



FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSTGRADO
UNIVERSIDAD DE CHILE



TESIS

**NANOESTRUCTURAS DE COBRE OBTENIDAS A PARTIR DE
POLIELECTROLITOS CONTENIENDO HIDRATOS DE CARBONO.
POTENCIAL APLICACIÓN EN FOTODEGRADACIÓN DE ÁCIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACÉTICO**

Javier Valdebenito Gamboa

Candidato a Doctor en Química

Directores de Tesis:

Dra. Marcela Urzúa Acevedo

Dra. Lorena Barrientos

Dr. Yves Queneau

RESUMEN BIBLIOGRÁFICO

AGRADECIMIENTOS

ÍNDICE DE MATERIAS

RESUMEN BIBLIOGRÁFICO.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
ÍNDICE DE MATERIAS.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS	xv
RESUMEN.....	xviii
ABSTRACT	xx
1.INTRODUCCIÓN.....	23
1.1 ANTECEDENTES GENERALES.....	23
1.1.1 Polímeros.....	27
1.1.2 Polielectrolitos.....	29
1.2 ABSORCIÓN DE POLIELECTROLITO SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS.....	31
1.3 PROPIEDADES SUPERFICIALES.....	34
1.4 COPOLÍMEROS DERIVADOS DE ANHÍDRIDO MALEICO	34
1.5 NANOPARTÍCULAS.....	37

1.5.1 Síntesis de NPs.....	39
1.5.2 Aplicación de NPs.....	42
1.6 PESTICIDAS.....	43
1.6.1 Derivados de 2,4-D.....	43
1.7 HIPÓTESIS.....	45
1.8 OBJETIVO GENERAL.....	45
1.9 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	46
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	49
2.1 REACTIVOS.....	49
2.2 MATERIALES.....	52
2.3 EQUIPOS.....	54
2.4 SÍNTESIS.....	55
2.4.1 Obtención de P(AM- <i>alt</i> -Et).....	55
2.4.2 Fraccionamiento de P(AM- <i>alt</i> -Et).....	55
2.4.3 Determinación del peso molecular de las fracciones de P(AM- <i>alt</i> -Et)	56
2.4.4 Obtención de P(AM- <i>alt</i> -VP).....	56
2.4.5 Síntesis del amino-azúcar.....	60

2.4.6 Obtención de los polielectrolitos de P(AM- <i>alt</i> -VP) y P(AM- <i>alt</i> -Et) modificados con glucosamina y 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranosas	62
2.5 CARACTERIZACIÓN MOLECULAR	63
2.5.1 Determinación del porcentaje de modificación	63
2.5.2 Adsorción de los polielectrolitos sobre superficies sólidas	65
2.6 SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE.....	67
2.7 FABRICACIÓN FOTOCATALIZADOR	70
2.8 EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	70
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
3.1 CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LOS COPOLÍMEROS P(AM- <i>alt</i> -VP) Y P(AM- <i>alt</i> -ET), AMINO-AZÚCAR Y POLIELECTROLITOS.....	73
3.1.1 Fraccionamiento de P(AM- <i>alt</i> -Et)	73
3.1.1.1 Determinación del par solvente/no-solvente para el fraccionamiento de P(AM- <i>alt</i> -Et).....	74
3.1.1.2 Determinación peso molecular promedio en peso de las fracciones de P(AM- <i>alt</i> -Et) obtenidas.....	77
3.1.2 Determinación del peso molecular para el copolímero P(AM- <i>alt</i> -VP)	84
3.1.3 Espectroscopía de infrarrojo	85
3.1.4 RMN- ¹ H de polielectrolitos modificados con glucosamina	90

3.1.5 RMN- ¹³ C de polielectrolitos modificados con glucosamina.....	92
3.1.6 Caracterización molecular de polielectrolitos mediante mediciones de viscosidad relativa en función del pH	94
3.1.7 Comportamiento de adsorción de los polielectrolitos sobre superficies sólidas	95
3.1.8 Determinación del porcentaje de modificación de los polielectrolitos y porcentaje de desprotección de polielectrolitos derivados de Gal	95
3.2 Caracterización de las nanopartículas de cobre	97
3.2.1 Espectros UV-vis para Cu _x ONPs-polielectrolitos en base a VP y análisis XPS.....	100
3.2.2 Caracterización molecular de nanopartículas mediante microscopía electrónica de barrido, SEM.....	102
3.2.3 Caracterización molecular de nanopartículas mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	108
3.3 DETERMINACIÓN DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA FRENTE A 2,4-D.	112
3.4 ESTUDIO CUALITATIVO PARA AUNPS	118
4. CONCLUSIONES.....	129
5. BIBLIOGRAFÍA.....	133
6. ANEXO	156

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de distintos tipos de polielectrolito.....	30
Figura 2. Cambio de la conformación de un polielectrolito en disolución por efecto de la sal adicionada.....	31
Figura 3. Esquema para a) doble capa difusa. b) Teoría DLVO: describe las fuerzas que gobiernan el proceso de adsorción de un polielectrolito sobre una superficie.....	33
Figura 4. Tipos de nanopartículas según su naturaleza química.....	38
Figura 5. Tipos de síntesis de NPs.....	39
Figura 6. Esquema de formas de contaminación con 2,4D.....	45
Figura 7. Ejemplo de un gráfico de Huggins y Kreamer para la determinación de la viscosidad intrínseca.	59
Figura 8. Esquema de la reacción de modificación del copolímero P(AM- <i>alt</i> -VP) con amino azúcares a) glucosamina y b) 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranosas.....	60
Figura 9. Esquema de la reacción de modificación del copolímero P(AM- <i>alt</i> -VP) con amino azúcares a) glucosamina y b) 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranosas.....	63
Figura 10. Avance de síntesis observada por cambio de coloración de Cu _x ONPs sintetizadas con P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu.....	69

Figura 11. Representación de cromatograma SEC para curva de las poblaciones de peso molecular por SEC para P(AM- <i>alt</i> -Et)	73
Figura 12. Gráfico $\text{Ln}(\bar{M}_w)$ vs V_r para estándares de dextrano..	79
Figura 13. Cromatograma SEC de P(AM- <i>alt</i> -Et) sin fraccionar de intensidad (u.a.) vs tiempo de retención (min).....	80
Figura 14. Cromatogramas SEC de las fracciones obtenidas al fraccionar P(AM- <i>alt</i> -Et) de intensidad (u.a.) vs tiempo de retención (min).....	81
Figura 15. Espectro FT-IR obtenido para el copolímero P(AM- <i>alt</i> -Et)	85
Figura 16. Espectro de FT-IR obtenido para el polielectrolito P(AM- <i>alt</i> -Et)-Glu	86
Figura 17. Espectro FT-IR obtenido para copolímero P(AM- <i>alt</i> -VP).....	87
Figura 18. Espectro de FT-IR obtenido para el polielectrolito P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu	88
Figura 19. Espectro de RMN- ^1H para P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu en agua deuterada (D_2O)	89
Figura 20. Espectro de RMN- ^1H para P(AM- <i>alt</i> -Et)-Glu en agua deuterada (D_2O)	90
Figura 21. Espectro de RMN- ^{13}C para P(AM- <i>alt</i> -Et)-Glu en $\text{DMSO-}d_6$	91
Figura 22. Espectro de RMN- ^{13}C para P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu en $\text{DMSO-}d_6$	92
Figura 23. Gráfico de viscosidad relativa vs pH para a) P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu y b) P(AM- <i>alt</i> -Et)-Glu, donde el recuadro es una ampliación de la curva (a).....	94

Figura 24. Isotermas de adsorción obtenidas para a) y b) P(AM-*alt*-VP)-Glu, c) y d) P(AM-*alt*-Et)-Glu sobre superficies amino-terminales a pH 4,0 y 7,0 respectivamente a diferentes concentraciones de polielectrolito. [NaCl] (●) 0,1 M y (◆) 0,001 M..... 95

Figura 25. Espectros UV-vis para P(AM-*alt*-VP) modificada con Glu y Gal.... 99

Figura 26. Espectros XPS de a) nivel 3d de Cu (Cu2p) y b) el nivel 1s de O (O1s) para CuxONPs-P(AM-*alt*-VP)-Glu.....100

Figura 27. Imagen FESEM de a) NPs de Cu reducida y estabilizada con P(AM-*alt*-VP)-Glu b) imagen (a) con indicador de tamaño y c) análisis EDX de (a).102

Figura 28. Imagen FESEM de a) NPs de Cu reducida y estabilizada por P-(AM-*alt*-VP)-Gal b) imagen (a) con indicador de tamaño y c) análisis EDX de (a)103

Figura 29. Imagen FESEM de a) NPs de Cu reducida y estabilizada por P(AM-*alt*-Et)-Glu b) imagen (a) con indicador de tamaño y c) análisis EDX de (a)..104

Figura 30. Imagen FESEM de a) NPs de Cu reducida y estabilizada por P(AM-*alt*-Et)-Gal, b) imagen (a) con indicador de tamaño y c) análisis EDX de (a).105

Figura 31. Imagen TEM para NPs de a) cobre obtenidas a partir de P(AM-*alt*-VP)-Glu y b) un zoom de (a).106

Figura 32. Imagen TEM para a) NPs de cobre obtenidas a partir de P(AM- <i>alt</i> -VP)-Gal y b) un zoom de (a).	108
Figura 33. Imagen TEM para a) NPs de cobre obtenidas a partir del uso de P(AM- <i>alt</i> -Et)-Glu y b) un zoom de (a).....	108
Figura 34. Imagen TEM para a) NPs de cobre obtenidas a partir de P(AM- <i>alt</i> -Et)-Gal y b) un zoom de (a).....	109
Figura 35. Superficie de SiO ₂ modificada con APS	111
Figura 36. Sistema fotocatalítico para la degradación de contaminante 2,4-D	112
Figura 37. Espectro de absorción UV de 2,4-D en ausencia de fotocatalizador a distintos tiempos de irradiación.....	112
Figura 38. Curvas de degradación de concentración normalizada (C/C ₀) vs tiempo de irradiación de 2,4-D en ausencia de fotocatalizador y en presencia de los copolímeros sin Cu _x ONPs.	114
Figura 39. Curvas concentración normalizada (C/C ₀) vs tiempo para 2,4-D en ausencia de fotocatalizador (fotólisis), P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu, P(AM- <i>alt</i> -Et)-Glu-Cu _x ONPs, P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu-Cu _x ONPs, P(AM- <i>alt</i> -Et)-Gal-Cu _x ONPs, P(AM- <i>alt</i> -VP)-Gal-Cu _x ONPs y Cu _x ONPs ancladas a TiO ₂ (Cu _x ONPs-TiO ₂) para la degradación de 2,4-D a distintos tiempos.	115
Figura 40. Esquemática del mecanismo de degradación fotocatalítica por el fotocatalizador del CuO/Cu ₂ O	117

Figura 41. Esquemática del mecanismo de degradación fotocatalítica por el fotocatalizador del $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$	118
Figura 42. Espectro UV-visible para las de AuNPs obtenidas en medio acuoso con P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu a distintas concentraciones de KAuCl_4	120
Figura 43. Imágenes TEM para AuNPs preparadas con P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu a concentraciones de sal precursora de a) 0,56 mM; b) 1,12 mM y c) 1,80 mM.	122
Figura 44. Curvas de degradación de 2,4-D en el tiempo con AuNPs/ TiO_2 NPs de concentración inicial de sal 1,12 mM y 1,80 mM..	123

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos utilizados para fraccionamiento y determinación de peso molecular y funcionalización de poli(anhídrido maleico- <i>alt</i> -etileno)	50
Tabla 2. Reactivos utilizados para la síntesis de 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa.....	51
Tabla 3. Reactivos utilizados para la síntesis, determinación de peso molecular y funcionalización de poli(anhídrido maleico- <i>alt</i> -N-vinil-2-pirrolidona).....	52
Tabla 4. Reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas de cobre. ...	53

Tabla 5. Equipos utilizados para la funcionalización del polímero, fraccionamiento del polímero, determinación del peso molecular y determinación del peso molecular y determinación de viscosidad relativa....	56
Tabla 6. Condiciones para la síntesis de 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranosas.....	62
Tabla 7. Solubilidad de poli(anhídrido maleico- <i>alt</i> -etileno) en diferentes solventes	75
Tabla 8. Relación de miscibilidad entre solventes y precipitantes	76
Tabla 9. Volumen de no-solvente utilizado para la precipitación de disolución de P(AM- <i>alt</i> -Et) en acetona al 1%.....	78
Tabla 10. Volúmenes de éter de petróleo (40-60 °C) utilizado y masa recuperada de disolución de copolímero en acetona al 1% (m/v).....	78
Tabla 11. Parámetros obtenidos desde los cromatogramas SEC	79
Tabla 12. Señales obtenidas desde el cromatograma SEC del copolímero sin fraccionar	81
Tabla 13. Señales registradas de los cromatogramas SEC de las fracciones separadas desde P(AM- <i>alt</i> -Et)	82
Tabla 14. Viscosidad relativa para las fracciones separadas desde P(AM- <i>alt</i> -Et).....	83
Tabla 15. Tiempo de escurrimiento para P(AM- <i>alt</i> -VP) a diferentes concentraciones	84

Tabla 16. Masa molar de la unidad repetitiva de los copolímeros, polielectrolitos-Glu, (Ur₀) y (Ur₁₀₀), porcentaje de nitrógeno determinado por análisis elemental y porcentaje de modificación 96

Tabla 17. Masa molar de la unidad repetitiva de los copolímeros, polielectrolitos-Glu, (Ur₀) y (Ur₁₀₀), porcentaje de carbono determinado por análisis elemental y porcentaje de desprotección 99

Tabla 18. Comparación de tiempos de irradiación y porcentaje de degradación para 2,4-D frente a diferentes sistemas fotocatalíticos.....126

LISTA DE ABREVIATURAS

P(AM-*alt*-Et): Poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno)

P(AM-*alt*-VP): Poli(anhídrido maleico-*alt*-*N*-vinil-2-pirrolidona)

P(AM-*alt*-VP)-Glu: Poli(anhídrido maleico-*alt*-*N*-vinil-2-pirrolidona) modificado con glucosamina

P(AM-*alt*-Et)-Glu: Poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) modificado con glucosamina

P(AM-*alt*-VP)-Gal: Poli(anhídrido maleico-*alt*- *N*-vinil-2-pirrolidona) modificado con 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- α -D-galactopiranososa

P(AM-*alt*-Et)-Gal: Poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) modificado con 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- α -D-galactopiranososa

NPs: Nanopartículas

AuNPs: Nanopartículas de oro

Cu_xONPs: Nanopartículas de óxidos de cobre

SEC: Cromatografía de exclusión por tamaño

RMN-¹H: Resonancia magnética nuclear de protones

RMN-¹³C: Resonancia magnética nuclear de carbono

FT-IR: Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

FESEM: Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

2,4-D: Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

2,4-DCP: 2,4-diclorofenol

2-CP: 2,4-dimetoxi-4-n-propilfenetilamina

4-CP: 4-clorofenol

APS: (3-aminopropil)trietoxisilano

SiW: Silicon wafers

BC: Banda de conducción

BV: Banda de valencia

RESUMEN

La reducción y estabilización de nanopartículas (NPs) metálicas es determinante para su posterior aplicación en medicina, en la industria del petróleo y como tratamiento alternativo para la remoción de contaminantes en afluentes cercanos a plantas de trabajo, por mencionar algunas. En este sentido, la reducción y estabilización de nanopartículas, mediante la utilización de polielectrolitos modificados con hidratos de carbono es una interesante alternativa para una síntesis verde. En este trabajo, se propone la reducción y estabilización de nanopartículas de cobre mediante la utilización de polielectrolitos modificados con amino azúcares, con el propósito de medir su actividad fotocatalítica frente a un contaminante orgánico modelo, como es el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Los resultados obtenidos en este estudio fueron complementados con estudios similares, con nanopartículas de oro, con el objetivo de comparar la capacidad fotocatalítica de los sistemas de nanopartículas de óxidos de cobre reducidos y estabilizados por polielectrolitos conteniendo en su cadena lateral hidratos de carbono, con nanopartículas de oro sistemas ampliamente estudiados.

El poli(anhídrido maleico-*alt*-N-vinil-2-pirrolidona) (P(AM-*alt*-VP)) y poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) (P(AM-*alt*-Et)), de peso molecular viscosimétrico $1,6 \times 10^4$ g/mol y de peso molecular promedio en peso $4,0 \times 10^5$ g/mol, respectivamente, fueron modificados con 3-amino-6-(hidroximetil)oxano-2,4,5-triol (glucosamina, glu) y 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa (Gal). Los P(AM-*alt*-VP) y P(AM-*alt*-Et) modificados con los diferentes azúcares fueron caracterizadas mediante FT-IR, RMN- ^1H y RMN- ^{13}C . Posteriormente, estos fueron

neutralizados y liofilizados obteniéndose los polielectrolitos derivados de P(AM-*alt*-VP) y P(AM-*alt*-Et). Los polielectrolitos obtenidos fueron empleados para la reducción y estabilización de nanopartículas de cobre a partir de mezclas de disoluciones poliméricas y disolución de acetato de cobre (II) de igual concentración. La síntesis de las NPs se realizó en una proporción 2:1 (disolución de polielectrolito: disolución de la sal de cobre) en un sistema de reflujo a 100 °C con agitación constante en ambiente inerte por 12 horas. Las NPs obtenidas fueron caracterizadas por las microscopias FESEM y TEM. Las NPs sintetizadas fueron NPs de óxidos de cobre (Cu_xONPs). La síntesis de Cu_xONPs con poli(anhídrido maleico-*alt*-N-vinil-2-pirrolidona) modificado con glucosamina (P(AM-*alt*-VP)-Glu) generó tamaños entre 20 nm a 60 nm. Para la síntesis realizada con poli(anhídrido maleico-*alt*-N-vinil-2-pirrolidona) modificada con 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa (P(AM-*alt*-VP)-Gal), se obtuvieron Cu_xONPs de tamaños entre 5 nm y 12 nm. Las síntesis de Cu_xONPs utilizando los sistemas de poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) modificado con glucosamina (P(AM-*alt*-Et)-Glu) y poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) modificada con 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa (P(AM-*alt*-Et)-Gal), no fue posible obtener Cu_xONPs por lo que se utilizó ácido ascórbico como reductor. De esta manera, se obtuvieron Cu_xONPs de tamaños de 70 nm para P(AM-*alt*-Et)-Glu y entre 6 nm a 15 nm para P(AM-*alt*-Et)-Gal.

Los sistemas polielectrolito-NPs fueron depositados sobre superficies de SiO₂ modificadas con 3-aminopropiltriethoxisilano (APS) y ancladas con TiO₂ para probar

su actividad fotocatalítica en la degradación de un pesticida (2,4-D) por medio del uso de una lámpara de xenón.

Las superficies que presentaron una mayor actividad en la degradación del pesticida fueron aquellas fabricadas a partir de P(AM-*alt*-VP)-Glu, alcanzando una degradación del 49% del contaminante en 240 minutos. Mientras que, las superficies que contenían P(AM-*alt*-Et)-Glu alcanzó una degradación del 15% del contaminante. Por otro lado, la incorporación de TiO₂ mejoró la actividad de las Cu_xONPs estabilizadas por P(AM-*alt*-VP)-Glu en un 10%, degradando un 59% del contaminante. Estos resultados muestran una concordancia con lo esperado en base a los tamaños de las NPs, ya que nanopartículas de menor tamaño presentan una mayor relación superficie/volumen para interactuar con el entorno, lo que a su vez se condice con los resultados mostrados por las mediciones de viscosidad de los polielectrolitos. La conformación más ovillada por parte del sistema P(AM-*alt*-Et)-Glu dificulta la interacción de las NPs con el medio en que se encuentran. Por otro lado, las nanopartículas de oro (AuNPs) sintetizadas por medio de los sistemas copoliméricos descritos, mostraron una clara dispersión y tamaños entre los 7 y 20 nm. Además, al ser ancladas a nanopartículas de TiO₂ mostraron una actividad fotocatalítica frente al contaminante 2,4-D que permitió degradar un 99 % del pesticida para el fotocatalizador AuNPs/TiO₂-P(AM-*alt*-Et)-Glu.

ABSTRACT

The reduction and stabilization of metallic nanoparticles (NPs) is decisive for its subsequent application in medicine, in the oil industry and as an alternative treatment for the removal of contaminants in tributaries near work plants, to name a few. In this sense, the reduction and stabilization of nanoparticles using carbohydrate-modified polyelectrolytes is an interesting alternative for a green synthesis. In this work, the reduction and stabilization of copper nanoparticles is proposed with polyelectrolytes modified with amino sugars, with the purpose of measuring their photocatalytic activity against a model organic pollutant, such as 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). The results obtained in this study were complemented with similar studies, with gold nanoparticles, with the aim of comparing the photocatalytic capacity of reduced copper oxide nanoparticle systems stabilized by polyelectrolytes containing carbohydrates in their side chain, with nanoparticles. gold systems widely studied.

Poly(*alt-N*-vinyl-2-pyrrolidone-maleic anhydride) (P(AM-*alt*-VP) and poly(*alt*-ethylene-maleic anhydride) (P(AM-*alt*-Et), of viscometric molecular weight 1.6×10^4 g/mol and weight average molecular weight 4.0×10^5 g/mol, respectively, were modified with 3-amino-6-(hydroxymethyl)oxane-2,4,5-triol (glucosamine, glu) and 6-amino-6-deoxy-1,2:3,4-di-O-isopropylidene- α -D-galactopyranose (Gal). The P(AM-*alt*-VP) and P(AM-*alt*-Et) modified with the Different sugars were characterized by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$. Subsequently, the copolymers were neutralized and lyophilized, obtaining the polyelectrolytes derived from

P(AM-*alt*-VP) and P(AM-*alt*-Et). were used for the reduction and stabilization of copper nanoparticles from mixtures of polymer solutions and copper (II) acetate solution of equal concentration. The NPs synthesis was performed in a 2:1 ratio (polyelectrolyte solution: polyelectrolyte solution). of copper salt) in a reflux system at 100 °C with constant stirring in an inert environment for 12 hours. The NPs obtained were characterized by FESEM and TEM microscopies. The synthesized NPs were copper oxide NPs (CuxONPs). Synthesis of CuxONPs with glucosamine-modified poly(*alt*-N-vinyl-2-pyrrolidone)-maleic anhydride (P(AM-*alt*-VP)-Glu) generated sizes between 20 nm to 60 nm. For the synthesis carried out with poly(*alt*-N-vinyl-2-pyrrolidone-maleic anhydride) modified with 6-amino-6-deoxy-1,2:3,4-di-O-isopropylidene- α -D-galactopyranose (P(AM-*alt*-VP)-Gal), CuxONPs with sizes between 5 nm and 12 nm were obtained. Syntheses of CuxONPs using the glucosamine-modified poly(*alt*-ethylene-maleic anhydride) (P(AM-*alt*-Et)-Glu) and 6-amino-6-modified poly(*alt*-ethylene-maleic anhydride) systems deoxy-1,2:3,4-di-O-isopropylidene- α -D-galactopyranose (P(AM-*alt*-Et)-Gal), it was not possible to obtain CuxONPs, so ascorbic acid was used as a reductant. In this way, CuxONPs with sizes of 70 nm for P(AM-*alt*-Et)-Glu and between 6 and 15 nm for P(AM-*alt*-Et)-Gal were obtained.

The polyelectrolyte-NPs systems were deposited on SiO₂ surfaces modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) and anchored with TiO₂ to test their photocatalytic activity in the degradation of a pesticide (2,4-D) with a xenon lamp.

The surfaces that presented a greater activity in the degradation of the pesticide were those manufactured from P(AM-*alt*-VP)-Glu, reaching a degradation of 49%

of the contaminant in 240 minutes. While the surfaces that contained P(AM-*alt*-Et)-Glu reached a degradation of 15% of the contaminant. On the other hand, the incorporation of TiO₂ improves the activity of the Cu_xONPs stabilized by P(AM-*alt*-VP)-Glu by 10%, degrading 59% of the contaminant. These results show a concordance with what was expected based on the sizes of the NPs, since smaller nanoparticles present a greater surface/volume ratio to interact with the environment, which in turn is consistent with the results shown by the measurements. of viscosity of the polyelectrolytes. The more coiled conformation of the P(AM-*alt*-Et)-Glu system hinders the interaction of NPs with the environment in which they are found. On the other hand, the gold nanoparticles (AuNPs) synthesized by means of the copolymeric systems described, showed a clear dispersion and sizes between 7 and 20 nm. In addition, when they were anchored to TiO₂ nanoparticles, they showed a photocatalytic activity against the 2,4-D contaminant that allowed degrading 99 % of the pesticide for the AuNPs/TiO₂-P(AM-*alt*-Et)-Glu photocatalyst.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES GENERALES

El uso de nanopartículas ha adquirido gran interés en la actualidad debido a las diversas e importantes propiedades que poseen: ópticas, eléctricas, catalíticas, entre otras; siendo esas propiedades un área de interés en la industria microelectrónica y farmacéutica.¹⁻³ También se ha descrito su uso como biosensores, agentes antibacterianos, entre otros.

En las últimas décadas, ha existido un gran interés en investigar las diferentes formas de obtención de nanopartículas metálicas.^{4,5} Las nanopartículas metálicas han atraído particularmente la atención debido a sus propiedades fisicoquímicas. A pesar de las extensas investigaciones realizadas en torno a la obtención de NPs, las nanopartículas metálicas aún pueden presentar algunos inconvenientes y limitaciones, las que se encuentran principalmente relacionadas a la tendencia de agregación y precipitación que presentan estas partículas, especialmente en el medio acuoso. Una de las estrategias más interesantes para solucionar este problema consiste en el desarrollo de soportes sólidos para inmovilizar y estabilizar las nanopartículas.⁶ Esto debido a que estudios recientes han revelaron que la utilización de soportes podría proporcionar una mejora en la estabilización mecánica, térmica y química de las nanopartículas metálicas.^{7,8}

Al variar las condiciones fisicoquímicas de las condiciones experimentales, como el pH, la temperatura, la concentración, es posible afinar las propiedades de las

nanopartículas.⁹ Por ello, el desarrollo de materiales, principalmente el uso de polímeros como matrices para la reducción y posterior estabilización de estas, ha adquirido gran relevancia.

Las nanopartículas metálicas modificadas con biomoléculas selectivas son consideradas una alternativa interesante para aplicaciones como actividad antimicrobiana o propiedades biomédicas como detección de enfermedades ya que, debido a su tamaño nanométrico, estas partículas pueden penetrar en los tejidos y células biológicas, lo que les permite detectar biomoléculas específicas, como proteínas y ácidos nucleicos, que pueden estar presentes en enfermedades como el cáncer. Sin embargo, es necesario elegir con precaución el material utilizado para esta funcionalización pues ésta será determinante para buscar una aplicación, siendo una de ellas los polielectrolitos.

Los polielectrolitos son macromoléculas formadas a partir de monómeros que contienen grupos ionizables, es decir, que en solución pueden adquirir una carga positiva o negativa, o ambas, siendo neutros a un determinado pH. Se denominan policationes, polianiones, o polianfoliantes, respectivamente. Hasta la fecha, se han utilizado muchos tipos diferentes de materiales poliméricos como agentes estabilizadores (por ejemplo, copolímeros en bloque, copolímeros de injerto y dendrímeros). Estos materiales pueden ser adsorbidos en la superficie de las nanopartículas metálicas para controlar el crecimiento y la aglomeración excesiva de las partículas metálicas de tamaño nanométrico.^{10,11} Las macromoléculas estabilizan las nanopartículas metálicas a través de un efecto estérico y de la interacción electrostática de los heteroátomos presentes en los ligandos poliméricos

(donantes de N, O, P y S) con la superficie de la nanopartícula. Además, estos polielectrolitos pueden ser modificados con azúcares, como por ejemplo la glucosamina. Esta es un aminoazúcar con un interesante potencial biológico y todavía algunos estudios informan de su uso como agente reductor de nanopartículas metálicas.^{12,13}

En la actualidad, un importante uso de estos sistemas de nanopartículas sobre matrices poliméricas es el tratamiento de ácido 2,4-diclorofenoxiacético por medio de sus propiedades ópticas. Esto debido que a pesar de los diferentes métodos de tratamientos de contaminantes aún es posible encontrar la presencia de moléculas de esas características en el medio ambiente. Por esta razón, una gran cantidad de diferentes sustancias químicas llegan al medio ambiente sin ser eliminadas, incluso después de pasar por plantas de tratamiento de aguas residuales. Esto se debe a la ineficiencia de los procesos de remoción convencionales y la falta de regulaciones gubernamentales.^{14,15}

Dentro las moléculas de interés se encuentran los herbicidas fenoxi, estos se utilizan en la agricultura para controlar las malezas en cultivos, como el trigo y el maíz. El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y el ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA) son dos de los compuestos más ampliamente utilizados para este fin.

Aquí es donde todas aquellas tecnologías con capacidad de degradar moléculas orgánicas cobran una gran importancia. Se han propuesto diferentes procesos de oxidación avanzada (AOP) como complementos a los tratamientos tradicionales para eliminar contaminantes, mostrando ventajas significativas sobre el uso de

métodos convencionales por sí solos. Durante décadas, la descontaminación de aguas contaminadas a través de AOP ha ganado mucha atención en todo el mundo. El objetivo principal de los AOP es la generación de radicales hidroxilos no selectivos fuertes (\bullet OH) que destruyen el contaminante objetivo. De esta manera, mantener sistemas inmóviles o soportados sobre alguna matriz favorecería el efecto de los AOP al momento de realizar las degradaciones siendo las matrices poliméricas una alternativa de gran importancia e interés.

1.1.1 Polímeros.

Un polímero es una macromolécula formada por moléculas pequeñas que se repiten una y otra vez, unidas covalentemente entre ellas. Estas unidades básicas de construcción, denominadas monómeros, pueden ser iguales entre sí, o de dos o más tipos diferentes. Si el polímero está constituido por monómeros idénticos, se denomina homopolímero, por otro lado, si el polímero está constituido por dos o más monómeros distintos, se denomina copolímero. Existen muchos polímeros que se encuentran en los seres vivos o que provienen de ellos, estos se denominan polímeros naturales y pueden ser considerados como los primeros materiales biodegradables utilizados clínicamente, ya que tienen propiedades bioactivas que les permiten tener mejores interacciones con células, permitiendo un aumento de la actividad celular en un sistema biológico. Los polímeros naturales más utilizados pueden separarse en tres grandes grupos: i) proteína como seda, colágeno, gelatina, fibrinógeno, elastina, queratina, actina y miosina; ii) polisacáridos como

celulosa, amilosa, dextrano, quitina y iii) glucosaminoglicanos y polinucleótidos como el ADN y ARN.¹⁶⁻¹⁹

Por otro lado, los polímeros sintéticos también han sido ampliamente utilizados para el desarrollo de biomateriales ya que presentan interesantes ventajas en relación con otros materiales. Por ejemplo, se pueden modular algunas propiedades mecánicas, variar cinéticas de degradación o pueden ser preparados con distintas formas y morfologías para favorecer el crecimiento de un tejido. Dado que estos polímeros pueden ser sintetizados, se puede incluir una gran variedad y cantidad de grupos funcionales. Los polímeros sintéticos más utilizados para el desarrollo de materiales bioactivos pertenecen a la familia de los poli(α -esteres) como el poli(ácido glicólico), poli(L-ácido láctico), poli (L-lactato-co-glicolato), poli(caprolactona), poli(dioxanona), los poliuretanos, los polianhídridos y los poliaminoácidos. También se han utilizado distintos polielectrolitos tales como quitosano, alginato de sodio, hialuronato de sodio, poli(L-arginina), poli(L-lisina), poli(alilamina clorhidrato), poli(dialildimetilamonio clorhidrato), poli(anilina), poli(pirrol), polielectrolitos derivados de anhídridos, entre otros.^{20,21} Por otro lado, los polímeros debido a su gran versatilidad química pueden ser utilizados para fines medioambientales, desde la eliminación de contaminantes hasta la conservación de energía y la reducción de residuos. los polímeros pueden utilizarse para fabricar materiales absorbentes que retienen y eliminan sustancias químicas tóxicas del agua o del aire. Estos materiales pueden ser particularmente útiles en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes que son difíciles de degradar utilizando técnicas convencionales, aunque a pesar de la amplia variedad de propiedades que

los polímeros pueden presentar, estos no siempre son adecuados para todas las aplicaciones. Por ejemplo, en ciertas situaciones es necesario que los materiales tengan la capacidad de interactuar con moléculas cargadas eléctricamente, como el caso de formación de multicapas.^{22,23} Es en estos casos donde los polímeros con grupos cargados eléctricamente son requeridos, llamados polielectrolitos.

1.1.2 Polielectrolitos.

Existe un tipo de polímero que posee en su cadena principal y/o lateral grupos ionizables en solución, este tipo de polímero se denomina polielectrolito.²⁴⁻²⁶ Los polielectrolitos son polímeros muy atractivos e interesantes, debido a la versatilidad y número de grupos funcionales que poseen, además de la posibilidad de controlar la disponibilidad de carga del polímero. Así, han sido y están actualmente siendo utilizados en un sin número de aplicaciones, por ejemplo, en purificación de aguas, como detergentes, entre otros.²⁷⁻²⁹ De acuerdo con la carga del polielectrolito, estos pueden ser clasificados como: i) polianiones, estos poseen en su estructura grupos ionizables de carga negativa, ii) policationes, estos poseen en su estructura grupos ionizables de carga positiva y iii) polianfolitos, los que poseen grupos ionizables con carga positiva y carga negativa dentro de la misma cadena polimérica (Figura 1)

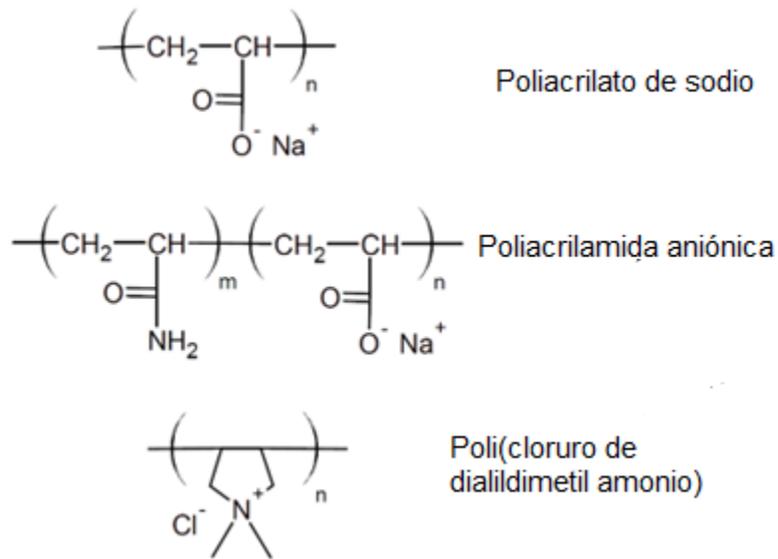


Figura 1 Estructuras de distintos tipos de polielectrolitos.

