

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO AC



**CIMAV, S.C. - Subsede Monterrey
CIBYN - FCQ – UANL
Monterrey, Nuevo León, México
17 al 21 de octubre de 2022**



INFORMACIÓN LEGAL

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO, Año 19, No. 19, enero – diciembre 2022, es una publicación anual editada por la Sociedad Polimérica de México, A.C., Carretera Panorámica Prepa Pastita No. 12500, Barrio de la Alameda, C.P. 36000, Tel. 8111560826 <http://sociedadpolimerica.org.mx/publicaciones>

Editor responsable: Dra. Tania E. Lara Cenicerros. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04- 2018-072510062000-203, ISSN: 2448-6272, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor (renovación en trámite). Responsable de la última actualización de este número, Sociedad Polimérica de México, A.C., Carretera Panorámica Prepa Pastita No. 12500, Barrio de la Alameda, C.P. 36000, Tel. 8111560809, a cargo de la Dra. Tania E. Lara Cenicerros, fecha última modificación, 27 de diciembre de 2022.

Las opiniones expresadas por los autores, no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Sociedad Polimérica de México, A. C.

PATROCINADORES



DESARROLLO DE ESPECIALIDADES QUÍMICAS SA DE CV
www.dequimicos.com



Instrumentación y Servicios Analíticos, S.A. de C.V.



COMITÉ ORGANIZADOR

Chairman: Tania E. Lara Cenicerros | CIMAV-Subsede Monterrey, Nuevo León

Co-Chairman: Perla Elizondo Martínez | FCQ-UANL, Nuevo León

Tesorero: Antonio Martínez Richa | UGTO, Guanajuato

Secretaria General: Odilia Pérez Camacho | CIQA, Coahuila

Secretaria de Publicaciones: J. Betzabé González Campos | Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo, Michoacán

Secretario de Asuntos Académicos: José Manuel Cervantes Uc | CICY, Mérida

Secretario de Desarrollo Tecnológico: Ángel Licea Claveríe | ITN Tijuana, Baja California

Secretario de Relaciones Industriales: Rubén González Núñez | Universidad de Guadalajara, Jalisco

COMITÉ ORGANIZADOR LOCAL

Tania E. Lara Cenicerros | CIMAV-Subsede Monterrey, Nuevo León

José Bonilla Cruz | CIMAV-Subsede Monterrey, Nuevo León

Leticia M. Torres Guerra | CIMAV, Chihuahua

Perla Elizondo Martínez | FCQ-UANL, Nuevo León

María Guadalupe Sánchez Anguiano | FCQ-UANL, Nuevo León

José Rubén Morones | FCQ-CIBYN-UANL, Nuevo León

Mensaje de Bienvenida

Estimados participantes, honorables miembros del presídium, sean **bienvenidas y bienvenidos al XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México 2022**. Donde hoy, “La Ciudad de las Montañas” Monterrey, Nuevo León, enmarca por primera vez la sede de nuestro Congreso Nacional, donde se reúnen científicos, tecnólogos, estudiantes universitarios y de posgrado, de las áreas de la ciencia, ingeniería y tecnología de polímeros de nuestro país y del extranjero, para realizar la difusión de sus trabajos de ciencia de frontera más actuales.

El programa académico se desglosa en 7 pláticas plenarias, conducidas por destacados expertos a nivel internacional y nacional, provenientes de Estados Unidos (Prof. Sanat Kumar de Columbia University, Prof. Carlos López Barrón de ExxonMobil), de Brasil Prof. Denise Siqueira Petri de la Universidad de Sao Paulo, de México Dr. Luis Bello del IPN, Dr. Antonio Flores Tlacuahuac del ITESM, Dra. Judith Cardoso de la UAM, y la Dra. Graciela Morales de CIQA. Contaremos con 80 contribuciones orales, de las cuales 15 son pláticas invitadas. Todas ellas, impartidas por reconocidos expertos en el área de la ciencia, y la tecnología de polímeros en México. Además de 84 exposiciones en pósters, 46 presenciales y 38 virtuales, con y más de 200 participantes inscritos, provenientes de 50 instituciones académicas y de la industria.

Se ofrecerá 1 curso: (Análisis de polímeros mediante Espectrometría de Plasma (ICP-OES)/SEM y sus aplicaciones), impartido por expertos en el área de CIMAV-Subsede Monterrey, el MC. Julio Rivera y la Dra. Nayely Pineda. Agradezco también a JEOL de México y a Nanociencias de México, por la impartición de pláticas especiales en esta edición.

Los trabajos presentados en este congreso nacional están alineados en los tópicos de:

- S1. Polímeros para Aplicaciones Avanzadas
 - S2. Nanocompuestos y Materiales Híbridos Poliméricos
 - S3. Síntesis de Polímeros
 - S4. Biopolímeros y Polímeros para Aplicaciones Biomédicas
 - S5. Reología y Procesamiento de Polímeros
 - S6. Superficies e Interfaces Poliméricas
- Ofreciendo 2 simposios especiales en esta edición:
- S7. Simposio Especial: Polímeros en la Industria
 - S8. Simposio Especial: Polímeros en Sistemas Alimenticios

Por primera vez, la SPM incluye en esta edición las “POLY-CÁPSULAS: Un espacio de Divulgación de la Ciencia Macromolecular”, con apoyo del equipo del Departamento de Difusión y Divulgación, y de Tecnologías de la información de CIMAV, y de la Mesa Directiva actual de la SPM, esperando sea una actividad que transmita y deje huella a la sociedad

mexicana y se siga realizando a lo largo de este año por los canales oficiales de la SPM en Facebook y YouTube.

Por otra parte, la inclusión de eventos culturales como el cuarteto de cuerdas de la UANL, es un evento de relevancia, que se ha pensado para su sano esparcimiento cultural. De manera similar, la comida buffet que se ofrecerá, obedece a promover un espacio para construir y fortalecer redes de contacto personal y profesional.

Cabe señalar que desde 1985, y de forma ininterrumpida, la Sociedad Polimérica de México ha organizado el Congreso Nacional en diversos estados de nuestro País, y de manera simultánea ha participado en la organización de eventos de alto prestigio internacional, como lo es simposio MACROMEX entre México-Estados Unidos y Canadá, el Simposio Iberoamericano de polímeros (SLAP) y la Conferencia de Polímeros del Pacífico (PPC), el cual Organizaremos el siguiente año el PPC18 en Puerto Vallarta, por segunda ocasión en México.

De esta manera, la SPM se ha posicionado como el principal foro a nivel nacional en el ámbito de la ciencia, tecnología e ingeniería de polímeros, coadyuvando y fomentando la cooperación nacional e internacional en ciencia, ingeniería e innovación, favoreciendo el intercambio de ideas, propiciando colaboraciones académicas, y potenciando estancias de investigación de profesores y estudiantes, en grupos de alto prestigio en el área de polímeros, a nivel nacional e internacional.

Finalmente destaco y agradezco de forma especial, el invaluable apoyo del comité organizador local: a CIMAV, como organizador, institución a la que orgullosamente pertenezco; a la FCQ-UANL, como co-organizadores; y de nuestros patrocinadores: CIMAV, FCQ-UANL, CIQA, Desarrollo de Especialidades Química, JEOL de México, 3D-Lab de CIMAV, Falcon, Aureus, Satelsa, el I2T2 del Estado de NL, Analitek, Nanociencias de México, Axiomatek, Isialab y CTR. Este es un claro ejemplo que el trabajo en conjunto academia-industria-patrocinadores, fructificará en un Congreso Nacional que sin duda, será referente a nivel nacional.

A nombre del Comité Organizador, de la Mesa Directiva de la SPM 2021-2023, les damos la más cordial y fraterna bienvenida al XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México 2022, esperando que disfruten de este evento, que fue pensado para todas y todos ustedes.

Dra. Tania E. Lara Ceniceros
Presidenta de la SPM (2021-2023)
A nombre del Comité Organizador

Plenaristas

Prof. Sanat Kumar

Plenary lecture: "Novel Mixed Matrix Polymer Membranes for Critical Gas Separations"

Sociedad Polimérica de México A.C. Información

Prof. Carlos R. López Barrón

Plenary lecture: "Polyolefin Ionomers: Synthesis, rheology, and flow-induced crystallization"

Sociedad Polimérica de México A.C. Información

Dr. Luis Arturo Bello Pérez

Plenary lecture: "Starch structure governs functionality and nutritional features"

Sociedad Polimérica de México A.C. Información

Prof. Denise Freitas Siqueiras Petri

Plenary lecture: "Natural polymers for environmental applications"

Sociedad Polimérica de México A.C. Información

Dra. Judith Cardozo Martínez

Plenary lecture: "Aplicaciones de Polímeros Iónicos en energía y tratamiento de agua residual"

Sociedad Polimérica de México A.C. Información

Dra. Graciela Morales Balada

Plenary lecture: "Development of antibacterial and osteogenic biopolymer composites towards their use in medical devices"

Sociedad Polimérica de México A.C. Información

Dr. Antonio Flores Tacuahuac

Plenary lecture: "Applications of Deep Learning in Process System Engineering"

Sociedad Polimérica de México A.C. Información

Conferencistas Invitados



Dr. Leopoldo Vilchis
Ramírez

Architectural Coatings-
PPG.



Dra. Odilia Pérez
Camacho

CIQA



Dr. Ángel Licea
Claverie

Instituto Tecnológico de
Tijuana



Dr. Antonio Martínez
Richa

Universidad de Guanajuato



Dra. Leticia Flores
Santos

ADDICO



Dr. José Bonilla
Cruz

CIMAV - Subsede Monterrey



Dr. Alfonso Pérez
Gallardo

Sigma Alimentos



Dr. J. Esteban López
Aguilar

UNAM-Facultad de Química



Dra. Teresa del
Castillo Castro

Universidad de Sonora



Dr. Gabriel Luna
Bárcenas

CINVESTAV - Querétaro



Dr. José Alberto
Gallegos Infante

Instituto Tecnológico de
Durango



Dr. José Manuel
Cervantes Uc

CICY



Dr. José Eduardo
Báez García

Universidad de Guanajuato



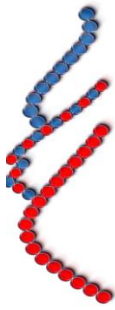
Dr. Rubén González
Núñez

Universidad de Guadalajara



Ing. Armando
Román

Axiomatek



XXXV
DEL 17 AL 21 DE
OCTUBRE DE 2022
CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD POLIMÉRICA DE
MÉXICO, A.C.
MONTERREY, NUEVO LEÓN

PROGRAMA GENERAL

XXXV Congreso Nacional de la SPM



Sociedad
Polimérica de
México A.C.



Lunes 17 Octubre	Martes 18 Octubre	Miércoles 19 Octubre	Jueves 20 Octubre	Viernes 21 Octubre	
REGISTRO (CIMAV) 8:00- 13:00					
REGISTRO (CIMAV) 10:00 - 14:30	9:00-10:00	Plenaria 2 Carlos López Barrón, Ph.D.	Plenaria 4 Prof. Denise Freitas Siqueira Petri	Plenaria 5 Dr. Antonio Flores Tlacuahuac	
	10:00-10:30	Plática JEOL	Coffee Break	Coffee Break	
	10:30-10:50	Coffee Break	CIMAV 1 C1 1 SP ID-55	CIMAV 2 C1 1 RPP ID-88	CIMAV 1 C1 1 RPP ID-88
	10:50-11:10	CIMAV 1 SP-ID 87	CIMAV 2 PAA-ID 96	CIMAV 2 C1 1 NHP ID-3	CIMAV 2 C1 1 SIP ID-2
	11:10-11:30	SP-ID 13	PAA-ID 119	NHP-ID 93	NHP-ID 61
	11:30-11:50	SP-ID 111	PAA-ID 49	NHP-ID 93	NHP-ID 69
	11:50-12:10	SP-ID 108	PAA-ID 31	NHP-ID 58	RPP-ID 22
	12:10-12:30	SP-ID 112	PAA-ID 65	NHP-ID 6	RPP-ID 40
	12:30-12:50	SP-ID 114	PAA-ID 75	NHP-ID 26	RPP-ID 51
	12:50-13:10	SP-ID 95	PAA-ID 95	C1 2 SP ID-120	C1 2 RPP ID-134
	13:30-14:30	Comida Buffet	Comida Buffet	SP-ID 44	PAA-ID 64
	15:00-16:00	Plenaria 3 Dr. Luis Arturo Bello Pérez	Fotografía Grupal en CIMAV	NHP-ID 122	RPP-ID 166
	16:00-16:20	Coffee Break	SESIÓN DE PÓSTERS PRESENCIALES Y MODALIDAD HIBRIDA 15:30-19:00	NHP-ID 11	SIP-ID 116
	16:20-16:50	CIMAV 1 C1 1 PI ID-139	CIMAV 2 C1 1 PSA ID-156	SP-ID 62	PAA-ID 118
16:50-17:10	C1 2 PI ID-170	PSA ID-162	SP-ID 171	PAA-ID 128	
17:10-17:30	PI-ID 109	PSA ID-1	Comida Buffet y Asamblea Ordinaria SPM	Comida Buffet y Asamblea Ordinaria SPM	
17:30-17:50	C1 3 PI ID-140	C1 2 PSA ID-157	Plenaria 6 Dra. Judith Cardoso Martínez	Plenaria 6 Dra. Judith Cardoso Martínez	
17:50-18:10	Mesa Redonda	PAA-ID 105	Coffee Break	Coffee Break	
18:10-18:30	Redonda	PAA-ID 33	Plática Nanociencias de México 16:20-17:00	Plática Nanociencias de México 16:20-17:00	
Evento Cultural 16:40 - 17:40	Cóctel de Bienvenida (Crowne Plaza Mty Aeropuerto) 18:30 - 21:30		Grabación de "POLY-CÁPSULAS: Un espacio de Divulgación de la Ciencia Macromolecular" 17:00-19:00	Grabación de "POLY-CÁPSULAS: Un espacio de Divulgación de la Ciencia Macromolecular" 17:00-19:00	
			Cena Baile (Crowne Plaza Mty Aeropuerto) 20:00-24:00	Cena Baile (Crowne Plaza Mty Aeropuerto) 20:00-24:00	

Programa Final XXXV Congreso Nacional de la SPM 2022



LUNES 17 DE OCTUBRE, 2022

Hora	AUDITORIO CIBYN
15:00-15:30	Ceremonia de Inauguración
15:40-16:40	PLENARIA 1. Prof. Sanat Kumar “ <i>Novel Mixed Matrix Polymer Membranes for Critical Gas Separations</i> ”, Columbia University
16:40-17:40	Evento Cultural. Cuarteto de Cuerdas de la UANL
18:00-21:00	Cóctel de Bienvenida. Hotel Crowne Plaza Mty-Aeropuerto

MARTES 18 DE OCTUBRE, 2022

Hora	AUDITORIO CIBYN
9:00-10:00	PLENARIA 2. Prof. Carlos R. López Barrón “ <i>Polyolefin Ionomers: Synthesis, rheology, and flow-induced crystallization</i> ”, ExxonMobil Chemical Company
10:00-10:30	Plática Especial. Mtro. Martín Palacios, JEOL de México “ <i>Técnicas y Nueva Instrumentación en Microscopía Electrónica para la observación y análisis de polímeros</i> ”
10:30-10:50	Coffee Break (Se ofrece en CIBYN y en CIMAV). Tiempo para desplazarse a las salas de CIMAV.

SIMPOSIO SÍNTESIS DE POLÍMEROS (SP)

Hora	CIMAV-Sala Polivalente
10:50-11:10	ID-87. “ <i>Nuevos polímeros aromáticos para aplicaciones avanzadas obtenidos por polihidroxialquilación no estequiométrica</i> ”. <u>Enoc Cetina Mancilla</u> . GANADOR MEJOR TESIS DE POLÍMEROS 2020-2021 NIVEL DOCTORADO
11:10-11:30	ID-13. “ <i>Síntesis de láminas de silicona con respuesta dual por método químico y físico</i> ”. <u>Yeeimi Aylin Esquivel Lozano</u> y Emilio Bucio Carrillo
11:30-11:50	ID-111. “ <i>Estudio experimental de la polimerización en emulsión de farneseno a través de radicales libres vi-a convencional y determinación de relaciones de reactividad del copoli-mero Farneseno-Metacrilato de Glicidilo</i> ”. <u>Nelson Jiménez Reyes</u> , Ramón Díaz de León Gómez y Enrique Saldívar-Guerra
11:50-12:10	ID-108. “ <i>Análisis de Sistemas de Terpolimerización para la Obtención de Polímeros Técnicos</i> ”. <u>Oscar Meza-Díaz</u> y Juan Carlos Tapia-Picazo
12:10-12:30	ID-112. “ <i>Copolimerización en emulsión de mirceno con monómeros polares</i> ”. <u>Ángel Pablo Morales</u> , Esther Treviño-Martínez y Enrique Saldívar-Guerra
12:30-12:50	ID-114. “ <i>Pirólisis de desecho plástico de poliestireno</i> ”. Antonio de Jesús Monroy Alonso, Jorge Carlos Ramírez, José Alejandro Dí-az Elizondo, Luis Villarreal Cárdenas y <u>Enrique Saldívar-Guerra</u>

SIMPOSIO POLÍMEROS PARA APLICACIONES AVANZADAS (PAA)

Hora	CIMAV-Sala de Videoconferencias
10:50-11:10	ID-96. “ <i>Aminólisis total de PET de desecho asistida por ultrasonido para la obtención de tereftalohidrazida y su aplicación en la remoción de Cu (II) en agua vía un posible polímero de coordinación</i> ”. <u>Luis Arturo Obregón Zúñiga</u>
11:10-11:30	ID-119. “ <i>Comportamiento cinético en la regeneración electroquímica de NADH en la con producción enzimática de xilitol</i> ”. <u>Mauro Jesús Reyes Rosas</u> , Julio Cesar Aguilar Cordero, María Monserrat García Curiel, Damián Reyes Jáquez, Jesús Bernardo Paez Lerma, Nicolas Oscar Soto Cruz y Javier López Miranda
11:30-11:50	ID-49. “ <i>Áreas de oportunidad para la producción de nanofibras en la construcción y diseño de dispositivos médicos</i> ”. <u>Mayeli Estrada</u>
11:50-12:10	ID-31. “ <i>Efecto de la adición de nanotubos de carbono PEI y Carboxilados en las propiedades de antiensuciamiento, rechazo de iones salinos y colorantes de membranas de fibra hueca de doble capa</i> ”. <u>Mauricio Huhn</u>
12:10-12:30	ID-65. “ <i>Síntesis de nuevos polímeros iónicos termo asociativos</i> ”. <u>Enrique Javier Jiménez Regalado</u> , Claudia Cecilia Rivera Vallejo y Claude St Thomas.
12:30-12:50	ID-75. “ <i>Nanogeles PEGilados para el cargado y liberación de extractos de jengibre (Zingiber officinale)</i> ”. <u>María Alejandra Gonzalez Urias</u> , Jesus Rafael Loyola Gomez y Angel Licea Claverie
12:50-13:10	ID-95. “ <i>Diseño de resinas quelantes para la eliminación del manganeso en agua potable</i> ”. <u>Annabel Lee Tellez Gonzalez</u> , Judith Cardoso Martinez y Norma Casiano

SIMPOSIO BIOPOLÍMEROS Y POLÍMEROS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS (BIO)

Hora	Auditorio CIBYN
10:50-11:10	ID-41. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Preparación y caracterización de complejos dendrímeros de poliamidoamina de baja generación /5-fluorouracilo: estudio de la liberación del fármaco</i> ”. <u>José Manuel Cervantes Uc</u> , CICY
11:10-11:30	ID-34. “ <i>Liberación de fármacos a través de nanogeles termosensibles galactofuncionalizados para terapia química-fototérmica contra el cáncer</i> ”. <u>Mirian A. González Ayón</u> , Jacob Licea Rodríguez, Eugenio R. Méndez y Ángel Licea Clavarie
11:30-11:50	ID-77. “ <i>Andamios poliméricos a base de colágena marina en la ingeniería del tejido dérmico</i> ”. <u>Nayeli Rodríguez-Fuentes</u> , José M Cervantes-Uc, Jesús A. Claudio Rizo, Elda L. Pacheco-Pantoja, Wilberth A. Herrera-Kao, Angela F. Ku-González y Luz E. Alcántara-Quintana
11:50-12:10	ID-12. “ <i>Injerto binario de N-Isopropilacrilamida y ácido metacrílico en gasas de algodón mediante método químico y radiación gamma</i> ”. <u>David Romero Fierro</u> y Emilio Bucio Carrillo
12:10-12:30	ID-102. “ <i>PLA-CMC crosslinked polymeric composite with potential use as scaffold for cell growth</i> ”. <u>Giovanni Alfredo Sanchez Vega</u> y Vladimir Alonso Escobar Barrios
12:30-12:50	ID-36. “ <i>Fabrication of a scaffold from modified PEI as a metal coating for prosthetic purposes</i> ”. <u>Genesis Irais Salazar Fuentes</u> , Mayeli Estrada, Rosa Angeles Vazquez y Sofia Vazquez

Hora	AUDITORIO CIBYN
15:00-16:00	PLENARIA 3. Dr. Luis A. Bello Pérez “ <i>Starch structure governs functionality and nutritional features</i> ”, Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN
16:00-16:20	Coffee Break (Se ofrece en CIBYN y en CIMAV). Tiempo para desplazarse a las salas de CIMAV.

SIMPOSIO ESPECIAL POLÍMEROS EN LA INDUSTRIA (PI)

Hora	CIMAV-Sala Polivalente
16:20-16:50	ID-139. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Polímeros en la Industria de Recubrimientos</i> ”. <u>Leopoldo Vilchis Ramírez</u> , Architectural Coatings- PPG
16:50-17:10	ID-170. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Imprime. Inyecta. Disuelve. Impresión 3D en tiempo real de moldes para inyección</i> ”. <u>Armando Roman</u> , AXIOMATEK

17:10-17:30	ID-109. “ <i>Ionic liquids as vinyl monomer emulsion stabilizers: kinetic studies and characteristics of the obtained polymers</i> ”. <u>Alondra G. Escobar Villanueva</u> , René D. Peralta Rodríguez, Enrique Saldívar Guerra.
17:30-17:50	ID-140. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Polioléfinas Grafteadas como Aditivos que Facilitan la Economía Circular del Plástico</i> ”. <u>Leticia Flores Santos</u> , ADDICO
17:50-18:30	MESA REDONDA

SIMPOSIO ESPECIAL POLÍMEROS EN SISTEMAS ALIMENTICIOS (PSA)

Hora	CIMAV-Sala de Videoconferencias
16:20-16:50	ID-156. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Desarrollo de productos y procesos alimenticios aplicando técnicas de análisis de polímeros</i> ”. <u>Alfonso Pérez Gallardo</u> , SIGMA-ALIMENTOS
16:50-17:10	ID-162. “ <i>Sobrevivencia en almacenamiento y simulación oro-gastrointestinal de Lactobacillus casei y Bifidobacterium breve microencapsulados con Agavinas</i> ”. <u>Mariela Carolina Bueno Alba</u> , <u>Silvia Marina González Herrera</u> , <u>Tania Ernestina Lara Cenicerros</u> , <u>Luz Araceli Ochoa Martí-nez</u> y <u>Olga Miriam Rutiaga Quiñones</u>
17:10-17:30	ID-1. “ <i>Membranas Autoensambladas de Nanoplateletas de Celulosa de nopal con potencialidad en sistemas de empaque alimenticio</i> ”. <u>Tania E. Lara-Cenicerros</u> , <u>Elizabeth Hernández-Francisco</u> , <u>José Bonilla-Cruz</u> .
17:30-17:50	ID-157. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Uso de la etil y metilcelulosa como agentes estructurantes en oleogel y geles emulsificados y su posible aplicación en alimentos</i> ”. <u>José Alberto Gallegos Infante</u> , TecNM/ITD
17:50-18:10	ID-79. “ <i>Complejos de quitosán y nanopartículas de quitosán yodados como bioestimulantes y biofortificantes de hortalizas</i> ”. <u>Hortensia Ortega-Ortiz</u> , <u>Germán Alvarado-Tenorio</u> , <u>Zureima Hernández-García</u> y <u>Eduardo Alfonso Treviño-López</u>
18:10-18:30	ID-33. “ <i>Influencia del proceso de extracción de cera de candelilla en las propiedades fisicoquímicas y estructurales y térmicas</i> ”. <u>Itzel Núñez</u> , <u>G. C. Martínez-Ávila</u> , <u>J. A. Gallegos-Infante</u> , <u>O.M. Rutiaga-Quñones</u>

SIMPOSIO POLÍMEROS PARA APLICACIONES AVANZADAS (PAA)

Hora	Auditorio CIBYN
16:20-16:50	ID-23. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Sistemas fototérmicos basados alcohol de polivinilo, poli(vinil metil éter-alt-ácido maleico), poli(vinil metil éter) y nanotubos de carbono para la liberación controlada de fármacos</i> ”. <u>Teresa del Castillo Castro</u> , Universidad de Sonora
16:50-17:10	ID-48. “ <i>Fabrication of Poly Lactic Bimodal Scaffolds with embedded PLGA-PVA meshes for tissue engineering</i> ”. <u>Linda Katheryn Ortíz Girón</u> y <u>Ricardo Vera Graziano</u>
17:10-17:30	ID-28. “ <i>Estudio de la estabilidad de la mezcla poli(estireno)/poli(ferrocenilmetilfenilsilano) como posible sensor de iones fluoruro en agua</i> ”. <u>Nancy Lara Sánchez</u> , <u>Maribel Arroyo Carranza</u> y <u>Armando Ramírez Monroy</u>
17:30-17:50	ID-84. “ <i>Estabilización de celdas solares de perovskitas híbridas por medio de cationes polimerizables</i> ”. <u>Arián Espinosa-Roa</u> y <u>Mayeli Estrada</u>
17:50-18:10	ID-105. “ <i>Electrodos serigrafiados a base de polímeros conductores para detección de diferentes analitos biológicos</i> ”. <u>Enrique Pérez-Gutiérrez</u> , <u>M. Judith Percino</u> y <u>Paulina Ceballos</u>
18:10-18:30	ID-107. “ <i>SMART bottle-brushes: the potential application in contaminant removal processes</i> ”. <u>Priscila Quiñonez Angulo</u> , <u>Moises Salazar Gastelum</u> , <u>Sergio Perez Sicairos</u> , <u>Iván Zapata González</u> y <u>Ángel Licea Claverie</u>

MIÉRCOLES 19 DE OCTUBRE, 2022

Hora	AUDITORIO CIBYN
9:00-10:00	PLENARIA 4. Prof. Denise Freitas Siqueira Petri. “ <i>Natural polymers for environmental applications</i> ”, Universidad de Sao Paulo
10:00-10:20	Coffee Break (Se ofrece en CIBYN y en CIMAV). Tiempo para desplazarse a las salas de CIMAV.

SIMPOSIO SÍNTESIS DE POLÍMEROS (SP)

Hora	CIMAV-Sala Polivalente
------	------------------------

10:20-10:50	ID-55. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Síntesis de siloxanos para la estabilización de metilaluminoxano en la polimerización de HDPE</i> ”. <u>Odilia Pérez Camacho</u> , CIQA
10:50-11:10	ID-74. “ <i>Kinetic Modeling of Mircene Coordinative Chain Transfer Polymerization (CCTP)</i> ”. <u>Iván Zapata-González</u> , Andrés Ubaldo-Alarcón y Ramón Díaz de León
11:10-11:30	ID-71. “ <i>Síntesis y caracterización de copolímeros hidrosolubles asociativos reticulados de acrilamida y acrilato de laurilo</i> ”. <u>Perfecto Ascencio Carvente</u> . GANADOR MEJOR TESIS DE POLÍMEROS 2020-2021 NIVEL LICENCIATURA
11:30-11:50	ID-43. “ <i>Desarrollo y estudio de las propiedades ópticas y electroactivas de un sistema tipo cepillo de polianilina sobre un copoli-mero en bloque</i> ”. <u>Alain Salvador Conejo Davila</u> , Anayansi Estrada Monje, Alejandro Vega Rios y Armando Zaragoza Contreras
11:50-12:10	ID-120. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Oligómeros derivados de la poli(L-lactida) con grupo terminal alifático y su comparación con un copolímero dibloque</i> ”. <u>José E. Báez García</u> . Universidad de Guanajuato
12:10-12:30	ID-44. “ <i>Cinética de polimerización vía radicales libres de ácido itacónico en medio acuoso iniciada por persulfato</i> ”. <u>Jorge Herrera Ordóñez</u>
12:30-12:50	ID-62. “ <i>Síntesis de copolímeros de itaconato de dibutilo y metacrilato de laurilo para el desarrollo de adhesivos sensibles a la presión</i> ”. Carlos Rafael Casas Soto, Alain Salvador Conejo Dávila, Sergio Gabriel Flores Gallardo, Velia Carolina Osuna Galindo y <u>Alejandro Vega Rios</u>
12:50-13:10	ID-171. “ <i>Síntesis de Polímeros por Plasma Como Una Síntesis Compleja con Resultados Prometedores: Una Aplicación Biomédica</i> ”. Estephanny Jocelyn Alvarado Muñoz, <u>Roberto Olayo</u> , María Guadalupe Olayo González, Guillermo Jesús Cruz Cruz, Carlos Enrique Orozco Barrios y Juan Morales Corona

SIMPOSIO NANOCOMPÓSITOS Y MATERIALES HÍBRIDOS POLIMÉRICOS (NHP)

Hora	CIMAV-Sala de Videoconferencias
10:20-10:50	ID-3. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Preparation, Characterization, and Properties of biodegradable Poly(ester-urethane urea)s-functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites</i> ”. <u>Antonio Martínez Richa</u> , Universidad de Guanajuato
10:50-11:10	ID-93. “ <i>Materiales nanocompuestos flexibles de polietileno lineal y grafeno para dispositivos electrónicos</i> ”. Maricela García-Zamora, Odilia Pérez-Camacho, José J. Ku-Herrera, Gustavo Soria-Argüello y <u>Victor E. Comparán-Padilla</u>
11:10-11:30	ID-58. “ <i>Estudio estructural y mecánico de nanocompuestos PEEK-BG45S5-TiO₂-NPs para potenciales aplicaciones biomédicas</i> ”. Cecilia Rivera-Cano, Jorge Luis Cholula y <u>Ana Arizmendi-Morquecho</u>
11:30-11:50	ID-6. “ <i>Obtención y caracterización de fibras de palma filifera e integración como componente biodegradable en polipropileno</i> ”. <u>Francisco Medellín Rodríguez</u>
11:50-12:10	ID-98. “ <i>Desarrollo sustentable de un composito a partir de residuos de papel, zeolita y poliestireno con aplicación en la industria cerámica</i> ”. <u>María Guadalupe Sánchez</u> , Juan Francisco Hernández, Antonio Alberto Zaldivar, Susana Thelma López y Eugenio Hernández
12:10-12:30	ID-122. “ <i>Síntesis de nanopartículas de oro a partir de un proceso in situ con poli(acrilamida parcialmente hidrolizada)</i> ”. Nery G. Aguilar, Valeria González-Coronel, Teresa Zayaz Pérez, Miriam Vega Hernández, José Manuel Pérez, Brenda Sánchez Gaytán y <u>Guillermo Soriano-Moro</u>
12:30-12:50	ID-11. “ <i>Strong and Lightweight Stereolithographically 3D-Printed Polymer Nanocomposites with Low Friction and High Toughness</i> ”. <u>Manuel Alejandro Ávila-López</u> , José Bonilla-Cruz, Tania Ernestina Lara-Ceniceros

SIMPOSIO BIOPOLÍMEROS Y POLÍMEROS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS (BIO)

Hora	Auditorio CIBYN
10:20-10:50	ID-15. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Nanogeles sensibles a estímulos como acarreadores de agentes contra el cáncer</i> ”. <u>Ángel Licea Claverie</u> , Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana

10:50-11:10	ID-101. “ <i>Shape memory of chitosan-fibroin films obtained with a deep eutectic solvent</i> ”. <u>Edgar Otocani Figueroa-Pérez</u> , Gonzalo Santos-Lopez, Maaya Tonantzin Oliver-Cadena, Miguel Chávez-Gutiérrez y Frank Manuel León-Martínez
11:10-11:30	ID-47. “ <i>Encapsulamiento y liberación de 5-fluorouracilo en microesferas de doble capa alginato-quitosano</i> ”. Silvia Argelia Peraza Ku, José Manuel Cervantes Uc y <u>Jorge Alonso Uribe Calderón</u>
11:30-11:50	ID-26. “ <i>Síntesis y caracterización de hidrogel de poli(ácido-gamma-glutámico) con aplicación potencial en liberación controlada de fármacos</i> ”. <u>Dora Evelia Rodríguez Félix</u> , Yaniris Garmendía Diago, Eleany Borges Hernández, María Mónica Castillo Ortega, Teresa Del Castillo Castro y Antonio Serguei Ledezma Pérez
11:50-12:10	ID-159. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Desarrollo de nanocompuestos para la medicina y el medio ambiente</i> ”. <u>Gabriel Luna Bárcenas</u> , CINVESTAV-QRO
12:10-12:30	ID-5. “ <i>Efecto de la radiación gamma en las propiedades físicas del poli(butilen succinato) (PBS) y el co-poli(butilen succinato/adipato) (PBSA)</i> ”. Carlos Pérez-Valdez, Guillermina Burillo, Rodrigo Navarro, <u>Angel Marcos-Fernández</u>

ACTIVIDADES VESPERTINAS

Hora	LUGAR EDIFICIO REDONDO CIMAV, SC-SUBSEDE MONTERREY
15:00-15:30	Toma de Fotografía Grupal del Congreso
15:30-19:00	Sesión de Pósters Presenciales Y Modalidad Híbrida
15:30-19:00	Grabación de “POLY-CÁPSULAS: Un espacio de Divulgación de la Ciencia Macromolecular”

JUEVES 20 DE OCTUBRE, 2022

Hora	AUDITORIO CIBYN
9:00-10:00	PLENARIA 5. Dr. Antonio Flores Tlacuahuac. “ <i>Applications of Deep Learning in Process System Engineering</i> ”, ITESM-Campus Monterrey
10:00-10:20	Coffee Break (Se ofrece en CIBYN y en CIMAV). Tiempo para desplazarse a las salas de CIMAV.

