cabo la reacción [9-10].

En 1971 Yves Chauvin postuló su propuesta para el mecanismo de la ROMP donde la reacción ocurre a través de un intermediario metal-ciclobutano [11]. Las investigaciones de Robert Grubbs y Richard Schrock contribuyeron con evidencias experimentales gracias al desarrollo de catalizadores bien definidos a base de complejos metal-carbeno. Por sus aportes, en 2005, Yves Chauvin, Richard Schrock y Robert Grubbs recibieron el premio Nobel de Química [12-14].

El mecanismo de la ROMP propuesto por Chauvin se muestra en el Esquema 3. La reacción comienza en la etapa de iniciación con la coordinación de un complejo de metal de transición y una olefina cíclica. A continuación, ocurre una cicloadición [2+2] que da lugar a un intermediario de metal-ciclobutano. Este intermediario inicia la cadena polimérica y posteriormente sufre una ciclorreversión dando lugar a un alquilideno metálico. Este alquilideno es más grande pero su reactividad hacia las olefinas cíclicas es la misma que el complejo inicial. El nuevo complejo reacciona de la misma manera que el complejo inicial con otra olefina cíclica formando un nuevo alquilideno aún más grande que reaccionará con otra olefina cíclica y así sucesivamente hasta que se agote todo el monómero, se alcance el equilibrio de la reacción o se adicione algún reactivo que inhiba el metal de transición en el extremo de la cadena en crecimiento.



Esquema 3. Mecanismo de la ROMP propuesto por Chauvin.

Una característica importante de la ROMP es que una vez que se ha consumido todo el monómero se tienen varias cadenas poliméricas con el metal de transición en un extremo. Estas cadenas pueden seguir reaccionando con alguna olefina cíclica tal como lo hace el complejo inicial. A este tipo de polimerización, la que no tiene una fase de terminación propia, se le conoce como *polimerización viviente* [15]. Una polimerización viviente puede dar lugar a materiales poliméricos con distribuciones de peso bastante homogéneas bajo ciertas condiciones. El tamaño de las cadenas tiende a ser similar debido a que todas las cadenas crecen al mismo ritmo. Es importante notar que para que las cadenas crezcan al mismo ritmo la velocidad de iniciación del complejo metal-carbeno debe ser muy parecida a

la velocidad con la que se propaga la cadena para que algunas cadenas no crezcan más rápido que otras. Adicionalmente, es necesario un catalizador que pueda formar los complejos y permitir el crecimiento de la cadena, además de mediar la polimerización sin transferencia de cadenas, ser soluble en disolventes orgánicos comunes, mostrar estabilidad ante grupos funcionales y que se pueda inhibir fácilmente [16].

Sistemas catalíticos

Las ROMP no son reacciones que sucedan de manera natural, por lo que es necesario de un catalizador para que puedan llevarse a cabo. El catalizador debe tener ciertas características para que pueda considerarse viable: 1) tener una cinética de iniciación rápida, 2) que durante la polimerización no se produzcan transferencias de cadena (intramolecular o intermolecular) o una terminación prematura, 3) poder reaccionar con agentes de terminación accesibles para poder finalizar 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 [17].

Los primeros catalizadores que demostraron ser eficientes en la ROMP de cicloolefinas fueron los sintetizados por Eleuterio en 1957. Estos catalizadores son mezclas heterogéneas de molibdeno, extremadamente sensibles al aire, la humedad y son muy difíciles de caracterizar. Desde entonces se han llevado a cabo una gran cantidad de investigaciones en el desarrollo de nuevos catalizadores con estructuras bien definidas. Natta, Michelotti, Dall'Asta y otros han desarrollado nuevos sistemas catalíticos basados en metales de transición [18-20]. Este desarrollo de mejores catalizadores ha sido fundamental para que la ROMP alcanzara el potencial que tiene actualmente.

En 1976 Katz reportó que una serie de complejos de tungsteno ($(CO)_5W$ y $CPhR$ ($R = Ph$ o OCH_3)), que habían sido preparados por Casey y Fischer, eran capaces de polimerizar una variedad de olefinas cíclicas [21-22]. A finales de 1980 Schrock y colaboradores desarrollaron una serie de catalizadores (Figura 1) basados en Mo que eran capaces de tolerar una gama más amplia de grupos funcionales como lo son éster, amida, cetil, éter, ciano, trifluorometilo, entre otros; esto además de presentar una mayor tolerancia al oxígeno y otras impurezas que los catalizadores heterogéneos [23-24]. Además, con la apropiada selección de ligantes, estos catalizadores eran altamente activos en la polimerización de una gran cantidad de olefinas cíclicas. Lamentablemente, a pesar de este aumento de estabilidad, los catalizadores de Schrock seguían siendo sensibles al agua y a grupos como aldehídos y alcoholes además de que los disolventes usados tenían que ser rigurosamente purificados para evitar la descomposición del catalizador [25].

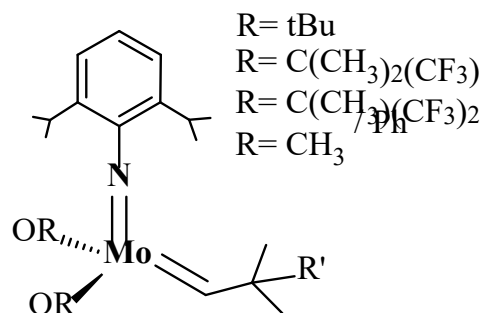


Figura 1. Estructura química de catalizadores basados en molibdeno. Son mejor conocidos como catalizadores de Schrock.

Anteriormente ya se conocía que las sales de rutenio eran capaces de polimerizar derivados de norborneno en medios próticos [26], por lo que se llevó a cabo el desarrollo de catalizadores basados en rutenio, pero no fue hasta 1992 cuando Grubbs reportó una serie de catalizadores basados en este metal que demostraron ser estables a varios grupos funcionales como alcoholes, aldehídos y disolventes próticos [27], por lo que son más estables que los catalizadores de Schrock basados en Mo. La primera versión de este catalizador (**1**) tiene la capacidad de polimerizar olefinas cíclicas con una alta tensión como el ciclobuteno y cicloocteno pero no fue capaz de polimerizar olefinas menos tensionadas. Se llevaron a cabo modificaciones de este complejo cambiando los ligandos de trifenilfosfina por triciclohexilfosfina, lo que aumentó su actividad catalítica. Este nuevo catalizador resultó ser estable frente a ácidos orgánicos y a soluciones de ácidos inorgánicos fuertes [32] y podía proporcionar polímeros de altos pesos moleculares, pero con polidispersidades amplias ($PDI > 2$) (**2**). En 1999 se sintetizaron nuevos catalizadores cambiando nuevamente un ligante, esta vez con la inclusión del 1,3-dimesitil-imidazol-2-ilideno y de esta manera se logró un catalizador con una actividad similar a la de los catalizadores de Mo pero con una mayor resistencia a grupos funcionales y mayor estabilidad en presencia de oxígeno (**3**). Esta serie de catalizadores se puede observar en la Figura 2 y son mejor conocidos como catalizadores de Grubbs. Son ampliamente usados en la ROMP debido a su capacidad de polimerizar de manera viviente una gran serie de olefinas cíclicas y obtener polímeros con una baja polidispersidad [28-31].

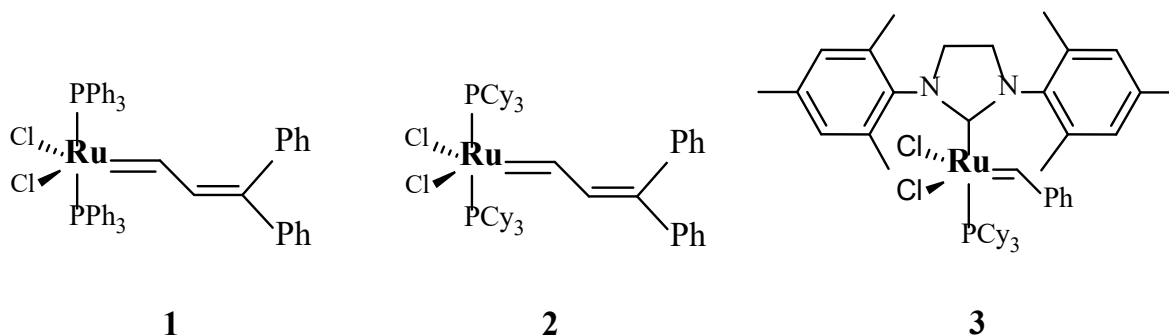


Figura 2. Serie de catalizadores basados en rutenio desarrollados por Grubbs.

Debido a su elevado uso en la metátesis de olefinas, se ha estudiado ampliamente la cinética 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.

Aplicaciones de la ROMP

En la producción de polímeros derivados de cicloalquenos, la ROMP es un proceso muy atractivo por producir polímeros lineales basados en monómeros baratos. Degussa-Hüls AG ha estado produciendo desde 1980 el polioctenamero, mejor conocido como Vestenamer (Figura 3), usando la ROMP. La polimerización se lleva a cabo en hexano como disolvente en presencia de un catalizador basado en WCl_6 y obteniendo rendimientos cercanos al 100%. Este material es usado como aditivo para mejorar las propiedades de los compuestos de caucho debido a su alta resistencia y a su baja temperatura de transición vítrea [32].

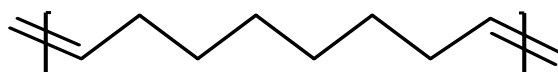


Figura 3. Estructura química del polioctenamero, mejor conocido como Vestenamer.

El polinorborneno, mejor conocido como Norsorex (Figura 4), fue comercializado por primera vez por CdF-Chimie en 1976. El polinorborneno es obtenido vía ROMP del 2-norborneno (biciclo[2.2.1]-2-hepteno) y produce un 90% de polímero *trans* con un peso molecular bastante alto ($>3 \times 10^6$ g/mol). Este elastómero tiene una alta afinidad por los hidrocarburos líquidos y es capaz de absorber hasta 10 veces su peso. Es usado como anticontaminante en derrames petroleros además de tener buenas propiedades como amortiguador de vibraciones [33].

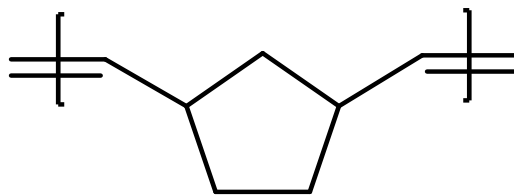


Figura 4. Estructura química del polinorborneno, mejor conocido como Norsorex.

La empresa japonesa ZEON Corporation ha dedicado una buena parte de su investigación al desarrollo de ciclo-olefinas basadas en norborneno y polimerizadas vía ROMP. ZEONEX es un polímero basado en norborneno que es usado ampliamente en aplicaciones ópticas para lentes y prismas debido a su gran transparencia, alta resistencia a altas temperaturas y a su baja absorción de agua. ZEON también produce otros polímeros derivados del norborneno como ZEONOR, utilizado en la industria alimenticia y médica, y ZEONOR FILM, usado en la industria electrónica como difusores de luz en las pantallas LCD.

La cantidad de polímeros usados en la vida cotidiana y en la industria obtenidos vía ROMP es muy alta, además, el control sobre la estructura química y la facilidad que proporciona la ROMP para la síntesis de nuevos polímeros abre las puertas para aplicaciones de especialidad como lo pueden ser, entre otras:

1. Aplicaciones en celdas de combustible.
2. Aplicaciones en la separación de gases.
3. Aplicaciones en adsorción de metales pesados.
4. Aplicaciones en desalinización de agua de mar y salobre.

Polímeros para la adsorción de metales pesados

El alto incremento de los metales pesados en los efluentes naturales y aguas residuales de la industria se ha convertido en un problema mayor en los últimos años, el cual genera una gran preocupación debido a su alta toxicidad para la salud humana, además de la flora y fauna. Se han utilizado una gran variedad de métodos para intentar eliminar estos contaminantes: la ósmosis inversa, precipitación, filtración por membrana, extracción, intercambio iónico, electrodiálisis, entre otros. Lamentablemente, estos procedimientos tienen costos muy elevados y han sido problemáticos al momento de aplicarse, por lo que se han generado numerosos intentos para mejorar y desarrollar nuevas técnicas para la eliminación de estos contaminantes que sean más económicas, eficientes y ecológicas para deshacerse de los metales pesados en los cuerpos de agua [35].

De las técnicas utilizadas para la limpieza de aguas contaminadas, la adsorción es un método muy favorable para la recuperación de los iones de metales pesados ya que es un proceso sencillo y flexible en su diseño y operación. Además de que produce aguas tratadas de buena calidad, este método también es característico por la simplicidad de su aplicación además de su eficiencia, todo esto sin contar la posibilidad de realizarlo a un bajo costo económico.

Además de la facilidad de limpiar las aguas contaminadas, la adsorción permite la recuperación de los metales pesados para una posible reutilización, ya que se permite la desorción en algunos casos [36].

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 (Figura 5). Existen tres tipos de adsorción [37]:

- Adsorción química (quimisorción): causada por reacciones químicas entre el adsorbato y el adsorbente que crean enlaces covalentes o iónicos.
- Adsorción por intercambio iónico: la concentración de los iones de una sustancia en la superficie del 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.

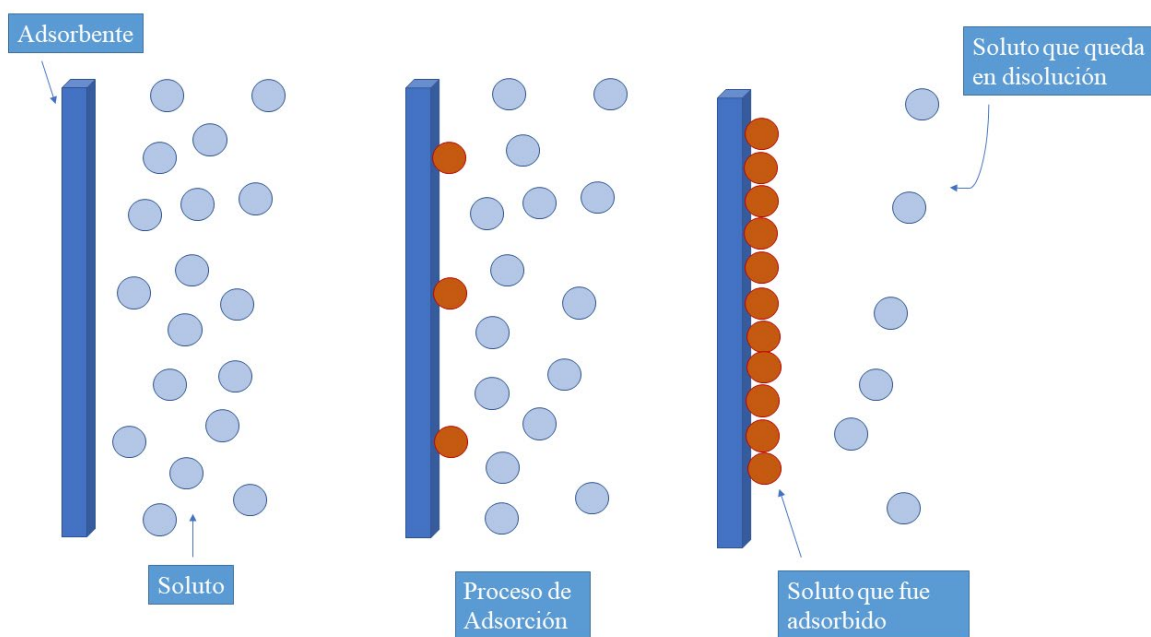


Figura 5. Esquematización del proceso de adsorción.

Una de las grandes ventajas de la adsorción sobre las otras técnicas es la posible recuperación del material adsorbido por un proceso llamado desorción. La desorción es la transferencia de iones adsorbidos desde la superficie del adsorbente a una solución. Dependiendo de la cantidad de adsorbato que se logra desprender del adsorbente se puede observar la fuerza de adsorción del adsorbato. Esto también se conoce como reversibilidad y significa que cuanto más se desorbe el adsorbato, más reversible es el proceso de adsorción [38].

Las propiedades de adsorción de los materiales están directamente relacionadas con su área superficial, su estructura interna y los grupos funcionales presentes en dicho material. Estos factores afectan el tipo de interacción que hay entre el adsorbato y el adsorbente y, por ende, afectan la efectividad del material para adsorber. Debido a esto, se han desarrollado una gran variedad de 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 [39].

Aunque los polímeros son considerados por los ambientalistas como una de las principales fuentes de desecho y contaminación de los efluentes naturales, también es una de las opciones más viables para la recuperación de contaminantes como los metales pesados. Los polímeros funcionales se han convertido en una opción viable y altamente efectiva para la adsorción de iones de metales pesados debido a la posibilidad de aumentar su área superficial, su gran resistencia mecánica y el hecho de que sus propiedades fisicoquímicas básicas se pueden ajustar modificando sus grupos funcionales al variar las condiciones de la polimerización. La facilidad de introducir nuevos grupos funcionales a la matriz polimérica los convierte en una opción con grandes oportunidades de desarrollo para mejorar sus capacidades y eficacia de adsorción de metales pesados [40]. Además, los adsorbentes agotados pueden regenerarse bajo condiciones específicas, generalmente mediante tratamiento con soluciones ácidas o alcalinas.

Debido a la necesidad por desarrollar nuevos materiales que permitan la remediación de aguas contaminadas, se han reportado diversos materiales novedosos con capacidades 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 esto, es necesario el desarrollo de nuevos adsorbentes que utilicen técnicas de separación sencillas, tengan costos de desarrollo y uso rentables además de ser respetuosos con el medio ambiente. Este desarrollo se ha convertido en un aspecto importante en la investigación actual y se encuentra en constante expansión [41].

En este sentido, recientemente han sido reportados nuevos polímeros con grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) como poli(*N*-4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida) sulfonado y poli(*N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) sulfonado (Figura 6) que demostraron tener la capacidad de adsorber Pb^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} [42]. Esta capacidad de adsorción viene de los grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3^-$), ya que a estos se le atribuye una capacidad de interacción electrostática con los iones de metales pesados [43].

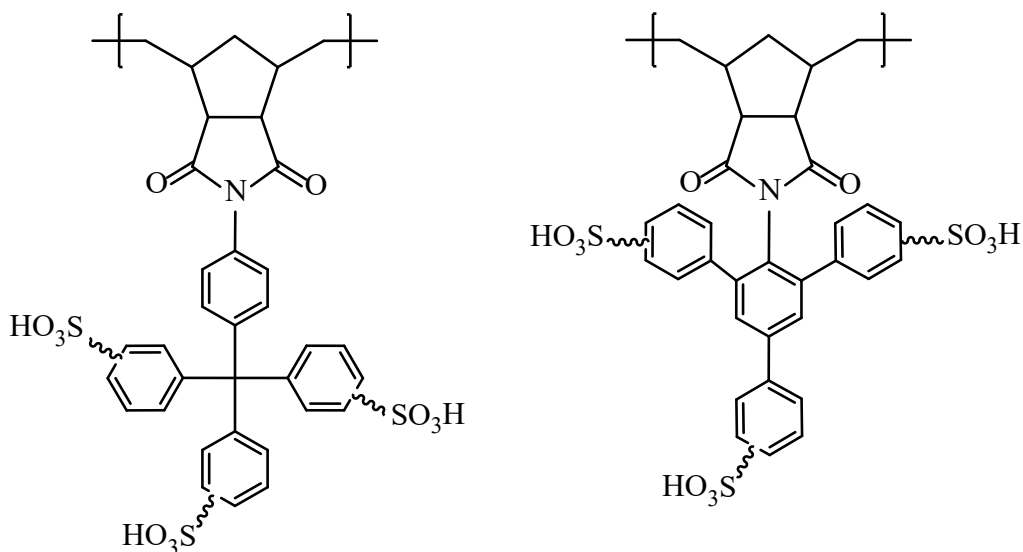


Figura 6. Estructura química de polímeros sulfonados con capacidad de adsorción de iones metálicos pesados.

Entre las membranas de uso comercial, Nafión® (Figura 7) ha sido conocida por su amplio uso en las industrias químicas por muchos años para su aplicación como separador en celdas electrolíticas, sin embargo, también existen algunas investigaciones sobre el uso de membranas de este polímero para la eliminación de metales pesados del agua. Uno de estos reportes [44] concluyó que la membrana del Nafión 117 tiene una elevada capacidad de regeneración además de ser altamente estable químicamente por lo que es posible un estudio más profundo para confirmar su uso para la eliminación efectiva de iones de metales pesados. Las propiedades de Nafión® se derivan de la incorporación de grupos perfluorovinil éter terminados con grupos de ácido sulfónico en una cadena principal de tetrafluoroetileno.

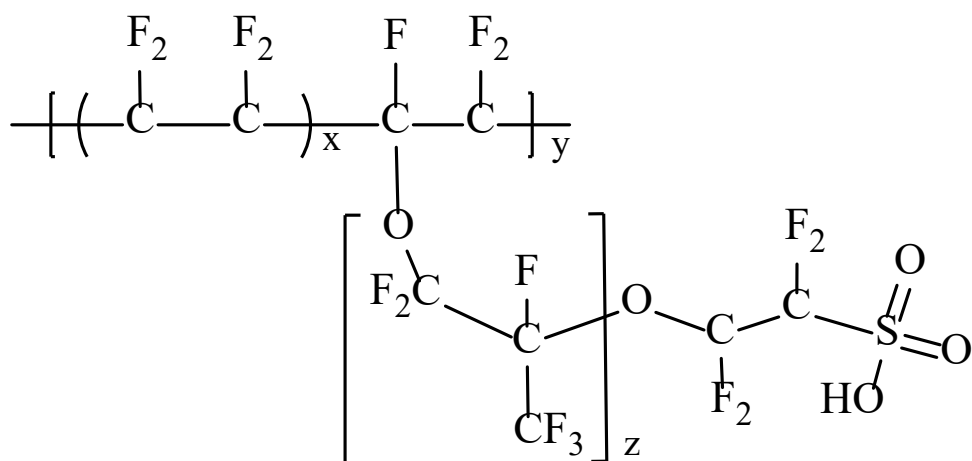


Figura 7. Estructura química del Nafion.

Los grupos sulfonados no son los únicos capaces de interactuar con metales pesados. Se sabe que el grupo tiol (-SH) puede formar quelatos con iones de metales pesados y además ha sido utilizado en varias aplicaciones para recuperar estos contaminantes [45]. Los derivados de tioles son también conocidos como mercaptanos [46], palabra que deriva del latín *mercurio captāns* cuyo significado es “Que captura mercurio”, esto debido a que el grupo tiolato (-S⁻) forma enlaces muy fuertes con mercurio. Esta característica y afinidad por los iones de metales pesados de los tioles ha sido utilizada repetidas veces a lo largo de los años y no únicamente en la descontaminación de zonas naturales.

Las propiedades de adsorción de los grupos tiol han sido usadas varias veces como terapia clínica para la desintoxicación de metales pesados. Durante la segunda guerra mundial se desarrolló el dimecaprol [47-48]; un compuesto líquido usado como agente quelante en intoxicaciones por metales pesados debido a que es capaz de formar complejos de quelación entre los grupos tiol presentes en el medicamento y los metales. Es capaz de formar complejos con una elevada estabilidad con metales como el mercurio, oro y arsénico por lo que facilita su posterior extracción. Años después John Walshe reportó el uso de la penicilamina [49] como tratamiento para la enfermedad de Wilson y envenenamiento por plomo y mercurio. La penicilamina es un agente quelante debido a que su estructura está basada en la cisteína, un aminoácido esencial que tiene un grupo tiol. La penicilamina demostró ser capaz de coordinarse con el Cu que se encuentra presente en el hígado por la enfermedad de Wilson [50]. En años más recientes se ha propuesto el uso de ácido tióctico, compuesto producido en el cuerpo, como un antídoto para el envenenamiento por plomo debido a la presencia de dos grupos tiol en su estructura [51-52].

Dentro de las investigaciones enfocadas a la remediación ambiental, se ha reportado la síntesis de membranas de nanofibras compuestas de poli(alcohol vinílico)/SiO₂ funcionalizadas con grupos tiol que demostraron tener una capacidad de adsorción significativa hacia el ion Cu²⁺ [43]. Además, también se han desarrollado membranas compuestas de nanofibras que fueron tratadas con cisteína y que exhibieron una buena capacidad de adsorción para los iones Pb²⁺ y Cr²⁺ [53]. También se ha reportado la capacidad de coordinación del ditiotretol, mejor conocido como agente de Cleland, con metales como Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ y Ni²⁺ por lo que es posible su uso como agente de remediación ambiental [54]. Las estructuras químicas de algunos de estos compuestos se pueden observar en la Figura 8.

