

Nuevos polímeros para un mundo más limpio: avances en polinorbornén dicarboximidas para aplicaciones ambientales

Julieta Guzmán^a, Alejandro Onchi^a, Lisandra Rubio-Rangel^a, Arlette A. Santiago^b
Mohamed Abatal^c, Mar López-González^d, Joel Vargas^a

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México.

^b Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México.

^c Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Avenida Central S/N Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México

^d Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.

ABSTRACT

In this research, the synthesis and characterization of polynorbornene dicarboximides functionalized with fluorinated and thiol groups for their application in gas separation and heavy metal adsorption are reported. The polymerization was carried out via ring-opening metathesis (ROMP) and polymers with glass transition temperatures higher than 160°C were obtained. The polymers were characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS) and gas transport coefficient measurements, among others.

ARTÍCULO CIENTÍFICO

Recibido 20 Octubre, 2025

Revisado 05 Diciembre, 2025

Aceptado 30 Diciembre, 2025

KEYWORDS

Polynorbornene dicarboximides, ROMP, adsorption, heavy metals, gas transport.

Introducción

Las enfermedades provocadas por la contaminación del aire y el agua han aumentado de manera alarmante en las últimas décadas, siendo actualmente una de las causas principales de padecimientos neurodegenerativos, cardiovasculares y cáncer [1–3]. Dos de las fuentes más peligrosas son los gases resultantes de la combustión en procesos industriales y los metales pesados bioacumulados en cuerpos de agua [4]. A nivel mundial, se ha impulsado el desarrollo de tecnologías que permitan prevenir o remediar estos tipos de contaminación.

AUTOR DE CORRESPONDENCIA Joel Vargas ✉ jvargas@iim.unam.mx Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México. Se puede acceder a los datos complementarios en línea en [.....](#)

© 2025 Los autores. Publicado por la Asociación Mexicana en Ciencias en Soldadura, Metalurgia e Ingeniería, A.C. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>), que permite la reutilización, distribución y reproducción sin fines comerciales en cualquier medio, siempre que la obra original esté debidamente citada y no sea alterada, transformada o construida de ninguna manera. Los términos en los que se ha publicado este artículo permiten la publicación del Manuscrito Aceptado en un repositorio por parte del autor o con su consentimiento.

Entre éstas, destaca el uso de materiales poliméricos, debido a su gran versatilidad y a que su síntesis es menos costosa en comparación con otras alternativas disponibles en el mercado [5]. Recientemente, el estudio de los polímeros derivados de norborneno ha generado gran interés. Esto se debe a que son polímeros altamente funcionalizables, su síntesis es considerada verde según los principios de la química verde, y se han obtenido resultados satisfactorios al emplearlos como membranas para el transporte de gases y en la adsorción de metales pesados [6–8]. Las polinorbornén dicarboximidas son un tipo de polímeros derivados del norborneno altamente versátiles que poseen aplicaciones muy interesantes. Poseen alta estabilidad térmica y química, además su estructura química es fácilmente modificable, es decir, se pueden ajustar las propiedades del material de tal manera que sean óptimas para la aplicación deseada. Esta clase de polímeros pueden ser obtenidos mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), una técnica donde una olefina cíclica insaturada se abre para polimerizarse, pero conserva su doble enlace a lo largo de la cadena principal [9]. La polimerización vía ROMP es considerada como una reacción “verde”; debido a que es una reacción que se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, se utiliza un catalizador altamente selectivo y se emplean bajas cantidades de disolvente [10].

La modificación o funcionalización de estas estructuras se obtiene al introducir grupos funcionales específicos, como grupos fluorados o grupos sulfónicos. Se ha reportado, en la literatura [11–13], que la introducción de los grupos mencionados anteriormente en estructuras poliméricas puede mejorar los coeficientes de transporte de gases. Mientras que, para la adsorción de metales pesados, los grupos tiol presentan sitios activos específicos que atraen y retienen a las moléculas de metales pesados desde la fase líquida [14,15]. En este sentido, en este estudio se presentan los avances realizados por el grupo de investigación para la síntesis de polinorbornén dicarboximidas sustituidas con grupos fluorados y tiol para ser aplicadas en la separación de gases y en la adsorción de metales pesados, respectivamente.