SIMPOSIO NANOCOMPÓSITOS Y MATERIALES HÍBRIDOS POLIMÉRICOS (NHP)

Hora	CIMAV-Sala Polivalente
10:20-10:50	ID-54. “ <i>Fabricación de sensores no-enzimáticos de glucosa a partir de la irradiación controlada de sustratos de poliimida</i> ”. Eider Aparicio Martínez y <u>Rocio B. Dominguez</u>
10:50-11:10	ID-61. “ <i>Hidrogeles de PHEMA y PNVCL nanocompuestos con propiedades mejoradas</i> ”. <u>Yadira Denisse Cerda Sumbarda</u>
11:10-11:30	ID-35. “ <i>Modificación de nanofibras mediante la incorporación de nanopartículas opacificantes de la radiación infrarroja</i> ”. <u>Giovanni Gonzalez Perez</u>
11:30-11:50	ID-51. “ <i>Copolímeros fibroina de seda-g-polianilina como una plataforma biocompatible-biodegradable para el diseño de sensores electroquímicos</i> ”. Verónica Flores-Vela, Alain Conejo-Dávila, Claudia A. Hernández-Escobar, Claudia Piñón-Balderrama, R. Berenice Dominguez, Alejandro Vega-Rios y <u>E. Armando Zaragoza-Contreras</u>
11:50-12:10	ID-164. “ <i>Desarrollo de biocompuestos basados en poliolefinas y residuos de la industria cafetalera: Prototipado de perfiles y contenedores</i> ”. <u>Adriana Berenice Espinoza Martinez</u> , Adan Herrera Guerrero, Jesus Rodriguez Velazquez Y Jose Lopez Rivera
12:10-12:30	ID-167. “ <i>Membranas poliméricas fibrosas modificadas con polipirrol con su aplicación potencial en remoción de contaminantes</i> ”. <u>Irela Santos Saucedo</u> , M. Mónica Castillo Ortega, D. Evelia Rodríguez Félix y Rafael Ramírez Bon

SIMPOSIO REOLOGÍA Y PROCESAMIENTO DE POLÍMEROS (RPP)

Hora	CIMAV-Sala de Videoconferencias
10:20-10:50	ID-88. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Numerical Simulation of Complex Flows of Thixoviscoelastoplastic Fluids</i> ”. J. Esteban López Aguilar, UNAM-Facultad de Química

10:50-11:10	ID-69. “ <i>Modelación de copolimerizaciones controladas en dióxido de carbono supercrítico</i> ”. <u>Porfirio López Domínguez</u> . MENCIÓN HONORÍFICA TESIS DE POLÍMEROS 2020-2021 NIVEL DOCTORADO
11:10-11:30	ID-22. “ <i>Engrosamiento al corte discontinuo como efecto del confinamiento de la matriz en la reología de suspensiones concentradas de partículas sólidas</i> ”. <u>Alan Rosales-Romero</u> , J. Esteban López-Aguilar, Adolfo Vazquez-Quesada, Sagaya S. Prasanna Kumar y Marco Ellero
11:30-11:50	ID-40. “ <i>Extrusión-soplado de películas PLA-TPS con extensor de cadena y agente compatibilizante</i> ”. <u>Daniel C. Licea-Saucedo</u> , Denis Rodrigue y Rubén González-Núñez
11:50-12:10	ID-134. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Reciclado de películas de polímeros mediante un ciclo cerrado</i> ”. <u>Rubén González Núñez</u> , Universidad de Guadalajara-CUCEI

SIMPOSIO SUPERFICIES E INTERFASAS POLIMÉRICAS (SIP) Y POLÍMEROS PARA APLICACIONES AVANZADAS (PAA)

Hora	Auditorio CIBYN
10:20-10:50	ID-2. CONFERENCIA INVITADA “ <i>Superhydrophobic and Parahydrophobic Polymeric Surfaces. Revising the Cassie-Baxter Theory</i> ”. <u>José Bonilla Cruz</u> , CIMAV, SC-Subsede Monterrey
10:50-11:10	ID-141. “ <i>Síntesis y caracterización foto-física de copolímeros fluorescentes no conjugados emisores en el rojo y verde, obtenidos mediante RAFT y/o química click</i> ”. <u>Erick Alfonso</u> , Ivana Moggio, Eduardo Arias, Roberto Yáñez, Hortensia Maldonado, Geraldina Rodríguez y Raquel Ledezma
11:10-11:30	ID-137. “ <i>Transforming nature into the next generation of bio-based flexible devices aided by deep eutectic systems</i> ”. <u>Josue D. Mota-Morales</u>
11:30-11:50	ID-53. “ <i>The Bifunctionalization of Graphene Oxide as new route to obtain fast and ultrasensitive breath sensors based polymer matrix</i> ”. <u>Edgar Homero Ramírez Soria</u> , Marcelo Ademir Martínez Puente, Tania Ernestina Lara Ceniceros y José Bonilla Cruz
11:50-12:10	ID-64. “ <i>Evaluación de las propiedades electroquímicas de polímeros conductores electroactivos</i> ”. <u>Claudia Pinón-Balderrama</u> y Erasto Armando Zaragoza-Contreras
12:10-12:30	ID-116. “ <i>Superficies superhidrofóbicas impresas en 3D por μ-estereolitografía</i> ”. <u>Julio César Gaxiola-López</u> . GANADOR MEJOR TESIS DE POLÍMEROS 2020-2021 NIVEL MAESTRÍA
12:30-12:50	ID-118. “ <i>Pentametilciclopentasiloxano como un compuesto base en la preparación de elastómeros líquido-cristalinos foto-accionables</i> ”. <u>Leticia Larios López</u> , Isaura Felix Serrano, Rosa Julia Rodríguez González y Denisse Moctezuma Delgado
12:50-13:10	ID-128. “ <i>Estabilidad REDOX de películas del polímero conductor 3,4-dialcoxi durentetraoxiditiofeno (DTODT) electrodepositadas en diferentes materiales de electrodo</i> ”. <u>Francisco Bravo-Plascencia</u>

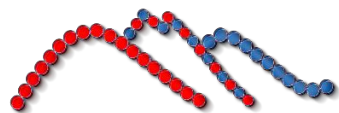
Hora	Hotel Crowne Plaza Mty-Aeropuerto
13:30-14:30	Asamblea Ordinaria 2022 SPM (solo para miembros Profesores/Investigadores)

Hora	AUDITORIO CIBYN
15:00-16:00	PLENARIA 6. Dra. Judith Cardoso Martínez. “ <i>Aplicaciones de Polímeros Iónicos en energía y tratamiento de agua residual</i> ”. <i>Universidad Autónoma Metropolitana</i>
16:00-16:20	Coffee Break (Se ofrece en CIBYN y en CIMAV). Tiempo para desplazarse a las salas de CIMAV.
16:20-17:00	Plática Especial. M.C. Irving Fernández Cervantes, NANOCIENCIAS de México “ <i>Principios básicos de reología de polvos y su aplicación en materiales poliméricos</i> ”
17:00-19:00	Grabación de “POLY-CÁPSULAS: Un espacio de Divulgación de la Ciencia Macromolecular”

VIERNES 21 DE OCTUBRE, 2022

Hora	AUDITORIO CIBYN
9:00-11:30	CURSO: Análisis de polímeros mediante Espectrometría de Plasma (ICP-OES)/SEM y sus aplicaciones. Imparten: MC. Julio Rivera/CIMAV y Dra. Nayely Pineda/CIMAV
11:30-12:00	Coffee Break
12:00-13:00	PLENARIA 7. Dra. Graciela Morales Balado. <i>“Development of antibacterial and osteogenic biopolymer composites towards their use in medical devices”</i> , CIQA
13:00-13:20	Ceremonia de Clausura

Programa Final XXXV Congreso Nacional de la SPM 2022



DEL 17 AL 21 DE OCTUBRE DE 2022 MONTERREY, NUEVO LEÓN

MIÉRCOLES 19 DE OCTUBRE, 2022

SESIÓN DE PÓSTERS PRESENCIALES 15:30-19:00

SIMPOSIO POLÍMEROS PARA APLICACIONES AVANZADAS (PAA)

CIMAV-Edificio principal

PAA ID-90. “Desarrollo de geles basados en celulosa nanocrystalina modificada en sistemas eutécticos profundos para el cultivo 3D de células.” Andrea Griselda Blanco Gutiérrez y Josué David Mota Morales.

PAA ID-106. “Funcionalización de nanocristales de celulosa para el desarrollo de plataformas plasmónicas sustentables para el análisis por SERS”. Raul Ortega-Cordova, Cristian Alejandro Valdez-Gazga, Andrea Griselda Blanco-Gutiérrez, Kaori Sanchez-Carrillo, J. Félix Armando Soltero-Martínez, María Guadalupe Pérez-García y Josué David Mota-Morales

PAA ID-115. “Membranas poliméricas biodegradables para su potencial aplicación en baterías de litio”. Francisco J. González, Angela Peña Barrientos, Víctor Gregorio, Ángela Campo, Aránzazu Martínez Gómez, Nuria García y Pilar Tiemblo

PAA ID-146. “3D printed biofilters based on nanocellulose as templates for CuO/Cu₂O growing photocatalytic degradation of emergent water pollutants”. Manuel Alejandro Ávila-López, Diane Lizbeth Vallejo-Loera, Edith Luévano-Hipólito, Isaías Juárez-Ramírez, Francisco Longoria-Rodríguez, Nayely Pineda-Aguilar, Lucy Teresa Gonzalez Hernandez, Alberto Mendoza Domínguez, José Bonilla-Cruz, Tania Ernestina Lara Cenicerós.

PAA ID-149. “On the Optical Properties of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Polymer-Solids by SLA”. Francisco Enrique Longoria, Manuel Alejandro Ávila-López, Tania Ernestina Lara, José de Jesús Kú-Herrera, Gustavo Domínguez-Rodríguez y José Bonilla-Cruz.

PAA ID-150. “Síntesis de redes interpenetradas de Poli (Ácido Acrílico/Vinil Alcohol) compuestos de óxidos/Hidróxidos de Hierro (III) para la remoción de Arsénico en agua”. Víctor Hugo Ramos Martínez y Vladimir Alonso Escobar Barrios.

SIMPOSIO NANOCOMPÓSITOS Y MATERIALES HÍBRIDOS POLIMÉRICOS (NHP)

NHP ID-7. “Activación de polímeros híbridos inteligentes en temperaturas cercanas a la del cuerpo humano”. Bonifacio Alvarado-Tenorio.

NHP ID-42. “Reducción de cobre y plata en fibras de alcohol poli vinílico para la obtención de un material compuesto con nanopartículas bimetálicas”. Karina Sofia Sanchez Méndez, Catalina Pérez Berúmen y Gethzemani Mayeli Estrada Villegas

NHP ID-46. “Preparación de materiales compuestos para el tratamiento de aguas residuales”. Eric Miranda Martínez, José Luis Rivera Corona, Gabriela Eleonora Moeller Chávez, Edna Vázquez Vélez, Iris N. Serratos Álvarez, María Yesenia Díaz Cárdenas y Victoria Bustos Terrones.

NHP ID-60. “ <i>Síntesis y caracterización de nanomateriales magnéticos híbridos vía polimerización RAFT iniciada en la superficie</i> ”. <u>Luis Osvaldo Justiniano García Molina</u> , Francisco Javier Enriquez-Medrano, Luis Alfonso García-Cerda, Bertha Alicia Puente-Urbina y Judith Nazareth Cabello-Romero
NHP ID-89. “ <i>Efecto del peso molecular de polivinilpirrolidona en la síntesis y estabilización de nanopartículas de oro en un disolvente profundamente eutéctico</i> ”. <u>Kaori Sanchez-Carrillo</u> , Saul Carrasco-Saavedra, Raul Ortega-Cordova y Josue David Mota-Morales.
NHP ID-94. “ <i>Redes poliméricas interpenetradas con base en SEBS para membranas de intercambio protónico</i> ”. <u>Magdalena Yeraldi Pérez Luna</u> y Vladimir Alonso Escobar Barrios
NHP ID-110. “ <i>Nanocompuestos con autorrecuperación mecánica de poliéster-uretano/MoS₂</i> ”. <u>José Luis Aceval Dávila</u> , Ilse Cristal Novoa De León, Selene Sepúlveda Guzmán, Nora Aleyda García Gómez, Ulises Matías García Pérez, Ophélie Trussart, Erika Flores Loyola y Sofia Vázquez Rodríguez.
NHP ID-121. “ <i>Resinas epoxi de DGEBA con 1,2-diaminociclohexano: efecto del 1,2-diaminociclohexano prerreaccionado con POSS-octaglicidilo sobre su comportamiento viscoelástico</i> ”. José Antonio Arcos-Casarrubias, <u>Humberto Vázquez-Torres</u> , Jorge Alberto Granados-Olvera y Asdrúbal J. Cedeño
NHP ID-126. “ <i>Síntesis y caracterización de un poliuretano a partir de policaprolactona-diol con hBN</i> ”. Mariana Geronis-Ibarra, Juan Clemente Martínez-Velazquez, Jose Luis Aceval-Dávila y <u>Sofia Vazquez-Rodriguez</u> .
NHP ID-151. “ <i>Desarrollo de un modelo matemático basado en redes neuronales artificiales (RNA) para la predicción de la conductividad térmica de nanocompuestos PP/MWCNT</i> ”. Daniela Alejandra Abreu Caceres, Edgar Miguel Garcia Carrillo y <u>Adriana Berenice Espinoza Martinez</u> .

SIMPOSIO SÍNTESIS DE POLÍMEROS (SP)

SP ID-38. “ <i>Síntesis de poli(acrilamidas) aniónicas para su posible aplicación en tratamiento de aguas residuales</i> ”. <u>Claudia Cecilia Rivera Vallejo</u> , Enrique Javier Jiménez Regalado, Claude St Thomas, Gladys De los Santos Villarreal y Rocío Yaneli Aguirre Loredó.
SP ID-72. “ <i>¿Despropagación en la copolimerización de deaema-pegma? cinética por espectroscopia de 1H-RMN in-situ</i> ”. <u>Gabriela Ramos Durán</u> , Judith Nazareth Cabello Romero, José Román Torres Lubián, Héctor Ricardo López González, Francisco Javier Enriquez Medrano e Iván Zapata González.
SP ID-73. “ <i>Algoritmo para las relaciones de reactividad estimadas en composiciones a conversiones altas: Casos de estudio y análisis del diseño experimental</i> ”. <u>Iván Zapata-González</u> y Enrique Saldívar-Guerra
SP ID-76. “ <i>Síntesis de nanopartículas poliméricas acrílicas mediante la técnica de polimerización en miniemulsión: Efecto del tipo de iniciador, agente hidrófobo y monómero</i> ”. <u>Rony Maldonado</u> .
SP ID-83. “ <i>Preparación sustentable de una macromolécula metalorgánica a partir de residuos de botellas de poli(etilentereftalato)</i> ”. <u>Mauricio Lorenzo Oliva de Dios</u> , María Concepción García López, Rodrigo Alonso Chan Navarro, Perla Elizondo Martínez y Rosa Martha Jiménez Barrera
SP ID-85. “ <i>Diseño de perovskitas para catálisis de polímeros</i> ”. José Elías Guzmán-López, Gethzamani Mayeli Estrada-Villegas, Arián Espinosa -Roa, Rosa Angeles Vázquez- García y Simplicio González-Montiel.
SP ID-92. “ <i>Estudio espectroscópico de la esterificación del ácido itacónico y su polimerización</i> ”. <u>Miguel Aguayo</u> , Velia Osuna y Alejandro Vega.
SP ID-138. “ <i>Efecto de Sustituyentes en Macrodióles de poli(ε-caprolactona)</i> ”. <u>Mónica Luz Yanet Gutiérrez Trujillo</u> , Salma Patricia Godínez Brizuela, Valeria Palomino Cantero, Darío Abel Baruch Martínez y José Eduardo Báez García.
SP ID-147. “ <i>Polimerización en emulsión del mirceno, radicalica convencional vs RAFT</i> ”. <u>Javier Cabello</u> , Ramón Díaz de León, Javier Enriquez, Nelson Jiménez y Teresa Córdova

SIMPOSIO BIOPOLÍMEROS Y POLÍMEROS PARA APLICACIONES

BIOMÉDICAS (BIO)

BIO ID-27. “ <i>Nanogeles fluorescentes sensibles a estímulos con coraza de polietilenglicol con potencial de aplicación en estudios del cáncer</i> ”. <u>Andrea Paola Castro Cortez</u> , Angel Licea Claverie y Lizbeth Alexis Manzanares Guevara.
BIO ID-29. “ <i>Hidrogeles de poli(N-vinilcaprolactama) galactofuncionalizados conteniendo nanobastones de oro para aplicaciones biomédicas</i> ”. <u>Alondra Rochin-Galaviz</u> , Mirian González-Ayón, Ángel Licea-Claverie y Arturo Zizumbo-López.
BIO ID-30. “ <i>Nanogeles galactofuncionalizados con potencial para quimioterapia dirigida</i> ”. <u>Diana Vanessa Félix Alcalá</u> , Angel Licea Claverie y Mirian Angelene González Ayón

BIO ID-45. “Efecto de la modificación superficial de óxido de grafeno con un silano reactivo sobre las propiedades mecánicas de cementos óseos acrílicos”. Geovanny Ayora Gutierrez, José Manuel Cervantes U y Jorge Alonso Uribe Calderón.
BIO ID-52. “PVA/PLGA nanofibers on PLA meshes as drug carrier of xanthohumol”. <u>Linda Kathryn Ortiz</u> , Ricardo Vera-Graziano.
BIO ID-56. “Copolímeros de estireno y acrilatos reforzados con monómeros de maleimidias”. Karem Paola Rosado Lomn, <u>Maricela García Zamora</u> , Saúl Sánchez Valdés y Odilia Pérez Camacho
BIO ID-57. “Obtención de nanofibras a partir de biopolímeros de origen microbiano para su uso como apósito en biomedicina”. <u>Karla Katiushka Solís Arévalo</u> , Gethzemani Mayeli Estrada Villegas, Luis Jesús Galán Wong y Katiushka Arévalo Niño.
BIO ID-59. “Membranas electrohiladas basadas en gelatina y mucílago de Aloe vera para aplicaciones biomédicas”. <u>Damian Francisco Plascencia Martínez</u> , Paola Lorenia Arana Buelna y María Mónica Castillo Ortega
BIO ID-63. “Análisis de hidrogel de celulosa bacteriana de SCOPY y polianilina”. <u>Claudia Alejandra Hernández Escobar</u> , Gresia Lisset Cervantes Navarro, Alain Salvador Conejo-Dávila y E. Armando Zaragoza- Contreras
BIO ID-81. “Colorantes Orgánicos como Organocatalizadores en Reacciones de Homopolimerización y Copolimerización”. Jose Gerardo Massat Ruiz, José Eduardo Báez García y José Bonilla-Cruz.
BIO ID-86. “Síntesis de nanopartículas de copolímeros acrílicos cargadas con curcumina mediante polimerización in situ”. <u>Elizabeth Reyes</u> , María Treviño, Francisco Enríquez y Beatriz Reyes.
BIO ID-91. “Eutectogeles basados en gelatina y nanocristales de celulosa para aplicaciones en robótica suave”. <u>Saúl Carrasco Saavedra</u> y Josué David Mota Morales.
BIO ID-100. “Efecto del recocido y la modificación superficial por plasma sobre las propiedades mecánicas y antibacteriales de nanocompuestos”. <u>Diana Micare Ramírez López</u>
BIO ID-135. “Película de polycicer obtenida a partir de la biosíntesis de amilosa y amilopectina de Cicer arietinum”. Maharai Guadarrama Dolores, Ana Cristina Antonio Epifanio, Daniela Legorreta Valencia, Lizbeth González Hernández, Andrés Uriel Espadin Dávila, Azul Cárdenas López y <u>María del Rosario Mejía Cuero</u> .
BIO ID-169. “Propiedades de curado y térmicas de cementos óseos con óxido de grafeno”. <u>Iván Hervé Aguirre Martínez</u> , José Manuel Cervantes Uc, Jorge Alonso Uribe Calderón y Wilberth Antonio Herrera Kao.

SIMPOSIO REOLOGÍA Y PROCESAMIENTO DE POLÍMEROS (RPP)

RPP ID-70. “Modelado de la distribución de tamaños de partícula en polimerización en emulsión usando colocación ortogonal en elementos finitos”. <u>Porfirio López Domínguez</u> , Gabriela María Cedillo Villar y Enrique Saldívar Guerra.
RPP ID-129. “Estudio reológico en fundido de mezclas almidón-celulosa” Erika Araceli Hernández Morales, <u>Valeria Jordana González Coronel</u> , Adriana Berenice Espinoza Martínez, Jesús Guillermo Soriano Moro, Enrique Jiménez Regalado y Nancy Tepale Ochoa
RPP ID-131. “Aplicación de copolímeros funcionalizados sintetizados por polimerización RAFT en el reciclado de PET mediante extrusión reactiva”. Juan José Benvenuta Tapia, Eduardo Vivaldo Lima, Pascale Champagne, <u>José Alfredo Tenorio López</u> , Norma García Navarro y María de Jesús García Pérez
RPP ID-132. “Mejoramiento de las propiedades reológicas y térmicas de asfalto mediante la aplicación de copolímeros reactivos sintetizados por polimerización RAFT”. Juan José Benvenuta Tapia, <u>José Alfredo Tenorio López</u> , Eduardo Vivaldo Lima, Norma García Navarro, Francisco López-Serrano Ramos y Florentino Sánchez Portilla

SIMPOSIO ESPECIAL POLÍMEROS EN SISTEMAS ALIMENTICIOS (PSA)

PSA ID-123. “Evaluación de la funcionalidad de películas biodegradables adicionadas con extracto de col morada (Brassica oleracea var. capitata) como indicadores de pH en recubrimientos alimenticios”. <u>Daniela Robles-Vences</u> , Ma. del Carmen Hernández Jaimes, Jorge Alberto Garcia Fajardo.
PSA ID-143. “Optimization of parameters for the synthesis of starch nanocrystals from bitter potato and "Tunta" by Taguchi method”. Patricia Martínez Tapia, Fiorela Peña Carrasco, <u>José Manuel Cervantes-Uc</u> , Jorge Uribe-Calderón y Carmen Velezmoro Sánchez.



Programa Final XXXV Congreso Nacional de la SPM 2022

MIÉRCOLES 19 DE OCTUBRE, 2022

SESIÓN DE POSTERS MODALIDAD HÍBRIDA VIRTUAL 15:30-19:00

Hora	CIMAV-Edificio principal
Bloque 1	
15:30-15:35	PAA ID-32. <i>“Preparación y caracterización de membranas y películas de poli(ácido láctico) recubiertas con polianilina para eliminación de carbamatos en solución acuosa”</i> . <u>Jesús Manuel Quiroz-Castillo</u> , Ana Daymi Cabrera-González
15:35-15:40	PAA ID-39. <i>“Síntesis de precursores derivados de acrilonitrilo con propiedades ópticas para la síntesis de polímeros”</i> . <u>Armando Edgar Castillo García</u> , José Bonilla-Cruz, Enrique Pérez-Gutiérrez, Paulina Viridiana Ceballos Coca, M. Judith Percino.
15:40-15:45	PAA ID-78. <i>“Preparación de compósitos PVA/CTS mediante la técnica de electrospinning para el desarrollo de biomateriales poliméricos avanzados”</i> . <u>Lizbeth Quiroz Oregón</u> , Alejandra Pérez Nava y <u>J. Betzabe González Campos</u>
15:45-15:50	PAA ID-82. <i>“Obtención de fibras de celulosa huecas para el desarrollo de biocompuestos poliméricos de ingeniería”</i> . <u>Gabriela Yolotzín Romero Zúñiga</u> , Ernesto Hernández Hernández, Pablo González Morones y Saúl Sánchez Valdés
15:50-15:55	PAA ID-148. <i>“Effect of essential oil inclusion complexes on the structural properties of films prepared with natural and post-consumer recycled polymers”</i> . <u>Pamela Celeste Flores-Silva</u> , Ernesto Hernandez-Hernandez, Rodrigo Cedillo-Garcia, Israel Sifuentes-Nieves, Eduardo Ramírez-Vargas
15:55-16:00	Sesión de preguntas trabajos Bloque 1 vía chat
Bloque 2	
15:55-16:00	PAA ID-163. <i>“Estudio de las propiedades mecánicas y viscoelásticas de composites de poliuretano biodegradable y óxido de grafeno”</i> . <u>Humberto Cruz</u> , Antonio Martínez Richa, Efraín Rodríguez Alba.
16:00-16:05	SIP ID-144. <i>“Dopaje superficial con plata en partículas de PAI por plasma para posibles aplicaciones biomédicas”</i> . Fernando G. Flores Nava, Guillermo J. Cruz, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Rosario Ramírez y <u>Ma. Guadalupe Olayo</u> .
16:05-16:10	SIP ID-152. <i>“Relación de la composición química en la conductividad eléctrica en películas delgadas de SnOx-polietileno”</i> . Adriana Ventolero-Hernández, Elena Colín-Orozco, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores-Nava, Rosario Ramírez-Segundo, Maribel González Torres, Lidia M. Gómez-Jiménez y <u>Guillermo J. Cruz</u> .
16:10-16:15	SIP ID-161. <i>“Coating of magnetic nanoparticles by plasma polymerization”</i> . J. Antonio López-Barrera, Lisandro Robles-Delgado y <u>Roberto Olayo-Valles</u> .
16:15-16:20	Sesión de preguntas trabajos Bloque 2 vía chat
Hora	CIMAV-Edificio principal
Bloque 3	
16:15-16:20	NHP ID-10. <i>“Nuevos nanocompuestos derivados de poliuretano y nanotubos de carbón de pared múltiple funcionalizados”</i> . <u>Humberto Cruz</u> , Antonio Martínez Richa, Efraín Rodríguez Alba.
16:20-16:25	NHP ID-24. <i>“Modeling and optimization of hybrid monomers with nonlinear optical properties with different acceptors”</i> . <u>Fabian Garcia Chávez</u> , Andrea Lugo-Garcia

16:25-16:30	NHP ID-25. “ <i>Modeling and optimization of hybrid monomers with nonlinear optical properties with different donors</i> ”. <u>Andrea Lugo García</u> , Fabian Garcia Chávez, Jesús Eduardo Castellanos Águila y Mónica Trejo Durán
16:30-16:35	NHP ID-67. “ <i>Efecto de un mezclador estático ultrasónico de frecuencia variable en las propiedades de un nanocompuesto de PP/ MWCNTs</i> ”. <u>Juan Guillermo Martínez Colunga</u> , Víctor Javier Cruz Delgado, Saúl Sánchez Valdés, José Manuel Mata Padilla, Luis Francisco Ramos de Valle y Roberto Benavides Cantú
16:35-16:40	NHP ID-97. “ <i>Nanocompositos de Au-QS como agentes nanocalentadores para inducir la Terapia Plasmónica Fototérmica</i> ”. <u>Marlen G. Licerio Ramírez</u> , María E. Martínez Barbosa y Karla J. Santacruz Gómez
16:40-16:45	Sesión de preguntas trabajos Bloque 3 vía chat
Bloque 4	
16:40-16:45	NHP ID-113. “ <i>Síntesis y propiedades ópticas del Nanocompósitos semiconductor biopolivicia-Ag obtenido a partir de un biopolímero de vicia faba con nanopartículas de plata</i> ”. Daniela Legorreta Valencia, Lizbeth Gonzalez Hernandez, Maharai Guadarrama Dolores, Ana Cristina Antonio Epifanio, María Guadalupe Olayo González, Guillermo Jesús Cruz Cruz y <u>María del Rosario Mejía Cuero</u>
16:45-16:50	NHP ID-125. “ <i>Desarrollo de Nanocompósitos Multifuncionales de Polietileno con Nanoplaquetas de Grafeno Modificadas por Plasma Frío de Etileno</i> ”. <u>Erika Elizabeth García Padilla</u> , María Guadalupe Neira Velázquez, José de Jesús Kú Herrera y Gustavo Soria Arguello.
16:50-16:55	NHP ID-130. “ <i>Evaluación de las propiedades fisicoquímicas y térmicas de membranas híbridas obtenidas por sol-gel mediante diversas técnicas de caracterización</i> ”. <u>Yamile Pérez-Padilla</u> , Alejandro Avila-Ortega, Cristian Carrera-Figueiras y Rita del Rosario Sulub-Sulub
16:55-17:00	NHP ID-155. “ <i>Síntesis de nanocontenedores inteligentes basados en emulsiones Pickering encapsulando 8-HQ como inhibidor de corrosión de acero al carbón</i> ”. <u>Leticia Castillo Santos</u> , Bianca Berenice Vallejos Ríos, Benoit Fouconnier, María Concepción Barrera Domínguez y José Eduardo Terrazas Rodríguez.
17:00-17:05	NHP ID-168. “ <i>Modificación química de cáscaras de pistache para aplicaciones con matrices poliméricas para obtener un material compuesto</i> ”. <u>Marisa Alejandra Olivares Ubaldo</u> , José Luis Rivera Armenta, Beatriz Adriana Salazar Cruz y Ana Cecilia Espindola Flores.
17:05-17:10	Sesión de preguntas trabajos Bloque 4 vía chat

Hora	CIMAV-Edificio principal
Bloque 5	
17:05-17:10	SP ID-37. “ <i>Estudio sistemático de poliuretanos biodegradables obtenidos a partir de PCL-dioles</i> ”. <u>Miriam Paola Barrera Nava</u> , Antonio Martínez Richa y Rodrigo Navarro Crespo
17:10-17:15	SP ID-99. “ <i>PET molecularmente impreso y su aplicación en la extracción en fase sólida de macrólidos en disoluciones acuosas y muestras alimenticias</i> ”. <u>Elisa Garza Montelongo</u> , Perla Elizondo Martínez, Bernabé Luis Rivas Quiroz, María Concepción García López y María Guadalupe Sánchez Anguiano
17:15-17:20	SP ID-124. “ <i>Síntesis de poli(μ-caprolactonas) utilizando xantófilas como iniciadores, su caracterización y uso como aditivos en lubricantes verdes</i> ”. <u>Eloy Rodríguez de León</u> , Moustapha Bah, José E. Báez, María T. Hernández-Sierra, Karla J. Moreno, José Bonilla-Cruz, Alejandro Nuñez-Vilchis y Kenneth J. Shea.
17:20-17:25	SP ID-142. “ <i>Síntesis de poli (ácido dl-láctico) y su caracterización química y térmica para aplicaciones generales de manufactura de plásticos</i> ”. Eduardo Ramírez Aceves, Jorge Alberto Cortés Ortega, Rosaura Hernández Montelongo, Abraham Gabriel Alvarado Mendoza, Martín Rabelero Velasco, Juan Humberto Pérez López y <u>Lourdes Adriana Pérez Carrillo</u> .
17:25-17:30	SP ID-145. “ <i>Conjugación de descargas eléctricas Líquido-Gas para la polimerización de pirrol</i> ”. Rosario Ramírez, M. Guadalupe Olayo, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores Nava, Maribel González Torres, Lidia M. Gómez, Erwin A. González-Beltrán, Adriana Ventolero y <u>Guillermo J. Cruz</u> .
17:30-17:35	Sesión de preguntas trabajos Bloque 5 vía chat
Bloque 6	
17:30-17:35	RPP ID-133. “ <i>Copolímeros electrolitos termo sensibles con estructuras definidas</i> ”. <u>Claude St Thomas</u> , Claudia Cecilia Rivera Vallejo y Enrique J Jiménez Regalado.

