

Síntesis y caracterización de dos materiales azo: Comparación entre un compuesto sulfonado y su análogo no sulfonado

Synthesis and characterization of two azo materials: Comparison between sulfonated and its non-sulfonated analogue

Byron López-Mayorga ^{1*}, Edward M. A. Guerrero-Gutiérrez ², Allan Vásquez-Bolaños ¹, José Castillo-Arroyave ¹, Heriberto Pfeiffer ³

¹Escuela de Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Universidad de San Carlos de Guatemala

²Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala

³Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

*Autor al que se dirige la correspondencia: lopez.byron@usac.edu.gt

Recibido: 10 de junio 2023 / Revisión: 18 de octubre 2023 / Aceptado: 19 de abril 2024

Resumen

Esta investigación tuvo como objetivo la síntesis y caracterización de dos nuevos materiales azo obtenidos mediante una reacción clásica de diazotización. El primer material (A1) se sintetizó a partir de la reacción entre fluoroglucinol con *p*-fenilendiamina, mientras que el segundo (A2) se obtuvo a partir de la reacción entre fluoroglucinol con ácido 2,5-diaminobencensulfónico. Estos materiales fueron caracterizados químicamente mediante espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR). Adicionalmente, se evaluó su estabilidad térmica por medio análisis termogravimétrico (TGA) y su estructura cristalina, utilizando difracción de rayos X de polvos (XRD). Los resultados muestran que A2 posee una mayor capacidad de absorción de agua atribuible a los grupos sulfónicos. Además, ambos materiales empiezan a degradarse a partir de los 140 °C y son de naturaleza amorfa, con un área de superficie menor a 1 m²g⁻¹. Destaca que A2 posee hasta un orden de magnitud mayor que A1 para la absorción de N₂. Ambos materiales mostraron características de adsorción de nitrógeno de isoterma tipo III, lo que sugiere bajas energías de interacción y propiedades de materiales no porosos.

Palabras clave: Grupo sulfónico, histéresis, compuesto azo, degradación térmica

Abstract

This research aimed at the synthesis and characterization of two new azo materials obtained through a classical diazotization reaction. The first material (A1) was synthesized via the reaction between fluoroglucinol and *p*-phenylenediamine, while the second material (A2) was obtained from the reaction between fluoroglucinol and 2,5-diaminobenzenesulfonic acid. These materials were chemically characterized using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR). Additionally, their thermal stability was evaluated through thermogravimetric analysis (TGA), and their crystalline structure was determined using powder X-ray diffraction (XRD). The results indicate that A2 exhibits a higher water absorption capacity attributable to sulfonic groups. Furthermore, both materials initiate degradation above 140 °C and exhibit an amorphous nature with a surface area less than 1 m²g⁻¹. It is noteworthy that A2 possesses an order of magnitude higher to absorb N₂ than A1. Both materials showed type III isotherm nitrogen adsorption characteristics, suggesting low interaction energies and properties of non-porous materials.

Keywords: Sulfonic group, hysteresis, azo compound, thermal degradation



Introducción

El desarrollo de nuevos materiales ha ido en auge por la demanda de distintas aplicaciones en diversas áreas, como dispositivos optoelectrónicos, semiconductores (Murad et al., 2020), interruptores (Mandal et al., 2019), materiales con actividad óptica (Selivanova, 2021), detectores de contaminantes (Tajik et al., 2021), adsorbentes de metales (Zhao et al., 2018), y de moléculas orgánicas persistentes que han contaminado y ocasionan un peligro para la salud humana y los ecosistemas (Lorenzo et al., 2018).

En consecuencia, existe una creciente demanda de nuevos materiales que tengan capacidad para resolver las principales problemáticas que enfrenta cada país y permitan alcanzar varios de los objetivos de desarrollo sostenible (ODS): salud y bienestar (ODS 3), agua limpia y saneamiento (ODS6) e industria, innovación e infraestructura (ODS 9).

Los materiales azo-aromáticos han demostrado ser muy interesantes para intentar resolver dichos problemas (Ho et al., 1996). Estos materiales se pueden obtener por medio de una reacción clásica de diazotización (Ansari et al., 2020) o utilizando un acoplamiento oxidativo (Li et al., 2015; Wang et al., 2014); siendo estos dos métodos los empleados principalmente para su síntesis. Estudios han introducido distintos grupos funcionales a estos materiales permitiéndoles modular sus propiedades, entre los que se destaca su capacidad para retener contaminantes en agua (Shen et al., 2021; Wang et al., 2020). Dentro de los grupos funcionales prometedores, se encuentran los grupos sulfónicos. La incorporación de este grupo funcional en materiales se ha utilizado para modificar propiedades hidrofílicas (Guerrero-Gutiérrez, 2021), aumentar la cantidad de adsorción de dióxido de carbono (Wang et al., 2020), catálisis (Zhang & Riduan, 2012), membranas de intercambio iónico (Si & Samulski, 2008), materiales en celdas de combustible (Li et al., 2013) y en la elaboración de baterías (Zhao et al., 2022). Asimismo, modificando el área superficial de los materiales se mejoran sus propiedades para utilizarse en catálisis (Fröschl et al., 2012) o en adsorción de contaminantes (Awad et al., 2020). Una propiedad importante en los materiales es su cristalinidad. Este parámetro nos habla del grado de ordenamiento estructural, el cual se encuentra relacionado con las propiedades mecánicas del material. En general, la disminución en su cristalinidad se asocia con una reducción en la dureza, un aumento en sus propiedades como aislantes y una

mayor facilidad de su procesamiento a mayor escala (Meyers et al., 2006). Por último, la degradación térmica es importante para el estudio de las propiedades de los materiales a distintas temperaturas, su resistencia y durabilidad (Sánchez-Jiménez et al., 2009), en donde estudios han demostrado la importancia de la caracterización térmica en materiales azo (Hung & Pan, 2023; Kazem-Rostami, 2020).

Por lo mencionado anteriormente, el objetivo de esta investigación fue la síntesis y caracterización de dos materiales azo que no han sido reportados en la literatura, obtenidos mediante una reacción clásica de diazotización; adicionalmente, realizar la comparación entre un material azo sulfonado y su análogo no sulfonado mediante el análisis de su cristalinidad, área superficial y degradación térmica. El material azo sulfonado (A2) se obtuvo a partir de fluoroglucinol y ácido 2,5-diaminobencensulfónico y el análogo no sulfonado (A1) de fluoroglucinol y *p*-fenilendiamina.