Metodología Experimental

Se sintetizó el anhídrido *cis*-5-norbornén-2,3-dicarboxílico (NDA) a partir de la reacción Diels-Alder entre dicitropentadieno y anhídrido maleico [16]. El producto resultante se recrystalizó dos veces en tolueno. La síntesis de los monómeros se llevó a cabo al reaccionar el NDA con las aminas que se muestran en la Figura 1, empleando diclorometano como medio de reacción. Como producto se obtuvo un ácido ámico, que posteriormente se deshidrató empleando anhídrido acético y acetato de sodio anhidro. El producto obtenido fue precipitado en agua con hielo y fue filtrado para ser recrystalizado en hexano o tolueno. Los monómeros obtenidos fueron secados en un horno de vacío a 80°C durante toda la noche.

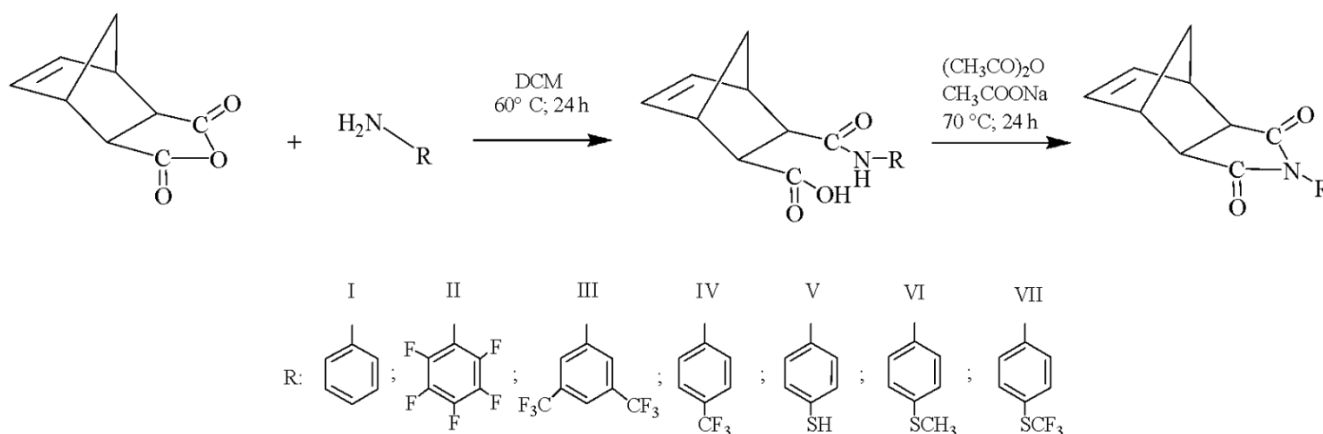


Figura 1. Síntesis de los monómeros presentados en este estudio empleando diferentes aminas: (I) anilina, (II) 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina, (III) 3,5-bis(trifluorometil) anilina, (IV) 4-trifluorometilanilina, (V) 4-aminotiofenil; (VI) 4-(metiltio) anilina y (VII) 4-(trifluorometiltio) anilina.

La polimerización de los monómeros se llevó a cabo empleando el método ROMP, utilizando Catalizador de Grubbs de segunda generación (Figura 2). Los polímeros resultantes fueron precipitados en metanol acidificado, formando fibras que después fueron secadas en un horno de vacío a 80 °C durante toda la noche. Posteriormente, se prepararon membranas densas utilizando el método de casting (Figura 3).