17:35-17:40	RPP ID-153. “ <i>Shear-induced flocs in nanocellulose fibril suspensions</i> ”. <u>Ryan McGorty</u> , Ryle Rel, Elizabeth Hernández-Francisco, José Bonilla-Cruz y Tania Lara-Ceniceros
17:40-17:45	BIO ID-8. “ <i>Liberación de fármacos utilizando matrices poliméricas electrohiladas</i> ”. <u>María Mónica Castillo Ortega</u> , Damián Francisco Plascencia Martínez, Jesús Manuel Quiroz Castillo
17:45-17:50	BIO ID-14. “ <i>Estudio de la miscibilidad de mezclas termoplásticas de almidón/ácido poliláctico</i> ”. <u>Abril Fonseca García</u> , Carolina Caicedo, Brayan Hernández Osorio, Rocio Yaneli Aguirre Loredo, Heidy Lorena Calambas y Graciela Morales
17:50-17:55	BIO ID-127. “ <i>Nanocompuestos poliméricos con aplicaciones biomédicas</i> ”. <u>Montserrat López Carrizales</u> , Mario Alberto Pérez Díaz, Esmeralda Mendoza Mendoza, René Darío Peralta Rodríguez, Roberto Sánchez Sánchez, Gabriel Alejandro Martínez Castañón, Martín Magaña Aquino y Fidel Martínez Gutiérrez
17:55-18:00	Sesión de preguntas trabajos Bloque 6 vía chat

Hora	CIMAV-Edificio principal
Bloque 7	
17:55-18:00	BIO ID-136. “ <i>Empleo de polisacáridos del dátil para la formación de una red polimérica interpenetrada íbrida y su uso como excipiente</i> ”. <u>Mario López Rodríguez</u> , Norma Angélica Noguez Méndez, Alejandro Rubio Martínez y Máximo Pliego Diaz.
18:00-18:05	BIO ID-154. “ <i>Liberación prolongada de indometacina-hidrogeles por microesponjas estabilizado por el proceso sol gel</i> ”. <u>Daniela Isabel Adame Mota</u> , Prisy Alfredo Luque y María de la Luz Mota González.
18:05-18:10	BIO ID-158. “ <i>Electropolimerización de ácido ferúlico sobre electrodos de pasta de carbon</i> ”. <u>Karen Berenice Vazquez Roque</u> , Laura Galicia Luis y Gabriela Valdés-Ramírez.
18:10-18:15	BIO ID-160. “ <i>Levothyroxine controlled release system based on PCL electrospun fibers</i> ”. <u>Roberto Olayo-Valles</u> , Yanislei Lucas-Zárate, Esteban Ramírez-Pérez y Juan Morales-Corona
18:15-18:20	Sesión de preguntas trabajos Bloque 7 vía chat
Bloque 8	
18:15-18:20	PI ID-117. “ <i>Evaluación de la Recirculación de Mezclas Ricas en Tereftalato de Polietileno Mediante Análisis Térmico</i> ”. <u>María de Guadalupe Ibarra Palomares</u> , Zoe Quiñones Jurado, Gerardo Terán Escobar, Christian Cabello Alvarado y Georgina Montes de Oca Ramírez
18:20-18:25	PSA ID-68. “ <i>Uso de nanocristales de celulosa para el reforzamiento de películas antimicrobianas biodegradables de almidón-quitosano</i> ”. Claudio Alonso Diaz-Cruz, Enrique Javier Jiménez-Regalado, Ramón Díaz de León, Ricardo López González, Claudia Cecilia Rivera-Vallejo y <u>Rocio Yaneli Aguirre-Loredo</u> .
18:25-18:30	PSA ID-80. “ <i>Effect of the Extrusion process on the interactions between Black Soldier Fly Larvae protein and Corn Flour starch</i> ”. <u>Jorge Iñaki Gamero-Barraza</u> , Hiram Medrano-Roldán, Damián Reyes-Jáquez, Gerardo Antonio Pámanes-Carrasco, Efrén Delgado y Daniela Gallegos-Ibáñez
18:30-18:35	PSA ID-103. “ <i>Effect of a bioactive coating of chitosan and cinnamon essential oil on the shelf life of minimally processed bananas</i> ”. <u>Xochitl Ruelas Chacón</u> , Cesar Alejandro Martínez de la Parra, Oscar Noé Reboloso-Padilla, Neymar Caposeco-Montejo, Antonio Flores-Naveda, Josue Israel García-López, José Daniel Coron-Flores y Perpetuo Álvarez-Vázquez
18:35-18:40	SP ID-172. “ <i>Obtención y caracterización de materiales de caucho con PET botella</i> ”. <u>Aurelio Ramírez-Hernández</u> , Hideky Pantoja-Cabrera y Angel Marcos Fernandez
18:40-18:45	Sesión de preguntas trabajos Bloque 8 vía chat

CONTENIDO *MEMORIAS EN EXTENSO*

Caracterización de la mezcla poli(estireno) -poli(ferrocenilmetilfenilsilano) como posible sensor de iones fluoruro en agua.....	1
Efecto de la adición de nanotubos de carbono PEI y Carboxilados en las propiedades de antiensuciamiento, rechazo de iones salinos y colorantes de membranas de fibra hueca de doble capa.....	6
Síntesis de poliacrilamidas aniónicas para su Aplicación en tratamiento de aguas residuales.....	12
Extrusión-soplado de películas PLA-TPS con extensor de cadena y agente compatibilizante.....	18
Desarrollo y estudio de las propiedades ópticas y electroactivas de un sistema tipo cepillo de.....	22
Copolímeros fibroina de seda-g-polianilina como una plataforma biocompatible-biodegradable para el diseño de sensores electroquímicos.....	28
Preparación de materiales compósitos para el tratamiento de aguas residuales....	34
Fabricación de sensores no-enzimáticos de glucosa a partir de la irradiación controlada de sustratos de poliiimida.....	39
Copolímeros de estireno y acrilatos reforzados con monómeros de maleimidias....	43
Obtención de nanofibras a partir de biopolímeros de origen microbiano para su uso como apósito en biomedicina.....	49
Estudio microestructural y mecánico de nanocompósitos biofuncionales para potenciales aplicaciones en implantes.....	53
Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos magnéticos vía polimerización RAFT iniciada en la superficie.....	58
Síntesis de copolímeros de itaconato de dibutilo y metacrilato de laurilo para el desarrollo de adhesivos sensibles a la presión.....	64
Evaluación de las propiedades electroquímicas de polímeros electroactivos.....	70
Síntesis de nuevos polímeros iónicos termo asociativos.....	75

Uso de nanocristales de celulosa para el reforzamiento de películas antimicrobianas biodegradables de almidón-quitosano.....	81
Síntesis de Nanopartículas Poliméricas Acrílicas mediante la técnica de Polimerización en Miniemulsión: Efecto del tipo de iniciador, agente hidrófobo y monómero.....	86
Preparación de compósitos PVA/CTS mediante la técnica de electrospinning para el desarrollo de biomateriales poliméricos avanzados.....	91
Diseño de perovskitas para catálisis de polímeros.....	97
Síntesis de nanopartículas de copolímeros acrílicos cargadas con curcumina mediante polimerización in situ.....	101
Efecto de un mezclador estático ultrasónico de frecuencia variable en las propiedades de un nanocompuestos de PP/MWCNTs.....	107
Diseño de resinas quelantes para la eliminación del manganeso en agua potable.....	112
Materiales nanocompuestos flexibles de polietileno lineal y grafeno para dispositivos electrónicos.....	117
Estudio espectroscópico de la esterificación del ácido itacónico y su polimerización.....	123
Numerical Simulation of Complex Flows of Thixo-viscoelastoplastic Fluids.....	127
Membranas poliméricas biodegradables para su potencial aplicación en baterías de litio.....	133
Copolimerización en emulsión de mirceno con monómeros polares.....	138
Aplicación de copolímeros funcionalizados sintetizados por polimerización RAFT en el reciclado de PET mediante extrusión reactiva.....	144
Mejoramiento de las propiedades reológicas y térmicas de asfalto mediante la aplicación de copolímeros reactivos sintetizados por polimerización RAFT.....	149
Nanocompuestos poliméricos con aplicaciones biomédicas.....	154

Síntesis de nanocontenedores inteligentes basados en emulsiones Pickering encapsulando 8-HQ como inhibidor de corrosión de acero al carbón.....160

Electropolimerización de ácido ferúlico sobre electrodos de pasta de carbón.....166

Engrosamiento al corte discontinuo como efecto del confinamiento del fluido en la reología de suspensiones concentradas de partículas sólidas.....170

Análisis de un hidrogel de celulosa bacteriana de SCOPY.....176

Fabrication of Poly Lactic Bimodal Scaffolds with embedded PLGA-PVA meshes for tissue engineering.....181

Caracterización de la mezcla poli(estireno) - poli(ferrocenilmetilfenilsilano) como posible sensor de iones fluoruro en agua

Nancy Lara Sánchez, Maribel Arroyo Carranza, Armando Ramírez Monroy*

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, Col. Jardines de San Manuel, C.P. 72570, correo-e: armando.ramirez@correo.buap.mx.

Resumen: Se reporta la preparación de poli(ferrocenilmetilfenilsilano) PFMPS y su mezcla con poli(estireno) PS para obtener información acerca de la reactividad química de la mezcla frente a la adición de sales fluoradas (NaF, [NBu₄]F) mediante espectroscopía UV-Vis e IR con el fin de investigar si la mezcla responde a la presencia de iones fluoruro.

Introducción

La investigación y desarrollo de nuevos sistemas poliméricos que contengan en su estructura metales de transición en la cadena principal es un área de interés debido a sus propiedades químicas, magnéticas y electromagnéticas. En las últimas décadas se han sintetizado polímeros conteniendo ferroceno y silanos como unidades estructurales, éstos son llamados poli(ferrocenilsilanos) (PFS's), los cuales pueden ser obtenidos a partir de ferrocenilsilanos (estos últimos son compuestos donde los anillos ciclopentadienilo se encuentran unidos a través de un puente silano altamente tensionado), mediante la polimerización por apertura de anillo térmica (TROP), aniónica (AROP), catiónica (CROP) y la catalizada por compuestos de metales de transición.^[1] Foucher *et al.* en 1992 reportaron la síntesis de los primeros ejemplos de PFS's de alto peso molecular por TROP con sustituyentes metilos y fenilos sobre el silicio (Figura 1).^[2]

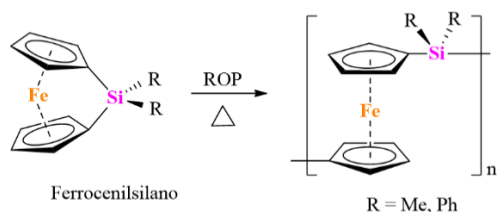


Figura 1. Polimerización térmica por apertura de anillo de [1]ferrocenildialquilsilano.

Tres años después Rasburn *et al.* reportaron la síntesis del poli(ferrocenildimetilsilano) (PFDMS) a partir de radiación- γ en un rendimiento del 20-50%. Después de obtener el polímero, lo re-disolvieron en tolueno, lo filtraron y lo dejaron secar a temperatura ambiente sobre placas de vidrio, obteniendo películas de color ámbar (Figura 2).^[3]

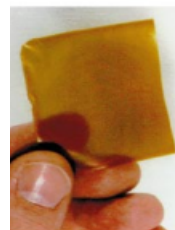


Figura 2. Película de PFDMS.^[3]

En 1996, Rulkens *et al.* realizaron la AROP del copolímero de bloques PS-b-PFDMS (Figura 3) con una distribución de peso molecular estrecha (PDI = 1.08).^[4]

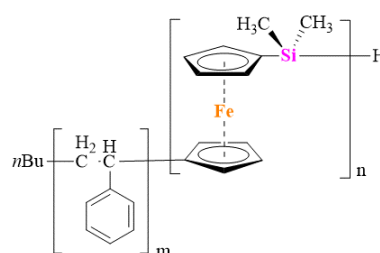


Figura 3. Copolímero PS-b-PFDMS.

Posteriormente, en 2002 Wang *et al.* sintetizaron el PFDMS y poli(ferrocenilmetilfenilsilano) (PFMPS), Figura 4, con diferentes tiempos de reacción a través de una ROP térmica (TROP), encontrando que su peso molecular depende del tiempo de polymerización.^[5]

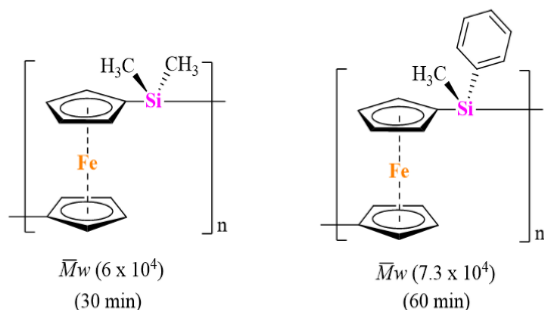


Figura 4. PFDMS y PFMPS y sus pesos moleculares, obtenidos por TROP en los tiempos indicados.

Por otra parte, se han reportado compuestos de silicio hipercoordinados, tanto ferrocenilsilanos^[6] como poli(ferrocenilsilanos),^[7] y es bien conocido que una de las estrategias de síntesis más importantes para la obtención de especies hipercoordinadas de silicio es la adición de una fuente de iones fluoruro (F^-), ya que el fluoruro forma enlaces fuertes con átomos de silicio. También se sabe que las principales fuentes de exposición humana al fluoruro son el agua y los alimentos, y que su ingesta excesiva puede causar daños en la salud,^[8] es por esto que la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda que el valor de referencia para el fluoruro en el agua potable sea de 1.5 mg/L, mientras que la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 establece 1.0 mg/L para todas las localidades. Sin embargo, en 2013 el análisis de agua embotellada de diferentes marcas en 31 entidades federativas de la República Mexicana mostró que los estados de Colima y Durango presentaron concentraciones fuera de la normatividad vigente, de 3.0774 mg/L y 2.1715 mg/L, respectivamente^[9] y una revisión bibliográfica sistemática hasta 2021, de la concentración de fluoruro en agua de pozo, grifo y embotellada en diferentes estados del

norte y occidente de México, mostró un incremento de hasta 8.41 mg/L en el estado de Durango.^[10] Lo anterior hace evidente la necesidad de la detección oportuna y rápida de este ion por lo que en el presente proyecto se propone que los PFS's pudieran ser empleados en la detección directa de iones fluoruro u otros iones de interés.

En 2018, en nuestro grupo de investigación se preparó poli(ferrocenildimetilsilano) (PFDMS) y poli(ferrocenildifenilsilano) (PFDPS) con el fin de estudiar su reactividad frente a una fuente de fluoruros a través de espectroscopía UV-Vis. El polímero PFDMS resultó ser el más adecuado ya que las películas sólidas preparadas con este material absorben en el UV-Vis y responden a la presencia de estos iones fluoruro, disminuyendo su banda de absorción, lo cual es asociado con una fuerte interacción del ion fluoruro con los átomos de silicio del polímero (Figura 5).^[11] No obstante, el poli(ferrocenildimetilsilano) fue obtenido en muy bajo rendimiento y su monómero de partida es muy reactivo por lo que se decidió continuar el estudio sistemático empleando su análogo poli(ferrocenilmetilfenilsilano) (PFMPS).

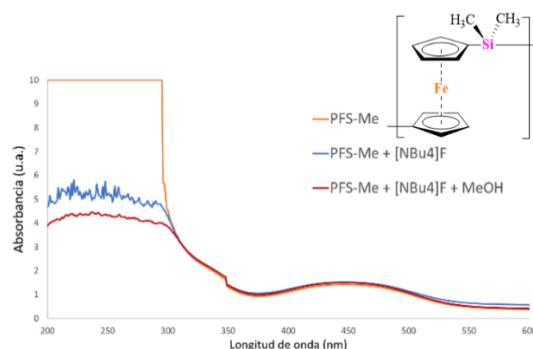


Figura 5. Espectros de UV-Vis del seguimiento de la adición de $[Bu_4N]F$ sobre una película de PFDMS.

Parte experimental.

Materiales. Se usaron técnicas Schlenk en para mantener una atmósfera seca e inerte durante la reacción. Los reactivos químicos empleados para la síntesis del polímero fueron ferroceno, *n*-BuLi, $CH_3PhSiCl_2$ y tetrametiletildiamina los cuales se adquirieron de Merck. Los disolventes empleados fueron hexano, THF, tolueno de

las marcas J. T. Baker, y Merck. El hexano se secó con hidruro de calcio y se destiló previo a su uso.

Síntesis del poli(ferrocenilmetilfenilsilano) (PFMPS). En un matraz Schlenk se disuelve ferroceno y tetrametiletildiamina en hexano seco, posteriormente, se adicionan 2.5 equiv. de *n*-BuLi. La mezcla de reacción se deja bajo atmósfera inerte y en agitación durante 20 horas. Después de este tiempo se obtiene el 1,1'-dilitioferroceno como un precipitado anaranjado pirofórico. La agitación se detiene, el líquido es decantado, y el sólido es lavado con hexano seco. Enseguida se agrega el diclorometilfenilsilano y se deja en agitación durante 12 horas, obteniendo una disolución roja. El residuo es lavado con hexano y la disolución es llevada a sequedad obteniendo un aceite rojo que después se coloca a una temperatura de 214 °C para obtener el poli(ferrocenilmetilfenilsilano). El polímero se purifica disolviéndolo en THF y se precipita de hexano obteniendo un polvo de color ámbar.

Películas de PS-PFMPS. Para la obtención de las películas PS-PFMPS de 10% y 20% p/p de PFMPS, se pesan las cantidades correspondientes de ambos polímeros y se disuelven en 0.5 mL de tolueno. La mezcla se agita hasta que es homogénea y densa para ser colocada sobre un sustrato de vidrio donde se deja secar 24 horas a temperatura ambiente hasta poder retirar la película del sustrato.

Instrumentación. Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ²⁹Si se obtuvieron en C₆D₆ conteniendo TMS, en un equipo Bruker Avance III 500 a 500 MHz, 125 MHz y 99 MHz, respectivamente, en el Centro Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ²⁹Si se calibraron empleando la señal del TMS (δ = 0). Los disolventes deuterados utilizados para este análisis fueron de la marca Merck. Los espectros de IR-ATR se realizaron en un equipo Bruker ALPHA II del Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Los espectros de UV-Vis de las muestras se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR - Cary 5000 del IFUAP.

Resultados y discusión.

El poli(ferrocenilmetilfenilsilano) (PFMPS) es obtenido como un polvo color ámbar que al disolverse con tolueno y dejarlo secar sobre un sustrato de vidrio para generar una película, forma un material vítreo el cual no logró separarse del sustrato. Por lo tanto, se decidió mezclar una proporción conocida de PFMPS con poliestireno (PS) para que este último funcionará como matriz usando tolueno como disolvente. Posteriormente, la mezcla de los dos polímeros se colocó sobre un sustrato de vidrio y, una vez seca, se pudo obtener una película plástica homogénea de PS-PFMPS. Estas películas se prepararon finalmente con 10 % y 20 % p/p de PFMPS y fueron analizadas por IR-ATR y UV-Vis.

Al obtener los espectros de IR-ATR de las mezclas PS-PFMPS se encontraron las bandas características del PFMPS y las correspondientes al PS, con lo que comprobamos que el PS está funcionando como matriz para el PFMPS, como ejemplo, en la Figura 6 se muestra una comparación de los espectros de la mezcla PS-PFMPS (80-20 p/p) respecto a los polímeros puros. Esta medición se llevó a cabo en cuatro diferentes áreas de ambas películas, encontrando prácticamente las mismas intensidades en las bandas en el IR-ATR, demostrando así que las películas ser homogéneas.

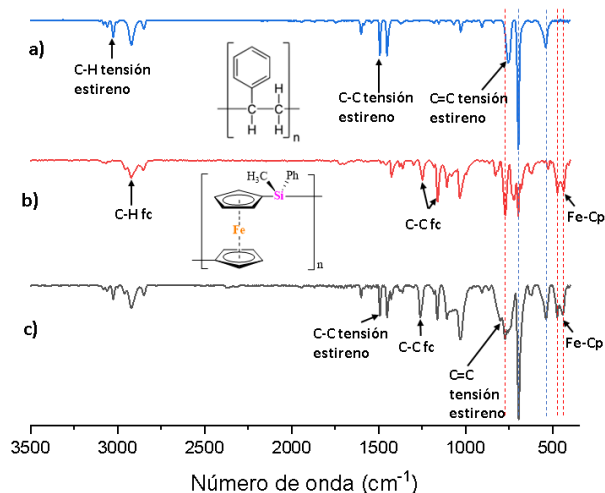


Figura 6. IR-ATR de a) PS, b) PFMPS y c) la mezcla PS-PFMPS (80-20 p/p).

En la Figura 7, se muestra una serie de espectros UV-Vis de esta mezcla

observándose bandas d-d* Fe en 445 nm y $\sigma-\sigma^*$ en 350 nm del PFMPS, mientras que las bandas del PS sólo se observan de 200-300 nm. Para descartar una interacción de la mezcla de polímeros con el disolvente empleado se puso en contacto la película con CH₃OH y una vez seco se midió (línea verde) sin observar cambios en las bandas correspondientes. Posteriormente, se agregó la sal [NBu₄]F disuelta en CH₃OH a la película y una vez seca se obtuvo su espectro de UV-Vis (línea violeta), observando una disminución de la intensidad de las bandas de absorción, lo cual se asocia con una interacción del ion fluoruro con los átomos de silicio del polímero. Finalmente, la película fue lavada con CH₃OH y una vez seca se midió nuevamente (línea café) encontrando ahora una ligera disminución de las bandas, y no su recuperación indicando que el flúor prevalece en la película.

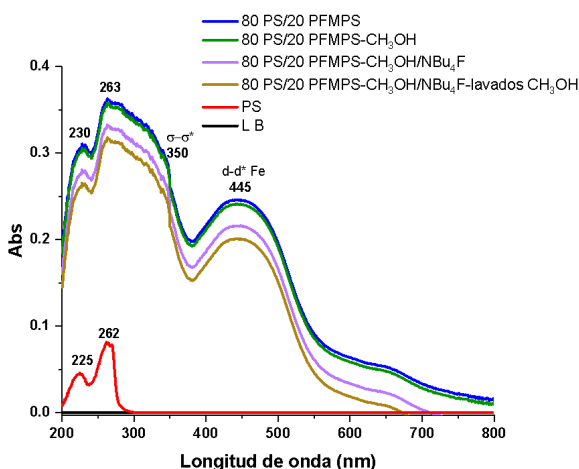


Figura 7. UV-Vis de la mezcla PS-PFMPS con NBu₄F en CH₃OH.

Cabe mencionar que se estudió también la interacción de las dos películas PS-PFMPS, con diferente contenido de polímero organometálico (10 % y 20 %) frente a NaF disuelto en agua. En este caso se observó que las bandas en el espectro de UV-Vis asociadas con el PFMPS también se ven afectadas y disminuyen aún más respecto al uso de la sal de amonio.

Conclusiones.

- Se logró caracterizar el polímero PFMPS mediante IR y RMN encontrando las señales correspondientes anteriormente reportadas.
- Mediante espectroscopía IR se pudo corroborar la presencia de PS y de PFMPS en las mezclas PS-PFMPS.
- Por espectroscopías IR y UV-Vis se pudo corroborar la homogeneidad de las mezclas PS-PFMPS.
- En el espectro de UV-Vis se observó en general una disminución en la intensidad de las bandas de las mezclas PS-PFMPS con la adición de las sales de fluoruro, observándose un mayor cambio cuando se usa NaF en H₂O.

Agradecimientos.

A la MEC Patricia Ruiz Gutiérrez del ICUAP por las mediciones de IR-ATR. Al Dr. Enrique Sánchez Mora y a la Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa del IFUAP por las mediciones de UV-Vis en sólido. Nancy Lara Sánchez agradece a CONACyT por la beca con clave 2020-000026-02NACF otorgada para la realización del proyecto.

Referencias.

- [1] Hadjichristidis, N.; Hirao, A. Poly(ferrocenylsilanes) with Controlled Macromolecular Architecture by Anionic Polymerization. *Anionic Polymerization. Principle, Practice, Strength, Consequences and Applications*; Springer: Japan, 2015; pp 387-427. DOI: 10.1007/978-4-431-54186-8
- [2] Foucher, D. A.; Tang, B. Z.; Manners, I. Ring-opening polymerization of strained, ring-tilted ferrocenophanes: a route to high-molecular-weight poly(ferrocenylsilanes). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (15), 6246-6248. DOI: 10.1021/ja00041a053
- [3] Rasburn, J.; Petersen, R.; Jahr, T.; Rulkens, R.; Manners, I.; Vancso, G. Solid-State Synthesis and Morphology of Poly(ferrocenyldimethylsilane). *J. Chem. Mater.* **1995**, 7 (5), 871-877. DOI: 10.1021/cm00053a010
- [4] Rulkens, R.; Lough, A. J.; Manners, I.; Lovelace, S. R.; Grant, C.; Geiger, W. E. Linear Oligo(ferrocenyldimethylsilanes) with between Two and Nine Ferrocene Units: Electrochemical and Structural Models for

Poly(ferrocenylsilane) High Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (50), 12683-12695. DOI: 10.1021/ja962470s

[5] Wang, L.; Ye C.; Zhang, P.; Pan, J.; Feng, L.; Wang, S.; Peng, T. Studies on synthesis and properties of poly(ferrocenyldimethylsilanes) and poly(ferrocenylmethylphenylsilanes). *Eur. Polym. J.* **2002**, 38 (3), 531–535. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00211-7

[6] Jäkle, F.; Vejzoric, E.; Power-Billard, K. N.; MacLauchlan, M. J.; Lough, A. J.; Manners, I. Synthesis and Structure of a Hypercoordinate Silicon-Bridged [1]Ferrocenophane. *Organometallics* **2000**, 19 (15), 2826-2828. DOI: 10.1021/om000316f

[7] Hatanaka, Y.; Okada, S.; Minami, T.; Goto, M.; Shimada, K. Synthesis, X-ray Structure, and Ring-Opening Polymerization of Pentacoordinate Silicon-Bridged [1]Ferrocenophane. *Organometallics* **2005**, 24 (6), 1053-1055. DOI: 10.1021/om040132r

[8] Rocha R. A.; Rojas D.; Clemente M. J.; Ruiz A.; Devesa V.; Velez D. Quantification of Fluoride in Food by Microwave Acid Digestion and Fluoride Ion-Selective Electrode. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61 (45) 10708-10713. DOI: 10.1021/jf403728r

[9] Cardoso, D.; Chaires, I. C.; Mejía, M. A.; Cervantes-Sandoval, A.; Pinelo-Bolaños, P. Analysis of the concentration of fluoride in bottled water in different Mexican states. *Revista ADM*, 2013, 70 (2), 81-90. <https://www.medigraphic.com/pdfs/adm/od-2013/od132g.pdf> (accessed 2022-04-06).

