



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA METROPOLITANA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES,
MATEMÁTICAS Y DEL MEDIO AMBIENTE
ESCUELA DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE POLÍMEROS HIDROFÍLICOS: EFECTO
LIGANDO DE LAS CADENAS LATERALES EN EL PROCESO DE
FORMACIÓN DE COMPLEJOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.**

TESIS CONDUCENTE A LA OBTENCIÓN DEL GRADO ACADÉMICO DE
LICENCIADO EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA Y AL TÍTULO
PROFESIONAL DE QUÍMICO INDUSTRIAL

Profesor Guía:

Dra. Guadalupe Pizarro Guerra

Alumnas:

Rosa Aravena Páez

Pamela Rojas Cabello

Santiago de Chile

2005

ÍNDICE GENERAL

	Páginas
CAPITULO 1: ANTECEDENTES TEÓRICOS	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 POLIMERIZACIÓN	2
1.3 TIPOS DE POLIMERIZACIÓN	6
1.4 MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN	7
1.4.1 Polimerización de condensación	7
1.4.2 Polimerización de adición	7
1.5 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES	8
1.5.1 Generación de radicales libres	8
1.5.2 Iniciación	9
1.5.3 Propagación	10
1.5.4 Terminación	10
1.6 COPOLIMERIZACIÓN	12
1.7 PESO MOLECULAR Y SU DISTRIBUCIÓN	14
1.8 TÉCNICAS DE ULTRAFILTRACIÓN	16
1.8.1 El sistema	17
1.8.2 Equipamiento	19
1.8.3 Perfiles de retención	19
1.8.4 Factor de filtración	20
1.8.5 Membrana	20
1.8.6 Procedimiento	21
1.8.7 Ensayo de ultrafiltración	21

1.8.8 Funcionamiento del Sistema UF	21
1.9 TÉCNICAS INSTRUMENTALES	23
1.9.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN H y RMN C13)	23
1.9.2 Análisis Elemental (AE)	25
1.9.3 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)	27
1.9.4 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	29
1.9.5 Espectroscopia de Absorción Atómica	31
1.9.6 Viscosidad	33
1.10 SOLUBILIDAD	36
1.11 OBJETIVOS	37
1.11.1 Objetivo General	37
1.11.2 Objetivos Específicos	37
CAPITULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
2.1 REACTIVOS UTILIZADOS	39
2.1.1 Síntesis de copolímeros	39
2.1.2 Síntesis de copolímero en emulsión	40
2.1.3 Caracterización de copolímeros	40
2.2 MATERIALES UTILIZADOS	41
2.2.1 Material de vidrio	41
2.2.2 Otros materiales	42

2.3 EQUIPOS UTILIZADOS	42
2.3.1 Realización de síntesis	42
2.3.2 Caracterización de copolímeros	43
2.4 TÉCNICAS EMPLEADAS	44
2.4.1 Síntesis del copolímero P (HEMA-co-NVP)	44
2.4.2 Síntesis del copolímero P (NVP-co-AI)	45
2.4.3 Preparación de los copolímeros para análisis de LPR	46
2.4.4 Preparación de estándares y soluciones de metales	46
2.4.5 Procedimiento de técnica de retención de metales (LPR)	47
2.4.6 Síntesis del copolímero en emulsión P(NVP-co-AI) (1:1)	48
2.5 Viscosidad Intrínseca	49
2.5.1 Determinación de la Viscosidad Intrínseca	49
2.5.2 Diagrama de la Viscosidad Intrínseca	49
2.6 Solubilidad	50
2.6.1 Ensayos de Solubilidad	50
2.7 Determinación de Masas Molares	51
CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIONES	52
CAPITULO 4: CONCLUSIONES	79
CAPITULO 5: BIBLIOGRAFIA	81
CAPITULO 6: ANEXOS	84

INDICE DE FIGURAS

Figura N° 1: Sistema de Ultrafiltración (LPR).	Pág 18
Figura N° 2: Equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN H ¹ y C ¹³).	24
Figura N° 3: Equipo de Análisis Elemental.	26
Figura N° 4: Equipo de Calorimetría de Barrido Diferencial.	28
Figura N° 5: Equipo de Infrarrojo con Transformada de Fourier.	30
Figura N° 6: Equipo de Absorción Atómica.	32
Figura N° 7: Viscosímetros.	35
Figura N° 8: Baño de glicerina.	45
Figura N° 9: Sistema en Emulsión.	48
Figura N° 10: Diagrama de Viscosidad.	49
Figura N° 11: Ensayos de Solubilidad.	50
Figura N° 12: Gráficos de LPR para [P (HEMA-co-NVP)] (1:3).	74
Figura N° 13: Gráficos de LPR para [P (HEMA-co-NVP)] (1:4).	75
Figura N° 14: Gráficos de LPR para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6).	76
Figura N° 15: Gráficos de LPR para [P (NVP-co-AI)] (1:1).	77
Figura N° 16: Gráficos de LPR para [P (NVP-co-AI)] (1:3).	78
Figura N° 17: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:3).	94
Figura N° 18: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:3) pH 3.	94
Figura N° 19: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:3) pH 5.	95
Figura N° 20: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:3) pH 7.	95
Figura N° 21: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:4).	96

Figura N° 22: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) pH 3	96
Figura N° 23: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) pH 5.	97
Figura N° 24: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) pH 7.	97
Figura N° 25: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:6).	98
Figura N° 26: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) pH 3.	98
Figura N° 27: Termograma de [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) pH 7.	99
Figura N° 28: Termograma de [P (NVP-co-Al)] (1:1).	99
Figura N° 29: Termograma de [P (NVP-co-Al)] (1:1) pH 3.	100
Figura N° 30: Termograma de [P (NVP-co-Al)] (1:1) pH 5.	100
Figura N° 31: Termograma de [P (NVP-co-Al)] (1:3).	101
Figura N° 32: Termograma de [P (NVP-co-Al)] (1:3) pH 3.	101
Figura N° 33: Termograma de [P (NVP-co-Al)] (1:3) pH 5.	102
Figura N° 34: Termograma de [P (NVP-co-Al)] (1:1) en Emulsión.	102
Figura N° 35: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:3).	103
Figura N° 36: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:3) pH 3.	103
Figura N° 37: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:3) pH 5.	104
Figura N° 38: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:3) pH 7.	104
Figura N° 39: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:4).	105
Figura N° 40: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) pH 3.	105
Figura N° 41: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) pH 5.	106
Figura N° 42: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) pH 7.	106
Figura N° 43: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6).	107
Figura N° 44: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) pH 3.	107
Figura N° 45: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) pH 5.	108

Figura N° 46: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) pH 7.	108
Figura N° 47: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:1) .	109
Figura N° 48: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:1) pH 3.	109
Figura N° 49: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:1) pH 5.	110
Figura N° 50: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:1) pH 7.	110
Figura N° 51: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:3).	111
Figura N° 52: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:3) pH 3.	111
Figura N° 53: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:3) pH 5.	112
Figura N° 54: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:3) pH 7.	112
Figura N° 55: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:1) Emulsión.	113
Figura N° 56: Espectro RMN H ¹ para P (HEMA-co-NVP) (1:3)	114
Figura N° 57: Espectro RMN H ¹ para P (HEMA-co-NVP) (1:4)	114
Figura N° 58: Espectro RMN H ¹ para P (HEMA-co-NVP) (1:6)	115
Figura N° 59: Espectro RMN H ¹ para P (NVP-co-AI) (1:1)	115
Figura N° 60: Espectro RMN H ¹ para P (NVP-co-AI) (1:3)	116
Figura N° 61: Espectro RMN H ¹ para P (NVP-co-AI) (1:1) Emulsión	116
Figura N° 62: Espectro RMN C ¹³ para P (NVP-co-AI) (1:1)	117
Figura N° 63: Espectro Infrarrojo para P (NVP-co-AI) (1:1)	117

INDICE DE TABLAS

Tabla N°1: Resumen de composiciones copoliméricas y porcentaje de rendimiento para [P (HEMA-co-NVP)].	Pág 54
Tabla N°2: Resultados obtenidos por DSC para el sistema [P (HEMA-co-NVP)].	56
Tabla N°3: Resultados de Viscosidades intrínsecas para el sistema [P(HEMA-co-NVP)].	59
Tabla N°4.- Distribución de Masa Molar de los copolímeros utilizando GPC	60
Tabla N°5: Resumen de composiciones copoliméricas y porcentaje de rendimiento para [P (NVP-co-AI)].	62
Tabla N°6: Resultados de Viscosidades intrínsecas para el sistema [P (NVP-co-AI)].	63
Tabla N°7.- Distribución de Masa Molar de los copolímeros utilizando GPC	64
Tabla N°8: Porcentaje de retención para [P (HEMA-co-NVP)] (1:3).	73
Tabla N°9: Porcentaje de retención para [P (HEMA-co-NVP)] (1:4).	73
Tabla N°10: Porcentaje de retención para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6).	73
Tabla N°11: Porcentaje de retención para [P (NVP-co-AI)] (1:1).	73
Tabla N°12: Porcentaje de retención para [P (NVP-co-AI)] (1:3).	73
Tabla N°13: Composiciones molares de [P (HEMA-co-NVP)].	84
Tabla N°14: Composiciones molares de [P (NVP-co-AI)].	84
Tabla N°15: Solubilidades de [P (HEMA-co-NVP)] y P (NVP-co-AI)].	85
Tabla N°16: Solubilidades de [P (NVP-co-AI)] (1:1) en Emulsión.	85
Tabla N°17: Volúmenes de filtrados para [P (HEMA-co-NVP)] (1:3).	86
Tabla N°18: Volúmenes de filtrados para [P (HEMA-co-NVP)] (1:4).	87
Tabla N°19: Volúmenes de filtrados para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6).	88

Tabla N°20: Volúmenes de filtrados para [P (NVP-co-AI)] (1:1).	89
Tabla N°21: Volúmenes de filtrados para [P (NVP-co-AI)] (1:3).	90
Tabla N°22: Tiempos de escurrimientos para viscosidad de [P (HEMA-co-NVP)] (1:6).	91
Tabla N°23: Informe composición copolimérica P (HEMA-co-NVP)	118
Tabla N°24: Informe composición copolimérica P (NVP-co-AI)	119

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la posibilidad de haber llevado a cabo este trabajo de titulación en el Laboratorio de Investigación de Polímeros del Depto. de Química de la Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y del Medio Ambiente, así como la integración por parte del grupo de investigación conformado por los profesores: Dra. Guadalupe Pizarro G., Dr. Oscar Marambio P., Ingeniero (Msc) Manuel Jeria O.

Agradecemos también el financiamiento otorgado por la Universidad Tecnológica Metropolitana, a través de los Proyectos de Investigación Internos (PI 219/03), así como al gobierno Alemán a través de la Agencia de Cooperación Internacional, Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) por el financiamiento otorgado a través del proyecto DAAD-2004-2005, puesto que de esta forma se logró realizar con éxito el presente trabajo de titulación.

DEDICATORIAS

Gracias a Dios por darme la vida, sabiduría, entendimiento y paciencia.

Gracias a mi Padre y Madre, que me enseñaron a ser responsable y a darle importancia a los estudios.

Gracias a mis hermanos, que creyeron y confiaron en mí.

Gracias a mis seres queridos que ya no se encuentran en este mundo, y que confiaban que este momento llegaría.

Gracias en forma muy especial a Cristian, por su amor y apoyo incondicional en los momentos difíciles, también agradezco a sus Padres y hermano por toda la ayuda brindada.

Gracias a todos mis familiares, amigos, amigas, compañeros y a todos aquellos que confiaron en mí, en forma muy especial a mi amiga y compañera Pamela que con su valioso aporte y trabajo, esta Tesis no hubiese sido posible.

Rosa

SUMMARY

The formation process of complex with functional polymers has been matter of so much interest from the theoretical point of view as well as in practical applications. Functional polymers are being used as agent complex in separations of metals from water solution. Inside a great variety of technical applications are being used for example, as flocculants, superficial covers, in the industry of paper, in textile and as adhesives. For these purposes is required that the polymers to apply are water soluble, for this reason a limited number of water soluble polymers has been used as favorable agents to be applied in this type of technical. These hydrophilic polymers are considered inside the polymers that are commercially produced in high quantities.

In this context it is important to mention that in many applications of hydrophilic polymers, these they are being used as agent polychelatogen in the extraction of metal ions from water solutions. The metals are some of the commonly most opposing pollutants in the environment. The metal ions are introduced to environment during industrial processes, example refineries of metals, extractions, waste of industries and waste waters, etc. Therefore the removal of metal ions has wakened up a great interest for several applications, including improvements in the analysis process, economy, concentration of metal ions in appearances from diluted solutions, and in general in elimination of noxious metals from water that can contaminate natural waters. In particular, the investigation in specific resins for metals has increased. Therefore a wide range of materials and synthesis methods have been possible. The wanted estates of

these materials are a high capacity for the metal of interest, high selectivity, quick kinetic, discharge forces mechanics and high hardness of the particles.

The hydrophilic polymers with group ligands, called polychelators, have also been synthesized and rehearsed in application in the separation of several metal cations and anionic species with such analytic and technological purposes as treatments of waste waters, radionucleotides separation and determinations of esters binding of metal ions. The ligands and their metal complexes can be retained by ultrafiltration where the free metals pass previously through a membrane of filtration of defined molecular weight. This method is called "Liquid phase Polymer Retention (LPR) and it is used together with a membrane of filtration of different courts of molecular weights. The filtration processes with membranes are some of most recent and promising technologies for the enrichment of several species from solutions and for the separation of these, however to date, the separation with membranes has rarely been used in analytic chemistry, particularly in inorganic analysis. The three main filtration types for membrane are reverse osmosis, ultrafiltration and microfiltration. The utilized membranes are generally fabricated of polycarbonates, cellulose, polyamides, polysulfones, etc.

RESUMEN

El proceso de formación de complejos con polímeros funcionales ha sido una materia de gran interés tanto desde el punto de vista teórico como también en aplicaciones prácticas. Una gran variedad de polímeros funcionalizados están siendo utilizados como agentes acomplejantes para la formación de complejos metálicos y en las separaciones de metales. Muchas aplicaciones técnicas como por ejemplo floculantes, recubridores superficiales, en la industria del papel, textiles y como adhesivos requieren que los polímeros a aplicar sean solubles en agua. Hasta hoy en día, un número limitado de polímeros solubles en agua han sido usados como agentes propicios para ser aplicados en este tipo de técnicas. Estos están considerados dentro de los polímeros hidrofílicos, los cuales son comercialmente producidos en grandes cantidades.

Los metales son unos de los contaminantes más comúnmente encontrados en el medio ambiente. Estos son introducidos al medio ambiente durante procesos industriales, ejemplo refinerías de metales, extracciones, desechos de industrias y aguas residuales, etc. De esta forma la remoción de iones metálicos ha despertado un gran interés por la gran cantidad de aplicaciones, incluyendo mejoras en el proceso de análisis, economía, concentración de iones metálicos en trazas desde soluciones diluidas, y en general en la eliminación de metales nocivos desde agua que pueden contaminar aguas naturales. En particular, la investigación en resinas específicas para metales se ha incrementado. De esta forma un amplio rango de materiales y métodos de síntesis han sido posibles. Las propiedades deseadas de los materiales son

una alta capacidad de retención para el metal de interés, alta selectividad, rápida cinética, alta propiedad mecánica y alta dureza de las partículas.

Los polímeros hidrofílicos con grupos acomplejantes, llamados poliquelatógenos, han sido también sintetizados y ensayados como método en la separación de varios cationes metálicos y especies aniónicas con propósitos analíticos y tecnológicos tales como tratamientos de aguas residuales, separación de radionúcleos y determinaciones de propiedades enlazantes de iones metálicos. Los ligandos y sus complejos metálicos pueden ser retenidos por ultrafiltración donde los metales libres pasan a través de una membrana de filtración de peso molecular definido previamente. Este método es llamado "Liquid phase Polymer Retention (LPR)" y se utiliza en conjunto con una membrana de filtración de distintos cortes de pesos moleculares. Los procesos de filtración con membranas son unas de las más recientes y prometedoras tecnologías para el enriquecimiento de varias especies, desde soluciones y para la separación de estas, sin embargo a la fecha, la separación con membranas raramente ha sido utilizada en química analítica, particularmente en análisis inorgánico. Los tres principales tipos de filtración por membrana son osmosis reversa, ultrafiltración y microfiltración. Las membranas utilizadas son generalmente fabricadas de policarbonatos, celulosa, poliamidas, polisulfonas, etc.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES TEÓRICOS

1.1 INTRODUCCIÓN

La palabra polímero se deriva del griego “poli” que significa mucho y de la palabra “meros” que significa partes, es decir, son macromoléculas o moléculas gigantes constituidas por una gran cantidad de unidades monoméricas. ⁽¹⁾

Son sustancias de elevado peso molecular, desde miles a millones de gramos, y están constituidas por unidades idénticas de un compuesto sencillo (monómero); el cual se repite a lo largo de la cadena. ⁽²⁾

Existen polímeros de origen natural o biopolímeros como por ejemplo: proteínas, celulosa, caucho, almidón, etc., y polímeros sintéticos.

La introducción de estos nuevos materiales ha impulsado muchas investigaciones acerca de los polímeros que continua día a día, esto se debe principalmente a que las síntesis suelen ser de bajo costo y las propiedades conseguidas comparables, y a veces superiores, a las de los análogos naturales, por esto hoy en día los plásticos forman parte de nuestro diario vivir con diversos campos de aplicaciones, lo cual a provocado que el crecimiento de esta industria sea de mayor desarrollo dentro del área de los materiales.

Los polímeros hidrofílicos son de gran importancia e interés desde el punto de vista científico y práctico puesto que estos son utilizados en aplicaciones tecnológicas como por ejemplo como agentes floculantes para la purificación de aguas de desechos y naturales, en la extracción y concentración de metales. En medicina y el área biológica ellos son aplicados como sustituyentes del plasma, en la estabilización y purificación de algunos fermentos y para el control liberado de drogas. ⁽³⁾

1.2 POLIMERIZACIÓN

Un monómero es cualquier sustancia susceptible a ser polimerizada. La polimerización es una reacción química que da lugar a un polímero. Se pueden encontrar varios tipos de polímeros, uno de los cuales es el **homopolímero**. Este homopolímero es una macromolécula constituida por un solo tipo de unidades químicas, pequeñas y simples (denominadas monómeros), las cuales están conectadas por enlaces covalentes. Si en el polímero existe más de un tipo de unidad repetitiva, entonces a esta macromolécula se le denomina **copolímero**, estas unidades también se encuentran unidas por enlaces covalentes. La repetición de los monómeros produce orientaciones espaciales, ya sean lineales o ramificadas. En orientaciones espaciales lineales, su forma es semejante a una cadena, en cambio en las ramificadas o interconectadas, se forman retículos tridimensionales. ⁽⁴⁾



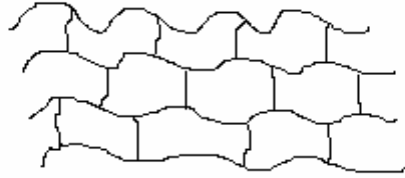
Monómero Homopolímero



Copolímero

El número n indica el grado de polimerización; es decir, el número de unidades de monómero que se combinan para formar una macromolécula particular. Los

ejemplos presentados anteriormente, corresponden a ordenaciones lineales, un ejemplo de una representación de un polímero ramificado sería:



Polímero ramificado

Existen también otros tipos de orientaciones macromoleculares, estas dependen de la concentración de los monómeros participantes en la reacción. Los métodos de síntesis de los polímeros que contienen tales secuencias largas, son de gran importancia ya que pueden conducir a polímeros con propiedades muy diferentes a los obtenidos por azar, en las homopolimerizaciones y copolimerizaciones.

Los polímeros con secuencias largas de dos monómeros pueden tener dos ordenaciones de las cadenas: **copolímeros de bloque** en donde las secuencias se siguen unas a otras a lo largo de la cadena principal del

polímero; y **copolímero de injerto** en donde las secuencias de un monómero están injertadas a una cadena principal del segundo tipo de monómero.

-B-A-B-B-A-A-B-A-A

Copolímero estadístico

-A-B-A-B-A-B-A-B-A

Copolímero alternante

AABB-BBAA-AABB-

Copolímero de bloque

AAA-AAA-AAA-

Copolímero de injerto

B	B	B
B	B	B

1.3 TIPOS DE POLIMERIZACIÓN

En 1929 Wallace H. Carothers sugirió una clasificación de los polímeros en dos grupos, **polímeros de condensación** y **polímeros de adición**.

Los **polímeros de condensación** son aquellos en los que la fórmula molecular de la unidad repetitiva de la cadena de polímero carece de algunos átomos

presentes en el monómero del que está formado (o al que puede ser reducido).

Las unidades estructurales de los polímeros de condensación están habitualmente unidas por grupos funcionales entre unidades, por ejemplo poliamidas, poliésteres.

Los **polímeros de adición** son aquellos en los que esta pérdida de una pequeña molécula no tiene lugar. En este tipo de polímeros no tienen lugar grupos funcionales en su cadena principal. El grupo más importante de los polímeros de adición incluye a los derivados de los monómeros insaturados de vinilo, por ejemplo Cloruro de polivinilo, Polipropileno, Poliestireno, etc.

1.4 MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN

Los mecanismos de polimerización pueden clasificarse en dos formas: **de condensación** y **de adición**.

1.4.1 Polimerización de condensación.

Si se utiliza una base estequiométrica, la polimerización de condensación puede decirse que implica la pérdida de una molécula pequeña en cada paso de la reacción. Los polímeros de condensación se forman usualmente por la condensación intermolecular escalonada en etapas de los grupos reactivos; por ejemplo: poliamidas, poliésteres.

1.4.2 Polimerización de adición.

Los polímeros de adición se obtienen como productos de reacciones en cadena que comprenden algún tipo de centro activo. Las características de la polimerización en cadena, sugieren que el centro activo responsable del crecimiento de la cadena está asociado con una única molécula polímera mediante la adición de muchas unidades de monómero. Por este motivo, las moléculas de polímero se forman desde el comienzo y casi no se encuentran especies intermedias entre el monómero y el polímero de alto peso molecular.

De los distintos postulados de centros activos, se han encontrado solo tres en forma experimental: **catiónico**, **aniónico** y **radical libre**.

1.5 MECANISMO DE POLIMERIZACION POR RADICALES

1.5.1 Generación de radicales libres

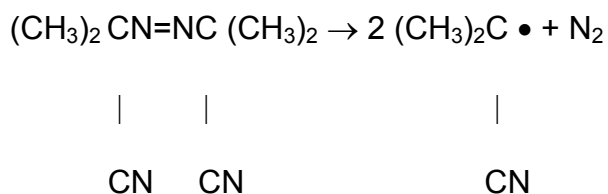
Algunas reacciones orgánicas tienen lugar a través de intermediarios, que poseen un número impar de electrones y consecuentemente un electrón desapareado. Tales intermediarios se conocen como radicales libres, pueden obtenerse por distintos caminos, que incluyen la descomposición térmica de

peróxidos orgánicos o hidroperóxidos o compuestos azo o diazo. Otras formas de generación de radicales libres, ocasionalmente utilizadas para iniciar la polimerización, incluyen la descomposición fotolítica de compuestos con enlaces covalentes, la disociación de enlaces covalentes por radiación de alta energía, reacciones de oxidación reducción, iniciación electroquímica.

Dos reacciones corrientemente usadas para producir radicales libres para polimerización son la descomposición térmica o fotoquímica de peróxido de benzoilo:



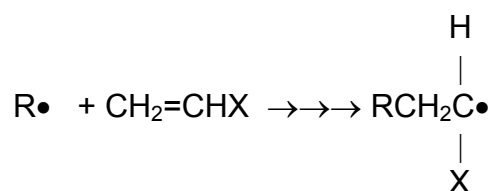
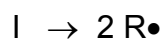
y la del azobisisobutironitrilo:



La estabilidad de los radicales varía ampliamente. Los radicales primarios son menos estables y más reactivos que los radicales secundarios, los cuales a su vez menos estables que los terciarios. El radical fenilo es más reactivo que el radical bencilo, el radical alilo es mucho menos reactivo, y así sucesivamente.

1.5.2 Iniciación

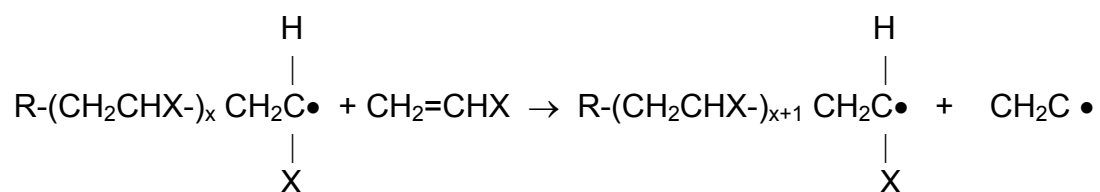
Cuando se generan radicales libres en presencia de un monómero vinílico, el radical se adiciona al doble enlace con la producción de otro radical. Si el radical formado por la descomposición del iniciador I se designa por $R\bullet$, la reacción puede transcurrir de la siguiente forma:



La regeneración del radical es característica de las reacciones en cadena.

1.5.3 Propagación

La cadena radical formada en la etapa de iniciación es capaz de adicionar monómeros sucesivos para propagar dicha cadena:

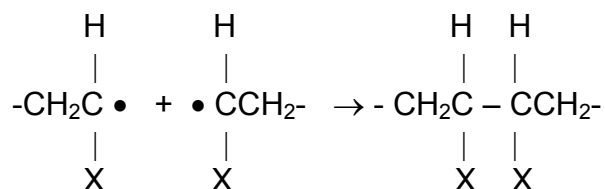


1.5.4 Terminación

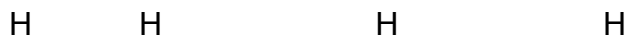
La propagación podría continuar hasta que el suministro de monómero se agotase, si no fuera por la fuerte tendencia de los radicales para reaccionar en pares formando un enlace covalente de electrones apareados con pérdida de la actividad del radical. Esta tendencia es compensada en una polimerización radical por la pequeña concentración de especies radicales comparada con la de los monómeros.

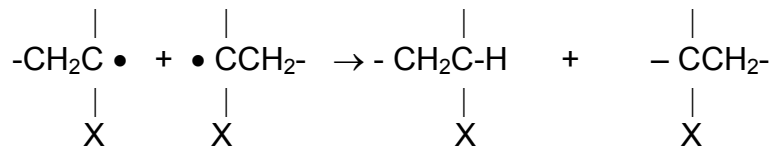
La etapa de terminación puede tener lugar en dos formas:

Combinación o acoplamiento:



Desproporción:





en la que el hidrógeno se transfiere, dando como resultado la formación de dos moléculas en las que se producen, en una, un grupo insaturado terminal, y en la otra, uno saturado.

1.6 COPOLIMERIZACIÓN

Si dos monómeros diferentes son capaces de polimerizar separadamente por igual mecanismo, formando cada uno de ellos su respectivo homopolímero, resulta lógico esperar que al hacer reaccionar ambos monómeros conjuntamente se logre la obtención de un copolímero por el mismo mecanismo.

Aunque la formación de un copolímero depende de muchos factores, tales como la naturaleza del solvente utilizado, tipo y concentración de iniciador, temperatura y tiempo de polimerización, condiciones experimentales, etc., el factor que influye mayoritariamente en la reacción de copolimerización es la naturaleza de los monómeros empleados. Resulta muy importante estudiar la

forma que interactúan ambos monómeros y las posibilidades que tienen cada uno de ellos de acoplarse a otro de diferente naturaleza para formar así un copolímero.

Para un homopolímero existe una sola ecuación de reacción, debido a que hay sólo un monómero presente. Diferente es el caso de la formación de un copolímero, el que consta de dos o más monómeros de distinta naturaleza y que pueden reaccionar de diferentes modos. Por esta razón, la proporción en que se encuentran los monómeros en el copolímero es generalmente distinta de la proporción de los monómeros en la carga inicial. Cuando estas proporciones son iguales se habla de una **copolimerización ideal**. También puede darse el caso que un monómero sólo reaccione con otro monómero idéntico a él y que por otro lado lo mismo ocurra con el otro monómero. En este caso no se obtiene un copolímero, sino que sólo se tendrán dos homopolímeros.

Otro caso extremo es aquel en que un monómero se pegue con el otro y que este último reaccione solamente con el primero, obteniéndose así un **copolímero perfectamente alternado**.

Existen varios factores que influyen en una copolimerización. Un aspecto sumamente importante es la naturaleza de los monómeros, puesto que unidades diferentes deben unirse para conformar el copolímero. Es importante el tipo de radical formado: radical libre ($R\bullet$), catión (R^+) o anión (R^-), así como la estabilidad, reactividad, factor estérico, etc. Otras condiciones que influyen

en la copolimerización son el solvente, el tipo de iniciador, la temperatura de copolimerización, etc.

La cinética de copolimerización ha sido desarrollada para reacciones vía radicales libres. Sin embargo, se puede asumir que esta cinética también es válida para las reacciones de formación de un copolímero vía iónica (aniónica o catiónica).

1.7 PESO MOLECULAR Y SU DISTRIBUCIÓN

Los polímeros poseen una distribución de pesos moleculares, y no un peso molecular único, debido a la presencia de cadenas de diferentes longitudes en una muestra. Así, cada molécula de polímero posee su propio peso molecular, el cual es diferente del de otras moléculas del mismo polímero, dependiendo de la extensión de la cadena.

Los métodos experimentales absolutos que se emplean en la determinación de estos valores de peso molecular promedio son métodos físicos o químicos, de análisis de grupos funcionales, medición de propiedades coligativas, dispersión de la luz y ultracentrifugación.