Materiales y métodos

Materiales

Los reactivos fluoroglucinol (Sigma-Aldrich®), ácido 2,5-diaminobencensulfónico 97% (Sigma-Aldrich®), *p*-fenilendiamina 98% (Sigma-Aldrich®) y nitrito de sodio (Sigma-Aldrich®), ácido clorhídrico 37% (Supelco®) y agua desmineralizada (Salvavidas®) fueron utilizados sin ninguna purificación o tratamiento previo.

Métodos

Síntesis de los materiales A1 y A2

La síntesis se realizó utilizando como referencia el trabajo de Wang y colaboradores (2020). Para la síntesis de A1 se utilizó 1.6 mmol de fluoroglucinol con 4.76 mmol de *p*-fenilendiamina (FEDA) con un rendimiento de 54%. Para A2 emplearon 1.03 mmol de fluoroglucinol con 1.44 mmol de ácido 2,5-diaminobencensulfónico (ADMS) con un rendimiento de 71%. Ambos rendimientos se calcularon en función de la masa asumiendo una relación 1:1.

Para iniciar la síntesis, FEDA se disolvió en 25 mL de una disolución acuosa con 1 mL de HCl concentrado utilizando un baño de hielo manteniendo

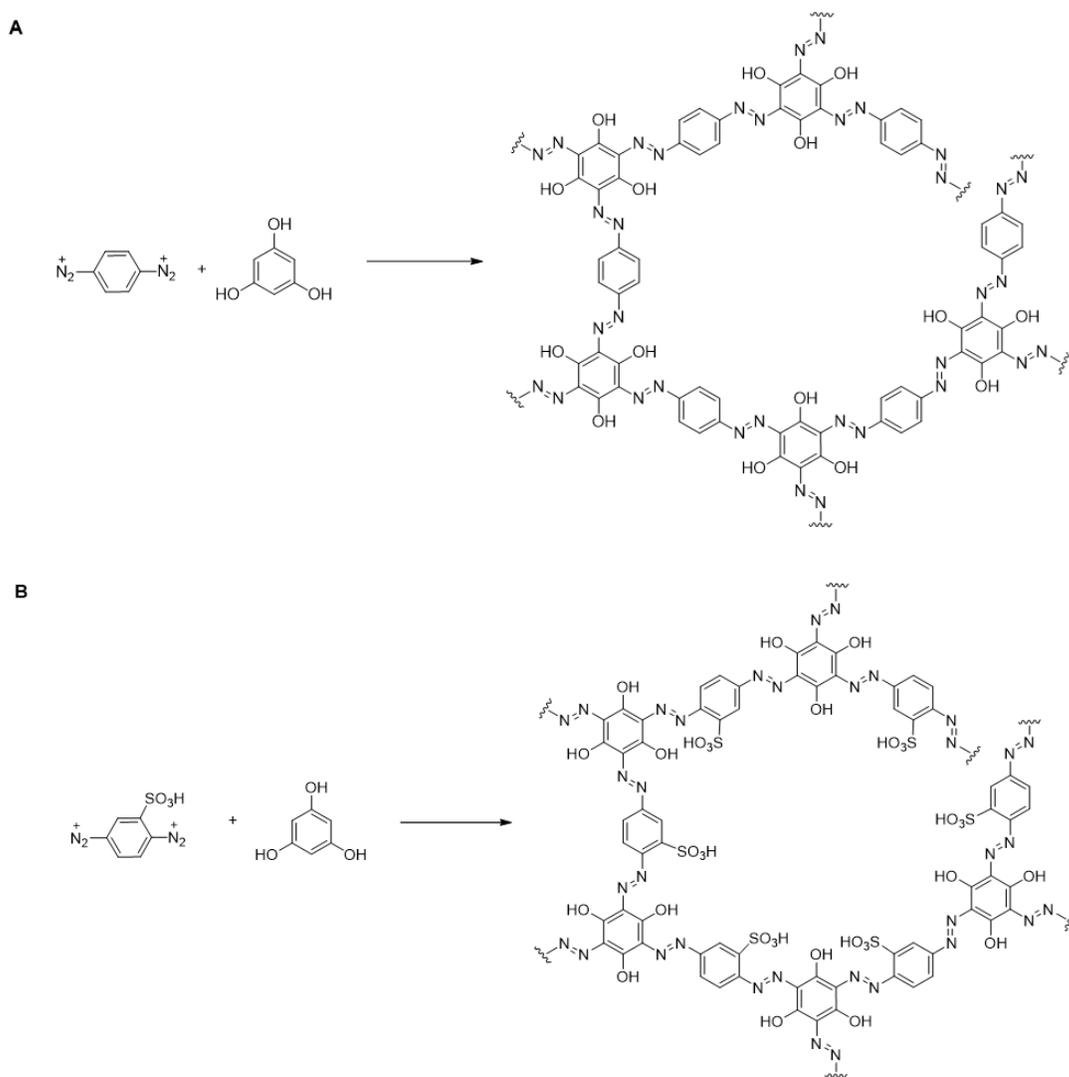
una temperatura no mayor a 4 °C. Luego se agregó lentamente 5.37 mmol de nitrito de sodio solubilizado con el mínimo de agua destilada (aprox. 2 mL). La mezcla de reacción se agitó por 30 min a la temperatura antes mencionada; posteriormente se agregó una mezcla alcalina (pH 12) de fluoroglucinol, agitándose durante 2 h. Posteriormente se llevó la mezcla a pH 3 agregando ácido clorhídrico y se dejó en reposo hasta la precipitación de un sólido negro, llevándose a sequedad y posteriormente lavando con agua acidulada

y etanol. Este mismo procedimiento se utilizó para la síntesis de A2 sustituyendo las cantidades de FEDA por las de ADMS. La Figura 1 panel A y B muestra la reacción de diazotización y las propuestas estructurales para A1 y A2, respectivamente.

Los materiales A1 y A2 son insolubles en disolventes orgánicos comunes (hexano, diclorometano, acetato de etilo, acetona), A1 es parcialmente soluble en agua a pH mayor a 10 y A2 es soluble en agua a pH mayor a 6.