[10] Vázquez-Bojórquez, C.; López-Verdín, S.; Villanueva-Arriaga, R.; Castañeda-Castaneira, E.; Juárez-López, M.L.A.; Molina-Frechero, N. Fluorides in water for consumption in northern and western Mexico. *Rev. Med. Inst. Mex. Seguro Soc.* 2022, 60 (2), 179-87.

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35759557/> (accessed 2022-09-15).

[11] Arroyo-Carranza, M.; Ramírez-Monroy, A. Síntesis de poliferrocenos como potenciales sensores de fluoruro, XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C., Complejo Cultural Universitario, Puebla-México, Octubre 14-18, 2018; pp 345-349.

Efecto de la adición de nanotubos de carbono PEI y Carboxilados en las propiedades de antiensuciamiento, rechazo de iones salinos y colorantes de membranas de fibra hueca de doble capa

Mauricio José Huhn-Ibarra¹, María Isabel Loría-Bastarrachea¹, Santiago Duarte Aranda¹, Ángel de Jesús Montes-Luna¹, Jesús Ortiz-Espinoza¹, María Ortencia González-Díaz², Manuel Aguilar-Vega¹

¹ Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Materiales, Calle 43 No.130 x 32 y 34, Col. Chuburná de Hidalgo, 97205 Mérida, Yucatán, México.

² Conacyt-Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 43 No.143 entre 32 y 34, cp 97205, Mérida, Yucatán, México

Resumen: En esta investigación se prepararon membranas de fibra hueca de doble capa (MFHDC) de nanofiltración por el método de coextrusión a partir de polifenilsulfona (PFS) con una capa externa delgada de matriz mixta con nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) funcionalizados. Se utilizaron NTCPM funcionalizados por oxidación (NTCPM-ox) y NTCPM con polietileneimina (PEI) (NTCPM-PEI). La caracterización por potencial Z de los NTCPM indicaron que los NTCPM-ox y NTCPM-PEI fueron negativos, siendo NTCPM-ox los más negativos. Debido a la incorporación de NTCPM-ox y NTCPM-PEI en la capa externa de las MFHDC se mejoró el rechazo de Na_2SO_4 y azul de metileno (AM) siendo el orden de desempeño de las membranas: NTCPM-ox > NTCPM-PEI > NTCPM PFS puro. El factor clave para un el mejor rendimiento de las MFHDC de matriz mixta fue el incremento en la carga negativa. Un aumento del 113 % y del 100 % en el rechazo de Na_2SO_4 y AM respectivamente se obtuvo partir de la MFHDC con 0,04 % en peso (respecto a la solución polimérica) de NTCPM-ox en comparación con la membrana de solo PFS.

Introducción.

Uno de los principales contaminantes de los recursos hídricos son los colorantes, sustancias ampliamente utilizadas en las industrias textil, farmacéutica, alimentaria, cosmética y papelería. Uno de los métodos con más alta eficacia y simpleza para lidiar con los colorantes en los efluentes de agua son las membranas poliméricas de fibra hueca de nanofiltración. Una forma de mejorar las propiedades de antiensuciamiento y rechazo de colorantes y sales de las membranas poliméricas para el tratamiento de agua es la adición de nanotubos de carbono funcionalizados. [1,2,3]

En este estudio preparamos una serie de MFHDC de PFS mediante un proceso de inversión de fase por coextrusión agregando a la capa externa dos tipos de NTCPM funcionalizados: NTCPM oxidados (NTCPM-ox) y NTCPM que contiene PEI imina (NTCPM-PEI). Este último tipo de funcionalización con PEI, hasta donde sabemos, nunca se ha utilizado en el tratamiento de agua con MFHDC. Se añadió a

la capa externa de la MFHDC NTCPM-ox o NTCPM-PEI en concentraciones de 0.04 en peso en relación con el % en peso de las soluciones poliméricas. Las propiedades resultantes de las MFHDC evaluadas fueron la morfología de la superficie de la membrana, el flujo de agua, el rechazo de Na_2SO_4 y azul de metileno (AM), así como el ensuciamiento con albúmina de suero bovino (ASB).

Materiales.

PFS Radel R-5000 (PFS ; 55000 g mol^{-1}) de Solvay fue utilizado para hacer las membranas poliméricas. Todos los demás materiales fueron proveídos por Sigma Aldrich. N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), Albúmina de suero bovino (67,000 Da), PEI ramificado (PEI; $\text{Mw } 800 \text{ g mol}^{-1}$), NTCPM, polietilenglicol (PEG; $\text{Mw } 1500 \text{ g mol}^{-1}$), Sulfato de sodio (Na_2SO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), azul de metileno (AM) y cloruro de sodio (NaCl).

Funcionalización de los NTCPM

300 mg de NTCPM se oxidaron en una mezcla 3:1 (20 ml) de H_2SO_4 y HNO_3 concentrado en

un baño ultrasónico (Branson modelo 3510 100 W 42 kHz) a 70 °C durante 20 min.^[4] Los NTCPM oxidados se lavaron con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7. El producto final se secó a 100 °C durante 24 h al vacío y se etiquetó como NTCPM-ox. Posteriormente, la funcionalización de los NTCPM-ox con PEI se llevó a cabo mediante una reacción entre los grupos carboxílicos de los NTCPM-ox y los grupos aminos del PEI. Para preparar NTCPM-ox funcionalizado con PEI, se agitó magnéticamente durante 10 minutos una solución de agua de 343 ml que contenía 0,070% en peso de NTCPM-ox, 0,014% en peso de PEI y 0,10% en peso de NaCl durante 2 h a 100 W usando una sonda ultrasónica (Sonics and Materials 750-W). Después de mezclar, el polielectrolito y el exceso de NaCl se eliminaron mediante: (A) filtración con un embudo sinterizado y (B) un proceso de re dispersión con una sonda de ultrasonidos a 20 W durante 15 min en 343 ml de agua destilada. Estos procesos se repitieron como sigue (A, B, A, B y A).^[5] El NTCPM funcionalizado con PEI obtenido se marcó como NTCPM-PEI

Caracterización NTCPM.

Los NTCPM se caracterizaron por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (EDX) y Potencial Z

Preparación de las MFHDC.

Las MFHDC se prepararon mediante un proceso de inversión de fase por coextrusión con un dado extrusor (spinniret) de triple orificio diseñado a medida. Para preparar la solución de extrusión, se dispersó una cantidad específica (0,04 % en peso) de NTCPM funcionalizado (NTCPM-ox o NTCPM-PEI) en NMP durante 15 min en un baño ultrasónico para lograr una dispersión adecuada. Luego, se agregó PFS a la solución en el porcentaje deseado; 22 % en peso de PFS para la capa externa y 19 % en peso de PFS y 9 % en peso de PEG para la capa interna. Ambas soluciones poliméricas se mantuvieron a 60 °C durante 18 h hasta la disolución completa del polímero. La imagen 1 muestra el módulo de preparación de las MFHDC. La tabla 1 muestra las concentraciones utilizadas para la preparación de las membranas.

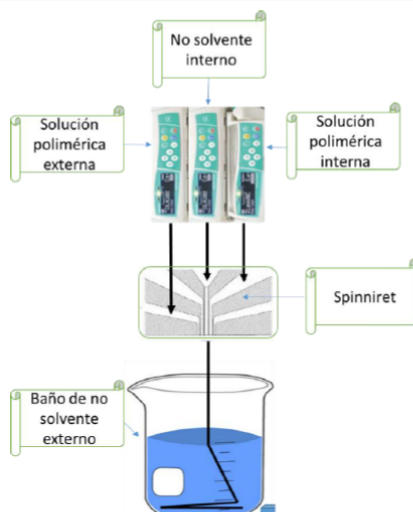


Figura 1. Módulo de preparación de MFHDC

Tabla 1. Condiciones de preparación de MFHDC

ID	Capa externa % p	Capa interna % p
1	PFS/NMP/NTCPM-ox (22/77.96/.04)	PFS/NMP/PEG (19/72/9)
2	PFS/NMP (22/78)	PFS/NMP/PEG (19/72/9)
3	PFS/NMP/NTCPM-PEI (22/77.96/.04)	PFS/NMP/PEG (19/72/9)

Evaluación de desempeño de las membranas de fibra hueca doble capa

Para evaluar el desempeño de las membranas se empleó un módulo tipo dead-end con agitación con un área efectiva de membranas de 41 cm².

La metodología para probar el rechazo de Na₂SO₄ y azul de metileno (AM), antiensuciamiento con albumina de suero bovino (ASB) y flujo de agua pura en MFHDC se llevó a cabo de la siguiente manera. Primero se compactaron las membranas pasando agua pura durante 3 h a 10 bar. Luego, la presión se fijó en 7 bar para todas las pruebas en el siguiente orden: flujo de agua pura, soluciones de Na₂SO₄, AM y ASB. Para cada prueba, excepto para ASB, el tiempo de prueba se fijó en 30 min. Después de probar la solución de Na₂SO₄ se pasó agua pura durante 30 min para limpiar la membrana. Al final de la prueba con colorante AM, la solución de AM se reemplazó por agua y el módulo de membrana se colocó en un baño ultrasónico durante 3 minutos para

limpiar la membrana. Después se pasó agua pura por 30 min Finalmente, se realizó la prueba con ASB colocando una solución salina buffer de fosfatos con ASB (pH 7.2) durante 3 h. Posteriormente, la solución de ASB se reemplazó por agua y el módulo se colocó en un baño ultrasónico durante 3 min para eliminar las proteínas en la superficie de la membrana. [6] Luego, se volvió a medir el flujo de agua pura a través de la membrana durante 30 min. Las concentraciones utilizadas para las pruebas mencionadas anteriormente fueron 500 ppm para la solución de Na₂SO₄, 50 ppm para la solución con AM y 1000 mg L⁻¹ para la solución de BSA. Para medir las concentraciones de alimentación y permeado de Na₂SO₄ se usó un medidor de conductividad (conductómetro). Para medir la concentración de AM se usó un espectrómetro UV-vis (Biotek, citation 3) ajustado a 660 nm.

La porosidad total de la membrana se estimó utilizando un método basado en mediciones de densidad con la siguiente formula [7]

$$\epsilon = \frac{(W_1 - W_2) \rho_w}{(W_1 - W_2) \rho_w + W_2 \rho_p} \quad (1)$$

Donde ϵ es la porosidad de la membrana (%), W_1 es el peso de la membrana húmeda (g), W_2 es el peso de la membrana seca (g), ρ_w es la densidad del agua (g cm⁻³), y ρ_p es la densidad del polímero (g cm⁻³).

El tamaño de radio promedio se determinó por el método de velocidad de filtración de acuerdo con la ecuación de Guerout-Elford-Ferry. [8,9]

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon)8\eta l Q}{\epsilon \Delta P}} \quad (2)$$

Donde η es la viscosidad del agua (8.9 x 10⁻⁴ Pa s), l es el grosor de pared de membrana en (m), ΔP es la presión de operación en (Pa), ϵ es la porosidad de la membrana en (%), Q es el volumen de permeado de agua en un tiempo determinado (m³ s⁻¹), A es el área efectiva de membrana (m²).

La permeabilidad de agua pura se midió con la ecuación 3. el rechazo de Na₂SO₄ y AM se midió con la ecuación 4.

$$J_0 = \frac{V \text{ permeado (l)}}{A (m^2) \times t (h)} \quad (3)$$

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (4)$$

Donde V es el volumen de permeado en litros, A es el área efectiva de la membrana en el módulo considerando la superficie externa de la misma, y t es el tiempo.

Donde C_p y C_f son la concentración de permeado y la de alimentación respectivamente.

Para la evaluación de ensuciamiento con ASB se utilizó la ecuación 5 para el cálculo de recuperación de flujo. [10]

$$Rrf (\%) = \left(\frac{J_2}{J_0}\right) \times 100 \quad (5)$$

Resultados y discusión.

Análisis por XPS de NTCPM

El análisis de espectro amplio por XPS realizado a los NTCPM muestra los porcentajes de los elementos de carbono, oxígeno y nitrógeno en la tabla 2. Como se puede observar después del tratamiento con ácidos existe una diferencia significativa en el aumento del porcentaje de oxígeno atómico presente en los NTCPM funcionalizados debido a la incorporación de grupos que contienen oxígeno como lo son los hidroxilos y carboxílicos. En cuanto al tratamiento con PEI se observa que existe nitrógeno lo que podría sugerir una exitosa unión entre las aminas presentes en el PEI con los grupos carboxílicos del NTCPM-ox.

Tabla 2. Porcentaje atómico de carbono, oxígeno y nitrógeno del espectro amplio por XPS de NTCPM

ID	C1s % y (eV)	O1s % y (eV)	N1s % y (eV)
NTCPM	98.3 (297.6)	1.7 (542.1)	0.0
NTCPM-ox	93.5 (298.1)	6.5 (541.1)	0.0
NTCPM-PEI	89.0 (296.1)	9.6 (538.1)	1.5 (400.8)

Análisis por potencial zeta de NTCPM

Los resultados de potencial zeta de los NTCPM se presentan en la tabla 3. Como era de esperar, se observa un valor más negativo cuando los NTCPM se someten al proceso de oxidación. Este resultado puede sugerir la presencia de más grupos carboxílicos en los NTCPM-ox, los cuales pueden de

desprotonarse a pH 7, dándoles una carga más negativa. Por otro lado, los valores más positivos de los NTCPM-PEI con respecto a los prístinos y los NTCPM-ox puede sugerir que, en cierta medida, el grupo PEI se ha adherido con éxito a algunos de los grupos carboxílicos disponibles de los NTCPM-ox. En este caso la carga más positiva de los NTCPM-PEI se debe a la protonación a pH 7 de las aminas secundarias disponibles del PEI

Tabla 3. Resultados de potencial zeta de NTCPM

ID	P. zeta (mV)
NTCPM	-34
NTCPM-ox	-38
NTCPM-PEI	-17

Análisis de la morfología de MFHDC por SEM.

La figura 2 muestra la morfología de las MFHDC por SEM. Como se puede observar la morfología de las membranas en la capa externa no existen diferencias visualmente observables debido a la adición de los NTCPM. También se puede observar que el uso del mismo polímero con diferentes concentraciones para ambas capas ayudó a obtener MFHDC de morfología asimétricas sin delaminación. La región de la capa externa donde se encuentra la capa selectiva es más densa debido a la mayor concentración de polímero de la solución polimérica. En la parte interna gracias a una menor concentración de PFS y la adición del aditivo formador de poros PEG se obtuvo una estructura esponjosa porosa menos densa.

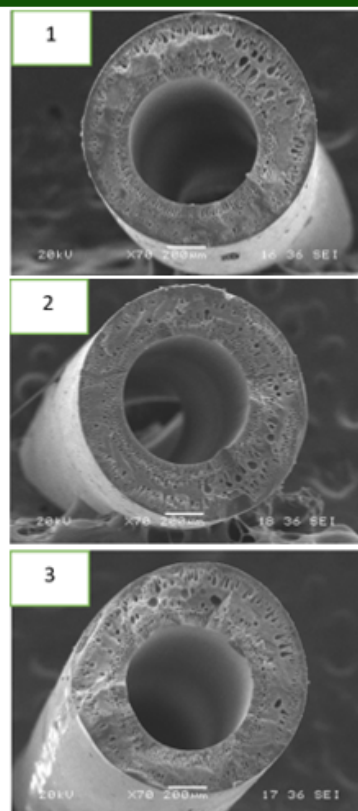


Figura 2. Imágenes SEM de sección transversal de MFHDC a 70X

Resultados de radio medio de poro, porosidad y flujo de agua de MFHDC .

La tabla 4 muestra los resultados radio medio de poro (r_m), porosidad y flujo de agua de las MFHDC. La ligera diferencia en tamaños de poro y flujos de agua pudiera deberse al efecto contradictorio que tienen los NTCPM sobre las propiedades de las MFHDC. Por un lado, los NTCPM cierran los conductos de flujo y por otro forman zonas de aglomerados en la capa selectiva por donde el flujo se incrementa. Para el caso de los NTCPM-ox en las MFHDC la tendencia de cerrar los pasos de flujo es mayor que la tendencia para formar aglomerados, caso contrario para los NTCPM-PEI que parecieran formar un mayor número de aglomerados por donde fluye más fácil el agua. Los resultados de porosidad confirman lo mostrado en SEM que no hay diferencia significativa en la morfología debido a la incorporación de NTCPM.

Tabla 4. Resultados de radio medio (r_m), porosidad y flujo de agua de MFHDC

ID	r_m (nm)	Porosidad	Flujo de agua ($l m^{-2} h^{-1}$)
1	5.8 ± 0.9	72 ± 1	20 ± 6.6
2	6.5 ± 0.3	73 ± 1	26 ± 5.3
3	7.2 ± 0.5	73 ± 1	31 ± 9.8

Rechazo de Na_2SO_4 y azul de metileno en MFHDC.

La tabla 4 muestra los resultados del rechazo de Na_2SO_4 y azul de metileno (AM) en las MFHDC. Las membranas hechas con PFS se sabe tienen carga negativa a pH 7 en agua, esta carga negativa se puede mejorar con la adición de nanopartículas negativas en la membrana. [7,11] En este sentido podría esperarse que las membranas preparadas en este estudio tengan carga negativa pues además de haberse hecho con PFS tienen nanopartículas que en agua a pH 7 son negativas. Una señal que puede confirmar esto es el orden de desempeño de las membranas en cuanto al rechazo de Na_2SO_4 , siendo $1 > 3 > 2$. Esto confirmaría que la adición de NTCPM negativos a la membrana podría estar mejorando la carga negativa de la membrana y el rechazo por efecto Donnan. Por eso la membrana 1 al tener los NTCPM más negativos (los NTCPM-ox) es la que tiene mejor desempeño. El mismo orden de desempeño de las membranas en cuanto al rechazo de azul de metileno confirma que mientras más negativa es la carga en la membrana mejor rechazo. Sin embargo, el mecanismo podría estar influenciado por cambios en la carga de la membrana debido a la adsorción de AM en la superficie de la membrana durante la operación (las MFHDC se tiñen de azul). La carga positiva del AM en agua y la carga negativa de las membranas sería en parte responsable de esta interacción. [12]

Tabla 5. Resultados de rechazo de Na_2SO_4 y azul de metileno

ID	Na_2SO_4	Azul de Metileno.
1	32 ± 3	45 ± 6
2	15 ± 2	23 ± 8
3	18 ± 3.2	39 ± 7

Antiensuciamiento en MFHDC.

La tabla 6 muestra los resultados del parámetro de recuperación de flujo después del ensuciamiento con ASB. El orden de

desempeño de las membranas en cuanto al antiensuciamiento fue $1 > 3 > 2$ dado que con la adición de los NTCPM funcionalizados la carga negativa de la membrana probablemente aumenta mejorando el rechazo de la ASB que a pH 7 tiene carga negativa. También, gracias a que con la adición de los NTCPM la hidrofiliicidad de la membrana mejora, las partículas de ASB serían menos propensas a adherirse a la superficie de la membrana

Tabla 6. Resultados de antiensuciamiento de MFHDC

ID	Rrf
1	80 ± 5
2	64 ± 4
3	69 ± 7

Conclusiones.

Membranas de fibra hueca de doble capa de morfología asimétrica y sin delaminación para nanofiltración con NTCPM funcionalizados fueron exitosamente preparadas por el método de inversión de fase por coextrusión. Se lograron dos tipos de funcionalización para los NTCPM. Los resultados respecto al rechazo de Na_2SO_4 y AM indican que muy probablemente las membranas aumentan su carga negativa con la adición de los NTCPM funcionalizados debido a que las MFHDC con NTCPM funcionalizados tuvieron un mejor desempeño en el rechazo de Na_2SO_4 y AM. El mejor desempeño de las MFHDC con respecto al rechazo de sal estaría relacionado con el efecto de Donnan y el de AM con fenómenos más complejos relacionados con los cambios de carga de la membrana debido a adherencia del colorante sobre las paredes de la misma. El orden de desempeño de las MFHDC concuerda con el orden de negatividad de los nanotubos siendo $1 > 3 > 2$. Los mejores resultados de antiensuciamiento de las MFHDC con NTCPM sugiere que estas membranas en efecto tienen una carga más negativa para repeler el ASB que es negativo a pH 7 y que también estas MFHDC tienen una hidrofiliicidad mejorada siendo su orden de desempeño acorde a la negatividad de los NTCPM, ósea $1 > 3 > 2$.

Agradecimientos.

Mauricio José Huhn Ibarra agradece al CONACyT por la beca otorgada 815235

Referencias.

- (1) Esfahani, M. R.; Tyler, J. L.; Stretz, H.

- A.; Wells, M. J. M. Effects of a Dual Nanofiller, Nano-TiO₂ and MWCNT, for Polysulfone-Based Nanocomposite Membranes for Water Purification. *Desalination* **2015**, 372, 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.06.014>.
- (2) Shah, P.; Murthy, C. N. Studies on the Porosity Control of MWCNT/Polysulfone Composite Membrane and Its Effect on Metal Removal. *J. Memb. Sci.* **2013**, 437, 90–98. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2013.02.042>.
- (3) Yin, J.; Zhu, G.; Deng, B. Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNTs)/Polysulfone (PSU) Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes for Enhanced Water Treatment. *J. Memb. Sci.* **2013**, 437, 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.021>.
- (4) Castro, V. G.; Costa, I. B.; Medeiros, F. S.; Siqueira, É. J.; Kasama, A. H.; Figueiredo, K. C. S.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Improved Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Ultra-Low Acid Volume: Effect of Solid/Liquid Interface. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, 30 (11), 2477–2487. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190166>.
- (5) Kamae, T.; Drzal, L. T. Carbon Fiber/Epoxy Composite Property Enhancement through Incorporation of Carbon Nanotubes at the Fiber-Matrix Interphase - Part I: The Development of Carbon Nanotube Coated Carbon Fibers and the Evaluation of Their Adhesion. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2012**, 43 (9), 1569–1577. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.02.016>.
- (6) Thombre, N. V.; Gadhekar, A. P.; Patwardhan, A. V.; Gogate, P. R. Ultrasound Induced Cleaning of Polymeric Nanofiltration Membranes. *Ultrason. Sonochem.* **2020**, 62 (November), 104891. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104891>.
- (7) Lawrence Arockiasamy, D.; Alhoshan, M.; Alam, J.; Muthumareeswaran, M. R.; Figoli, A.; Arun Kumar, S. Separation of Proteins and Antifouling Properties of Polyphenylsulfone Based Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, 174, 529–543. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.040>.
- (8) Heu, R.; Ateia, M.; Yoshimura, C. Photocatalytic Nanofiltration Membrane Using Zr-MOF/GO Nanocomposite with High-Flux and Anti-Fouling Properties. *Catalysts* **2020**, 10 (6). <https://doi.org/10.3390/catal10060711>.
- (9) Oulad, F.; Zinadini, S.; Zinatizadeh, A. A.; Derakhshan, A. A. Preparation and Characterization of Loose Antifouling Nanofiltration Membrane Using Branched Aniline Oligomers Grafted onto Polyether Sulfone and Application for Real Algal Dye Removal. *Chem. Eng. J.* **2020**, 401, 125861. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125861>.
- (10) Vatanpour, V.; Madaeni, S. S.; Moradian, R.; Zinadini, S.; Astinchap, B. Fabrication and Characterization of Novel Antifouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite. *J. Memb. Sci.* **2011**, 375 (1–2), 284–294. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.055>.
- (11) Rezaee, R.; Nasser, S.; Mahvi, A. H.; Nabizadeh, R.; Mousavi, S. A.; Rashidi, A.; Jafari, A.; Nazmara, S. Fabrication and Characterization of a Polysulfone-Graphene Oxide Nanocomposite Membrane for Arsenate Rejection from Water. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* **2015**, 13 (1), 61. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0217-8>.
- (12) Oatley-Radcliffe, D. L.; Aljohani, N.; Williams, J. Electrokinetic Phenomena for Membrane Charge. *Membr. Charact.* **2017**, 405–422.

SÍNTESIS DE POLIACRILAMIDAS ANIÓNICAS PARA SU APLICACIÓN EN TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Claudia Cecilia Rivera Vallejo*, Rocío Yaneli Aguirre Loredo, Jorge Félix Espinosa Muñoz, Enrique Javier Jiménez Regalado, Claude St. Thomas.

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna #140, Colonia San José de los Cerritos, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila. claudia.rivera@ciqa.edu.mx

Resumen

Dentro de la primera y segunda etapa del proceso del tratamiento de aguas residuales, es muy común el uso de los procesos de coagulación y floculación, los cuales son esenciales y eficaces. A partir de estos procesos físicos y químicos, se obtiene la eliminación de sólidos suspendidos totales, y de otros contaminantes. En el proceso de coagulación floculación existe actualmente el uso de polímeros tanto naturales como sintéticos, estos últimos son de gran interés puesto que presentan grandes ventajas sobre los naturales.

Es por esta razón que en este proyecto se sintetizaron y caracterizaron poliácridamidas aniónicas con diferentes cargas para su posible uso como floculantes en plantas de tratamiento de aguas residuales. Se prepararon copolímeros de acrilamida (AM) y 2-acril-2-metil-1-propanosulfónico ácido (AMPS), por polimerización radicalica libre en solución acuosa y se empleó como iniciador el ácido 4,4'-Azobis(4-cianoaléxico) (ACVA). Se varió la relación molar de monómeros. Para identificar los grupos funcionales y confirmar la estructura de los copolímeros se utilizó las técnicas de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear tanto de protón ($^1\text{H-RMN}$) como de carbono 13 ($^{13}\text{C-RMN}$). La carga aniónica de los copolímeros se determinó mediante espectroscopia $^{13}\text{C-RMN}$ y de $^1\text{H-RMN}$. Se evaluó el efecto de la viscosidad de la solución de los copolímeros en función de la velocidad de corte a diferentes concentraciones de polímeros. El copolímero que tiene una carga aniónica del 20% fue el que alcanzó un mayor nivel de remoción de turbidez, con un rendimiento del 96 % a la dosis óptima de 0.8mg/L.

Introducción

Las aguas residuales deben ser tratadas antes de ser vertidas a la naturaleza por dos razones fundamentales. En primer lugar, defender la salud pública y el medio ambiente y, en segundo lugar, reutilizar esa agua tratada para otros fines con el propósito de mitigar el desperdicio del vital líquido.

Es importante señalar que en América latina tan solo el 20% de las aguas residuales son tratadas esto debido a la falta de políticas y agendas públicas para el tratamiento de aguas residuales, generando así una gran cantidad de residuos líquidos que son vertidos en cuerpos de aguas receptores y en el suelo, generando además de la degradación del ambiente, un alto costo social y afectaciones en la salud pública. [1]

El tratamiento de aguas residuales se ha convertido en una prioridad dentro de las agendas políticas en México. En el sexenio 2000-2006 se lograron avances importantes al incrementar el porcentaje de agua residual tratada del 23% al 36.1%. Mientras que en el periodo 2007-2012, el caudal de aguas residuales tratado se incrementó en 11.4%, llegando a un 47.5%, lo que representa un caudal tratado de 99.8 m³/s, con lo que se logró duplicar la cobertura del año 2000 al 2012. [2] En el tratamiento de aguas residuales uno de los procesos más importantes es la floculación para depurar el agua al eliminar partículas disueltas, coloidales y suspendidas [3]. El tratamiento físico químico del agua residual tiene como finalidad que mediante la adición de ciertos productos químicos (floculantes), provocar la alteración del estado físico de estas sustancias que permanecerían por tiempo

indefinido de forma estable para convertirlas en partículas susceptibles de separación por sedimentación. Mediante este tratamiento, se puede llegar a eliminar del 80 al 90% de la materia total suspendida, del 40 al 70% de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) y del 30 al 40% de la demanda química de oxígeno (DQO). En este proceso de tratamiento, el floculante es sin duda el factor más importante. En los últimos años, se han hecho grandes esfuerzos para desarrollar nuevos polímeros solubles en agua, que pueden ser utilizados como floculantes. La investigación de la poliacrilamida y sus copolímeros para su uso como floculante es muy interesante ya que la acrilamida tiene la mayor constante de propagación (K_p) / terminación (K_t) entre todos los monómeros conocidos, lo que significa que es el monómero más reactivo para la polimerización por radicales libres. En segundo lugar, la acrilamida muestra una solubilidad en agua extremadamente buena, de 2150 g/L a 30°C y, en tercer lugar, es uno de los monómeros más rentables conocidos hasta ahora [4-5].

Por lo anteriormente mencionado en este proyecto se realizó la síntesis de poliacrilamidas aniónicas con diferente carga para estudiar su posible uso como floculantes en el tratamiento de aguas residuales.

Parte experimental.

Síntesis de copolímeros de acrilamida y ácido 2-acril-2-metil-1-propanosulfónico

En esta sección se detalla el método de síntesis de copolímeros de acrilamida y ácido 2-acril-2-metil-1-propanosulfónico por medio de una polimerización radicalica libre en solución acuosa, se prepararon diferentes copolímeros variando la relación molar de monómeros, la relación AM/AMPS que se utilizó fueron las siguientes: 90:10, 80:20, 70:30, 50:50 y 30:70. Estas reacciones se llevaron a cabo en reactores enchaquetados con tapas de tres bocas, equipados con condensador de reflujo, un agitador mecánico y con una entrada de nitrógeno.

El pH de la mezcla de reacción se ajustó a un pH de 10 por adición de hidróxido de sodio para neutralizar el AMPS. En este proceso de polimerización se utiliza como iniciador ácido 4,4'-Azobis(4-cianoaléxico) (ACVA), la

concentración de iniciador es de 0.4g/1Kg de mezcla de reacción. La temperatura de reacción usada en todas las reacciones fue de: 50°C, con una agitación mecánica de 100 RPM y con una atmósfera inerte de nitrógeno durante todo el tiempo que dura la reacción. La mezcla de reacción contenía un 10% en peso de monómeros. El tiempo de reacción fue de 6 horas.

La estructura de los copolímeros se estudió utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo FTIR Nicolet (Nexus) mediante Reflectancia Total Atenuada (ATR) con cristal de diamante. La técnica de resonancia magnética nuclear fue usada para caracterizar y determinar la carga aniónica de los copolímeros. Se utilizó un equipo marca Bruker Advance III de 500 MHz, las muestras se disolvieron en agua deuterada. Para la caracterización reológica se utilizó un reómetro marca Anton Paar modelo Physica MCR 501 acoplado a un baño de calentamiento/enfriamiento marca Julabo F 25. La geometría utilizada fue: cono plato (diámetro de 50 mm y 2° de ángulo). La temperatura de medición fue de 25 ± 0.01 °C. Las mediciones en estado estacionario, el intervalo de medición de velocidades de corte fue de 0.01 a 1000 s^{-1} . Los diferentes copolímeros se prepararon a diferentes concentraciones (1 al 8%).