Las formas más utilizadas de peso molecular medio (o promedio) son:

Peso Molecular Promedio en Número (\bar{M}_n): Su medición permite determinar el número de moléculas, grupos funcionales o partículas que se encuentran contenidos en un determinado peso de una muestra de polímero. Su valor se calcula a través de la siguiente expresión:

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

Donde:

\bar{M}_n = Peso molecular promedio en número.

w = Peso de la muestra.

M_1, M_2, \dots, M_m = Son los valores obtenidos de PM para cada especie de polímero

N_1, N_2, \dots, N_m = Corresponde al número de veces que se obtuvo un dado valor de PM.

N = Número total de valores obtenidos.

Cabe señalar que las propiedades coligativas que son función del número de partículas presentes, están entonces directamente relacionadas con \bar{M}_n , tanto es así que son varios los métodos basados en propiedades coligativas los que

se utilizan para determinar M_n . Por tanto, los valores de M_n dependen principalmente del número de partículas, independiente de su tamaño.

Peso Molecular Promedio en Peso (M_w): A diferencia de M_n , en el peso molecular promedio en peso, existe una mayor contribución de las moléculas de mayor tamaño al valor del peso molecular promedio obtenido. Lo anterior en virtud de los métodos que se emplean en su determinación, como son dispersión de luz y ultracentrifugación, en los que el tamaño de la partícula tiene un efecto importante.

Por esta razón es que siempre M_w será mayor que M_n , excepto en polímeros monodispersos, es decir, aquellos en que todas las moléculas son del mismo peso y en ese caso $M_w = M_n$. Su valor se calcula a través de la siguiente expresión:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}$$

1.8 TÉCNICAS DE ULTRAFILTRACIÓN ⁽⁶⁻²⁰⁾

La técnica de ultrafiltración se basa en la separación de los solutos de una disolución en función del tamaño de éstos y ha sido utilizada en numerosas investigaciones ya publicadas ⁽⁶⁻²⁰⁾. Para ello se emplea una membrana de porosidad conocida que viene instalada en una celda de ultrafiltración. Esta celda se encuentra herméticamente cerrada y conectada a un depósito y a una fuente de presión, como se muestra en la figura 1. Dentro de la celda y sobre la membrana de ultrafiltración se coloca una solución y con la ayuda de la fuente de presión y de otra solución colocada en el depósito, se crea un flujo de líquido que pasa a través de la celda. Los solutos de menor tamaño que el tamaño de poro de la membrana pasaran a través de ésta, mientras que los solutos mayores quedarán retenidos en el interior de la celda.

Esta técnica permite detectar interacciones entre polímeros, que por su gran tamaño no pasan a través de la membrana de ultrafiltración, y especies de pequeño tamaño que si pasan a través de ésta.

Se pueden realizar diferentes tipos de experimentos. Uno consiste en colocar en la celda una solución de polímeros con iones metálicos y proceder a ultrafiltrar eluyendo con el solvente puro (Método de lavado). Otro método consiste en colocar en el interior de la celda una solución de polímeros y proceder a ultrafiltrar creando el flujo de líquido a través de la celda con una solución de iones metálicos (Método de enriquecimiento).

Para ambos métodos, el volumen en el interior de la celda se mantiene constante. Se puede entonces, analizar la concentración de iones metálicos que va saliendo en el filtrado. En una primera aproximación, se podría afirmar que si la concentración de los iones es diferente a la que se obtiene en ausencia de polímero, existe una interacción entre ambos.

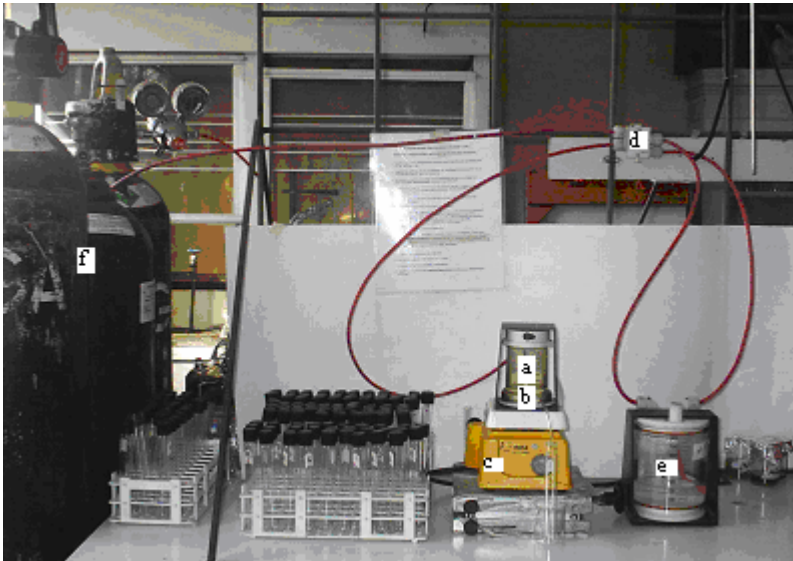
1.8.1 El Sistema

El equipo utilizado para realizar los experimentos de ultrafiltración es el que se muestra en la Figura 1. Las celdas de ultrafiltración empleadas son de marca Amicon modelo 8050. Las membranas son de distintos cortes de peso molecular entre 1000 y 100 000g/mol.

El proceso que se está estudiando es en cierta forma complejo, por tratarse de un sistema parcialmente abierto, en el que en cada instante se tiene una solución en la que interviene un polímero y más de un tipo de ión metálico acompañados de sus contraiones, y el solvente, que en general es agua, con una cierta concentración de iones H^+ y OH^- . Además, de cada tipo de especie metálica, se encontrarán una o varias especies iónicas en la solución.

En estas condiciones se puede predecir que no sólo existirán interacciones entre los iones metálicos y las cadenas poliméricas, sino que, además van a existir interacciones entre los iones presentes en la solución, interacciones entre las cadenas poliméricas, interacciones de todas las especies con el solvente, y varios equilibrios simultáneos entre las diferentes especies metálicas.

Figura 1: Equipo de Ultrafiltración.



1.8.2 Equipamiento

Este sistema está formado por:

- a) Celda de ultrafiltración
- b) Membrana
- c) Agitador magnético
- d) Selector de flujo
- e) Reservorio
- f) Fuente de presión

1.8.3 Perfiles de retención ⁽⁴⁻²⁰⁾.

Con el fin de sistematizar el estudio de las interacciones de polímeros con iones metálicos utilizando el método de lavado en la técnica de ultrafiltración, se definen dos magnitudes.

Retención (Rz) es la fracción de iones que permanece en la celda, es decir,

$$Rz = Mz^c / Mz^{inic}$$

Mz^c corresponde a la cantidad absoluta de iones metálicos que se encuentran en el interior de la celda y Mz^{inic} corresponde a la cantidad absoluta de iones metálicos que había al inicio del experimento. El subíndice z corresponde a la valencia del ión metálico que se está analizando.

1.8.4 Factor de Filtración (F)

Es la proporción entre el volumen total del filtrado y el volumen de la solución en el interior de la celda, es decir,

$$F = V_f / V_o$$

En función entonces de los datos experimentales, se puede trazar una gráfica en la que se representa Rz en función de F. Esta gráfica se llama perfil de retención.

1.8.5 Membrana

La membrana de ultrafiltración desempeña también un papel en el conjunto: su estructura y el tamaño del poro determinarán que sustancias pasen a través de ella. Puede interactuar químicamente con alguna de las especies, y es posible que presente cierta dinámica con las interfases, y que ésta sea función de la

composición de la solución. Además este experimento es dinámico y se realiza en un cierto tiempo, con lo cual, la cinética de los cambios que se vayan produciendo también puede intervenir en los resultados obtenidos.

Las membranas de ultrafiltración empleadas son poliétersulfonas, y pudiera ser que también dieran lugar a interacciones con los iones metálicos. Si la membrana no participa en el proceso de retención, en cada instante, la concentración de iones en el filtrado y la concentración de iones, en ausencia del polímero, en la solución en el interior de la celda han de ser idénticas.

1.8.6 Procedimiento

Los polímeros sintetizados deben ser disueltos en agua y posteriormente fraccionados por ultrafiltración a través de las diversas membranas indicadas anteriormente. Las fracciones obtenidas deben ser liofilizadas.

1.8.7 Ensayo de ultrafiltración

El pH de la solución eluyente contenida dentro del depósito de lavado se lleva al mismo valor de ajuste de la solución del polímero con la ayuda de soluciones de HCl y NaOH. La solución que contiene el polímero con los iones metálicos, se coloca en la celda de ultrafiltración que contiene una membrana de un corte de peso molecular de trabajo preestablecido, cuyo tamaño de poro es sensiblemente menor que el tamaño de polímero. Las fracciones de filtrado son recolectadas en volúmenes conocidos (20mL) y las concentraciones de los iones metálicos en los filtrados son analizadas por espectroscopia de absorción atómica.

1.8.8 Funcionamiento del Sistema UF

- Verificar que el reservorio tenga agua destilada desionizada al pH de trabajo.
- Verificar que la celda contenga el copolímero en solución a la concentración y pH de trabajo. (Copolímero al 1%; volumen total de 20mL).
- El selector de flujo debe estar presionado en gas (la válvula del reservorio debe estar cerrada).

- Ajustar la presión de trabajo a 30psi. Verificar que la válvula de la celda se encuentre cerrada (en posición vertical).
- Esperar que el sistema celda-reservorio este presurizado (algunos segundos).
- Cambiar el selector de flujo a "líquido".
- Esperar unos segundos y observar si en la celda entra líquido desde el reservorio. Si no se observa la entrada de líquido, mueva lentamente y suavemente la válvula de la celda en sentido horizontal.
- Encender el agitador magnético y comenzar el proceso de filtración.
- Una vez terminado, para detener el sistema se debe apagar el agitador magnético, cambiar el selector de flujo a gas, cerrar el nitrógeno desde la bombona y finalmente abrir la válvula del reservorio para eliminar la presión del sistema.

1.9 TÉCNICAS INSTRUMENTALES

1.9.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN H y RMN C13)

El equipo utilizado para esta técnica es marca BRUKER modelo ACP200, con Imán Superconductor y Transformadas de Fourier, equipado para detectar automáticamente ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Se pueden realizar espectros en una (RMN-1D) y dos dimensiones (RMN-2D). La temperatura de la muestra a analizar se puede variar entre $-100\text{ }^\circ\text{C}$ y $+150\text{ }^\circ\text{C}$ para estudios termodinámicos o cinéticos de muestras líquidas. Esta técnica permite obtener un espectro o gráfico con una señal distinta para cada tipo de átomo distinto dentro de la sustancia a analizar en solución, esto causa que el espectro de RMN de una sustancia para un elemento específico sea único, en cuanto a la ubicación de la señal (desplazamiento químico) y su forma. Permite correlacionar la señal de cada átomo con las de átomos vecinos mediante interacciones magnéticas de espín (acoplamiento espín-espín). Estas propiedades de la técnica transforman

la RMN es una herramienta única en la caracterización de sustancias químicas, pues los desplazamientos químicos y los acoplamientos espín-espín dependen de la naturaleza de los átomos y de las características de las uniones entre ellos, además de la geometría o conformación molecular. Debido a que las áreas bajo la curva (integración) de las señales es proporcional al número de átomos que la producen y a la concentración de la muestra, la RMN provee un medio simple y efectivo para determinar cantidades de sustancia en la muestra analizada, ya sea ésta una muestra pura o una mezcla de sustancia. Las técnicas bidimensionales permiten, en un experimento, correlacionar átomos dentro de una sustancia, ya sea a través de interacciones de espín (enlaces químicos) o bipolares (interacciones espaciales). Estos experimentos demoran 2 horas o más, sin embargo en los nuevos instrumentos de RMN que incluyen tecnología digital, estos experimentos no demoran más de 10 minutos. La unidad de Temperatura Variable da la posibilidad de realizar estudios conformacionales en solución, permitiendo determinar Constantes de Equilibrio para un compuesto, o estudiar la cinética de una reacción química in situ.

Figura N°2: Equipo de Resonancia Magnética Nuclear



1.9.2 Análisis Elemental (AE)

El equipo usado para esta técnica es un analizador elemental, marca CE Instruments, modelo EA 1108. Configurado para realizar la determinación simultánea del porcentaje de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre en 15 minutos. Se puede cambiar la configuración para determinar sólo Oxígeno o Azufre en experimentos separados.

Mediante el uso de catalizadores es posible quemar, en una combustión rápida (o flash), cuantitativamente muestras orgánicas y organometálicas,

transformando todo el Hidrógeno en H_2O , el Nitrógeno en N_2 , el Carbono en CO_2 y el Azufre en SO_2 . Para esto se pesan alrededor de 2 mg de muestra y se envuelven en una lámina de estaño y se quema en un horno a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, el estaño al oxidarse hace subir la temperatura a $1800\text{ }^\circ\text{C}$, los productos de esta reacción se pasan a través de Óxido de Wolframio para oxidar el 100 % de la muestra. Luego, se hacen pasar los gases a través de finos alambres de Cobre para obtener N_2 , CO_2 , H_2O y SO_2 .

Los gases resultantes se pasan por una columna cromatográfica para separarlos y se genera una señal en un Detector de Conductividad Térmica (TCD) y luego se procesa la información en un computador personal (PC). Se usan sustancias estándares como Acetanilida y Sulfanilamida para crear una curva de calibración y obtener así, directamente la composición másica porcentual muestra (% P/P) de la muestra con un error absoluto de no más de 0,3 %.

Para publicar un trabajo de síntesis o caracterización de una sustancia nueva es una exigencia básica el informar la composición másica porcentual con la precisión que tiene este equipo. El Analizador Elemental es un equipo infaltable en una Facultad de Química.

Figura N°3: Equipo de Análisis Elemental.



1.9.3 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

La calorimetría de barrido diferencial es una técnica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportados a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. La diferencia básica entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial estriba en que el primero es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de

energía. Por el contrario, en análisis térmico diferencial, se registran diferencias de temperatura. Los programas de temperatura para los dos métodos son similares. La calorimetría de barrido diferencial ha sido hasta ahora el método más ampliamente utilizado de todos los métodos térmicos.

El equipo corresponde a un Mettler Toledo DSC 822, este equipo permite medir los cambios de energía que experimentan las muestras con la temperatura. Esta técnica es utilizada primordialmente para la caracterización térmica de polímeros, ya que todos los cambios físicos o químicos que puede experimentar un polímero, van acompañado de cambios energéticos.

Se toma una cápsula de aluminio con pinzas, se tara, se entre 0.001g y 0.0055 del copolímero, la tapa se perfora con un pequeño orificio y se sella.

Se lleva a la estufa a 60°C para eliminar humedad y luego a la desecadora. Posteriormente se lleva al equipo DSC, donde se regula el nitrógeno, se realiza un programa de acuerdo a la muestra, se coloca la cápsula con muestra y la cápsula de referencia, se tapa y finalmente se elige la opción enviar el experimento. Se espera el tiempo que entregue el equipo para finalizar el

experimento. Al analizar los resultados obtenidos, si se presenta humedad, se realiza un nuevo programa para eliminarla.

Figura N°4: Equipo de Calorimetría de Barrido Diferencial



1.9.4 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

El equipo utilizado para esta técnica es un espectrofotómetro de infrarrojo mediano con Transformadas de Fourier (FT-MIR) marca BRUKER, modelo VECTOR 22. Permite analizar muestras sólidas en pastillas de KBr, Nujol u otro soporte sólido y muestras líquidas como film. No cuenta con accesorios para muestras gaseosas. Un espectro infrarrojo (IR) muestra bandas a diferentes números de onda para diferentes tipos de enlace en un compuesto químico.

Este número de onda es directamente proporcional a la energía de la radiación en el rango del infrarrojo suficiente o coincidente con las energías de vibración

del enlace. Un enlace puede tener varios modos vibracionales, dependiendo del tipo de movimiento de los átomos al vibrar, esto hace que las bandas de absorción en el espectro infrarrojo para un enlace sean únicas en cuanto a su longitud de onda y a su forma.

Debido a estas características, esta técnica se usa para caracterizar grupos funcionales de sustancias provenientes de síntesis o extracción. Además, permite corroborar la pureza de una sustancia mediante la comparación de su espectro con el de un patrón.

Es especialmente útil comparar la llamada "huella digital", que corresponde a la región que está bajo 600 cm^{-1} . En situaciones favorables es posible usar una señal de absorción de una sustancia para cuantificarla mediante una curva de calibración.

Figura N°5: Equipo de Infrarrojo con Transformada de Fourier



1.9.5 Espectroscopía de Absorción Atómica (AAE)

Los filtrados obtenidos anteriormente, en total 10 tubos a pH = 3, 10 a pH = 5 y 10 a pH = 7, serán analizados por EAA.

Se prepara una gradilla con tubos de ensayo que contengan 10 ml de agua destilada, el que será utilizado en caso que el filtrado al ser analizado se salga del rango de concentración, para lo cual la muestra se diluirá adicionando 1 ml

de ésta en 10 ml de agua destilada, se diluirá para ajustarla al rango de concentración permitido.

Para hacer uso del equipo de EAA se deben seguir los siguientes pasos:

Sacar la lámpara del metal que se va analizar e introducirla donde corresponde. Ajustar la longitud de onda de acuerdo a la lámpara. Ajustar el Slit, donde hay dos posibilidades 0.7 ó 0.2 nm según corresponda. Encender el equipo y ajustar parámetro. Verificar que la luz este en el centro.

Para seleccionar la corriente de la lámpara se debe elegir la de menor energía.

Una vez calibrado el equipo se procede a medir.

En primer lugar se coloca la manguera en agua destilada y se hace un A/Z para borrar datos anteriores (sensibilidad 0.267) y la mínima absorbancia es 0.044.

Verificar que los estándares preparados (linear range y sensitivity check) se encuentran con una concentración y absorbancia adecuada.

Una vez finalizada las mediciones se coloca la corriente de la lámpara en cero, apaga la llama, se apaga el equipo y se saca la lámpara.

Figura N°6: Equipo de Absorción Atómica



1.9.6 Viscosidad

La utilidad de la viscosidad de una disolución como medida del peso molecular de un polímero, ha sido demostrada por Staudinger (1930) en sus primeros trabajos. La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales, la simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación Viscosidad-Peso molecular son tan

buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas polímeras.

Las medidas de la viscosidad de una disolución corrientemente se realizan por comparación del tiempo de flujo, requerido para un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo, t_0 , para el disolvente. A partir de t , t_0 y de la concentración de soluto, se obtienen varias magnitudes cuyas ecuaciones definitorias y nombre se dan a continuación.

Nombre común	Nombre recomendado	Símbolos y ecuaciones definitorias
η relativa	Relación de η	$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$
η específica	-----	$\eta_{SP} = \eta_r - 1 = \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right) =$ $\left(\frac{t - t_0}{t_0} \right)$
η reducida	Índice de η	$\eta_{red} = \eta_{SP} / C$
η inherente	Índice de η logarítmico	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / C$

η intrínseca Índice de η límite $[\eta] = (\eta_{sp}/C)_{c=0} = [(\ln \eta)/C]$
c=0

La nomenclatura utilizada es para dicho sistema la concentración C expresada en gramos por decilitros (g/dL o g/100mL).

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es independiente de la concentración en virtud de la extrapolación a C=0, pero es una función del disolvente utilizado.

La viscosidad de una disolución diluida se mide corrientemente en viscosímetros capilares del tipo Ostwald-Fenske o Ubbelohde

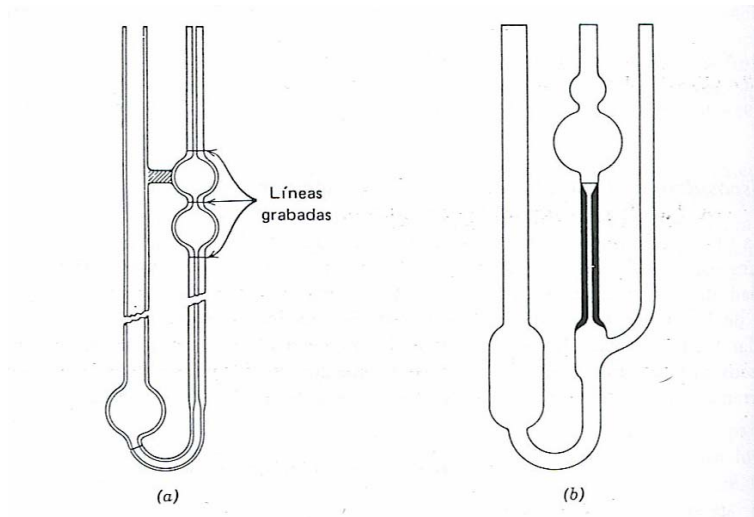


Figura N°7: a) Viscosímetro Ostwald-Fenske
b) Viscosímetro Ubbelohde

El último posee la ventaja de que la medida es independiente de la cantidad de disolución en el viscosímetro, se pueden realizar medidas para una serie de concentraciones con relativa facilidad por diluciones sucesivas.

Para lograr una precisión muy elevada, se debe observar que las medidas de viscosidad se deben realizar en un baño a temperatura constante regulado por lo menos hasta $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$.

1.10 SOLUBILIDAD

En general se considera que los polímeros son insolubles o que sólo se disuelven en forma coloidal. No obstante el mayor o menor grado de solubilidad dependerá de los grupos funcionales que pueda tener el polímero en su

cadena macromolecular, el grado de ramificación y de reticulación, algunos casos de polímeros con cadenas son:

a) Lineales o poco ramificadas y con grupos funcionales polares: En este caso es muy probable que el polímero sea soluble en solventes polares.

b) Lineales o poco ramificadas: En este caso es factible que se produzca la solvatación y dado el tamaño de las moléculas de soluto, estas disoluciones se verán como coloidales.

c) Ramificadas y con un cierto grado de reticulación: En este caso se producirá una solvatación parcial lo que originará que el polímero se hinche.

d) Extremadamente reticuladas: En este caso es prácticamente imposible que el solvente penetre entre las cadenas de la macromolécula, puesto que éstas se encuentran fuertemente compactadas en virtud de la reticulación existente. Por tanto, el polímero será insoluble.

1.11 OBJETIVOS

1.11.1 Objetivo general

Sintetizar, Caracterizar copolímeros hidrofílicos con derivados acrílicos y determinar su capacidad de retención con iones metálicos (CRM), a diferentes pH.

Efecto de la variación de la naturaleza del co-monómero sobre la Capacidad de retención de metales y sobre la composición copolimérica.

Se sintetizarán y trabajarán los siguientes sistemas:

- 1) Sistemas Hidroxietilmetacrilato-co-1-vinil-2-pirrolidona
- 2) Sistemas Ácido Itacónico-1-vinil-2-pirrolidona

Para posteriormente efectuar un estudio de su capacidad de retención de iones metálicos.

1.11.2 Objetivos específicos

- Sintetizar copolímeros vía copolimerización radicalaria a partir de comonómero derivados acrílicos que contengan en su estructura grupos funcionales polares, trabajando inicialmente con diferentes composiciones comonoméricas iniciales para el **sistema 1** (1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6) y para el **sistema 2** (3:1, 1:1, 1:3), manteniendo constante la concentración total de monómeros, temperatura, tiempo de reacción y solvente.

- Sintetizar copolímero en emulsión en sistema 1-vinil-2-pirrolidona-co-Ácido Itacónico.

- Caracterizar los copolímeros obtenidos mediante Análisis Elemental (AE), Resonancia Magnética Nuclear de Protones (^1H -RMN) y Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (^{13}C -RMN), Infrarrojo con transformada de Fourier(IR-TF), Calorimetría de Barrido Diferencial(DSC), Solubilidad, Viscosidad Intrínseca $[\eta]$.
- Determinar la capacidad de retención de diferentes iones metálicos (Cu^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2}) con los copolímeros sintetizados a diferentes pH 3,5 y 7.
- Análisis del efecto de la variación de la naturaleza de la co-unidad copolimérica sobre la composición copolimérica y sobre la capacidad de retención de iones metálicos.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS UTILIZADOS

Todos los reactivos utilizados para la síntesis y caracterización de los copolímeros, se detallan a continuación.

2.1.1 Síntesis de copolímeros

REACTIVO (g/mol)	FORMULA	MARCA	MASA MOLAR
Ácido Itacónico	$C_5H_6O_4$	Aldrich	130,1
Hidroxietilmetacrilato	$C_6H_{10}O_3$	Merck	130,14
1-Vinil-2-pirrolidona	C_6H_9NO	Merck	111,14
Peroxido de Benzoilo	$(C_6H_5CO)_2 O_2$	Fluka	242,22
Dietil Éter	$(C_2H_5)_2 O$	Riedel de Haen	74,12
Tetrahidrofurano	C_4H_8O	Merck	72,11
Nitrógeno	N_2	AGA	28,01

2.1.2 Síntesis de copolímeros en emulsión

REACTIVO (g/mol)	FORMULA	MARCA	MASA MOLAR
---------------------	---------	-------	------------

Ácido Itacónico	$C_5H_6O_4$	Aldrich	130,1
1-Vinil-2pirrolidona	C_6H_9NO	Merck	111,14
Fosfato dibásico de Sodio	NaH_2PO_4	Merck	120,0
Lauril sulfato sódico	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	Merck	288,0
Persulfato de amonio	$(NH_4)_2 S_2 O_8$	Aldrich	228,20

2.1.3 Caracterización de copolímeros

REACTIVO (g/mol)	FORMULA	MARCA	MASA MOLAR
Acetona	C_3H_6O	Riedel de Haen	58,08
Acetileno	C_2H_2	AGA	26,0
Ácido clorhídrico	HCl	Merck	36,5
Agua deuterada	D_2O	Aldrich	20,03
Bromuro de potasio	KBr	Merck	119,01
Cloroformo	$CHCl_3$	Winkler	119,38
Dioxano	$C_4H_8O_2$	Merck	88,11
Dimetilsulfoxido	$(CH_3)_2 SO$	Merck	78,13
Etanol	C_2H_6O	Mundolab	46
Iones metálicos (Titrisol)		Merck	
(Soluciones de 1000 ppm)			
Cu(II), Cd(II), Cr(III), Fe(III), Ni(II), Co(III), Pb(II), Zn(II)			

2.2 MATERIALES UTILIZADOS

Para realizar síntesis, purificación, soluciones, y análisis de caracterización

2.2.1 Material de vidrio

- Tubos de reacción
- Matraces de aforo de diferentes volúmenes
- Vasos de precipitado de diferentes volúmenes
- Pipetas graduadas de diferentes volúmenes
- Pipetas aforadas de diferentes volúmenes
- Balones de una boca, cuello 29/32
- Embudos
- Tubos de ensayo
- Vidrios de reloj
- Viscosímetro Ubbeloh
- Viscosímetro de Ostwal
- Baguetas
- Micropipetas

2.2.2 Otros materiales

- Propipetas
- Soporte universal, nueces, pinzas
- Papel pH

- Espátulas

2.3 EQUIPOS UTILIZADOS

2.3.1 Realización de síntesis

EQUIPO	MARCA	MODELO
Baño termostático	Memmert	IP-20
Balanza analítica	Denver Instrument Co.	100 A
Bomba de vacío	Precision Scientific	D 75
Estufa al vacío	Lab-line Instrument	3608-1
Estufa de secado	Blinder	WTE
Liofilizador	Lab-Lonco	Frezone 6
PH metro	Hanna Instrument	211
Agitador magnético	Thermolyne Barnstead Inc.	Cimarec
Celda de ultrafiltración	Amicon	8200

2.3.2 Caracterización de copolímeros

EQUIPO	MARCA	MODELO
Análisis Elemental	Fisons S.A	CE
Instruments		
Calorimetría de Barrido Diferencial	Mettler Toledo	822
Espectrómetro de Absorción Atómica	Perkin Elmer	3100

Espectrofotómetro Infrarrojo	Broker	Vector 22
H RMN	Bruker	400
C ¹³ RMN	Bruker	400

2.4 TÉCNICAS EMPLEADAS

2.4.1 Síntesis del copolímero Poli (HEMA-co-NVP)

Realizar los cálculos correspondientes para sintetizar el copolímero a las composiciones iniciales de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6, la cantidad de sustancia en moles que servirá de base para la composición inicial 1:1 será de 20mmol de cada monómero.

En cinco tubos de reacción se agregan cantidades de monómeros Hidroxietilmetacrilato y 1-vinil-2-pirrolidona dependiendo de la composición molar copolimérica que se pretende sintetizar, pero manteniendo siempre la concentración total en 40 mmol, posteriormente se agregan 5mL de solvente Tetrahidrofurano (THF), se agita cuidadosamente; luego se agrega la cantidad porcentual en mol del iniciador Peróxido de Benzoilo (BPO), 0.5% de la cantidad total de moles de la composición 1:1, el sistema se cierra y se somete a un ambiente inerte "in situ" con nitrógeno gaseoso (el cual es producido a partir de un balón de nitrógeno gaseoso). Posteriormente los tubos de reacción se colocan en un baño de glicerina termorregulado a 70°C por 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se sacan los tubos del baño y se precipitan los copolímeros sobre éter frío, para purificar el producto, si el producto es un sólido difícil de sacar, agregar una pequeña cantidad de cloroformo, esperar que se disuelva y luego precipitar. Dejar decantar el precipitado, sacar el exceso de éter, de ésta forma se está sacando las impurezas. Poner a secar los copolímeros en una desecadora con vacío por unas 2 horas, luego en estufa con vacío a 30°C, hasta obtener un peso constante.

Figura N°8: Baño de glicerina para Síntesis



2.4.2 Síntesis del copolímero Poli (NVP-co-AI)

Realizar los cálculos correspondientes para sintetizar el copolímero a las composiciones iniciales de 3:1, 1:1, 1:3, la cantidad de sustancia en moles que servirá de base para la composición inicial 1:1 será de 20mmol:20mmol.