Figura 1

Reacción de diazotización para la obtención de A1 (A) y A2 (B)



Nota. Panel A representa al azomaterial A1. Panel B representa al azomaterial A2

Caracterización de los materiales azo

La caracterización química de los materiales azo se obtuvo por medio de un FTIR-ATR Perkin Elmer Frontier con una celda de reflectancia total atenuada (ATR). Las muestras se colocaron sobre un ATR de diamante, luego el espectro infrarrojo se obtuvo utilizando 20 escaneos por muestra con una resolución de 0.4 cm^{-1} en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

El comportamiento térmico de los materiales azo se determinó por medio de termogravimetría utilizando un equipo Q500 de TA Instruments. En cada experimento se emplearon muestras de 20-25 mg. Las temperaturas de degradación se determinaron después de calentar las muestras de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de nitrógeno.

La cristalinidad de los materiales azo se determinó con difracción de rayos X (XRD) de polvos. El análisis XRD se realizó utilizando un equipo D8, marca Bruker, con un tubo de $\text{Cu K}\alpha(1.541874\text{Å})$, con exploraciones de 5 a 80 (2θ).

El área superficial fue determinada mediante isotermas de adsorción de N_2 a 77 K , con un equipo Bel Japan Minisorp II, las muestras se desgasificaron durante 24 h en una línea de vacío, el área superficial se determinó utilizando el modelo BET.

Resultados

Caracterización de los materiales azo

Las Figuras 2 y 3 muestran los espectros obtenidos con FTIR-ATR para A1 y A2. Ambos materiales azo exhiben una banda ancha alrededor de los $3,300 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a las interacciones por puentes de hidrógeno de los grupos fenólicos que se encuentran tanto en A1 como en A2 (Figura 2 y 3). Las bandas que se observan a $1,391$ y $1,386 \text{ cm}^{-1}$ 0.4 cm para A1 y A2 respectivamente, son atribuidas a estiramientos asimétricos del doble enlace $\text{N}=\text{N}$. Además, las bandas que aparecen a $1,597$ y $1,595 \text{ cm}^{-1}$ (A1 y A2) se atribuyen al estiramiento asimétrico del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. La Figura 3 muestra las señales características de los estiramientos S-O del grupo sulfónico para A2 a $1,305$ y $1,157 \text{ cm}^{-1}$. Al comparar A1 con FEDA (Figura 4), A1 presentó las señales características de los grupos azo a $1,391 \text{ cm}^{-1}$, esta señal no aparece en el espectro obtenido de FEDA. La Figura 5 presenta la comparación entre el espectro de A2 y ADMS. A2 presentó las señales características de los grupos $\text{C}=\text{C}$ y $\text{N}=\text{N}$ a $1,595$ y $1,386 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Además, presentó las señales características correspondiente al grupo sulfónico y el grupo C-S