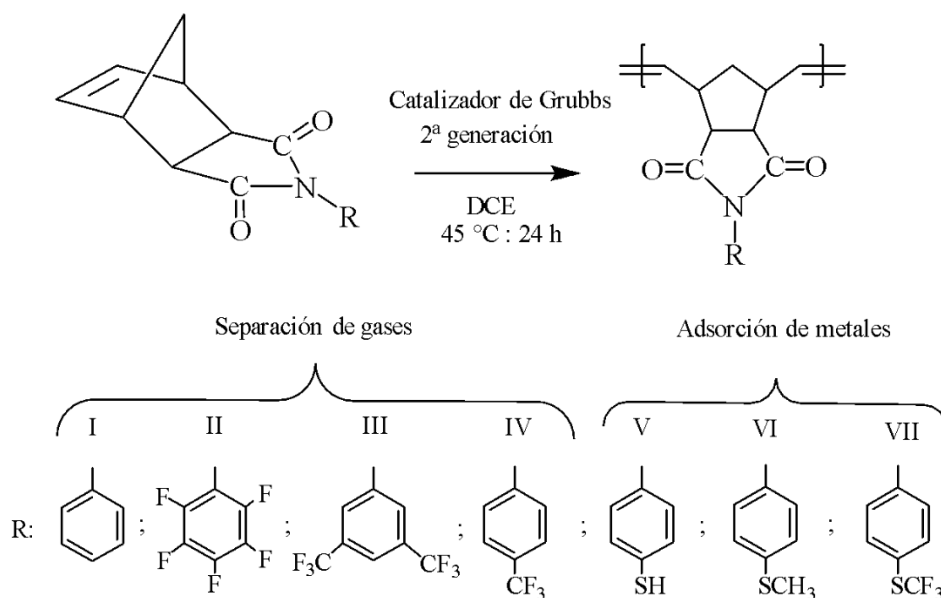


Figura 2. ROMP de los monómeros norbornén dicarboximida empleados para (a) la separación de gases y (b) la adsorción de metales pesados, respectivamente.

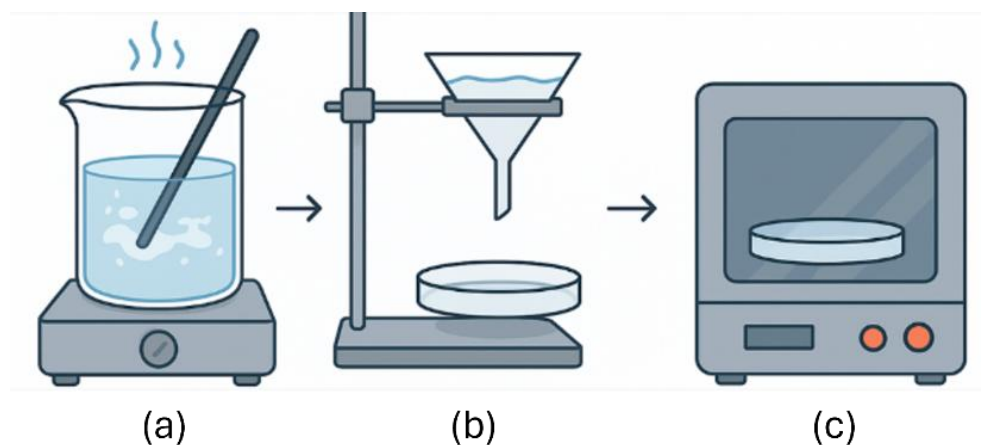


Figura 3. Elaboración de membranas vía *casting*: (a) disolución del polímero, (b) filtración, (c) secado en horno de vacío.

Resultados y Discusión

Las polinorbornén dicarboximidias se caracterizaron por tener buena estabilidad térmica, puesto que presentan temperaturas de transición vítrea y de descomposición mayores a las del polinorborneno sin sustituir. Los grupos imida y los sustituyentes voluminosos generan más interacciones entre cadenas y le otorgan rigidez, lo que implica a su vez una mejora en las propiedades

mecánicas de los materiales, como se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Algunas propiedades fisicoquímicas de diferentes polinorbornén dicarboximidas.

Polímero	T_g^a (°C)	T_d^b (°C)	ρ^c (g/cm ³)	FFV^d	σ^e (MPa)	E^f (MPa)	Ref
PPNDI ^g	222	418	1.241	0.126	57.0	1560	[17]
P5FPNDI ^h	171	425	1.457	0.199	0.199	1573	[13]
PB3FMPNDI ⁱ	168	393	1.414	0.199	0.199	1577	[13]
P- <i>p</i> CF ₃ ^j	222	417	1.366	0.157	48.1	1307	[12]
Tiol-5 ^k	225	459	1.38	-	-	-	[15]
Tiol-6 ^l	216	409	1.23	-	-	-	[15]
Tiol-7 ^m	215	415	1.33	-	-	-	[15]

^aTemperatura de transición vítrea determinada por DSC. ^bTemperatura de descomposición determinada por TGA. ^cDensidad calculada por el método de flotación utilizando una balanza hidrostática y etanol como medio. ^dFracción de volumen libre calculada por el método de Bondi. ^eMódulo de Young. ^fEsfuerzo de tracción determinado en una máquina universal de ensayos. ^gPoli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^hPoli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ⁱPoli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^jPoli(*N*-4-trifluorometilfenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^kPoli(*N*-4-tiofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^lPoli(*N*-4-(metiltio) fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^mPoli(*N*-4 (trifluorometiltio) fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida).