El comportamiento de los polielectrolitos en disolución es distinto al de una molécula pequeña y está determinado por la naturaleza de la carga, el grado de disociación, la "localización" de los grupos cargados, la densidad de carga del polielectrolito y el contraión de la disolución, que corresponden a iones pequeños con carga opuesta a la del polielectrolito. Estos parámetros se ven directamente afectados por la masa molecular del polielectrolito, el pH, la fuerza iónica o la concentración de sal adicionada en la disolución y la naturaleza química del grupo lateral presente en la estructura del polielectrolito.^{30,31} A la vez, estos factores determinan la conformación que el polielectrolito adoptará en disolución.

En algunos casos se ha encontrado que estos polielectrolitos pueden sufrir transiciones conformacionales inducidas por cambios en el pH de la disolución. Un ejemplo de esto es el poli(ácido metacrílico) (PMAA), el que en disolución acuosa y

a bajos valores de pH, adopta una conformación de ovillo compacto, debido a las interacciones hidrofóbicas entre los grupos metilos presentes en su estructura. Sin embargo, cuando el pH de la disolución aumenta, las cadenas poliméricas adoptan una conformación más extendida debido a la repulsión electrostática de los grupos ionizables presentes en su estructura.³²

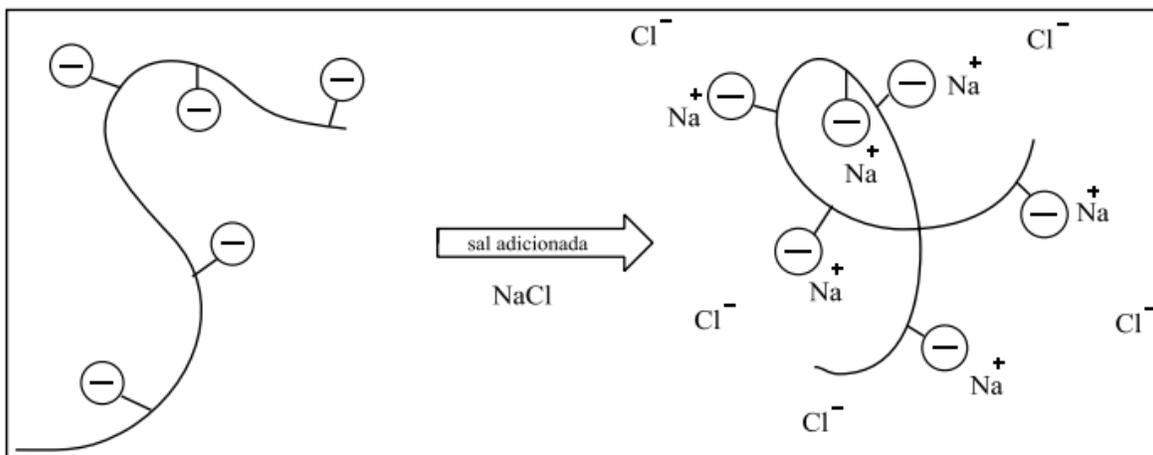


Figura 2. Cambio de la conformación de un polielectrolito en disolución por efecto de la sal adicionada.

1.2 ADSORCIÓN DE POLIELECTROLITO SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS.

En las últimas décadas, las investigaciones se han basado en el estudio de películas nanoestructuradas de polielectrolitos creadas por interacciones que no sean del tipo electrostáticas, tales como puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y fuerzas de Van der Waals.³³⁻³⁵ Este tipo de películas pueden ser obtenidas utilizando altas concentraciones de contraiones en disolución, los que apantallan los grupos ionizables del polielectrolito, disminuyendo la carga de este. Este tipo de interacciones polielectrolito-sustrato pueden ser descritas mediante la teoría Derjaguin – Landau y Verwey – Overbeek (DLVO).^{36,37}

La teoría DLVO, si bien está descrita para coloides, estableciendo cuantitativamente la barrera energética entre las fuerzas de atracción, que producen la coagulación entre coloides, y las fuerzas de repulsión, que producen la estabilización de las partículas coloidales, se extiende a la adsorción de polielectrolitos en superficie. Este tipo de polímeros poseen propiedades similares a las partículas coloidales, con la diferencia que se dispersan espontáneamente y son termodinámicamente estables.

Cuando una superficie cargada se sumerge en una disolución de electrolitos, se forma una doble capa difusa de contraiones, como se muestra en la Figura 3a, en la que el espesor está definido por la longitud de Debye (λ).³⁸ Lo mismo ocurre con una disolución de polielectrolitos, cuando las fuerzas de atracción de Van der Waals se consideran en combinación con las fuerzas de repulsión electrostáticas, la interacción es descrita por el modelo DLVO como se muestra en la Figura 3b.

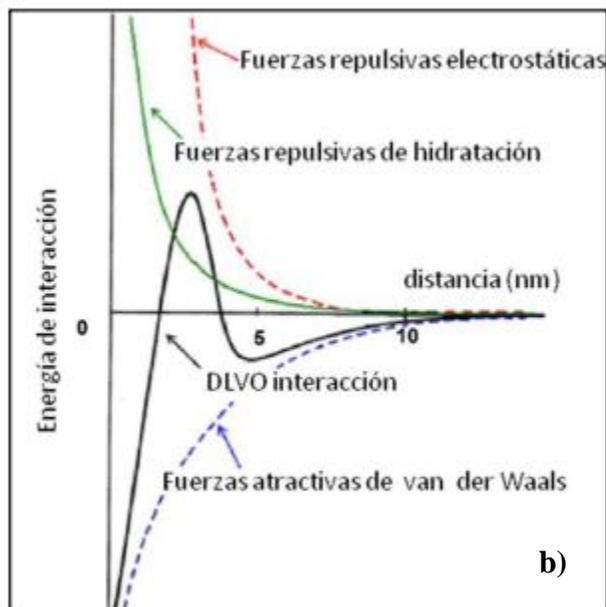
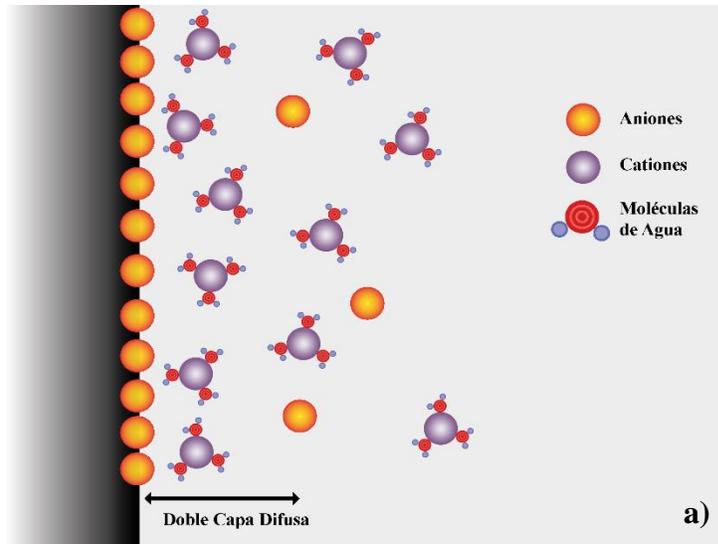


Figura 3. Esquema para a) doble capa difusa. b) Teoría DLVO: describe las fuerzas que gobiernan el proceso de adsorción de un polielectrolito sobre una superficie.

La modificación de superficies mediante la formación de películas de polielectrolitos modificados con moléculas de interés biológico como aminoácidos, péptidos y carbohidratos es de gran interés, ya que el grado de funcionalización de estas macromoléculas deriva en una mayor posibilidad de modular las propiedades de la

superficie pudiendo adoptar "estrategias" de diseño, controlando la funcionalidad de la superficie, orientación molecular, densidad de carga, carga de la superficie, topografía, entre otras propiedades.³⁹⁻⁴¹

1.3 PROPIEDADES SUPERFICIALES

Las propiedades superficiales de los biomateriales poliméricos son factores que determinan la adhesión celular, la proliferación y el comportamiento de crecimiento. Algunas propiedades, como la energía libre de la superficie, el equilibrio hidrofóbico/hidrofílico de la superficie, la estructura química y los grupos funcionales, el tipo y la densidad de carga, la morfología y la rugosidad de la superficie, pueden afectar significativamente las interacciones entre estos materiales y los sistemas biológicos que los sustentan.⁴²

En este contexto, Comelles y col. estudiaron la relación que existe entre energía superficial y la rugosidad de las superficies modificadas con polimetilmetacrilato, poliestireno y polidimetilsiloxano con la biocompatibilidad de las superficies en la adsorción de proteínas y cultivos celulares MG-63 y como esta se ve afectada por esos factores. Las superficies fueron caracterizadas mediante ángulo de contacto y microscopía de fuerza atómica. Se determinó que la rugosidad de las películas no fue un factor determinante para la adsorción de proteínas sobre las superficies, pero sí la energía superficial. Se adsorbió una mayor cantidad de proteínas sobre la superficie con mayor hidrofobicidad y también con una menor energía superficial. Además, las pruebas de adhesión celular y proliferación demostraron que no existe relación directa entre la cantidad de proteína adsorbida y el comportamiento celular sobre una misma superficie.⁴²

También se ha determinado la energía superficial y se ha estudiado la humectabilidad de una serie de materiales utilizados comúnmente en cultivos celulares tales como placas de cultivo celular de poliestireno, silicio, óxido de silicio y óxido de indio delgado, así como también las moléculas clásicas utilizadas para adhesión celular como colágeno, fibronectina, poli-D-lisina y poli-L-ornitina, los resultados mostrados en este estudio proveen una útil base de datos para trabajar en el área biomédica.⁴² AM es usado en medicina pero escasamente utilizado en medio ambiente.

1.4 COPOLÍMEROS DERIVADOS DE ANHÍDRIDO MALEICO

El anhídrido maleico (AM) es una molécula orgánica capaz de formar polímeros alternos con una variedad de comonómeros vinílicos, monómeros que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono en su estructura. Debido a su multifuncionalidad, estos copolímeros y sus derivados son sistemas poliméricos de interés en diferentes campos. Por un lado, se pueden seleccionar comonómeros vinílicos de distinta naturaleza química, como *N*-vinilpirrolidona, estireno, etileno o alquilviniléteres de diferente longitud de cadena, que afectan directamente a la hidrofobicidad/hidrofilicidad del copolímero. La AM se puede abrir al reaccionar con nucleófilos de moderados a fuertes en reacciones de amidación, esterificación, hidrólisis e imidación.^{43,44} Además, a partir de copolímeros de AM, se pueden obtener polielectrolitos aniónicos mediante la neutralización de sus grupos cargados con diferentes contraiones.⁴⁵ El uso de polielectrolitos basados en AM tiene ventajas asociadas con el acceso a plataformas para modular funciones, lo que resulta en un alto grado de versatilidad química, que puede mejorarse mediante

la modificación con biomoléculas que promuevan las respuestas biológicas deseadas.⁴⁶

Entre los copolímeros de AM de interés se encuentran el poli(anhídrido maleico-*alt*-*N*-vinilpirrolidona), que ha sido ampliamente utilizado como agente transportador y liberador de fármacos, el poli(anhídrido maleico-*alt*-divinileter), que presenta actividad antitumoral, antiviral y antibacteriana, el poli(anhídrido maleico-*alt*-estireno), que presenta una amplia solubilidad y miscibilidad, capacidad para formar películas delgadas y biocompatibilidad. Se ha encontrado que derivados de el poli(anhídrido maleico-*alt*-estireno) poseen una baja toxicidad celular y son eficaces inhibidores del virus de inmunodeficiencia humana tipo 1 (VIH-1) en un modelo celular *in vitro*. Por otra parte, hidrogeles derivados de poli(anhídrido maleico-*alt*-estireno) remueven cationes de metales pesados en disoluciones acuosas^{47,48} y el poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno), que presenta actividad antiviral y un bajo impedimento estérico al llevar a cabo reacciones de apertura del anillo, lo que contribuiría a obtener copolímeros con un alto grado de modificación.^{49,50}

Así, la elaboración de matrices poliméricas a partir de polielectrolitos modificados con aminoácidos permite obtener un material que conjuga diversidad en su funcionalidad química modulando el equilibrio hidrofílico/hidrofóbico y/o propiedad ácido-base del polielectrolito y, por otro lado, su capacidad de auto agregación o auto organización en medio acuoso.

Dentro de la versatilidad química que presenta la reactividad del AM se encuentra la síntesis de nanopartículas. El anhídrido maleico puede ser utilizado como un agente funcionalizante para modificar la superficie de las nanopartículas metálicas

como el oro, plata y hierro. La funcionalización de la superficie de las nanopartículas con anhídrido maleico permite la introducción de grupos químicos que pueden unirse a biomoléculas, lo que permite su uso en aplicaciones de diagnóstico y terapéutica. Por ejemplo, las nanopartículas de oro funcionalizadas con anhídrido maleico se han utilizado en la detección de biomarcadores de enfermedades, mientras que las nanopartículas de hierro funcionalizadas con anhídrido maleico se han utilizado en la resonancia magnética.⁵¹

1.5 NANOPARTÍCULAS

La nanotecnología implica la manipulación controlada de la materia a escala nanométrica para desarrollar materiales y estructuras funcionales utilizando una variedad de métodos químicos y / o físicos, el desarrollo de tecnología a niveles atómicos, moleculares o macromoleculares dentro del rango de 1 a 100 nm. La creación y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas con propiedades y funciones novedosas debido a los pequeños tamaños y control o manipulación a escala atómica o molecular. La amplia aplicación de los nanomateriales se debe a las dramáticas mejoras de sus propiedades químicas, físicas, mecánicas y ópticas en comparación con los materiales a granel.^{52,53}

Las características únicas y novedosas de las NPs, que incluyen la absorción y dispersión de la luz, la conductividad eléctrica y térmica, el punto de fusión, la humectabilidad y la actividad catalítica, se han explorado ampliamente en muchas aplicaciones industriales. Además, la relación superficie-volumen aumentada, la reactividad de la superficie, la carga, la forma y las propiedades magnéticas hacen

que los NP sean candidatos prometedores dentro de los campos biomédico, farmacéutico y cosmético. Específicamente, los NP permiten unir varias moléculas en sus superficies, lo que permite una variedad de aplicaciones para el diagnóstico y el tratamiento médicos.

Generalmente, las NPs se pueden clasificar en orgánicas, incluidas las NPs poliméricas, dendrímeros, micelas, liposomas, NPs basadas en lípidos y ferritina; NPs inorgánicas, que incluyen metales y óxidos metálicos (por ejemplo, plata, oro, óxido de hierro, óxido de zinc y sílice); y NPs a base de carbono, incluidos fullerenos, grafeno y nanotubos de carbono, tal como se ve en la Figura 4.⁵⁴

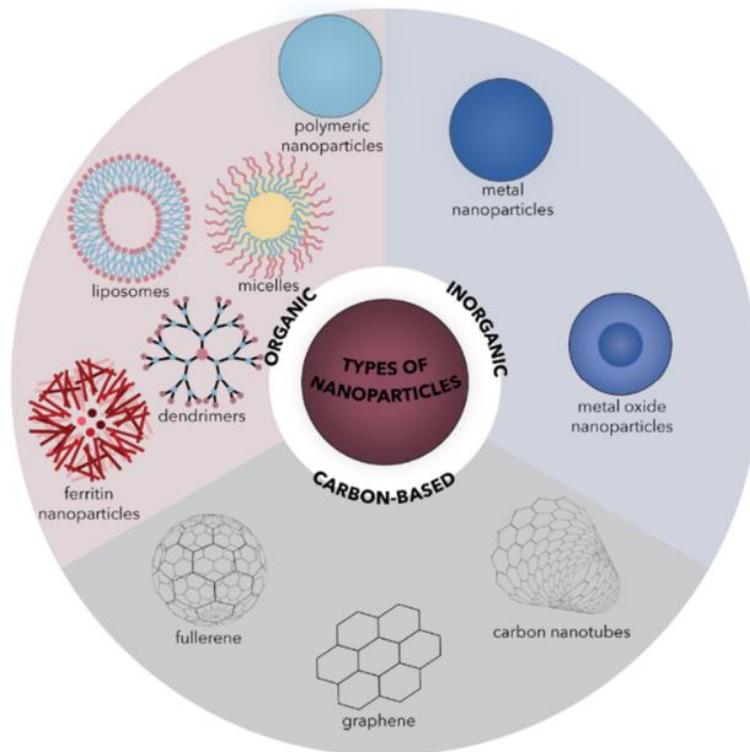


Figura 4. Tipos de nanopartículas según su naturaleza química.

Las nanopartículas metálicas ópticamente activas, en particular las de los metales nobles, han tenido una amplia aplicación en la detección molecular de base óptica, particularmente para moléculas biológicamente importantes en medios acuosos.^{49,55} De esta manera, las propiedades físicas, químicas y ópticas de las nanopartículas resultantes se encuentran férreamente ligadas a los métodos de síntesis empleados, permitiendo así obtener sistemas para diversas aplicaciones siendo importante entender un poco sobre los diferentes métodos.

1.5.1 Síntesis de NPs

Las NPs se pueden sintetizar utilizando una variedad de métodos que incluyen técnicas físicas, químicas, biológicas e híbridas, como se muestran a continuación en la Figura 5.

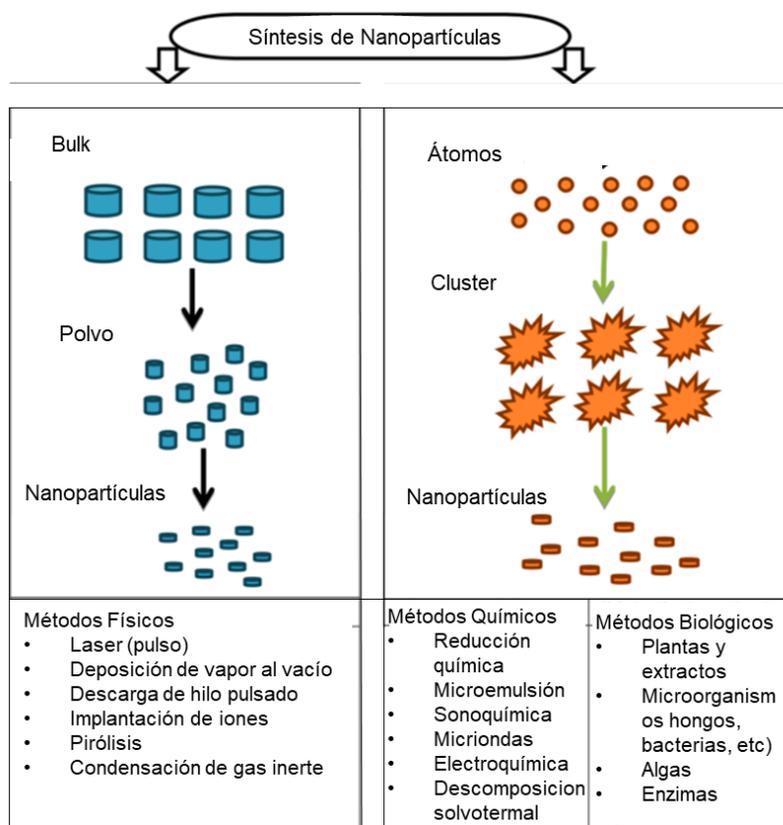


Figura 5. Tipos de síntesis de NPs

En general, las NPs se pueden sintetizar mediante métodos físicos o métodos químicos. Dentro de los métodos físicos, el *bulk* se descompone a dimensiones nanométricas utilizando técnicas de corte, trituración y raspado, es decir, los nanomateriales se preparan a partir de material más grande sin algún control atómico para el material resultante.^{53,56,57} Algunas técnicas físicas para la síntesis de NPs son la ablación con láser (pulso),⁵⁸ deposición de vapor al vacío,⁵⁹ descarga de alambre pulsado (PWD) y molienda mecánica.⁶⁰

Por otro lado, en los métodos químicos, la estructura de las NPs se desarrolla por transformaciones químicas de átomos, moléculas o grupos. La reducción química, los procedimientos de microemulsión (coloidal), la reducción no química, los métodos electroquímicos, asistidos por microondas e hidrotérmicos son métodos fundamentales para la síntesis de NPs.⁶⁰⁻⁶³

Los métodos convencionales se pueden utilizar para producir NPs en grandes cantidades con tamaños y formas definidas durante un corto período de tiempo. Sin embargo, estas técnicas son complicadas, costosas y obsoletas. La síntesis de NPs a través de métodos físicos y químicos convencionales da como resultado subproductos tóxicos que son peligrosos para el medio ambiente. Además, estas NPs no se pueden usar en medicina debido a problemas relacionados con la salud, especialmente en campos clínicos.^{64,65} Debido a esto es que en los últimos años, ha habido un interés creciente en procesos de síntesis más limpios o síntesis verde de NPs. A modo de ser más consciente con medio ambiente durante el desarrollo de nuevas tecnologías utilizando métodos que no generen desechos tóxicos durante el proceso.⁶⁶ Esto se puede lograr a través de la síntesis verde utilizando

alternativas tales como herramientas biotecnológicas, procesos de economía química o la utilización de compuestos de menor toxicidad como son los polielectrolitos. Esto ha dado lugar al concepto de tecnología verde o nanobiotecnología verde. En general, la nanobiotecnología verde implica la síntesis de NPs o nanomateriales utilizando rutas biológicas. Formando parte de este proceso bacterias, hongos, plantas y enzimas o sus subproductos, como proteínas, con la ayuda de diversas herramientas biotecnológicas y la implementación de macromoléculas como son los polielectrolitos para este propósito.⁶⁷⁻⁷¹

Subhankari y Nayak reportaron la producción de CuNPs utilizando extracto acuoso de *Syzygium aromaticum* (clavo de olor) como reductor y estabilizante. El sulfato de cobre fue reducido con una disolución acuosa de extractos de clavo de olor por 1 h y se obtuvieron CuNPs esféricas de 5 a 40 nm.⁷²

Sampath Et al y col., sintetizaron CuNPs en forma de capullo utilizando un método de reducción verde en el que se utilizan polivinilpirrolidona (PVP), ácido L-ascórbico (AA) e hidrazida de ácido isonicotínico (INH) como agente de protección, agente antioxidante y agente reductor, respectivamente. Se observó que el tamaño medio de partícula era de 7 nm, bajo condiciones de temperatura en el rango de 60–70°C, en presencia de aire y en medio acuoso (pH 7).⁷²

B. Ajitha et al., han desarrollado con éxito una forma simple de fabricar nanopartículas de plata monodispersas y altamente uniformes (AgNPs) inmovilizadas en nanofibras de polímero mediante la combinación de la técnica de electrohilado y el método de fotorreducción. La polivinilpirrolidona (PVP) se encarga de impedir el crecimiento de la partícula de plata producto de su efecto estérico. El

ácido polimetacrílico (PMAA) aporta abundantes grupos carboxílicos, lo que mejora la adsorción de iones plata sobre las nanofibras asegurando el crecimiento de alta densidad de AgNPs.⁷³

1.5.2 Aplicación de NPs.

Las NPs de Cu han sido objeto de amplia consideración debido a sus propiedades ópticas, catalíticas, mecánicas y eléctricas. También se han utilizado como sustituto de las NPs de oro, plata y platino en diferentes áreas, tales como materiales conductores térmicos y aplicaciones microelectrónicas.⁷⁴⁻⁷⁶ Por otro lado, las NPs cuentan con aplicaciones en campos como son la electrónica, energía y medio ambiente. Las nanopartículas de plata y cobre son particularmente útiles en la fabricación de circuitos integrados por sus propiedades eléctricas, las nanopartículas de platino se utilizan comúnmente como catalizadores en celdas de combustible para mejorar la eficiencia energética.⁷⁷

Las NPs de Cu también han atraído la atención debido a sus aplicaciones en apósitos para heridas y propiedades biocidas, usos industriales potenciales, como por ejemplo, sensores de gas, procesos catalíticos, superconductores de alta temperatura y celdas solares.^{78,79} Actualmente, se explora su utilización como fotocatalizador para ser empleado en métodos emergentes para la degradación de contaminantes persistentes como los pesticidas.⁸⁰⁻⁸²

1.6 PESTICIDAS

Los pesticidas han sido una solución económica, efectiva y rápida en el manejo de malezas en la actividad agrícola. Estos compuestos representan aproximadamente el 47,5% del total de plaguicidas que se utilizan en el mundo.⁸³

En el medio ambiente, se mueven por diferentes mecanismos como el agua de lluvia, la volatilización, la eliminación por parte de los cultivos, la lixiviación, la absorción por parte de las plantas, la degradación química, la adsorción, la escorrentía y la degradación microbiana y el proceso de fotodegradación. Los herbicidas persistentes y recalcitrantes podrían ser un problema porque sus residuos pueden ser perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente.⁸⁴

Estos compuestos son resistentes a la descomposición mediante procesos químicos debido a la presencia de un gran número de grupos halógenos, nitro o sulfonilo que actúan como sustituyentes. La aplicación excesiva e inadecuada de plaguicidas puede producir efectos negativos sobre el medio ambiente y la biodiversidad. Además, el uso incorrecto de estos compuestos puede producir efectos negativos en los animales y en la salud humana, como fatiga, debilidad general y alteración de las vías respiratorias.⁸⁵⁻⁸⁷

1.6.1 Derivados de 2,4-D.

Los herbicidas a base de 2,4-D presentan en su estructura dos sustituyentes de cloro que le confieren persistencia, con una vida media estimada entre 7 y 312 días dependiendo de las condiciones ambientales.⁸⁸ Cuando el 2,4-D se aplica sobre cultivos o directamente en el suelo, alrededor del 0,1% del producto llega a aguas

superficiales y a sedimentos.⁸⁹ En estas matrices, sufrirán procesos de degradación química, biológica y física en función de los factores ambientales, que determinarán su destino en los ecosistemas. La baja reactividad ante métodos tradicionales motiva la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de eliminación que sean más eficientes. Se han propuesto diferentes procesos de oxidación avanzada (POA) como complemento a los tratamientos tradicionales para la eliminación de este tipo de contaminantes, mostrando importantes ventajas frente al uso exclusivo de métodos convencionales.⁹⁰ Durante décadas, la descontaminación de aguas contaminadas a través de AOPs ha jugado un rol importante en todo el mundo. El objetivo principal de los AOPs es la generación de fuertes radicales hidroxilos no selectivos ($\bullet\text{OH}$) que destruyen los contaminantes objetivo.

Los derivados de 2,4-D actualmente se utilizan en agricultura, plantaciones forestales y para el control de malezas de hoja ancha y gramíneas para el cuidado de pastos y jardines por su bajo costo y buena selectividad. Desafortunadamente, algunos estudios de impacto ambiental han evidenciado efectos adversos relacionados con el uso de productos que contienen 2,4-D. Por ejemplo, derivados de sales de sodio del 2,4-D, son más solubles y persistentes que el 2,4-D puro, por lo que tienden a bioacumularse y causar efectos toxicológicos en la salud humana, la vida acuática y las plantas como muestra la Figura 6.⁹⁰

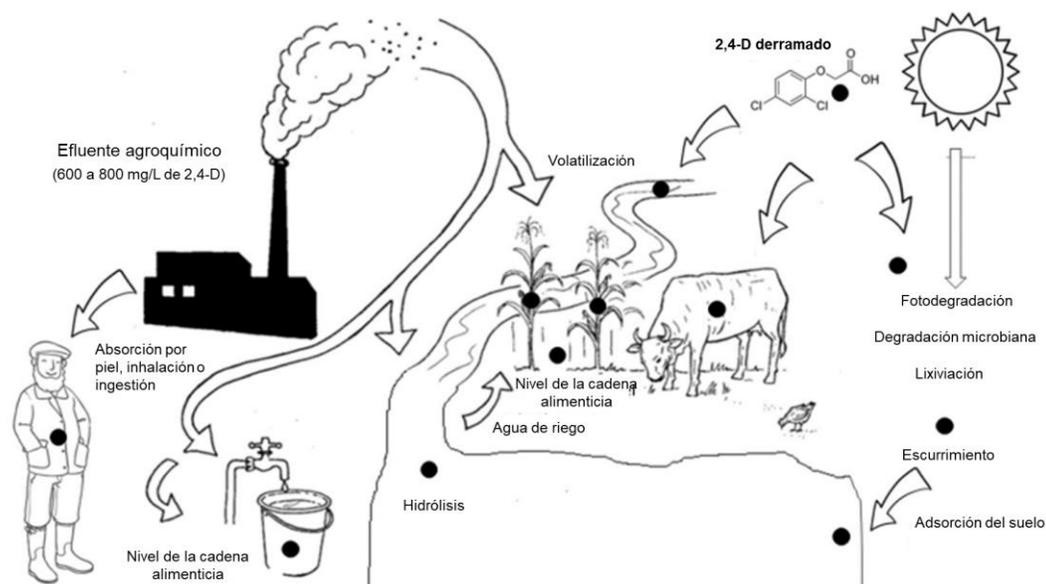


Figura 6. Esquema de formas de contaminación con 2,4D.⁸⁴

El 2,4-D residual y sus principales metabolitos de degradación persistente (como el 2,4-DCP; el 2C-P; el 4-CP) producen efectos tóxicos inespecíficos en organismos no objetivo. La principal fuente de exposición al 2,4-D en humanos y animales es el aire, el agua potable, el suelo y los alimentos contaminados. Además, las actividades laborales agrícolas y en la producción de 2,4-D son las formas de exposición con mayor riesgo. Siendo la absorción de los vertidos a través de la piel, la inhalación o la ingestión las vías de exposición humana más comunes.⁹⁰

1.7 HIPÓTESIS

Las CuNPs reducidas y estabilizadas por polielectrolitos derivados de poli(anhídrido maleico-*alt*-vinilpirrolidona) y poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) modificadas con 3-amino-6-(hidroximetil)oxano-2,4,5-triol y 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa presentarán un efecto fotocatalítico en la degradación de ácido 2,4-diclorofenoxiacético. La naturaleza de los comonómeros como la diferencia en la flexibilidad del grupo lateral serán los responsables de modular el tamaño, la forma y tipo de dispersión de las CuNPs.

1.8 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de los polielectrolitos derivados de poli(anhídrido maleico-*alt*-vinilpirrolidona) y poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) modificados con 3-amino-6-(hidroximetil)oxano-2,4,5-triol y 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa como agentes reductores y estabilizantes de CuxONPs y su desempeño en la degradación fotocatalítica de ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

1.9 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i Obtener poli(anhídrido maleico-*alt-N*-vinil-2-pirrolidona) mediante polimerización radicalaria, fraccionar poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) comercial y obtener 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa.
- ii Obtener los polielectrolitos a partir de poli(anhídrido maleico-*alt-N*-vinil-2-pirrolidona) y poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) modificado con 3-Amino-6-(hidroximetil)oxano-2,4,5-triol y 6-amino-6-desoxi- α -D-galactopiranososa.

- iii Evaluar la capacidad reductora y estabilizante de los polielectrolitos sintetizados frente a nanopartículas de cobre.
- iv Comparar y analizar la morfología, tamaño y distribución de las nanopartículas obtenidas mediante la reducción de éstas por los polielectrolitos sintetizados.
- v Evaluar la actividad fotocatalítica de los sistemas polielectrolito-nanopartícula frente al contaminante ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

CAPÍTULO 2

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 REACTIVOS

Los reactivos utilizados para la obtención de los polímeros, nanopartículas de cobre y nanopartículas de oro, fueron de alta pureza y se encuentran descritos en las Tablas 1, 2, 3 y 4.

Tabla 1. Reactivos utilizados para el fraccionamiento y la determinación de la masa molecular y funcionalización de poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno).

Reactivo	Sigla	Formula	Masa Molecular	
			(g/mol)	Proveedor
Poli(anhídrido maleico- <i>alt</i> -etileno)	P(AM- <i>alt</i> -Et)	C ₄ H ₂ O ₃	100.000-500.000	Sigma-Aldrich
Glucosamina	-	C ₆ H ₁₃ N ₂ O ₅	179,17	Sigma-Aldrich
Dimetilsulfoxido	DMSO	(CH ₃) ₂ SO	78,13	Merck
Trietilamina	TEA	C ₆ H ₁₅ N	101,19	Merck
Nitrógeno gaseoso	-	N ₂	28,02	Indura
Bicarbonato de sodio	-	NaHCO ₃	84,00	Merck
Hidróxido de sodio	-	NaOH	39,99	Merck
Ácido clorhídrico (37%)	-	HCl	36,46	Merck
Bromuro de potasio	-	KBr	119,10	Merck
Acetona	-	C ₃ H ₆ O	58,08	Merck
Dimetilsulfoxido- <i>d</i> 6	DMSO- <i>d</i> 6	(CD ₃) ₂ SO	80,13	Merck

Dihidrógenofosfato de potasio	-	KH_2PO_4	136,09	Merck
Hidrógenofosfato de potasio	-	K_2HPO_4	174,20	Merck
Éter de petróleo (40-60 °C)	-	-	-	Merck

Tabla 2. Reactivos utilizados para la síntesis de 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa.

Reactivo	Sigla	Formula	Masa Molecular (g/mol)	Proveedor
1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa	-	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$	260,29	Aldrich
Cloruro de p-toluensulfonilo	TsCl	$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$	190,65	Aldrich
Dimetilsulfóxido	DMSO	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	78,13	Merck
Piridina	Pyr	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	79,10	Merck
Sulfato de sodio	-	Na_2SO_4	142,04	Merck
Etanol	-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	Merck
Azida de sodio	-	NaN_3	65,01	Merck

Acetato de etilo	AcOEt	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	Merck
Pentano	-	C ₅ H ₁₂	75,15	Merck
Metanol	-	CH ₃ OH	64,70	Merck
Pd sobre C	Pd/C	-	-	Merck

Tabla 3. Reactivos utilizados para la síntesis, determinación de masa molecular y funcionalización de poli(anhídrido maleico-*alt-N*-vinil-2-pirrolidona).

Reactivo	Sigla	Formula	Masa Molecular	
			(g/mol)	Proveedor
Anhídrido maleico	AM	C ₄ H ₂ O ₃	98,06	Aldrich
Benceno Anhidro	Bz	C ₆ H ₆	78,11	Merck
<i>N</i> -vinil-2-pirrolidona	VP	C ₈ H ₈	104,15	Aldrich
Peróxido de benzoílo	-	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	242,23	Merck
Glucosamina	-	C ₆ H ₁₃ N ₂ O ₅	179,17	Aldrich
Dimetilsulfoxido	DMSO	(CH ₃) ₂ SO	78,13	Merck
Trietilamina	TEA	C ₆ H ₁₅ N	101,19	Merck
Nitrógeno gaseoso	-	N ₂	28,02	Indura

Bicarbonato de sodio	-	NaHCO ₃	84,00	Merck
Hidróxido de sodio	-	NaOH	39,99	Merck
Bromuro de potasio	-	KBr	119,1	Merck
Dimetilsulfoxido- <i>d6</i>	DMSO- <i>d6</i>	(CD ₃) ₂ SO	80,13	Merck

Tabla 4. Reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas de cobre.