Las propiedades de floculación de los polímeros obtenidos se evaluaron por la eficiencia de remoción de turbidez, estas pruebas se realizaron con aguas sintéticas con alta turbidez. Para ello se preparó una solución de caolín con un valor de turbidez de 248 unidades nefelométricas de turbidez (NTU), pH= 6, para ello se mezcló 1.5625 g de caolín en 5 L de agua desionizada, se agitó por 24 horas a 500 rpm. Después de que se preparó la muestra se utilizó para la prueba de floculación un aparato de jarras estándar provisto de 6 unidades de tratamiento simultáneo y se realizó las mediciones a temperatura ambiente. La cantidad de floculante que se añade a cada uno de los vasos de 500 ml es diferente, y va incrementando hasta encontrar la dosificación necesaria, que logra la coagulación y separación de residuos. Las cantidades

usadas de floculantes para la prueba se fijaron a 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 y 1.2 mg/L. La suspensión se agitó a una velocidad rápida de 200 rpm durante 3 min, seguido de una velocidad de 100 rpm durante 6 min. Después se dejó que la solución estuviera en reposo durante 2 h, la turbidez del líquido sobrenadante se midió con un medidor de turbidez digital siguiendo la norma NMX-AA-038-SCFI-2001.

Resultados y discusión.

Caracterización de polímeros por Infrarrojo

En la Figura 1 se presenta un espectro de infrarrojo del copolímero AM-co-AMPS con una relación molar 90:10.

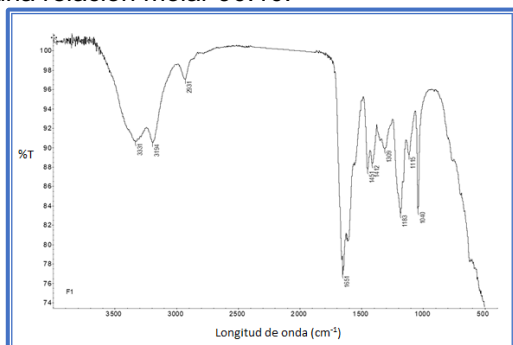


Figura 1. Espectro de infrarrojo del copolímero AM-co-AMPS con una relación molar del 90:10

Se puede observar que el espectro de infrarrojo muestra picos de vibración de estiramiento a 3332 cm^{-1} para los grupos amino (NH) y en 1651 cm^{-1} para el grupo carbonilo de la amida. Los picos situados entre 1039 y 1183 cm^{-1} son picos característicos de las bandas asimétricas y simétricas de los grupos sulfonatos de la unidad AMPS. La eficacia de las reacciones de los monómeros se puede confirmar por la desaparición del pico vinílico a 1600 cm^{-1} . Cabe mencionar que los demás copolímeros presentaron los mismos picos de vibración de estiramiento.

Caracterización de polímeros por Resonancia magnética nuclear (RMN)

Resonancia Magnética nuclear de protón

El espectro de ^1H -RMN que se presenta en la Figura 2 muestra la desaparición de los

protones vinílicos (X) y las señales correspondientes a los protones característicos provenientes de ambos monómeros.

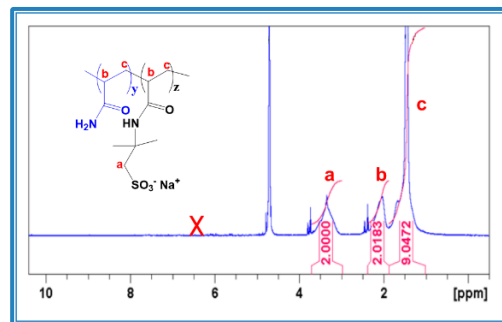


Figura 2. Espectro de ^1H -RMN del copolímero AM-AMPS (50:50)

Como se puede observar en el espectro están las resonancias de los protones del grupo CH_2 enlazados al SO_3Na (3.2 ppm) y los protones de los grupos CH de la acrilamida y el AMPS (2.1 ppm). En esta misma figura podemos observar que el desplazamiento químico de $1.55\text{-}1.85\text{ ppm}$ corresponde a los hidrógenos de la cadena principal y que la señal a 4.6 ppm corresponde el agua en el solvente D_2O .

Resonancia Magnética nuclear de carbono 13

El espectro de ^{13}C -RMN que se presenta en la Figura 3 muestra los desplazamientos químicos (δ) de los carbonos característicos provenientes de ambos monómeros. a) 182 ppm corresponde al $\text{C}=\text{O}$ de AM; b) 177 ppm representa $\text{C}=\text{O}$ del AMPS-Na; c) 58.22 ppm corresponde al $\text{CH}_2\text{-SO}_3^-$; d) 53.04 ppm C (AMPS-Na); e) 45 ppm representa CH cadena polimérica; f) 35.8 ppm corresponde CH_2 cadena; g) 27.2 ppm pertenece al CH_3 (AMPS-Na).

Cabe resaltar que los espectros de ^1H -RMN and ^{13}C -RMN confirman la presencia de ambos monómeros en el copolímero.

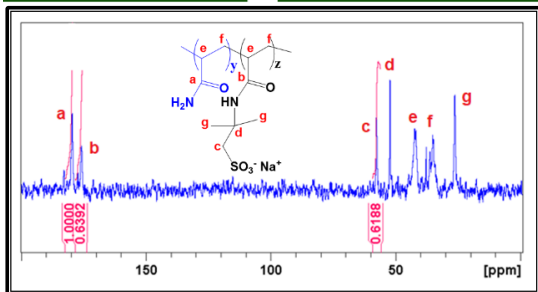


Figura 3. Espectro de ¹³C-RMN del copolímero AM-AMPS (50:50)

Determinación de la carga aniónica de los copolímeros aniónicos

Análisis del espectro ¹H-RMN del copolímero AM-AMPS

El grado aniónico un copolímero aniónico se define como el contenido de monómero aniónico que se incorporó al copolímero. Para calcular la fracción molar de AMPS en el copolímero AM-co-AMPS utilizamos la ecuación 1 donde la “Integral a”, representa la integral del pico de los protones del grupo CH₂ enlazados al SO₃Na (3.2 ppm) que son correspondientes al monómero AMPS e “integral b”, representa la integral de los protones de los grupos CH de la acrilamida y AMPS (2.1ppm)

$$\% \text{ mol AMPS} = \frac{(Integral a/2)}{Integral b} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Análisis del espectro ¹³C-RMN del copolímero AM-AMPS

Las composiciones de los floculantes aniónicos se calcularon usando las resonancias de los protones del grupo CH₂ enlazados al SO₃Na (3.2ppm) y los protones de los grupos CH de la acrilamida y el AMPS (2.1 ppm). La ecuación (2) es para calcular el % en mol de AMPS-Na en el copolímero donde la “Integral c”, representa la integral del pico del monómero AMPS-Na (CH₂-SO₃-58.22 ppm) e “Integral a”, representa la integral del carbonilo de la acrilamida (182 ppm) mientras que la “Integral b”, representa la integral del carbonilo del AMPS (177 ppm).

$$\% \text{ mol AMPS} = \frac{Integral c}{(Integral a + Integral b)} \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

En la Tabla 1. Se presenta los valores de las cargas aniónicas de los diferentes copolímeros de AM-co-AMPS preparados en este proyecto, así como la identificación que se le dio a dichos copolímeros.

Tabla 1. Carga aniónica determinadas por el método de RMN de los copolímeros

AM/AMPS (% molar)	Identificación copolímero	Grado aniónico ¹ H-RMN	Grado aniónico ¹³ C-RMN
90:10	F1	11.2 %	14.1 %
80:20	F2	29.1 %	46.64 %
70:30	F3	31.5 %	37.75 %
50:50	F4	49.5 %	56.33 %
30:70	F5	68.15 %	71.85 %

Los métodos de caracterización por RMN permitió determinar el porcentaje de carga aniónica de los polímeros sintetizados y los valores son prácticamente similares a la relación molar de monómeros utilizados para preparar los polímeros. Se puede confirmar que las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo de manera eficiente.

Estudio reológico

En la Figura 4 se presentan las gráficas en escala log-log de la viscosidad aparente (η) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) a diferentes concentraciones de polímero. Se puede observar que la mayoría de los copolímeros obtenidos en este proyecto presentan un comportamiento típico de un fluido Newtoniano a velocidades de corte baja, es decir que no hay variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte, al aumentar las velocidades de corte el comportamiento reológico presentado por los copolímeros es de tipo pseudoplástico, es decir, que la viscosidad disminuye cuando se aumenta la velocidad de corte, este

comportamiento se observa más claramente a medida que se aumenta la concentración de polímero en la solución. Es evidente que las soluciones de copolímero presentan un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento no newtoniano dentro del rango experimental de velocidades de corte. Las curvas muestran que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de corte de las soluciones. A alta velocidad de corte, las cadenas poliméricas están alineadas en la dirección del flujo que da como resultado una reducción de la viscosidad o un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento.

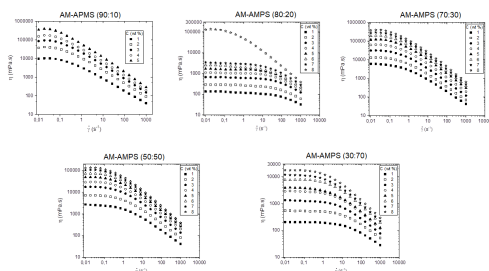


Figura 4. Viscosidad aparente (η) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) a diferentes concentraciones de polímero.

El efecto del grado aniónico sobre la viscosidad fue evaluado. Lo anteriormente mencionado se puede ver más claramente en la Figura 5 en la cual se muestra la viscosidad en función de la carga aniónica de los copolímeros y se observa una disminución en la viscosidad en todos los copolímeros al aumentar las cargas negativas a lo largo de la cadena del copolímero en varias concentraciones de este. Se puede observar que la viscosidad aparente disminuye cuando se aumenta las cargas negativas a lo largo de las cadenas del copolímero. Este exceso de carga hace que los macroiones se encojan y se vuelvan más como esferas que en última instancia da como resultado una configuración similar a una bobina, lo que conduce a la reducción de la viscosidad.

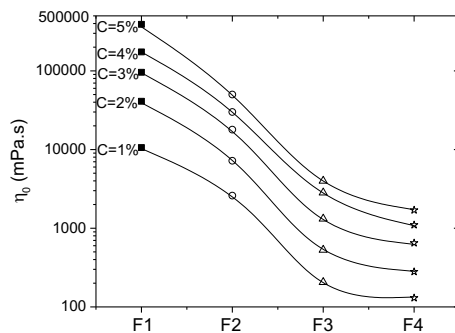


Figura 5. Variación de la viscosidad en función de la carga aniónica a varias concentraciones de polímeros. Carga aniónica: F1=10%, F2= 30%, F3= 50% y F4=70%

Pruebas de floculación

En la figura 6 se presenta la remoción de turbidez en función de la dosis de floculante polimérico de los diferentes copolímeros sintetizados en el proyecto, como se puede observar todos los floculantes presentan un comportamiento muy similar en la remoción de turbidez.

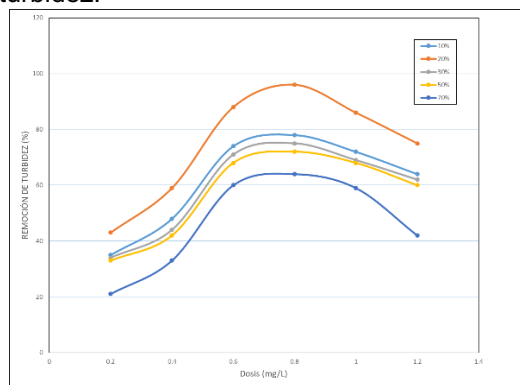


Figura 6. Efecto de la dosis en la remoción de turbidez de los copolímeros de AM-co-AMPS

Al incrementar la dosis del copolímero primero hay una disminución en la turbidez para luego presentar un aumento de turbidez, posiblemente porque el floculante tiene una eficacia creciente en la neutralización y captura de las partículas de caolín cargadas electrostáticamente con la dosis creciente. Pero al aumentar la concentración, hay una

dosificación excesiva que provocó repulsión electrostática e impidió el crecimiento de los flóculos y reduce el desempeño del floculante polimérico en la remoción de turbidez. El floculante polimérico con un 20% de carga aniónica fue el copolímero que mejor desempeño tuvo en la remoción de turbidez a la dosis óptima de 0.8 mg/L, logró reducir la turbidez en un 96%.

Conclusiones.

- En este trabajo de investigación, se logró sintetizar copolímeros aniónicos de acrilamida (AM) y 2-acril-2-metil-1-propanosulfónico ácido (AMPS), por polimerización en solución acuosa por radicales libres y se estudió su desempeño como floculante.
- La caracterización de los copolímeros aniónicos por medio de las técnicas de infrarrojo y resonancia magnética nuclear demostraron la inclusión de los monómeros de AM y AMPS en los copolímeros.
- Se determinó la carga aniónica por medio de los análisis de los espectros de resonancia de protón y de carbono 13.
- La eficiencia de floculación de los copolímeros (remoción de la turbidez), fue mayor para el copolímero con una carga aniónica del 20% a una dosis de 0.8mg/L.
- El efecto de la carga aniónica sobre la viscosidad de los copolímeros fue evaluado y se encontró que la viscosidad aparente disminuye cuando se aumenta las cargas negativas a lo largo de las cadenas del copolímero. Posiblemente este exceso de carga hace que los macroiones se encojan y se vuelvan más como esferas que última instancia da como resultado una

configuración similar a una bobina, lo que conduce a la reducción de la viscosidad.

Agradecimientos.

Los autores desean agradecer al Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología de Coahuila (COECYT) por el apoyo financiero a esta obra, a través del proyecto **COAH-2021-C15-C017**. los autores también agradecen a María del Rosario Rangel Ramírez y a Jesús Alejandro Espinosa Muñoz por su ayuda en la caracterización experimental

Referencias.

- [1] Pochat, V. (2015). VII Foro Mundial del Agua. Una agenda del agua para América del Sur: desafíos, visión y estrategias (p. 53). República de Corea: CAF.
- [2] De la Peña, María Eugenia. Tratamiento de aguas residuales en México / María Eugenia de la Peña, Jorge Ducci, Viridiana Zamora Plascencia. p. cm. – (Nota técnica del BID; IDB-TN-524)
- [3] J F Ortuño, A Soler, M Llorens, J Saez, M.C. Aguilar, 2002, Tratamiento físico – químico de aguas residuales: coagulación – floculación. España, Editum. Ediciones de la Universidad de Murcia.
- [4] Karmakar, G.P., Chakraborty, C., 2006. Improved oil recovery using polymeric gels: a review. Indian J. Chem. Technol. 13, 162e167.
- [5] Kurenkov, V.F., Hartan, H.G., Lobanov, F.I., 2002. Application of polyacrylamide flocculants for water treatment. Chem. Comput. Simulations. Butlerov Commun. 3 (11), 31e40.

Extrusión-soplado de películas PLA-TPS con extensor de cadena y agente compatibilizante

Daniel C. Licea-Saucedo^a, Denis Rodrigue^b, Rubén González-Núñez^{*a}.

^aUniversidad de Guadalajara, Guadalajara, México.

^bUniversité Laval, Quebec, Canadá.
ruben.gnunez@academicos.udg.mx

Resumen: Los embalajes son los materiales que más se utilizan en el mercado y los que menor vida útil tienen. La práctica de utilizar y desechar ha provocado un aumento considerable en la producción de residuos sólidos, principalmente los de origen de plástico. Para mitigar el efecto adverso en el medio ambiente han emergido como alternativas a los polímeros termoplásticos de origen fósil, el uso de biopolímeros como el poli(ácido láctico) (PLA) y el almidón termoplástico (TPS). Estos materiales provienen de recursos renovables, son compostables y son aceptados para tener contacto con alimentos. En este trabajo, se prepararon composites PLA-TPS (90-10, 80-20, 70-30) con dos aditivos, glicidil metacrilato a 0.5 phr y copolímero etileno-vinil acetato a 1 y 3 phr, en un extrusor de doble husillo. Los materiales peletizados se procesaron después por extrusión soplado a 35 rpm y 190°C. Se evaluó el efecto de los aditivos sobre el esfuerzo de tensión de las películas sopladas. Los resultados mostraron que el extensor de cadena es importante para la obtención de burbujas estables. Además, a medida que se incrementa el TPS, es necesario el uso de aditivos para mejorar la dispersión del almidón sobre la matriz. Las películas PLA-TPS podrían ser una opción sustentable para aplicaciones de embalaje y de bolsas de un solo uso.

Introducción.

El incremento en la producción de plásticos *commodities* ha revelado impactos negativos en la economía y en el medio ambiente [1]. Un gran volumen de material plástico (particularmente en países modernos) es usado en el embalaje, lo que eventualmente se convierte en un problema de residuos sólidos que causan contaminación y daño a los ecosistemas [1-2]. En los últimos 20 años, el poli(ácido láctico) y el almidón termoplástico han emergido como alternativas prometedoras para los plásticos derivados del petróleo, ofreciendo una disposición final más adecuada. El PLA y TPS tienen la ventaja de ser biobasados, biodegradables y con estatus GRAS (generally recognized as safe), aunque su desempeño termo-mecánico suele ser inferior a los polímeros convencionales [3,4].

Debido a la regulación existente en la Ciudad de México y Querétaro sobre las bolsas desechables [5] y a la reciente Norma Ambiental Estatal en Jalisco [6], surge la necesidad de investigar sobre la producción de materiales compostables que puedan competir en el mercado actual. El

procesamiento de películas sopladas ofrece una alternativa para atender el mercado de las bolsas desechables. No obstante, para obtener materiales con desempeño aceptable, es necesario el uso de aditivos que permitan mejorar sus propiedades. Se eligieron dos aditivos que tienen aprobación para ser utilizados en productos que tienen contacto con alimentos: el plastificante copolímero vinil acetato/etileno Vinnex® 2504 y el extensor de cadena Joncryl® ADR 4368 [7,8]. En este trabajo, se investigó el efecto de estos aditivos en las propiedades de películas sopladas de mezclas PLA/TPS.

Parte experimental.

Materiales. En este trabajo se utilizó PLA Luminy® LX175 grado extrusión, TPS NuPlastiQ® GP, copolímero vinil acetato/etileno Vinnex® 2504 como plastificante y modificador de impacto y glicidil metacrilato Joncryl® ADR 4368 como extensor de cadena.

Las mezclas PLA-TPS (90-10, 80-20 y 70-30% en peso, respectivamente) con los aditivos Vinnex (V) a 1 phr y Joncryl (J) a 0.5 phr, se mezclaron en seco y se secaron a

60°C durante 24 horas. Las mezclas se procesaron en un extrusor de doble husillo Thermo Scientific® Process 11 (Figura 1) a 50 rpm con el siguiente perfil de temperatura: 140°-150°-160°-170°-180°-185°-190°-190°C (la última temperatura corresponde al dado).

El índice de fluidez (MFI) se obtuvo en un plastómetro Instron® modelo CEAST MF20, mientras que las propiedades de tensión (ASTM D882) se obtuvieron en una máquina de pruebas universales Instron® 3345. El análisis estadístico (ANOVA y prueba de Tukey) se realizó en Minitab 19.



Figura 1. Extrusor de doble husillo Thermo Scientific® Process 11.

Se obtuvieron películas sopladas procesadas en un equipo de extrusión-soplado Thermo Scientific® Haake PolyLab QC con cuatro zonas de calentamiento, tres en el husillo (diámetro de 19 mm) y una en el dado anular (diámetro de 24 mm) acoplado a un equipo de embobinado Haake FP 1 Film Postex. La velocidad de extrusión se fijó a 35 rpm y la de embobinado a 6.34 rpm.

Resultados y discusión.

Las mezclas PLA-TPS fueron procesadas satisfactoriamente mediante extrusión. La aplicación que se quiere explorar con estos materiales es la de las bolsas desechables, por lo que fue necesario investigar el índice de fluidez de los compositos PLA-TPS. En estudios anteriores, se encontró que el PLA LX175 (MFI = 3.85 g/10 min) era el más adecuado para el procesamiento de películas sopladas, proceso en el cual la viscosidad juega un papel importante [9]. El polímero más

empleado en procesos de extrusión soplado es el polietileno de baja densidad, que presenta un MFI de 2 g/10 min [10]. Los valores de MFI para las diferentes mezclas se presentan en la Figura 2. Es claro que la presencia del TPS aumenta significativamente los valores de índice de fluidez. El análisis ANOVA acoplado a la prueba de Tukey reveló la importancia de J como extensor de cadena. Todos los compositos que tienen este aditivo, además de presentar los valores más bajos de índice de fluidez, son estadísticamente iguales entre sí y presentan diferencias significativas con los compositos que no contienen el extensor de cadena.

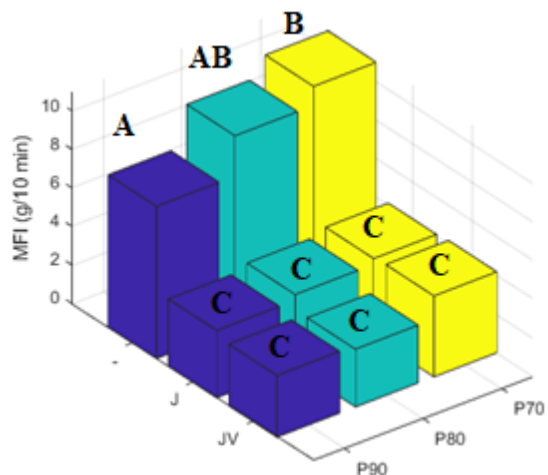


Figura 2. Índice de fluidez de las mezclas PLA-TPS. Letras diferentes indican diferencias significativas de acuerdo al ANOVA.

Con la importancia del extensor de cadena establecida, se procedió a evaluar el efecto de la velocidad de extrusión en la preparación de las mezclas PLA-TPS y de la concentración de V sobre el esfuerzo de tensión de películas sopladas. El esfuerzo de tensión se eligió como la variable a optimizar debido a la naturaleza de la matriz de PLA. Es sabido que su deformación (y por ende su disipación de esfuerzos) es baja [11, 12], por lo que es necesario que tenga un esfuerzo de tensión alto antes de llegar a la rotura. La velocidad de extrusión se varió entre 50 y 100 rpm, mientras que la concentración entre 1 y 3 phr. La Figura 3 muestra un ejemplo de película estable de PLA-TPS, cuyo criterio de

estabilidad consistió en un procesamiento continuo durante 5 min.

Los resultados del esfuerzo de tensión se muestran en la Tabla 1. Se observa que para una formulación de 90% PLA, no es necesaria la presencia de V para obtener un valor de esfuerzo significativamente mayor. En cuanto al efecto de la velocidad de procesamiento de las mezclas, los resultados de esfuerzo revelaron que para mezclas con 90% de PLA es más conveniente procesar a 100 rpm, mientras que las otras dos composiciones se procesan a 50 rpm, para obtener los valores más altos de esfuerzo de tensión.

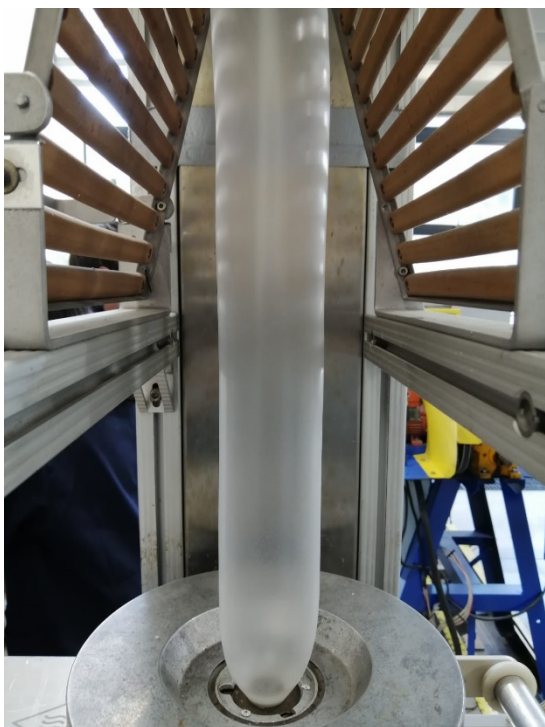


Figura 3. Película estable PLA-TPS 70-30 con Joncryl y Vinnex.

Tabla 1. Comparación del esfuerzo de tensión como respuesta a la presencia de Vinnex, la velocidad de extrusión y la concentración de Vinnex.

Mezclas		P90	P80	P70
Vinnex	-	A	B	B
	+	A	A	A
Extrusión (rpm)	50	D	C	D
	100	C	D	D
[Vinnex]	1	E	E	F
	3	F	E	E

Las formulaciones que comparten letra son estadísticamente iguales en el esfuerzo de tensión en la dirección de procesamiento, de acuerdo al ANOVA.

El efecto de la concentración también se observa en la Tabla 1. Para una mezcla de 90% PLA, el aumento en V provoca una disminución en el esfuerzo. Para 80% PLA, no existen diferencias significativas. Finalmente, para una mezcla 70% PLA, al ser la que mayor almidón tiene, necesita un aumento en V para obtener un valor más alto de esfuerzo de tensión.

Conclusiones.

El procesamiento por extrusión de doble husillo permitió obtener mezclas con una adecuada dispersión. Los resultados de índice de fluidez revelaron que la viscosidad disminuye considerablemente con la adición de almidón a la matriz del PLA. Como la viscosidad es una variable importante en el procesamiento de películas, la adición del extensor de cadena resultó ser esencial para recuperar la viscosidad y así también el potencial de ser utilizadas en aplicaciones de bolsas desechables. El análisis estadístico realizado con los resultados de esfuerzo de tensión al variar la velocidad de procesamiento y la concentración del aditivo Vinnex permitió concluir sobre las formulaciones adecuadas para cada mezcla. Para una mezcla de 90% PLA, sólo es necesario agregar 0.5 phr de Joncryl y procesar a 100 rpm; para una de 80% es necesario agregar 0.5 phr de Joncryl, 1 phr de Vinnex y procesar a 50 rpm; para la de 70%, se agrega 0.5 phr de Joncryl, 3 phr de Vinnex y se procesa a 50 rpm.

Agradecimientos.

Esta investigación fue financiada por la Universidad de Guadalajara (UdG Prosní #265361). D.C. Licea-Saucedo reconoce el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT #773434) por la beca de posgrado.

Referencias.

1. Singhvi, M. S.; Zinjarde, S. S.; Gokhale, D. V. Poly(lactic acid): synthesis and biomedical applications. *J. Appl. Microbiol.* 2019, 127, 1612-1626.
2. Ozkoc, G. y Kemalglu, S. Morphology, biodegradability, mechanical and thermal

properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 114, 2481-2487.

3. Castro-Aguirre, E. et al. Poly(lactic acid) - Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, 107, 333-366.

4. Khan, B. et al. Thermoplastic starch: A possible biodegradable food packaging material – A review. *J. Food Process Eng.* 2017, 40, e12447.

5. Giacobelli, C. Single Use Plastic. A Roadmap for Sustainability. United Nations Environment Programme, 2018.

6. NAE-SEMADET-010/2019 CRITERIOS Y ESPECIFICACIONES TÉCNICAS AMBIENTALES PARA LA PRODUCCIÓN DE BOLSAS DE PLÁSTICO PARA ACARREO Y POPOTES DE UN SOLO USO, 2019.

7. Wacker. Vinnex 2504. Consultado en: <https://www.wacker.com/h/en-us/dispersible-polymer-powders/vinnex-2504/p/000009187>.

8. Standau, T. et al. A review on multifunctional epoxy-based Joncryl® ADR chain extended thermoplastics. *Polym. Rev.* 2021, 62, 296-350.

9. Swaroop C. et al. Development of blown polylactic acid-MgO nanocomposite films for food packaging. *Composites Part A*, 2019, 124, 105482.

10. Robledo-Ortiz, J.R. et al. Effect of freeze-line position and stretching force on the morphology of LDPE-PA6 blown films. *J. Plast. Film Sheet.* 2006, 22, 287-314.

11. Farah, S.; Anderson, D.G.; Langer, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review. *Adv. Drug. Deliver. Rev.* 2016, 107, 367-392.

12. Pietrzyk, K.; Szaraniec, B.; Trzyniec, K.; et al. Mechanical properties of polylactide-based wrapping films for the food industry. *Fibres Text. East. Eur.* 2020, 28, 63-68.

Desarrollo y estudio de las propiedades ópticas y electroactivas de un sistema tipo cepillo de polianilina sobre un copolímero en bloque.

Alain Salvador Conejo-Dávila^{a, b*}, Anayansi Estrada-Monje^b, Alejandro Vega-Rios^a, Erasto Armando Zaragoza-Contreras^a.

^a) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, SC, Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial, Chihuahua, Chihuahua 31136, México; ^b) Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, A.C. Calle Omega No. 201, Industrial Delta, León 37545, México; alain.conejo@cimav.edu.mx.

Resumen: La polianilina es uno de los polímeros semiconductores más estudiados debido a sus propiedades ópticas y electroactivas, las cuales son dependientes del estado de oxidación y dopaje. Una de las principales limitantes que presenta la polianilina es la pérdida del agente dopante a pH mayor a 4, por lo que su empleabilidad en sistemas biológicos se ve limitada. En esta investigación se reporta la síntesis de un sistema (Poli(2-acrilamido-2-metil-1-propansulfonato)-g-Polianilina)-b-Poli(N-vinilcarbazol) mediante un proceso polimerización RAFT/ adición del ion anilinio/ copolimerización en bloque/ injerto de cadenas de polianilina. Los diferentes productos de estas reacciones se caracterizaron mediante RMN de H^1 y FT-IR. El sistema presenta una estructura de polianilina dopada, que se conserva hasta pH neutro y temperatura mayor a los 80 °C, lo cual fue corroborado mediante UV-Vis y CV. Esta estabilidad se atribuye a las interacciones tipo π -stacking que presenta el sistema, los anillos de carbazol y las cadenas de polianilina. Debido a las propiedades que presenta el sistema tipo cepillo de polianilina se propone para ser empleado como sustrato y transductor para el desarrollo de sensores electroquímicos.

Introducción.

La polianilina (PAni) es uno de los polímeros conductores más estudiados en la actualidad, esto se debe a sus propiedades ópticas, electroquímicas y su versatilidad sintética principalmente.¹ No obstante, la polianilina, presenta una baja procesabilidad además que su conductividad se pierde al ser expuesta a pHs mayores 5.² Con la finalidad de modificar el punto de dedope de la PAni, se han empleado diferentes estrategias, como realizar copolímeros,³ mezclas poliméricas,⁴ modificación del agente dopante⁵ y compositos con diferentes materiales,⁶ cada una de estas estrategias presenta sus ventajas y desventajas dependientes de la función que la PAni realice.