Se realizaron mediciones de transporte de gases a los polímeros mencionados anteriormente. Esto se llevó a cabo en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros en Madrid, España. Se midió el coeficiente de difusión para los gases H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ empleando el método del time lag y posteriormente se calcularon los coeficientes de permeabilidad, solubilidad y permeoselectividad mediante las ecuaciones conocidas para la teoría de solución-difusión [13]. La permeoselectividad (α) es el cociente de los coeficientes de permeabilidad para dos gases diferentes en una membrana polimérica y el valor resultante, comparando con el valor de otro polímero, nos indicará la facilidad que tiene un gas de pasar por dicha membrana. Los coeficientes de permeoselectividad para ciertos pares de gases de relevancia industrial se presentan en la Tabla 2, donde se puede apreciar que los polímeros fluorados presentan un coeficiente de permeoselectividad cercanos o mayores a los valores del polímero PPNDI, en especial para la separación de H₂ del CH₄ y del C₃H₆, ya que la diferencia entre el tamaño de las moléculas es más grande, por lo tanto, este tipo de membranas pueden ser usadas en procesos petroquímicos donde están presentes estos gases y se necesite separarlos [18,19]. Las membranas presentan buenas propiedades para separar CO₂ de N₂ y de CH₄ debido a la inclusión de los grupos fluorados [20]. Las propiedades de transporte de gases son comparadas con un copolímero con grupos fluorados presentando en varios casos una mejor permeoselectividad.

Tabla 2. Permeoselectividades de diferentes pares de gases para las polinorbornén dicarboximidas estudiadas.

Polímero	α O ₂ /N ₂	α CO ₂ /CH ₄	α N ₂ /CO ₂	α H ₂ /CO ₂	α H ₂ /CH ₄	α H ₂ /C ₃ H ₆	Ref.
PPNDI ^a	4.64	21.2	36.9	1.04	20.4	-	[17]
P5FPNDI ^b	3.93	18.42	16.23	1.57	28.18	31.04	[13]
PB3FMPNDI ^c	3.22	15.71	16.01	1.17	13.41	15.14	[13]
P- <i>p</i> CF ₃ ^d	4.21	18.9	21.00	1.00	21.65	28.68	[12]
P- <i>o</i> CF ₃ ^e	4.3	23.4	26.62	1.13	26.5	36.3	[12]
HFDA- <i>m</i> CF ₃ 1:200 ^f	4.0	24.8	0.04	1.50	38.0	65.4	[21]

^aPoli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^bPoli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^cPoli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^dPoli(*N*-4-trifluorometilfenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^ePoli(*N*-2-trifluorometilfenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^fCopolímero de norbornén dicarboximida bifuncional y *N*-3-trifluorometilfenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida en relación 1:200.

Se determinó la capacidad de adsorción de las nuevas polinorbornén dicarboximidas funcionalizadas con grupos tiol frente a los iones de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} . Dicha capacidad fue determinada mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS) en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Carmen, Campeche. Los resultados obtenidos para cada polímero se muestran en la Tabla 3, los cuales sugieren que los nuevos polinorbornenos funcionalizados con grupos tiol son capaces de remover iones metálicos de medio acuoso y nos indica que podrían ser aplicados en la remediación ambiental. Asimismo, se muestran los resultados de capacidad de adsorción de polinorbornén dicarboximidas sulfonadas, las cuales también obtuvieron buenos resultados, indicando que este tipo de modificación por sulfonación también es capaz de otorgarle al material la capacidad de adsorber eficazmente iones metálicos de medios acuosos.

Tabla 3. Capacidad de adsorción de los polímeros funcionalizados con grupos tiol y sulfonados.