Figura 2

Espectro de FTIR-ATR de A1

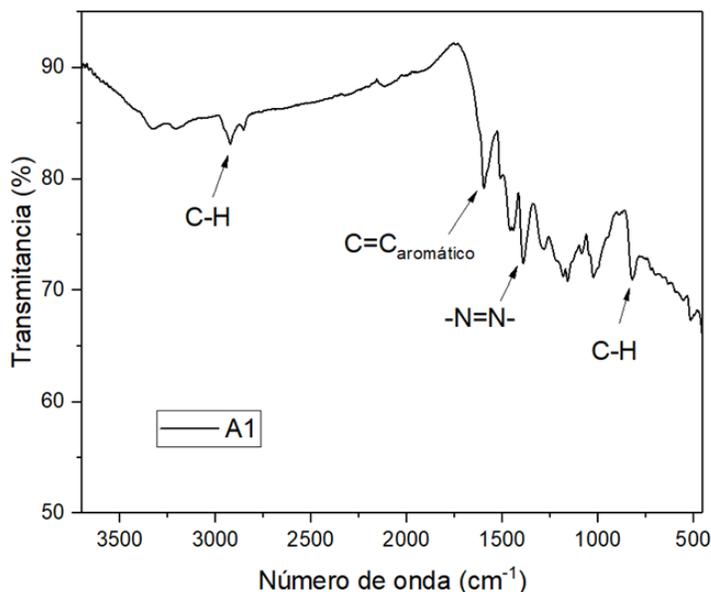


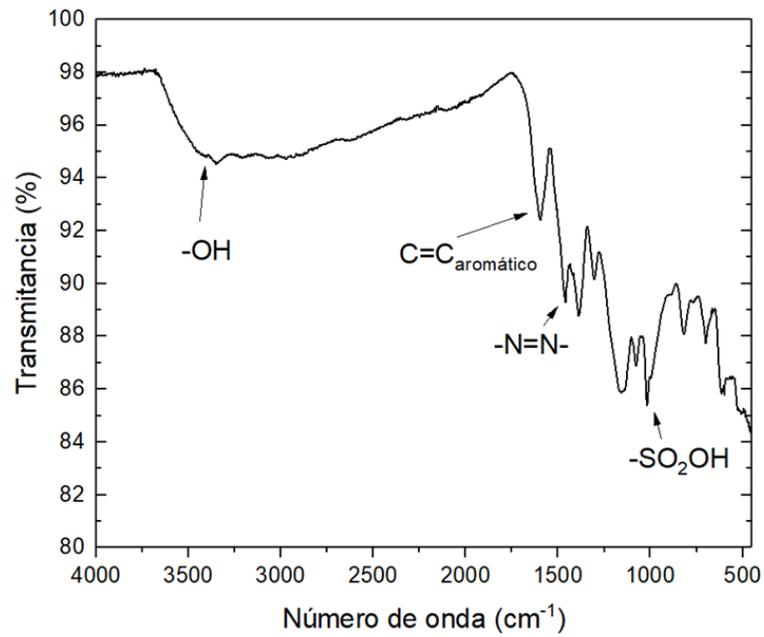
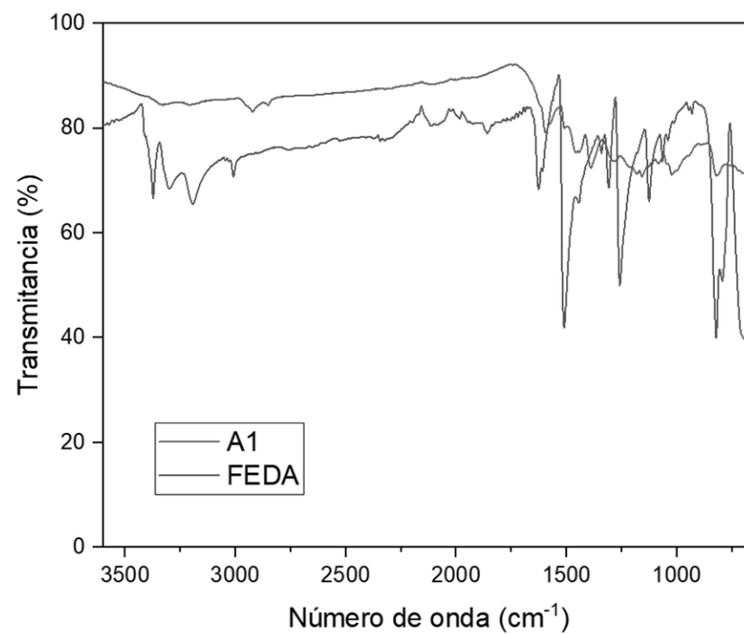
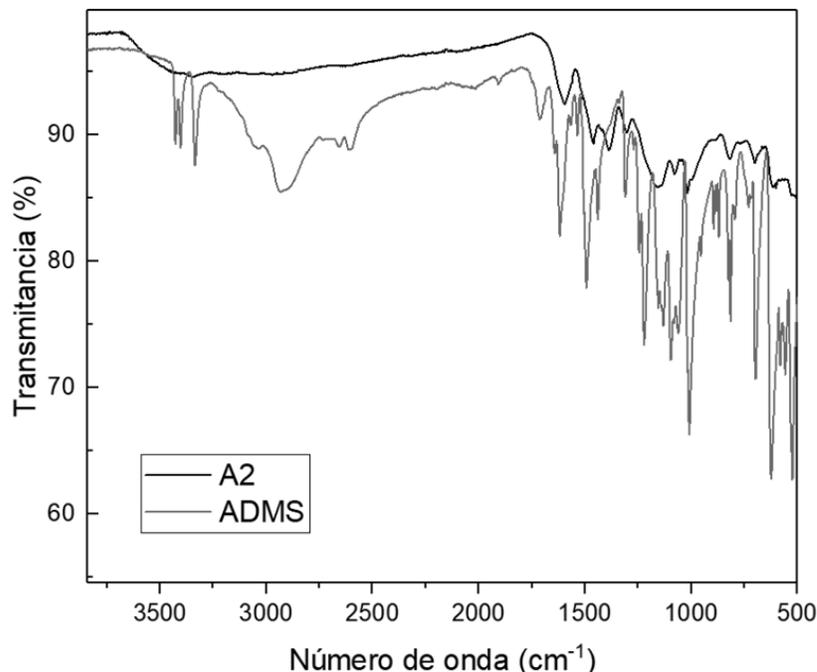
Figura 3*Espectro de FTIR-ATR de A2***Figura 4***Comparación de espectros FTIR de A1 con FEDA*

Figura 5

Comparación de espectros FTIR de A2 con ADMS



a 1,305 y 615 cm^{-1} , respectivamente. Sin embargo, A2 tiene un corrimiento a números de onda menores con respecto a ADMS en la vibración de C=C y ácido sulfónico. La Tabla 1 muestra las señales características para FEDA, ADMS, A1 y A2.

Las fases cristalinas de los materiales azo fueron analizadas por medio de XRD. La Figura 6 muestra que A1 y A2 son amorfos, presentando una distribución variable con una señal principal ancha en un rango de ángulo 2θ entre 15 y 30 grados.

La degradación térmica de los materiales azo se analizó por medio de termogravimetría. La Figura 7 nos muestra la comparación entre la degradación térmica de A1 y A2. El material azo A1 presenta una pérdida de masa del 8% en un rango de temperatura de 58-140 $^{\circ}\text{C}$. Este material tuvo otra pérdida de masa del 17% entre el rango de 140-335 $^{\circ}\text{C}$. Por último, se observó una pérdida de peso adicional del 17% a partir de 398 $^{\circ}\text{C}$ hasta los 600 $^{\circ}\text{C}$. El residuo fue del 58% para A1. El material A2 presentó una pérdida de masa del 14% en un rango de 25-140 $^{\circ}\text{C}$. Al aumentar la

temperatura hasta los 350 $^{\circ}\text{C}$ se obtuvo una pérdida de peso adicional de 31%. Este material tuvo una pérdida adicional de peso del 11% al terminar el proceso de calentamiento a 600 $^{\circ}\text{C}$. El residuo para A2 fue de un 44%. La Figura 8 confirma los rangos de temperatura donde se produce la mayor rapidez de pérdida de peso en los rangos de temperatura mencionados anteriormente para ambos materiales azo. A1 presenta la mayor rapidez de degradación a los 60 $^{\circ}\text{C}$, 273 $^{\circ}\text{C}$ y 400 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Sin embargo, A2 presentó diferencias respecto a A1: los rangos de mayor velocidad de degradación se produjeron solamente a 75 $^{\circ}\text{C}$ y 266 $^{\circ}\text{C}$.

La Figura 9 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 para A1 y A2. Estos resultados muestran que el área superficial específica de A1 tiene hasta un orden de magnitud menor que A2. Adicionalmente, ambos materiales presentan áreas menores a 1 m^2g^{-1} (ver Tabla 2), característico de una isoterma tipo III según la clasificación IUPAC y constantes de BET (C) pequeñas. La Tabla 2 resume los valores obtenidos del área superficial para ambos materiales.

Tabla 1*Señales características en FTIR-ATR de FEDA, ADMS, A1 y A2*

Grupo funcional	FEDA	ADMS	A1	A2
OH	NA	-	-	3,394
NH ₂	3,302 / 3,194	3,418	-	-
C-H (doble)	823	817	823	819
C = C	1,630	1,619	1,597	1,595
N = N	NA	NA	1,391	1,386
SO ₃ H	NA	1,311 / 1,220	NA	1,305 / 1,157
C-S	NA	626	NA	615