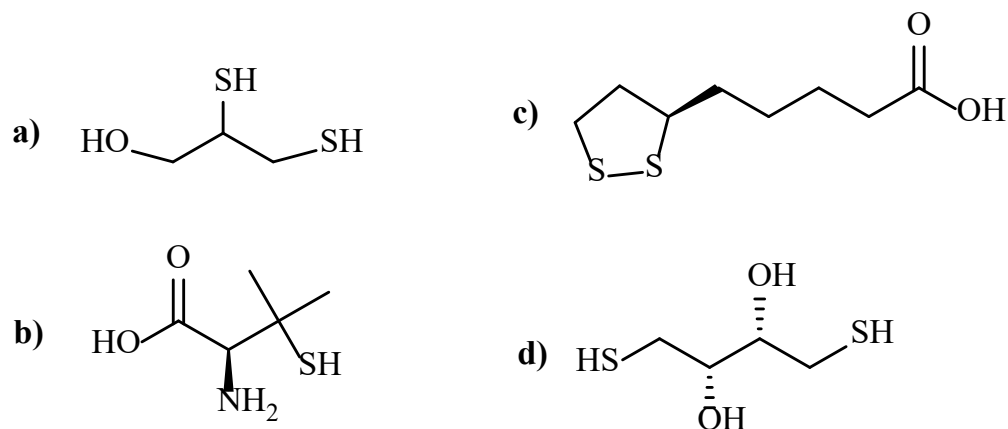


Figura 8. Estructura química de varios compuestos con capacidades para la recuperación de iones metálicos pesados debido a la presencia de grupos tiol: a) Dimecaprol, b) Penicilamina, c) Ácido tióctico y d) Ditiotreititol.

Diversas enzimas han sido utilizadas para la detección y el análisis de metales pesados en biosensores. Además, también se conoce que los metales pesados inhiben ciertos aminoácidos que presentan grupos metiltiol por lo que estos aminoácidos también son utilizados en biosensores [55].

Para el estudio de la adsorción de metales se utilizan comúnmente las isothermas de Langmuir o Freundlich. La ecuación de Freundlich es útil para modelar la adsorción de metales en sólidos con superficies heterogéneas y ha demostrado con frecuencia ser superior a la ecuación de Langmuir para el modelado de la adsorción de cationes, como lo son los metales pesados en medios acuosos. 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 aceptadas en la caracterización de la capacidad de adsorción de metales pesados de diversos materiales. También se sabe que, además de las propiedades y capacidad de adsorción que tiene el propio material, hay ciertas condiciones a tomar en cuenta que pueden afectar las capacidad y eficacia del adsorbente para eliminar metales pesados del agua [56]. Estas condiciones son:

- pH: La capacidad la adsorción pueden depender del pH ya que éste está asociado a la química del metal en la solución acuosa.
- 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: La unión de los iones a la superficie no necesariamente se realiza de manera inmediata por lo que es necesario determinar el tiempo óptimo para asegurar la mayor eliminación posible 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: La temperatura afecta a la movilidad de los iones en el medio acuoso por lo que puede afectar el proceso de adsorción. En caso de que la adsorción aumentara con el aumento de la temperatura, se tratará de un proceso endotérmico, y si la adsorción disminuye al aumentar la temperatura se trata de un fenómeno exotérmico.

Debido a lo anterior, en el presente estudio se plantea la síntesis y caracterización de nuevos derivados de polinorborneno que contengan grupos tiol y que exhiban propiedades de adsorción de iones metálicos pesados para su posible aplicación para la eliminación y recuperación de metales pesados en medios acuosos.

Metodología experimental

En este capítulo se presenta la metodología empleada para la síntesis de los polinorbornenos con grupos tiol además de los distintos materiales utilizados. También se describe el procedimiento utilizado para la elaboración de las membranas y las distintas técnicas de caracterización.

Técnicas de caracterización

Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR): Los grupos funcionales de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fueron confirmados mediante espectroscopía de infrarrojo. Los análisis de los monómeros fueron efectuados en muestras 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 (Attenuated Total Reflectance).

Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, ^{19}F -RMN): La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, se disolvieron las muestras en cloroformo deuterado (CDCl_3) 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 mientras que el hexafluorobenceno fue utilizado como estándar en los análisis de ^{19}F -RMN los cuales fueron efectuados en un equipo modelo Bruker Avance III HD a 400, 100 y 376 MHz, respectivamente.

Análisis termoanalítico: Las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los distintos polímeros fueron determinados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un equipo SENSYS evo DSC. Los experimentos fueron efectuados a una velocidad de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

Análisis termogravimétrico: Las temperaturas de descomposición de los distintos polímeros (T_d) fueron determinadas mediante un análisis termogravimétrico (TGA), los cuales fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un intervalo de 30-600 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un equipo TA Instruments Thermogravimetric Analyzer TGA Q5500.

Difracción de rayos X: La difracción de rayos X fue efectuada en un difractómetro Bruker D2-Phaser 2nd Generation entre 7 y 70 grados de la escala de 2θ , a 30 kV y 10 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 aproximadamente.

Densidad de los polímeros: 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. Las medidas de densidad fueron repetidas 3 veces a las condiciones dadas, y el promedio de los valores obtenidos es el reportado.

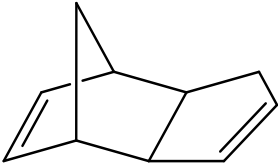
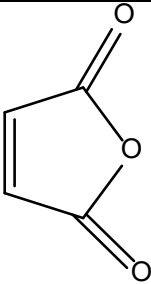
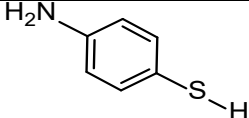
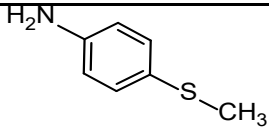
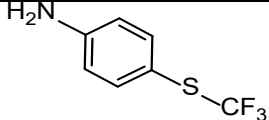
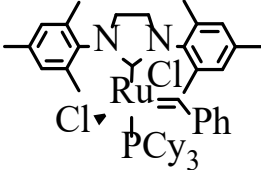
Mediciones de adsorción: Para el estudio de adsorción de los iones de metales pesados fue evaluada la capacidad de remoción de los iones metálicos pesados Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en forma aislada y en mezcla en medio acuoso usando las membranas de los polímeros realizando los siguientes experimentos a temperatura ambiente:

- **Estudio cinético:** Fueron preparadas diez muestras en tubos de ensayo agregando a cada uno 0.01 g de cada polímero en fibras y 10 mL de solución acuosa de metal pesado de concentración 100 ppm. Se utilizó $PbCl_2$, $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ y $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ para la preparación de las soluciones de cada metal. Las mezclas fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 360, 720 y 1440 minutos a temperatura ambiente. Después de cada tiempo de contacto específico, los tubos fueron centrifugados a 3500 rpm durante 10 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 mediante la técnica de espectroscopía de adsorción atómica (AAS) utilizando un equipo de absorción atómica de flama modelo Thermo Scientific iCE 3000 Series.
- **Estudio de las isothermas:** Fueron preparadas diez muestras de cada polímero en fibras en tubos de ensayo agregando a cada uno 0.01 g de polímero y 10 mL de una solución acuosa a concentraciones de 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm del metal correspondiente. Posteriormente, las mezclas fueron agitadas durante 1440 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo, se llevó a cabo la separación entre la fase sólida y la fase líquida de la solución. 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 cada polímero en fibras y 10 mL de una solución acuosa de la mezcla ternaria entre $PbCl_2$, $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ y $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, a concentraciones de 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm 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 10 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.
- **Estudio del efecto de la masa:** Fueron preparadas cinco muestras en tubos de ensayo agregando 0.01, 0.02, 0.05, 0.08 y 0.1 g de cada polímero en fibras y 10 mL de una solución acuosa de cada metal. Posteriormente, las mezclas fueron agitadas durante 1440 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo, se llevó a cabo la separación entre la fase sólida y la fase líquida de la solución. A partir de la fase líquida fueron determinadas las concentraciones finales del metal mediante AAS.

Reactivos

En la **Tabla 1** son mostrados los reactivos que fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co, los cuales fueron usados tal y como se recibieron.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de los polímeros con grupos tiol.

Nombre	Código Aldrich	Estructura Química
Diciclopentadieno	454338	
Anhídrido Maleico	M188	
4-Aminotiofenol	422967	
4-(metiltio)anilina	M54503	
4-(trifluorometiltio)anilina	470074	
[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2ilideno](PCy ₃)Cl ₂ Ru=CHPh (Catalizador de Grubbs de 2 ^a generación)	569747	

El 1,2-dicloroetano adquirido de J. T. Baker fue secado con CaH₂ y posteriormente destilado. El 1,2,3-triclorobenceno, el diclorometano (DCM), el anhídrido acético, el cloroformo, el tolueno, el hexano, el etanol, la dimetilformamida (DMF) y el acetato de sodio anhidro, todos de J. T. Baker, fueron utilizados sin purificación alguna.

Síntesis de materiales

Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA)

Se disuelven 18.0 g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60 mL de triclorobenceno. La solución es calentada a 190 °C y a continuación son adicionados lentamente 12.0 g (0.09 mol) de dicitopentadieno. La mezcla de reacción es mantenida con agitación a 190 °C durante 3 horas y posteriormente enfriada a temperatura ambiente y vertida en un vaso de precipitados con 200 mL de hexano. El sólido obtenido es lavado varias veces con hexano y filtrado. Finalmente, el producto es recrystalizado 3 veces en tolueno y secado a 50 °C con vacío durante 12 horas. El producto obtenido tiene forma de cristales de color blanco. (Esquema 4)

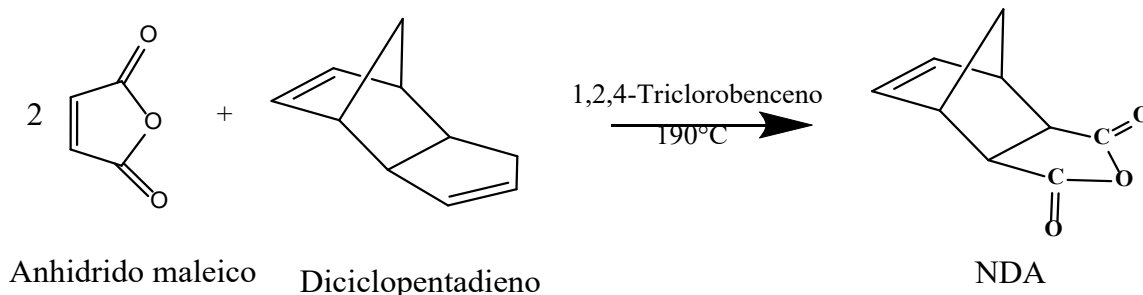
Rendimiento = 89%

Punto de fusión = 102-104 °C.

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

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 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).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 171.5 (C=O), 138.0 (C=C), 48.8, 46.9, 44.1.



Esquema 4. Ruta de síntesis del NDA.

Síntesis del monómero *N*-4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (1a)

Se disuelven 0.30 g (0.0023 mol) de 4-aminotiofenol y 0.39 g (0.0023 mol) de NDA en 30 mL de diclorometano. La solución es calentada a 60 °C y es mantenida en agitación durante 12 horas. El ácido ámico obtenido es disuelto en 30 mL de anhídrido acético y se le adicionan 0.5 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla es calentada a 70 °C y es mantenida en agitación por 12 horas. Al finalizar este tiempo se deja enfriar y se precipita en agua helada. El producto se filtra y se recrystaliza 3 veces en una mezcla de tolueno:hexano en proporción 30:70. Posteriormente, es secado a 50 °C con vacío durante 12 horas. El producto obtenido tiene forma de cristales de color verde. (Esquema 5)

Rendimiento = 68%

Punto de fusión = 165-166 °C

FT-IR: ν 3070 (C=C-H), 2990 (C-H asim.), 2885 (C-H sim.), 1774 (C=O), 1697 (C=O), 1492 (C=C), 1373 (C-N), 684 (C-S) cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.55-7.37 (4H, m), 6.39-6.27 (2H, m), 3.42 (2H, s), 2.88 (2H, s), 2.45 (1H, s), 1.64-1.46 (2H, d).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 176.6 (C=O), 138.0 (C=C), 126.77 (C-S) 47.8, 45.9, 43.01.

Síntesis del monómero *N*-4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (1b)

Se disuelven 0.30 g (0.0021 mol) de 4-(metiltio)anilina y 0.35 g (0.0021 mol) de NDA en 30 mL de diclorometano. La solución es calentada a 60 °C y es mantenida en agitación durante 12 horas. El ácido ámico obtenido es disuelto en 30 mL de anhídrido acético y se le adicionan 0.5 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla es calentada a 70 °C y es mantenida en agitación por 12 horas. Al finalizar este tiempo se deja enfriar y se precipita en agua helada. El producto se filtra y se recrystaliza 3 veces en etanol. Posteriormente, es secado a 50 °C con vacío durante 12 horas. El producto obtenido tiene forma de cristales de color púrpura. (Esquema 5)

Rendimiento =72%

Punto de fusión = 152-154 °C

FT-IR: ν 3073 (C=C-H ar.), 2980 (C-H asim.), 2945 (C-H sim.), 1773 (C=O), 1698 (C=O), 1493 (C=C), 1438 (C-H), 1385 (C-N), 681 (C-S) cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.36-7.18 (4H, m), 6.36 (2H, m), 3.42 (2H, s), 2.87 (2H, s), 2.51 (3H, s), 1.65-1.47 (2H, d).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.05 (C=O), 138.0 (C=C), 47.86, 45.83, 43.00.

Síntesis del monómero *N*-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (1c)

Se disuelven 0.20 g (0.0010 mol) de 4-(trifluorometiltio)anilina y 0.169 g (0.0010 mol) de NDA en 30 mL de diclorometano. La solución es calentada a 60 °C y es mantenida en agitación durante 12 horas. El ácido ámico obtenido es disuelto en 30 mL de anhídrido acético y se le adicionan 0.5 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla es calentada a 70 °C y es mantenida en agitación por 12 horas. Al finalizar este tiempo se deja enfriar y se precipita en agua helada. El producto se filtra y se recrystaliza 3 veces en hexano. Posteriormente, es secado a 50 °C con vacío durante 12 horas. El producto obtenido tiene forma de cristales de color blanco. (Esquema 5)

Rendimiento =43%

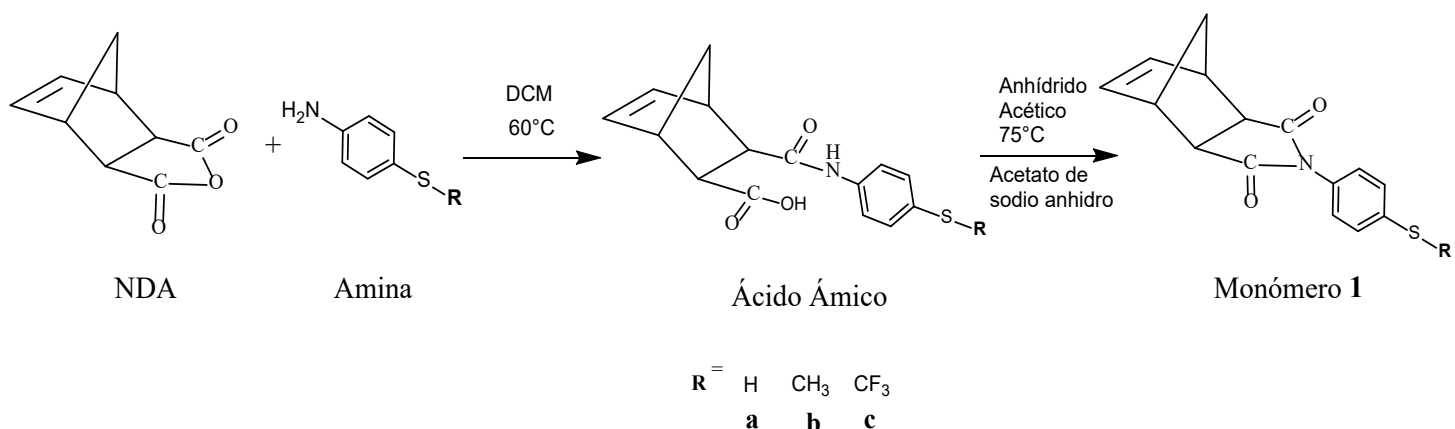
Punto de fusión = 143-145 °C

FT-IR: ν 3068 (C=C-H), 2988 (C-H asim.), 2970 (C-H sim.), 1775 (C=O), 1706 (C=O), 1493 (C=C), 1382 (C-N), 1109 (C-F), 683 (C-S) cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.77-7.38 (4H, m), 6.38 (2H, m), 3.42 (2H, s), 2.88 (2H, s), 1.65-1.43 (2H, d).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 172.5 (C=O), 138.0 (C=C), 47.86, 45.83, 43.00.

^{19}F -NMR: (376 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -44.75.



Esquema 5. Ruta de síntesis de los monómeros: a) *N*-4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1a**), b) *N*-4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1b**) y c) *N*-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1c**).

Síntesis del polímero poli(*N*-4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2a**)

Se disuelven 0.20 g (0.00073 mol) de *N*-4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida en 1,2-dicloroetano a una concentración 0.8 M en un matraz con atmósfera de nitrógeno. La polimerización se efectúa usando el catalizador de Grubbs de 2^a generación a temperatura ambiente en una relación 1:1000 durante 2 horas. La polimerización se inhibe 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 de la polimerización se purifica por disolución en DMF y posteriormente se precipita en metanol. Finalmente, el polímero fue secado a 100 °C por 24 horas bajo vacío. El polímero resultante es de aspecto fibroso y color blanco. (Esquema 6)

FT-IR: ν 3472 (C=C-H), 2922 (C-H asim.), 2852 (C-H sim.), 1776 (C=O), 1703 (C=O), 1494 (C=C), 1367 (C-N), 659 (C-S) cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, DMF-d_7 , ppm): δ 7.61-7.28 (4H, m), 5.87 (1H, *trans*), 5.63 (1H, *cis*), 3.34 (1H, s), 3.02 (2H, s), 2.76 (1H, s), 2.46 (1H, s), 2.18-1.69 (2H, d).

^{13}C -RMN (100 MHz, DMF-d_7 , ppm): δ 176.64 (C=O), 138.03, 134.85, 126.77, 77.35, 47.88, 45.92, 43.01.

Síntesis del polímero poli(*N*-4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2b**)

Se disuelven 0.20 g (0.00051 mol) de *N*-4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida en 1,2-dicloroetano a una concentración 1.0 M en un matraz con atmósfera de nitrógeno. La polimerización se efectúa usando el catalizador de Grubbs de 2^a generación a 45 °C en una relación 1:1000 durante 2 horas. La polimerización se inhibe 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 de la polimerización se purifica por disolución en cloroformo y

posteriormente se precipita en metanol. Finalmente, el polímero fue secado a 60 °C por 24 horas bajo vacío. El polímero resultante es de aspecto fibroso y color blanco. (Esquema 6)

FT-IR: ν 3627 (C=C-H), 2919 (C-H asim.), 2855 (C-H sim.), 1773 (C=O), 1701 (C=O), 1495 (C=C), 1436 (C-H), 1373 (C-N), 660 (C-S) cm^{-1} .

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.31-7.05 (4H, m), 5.78 (1H, *trans*), 5.52 (1H, *cis*), 3.43 (1H, s), 3.14 (2H, s), 2.83 (1H, s), 2.43 (3H, s), 1.60 (2H, s).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 177.51 (C=O), 139.72, 134.48, 127.07, 125.00, 77.93, 53.83, 51.41, 46.9.

Síntesis del polímero poli(*N*-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (2c)

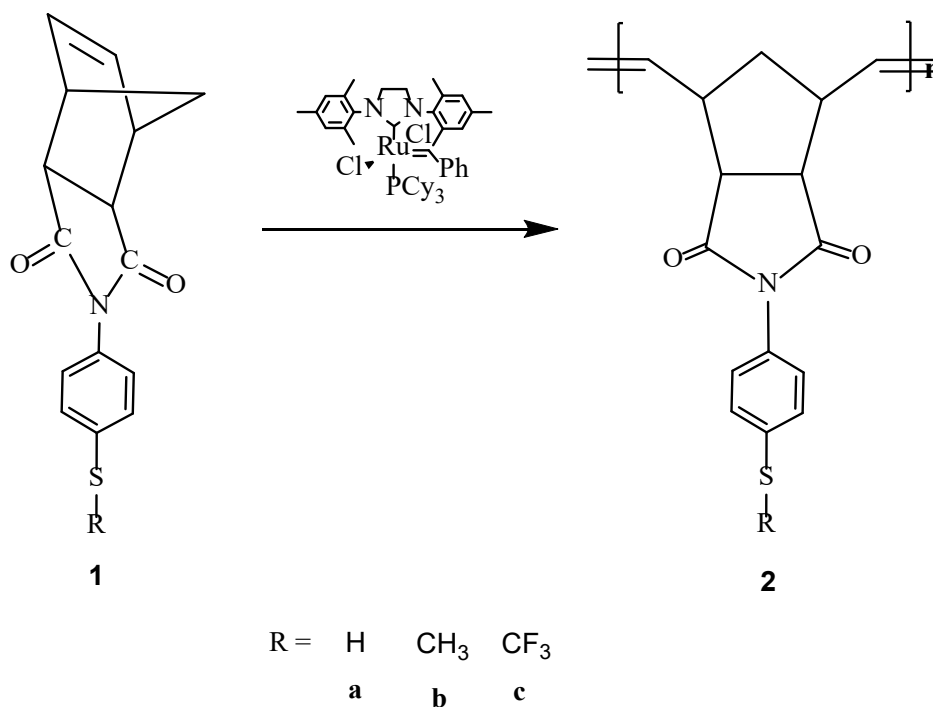
Se disuelven 0.20 g (0.00058 mol) de *N*-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida en 1,2-dicloroetano a una concentración 1.0 M en un matraz con atmósfera de nitrógeno. La polimerización se efectúa usando el catalizador de Grubbs de 2^a generación a 45 °C en una relación 1:1000 durante 2 horas. La polimerización se inhibe 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 de la polimerización se purifica por disolución en cloroformo y posteriormente se precipita en metanol. Finalmente, el polímero fue secado a 60 °C por 24 horas bajo vacío. El polímero resultante es de aspecto fibroso y color blanco. (Esquema 6)

FT-IR: ν 3480 (C=C-H), 2954 (C-H asim.), 2859 (C-H sim.), 1779 (C=O), 1707 (C=O), 1495 (C=C), 1366 (C-N), 1109 (C-F), 659 (C-S) cm^{-1} .

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.77-7.19 (4H, m), 5.84 (1H, *trans*), 5.59 (1H, *cis*), 3.51 (1H, s), 3.20 (2H, s), 2.91 (1H, s), 1.67-1.61 (2H, d).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 176.9 (C=O), 147.2, 137.18, 134.52, 127.42, 124.84, 77.75, 54.01, 51.20, 47.10.

¹⁹F-NMR: (376 MHz, CDCl₃, ppm): δ -46.83.



Esquema 6. Ruta de síntesis para los polímeros: a) poli(*N*-4-tiofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2a**), b) poli(*N*-4-(metiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2b**) y c) poli(*N*-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2c**).

Preparación de membranas

Se disuelven 0.2 g de polímero **2b** o **2c** en 10 ml de cloroformo a temperatura ambiente, y 0.2 g del polímero **2a** en 10 ml de DMF a 45 °C. La disolución se filtra y se adiciona a una caja petri, la cual es cubierta para que el disolvente se evapore lentamente hasta formar la película (Figura 9). El producto final es una película translúcida. Por último, se seca bajo vacío a 160 °C durante 24 horas.

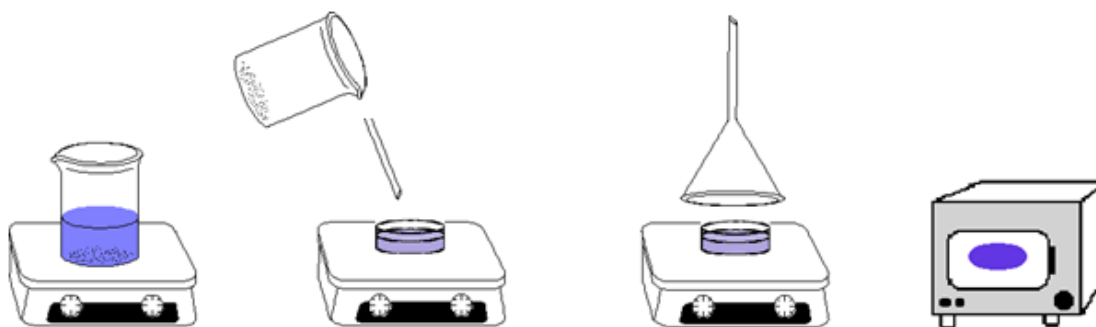


Figura 9. Procedimiento para la preparación de membranas poliméricas.