En este trabajo se reporta la síntesis de un sistema de PAni tipo cepillo, el cual presenta un punto de dedope mayor 7, lo cual fue verificado mediante espectroscopia UV-Vis y voltametría cíclica, además la caracterización estructural del sistema polimérico obtenido,

además de los sistemas precursores, se realizó por 1H -RMN y FT-IR.⁷

Parte experimental.

Materiales. Anilina (Merk), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico (Sigma-Aldrich), N-vinilcarbazol (Sigma-Aldrich), 4,4'-azobis(4-ácido cianopentanoico) (Sigma-Aldrich), ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotiolto) pentanoico (CTA) (Sigma-Aldrich), tolueno (Merk), hexanol (Merk), ácido clorhídrico (Merk), ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich), fosfato dibásicos de sodio (Merk), hidróxido de sodio (Merk), agua deuterada (Sigma-Aldrich), tetrahidrofurano deuterado (Sigma-Aldrich).

Síntesis del Poli(2-acrilamido-2-metil-1-propansulfonato de anilinio), Macro-RAFT. En un reactor equipado con agitación magnética y control de temperatura, se adicionaron 9.65 mmol del ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico, 0.193 mmol de ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotiolto) pentanoico (CTA), 0.048 mmol 4,4'-azobis(4-

ácido cianopentanoico) (ACVA) y 18 mL de agua. La mezcla es agitada hasta formar una solución homogénea y burbujeada con argón por 30 min. Posteriormente, el reactor es calentado a 70°C por 6 h para llevar a cabo la polimerización. Finalizada la reacción, se adicionó 9.65 mmol de anilina. El polímero funcionalizado fue purificado mediante precipitación al adicionar 50 mL de acetona. ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 7.70–6.88 (m, 5H), 3.21 (d, J = 27.7 Hz, 2H), 2.20–2.10 (m, 2H), 1.91 (d, J = 61.1 Hz, 1H), 1.42–1.25 (m, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 212.54, 130.15, 129.99, 129.11, 124.95, 122.85, 30.76, 30.21, 26.41, 23.54. FT-IR (ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3417, 3304, 2621, 1641, 1625, 1600, 1494, 1280, 1150, 1034.

Poli(2-acrilamido-2-metil-1-propansulfonato de anilinio)-block-Poli(N-vinilcarbazol). En un reactor de 3 bocas equipado con agitación mecánica, se disolvieron 2.498 mmol de N-vinilcarbazol en 1 mL de tolueno. Subsecuentemente, se adicionó al reactor 500 mg del macro-RAFT, 7 mL de agua tridestilada y 2 mL de hexanol. La mezcla fue agitada y burbujeada con argón durante 30 min y posteriormente calentada a 80°C. Una vez estandarizada la temperatura, se adicionaron 5 mg de ACVA dispersos en 1 mL de agua tridestilada. La mezcla se mantuvo en agitación y calentamiento constante durante 12 h, para después enfriarlo a temperatura ambiente y adicionarle 50 mL de acetona.

El crudo de reacción fue centrifugado durante 10 min a 600 rpm, aislando el sobrenadante, el cual fue secado en una estufa a 60°C por 24 h. ¹H NMR (400 MHz, deuterium oxide) δ 8.16 (m = 7.7 Hz, 3H), 7.89–7.55 (m, 5H), 7.51 (t, J = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 2H), 7.32–7.20 (t, 2H), 3.44 (s = 40.5 Hz, 2H), 2.34 (m = 27.9 Hz, 2H), 2.08–1.08 (m, 10H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 226.13, 140.16, 130.13, 128.91, 125.32, 123.21, 122.87, 119.87, 119.54, 118.35, 110.86, 39.13, 34.02, 30.21, 26.55. FT-IR (ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3050, 2920, 2624, 1660, 1600, 1450, 1177.

(Poli(2-acrilamido-2-metil-1-propansulfonato)-graft-Polianilina)-block-Poli(N-vinilcarbazol).

Para la obtención del sistema tipo cepillo, se empleó el mecanismo de polimerización oxidativa interfacial para lo cual, se disolvió 0.214 mmol de anilina en 2 mL de diclorometano, adicionalmente se preparó una dispersión mezclando 60 mg del copolímero en bloque en 5 mL de agua, 200 μL del ácido sulfúrico y 0.4 mmol de persulfato de amonio. Posteriormente se adicionó la solución a la dispersión, lo cual formó un sistema de 2 fases. La mezcla se dejó reaccionar por 24 h a 4 °C. El polímero fue sedimentado para su purificación, empujando la centrifuga a 600 rpm durante 10 min. Posteriormente fue lavado y dispersado con una mezcla de etanol: ácido sulfúrico (10:1) para ser centrifugado. El proceso de redispersión y centrifugación se repitió 3 veces y finalmente el polímero se dejó secar a temperatura ambiente. FT-IR (ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3230, 3055, 1650, 1582, 1483, 1288, 1140.

Instrumentación. La caracterización estructural de los polímeros se realizó a través de espectroscopia FT-IR y Resonancia Magnética Nuclear (¹H). Los análisis de RMN se realizaron en un equipo NMR Bruker Ascend a 400 MHz, 7.05 T y 25 °C, empleando agua deuterada y tetrahidrofurano deuterado como solventes y usando tubos de 5 mm de diámetro. El espectro fue adquirido con 16 barridos y un tiempo de adquisición de 1.73 s. La caracterización estructural de los monómeros fue complementada con espectroscopia infrarroja (FT-IR), usando un espectrofotómetro con transformada de Fourier (GX-FTIR, Perkin Elmer). Los espectros se produjeron a través de la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR). La estabilidad térmica de los monómeros fue estudiada mediante análisis termogravimétrico (SDR Q600, TA Instruments) con una sensibilidad de 0.1 μg . Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en atmósfera de aire. La voltametría cíclica (CV) se realizó en un potenciostato (Emstat3+blue, PalmSense BV, Houten). Las mediciones electroquímicas se realizaron con una celda estándar de tres electrodos (electrodo de referencia Ag/AgCl, electrodo de trabajo tipo glassy y contra-electrodo de platino) a temperatura ambiente.

La muestra fue depositada en el electrodo de trabajo y se dejó secar a temperatura ambiente. La velocidad de escaneo de la voltamperometría fue de 50 mV s⁻¹ con una ventana de potencial de -0.5 a +1.0 V, empleando PBS como electrolito. Finalmente, Se realizó espectrometría UV-Vis en un espectrofotómetro (Evolution 220, Thermo Scientific).

Resultados y discusión.

La síntesis del macroagente Raft se llevó a cabo empleando un sistema en solución y posteriormente se injerto el ion anilinio mediante una reacción ácido base entre los grupos funcionales amino y el ácido sulfónico. El esquema de reacción se representa en la **Figura 1 a**.

La caracterización estructural del macroagente Raft se realizó mediante espectroscopía ¹H-NMR y FT-IR, los cuales se muestran en la **Figura 1 b y c**. El espectro de RMN muestra las señales del ion anilinio entre 7.7-6.88 ppm (5H), a campo alto se encuentran las señales de los protones alifáticos que constituyen la cadena principal a 1.91 (1H) y 3.21 (2H) ppm. También los protones del metileno α-sulfonato se encuentran a 2.14 ppm (2H) y, por último, las señales de los metilos terminales a 1.40 ppm (6H).

El peso molecular del macroagente RAFT fue determinado tomando la señal en 2.64 ppm, la cual Yuan y col. reporta como los metilenos del ácido 4-ciano-4-(fenil-carbonotioilto) pentanóico, los cuales presenta cuatro protones en su estructura,⁸ y relacionando la integración de esta señal con la señal H₁ como referencia de la cadena polimérica. El macroagente RAFT presenta 89 unidades repetitivas que constituyen la cadena polimérica; además, una funcionalización del 91%, por lo que el peso molecular determinado es de 25,981 g mol⁻¹.

El espectro de infrarrojo de la muestra presenta las señales características del grupo amido, como lo son los estiramientos de los enlaces N-H a 3300 cm⁻¹ y C=O a 1664 cm⁻¹, también presenta las señales del estiramiento *N-H del ion anilinio a 2624 cm⁻¹. Los estiramientos de los enlaces C=C de los anillos aromáticos se observan a 1664 y 1596 cm⁻¹, además se observa a 1177 cm⁻¹ la señal que corresponde al enlace S=O del grupo

funcional sulfonato. Estas son las principales señales de los grupos funcionales que presenta la estructura del macroagente RAFT.²

El copolímero fue caracterizado a través de los mismos métodos espectroscópicos que para el macroagente RAFT, **Figura 2**.

En el espectro de protón se observan las señales del segmento PVK anteriormente descritas, también se observan las señales de los portones aromáticos del ion anilinio H₈, H₉

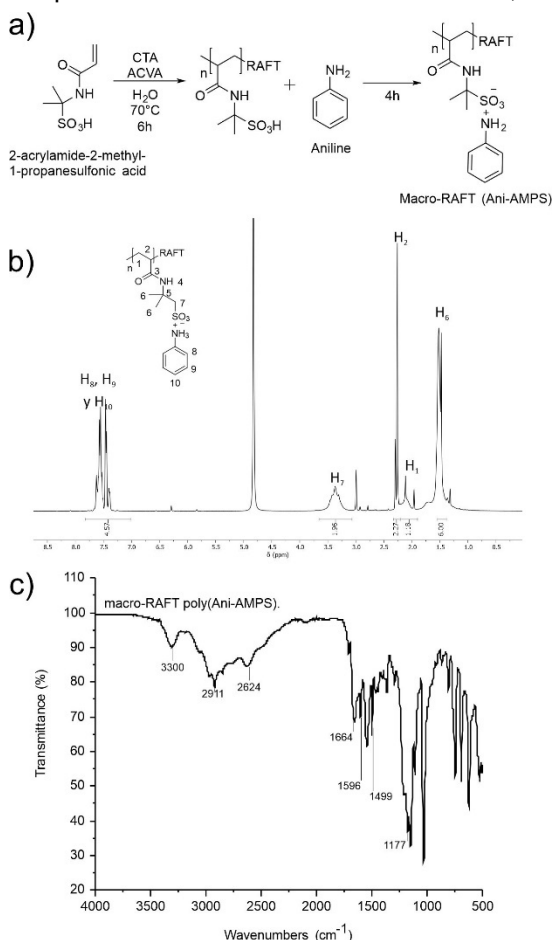


Figura 1. Macroagente RAFT a) esquema de reacción, b) espectro ¹H-NMR y c) espectro FT-IR.

y H₁₀ que se empalman con las señales H_A, H_B y H_D, entre 7.4 y 8.0 ppm. El espectro también muestra las señales de los metilos terminales H₆, los cuales se empalman con las señales de los protones alifáticos presentes en la cadena principal H₂, H_E y H_F entre 1.0 y 2.0 ppm. La señal del metileno α- sulfonato se encuentra a 2.4 ppm. La presencia de todas

estas señales en el espectro concuerda con la formación del copolímero en bloque.

Los espectros de FT-IR se presentan en la **Figura 2 c)**. Estos presentan las señales de los grupos funcionales que constituyen a los copolímeros en bloque. En la sección A) se muestra la comparación del copolímero Poli(AMPS-Ani)-b-(PVK) [1.0:1.0] y los homopolímeros que lo constituyen. Se pueden identificar las señales del ion anilinio a 2624 (^+N-H) y 1598 ($C=C$) cm^{-1} , así como las señales del PVK 1598 y 1450 cm^{-1} ya descritas. El espectro también presenta el estiramiento del enlace $C=O$ del carbonilo de amida, así como el estiramiento del grupo sulfonato a 1177 cm^{-1} .

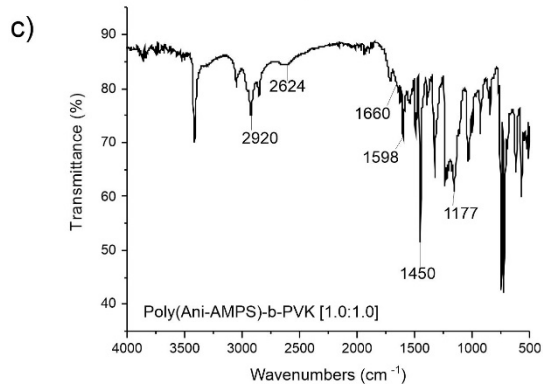
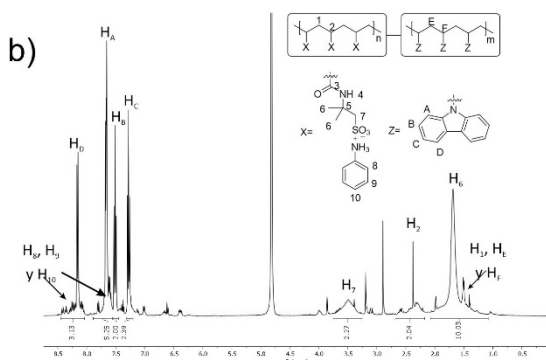
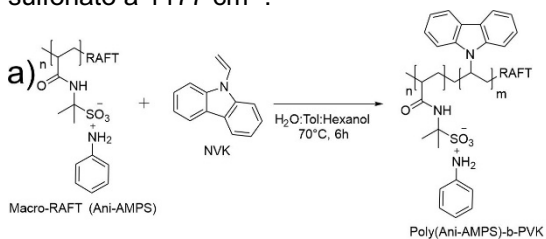


Figura 2. Copolímero en bloque a) esquema de reacción, b) espectro ^1H-NMR y c) espectro FT-IR.

El espectro del [Poli(AMPS-Ani)-g-PAni]-b-PVK se presenta en la **Figura 3 B)**, con el cual podemos asegurar la formación de la PAni emeraldina, debido a la presencia e intensidad de las señales 1598, 1490 y 1290 cm^{-1} correspondientes a vibraciones del anillo quinoide, benzoide y al enlace $C-N$ presente en la cadena principal. Del segmento AMPS-Ani podemos identificar el estiramiento del carbonilo a 1660 cm^{-1} y la señal del grupo sulfonato a 1140 cm^{-1} . Por otra parte, se observa la señal del anillo de carbazol a 1450 cm^{-1} , por lo que se confirma la formación del terpolímero.

La caracterización estructural del del sistema [Poli(AMPS-Ani)-g-PAni]-b-PVK se complementó con voltametría cíclica empujando ácido sulfúrico 1M como electrolito, esto para no modificar el agente dopante de la polianilina El voltamograma que se muestra en la **Figura 3 C)**, presenta las clásicas transiciones de la polianilina a 0.2 y 0.8 V, correspondientes a los diferentes estados de oxidación que presenta la polianilina: Para esta sistema en específico se observa que la señal del 0.8 V es muy ancha y este fenómeno, se atribuye a la señal del PVK se traslapa con la transición de emeraldina a pernigranilina de la PAni. Con Base en los resultados obtenidos mediante FT-IR y CV, podemos corroborar la formación del sistema objetivo [Poli(AMPS-Ani)-g-PAni]-b-PVK.⁷

Se estudio el comportamiento del sistema objetivo a diferentes pH, mediante espectroscopia UV-Vis y voltametría cíclica. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 4 a) y b)**. Los espectros de UV-Vis pueden mostrar las señales clásicas del polaron y el bipolaron en 400 y 800 nm aproximadamente, estas señales se encuentran presentes de pH 1 a 8, muestra que, a pH mayores, desaparecen estas bandas y a parecer la señal del anillo quinoide a 600 nm.² Estos resultados son muy semejantes a los que muestra las voltametría cíclicas en electrolito de PBS, las cuales muestran electro actividad a pH menores a 8. Esta inusual estabilidad de la PAni a perder su agente dopante se debe a la interacción tipo π -stacking que presenta el PVK con las cadenas conjugadas de PAni.⁷

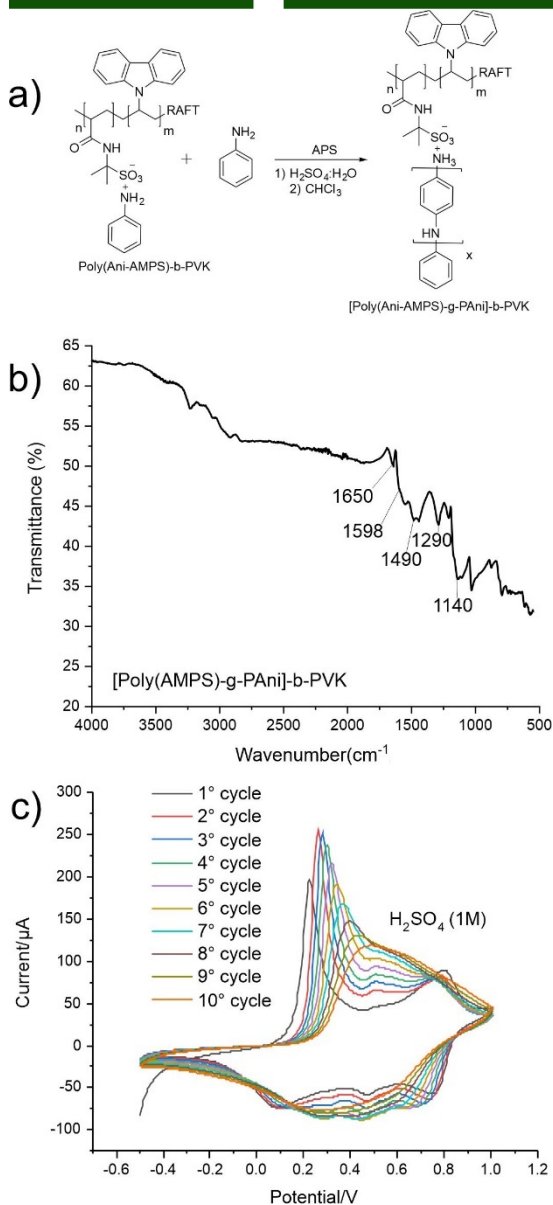


Figura 3. Sistema tipo cepillo de PANi a) Esquema de reacción, b) Espectro FT-IR c) Voltamogramas en H₂SO₄ (1M)

Por ultimo se estudio la morfología que presenta el sistema tipo cepillo, a través de Microscopía TEM, Figura 4 c). La micrografías muestras la formación de estructura semicristalino, características de los sistemas tipo cepillo.⁷

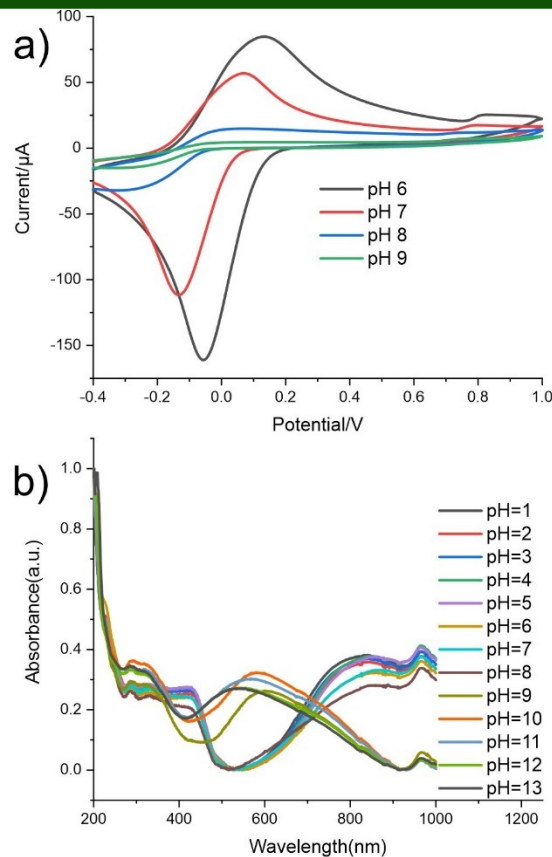


Figura 4. Sistema tipo cepillo a diferentes pHs a) voltametría cíclicas, b) espectro UV-Vis y c) Micrografía TEM.

Conclusiones.

El proceso de post-funcionalización de el macroagente RAFT, permito adiconar los puntos de injerto donde se propagarán las cadenas de polianilina. Se empleo el macroagente RAFT como estabilizador coloidal y el hexanol como

hidrófobo, para estabilizar el sistema discontinuo para formar el copolímero en bloque.

El sistema tipo cepillo presenta una punto de dedope inusual a los sistemas convencionales que presenta la polianilina. Las propiedades de electroactividad presente a pH neutro, así como su estructura semicristalino, hace que este sistema polimérico sea un candidato como transductor en la elaboración de sensores electroquímicos.

Agradecimientos.

Agradecer a CONACYT por la beca otorgada a Alain Salvador Conejo Dávila (627922), también a Claudia Hernández Escobar, Manuel Román, Luis de la Torre, Daniel Lardizábal, Raúl Armando Ochoa y Mónica Mendoza.

Referencias.

- (1) Menzel, V. C.; Yi, X.; Bösl, F.; Kirk, C.; Robertson, N.; Tudela, I. Additive Manufacturing of Polyaniline Electrodes for Electrochemical Applications. *Addit Manuf* **2022**, *54*, 102710. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102710>.
- (2) Conejo-Dávila, A. S.; Moya-Quevedo, M. A.; Chávez-Flores, D.; Vega-Rios, A.; Zaragoza-Contreras, E. A. Role of the Anilinium Ion on the Selective Polymerization of Anilinium 2-Acrylamide-2-Methyl-1-Propanesulfonate. *Polymers (Basel)* **2021**, *13* (14), 2349. <https://doi.org/10.3390/polym13142349>.
- (3) Domínguez-Aragón, A.; Olmedo-Martínez, J. A.; Zaragoza-Contreras, E. A. Colorimetric Sensor Based on a Poly(Ortho-Phenylenediamine-Co-Aniline) Copolymer for the Monitoring of Tilapia (*Oreochromis Niloticus*) Freshness. *Sens Actuators B Chem* **2018**, *259*, 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.020>.
- (4) Masdarolomoor, F.; Hajizadeh, S.; Arab Chamjangali, M.; Innis, P. C. Novel Approach to the Synthesis of Polyaniline Possessing Electroactivity at Neutral PH. *Synth Met* **2019**, *250* (March), 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.011>.
- (5) Zaragoza-contreras, E. A.; Stockton-leal, M.; Hernández-escobar, C. A.; Hoshina, Y.; Guzmán-lozano, J. F.; Kobayashi, T. Journal of Colloid and Interface Science Synthesis of Core – Shell Composites Using an Inverse Surfmer. *J Colloid Interface Sci* **2012**, *377* (1), 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.047>.
- (6) Biabangard, F.; Nazari, H.; Arefinia, R. Effect of PH on the Electrochemical Properties of Polyaniline Nanoparticle Suspension in Strongly Acidic Solution: An Experimental and Theoretical Study. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2021**, *25* (3), 881–893. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04863-0>.
- (7) Conejo-Dávila, A. S.; Casas-Soto, C. R.; Aparicio-Martínez, E. P.; Chávez-Flores, D.; Ramos-Sánchez, V. H.; Dominguez, R. B.; Osuna, V. C.; Estrada-Monje, A.; Vega-Rios, A.; Zaragoza-Contreras, E. A. Brush-like Polyaniline with Optical and Electroactive Properties at Neutral PH and High Temperature. *Int J Mol Sci* **2022**, *23* (15), 8085. <https://doi.org/10.3390/ijms23158085>.
- (8) Yuan, J.; Huang, X.; Li, P.; Li, L.; Shen, J. Surface-Initiated RAFT Polymerization of Sulfobetaine from Cellulose Membranes to Improve Hemocompatibility and Antibiofouling Property. *Polym Chem* **2013**, *4* (19), 5074. <https://doi.org/10.1039/c3py00565h>.

Copolímeros fibroina de seda-g-polianilina como una plataforma biocompatible-biodegradable para el diseño de sensores electroquímicos

Veronica Flores-Vela, Alain Conejo-Dávila, Claudia A. Hernández-Escobar, Claudia Piñón-Balderrama, R. Berenice Dominguez, Alejandro Vega-Rios, Erasto Armando Zaragoza-Contreras.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua. C.P. 31136. Chihuahua, México.

Resumen: Esta investigación reporta la modificación estructural de la fibroína de seda (Fib) mediante la incorporación de injertos de cadenas de polianilina a través de un proceso de un solo recipiente (one-pot) (reacción de esterificación/polimerización oxidativa). La caracterización estructural se realizó mediante $^1\text{H-NMR}$ y FT-IR. La morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido y se complementó con análisis termogravimétrico para comprender el efecto de la estabilidad térmica en cada paso de la modificación. Se evaluaron diferentes proporciones de masa de fibroína seda: polianilina (PAni). A partir de esta evaluación se encontró que se requiere al menos una proporción de Fib a PAni de 1 a 0,5 para producir polianilina electroactiva, según lo observado por UV-vis y voltametría cíclica. Cabe destacar que todos los sistemas fibroína-g-PAni presentan baja citotoxicidad; por tanto, son sistemas prometedores para el desarrollo de sensores electroquímicos biocompatibles.

Introducción

La polianilina (PAni), es un polímero conductor que ha demostrado funciones esenciales en aplicaciones biomédicas, como andamios para la reproducción celular [1]. Sin embargo, la limitada biocompatibilidad y la ausencia de biodegradabilidad son inconvenientes que restringen su uso en aplicaciones en el campo de los materiales biomédicos y biosensores [2]. En consecuencia, el diseño de materiales poliméricos electroconductores - electroactivos, especialmente los sistemas de copolímeros [3] y los copolímeros de injerto [4], son una estrategia para solucionar tales inconvenientes.

La sinergia de Fib con polímeros conductores permite el diseño de sistemas biocompatibles y biodegradables con propiedades electroactivas y electroconductoras, que tienen un potencial prometedor en la regeneración de tejidos eléctricamente activos como las fibras nerviosas [5]. También se han estudiado andamios para la ingeniería de tejidos con propiedades eléctricas y altas propiedades mecánicas con potencial de regeneración nerviosa [6]. El desarrollo de electrodos biocompatibles es otro campo de interés, en el cual es posible monitorear pruebas electrofisiológicas, por ejemplo, electrocardiogramas o electroencefalogramas

[7]. Cabe señalarse que los copolímeros Fib-PAni, con propiedades electroconductoras, se utilizaron como sensores resistivos para amonio y acetaldehído con notable reversibilidad [18].

En este trabajo se reporta la síntesis de copolímeros Fib-g-PAni a partir de una metodología one-pot, que consiste en esterificación de Fischer y polimerización oxidativa consecutivas. Se emplearon diferentes técnicas de caracterización para analizar en detalle la reacción de esterificación entre Fib y ácido aminobenzoico, y el injerto de cadenas de PAni por polimerización oxidativa. Este copolímero se propone como una plataforma biocompatible-electroactiva para el diseño de sensores electroquímicos que puedan estar en contacto con tejido vivo. Aquí se describe el método de síntesis y caracterización del copolímero, su comportamiento electroquímico y estudios de citotoxicidad.

Parte experimental.

Materiales

Capullos de gusano de seda, carbonato de sodio (Merk), ácido nítrico (Fermont), dimetilsulfóxido (DMSO) (Merk), ácido 3-aminobenzoico (Merk), anilina (Merk), ácido

sulfúrico (Merk), persulfato de amonio (APS) (Merk), agua triplemente destilada.

Síntesis del copolímero de fibroína-g-polianilina

El copolímero de fibroína-g-polianilina (Fib-g-PAni) se preparó a través de una metodología one-pot. La esterificación de Fischer y la polimerización oxidativa se llevaron a cabo consecutivamente. La Figura 1 ilustra el esquema de reacción.

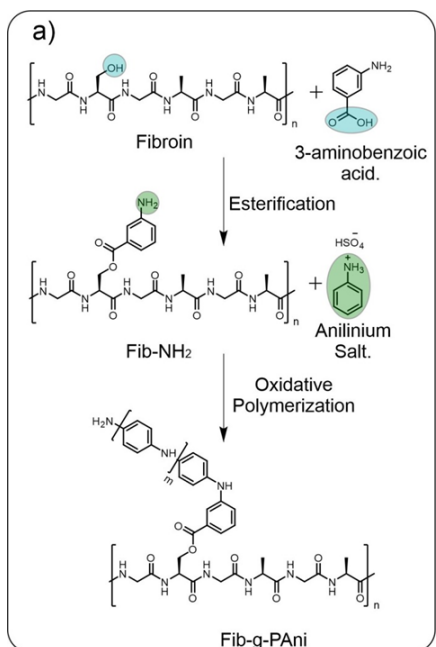


Figura 1. Reacciones consecutivas para la síntesis del copolímero fibroína-g-polianilina (Fib-g-PAni).

Ensayos de citotoxicidad en Fib-g-PAni

La citotoxicidad de Fib-g-PAni 1:1, Fib-g-PAni 1:0.5, Fib-NH₂ y PAni se evaluó en células de fibroblastos NIH/3T3 (ATCC® CRL-1658™) a través del ensayo MTT (metil tiazol de tetrazolio). Previo al ensayo, el copolímero en polvo y el instrumental se esterilizaron bajo luz ultravioleta durante 25 min (5 ciclos de 5 min). Luego, los compuestos probados se dispersaron en medios de cultivo para alcanzar 0,1, 0,5, 2 y 4 mg/ml de los copolímeros Fib-g-PAni. Para Fib-NH₂ fueron 0,05, 0,33, 1 y 2,65 mg/ml y para PAni fueron 0,03, 0,25, 1 y 2 mg/ml. Para el ensayo, las células se cultivaron en medio DMEM-F12 HAM suplementado con suero bovino fetal al

5 % y se incubaron a 37 °C con 90% de humedad/5% de CO₂/95% de aire. El medio se reemplazó cada 24-48 h hasta que se alcanzó una confluencia del 80-90% para los tratamientos de siembra. Las células NIH/3T3 se sembraron en microplacas de 96 pocillos a una densidad de 2*10⁴ células/pocillo (100 µl de medio suplementado) y se incubaron en condiciones idénticas durante 24 h. Luego, se reemplazó el medio antiguo con 100 µl de diluciones de tratamiento. Se ensayó paralelamente una dilución de SDS al 0,4% como control positivo y las células no tratadas se usaron como controles de referencia.

Resultados y discusión.

La Figura 2 muestra los espectros de ¹H-NMR de Fib, Fib-NH₂ y Fib-g-PAni 1:0.1 (este copolímero se seleccionó porque sus análogos con contenidos de PAni más altos son insolubles). La comparación de los tres espectros presenta las señales características de los aminoácidos glicina y serina a 3,4 ppm, y también la señal a 2,10 ppm correspondiente a la alanina de la estructura de la fibroína [8]. Fib-NH₂ presenta una nueva banda a 8,3 ppm correspondiente a los protones aromáticos del producto sustituyente 3-aminobenzoato de la esterificación de Fisher. Finalmente, el espectro de Fib-g-PAni 1:0.1 muestra señales típicas entre 7 a 8 ppm, correspondientes a oligómeros o cadenas de PAni. También, aparece una nueva banda alrededor de 3.1 ppm asignada a segmentos de serina injertados con cadenas PAni.