Reactivo	Formula	Masa Molecular (g/mol)	Proveedor
Acetato de cobre	Cu(CH ₃ COO) ₂	181,63	Aldrich
Hidróxido de sodio	NaOH	39,99	Merck
Ácido ascórbico	C ₈ H ₈ O ₆	176,12	Merck

2.2 MATERIALES

Los materiales utilizados se presentan en función de la actividad experimental realizada: i) fraccionamiento de P(AM-*alt*-Et), ii) síntesis del copolímero P(AM-*alt*-VP), iii) síntesis de amino-azúcar, iv) obtención de polielectrolitos modificados con amino-azúcares, , v) síntesis de NPs, vi) obtención del fotocatalizador y vii) ensayos de actividad fotocatalítica.

i) Fraccionamiento del copolímero poli(anhídrido maleico-alt-etileno).

- Baño termostático
- Tubos de ensayo
- Placa agitadora
- Espátula
- Matraz de aforo de 1000 mL
- Matraz boca ancha de 500 mL
- Soporte universal con pinza
- Bureta de 10 mL
- Viales con tapa
- Jeringa Hamilton de 50 μ L

ii) Síntesis del copolímero P(AM-alt-VP)

- Baño de silicona
- Soporte universal, nueces, pinzas
- Termómetro (-20 a 100 °C)
- Balones de una boca de 100 mL
- Placas de Petri

iii) Síntesis de 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa

- Balón fondo redondo de 100 mL
- Placas cromatográficas
- Columna cromatográfica
- Micropipeta (100-1000 μ L)

- Vaso precipitado de 50 mL y 100 mL
- Soporte universal, nueces, pinzas

iv) Obtención de polielectrolitos modificados con 6-amino-6-desoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa y glucosamina.

- Balones de tres bocas de 100 mL
- Soporte universal, nueces, pinzas
- Refrigerante Liebig
- Mangueras y coplas (flujo de nitrógeno)
- Micropipeta (100-1000 μ L)
- Vaso precipitado de 50 mL y 100 mL
- Tubos de RMN
- Tubos Eppendorf
- Membranas de diálisis de 10 kDa

v) Síntesis de NPs

- Balones de 10 mL
- Refrigerante de reflujo
- Baño de silicona
- Soporte universal, nueces, pinzas
- Agitadores magnéticos

vi) Obtención de fotocatalizador

- Vasos pp de 100 mL
- Micropipeta y punta 50-200 μ L
- Capsulas de petri

vii) Ensayos de actividad fotocatalítica

- Celda de cuarzo de 100 mL
- Vasos pp boro 3.3 de 100 mL
- Pinzas de metal
- Pipeta total de 2 mL

2.3 EQUIPOS

A continuación, se detallan los equipos utilizados en: i) funcionalización del polímero, ii) fraccionamiento del polímero, iii) determinación del peso molecular de las fracciones obtenidas y iv) determinación de la viscosidad relativa.

Tabla 5. Equipos utilizados para funcionalización del polímero, fraccionamiento del polímero, determinación del peso molecular y determinación de viscosidad relativa.

Equipo	Marca	Modelo
Balanza analítica	Shimadzu	AUX220
Agitador magnético	Nuova	SP18420-26
Estufa de secado	Shel Lab	1410-2E

Baño termostático	Biobase	BKW-0520
Bomba de HPLC	Merck Hitachi	L-6000A
Detector de HPLC	Shimadzu	RID-6A
Integrador de HPLC	Merck Hitachi	D-2520
Columnas para HPLC	Shodex	OHpack KB-804, 805

2.4 SÍNTESIS

2.4.1 Obtención de P(AM-*alt*-Et)

El P(AM-*alt*-Et) es un copolímero comercial de alta distribución de peso molecular, por lo tanto, presenta un alto índice de polidispersidad. Debido a esto, fue necesario fraccionar este copolímero comercial con el objetivo de disminuir su polidispersidad.

2.4.2 Fraccionamiento de P(AM-*alt*-Et)

El fraccionamiento se llevó a cabo en un par solvente/no-solvente miscibles. Para la determinación del par solvente-no solvente se realizaron ensayos de solubilidad de P(AM-*alt*-Et) en solventes de diferente polaridad. Posteriormente, se realizaron ensayos de precipitación del polímero en los pares solvente/no solvente. El par solvente/no-solvente seleccionado para el fraccionamiento fue acetona/éter de petróleo (fracción 40-60 °C). Se preparó una disolución al 2% p/v de polímero en acetona, esta disolución fue titulada con éter de petróleo hasta turbidez y luego se llevó a un baño termostático a 25 °C hasta la decantación del precipitado. Luego,

se extrajo el sobrenadante para repetir el proceso de fraccionamiento. El precipitado obtenido fue secado a temperatura ambiente bajo vacío. Este proceso se repitió 4 veces para obtener 5 fracciones de P(AM-*alt*-Et).

2.4.3 Determinación del peso molecular de las fracciones de P(AM-*alt*-Et)

Debido a que el P(AM-*alt*-Et) es de origen comercial, se determinó el peso molecular (PM) y la polidispersidad previo a la modificación con los aminoazúcares. La determinación del peso molecular y la polidispersidad del copolímero P(AM-*alt*-Et) se realizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Para esto se utilizó un equipo HPLC equipado con columnas Shodex. El volumen de inyección utilizado fue de 20 μ L y la velocidad de flujo se mantuvo constante a 0,3 mL/min.

La curva de calibración se realizó con disoluciones de los estándares de dextrano de PM 100 kDa, 164 kDa, 236 kDa, 333 kDa, 400 kDa y 600 kDa en tampón fosfato 0,1 mol/L a pH 7,0 y concentración de 1,0 mg/mL.

2.4.4 Obtención de P(AM-*alt*-VP)

Previo a la síntesis de P(AM-*alt*-VP) se realizó la purificación de los monómeros de anhídrido maleico (mediante recristalización) y *N*-vinil-2-pirrolidona (mediante destilación a presión reducida). Posteriormente, se sintetizó P(AM-*alt*-VP) mediante polimerización radicalaria en atmósfera de nitrógeno. En un balón de fondo redondo se mezclaron cantidades equimolares de anhídrido maleico y *N*-vinil-2-pirrolidona en benceno anhidro como disolvente. La disolución resultante fue burbujeada con nitrógeno gaseoso por 5 minutos. Luego, se adicionó peróxido de benzoílo como iniciador y nuevamente se burbujeó nitrógeno gaseoso por 5 minutos. El balón fue

colocado en un baño de silicona a 60 °C por 30 minutos. Pasado este tiempo, se trasvasió el sólido obtenido desde el balón a placas de Petri previamente masadas y el producto se secó en una estufa de vacío hasta obtener peso constante.

La determinación del peso molecular de P(AM-*alt*-VP) se realizó mediante medidas viscosimétricas y utilizando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (1).

$$[\eta]=KMv^a \quad (1)$$

Donde η es la viscosidad intrínseca del copolímero, K y a son dos parámetros que dependen de la temperatura, del polímero, del disolvente y del intervalo del peso molecular, cuyos valores utilizados fueron $3,01 \times 10^{-5}$ y 0,64, respectivamente.

El valor de la viscosidad intrínseca se obtuvo mediante un gráfico simultáneo de las ecuaciones de Huggins (2) y Kraemer (3) (Figura 7) y extrapolando ambas rectas a dilución infinita, donde el intercepto de ambas rectas corresponde al valor de la viscosidad intrínseca.

$$\text{Ecuación de Huggins:} \quad \eta_{sp}c = [\eta] + K_H[\eta]^2c \quad (2)$$

$$\text{Ecuación de Kraemer:} \quad \ln \eta_r c = [\eta] - K_K[\eta]^2c \quad (3)$$

Donde,

η_{sp} : Viscosidad específica

η_r : Viscosidad relativa

C: Concentración de la disolución de copolímero (g/L)

K_H y K_K : Constantes de proporcionalidad

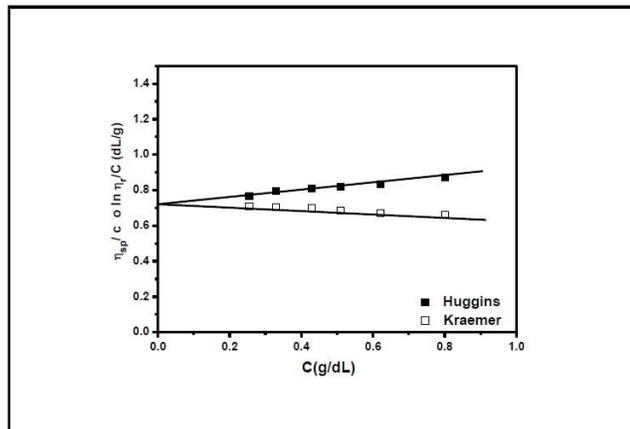


Figura 7. Ejemplo de un gráfico de Huggins y Kraemer para la determinación de la viscosidad intrínseca de una muestra copolimérica.

El peso molecular del P(AM-*alt*-VP) fue determinado mediante viscosimetría a 30 °C utilizando una disolución acuosa de HCl 0,02 mol/L como disolvente en un viscosímetro tipo Ubbelohde. Se prepararon disoluciones de P(AM-*alt*-VP) en un intervalo de concentración de 5 a 8 g/dL a fin de determinar la viscosidad intrínseca del polímero desde los gráficos simultáneos de Huggins y Kraemer por extrapolación a dilución infinita.

2.4.5 Síntesis del amino-azúcar

El amino-azúcar propuesto en esta tesis fue sintetizado a partir de su hidroxil-derivado 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa. Se llevó a cabo en tres etapas tal como se muestra en la Figura 7. En primer lugar, el grupo hidroxilo del azúcar es transformado en un buen grupo saliente, como tosilato (TsO-) (2). En una segunda etapa, esta azúcar fue transformada en un azo-derivado mediante una reacción S_N2 donde se produce el desplazamiento del grupo saliente con azida de sodio (3). A continuación, se hizo reaccionar los azo-derivados con hidrógeno en presencia de Pd/C para obtener el amino-azúcar. El esquema de síntesis se muestra en la Figura 8, los detalles de la reacción en la Tabla 6 y luego el procedimiento experimental de la síntesis.

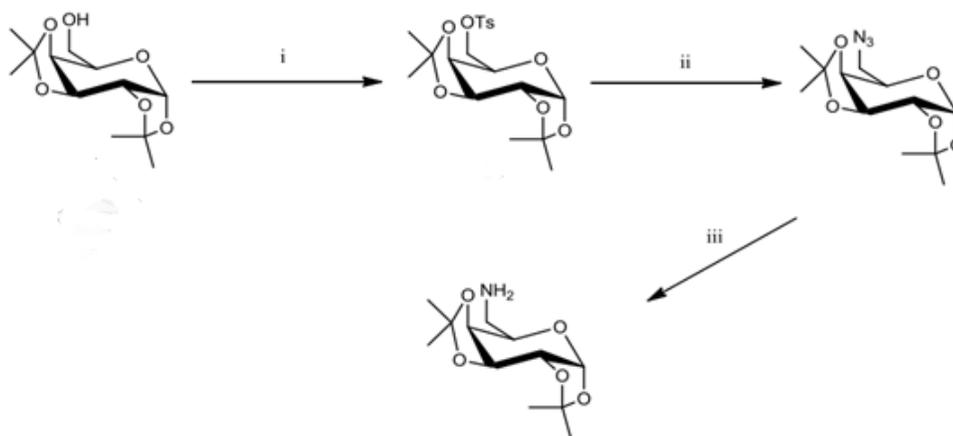


Figura 8. Esquema de síntesis de 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa.

Tabla 6. Condiciones para la síntesis de 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa.

Paso	Condiciones	Moles precursores	Moles producto	Rendimiento
i	TsCl, Py, 0 °C, 4 h	22,00 mmol	20,46 mmol	92 %
ii	NaN ₃ , DMSO, 2 h, 160 °C	22,0 mmol	17,60 mmol	88 %
iii	Pd/C/H ₂ rt, 3 h	1,40 mmol	1,33 mmol	95 %

1,2:3,4-Di-isopropilideno-6-O-tosilato- α -D-galactopiranososa (2). A una solución de 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa (1) (22 mmol) en piridina, se añadió cloruro de *p*-toluensulfonilo (33 mmol) y la mezcla fue agitada 12 durante toda la noche a una temperatura entre 0-5 °C. El solvente fue removido a presión reducida y el residuo viscoso lavado con agua y filtrado. El residuo sólido obtenido fue disuelto en éter dietílico y concentrado, luego fue lavado con una mezcla agua-etanol (1:2 v/v), secado con sal anhidrida y concentrado nuevamente para obtener 1,2:3,4-di-isopropilideno-6-O-tosilato- α -D-galactopiranososa (20,46mmol, 92%) como un líquido viscoso de color amarillo.

6-Azido-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa (3). Se añadió azida de sodio (110 mmol) a una solución de (2) (22 mmol) en DMSO (25 mL) y la mezcla se agitó a 90 °C durante dos horas. El solvente fue removido a presión reducida y el residuo disuelto en tolueno y lavado dos veces con agua. La fase

orgánica fue secada con sal anhidra y concentrada a presión reducida y el producto crudo purificado mediante columna cromatográfica (pentano-acetato de etilo, 7:3 v/v) para obtener 6-azido-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa (88%) como un líquido oleoso de color amarillo.

3-Amino-3-deoxi-1,2;5,6-di-O-isopropilideno- α -D-alofuranosa (4). Se disolvió el derivado azida (3) (1,40 mmol) en etanol absoluto (20 mL), bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió paladio/carbono activado 10% a la reacción y se hidrogenó a 1 atm. Luego de estar en agitación durante varias horas a temperatura ambiente, la obtención del producto se monitoreó utilizando cromatografía en capa fina y una vez terminada la reacción, la mezcla fue filtrada usando un colchón de Celita. Se removió el solvente utilizando vacío para obtener el aminoazúcar 3-Amino-3-deoxi-1,2;3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactofuranosa (4)

2.4.6 Obtención de los polielectrolitos de P(AM-*alt*-VP) y P(AM-*alt*-Et) modificados con glucosamina y 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa

La modificación de los copolímeros con los amino-azúcares glucosamina (Glu) y 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa (Gal) que se muestran en la Figura 3, se realizó mezclando cantidades equimolares de P(AM-*alt*-VP) o P(AM-*alt*-Et) con cada uno de los amino-azúcares, utilizando DMSO como disolvente y 0,3% de TEA como base a una temperatura constante de 80 °C, en atmósfera de N₂. El avance de las reacciones de modificación fue monitoreado mediante espectroscopía de FT-IR. Las reacciones fueron consideradas finalizadas cuando las bandas en $\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1770\text{ cm}^{-1}$ que pertenecen a los grupos

carbonilos del AM, no se observan y en su lugar se evidencian las bandas ~ 1660 cm^{-1} y ~ 1710 cm^{-1} que pertenecen al grupo carbonilo del grupo amida y al grupo carbonilo del ácido carboxílico, respectivamente.⁹¹

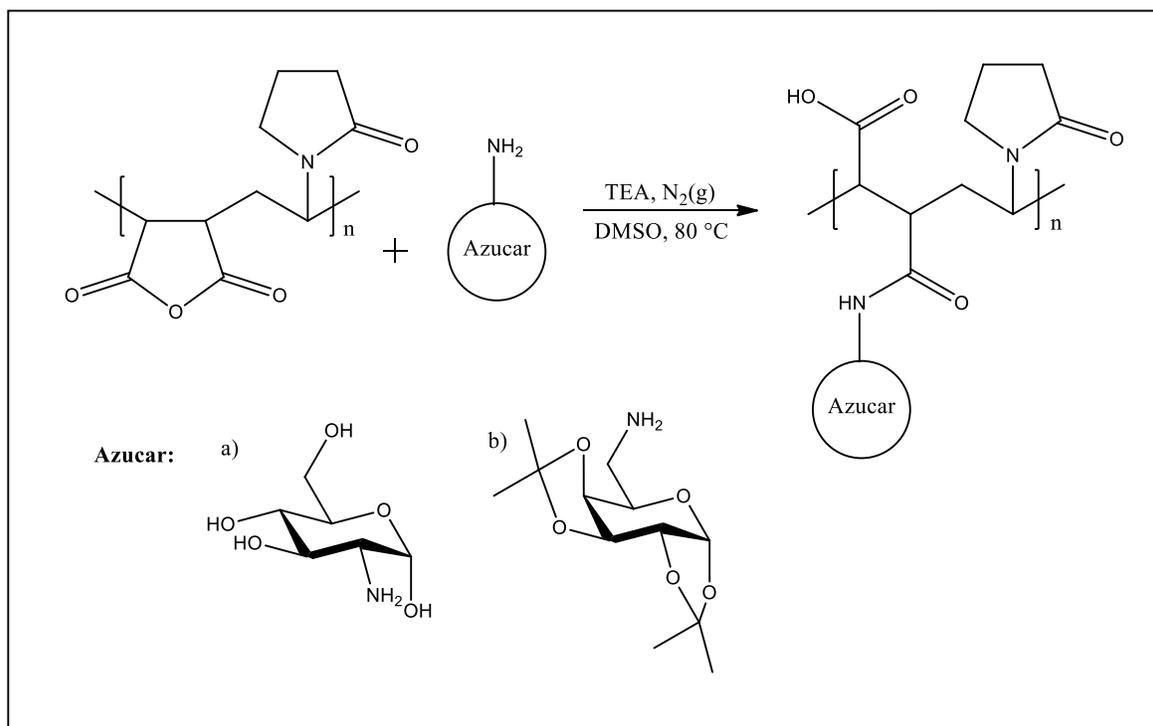


Figura 9. Esquema de la reacción de modificación del copolímero P(AM-*alt*-VP) con amino azúcares a) glucosamina y b) 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranosas.

Las sales disódicas de los polímeros modificados fueron obtenidas tratando cada uno de ellos con una disolución acuosa de NaHCO_3 (en proporción 1:2 mol:mol de polímero/ NaHCO_3) durante 10 días a temperatura ambiente. Luego, se extrajo el exceso de bicarbonato mediante diálisis hasta conductividad constante y finalmente fueron liofilizadas.

Los polielectrolitos derivados de Gal previos a ser utilizados para la reducción y estabilización de las NPs, fue necesario remover los grupos isopropiliden unidos a los O-H del azúcar en los carbonos C1-C2 y C3-C4. Esta remoción de los grupos protectores se llevó a cabo hidrolizándolos por medio de la adición gota a gota de una disolución de HCl en MeOH al 30% v/v con agitación constante a 40 °C por 12 horas cuidando de evitar un aumento excesivo de temperatura y evitando así una posible reacción de entrecruzamiento entre las cadenas. El porcentaje de desprotección fue estimado mediante análisis elemental utilizando un arreglo de la Ecuaciones 4, 5 y 6. De esta manera, de forma similar a la determinación del porcentaje de modificación, se estimó el porcentaje de desprotección.

2.5 CARACTERIZACIÓN MOLECULAR

Los distintos polielectrolitos fueron caracterizados en forma complementaria mediante FT-IR, RMN-¹H y RMN-¹³C. Para los análisis de FT-IR, se mezclaron 2 mg de cada una de las muestras con 100 mg de KBr seco y se prepararon pastillas finas y homogéneas empleando una prensa hidráulica. Los espectros fueron registrados en un equipo IR Bruker Tenser 27. Los espectros de RMN se obtuvieron a partir de disoluciones con 80 mg de cada una de las muestras en 0,5 mL de DMSO-*d*₆ en tubos para RMN, los análisis se llevaron a cabo en el equipo RMN Bruker 400 Ultrashield

2.5.1 Determinación del porcentaje de modificación

Mediante análisis elemental, se obtuvo el porcentaje de masa de los elementos C, H, N y S presentes en cada uno de los polielectrolitos modificados. Se utilizaron 20

mg de cada uno de ellos, secados previamente en una estufa a 110 °C, realizando el análisis por duplicado.

El porcentaje de modificación se determinó utilizando un método matemático que relaciona el porcentaje en masa de nitrógeno (%N) presente en un polímero con la masa molar de la unidad repetitiva sin modificar (0% modificación, 0%N) y la masa molar de la unidad repetitiva del polímero modificado (100% de modificación, %N máximo teórico) mediante las Ecuaciones 4, 5 y 6:

$$N_x = m * Ur_x + b \quad (4)$$

Donde %Nx corresponde al porcentaje de nitrógeno de un polímero, Ur_x a la masa molar de la unidad repetitiva del copolímero utilizado, y m, b constantes que se calculan para cada polímero. Si se utiliza un sistema de ecuaciones a partir de la Ecuación 4, con los valores correspondientes a cuando el polímero no ha sido modificado y cuando está totalmente modificado, se pueden calcular las constantes m y b. Estas constantes, junto con el contenido de nitrógeno (%N) obtenido mediante análisis elemental, permiten encontrar la masa molar de la unidad repetitiva modificada, Ur . Esta masa molar Ur está relacionada con los valores de Ur_0 y Ur_{100} , mediante la Ecuación (5):

$$Ur = x * Ur_0 + y * Ur_{100} \quad (5)$$

Donde Ur_0 corresponde a la masa molar de la unidad repetitiva de polímero sin modificar, Ur_{100} a la masa molar de la unidad repetitiva modificada, y x e y son las fracciones molares correspondientes a las unidades monoméricas del polímero sin modificar y modificado respectivamente, donde se cumple que:

$$x + y = 1 \quad (6)$$

Realizando un sistema de ecuaciones con las Ecuaciones 5 y 6, se puede conocer la fracción molar y , que indica la fracción molar del polielectrolito modificado, y puede ser luego expresado en porcentaje de modificación.

2.5.2 Adsorción de los polielectrolitos sobre superficies sólidas

Las isothermas de adsorción de los polielectrolitos sobre superficies sólidas se obtuvieron mediante elipsometría ex-situ en un elipsómetro de ángulo variable L116S300 STOKES (Gaertner Scientific Corporation, USA) provisto de un láser de He-Ne con una longitud de onda de $\lambda = 632,8$ nm y un ángulo de incidencia, Φ de 70° a una temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

La elipsometría es una técnica de análisis óptica no destructiva y de gran resolución, que puede medir espesores de alrededor de 1 \AA . Se basa en que la luz cambia su estado de polarización luego de que incide sobre una determinada superficie y ocurre reflexión de ésta. Este cambio de polarización depende de las propiedades ópticas del sustrato, la capa superficial y el ambiente. El elipsómetro no mide de forma directa el espesor de la película depositada sobre la superficie del sustrato, sino que mide los cambios de fase (Δ) y amplitud (Ψ) del haz de luz incidente y reflejado desde una superficie plana y reflectora. Esto implica que los ángulos elipsométricos Δ y Ψ no entreguen ninguna información sobre la estructura o composición de la muestra, haciendo necesaria la introducción de modelos ópticos teóricos para poder calcular las propiedades que se están buscando. Si las propiedades ópticas de las películas utilizadas son conocidas, el método

elipsométrico resulta ser muy preciso y sencillo para determinar su espesor. El espesor de la película de polielectrolito adsorbida fue calculado a partir de los ángulos elipsométricos Δ y Ψ utilizando un modelo de multicapas compuestas por sustrato-medio o sustrato-capa desconocida (APS o película de polielectrolito)-medio, utilizando el programa computacional Elli, basado en la ecuación de elipsometría y cálculos iterativos con matrices de Jones.⁹²

Para el proceso de adsorción de polielectrolitos sobre superficies sólidas, se utilizaron como sustratos sólidos obleas de silicio (silicon wafers, SiW) con una capa de óxido nativo de aproximadamente 1,5 nm de espesor. Los SiW fueron cortados en cuadrados de 1 cm² de área y fueron lavados a 70 °C durante 30 min con una disolución oxidativa, mezcla de hidróxido de amonio (25% v/v), peróxido de hidrógeno (30% v/v) y agua desionizada en proporción de 1:1:5 (v/v/v), respectivamente. Luego, las placas fueron lavadas con agua desionizada y secadas con N₂ gaseoso y se determinó su espesor mediante elipsometría ex-situ utilizando los índices de refracción $n = 3,88 - i0,018$ para silicio puro, $n = 1,00$ para aire y $n = 1,462$ para capas finas de SiO₂.

Posteriormente, la modificación de las superficies de SiW se realizó introduciendo grupos amino-terminales utilizando APS. Las placas fueron introducidas durante 30 s en una disolución de 1% v/v de APS utilizando tolueno como disolvente a 60 °C.⁹³ Luego, fueron lavadas con tolueno, secadas con N₂ gaseoso y su espesor fue determinado mediante elipsometría ex-situ utilizando los índices de refracción $n = 1,424$ para APS y $n = 1,00$ para aire. Se utilizaron las placas cuyo espesor de APS

mostraron valores entre 0,8 y 1,2 nm, valor que corresponde al espesor de una monocapa de APS.^{93,94}

Por último, para llevar a cabo la adsorción de los polielectrolitos sobre las superficies modificadas hidrofílicamente con APS, se prepararon disoluciones de los distintos polielectrolitos a concentraciones entre $1,0 \times 10^{-5}$ g/L y 1,0 g/L. Las placas de SiW modificadas con APS se introdujeron en estas disoluciones durante 3 h, transcurrido este tiempo, se lavaron con agua desionizada. Finalmente, las placas fueron secadas con N_2 gaseoso y su espesor se determinó mediante elipsometría ex-situ para finalmente ser guardadas en recipientes limpios para evitar contaminación o adhesión de polvo.

La cantidad de polielectrolito adsorbida (Γ) fue determinada utilizando la Ecuación 7^{92,95}:

$$\Gamma = \frac{d_{pol}(n_{pol} - n_0)}{\frac{dn}{dc}} = d_{pol} * c_{pol} \quad (7)$$

Donde n_{pol} y d_{pol} son el índice de refracción y el espesor del polielectrolito adsorbido respectivamente, n_0 es el índice de refracción del disolvente determinado con un refractómetro de Abbe, c_{pol} es la concentración de polielectrolito en la capa y dn/dc es el incremento del índice de refracción con la concentración que tiene un valor de 0,16 mL/g.

2.6 Síntesis y estabilización de nanopartículas de cobre

Las nanopartículas de cobre, para los polielectrolitos con fracción de *N*-vinil-2-pirrolidona, fueron sintetizadas mediante la adición de disoluciones acuosas de

acetato de cobre (II) al polielectrolito en proporciones 1:2 (v/v) entre la sal precursora y el polielectrolito, en base molar. Mientras que, para la síntesis utilizando polielectrolitos con fracción de etileno, debido a que no presentaron una capacidad reductora, se utiliza ácido ascórbico como agente reductor a concentración equimolar con la sal de cobre (II) y en proporciones 1:2:4 (v/v/v) entre el reductor, la sal precursora y el polielectrolito estabilizante. Se utilizaron concentraciones de 0,6 mM, 1,2 mM y 1,8 mM. La reacción fue mantenida a 100 °C a reflujo en un baño de silicona en ambiente inerte de N₂. Para el El progreso de la reacción fue seguido mediante espectroscopía de UV-vis y cambios de color de las dispersiones. El cambio de coloración en la reacción es posible observarlo en la Figura 10. La caracterización de las NPs se llevó a cabo mediante espectroscopia UV-vis, XPS, SEM, TEM y EDX.

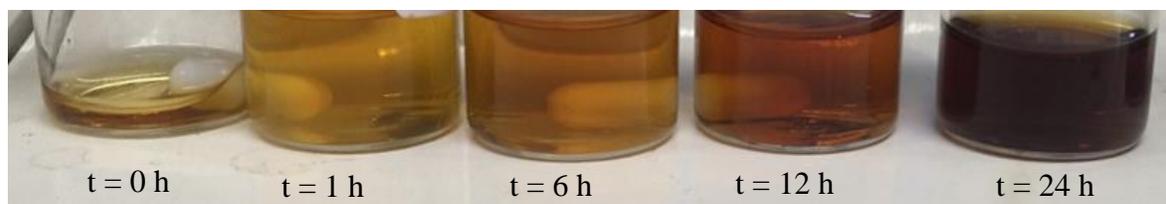


Figura 10. Avance de síntesis observada por cambio de coloración de Cu_xONPs sintetizadas con P(AM-*alt*-VP)-Glu.

2.7 FABRICACIÓN FOTOCATALIZADOR

Las superficies modificadas se obtuvieron a partir de superficies de silicon wafer (SiW) las que fueron oxidadas y posteriormente modificadas con APS. Posterior a la modificación con APS, las superficies fueron sumergidas en disoluciones de NPs estabilizadas para obtener una adhesión por inmersión.

2.8 ESTUDIOS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La actividad fotocatalítica se evaluó a través de la tasa de decoloración de 2,4-D bajo iluminación UV-vis siguiendo el procedimiento propuesto por Barrientos et. al.⁹⁶ Para esto, se utilizó una lámpara de xenón modelo Apex Arc de 150 W con 0,1 ° de divergencia y una solución acuosa (0,1 M) de sulfato de cobre (II) como filtro, que absorbe la radiación a longitudes de onda inferiores a 340 nm y superiores a 680 nm, simulando el espectro solar.⁹⁷ Al tener el filtro en un recipiente de cuarzo con un espesor considerable, se absorbió el calor generado por la lámpara, manteniendo el sistema a temperatura ambiente, evitando los efectos catalíticos y evitando la fotólisis de 2,4-D.⁹⁸ La lámpara se colocó a 20 cm del fotorreactor y el filtro se centró entre ambos. La mezcla reactiva consistía, para los sistemas anclados, en 1 g de fotocatalizador/ L en 25 mL de solución acuosa de 2,4-D (5×10^{-5} mol/L) y para los sistemas depositados en SiW, 2 láminas de éstos en 25 mL de solución acuosa de 2,4-D (5×10^{-5} mol/L). La solución incluida en el fotorreactor se agitó continuamente usando un agitador magnético. Antes de la irradiación, la mezcla se agitó en la oscuridad durante 100 minutos para establecer el equilibrio de adsorción/desorción. Para cada medición, se extrajeron 2 mL de la mezcla de reactivos del reactor a intervalos de tiempo especificados (30 min) y se centrifugaron para separar el material fotocatalítico de la solución tratada.

CAPÍTULO 3

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LOS COPOLÍMEROS P(AM-*alt*-VP) y P(AM-*alt*-Et), AMINO-AZÚCAR Y POLIELECTROLITOS

La caracterización molecular de los copolímeros P(AM-*alt*-Et), P(AM-*alt*-VP) y de los polielectrolitos, fue realizada utilizando de forma complementaria espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (RMN-¹H) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono trece (RMN-¹³C).

La caracterización molecular del amino-azúcar se llevó a cabo mediante espectroscopía de RMN-¹H y RMN-¹³C a temperatura ambiente.

3.1.1 Fraccionamiento de P(AM-*alt*-Et)

Un importante aspecto para tener en consideración al momento de trabajar con copolímeros comerciales es la posibilidad de una alta polidispersidad en sus pesos moleculares, producto de esto, la reproducibilidad asociada a su uso se ve afectada. Debido a que el copolímero P(AM-*alt*-Et) es de origen comercial con pesos moleculares reportados entre 100.000 g/mol y 500.000 g/mol fue necesario reducir su polidispersidad. Al obtener el espectro completo del P(AM-*alt*-Et), mediante el uso de la curva de calibración realizada con los estándares de dextrano, se encontraron pesos moleculares promedios en peso (\bar{M}_w) desde 80.000 g/mol hasta pesos moleculares cercanos a $1,7 \times 10^5$ g/mol, lo que se refleja en la Figura 11.

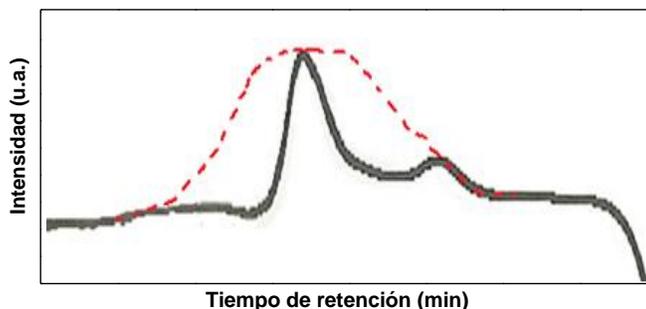


Figura 11. Representación de cromatograma SEC para curva de las poblaciones de peso molecular por SEC para P(AM-*alt*-Et)

En la Figura 11 se observa en negro el cromatograma completo obtenido en tampón fosfato 0,1 M para el copolímero P(AM-*alt*-Et). Debido a esto, propiedades como viscosidad, resistencia al impacto, resistencia a la deformación, u otras, pierden reproducibilidad si se trabaja con el copolímero crudo.

3.1.1.1 Determinación del par solvente/no-solvente para el fraccionamiento de P(AM-*alt*-Et)

El fraccionamiento fue realizado por medio de un sistema solvente/no-solvente, donde el copolímero debe ser soluble en un disolvente y se debe añadir un no-solvente que, si bien no solubilice a éste, debe ser miscible con el disolvente en todo el rango de composición de mezcla. Debido a esto, se realizó un estudio de solubilidad en disolventes de diferente polaridad con el propósito de obtener el par solvente/no-solvente adecuado. La Tabla 7 muestra que el copolímero es soluble en solventes de alta constante dieléctrica a excepción de acetonitrilo e insoluble en solventes de baja constante dieléctrica, es decir, solventes de carácter apolar.

La separación de las fracciones se obtiene por medio del desplazamiento de las interacciones polímero-solvente por medio de la adición de un “agente precipitante” que interaccione con el solvente, pero no con el copolímero.

Tabla 7. Solubilidad de poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) en diferentes solventes.⁹⁹

Solvente	Solubilidad	Constante dieléctrica a 25 °C
Agua	+	80,00
Dimetilsulfoxido (DMSO)	+	46,68
Dimetilformamida	+	38,30
Acetonitrilo	-	37,50
Metanol	+	32,63
Etanol	+	24,30
Acetona	+	20,10
n-propanol	+	20,00
n-butanol	+	18,00
Diclorometano	-	9,10
Tetrahidrofurano (THF)	-	7,50
Acetato de etilo	-	6,02

Cloroformo	-	4,81
Benceno	-	2,27
Tetracloruro de carbono (TCC)	-	2,25
Éter de petróleo (40 – 60 °C)	-	

+: Soluble a temperatura ambiente; -: Insoluble a temperatura ambiente

En la Tabla 7 se muestra un estudio del espectro de solubilidad, del que se desprenden los posibles solventes y agentes precipitantes. De esta manera y utilizando la información reportada de miscibilidad entre aquellos solventes que solubilizan al copolímero y los que no lo hacen, se obtuvo la Tabla 8, donde se resumen esa interacción.