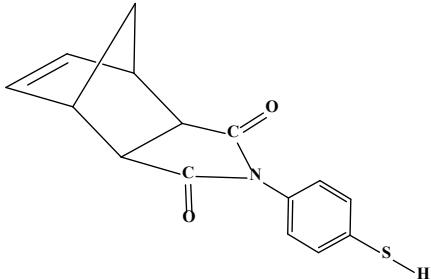
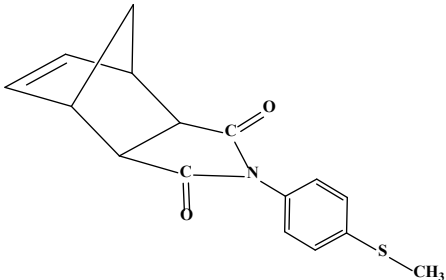
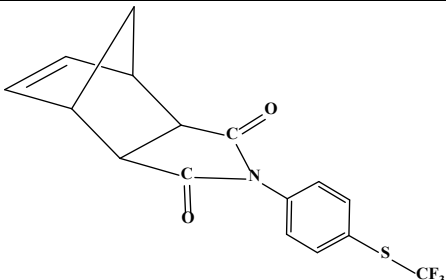
Resultados y Discusiones

Síntesis de materiales

El **NDA** se sintetizó de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura [57]. El reactivo fue preparado mediante la reacción de Diels-Alder entre el dicitopentadieno y el anhídrido maleico. El producto se filtró bajo vacío, se lavó varias veces con hexano y se dejó secar. El producto se recrystalizó 3 veces a partir de tolueno y se secó con vacío durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de los monómeros *N*-4-tiofenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**1a**), *N*-4-(metiltio)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**1b**) y *N*-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**1c**). Las reacciones fueron efectuadas mediante la reacción entre el NDA y las aminas 4-aminotiofenol, 4-(metiltio)anilina y 4-(trifluorometiltio)anilina, respectivamente. Las reacciones se llevan en un primer paso para obtener un ácido ámico, el cual en un segundo paso es deshidratado utilizando acetato de sodio anhidro y anhídrido acético para conseguir finalmente una imida cíclica. Finalmente, se lleva a cabo la purificación de los productos por recrystalización en una mezcla de tolueno:hexano, etanol y hexano respectivamente. Los monómeros obtenidos tienen forma de cristales color verde, púrpura y blanco, respectivamente. Los rendimientos en peso y el punto de fusión de cada monómero fueron determinados y son mostrados en la **Tabla 2**.

Posteriormente, los monómeros fueron sometidos a una polimerización vía ROMP utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación obteniéndose así los polímeros poli(*N*-4-tiofenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**2a**), poli(*N*-4-(metiltio)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**2b**) y poli(*N*-4-(trifluorometiltio)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**2c**). La reacción fue efectuada en 1,2-dicloroetano a 45 °C durante 2 horas con rendimientos cuantitativos (>99 %) y empleando relaciones molares de monómero:catalizador de 1000:1. Los polímeros obtenidos se mantuvieron solubles en 1,2-dicloroetano y se precipitaron en metanol caliente para obtenerse en forma de fibras blancas. A partir de los nuevos polímeros sintetizados se llevaron a cabo las caracterizaciones necesarias para la medición de su capacidad de adsorción de iones metálicos pesados. Adicionalmente, se prepararon membranas transparentes que al tacto mostraron ser resistentes y permitieron llevar a cabo su caracterización con las técnicas de FTIR, DSC, TGA y la determinación de su densidad, entre otras.

Tabla 2. Rendimiento en peso y punto de fusión de los monómeros **1a**, **1b** y **1c**.

Monómero	Estructura Química	Rendimiento	Punto de fusión	Tiempo de reacción
1a		72%	166 – 168 °C	24 horas
1b		61%	164 – 166 °C	24 horas
1c		49%	157 – 159 °C	24 horas

Caracterización de materiales

La estructura química de los materiales sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN), carbono (^{13}C -RMN) y flúor (^{19}F -RMN) así como por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Posteriormente, se realizaron análisis termoanalíticos y termogravimétricos a las membranas sintetizadas para determinar sus propiedades térmicas. También se les realizaron pruebas de DRX para determinar el grado de cristalinidad y, finalmente, se realizaron mediciones para determinar su densidad y su capacidad de adsorción de iones metálicos pesados. Las mediciones de resonancia magnética nuclear fueron realizadas en un equipo Bruker Avance III HD.

Caracterización de los monómeros

El espectro de ^1H -RMN del monómero **1a** (Figura 10) muestra la señal de los protones aromáticos en la región 7.55-7.37 ppm; la señal correspondiente al protón del doble enlace carbono-carbono (H-C=C) es observada en la región de 6.39-6.27 ppm mientras que las señales asignadas a los protones cercanos al carbonilo se ubican en 3.42 ppm; la señal asignada a los protones cercanos al puente se encuentra en 2.88 ppm y las señales asignadas a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ se asignaron en 1.64 y 1.46 ppm. La señal del protón perteneciente al grupo tiol fue asignada en 2.45 ppm. A partir de las señales olefinicas (6.39 y 6.27 ppm) se determinó que el monómero **1a** está compuesto en un 99 % de isómero *exo*.

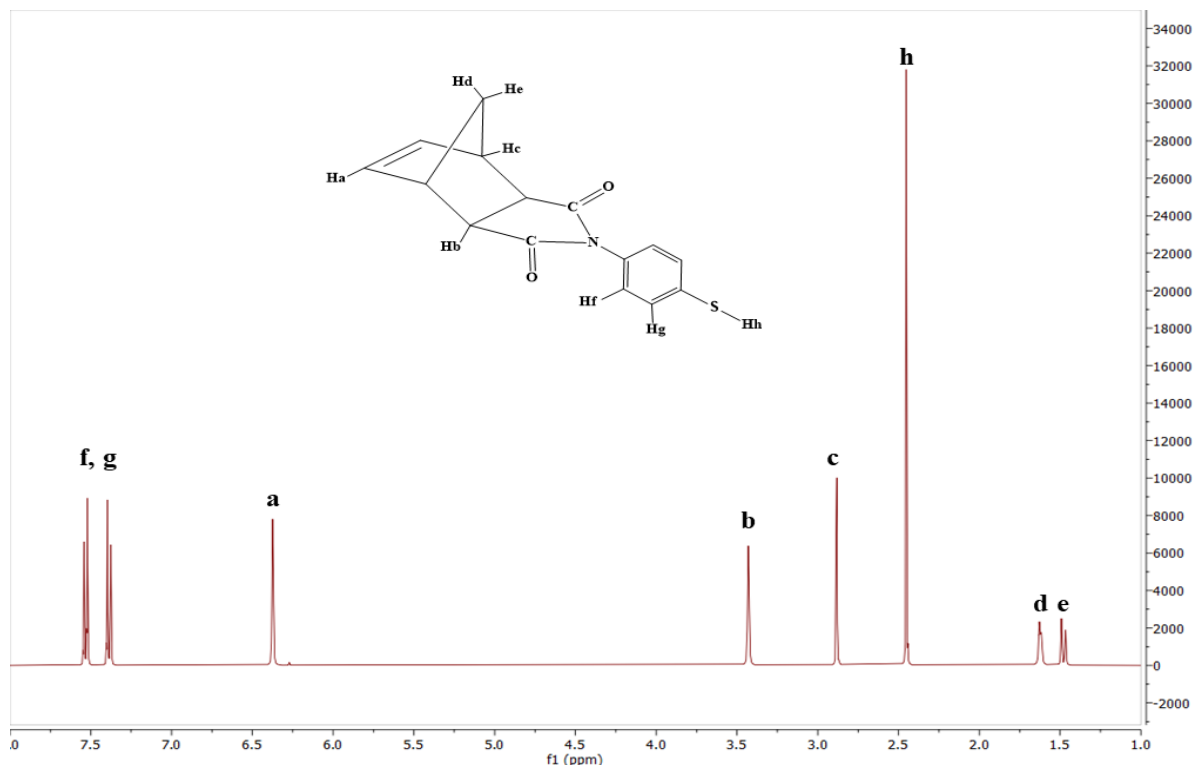


Figura 10. Espectro de ^1H -RMN del monómero **1a**.

En el espectro de ^{13}C -RMN (Figura 11) del monómero **1a** se observa la señal del carbono del grupo carbonilo (C=O) en 176.0 ppm mientras que la señal perteneciente al carbono del doble

enlace (C=C) se observa en 138 ppm.

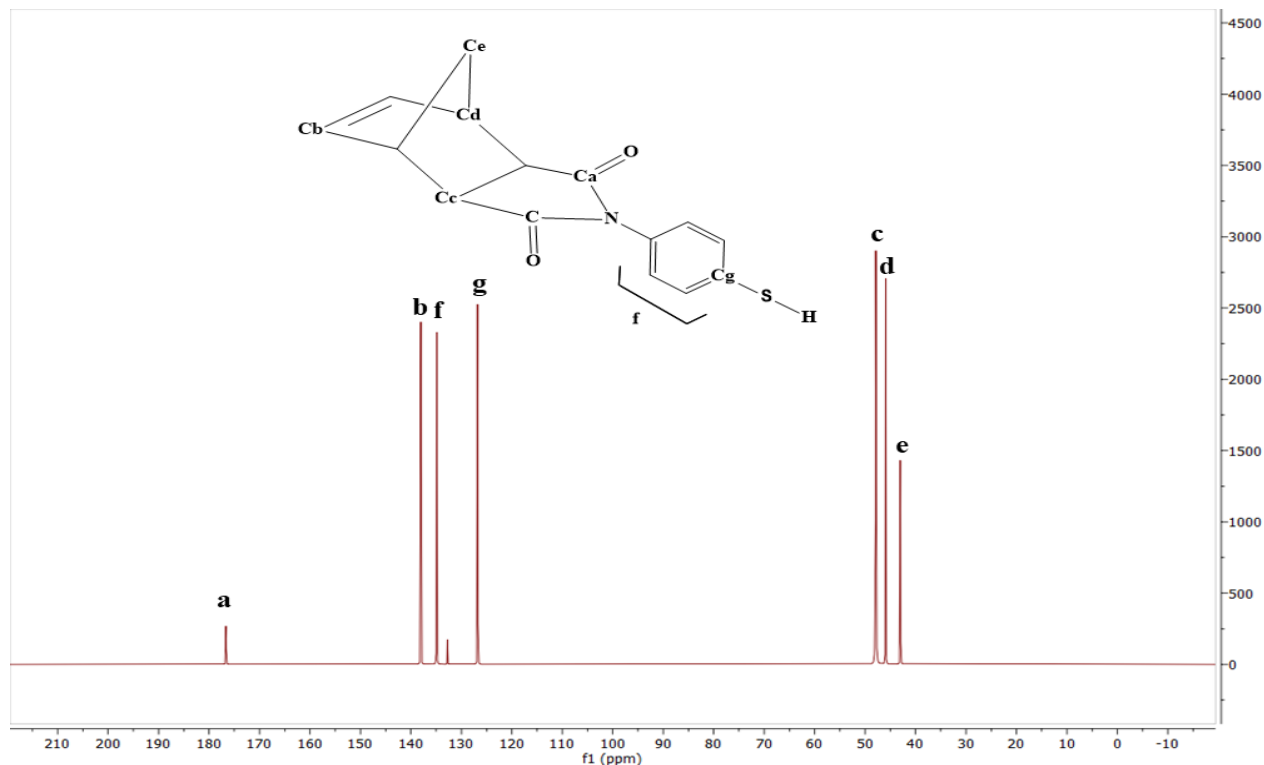


Figura 11. Espectro de ¹³C-RMN del monómero **1a**.

En el espectro de ¹H-RMN del monómero **1b** (Figura 12) se muestra la señal de los protones aromáticos en la región 7.36-7.18 ppm; la señal correspondiente al protón del doble enlace carbono-carbono (H-C=C) es observada en 6.36 ppm mientras que las señales asignadas a los protones cercanos al carbonilo se ubican en 3.42 ppm; la señal asignada a los protones cercanos al puente se encuentra en 2.87 ppm y las señales asignadas a los protones del grupo -CH₂- se asignaron en la región de 1.65 y 1.47 ppm. La señal de los protones pertenecientes al grupo metiltiol fue asignada en 2.51 ppm. A partir de la señal olefínica (6.36 ppm) se determinó que el monómero **1b** está compuesto en un 99 % de isómero *exo*.

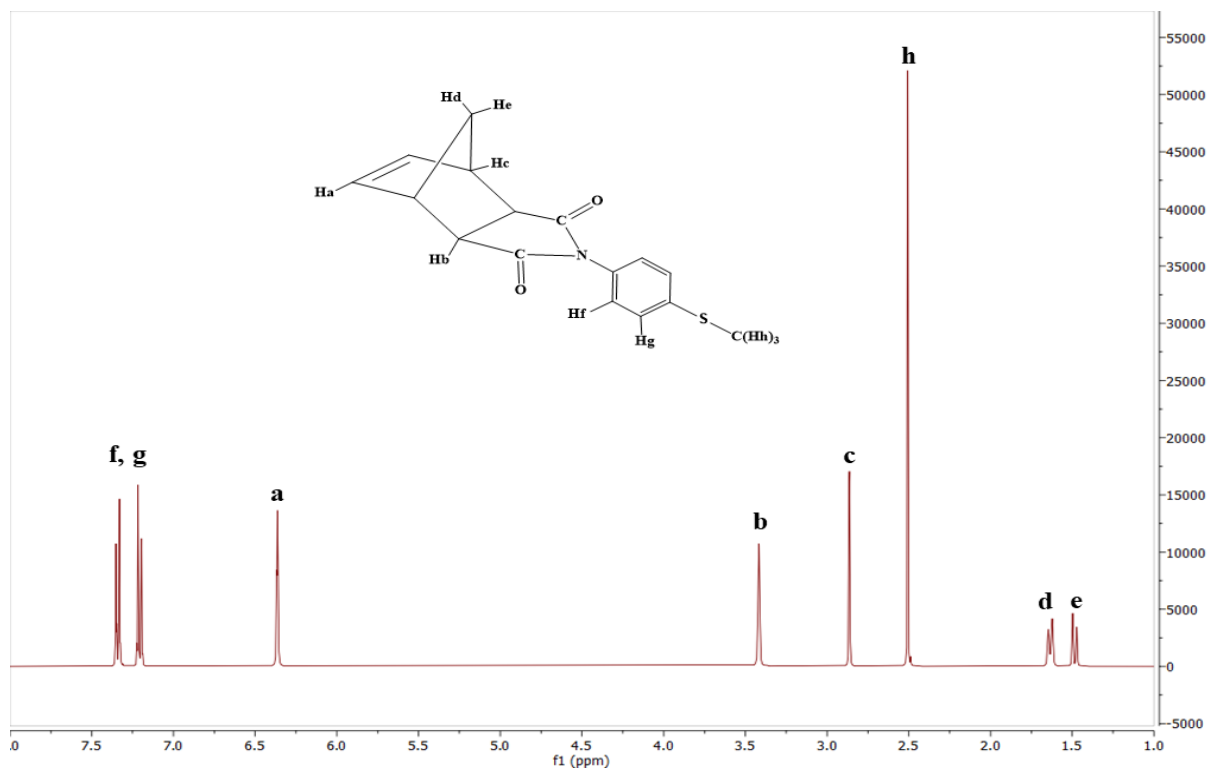


Figura 12. Espectro de ^1H -RMN del monómero **1b**.

En el espectro de ^{13}C -RMN (Figura 13) del monómero **1b** se observa la señal del carbono del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en 172.5 ppm mientras que la señal perteneciente al carbono del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) se observa en 138 ppm.

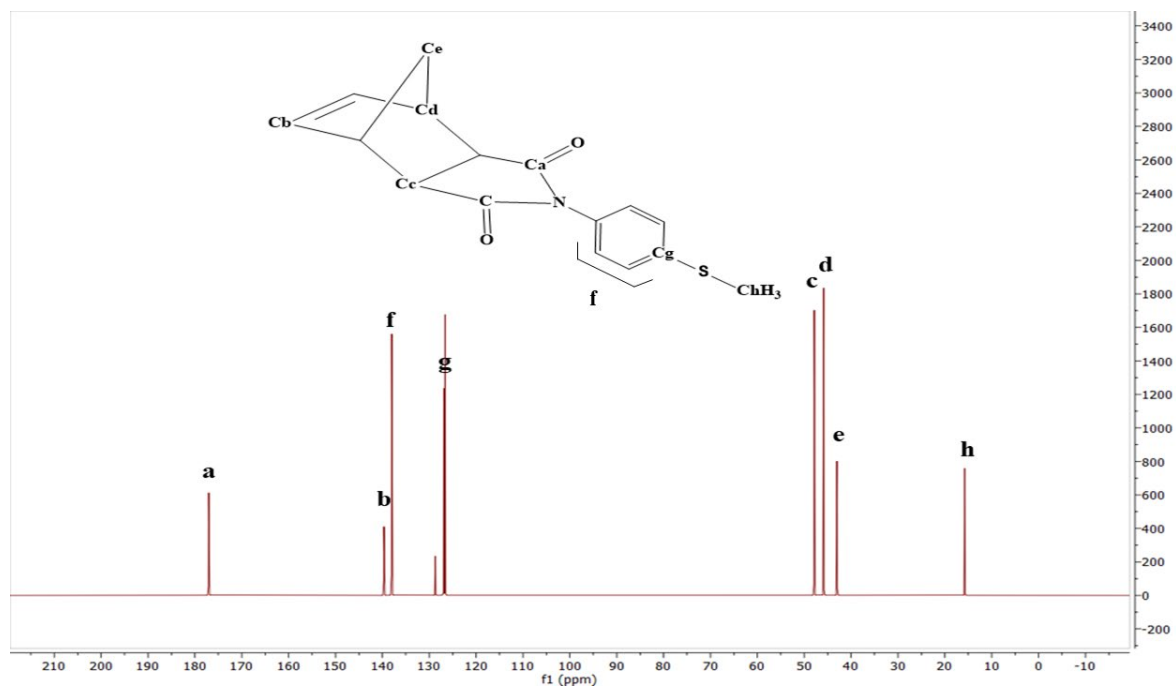


Figura 13. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **1b**.

En el espectro de ^1H -RMN del monómero **1c** (Figura 14) se muestra la señal de los protones aromáticos en la región 7.77-7.38 ppm; la señal correspondiente al protón del doble enlace carbono-carbono ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$) es observada en 6.38 ppm mientras que las señales asignadas a los protones cercanos al carbonilo se ubican en 3.42 ppm; la señal asignada a los protones cercanos al puente se encuentra en 2.88 ppm y las señales asignadas a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ se asignaron en la región de 1.65 y 1.43 ppm. A partir de la señal olefínica (6.38 ppm) se determinó que el monómero **2a** está compuesto en un 99 % de isómero *exo*.

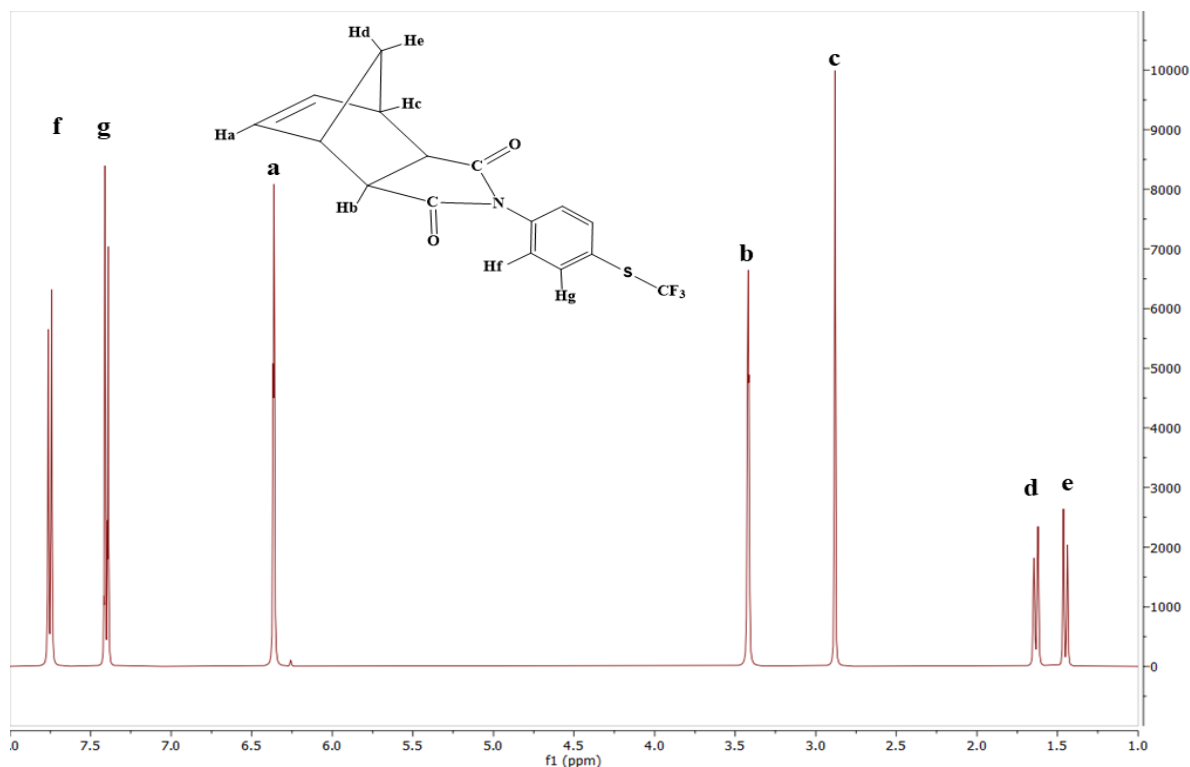


Figura 14. Espectro de ^1H -RMN del monómero **1c**.

En el espectro de ^{13}C -RMN (Figura 15) del monómero **1c** se observa la señal del carbono del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en 172.5 ppm mientras que la señal perteneciente al carbono del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) se observa en 138 ppm.

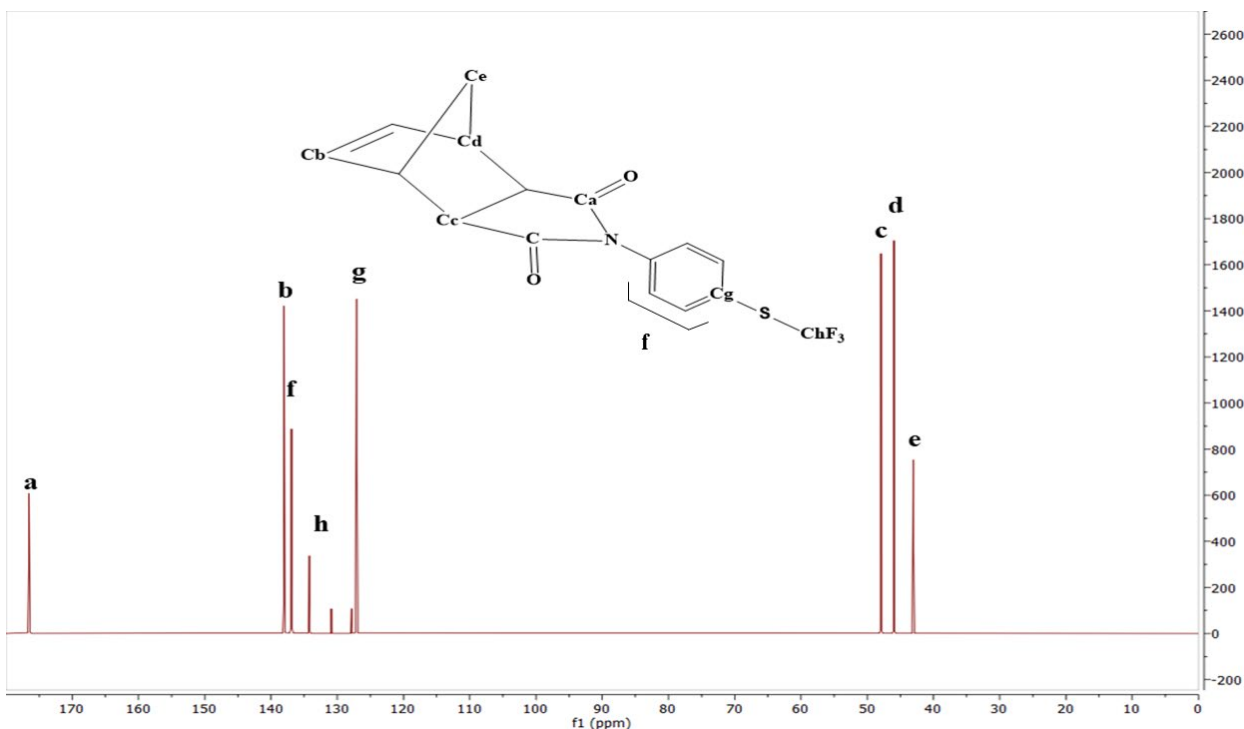


Figura 15. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **1c**.