Polímeros	Capacidad de adsorción (mg/g)			Ref.
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	
Tiol-5 ^a	53.78	43.80	29.10	[15]
Tiol-6 ^b	46.45	32.95	27.10	[15]
Tiol-7 ^c	40.31	35.93	27.84	[15]
5a ^d	55.72	33.97	10.24	[22]
5b ^e	31.57	26.67	7.03	[22]

^aPoli(*N*-4-tiofenil-*exo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^bPoli(*N*-4-(metiltio) fenil-*exo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^cPoli(*N*-4-(trifluorometiltio) fenil-*exo*-*endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). ^dPoli(*N*-4-tritilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida) sulfonada. ^ePoli(*N*-2,4,6-(trifenil) fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) sulfonada.

Conclusiones

Las polinorbornén dicarboximidas son una gran opción para la elaboración de polímeros destinados a la remediación ambiental, ya que pueden ser fácilmente funcionalizables y permiten un diseño dirigido a la aplicación deseada. Los grupos fluorados generan altos coeficientes de permeabilidad que indican una alta capacidad para separar diferentes pares de gases, mientras que los grupos tiol demostraron una alta capacidad de adsorción para iones de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en disoluciones acuosas. Existe una considerable área de oportunidad para la exploración y el desarrollo de nuevas polinorbornén dicarboximidas que incorporen estos grupos funcionales para las aplicaciones de separación de gases y adsorción de metales pesados en agua.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de la DGAPA-UNAM PAPIIT a través del proyecto IN105525. Se agradece el apoyo financiero de la SECIHTI a través del Proyecto CBF-2025-I-2226 "Desarrollo de nuevos materiales compuestos con base en polinorbornén dicarboximidas-montmorillonita sulfonados para membranas de intercambio iónico". Responsable: Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz.

Agradecemos a Gerardo Cedillo Valverde, Karla Eriseth Reyes Morales y Eliezer Hernández Mecinas por su invaluable apoyo en los análisis de RMN, térmicos y ensayos mecánicos, respectivamente.

Declaración de intereses

Los autores no declaran conflicto de intereses.

Referencias

- [1] World Health Organization Health and the Environment: Addressing the Health Impact of Air Pollution; 2015;
- [2] Rehman K, Fatima F, Waheed I, Akash MSH. Prevalence of Exposure of Heavy Metals and Their Impact on Health Consequences. J Cell Biochem 2018, 119, 157–184, doi:10.1002/jcb.26234.