Tabla 8. Relación de miscibilidad entre solventes y precipitantes

Solvente	Agua	DMSO	DMF	Metanol	Acetona	n-propanol	n-butanol
No solvente							
Acetonitrilo	O	O	O	O	O	O	O
Diclorometano	X	O	O	O	O	O	O
THF	O	O	O	O	O	O	O
Acetato de etilo	X	O	O	O	O	O	O
Cloroformo	X	O	O	O	O	O	O
Benceno	X	O	O	O	O	O	O
TCC	X	O	O	O	O	O	O

Éter de petróleo	X	X	X	X	O	O	O
	X: no miscible				O: miscible		

Es posible observar que el agua presenta miscibilidad sólo con acetonitrilo y THF, los solventes DMSO, DMF y metanol muestran miscibilidad con todos los no-solventes a excepción de éter de petróleo (40-60 °C) y los solventes acetona, n-propanol y n-butanol son miscibles con todos los no-solventes propuestos. Con el fin de prevenir posibles reacciones secundarias, se estableció el uso de acetona como solvente para el P(AM-*alt*-Et). Por otro lado, para la elección del no-solvente fueron realizados ensayos de precipitación del copolímero en acetona con los diferentes solventes que, según la Tabla 8, no presentan interacción con el copolímero y que son miscibles con el solvente.

Los resultados de volumen utilizado para la precipitación del copolímero en acetona se muestran en la Tabla 9. El par solvente/no-solvente a utilizar para el fraccionamiento del copolímero es acetona/éter de petróleo (40-60 °C) ya que fue el no-solvente que utilizó el menor volumen para precipitar el polímero.

Tabla 9. Volumen de no-solvente utilizado para la precipitación de disolución de P(AM-*alt*-Et) en acetona al 1%.

Solvente	Volumen (mL)
Diclorometano	13,8
Acetonitrilo	8,2
THF	7,6
Acetato de etilo	5,9
Cloroformo	4,4
Éter de petróleo	3,6

Los volúmenes de no-solvente utilizados y el porcentaje de copolímero obtenido para cada fracción se muestran en la Tabla 10 junto al porcentaje de copolímero de cada fracción en relación con el total.

Tabla 10. Volúmenes de éter de petróleo (40-60 °C) utilizado y masa recuperada de disolución de copolímero en acetona al 1% (m/v).

Fracción	Volumen (mL)	Masa recuperada (%)
1	12	6,3
2	7	4,3
3	13	29,1
4	6	27,4
5	7	18,1

3.1.1.2 Determinación peso molecular promedio en peso de las fracciones de P(AM-*alt*-Et) obtenidas

Para determinar el peso molecular de cada fracción se realizó una curva de calibración utilizando como estándar dextrano. La Tabla 11 muestra los datos obtenidos de tiempo de retención (Tr) y volumen de retención (Vr). Los Vr se calculan utilizando la Ecuación 9 donde los Tr son obtenidos desde los cromatogramas SEC a un flujo de 0,3 mL/min.

$$Vr = Tr * 0,3 \quad (8)$$

Tabla 11. Parámetros obtenidos desde los cromatogramas SEC.

Dextrano (\bar{M}_w)	Tr (min)	Vr (μ L)
148000	72,54	21,76
227000	70,17	21,05
410000	68,96	20,69
668000	67,16	20,15

Mediante un gráfico del logaritmo natural del peso molecular vs el V_r (Figura 12), se obtuvo la ecuación de la recta que describe el comportamiento de los estándares utilizados para determinar los pesos moleculares de cada fracción por medio de extrapolación a esta curva. La ecuación de la recta que describe esta función está definida por “ $y = -0,4118 * X + 14,2343$ ” donde X corresponde al volumen de retención.

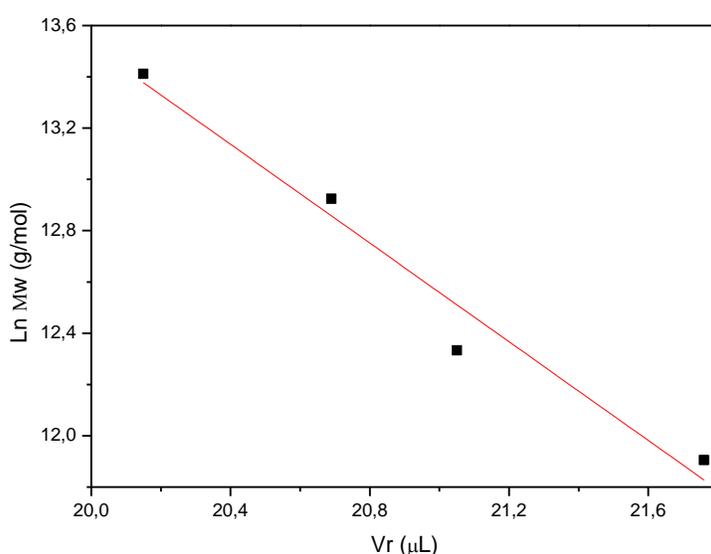


Figura 12. Gráfico $\text{Ln}(\bar{M}_w)$ vs V_r para estándares de dextrano.

En la Figura 13 se observa el cromatograma SEC del copolímero sin fraccionar. El peso molecular para cada población registrado fue obtenido mediante el uso de la ecuación de la recta anteriormente determinada. Los valores obtenidos son reportados en la Tabla 12.

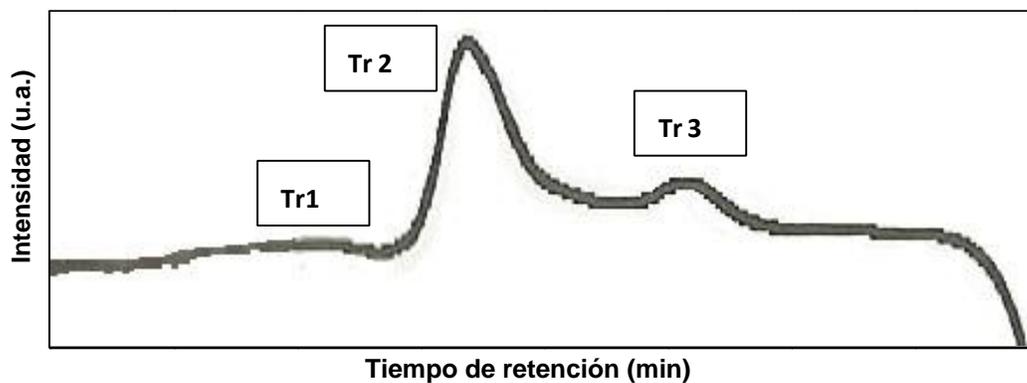


Figura 13. Cromatograma SEC de P(AM-*alt*-Et) sin fraccionar de intensidad (u.a.) vs tiempo de retención (min).

Tabla 12. Señales obtenidas desde el cromatograma SEC del copolímero sin fraccionar.

Tr (s)	Vr (μ L)	\bar{M}_w (g/mol)
1) 63,76	19,13	1.740.000
2) 68,36	20,51	470.000
3) 74,49	22,35	81.000

En la Figura 14 se observan los cromatogramas SEC obtenidos para cada fracción, las que presentan las señales y pesos moleculares descritos en la Tabla 13.

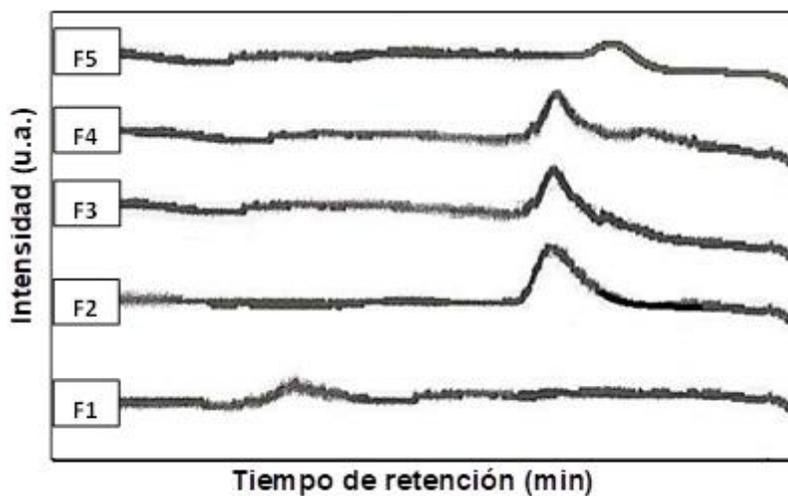


Figura 14. Cromatogramas SEC de las fracciones obtenidas al fraccionar P(AM-*alt*-Et) de intensidad (u.a.) vs tiempo de retención (min).

Tabla 13. Señales registradas de los cromatogramas SEC de las fracciones separadas desde P(AM-*alt*-Et).

Fracción (F)	Tr (s)	Vr (μ L)	\bar{M}_w (g/mol)
F1	63,33	18,99	2.000.000
F2	68,53	20,56	430.000
F3	68,93	20,68	400.000
F4	69,33	20,80	360.000
F5	74,50	22,35	85.000

Como se puede apreciar en la Tabla 12, la fracción 1 presenta un peso molecular cercano a 2×10^6 g/mol, las fracciones 2, 3 y 4 un peso molecular cercano a 4×10^5 g/mol, mientras que la fracción 5 muestra una fracción cercana a 85.000 g/mol. Adicionalmente a cada fracción, mediante la utilización de un viscosímetro Ubbelohde, se le determinó su viscosidad relativa. Se observó que los tiempos de escurrimiento disminuyen a medida que el peso molecular de las fracciones disminuye (Tabla 14). Esta tendencia es posible atribuirla al menor volumen hidrodinámico de los polímeros a medida que disminuye el peso molecular y que a medida que el peso molecular aumenta, las interacciones intermoleculares de tipo polímero-polímero van aumentando. Esto conlleva a una disminución de las interacciones polímero-solvente generando así que, a mayor peso molecular, mayor su conformación de ovillo compacto que presente el copolímero. De esta manera, para la realización del trabajo se utilizaron las fracciones 2, 3 y 4, fracciones que se encuentran, en comparación, cercanas entre ellas permitiendo una mejor reproducibilidad de los experimentos.

Tabla 14. Viscosidad relativa para las fracciones separadas desde P(AM-*alt*-Et).

Fracción	Tiempo (s)	η_{esp} (dL/g)
Polímero	233,97	1,227
1	232,59	1,225
2	231,36	1,213
3	230,97	1,211
4	229,91	1,205

5

205,97

1,080

3.1.2 Determinación del peso molecular para el copolímero P(AM-*alt*-VP)

El peso molecular viscosimétrico (\bar{M}_v) del P(AM-*alt*-VP) se determinó mediante la medición de viscosidad específica a distintas concentraciones y aplicando la Ecuación 1. En la Tabla 15 se muestran los tiempos de escurrimiento para cada concentración de polímero utilizada.

Tabla 15. Tiempo de escurrimiento para P(AM-*alt*-VP) a diferentes concentraciones.

C (g/dL) *	Tiempo (s)	η_{esp} (dL/g)
0,46	107,08	0,047
0,53	112,08	0,096
0,80	120,14	0,175

*Solvente: HCl al 0,2% (v/v)

Graficando los datos reportados en la Tabla 15, se determinó una viscosidad intrínseca de 0,108 (dL/g). Utilizando los valores de $K = 3,01 \times 10^{-5}$ y $a = 0,64$ en la Ecuación 1, se determinó que el peso molecular viscosimétrico (\bar{M}_v) del copolímero P(AM-*alt*-VP), corresponde a 12.000 g/mol.¹⁰⁰

3.1.3 Espectroscopía de infrarrojo

La caracterización de los polielectrolitos obtenidos se llevó a cabo mediante FT-IR, RMN-¹³C y RMN-¹H. Estas técnicas se utilizaron de forma complementaria debido a que la compleja estructura de los polielectrolitos y su alto peso molecular genera una superposición de bandas y señales características de los sistemas.

La Figura 15, muestra el espectro de FT-IR obtenido para el P(AM-*alt*-Et) en sus fracciones 2, 3 y 4. En éstas, se observaron las bandas características de este copolímero reportadas previamente en la literatura.⁹¹ En 1854 y 1771 cm⁻¹ se observan las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, de los grupos carbonilo de la unidad monomérica de AM, mientras que las bandas que se evidencian en 1224, 960 y 921 cm⁻¹ son características del estiramiento de los enlaces C—O—C del AM. En 2937 y 2874 cm⁻¹ se observan las bandas características del estiramiento de las unidades CH y CH₂, y en 1457 y 1097 cm⁻¹ las bandas correspondientes a deformaciones del metileno de la cadena principal del P(AM-*alt*-Et).

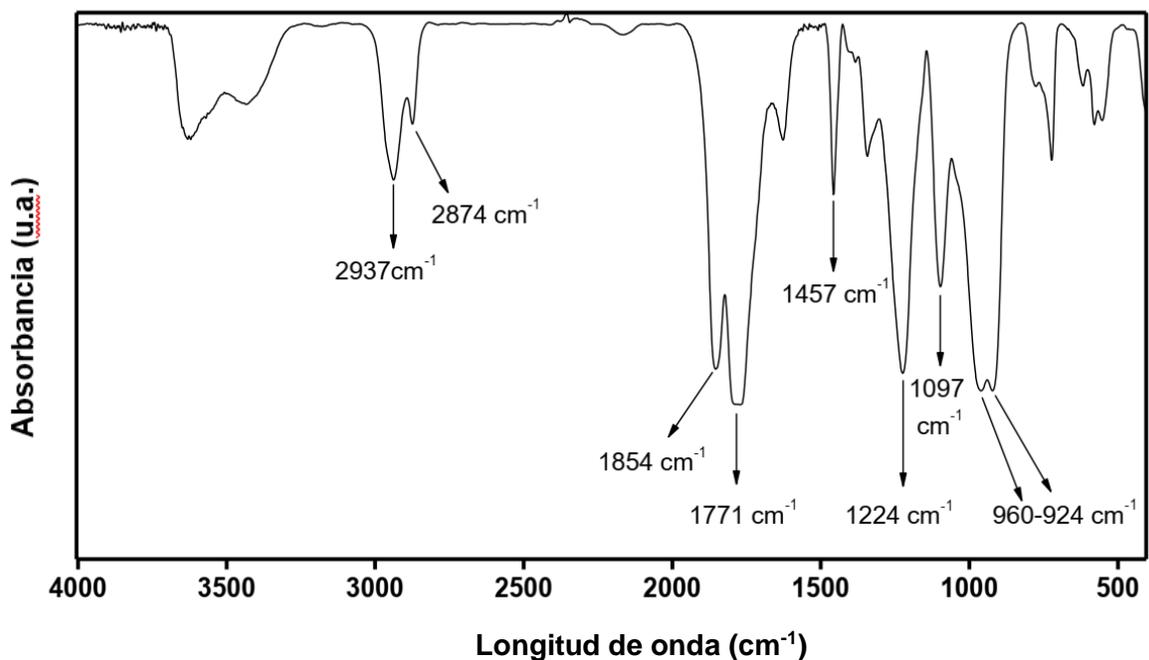


Figura 15. Espectro FT-IR obtenido para el copolímero P(AM-*alt*-Et).

En la Figura 16 se muestra el espectro de FT-IR del polielectrolito P(AM-*alt*-VP)-Glu. No se observan las bandas en 1854 y 1771 cm^{-1} de los grupos carbonilos del copolímero, pero si dos bandas fuertes en 1604 y 1598 cm^{-1} (estiramiento asimétrico) y bandas de mediana intensidad entre 1350 y 1450 cm^{-1} (estiramiento simétrico) de los grupos carbonilos de sales de ácido carboxílico del polielectrolito derivado. También se observa una banda intensa en 1694 cm^{-1} (estiramiento C=O) y una banda ancha e intensa entre 3200 y 3500 cm^{-1} (estiramiento N-H) que corresponden al grupo amida formado por la modificación del copolímero. Finalmente, debido a la proximidad entre las bandas de absorción del enlace N-H amida con los grupos hidroxilo (O-H), las bandas correspondientes a estos grupos

(estiramiento) se encuentran solapadas entre 2900 y 3500 cm^{-1} y no es posible observarlas de forma independiente.

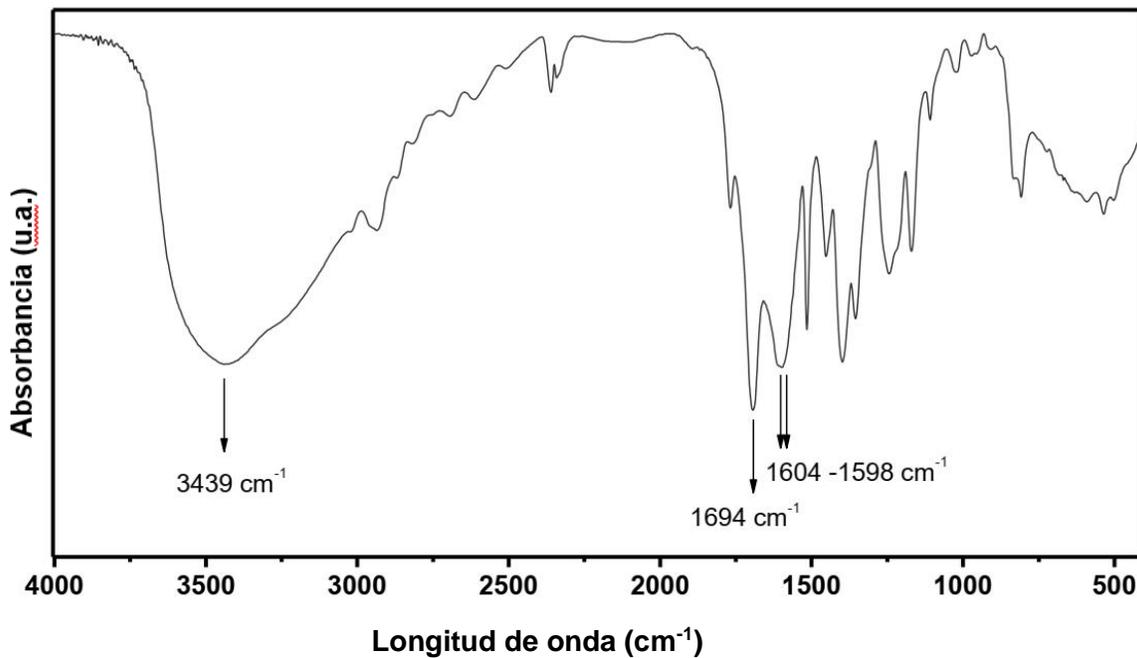


Figura 16. Espectro de FT-IR obtenido para el polielectrolito P(AM-*alt*-Et)-Glu.

La Figura 17 muestra el espectro FT-IR obtenido para el copolímero P(AM-*alt*-VP) donde en 1855 y 1784 cm^{-1} se observan las señales correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente del grupo carbonilo en un anhídrido cíclico y en 1220, 1082 y 941 cm^{-1} , respectivamente las que corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C—O—C en anhídridos cíclicos. Las señales clásicas de 2937 y 2874 cm^{-1} corresponden al estiramiento del grupo $-\text{CH}_2$ y las de 1457 y 1097 cm^{-1} , corresponden a deformaciones del mismo, en tanto que, a 1672 cm^{-1} se observa la señal correspondiente al grupo carbonilo de la fracción *N*-vinil-2-pirrolidona.

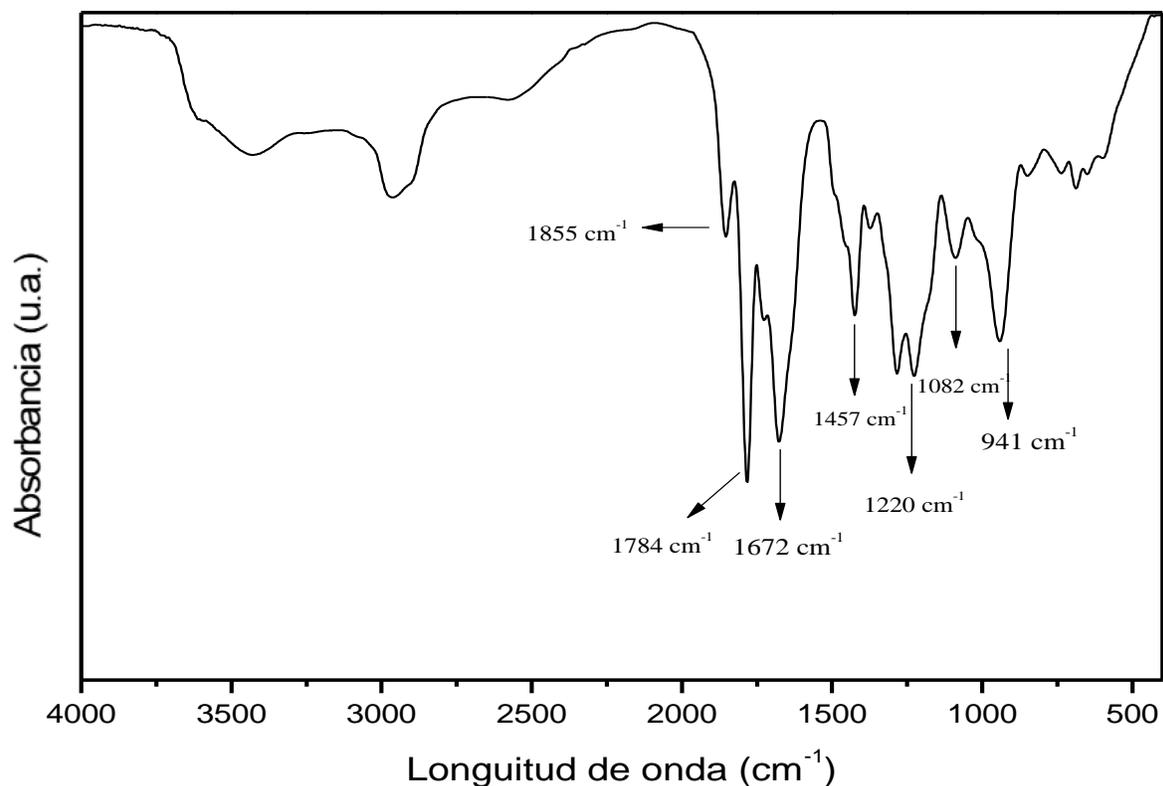


Figura 17. Espectro de FT-IR obtenido para el copolímero P(AM-*alt*-VP).

El espectro de FT-IR del polielectrolito P(AM-*alt*-VP)-Glu (Figura 18), las señales en 1855 y 1784 cm^{-1} de la fracción AM no se observan para dar paso de señales de mediana intensidad en 1597, 1598 y 1604 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento asimétrico de los grupos carbonilos de las sales de ácido carboxílico. Estas señales van acompañadas de una banda con 2 a 3 señales entre 1350 y 1450 cm^{-1} correspondiente a la vibración del estiramiento simétrico de dicho grupo. Una señal de alta intensidad aparece a los 1650 cm^{-1} se asocia al grupo C=O de la amida que se forma debido a la funcionalización. Además, se evidencia una señal intensa y ancha entre 3200 y 3500 cm^{-1} que corresponde al estiramiento

N-H de dicho grupo amida que, se encuentra solapada con la tensión del enlace amida y también con las señales correspondientes a los grupos O-H del azúcar, motivo por el que no es posible observarla de forma independiente. Por otro lado, es posible ver el estiramiento del carbonilo del grupo ácido a 1717 cm^{-1}

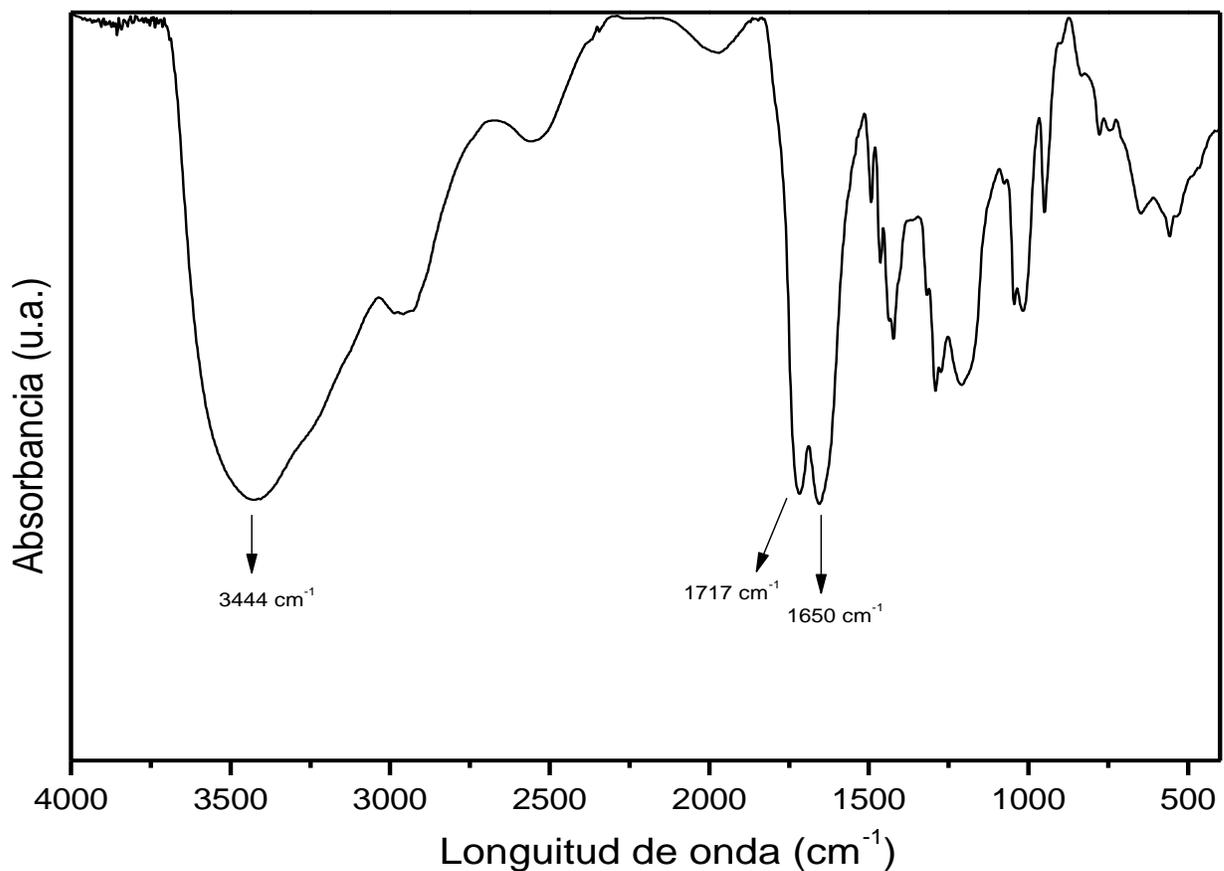


Figura 18. Espectro de FT-IR obtenido para el polielectrolito P(AM-*alt*-VP)-Glu.

El uso de esta técnica de forma aislada no es capaz de dar una información absoluta sobre la estructura de los polielectrolitos modificados, por lo cual se realizaron espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C .

6.1.4 RMN-¹H de polielectrolitos modificados con glucosamina

La Figura 19 muestra el espectro RMN-¹H del copolímero P(AM-*alt*-VP)-Glu.

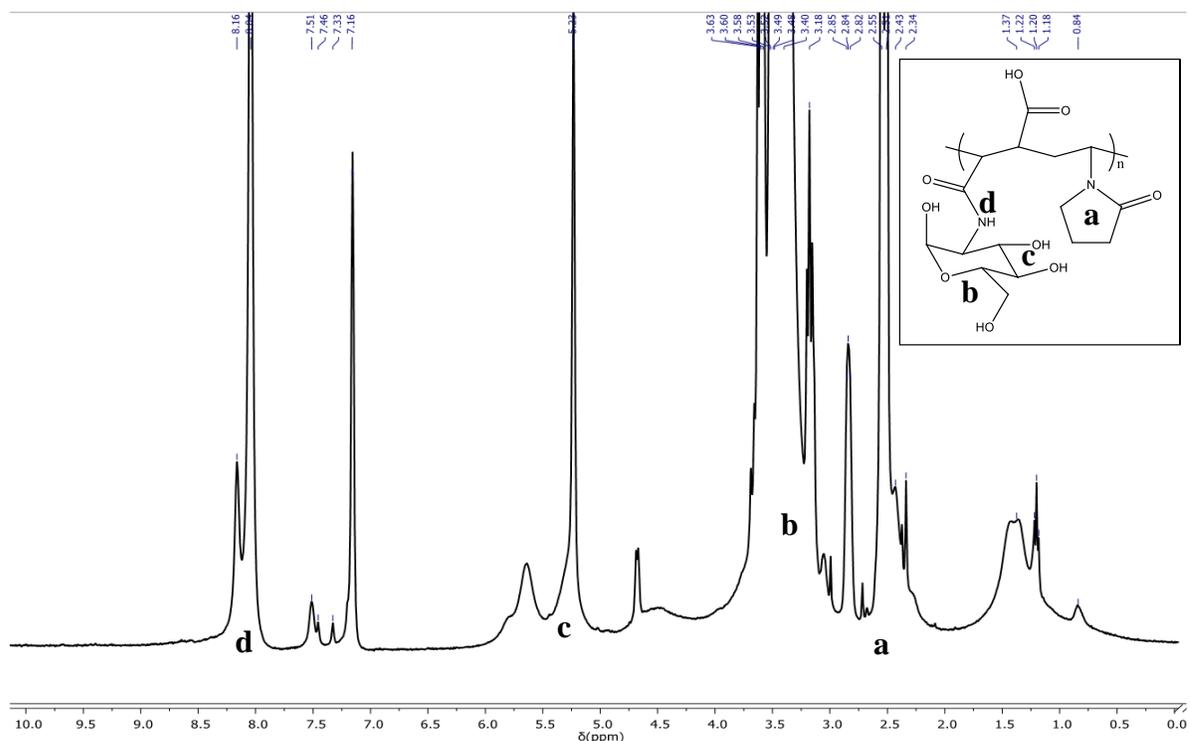


Figura 19. Espectro de RMN-¹H para P(AM-*alt*-VP)-Glu en agua deuterada (D₂O).

En el espectro, se observan las señales correspondientes a los 6 hidrógenos del ciclo pirrolidin-2-ona entre 2,2 y 2,7 ppm. También, es posible observar las señales correspondientes a los 7 protones C-H de la unidad glucosamina entre 2,8 y 3,7 ppm. Los protones C-H de la cadena principal se observan a un desplazamiento químico cercano a 2,5 ppm, para el caso de los 2 protones de la fracción AM y cercano a 3,5 ppm para el protón unido al carbono C-N. El protón del grupo O-H del carbono α del azúcar tiene un desplazamiento químico cercano a 8 ppm. Por otro lado, los 3 protones de los grupos O-H del azúcar tienen un desplazamiento

químico cercano a los 5 ppm. El protón del enlace amida (N-H), se observa a un desplazamiento de 7,16 ppm aproximadamente.

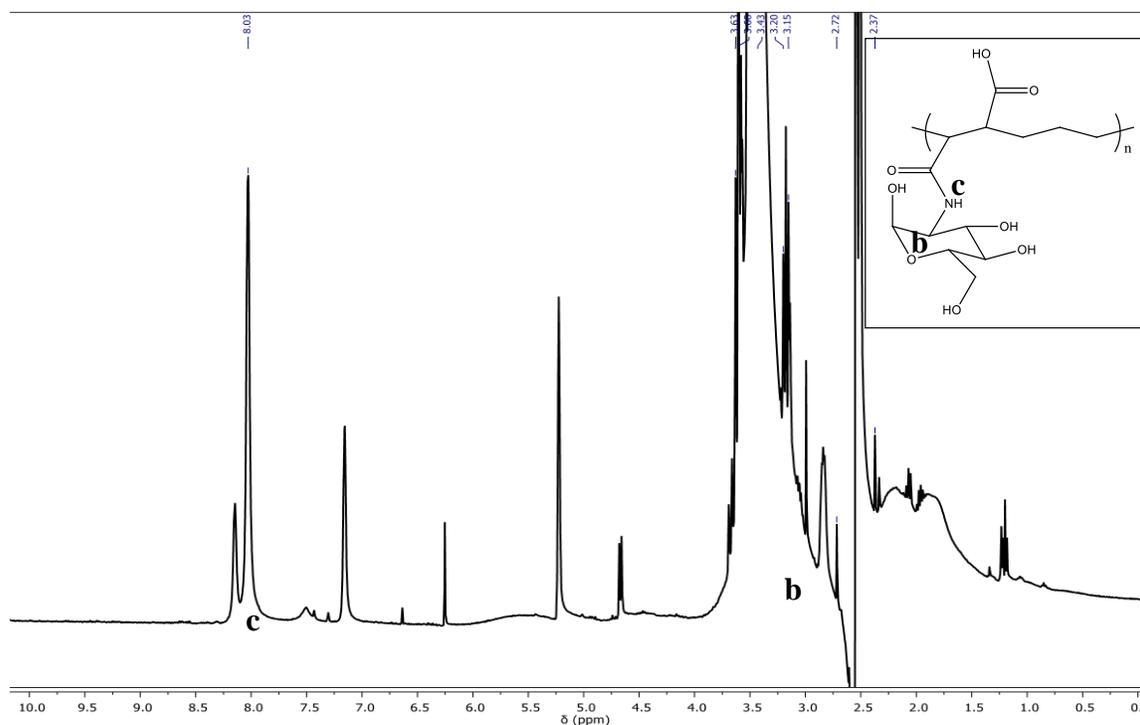


Figura 20: Espectro de RMN-¹H para P(AM-*alt*-Et)-Glu en agua deuterada.

La Figura 20, muestra el espectro RMN-¹H de P(AM-*alt*-Et)-Glu. Se observan las señales características de los átomos de hidrógeno pertenecientes al comonómero etileno del comonómero a un desplazamiento químico de 2,5 ppm. Los hidrógenos pertenecientes a la parte alquílica de la glucosamina se observan a un desplazamiento entre 3,0 y 4,0 ppm. El protón del grupo O-H enlazado al C α del azúcar se observa cercano a 8,0 ppm mientras que, los otros 3 protones de los grupos O-H del azúcar se observan a un desplazamiento químico cercano a 5 ppm. Finalmente, la señal N-H de la fracción amida se registra cercano a 7,20 ppm.

3.1.5 RMN-¹³C de polielectrolitos modificados con glucosamina

En la Figura 21 se muestra el espectro RMN-¹³C de P(AM-*alt*-Et)-Glu. En ésta es posible observar las señales características de los átomos de C del comonomero etileno entre 20 y 30 ppm mientras que, los C del AM se encuentran a 54 ppm. Las señales correspondientes a los C de la cadena lateral se encuentran entre 62 y 72 ppm, y las señales de los grupos C=O son posibles de observar a 167 ppm.