Nota. NA significa No Aplica y los valores se encuentran en cm⁻¹

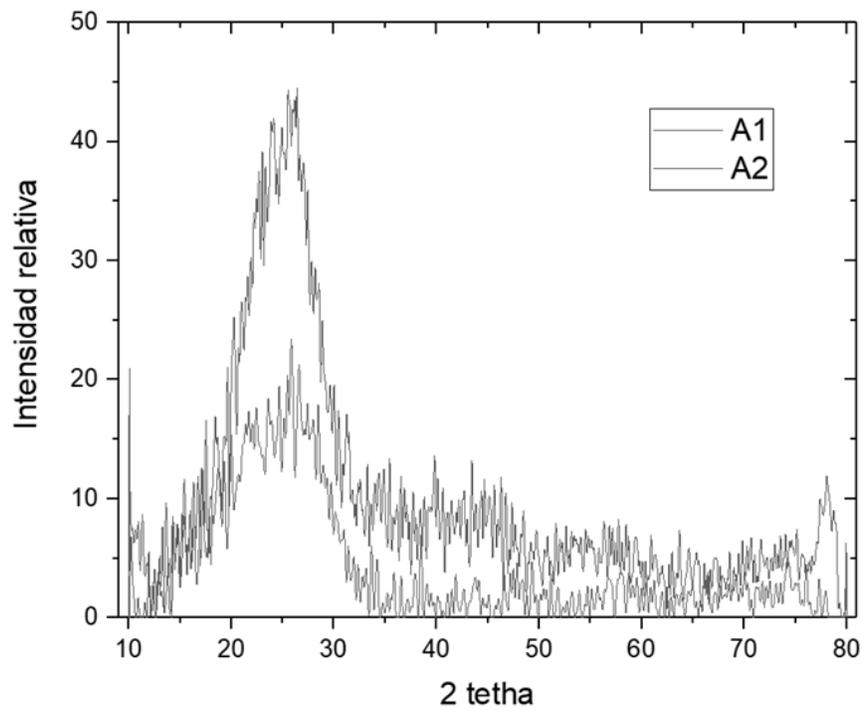
Figura 6*Difractograma de material A1 y A2*

Figura 7

Termograma de materiales A1 y A2 bajo atmósfera de N_2

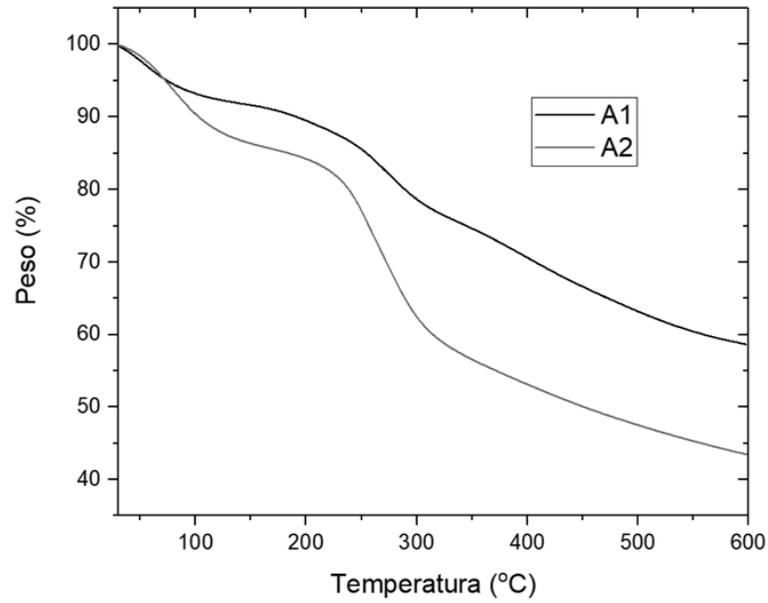


Figura 8

Termograma de A1 y A2 con su respectiva primera derivada bajo atmósfera de N_2

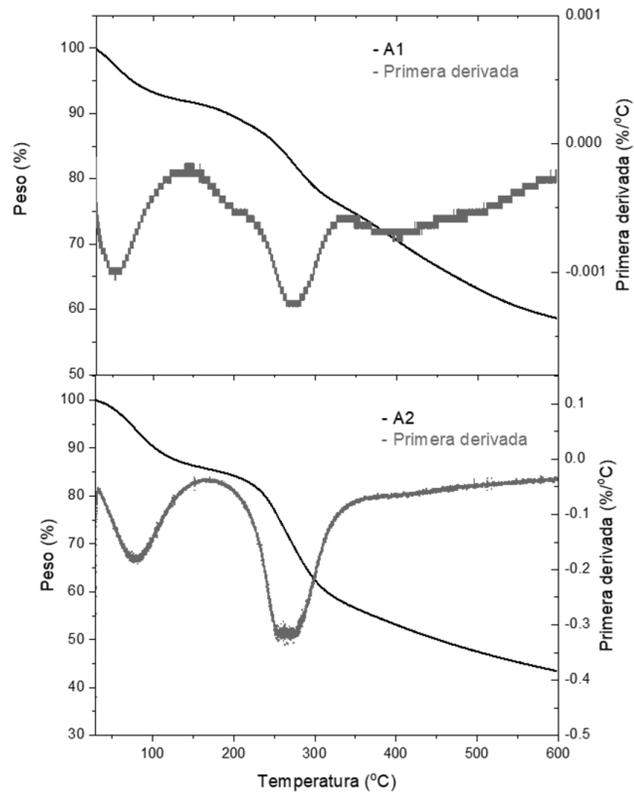
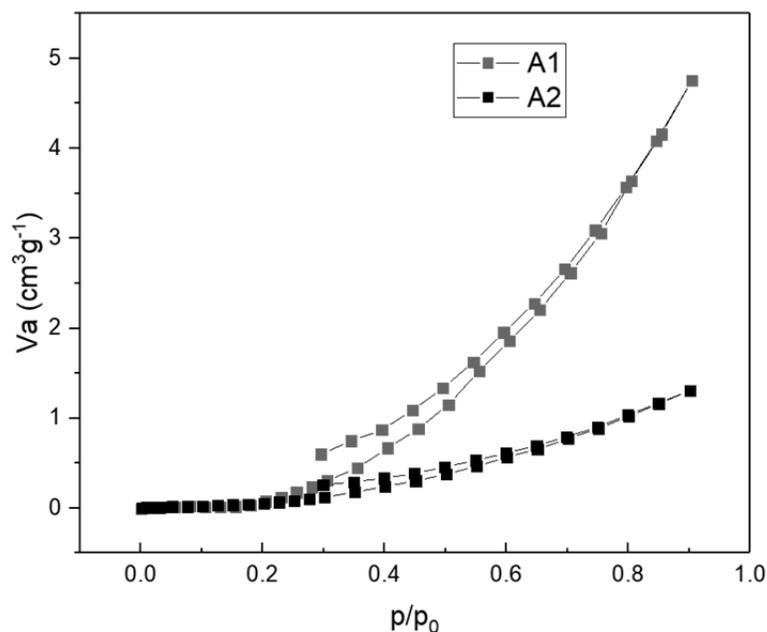