Los espectros de infrarrojo de los monómeros **1a**, **1b** y **1c** son mostrados en la Figura 16. Los espectros son muy similares y en ellos se observan las siguientes señales: en 3070, 3073 y 3068 cm^{-1} las señales correspondientes a la tensión del hidrógeno unido al doble enlace carbono-carbono ($\text{H-C}=\text{C}$) para los monómeros **1a**, **1b** y **1c**, respectivamente. Las señales debidas a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo C-H fueron observadas en 2990 y 2885 cm^{-1} para el monómero **1a**, en 2980 y 2945 cm^{-1} para el monómero **1b** y en 2988 y 2970 cm^{-1} para el monómero **1c**. Las bandas de absorción debidas a la vibración antisimétrica y simétrica de los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) fueron asignadas en 1774 y 1697 cm^{-1} para **1a**, en 1773 y 1698 cm^{-1} para **1b** y en 1775 y 1706 cm^{-1} para **1c**. La tensión del grupo $\text{C}=\text{C}$ fue localizada en 1492, 1493 y 1493 cm^{-1} para los monómeros **1a**, **1b** y **1c**, respectivamente. La tensión del grupo C-N arroja señales en 1373 cm^{-1} para **1a**, en 1385 para **1b** y en 1382 cm^{-1} para **1c**. Las señales debidas a la tensión del grupo C-S se pueden observar en 684, 681 y 683 cm^{-1} para los monómeros **1a**, **1b** y **1c**, respectivamente. En el espectro del monómero **1b** se puede observar la señal correspondiente a la tensión de los hidrógenos en el grupo metil ($-\text{CH}_3$) en 1438 cm^{-1} . Finalmente, en el espectro del monómero **1c**, la tensión del grupo C-F fue localizada en 1109 cm^{-1} .

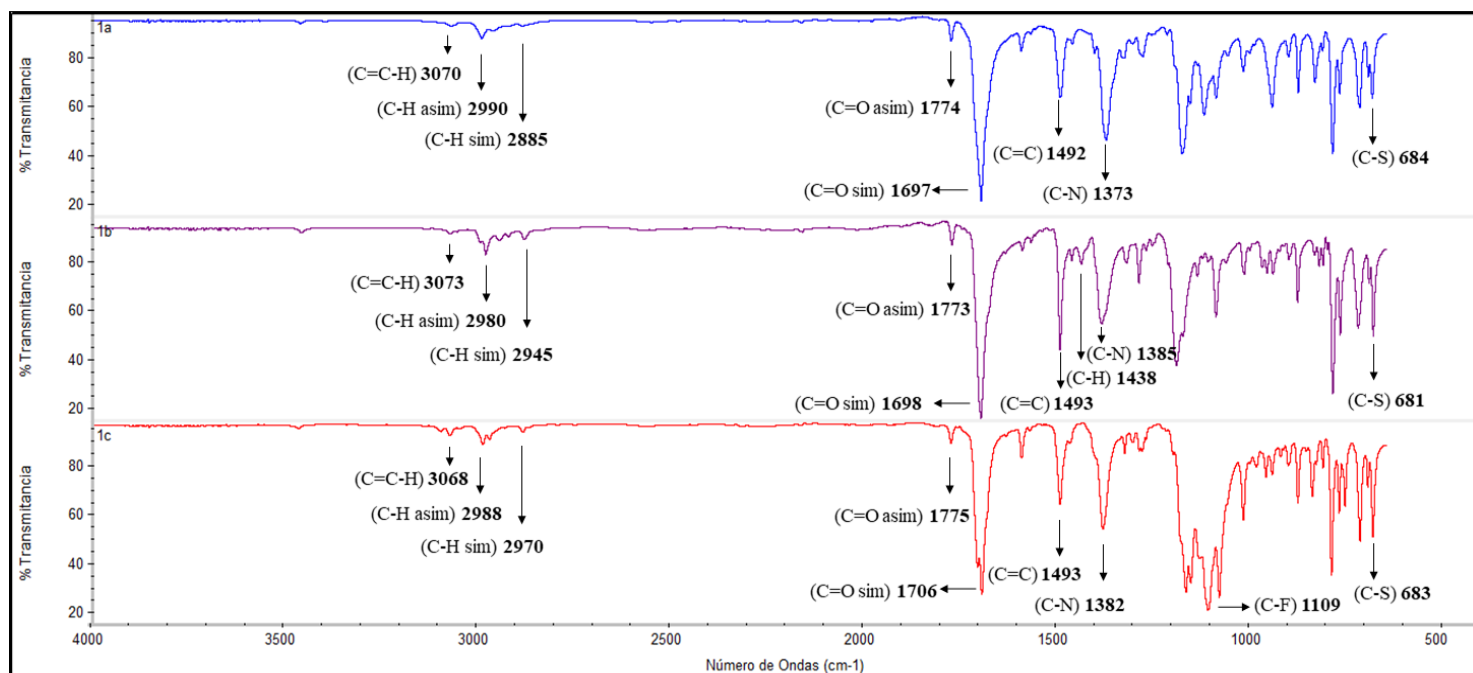


Figura 16. Espectro de FT-IR de los monómeros **1a**, **1b** y **1c**.

Caracterización de los 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 desaparece y aparecen dos nuevas señales en la misma región, las cuales corresponden a los protones de los dobles enlaces *trans* y *cis* de la cadena principal de los polímeros. La relación de enlaces *cis* y *trans* es aproximadamente 1:1 y esta mezcla ayuda a la homogeneidad de las propiedades termomecánicas en el polímero.

La Figura 17 muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **2a**. Se puede observar que la señal olefínica del monómero **1a** es reemplazada por dos nuevas señales en 5.87 y 5.63 ppm correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente, mientras que las señales atribuidas a los protones aromáticos aparecen la región 7.61-7.28 ppm. Las señales debidas al grupo $-\text{CH}_2-$ aparecen en 2.18 y 1.69 ppm y las señales correspondientes a los protones del anillo de ciclopentano aparecen en 3.34, 3.02 y 2.76 ppm. Finalmente, el protón debido al grupo tiol aparece en 2.46 ppm.

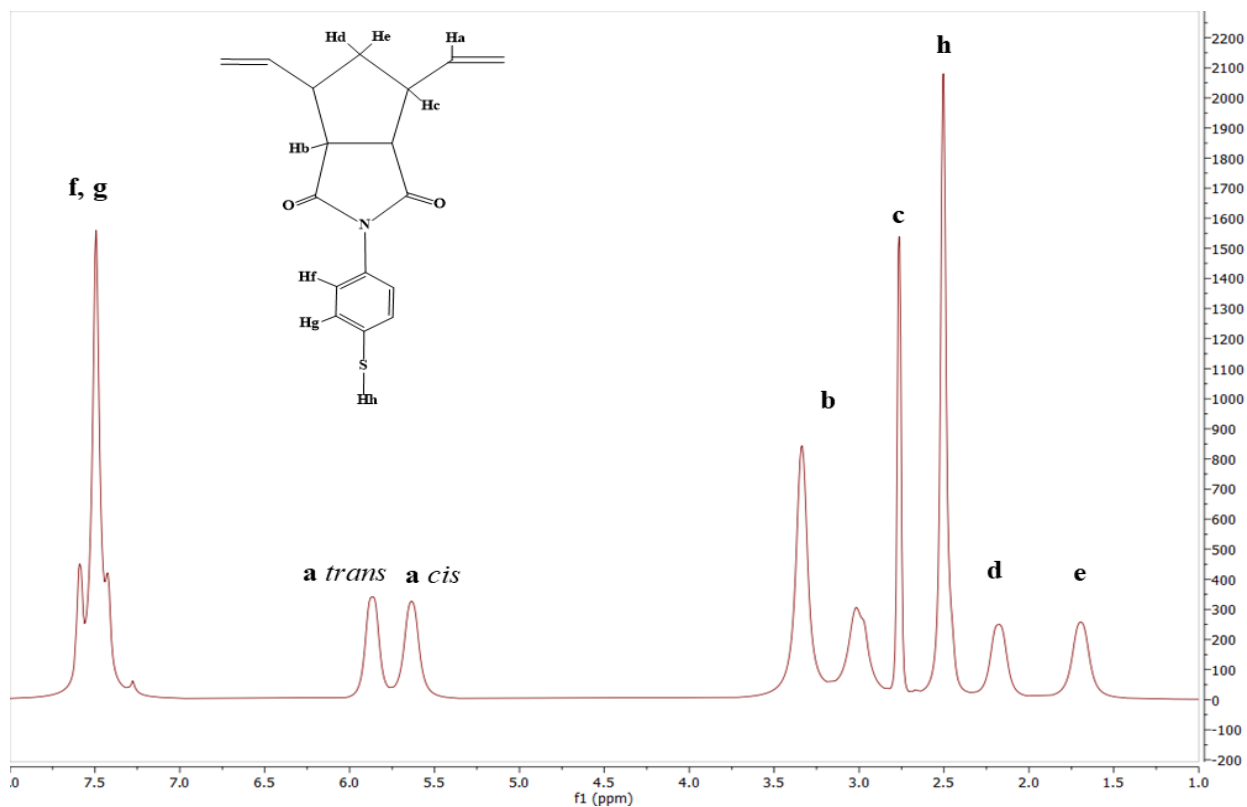


Figura 17. Espectro de ¹H-RMN del polímero **2a**.

La Figura 18 muestra el espectro de ¹H-RMN del polímero insaturado **2b**. Se pueden observar las nuevas señales en 5.78 y 5.52 ppm correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente, mientras que las señales atribuidas a los protones aromáticos aparecen la región 7.31-7.05 ppm. La señal debida al grupo -CH₂- aparece en 1.60 ppm y las señales correspondientes a los protones del anillo de ciclopentano aparecen en 3.43, 3.14 y 2.83 ppm. Finalmente, la señal debido al grupo metilol aparece en 2.43 ppm.

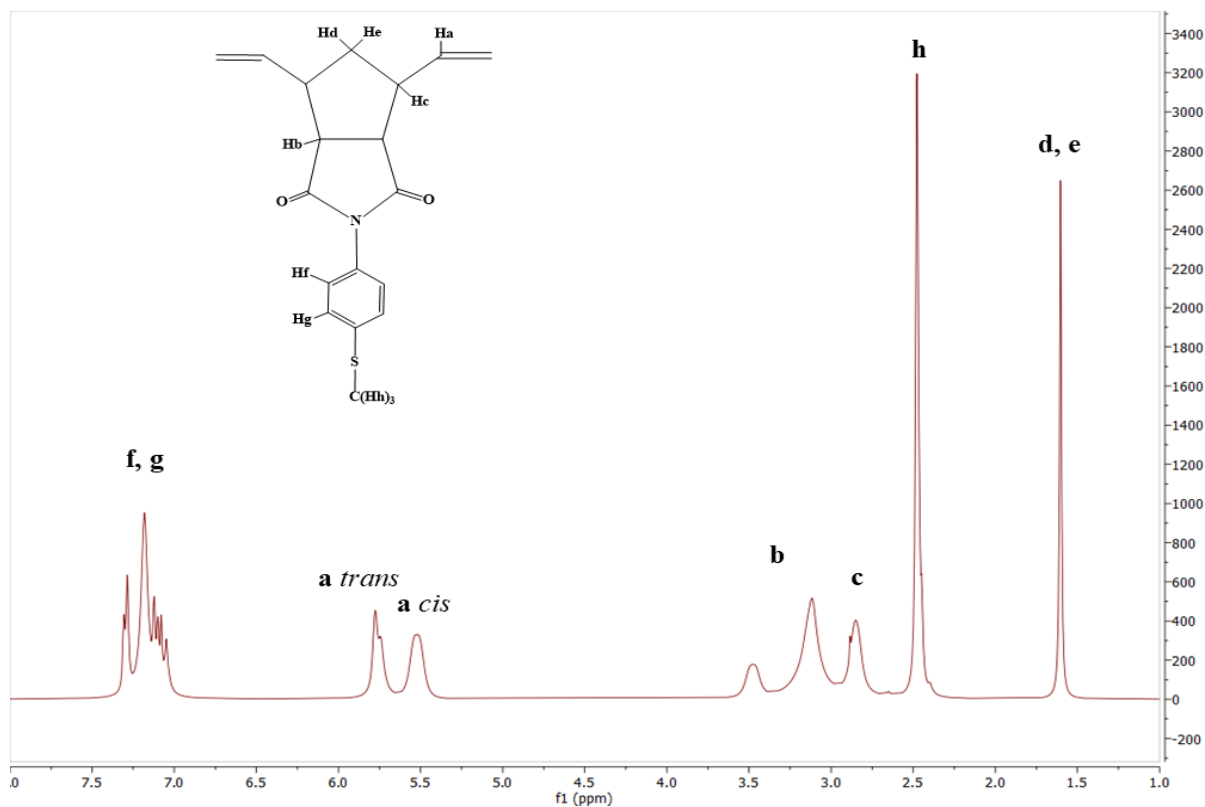


Figura 18. Espectro de ¹H-RMN del polímero **2b**.

La Figura 19 muestra el espectro de ¹H-RMN del polímero insaturado **2c**. Se pueden observar las nuevas señales en 5.84 y 5.59 ppm correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente, mientras que las señales atribuidas a los protones aromáticos aparecen en la región 7.77-7.19 ppm. Las señales debidas al grupo -CH₂- aparecen en 1.67 y 1.61 ppm y las señales correspondientes a los protones del anillo de ciclopentano aparecen en 3.51, 3.20 y 2.91 ppm.

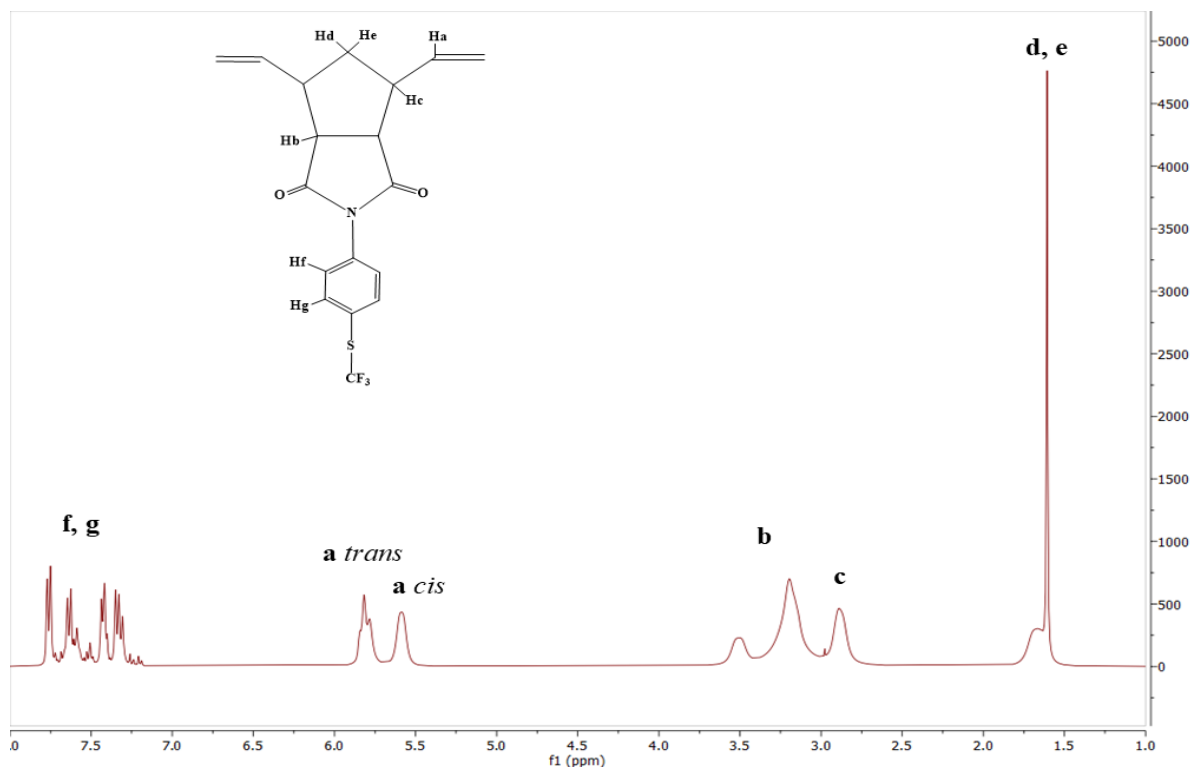


Figura 19. Espectro de ^1H -RMN del polímero **2c**.

Los espectros de infrarrojo de los polímeros sintetizados resultaron similares a los espectros de los monómeros y fue posible localizar las señales correspondientes a la tensión del hidrógeno unido al doble enlace carbono-carbono ($\text{H-C}=\text{C}$) para los polímeros **2a**, **2b** y **2c** en 3472 , 3627 y 3480 cm^{-1} , respectivamente. Las señales debidas a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo C-H fueron encontradas en 2922 y 2852 cm^{-1} para el polímero **2a**, en 2919 y 2855 cm^{-1} para el polímero **2b** y en 2954 y 2859 cm^{-1} para el polímero **2c**. Las señales que nos permiten corroborar la presencia del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) aparecen en 1776 y 1703 cm^{-1} para el polímero **2a**, en 1773 y 1701 cm^{-1} para el polímero **2b** y en 1779 y 1707 cm^{-1} para el polímero **2c**. Las señales asociadas a la tensión del grupo $\text{C}=\text{C}$ y del grupo C-N , respectivamente, fueron localizadas en 1494 y 1367 cm^{-1} para el polímero **2a**, en 1495 y 1373 cm^{-1} para el polímero **2b** y en 1495 y 1366 cm^{-1} para el polímero **2c**. Finalmente, en el espectro del polímero **2b** se localizó la señal debida a los protones del grupo $-\text{CH}_3$ en 1436 cm^{-1} y en el espectro del polímero **2c** se observó la señal debido a la tensión del grupo C-F en 1109 cm^{-1} .

La estabilidad térmica de los polímeros fue estudiada por análisis termo-gravimétrico (TGA) bajo atmósfera de nitrógeno. Los termogramas obtenidos de los tres nuevos polímeros se pueden observar en las Figuras 21, 22 y 23. En los termogramas se puede apreciar que la temperatura de descomposición (T_d) de los polímeros **2b** y **2c** es 409 y $415\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, mientras que el polímero **2a** presenta dos T_d en 352 y $459\text{ }^\circ\text{C}$. La primera T_d del polímero **2a** es atribuida a la descomposición del grupo tiol ($-\text{SH}$), mientras que la segunda T_d se atribuye a la descomposición de la cadena principal. Una T_d de $418\text{ }^\circ\text{C}$ fue

reportada previamente para una polinorbornen dicarboximida con un grupo aromático sin grupos tioles (PPNDI) (Figura 20) [58].

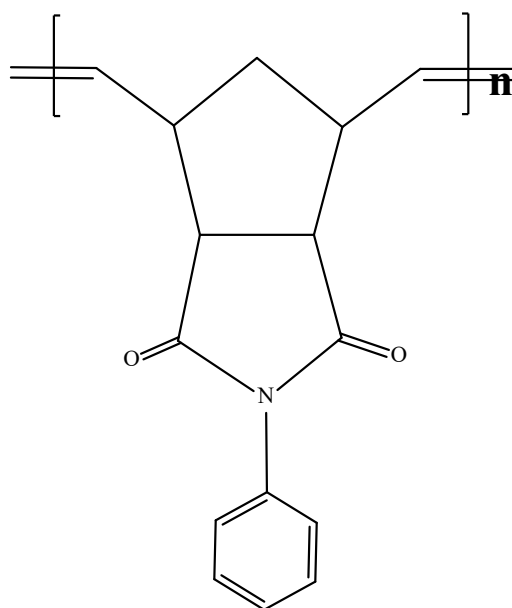


Figura 20. Estructura química del PPNDI.

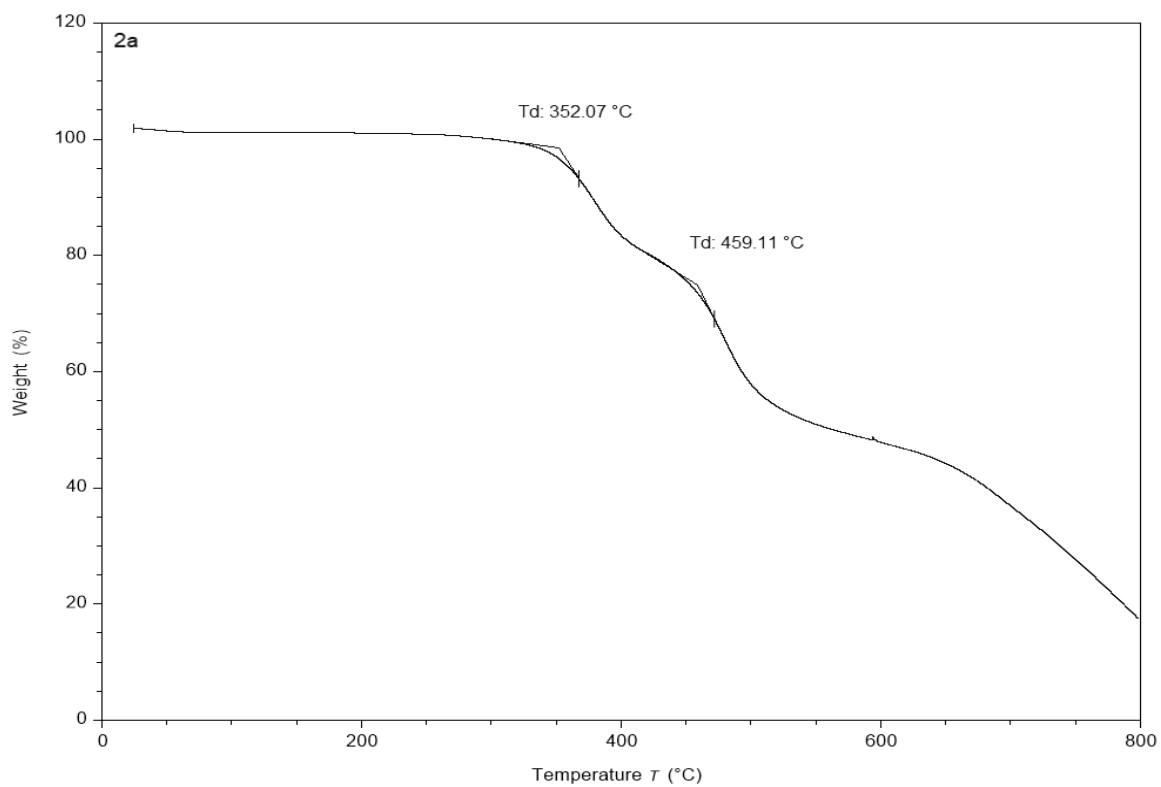


Figura 21. TGA del polímero 2a.