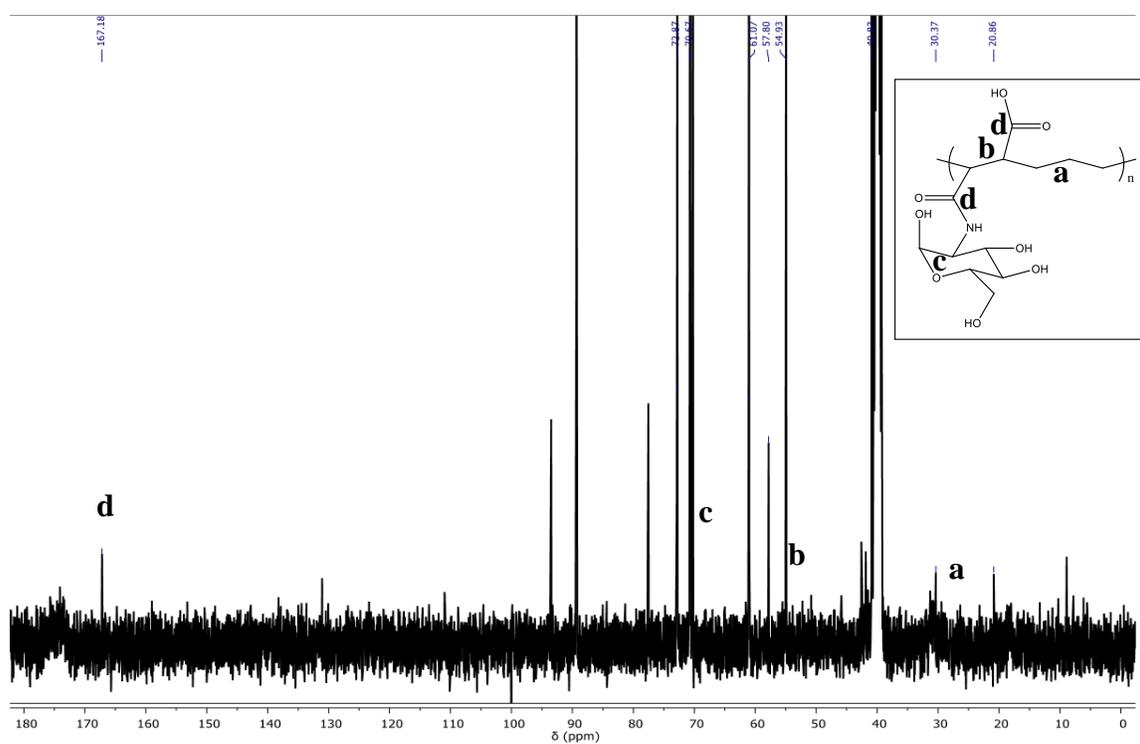
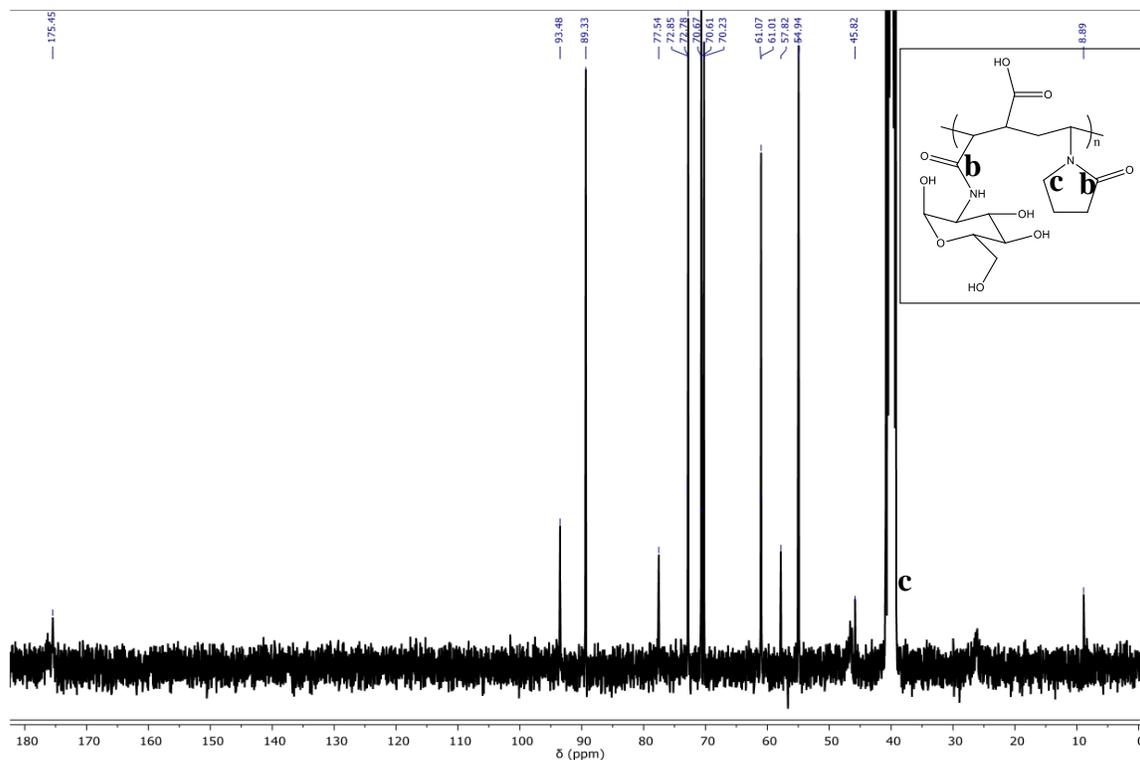


Figura 21: Espectro de RMN-¹³C para P(AM-*alt*-Et)-Glu en DMSO-*d*₆.



La Figura 22. Espectro de RMN- ^{13}C para P(AM-*alt*-VP)-Glu en DMSO- d_6 .

La Figura 22 muestra el espectro de RMN- ^{13}C para el polielectrolito P(AM-*alt*-VP)-Glu. En el espectro, se observan las señales correspondientes a los carbonos de la porción glucosamina entre 55 y 93 ppm siendo la señal de 93 ppm la correspondiente al carbono anomérico. La señal correspondiente a los grupos C=O se observa a 175 ppm y los carbonos del ciclo se observan a un desplazamiento cercano a los 40 ppm.

3.1.6 Caracterización molecular de polielectrolitos mediante mediciones de viscosidad relativa en función del pH

La conformación de los polielectrolitos varía según el pH de la solución en el que se encuentren. Esto se debe a que, al poseer grupos ionizables, éstos pueden captar o ceder un protón según el pH del medio y, de esta manera, modular el tipo de interacciones predominantes que estas estructuras presenten. Así, es posible dar cuenta que tan ovillado o extendido están los polielectrolitos a los distintos pH. La Figura 23 muestra las curvas obtenidas en el estudio de viscosidad relativa en función del pH para los dos polielectrolitos preparados a partir de glucosamina. Para P(AM-*alt*-VP)-Glu (curva a), la máxima viscosidad relativa se encuentra a pH 7, donde alcanza un valor de 0,22 (dL/g). El polielectrolito P(AM-*alt*-Et)-Glu (curva b), presenta un máximo al mismo pH cercano a 3,6 (dL/g) que es 16 veces mayor al presentado por P(AM-*alt*-VP)-Glu. Este resultado es concordante con lo esperado por las diferencias de pesos moleculares, ya que P(AM-*alt*-VP)-Glu por la funcionalidad de sus comonómeros, tiene un comportamiento similar a una varilla rígida, mientras que el grupo etileno en P(AM-*alt*-Et)-Glu permite que este polielectrolito sea ovillado y tenga mayor flexibilidad. Así, para P(AM-*alt*-VP)-Glu, las interacciones predominantes serían de tipo polielectrolito-solvente lo que permite una mayor disponibilidad del material para interactuar con sales metálicas. Por otro lado, en el caso de P(AM-*alt*-Et)-Glu sus interacciones predominantes serían polielectrolito-polielectrolito, lo que genera una menor disposición de las cadenas para interactuar con sales metálicas. Los resultados obtenidos para los polielectrolitos derivados de Gal, presentan un comportamiento similar y el gráfico es posible observarlo en el Anexo.

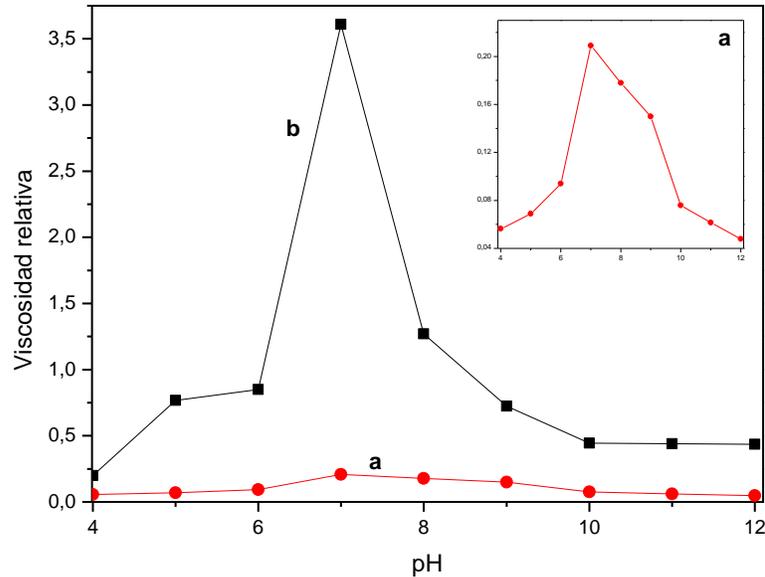


Figura 23. Gráfico de viscosidad relativa vs pH para a) P(AM-*alt*-VP)-Glu y b) P(AM-*alt*-Et)-Glu, donde el recuadro es una ampliación de la curva (a).

3.1.7 Comportamiento de adsorción de los polielectrolitos sobre superficies sólidas

El estudio del comportamiento de adsorción de los polielectrolitos en la superficie de SiW, permite determinar tanto los parámetros a utilizar para la adsorción de los sistemas fabricados, como también el régimen que controla su proceso de adsorción.

El comportamiento de adsorción de los polielectrolitos P(AM-*alt*-VP)-Glu y P(AM-*alt*-Et)-Glu sobre superficies sólidas modificadas hidrofílicamente con grupos amino-terminales, fue analizado a través de isothermas de adsorción, que fueron obtenidas a partir de disoluciones acuosas de los polielectrolitos en NaCl 0,001 y 0,1 M a pH 4,0 y 7,0. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 24.

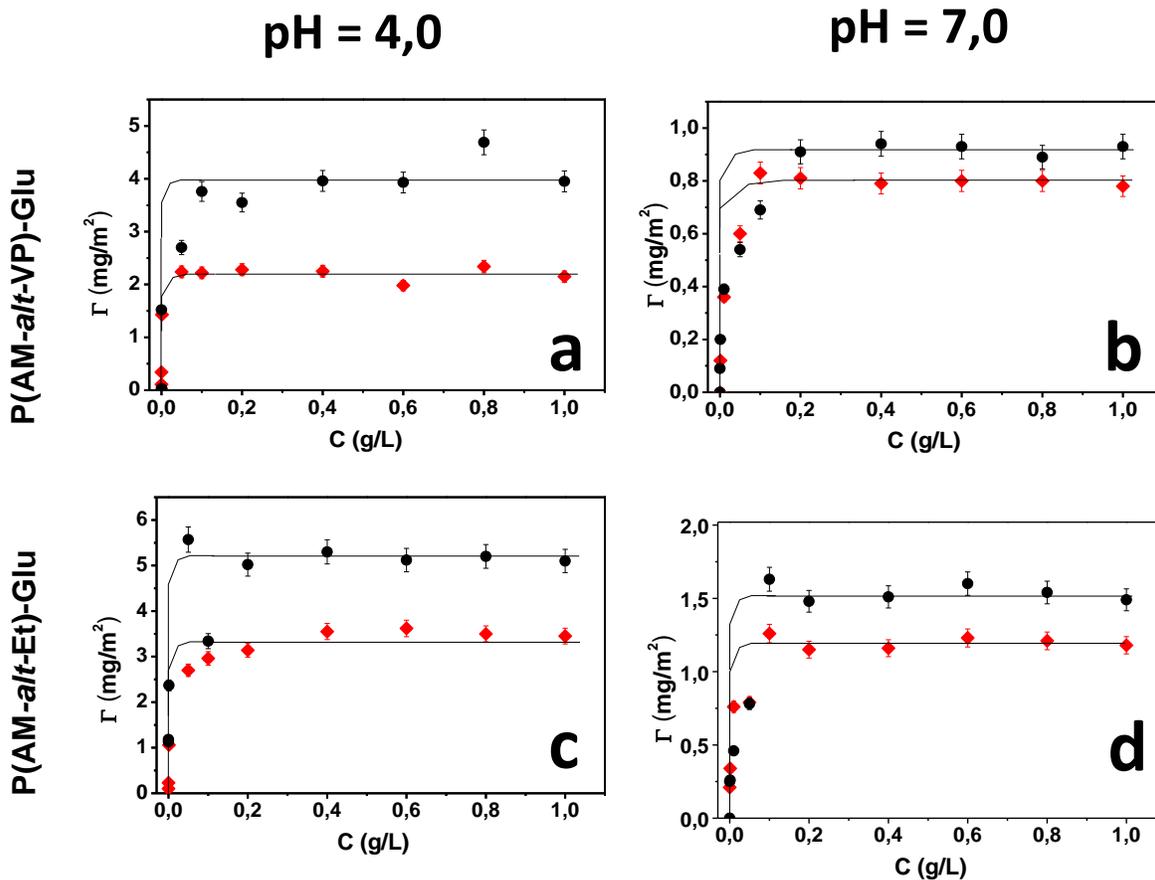


Figura 24. Isothermas de adsorción obtenidas para a) y b) P(AM-*alt*-VP)-Glu, c) y d) P(AM-*alt*-Et)-Glu sobre superficies amino-terminales a pH 4,0 y 7,0 respectivamente a diferentes concentraciones de polielectrolito. [NaCl] (●) 0,1 M y (♦) 0,001 M.

En todos los casos, se observa que a medida que aumenta la concentración del polielectrolito, aumenta la cantidad adsorbida de éstos hasta alcanzar un *plateau*, a una concentración cercana a 0,1 (g/L). De esta manera, los procesos de adsorción de polielectrolitos sobre superficies sólidas pueden ser descritos en 3 etapas: difusión, adhesión y reordenamiento. La primera de éstas corresponde a la *difusión* de las cadenas desde el seno de la disolución hacia la superficie, seguido de la

adhesión de éstas sobre la superficie para finalmente *reordenarse* sobre la misma.¹⁰¹

Las isotermas de adsorción de los polielectrolitos a ambos pH estudiados, muestran que la cantidad adsorbida sobre la superficie amino-terminal es mayor a cualquier concentración del polielectrolito en presencia de una mayor concentración de sal. El aumento de la concentración de sal en la disolución produce un apantallamiento de los segmentos cargados de los polielectrolitos. Esto provoca una disminución en la repulsión entre las cadenas, generando así, un cambio conformacional de los polielectrolitos adoptando una forma más ovillada. De esta manera, los polielectrolitos se comportan como un material neutro y se adsorben sobre la superficie formando agregados. De esta forma, se define un comportamiento denominado régimen de “*adsorción aumentada por apantallamiento*” el que sugiere que la fuerza que determina la interacción entre la superficie y el polielectrolito es principalmente de tipo hidrofóbica.¹⁰²

3.1.8 Determinación del porcentaje de modificación de los polielectrolitos y porcentaje de desprotección de polielectrolitos derivados de Gal

Los resultados de análisis elemental revelaron el porcentaje de masa de nitrógeno contenido en cada uno de los polielectrolitos. En la Tabla 16 se muestra la masa molar de la unidad repetitiva (Ur) de cada polielectrolito, el porcentaje de nitrógeno obtenido mediante análisis elemental y el porcentaje de modificación calculado para cada uno.

Tabla 16. Masa molar de la unidad repetitiva de los copolímeros, polielectrolitos-Glu, (U_{r0}) y (U_{r100}), porcentaje de nitrógeno determinado por análisis elemental y porcentaje de modificación.

Unidad Repetitiva	Fórmula Molecular	U_{r0} o U_{r100} (g/mol)	Nitrógeno contenido (%)*	Porcentaje de modificación (%)
P(AM- <i>alt</i> -Et)	$C_6H_6O_3$	126,112	0	0
P(AM- <i>alt</i> -VP)	$C_{10}H_{11}O_4N$	209,202	6,69	0
P(AM- <i>alt</i> -Et)-Glu	$C_{12}H_{19}O_8N$	305,285	3,31	72
P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu	$C_{16}H_{24}O_9N_2$	388,375	6,71	93
P(AM- <i>alt</i> -Et)-Gal	$C_{18}H_{27}O_8N$	385,414	2,76	76
P(AM- <i>alt</i> -VP)-Gal	$C_{22}H_{33}O_9N_2$	469,512	5,64	94

*Porcentaje entregado por análisis elemental.

La diferencia en los porcentajes de modificación puede ser explicada, en parte, por el peso molecular de ambos polímeros base. Por un lado, la P(AM-*alt*-VP) utilizada tiene un peso molecular viscosimétrico cercano a los 12000 g/mol mientras que P(AM-*alt*-Et) utilizado es de peso molecular cercano a los 400000 g/mol. Además, el primero se asemeja a una varilla rígida y las unidades VP están fuertemente solvatadas por el disolvente, lo que genera una conformación que tienden a ser extendida.

La Tabla 17 muestra los porcentajes de carbono analizados a los polielectrolitos derivados de Gal antes y después de la desprotección de los grupos O-H del aminoazúcar. Al considerar la masa y porcentaje de carbono antes de la desprotección como el Ur_0 y utilizando las Ecuaciones 4, 5 y 6, se obtiene la desprotección reportada.

Tabla 17. Masa molar de la unidad repetitiva de los copolímeros, polielectrolitos-Glu, (Ur_0) y (Ur_{100}), porcentaje de carbono determinado por análisis elemental y porcentaje de desprotección.

Unidad Repetitiva	Fórmula Molecular	Ur_0 o Ur_{100} (g/mol)	Carbono contenido (%)*	Porcentaje de desprotección (%)
P(AM- <i>alt</i> -Et)	$C_6H_6O_3$	126,112	56,1	0
P(AM- <i>alt</i> -VP)	$C_{10}H_{11}O_4N$	209,202	56,28	0
P(AM- <i>alt</i> -Et)-Gal	$C_{12}H_{19}O_8N$	305,285	32,59	69
P(AM- <i>alt</i> -VP)-Gal	$C_{16}H_{24}O_9N_2$	388,375	38,29	77

*Porcentaje entregado por análisis elemental.

3.2 Caracterización de las nanopartículas de cobre

Las nanopartículas sintetizadas con los copolímeros modificados con los hidratos de carbono fueron caracterizadas por medio de espectroscopía UV-vis, XPS, Microscopia Electrónica de Barrido, Microscopia Electrónica de Transmisión y

Análisis Elemental Semicuantitativo (EDS). El uso de disoluciones de sal precursora de concentraciones 0,60 mM y 1,20 mM no presentaron resultados significativos y debido a esto, se trabajó a concentración de sal 1,80 mM. A esta condición de concentración de sal los polielectrolitos que contienen *N*-vinil-2-pirrolidona lograron reducir a NPs y estabilizarlas. Por otro lado, los polielectrolitos con fracción de etileno no fueron capaces de reducir las sales de cobre (II) a NPs. Debido a esto, fue necesario el uso de ácido ascórbico como agente reductor.

3.2.1 Espectros UV-vis para Cu_xONPs-polielectrolitos en base a VP y análisis XPS

La Figura 25 muestra el espectro UV-visible para las Cu_xONPs estabilizadas con los polielectrolitos a concentración de sal precursora de 1,8 mM en medio acuoso.

En el espectro, es posible observar un máximo de absorbancia a 275 nm, banda frecuentemente asociada a nanopartículas de óxido de cobre (I).¹⁰³

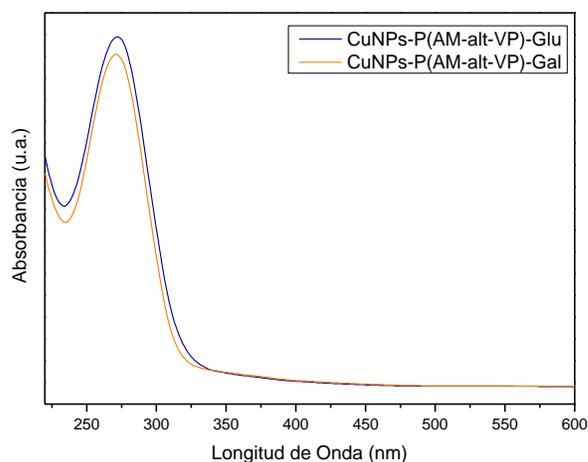


Figura 25. Espectros UV-vis para P(AM-*alt*-VP) modificada con Glu y Gal.

La Figura 26 a) y b) muestra los espectros XPS de la muestra $\text{Cu}_x\text{ONPs-P(AM-*alt*-VP)-Glu}$ que representan las señales de a) $\text{Cu}2p$ ($\text{Cu}2p_{3/2}$ a 936,33 eV y $\text{Cu}2p_{1/2}$ a 956,23 eV) y b) $\text{O}1s$ (538,7 y 533,9 eV). Es difícil identificar los diferentes estados de oxidación de las especies de Cu a partir de los espectros de $\text{Cu}2p$ y $\text{O}1s$ ya que las posiciones de sus picos están muy cerca. Sin embargo, la ausencia de los dos picos principales tanto en la banda a 956 eV ($\text{Cu}2p_{1/2}$) y 936 eV ($\text{Cu}2p_{3/2}$) confirman la ausencia de CuO en la muestra.

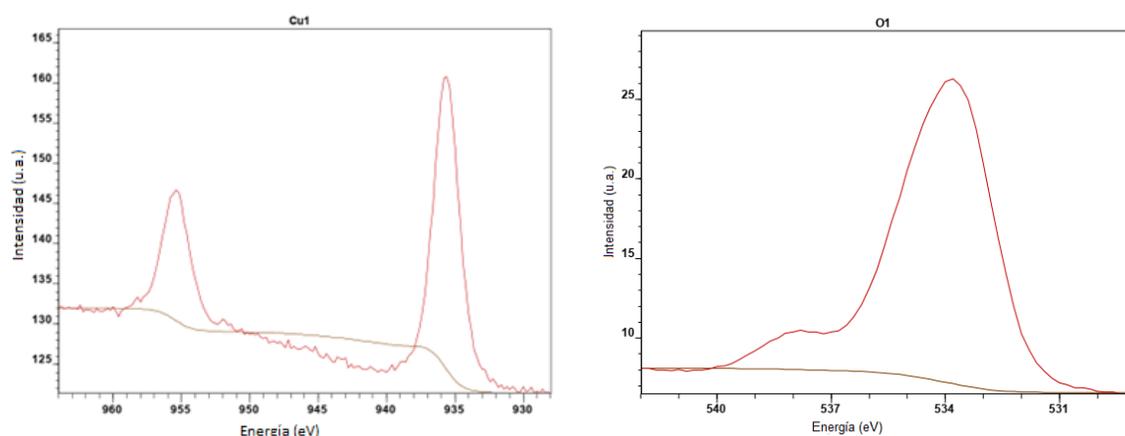


Figura 26. Espectros XPS de a) nivel 3d de Cu ($\text{Cu}2p$) y b) el nivel 1s de O ($\text{O}1s$) para $\text{Cu}_x\text{ONPs-P(AM-*alt*-VP)-Glu}$.

De igual manera, las NPs de Cu_2O suelen oxidarse fácilmente a CuO . A partir del espectro $\text{O}1s$, la energía de enlace a 533,9 eV corroboró la presencia de grupos hidrofílicos que contienen oxígeno, como los grupos hidroxi/epoxi.¹⁰⁴

3.2.2 Caracterización molecular de nanopartículas mediante microscopía electrónica de barrido, SEM

La morfología de las Cu_xONPs sintetizadas a partir de los diferentes polielectrolitos, fueron estudiados mediante FESEM junto a análisis EDX para, de esta manera, realizar un análisis elemental semicuantitativo.

La Figura 27 muestra imágenes FESEM de las Cu_xONPs reducidas y estabilizadas por P(AM-*alt*-VP)-Glu. Se observa que las Cu_xONPs obtenidas se encuentran aglomeradas en cúmulos distinguibles con tamaños entre 45 nm y 58 nm. El análisis EDX muestra que los cúmulos observados corresponden a Cu, permitiendo así confirmar que las nanopartículas obtenidas contienen cobre.

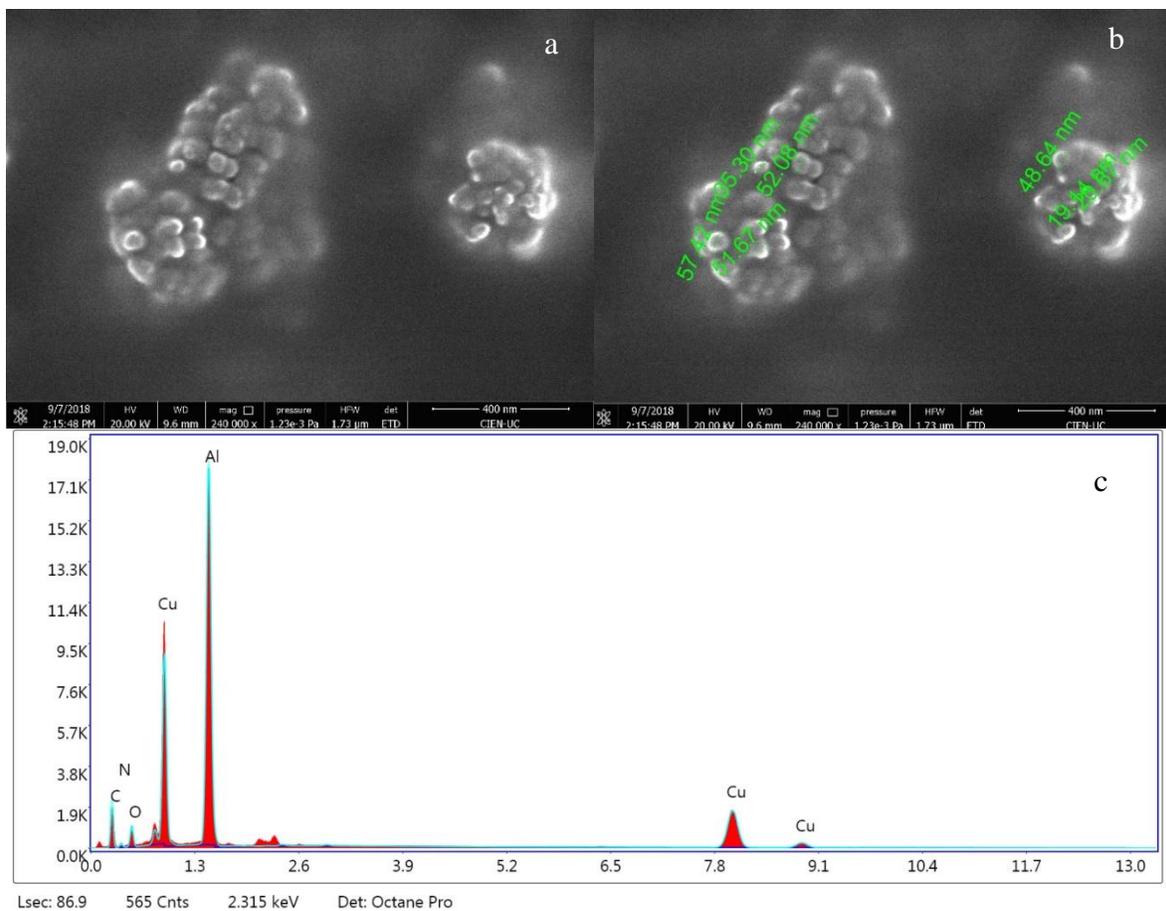


Figura 27. Imagen FESEM de a) NPs de Cu reducida y estabilizada con P(AM-*alt*-VP)-Glu b) imagen (a) con indicador de tamaño y c) análisis EDX de (a).

La Figura 28 muestra imágenes FESEM de las Cu_xONPs reducidas y estabilizadas por P(AM-*alt*-VP)-Gal. Se observa que las Cu_xONPs obtenidas presentan una morfología esférica y se muestran altamente dispersa. Los tamaños se encuentran entre 15 nm y 50 nm a excepción de una zona donde se observa un cúmulo aglomerado conformado por nano y micropartículas. El análisis EDX muestra la presencia de cobre en las nanopartículas estudiadas y una intensa señal de aluminio, atribuible al soporte utilizado para el análisis de las muestras.

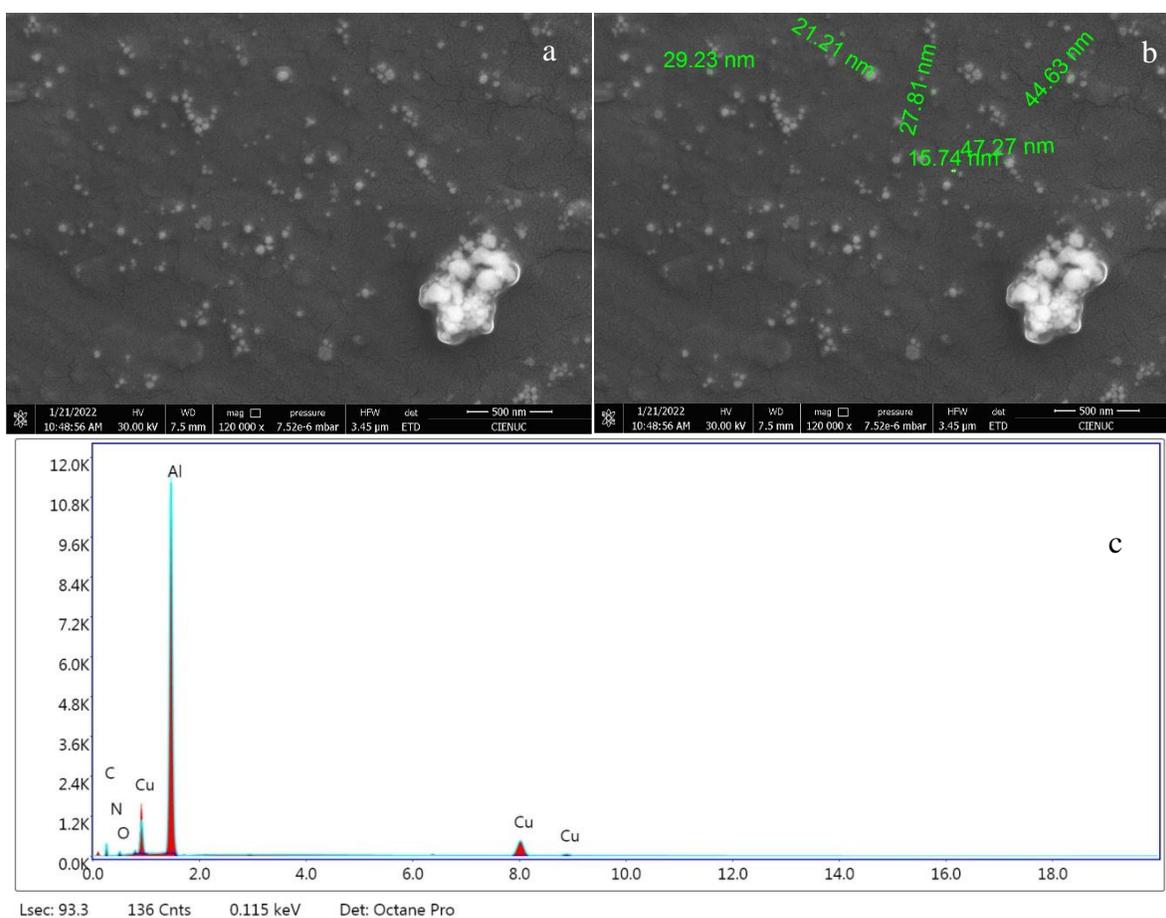


Figura 28. Imagen FESEM de a) NPs de Cu reducida y estabilizada por P-(AM-*alt*-VP)-Gal b) imagen (a) con indicador de tamaño y c) análisis EDX de (a).

Al comparar las Figuras 27 y 28 es posible evidenciar la influencia de la cadena lateral de ambos polielectrolitos. Es posible observar que el aumentar la separación entre el hidrato de carbono y el copolímero, se produce una mejor dispersión de las NPs producto del aumento en la flexibilidad del polielectrolito resultante. De esta manera, la capacidad de “rodear” y estabilizar las Cu_xONPs se ve favorecida.

La Figura 29 muestra imágenes FESEM de las Cu_xONPs reducidas y estabilizadas por P(AM-*alt*-Et)-Glu. Se observa que las NPs obtenidas presentan una morfología de racimos aglomerados uno al lado del otro. Tienen tamaños de granos en el rango de 40 a 100 nm y el análisis EDX nos confirma la presencia de Cu en la muestra.

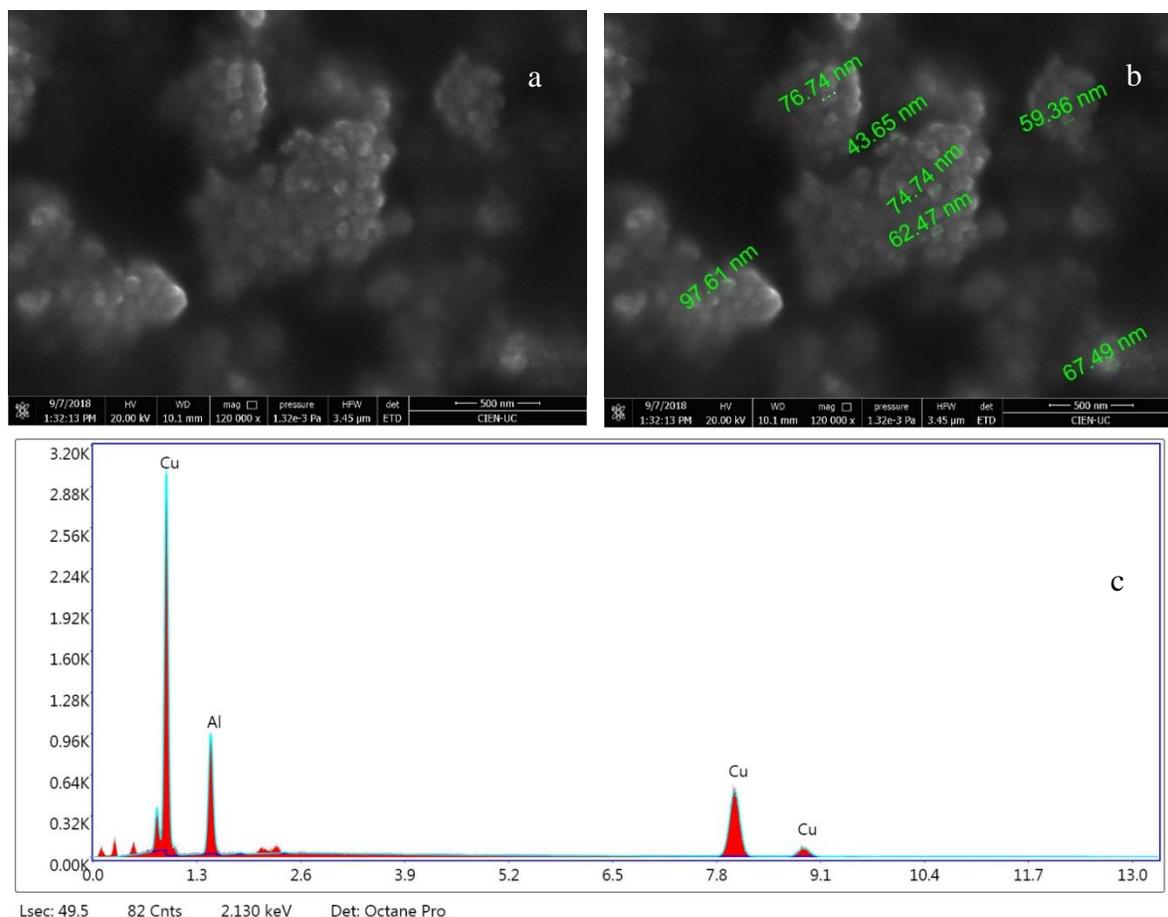


Figura 29. Imagen FESEM de a) NPs de Cu reducida y estabilizada por P(AM-*alt*-Et)-Glu b) imagen (a) con indicador de tamaño y c) análisis EDX de (a).