Figura 9

Isotermas de adsorción y desorción de N_2 en A1 y A2

**Tabla 2**

Área superficial obtenida mediante el modelo BET y gas N_2 adsorbido

Material	A_s , BET [m ² g ⁻¹]	V_m , [cm ³ g ⁻¹]	Constante C	V_m [cm ³ g ⁻¹]
A1	0.02	0.0047658	14.212	0.0047
A2	0.10	0.023609	29.811	0.0236

Discusión

Caracterización de los materiales azo

La caracterización química de los materiales azo se realizó por medio de FTIR-ATR. Los resultados mostraron que A1 presenta las señales características para los grupos hidroxilos (-OH) entre 3,000 a 3,300 cm⁻¹ (Wongsa et al., 2022). Adicionalmente, se obtuvo la banda característica del doble enlace C = C del anillo aromático atribuido a su estiramiento asimétrico a

1,597 cm⁻¹ (Sava et al., 2013). Este material también presentó las señales características de los grupos azo a 1,391 cm⁻¹ (Peplowski et al., 2022), señales que se obtienen a distintos números de onda con el FEDA. A2 presentó las señales características de los grupos C = C y N = N a 1,595 y 1,386 cm⁻¹, respectivamente. Sin embargo, aparecen dos señales adicionales que corresponden al grupo sulfónico y el grupo C-S a 1,305 y 615 cm⁻¹ (Zhou et al., 2001). A2 tiene un corrimiento a números de onda menores con respecto a ADMS en la vibración de C = C y ácido sulfónico.

De acuerdo con las señales observadas por FTIR existen señales en los materiales azo que son distintas a las que poseen los precursores, dando un indicio de la formación de una sustancia nueva; aunado a esto, se sabe que el fluoroglucinol posee tres sitios activos para el acoplamiento diazoico, por lo que se proponen estructuras donde hayan múltiples sustituciones con el grupo $-N=N-$ sobre el fluoroglucinol, tomando en cuenta que para ambos materiales se utilizó un ligero exceso de las correspondientes dianilinas (FEDA y ADMS), justo como se propone en estudios previos donde se hacen reaccionar distintas dianilinas con fluoroglucinol (Dong et al., 2022; Wang et al., 2020; Zhang et al., 2021).

Los resultados de la medición por XRD de polvos indican una señal ancha principal entre 20 a 30 grados para ambos materiales. Esto nos indica que los materiales son de estructura amorfa. Además, se observan distintos pronunciamientos en el difractograma en cada material azo, siendo amorfo un resultado muy común en la síntesis de materiales similares (Huang et al., 2022; Lu & Zhang, 2014). Un estudio adicional sobre el efecto de la reacción por acoplamiento oxidativo sobre las propiedades estructurales de los materiales azo podría determinar si el método utilizado para la síntesis tiene un efecto en la naturaleza amorfa o cristalina resultante.

La caracterización térmica de los materiales azo se realizó con un análisis termogravimétrico. Este análisis determinó que el material A1 posee una pérdida de masa del 8% de masa entre 58-140 °C y A2 una pérdida de masa del 14% entre 25-140 °C; estas pérdidas de masa iniciales suelen ser atribuidas a la cantidad de agua en los materiales (Guerrero-Gutiérrez et al., 2022; López-Pardo et al., 2022). Además, A2 presentó una mayor pérdida de masa inicial respecto a A1 debido a que los grupos sulfónicos tienen la característica de absorber mayores cantidades de agua dentro de su estructura (Guerrero-Gutiérrez, 2021). A1 presentó una segunda pérdida de masa del 17% en el rango de temperatura de 140-335 °C que pudiera atribuirse a las pérdidas de los grupos diazo de la estructura del material (Sava et al., 2013, 2015). Con A2 se produce una pérdida de masa del 31% de pérdida de masa a 140-350 °C en la que se ve una pérdida más pronunciada al comparar ambos materiales, esto es probablemente debido a la pérdida de grupos azo inicialmente y posteriormente grupos sulfónicos (Kim & Nam, 2014) dentro del mismo rango. A1 y A2 presentaron un residuo hasta 600 °C del 58% y 43% respectivamente; este

comportamiento se ha observado en la degradación de compuestos aromáticos con grupos funcionales azo similares (Luo et al., 2021; Sava et al., 2015). Estos materiales azo presentaron diferencias respecto a sus precursores. El fluoroglucinol presenta dos etapas de degradación, la primera corresponde a la pérdida de agua y la segunda etapa a 217 °C corresponde a la degradación de la molécula (Braun et al., 2012). ADMS presenta una sola etapa de degradación iniciando en 290 °C (Zhang et al., 2018); finalmente, la FEDA también posee una sola etapa de descomposición que inicia a 141 °C y termina a los 216 °C (Trivedi et al., 2015). Estos resultados nos indican que estos materiales azo poseen una etapa térmica en donde liberan agua, la cual no se encuentra con sus precursores, específicamente con ADMS y FEDA. Adicionalmente, los materiales azo sintetizados presentaron menor porcentaje de pérdida de masa que sus precursores en los rangos de degradación mencionados anteriormente. Sin embargo; estudios adicionales de TGA acoplado a un FTIR deben de realizarse para determinar los productos de degradación en cada etapa de degradación de estos materiales azo. Esta técnica ha sido utilizada para caracterizar productos de degradación en materiales (Avilés-Barreto & Suleiman, 2013).

Finalmente, ambos materiales presentan un área superficial menor a $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y presentan un tipo de isoterma III según la clasificación IUPAC (Pomonis et al., 2004), que caracteriza a los materiales que no son porosos y tienen baja afinidad a un adsorbato (Thommes et al., 2015). Dado los resultados de las constantes C de cada material se observa que la interacción entre el nitrógeno y A2 es mayor que con A1; sin embargo, la interacción es muy débil con ambos materiales.

Conclusiones

Dos nuevos materiales azo se sintetizaron a partir de la reacción clásica de diazotización entre fluoroglucinol con FEDA y fluoroglucinol con ADMS. Ambos compuestos presentaron los grupos hidroxilo, azo y alqueno; sin embargo, A2 presenta señales adicionales características de los grupos sulfónico. Adicionalmente, ambos materiales presentaron una estructura amorfa. A2 presentó una pérdida de masa por humedad mucho mayor que A1 inducido por los grupos sulfónicos en su estructura. Además, ambos materiales empiezan a degradarse a los 140 °C. A1 y A2 poseen un área superficial menor a $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y pre-

sentaron características de materiales no porosos y con baja capacidad de interacción con nitrógeno. Estudios adicionales de estos materiales como adsorbentes de contaminantes, semiconductores u optoelectrónicos deben realizarse para determinar su efectividad en este tipo de aplicaciones.