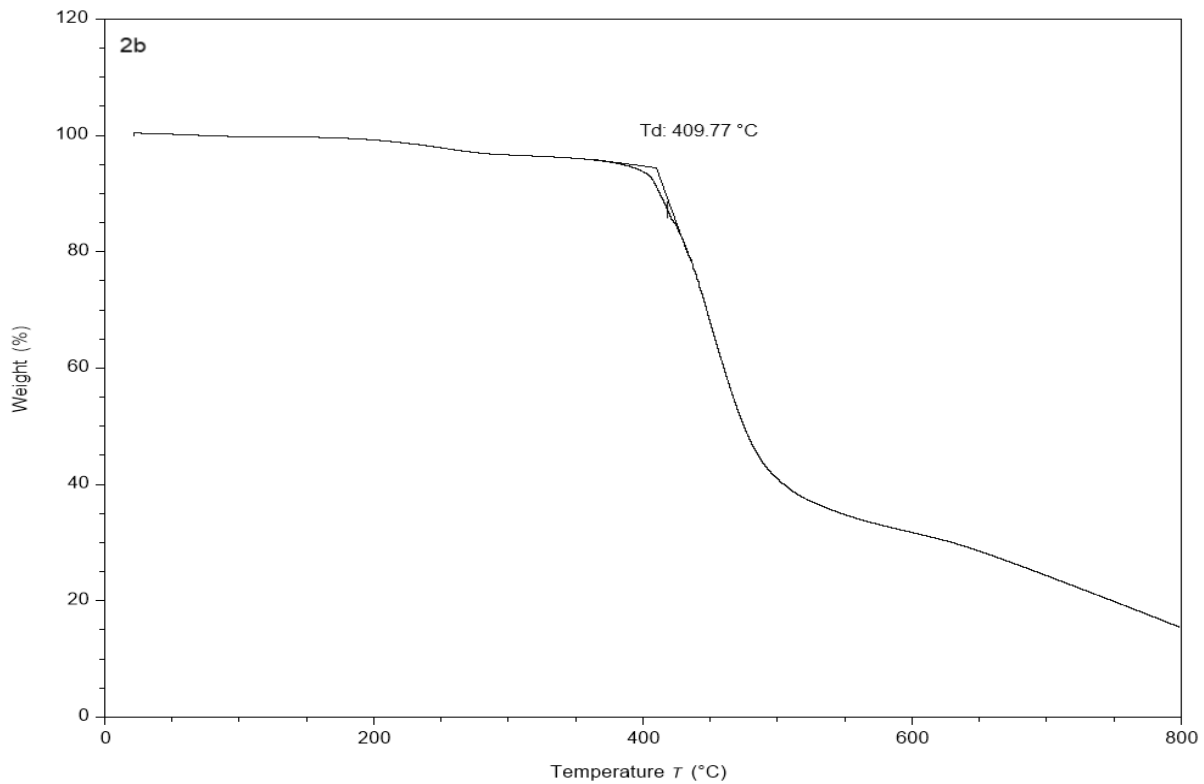


Figura 22. TGA del polímero **2b**.

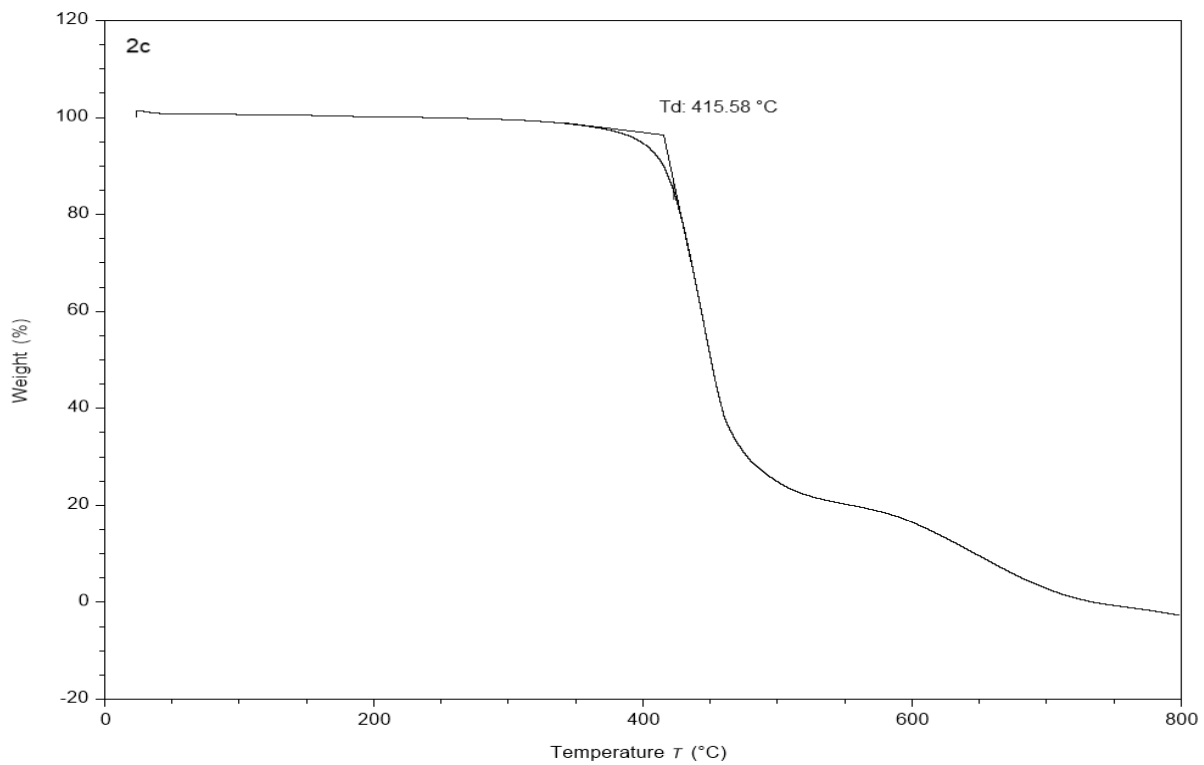


Figura 23. TGA del polímero **2c**.

La T_g de los nuevos polímeros fue determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados, mostrados en las Figuras 24, 25 y 26, indican que el polímero **2a** exhibe una T_g de 225 °C, el polímero **2b** presentó una T_g de 216 °C y el polímero **2c** presentó una T_g de 215 °C. La T_g del polímero **2a** es mayor que las T_g de los polímeros **2b** y **2c**, esta diferencia puede ser atribuida a que los grupos funcionales presentes en los polímeros **2b** y **2c** presentan un mayor volumen que el grupo funcional que se encuentra en el polímero **2a**, esta diferencia de volumen promueve una mayor separación entre cadenas poliméricas, lo que a su vez promueve un mayor volumen libre dentro del material, facilitando de esta manera el movimiento segmental de las cadenas del polímero [59,60]. También se puede comparar con la T_g del polímero PPNDI [58], el cual no presenta ningún grupo funcional en el anillo aromático, que es reportada en 222 °C. El polímero PPNDI, al no presentar grupos funcionales, presenta un mejor acomodo de las cadenas, por lo cual su temperatura de transición vítrea es mayor a las de los polímeros **2a**, **2b** y **2c**. También se puede corroborar que los polímeros **2a**, **2b** y **2c** no presentan temperaturas de fusión ni de cristalización.

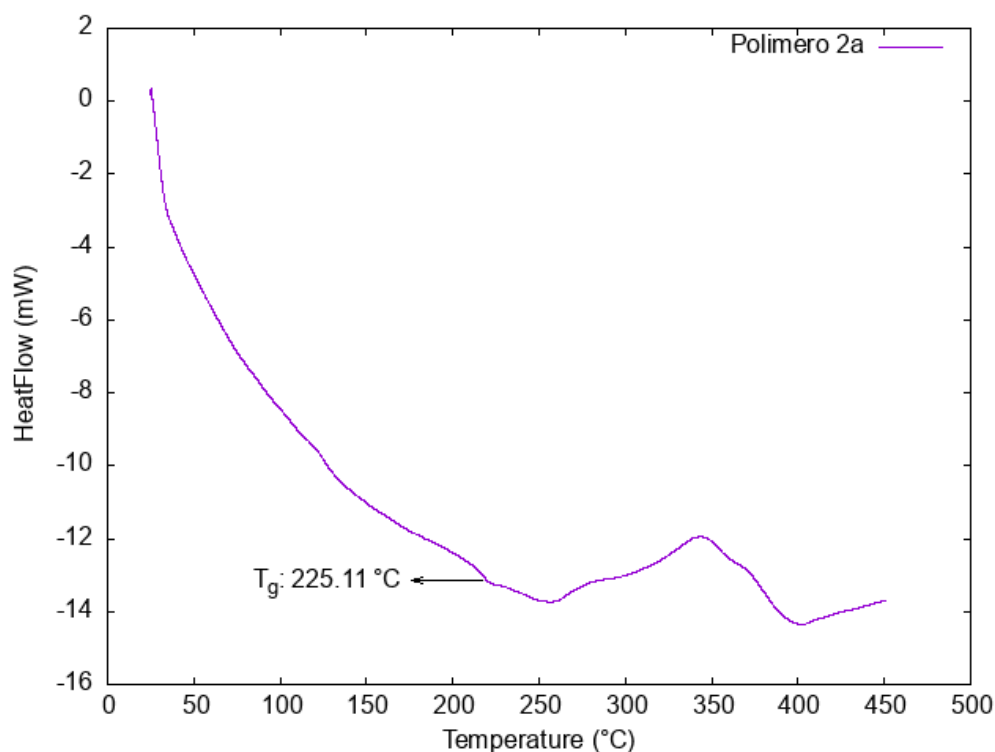


Figura 24. DSC del polímero **2a**.

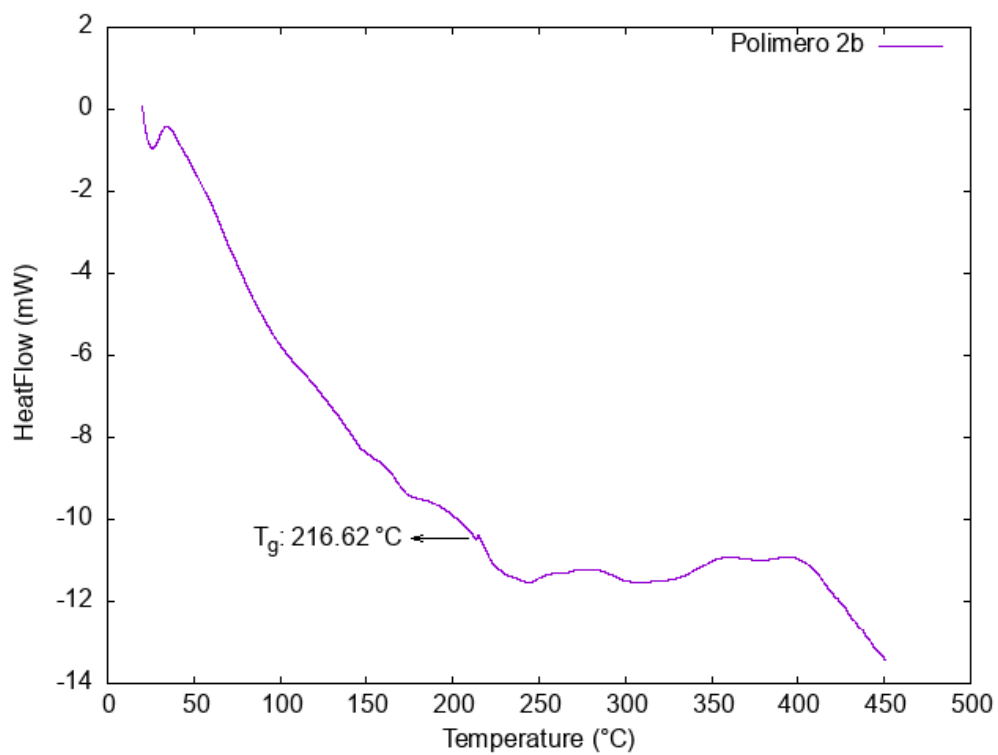


Figura 25. DSC del polímero **2b**.

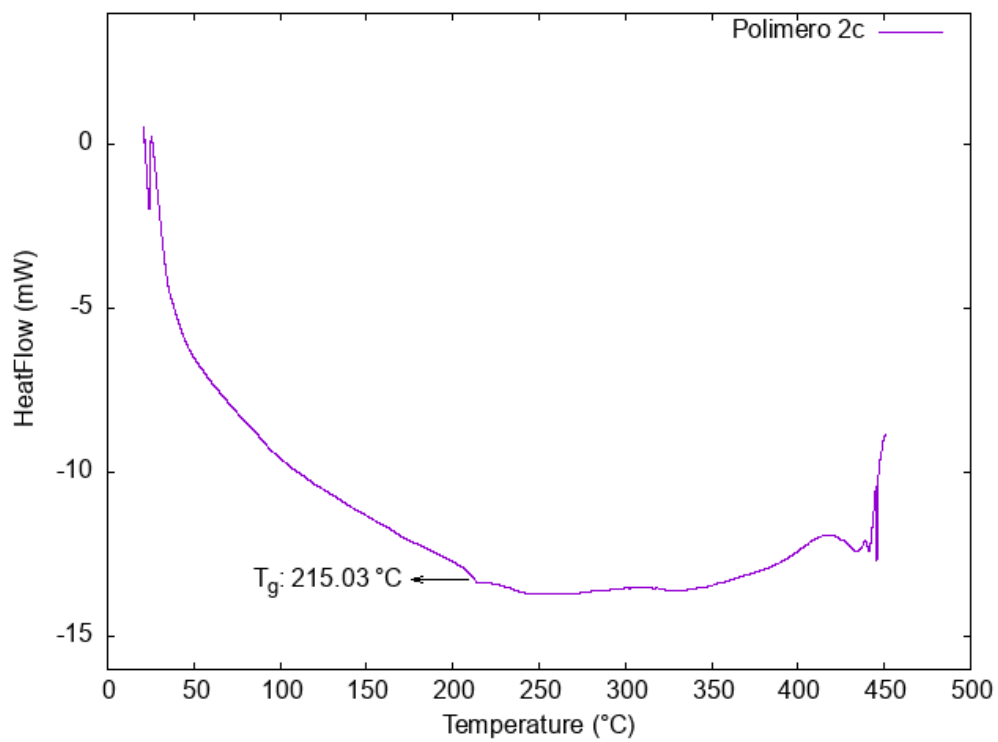


Figura 26. DSC del polímero **2c**.

Se realizaron análisis por difracción de Rayos X a los polímeros para estimar el valor promedio de la distancia de separación entre cadenas en materiales poliméricos amorfos mediante la aplicación de la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Los difractogramas de los polímeros **2a**, **2b** y **2c**, observados en las Figuras 27, 28 y 29, no presentan algún grado de cristalinidad y muestran un patrón típico de difracción para un material amorfo. Para estimar la distancia promedio de separación entre las cadenas (d) se usaron los máximos de intensidad que se presentaron en 18.34° , 17.67° y 18.14° en la escala 2θ para los polímeros **2a**, **2b** y **2c**, respectivamente. Los valores obtenidos para la d fueron 4.83 \AA para **2a**, 4.88 \AA para **2b** y 5.01 \AA para **2c**. Estos resultados corroboran que el polímero **2a** presenta una mejor eficiencia de empaquetamiento que el polímero **2b** y éste a su vez presenta una mejor capacidad de empaquetamiento que el polímero **2c**. Esta variación entre resultados se puede explicar por la estereoquímica de las dos estructuras, debido a que el grupo trifluorometil presente en el polímero **2c** presenta un mayor impedimento estérico que el grupo metil del polímero **2b**. Esto propicia que la distancia entre las cadenas poliméricas sea mayor.

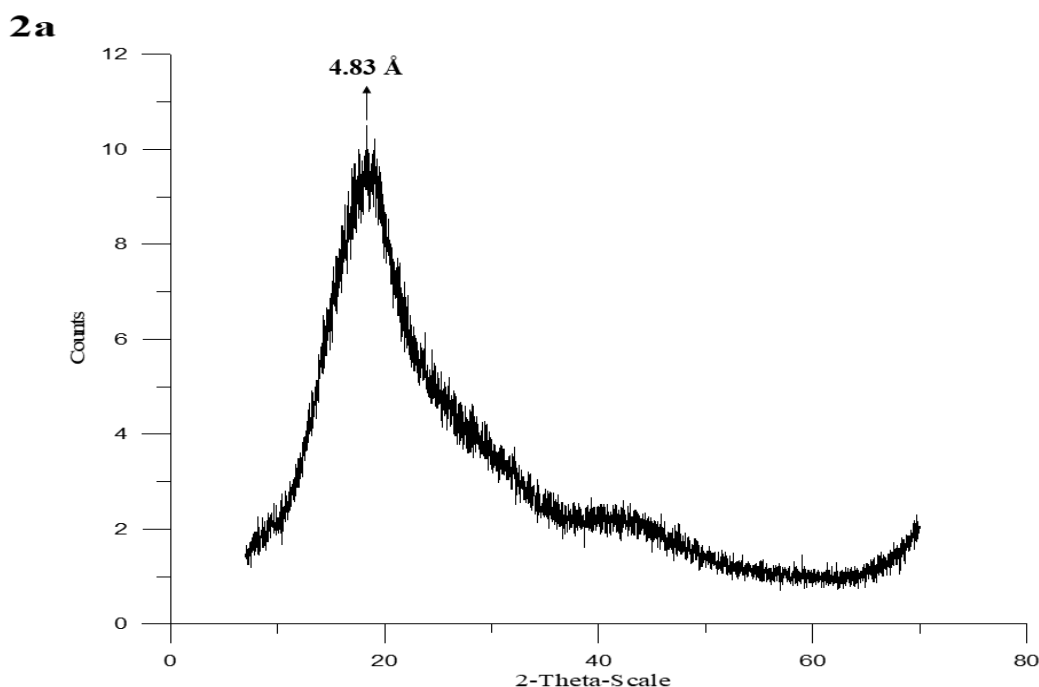


Figura 27. Patrón de difracción de rayos X del polímero **2a**.

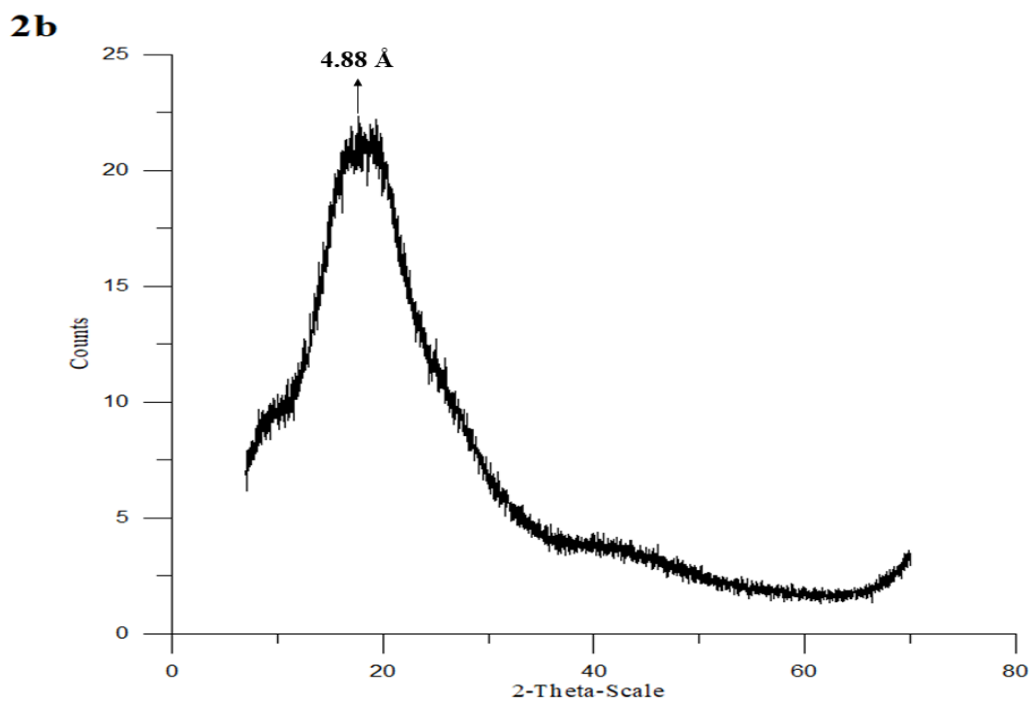


Figura 28. Patrón de difracción de rayos X del polímero **2b**.

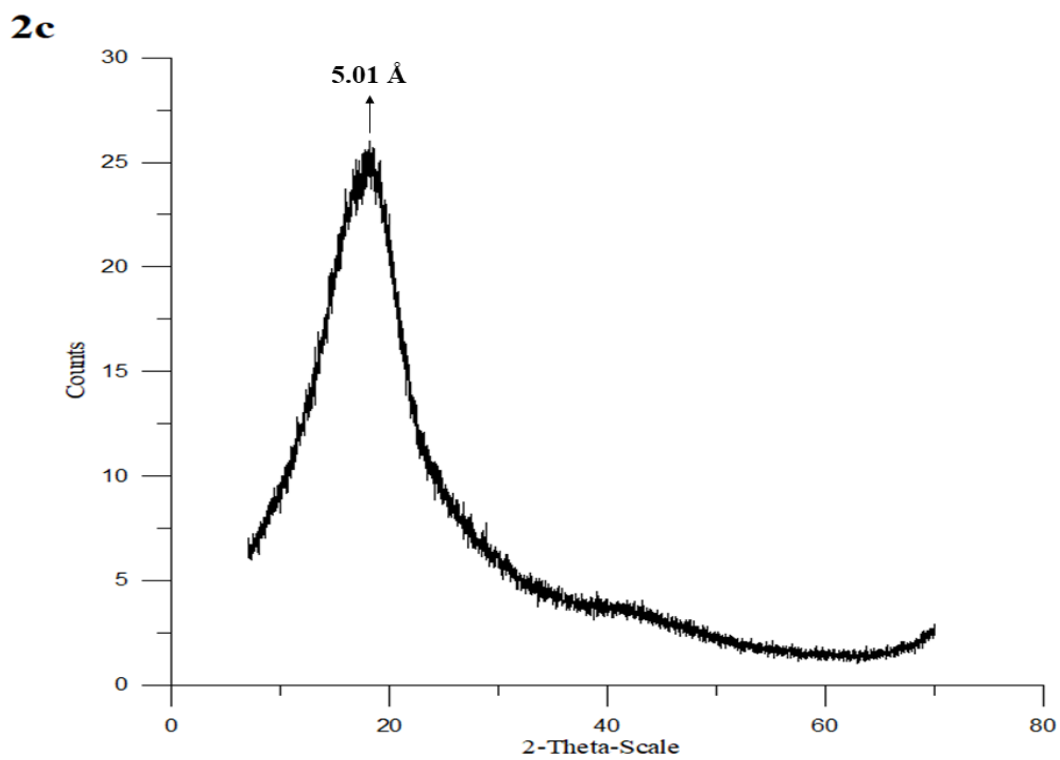
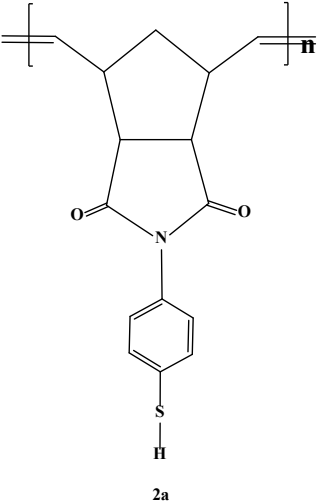
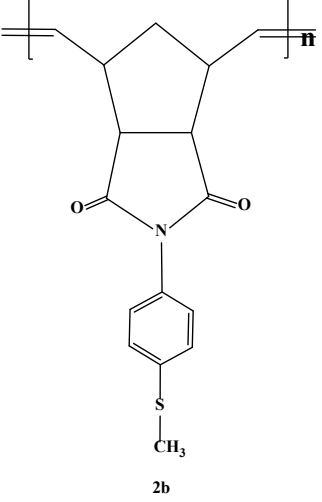
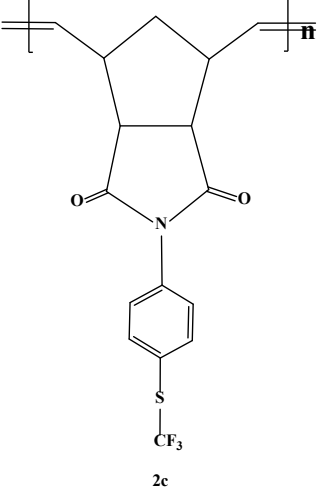


Figura 29. Patrón de difracción de rayos X del polímero **2c**.

Las densidades de las membranas de los polímeros fueron determinadas a una temperatura de 25 °C en una balanza Sartorius con kit de densidad utilizando etanol como medio de flotación. La densidad del polímero **2a**, $\rho = 1.406 \text{ g/cm}^3$, resultó mayor que la del polímero **2b**, $\rho = 1.268 \text{ g/cm}^3$, que a su vez es ligeramente mayor que la densidad del polímero **2c**, $\rho = 1.263 \text{ g/cm}^3$. Estos valores están en concordancia con los valores promedios de las distancias entre cadenas de los polímeros (d). Al comparar las estructuras de los tres polímeros se observa que el polímero **2c** presenta la mayor d de los tres polímeros; al no poder empaquetarse de manera eficiente las cadenas del polímero, éste presenta un mayor volumen y una densidad menor, es por esto mismo que el polímero **2a**, que presenta la d de menor valor, es el que tiene una mayor eficiencia de acomodo de las cadenas de esta serie de polímeros y por eso es el material que exhibe la densidad más alta.