La Figura 30 muestra imágenes FESEM donde se observan micropartículas reducidas y estabilizadas por P(AM-*alt*-Et)-Gal. Se observa que es posible encontrar cúmulos amorfos con tamaños de 242 nm a 740 nm. Si bien las partículas se encuentran claramente aisladas, su tamaño difiere notoriamente en comparación con las NPs obtenidas con los sistemas previamente estudiados. La conformación altamente ovillada que presenta P(AM-*alt*-Et) debería favorecer la estabilización de las NPs sintetizadas ya que éstas al quedar envueltas en el polielectrolitos, se dificultarían las reacciones de oxidación. El análisis EDX permite evidenciar que las micropartículas corresponden a Cu

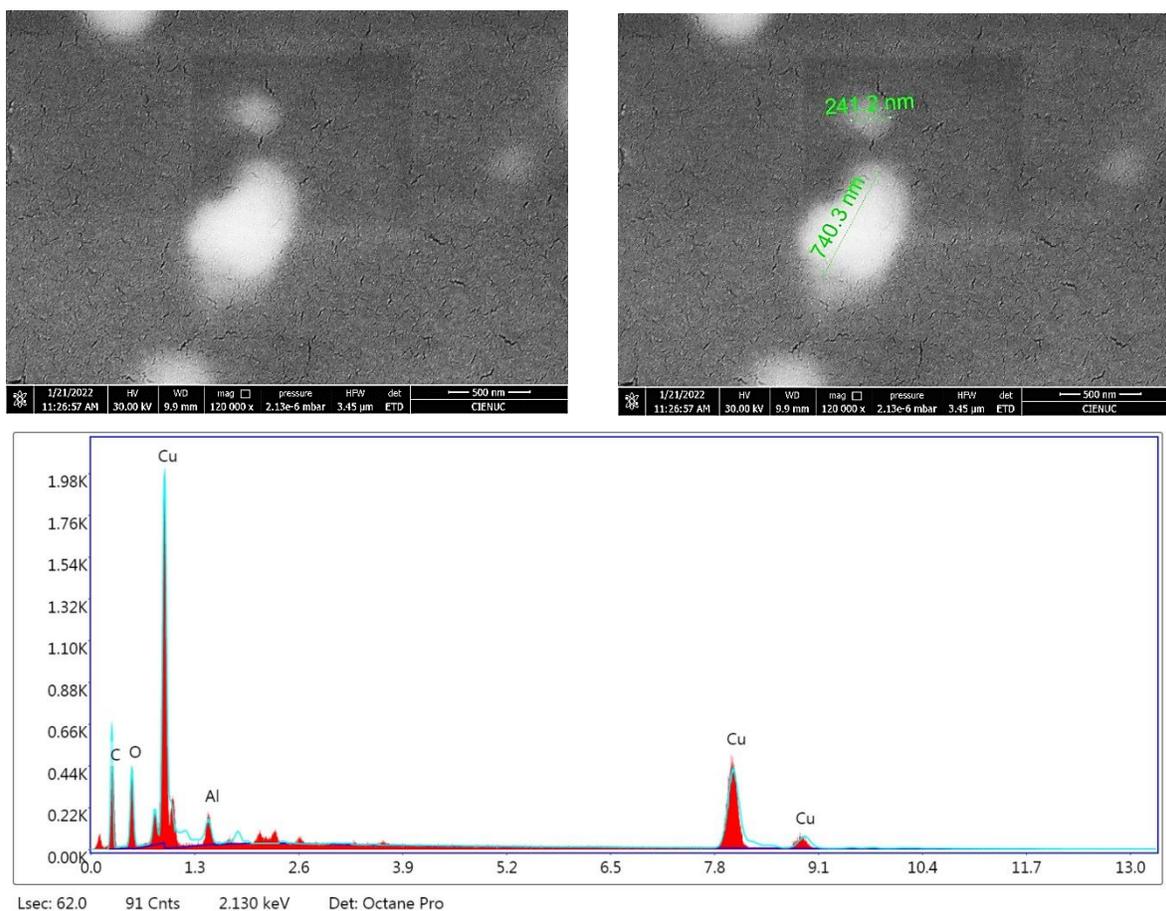


Figura 30. Imagen FESEM de a) NPs de Cu reducida y estabilizada por P(AM-*alt*-Et)-Gal, b) imagen (a) con indicador de tamaño y c) análisis EDX de (a).

Comparando las imágenes FESEM obtenidas para cada sistema estudiado, es posible comprobar que, tanto el comonomero que acompaña al AM, como también el tipo de cadena lateral, tienen influencia en la síntesis de las Cu_xONPs . Por un lado, los polielectrolitos derivados de $P(AM-alt-VP)$, tienen una tendencia a interactuar con el disolvente del entorno facilitando así las reacciones de modificación con los azúcares y su interacción con los iones cobre para su reducción y posterior estabilización.

A pesar de que este polielectrolito no tiende a ovillarse como los derivados de $P(AM-alt-Et)$, el anillo pirrolidónico genera un efecto estabilizante entre los iones y la superficie de las Cu_xONPs por interacción de éstos con el oxígeno carbonílico y el nitrógeno del anillo. Esto afecta la densidad electrónica de la superficie de las NPs y permite así mejorar el efecto estabilizador ejercido para el polielectrolito.¹⁰⁵⁻

3.2.3 Caracterización molecular de nanopartículas mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM

Mediante microscopía electrónica de transmisión se caracterizaron las nanopartículas de cobre obtenidas utilizando los diferentes polielectrolitos.

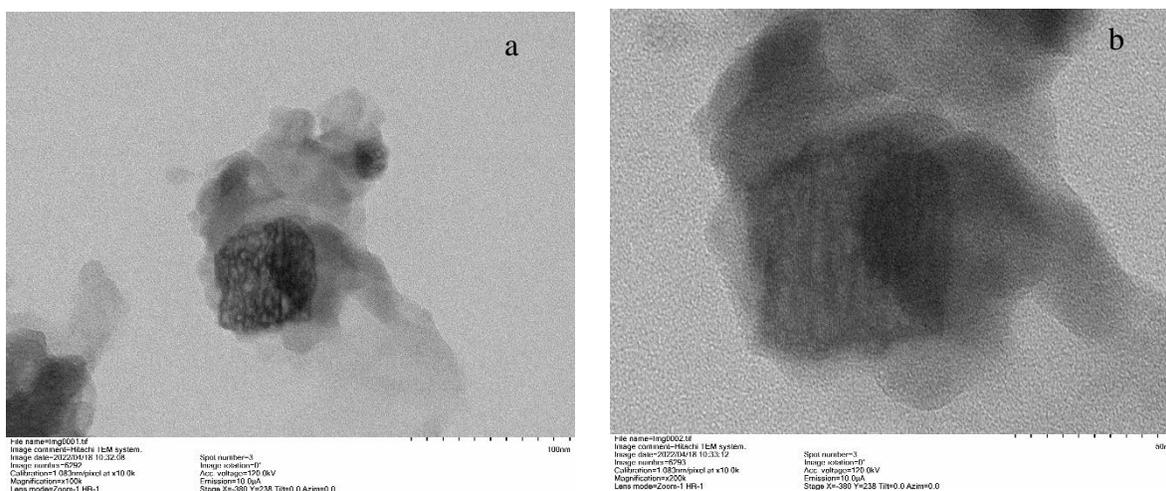


Figura 31. Imagen TEM para NPs de a) cobre obtenidas a partir de P(AM-*alt*-VP)-Glu y b) un zoom de (a).

En la Figura 31, se muestran las Cu_xONPs obtenidas utilizando el polielectrolito P(AM-*alt*-VP)-Glu como agente reductor y estabilizante. Se observa que la NPs tiene una forma de hexágono distorsionado con un tamaño promedio de 60 nm de diámetro.

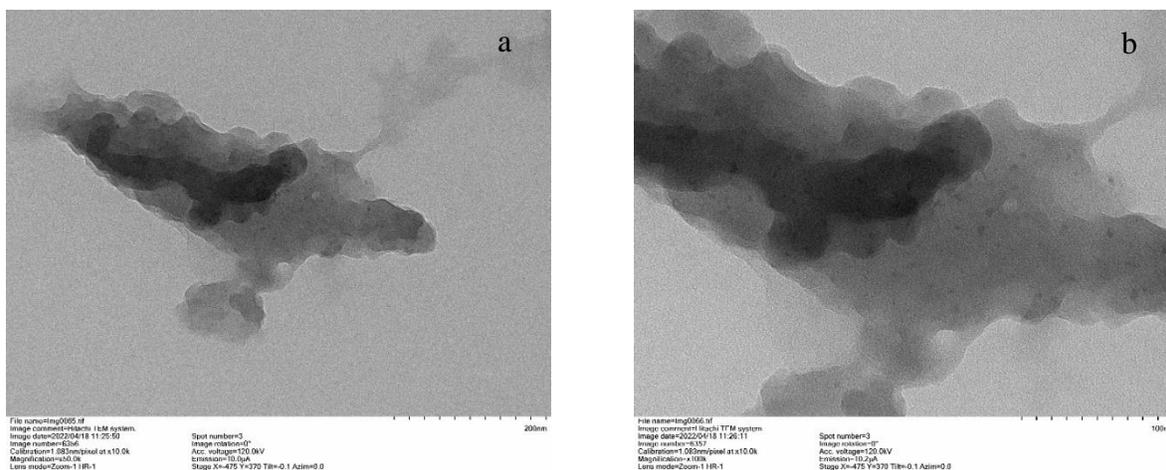


Figura 32. Imagen TEM para a) NPs de cobre obtenidas a partir de P(AM-*alt*-VP)-Gal y b) un zoom de (a).

En la Figura 32, se muestran las Cu_xONPs obtenidas utilizando el polielectrolito P(AM-*alt*-VP)-Gal como agente reductor y estabilizante. Se observa que las NPs se encuentran rodeadas del polielectrolito, el cual está aglomerado en torno a éstas. Los tamaños de las Cu_xONPs se encuentran entre 5 nm y 12 nm.

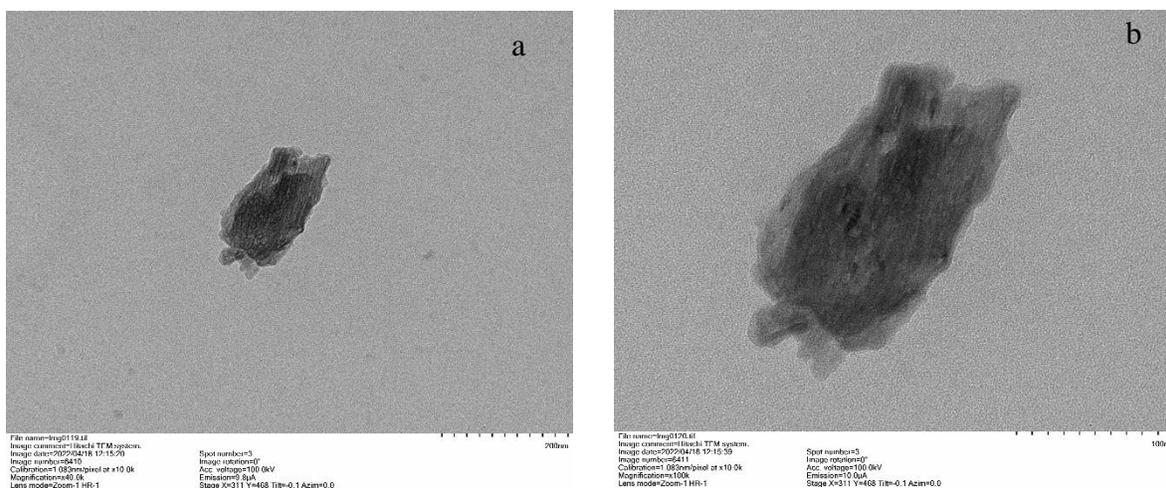


Figura 33. Imagen TEM para a) NPs de cobre obtenidas a partir del uso de P(AM-*alt*-Et)-Glu y b) un zoom de (a).

En la Figura 33, se pueden observar las Cu_xONPs obtenidas utilizando el polielectrolito P(AM-*alt*-Et)-Glu como estabilizante. Las NPs no presenta una forma definida y su tamaño de partícula bordea los 72 nm.

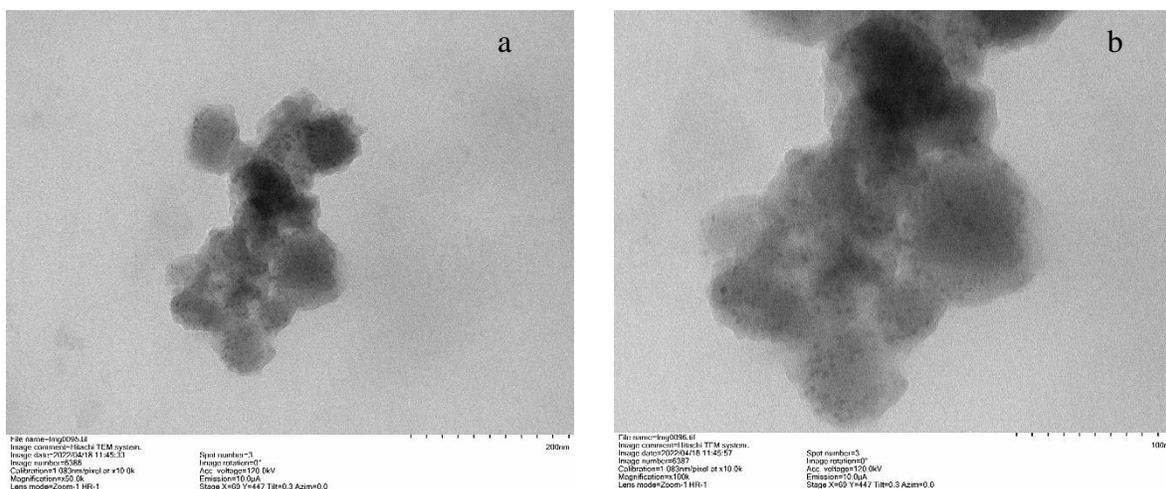


Figura 34. Imagen TEM para a) NPs de cobre obtenidas a partir de P(AM-*alt*-Et)-Gal y b) un zoom de (a).

En la Figura 34, se observan las Cu_xONPs obtenidas utilizando el polielectrolito P(AM-*alt*-Et)-Gal como agente reductor y estabilizante. De manera que en la Figura 31, se observa que las Cu_xONPs se encuentran acumuladas en ciertas zonas donde el polielectrolito se aglomera en torno a ella generando así grandes zonas de polielectrolito con una gran densidad de NPs. Los tamaños de las Cu_xONPs se encuentran entre los 6 nm y 15 nm.

Comparando los resultados de las NPs obtenidas con los polielectrolitos P(AM-*alt*-Et) derivados de Glu y Gal y considerando que en ambos casos se requiere de

agregar un reductor, se observa que las nanopartículas estabilizadas por P(AM-*alt*-Et)-Gal presentan tamaños más pequeños y estructuras más aglomeradas que las estabilizadas por P(AM-*alt*-Et)-Glu. Este efecto es atribuible a la cadena lateral del polielectrolito. El aumento en un carbono la distancia entre el copolímero y el azúcar produjo una diferencia en los porcentajes de modificación, donde el derivado de Gal se encuentra con un mayor grado de modificación que el derivado de Glu. Debido al tamaño del copolímero P(AM-*alt*-Et) y a su ovillada conformación, el dejar mas expuesto el nucleófilo permite una mayor facilidad para reaccionar, siendo esta una posible explicación a la diferencia de modificación. Además, tener mas azucres modificando el copolímero implica tener una mayor cantidad de posibles centros de reacción para la reducción y/o estabilización de las NPs. Otro efecto producto de la cadena lateral es la flexibilidad del polielectrolito, la que se traduce en una mayor capacidad de recubrimiento de las NPs por parte del polielectrolito y una mejor estabilización de éstas.

3.3 Determinación de actividad fotocatalítica frente a 2,4-D

Las superficies fotocatalizadoras fueron fabricadas mediante el mismo proceso utilizado para la elaboración de las isotermas de absorción. Superficies de SiO₂ modificadas con APS para obtener láminas con grupos amino terminal, como se ve en la Figura 35, fueron sumergidas en las disoluciones de Cu_xONPs estabilizadas por los polielectrolitos sintetizados.

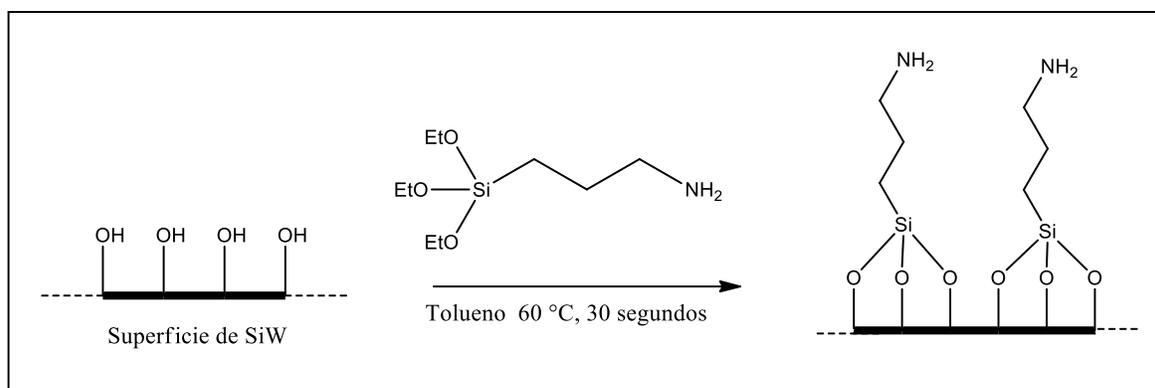


Figura 35. Superficie de SiO₂ modificada con APS.

Los estudios de degradación fotocatalítica se realizaron utilizando una disolución acuosa de 2,4-D de concentración 1×10^{-5} M y utilizando 2 láminas fotocatalizadoras suspendidas en la disolución tal como se ve en la Figura 36 por medio del procedimiento previamente descrito.

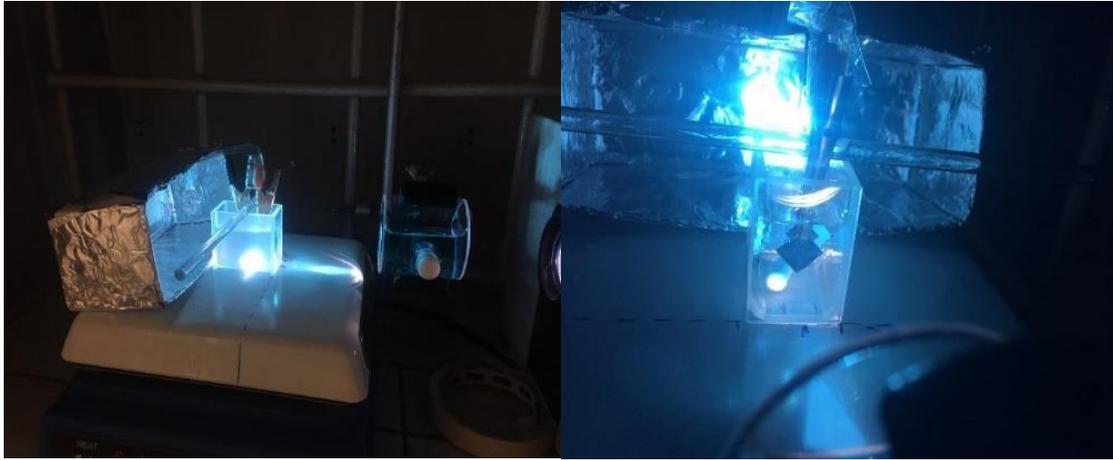


Figura 36. Sistema utilizado para la degradación de contaminante 2,4-D.

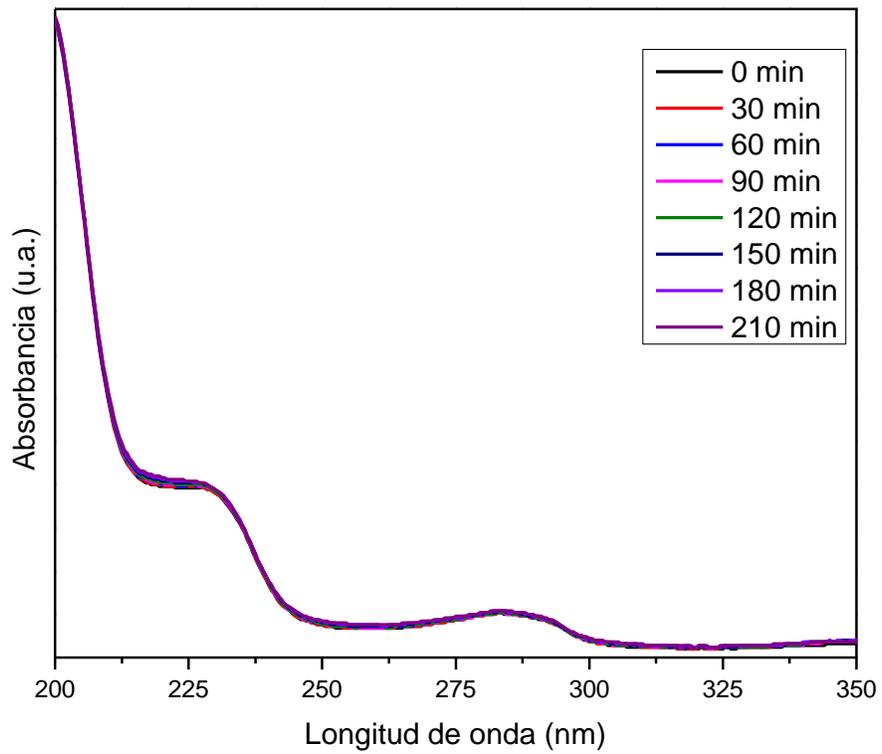


Figura 37. Espectro de absorción UV de 2,4-D en ausencia de fotoctalizador a distintos tiempos de irradiación.

La Figura 37 muestra las curvas de degradación de 2,4-D a diferentes tiempos en ausencia de fotocatalizador. Cercano a los 230 nm se encuentra un máximo que es utilizado para determinar la degradación del pesticida. El porcentaje de degradación es calculado en base al máximo de absorbancia y considerando la proporción entre intensidad y concentración que existe en la espectroscopía UV. De esta manera y mediante la Ecuación (9) se obtienen los porcentajes de degradación utilizados para las Figuras 38, 39 y 44,

$$C_{normalizada} = \frac{C}{C_0} \quad (9)$$

El máximo de absorbancia obtenido a tiempo 0 se considera la concentración inicial o C_0 de 2,4-D y C , corresponde al máximo de absorbancia registrado a los diferentes tiempos, de esta manera considerando que a una $C_{normalizada}$ igual a 1, indicaría que se encuentra el 100% del contaminante, una $C_{normalizada}$ igual a 0,8 indicaría un 80% de la concentración inicial del contaminante, es decir, un 20 % de fotodegradación del mismo.

La Figura 37 muestra la actividad fotocatalítica de los polielectrolitos en ausencia de Cu_xONPs y la degradación del contaminante 2,4-D en ausencia de fotocatalizador mediante la normalización de la concentración utilizando los máximos de absorbancia medidos mediante espectroscopía UV-vis utilizando la siguiente ecuación:

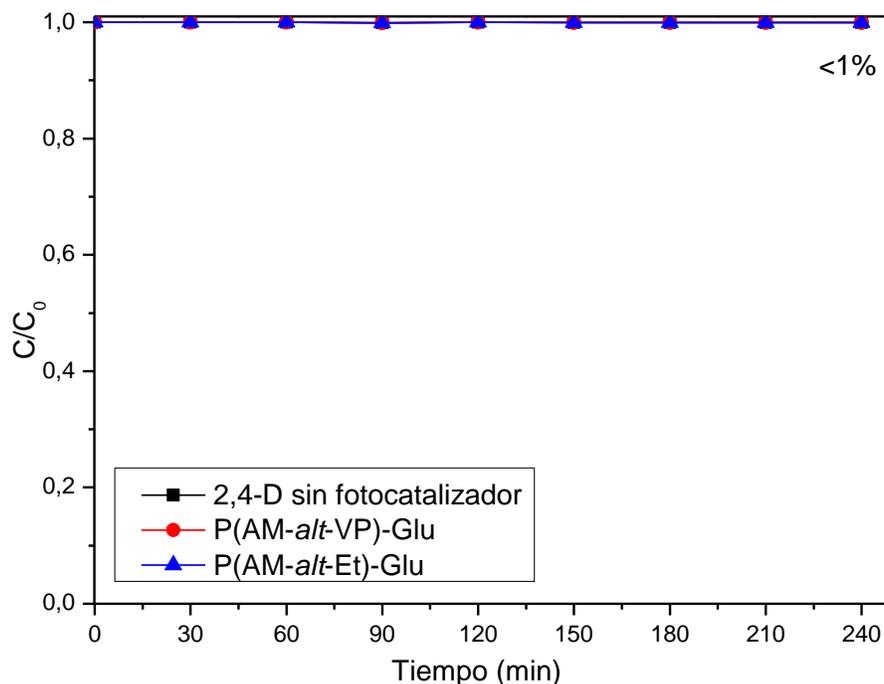


Figura 38. Curvas de degradación de concentración normalizada (C/C_0) vs tiempo de irradiación de 2,4-D en ausencia de fotocatalizador y en presencia de los copolímeros sin Cu_xONPs .

La nula degradación observada en la Figura 38 (para los sistemas “blancos”), permite afirmar que la degradación del contaminante registrada en la Figura 37 se deben a la acción de fotocatalizadores adicionados a la disolución contaminada. Por otro lado, la casi nula degradación del contaminante frente a la radiación del espectro visible da cuenta de la importancia de la utilización de medios alternativos para la eliminación de contaminantes persistentes similares al testeado.¹⁰⁸

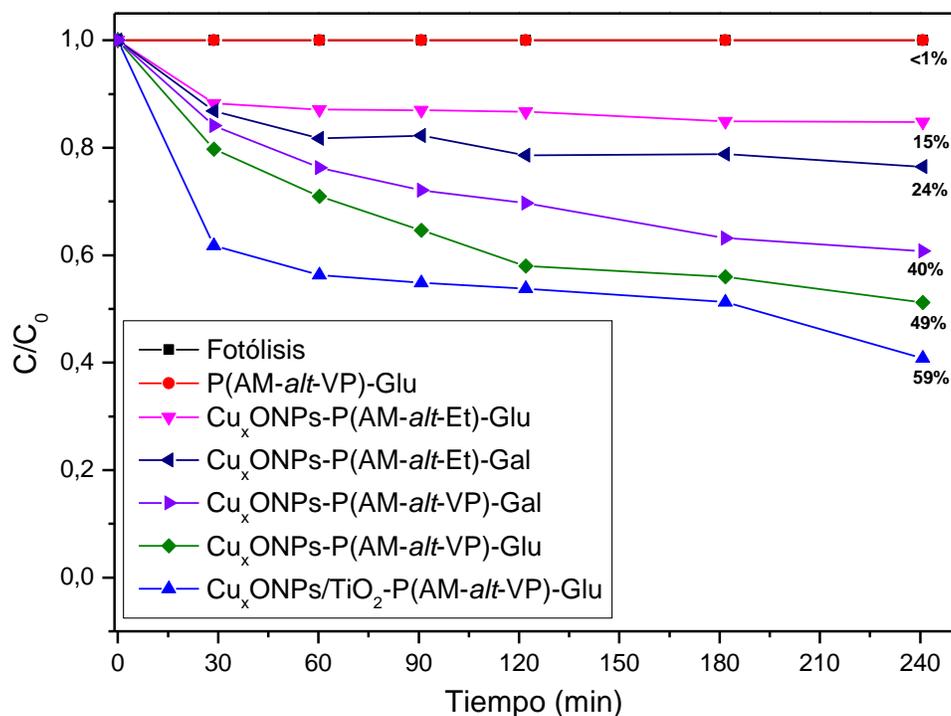


Figura 39. Curvas concentración normalizada (C/C_0) vs tiempo para 2,4-D en ausencia de fotocatalizador (fotólisis), P(AM-*alt*-VP)-Glu, P(AM-*alt*-Et)-Glu-Cu_xONPs, P(AM-*alt*-VP)-Glu-Cu_xONPs, P(AM-*alt*-Et)-Gal-Cu_xONPs, P(AM-*alt*-VP)-Gal-Cu_xONPs y Cu_xONPs ancladas a TiO₂ (Cu_xONPs-TiO₂) para la degradación de 2,4-D a distintos tiempos.

A fin de poder realizar una comparación entre los sistemas propuestos sobre superficies sólidas y un sistema fotocatalizador conocido y de uso convencional, se realizó un anclaje entre NPs de Cu sintetizadas con los polielectrolitos y NPs de TiO₂. En la Figura 39 se observa que los sistemas P(AM-*alt*-VP)-Glu-Cu_xONPs y P(AM-*alt*-Et)-Glu-Cu_xONPs presentan una actividad fotocatalítica de 49 % y 15 %, respectivamente. Por otro lado, los sistemas derivados de Gal, P(AM-*alt*-Et)-Gal-Cu_xONPs, P(AM-*alt*-VP)-Gal-Cu_xONPs, presentan una actividad fotocatalítica que

permitió degradar 2,4-D en un 24% y un 40% respectivamente. El registro de esta actividad es debido a la formación de NPs semiconductoras derivadas del cobre, tales como Cu_2O y/o CuO . Esta propuesta estaría en concordancia con el máximo a 275 nm encontrado en el espectro UV-Vis (Figura 25), señal asociada a NPs de óxidos de cobre. La posible presencia de ambas especies es debido a que frecuentemente las NPs de Cu_2O se encuentran acompañadas de CuO debido al rápido proceso de oxidación que presenta el Cu^+ .¹⁰⁹

Tomando en consideración la presencia de las especies de Cu_xO , donde x puede ser 1 o 2, la actividad fotocatalítica se vería favorecida frente a la opción de operar con cada una de las especies por separado.¹⁰⁹ Se puede explicar el proceso en cinco pasos. 1) Irradiación de la superficie; 2) formación de pares electrón-hueco; 3) movimiento de los electrones desde la banda de conducción (BC) de Cu_2O a la BC de CuO mientras que; 4) los pares electrón-hueco se transfieren desde la banda de valencia (BV) de CuO a la BV de Cu_2O ; y 5) la interacción entre los radicales $\bullet\text{O}_2^-$ y $\bullet\text{OH}$ que la molécula de pesticida que lleva a su degradación. El movimiento, tanto de electrones como de huecos entre las bandas de conducción y valencia de ambos semiconductores, genera un proceso más eficiente disminuyendo así la recombinación electrónica. De esta forma, los electrones excitados de Cu_2O en vez de recombinarse, se moverán a la BC de CuO , tal como se observa en la Figura 40.¹¹⁰

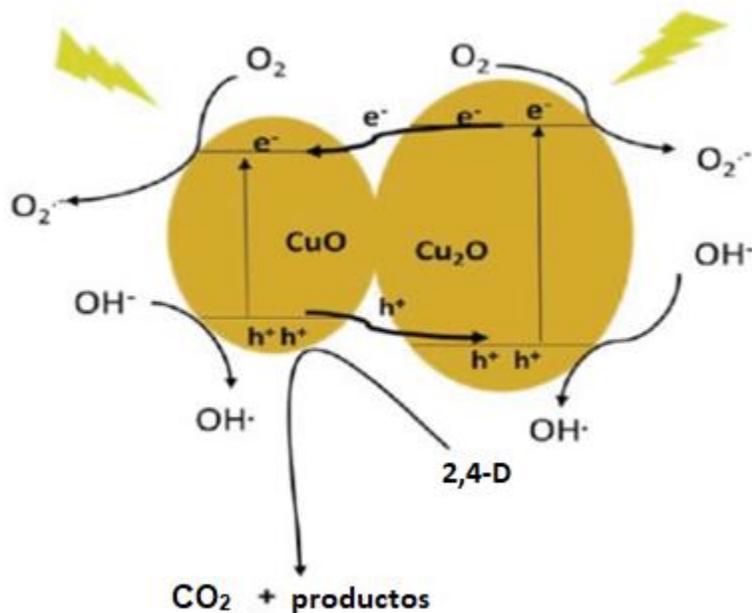


Figura 40. Esquema del mecanismo de degradación fotocatalítica promovida por el fotocatalizador formado por nanopartículas de CuO/Cu₂O.

En base a este mecanismo de degradación fotocatalítica, la diferencia entre la actividad de P(AM-*alt*-VP)-Glu-Cu_xONPs y P(AM-*alt*-VP)-Gal-Cu_xONPs área superficial disponible de las Cu_xONPs para adsorber el contaminante y tamaño de las Cu_xONPs. Si bien las Cu_xONPs obtenidas por la síntesis con P(AM-*alt*-VP)-Gal son de menor tamaño, la Figura 32 (imagen TEM) muestra que éstas se encuentran rodeadas por el polielectrolito quedando ampliamente cubiertas por él, efecto atribuible al aumento en la flexibilidad del polielectrolito al aumentar el grupo espaciador con el azúcar, además, los polielectrolitos derivados de Gal al mantener unidades del grupo isopropiliden, se puede generar un aumento en las interacciones hidrofóbicas reduciendo la disponibilidad de interactuar con el entorno acuoso. De esta manera, las Cu_xONPs estabilizadas por P(AM-*alt*-VP)-Glu a pesar de ser

de mayor tamaño, presentan una mayor disposición de su superficie para interactuar con el contaminante y así, mediante la formación de radicales degradar el 2,4-D en CO_2 , H_2O y HCl .