Agradecimientos

Esta investigación fue cofinanciada por DIGI-USAC por medio del proyecto AP2-2022. Agradecimiento especial a la Lcda. Carol Guzmán del Laboratorio del Departamento de Toxicología “Julio Valladares Márquez” de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad de San Carlos de Guatemala por el apoyo con el uso de sus instalaciones y materiales, y al químico Ángel Cerdón por el apoyo técnico para algunas de las espectroscopias FTIR.

Contribución de los autores

Coordinación, elaboración y revisión del Documento: B L-M, HP

Diseño de la recolección de datos o del trabajo en campo: B L-M, A V-B

Recolección o contribución de datos o realización del trabajo de campo: B L-M, A V-B, J C-A

Limpieza, sistematización, análisis o visualización de datos: B L-M, EMA G-G

Participación en análisis: todos los autores

Materiales suplementarios

Este artículo no tiene archivos complementarios.

Referencias

Ansari, M., Alam, A., Bera, R., Hassan, A., Goswami, S., & Das, N. (2020). Synthesis, characterization and adsorption studies of a novel triptycene based hydroxyl azo- nanoporous polymer for environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), Artículo 103558. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103558>

Avilés-Barreto, S. L., & Suleiman, D. (2013). Transport properties of sulfonated poly (styrene-isobutylene-styrene) membranes with counter-ion substitution. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(4), 2294-2304. <https://doi.org/10.1002/app.38952>

Awad, A. M., Jalab, R., Benamor, A., Nasser, M. S., Ba-Abbad, M. M., El-Naas, M., & Mohammad, A. W. (2020). Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 301, Artículo 112335. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112335>

Braun, D. E., Tocher, D. A., Price, S. L., & Griesser, U. J. (2012). The Complexity of Hydration of Phloroglucinol: A Comprehensive Structural and Thermodynamic Characterization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(13), 3961-3972. <https://doi.org/10.1021/jp211948q>

Dong, S., Rene, E. R., Zhao, L., Xiaoxiu, L., & Ma, W. (2022). Design and preparation of functional azo linked polymers for the adsorptive removal of bisphenol A from water: Performance and analysis of the mechanism. *Environmental Research*, 206, 112601. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112601>

Fröschl, T., Hörmann, U., Kubiak, P., Kučerová, G., Pfanzelt, M., Weiss, C. K., Behm, R. J., Hüsing, N., Kaiser, U., Landfester, K., & Wohlfahrt-Mehrens, M. (2012). High surface area crystalline titanium dioxide: Potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis. *Chemical Society Reviews*, 41(15), 5313-5360. <https://doi.org/10.1039/C2CS35013K>

Guerrero-Gutiérrez, E. M. A. (2021). Effect of Sulfonated Block Copolymer on the Equilibrium and Thermal Properties of Sulfonated Fluoroblock Copolymer Blend Membranes. *Ciencia, Tecnología y Salud*, 8(1), 57-66. <https://doi.org/10.36829/63CTS.v8i1.887>

Guerrero-Gutiérrez, E. M. A., Abad, M., Gaitán, I., & Guerrero, K. (2022). Efecto de las membranas con Cu²⁺ sobre el proceso de filtración y capacidad de biocida contra Escherichia coli. *Ciencia, Tecnología y Salud*, 9(1), 98-115. <https://doi.org/10.36829/63CTS.v9i1.1041>

- Ho, M. S., Barrett, C., Paterson, J., Esteghamatian, M., Natansohn, A., & Rochon, P. (1996). Synthesis and Optical Properties of Poly{(4-nitrophenyl)-[3-[N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-carbazolyl]} diazene}. *Macromolecules*, 29(13), 4613-4618. <https://doi.org/10.1021/ma951432a>
- Huang, X.-Q., Hong, X., Lin, H., Cao, X.-M., Dang, Q., Tang, S.-B., Chen, D.-L., & Zhang, Y. (2022). Hypercrosslinked triazine-phloroglucinol hierarchical porous polymers for the effective removal of organic micropollutants. *Chemical Engineering Journal*, 435(Part 2), Artículo 134990. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134990>
- Hung, L.-C., & Pan, N.-H. (2023). Using thermal analysis with kinetic calculation method to assess the thermal stability of azo compound on construction materials. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 84, Artículo 105107. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2023.105107>
- Kazem-Rostami, M. (2020). Factors influencing the thermal stability of azo and bisazo compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 140(2), 613-623. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08884-4>
- Kim, D.-J., & Nam, S.-Y. (2014). Characterization of Sulfonated Silica Nanocomposite Electrolyte Membranes for Fuel Cell. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(12), 8961-8963. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.10073>
- Li, H.-Q., Liu, X., Zhang, Q., Li, S.-S., Liu, Y.-M., He, H.-Y., & Cao, Y. (2015). Deoxygenative coupling of nitroarenes for the synthesis of aromatic azo compounds with CO using supported gold catalysts. *Chemical Communications*, 51(56), 11217-11220. <https://doi.org/10.1039/C5CC03134F>
- Li, Y. Xie, M. Wang, X., Chao, D., Liu, X., Wang. (2013). Novel branched sulfonated poly(ether ether ketone) s membranes for direct methanol fuel cells. *International journal of hydrogen energy*, 38, 12051-12059. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.090>
- López-Pardo, G. E. A., García-Guerra, C. A., Lainfiesta, R., & Guerrero-Gutiérrez, E. M. A. (2022). Caracterización colorimétrica del proceso termogravimétrico de la deshidroxilación de caolín hidrotermal y de toba. *Ciencia, Tecnología y Salud*, 9(1), 55-69. <https://doi.org/10.36829/63CTS.v9i1.924>
- Lorenzo, M., Campo, J., & Picó, Y. (2018). Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 103, 137-155. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.003>
- Lu, J., & Zhang, J. (2014). Facile synthesis of azo-linked porous organic frameworks via reductive homocoupling for selective CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(34), 13831-13834. <https://doi.org/10.1039/C4TA03015J>
- Luo, X.-S., Deng, H.-L., Chi, S., Liu, Y., & Huang, M.-H. (2021). 15N Solid-State NMR as Bright Eyes to See the Isomerization of the Azo Bond: Revision of Tris(β-hydroxyl-azo)-benzene to Tris(β-keto-hydrazo)-cyclohexane in Porous Organic Polymers. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(29), 6767-6772. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01750>
- Mandal, J., Jia, M., Overvig, A., Fu, Y., Che, E., Yu, N., & Yang, Y. (2019). Porous Polymers with Switchable Optical Transmittance for Optical and Thermal Regulation. *Joule*, 3(12), 3088-3099. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.016>
- Meyers, M. A., Mishra, A., & Benson, D. J. (2006). Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 51(4), 427-556. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.08.003>
- Murad, A. R., Iraqi, A., Aziz, S. B., N. Abdullah, S., & Brza, M. A. (2020). Conducting polymers for optoelectronic devices and organic solar cells: A review. *Polymers*, 12(11), Artículo 2627. <https://doi.org/10.3390/polym12112627>
- Peplowski, L., Szczesny, R., Skowronski, L., Krupka, A., Smokal, V., & Derkowska-Zielinska, B. (2022). Vibrational spectroscopy studies of methacrylic polymers containing heterocyclic azo dyes. *Vibrational Spectroscopy*, 120, Artículo 103377. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2022.103377>
- Pomonis, P. J., Petrakis, D. E., Ladavos, A. K., Kolonia, K. M., Armatas, G. S., Sklari, S. D., Dragani, P. C., Zarlaha, A., Stathopoulos, V. N., & Sdoukos, A. T. (2004). A novel method for estimating the C-values of the BET equation in