En la **Tabla 3** se muestra un compendio de los valores de las propiedades térmicas y físicas de los polímeros que se desarrollaron en el presente estudio.

Tabla 3. Propiedades térmicas y físicas de los nuevos polímeros sintetizados.

Polímero	T_g (°C)	T_d (°C)	ρ (g/cm ³)	d (Å)
 <p>2a</p>	225	459	1.40	4.83
 <p>2b</p>	216	409	1.26	4.88
 <p>2c</p>	215	415	1.26	5.01

En la Figura 30 se presentan los esquemas de la ROMP de los nuevos monómeros para lo obtención de los polímeros **2a**, **2b** y **2c**, con sus respectivas imágenes fotográficas.

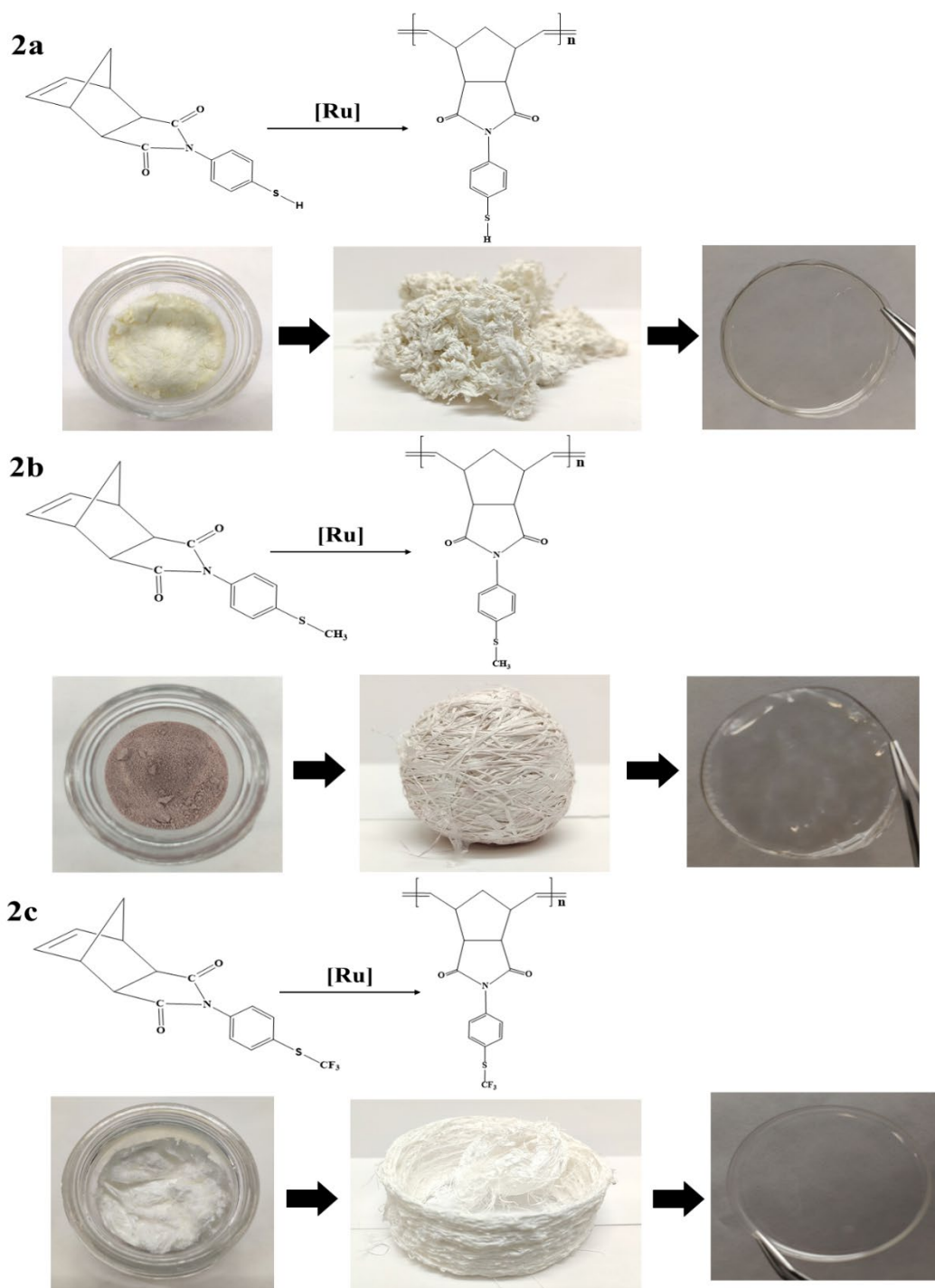


Figura 30. Esquema de la ROMP de los monómeros **2a**, **2b** y **2c**, con imágenes fotográficas de sus respectivos monómeros, fibras poliméricas y membranas.

Estudio de adsorción de los iones metálicos pesados

Cinética de adsorción

La capacidad de adsorción de los grupos tiol se atribuyen a la presencia de 2 pares de electrones libres debido al estado de oxidación del azufre presente. La presencia de estos electrones le otorga al grupo tiol las características de una base de Lewis y se conoce que éstas pueden proporcionar dos electrones para formar un enlace de coordinación con ácidos de Lewis. Los metales pesados presentes en medios acuosos están en forma de iones, por lo que se comportan como ácidos de Lewis, lo que permite al grupo tiol formar enlaces de coordinación con estos iones y así permitir su adsorción. La estructura del complejo de coordinación formado entre la molécula con grupos tiol y los iones metálicos depende de la geometría de la molécula, la cantidad de grupos tiol por molécula y la distancia entre ellos [61-63].

Para determinar la cinética de adsorción de los iones de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} fueron preparadas diferentes soluciones de $PbCl_2$, $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ y $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ a 100 ppm cada una. Se colocaron muestras poliméricas en tubos de ensayo junto con las soluciones metálicas y agitadas a diferentes tiempos de contacto (5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 360, 720 y 1440 min) hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Al término de cada tiempo de contacto específico, las soluciones fueron centrifugadas para separar cualquier material suspendido y la concentración final de cada muestra fue medida con un equipo de AAS. La capacidad de eficiencia de adsorción (q_t) es medida en mg de ión metálico adsorbido por g de adsorbente en un tiempo de contacto específico t . Para calcular q_t se utilizó la siguiente ecuación:

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

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.

Se puede observar en la Figura 31 el proceso cinético de adsorción para cada solución metálica utilizando los polímeros **2a**, **2b** y **2c**. El proceso cinético se obtiene graficando q_t vs t , como puede observarse en estas gráficas. La capacidad de adsorción de los tres iones metálicos pesados se incrementa con el tiempo de agitación desde 5 min a 30 min y luego incrementa lentamente, volviéndose casi constante después de los 180 min. Se puede observar que el polímero **2a** tiene una mayor eficiencia de adsorción para los tres metales en comparación con los polímeros **2b** y **2c**. El proceso de adsorción rápido en los primeros minutos se puede atribuir a la presencia de un gran número de sitios disponibles donde los iones metálicos pesados pueden coordinarse y, por lo tanto, se puede observar un gradiente de concentración entre los iones metálicos pesados presentes en la solución y en la superficie del adsorbente. Después de los 180 minutos de tiempo de contacto la cantidad de mg/g adsorbida se ve reducida debido a la saturación de los sitios disponibles para los iones

divalentes. Además, se puede observar que el máximo de adsorción en los tres materiales poliméricos decreció de la siguiente manera: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$.

La variación en la adsorción de estos metales se puede atribuir al radio iónico hidratado que afecta la distancia de la superficie del adsorbente con el ion metálico y, por consiguiente, a mayor distancia más débil será la adsorción [42]. El radio iónico hidratado, Pb: 4.01, Cd: 4.26 y Ni: 4.04 (Å), decrece en el orden $Pb^{2+} < Ni^{2+} < Cd^{2+}$ y esto explica la tendencia para el Pb y el Cd. En el caso del Ni, la diferencia en afinidad se atribuye a la diferencia de número atómico, ya que, a mayor cantidad de protones habrá una mayor atracción a los puntos de coordinación ricos en electrones. El número atómico de los iones metálicos, Pb: 82, Cd: 48 y Ni: 28, decrece de la manera: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$.

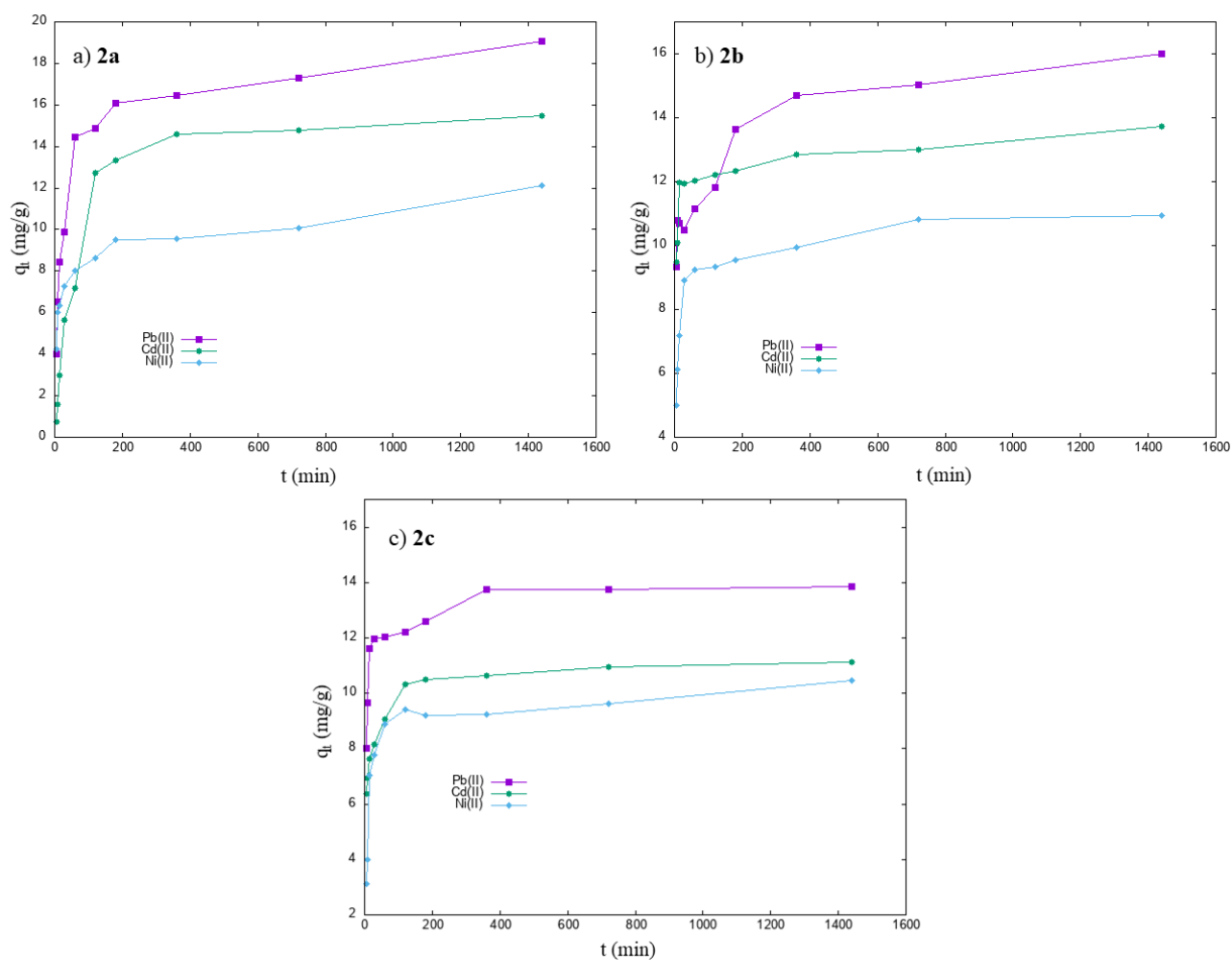


Figura 31. Cinética de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} para los polímeros a) **2a**, b) **2b** y c) **2c**, respectivamente.

Adicionalmente se realizaron las mediciones de adsorción para Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} a 100 ppm por 24 horas de contacto para el polímero PPNDI [58] que no presenta grupos tiol y se obtuvieron las siguientes cantidades adsorbidas: 0.5 mg/g para Pb^{2+} , 0.4 mg/g para Cd^{2+} y 0.2 mg/g para Ni^{2+} . Las cantidades de iones metálicos adsorbidos son considerablemente menores comparadas con los polímeros que tienen presencia de grupos tiol, por lo que es posible atribuir a los grupos tiol el conferir a los materiales las propiedades de coordinación necesarias para la captura de metales pesados.

Para analizar los datos cinéticos experimentales fueron utilizados los modelos cinéticos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden, los cuales permiten describir el mecanismo involucrado en el proceso de adsorción. Ambos modelos asumen que la diferencia de concentraciones de los iones metálicos pesados que hay en el medio acuoso y en la superficie del adsorbente es la principal razón para la adsorción. El modelo cinético de pseudo-primero 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 siguiente ecuación:

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

Donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primero 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). Es posible integrar la ecuación anterior para poder obtener la siguiente expresión matemática:

$$q_t = q_e - e^{-k_L t}$$

Esta fórmula es conocida como la ecuación de Lagergren y k_L es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren. El modelo anterior puede ser linealizado para realizar el cálculo de k_L a partir de la siguiente ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_L 2.303 t$$

También fue estudiada la cinética de adsorción mediante el modelo de pseudo-segundo orden, el cual se basa en la capacidad de equilibrio de adsorción de la fase sólida para capturar los iones y se representa mediante la siguiente ecuación:

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

Donde k_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$), q_e es la cantidad del ion 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). Al integrar la ecuación anterior, ésta adquiere la forma lineal de la expresión matemática:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

La variación lineal de t/q_t respecto t nos permite calcular k_2 y q_e . En la Figura 32 se pueden observar las gráficas para los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden usando los datos experimentales de la cinética de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} obtenidos para la muestra **2a** junto con los valores calculados para las constantes cinéticas de adsorción (k_L y k_2), la cantidad de ion metálico adsorbido en el equilibrio teórica (q_e) y el coeficiente de correlación (R^2). En la Figura 33 y Figura 34 también se pueden observar las gráficas para los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para los polímeros **2b** y **2c**, respectivamente.

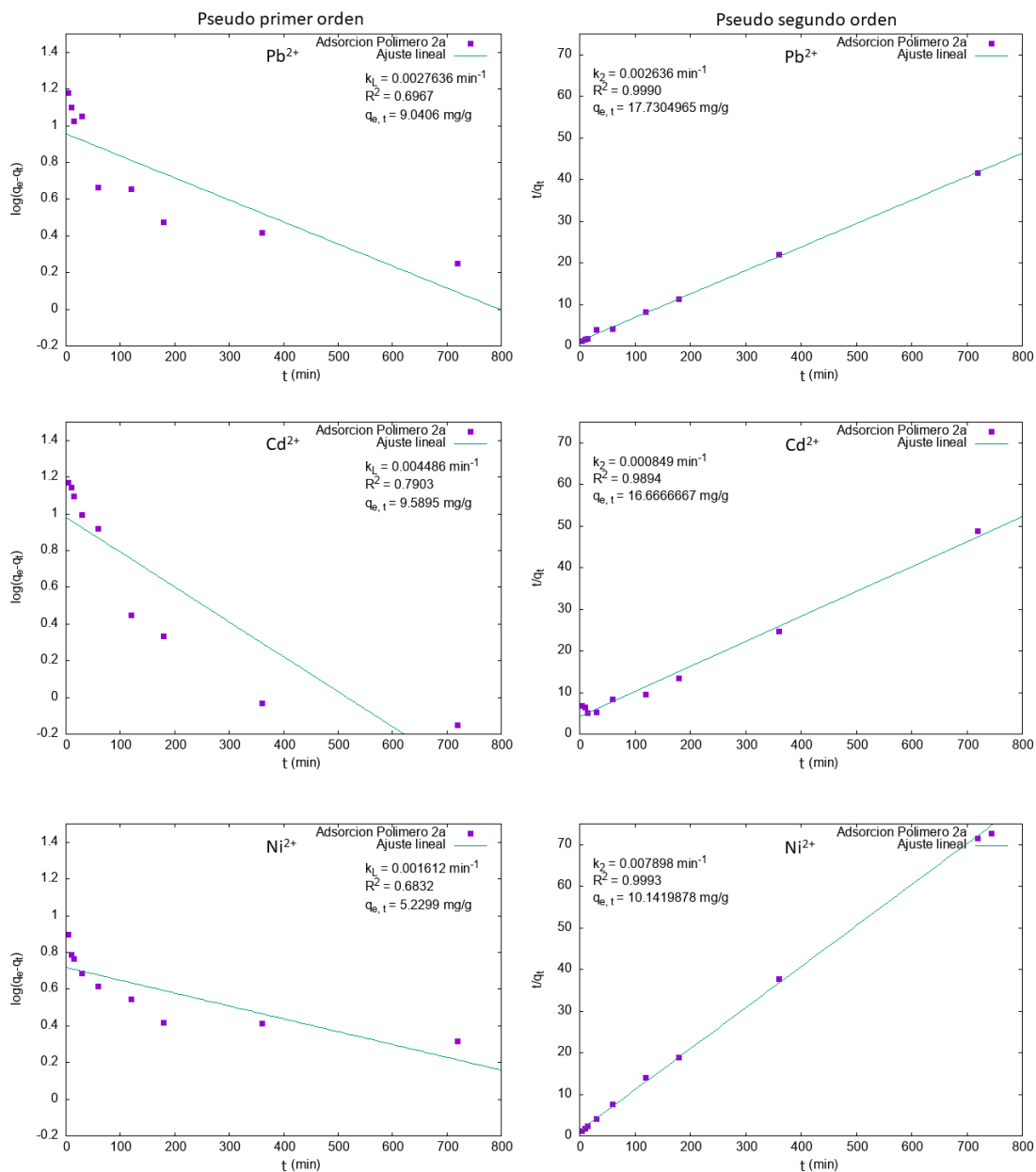


Figura 32. Análisis cinéticos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **2a** utilizando los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, respectivamente.

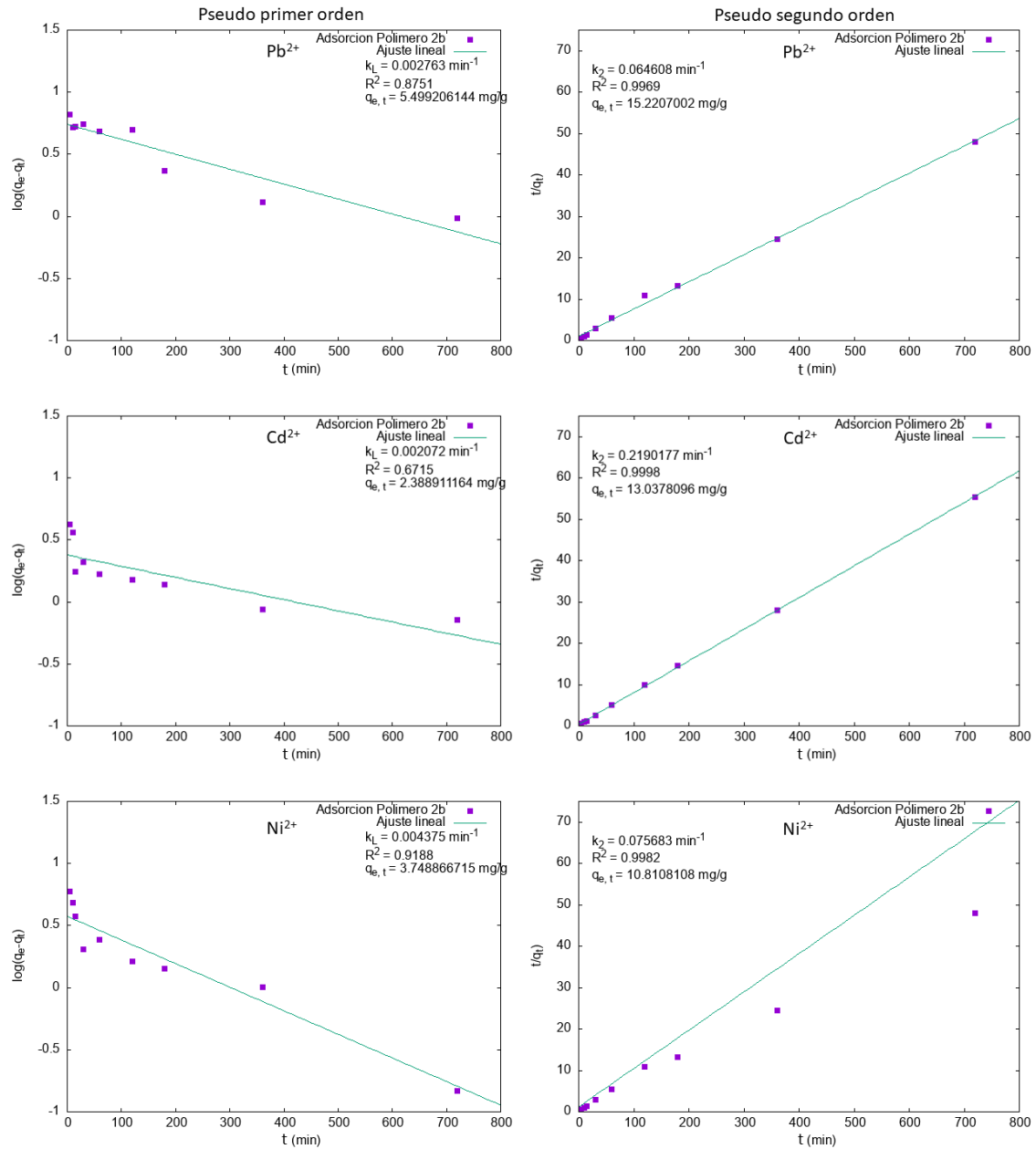


Figura 33. Análisis cinéticos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **2b** utilizando los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden, respectivamente.

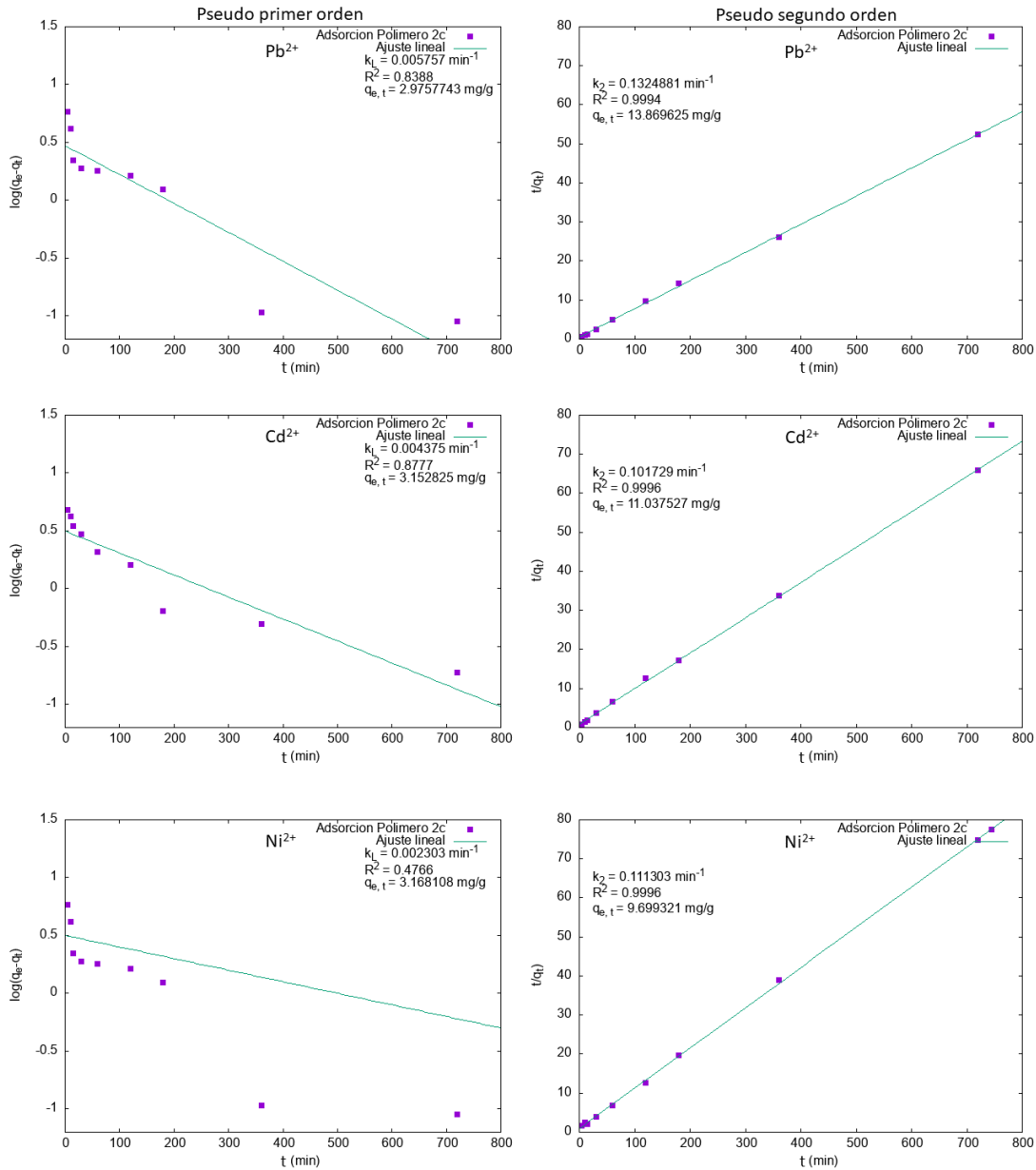


Figura 34. Análisis cinéticos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero 2c utilizando los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden, respectivamente.