- [3] Chen F, Zhang W, Mfarrej MFB, Saleem MH, Khan KA, Ma J, Raposo A, Han H. Breathing in Danger: Understanding the Multifaceted Impact of Air Pollution on Health Impacts. *Ecotoxicol Environ Saf* 2024, 280, 116532, doi:10.1016/j.ecoenv.2024.116532.
- [4] Munsif R, Zubair M, Aziz A, Zafar MN. Industrial Air Emission Pollution: Potential Sources and Sustainable Mitigation. In *Environmental Emissions*; IntechOpen, 2021. doi:10.5772/intechopen.93104
- [5] Wang Z, Wang X, Yang Y. Pillararene-Based Supramolecular Polymers for Adsorption and Separation. *Advanced Materials* 2024, 36, doi:10.1002/adma.202301721.
- [6] Jiang K, Deng HL, Zhang Q, Wang S, Wu H, Liu Y, Chai C, Huang MH. Synthesis of an Energetic Polynorbornene with Pendant Bis-Azidoacetyloxymethyl Groups (PNBAA). *Green Chemistry* 2018, 20, 2813–2820, doi:10.1039/C8GC00578H.
- [7] Dujardin W, Van Goethem C, Steele JA, Roeffaers M, Vankelecom IFJ, Koeckelberghs G. Polyvinylnorbornene Gas Separation Membranes. *Polymers (Basel)* 2019, 11, 704, doi:10.3390/polym11040704.
- [8] Ruiz I, Corona-García C, Santiago AA, Abatal M, Téllez Arias MG, Alfonso I, Vargas J. Synthesis, Characterization, and Assessment of Novel Sulfonated Polynorbornene Dicarboximides as Adsorbents for the Removal of Heavy Metals from Water. *Environmental Science and Pollution Research* 2021, 28, 52014–52031, doi:10.1007/s11356-021-13757-1.
- [9] Khosravi E, Feast WJ, Al-Hajaji AA, Leejarkpai T. ROMP of N-Alkyl Norbornene Dicarboxyimides: From Classical to Well-Defined Initiators, an Overview. *J Mol Catal A Chem* 2000, 160, 1–11, doi:10.1016/S1381-1169(00)00227-2.
- [10] Abera Tsedalu A. A Review on Olefin Metathesis Reactions as a Green Method for the Synthesis of Organic Compounds. *J Chem* 2021, 2021, 1–14, doi:10.1155/2021/3590613.
- [11] Vargas J, Martínez A, Santiago AA, Tlenkopatchev MA, Gaviño R, Aguilar-Vega M. The Effect of Fluorine Atoms on Gas Transport Properties of New Polynorbornene Dicarboximides. *J Fluor Chem* 2009, 130, 162–168, doi:10.1016/j.jfluchem.2008.09.011.
- [12] Cruz-Morales JA, Vargas J, Santiago AA, Vásquez-García SR, Tlenkopatchev MA, de Lys T, López-González M. Synthesis and Gas Transport Properties of New Polynorbornene Dicarboximides Bearing Trifluoromethyl Isomer Moieties. *High Perform Polym* 2016, 28, 1246–1262, doi:10.1177/0954008315624954.
- [13] Vargas J, Santiago AA, Tlenkopatchev MA, López-González M, Riande E. Gas Transport in Membranes Based on Polynorbornenes with Fluorinated Dicarboximide Side Moieties. *J Memb Sci* 2010, 361, 78–88, doi:10.1016/j.memsci.2010.06.007.
- [14] Wu S, Li F, Wang H, Fu L, Zhang B, Li G. Effects of Poly (Vinyl Alcohol) (PVA) Content on Preparation of Novel Thiol-Functionalized Mesoporous PVA/SiO₂ Composite Nanofiber Membranes and Their Application for Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. *Polymer (Guildf)* 2010, 51, 6203–6211, doi:10.1016/j.polymer.2010.10.015.
- [15] Onchi A, Corona-García C, Santiago AA, Abatal M, Soto TE, Alfonso I, Vargas J. Synthesis and Characterization of Thiol-Functionalized Polynorbornene Dicarboximides for Heavy Metal Adsorption from Aqueous Solution. *Polymers (Basel)* 2022, 14, 2344, doi:10.3390/polym14122344.
- [16] Aranda-Suárez I, Corona-García C, Santiago AA, López Morales S, Abatal M, López-González M, Vargas J. Synthesis and Gas Permeability of Chemically Cross-Linked Polynorbornene Dicarboximides Bearing Fluorinated Moieties. *Macromol Chem Phys* 2019, 220, doi:10.1002/macp.201800481.
- [17] Contreras AP, Tlenkopatchev MA, López-González M, Riande E. Synthesis and Gas Transport Properties of New High Glass Transition Temperature Ring-Opened Polynorbornenes. *Macromolecules* 2002, 35, 4677–4684, doi:10.1021/ma011959p.
- [18] Alqaheem Y, Alomair A, Vinoba M, Pérez A. Polymeric Gas-Separation Membranes for Petroleum Refining. *Int J Polym Sci* 2017, 2017, 1–19, doi:10.1155/2017/4250927.
- [19] Ritter JA, Ebner AD. State-of-the-Art Adsorption and Membrane Separation Processes for Hydrogen Production in the Chemical and Petrochemical Industries. *Sep Sci Technol* 2007, 42, 1123–1193, doi:10.1080/01496390701242194.
- [20] Raveendran P, Wallen SL. Exploring CO₂-Philicity: Effects of Stepwise Fluorination. *J Phys Chem B* 2003, 107, 1473–1477, doi:10.1021/jp027026s.
- [21] Aranda-Suárez I, Corona-García C, Santiago AA, López Morales S, Abatal M, López-González M, Vargas J. Synthesis and Gas Permeability of Chemically Cross-Linked Polynorbornene Dicarboximides Bearing Fluorinated Moieties. *Macromol Chem Phys* 2019, 220, doi:10.1002/macp.201800481.
- [22] Ruiz I, Corona-García C, Santiago AA, Abatal M, Téllez Arias MG, Alfonso I, Vargas J. Synthesis, Characterization, and Assessment of Novel Sulfonated Polynorbornene Dicarboximides as Adsorbents for the Removal of Heavy Metals from Water. *Environmental Science and Pollution Research* 2021, 28, 52014–52031, doi:10.1007/s11356-021-13757-1.