- the whole range 0. *Microporous and Mesoporous Materials*, 69(1), 97-107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.01.009>
- Sánchez-Jiménez, P. E., Pérez-Maqueda, L. A., Perejón, A., & Criado, J. M. (2009). Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway. *Polymer Degradation and Stability*, 94(11), 2079-2085. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.006>
- Sava, I., Burescu, A., Stoica, I., Musteata, V., Cristea, M., Mihaila, I., Pohoata, V., & Topala, I. (2015). Properties of some azo-copolyimide thin films used in the formation of photoinduced surface relief gratings. *RSC Advances*, 5(14), 10125-10133. <https://doi.org/10.1039/C4RA14218G>
- Sava, I., Hurduc, N., Sacarescu, L., Apostol, I., & Damian, V. (2013). Study of the nanostructuring capacity of some azopolymers with rigid or flexible chains. *High Performance Polymers*, 25(1), 13-24. <https://doi.org/10.1177/0954008312454151>
- Selivanova, G. A. (2021). Azo chromophores for nonlinear-optical application. *Russian Chemical Bulletin*, 70(2), 213-238. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3080-z>
- Shen, Y., Ni, W.-X., & Li, B. (2021). Porous Organic Polymer Synthesized by Green Diazo-Coupling Reaction for Adsorptive Removal of Methylene Blue. *ACS Omega*, 6(4), 3202-3208. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05634>
- Si, Y., & Samulski, E. T. (2008). Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Letters*, 8(6), 1679-1682. <https://doi.org/10.1021/nl080604h>
- Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F. G., Dourandish, Z., Khalilzadeh, M. A., Jang, H. W., Venditti, R. A., Varma, R. S., & Shokouhimehr, M. (2021). Recent Developments in Polymer Nanocomposite-Based Electrochemical Sensors for Detecting Environmental Pollutants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(3), 1112-1136. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04952>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Trivedi, M. K., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Singh, R., & Jana, S. (2015). Characterization of physical, thermal and spectroscopic properties of Biofield Energy Treated p-Phenylenediamine and p-Toluidine. *Environmental & Analytical Toxicology*, 5(6), Artículo 1000329. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000329>
- Wang, J., He, J., Zhi, C., Luo, B., Li, X., Pan, Y., Cao, X., & Gu, H. (2014). Highly efficient synthesis of azos catalyzed by the common metal copper (0) through oxidative coupling reactions. *RSC Advances*, 4(32), 16607-16611. <https://doi.org/10.1039/C4RA00749B>
- Wang, Z., He, M., Chen, B., & Hu, B. (2020). Azo-linked porous organic polymers/polydimethylsiloxane coated stir bar for extraction of benzotriazole ultraviolet absorbers from environmental water and soil samples followed by high performance liquid chromatography-diode array detection. *Journal of Chromatography A*, 1616, Artículo 460793. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460793>
- Wongsa, P., Phatikulrungsun, P., & Prathumthong, S. (2022). FT-IR characteristics, phenolic profiles and inhibitory potential against digestive enzymes of 25 herbal infusions. *Scientific Reports*, 12(1), Artículo 6631. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10669-z>
- Zhang, T., Bai, R., Shen, J., Wang, Q., Wang, P., Yuan, J., & Fan, X. (2018). Laccase-catalyzed polymerization of diaminobenzenesulfonic acid for pH-responsive color-changing and conductive wool fabrics. *Textile Research Journal*, 88(19), 2258-2266. <https://doi.org/10.1177/0040517517720497>
- Zhang, Y., Hong, X., Cao, X.-M., Huang, X.-Q., Hu, B., Ding, S.-Y., & Lin, H. (2021). Functional Porous Organic Polymers with Conjugated Triaryl Triazine as the Core for Superfast Adsorption Removal of Organic Dyes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(5), 6359-6366. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21374>
- Zhang, Y., & Riduan, S. N. (2012). Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis.

- Chemical Society Reviews*, 41(6), 2083-2094. <https://doi.org/10.1039/C1CS15227K>
- Zhao, G., Huang, X., Tang, Z., Huang, Q., Niu, F., & Wang, X. (2018). Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution: A review. *Polymer Chemistry*, 9(26), 3562-3582. <https://doi.org/10.1039/C8PY00484F>
- Zhao, J., Yan, G., Zhang, X., Feng, Y., Li, N., Shi, J., & Qu, X. (2022). In situ interfacial polymerization of lithiophilic COF@PP and POP@PP separators with lower shuttle effect and higher ion transport for high-performance Li-S batteries. *Chemical Engineering Journal*, 442, Artículo 136352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136352>
- Zhou, W., Yoshino, M., Kita, H., & Okamoto, K. (2001). Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Phenolic Resin with a Pendant Sulfonic Acid Group. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4801-4807. <https://doi.org/10.1021/ie010402v>