Para sintetizar el copolímero se procede de igual manera que el sistema anterior, la única diferencia radica en agregar primero el monómero sólido (Ácido Itacónico), luego el solvente (THF 5mL) y agitar suavemente hasta la solubilización del monómero, luego agregar el monómero líquido (Hidroxietilmetacrilato) y finalmente el iniciador, agitar suavemente, y continuar con el procedimiento anteriormente descrito.

2.4.3 Preparación de los copolímeros para análisis de LPR

Los copolímeros hidrofílicos, se deben fraccionar en la celda de ultrafiltración, utilizando una membrana de corte de peso molecular de 10 000, de esta forma

en la celda de ultrafiltración se tendrá la fracción en peso del polímero superior o igual a 10 000 y lo de peso molecular inferior se filtrará a través de la membrana (con esta fracción no se trabajará). La fracción retenida en la celda se pondrá a secar en el Liofilizador.

2.4.4 Preparación de estándares y soluciones de metales

Los metales se preparan a partir de los titrisoles (Merck), los cuales producen una solución estándar de 1000 ppm. (Solución madre). Las soluciones de metales se preparan a partir de la solución madre de cada uno de ellos, tomando 10mL de cada uno de los metales y se aforan a 100mL con agua destilada, concentración de 100 ppm.

A partir de la solución de 100 ppm de cada ión metálico, preparar los estándares de acuerdo a las concentraciones de linealidad en la curva de calibración (50 mL), necesarios para realizar las mediciones en el equipo de Absorción atómica.

Preparar una solución estándar madre que contenga todos los metales a ensayar, (“mezcla”) en una concentración de 20 ppm. Tome una alícuota de 10 mL de la solución de 1000 ppm de cada metal y adiciónela a un matraz aforado de 100 mL, una vez agregados los 8 metales, enrase a 100 mL con agua destilada, se obtiene una solución con una concentración de 100 ppm.

2.4.5 Procedimiento de técnica de retención de metales (LPR)

Preparar una solución al 1% del copolímero y que contenga los metales en una concentración de 20 ppm ya incorporado. Se pesan 200mg del copolímero,

agregar el sólido a un vaso pp de 20 mL (el vaso debe estar limpio y previamente marcado en los 20 mL exactos, para esto se debe medir un volumen de 20 mL con una pipeta total, agregar al vaso y marcar el límite del volumen con un plumón, eliminar el líquido) adicionar 10mL de agua al pH determinado (3, 5 o 7 según sea el caso), agregar una alícuota de 4 mL (pipeta total) de la solución estándar de 100 ppm de metales pesados (“mezcla”), agitar y ajustar pH con soluciones de 0.1 M de HCl y NaOH, llevar al volumen definitivo igual a 20mL con agua al pH de trabajo.

Filtrar 10 fracciones de 20 mL para cada solución a los diferentes pH, de esta forma estará separando la macromolécula acomplejada del o los iones metálicos en estudio que no fueron retenidos en fase homogénea (filtrado) por el copolímero. Lo retenido permanece en la celda (polímero-metal = complejo) y se conoce como retentado.

El retentado se debe sacar de la celda con mucho cuidado con pequeños lavados, en un matraz de fondo redondo de 100 mL de cuello 29/32. Poner a congelar para posteriormente colocar en liofilizador.

2.4.6 Síntesis del copolímero en emulsión [P (NVP-co-AI)] (1:1)

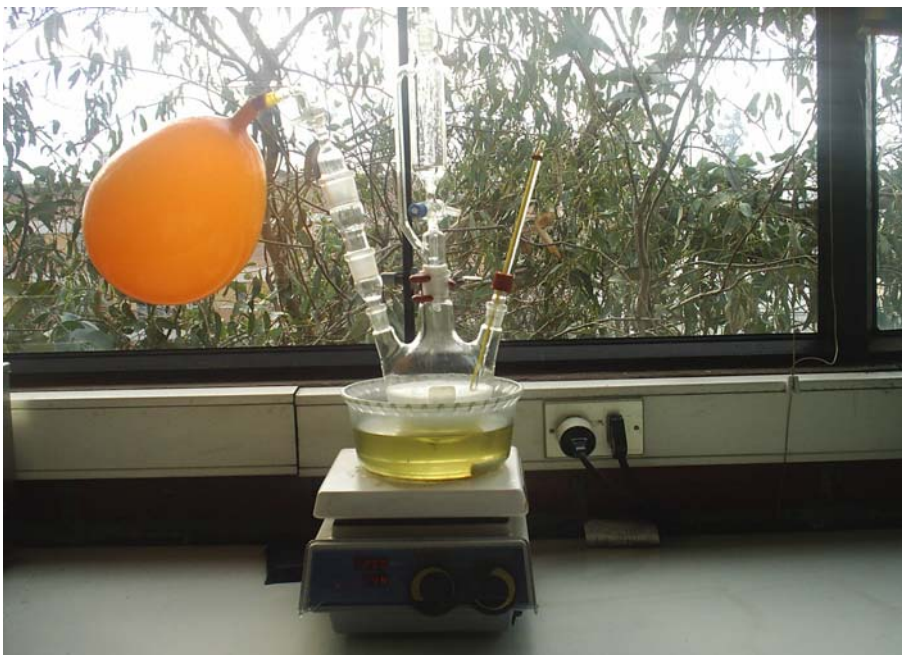
En un balón de 3 cuellos de 250mL, con agitador, termómetro y entrada de nitrógeno, se evacua 3 veces y se llena con nitrógeno, bajo atmósfera inerte se adiciona una cantidad de 6g de Ácido Itacónico (equivalente en moles de 5mL

de estireno), luego 25mL de agua destilada hervida y solubilizar, luego agregar 0.05g de NaH_2PO_4 , 0.2g de lauril sulfato de sodio, agregar el monómero 1-vinil-2-pirrolidona 3g, y finalmente agregar el iniciador Persulfato de Amonio 0.1104g.

Llevar al baño de glicerina por 6 horas aproximadamente a una temperatura de 70°C con agitación constante.

Una vez obtenida la emulsión, precipitarla en una solución concentrada de Sulfato de Aluminio, una vez precipitada sacar la solución de sulfato de aluminio y poner a secar en estufa a 30°C .

Figura N°9: Sistema de Emulsión



2.5 DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA

Las viscosidades se determinan en un viscosímetro capilar tipo Ostwald-Fenske o Ubbelohde utilizando agua como solvente, a una temperatura de 30°C . Se pesan 0.04g de muestra y se aforan a 10mL. Esta solución es ambientada y posteriormente agregada al viscosímetro, para medir el tiempo

de escurrimiento. Luego se realizan diluciones fuera del viscosímetro agregando 5mL cada vez para obtener volúmenes de 15mL, 20mL y 25mL, midiendo el tiempo de escurrimiento de cada una de estas soluciones, realizando ésta operación 3 veces para así obtener un promedio. Se debe medir el tiempo de escurrimiento del solvente puro a utilizar (Agua). Para lograr una precisión muy elevada, se debe observar que las medidas de viscosidad se deben realizar en un baño a temperatura constante regulado por lo menos hasta $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$.

2.5.1 DIAGRAMA DE LA VISCOSIDAD

Figura N°10: Diagrama de la Viscosidad



2.6 ENSAYOS DE SOLUBILIDAD

Para determinar la solubilidad de los polímeros, se prueba con una batería de seis solventes de diferente grado de polaridad, Agua, Metanol, Acetona, Cloroformo, Dioxano y Dimetilsulfoxido (DMSO), a temperatura ambiente y a 60°C .

En una gradilla se colocan 6 tubos de ensayo previamente rotulados, a cada tubo se le adicionan 10mL de cada solvente y posteriormente una punta de espátula del sistema copolimérico a analizar, se agitan y se observan los resultados, si los polímeros resultan insolubles en algún solvente, colocar los tubos a baño maría a una temperatura de 60°C.

Figura N°11: Ensayos de Solubilidad



2.7 PESO MOLECULAR Y SU DISTRIBUCION

Se determinó el Peso Molecular Promedio en Número (M_n) y el Peso Molecular Promedio en Peso (M_w) y de esta forma la polidispersidad o distribución. Se utilizó la técnica cromatográfica Líquida en Gel o de exclusión (GPC) bajo las siguientes condiciones analíticas: GPC WATERS 600E equipado con un detector UV y un detector de índice de refracción (IR) y usando tetrametilacetamida (TMAc) como solvente (Velocidad de flujo o

caudal: 1.0 mL/min). Las muestras fueron medidas a 30 °C utilizando una concentración de 6 mg/mL. La calibración fue realizada usando poli(metilmetacrilato)(PMMA) como estándar.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se presentan los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los copolímeros producidos por la reacción entre los monómeros Hidroetilmetacrilato (HEMA) y 1-vinil-2-pirrolidona(NVP), y los monómeros 1-vinil-2-pirrolidona(NVP) y Ácido Itacónico(AI), además se analizarán las

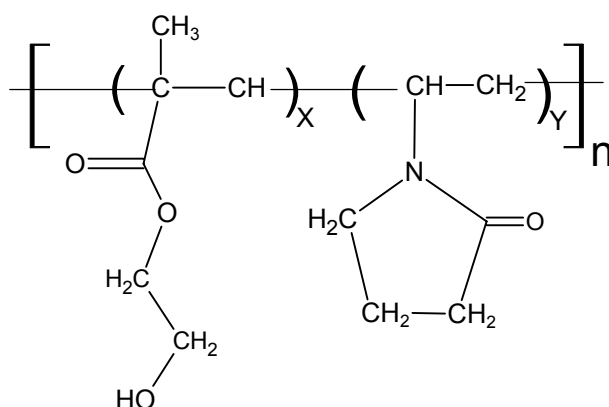
capacidades de retención de los iones metálicos, Viscosidades intrínsecas, Análisis térmico, para ambos sistemas.

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLIMEROS

3.1.1 Copolímero Hidroxietilmetacrilato con 1-vinil-2-pirrolidona

[P (HEMA-co-NVP)]

Se analizaran los resultados obtenidos para la síntesis y caracterización de la copolimerización del [P (HEMA-co-NVP)], cuya estructura general se puede representar de la siguiente forma:



Se sintetizaron 5 copolímeros de distintas composiciones molares iniciales de los monómeros (HEMA) y (NVP) en una composición molar inicial de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6. Los resultados de la caracterización de los copolímeros por análisis elemental se encuentran en el Anexo.

Para el copolímero sintetizado con una composición molar inicial de 1:3 se observa una composición molar experimental de 1,000:1,290. Se puede deducir que se genera un copolímero alternante.

Para el copolímero sintetizado con una composición molar inicial de 1:4 se observa una composición molar experimental de 1,232:1,000. Se puede deducir que se genera un copolímero alternante.

Para el copolímero sintetizado con una composición molar inicial de 1:6 se observa una composición molar experimental de 1,110:1,000. Se puede deducir que se genera un copolímero alternante.

De estos resultados se puede inferir que el monómero Hidroetilmacrilato tiene una reactividad similar al monómero 1-vinil-2-pirrolidona, ya que al agregar diferentes cantidades molares de ellos prevalece la incorporación de ambos monómeros Hidroxietilmacrilato y 1-vinil-2-pirrolidona en forma alternante en la

copolimerización y la preferencia de cada unidad monomérica es reaccionar con la otra co-unidad que a reaccionar consigo mismo.

Tabla N°1: Resumen de composiciones copoliméricas y porcentajes de rendimiento para [P (HEMA-co-NVP)]

Sigla	Composición Inicial	Composición Copolimérica	% Rendimiento
HEMA/NVP	1:1	-----	76,15
HEMA/NVP	1:2	-----	61,30
HEMA/NVP	1:3	1,000:1,290	54,23
HEMA/NVP	1:4	1,232:1,000	46,55

HEMA/NVP	1:6	1,110:1,000	38,64
----------	-----	-------------	-------

Al analizar la solubilidad del sistema copolimérico [P (HEMA-co-NVP)] en los solventes agua, metanol, acetona, cloroformo, dioxano, y dimetilsulfoxido se puede decir que:

El copolímero obtenido para la composición molar inicial de [P (HEMA-co-NVP)] (1:1) es soluble en metanol a temperatura ambiente, en agua, dioxano y dimetilsulfoxido es soluble a una temperatura de 60°C, e insoluble en acetona y cloroformo.

El copolímero obtenido para la composición molar inicial de [P (HEMA-co-NVP)] (1:2) es soluble en metanol, cloroformo y dioxano a temperatura ambiente, en agua es soluble a una temperatura de 60°C, e insoluble en acetona y dioxano.

El copolímero obtenido para la composición molar inicial de [P (HEMA-co-NVP)] (1:3) es soluble en agua, metanol y cloroformo a temperatura ambiente, en dioxano y dimetilsulfoxido soluble a una temperatura de 60°C, e insoluble en acetona.

El copolímero obtenido para la composición molar inicial de [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) es soluble en agua y cloroformo a temperatura ambiente, en metanol soluble a una temperatura de 60°C, e insoluble en acetona, dioxano y dimetilsulfoxido.

El copolímero obtenido para la composición molar inicial de [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) es soluble en agua, metanol y cloroformo a temperatura ambiente, e insoluble en acetona, dioxano y dimetilsulfóxido.

Análisis por Calorimetría de Barrido Diferencial

Tabla N°2: Resultados obtenidos por DSC para el sistema [P (HEMA-co-NVP)] con metales y sin metales.

Composición Inicial molar.	Sigla	pH de trabajo	Cp (J/K*g)	Tg (°C) (Onset)	Tg (°C) (Midpoint)
1:3	HEMA/NVP	Sin metal	0.221	96.72	101.86
1:3	HEMA/NVP	3	0.200	112.15	114.02
1:3	HEMA/NVP	5	0.339	113.48	117.59
1:3	HEMA/NVP	7	0.447	115.40	118.80
1:4	HEMA/NVP	Sin metal	0.312	95.89	102.36
1:4	HEMA/NVP	3	0.366	115.69	120.87

1:4	HEMA/NVP	5	0.205	110.18	120.74
1:4	HEMA/NVP	7	0.298	115.43	119.35
1:6	HEMA/NVP	Sin metal	0.186	111.84	114.83
1:6	HEMA/NVP	3	0.008	120.06	123.30
1:6	HEMA/NVP	5	-----	-----	-----
1:6	HEMA/NVP	7	0.205	121.02	124.91

De los resultados obtenidos se puede inferir el sistema [P (HEMA-co-NVP)] presenta el siguiente comportamiento térmico:

Temperatura de transición vítrea, Tg

Variación de la Tg con la composición copolimérica

A medida que la composición copolimérica incrementa en la unidad monomérica Hidroxietilmetacrilato (HEMA) se observa un incremento de la Tg que va desde 101,86 °C a 114°C.

Variación de la Tg con la incorporación de metales al copolímero

Se observa un incremento de la Tg en presencia de los metales con respecto al copolímero con la misma composición copolimérica, también se observa un leve incremento a medida que aumenta el pH desde 3 a 7 para los polímeros metal complejos HEMA-co-NVP(1:3) pH3, HEMA-co-NVP(1:3) pH5 y HEMA-co-NVP (1:3) pH7. Ahora, para los polímeros metal complejos cuya la composición

copolimérica es más rica en HEMA se observa el mayor incremento de la T_g , desde 119°C - 125°C , esto es para los copolímeros metal complejos HEMA-co-NVP (1:6) pH3, HEMA-co-NVP (1:6) pH5 y HEMA-co-NVP (1:6) pH7.

El copolímero HEMA-co-NVP (1:3) muestra un aumento de la capacidad calorífica en la T_g , a medida que aumenta el pH. A pH 5 y pH 7 presentan una mayor capacidad calorífica que el polímero sin metales.

Para el copolímero HEMA-co-NVP (1:4) no se observa una tendencia lineal de las capacidades caloríficas, sin embargo todas se encuentran sobre $0.200 \text{ J/K}\cdot\text{g}$.

Para el copolímero HEMA-co-NVP (1:6) no se observa una tendencia lineal de las capacidades caloríficas, sin embargo este sistema es el que presenta los menores valores de ella y es el que más se acerca a una composición alternante.

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se encuentran entre los 102°C – 114°C para todas las composiciones [P (HEMA-co-NVP)], y para los polímeros metal complejos incrementando desde pH 3 a 7 presenta valores entre 119°C - 125°C , la cual nos indica el comportamiento de las cadenas poliméricas (bajo T_g el copolímero tiene un comportamiento quebradizo y frágil y sobre la T_g un comportamiento más maleable y flexible).

Para el copolímero [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) no se observa una tendencia lineal de las capacidades caloríficas, sin embargo todas se encuentran sobre $0.200 \text{ (J/K}\cdot\text{g)}$.

Para el copolímero [P (HEMA-co-NVP)](1:6) no se observa una tendencia lineal de las capacidades caloríficas, sin embargo este sistema es el que presenta los menores valores de ella.

Las temperaturas de t_g (Transición vítrea) se encuentran entre los 85°C – 121°C para todas las composiciones [P (HEMA-co-NVP)], la cual nos indica el comportamiento de las cadenas poliméricas (bajo t_g el copolímero tiene un comportamiento quebradizo y frágil y sobre la t_g un comportamiento más maleable y flexible).

Análisis de Viscosidad

Los resultados de Viscosidad Intrínseca se resumen en la Tabla N°3 que a continuación se muestra.

Tabla N°3: Resultados de Viscosidades intrínsecas para el sistema [P(HEMA-co- NVP)] en agua a 30°C

pH de trabajo	HEMA-co-NVP (1:3)	HEMA-co-NVP (1:4)	HEMA-co-NVP (1:6)
Sin metal	0.1382	0.2383	0.3745
HEMA/NVP (pH 3)	0.1289	0.1345	0.1062
HEMA/NVP (pH 5)	0.2077	0.5540	0.1822
HEMA/NVP (pH 7)	0.1935	0.1363	0.1466

De los resultados obtenidos en las viscosidades de los copolímeros y polímeros metal complejos se puede decir que estos últimos presentan una menor viscosidad intrínseca que los copolímeros para la misma composición copolimérica, excepto a pH 3 que muestra un incremento, a su vez, los copolímeros-metal complejos para una misma composición copolimérica muestran una mayor viscosidad intrínseca a pH 5, seguido por el copolímero metal complejo a pH 7 y finalmente a pH 3 esta tendencia es igual para las 3 composiciones copoliméricas estudiadas.

Para las Viscosidades intrínsecas de los copolímeros sin metal HEMA/NVP (1:3), HEMA/NVP (1:4) y HEMA/NVP (1:6) se observa un incremento a medida que su composición copolimérica se acerca más a una composición alternante.

Este comportamiento se puede atribuir a un incremento de las interacciones puente hidrógeno intramolecular, mientras mayor número de unidades de HEMA se encuentran incorporadas en la cadena copolimérica, al disminuir la cantidad de HEMA en la cadena comienzan a predominar las fuerzas intermoleculares provocando una apertura de cadenas.

Análisis de Masa Molar y Polidispersidad

Tabla N°4.- Distribución de Masa Molar de los copolímeros utilizando GPC

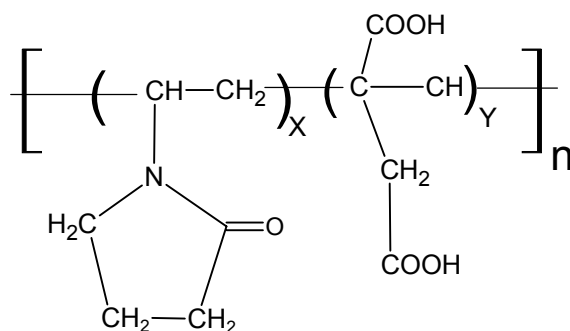
Muestras	Mw _(GPC) (g/mol)	Mn _(GPC) (g/mol)	PD (Mw/Mn)
HEMA/NVP(1:3)	4.505 x 10 ⁴	1.94 x 10 ⁴	2.32
HEMA/NVP(1:4)	3.310 x 10 ⁴	1.74 x 10 ⁴	1.90

HEMA/NVP(1:6)	4.095×10^4	2.18×10^4	1.87
---------------	---------------------	--------------------	------

Las masas molares se encuentran en el rango entre 20 000 y 45 000 g/mol y la polidispersidad es relativamente alta, esta tendencia se observa en el tipo de polimerización vía radicalaria, bajas masa molares y alta polidispersidad.

3.1.2 Copolímero 1-vinil-2-pirrolidona con Ácido Itacónico [P (NVP-co-AI)]

Se analizaran los resultados obtenidos para la síntesis y caracterización de la copolimerización del [P (NVP-co-AI)], cuya estructura general se puede representar de la siguiente forma:



Se sintetizaron 3 copolímeros de distintas composiciones molares iniciales de los monómeros (NVP) y (AI) en una composición molar inicial de 3:1, 1:1, 1:3.

Los resultados de la caracterización de los copolímeros por análisis elemental se encuentran en el Anexo F

Para el copolímero sintetizado con una composición molar inicial de 1:1 se observa una composición copolimérica de 1,053:1,000

Para el copolímero sintetizado con una composición molar inicial de 1:3 se observa una composición copolimérica de 1,000:2,463

De estos resultados se puede inferir que la composición molar experimental es similar a la composición molar inicial. Ambos monómeros poseen diferentes reactividades, por lo tanto, se genera un copolímero estadístico, siendo la reactividad preferida de cada co-unidad monomérica reaccionar consigo mismo mientras mayor cantidad de la co-unidad se incorpora inicialmente.

Además, los copolímeros sintetizados presentan el comportamiento de un polielectrolito aniónico, caracterizado por la presencia de grupos funcionales ionizables al variar el pH (grupos carboxílicos).

Tabla N°5: Resumen de composiciones copoliméricas y % de rendimiento para el Sistema [P (NVP-co-AI)]

Composición Inicial	Sigla	Composición Copolimérica	% de Rendimiento
3:1	NVP/AI	-----	75.85
1:1	NVP/AI	1.053:1.000	74.67
1:3	NVP/AI	1.000:2.463	69.17

El copolímero NVP/AI (3:1) es soluble en dimetilsulfoxido a temperatura ambiente, e insoluble en agua, metanol, acetona, cloroformo y dioxano.

El copolímero NVP/Al (1:1) es soluble en agua, metanol y dimetilsulfoxido a temperatura ambiente, e insoluble en acetona, cloroformo y dioxano.

El copolímero NVP/Al (1:3) es soluble en agua, metanol y dimetilsulfoxido, e insoluble en acetona, cloroformo y dioxano.

Análisis por Calorimetría de Barrido Diferencial

De los resultados obtenidos en las condiciones de trabajo de los análisis DSC se puede deducir que los sistemas NVP/Al (3:1) y NVP/Al (1:3), no presentan temperatura de transición vítrea, sólo se puede apreciar descomposición térmica, por lo tanto se puede inferir que estos copolímeros presentan un mayor ordenamiento en sus cadenas.

Análisis de Viscosidad

Los resultados de Viscosidad Intrínseca se resumen en la tabla que a continuación se muestra.

Tabla N° 6: Resultados de Viscosidades intrínsecas para el sistema [P (NVP-co-Al)], en agua a 30°C.

Sigla Copolímero	NVP/Al (1:1)	NVP/Al (1:3)
Sin metal	0.1037	0.1926
NVP/Al (pH 3)	0.1342	0.09781
NVP/Al (pH 5)	0.2837	0.1683
NVP/Al (pH 7)	0.4292	0.1876

De los resultados obtenidos se puede decir que para los copolímeros a pH 7, NVP/Al (1:1) y NVP/Al (1:3) se presenta la mayor viscosidad intrínseca, seguido por las viscosidades a pH 5 y finalmente el pH 3. Este comportamiento se atribuye a mayores fuerzas de interacciones puente hidrógeno (intramoleculares) a pH 3 (ácido) y mientras mayor es la cantidad de Al en la cadena copolimérica.

Análisis de la Masa Molar por GPC:

Tabla N°7: Distribución de Masa Molar de los copolímeros utilizando GPC

Muestras	Mw _(GPC) (g/mol)	Mn _(GPC) (g/mol)	PD (Mw/Mn)
NVP/Al (3:1)	1.505 x 10 ⁴	8.94 x 10 ³	1.68
NVP/Al (1:1)	1.310 x 10 ⁴	7.94 x 10 ³	1.65
NVP/Al (1:3)	2.095 x 10 ⁴	9.88 x 10 ³	2.07

Las masas molares se encuentran en el rango de 13 000 y 15 000 y la polidispersidad es relativamente alta, esta tendencia se observa con frecuencia en este tipo de polimerización vía radical, bajas masa molares y alta polidispersidad.

3.2 Porcentajes de Retención de los Metales (%R)

Se analizaron los resultados obtenidos en las retenciones de los iones metálicos por la formación de los complejos con [P(HEMA-co-NVP)] y [P(NVP-

co-Al)]. Los porcentajes de retención fueron determinados por ultrafiltración de los complejos formados, en donde el filtrado que contiene los iones metálicos no acomplejados es analizado y cuantificado mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica.

3.2.1 Copolímero [P (HEMA-co-NVP)]

El copolímero HEMA/NVP (1:3), cuyo rendimiento de síntesis es de 54.23% y cuya composición copolimérica experimental es de 1.00:1.29; al ponerlo en contacto con los iones metálicos, presenta a pH=3 para todos los metales en estudio un porcentajes de retención sobre un 71%, a excepción del Co (II) con un 34% y el Cu (II) con un 30.5%. A pH=5 se presentan porcentajes de retención sobre un 80%, exceptuando el Co (II) con un 52.5% y el Cd (II) con un 6%, siendo éste el porcentaje más bajo de todos los metales en estudio a los diferentes pH. A pH=7 se presentan porcentajes de retención, sobre un 67%, a excepción del Co (II) con un 43,5% y el Cd (II) de un 28%.

Al realizar un análisis en forma individual para los metales estudiados se puede decir que:

Para los metales Cr (III), Fe (III), Pb (II), Zn (II), Ni (II) y Cu (II) presentan porcentajes de retención sobre un 76% a excepción del Co (II) con un 43,33% y el Cd (II) con un 36,67%.

De este sistema se puede decir que los metales con menores porcentajes de retención son el Co (II) a los pH de 3, 5 y 7 y el Cd (II) a los pH de 5 y 7.

El copolímero HEMA/NVP (1:4), cuyo rendimiento de síntesis es de 46,55% y cuya composición copolimérica experimental es de 1.23:1.00; presenta a pH=3, porcentajes de retención sobre un 94% para los metales como el Cr(III), Pb(II),

Zn(II), Ni(II), se presentan porcentajes de retención sobre un 28% en los metales como el Cu(II), Co(II), Fe(III) y Cd(II), siendo el porcentaje de retención más alto el Cu(II) con un 39,5%. A pH=5 presenta altos porcentajes de retención para todos los metales en estudio, sobre un 84%. A pH=7 se presentan porcentajes de retención sobre un 67% a excepción del Cd (II) con un 24%.

Al realizar un análisis en forma individual para los metales estudiados se puede decir que: a los diferentes pH presentan porcentajes de retención sobre un 95% los metales como Cr (III), Pb (II), Zn (II) y Ni (II). Se destaca en este sistema los porcentajes más bajos de retención para el pH=3.

El copolímero HEMA/NVP (1:6), cuyo rendimiento de síntesis es de 38,67% y cuya composición copolimérica experimental es de 1.11:1.00; presenta a pH=3 porcentajes de retención sobre un 91% para los metales Cr(III), Pb(II), Zn(II) y Ni(II), para el resto de los otros metales, el mayor porcentaje de retención es de 51,5% para el Co(II) y el porcentaje más bajo es de 26% para el Cu(II). A pH=5 se presentan altos porcentajes de retención para todos los metales en estudio, sobre un 92%, exceptuando el Fe (III) con un 78% y el Co (II) con un 87,5% y a

pH=7, presenta porcentajes de retención sobre un 90% para el Cu (II), Cr (III), Pb (II), Zn (II), y Ni (II) exceptuando el Co (II) con un 75%, Fe (III) con un 68,5% y el Cd (II) con un 41%, siendo este el metal que presenta el porcentaje de retención más bajo.

Al realizar un análisis en forma individual para los metales estudiados se puede decir que: los metales como el Cr (III), Pb (II), Zn (II) y Ni (II) presentan altos porcentajes de retención a los diferentes pH, sobre un 95%.

Al comparar las capacidades de retención de iones metálicos para las diferentes composiciones copoliméricas para el sistema [P (HEMA-co-NVP)], a los diferentes pH. Para el Copolímero HEMA/NVP (1:3) se puede decir que retiene en promedio a pH 3 un 74,49%; a pH 5 un 76,48% y a pH 7 un 74,58%.

Para el Copolímero HEMA/NVP (1:4), se puede decir que retiene en promedio a pH 3 un 64,94%; a pH 5 un 92,31% y a pH 7 un 80,36%.

Para el Copolímero HEMA/NVP (1:6), se puede decir que retiene en promedio a pH 3 un 65,13%; a pH 5 un 91,84% y a pH 7 82,58%.

De esto podemos inferir que a pH 3 el copolímero que mejor retiene es HEMA/NVP (1:3) con un 80,89%; a pH 5 el copolímero HEMA/NVP (1:4) con un 92,31% y a pH 7 el copolímero HEMA/NVP (1:6) con un 82,58%.

Al realizar una comparación entre las 3 composiciones de [P (HEMA-co-NVP)], en la que se obtiene un mayor porcentaje de retención para todos los metales en estudio es el copolímero HEMA/NVP (1:6) que contiene la mayor cantidad de datos sobre un 90%.