Los parámetros obtenidos de los ajustes de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden son enumerados en la **Tabla 4**. Los resultados indican que las q_e de los modelos cinéticos de pseudo-primero orden difieren sustancialmente de las mediciones 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, lo que sugiere que los sistemas adsorbentes pueden ser bien descritos por el modelo cinético de pseudo-segundo orden, indicando que para los tres materiales la etapa determinante es la reacción de adsorción, y no la transferencia de masa [59].

Tabla 4. Parámetros cinéticos de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en los polímeros **2a**, **2b** y **2c**.

Polímero	Metal	q_t (mg/g)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
			k_L (min^{-1})	R^2	q_e	k_2 (min^{-1})	R^2	q_e
2a	Pb^{2+}	19.0755	0.002763	0.6967	9.04065	0.002636	0.9990	17.7304965
	Cd^{2+}	15.4946	0.004486	0.7903	9.58958	0.000849	0.9894	16.6666667
	Ni^{2+}	12.1293	0.001612	0.6832	5.22997	0.007898	0.9993	10.1419878
2b	Pb^{2+}	15.9867	0.002763	0.8751	5.49920	0.064608	0.9969	15.2207002
	Cd^{2+}	13.7179	0.002072	0.6715	2.38891	0.219017	0.9998	13.0378096
	Ni^{2+}	10.9518	0.004375	0.9188	3.74886	0.075683	0.9982	10.8108108
2c	Pb^{2+}	13.8434	0.005757	0.8388	2.97577	0.132488	0.9994	13.8696255
	Cd^{2+}	11.1283	0.004375	0.8777	3.15282	0.101729	0.9996	11.0375276
	Ni^{2+}	10.4719	0.002303	0.4766	3.16810	0.111303	0.9996	9.69932105

Los valores de las constantes cinéticas k_2 para el polímero **2a** presentan el orden $\text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, lo cual indica que el Ni^{2+} es adsorbido de manera más rápida que el Cd^{2+} y el Pb^{2+} para el polímero **2a**. Para el polímero **2b**, los valores para k_2 disminuyen en el orden $\text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ lo cual sugiere que en este material el Cd^{2+} es adsorbido más rápidamente que el Ni^{2+} y el Pb^{2+} . Las constantes k_2 para el polímero **2c** varían en el orden $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, lo que sugiere que, en este adsorbente, el Pb^{2+} es adsorbido a mayor velocidad que el Cd^{2+} y el Ni^{2+} .

Isotermas de adsorción

Para realizar los estudios de isotermas de adsorción se mezclaron 0.01 g de cada polímero con 10 mL de solución acuosa a diferentes concentraciones (10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm) de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} . Posteriormente, las mezclas fueron agitadas hasta alcanzar el equilibrio del proceso de adsorción. Transcurridas 24 horas las soluciones fueron centrifugadas para separar cualquier material suspendido y la concentración final de cada muestra fue determinada mediante AAS.

La Figura 35 muestra las gráficas con la cantidad de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} adsorbidos por el material en el equilibrio (q_e) usando los tres distintos polímeros contra las concentraciones en equilibrio de las soluciones metálicas. En la figura se puede apreciar que, para los tres materiales, la eficiencia en la capacidad de adsorción varía en el orden $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ y el polímero **2a** presenta la mayor adsorción para los tres metales, mientras que el polímero **2c** presenta una mayor eficiencia de adsorción para Cd^{2+} y Ni^{2+} que el polímero **2b** a la vez que éste tiene una mayor capacidad de adsorción para Pb^{2+} que el polímero **2c**; 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.

Es posible observar una mayor capacidad de adsorción para el polímero **2a** comparado con los polímeros **2b** y **2c**, especialmente cuando observamos las adsorciones de Cd^{2+} y Ni^{2+} . Esta diferencia de adsorción puede ser atribuida a una posible disociación del hidrógeno del grupo tiol cuando éste se encuentra en medio acuoso, de esta manera generando 3 posibles puntos donde se puede llevar a cabo la coordinación con los iones metálicos pesados. Los polímeros **2b** y **2c** no presentan una disociación en sus respectivos grupos tiol por lo que únicamente cuentan con 2 puntos posibles de coordinación en medio acuoso, por lo cual el polímero **2a** presenta una mayor capacidad de adsorción. Aparentemente, los electrones libres en los átomos de flúor del polímero **2c** no incidieron en la capacidad de coordinación con los iones metálicos pesados utilizados en este estudio y debido a ello, su eficiencia de adsorción resultó ser similar a la del polímero **2b**, el cual contiene grupos metilos.

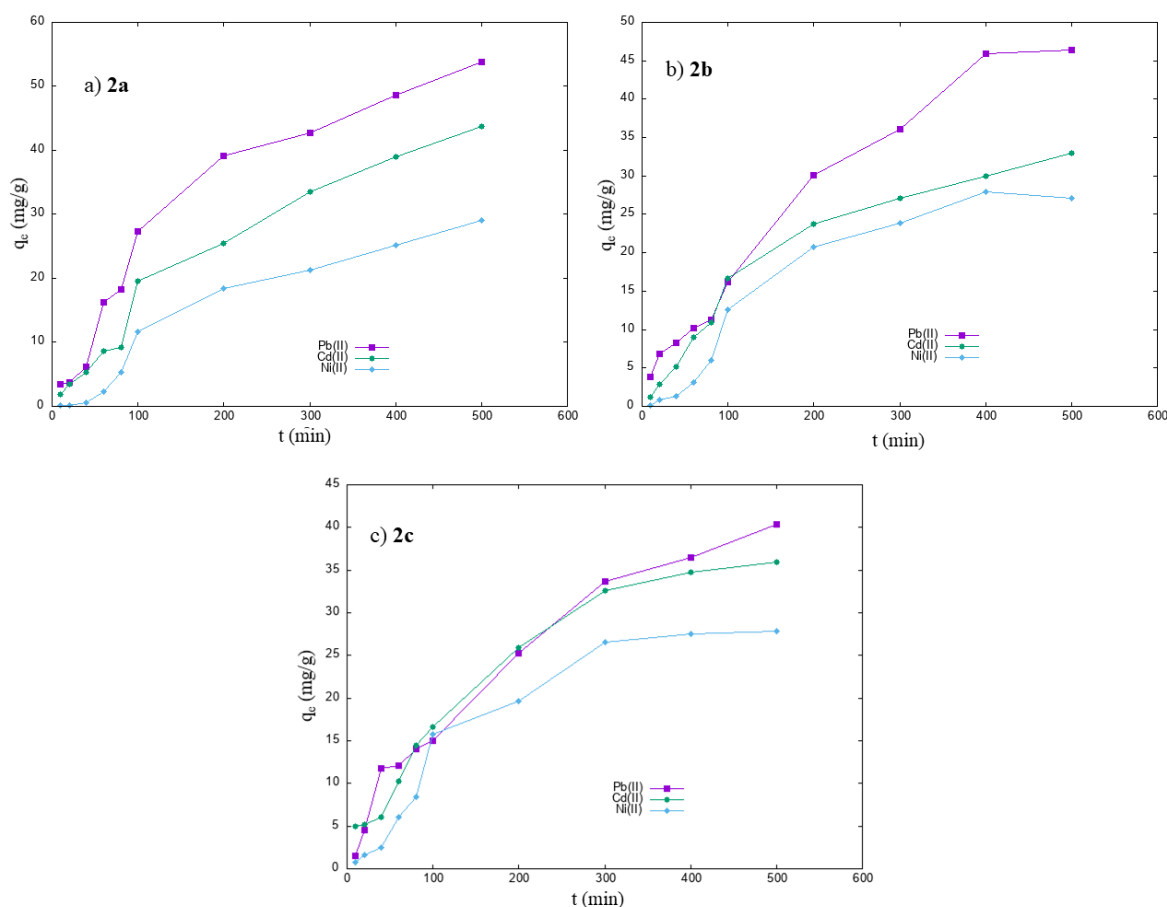


Figura 35. Isotermas de adsorción para Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} para los polímeros a) **2a**, b) **2b** y c) **2c**, respectivamente.

Los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich son los más usados para describir el equilibrio de los iones metálicos pesados entre la superficie del adsorbente y la solución. Estos modelos nos permiten conocer si la adsorción que se lleva a cabo es de naturaleza monocapa o multicapa. El modelo de isoterma de Langmuir considera que los sitios de unión

se distribuyen homogéneamente en la superficie del adsorbente [60] y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

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). Para poder ajustar los datos al modelo de Langmuir es necesario obtener la forma lineal:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e}$$

De esta manera podemos graficar $1/q_e$ versus $1/C_e$ para poder ajustar los datos experimentales obtenidos y conocer su correlación con este modelo. 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 ecuación que describe este modelo se muestra a continuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde K_F y n son las constantes de Freundlich de equilibrio indicativas de la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción, respectivamente. La forma lineal de la isoterma de Freundlich está dada por:

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

El ajuste a este modelo de los datos experimentales se obtiene al graficar $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ y es posible calcular las constantes K_F y K_L junto con la cantidad máxima adsorbida (q_m) y la constante de equilibrio de Freundlich (n) con ayuda de la pendiente y la intersección de la recta que se ajusta al modelo en específico.

La Figura 36 muestra los gráficos y los ajustes teóricos para la aplicación de los modelos de la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich para el polímero **2a** usando los datos de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} , respectivamente. En las Figuras 37 y 38 se pueden observar estos mismos ajustes para los polímeros **2b** y **2c**.

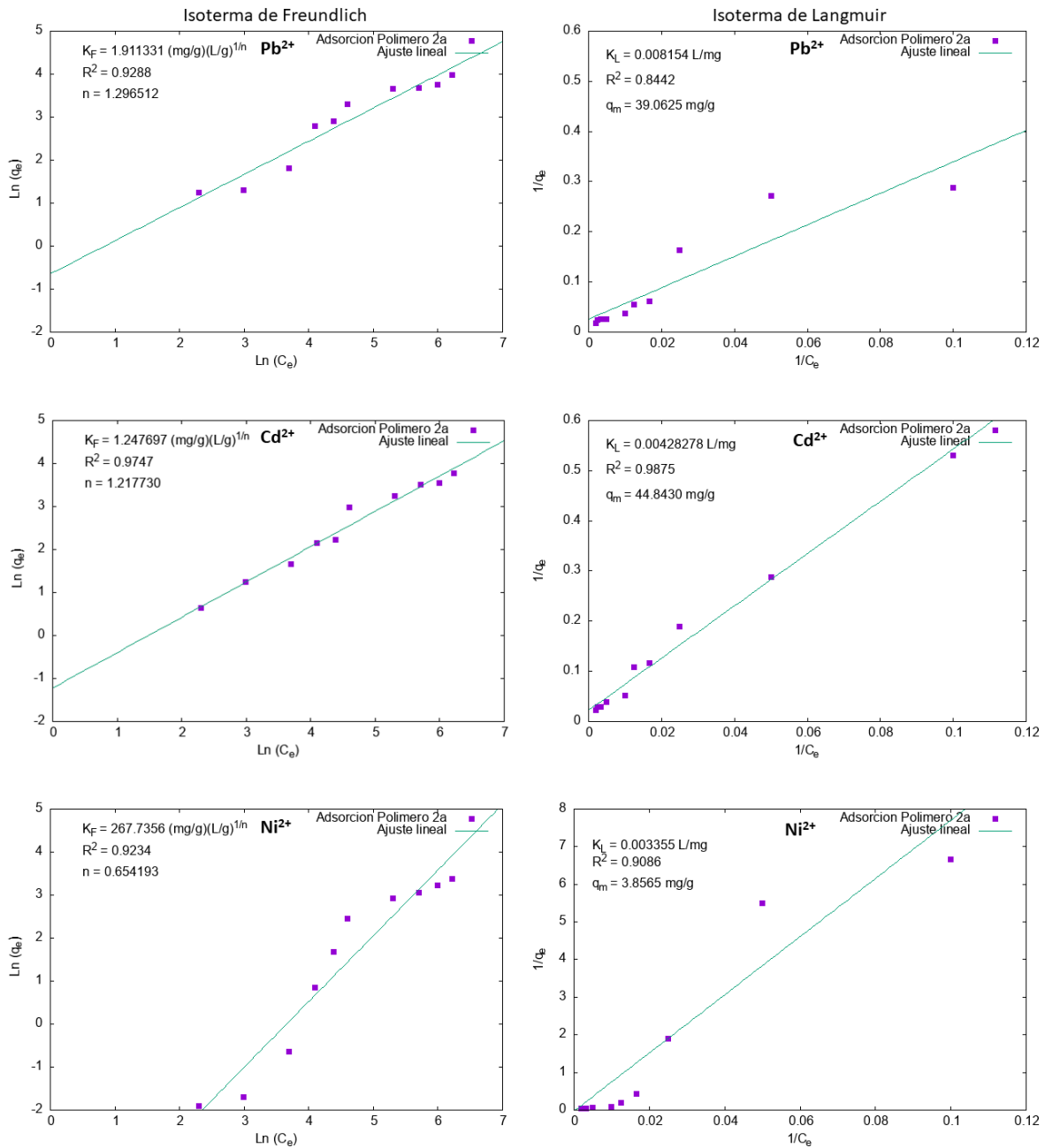


Figura 36. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero 2a utilizando los modelos de Isotherma de Langmuir y de Isotherma de Freundlich, respectivamente.

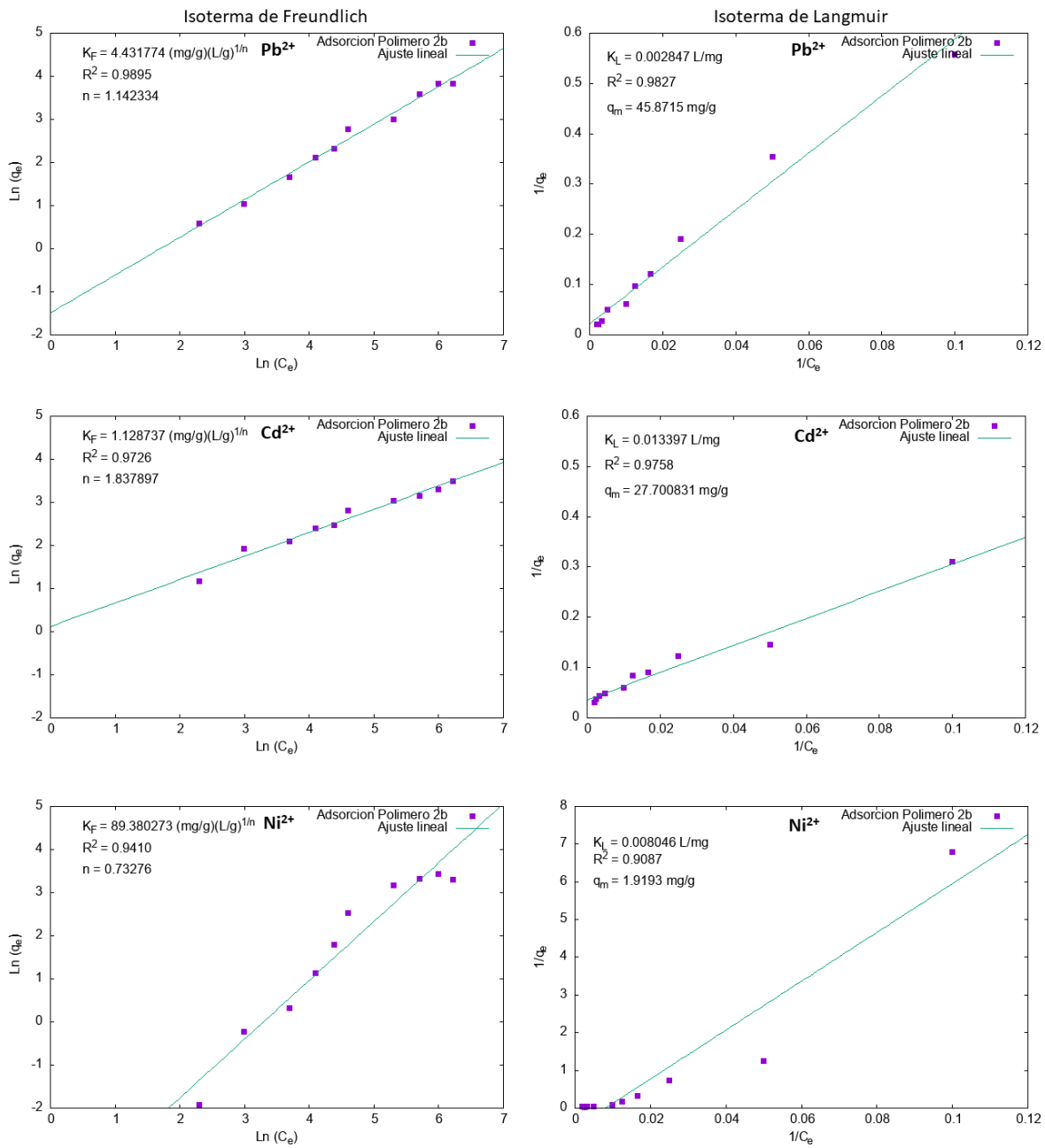


Figura 37. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **2b** utilizando los modelos de Isotherma de Langmuir y de Isotherma de Freundlich, respectivamente.

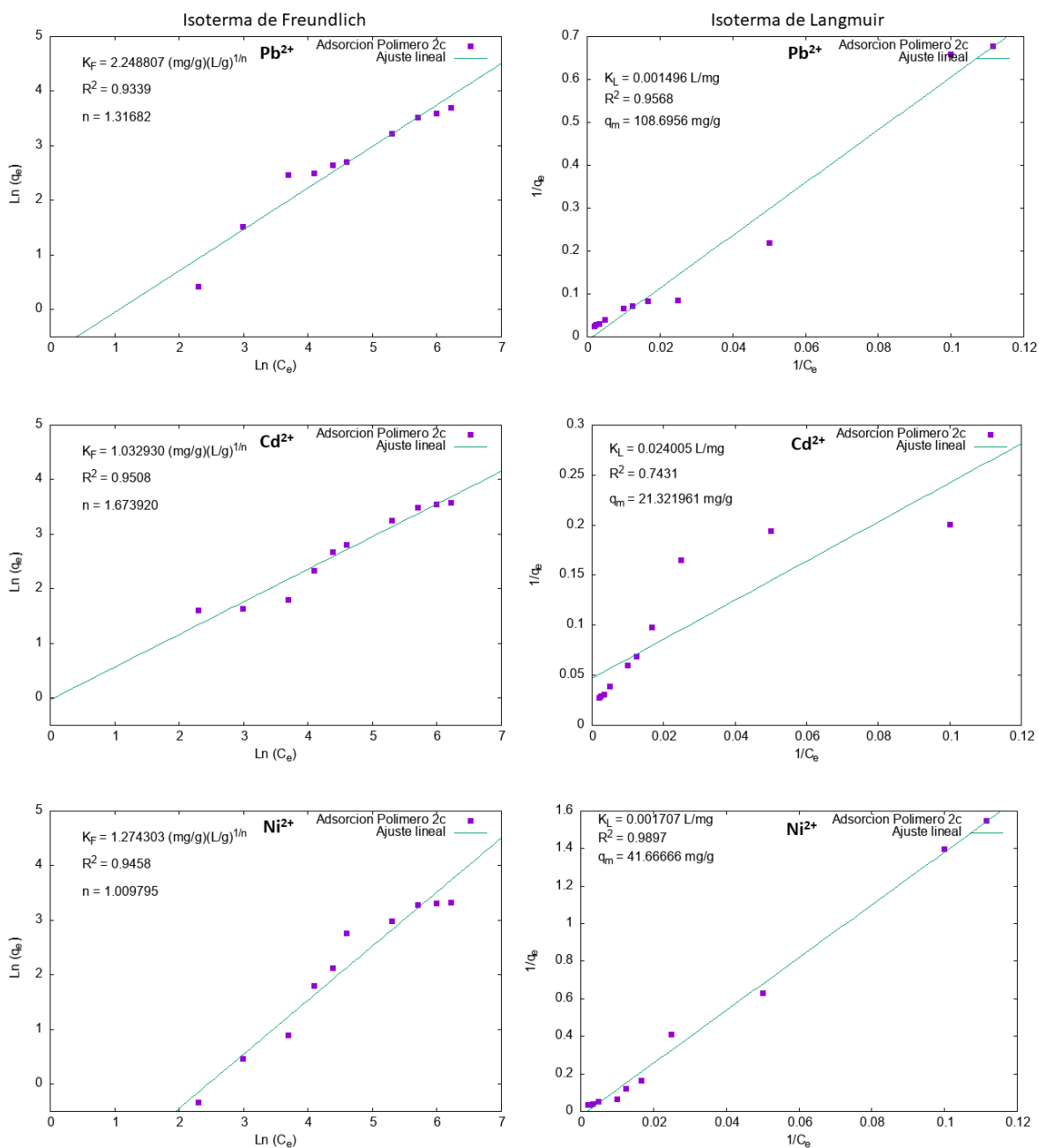


Figura 38. Análisis isotérmicos de la adsorción del Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} sobre la muestra del polímero **2c** utilizando los modelos de Isotherma de Langmuir y de Isotherma de Freundlich, respectivamente.

Los parámetros obtenidos de los ajustes del modelo de Freundlich y Langmuir son enumerados en la **Tabla 5**. Los datos experimentales para el polímero **2a** se ajustaron de manera más eficiente a las isothermas de Langmuir para el caso del Cd^{2+} , 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 Ni^{2+} se ajustó de mejor manera al modelo de Freundlich, lo que sugiere que la adsorción de estos iones puede ser por multicapa. Para el polímero **2b** los datos experimentales también se ajustaron de manera eficiente a las isotermas de Langmuir para el caso de Cd^{2+} , mientras que los datos experimentales para Pb^{2+} y Ni^{2+} se ajustaron de mejor manera para las isotermas de Freundlich, lo que sugiere que, en este material, la adsorción de iones por monocapa y multicapa es similar a la del polímero **2a**. Al contrario de los polímeros **2a** y **2b**, los datos experimentales para el polímero **2c** se ajustaron de manera más eficiente para los isotermas de Langmuir para el caso de Pb^{2+} y Ni^{2+} , lo cual sugiere una adsorción monocapa para estos metales en este material, mientras que la adsorción de Cd^{2+} se ajustó de mejor manera para las isotermas de Freundlich, lo que implica que la adsorción de este ion se lleva a cabo por multicapa en este material.

Tabla 5. Parámetros de adsorción para los modelos de Freundlich y Langmuir de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en los polímeros **2a**, **2b** y **2c**.