La espectroscopia FT-IR complementó los resultados de ¹H-NMR. La Fib desgomada presenta las bandas reportadas en la literatura [9], Figura 3. El espectro muestra señales a 1611 y 1504 cm⁻¹ correspondientes a la vibración de estiramiento del grupo C=O y la vibración de flexión del enlace N-H de una amina secundaria. Ambas señales son características de la función amida de Fib. Además, la vibración de estiramiento del enlace C-O del grupo OH de la serina y la tirosina se observa a 1234 cm⁻¹ [10]. Comparado con el espectro de Fib, el espectro de Fib-NH₂ tiene dos nuevos picos. Específicamente, la vibración de estiramiento, correspondiente al C=O del grupo éster a 1724 cm⁻¹. El pico a 1595 cm⁻¹ se asigna al enlace C=C del anillo aromático del benzoato.

Además, la vibración de la amina (N-H) cambia a 1515 cm^{-1} . Por lo tanto, se confirmó la esterificación de Fischer entre Fib y el ácido 3-aminobenzóico.

El espectro de Fib-g-PAni 1:0.5 muestra las señales características de la PAni. Por ejemplo, las vibraciones correspondientes a los anillos quinoide y benzenoide se observaron a 1588 cm^{-1} y 1494 cm^{-1} , respectivamente. Una vibración típica de polimerización oxidativa correspondiente a C-N aparece a 1304 cm^{-1} . Como se ha señalado, el pico de altura de la estructura benzenoide es mayor que la banda de la estructura quinoide, por lo que se puede deducir que el PAni se encuentra en estado de oxidación emeraldina [11].

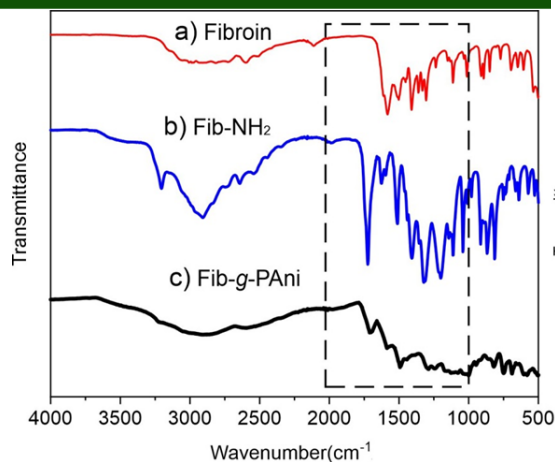


Figura 3. Espectros FT-IR (a) Fib, (b) Fib-NH₂ y (c) Fib-g-Pani 1:0.5

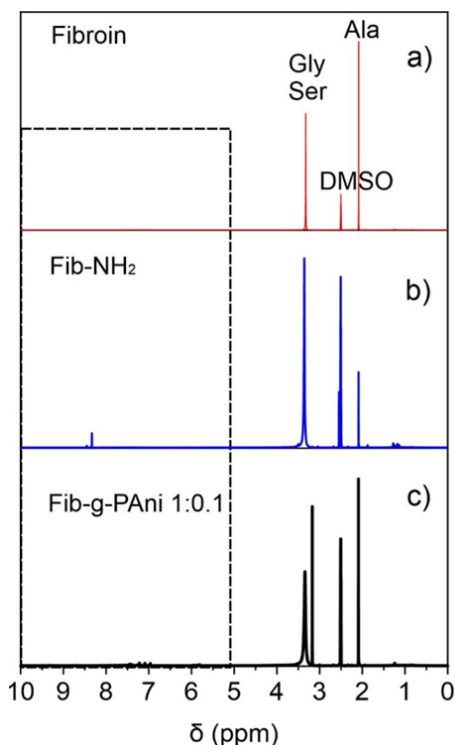


Figura 2. Espectros de RMN de protones de (a) Fib, (b) Fib-NH₂ y (c) Fib-g-Pani

Los espectros UV-Vis de copolímeros Fib-g-PAni con diferentes relaciones de masa presentan diferentes absorbancias debido a la formación de cadenas de PAni, Figura 4. Sin embargo, los espectros Fib-g-PAni 1:0.5 y 1:1 muestran las bandas quinoide y benzenoide a 360 nm y 543 nm , respectivamente. La intensidad y la longitud de onda de la absorción indican el estado de oxidación de la polianilina (forma emeraldina base) [12]. Por lo tanto, se requiere al menos una proporción de 2:1 de Fib a sal de anilina para producir cadenas de PAni con un grado de polimerización suficientemente largo para producir una señal óptica. Mientras que en proporciones de masa más bajas, sólo se producen oligómeros [13]; sin embargo, no tienen las propiedades ópticas y electrónicas características de la PAni.

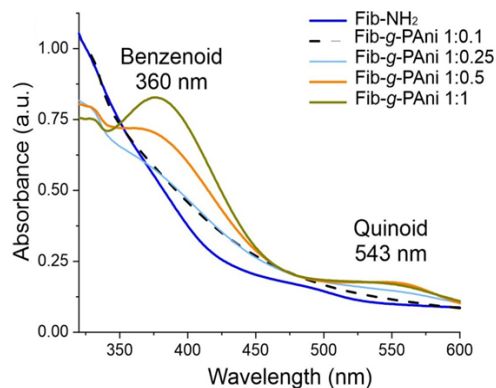


Figura 4. Espectros UV-Vis de Fib-NH₂, Fib-g-Pani y Copolímeros de Fib-g-Pani.

Para corroborar la actividad electroquímica de los copolímeros de injerto se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica. La Figura 5 muestra los voltamogramas de los copolímeros Fib-g-PAni en electrolito de ácido sulfúrico 0,5 M. Ambos gráficos muestran las señales de oxidación y reducción que exhiben regularmente las polianilinas [14]. Por ejemplo, Fib-g-PAni 1:1, el primer pico corresponde a la transición leucoemeraldina-emeraldina a 0,31 V (vs. Ag/AgCl). Mientras que con la relación de masas de 1:0,5, la señal aparece a 0,2 V (vs. Ag/AgCl). Esta diferencia podría deberse a la interacción entre la PAni y Fib o al grado de polimerización de la PAni [15]. La segunda señal, correspondiente a la transición emeraldina-vernigranilina, aparece a 0,73 V (vs. Ag/AgCl) en ambos casos. La ubicación de las señales es evidencia de la electroactividad de los copolímeros de injerto, lo que corrobora los resultados del estudio UV-vis.

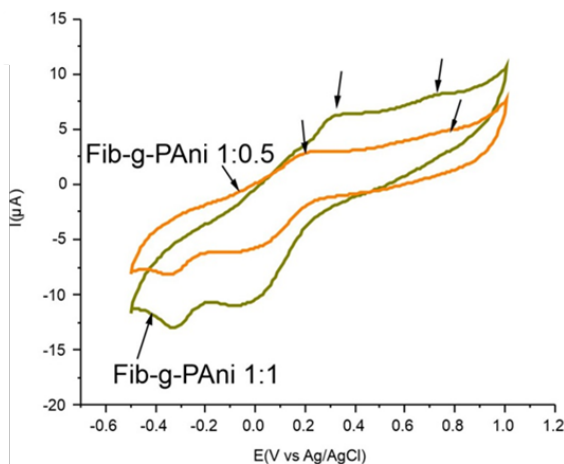


Figura 5. Voltamogramas de los copolímeros Fib-g-PAni.

Citotoxicidad

La citotoxicidad de Fib-g-PAni (1:1 y 1:05), Fib-NH₂ y PAni se evaluó con células de fibroblastos NIH/3T3, medido a las 24 h por el ensayo MTT [16], Figura 6. La PAni presenta citotoxicidad dependiente del contenido para las células NIH/3T3, observándose un efecto de moderado a severo a los contenidos altos de 1 y 2 mg/ml, respectivamente. Por el contrario, se observaron efectos graves con contenidos inferiores de PAni de 0,03 y 0,25

mg/ml. Las diferencias en la toxicidad de PAni podrían estar asociadas con su composición y morfología. Fib-NH₂ presenta una citotoxicidad severa a partir de 0,33 mg/ml debido a la anilina sustituida, que podría reaccionar con las células.

Los copolímeros Fib-g-PAni 1:1 y Fib-g-PAni 1:0,5 mostraron un patrón similar con citotoxicidad dependiente del contenido, excepto en el contenido más bajo (0,1 mg/ml), donde se observó una toxicidad moderada. Este resultado podría explicarse por la excelente dispersión de PAni a bajos contenidos, favoreciendo una interacción más cercana con las células. De 0,5 a 2 mg/ml de los copolímeros Fib-g-PAni, no se observó toxicidad o toxicidad leve, y a 4 mg/ml se observó una toxicidad moderada. El bajo efecto citotóxico de los copolímeros Fib-g-PAni contrastó con el efecto citotóxico muy marcado de Fib-NH₂ y PAni.

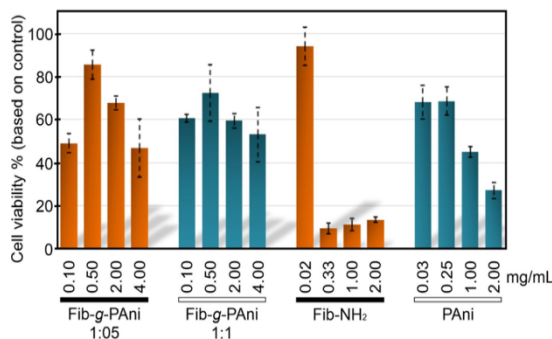


Figura 6. Viabilidad celular de fibroblastos NIH/3T3 tratados con Fib-g-PAni (1:1 y 1:0,5), Fib-NH₂ y PAni, tomando como control de referencia la viabilidad de las células no tratadas.

Conclusiones.

La modificación de la fibroína de seda se realizó a través de la síntesis en un solo recipiente con esterificación del ácido 3-aminobenzoico y posteriormente con injerto de polianilina por polimerización oxidativa. La relación de masa de fibroína de seda: polianilina mostró un efecto significativo, principalmente en las propiedades ópticas y la electroactividad. Estas diferencias están relacionadas con un mayor grado de polimerización derivado de un mayor

contenido de polianilina, acentuando ambas propiedades. Con base en los resultados de esta investigación, y las propiedades ya conocidas de la fibroína, se puede esperar que el copolímero de injerto sea adecuado como plataforma biocompatible para desarrollar sensores electroquímicos que puedan estar en contacto con tejido vivo.

Agradecimientos

Deseamos agradecer a CONACYT por las becas otorgadas a Veronica Flores-Vela (1155684) y Alain Conejo-Dávila (627922). Además al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C (CIMAV), por el apoyo otorgado a través de los proyectos CCDPI-09 y PI-22-03.

Referencias.

- [1] Zhang, J., Qiu, K., Sun, B., Fang, J., Zhang, K., Ei-Hamshary, H., Al-Deyab, S. S., Mo, X. 2014. The aligned core-sheath nanofibers with electrical conductivity for neural tissue engineering. *J. Mater. Chem. B.* 2:7945–7954.
- [2] Guo, B., Glavas, L., Albertsson, A. C. 2013. Biodegradable and electrically conducting polymers for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* 38:1263–1286.
- [3] Al-Oqla, F. M., Sapuan, S. M., Anwer, T., Jawaid, M., Hoque, M. E. 2015. Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review. *Synth. Met.* 206:42–54.
- [4] Shahadat, M., Khan, M. Z., Rupani, P. F., Embrandiri, A., Sultana, S., Ahammad, S. Z., Wazed Ali, S., Sreekrishnan, T. R. 2017. A critical review on the prospect of polyaniline-grafted biodegradable nanocomposite. *Adv. Colloid Interface Sci.* 249:2–16.
- [5] Xu, M., Cai, H., Liu, Z., Chen, F., Chen, L., Chen, X., Cheng, X., Dai, F., Li, Z. 2021. Breathable, Degradable Piezoresistive Skin Sensor Based on a Sandwich Structure for High-Performance Pressure Detection. *Adv. Electron. Mater.* 7:2100368.
- [6] Wang, Y., Yu, H., Liu, H., Fan, Y. 2020. Double coating of graphene oxide–polypyrrole on silk fibroin scaffolds for neural tissue engineering. *J. Bioact. Compat. Polym.* 35:216–227.
- [7] Gao, D., Parida, K., Lee, P. S. 2020. Emerging Soft Conductors for Bioelectronic Interfaces. *Adv. Funct. Mater.* 30:1–30.
- [8] Ohgo, K., Bagusat, F., Asakura, T., Scheler, U. 2008. Investigation of structural transition of regenerated silk fibroin aqueous solution by Rheo-NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 130:4182–4186.
- [9] Ahmad, S., Sultan, A., Mohammad, F. 2018. Electrically conductive polyaniline/silk fibroin composite for ammonia and acetaldehyde sensing. *Polym. Polym. Compos.* 26:177–187.
- [10] Zhang, Y. Q., Shen, W. De, Xiang, R. L., Zhuge, L. J., Gao, W. J., Wang, W. B. 2007. Formation of silk fibroin nanoparticles in water-miscible organic solvent and their characterization. *J. Nanoparticle Res.* 9:885–900.
- [11] Conejo-Dávila, A. S., Hernández-Escobar, C. A., Vega-Rios, A., Rodríguez-Sánchez, I., Estrada-Monje, A., de León-Gómez, R. E. D., Zaragoza-Contreras, E. A. 2020. Selective polymerization of a new bifunctional monomer via free radical polymerization and oxidative route. *Synth. Met.* 259.
- [12] Conejo-Dávila, A. S., Moya-Quevedo, M. A., Chávez-Flores, D., Vega-Rios, A., Zaragoza-Contreras, E. A. 2021. Role of the anilinium ion on the selective polymerization of anilinium 2-acrylamide-2-methyl-1-propanesulfonate. *Polymers (Basel)*. 13.
- [13] Manseki, K., Yua, Y., Yanagida, S. 2013. A phenyl-capped aniline tetramer for Z907/tert-butylpyridine-based dye-sensitized solar cells and molecular modelling of the device. *Chem. Commun.* 49:1416–1418.
- [14] Yavarinasab, A., Abedini, M., Tahmooressi, H., Janfaza, S., Tasnim, N., Hoorfar, M. 2022. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy of polyaniline-modified pencil graphite electrodes for selective

- detection of biochemical trace elements. *Polymers (Basel)*. 14.
- [15] Korent, A., Žagar Soderžnik, K., Šturm, S., Žužek Rožman, K. 2020. A Correlative Study of Polyaniline Electropolymerization and its Electrochromic Behavior. *J. Electrochem. Soc.* 167:106504.
- [16] Holland, C., Numata, K., Rnjak-Kovacina, J., Seib, F. P. 2019. The Biomedical Use of Silk: Past, Present, Future. *Adv. Healthc. Mater.* 8:1800465.

Preparación de materiales compósitos para el tratamiento de aguas residuales.

Eric Miranda Martínez¹, Iris N. Serratos Álvarez², María Yesenia Díaz Cádenas³, Edna Vázquez Vélez⁴, José Luis Rivera Corona¹, Gabriela Eleonora Moeller Chávez¹ y Victoria Bustos Terrones^{1*}.

¹Universidad Politécnica del Estado de Morelos. ²Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.

³Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco. ⁴Instituto de Física - UNAM.

*vbustos@upemor.edu.mx

Resumen: Los procesos de oxidación avanzada son una alternativa novedosa para la remoción y/o degradación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales. Estos procesos funcionan mediante la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ altamente oxidantes que pueden degradar este tipo de contaminantes incluso, hasta llevarlo a la mineralización. La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada, que aprovecha las propiedades que algunos óxidos metálicos como el dióxido de titanio tienen para absorber la luz y generar los radicales $\bullet\text{OH}$. Con el propósito de aumentar la superficie del fotocatalizador y con ello la generación de radicales oxidantes, en este trabajo se preparó un material compósito utilizando un biopolímero, el alginato de sodio para dispersar nanopartículas de dióxido de titanio sintetizadas mediante química verde. Los resultados de la caracterización de las nanopartículas de catalizador, a través de DRX, espectroscopia RAMAN y reflectancia difusa, sugieren que se obtuvo la fase cristalina deseada: fase anatasa. El análisis TGA del material compósito muestra la concentración de las nanopartículas de catalizador dispersas en la matriz polimérica. Las pruebas de remoción y/o degradación de contaminantes emergentes, se llevarán a cabo utilizando el compósito preparado como adsorbente, y midiendo la remoción del contaminante, con técnicas como UV-vis, HPLC y determinación de carbono orgánico total.

Introducción.

Desde la década de 1990 la comunidad científica ha centrado su atención en los denominados contaminantes emergentes. Éstos son sustancias que carecen de un estatus regulatorio en la mayor parte del mundo, además de presentar efectos perjudiciales tanto a la salud humana como al medio ambiente. Suelen encontrarse en el ecosistema en cantidades muy bajas, de partes por millón o partes por trillón siendo no detectados, razón por la que muchas plantas de tratamiento no se encuentran equipadas y/o preparadas para hacer frente a este problema (Meléndez *et al.*, 2020). Entre las sustancias clasificadas como contaminantes emergentes se encuentran los antibióticos, fármacos creados para tratar enfermedades de origen bacteriano.

Debido a lo mencionado anteriormente, se han buscado nuevos métodos para la degradación de los contaminantes emergentes en las aguas residuales, entre los cuales destacan los procesos de oxidación

avanzada. Estos procesos se caracterizan por la generación y utilización de radicales $\text{OH}\cdot$ para oxidar la materia orgánica y llevarla hasta su mineralización. Uno de estos métodos es la fotocatalisis, donde generalmente se emplea un semiconductor junto con la adición de energía en forma de luz para llevar a cabo la degradación del contaminante (López-Plazas, 2020).

El dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor caracterizado por una elevada capacidad fotocatalítica, que en presencia de luz ultravioleta ha demostrado la capacidad para degradar una gran variedad de contaminantes (Bahri *et al.*, 2021). En este trabajo se sintetizó TiO_2 , utilizando un extracto vegetal acuoso, aplicando la denominada química verde, la cual consiste en reducir al mínimo el impacto causado al medio ambiente durante la creación de productos y procesos químicos.

La planta *Moringa oleifera*, utilizada en la síntesis de TiO_2 , es originaria de India, y es

mundialmente reconocida por su multitud de propiedades benéficas para la salud humana, entre las que se encuentran su capacidad antioxidante. Este tipo de propiedades suelen ser indicativos de la presencia de gran cantidad de metabolitos secundarios como los polifenoles, terpenoides, alcaloides y saponinas. Estos fitoquímicos funcionan de manera ideal como agentes reductores y estabilizantes durante la síntesis de nanopartículas, como es el caso del dióxido de titanio.

Para aumentar la eficiencia del dióxido de titanio como fotocatalizador, y lograr con ello mayor degradación, se propone su dispersión en un biopolímero, el alginato de sodio. Con ello, se pretende incrementar la capacidad de adsorción del contaminante modelo sobre la superficie del biopolímero, al tiempo que el área expuesta o generación de radicales libres del fotocatalizador actúan degradando el contaminante.

Parte experimental.

Materiales.

Obtención del extracto vegetal

Se colectaron 50 gramos de hojas frescas de *Moringa oleifera*. Se limpiaron, buscando retirar toda la parte de la planta fuera de las hojas. Posteriormente se secaron a 70°C durante 24 horas en un horno.

Una vez secas, se pesaron 10 g de las hojas, se colocaron en un vaso de precipitado que contenía 100 mL de agua previamente calentada a 70°C y se mantuvieron a estas condiciones durante treinta minutos.

Una vez pasado el tiempo de extracción, se filtró el extracto con papel filtro Whatman No. 1 y se refrigeró hasta su uso en frasco ámbar.

Síntesis verde de nanopartículas de TiO_2 con distintos volúmenes del extracto

A un volumen de 10 mL de isopropóxido de titanio se le agregaron: 14, 7 y 3.5 mL del extracto obtenido previamente, junto con 46, 53 y 56.5 mL respectivamente, de agua

destilada, colocándose en agitación a 70°C hasta la completa evaporación de la mezcla.

Después de este tiempo, las nanopartículas obtenidas se colocaron en un horno en donde se dejaron a 60°C durante 48 horas para su completo secado. El siguiente tratamiento consistió en calcinar (en una mufla) el material a 500°C durante 5 horas, con una rampa de temperatura de 5 grados por minuto. Las partículas obtenidas, se denominaron E1, E2 y E3. Las cuales se colocaron en un frasco ámbar hasta su caracterización y aplicaciones correspondientes.

Preparación del compuesto

Una solución acuosa de alginato de sodio al 2.5% peso/volumen se preparó, obteniéndose una solución viscosa; a esta solución se agregaron cantidades del dióxido de titanio (preparado en la primera etapa), equivalentes a 0, 0.25, 0.5 y 1.0 % peso/volumen, respectivamente. La mezcla de reacción se colocó en un baño ultrasónico para facilitar la dispersión y homogeneización de las nanopartículas de TiO_2 en el biopolímero. La dispersión total del TiO_2 se logra una vez que la solución se torna totalmente blanca (solución llamada de aquí en adelante S1).

De manera paralela, se preparó una solución 3% peso/volumen de cloruro de calcio (CaCl_2 , llamada de aquí en adelante S2). Seguido de esto, la S1 se agrega lentamente (20 gotas por minuto), con la ayuda de una bomba peristáltica, sobre la S2, la cual debe permanecer en agitación. Esta última etapa permite la formación de las esferas, cuyo diámetro dependerá del diámetro de la manguera utilizada en la bomba peristáltica. Cabe mencionar que, al caer la gota de la S1 sobre la S2, los iones Ca^{2+} presentes en ésta última, se intercalan en la estructura del polímero, favoreciendo la formación de las perlas o esferas.

Posteriormente, las esferas se colocaron en refrigeración (4°C) durante 24 horas, con el propósito de mejorar su resistencia mecánica. Transcurrido este tiempo, las microsferas se retiran de la solución de cloruros y se lavan con agua desionizada. Después de este

proceso, estarán en posibilidad de usarse para evaluar la eficiencia fotocatalítica del compuesto.

Instrumentación.

Para el caso de este trabajo la caracterización por DRX del TiO₂ se realizó en un Equipo de Difracción de Rayos-X Rigaku DMAX 2200, en las instalaciones del Instituto de Energías Renovables de la UNAM.

De igual manera la caracterización mediante TEM se llevó a cabo en un Microscopio Electrónico de Transmisión del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional.

Los análisis de reflectancia difusa también se realizaron en el Instituto de Energías Renovables (IER) de la UNAM.

Finalmente, la caracterización RAMAN se llevó a cabo en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Resultados y discusión.

A partir de las muestras de nanopartículas analizadas, se concluyó que la mejor condición fue la denominada E1, es decir, la que fue realizada con la mayor concentración de extracto de *Moringa oleifera*.

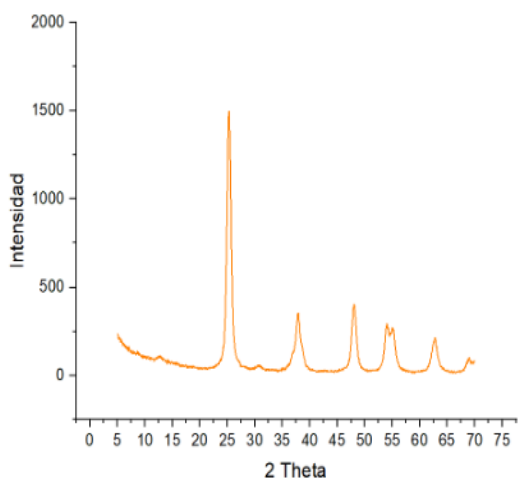


Figura 1. DRX de las nanopartículas de TiO₂.

La figura 1 evidencia la cristalinidad y la fase anatasa del TiO₂, obtenida para E1 a partir de la síntesis verde utilizando extracto acuoso de *Moringa oleifera* como agente reductor y

estabilizador. El tamaño de los cristales calculados a partir de la ecuación de Sherer,

es de 15 nm, como se puede apreciar en la tabla 1.

Tabla 1. Cálculo del diámetro de nanopartícula obtenido a partir de DRX.

Muestra	d	FWHM (β)	Cos.	D
E1	25.3	0.89707	12.65	15
E2	25.3	0.75202	12.65	18
E3	25.3	0.77711	12.65	18

d) Valor de 2θ Cos.) Valor utilizado durante el cálculo de diámetro de las nanopartículas de TiO₂.
FWHM) Valor de la anchura a media altura del pico de DRX.

Como se puede observar en la figura 2, la cual corresponde a los resultados obtenidos de las nanopartículas del material E1 mediante el TEM, el tamaño general de las nanopartículas ronda los 15 y 20 nanómetros, lo cual confirma los resultados obtenidos durante la prueba de DRX.

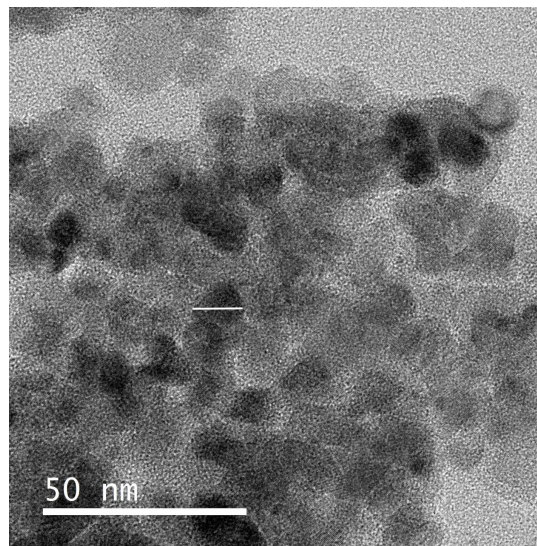


Figura 2. Imagen del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) de las nanopartículas de TiO₂.

En la figura 3 podemos apreciar el espectro obtenido a partir de la caracterización Raman. De esta imagen podemos afirmar la presencia del dióxido de titanio en fase anatasa. Además de esto podemos decir que las muestras no se

encuentran contaminadas por ningún tipo de residuo o compuesto orgánico, esto a partir del resultado que se observa después de la longitud de onda 1000 cm^{-1} en el espectro, zona que es conocida por mostrar la

sino que reafirmamos que presenta las propiedades adecuadas para aplicaciones fotocatalíticas.

Finalmente, para la creación del compuesto se utilizó una solución 2.5 % peso/volumen de

respuesta a compuestos orgánicos en la prueba Raman.

alginato de sodio, esto en conjunto con tres concentraciones diferentes de las nanopartículas de TiO_2 , esto con la finalidad de evaluar diferencias en las capacidades fotocatalíticas del compuesto dependiendo de sus concentraciones.

La siguiente etapa de este proyecto se centrará en la evaluación de la capacidad de degradación de contaminantes emergentes presentes en agua residuales de origen industrial, que presenta el compuesto creado, éste, a diferentes concentraciones de contaminante, y a diferentes dosis de fotocatalizador, lo cual permitirá definir la existencia o no de un efecto sinérgico entre el biopolímero y el fotocatalizador.

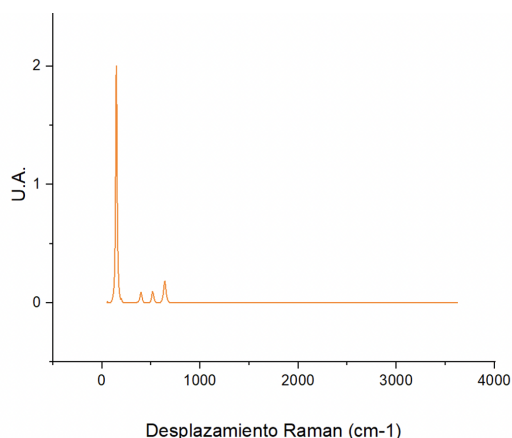


Figura 3. Espectroscopía RAMAN de las nanopartículas de TiO_2 .

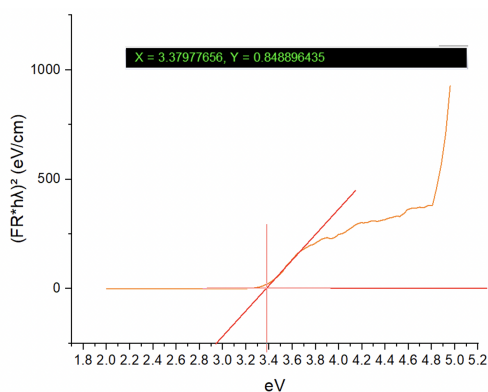


Figura 4. Reflectancia difusa de las nanopartículas de TiO_2 .

Los resultados obtenidos de reflectancia difusa se pueden observar graficados en la figura 4, en donde a partir de la intersección que se da en la recta, con el eje x, se puede obtener el número del ancho de banda, siendo este valor, ligeramente menor a 3.4 eV para la muestra E1. Estos valores coinciden con el reportado para el TiO_2 en la literatura, el cual es de 3.2 a 3.4 eV. Con lo cual no solo confirmamos que es TiO_2 en fase anatasa,

Conclusiones.

Se sintetizaron de forma exitosa nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa utilizando síntesis verde a partir del extracto acuoso de hojas de *Moringa oleifera*, de acuerdo a los resultados obtenidos por la DRX.

Se elaboró de manera exitosa el compuesto de alginato y nanopartículas de dióxido de titanio obteniendo las perlas de consistencia y tamaño esperado.

Las muestras de nanopartículas obtenidas no poseen impurezas orgánicas, según los resultados observados en la caracterización RAMAN.

El ancho de banda de las muestras está en el rango esperado para el dióxido de titanio, fase anatasa, confirmando su capacidad de aplicación en técnicas fotocatalíticas, según lo observado en las muestras de reflectancia difusa.

En una segunda etapa, se evaluará la eficiencia sinérgica del compuesto de

biopolímero y fotocatalizador para la remoción y/o degradación de un contaminante emergente.

Referencias.

Bahri, S., Harun, Z., Hubadillah, S., Salleh, N., Rosman, N., Kamaruddin, N., Azhar, N., Sazali, N., Ahmad, R., Basri, H. (2021). Review on recent advance biosynthesis of TiO₂ nanoparticles from plant-mediated materials: characterization, mechanism and application. *Advanced Manufacturing and Materials Centre (AMMC)*.

López-Plazas, M. (2020). Sistema de tratamiento elimina antibióticos en aguas residuales. *Periódico UNAL*.