3.2.2 Copolímero [P (NVP-co-Al)]

El copolímero NVP/Al (1:1), cuyo rendimiento de síntesis es de 74.67% y cuya composición copolimérica experimental es de 1.053:1.000; presenta a pH=3 porcentajes de retención sobre un 92% para los metales como el Cr(III), Pb(II), Zn(II), Ni(II), exceptuando el Fe(III) con un 66% y el Cd(II) con un 59,5%, los metales con más bajo porcentaje de retención son el Cu(II) con un 32% y el Co(II) con un 39%. A pH=5, se presentan porcentajes de retención sobre un 78%.

Al realizar un análisis en forma individual para los metales estudiados se puede decir que: Los porcentajes de retención de todos los metales en estudio a los diferentes pH se encuentran sobre un 67%, se destacan el Cr (III), Pb (II), Zn (II) y el Ni (II) con porcentajes sobre un 80%.

El copolímero NVP/Al (1:3), cuyo rendimiento de síntesis es de 69.17% y cuya composición copolimérica experimental es de 1.00:2.46; presenta a pH=3 porcentajes de retención sobre un 69%, a excepción del Co (II) con un 33,5%, se destacan el Cr (III), Pb (II), Zn (II) y el Ni (II) con porcentajes sobre un 94%. A pH=5 se presentan porcentajes sobre un 60% para todos los metales en

estudio y a pH=7 se presentan porcentajes de retención sobre un 73% para todos los metales, siendo estos los más altos valores.

Al realizar un análisis en forma individual para los metales estudiados se puede decir que: Para este sistema los porcentajes de retención se encuentran sobre un 60% para todos los metales estudiados a los diferentes pH, destacándose el Cr (III), Pb (II), Zn (II) y el Fe (III) con valores sobre el 93%.

Al comparar las diferentes capacidades de retención de iones metálicos para las diferentes composiciones copoliméricas para el Sistema [P (HEMA-co-NVP)] a los diferentes pH. Para el Copolímero HEMA/NVP (1:3), se puede decir que retiene en promedio a pH 3 un 74,58%; a pH 5 un 76,48% y a pH 7 un 74,49%.

Para el Copolímero HEMA/NVP (1:4) se puede decir que retiene en promedio a pH 3 un 64,94%; a pH 5 un 92,31% y a pH 7 un 80,36%.

Para el Copolímero HEMA/NVP (1:6), se puede decir que retiene en promedio a pH 3 un 65,13%; a pH 5 un 91,84% y a pH 7 82,58%.

De esto podemos inferir que a pH 3 el copolímero que presenta una mayor capacidad de retención para HEMA/NVP (1:3) con un 74,58%; a pH 5 el copolímero HEMA/NVP (1:4) con un 92,31% y a pH 7 el copolímero HEMA/NVP (1:6) con un 82,58%.

Al realizar una comparación entre las 3 composiciones de [P (HEMA-co-NVP)], en la que se obtiene un mayor porcentaje de retención para todos los metales en estudio es el copolímero HEMA/NVP (1:6) que contiene la mayor cantidad de datos sobre un 90%.

Al analizar la capacidad de retención de iones metálicos del Sistema [P (NVP-co-Al)] en las diferentes composiciones y a los diferentes pH se puede concluir lo siguiente:

Para el copolímero NVP/Al (1:1) se puede decir que a pH 3 retiene un 71,59%, a pH 5 un 81,41% y a pH 7 un 91,33%.

Para el copolímero NVP/Al (1:3) se puede decir que a pH 3 retiene un 78,94%, a pH 5 un 81,43% y a pH 7 un 90,15%.

De esto podemos inferir que a pH 3 el copolímero que mayor retiene es el copolímero HEMA/NVP (1:3) con un 78,94%, a pH 5 el copolímero NVP/Al (1:3) con un 81,43% y a pH 7 el copolímero NVP/Al (1:1) con un 91,33%.

Al realizar una comparación entre las 2 composiciones del copolímero [P (NVP-co-Al)];

En la que se obtiene un mayor porcentaje de retención para todos los metales en estudio es el copolímero NVP/Al (1:3) que contiene la mayor cantidad de datos sobre un 90%.

También se puede deducir que el Sistema [P (NVP-co-Al)] a pH ácidos (pH=3) presenta unidades que poseen como grupo funcional principal a los ácidos carboxílicos los que coexisten en este medio. Al disminuir la acidez (pH=5) el copolímero presenta un equilibrio entre los grupos ácidos y los carboxilatos, lo que permite la interacción electrostática entre el copolímero y los metales. En condiciones de neutralidad (pH=7) se rompe el equilibrio alcanzado entre los grupos ácidos y los carboxilatos favoreciéndose la formación de los grupos carboxilatos y por lo tanto se favorece una gran interacción entre el copolímero y los metales.

Realizando un análisis entre los 2 sistemas copolimerizados [P(HEMA-co-NVP)] y [P(NVP-co-AI)], se puede decir que el sistema que presenta mayor porcentajes de retención es el [P(NVP-co-AI)] con un promedio de 82,48%, sin embargo, es importante destacar el promedio de porcentajes de retención del sistema [P(HEMA-co-NVP)] con un 78,08%.

3.2.3 Copolímero [P (NVP-co-AI)] (1:1) en Emulsión.

Se sintetizó el copolímero [P (NVP-co-AI)] a la composición molar inicial de 1:1.

El porcentaje de rendimiento del copolímero obtenido es un 80,69%, porcentaje superior al comparar con el Sistema [P (NVP-co-AI)] (1:1) vía radicales libres con un 74,67%.

Al analizar la solubilidad del sistema copolimérico [P (NVP-co-AI)] (1:1) en Emulsión, en los diversos solventes se puede decir que es soluble en agua a temperatura ambiente, e insoluble en metanol, acetona, cloroformo, dioxano y dimetilsulfoxido a temperatura ambiente y a una temperatura de 80°C

A este sistema no se le aplicó la técnica de ultrafiltración.

De los análisis obtenidos por calorimetría de barrido diferencial, según termograma N°34, se puede inferir que el copolímero en emulsión, presenta un pick de fusión a 150°C aproximadamente, con lo cual se manifiesta una tendencia a la cristalinidad.

Por lo tanto se tiene un ordenamiento mayor en comparación con la polimerización vía radicalaria para el sistema [P (NVP-co-AI)] (1:1) que presenta una descomposición a los 300°C aproximadamente.

De los resultados obtenidos mediante el estudio de la Viscosidad se deduce que el copolímero presenta un comportamiento de un polielectrolito aniónico, caracterizado por la presencia de grupos ionizables (grupos carboxílicos).

La Viscosidad intrínseca para el Sistema NVP/AI (1:1) vía radicales libres es 0.1037, valor inferior si lo comparamos con el Sistema [P(NVP-co-AI)](1:1) en emulsión que tiene una viscosidad de 2.2057, de lo cual podemos deducir que el sistema presenta mayor resistencia a la fluidez debido a una mayor masa molar de sus cadenas.

PORCENTAJES DE RETENCION EN FASE LIQUIDA (LPR)

Tabla N°8: [P (HEMA-co-NVP)] (1:3)

	Cu	Co	Cr	Fe	Cd	Pb	Zn	Ni
pH=3	67,5	43,5	95	77	28	95,5	97,9	91,5
pH=5	89,5	52,5	94,5	80,5	6	93,5	99,8	95,5
pH=7	30,5	34	96	71,5	76	95,5	98,1	95

Tabla N°9: [P (HEMA-co-NVP)] (1:4)

	Cu	Co	Cr	Fe	Cd	Pb	Zn	Ni
pH=3	39,5	38	94,5	29,5	28	94,5	98,6	97
pH=5	93	84	96,5	86	86	97	98	98
pH=7	95,5	70	94,5	67,5	24	93,5	99,9	98

Tabla N°10: [P (HEMA-co-NVP)] (1:6)

	Cu	Co	Cr	Fe	Cd	Pb	Zn	Ni
pH=3	26	51,5	93	32,5	34,5	95,5	96,6	91,5
pH=5	92	87,5	96,5	78	84,5	99,5	97,7	99
pH=7	90	75	97	68,5	41	93,5	99,6	96

Tabla N°11: [P (NVP-co-AI)] (1:1)

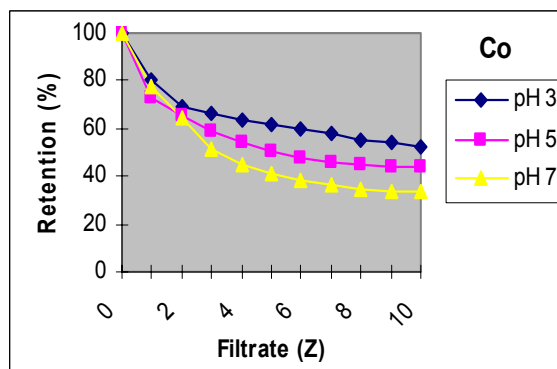
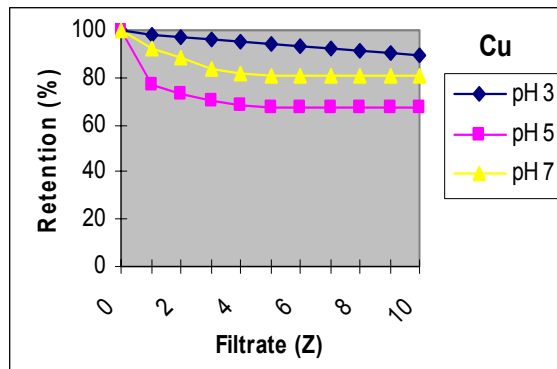
	Cu	Co	Cr	Fe	Cd	Pb	Zn	Ni
pH=3	32	39	93,5	66	59,5	93,5	97,25	92
pH=5	94	76,5	95,5	65,5	78,5	92,5	99,8	49
pH=7	94,5	88	95	81,5	78	95	99,65	99

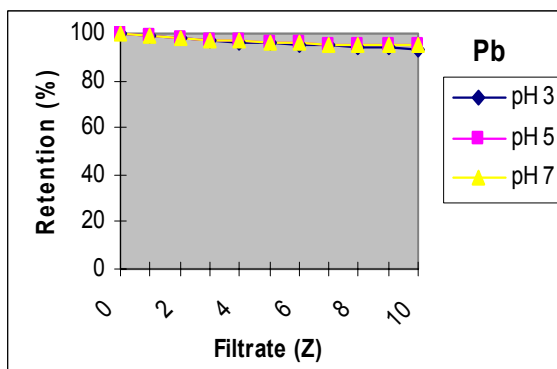
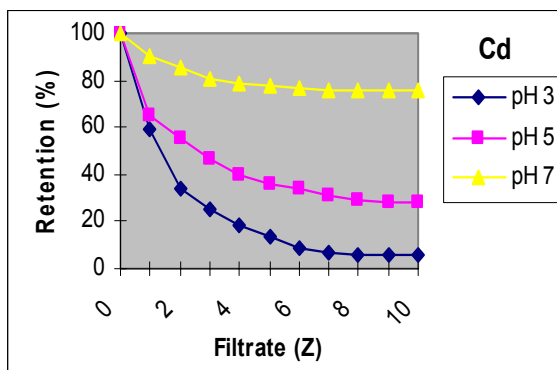
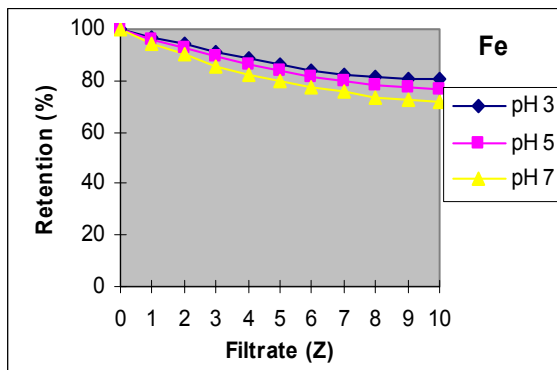
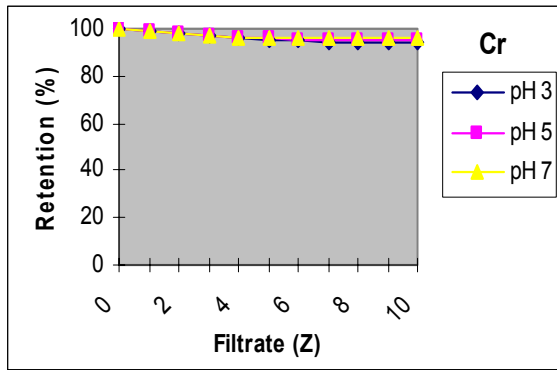
Tabla N°12: [P (NVP-co-AI)] (1:3)

	Cu	Co	Cr	Fe	Cd	Pb	Zn	Ni
pH=3	69,5	33,5	97	70	74	94,5	98,05	95
pH=5	82	60	95	61,5	64,5	94	98,45	96

pH=7	90,5	88,5	95	83	73	93	99,7	98,5
------	------	------	----	----	----	----	------	------

Figura N° 12: Gráficos de retención en fase líquida (LPR) para P(HEMA-co-NVP)(1:3)





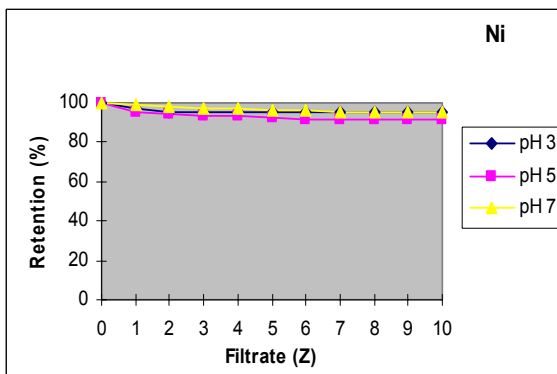
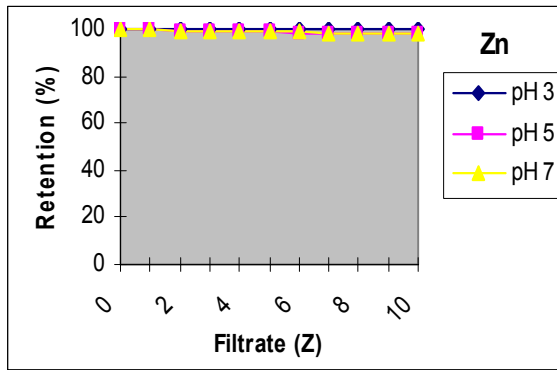
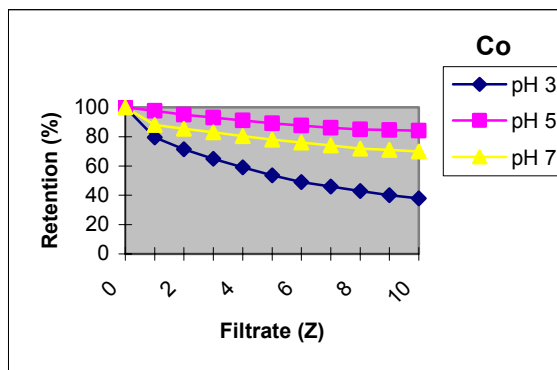
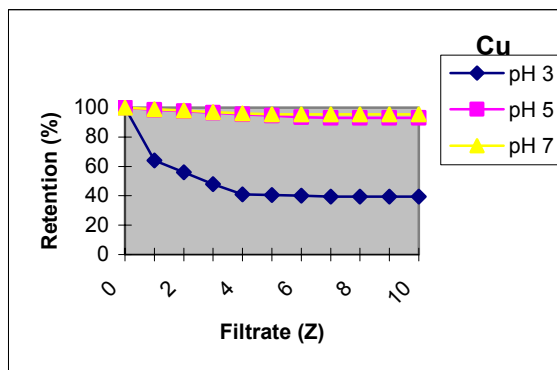
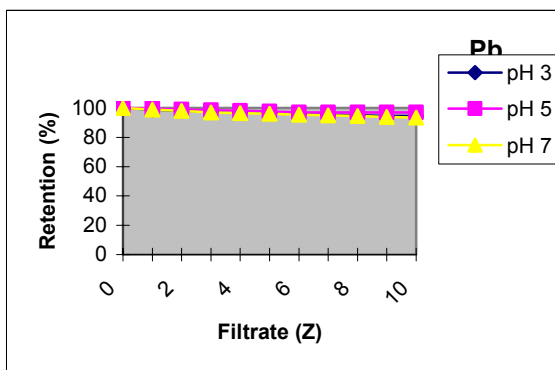
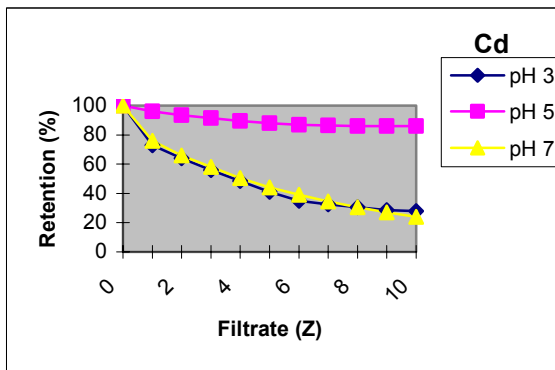
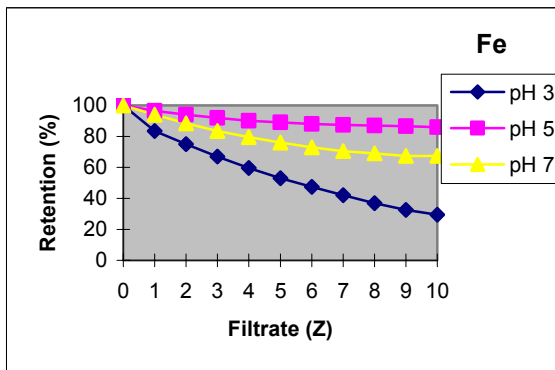
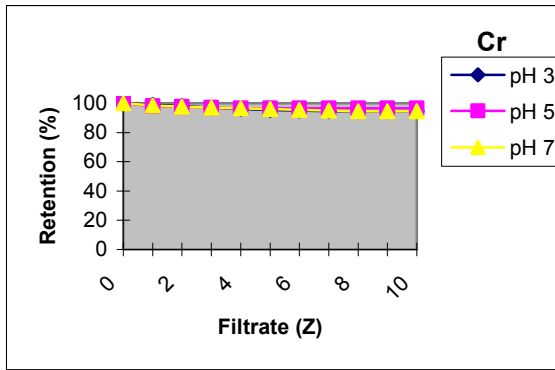


Figura N°13: Gráficos de retención en fase líquida (LPR) para P(HEMA-co-NVP) (1:4)





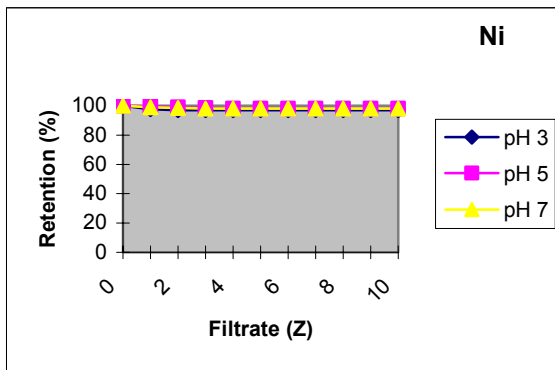
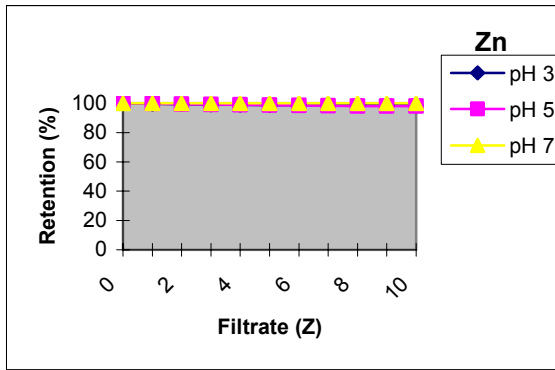
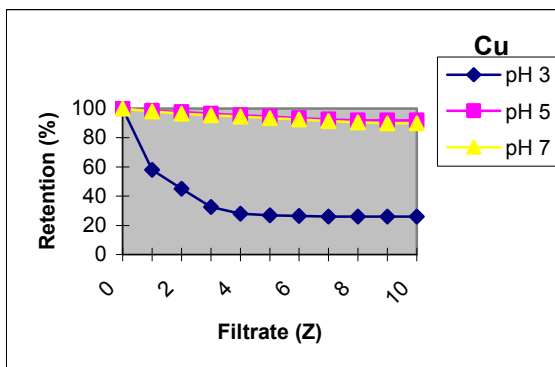
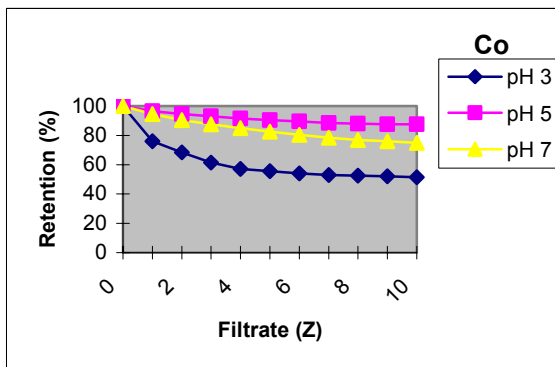
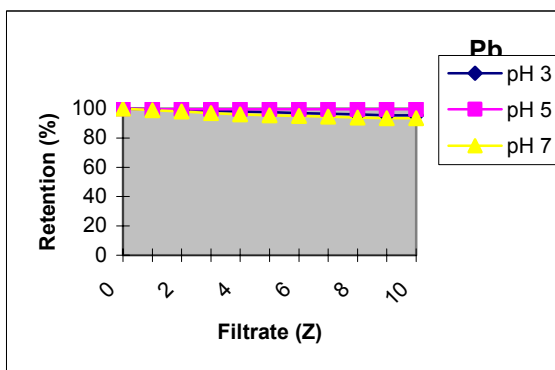
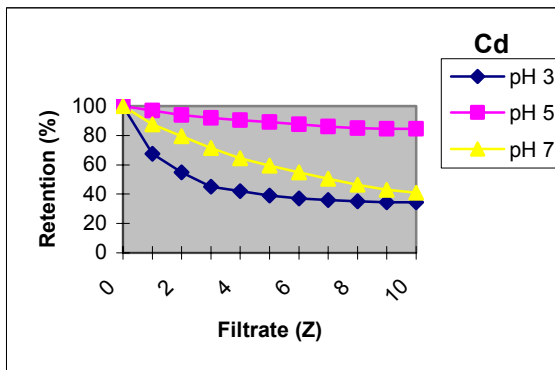
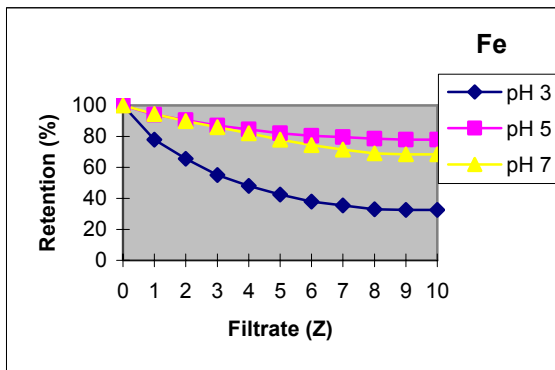
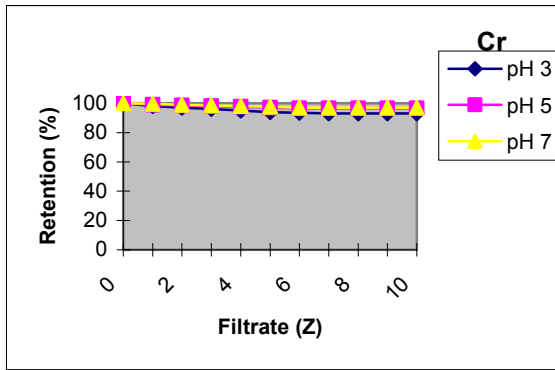


Figura N° 14: Gráficos de retención en fase líquida (LPR) para P(HEMA-co-NVP)(1:6)





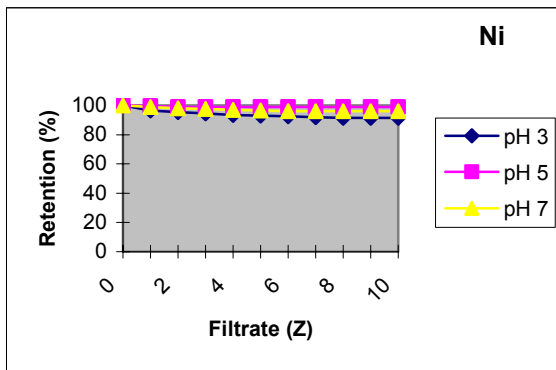
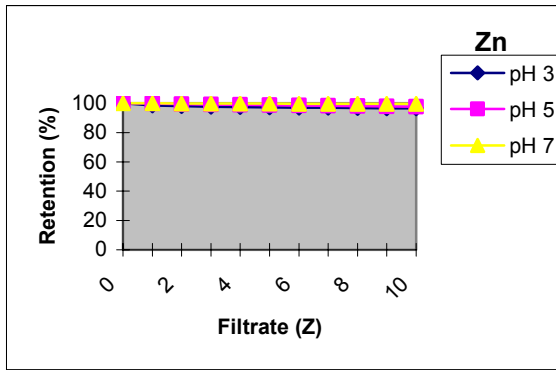
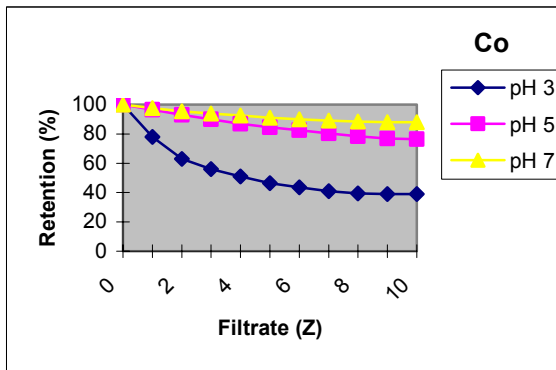
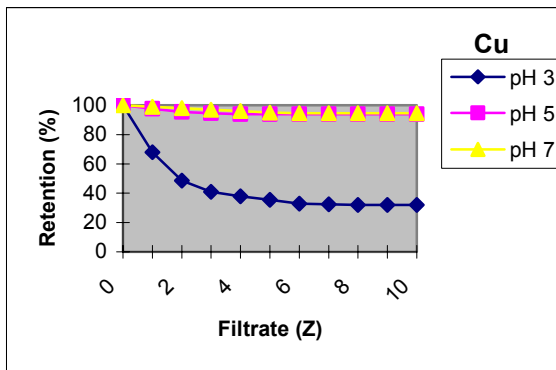
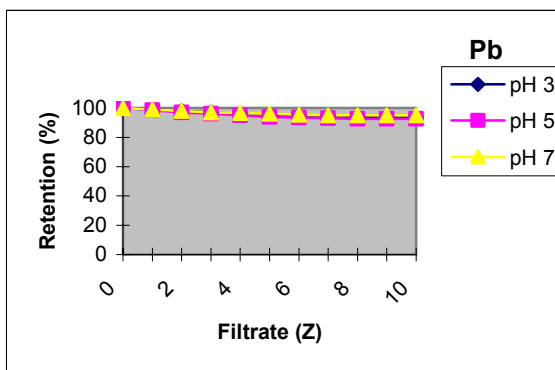
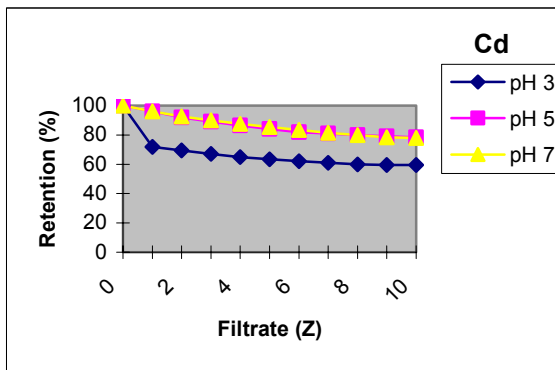
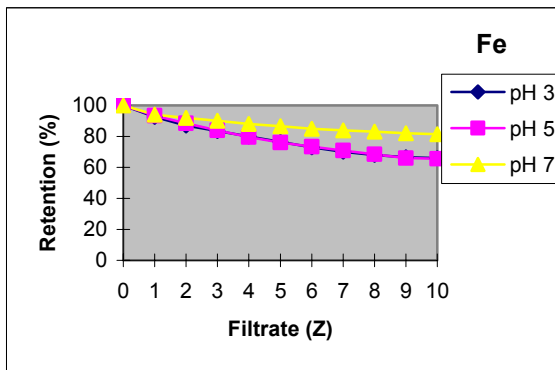
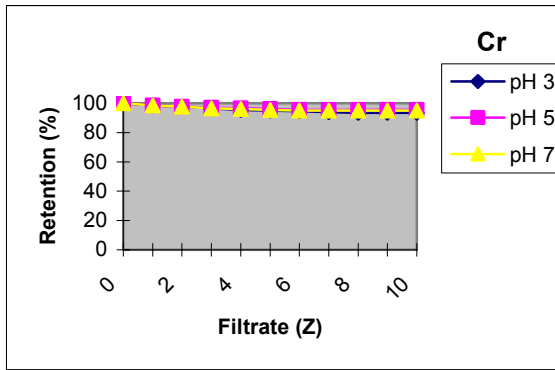


Figura N°15: Gráficos de retención en fase líquida (LPR) para [P (NVP-co-AI)] (1:1)