Para los sistemas P(AM-*alt*-Et)-Glu- Cu_xONPs y P(AM-*alt*-Et)-Gal- Cu_xONPs , si bien las Cu_xONPs se encuentran rodeadas por el polielectrolito y mas aglomeradas, para el caso de P(AM-*alt*-Et)-Gal, la diferencia en el grupo espaciador del azúcar y la flexibilidad que aporta al sistema podría permitir una mejor capacidad de interactuar con el medio y así, tener una mayor interacción con el pesticida.

Por otro lado, al evaluar la actividad fotocatalítica de las Cu_xONPs ancladas a TiO_2 , se observa una actividad fotodegradativa cercana al 60 %.

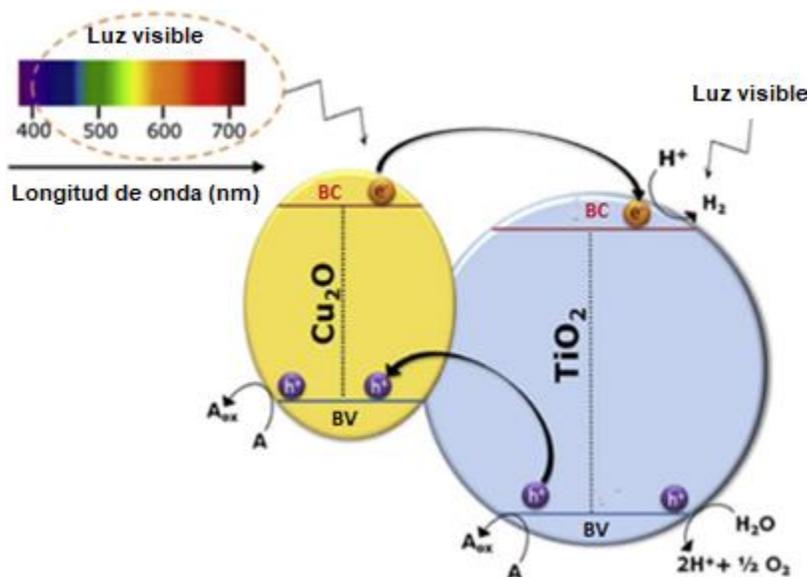


Figura 41. Esquemática del mecanismo de degradación fotocatalítica promovida por el fotocatalizador $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$.

Los sistemas estudiados, si bien presentan actividades de fotodegradación menores a las reportadas para el uso de fotocatalizadores tales como TiO_2 , ZnO o compósitos a base de grafeno, con degradaciones cercanas al 100%, (ver Tabla 18) no requieren de energía de la región UV para manifestar su actividad fotocatalítica. Además, al estar sobre una superficie sólida, la recuperación del fotocatalizador es sencilla en comparación a fotocatalizadores que se encuentran como polvo.

El tener polielectrolitos capaces de reducir y estabilizar NPs de óxidos de cobre en este caso, abre un amplio campo para investigar. A modo de complementar y explorar las capacidades de los polielectrolitos sintetizados, se replicaron los estudios realizados utilizando una sal precursora de oro con el mismo método descrito experimental en la sección Materiales y Métodos para la preparación de las NPs de Cu. El estudio se realizó de manera cualitativa para indagar cómo se comportan estos polielectrolitos con este metal ampliamente estudiado, lo que permitiría tener una clara comparación.

3.4 Estudio cualitativo para AuNPs

La síntesis de las AuNPs se realizó en condiciones experimentales (concentración, proporción y tiempo) equivalentes a las utilizadas en la síntesis de las NPs de cobre. La temperatura de reacción empleada fue de 60 °C.

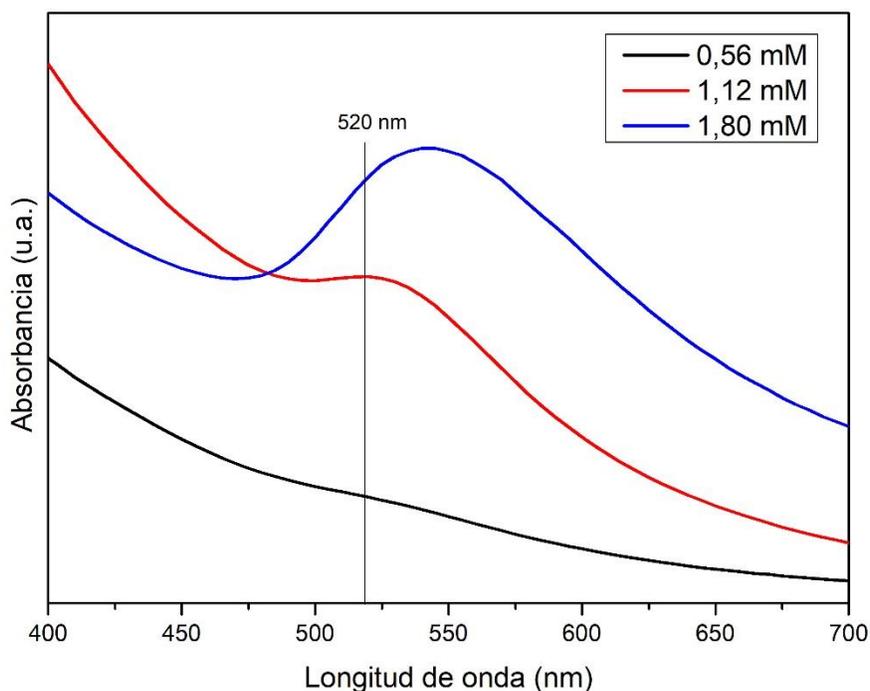


Figura 42. Espectro UV-visible para las de AuNPs obtenidas en medio acuoso con P(AM-*alt*-VP)-Glu a distintas concentraciones de KAuCl_4 .

Los espectros de absorción UV-vis de la dispersión obtenida a concentraciones de 0,56; 1,12 y 1,80 mM muestran una banda característica asociada a nanopartículas de oro cercana a 520 nm (Figura 42), donde el color de la dispersión cambió desde un tono amarillo hacia un color rojizo, para las síntesis de concentración de sale precursoras de 0,56 y 1,12 mM, y a un color morado, para la síntesis de concentración de sale precursora de 1,80 mM.

Esta banda se sugiere menos pronunciada para la dispersión obtenida con 1,80 mM de sal precursora, probablemente por efectos de aglomeración de los AuNPs (Figura 43c).

La Figura 43, que muestra las imágenes TEM de las AuNPs sintetizadas, evidencia que el aumento de la concentración de sal precursora genera un efecto tanto en el tamaño como en la distribución de las AuNPs. El aumento en la concentración de la sal provoca una disminución de la estabilidad de las nanopartículas generando aglomeración de las mismas. Esto se explica debido a que el aumento en la concentración de iones Au^{+3} genera un aumento en cantidad de núcleos metálicos, provocando un incremento en el tamaño de las partículas las que se aglomeran para maximizar la distancia entre ellas.

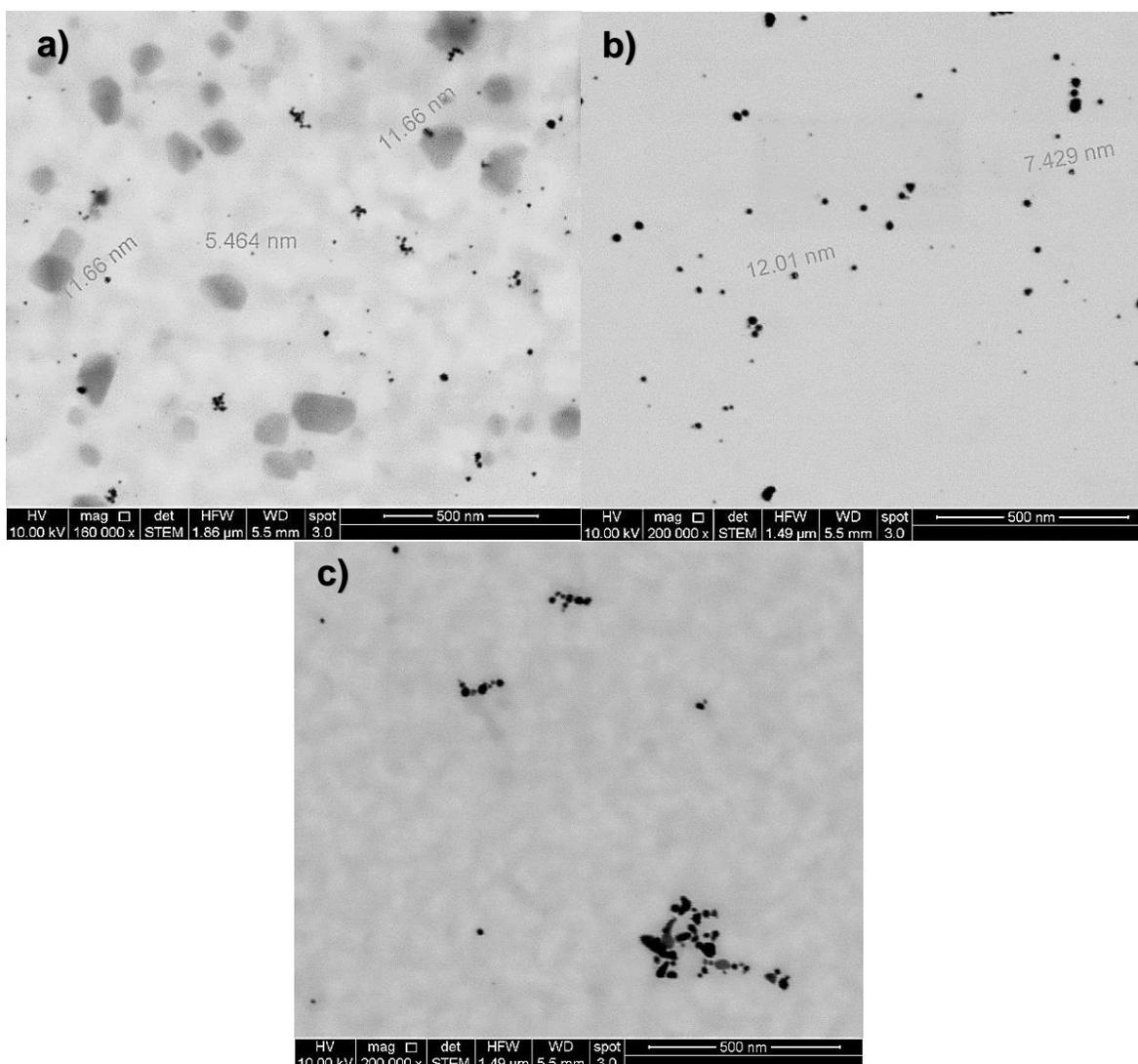


Figura 43. Imágenes TEM para AuNPs preparadas con P(AM-*alt*-VP)-Glu a concentraciones de sal precursora de a) 0,56 mM; b) 1,12 mM y c) 1,80 mM.

La Figura 43 b) muestra AuNPs esféricas, altamente dispersas, con tamaños que oscilan entre los 7 y 20 nm. De las tres concentraciones empleadas, 0,56 mM es la que permite preparar las AuNPs de mayor estabilidad y dispersión.

Por otro lado, las Figuras 43 b y c, muestran que a concentración inicial de sal 1,80 mM las AuNPs obtenidas presentan una mayor aglomeración en comparación a las AuNPs sintetizadas a concentración inicial de sal de 1,12 mM reduciendo, de esta manera, el área superficial disponible para la adsorción y posterior degradación del contaminante.

Ya es sabido que las AuNPs presentan gran actividad fotocatalítica y que su espectro de absorción se encuentra en la zona del visible¹¹¹, para realizar los ensayos de actividad fotocatalítica, se anclaron sobre NPs de TiO₂. De esta manera, se realizaron ensayos utilizando las AuNPs sintetizadas a partir de la sal precursora en concentración de 1,12 mM y 1,80 mM. Esto se realizó con el objetivo de comparar con los resultados obtenidos para los sistemas con Cu y a su vez, comparar con el mismo sistema, pero a una concentración diferente de sal precursora.

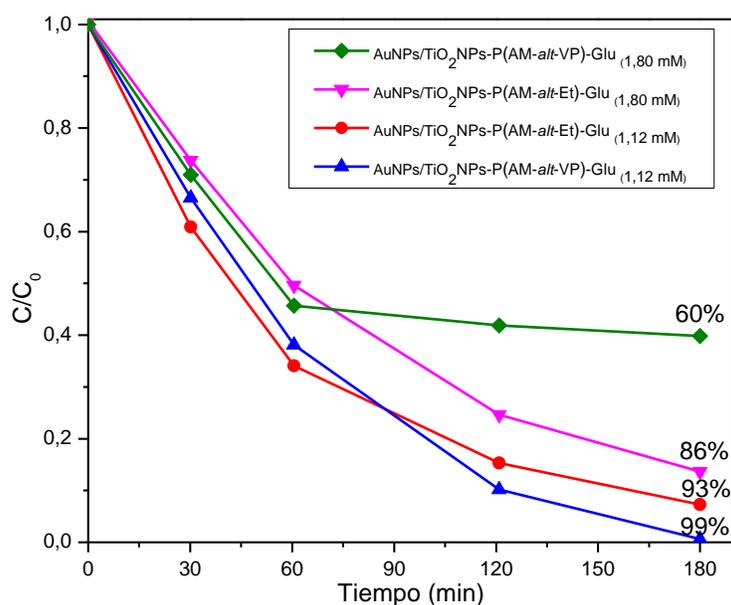


Figura 44. Curvas de degradación de 2,4-D en el tiempo con AuNPs/TiO₂NPs de concentración inicial de sal 1,12 mM y 1,80 mM.

En la Figura 44, es posible observar las curvas de actividad fotocatalítica de los sistemas AuNPs/TiO₂NPs a partir de P(AM-*alt*-VP)-Glu y P(AM-*alt*-Et)-Glu frente a 2,4-D. Los sistemas provenientes del uso de 1,12 mM para la sal precursora presentan la mayor actividad fotocatalítica respecto a sus homólogos preparadas desde una concentración de sal 1,80 mM. Para la concentración de 1,12 mM, las NPs sintetizadas a partir de P(AM-*alt*-VP)-Glu alcanzaron una degradación del contaminante cercana al 99% mientras que las sintetizadas a partir de P(AM-*alt*-Et)-Glu lograron degradar cerca de un 93%.

Para el sistema obtenido a partir de una concentración inicial de sal igual a 1,80 mM y P(AM-*alt*-VP)-Glu (verde) se obtuvo una degradación del 60%. Por otro lado, a igual concentración de sal, pero usando P(AM-*alt*-Et)-Glu (fucsia) se observa una degradación de 86%.

Estos resultados nos dan cuenta de que, tanto una mejor dispersión como una mayor relación área/volumen de las AuNPs utilizadas para la degradación de 2,4-D, como es el caso de las AuNPs sintetizadas a partir de una concentración de 1,12 mM comparas a las obtenidas a partir de concentración de 1,80 mM, presentan una mayor actividad de fotodegradación.

A modo de resumen comparativo, la Tabla 18 muestra los tiempos de irradiación y el porcentaje de degradación que se obtiene con sobre 2,4-D, donde se incluyen datos tomados de literatura como los obtenidos en este trabajo.

Tabla 18. Comparación de tiempos de irradiación y porcentaje de degradación para 2,4-D frente a diferentes sistemas fotocatalizadores.

Sistema	Tiempo (min)	Degradación (%)	Referencia
TiO ₂ -grafeno	30	100	112
AuNPs/TiO ₂ NPs-P(AM- <i>alt</i> -VP)- Glu (1,12 mM)	180	99	-
Au/TiO ₂	120	78-99	113
AuNPs/TiO ₂ NPs-P(AM- <i>alt</i> -Et)- Glu (1,12 mM)	180	93	-
Bi ₂ S ₃ /TiO ₂	180	90	114
Au/TiO ₂ -CeO ₂ (2,5-10% de CeO ₂)	120	61-88	113
AuNPs/TiO ₂ NPs-P(AM- <i>alt</i> -Et)- Glu (1,80 mM)	180	85	-
Fibras de TiO ₂ con caolín	120	60	115
Nanocompósitos de ZnO/ γ - Fe ₂ O ₃	240	60	116
AuNPs/TiO ₂ NPs-P(AM- <i>alt</i> -VP)- Glu (1,80 mM)	180	60	-
Cu _x ONPs/TiO ₂ NPs-P(AM- <i>alt</i> - VP)-Glu	240	59	-
Cu _x ONPs-P(AM- <i>alt</i> -VP)-Glu	240	49	-

Cu _x ONPs-P(AM- <i>alt</i> -VP)-Gal	240	40	-
CuO/TiO ₂ con CuO 0,1–1%	60	35	117
Cu _x ONPs-P(AM- <i>alt</i> -Et)-Glu	240	24	-
Cu _x ONPs-P(AM- <i>alt</i> -Et)-Glu	240	15	-

En la Tabla 18 se muestran destacados en color amarillo los resultados obtenidos con AuNPs/TiO₂NPs, destacado en color anaranjado los resultados de Cu_xONPs y en color blanco los resultados referenciales de literatura. Es posible observar que, en su mayoría los sistemas que tienen incorporado TiO₂ alcanzan una degradación por sobre el 80% lo que da cuenta de la capacidad degradativa del sistema en comparación a los sistemas propuestos. Por otro lado, los resultados mostrados por los sistemas Cu_xONPs-P(AM-*alt*-VP)-Glu, Cu_xONPs-P(AM-*alt*-Et)-Glu, Cu_xONPs-P(AM-*alt*-Et)-Gal y Cu_xONPs-P(AM-*alt*-VP)-Gal son menores a los exhibidos por los sistemas que incorporan TiO₂, pero su activación está en la región visible del espectro electromagnético lo que permite un mayor aprovechamiento de los fotones incidentes en la superficie terrestre. Esto es una de las principales ventajas al realizar un posible escalamiento del sistema por sobre aquellos que requieren de activación en la zona UV del espectro electromagnético.

CAPÍTULO 4

4 CONCLUSIONES

Se sintetizó el copolímero poli(anhídrido maleico-*alt*-vinilpirrolidona) de peso molecular viscosimétrico de $1,15 \times 10^3$ g/mol. El copolímero comercial poli(anhídrido maleico-*alt*-etileno) fue fraccionado y se obtuvieron cinco fracciones de pesos moleculares promedios en masa entre $8,0 \times 10^4$ g/mol y $2,0 \times 10^6$ g/mol, encontrándose la mayor proporción en peso molecular (\bar{M}_w) cercano a $4,0 \times 10^5$ g/mol.

Los copolímeros P(AM-*alt*-VP) y P(AM-*alt*-Et) de \bar{M}_w $1,15 \times 10^3$ g/mol y $4,0 \times 10^5$ g/mol, respectivamente fueron modificados con 3-amino-6-(hidroximetil)oxano-2,4,5-triol (Glu) y 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- α -D-galactopiranososa (Gal), para posteriormente ser neutralizados y liofilizados obteniendo así los correspondientes polielectrolitos P(AM-*alt*-VP)-Glu; P(AM-*alt*-VP)-Gal; P(AM-*alt*-Et)-Glu y P(AM-*alt*-Et)-Gal.

Los polielectrolitos basados en VP fueron capaces de reducir y estabilizar NPs de Cu amorfas con tamaños entre 60 y 75 nm. Por otro lado, los sistemas derivados de etileno no lograron la síntesis por sí solos de las NPs de cobre, pero sí las estabilizan, obteniéndose NPs de tamaños entre 5 y 15 nm.

La utilización de comonómeros de diferente naturaleza química y funcionalidad para la síntesis de los polielectrolitos derivó en una diferencia en la conformación de los sistemas. Los sistemas cuyo comonómero es etileno, mostraron una conformación

más ovillada, conformación que, si bien dificultó la modificación del copolímero y la reducción de la sal de cobre a NPs, favoreció la dispersión de estas últimas. Los sistemas con comonomero de *N*-vinil-2-pirrolidona presentaron una conformación más extendida que permitió una mayor modificación del copolímero, la reducción de las nanopartículas, pero una menor dispersión de las mismas.

La utilización de 3-amino-6-(hidroximetil)oxano-2,4,5-triol (Glu) y 6-amino-6-deoxi-1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- α -D-galactopiranososa (Gal) como cadena lateral para la obtención de polielectrolitos permitió, para el caso de esta última, Cu_xONPs de menor tamaño y más dispersas en comparación a las obtenidas utilizando 3-amino-6-(hidroximetil)oxano-2,4,5-triol. Este efecto es atribuible al aumento en la flexibilidad del polielectrolito por el aumento de los enlaces C-C en la cadena lateral, permitiendo así, una mayor cobertura por parte del polielectrolito para con las Cu_xONPs .

Los sistemas obtenidos soportados sobre una superficie de SiW, mostraron actividad fotocatalítica en la degradación de 2,4-D en un 49% para el sistema de Cu_xONPs -P(AM-*alt*-VP)-Glu, un 40% para el sistema Cu_xONPs -P(AM-*alt*-VP)-Gal, un 24% para Cu_xONPs -P(AM-*alt*-Et)-Gal y un 15% para el sistema con Cu_xONPs -P(AM-*alt*-Et)-Glu. Al emplear Cu_xONPs -P(AM-*alt*-VP)-Glu junto a TiO_2NPs como fotocatalizador, la degradación del contaminante alcanzó un 59%. Este aumento en la actividad fotocatalítica es atribuible a la capacidad de las Cu_xONPs para transferirles electrones desde la BC al TiO_2 , de esta manera reduciendo la recombinación electrónica y aumentando tanto los e^- como los h^+ disponibles para reaccionar.

Los ensayos realizados con sal de oro permitieron obtener AuNPs de tamaños entre 4 y 20 nm y su anclaje sobre TiO_2 mostró actividad fotocatalítica, reportando porcentajes de degradación para 2,4-D por sobre un 90%.

CAPÍTULO 5

5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Nasra, S.; Bhatia, D.; Kumar, A. Recent Advances in Nanoparticle-Based Drug Delivery Systems for Rheumatoid Arthritis Treatment. *Nanoscale Adv.* **2022**, *4* (17), 3479–3494. <https://doi.org/10.1039/D2NA00229A>.
- (2) Khan, Y.; Sadia, H.; Ali Shah, S. Z.; Khan, M. N.; Shah, A. A.; Ullah, N.; Ullah, M. F.; Bibi, H.; Bafakeeh, O. T.; Khedher, N. B.; Eldin, S. M.; Fadhl, B. M.; Khan, M. I. Classification, Synthetic, and Characterization Approaches to Nanoparticles, and Their Applications in Various Fields of Nanotechnology: A Review. *Catalysts.* 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12111386>.
- (3) Aziz, T.; Ullah, A.; Ali, A.; Shabeer, M.; Shah, M. N.; Haq, F.; Iqbal, M.; Ullah, R.; Khan, F. U. Manufactures of Bio-Degradable and Bio-Based Polymers for Bio-Materials in the Pharmaceutical Field. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139* (29), e52624. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.52624>.
- (4) Saha, R.; Mondal, B.; Mukherjee, P. S. Molecular Cavity for Catalysis and Formation of Metal Nanoparticles for Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (14), 12244–12307. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00811>.
- (5) Yazdanian, M.; Rostamzadeh, P.; Rahbar, M.; Alam, M.; Abbasi, K.; Tahmasebi, E.; Tebyaniyan, H.; Ranjbar, R.; Seifalian, A.; Yazdanian, A. The Potential Application of Green-Synthesized Metal Nanoparticles in Dentistry:

A Comprehensive Review. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2022**, 2022, 2311910.
<https://doi.org/10.1155/2022/2311910>.

- (6) Guisan, J. M.; Fernandez-Lorente, G.; Rocha-Martin, J.; Moreno-Gamero, D. Enzyme Immobilization Strategies for the Design of Robust and Efficient Biocatalysts. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2022**, 35, 100593.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100593>.
- (7) Yang, X.; Li, Q.; Li, L.; Lin, J.; Yang, X.; Yu, C.; Liu, Z.; Fang, Y.; Huang, Y.; Tang, C. CuCo Binary Metal Nanoparticles Supported on Boron Nitride Nanofibers as Highly Efficient Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane. *J. Power Sources* **2019**, 431, 135–143.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.038>.
- (8) Zhang, S.; Chen, M.; Zhao, X.; Cai, J.; Yan, W.; Yen, J. C.; Chen, S.; Yu, Y.; Zhang, J. Advanced Noncarbon Materials as Catalyst Supports and Non-Noble Electrocatalysts for Fuel Cells and Metal–Air Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **2021**, 4 (2), 336–381. <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00085-0>.
- (9) Saucedo-Espinosa, M. A.; Breitfeld, M.; Dittrich, P. S. Continuous Electroformation of Gold Nanoparticles in Nanoliter Droplet Reactors. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2023**, 62 (5), e202212459.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.202212459>.

- (10) De La Encarnacion Bermudez, C.; Haddadi, E.; Rampazzo, E.; Petrizza, L.; Prodi, L.; Genovese, D. Core–Shell Pluronic-Organosilica Nanoparticles with Controlled Polarity and Oxygen Permeability. *Langmuir* **2021**, *37* (16), 4802–4809. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03531>.
- (11) Zheng, B.; Avni, Y.; Andelman, D.; Podgornik, R. Phase Separation of Polyelectrolytes: The Effect of Charge Regulation. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125* (28), 7863–7870. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.1c01986>.
- (12) Tao, D.; Gu, Y.; Song, S.; Nguyen, E. P.; Cheng, J.; Yuan, Q.; Pan, H.; Jaffrezic-Renault, N.; Guo, Z. Ultrasensitive Detection of Alpha-Synuclein Oligomer Using a PolyD-Glucosamine/Gold Nanoparticle/Carbon-Based Nanomaterials Modified Electrochemical Immunosensor in Human Plasma. *Microchem. J.* **2020**, *158*, 105195. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105195>.
- (13) Ranjani, B.; Pandian, K.; Kumar, G. A.; Gopinath, S. C. B. D-Glucosamine Chitosan Base Molecule-Assisted Synthesis of Different Shape and Sized Silver Nanoparticles by a Single Pot Method: A Greener Approach for Sensor and Microbial Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *133*, 1280–1287. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.196>.
- (14) Vasseghian, Y.; Hosseinzadeh, S.; Khataee, A.; Dragoi, E.-N. The Concentration of Persistent Organic Pollutants in Water Resources: A Global

Systematic Review, Meta-Analysis and Probabilistic Risk Assessment. *Sci. Total Environ.* **2021**, *796*, 149000.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149000>.

(15) Titchou, F. E.; Zazou, H.; Afanga, H.; El Gaayda, J.; Akbour, R. A.; Hamdani, M. Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from Water and Wastewater by Adsorption and Electrocoagulation Process. *Groundw. Sustain. Dev.* **2021**, *13*, 100575.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100575>.

(16) Nair, L. S.; Laurencin, C. T. Biodegradable Polymers as Biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (8), 762–798.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>.

(17) Shelke, N. B.; James, R.; Laurencin, C. T.; Kumbar, S. G. Polysaccharide Biomaterials for Drug Delivery and Regenerative Engineering. *Polym. Adv. Technol.* **2014**, *25* (5), 448–460.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pat.3266>.

(18) Hu, X.; Liu, S.; Zhou, G.; Huang, Y.; Xie, Z.; Jing, X. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Drug Delivery Applications. *J. Control. release Off. J. Control. Release Soc.* **2014**, *185*, 12–21.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.04.018>.

- (19) Thakur, V. K.; Thakur, M. K.; Gupta, R. K. Review: Raw Natural Fiber–Based Polymer Composites. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2014**, *19* (3), 256–271. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.880016>.
- (20) Ning, C.; Zhou, Z.; Tan, G.; Zhu, Y.; Mao, C. Electroactive Polymers for Tissue Regeneration: Developments and Perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *81*, 144–162. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.001>.
- (21) Hong, D.; Yang, S. H. Cationic Polymers for Coating Living Cells. *Macromol. Res.* **2018**, *26* (13), 1185–1192. <https://doi.org/10.1007/s13233-018-6145-6>.
- (22) Liu, K.; Yang, C.-M.; Yang, B.-M.; Zhang, L.; Huang, W.-C.; Ouyang, X.-P.; Qi, F.-G.; Zhao, N.; Bian, F.-G. Directed Self-Assembly of Vertical PS-*b*-PMMA Nanodomains Grown on Multilayered Polyelectrolyte Films. *Chinese J. Polym. Sci.* **2020**, *38* (1), 92–99. <https://doi.org/10.1007/s10118-019-2315-z>.
- (23) Mayilswamy, N.; Boney, N.; Kandasubramanian, B. Fabrication and Molecular Dynamics Studies of Layer-by-Layer Polyelectrolytic Films. *Eur. Polym. J.* **2022**, *163*, 110945. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110945>.
- (24) Dobrynin, A. V; Rubinstein, M. Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30* (11), 1049–1118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006>.

- (25) Shaglaeva, N. S.; Bayandin, V. V; Pozhidaev, Y. N. Synthesis and Properties of Copolymers of N,N-Dimethyl-N,N-Bis(β -Chloroallyl)Ammonium Chloride with Acrylamide. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, 85 (7), 1721–1724. <https://doi.org/10.1134/S1070363215070257>.
- (26) Gaylord, N. G.; Gibbs, J. H. Physical Chemistry of Macromolecules. C. TANFORD. Wiley, New York, 1961. *J. Polym. Sci.* **1962**, 62 (173), S22–S23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.1962.1206217338>.
- (27) Wilts, E. M.; Herzberger, J.; Long, T. E. Addressing Water Scarcity: Cationic Polyelectrolytes in Water Treatment and Purification. *Polym. Int.* **2018**, 67 (7), 799–814. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.5569>.
- (28) Jabin, S.; Gupta, P.; Sharma, M. Polyelectrolytes as a Material of Value in Water Treatment: A Review. *Asian J. Water, Environ. Pollut.* **2021**, 18, 109–115. <https://doi.org/10.3233/AJW210035>.
- (29) Abdollahzadeh Sharghi, E.; Davarpanah, L. Optimization of Chemical Coagulation–Flocculation Process of Detergent Manufacturing Plant Wastewater Treatment for Full Scale Applications: A Case Study. *Desalin. Water Treat.* **2022**, 262, 38–53. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28494>.
- (30) Sundararajan, P. R. Physical Properties of Polymers Handbook ·Chain Structures: Datasheet from ·Volume: ``Physical Properties of Polymers

Handbook” in SpringerMaterials (<https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-51>). Springer Science+Business Media, LLC 1995, p 51.

- (31) Morawetz, H. Revisiting Some Phenomena in Polyelectrolyte Solutions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, *40* (11), 1080–1086. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/polb.10167>.
- (32) Matsumoto, A. Rheology of Polyelectrolyte Solutions: Current Understanding and Perspectives. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2022**, *50* (1), 43–50. <https://doi.org/10.1678/rheology.50.43>.
- (33) Braun, L.; Kühnhammer, M.; von Klitzing, R. Stability of Aqueous Foam Films and Foams Containing Polymers: Discrepancies between Different Length Scales. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, *50*, 101379. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.08.004>.
- (34) Szilagyi, I.; Trefalt, G.; Tiraferri, A.; Maroni, P.; Borkovec, M. Polyelectrolyte Adsorption, Interparticle Forces, and Colloidal Aggregation. *Soft Matter* **2014**, *10* (15), 2479–2502. <https://doi.org/10.1039/C3SM52132J>.
- (35) Lee, I. Molecular Self-Assembly: Smart Design of Surface and Interface via Secondary Molecular Interactions. *Langmuir* **2013**, *29* (8), 2476–2489. <https://doi.org/10.1021/la304123b>.
- (36) Podgornik, R.; Åkesson, T.; Jönsson, B. Colloidal Interactions Mediated via

Polyelectrolytes. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102* (23), 9423–9434.
<https://doi.org/10.1063/1.468810>.

- (37) Podgornik, R.; Ličer, M. Polyelectrolyte Bridging Interactions between Charged Macromolecules. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11* (5), 273–279. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocis.2006.08.001>.
- (38) Narayan, R. J.; Adiga, S. P.; Pellin, M. J.; Curtiss, L. A.; Hryn, A. J.; Stafslin, S.; Chisholm, B.; Shih, C.-C.; Shih, C.-M.; Lin, S.-J.; Su, Y.-Y.; Jin, C.; Zhang, J.; Monteiro-Riviere, N. A.; Elam, J. W. Atomic Layer Deposition-Based Functionalization of Materials for Medical and Environmental Health Applications. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1917), 2033–2064. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0011>.
- (39) Song, X.; Cao, M.; Yuchun, H.; Wang, Y.; Kwak, J. Adsorption of Hydrophobically Modified Poly(Acrylamide)-Co-(Acrylic Acid) on an Amino-Functionalized Surface and Its Response to the External Solvent Environment. *Langmuir* **2007**, *23*, 4279–4285. <https://doi.org/10.1021/la062954u>.
- (40) Siqueira, D. F.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Stamm, M. Effect of Chain Architecture on Adsorption from Dilute Solution: ω -Functionalized Linear and Mono-, Di-, and Tri- ω -Functionalized Three-Arm Star Polybutadienes. *Langmuir* **1996**, *12* (6), 1631–1637. <https://doi.org/10.1021/la950929a>.

- (41) Tsapikouni, T. S.; Missirlis, Y. F. Protein–Material Interactions: From Micro-to-Nano Scale. *Mater. Sci. Eng. B* **2008**, *152* (1), 2–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.06.007>.
- (42) Paterlini, T. T.; Nogueira, L. F. B.; Tovani, C. B.; Cruz, M. A. E.; Derradi, R.; Ramos, A. P. The Role Played by Modified Bioinspired Surfaces in Interfacial Properties of Biomaterials. *Biophys. Rev.* **2017**, *9* (5), 683–698. <https://doi.org/10.1007/s12551-017-0306-2>.
- (43) Kenawy, E.-R.; Abdel-Hay, F.; El-Newehy, M.; Ottenbrite, R. M. Effect of PH on the Drug Release Rate from a New Polymer–Drug Conjugate System. *Polym. Int.* **2008**, *57* (1), 85–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.2316>.
- (44) Urzúa, M. D.; Briones, X. G.; Carrasco, L. P.; Encinas, M. V; Petri, D. F. S. Adsorption of Anionic Amphiphilic Polyelectrolytes onto Amino-Terminated Solid Surfaces. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51* (15), 3445–3452. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.054>.
- (45) Briones, X. G.; Encinas, M. V; Petri, D. F. S.; Pavez, J. E.; Tapia, R. A.; Yazdani Pedram, M.; Urzúa, M. D. Adsorption Behavior of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes onto Amino- or Methyl-Terminated Surfaces. *Langmuir* **2011**, *27* (22), 13524–13532. <https://doi.org/10.1021/la2025632>.
- (46) Pompe, T.; Zschoche, S.; Herold, N.; Salchert, K.; Gouzy, M.-F.; Sperling, C.;

Werner, C. Maleic Anhydride Copolymers a Versatile Platform for Molecular Biosurface Engineering. *Biomacromolecules* **2003**, *4* (4), 1072–1079. <https://doi.org/10.1021/bm034071c>.

