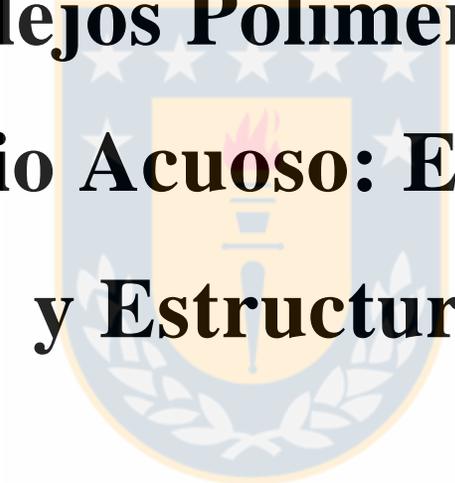


UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
ESCUELA DE GRADUADOS

The logo of the University of Concepción is a shield-shaped emblem. It features a central figure holding a torch, surrounded by a laurel wreath. The shield is set against a background of stars and is framed by a decorative border.

**Complejos Polímero-Metal
en Medio Acuoso: Estabilidad
y Estructura**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química

L. NICOLÁS SCHIAPPACASSE POYANCO
Concepción, 2003

RESUMEN

Los *polímeros solubles en agua* (que, en su mayoría, presentan comportamiento de *polielectrólito*) han sido estudiados extensamente, debido a su capacidad para actuar como agentes quelantes y/o intercambiadores de iones metálicos. Como producto de la interacción polímero-ion metálico – que puede ser sólo electrostática o, además, incluir la formación de enlaces coordinados – se obtiene una nueva especie química, denominada *complejo polímero-metal* (CPM). Un polímero complejante de iones metálicos recibe el nombre de *poliquelatógeno*.

La **hipótesis fundamental** de este trabajo de investigación es que la formación de un CPM puede ser descrita por un proceso de dos etapas: En la primera, los iones metálicos migran desde el seno de la solución a la vecindad del polión, debido al campo eléctrico generado por éste; y en la segunda, una vez dentro del dominio polimérico, el ion metálico interactúa localmente con el o los grupos funcionales disponibles, tal como si se tratase de ligandos de baja masa molar. Es decir, se postula que la capacidad del polímero para retener iones metálicos, es afectada ostensiblemente por la intensidad del campo eléctrico existente en su entorno; y que el estudio de complejos entre iones metálicos y ligandos análogos de baja masa molar entrega valiosa información sobre el mecanismo de interacción polímero-ion metálico.

En consecuencia, el **objetivo de esta tesis** fue estudiar la forma en que ciertas variables, tales como densidad de carga lineal y naturaleza del grupo funcional, inciden en la interacción polímero-ion metálico.

En este contexto, como primera etapa del trabajo, se procedió a caracterizar, mediante la técnica de dispersión de luz, el comportamiento en medio acuoso de diversos polielectrólitos sintéticos (polisulfonatos y poliácidos carboxílicos), en función de las siguientes variables: naturaleza del grupo funcional (grupo ácido fuerte o débil), naturaleza del contraión, concentración de polímero y fuerza iónica.

Mediante la técnica de Retención en fase Líquida asistida por Polímeros (RLP) se estudiaron las propiedades como poliquelatógeno, frente a Cu(II) y Ni(II), de copolímeros entre ácido acrílico y ácido vinilsulfónico y de los correspondientes

homopolímeros (PAA y PVS, respectivamente). Se determinó que la interacción entre PVS y los iones metálicos era eminentemente electrostática, mientras que la interacción entre los policarboxilatos y Cu(II) conducía a la formación de un poliquelato. Al contrario de lo esperado, se obtuvo que la interacción entre los policarboxilatos y Ni(II) estaba determinada principalmente por la densidad de carga sobre la cadena.

Como **segunda hipótesis**, de tipo instrumental, se postuló que las técnicas electroquímicas son adecuadas para el estudio comparativo de los CPMs y sus análogos de baja masa molar. Efectivamente, a través de diversas técnicas voltamétricas se logró determinar que la adsorción de PAA sobre un depósito de Cu es atribuible a la presencia de los grupos carboxílicos sobre la cadena y no a la naturaleza polimérica del aditivo. Además, la técnica voltametría cíclica permitió distinguir claramente entre una interacción puramente electrostática, sistema PVS-Cu(II), y otra en la que estaba involucrada la formación de enlaces coordinados, PAA-Cu(II).