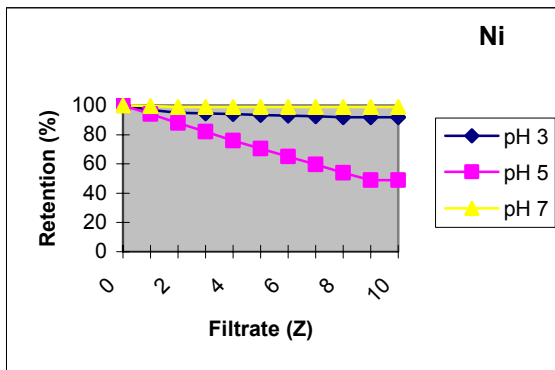
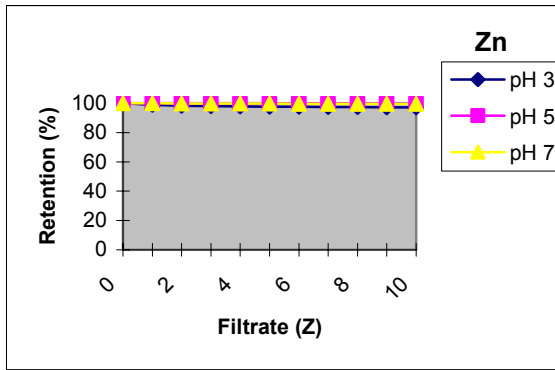
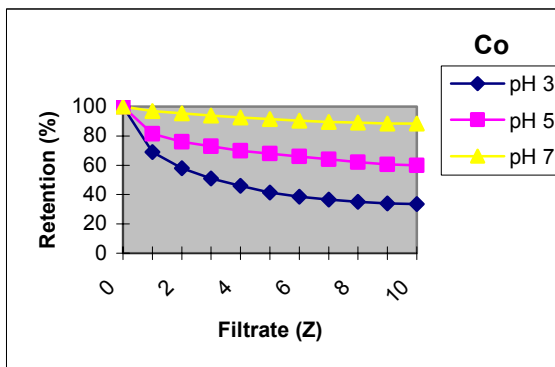
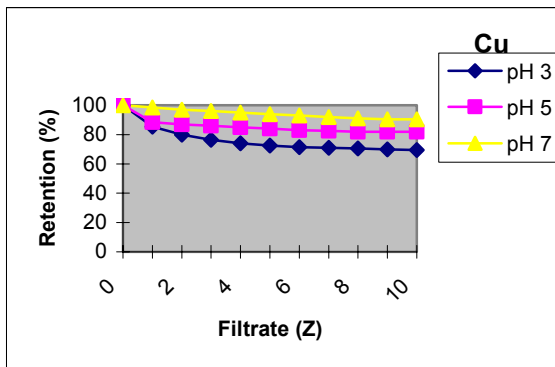
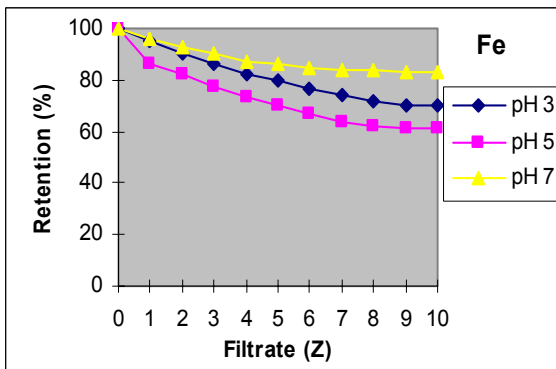
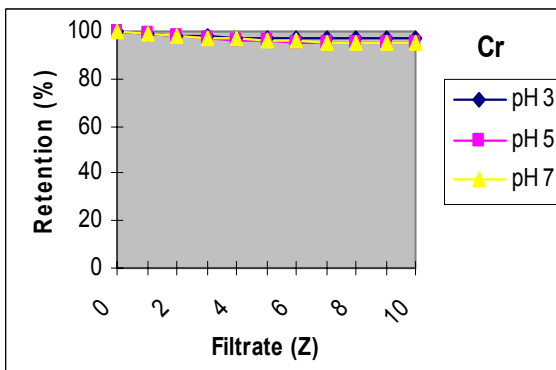
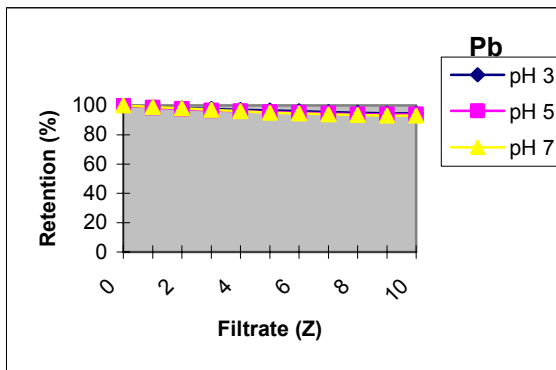
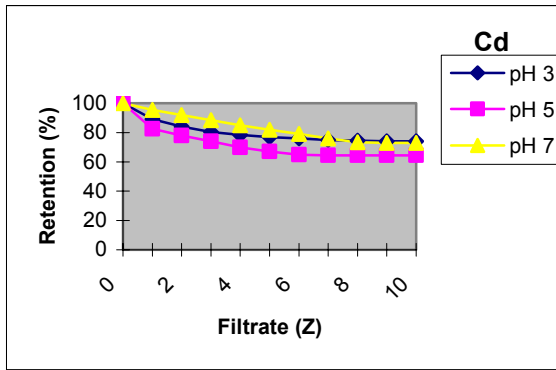
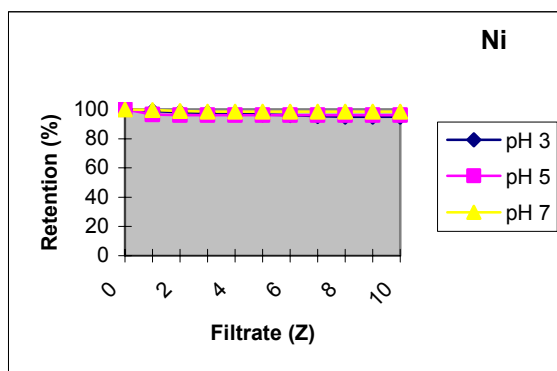
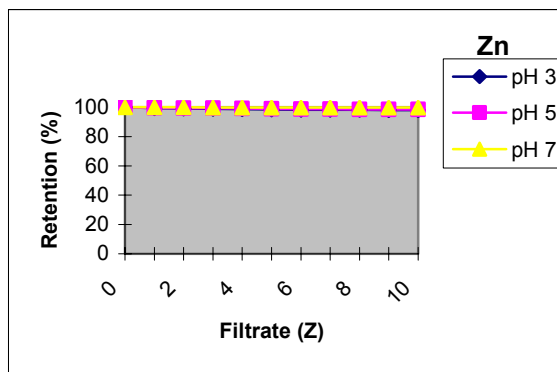


Figura N° 16: Gráficos de retención en fase líquida (LPR) para [P(NVP-co-AI)] (1:3)







CAPITULO 4

CONCLUSIONES

1.- Los copolímeros [P (HEMA-co-NVP)] sintetizados presentaron una composición molar inicial diferente a la experimental; la composición inicial era: 1:3,1:4,1:6 y la composición experimental fue: 1,000:1,290; 1,232:1,000; 1,110:1,000. Los porcentajes de rendimiento para estos copolímeros van en disminución a medida que aumenta la adición del monómero 1-vinil-2-pirrolidona, lo que se relaciona directamente con la composición experimental obtenida por Análisis elemental.

2.- De estas relaciones molares se puede deducir que el monómero Hidroetilmacrilato tiene una reactividad similar al monómero 1-vinil-2-pirrolidona, ya que al agregar diferentes cantidades molares de ellos prevalece

la incorporación de ambos monómeros, dando origen a un copolímero en forma alternante.

3.- Los porcentajes de retención obtenidos para los copolímeros [P(HEMA-co-NVP)] confirman que la formación de complejos con los iones metálicos se ve favorecida a pH 5 en todos los metales en estudio y a las diferentes composiciones copoliméricas; luego a pH 7 y finalmente el pH 3 en el cual se ve menos favorecida la formación de complejos.

Los metales que presentan más alto porcentaje de retención son Cr(III), Pb(II), Zn(II) y Ni(II) para ambos sistemas [P(HEMA-co-NVP)] y [P(NVP-co-Al)].

4.- El copolímero [P (HEMA-co-NVP)] sintetizado a las composiciones molares iniciales de 1:1, 1:2, no son solubles en agua, por lo tanto no fueron utilizados para posteriores análisis y ensayos.

5.- Para el Sistema [P(HEMA-co-NVP)] el mayor valor de viscosidad intrínseca es a pH 5, la que coincide con el mayor porcentaje de retención al mismo pH.

6.- Los copolímeros [P (NVP-co-Al)] sintetizados presentaron una composición molar inicial similar a la experimental; la composición inicial era : 1:1 y 1:3 y la composición experimental fue: 1,053:1,000 y 1,000:2,463.

7.- Para el Sistema [P(NVP-co-Al)] el mayor valor de viscosidad intrínseca es a pH 7, la que coincide con el mayor porcentaje de retención al mismo pH.

8.- El Sistema [P(HEMA-co-NVP)] presenta sólo temperatura de transición vítrea (tg) para todas las composiciones en estudio y a los diferentes pH de trabajo.

9.- El Sistema [P(NVP-co-AI)] presenta sólo descomposición térmica para todas las composiciones en estudio y a los diferentes pH de trabajo.

10.- El Sistema [P(NVP-co-AI)] (1:1) en emulsión presenta fusión, alta viscosidad intrínseca y alto porcentaje de rendimiento.

CAPÍTULO 5

BIBLIOGRAFÍA

1.- CALLISTER JR: WILLIAM D.

“Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales”, Ed. Reverté S.A.

Barcelona, España (1995)

2.- JERIA ORELL MANUEL

“Apuntes Materiales poliméricos industriales”, Depto. de Química, Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile (2003)

3.- PIZARRO GUERRA GUADALUPE

“Apuntes para Anteproyecto Unidad de Investigación”, Depto. De Química,

Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile (2004)

4.- Ibid.

5.- BILLMEYER FW JR.

“Ciencia de los materiales”, Ed. Reverté, Barcelona, España (1975)

6.- RODRIGUEZ RIQUELME OSCAR

“Polímeros solubles en agua y su aplicación en la extracción de iones metálicos desde soluciones acuosas”,

7.- F.P. Sidelkovskaya, “Khimiya N-vinylpyrrolidona i ego polimerov”, Nauka, Moscow 1970, pp.117

8.- K.E. Geckeler, V.N.R. Pillai, M. Mutter. *Adv Polym Sci* 1981, 39, 65

9.- B. Ya. Spivakov, K.E. Geckeler, Bayer. *Nature* 1985, 315, 313

10.- B. Ya. Spivakov, V.M. Shkinev and G.A. Vorob'eva, *Anal. Chim. Acta.*, 1986, 189, 285.

11.- B.L. Rivas, E.D. Pereira, I. Moreno-Villoslada, *Progr. Polym. Sci.* 2003, 28, 173.

12.- G. del C. Pizarro, B.L. Rivas, K.E. Geckeler. *Pure Appl. Chem.* 1997, A34 (5), 855

13.- I. Moreno-Villoslada, V. Miranda, F. Oyarzún, S. Hess, M. Luna, B.L. **Rivas**, *J. Chil. Chem. Soc.* 2004, 49, 121.

14.- B.L. Rivas, L.N.Schiappacasse, E. Pereira, I. Moreno-Villoslada, *J.Chil. Chem. Soc.* 2004, 49, 345.

15.- S. Champ, W. Xue, M.B. Huglin. *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 931.

16.- G. del C. Pizarro, B.L. Rivas, K.E. Geckeler. *J. Macromol. Pure Appl. Chem.*, 1997, A34 (5), 855.

17.- Y. Dan, S.Y. Chen, Y.F. Zhang, F.R. Xiang. *J. Polym. Sci. Part B, Polymer Physics*, 2000, 38, 1069.

- 18.- E.A. Bekturov, S.E. Kudaibergenov, S.R. Rafikov. *Russian Chemical Reviews* 1991, 60 (4), 410.
- 19.- B.Ya. Spivakov, V.M. Shkinev, K.E. Geckeler, *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, 631
- 20.- B.Ya. Spivakov, V.M. Shkinev, V.I. Golovanov, E. Bayer, K.E. Geckeler, *Macromol. Theory Simul.* 1996, 5, 357
- 21.- G. del C. Pizarro, B.L. Rivas, K.E. Geckeler. *J. Chil. Chem. Soc.* 1996, 41, 181.
- 22.- G. del C. Pizarro, B.L. Rivas, K.E. Geckeler. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1997, A34, 681.
- 23.- G. del C. Pizarro, B.L. Rivas, K.E. Geckeler. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1997, A34 (8), 1483
- 24.- G. del C. Pizarro, O.G. Marambio, B.L. Rivas, K.E. Geckeler. *Polym. Bull.* 1998, 41, 687
- 25.- B.L. Rivas, H.A. Maturana, S. Villegas, E. Pereira. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77, 1994.
- 26.- B.L. Rivas, S.A. Pooley, M. Soto, K.E. Geckeler. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 72, 741
- 27.- B.L. Rivas, S.A. Pooley, H.A. Maturana, S. Villegas, S. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 4432.
- 28.- G. del C. Pizarro, Marambio, O.G.; Jeria, M.; Geckeler, K.E. *Macromol. Chem. Phys* 2003, 204, 922.
- 29.- O.G. Marambio, G. del C. Pizarro, M. Jeria, M. Huerta. *J. Chil. Chem. Soc.* 2003, 48, 41.
- 30.- B.L. Rivas, S.A. Pooley, M. Luna, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 83, 2556

31.-V.A.Kavanov, L.S. Molochnikov, O.H.Babkin, Ju.M. Sultanov, D.D Orudzhev, A.A.Efendiev, Polym. Sci. USSR A28 (11), 2736-2742 (1986)

32.-L.S. Molochnikov, B.K..Radionov, Russian J. Phys. Chem. 69 (5), 768-772 (1995)

CAPÍTULO 6

ANEXOS

ANEXO A

Este anexo contiene todas las tablas correspondientes a: composición molares, Solubilidades, porcentajes de retención de los metales.

Tabla N°13: Composiciones molares de [P (HEMA-co-NVP)]

Sigla	Comp.Molar	Comp.Cop.	HEMA		NVP		Rend	t	Solv
	Inicial	Experimental	(mmol)	(mL)	(mmol)	(mL)	(%)	(h)	(mL)
HEMA/NVP	1:1	-----	20	2,4	20	2,2	76,15	2	5
HEMA/NVP	1:2	-----	13,3	1,6	26,7	2,9	61,30	2	5
HEMA/NVP	1:3	1,000:1,290	10	1,2	30	3,2	54,23	2	5
HEMA/NVP	1:4	1,232:1,000	8	1,0	32	3,4	46,55	2	5
HEMA/NVP	1:6	1,110:1,000	5,71	0,7	34,29	3,7	38,64	2	5

Tabla N°14: Composiciones molares de [P (NVP-co-Al)]

Sigla	Comp.Cop.	Comp.Cop	NVP		Al		Rend	t	Solv.
	Teórica	Experimental	(mmol)	(mL)	(mmol)	(mL)	(%)	(h)	(mL)
NVP/Al	3:1	-----	30	3,2	10	1,30	75,85	2	5

t: Temperatura ambiente Δ : 80°C

Tabla N°17: Volúmenes de filtrado a distintos pH del [P(HEMA-co-NVP)](1:3)

MUESTRA: P(HEMA-co-NVP 1:3) METALES:		Cu	Co	Cr	Fe					
		Ni	Cd	Zn	Pb					
TABLA: VOLUMENES DE FILTRADO A DISTINTOS pH										
Metal: Cu										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH: 5	4,6	0,8	0,5	0,5	0,1	0	0	0	0	0
pH: 7	1,5	0,9	0,8	0,5	0,1	0	0	0	0	0
Metal: Co										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	3,9	2,2	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
pH: 5	5,5	1,5	1,2	1	0,7	0,5	0,4	0,3	0,1	0,1
pH: 7	4,4	2,7	2,6	1,3	0,8	0,6	0,4	0,2	0,2	0
Metal: Cr										
Conc. Total de Metales:	20									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0	0	0
pH: 5	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0
pH: 7	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0	0	0	0	0
Metal: Fe										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1
pH: 5	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,3	0,1	0,1
pH: 7	1,1	0,9	0,9	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,2	0,2
Metal: Cd										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	8,1	5,2	1,6	1,4	1	0,9	0,5	0,1	0	0
pH: 5	7	1,9	1,8	1,4	0,7	0,5	0,5	0,4	0,2	0
pH: 7	1,9	1	0,9	0,4	0,3	0,2	0,1	0	0	0
Metal: Pb										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
pH: 5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0
pH: 7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0
Metal: Zn										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,02	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0
pH: 5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,02	0,01
pH: 7	0,07	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0
Metal: Ni										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,6	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0
pH: 5	1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0
pH: 7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0

Tabla N°18: Volúmenes de filtrado a distintos pH [P(HEMA-co-NVP)] (1:4)

MUESTRA: P(HEMA-co-NVP 1:4) METALES:		Cu	Co	Cr	Fe					
		Ni	Cd	Zn	Pb					
TABLA: VOLUMENES DE FILTRADO A DISTINTOS pH										
Metal: Cu										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	7,2	1,6	1,6	1,4	0,1	0,1	0,1	0	0	0
pH: 5	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0	0	0
pH: 7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0	0	0	0	0
Metal: Co										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	4,1	1,6	1,3	1,2	1,1	0,9	0,6	0,6	0,6	0,4
pH: 5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1
pH: 7	2,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2
Metal: Cr										
Conc. Total de Metales:	20									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0	0	0
pH: 5	0,4	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0
pH: 7	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0
Metal: Fe										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	3,3	1,7	1,6	1,5	1,3	1,1	1,1	1	0,9	0,6
pH: 5	0,7	0,5	0,4	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
pH: 7	1,2	1,1	1	0,8	0,7	0,6	0,5	0,3	0,3	0
Metal: Cd										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	5,4	1,8	1,6	1,5	1,5	1,2	0,5	0,4	0,4	0,1
pH: 5	0,8	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0	0
pH: 7	4,8	2	1,6	1,5	1,3	1	0,9	0,8	0,7	0,6
Metal: Pb										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0
pH: 5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0
pH: 7	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Metal: Zn										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,07	0,05	0,05	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0
pH: 5	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,01	0
pH: 7	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
Metal: Ni										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,5	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
pH: 5	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0
pH: 7	0,2	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0

Tabla N°19: Volúmenes de filtrado a distintos pH [P(HEMA-co-NVP)](1:6)

MUESTRA: P(HEMA-co-NVP 1:6) METALES:		Cu	Co	Cr	Fe					
		Ni	Cd	Zn	Pb					
TABLA: VOLUMENES DE FILTRADO A DISTINTOS pH										
Metal: Cu										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	8,4	2,6	2,5	0,9	0,2	0,1	0,1	0	0	0
pH: 5	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0	0
pH: 7	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0
Metal: Co										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	4,8	1,5	1,4	0,9	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1
pH: 5	0,7	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0
pH: 7	1,1	0,8	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2
Metal: Cr										
Conc. Total de Metales:	20									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0	0	0
pH: 5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0
pH: 7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0
Metal: Fe										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	4,4	2,5	2,1	1,4	1,1	0,9	0,5	0,5	0,1	0
pH: 5	1,2	0,7	0,7	0,5	0,5	0,3	0,2	0,2	0,1	0
pH: 7	1,1	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,6	0,5	0,1	0
Metal: Cd										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	6,5	2,5	2	0,6	0,6	0,4	0,2	0,2	0,1	0
pH: 5	0,6	0,6	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0
pH: 7	2,5	1,6	1,6	1,4	1	0,9	0,9	0,8	0,7	0,4
Metal: Pb										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0
pH: 5	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pH: 7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0
Metal: Zn										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,31	0,09	0,07	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01
pH: 5	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,01
pH: 7	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0
Metal: Ni										
Conc. Total de Metales:	20 ppm									
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH: 3	0,7	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0
pH: 5	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
pH: 7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0

Tabla N°20: Volúmenes de filtrado a distintos pH [P(NVP-co-AI)](1:1)

MUESTRA: P(NVP-co-AI 1:1)		METALES:									
		Cu	Co	Cr	Fe	Ni	Cd	Zn	Pb		
TABLA: VOLUMENES DE FILTRADO A DISTINTOS pH											
Metal: Cu											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	6,4	3,9	1,5	0,6	0,5	0,5	0,1	0,1	0	0	
pH: 5	0,5	0,4	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	
pH: 7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0	0	0	0	
Metal: Co											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	4,4	3	1,4	1	0,9	0,6	0,5	0,3	0,1	0	
pH: 5	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,1	
pH: 7	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0	
Metal: Cr											
Conc. Total de Metales:	20										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	
pH: 5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0	
pH: 7	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0	
Metal: Fe											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	1,5	1,1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,4	0,3	0,1	
pH: 5	1,3	1	0,9	0,9	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	
pH: 7	1,2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	
Metal: Cd											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	5,6	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0	
pH: 5	0,8	0,8	0,6	0,5	0,5	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1	
pH: 7	0,8	0,7	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,1	
Metal: Pb											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	
pH: 5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0	0	
pH: 7	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	
Metal: Zn											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	0,21	0,12	0,05	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	0	
pH: 5	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	
pH: 7	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0	
Metal: Ni											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	0,6	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	
pH: 5	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1	0	
pH: 7	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	

Tabla N°21: Volúmenes de filtrado a distintos pH de [P(NVP-co-AI)](1:3)

MUESTRA: P(NVP-co-AI 1:3)		METALES:									
		Cu		Co		Cr		Fe			
		Ni		Cd		Zn		Pb			
TABLA: VOLUMENES DE FILTRADO A DISTINTOS pH											
Metal: Cu											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	2,9	1,1	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
pH: 5	2,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0	0	0
pH: 7	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0
Metal: Co											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	6,2	2,2	1,4	1	0,9	0,6	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1
pH: 5	3,7	1,1	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,1
pH: 7	0,6	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0
Metal: Cr											
Conc. Total de Metales:	20										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0
pH: 5	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0
pH: 7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0
Metal: Fe											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	1	0,9	0,8	0,8	0,6	0,6	0,5	0,5	0,2	0,1	0,1
pH: 5	2,7	0,9	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,4	0,1	0	0
pH: 7	0,8	0,7	0,5	0,5	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0
Metal: Cd											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	2,2	1	0,7	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0	0
pH: 5	3,5	0,9	0,8	0,8	0,6	0,4	0,1	0	0	0	0
pH: 7	0,9	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,1	0	0
Metal: Pb											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0
pH: 5	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0
pH: 7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0
Metal: Zn											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	0,12	0,06	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
pH: 5	0,08	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0	0
pH: 7	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0	0
Metal: Ni											
Conc. Total de Metales:	20 ppm										
N° de Filtrado (Z):	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
pH: 3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0	0
pH: 5	0,7	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pH: 7	0,1	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0

ANEXO B

Este anexo contiene un ejemplo de cálculos para determinar Viscosidad

Intrínseca. Para este ejemplo se consideró el sistema [P(HEMA-co-NVP)] (1:6)

Masa copolímero pesada = 0,0300g

t_0 = 42 segundos, 10 centésimas

Tabla N°22: Tiempos de escurrimiento de [P (HEMA-co-NVP)] (1:6)
Para determinar viscosidad intrínseca.

N° de mediciones	Segundos	Centésimas	Promedio	Volumen medido (mL)
t_1	60	72	60,66	10
	60	39		
	60	86		
t_2	59	76	59,80	15
	59	80		
	59	83		
t_3	58	95	58,94	20
	58	98		
	58	90		
t_4	58	08	58,08	25
	58	10		
	58	06		

a) Cálculos para determinar Viscosidad Específica

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

$$\eta_{sp1} = \frac{60,66 - 42,10}{42,10} = 0,44086$$

$$\eta_{sp2} = \frac{59,80 - 42,10}{42,10} = 0,42043$$

$$\eta_{sp3} = \frac{58,94 - 42,10}{42,10} = 0,40000$$

$$\eta_{sp4} = \frac{58,08 - 42,10}{42,10} = 0,37957$$

b) Cálculos para determinar Viscosidad Reducida.

$$\eta_{red 1} = \frac{0,44086}{0,30} = 1,4695$$

$$\eta_{red 2} = \frac{0,42043}{0,200} = 2,1022$$

$$\eta_{red 3} = \frac{0,40000}{0,150} = 2,6667$$

$$\eta_{red 4} = \frac{0,37957}{0,120} = 3,1631$$

$$\frac{0,0300g}{10mL} * \frac{100mL}{1dL} = 0,300g/d L$$

c) Cálculos de las concentraciones

$$C1 * V1 = C2 * V2$$

$$(0,300g/dL) * (10mL) = C2 * (15mL)$$

$$(0,200\text{g/dL}) = \mathbf{C2}$$

$$\begin{aligned} \text{C2} \quad * \quad \text{V2} &= \text{C3} \quad * \quad \text{V3} \\ (0,200\text{g/dL}) * (15\text{mL}) &= \text{C3} \quad * \quad (20\text{mL}) \\ \mathbf{(0,150\text{g/dL})} &= \mathbf{C3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C3} \quad * \quad \text{V3} &= \text{C4} \quad * \quad \text{V4} \\ (0,150\text{g/dL}) * (20\text{mL}) &= \text{C4} \quad * \quad (25\text{mL}) \\ \mathbf{(0,120\text{g/dL})} &= \mathbf{C4} \end{aligned}$$

ANEXO C

Termogramas de copolímero [P (HEMA-co-NVP)] (1:3)

Fig. N° 17: [P (HEMA-co-NVP)] (1:3)

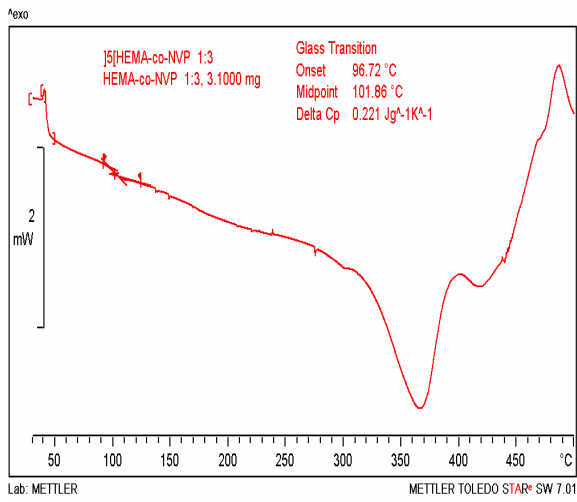
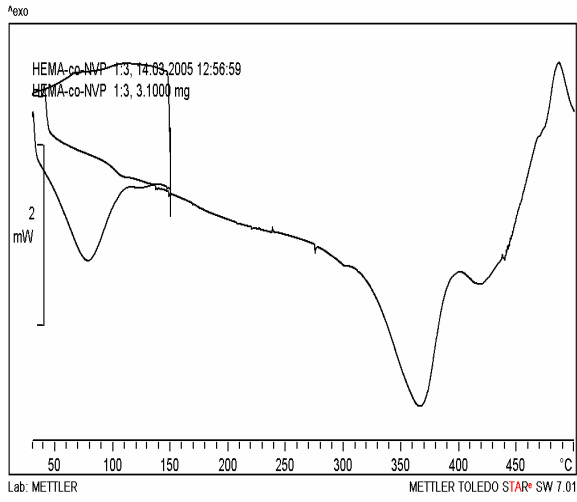


Fig. N°18: [P (HEMA-co-NVP)] (1:3) pH=3

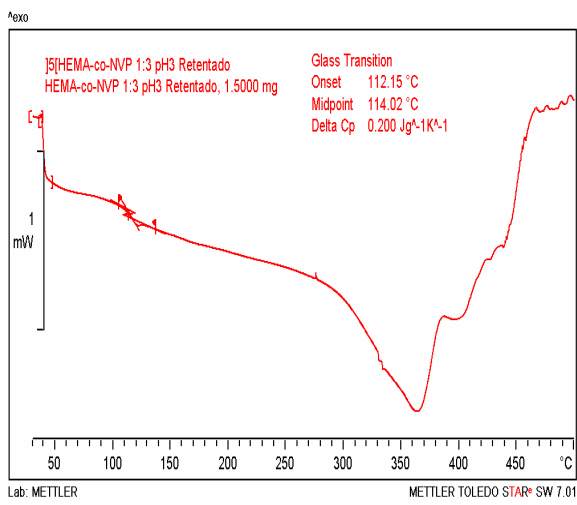
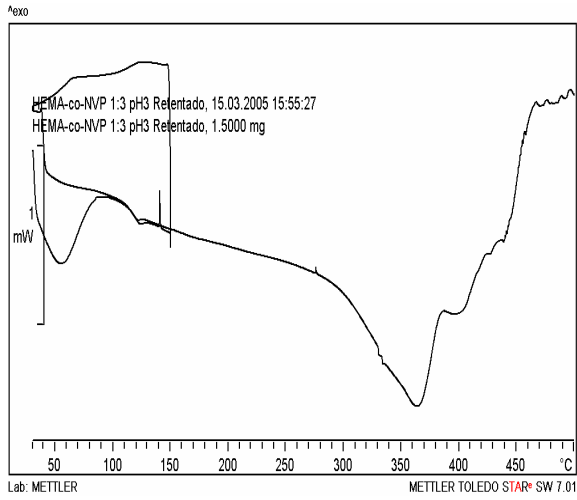