- (47) Najafi Moghadam, P.; Hasanzadeh, R.; Khalafy, J. Preparation of SMA Functionalized Sulfanilic Acid Hydrogels and Investigation of Their Metal Ions Adsorption Behavior. *Iran. Polym. J.* **2012**, *22*. <https://doi.org/10.1007/s13726-012-0111-5>.
- (48) Oromiehie, A. R.; Iari, T. T.; Rabiee, A. Physical and Thermal Mechanical Properties of Corn Starch/LDPE Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127* (2), 1128–1134. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.37877>.
- (49) Veronese, F. M.; Morpurgo, M. Bioconjugation in Pharmaceutical Chemistry. *Farmaco* **1999**, *54* (8), 497–516. [https://doi.org/10.1016/s0014-827x\(99\)00066-x](https://doi.org/10.1016/s0014-827x(99)00066-x).
- (50) Guha, S. K.; Singh, G.; Ansari, S.; Kumar, S.; Srivastava, A.; Koul, V.; Das, H. C.; Malhotra, R. L.; Das, S. K. Phase II Clinical Trial of a Vas Deferens Injectable Contraceptive for the Male. *Contraception* **1997**, *56* (4), 245–250. [https://doi.org/10.1016/s0010-7824\(97\)00142-x](https://doi.org/10.1016/s0010-7824(97)00142-x).
- (51) Rai, S.; Guin, M.; De, A.; Singh, N. B. Functionalized Nanomaterials: Basics, Properties and Applications. In *Functionalized Nanomaterials for Corrosion*

Mitigation: Synthesis, Characterization, and Applications; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2022; Vol. 1418, pp 2–27.
<https://doi.org/doi:10.1021/bk-2022-1418.ch002>.

- (52) Bravo de Luciano, G.-M.; PanecatI-Bernal, Y.; Soto-Cruz, B.-S.; Méndez-Rojas, M. Á.; López-Salazar, P.; Alcántara-Iniesta, S.; Portillo, M. C.; Romero-López, A.; Mejía-Silva, J.-I.; Alvarado, J.; Domínguez-Jiménez, M. Á. Controlling Size Distribution of Silver Nanoparticles Using Natural Reducing Agents in MCM-41@Ag. *ChemistrySelect* **2022**, 7 (43), e202202566.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/slct.202202566>.
- (53) AMIENS, C.; CHAUDRET, B. ORGANOMETALLIC SYNTHESIS OF NANOPARTICLES. *Mod. Phys. Lett. B* **2007**, 21 (18), 1133–1141.
<https://doi.org/10.1142/S0217984907013833>.
- (54) Spirescu, V. A.; Chircov, C.; Grumezescu, A. M.; Vasile, B. Ş; Andronescu, E. Inorganic Nanoparticles and Composite Films for Antimicrobial Therapies. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021.
<https://doi.org/10.3390/ijms22094595>.
- (55) Rafique, M.; Shaikh, A. J.; Rasheed, R.; Tahir, M. B.; Bakhat, H. F.; Rafique, M. S.; Rabbani, F. A Review on Synthesis, Characterization and Applications of Copper Nanoparticles Using Green Method. *Nano* **2017**, 12 (4).
<https://doi.org/10.1142/S1793292017500436>.

- (56) Gour, A.; Jain, N. K. Advances in Green Synthesis of Nanoparticles. *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.* **2019**, *47* (1), 844–851. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878>.
- (57) Tsekhmistrenko, S. I.; Bityutskyy, V. S.; Tsekhmistrenko, O. S.; Horalskyi, L. P.; Tymoshok, N. O.; Spivak, M. Y. Bacterial Synthesis of Nanoparticles: A Green Approach. *Biosyst. Divers.* **2020**, *28* (1), 9–17. <https://doi.org/10.15421/012002>.
- (58) Wu, S.-H.; Chen, D.-H. Synthesis of High-Concentration Cu Nanoparticles in Aqueous CTAB Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273* (1), 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.071>.
- (59) Lisiecki, I.; Billoudet, F.; Pileni, M. P. Control of the Shape and the Size of Copper Metallic Particles. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (10), 4160–4166. <https://doi.org/10.1021/jp9523837>.
- (60) Mohamed, E. A. Green Synthesis of Copper & Copper Oxide Nanoparticles Using the Extract of Seedless Dates. *Heliyon* **2020**, *6* (1), e03123. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03123>.
- (61) Mohite, S. V.; Kim, S.; Lee, C.; Bae, J.; Kim, Y. Z-Scheme Heterojunction Photocatalyst: Deep Eutectic Solvents-Assisted Synthesis of Cu₂O Nanocluster Improved Hydrogen Production of TiO₂. *J. Alloys Compd.* **2022**,

928, 167168. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167168>.

- (62) John, B. K.; Mathew, S.; John, N.; Mathew, J.; Mathew, B. Hydrothermal Synthesis of N,S-Doped Carbon Quantum Dots as a Dual Mode Sensor for Azo Dye Tartrazine and Fluorescent Ink Applications. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2023**, *436*, 114386. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114386>.
- (63) Punia, P.; Thakur, P.; Kumar, R.; Syal, R.; Dhar, R.; Thakur, A. Synthesis and Characterization of Ca Substituted Ni-Zn Nanoferrites- Microstructural, Magnetic and Dielectric Analysis. *J. Alloys Compd.* **2022**, *928*, 167248. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167248>.
- (64) Sahu, T.; Ratre, Y. K.; Chauhan, S.; Bhaskar, L. V. K. S.; Nair, M. P.; Verma, H. K. Nanotechnology Based Drug Delivery System: Current Strategies and Emerging Therapeutic Potential for Medical Science. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2021**, *63*, 102487. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102487>.
- (65) Banik, S.; Melanthota, S. K.; Arbaaz; Vaz, J. M.; Kadambalithaya, V. M.; Hussain, I.; Dutta, S.; Mazumder, N. Recent Trends in Smartphone-Based Detection for Biomedical Applications: A Review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, *413* (9), 2389–2406. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03184-z>.

- (66) Rao Gajula, S. N.; Navin, N. T.; Talari, S.; Shende, C.; Sonti, R. Green Bioanalysis: An Innovative and Eco-Friendly Approach for Analyzing Drugs in Biological Matrices. *Bioanalysis* **2022**, *14* (12), 881–909. <https://doi.org/10.4155/bio-2022-0095>.
- (67) Zambonino, M. C.; Quizhpe, E. M.; Jaramillo, F. E.; Rahman, A.; Santiago Vispo, N.; Jeffryes, C.; Dahoumane, S. A. Green Synthesis of Selenium and Tellurium Nanoparticles: Current Trends, Biological Properties and Biomedical Applications. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021. <https://doi.org/10.3390/ijms22030989>.
- (68) Mughal, S. S.; Hassan, S. M. Comparative Study of AgO Nanoparticles Synthesize Via Biological, Chemical and Physical Methods: A Review. *Am. J. Mater. Synth. Process.* **2022**, *7* (2), 15–28. <https://doi.org/10.11648/j.ajmsp.20220702.11>.
- (69) Zou, L.; Zhu, F.; Long, Z.; Huang, Y. Bacterial Extracellular Electron Transfer: A Powerful Route to the Green Biosynthesis of Inorganic Nanomaterials for Multifunctional Applications. *J. Nanobiotechnology* **2021**, *19* (1), 120. <https://doi.org/10.1186/s12951-021-00868-7>.
- (70) Ettadili, F. E.; Aghris, S.; Laghrib, F.; Farahi, A.; Saqrane, S.; Bakasse, M.; Lahrich, S.; El Mhammedi, M. A. Recent Advances in the Nanoparticles Synthesis Using Plant Extract: Applications and Future Recommendations. *J.*

Mol. Struct. **2022**, *1248*, 131538.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131538>.

- (71) Verma, R.; Pathak, S.; Srivastava, A. K.; Praver, S.; Tomljenovic-Hanic, S. ZnO Nanomaterials: Green Synthesis, Toxicity Evaluation and New Insights in Biomedical Applications. *J. Alloys Compd.* **2021**, *876*, 160175. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160175>.
- (72) Subhankari, I.; Nayak, P. Synthesis of Copper Nanoparticles Using *Syzygium Aromaticum* (Cloves) Aqueous Extract by Using Green Chemistry. *World J. Nano Sci. Technol.* **2013**, *2* (1), 14–17. <https://doi.org/10.5829/idosi.wjnst.2013.2.1.21134>.
- (73) Ajitha, B.; Ahn, C. W.; Yadav, P. V. K.; Reddy, Y. A. K. Silver Nanoparticle Embedded Polymethacrylic Acid/ Polyvinylpyrrolidone Nanofibers for Catalytic Application. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (5), 106291. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106291>.
- (74) Fan, S.; Li, J.; Cao, H.-Q.; Liu, X.; Cao, M.; Liu, T.; Xu, T.; Su, J. Black Phosphorus-Based Nanohybrids for Energy Storage, Catalysis, Sensors, Electronic/Photonic Devices, and Tribological Applications. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (38), 14053–14079. <https://doi.org/10.1039/D2TC02355E>.
- (75) Aafiya; Abushad, M.; Arshad, M.; Naseem, S.; Ahmed, H.; Ansari, A.;

Chakradhary, V. K.; Husain, S.; Khan, W. Synthesis and Role of Structural Disorder on the Optical, Magnetic and Dielectric Properties of Zn Doped NiFe₂O₄ Nanoferrites. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1253*, 132205. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132205>.

(76) Wu, S.-S.; Huang, T.-X.; Xu, X.; Bao, Y.-F.; Pei, X.-D.; Yao, X.; Cao, M.-F.; Lin, K.-Q.; Wang, X.; Wang, D.; Ren, B. Quantitatively Deciphering Electronic Properties of Defects at Atomically Thin Transition-Metal Dichalcogenides. *ACS Nano* **2022**, *16* (3), 4786–4794. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c00096>.

(77) Fang, B.; Daniel, L.; Bonakdarpour, A.; Govindarajan, R.; Sharman, J.; Wilkinson, D. P. Dense Pt Nanowire Electrocatalyst for Improved Fuel Cell Performance Using a Graphitic Carbon Nitride-Decorated Hierarchical Nanocarbon Support. *Small* **2021**, *17* (30), 2102288. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.202102288>.

(78) Dikshit, P. K.; Kumar, J.; Das, A. K.; Sadhu, S.; Sharma, S.; Singh, S.; Gupta, P. K.; Kim, B. S. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. *Catalysts*. 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11080902>.

(79) Khan, S.; Mansoor, S.; Rafi, Z.; Kumari, B.; Shoaib, A.; Saeed, M.; Alshehri, S.; Ghoneim, M. M.; Rahamathulla, M.; Hani, U.; Shakeel, F. A Review on Nanotechnology: Properties, Applications, and Mechanistic Insights of Cellular

Uptake Mechanisms. *J. Mol. Liq.* **2022**, *348*, 118008.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118008>.

- (80) Subhiksha, V.; Kokilavani, S.; Sudheer Khan, S. Recent Advances in Degradation of Organic Pollutant in Aqueous Solutions Using Bismuth Based Photocatalysts: A Review. *Chemosphere* **2022**, *290*, 133228.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133228>.
- (81) Saravanan, A.; Kumar, P. S.; Jeevanantham, S.; Anubha, M.; Jayashree, S. Degradation of Toxic Agrochemicals and Pharmaceutical Pollutants: Effective and Alternative Approaches toward Photocatalysis. *Environ. Pollut.* **2022**, *298*, 118844. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118844>.
- (82) Karthik, K. V; Raghu, A. V; Reddy, K. R.; Ravishankar, R.; Sangeeta, M.; Shetti, N. P.; Reddy, C. V. Green Synthesis of Cu-Doped ZnO Nanoparticles and Its Application for the Photocatalytic Degradation of Hazardous Organic Pollutants. *Chemosphere* **2022**, *287*, 132081.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132081>.
- (83) Nisha Raj, S.; Anooj, E. S.; Rajendran, K.; Vallinayagam, S. A Comprehensive Review on Regulatory Invention of Nano Pesticides in Agricultural Nano Formulation and Food System. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1239*, 130517.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130517>.

- (84) Magnoli, K.; Carranza, C. S.; Aluffi, M. E.; Magnoli, C. E.; Barberis, C. L. Herbicides Based on 2,4-D: Its Behavior in Agricultural Environments and Microbial Biodegradation Aspects. A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27* (31), 38501–38512. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10370-6>.
- (85) Hazaraimi, M. H.; Goh, P. S.; Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Wu, Z.; Subramaniam, M. N.; Lim, J. W.; Kanakaraju, D. The State-of-the-Art Development of Photocatalysts for the Degradation of Persistent Herbicides in Wastewater. *Sci. Total Environ.* **2022**, *843*, 156975. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156975>.
- (86) Kalogiannidis, S.; Kalfas, D.; Chatzitheodoridis, F.; Papaevangelou, O. Role of Crop-Protection Technologies in Sustainable Agricultural Productivity and Management. *Land*. 2022. <https://doi.org/10.3390/land11101680>.
- (87) Cara, I. G.; Țopa, D.; Puiu, I.; Jităreanu, G. Biochar a Promising Strategy for Pesticide-Contaminated Soils. *Agriculture*. 2022. <https://doi.org/10.3390/agriculture12101579>.
- (88) Ordaz, Y.; Galindez, J.; Ruiz-Ordaz, N.; Juárez-Ramírez, C.; Santoyo-Tepole, F.; Ramos-Monroy, O. Evaluating the Degradation of the Herbicides Picloram and 2,4-D in a Compartmentalized Reactive Biobarrier with Internal Liquid Recirculation. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2014**, *21*. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2809-8>.

- (89) Larramendy, M.; Soloneski, S. *Organic Fertilizers - From Basic Concepts to Applied Outcomes*; 2016.
- (90) Massima Mouele, E. S.; Fatoba, O. O.; Babajide, O.; Badmus, K. O.; Petrik, L. F. Review of the Methods for Determination of Reactive Oxygen Species and Suggestion for Their Application in Advanced Oxidation Induced by Dielectric Barrier Discharges. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25* (10), 9265–9282. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1392-9>.
- (91) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *IR Spectroscopy BT - Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009; pp 1–67. https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1_7.
- (92) Azzam Bashara, N. M., R. M. A. *Ellipsometry and Polarized Light [by] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara.*; Amsterdam, New York, North-Holland Pub. Co., 1977.
- (93) Hozumi, A.; Yokogawa, Y.; Kameyama, T.; Sugimura, H.; Hayashi, K.; Shirayama, H.; Takai, O. Amino-Terminated Self-Assembled Monolayer on a SiO₂ Surface Formed by Chemical Vapor Deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2001**, *19* (4), 1812–1816. <https://doi.org/10.1116/1.1336833>.
- (94) Basarir, F.; Yoon, T.-H. Preparation of γ -APS Monolayer with Complete

Coverage via Contact Printing. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 336 (2), 393–397. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.041>.

- (95) De Feijter, J. A.; Benjamins, J.; Veer, F. A. Ellipsometry as a Tool to Study the Adsorption Behavior of Synthetic and Biopolymers at the Air–Water Interface. *Biopolymers* **1978**, 17 (7), 1759–1772. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bip.1978.360170711>.
- (96) Barrientos, L.; Allende, P.; Laguna-bercero, M. Á.; Pastroján, J.; Rodríguez-becerra, J.; Cáceres-jensen, L. Journal of Physics and Chemistry of Solids Controlled Ag-TiO₂ Heterojunction Obtained by Combining Physical Vapor Deposition and Bifunctional Surface Modi Fi Ers. *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, 119 (July 2017), 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.03.046>.
- (97) "ORIEL PRODUCT TRAINNING Solar Simulation." (2006)
- (98) Barrientos, L.; Allende, P.; Laguna-bercero, M. Á.; Pastroján, J.; Rodríguez-becerra, J.; Cáceres-jensen, L. Journal of Physics and Chemistry of Solids Controlled Ag-TiO₂ Heterojunction Obtained by Combining Physical Vapor Deposition and Bifunctional Surface Modi Fi Ers. *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, 119 (July 2017), 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.03.046>.
- (99) Williams, M. L. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition. *Occup. Environ. Med.* **1996**, 53 (7), 504. <https://doi.org/10.1136/oem.53.7.504>.

- (100) Brown, R. P. *Polymer Handbook*: Edited by J. Brandrup and EH Immergut. Wiley Interscience, New York, 1989. Xii+ 1865 Pp. ISBN 0-471-81244-7. Elsevier 1990.
- (101) Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B. Formation of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes on Surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123–126*, 105–123. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.07.005>.
- (102) Van de Steeg, H. G. M.; Cohen Stuart, M. A.; De Keizer, A.; Bijsterbosch, B. H. Polyelectrolyte Adsorption: A Subtle Balance of Forces. *Langmuir* **1992**, *8* (10), 2538–2546. <https://doi.org/10.1021/la00046a030>.
- (103) Borgohain, K.; Murase, N.; Mahamuni, S. Synthesis and Properties of Cu₂O Quantum Particles. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92* (3), 1292–1297. <https://doi.org/10.1063/1.1491020>.
- (104) Song, X.; Chen, Y.; Rong, M.; Xie, Z.; Zhao, T.; Wang, Y.; Chen, X.; Wolfbeis, O. S. A Phytic Acid Induced Super-Amphiphilic Multifunctional 3D Graphene-Based Foam. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (12), 3936–3941. <https://doi.org/10.1002/anie.201511064>.
- (105) Wang, H.; Qiao, X.; Chen, J.; Wang, X.; Ding, S. Mechanisms of PVP in the Preparation of Silver Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *94* (2–3), 449–453. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.005>.

- (106) Sarkar, A.; Mukherjee, T.; Kapoor, S. PVP-Stabilized Copper Nanoparticles: A Reusable Catalyst for "Click" Reaction Between Terminal Alkynes and Azides in Nonaqueous Solvents. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3334.
- (107) Verma, A. D.; Mandal, R. K.; Sinha, I. Kinetics of P-Nitrophenol Reduction Catalyzed by PVP Stabilized Copper Nanoparticles. *Catal. Letters* **2015**, *145* (10), 1885–1892. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1605-5>.
- (108) Trivedi, N. S.; Mandavgane, S. A.; Trivedi, N. S.; Mandavgane, S. A. Fundamentals of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Removal from Aqueous Solutions Fundamentals of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Removal from Aqueous Solutions. *Sep. Purif. Rev.* **2018**, *00* (00), 1–18. <https://doi.org/10.1080/15422119.2018.1450765>.
- (109) Bayat, F.; Sheibani, S. Enhancement of Photocatalytic Activity of CuO-Cu₂O Heterostructures through the Controlled Content of Cu₂O. *Mater. Res. Bull.* **2022**, *145* (August 2021), 111561. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111561>.
- (110) Rangayasami, A.; Kannan, K.; Subban, M.; Radhika, D. Review of Photocatalytic and Antimicrobial Properties of Metal Oxide Nanoparticles. *Phys. Chem. Solid State* **2021**, *22* (1 SE-Scientific articles), 5–15. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.5-15>.

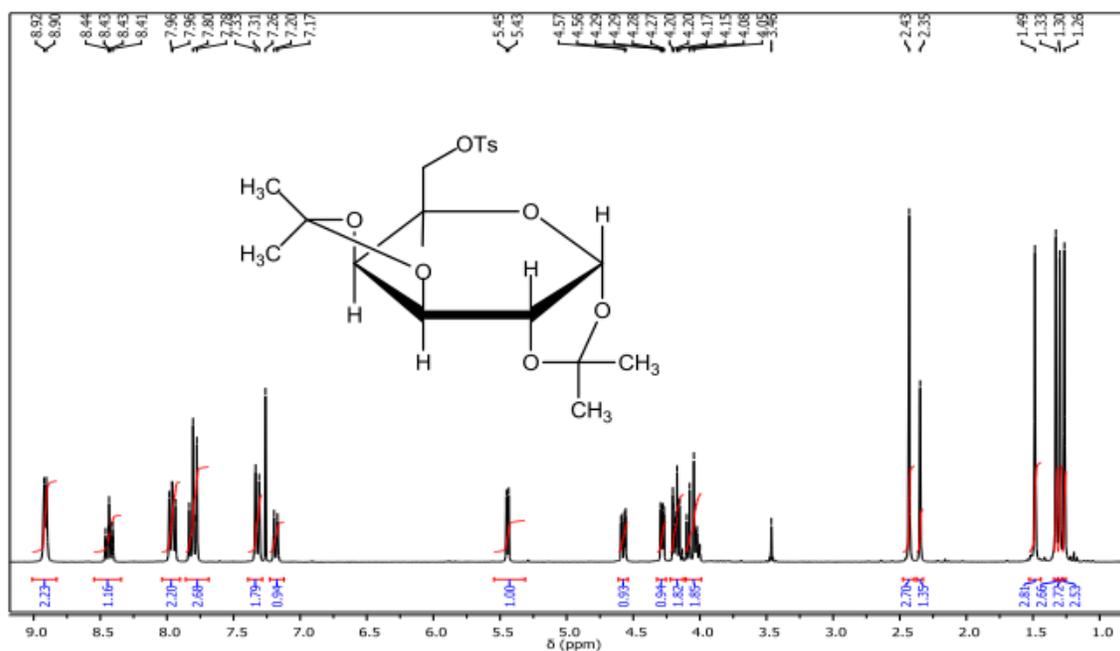
- (111) Espinoza-Villalobos, N.; Rojas, S.; Salazar, R. A.; Contreras, D.; Escalona, N.; Vergara, E.; Laguna-Bercero, M. A.; Mendizabal, F.; Barrientos, L. Role of β -CD Macromolecule Anchored to α -Fe₂O₃/TiO₂ on the Selectivity and Partial Oxidation of Guaiacol to Add-Value Products. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (34), 11427–11438. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03528>.
- (112) Tang, Y.; Zhang, G.; Liu, C.; Luo, S.; Xu, X.; Chen, L.; Wang, B. Magnetic TiO₂-Graphene Composite as a High-Performance and Recyclable Platform for Efficient Photocatalytic Removal of Herbicides from Water. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *252–253*, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.053>.
- (113) Guzmán, C.; Ángel, G.; Gómez, R.; Galindo-hernández, F.; Ángeles-chavez, C. Degradation of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over Au/TiO₂-CeO₂ Photocatalysts : Effect of the CeO₂ Content on the Photoactivity. **2011**, *166*, 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.009>.
- (114) Yang, L.; Sun, W.; Luo, S.; Luo, Y. Applied Catalysis B : Environmental White Fungus-like Mesoporous Bi₂S₃Ball/TiO₂ Heterojunction with High Photocatalytic Efficiency in Purifying 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid / Cr (VI) Contaminated Water. *"Applied Catal. B, Environ.* **2014**, *156–157*, 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.044>.
- (115) Raj, R.; Ozaki, H.; Ota, S.; Taniguchi, S.; Takanami, R. In Influence of Inorganic Solids on Photocatalytic Oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic

Acid with UV and TiO₂ Fiber in Aqueous Solution. **2010**, 255, 9–14.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.025>.

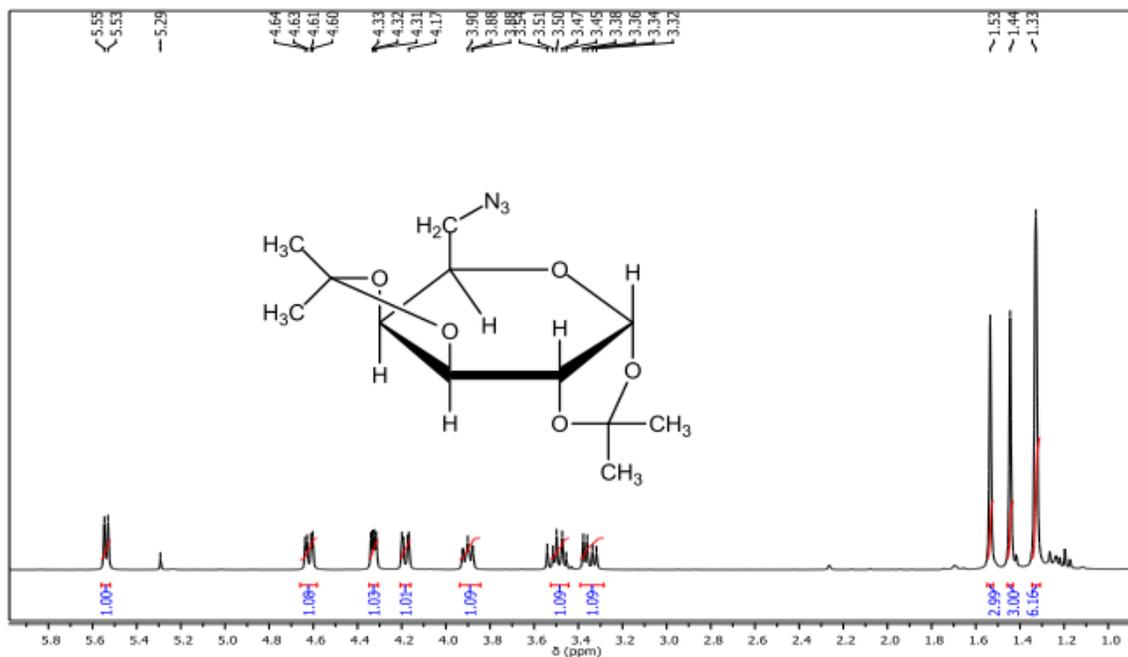
- (116) Mun, K.; Halim, A. Materials Science in Semiconductor Processing Synthesis and Characterization of Zinc Oxide / Magnetite Nanocomposites : Influence of Heat Treatment on Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, 30, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.10.017>.
- (117) Lee, S. C.; Hasan, N.; Lintang, H. O.; Shamsuddin, M. Photocatalytic Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Herbicide on Copper Oxide / Titanium Dioxide Prepared by Co-Precipitation Method Photocatalytic Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Herbicide on Copper Oxide / Titanium Dioxide Prepared B. **2016**. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012012>.

CAPÍTULO 6

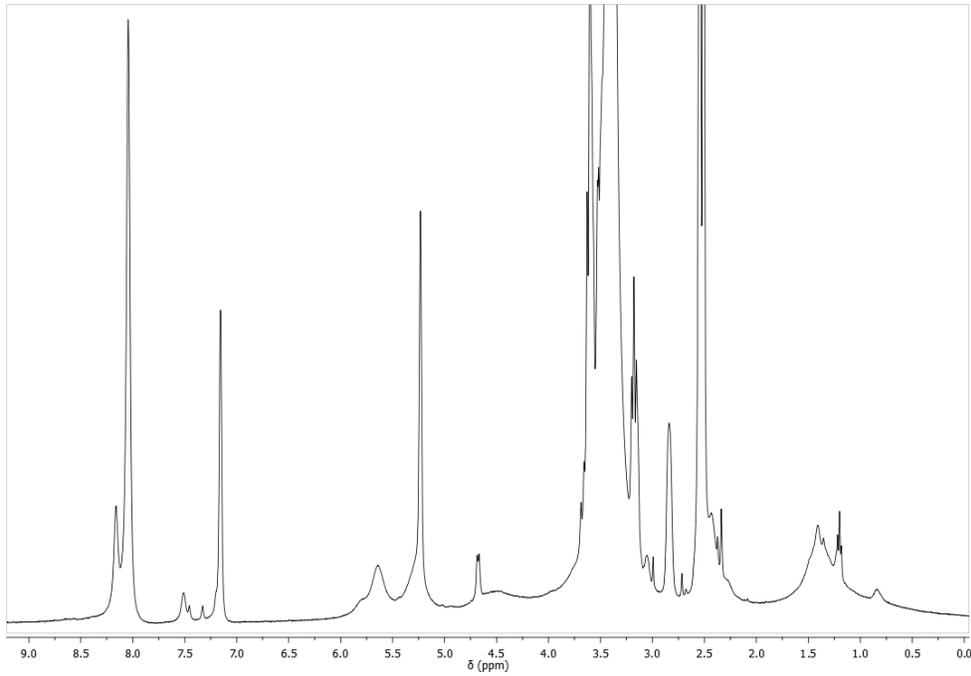
6. ANEXO



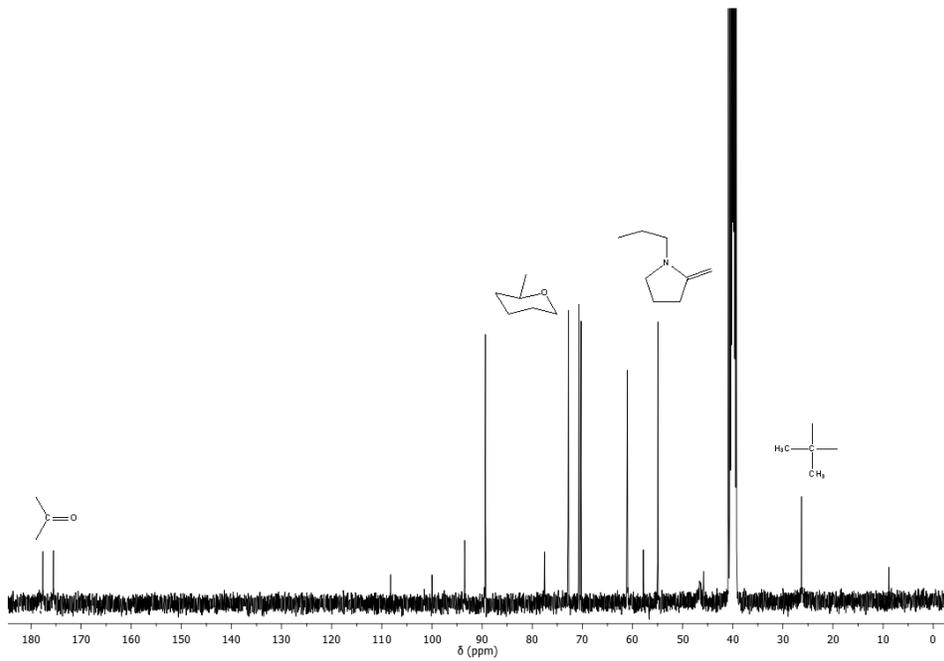
RMN- ^1H de 1,2:3,4-Di-*O*-isopropilideno-6-*O*-tosil- α -D-galactopiranososa en D_2O .



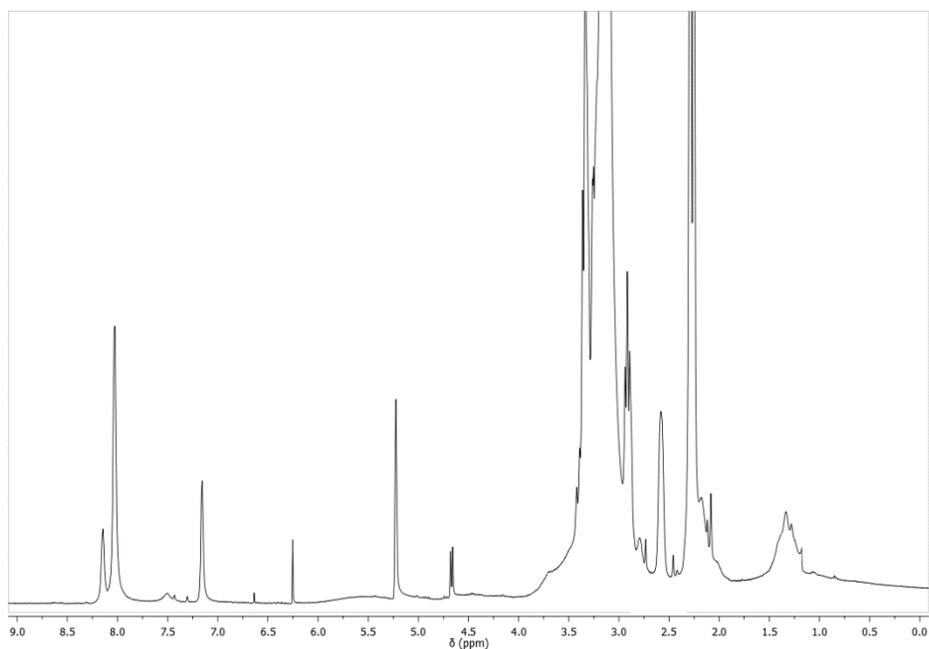
RMN- ^1H de 6-Azido-6-deoxi-1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- α -D-galactopiranososa en D_2O .



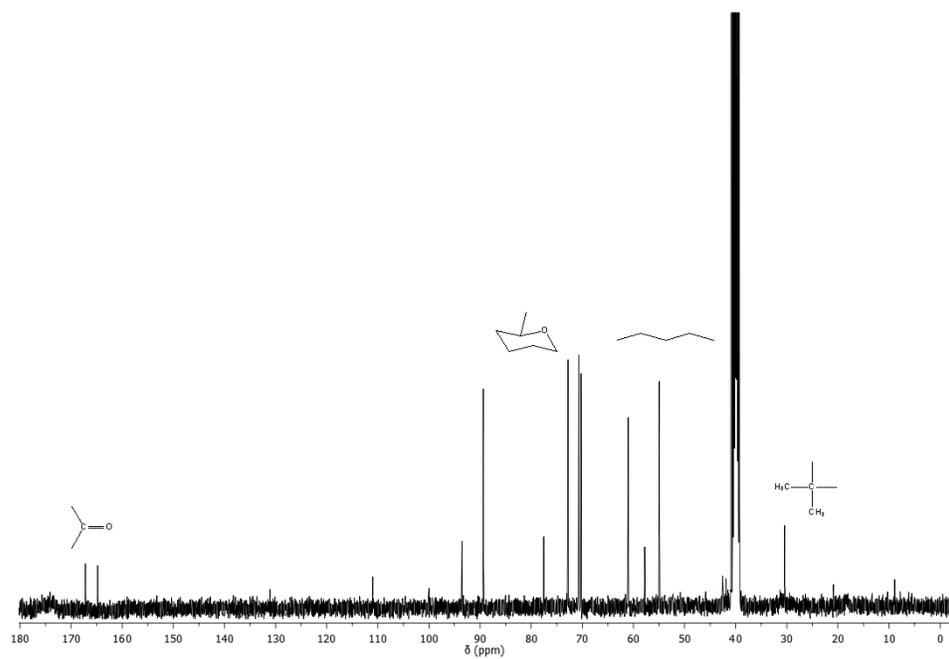
Espectro de RMN-¹H de P(AM-*alt*-VP)-Gal en DMSO-*d*₆



Espectro de RMN-¹³C de P(AM-*alt*-VP)-Gal en DMSO-*d*₆



Espectro de RMN- ^1H de P(AM-*alt*-Et)-Gal en DMSO- d_6 .



Espectro de RMN- ^{13}C de P(AM-*alt*-Et)-Gal en DMSO- d_6