Polímero	Metal	q_e (mg/g)	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
			K_L (L/mg)	R^2	q_m (mg/g)	K_F (mg/g) (L/g) ^{1/n}	R^2	n
2a	Pb^{2+}	53.7895	0.0082	0.8442	39.0625	1.9113	0.9288	1.2965
	Cd^{2+}	43.8080	0.0043	0.9875	44.8430	1.2477	0.9747	1.2177
	Ni^{2+}	29.1076	0.0034	0.9086	3.8565	267.7356	0.9234	0.6542
2b	Pb^{2+}	46.4559	0.0038	0.9827	45.8716	4.4318	0.9895	1.1423
	Cd^{2+}	32.9591	0.0134	0.9758	27.7008	1.1287	0.9726	1.8379
	Ni^{2+}	27.1017	0.0080	0.9087	1.9194	89.3803	0.9410	0.7328
2c	Pb^{2+}	40.3147	0.0015	0.9568	108.6957	2.2488	0.9339	1.3165
	Cd^{2+}	35.9338	0.0240	0.7431	21.3220	1.0329	0.9508	1.6739
	Ni^{2+}	27.8402	0.0017	0.9897	41.6667	1.2743	0.9458	1.0098

Efecto de la masa

Para determinar el efecto de la cantidad de masa del adsorbente sobre la capacidad de adsorción de los iones de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} fueron realizadas diferentes soluciones de $PbCl_2$, $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ y $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ a 100 ppm. Se colocaron muestras poliméricas con distintas cantidades de masa en tubos de ensayo junto con las soluciones metálicas y agitadas hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Al término el contacto con las soluciones, éstas fueron centrifugadas para separar cualquier material suspendido y la concentración final de cada muestra fue medida con un equipo de AAS.

La Figura 39 muestra las gráficas con los porcentajes de adsorción con respecto a la masa de los polímeros para Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} . En la figura se puede observar que hay un aumento en la eficiencia de la remoción de los iones metálicos pesados conforme va aumentando la

cantidad de masa. Para los polímeros **2a** y **2b** se observó un 90% de adsorción de los iones metálicos de Pb^{2+} totales en la solución utilizando 0.1 g de polímero y un 75% de adsorción para Pb^{2+} usando el polímero **2c** cuando son utilizados 0.1g de polímero. El polímero **2a** presentó un aumento de adsorción al 75% y 65% para Cd^{2+} y Ni^{2+} , respectivamente, mientras que el polímero **2b** presentó un aumento de adsorción para Cd^{2+} y Ni^{2+} al 55% y 52%, respectivamente. El polímero **2c** también presentó un aumento de adsorción al 55% para Cd^{2+} y del 50% para Ni^{2+} .

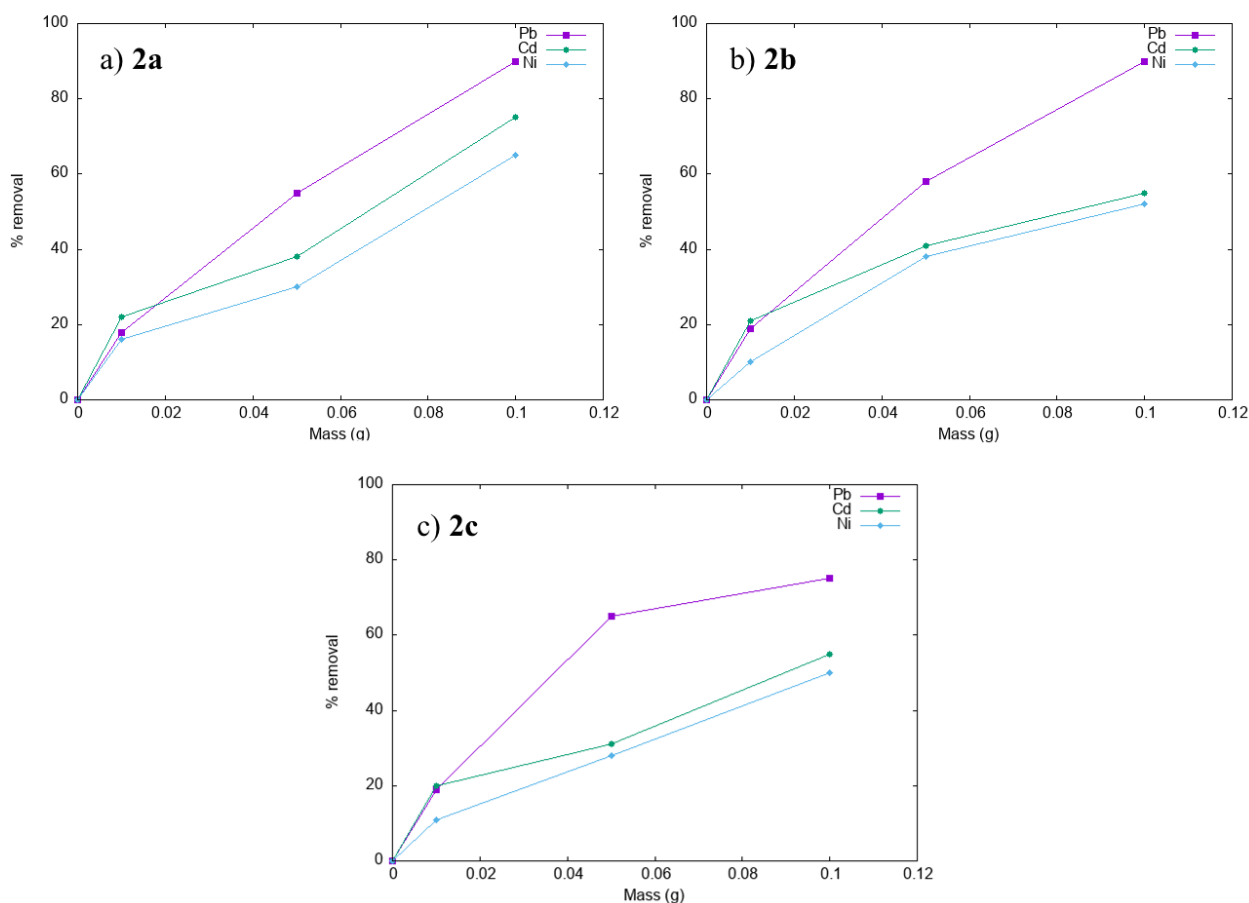


Figura 39. Efecto de la cantidad de masa del adsorbente en la adsorción para Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} para los polímeros a) **2a**, b) **2b** y c) **2c**, respectivamente.

Adsorción multicomponente

Para estudiar los efectos competitivos que los iones metálicos pesados ejercen unos sobre otros en soluciones multicomponente, fueron realizados experimentos de adsorción utilizando soluciones ternarias de 100 ppm usando Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} . La Figura 40 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 **2a**, **2b** y **2c** con respecto a las concentraciones de equilibrio de los iones metálicos en la solución acuosa (C_e). En las gráficas se puede observar la comparación de adsorción para las soluciones monocomponente (SC) y multicomponente (MC). La cantidad máxima de plomo eliminada por los polímeros disminuyó ligeramente en el sistema

multicomponente para todos los polímeros, esto debido a que varios de los puntos de coordinación se ven ocupados por Cd^{2+} y Ni^{2+} por lo que hay una menor cantidad de lugares disponibles donde los iones de Pb^{2+} pueden coordinarse. De igual manera, la adsorción de Cd^{2+} y Ni^{2+} presentó una disminución en los tres polímeros debido al mismo efecto de saturación de sitios disponibles por los otros iones metálicos. Sin embargo, la disminución del Ni^{2+} adsorbido por los tres polímeros disminuyó en mayor medida por lo que la eficiencia de remoción para Ni^{2+} se ve afectada debido a la competencia entre los iones, mientras que las cantidades adsorbidas de Pb^{2+} variaron en menor medida en comparación con los casos del Cd^{2+} y Ni^{2+} , 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 en este sistema multicomponente. El orden de eficiencia de eliminación de los tres iones metálicos fue $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, el cual es el mismo que el obtenido en el estudio de los iones individuales.

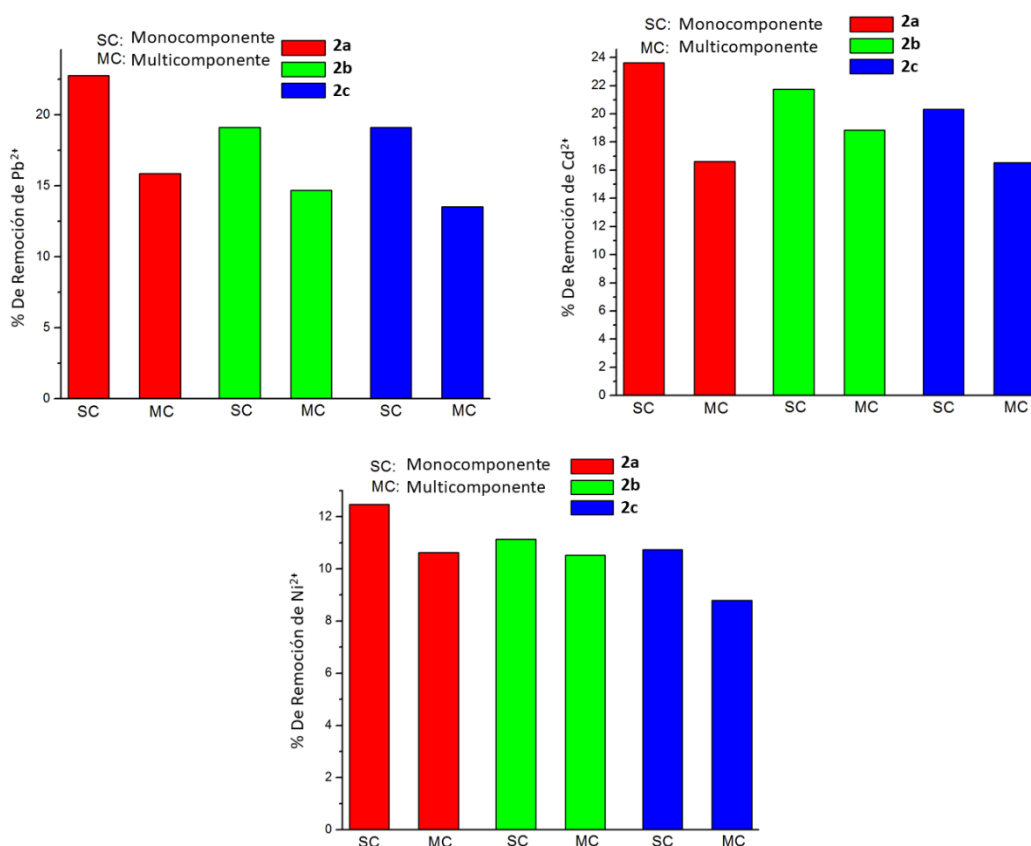


Figura 40. Gráficas comparativas para la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en solución monocomponente (SC) y multicomponente (MC) mediante los polímeros a) **2a**, b) **2b** y c) **2c**, respectivamente.

Conclusiones

Tres nuevos monómeros norbornén dicarboximidás se sintetizaron de manera exitosa a partir del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (**NDA**) y tres distintas aminas con grupos tiol, particularmente 4-aminotiofenol, 4-(metiltio)anilina y 4-(trifluorometiltio)anilina, y posteriormente fueron polimerizados de manera eficaz usando el catalizador de Grubbs de 2^a generación con base en rutenio mediante la técnica de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) obteniendo rendimientos cuantitativos para los tres materiales.

Los polímeros sintetizados son térmicamente estables debido a que presentaron una T_g de 225, 216 y 215 °C para **2a**, **2b** y **2c** y una T_d de 459, 409 y 415 °C para **2a**, **2b** y **2c**, respectivamente. Los polímeros obtenidos fueron solubles en cloroformo, en el que fueron preparadas membranas flexibles que fueron utilizadas en la caracterización térmica. La presencia de los grupos aromáticos, imida, carbonilo y tiol en las estructuras químicas de los nuevos monómeros y polímeros fueron confirmadas exitosamente mediante las técnicas de FT-IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN, y ¹⁹F-RMN.

La presencia de los grupos tiol confiere mayores propiedades de adsorción de iones metálicos pesados a los nuevos polímeros sintetizados en comparación con polinorbornén dicarboximidás que carecen de grupos tiol. Las cantidades máximas de adsorción en los tres polímeros con grupos tiol fueron 53.78, 46.45, 40.31 mg/g de Pb²⁺ para los polímeros **2a**, **2b** y **2c**, respectivamente. Para Cd²⁺ las cantidades máximas de adsorción fueron 43.80, 32.95, 35.93 mg/g para los polímeros **2a**, **2b** y **2c**, respectivamente. Finalmente, las cantidades máximas de adsorción para Ni²⁺ fueron 29.10, 27.10, 27.84 mg/g para los polímeros **2a**, **2b** y **2c**, respectivamente. La eficiencia de adsorción para los iones metálicos pesados decreció en el orden Pb²⁺ > Cd²⁺ > Ni²⁺, siendo el polímero **2a** el que tiene una mayor capacidad de adsorción de los tres polímeros. Esta diferencia entre los materiales puede ser atribuida a una posible disociación del hidrógeno del grupo -SH en medios acuosos y, por consiguiente, a una mayor cantidad de puntos de coordinación.

Las cantidades máximas de adsorción incrementan de manera considerable al aumentar la cantidad de polímero utilizado para la adsorción llegando a un 90% de adsorción para los polímeros **2a** y **2b** y 80% para el polímero **2c** usando 0.1 g de material. El estudio de adsorción multicomponente presentó la misma variación de remoción para los tres metales que fue observada de manera individual. La reducción en la cantidad máxima adsorbida de los tres iones metálicos, en comparación con la cantidad obtenida en el estudio del metal individual, es atribuida a la competencia de los iones por los puntos de adsorción.

Bibliografía

- [1] K. J. Ivin, J. C. Mol. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. 2nd Edition, California: Academic Press, 1997. Impreso.
- [2] Rouhi. A. M. Olefin Metathesis: The Early Days. Chem. Eng. News 2002, 80 (51), 34–38.
- [3] Rouhi. A. M. Olefin Metathesis: Big-Deal Reaction. Chem. Eng. News 2002, 80 (51), 29–33
- [4] Banks, R. L., & Bailey, G. C. (1964). Olefin Disproportionation. A New Catalytic Process. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 3(3), 170–173.
- [5] Chen, Y., Abdellatif, M. M., & Nomura, K. (2018). Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET). Tetrahedron, 74(6), 619–643.
- [6] M. P. Stevens, Polymer Chemistry: An Introduction, Oxford University Press: New York, 1999
- [7] Shetty, M., Kothapalli, V. A., & Hobbs, C. E. (2015). Toward the (nearly) complete elimination of solvent waste in Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) reactions. Polymer, 80, 64–66.
- [8] Calderon, Nissim.; Ofstead, Eilert A.; Ward, John P.; Judy, W. A, Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic, Jo. of the Am. Chem. Soc., 1967, 90, 15.
- [9] Larissa R. Fonseca, Jose L. Silva Sa, Valdemiro P. Carvalho Jr., Benedito S. Lima Neto, Cross-link in norbornadiene-based polymers from ringopening metathesis polymerization with pyrrolidinebased Ru complex, Polym. Bull., 2017, 75, 3705-3721
- [10] Herisson JL, Chauvin Y., Catalysis of olefin transformations by tungsten complexes. II. Telomerization of cyclic olefins in the presence of acyclic olefins., Makromol Chem., 1971, 141, 161-176
- [11] Chauvin, Y. (2006). Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture). Angewandte Chemie International Edition, 45(23), 3740–3747.
- [12] Schrock, R. R. (2006). Multiple Metal–Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture). Angewandte Chemie International Edition, 45(23), 3748–3759.
- [13] Grubbs, R. H. (2006). Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). Angewandte Chemie International Edition, 45(23), 3760–3765.
- [14] Szwarc, M., Levy, M., and Milkovich, . 'Living' Polymers, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 2656.
- [15] Grubbs R.H., Bielawski C.W., Living ring-opening metathesis polymerization, Prog. Polym. Sci., 2006, 32, 1–29
- [16] R. H. Grubbs, E. Khosravi, Handbook of Metathesis, Vol. 3: Polymer Synthesis, Wiley- VCH: Weinheim, 2015
- [17] Dall'Asta, G., Mazzanti, G., Natta, G., & Porri, L. Anioninc-Coordinated Polymerization of Cyclobutene. (1962). Die Makromolekulare Chemie, 56(1), 224–227.

- [18] Natta, Giulio. *Macromolecular Chemistry. Science*, vol. 147, no. 3655, 1965, pp. 261– 272. JSTOR, www.jstor.org/stable/1715421.
- [19] Natta, G., Dall'Asta, G., & Mazzanti, G. (1964). Stereospecific Homopolymerization of Cyclopentene. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3(11), 723–729.
- [20] Fischer, E. O., & Maasböl, A. (1964). On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3(8), 580–581.
- [21] Casey, C. P., & Burkhardt, T. J. (1974). Reactions of (diphenylcarbene)pentacarbonyltungsten(0) with alkenes. Role of metal-carbene complexes in cyclopropanation and olefin metathesis reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 96(25), 7808–7809.
- [22] Schrock, R. R., Murdzek, J. S., Bazan, G. C., Robbins, J., DiMare, M., & O'Regan, M. (1990). Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 112(10), 3875–3886.
- [23] Alexander, J. B., La, D. S., Cefalo, D. R., Hoveyda, A. H., & Schrock, R. R. (1998). Catalytic Enantioselective Ring-Closing Metathesis by a Chiral Biphen–Mo Complex. *Journal of the American Chemical Society*, 120(16), 4041–4042.
- [24] Teng, X., Cefalo, D. R., Schrock, R. R., & Hoveyda, A. H. (2002). Enhancement of Enantioselectivity by THF in Asymmetric Mo-Catalyzed Olefin Metathesis. Catalytic Enantioselective Synthesis of Cyclic Tertiary Ethers and Spirocycles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(36), 10779–10784.
- [25] Natta, G., Dall'asta, G., & Porri, L. (1965). Polymerization of Cyclobutene and of 3-Methylcycobutene by RuCl₃ in Polar Protic Solvents. *Die Makromolekulare Chemie*, 81(1), 253–257.
- [26] France, M. B., Grubbs, R. H., McGrath, D. V., & Paciello, R. A. (1993). Chain transfer during the aqueous ring-opening metathesis polymerization of 7-oxanorbornene derivatives. *Macromolecules*, 26(18), 4742–4747.
- [27] Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H., & Ziller, J. W. (1992). Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media. *Journal of the American Chemical Society*, 114(10), 3974–3975.
- [28] Nguyen, S. T., Grubbs, R. H., & Ziller, J. W. (1993). Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 115(21), 9858–9859.
- [29] Schwab, P., France, M. B., Ziller, J. W., & Grubbs, R. H. (1995). A Series of WellDefined Metathesis Catalysts–Synthesis of [RuCl₂(=CHR)(PR₃)₂] and Its Reactions. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(18), 2039–2041.
- [30] Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., & Grubbs, R. H. (1999). Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. *Organic Letters*, 1(6), 953–956.
- [31] J.C. Mol, Industrial applications of olefin metathesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004 213,39–45.

- [32] A. Marbach, R. Hupp, *Rubber World*, June 1989, p. 30.
- [33] Masahiro Yamazaki, Industrialization and application development of cyclo-olefin polymer, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 213, 81–87.
- [34] Hayati, B., Maleki, A., Najafi, F., Gharibi, F., McKay, G., Gupta, V. K., Marzban, N. (2018). Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems. *Chemical Engineering Journal*, 346, 258–270.
- [35] Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418.
- [36] W. J. Weber, *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*, Reverté S.A.: Barcelona, 1979.
- [37] Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702–712.
- [38] Cegłowski, M., Gierczyk, B., Frankowski, M., & Popena, Ł. (2018). A new low-cost polymeric adsorbents with polyamine chelating groups for efficient removal of heavy metal ions from water solutions. *Reactive and Functional Polymers*, 131, 64–74.
- [39] Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., & Zheng, S. (2009). Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 19–29.
- [40] Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Khan, M. I., Rabat, N. E., Zulfikar, M., Man, Z., Azizli, K. A. (2018). A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. *Journal of Environmental Management*, 224, 327–339.
- [41] Vinodh, R., Padmavathi, R., & Sangeetha, D. (2011). Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymers by adsorption process. *Desalination*, 267(2- 3), 267–276.
- [42] Ruiz I, Corona-García C, Santiago AA, Abatal M, Téllez Arias MG, Alfonso I, Vargas J. Synthesis, characterization, and assessment of novel sulfonated polynorbornene dicarboximides as adsorbents for the removal of heavy metals from water. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2021 May 17.
- [43] Nasef, M. M., & Yahaya, A. H. (2009). Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on Nafion 117 membrane. *Desalination*, 249(2), 677–681.
- [44] Wu, S., Li, F., Wang, H., Fu, L., Zhang, B., & Li, G. (2010). Effects of poly (vinyl alcohol) (PVA) content on preparation of novel thiol-functionalized mesoporous PVA/SiO₂ composite nanofiber membranes and their application for adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Polymer*, 51(26), 6203–6211.
- [45] R. J. Cremlyn (1996). *An Introduction to Organosulfur Chemistry*. Chichester: John Wiley and Sons. ISBN 978-0-471-95512-2.
- [46] Domingo Tabangcura Jr.; G. Patrick Daubert. "British anti-Lewisite". Archived from the original on 2009-02-02

- [47] Peters, R; Stocken, L; Thompson, R. (1945). "British Anti-Lewisite (BAL)". *Nature*. 156 (3969): 616–619
- [48] Walshe, J.M. Penicillamine, a new oral therapy for Wilson's disease. *Am. J. Med.* 1956, 21, 487–495.
- [49] Andersen, O. Principles and recent developments in chelation treatment of metal intoxication. *Chem. Rev.* 1999, 99, 2683–2710.
- [50] Patrick, L. Mercury toxicity and antioxidants: Part I: Role of glutathione and alpha- lipoic acid in the treatment of mercury toxicity. *Altern. Med. Rev.* 2002, 7, 456–471.
- [51] Bjørklund, G.; Aaseth, J.; Crisponi, G.; Rahman, M.M.; Chirumbolo, S. Insights on alpha lipoic and dihydrolipoic acids as promising scavengers of oxidative stress and possible chelators in mercury toxicology. *J. Inorg. Biochem.* 2019, 195, 111–119.
- [52] Yang, R., Aubrecht, K. B., Ma, H., Wang, R., Grubbs, R. B., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2014). Thiol-modified cellulose nanofibrous composite membranes for chromium (VI) and lead (II) adsorption. *Polymer*, 55(5), 1167–1176.
- [53] Krężel, A., Leśniak, W., Jeżowska-Bojczuk, M., Młynarz, P., Brasuń, J., Kozłowski, H., & Bal, W. (2001). Coordination of heavy metals by dithiothreitol, a commonly used thiol group protectant. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 84(1-2), 77–88.
- [54] Aposhian, H.V.; Maiorino, R.M.; Gonzalez-Ramirez, D.; Zuniga-Charles, M.; Xu, Z.; Hurlbut, K.M.; Junco-Munoz, P.; Dart, R.C.; Aposhian, M.M. Mobilization of heavy metals by newer, therapeutically useful chelating agents. *Toxicology* 1995, 97, 23–38.
- [55] Humberto, A., Paula, M., Butler, B., Jorge, P., Matus, F., Merino, C., ... Yakov, K. (2020). Meta-analysis of heavy metal effects on soil enzyme activities. *Science of The Total Environment*, 139744.
- [56] Zare, E. N., Motahari, A., & Sillanpää, M. (2018). Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review. *Environmental Research*, 162, 173–195.
- [57] J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande, J. Membr. Sci. 2010. Gas Transport In Membranes Based On Polynorbornenes With Fluorinated Dicarboximide Side Moieties. 361, 78-88.
- [58] Bisoi, S., Mandal, A. K., Singh, A., Padmanabhan, V., & Banerjee, S. (2017). Soluble, optically transparent polyamides with a phosphaphenanthrene skeleton: synthesis, characterization, gas permeation and molecular dynamics simulations. *Polymer Chemistry*, 8(29), 4220–4232.
- [59] Wang, Y.-C., Huang, S.-H., Hu, C.-C., Li, C.-L., Lee, K.-R., Liaw, D.-J., & Lai, J.-Y. (2005). Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 248(1-2), 15–25.
- [60] Charati, S. G., Houde, A. Y., Kulkarni, S. S., & Kulkarni, M. G. (1991). Transport of gases in aromatic polyesters: Correlation with WAXD studies. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 29(8), 921–931.

- [61] George, G.N.; Prince, R.C.; Gailer, J.; Buttigieg, G.A.; Denton, M.B.; Harris, H.H.; Pickering, I.J. Mercury binding to the chelation therapy agents DMSA and DMPS and the rational design of custom chelators for mercury. *Chem. Res. Toxicol.* 2004, 17, 999–1006.
- [62] Rivera, M.; Zheng, W.; Aposhian, H.V.; Fernando, Q. Determination and metabolism of dithiol chelating agents. VIII. Metal complexes of meso-dimercaptosuccinic acid. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1989, 100, 96–106.
- [63] S. M. Shaheen, A. S. Derbalah, F. S. Moghanm, *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 2012. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Zeolite in Competitive Sorption System. 3, 362-367