Fig. N°19: [P (HEMA-co-NVP)] (1:3) pH=5

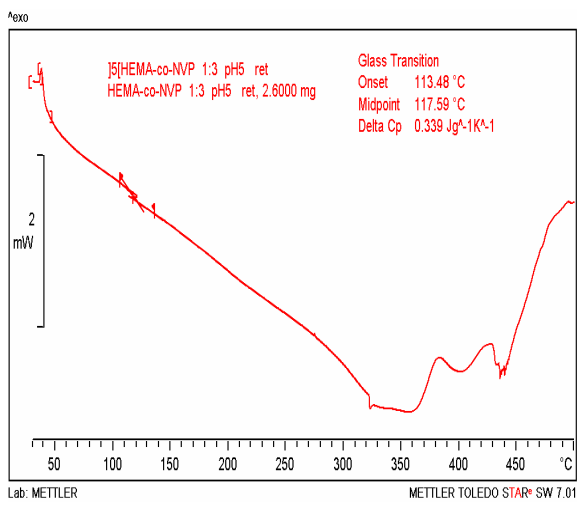
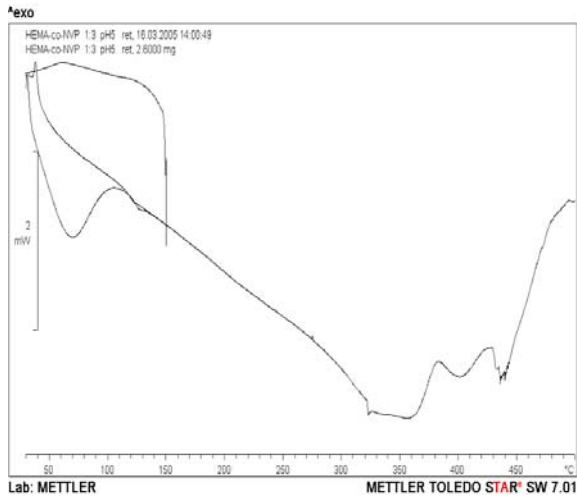
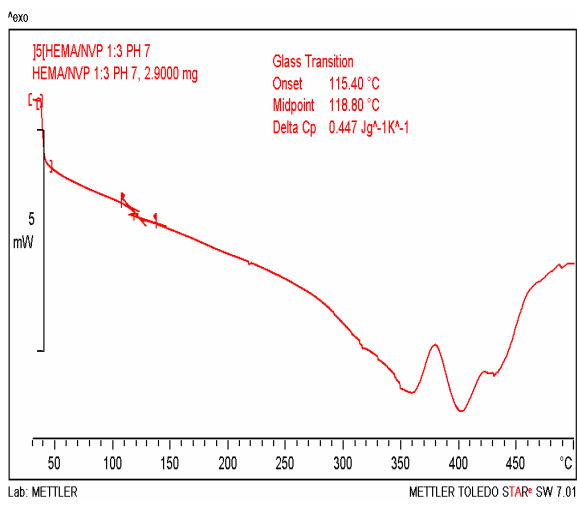
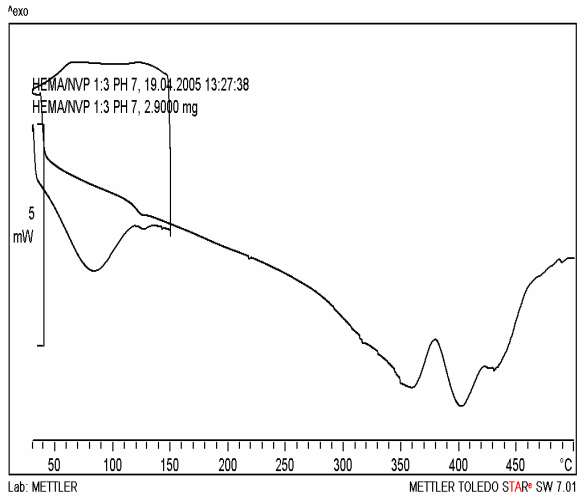


Fig. N°20: [P (HEMA-co-NVP)] (1:3) pH=7



Termogramas de copolímero [P (HEMA-co-NVP)] (1:4)

Fig. N° 21: [P (HEMA-co-NVP)] (1:4)

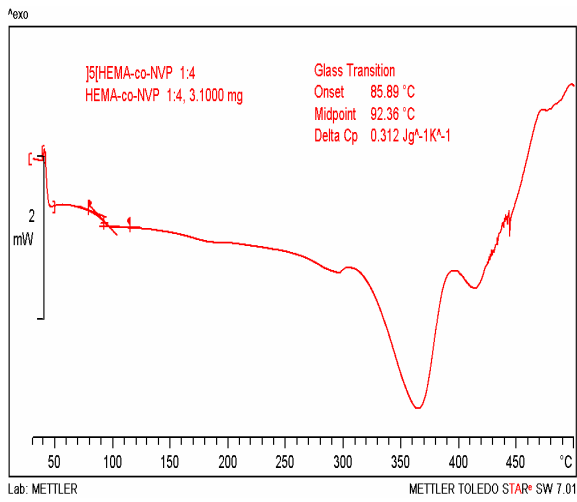
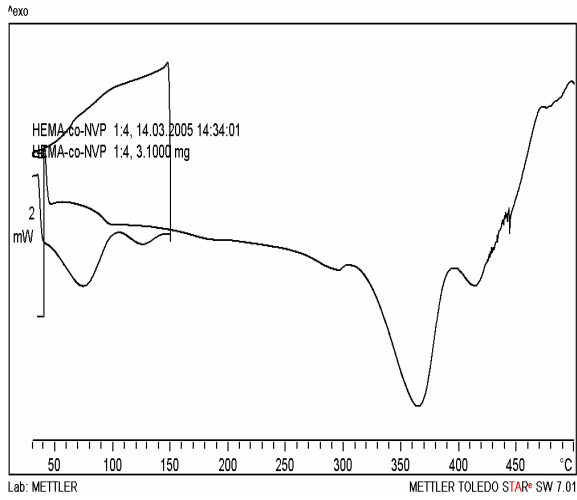


Fig. N°22: [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) pH=3

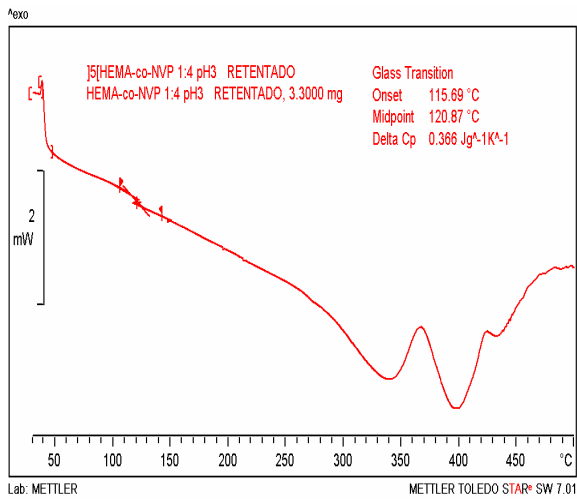
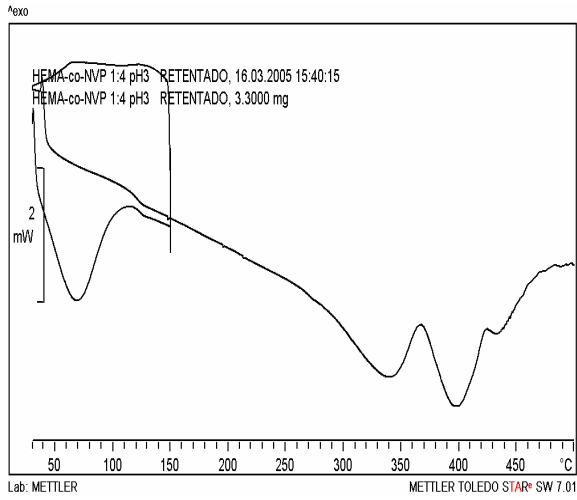


Fig. N°23: [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) pH=5

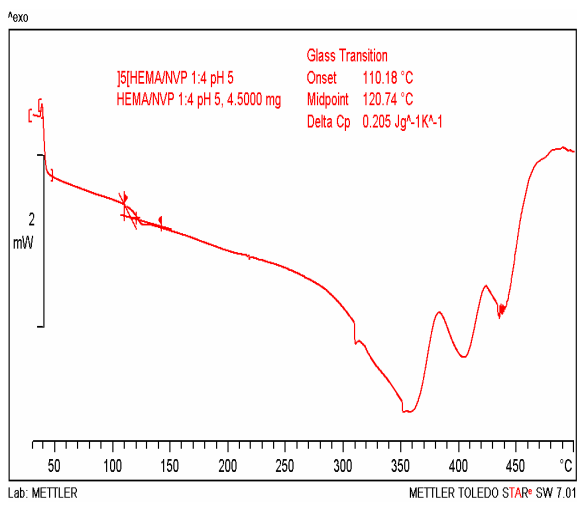
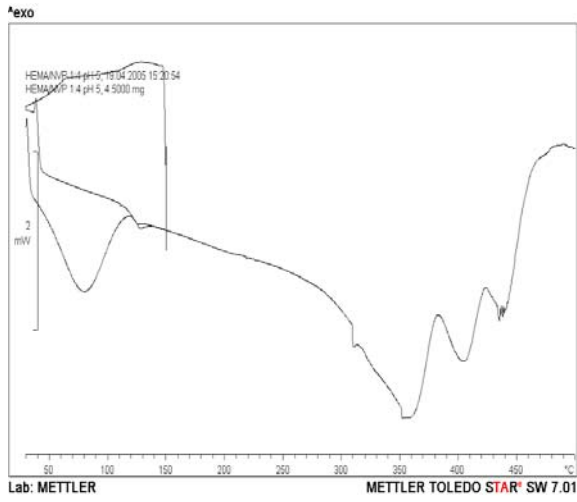
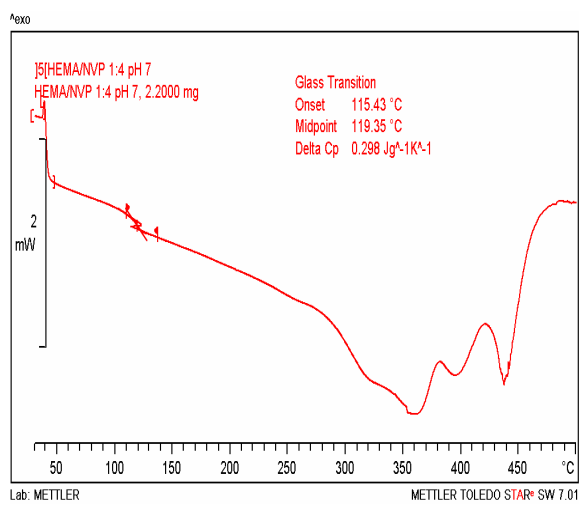
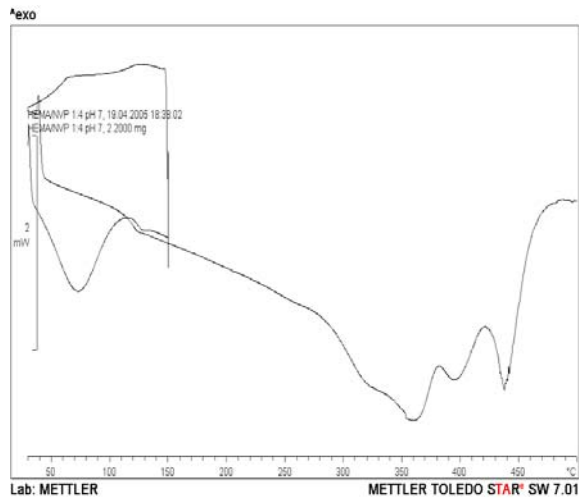


Fig. N° 24: [P (HEMA-co-NVP)] (1:4) pH= 7



Termogramas de copolímero [P (HEMA-co-NVP)] (1:6)

Fig. N° 25: [P (HEMA-co-NVP)] (1:6)

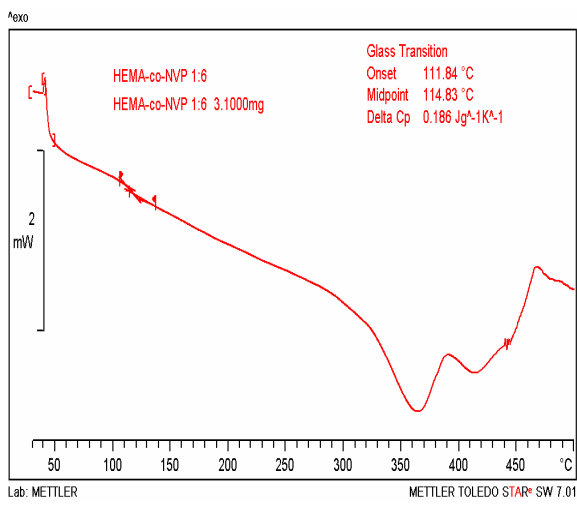
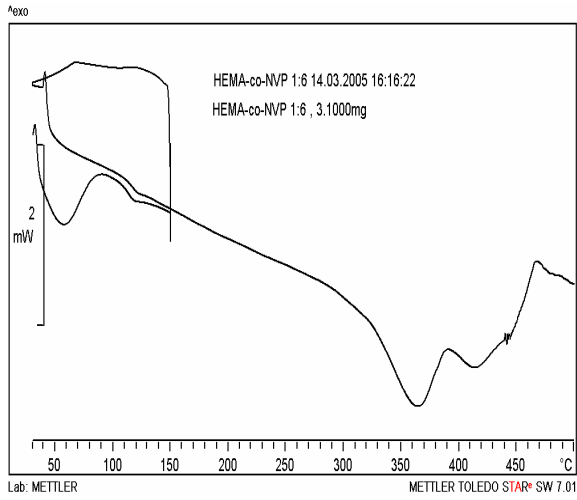


Fig. N°26: [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) pH=3

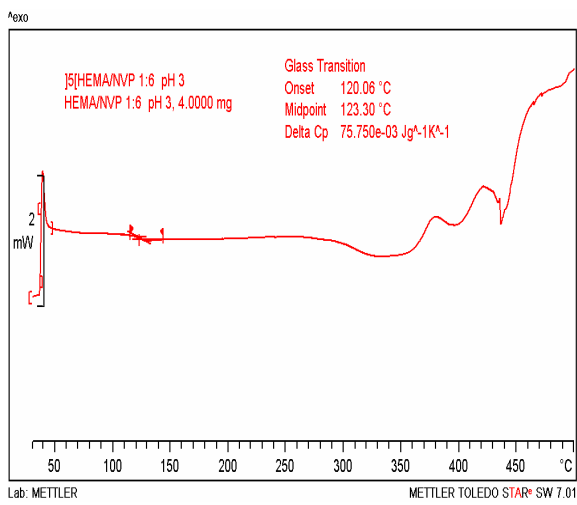
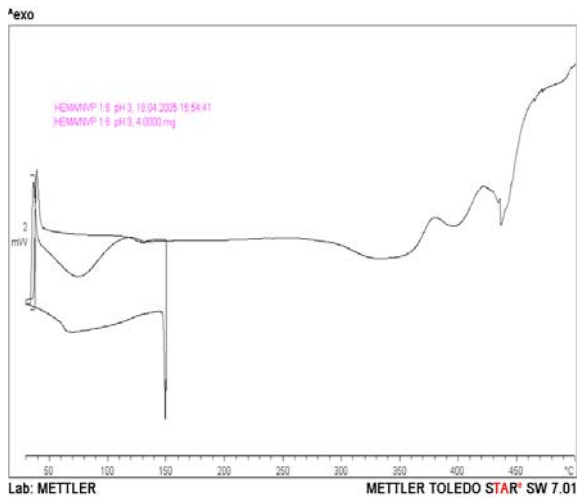
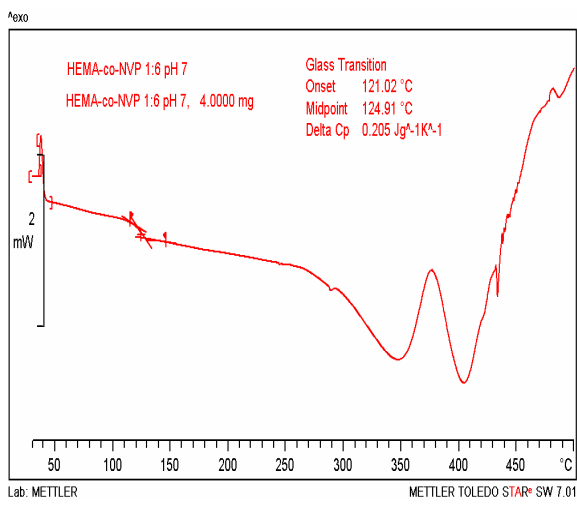
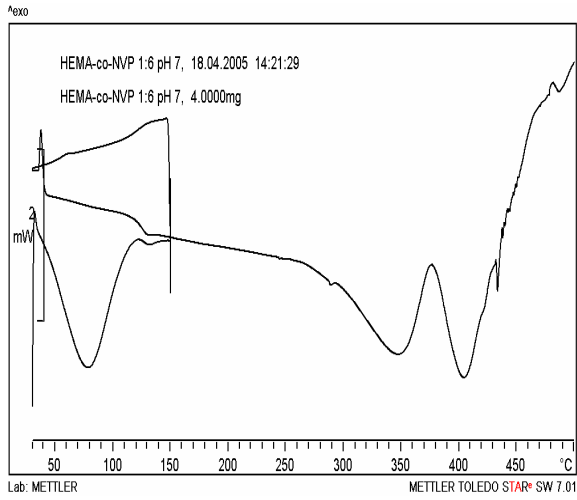


Fig. N°27: [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) pH= 7



Termogramas de copolímero [P (NVP-co-AI)] (1:1)

Fig. N° 28: [P (NVP-co-AI)] (1:1)

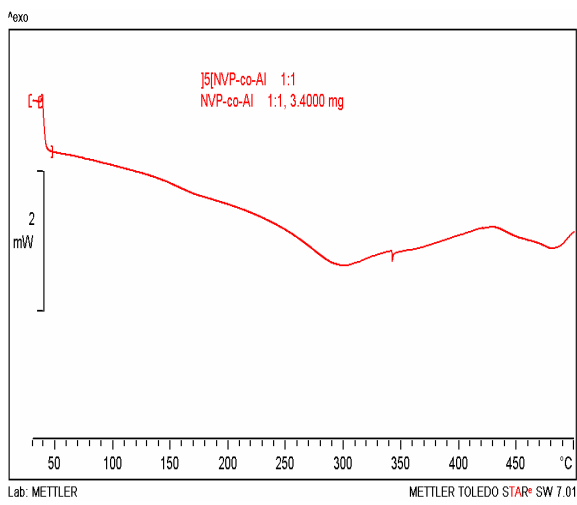
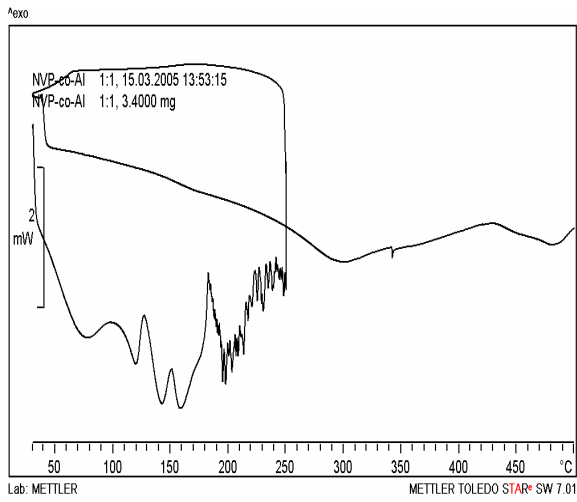


Fig. N°29: [P (NVP-co-Al)] (1:1) pH= 3

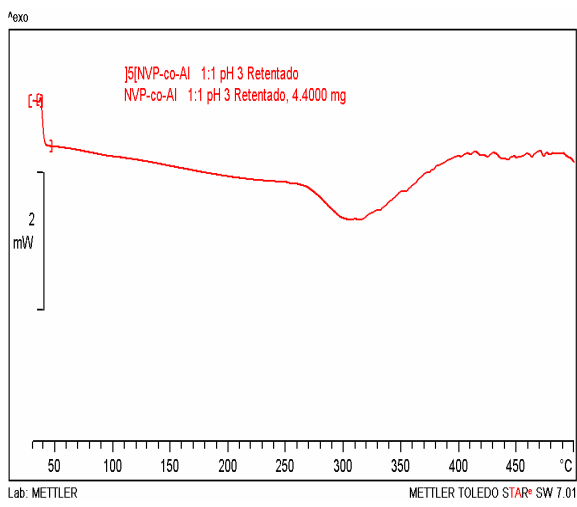
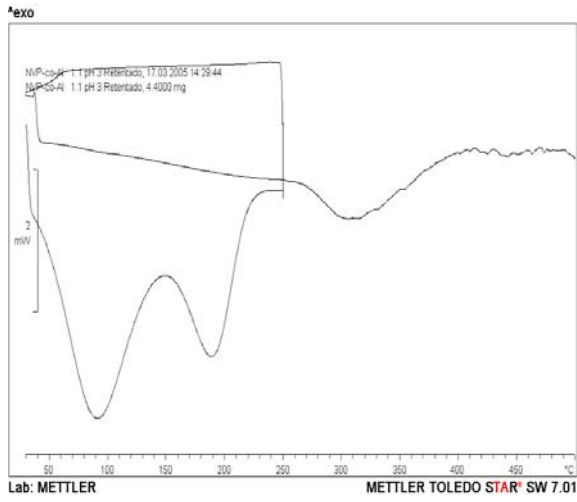
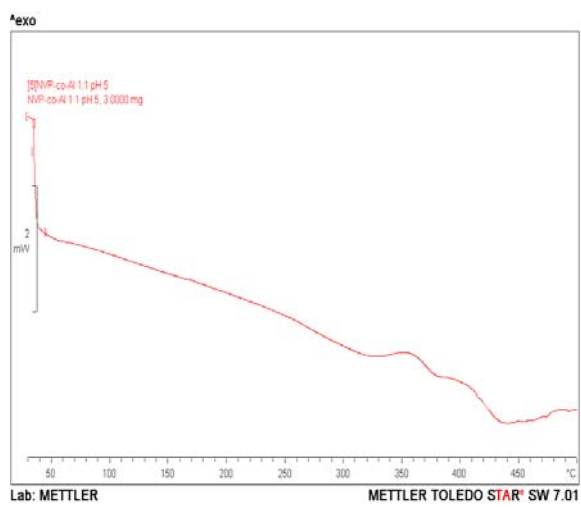
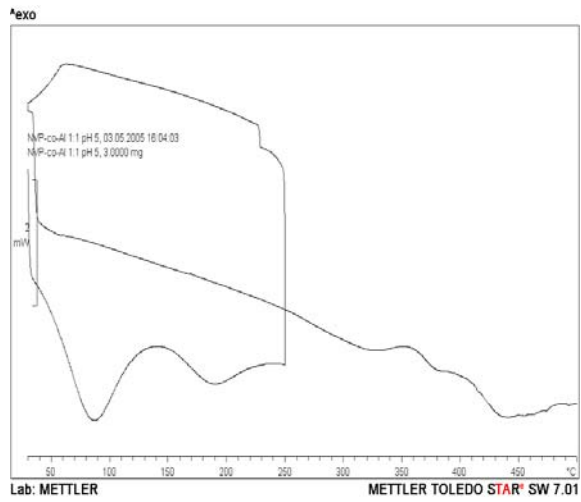


Fig. N°30: [P (NVP-co-Al)] (1:1) pH =5



Termogramas de copolímero [P (NVP-co-Al)] (1:3)

Fig. N° 31: [P (NVP-co-Al)] (1:3)

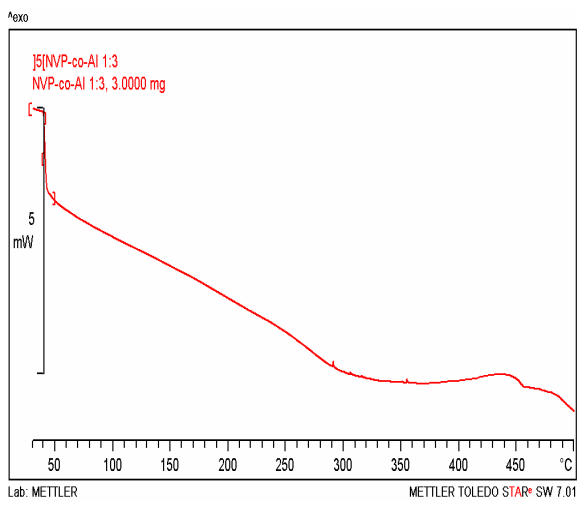
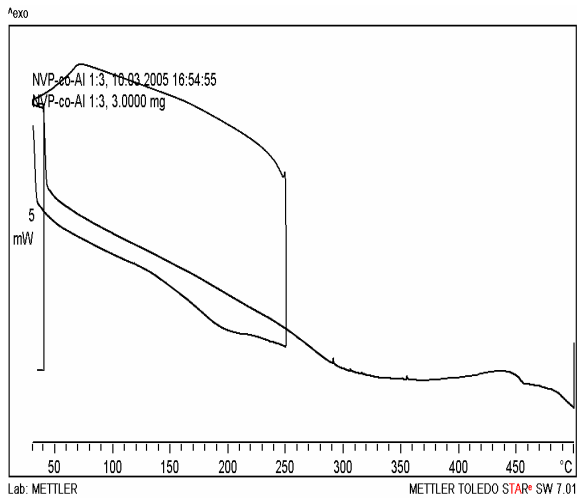


Fig. N°32: [P (NVP-co-Al)] (1:3) pH = 3

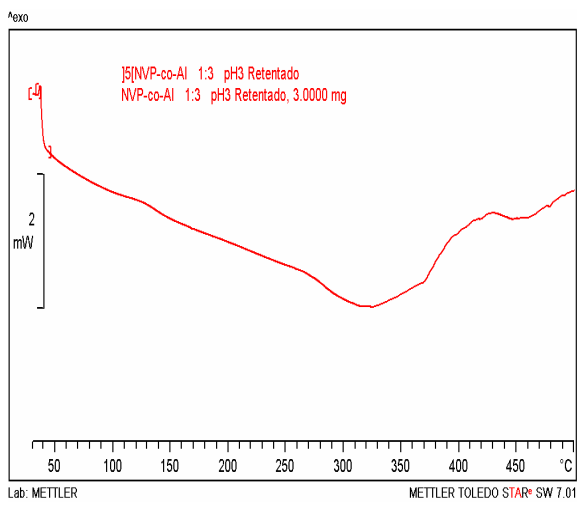
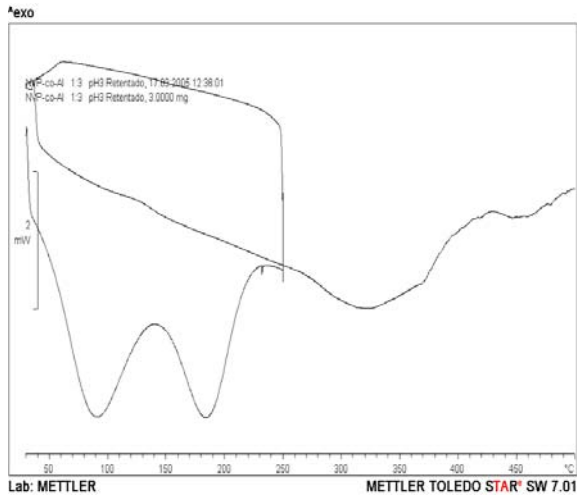
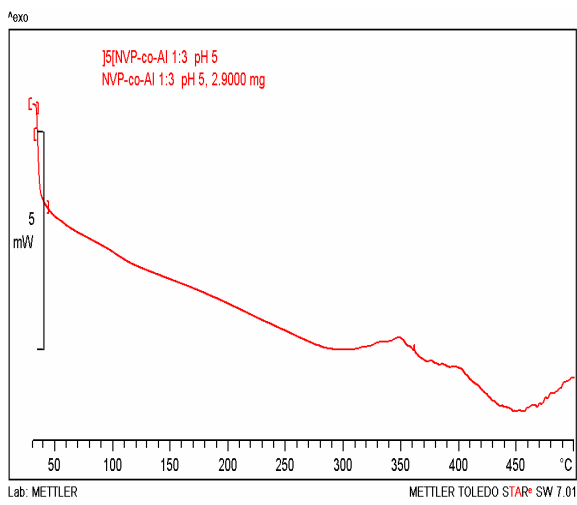
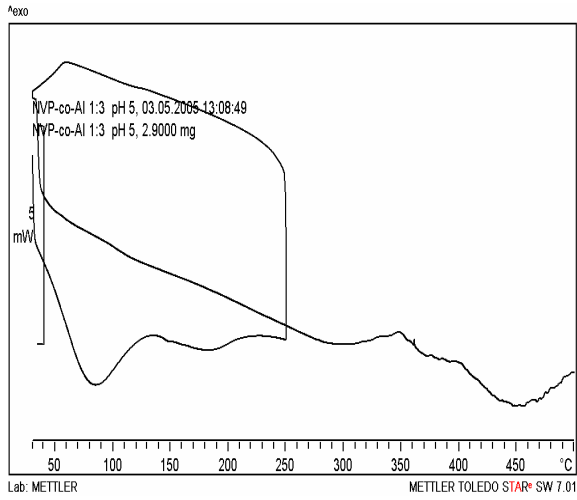
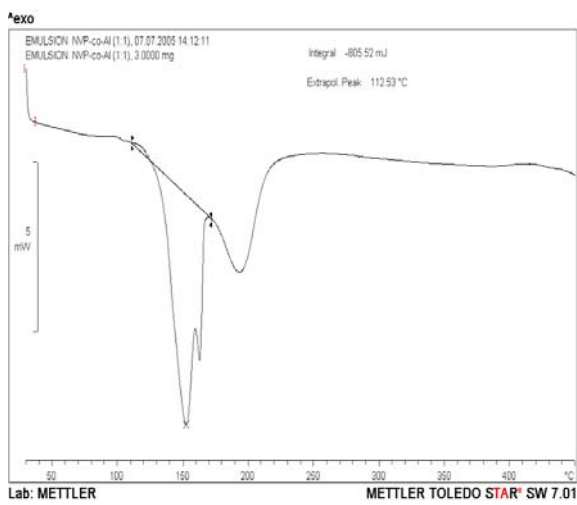
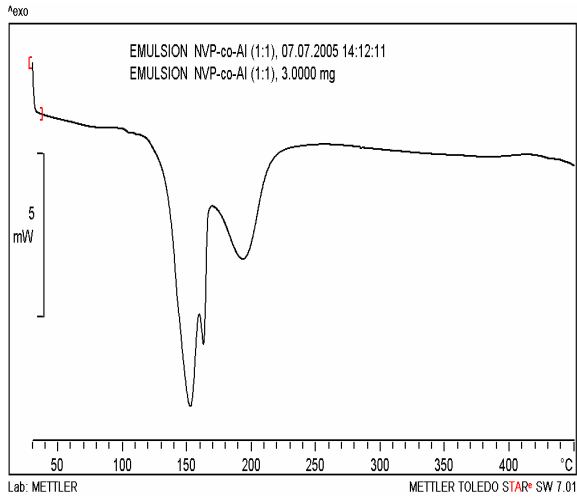


Fig. N°33: [P (NVP-co-Al)] (1:3) pH = 5



Termograma copolímero en emulsión [P (NVP-co-Al)] (1:1)

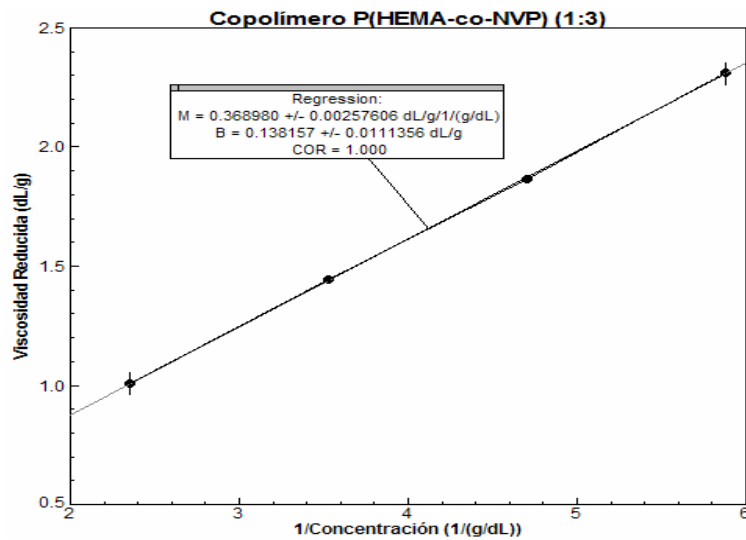
Fig. N°34: [P (NVP-co-Al)] (1:1) en emulsión.



ANEXO D

Gráficos de viscosidades para los diferentes Sistemas copoliméricos.

Figura N°35: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)](1:3)



Data Set 1: Data		
Row Num	1/Conc (1/(g/dL))	Visc (dL/g)
1	2.3529	1.0061
2	3.5298	1.4448
3	4.7069	1.8688
4	5.8824	2.3124

Figura N°36: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)](1:3) pH 3

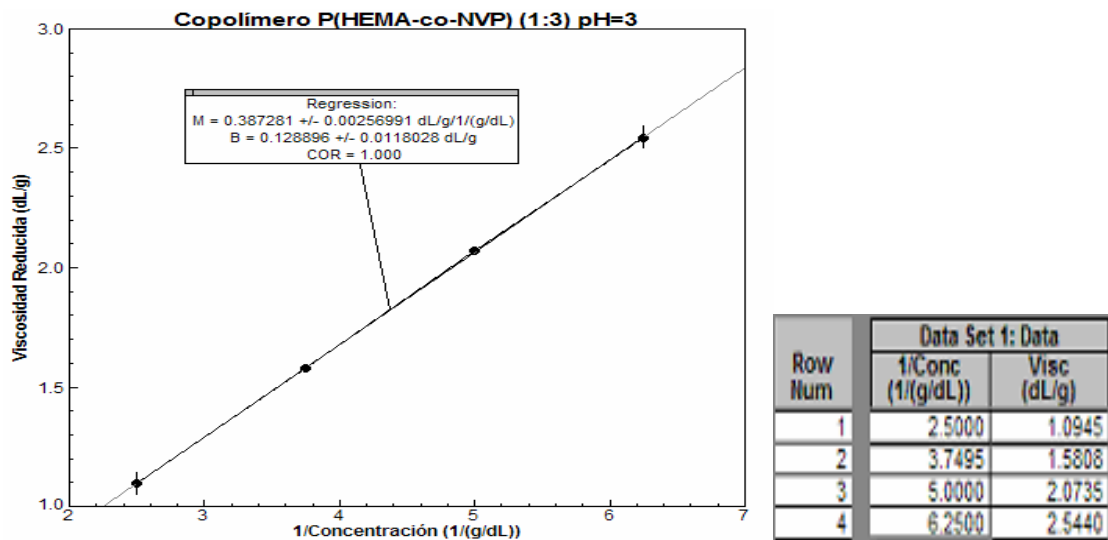


Figura N°37: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)](1:3) pH 5

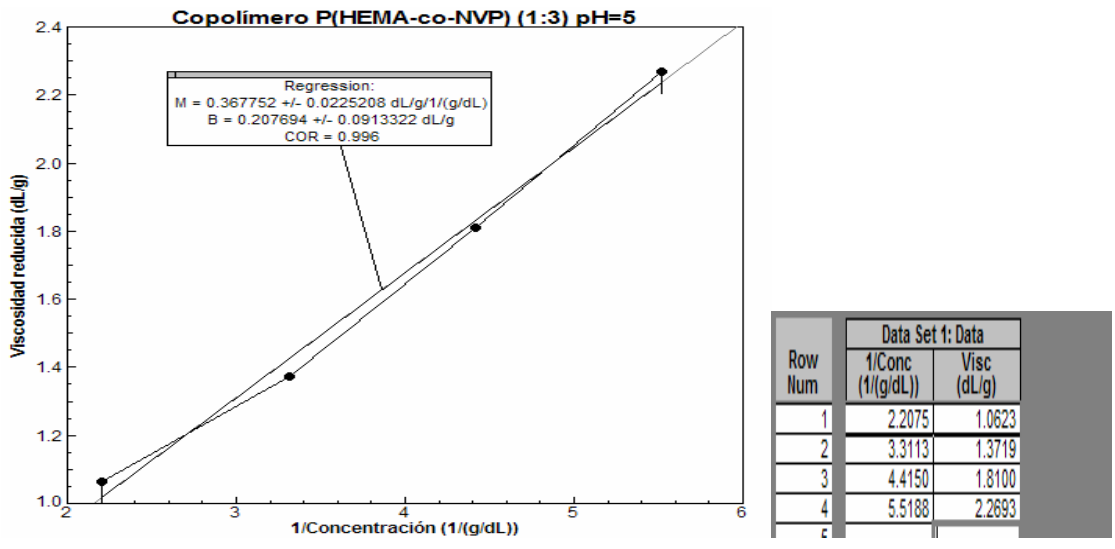


Figura N°38: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)](1:3) pH 7

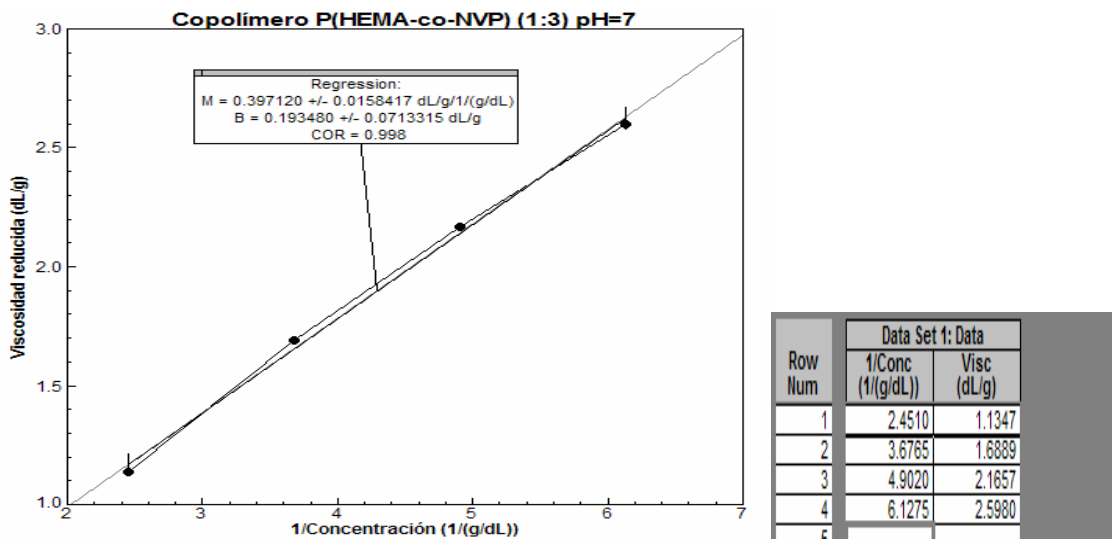


Figura N° 39: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)](1:4)

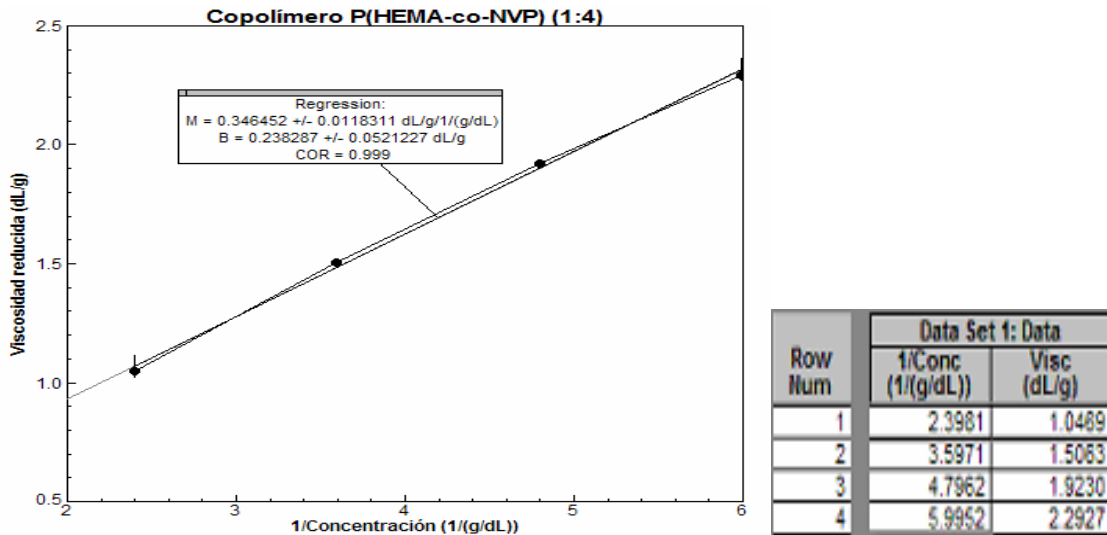


Figura N° 40: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)](1:4) pH 3

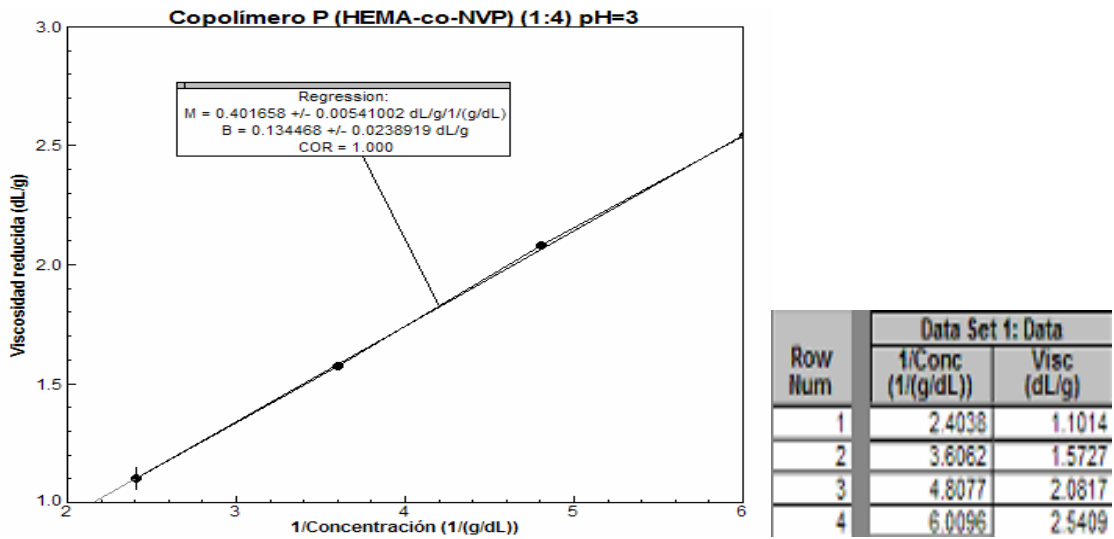


Figura N° 41: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)](1:4) pH 5

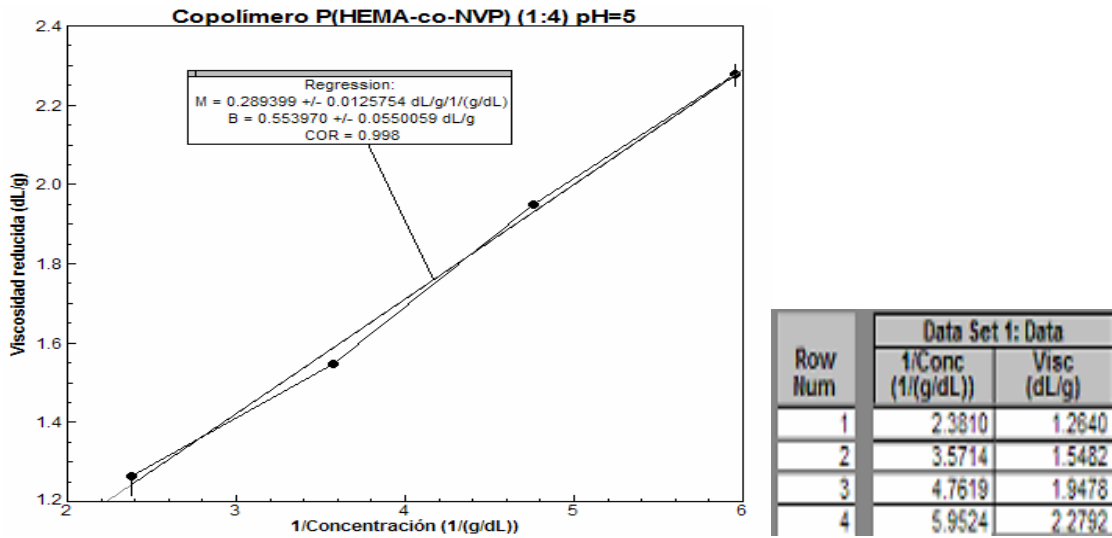


Figura N° 42: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)](1:4) pH 7

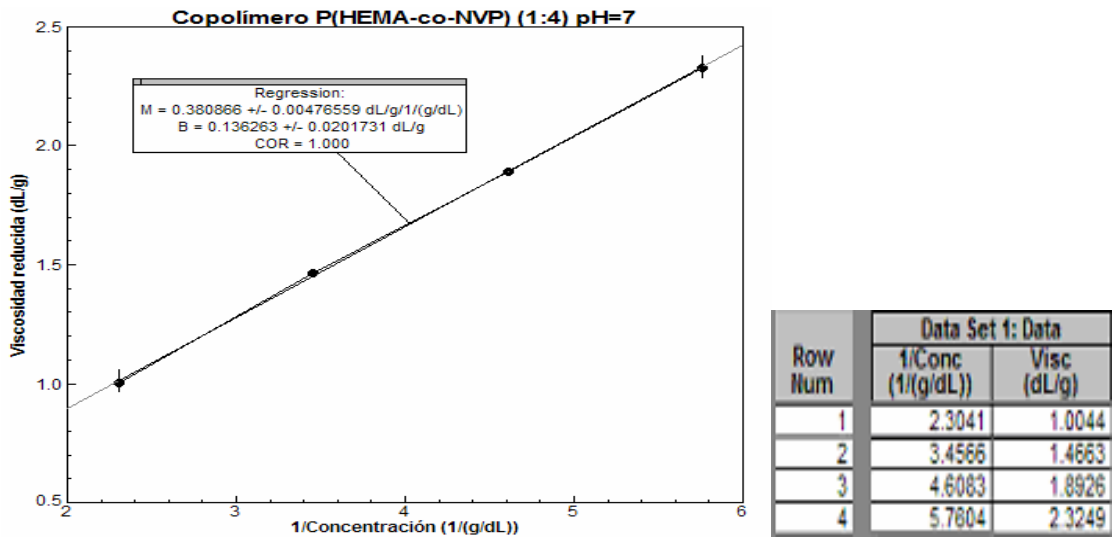


Figura N° 43: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6)

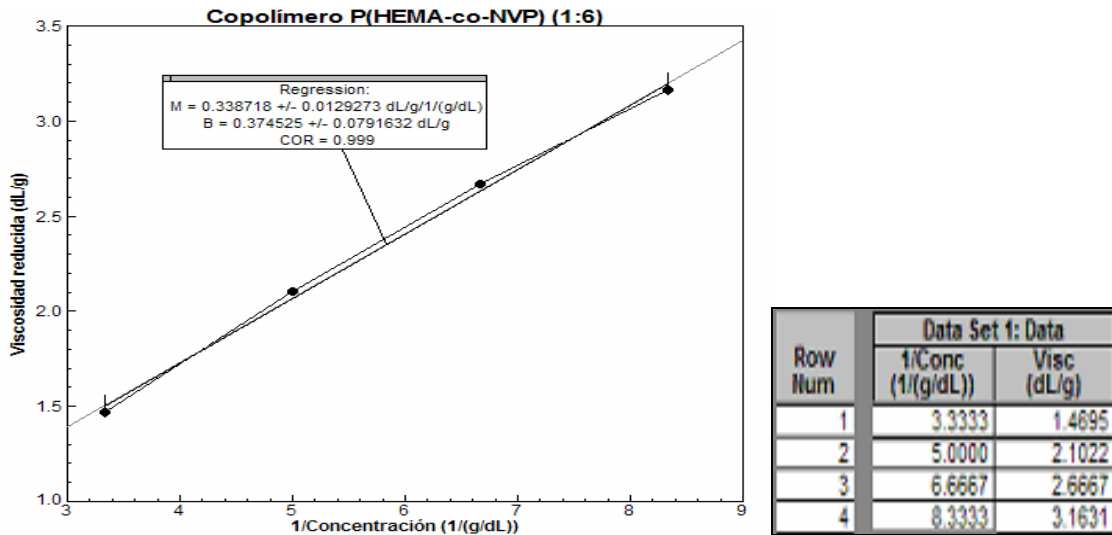


Figura N° 44: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) pH 3

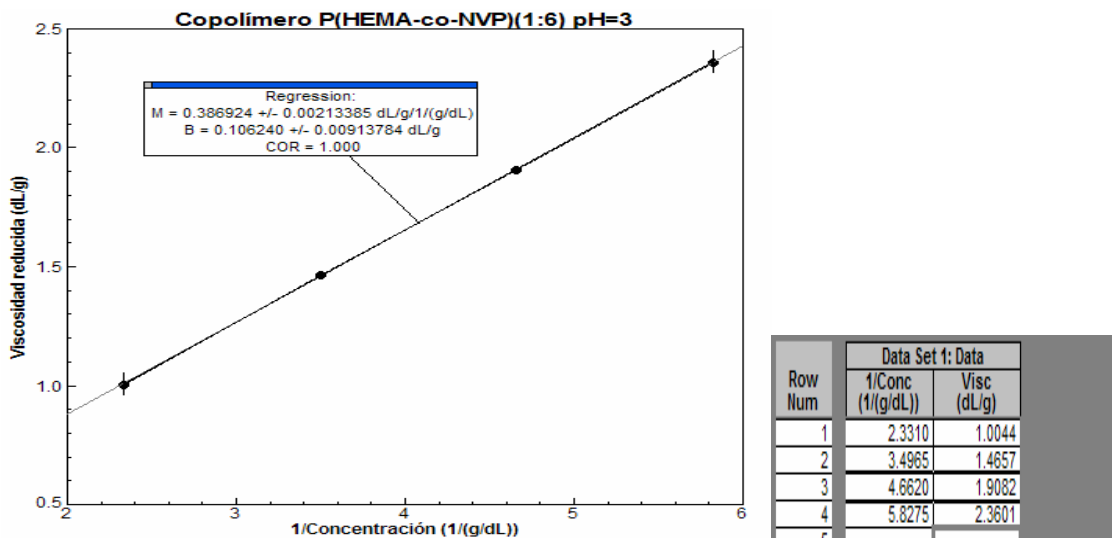


Figura N° 45: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) pH 5

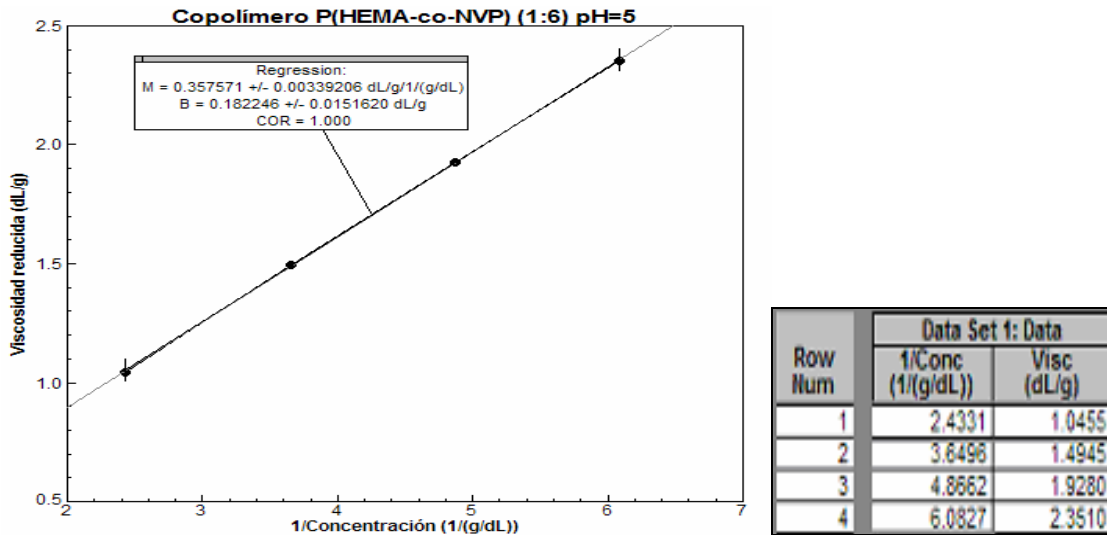


Figura N° 46: Gráfico de Viscosidad para [P (HEMA-co-NVP)] (1:6) pH 7

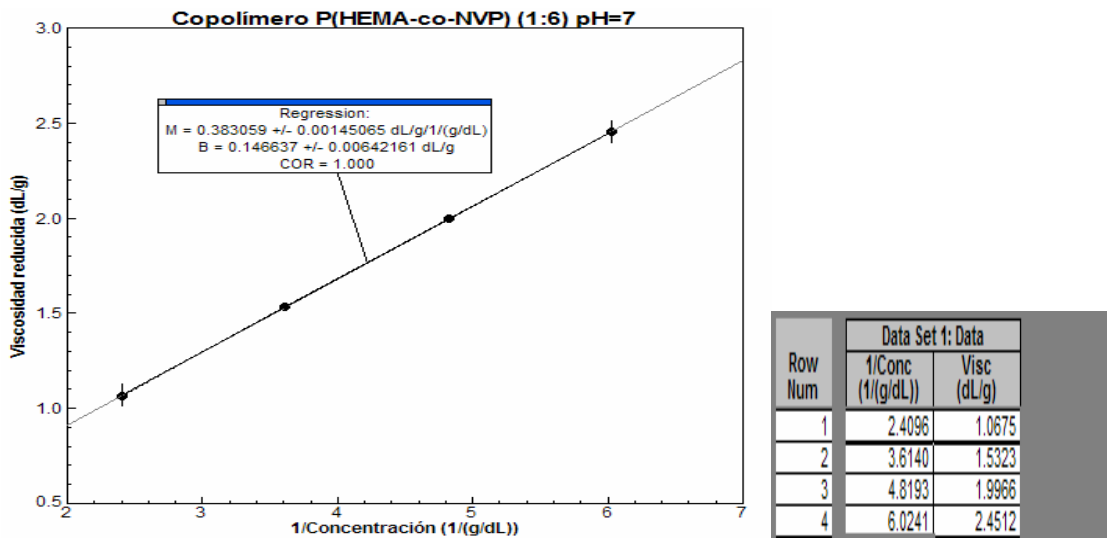


Figura N° 47: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:1)

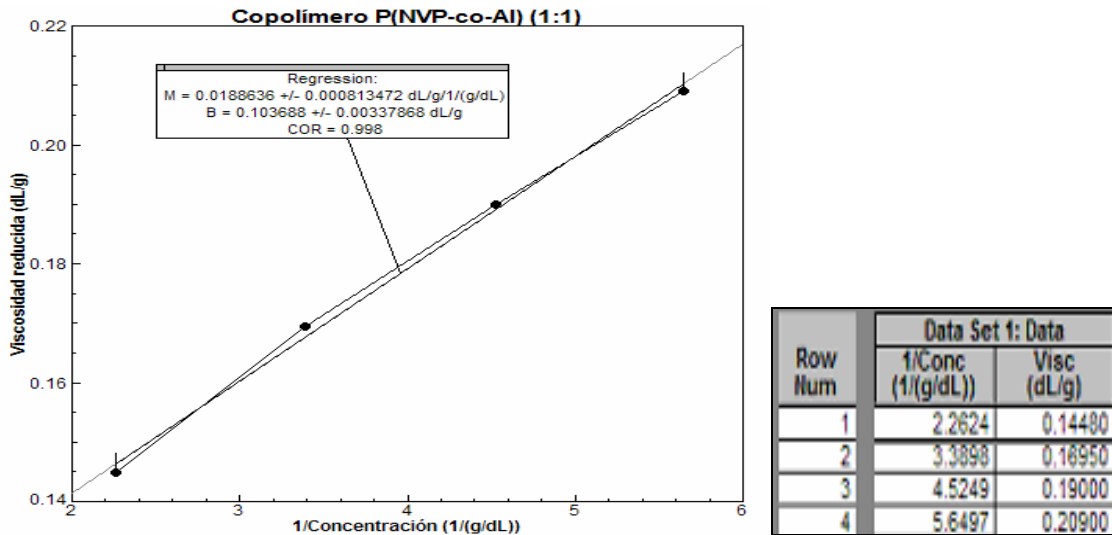


Figura N° 48: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-Al)] (1:1) pH 3

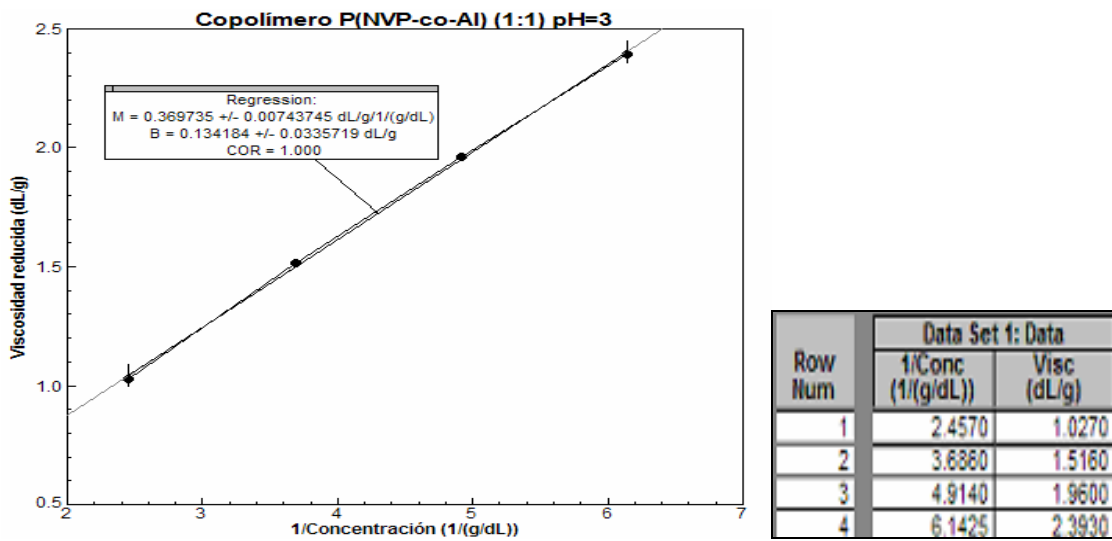


Figura N° 49: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-Al)] (1:1) pH 5

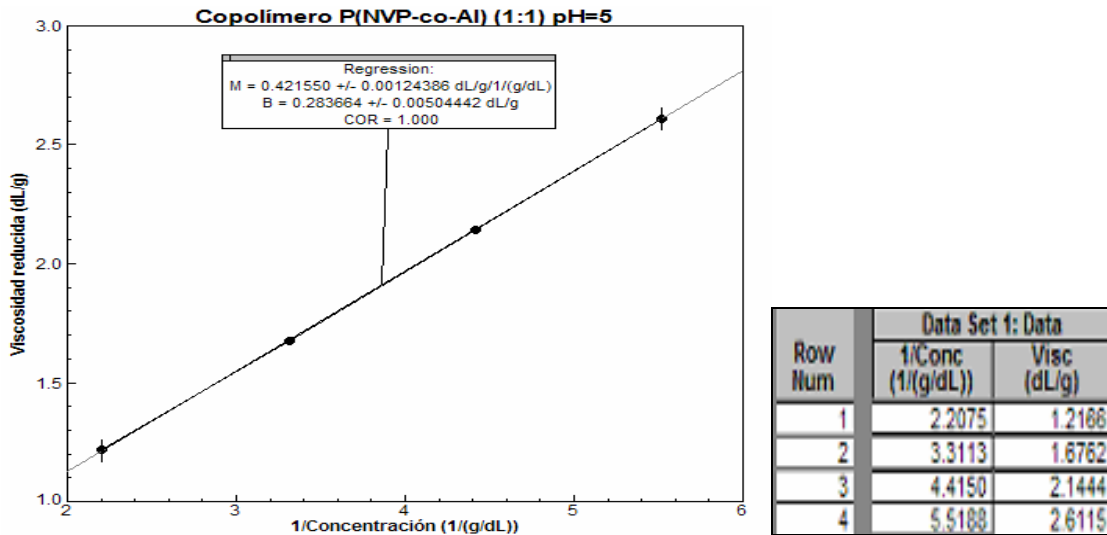


Figura N° 50: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:1) pH 7

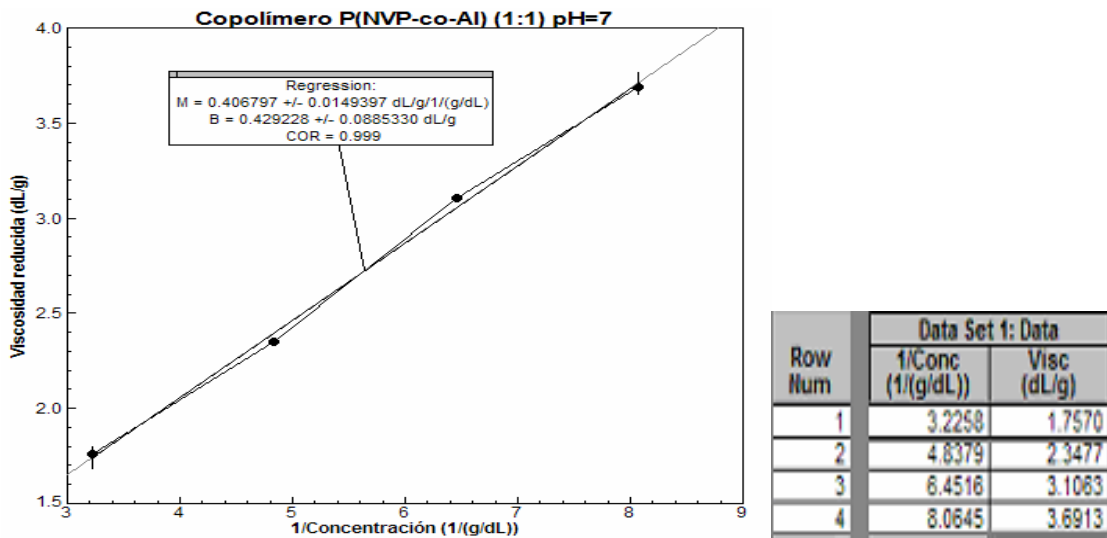
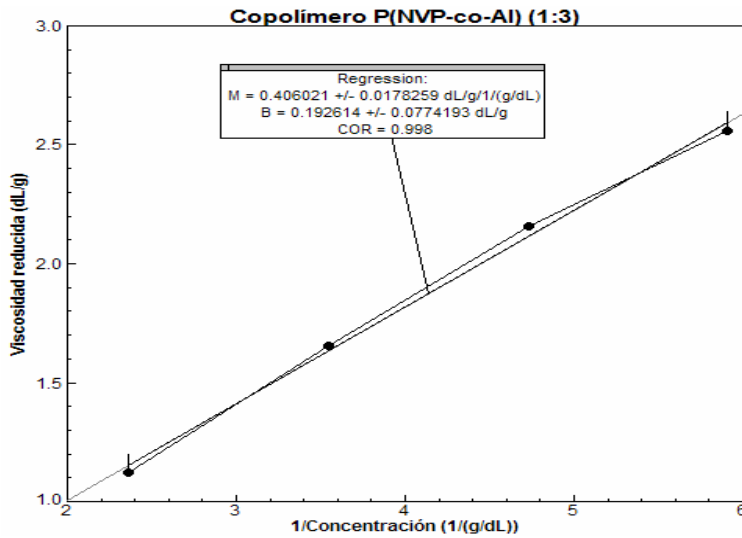
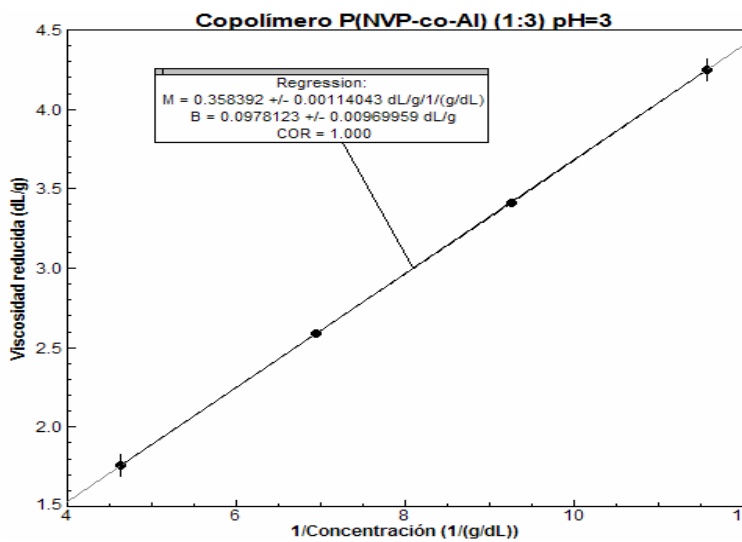


Figura N° 51: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:3)



Data Set 1: Data		
Row Num	1/Concn (1/(g/dL))	Visc (dL/g)
1	2.3641	1.1236
2	3.5461	1.6543
3	4.7281	2.1552
4	5.9102	2.5564

Figura N° 52: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:3) pH 3



Data Set 1: Data		
Row Num	1/Concn (1/(g/dL))	Visc (dL/g)
1	2.7248	1.4187
2	4.0866	2.1074
3	5.4486	2.6899
4	6.8120	3.3396

Figura N° 53: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:3) pH 5

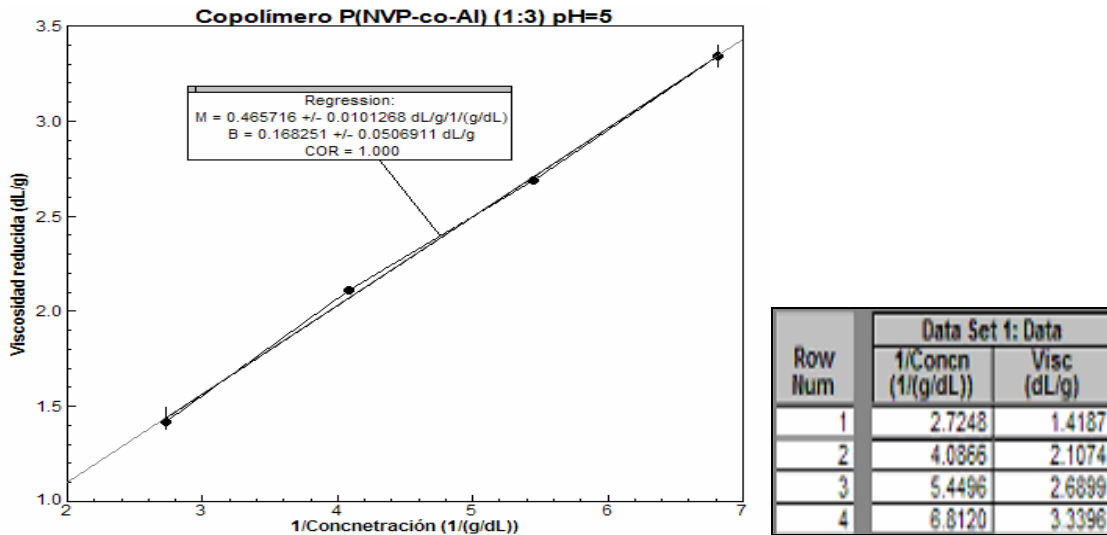


Figura N° 54: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:3) pH 7

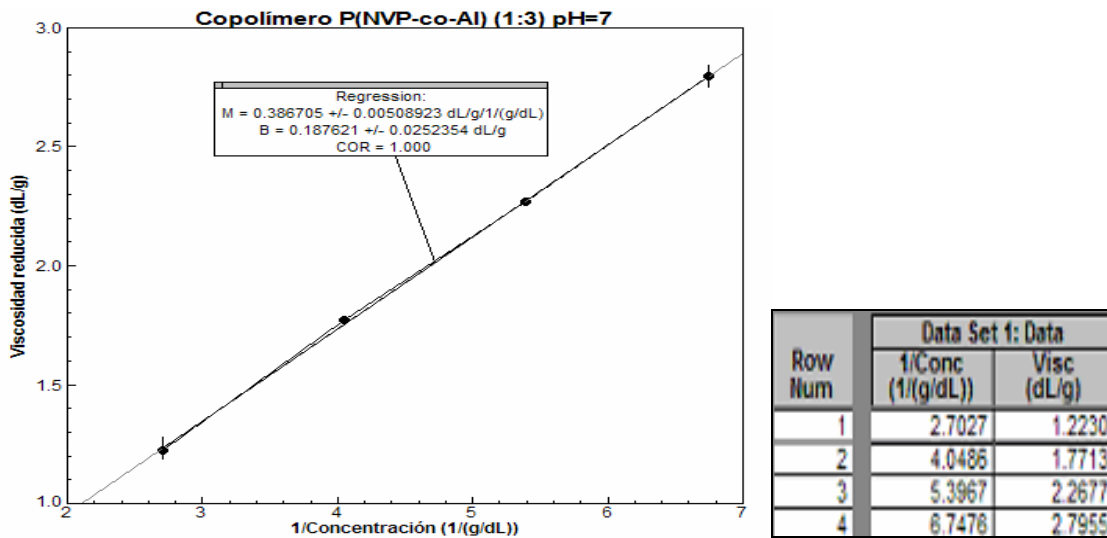
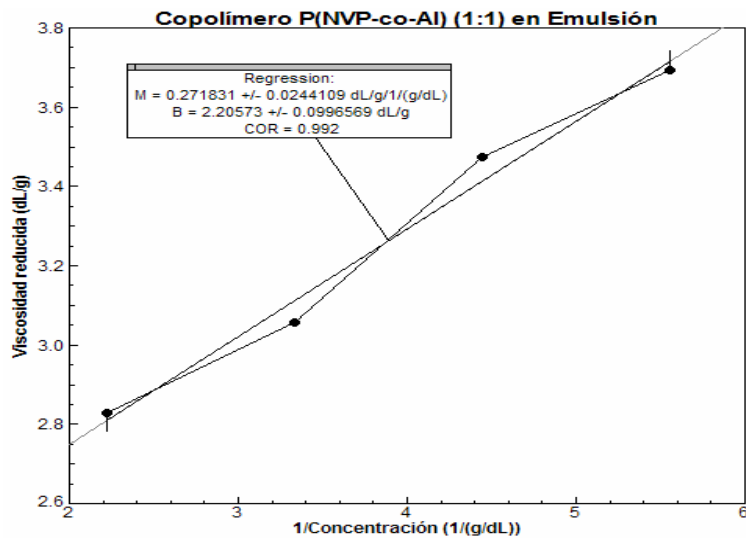


Figura N° 55: Gráfico de Viscosidad para [P (NVP-co-AI)] (1:1) en Emulsión



Data Set 1: Data		
Row Num	1/Conc (1/(g/dL))	Visc (dL/g)
1	2.2222	2.8271
2	3.3333	3.0562
3	4.4444	3.4732
4	5.5558	3.8949

ANEXO D

Este anexo contiene los espectros de RMN H^1 y C^{13} , Infrarrojo y tablas de Análisis Elemental.

Espectros de RMN H¹ para Sistema P [(HEMA-co-NVP)]

Figura N°56: Espectro RMN H¹ P (HEMA-co-NVP) (1:3)

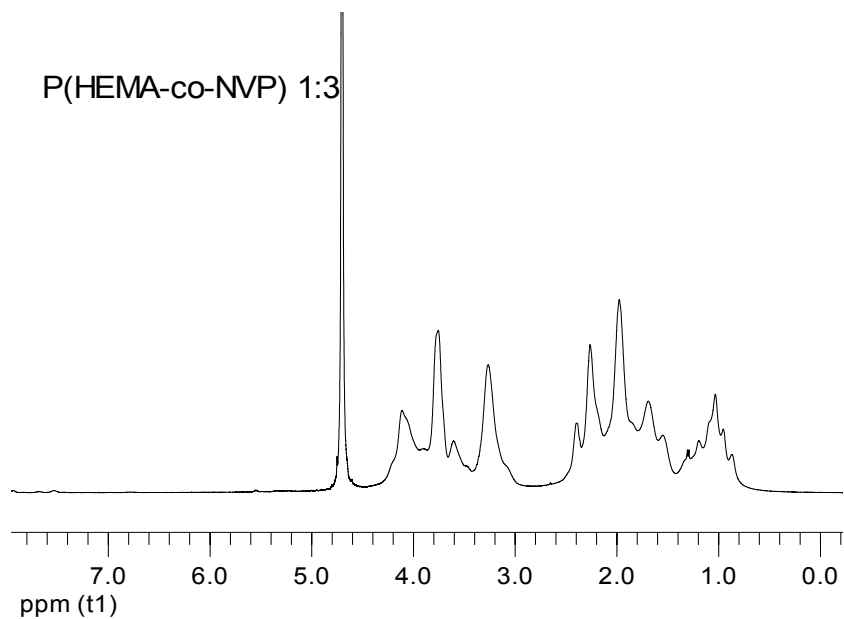


Figura N°57: Espectro RMN H¹ P(HEMA-co-NVP) (1:4)

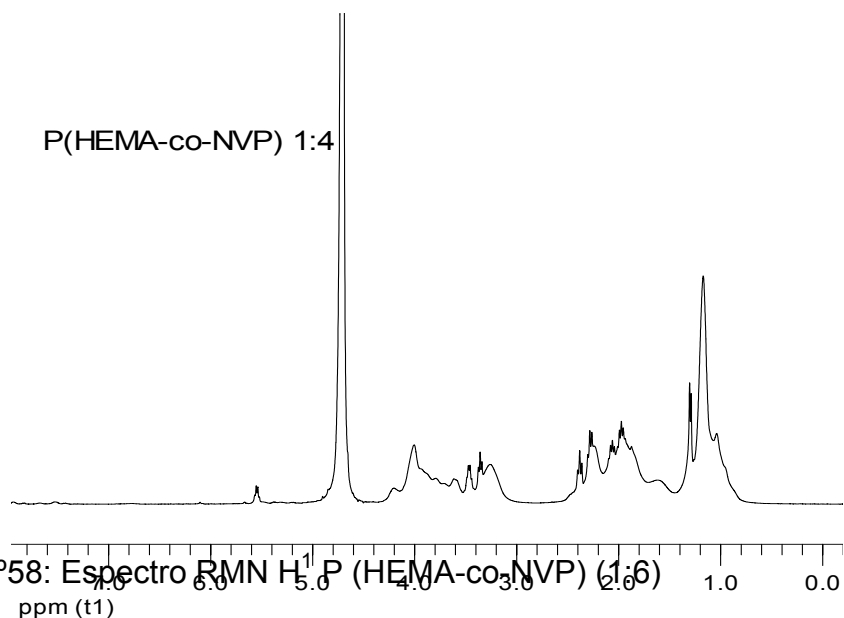
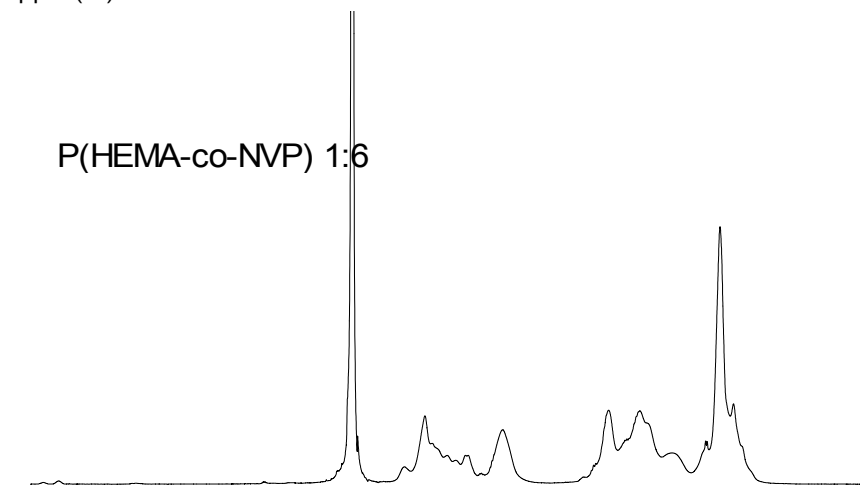


Figura N°58: Espectro RMN H¹ P (HEMA-co-NVP) (1:6)



Espectros de RMN H¹ para Sistema P [(NVP-co-AI)]

Figura N°59: Espectro RMN H¹ P(NVP-co-AI) (1:1)

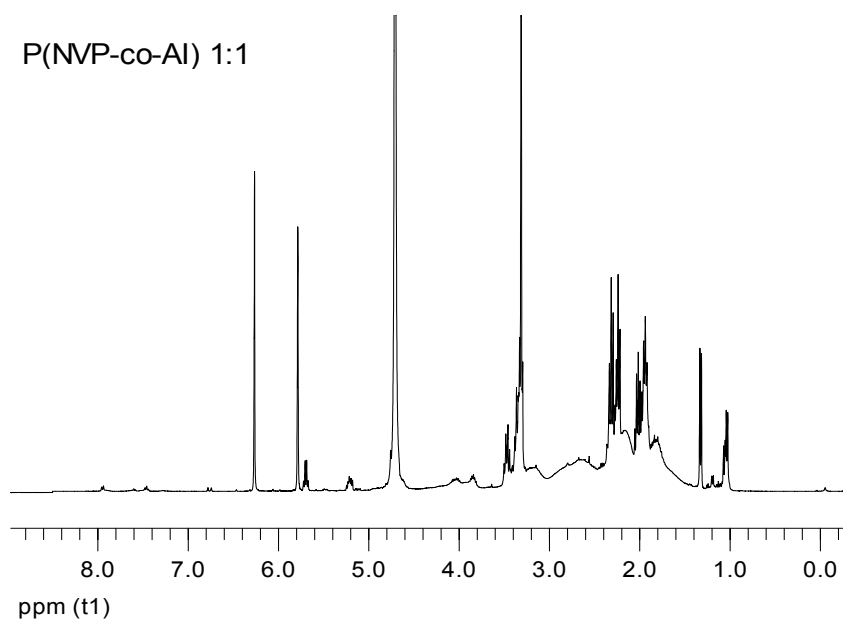


Figura N°60: Espectro RMN H¹ P (NVP-co-AI) (1:3)

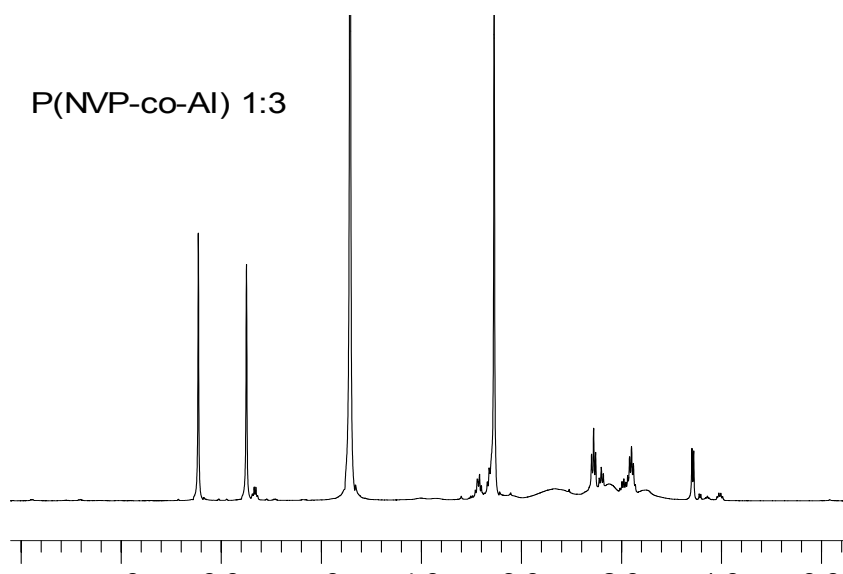
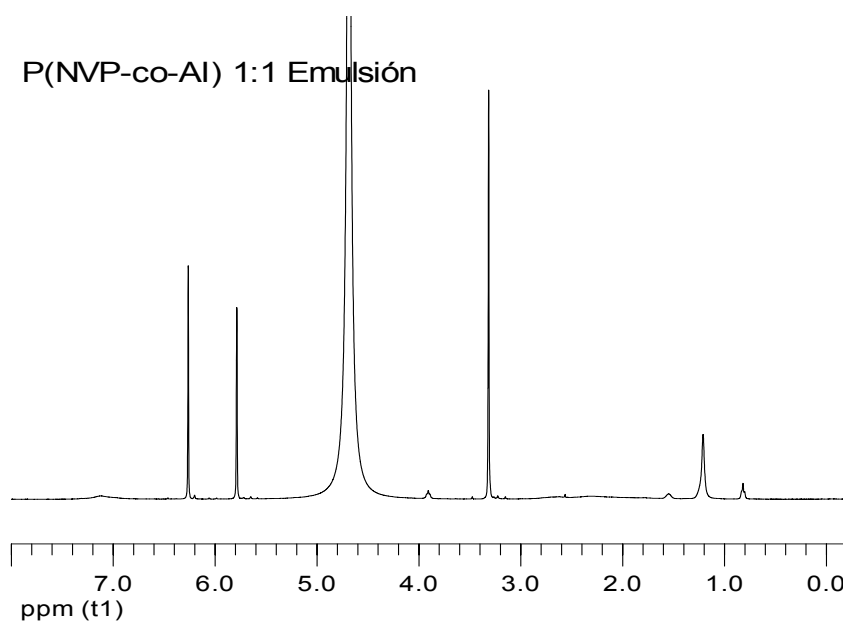
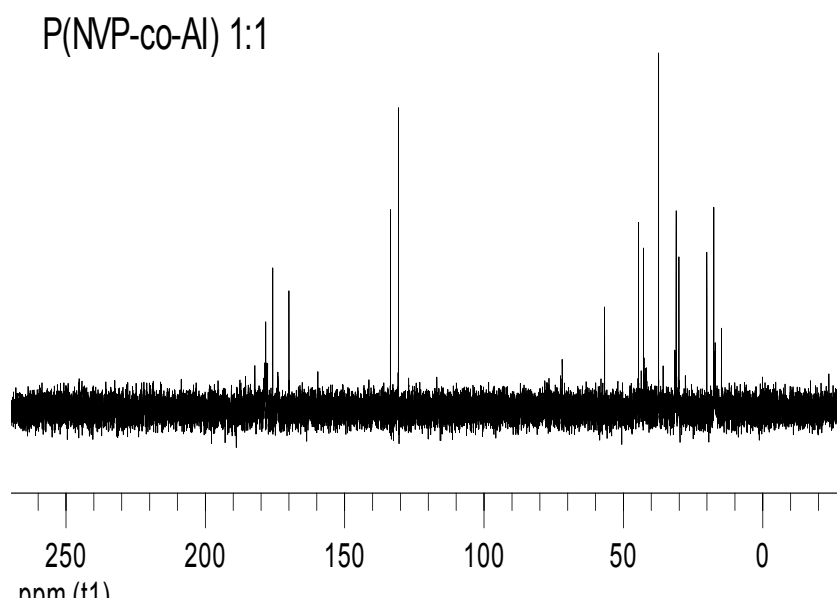


Figura N°61: Espectro RMN ^1H P (NVP-co-Al) (1:1) Emulsión



Espectros de RMN C^{13} para Sistema P [(NVP-co-Al)]

Figura N°62: Espectro RMN C^{13} P (NVP-co-Al) (1:1)



Espectros Infrarrojo para Sistema P [(NVP-co-AI)]

Figura N°63: Espectro Infrarrojo P (NVP-co-AI) (1:1)

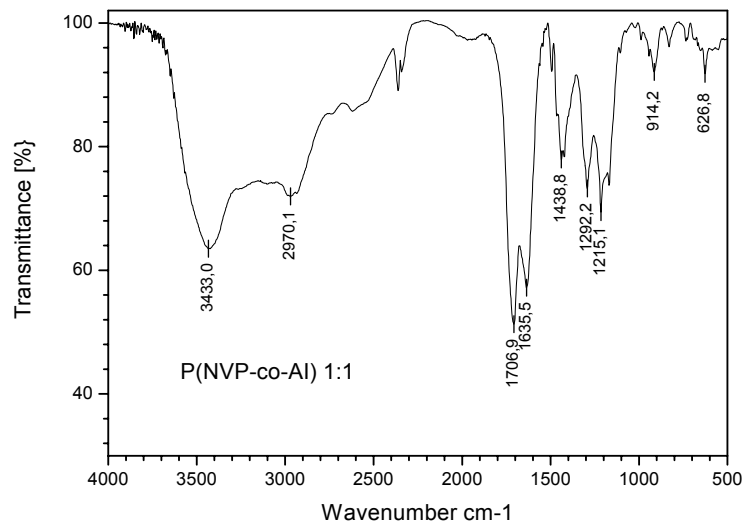


Tabla N°23: Informe Composición Copolimérica P (HEMA-co-NVP)

INFORME DE COMPOSICIÓN COPOLIMERICA												
	M1		M2			G) Masas Atómicas						
A) Monómeros:	NVP	co	HEMA			masa atómicas Nitrógeno =	14,00670	g/mol				
B) n° de átomos						masa atómicas Carbono =	12,01100	g/mol				
n° átomos de Nitrógeno =	1,0		0,0			masa atómicas Hidrógeno =	1,00790	g/mol				
n° átomos de Carbono =	6,0		6,0			masa atómicas Oxígeno =	15,99940	g/mol				
n° átomos de Hidrógeno =	9,0		10,0			Masa atómica Cloro =	35,45300	g/mol				
n° átomos de Oxígeno =	1,0		3,0									
n° átomos de cloro =	0,0		0,0									
PM =	111,14		130,14			H) Cálculos de masas molares de los copolímeros						
C) Datos Experimentales:						Masas de las muestras (g)						
	0	1,0:3,0	1,0:4,0	1,0:6,0	0	1	2	3	4	5		
Nitrógeno (%) =		6,196123	5,000459	5,155973		0,00	18,07	14,01	14,01	0,00		
Carbono (%) =		56,584220	57,423440	55,984430		0,00	165,03	160,85	152,06	0,00		
Hidrógeno (%) =		8,450073	8,905109	8,478350		0,00	21,78	21,49	20,26	0,00		
Oxígeno (%) =	100,000000	28,769584	28,670992	30,381247	100,000000	0,00	68,84	75,13	69,28	0,00		
Cloro (%) =	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	M (total)=	0,00	273,52	271,48	255,60	0,00	
D) Cálculos de composición copolimérica												
Muestra N°	0	1,0:3,0	1,0:4,0	1,0:6,0								
Monómeros: m1 and m2												
NVP	0,000	1,290	1,000	1,000	0,000							
HEMA	0,000	1,000	1,232	1,110	0,000							
E) Relación N/C												
Relación N/C Experimental	#DIV/0!	0,10950	0,08708	0,09210	#DIV/0!							
Relación N/C Teórica	#DIV/0!	0,10949	0,08708	0,09211	#DIV/0!							
Composición TEORICA =												
Nitrógeno (%) =	#DIV/0!	6,6060	5,1594	5,4799	#DIV/0!							
Carbono (%) =	#DIV/0!	60,3365	59,2499	59,4906	#DIV/0!							
Hidrógeno (%) =	#DIV/0!	7,9632	7,9153	7,9259	#DIV/0!							
Oxígeno (%) =	#DIV/0!	25,0943	27,6754	27,1036	#DIV/0!							
Cloro (%) =	#DIV/0!	0,0000	0,0000	0,0000	#DIV/0!							
	#DIV/0!	100,0	100,0	100,0	#DIV/0!							
F) Resultados:												
Copolymers (mol-%)		Elemental Analysis: Found (calculated) value %										
Charge (M1)	Copolymer (m1)	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Relationship N/C							
0	#DIV/0!	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!							
1,0:3,0	56,33	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!							
1,0:4,0	44,80	6,606	60,336	7,963	0,1095							
1,0:6,0	47,39	5,000	57,423	8,905	0,0871							
0	#DIV/0!	5,159	59,250	7,915	0,0871							
		5,156	56,984	8,478	0,0921							
		5,480	59,491	7,926	0,0921							
	#DIV/0!	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!							
		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!							

Tabla N°24: Informe Composición Copolimérica P (NVP-co-AI)