Meléndez-Marmolejo J., García-Saavedra Y., Galván-Romero V., Díaz de León-Martínez L., Vargas-Berrones K., Mejía Saavedra J., Flores-Ramírez R. Contaminantes emergentes (202). *Problemática Ambiental asociada al uso de antibióticos. Nuevas técnicas de detección, remediación y perspectivas de legislación en América Latina. Rev. Salud Ambient.*

Fabricación de sensores no-enzimáticos de glucosa a partir de la irradiación controlada de sustratos de poliimida

Eider Aparicio-Martínez¹, R.B. Domínguez Cruz^{2*}.

¹CIMAV S.C., Miguel de Cervantes 120, C.P. 31136 Chihuahua, CHIH, México.

²CONACyT-CIMAV S.C., Miguel de Cervantes 120, C.P. 31136, Chihuahua, CHIH, México.
e-mail: berenice.dominguez@cimav.edu.mx

Resumen: Este trabajo presenta los resultados de la fabricación y caracterización de grafeno inducido por láser a partir de poliimida. Se corroboró por la técnica de espectroscopía Raman la formación de estructuras de tipo grafeno con un tamaño de cristalito de 12.32 nm, y por microscopía electrónica de barrido se observó una morfología tridimensional altamente porosa con presencia de fibras de longitud micrométrica con una disminución de ~7% del contenido de Oxígeno y Nitrógeno. Se estudiaron las propiedades electroquímicas del material por las técnicas de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia. Se logró la detección de glucosa con el grafeno inducido vía no-enzimática en un rango lineal de 1 a 10 mM con una sensibilidad de 7.9 $\mu\text{A}/\text{mM}$, corroborando así la viabilidad para su uso en sensores electroquímicos.

Introducción.

La Diabetes Mellitus es un desorden metabólico crónico, caracterizado por una deficiencia en la producción o uso de la insulina por parte del cuerpo humano, que se refleja en un incremento de la glucosa en sangre. De acuerdo con el informe mundial sobre la diabetes¹, publicado por la OMS, en el planeta 1 de cada 11 adultos tiene esta enfermedad y, además, el 50% de los adultos no está diagnosticado. Debido a esta problemática surge la demanda de sensores electroquímicos para el monitoreo de glucosa mediante métodos no invasivos, indoloros, de registro continuo y que el mecanismo de detección sea no enzimático.

El desarrollo de la tecnología vestible o “wearable” es un campo con un crecimiento muy acelerado como se puede corroborar al realizar una búsqueda en “scopus”, desde el año 2014. Dentro de este campo aún existen diversos retos como el desarrollo de electrodos flexibles, con una alta área superficial, miniaturizados y de bajo costo para la fabricación de sensores electroquímicos, que se puedan incorporar en los dispositivos vestibles. Un material propuesto para este fin es el grafeno, principalmente por sus propiedades de conductividad eléctrica, flexibilidad, gran área

superficial y las propiedades electroquímicas del plano de bordes². Uno de los problemas que han limitado su uso masivo es la falta de un método de síntesis a gran escala y económicamente viable, por ello muchas investigaciones han propuesto nuevas metodologías de síntesis. Dentro de estas, en 2014 Lin y colaboradores³ presentaron un proceso, versátil y de bajo costo, para la producción de un material de tipo grafeno, que consiste en irradiar con un láser infrarrojo de CO₂ una película polimérica e inducir la formación de un material que denominaron grafeno inducido por láser (LIG por sus siglas en inglés).

En este trabajo se presenta la elaboración de un sensor no enzimático para la detección de glucosa a partir de grafeno inducido por láser.

Parte experimental.

Materiales.

Para la fabricación de los sensores se irradió cinta de poliimida (PI) Kapton HN adherida sobre PET, de 127 μm y 101.6 μm de espesor, respectivamente. Las pruebas electroquímicas de voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia se efectuaron con el par redox ferricianuro de potasio 5 mM (J.T. Baker), ferrocianuro de potasio 5 mM (J.T. Baker) y Nitrato de potasio 100 mM

(Fermont) como electrolito soporte. Para las pruebas de detección se utilizó D-(+)-glucosa (Sigma Aldrich) e hidróxido de sodio 100 mM (Fermont) como electrolito soporte. Todos los reactivos se utilizaron sin un proceso de purificación previo. Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

Instrumentación.

La irradiación del precursor PI/PET se efectuó con un equipo de corte/grabado láser DC-KIII provisto con un láser infrarrojo (10.6 μm) de CO_2 como se ilustra en la Figura 5a. Las caracterizaciones de morfología y composición del material se realizaron con el microscopio electrónico de barrido SU3600 (Hitachi, Japón). Para las pruebas de flexión/resistencia eléctrica se empleó un equipo de Análisis mecánico-dinámico RSA III (TA Instruments) y un multímetro digital 6 1/2 34410A (Agilent). Las pruebas de voltametría cíclica, espectroscopía de impedancia (EIS) y de detección de glucosa por amperometría se realizaron con una celda de tres electrodos con el diseño representado en la Figura 5b, de material LIG inducido sobre la cinta de poliimida para los electrodos de trabajo y auxiliar; mientras al electrodo de referencia se le añadió pintura de plata como pseudo-referencia. Se utilizó el equipo Sensit Smart (PalmSens, Países bajos) para obtener los datos de las diferentes técnicas electroquímicas. Los espectros Raman se adquirieron con el equipo LabRAM HR Evolution (Horiba, Francia).

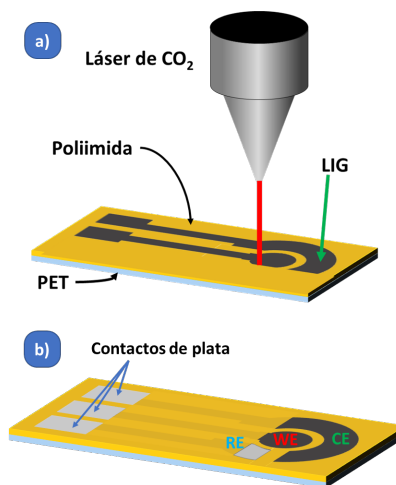


Figura 5. a) proceso de inducción del material LIG y b) diseño final del sistema de 3 electrodos LIG.

Resultados y discusión.

Morfología y composición.

En la micrografía de la Figura 6.a se muestra la superficie compacta y uniforme de la cinta de poliimida, y posteriormente de ser irradiada con el láser se expande formando una gran cantidad de poros e incrementa la rugosidad de la superficie, Figura 6.b. También, se destaca la formación de fibras de longitud micrométrica. EL LIG formado tiene un espesor promedio de 55 μm . Por otra parte, el contenido de carbono para LIG es de 88.2%, de oxígeno de 10.5% y de nitrógeno de solo 1.4% de acuerdo con los resultados de Espectroscopía de rayos X dispersiva (por sus siglas en inglés, EDS) y de acuerdo con la composición atómica reportada por Wang y colaboradores⁴ para poliimida Kapton HN. Después del tratamiento láser el contenido de Oxígeno y Nitrógeno disminuye aproximadamente un 8% y 6%, respectivamente. Aunado, a los resultados de espectroscopía Raman mostrados en la Figura 6.d donde se presentan las señales D, G y 2D en 1327 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} y 2648 cm^{-1} , respectivamente; es posible afirmar que la estructura del polímero presenta una evolución para formar estructuras de tipo grafeno. Siguiendo la ecuación propuesta por Cançano y colaboradores⁵ para calcular el

tamaño de cristalito a partir de la relación de intensidad entre la banda D y la banda G, se calculó un tamaño de 12.32 nm.

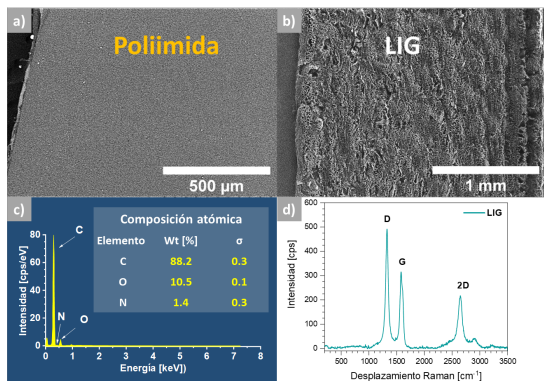


Figura 6. a) Micrografía de poliiimida, b) micrografía de LIG, c) Espectro EDS de LIG y d) espectro Raman de LIG.

Resistencia eléctrica y flexibilidad.

Mediante el equipo de DMA se sometió una probeta rectangular de poliiimida con una franja de 2mm de espesor de LIG en el centro de esta, a una flexión de 60° en tres secciones diferentes de forma simultánea, para evaluar el cambio de resistencia eléctrica después de someter a la muestra a 100 ciclos de flexión. Se observó un incremento de 4.4% en la resistencia, Es un cambio pequeño lo que demuestra su potencial para su la aplicación en dispositivos flexibles.

Caracterización electroquímica.

Los resultados de voltametría cíclica mostrado en la Figura 7.a realizados a diferentes velocidades de barrido muestran un comportamiento quasirreversible por parte del par redox. Además, el espectro de EIS en la Figura 7.b se ajustó con el circuito equivalente de Randles y se estimó una resistencia a la transferencia de carga R_{ct} de 1328 Ω .

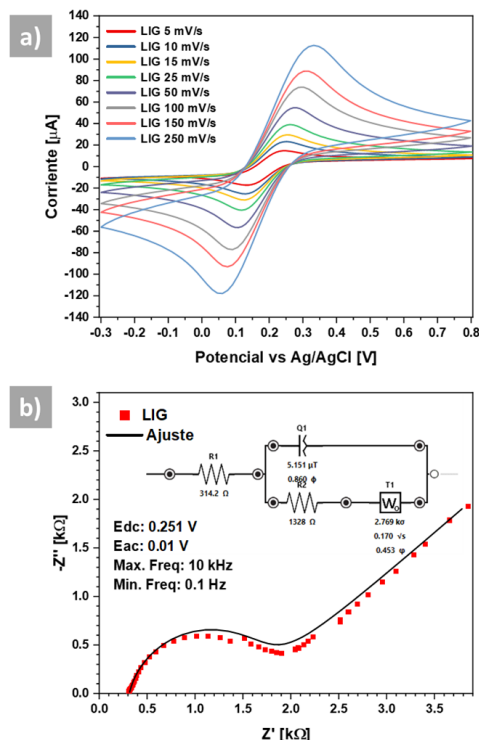


Figura 7. a) Voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido y b) espectro de impedancia electroquímica.

Detección de glucosa.

La detección de glucosa primero se realizó por VC, Figura 8.a donde se observó un pico de oxidación atribuido a la descomposición de la glucosa a un potencial de 0.9V en presencia de NaOH y una concentración de 10 mM de glucosa. Mediante la técnica de amperometría en la Figura 8.b se realizó la detección de glucosa y se calculó la curva de calibración, como se muestra en la Figura 8.c, en un rango de concentración de 0 a 10 mM con una sensibilidad de 7.9 $\mu\text{A}/\text{mM}$ y un tiempo de respuesta rápido de 1 segundo. Estos resultados nos indican que este material posee las características adecuadas para su potencial aplicación como sensor electroquímico.

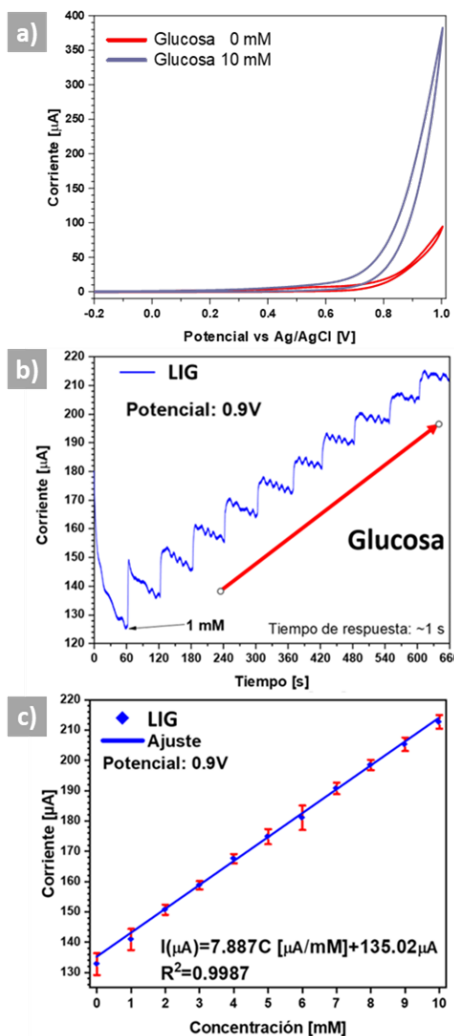


Figura 8. Detección de glucosa por a) Voltametría cíclica y b) Amperometría y c) curva de calibración de la detección de glucosa en el rango de 0 a 10 mM.

Conclusiones.

En este trabajo, se presentó la caracterización del material LIG y se demostró la formación de estructuras de tipo grafeno y se evaluó el potencial que tiene para poder aplicarse como electrodo flexible para sensores electroquímicos, en específico en la detección de glucosa en concentraciones relevantes para aplicaciones clínicas.

Agradecimientos.

A los técnicos M.C. Karla Campos y el Dr. Pedro Pizá Eider Aparicio-Martínez por la

beca 754740 otorgada por CONACyT. Así mismo a los fondos otorgados para la experimentación presentada por el proyecto 24002 de la convocatoria de proyectos internos CIMAV 2022.

Referencias.

- (1) Organización Mundial de la Salud. Informe Mundial Sobre La Diabetes. **2016**.
- (2) Yuan, W.; Zhou, Y.; Li, Y.; Li, C.; Peng, H.; Zhang, J.; Liu, Z.; Dai, L.; Shi, G. The Edge- and Basal-Plane-Specific Electrochemistry of a Single-Layer Graphene Sheet. *Sci. Rep.* **2013**, *3* (Cvd), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep02248>.
- (3) Lin, J.; Peng, Z.; Liu, Y.; Ruiz-Zepeda, F.; Ye, R.; Samuel, E. L. G.; Yacamán, M. J.; Yakobson, B. I.; Tour, J. M. Laser-Induced Porous Graphene Films from Commercial Polymers. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>.
- (4) Wang, P. Sen; Wittberg, T. N.; Wolf, J. D. A Characterization of Kapton Polyimide by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy. *J. Mater. Sci.* **1988**, *23* (11), 3987–3991. <https://doi.org/10.1007/BF01106825>.
- (5) Cançado, L. G.; Jorio, A.; Pimenta, M. A. Measuring the Absolute Raman Cross Section of Nanographites as a Function of Laser Energy and Crystallite Size. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76* (6), 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064304>.

Copolímeros de estireno y acrilatos reforzados con monómeros de maleimidados

Karem Paola Rosado-Lomán¹, Maricela García-Zamora¹, Saúl Sánchez-Valdés², Víctor Eduardo Comparán Padilla¹, Odilia Pérez-Camacho^{1*}

¹ Departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México

² Departamento de Procesos de Transformación, Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México

E-mail: odilia.perez@ciqa.edu.mx

Resumen: En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nuevos copolímeros de estireno y acrilato de butilo (BuA) funcionalizados con bloques rígidos de poliestireno-maleimidados (PS-*alt*-MI). Los copolímeros fueron sintetizados mediante polimerizaciones radicálicas mediadas por nitróxidos (NMP), con lo cual fue posible obtener incorporaciones entre el 3 y 20% mol de maleimidados (MI), enlazadas a bloques de PS ó PS-BuA. La incorporación de bloques rígidos de St-MI en un PS o copolímeros basados en estireno, se llevó a cabo con la finalidad de mejorar la resistencia físico-mecánica y térmica del PS, y aumentar el valor agregado de este *commodity*. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados por RMN de ¹H, GPC, DSC, y fueron probados como plantillas poliméricas en la dispersión de nanopartículas metálicas de Cu. Los nanocompuestos obtenidos se analizaron por microscopía de SEM y EDS. Los copolímeros con N-hexilmaleimida control en la copolimerización mediada por nitróxidos (NO), y mejor dispersión de las nanopartículas de Cu.

Introducción.

Los copolímeros de estireno (St) y comonómeros polares son materiales de bajo costo, que pueden funcionar como matrices poliméricas para el soporte o dispersión de partículas metálicas con actividad microbicida y antiviral, para diferentes aplicaciones.

La incorporación de maleimidados (MI) a una matriz polimérica de poliestireno (PS), aumenta el valor agregado de este *commodity*, ya que le confiere una mayor resistencia mecánica, así como también estabilidad de temperaturas de procesado, y la capacidad de dispersar nanopartículas metálicas con actividad anti-germicida contra virus y bacterias.¹⁻⁵ Los copolímeros de St-MI son termoplásticos moldeables, los cuales al tener un agregado acrílico en su cadena principal pueden ser utilizados en la fabricación de telas no-tejidas, basadas en PS que resultan ser más accesibles en costo.

Es bien conocido, de acuerdo con lo reportado en la literatura, que las copolimerizaciones de

estireno y diferentes tipos de MI dan lugar a la formación de copolímeros alternados (St-*alt*-MI),⁶⁻⁸ con composiciones molares (1:1), lo cual para la dispersión de nanopartículas no es una composición química favorable, debido a la alta concentración de grupos polares que tienden a aglomerar las cargas incorporadas. Una alternativa para la obtención de copolímeros de St-*alt*-MI con incorporaciones molares menores al 50 % de MI, son las copolimerizaciones radicálicas vivientes, como la polimerización radicálica controlada mediada por nitróxidos (NMP),^{9,10} con la cual es posible obtener bloques de tamaño pequeño de St-*alt*-MI en cadenas de PS, el cual sigue homopolimerizando cuando la MI se agota, y permite que se tengan relaciones molares diferentes a la equimolar, donde además es posible controlar la dispersidad del tamaño de las cadenas entre $\bar{D} = 1.1 - 1.6$.^{11,12} En este trabajo se estudió la síntesis y caracterización de nuevos copolímeros de P(St-*alt*-MI), con bajas incorporaciones (20 % mol) de N-hexilmaleimida (NHMI), mediante

polimerizaciones radicáticas mediadas por nitróxidos (NMP). Los copolímeros de P(*St-alt*-MI) y el terpolímero de P(*St-r*-BuA)_m-P(*St-alt*-MI)_n-PS, de peso molecular controlado, se utilizaron como soportes poliméricos para la dispersión de nanopartículas de Cu (NPsCu), obteniendo nanocompuestos poliméricos con potencial aplicación en la obtención de telas no-tejidas (TNT).

Parte experimental.

Materiales. El estireno >99% de pureza, *N*-6-carboxihexilmaleimida 99.5%, el acrilato de butilo ≥99% de pureza con 10-60 ppm monometil éter hidroquinona, tolueno anhidro >99.8%, tetrahidrofurano (THF) grado HPLC, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) y el 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) recristalizado de metanol 99%, Irganox 1010 todos de Sigma-Aldrich. Metanol, isopropanol y cloroformo grado técnico de CRT. Partículas esféricas <100 nm Promethean Particles y poliestireno de uso general 1540 (GPPS, por sus siglas en inglés), índice de fluidez de 14 g/10 min a 200°C y 5 kg.

Síntesis de copolímeros PS_m-P(*St-alt*-MI)_n

La síntesis de PS_m-P(*St-alt*-MI)_n se llevó a cabo mediante copolimerizaciones radicáticas mediadas por nitróxidos con St y la *N*-6-carboxihexilmaleimida (NHMI) a través de la iniciación bimolecular utilizando AIBN en una concentración 0.5% mol en relación al total de moles de comonómeros, en relación molar AIBN:TEMPO=1.3:1, a temperatura de 130°C y velocidad de agitación de 450 rpm. Se empleó un volumen de reacción de 8 mL en un matraz Schlenk acoplado a un embudo de adición bajo atmósfera de Ar. La relación volumen de tolueno utilizada con respecto al St es de 1:1.5 (St:tol) y para la MI se usó la mínima cantidad de THF (1.2 mL) para evitar su precipitación en la adición al sistema.

Las copolimerizaciones iniciaron con la síntesis del bloque de PS, donde el estireno se dejó reaccionar por un par de horas y posteriormente se adicionó 3.3% en volumen de la NHMI, esta acción se repitió cada hora por las siguientes dos horas, hasta completar la adición del 10% molar de la MI durante el curso de la reacción. La dosificación se realizó por goteo con ayuda del embudo de adición, manteniendo el sistema cerrado, el cual permite que se tenga el reflujo de la solución

en equilibrio sin presionar el sistema. Para obtener las curvas de conversión versus tiempo, las síntesis se realizaron por lotes variando los tiempos a 5, 7, 12, 24 y 48 horas. Al término de cada intervalo de tiempo el matraz se sometió a un enfriamiento súbito a 0 °C para terminar la reacción dejándolo reposar por 10 min. Posteriormente, la solución se precipitó en metanol, y para los lotes obtenidos a bajos tiempos de reacción fue necesario recristalizar con cloroformo y llevar a sequedad con el rotavapor antes de realizar los lavados con metanol, para eliminar el monómero residual. El copolímero obtenido [PS_m-P(*St-alt*-NHMI)_n se secó a 60° C por 24 horas, se pesó para obtener su conversión y se caracterizó por resonancia magnética nuclear de protón ¹H y GPC.

En el caso de las terpolimerizaciones, el acrilato de butilo (BuA), se utilizó en una relación molar de St:BuA:MI = 70:20:10; la terpolimerización se inició con la síntesis del bloque de St con BuA de forma aleatoria, dejándolos reaccionar por un par de horas y posterior a este lapso se adicionó 3.3% en volumen de *N*-6-carboxihexilmaleimida disuelta en THF, esta acción se repitió cada hora por las siguientes dos horas, hasta completar la adición del 10% molar de la NHMI durante el curso de la reacción. El terpolímero se purificó y caracterizó de la misma forma descrita para el copolímero.

Nanocompuestos de PS_m-P(*St-alt*-NHMI)_nGPPS/Cu

El GPPS y el copolímero PS_m-P(*St-alt*-NHMI)_n se mezclaron en fundido a una relación 95:5 en peso, en una cámara de Banbury ® de 60 g a 60 rpm con un tiempo de residencia de 6 minutos a 210 °C. Una vez fría la mezcla de PS_m-P(*St-alt*-NHMI)_n/GPPS, se procesó en un molino de cuchillas para facilitar el mezclado posterior con las NPsCu, las cuales se incorporaron en 0.3% en peso respecto a la masa polimérica total. Los nanocompuestos poliméricos se obtuvieron añadiendo las NPsCu en suspensión con isopropanol (al 50% en peso) en un matraz con los trozos de la mezcla de PS_m-P(*St-alt*-NHMI)_n/GPPS, posteriormente se mezclaron en fundido en el extrusor Explore® a una temperatura de 210 °C, a 50 rpm y un tiempo de residencia de 5 min. Finalmente, el nanocompuesto obtenido [PS_m-P(*St-alt*-NHMI)_n/GPPS/Cu se cortó en

pellets de 3 mm para proceder a procesarlo por *meltblown* para obtener la tela no-tejida.

Se empleó el mismo procedimiento para procesar el terpolímero $PS_m-P(St-r-NHMI/BuA)_n$ para obtener el nanocompuesto $PS_m-P(St-r-NHMI/BuA)_n/GPPS/Cu$.

Obtención de la tela no-tejida

Los compuestos de $PS_m-P(St-alt-NHMI)_n/GPPS/Cu$ y $PS_m-P(St-r-NHMI/BuA)_n/GPPS/Cu$, se procesaron como telas no-tejidas (TNT) mediante *meltblown* en el equipo denominado Línea Combinada de Extrusión de Filamentos (LCEF) modelo FET-100 Pilot Series, con el módulo acoplado para la tela no-tejida FET-102 non-woven. Las condiciones de operación utilizadas se basaron en las reportadas para TNT de GPPS comercial.

Resultados y Discusión.

Síntesis y caracterización de $PS_m-P(St-alt-NHMI)_n$ y $P(St-r-BuA)_m-P(St-alt-NHM)_m$

Las copolimerizaciones de estireno y *N*-6-carboxihexilmaleimida (NHMI) se realizaron en solución de tolueno, a un 40% de sólidos a relación molar de 90:10 de St:MI. El avance de las reacciones se estudió en lotes pequeños de 8 mL, midiendo la conversión con respecto al tiempo y el porcentaje mol de MI incorporada a 5, 7, 12, 24 y 48 horas, comprobando el carácter pseudoviviente de las reacciones. En la tabla 1 y la figura 1 se presentan los resultados, donde se observa como era de esperarse un aumento gradual del copolímero con respecto al tiempo, donde la incorporación de MI varía a lo largo de la reacción, ya que se adicionó a diferentes tiempos. Sin embargo, al término de las 24 h la incorporación alcanzó un 3.8 % mol. Los pesos moleculares mostrados en el seguimiento de la Tabla 1 tienden a incrementarse hasta las 12 h, mostrando dispersidades cerradas, que después se aumentan, mostrando descontrol de la reacción. La figura 2 muestra el espectro de RMN de 1H obtenido a las 24 h de reacción, comprobando las señales esperadas del estireno y la NHMI. Con base en éstos resultados la reacción se escaló en un reactor de 1 L, y además se incorporó el BuA como comonómero para dar flexibilidad al material.

Tabla 1. copolimerizaciones en lotes de $PS_m-P(St-alt-NHMI)_n$ en tolueno/THF

t (h)	Conversión (%)	Incorporación (%) RMN	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	\bar{D}
5	12.88	0.72	17254	29178	1.6
7	26.39	14.1	15649	24900	1.5
12	35.93	6.6	20839	34417	1.6
24	51.05	3.8	36537	115322	3.1
48	71.51	8.2	29654	63772	2.1

$V_r = 8$ mL, Tol: Monómeros (1.5:1), St:MI (90:10), [AIBN] = 0.5 % mol, NO/AIBN = 1.3, T = 130 °C, rpm = 450, Incorporación (%) RMN (Resonancia Magnética Nuclear de 1H)

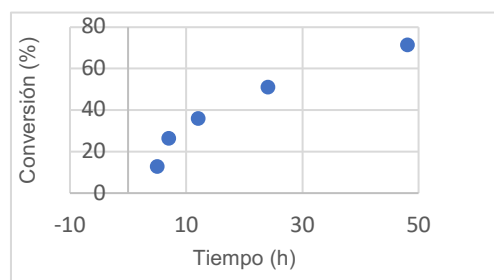


Figura 1. Conversión de copolímero $PS_m-P(St-alt-NHMI)_n$ con respecto al tiempo.

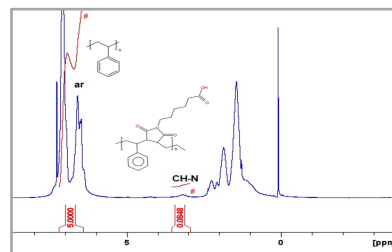


Figura 2. RMN de 1H del copolímero $(PS_m-P(St-alt-NHMI)_n)$ del lote obtenido a las 24 h de reacción.

Copolimerizaciones a mayor escala

En la tabla 2 se presentan los resultados de la copolimerización de St con BuA.

Los copolímeros obtenidos a mayor escala mostraron una conversión del 80 % en un tiempo de 24 h de reacción. En ambos casos la incorporación de NHMI fue entre 8 y 9 % mol, y los pesos moleculares similares con control de las dispersidades, cercanas a 1.

Tabla 2. Síntesis del copolímero y terpolímero en reactor de 1 L

Copolímero	Incorporación (%) RMN	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	Đ
PS _m -(St- <i>alt</i> -NHMI) _n	7.8	22520	37933	1.6
(PS-BuA) _m -(St- <i>alt</i> -NHMI) _n	8.9	19597	39123	1.9

V_T = 390 mL, V_{THF} = 90 mL Tol: Monómeros (1.5:1), St:MI (90:10), St:BuA:MI (70:20:10) [AIBN] = 0.5 % mol, Nitróxido/AIBN = 1.3, T = 130 °C, rpm = 300, Incorporación (%) RMN (Resonancia Magnética Nuclear de ¹H)

El espectro de RMN de ¹H del terpolímero se muestra en la figura 2, donde se observan las señales esperadas, del estireno (6.5 – 7.2 ppm), la NHMI (C-H, 3.1 ppm) y el BuA (CH₂-O, 3.4ppm) y con las integraciones fue posible calcular el % de incorporaición de cada comonómero.

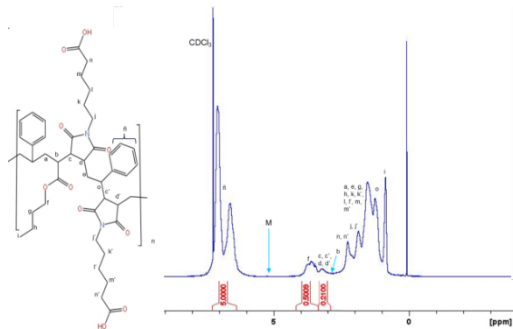


Figura 3. RMN de ¹H de terpolímero (PS-*r*-BuA)_m-P(St-*alt*-NHMI)_n sintetizado en reactor de 1 L

Una vez obtenido, el copolímero P(St-*r*-BuA)_m-P(St-*alt*-NHMI)_n, se mezcló al 5 % en peso con GPPS y con 0.3 % en peso de nanopartículas de Cu, en una cámara de Brabender y se hicieron pellets de 3 mm para su posterior procesado por *metblown* en forma de telas no tejidas (TNT).

Análisis térmico de los copolímeros PS_m-P(St-*alt*-NHMI)_n y P(St-*r*-BuA)_m-P(St-*alt*-NHMI)_n/GPPS/Cu

El análisis térmico de los compuestos en forma de pellets se llevó a cabo por DSC y TGA. La figura 4 muestra el termograma del compuesto del terpolímero P(St-*r*-BuA)_m-P(St-*alt*-NHMI)_n/GPPS/Cu, transformado a TNT, el cual presentó una temperatura de transición vítrea alrededor de 20 °C. Esta baja temperatura de transición se debe principalmente a la introducción del BuA en la cadena principal, el cual confiere flexibilidad al polímero. Aunque no se presentan en este

documento, las T_g de los copolímeros sin BuA se observaron alrededor de los 100 °C y con la introducción de NP de Cu, la T_g subió a 120 °C.

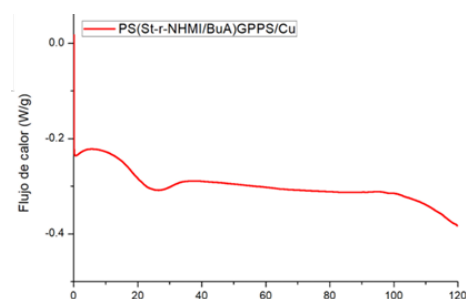


Figura 4. DSC del compuesto P(St-*r*-BuA)_m-P(St-*alt*-NHMI)_n/GPPS/Cu.

Los análisis de TGA de los copolímeros, y compuestos con nanopartículas de Cu, mostraron estabilidad de los materiales arriba de los 380 °C, y para los compuestos con Cu, la pérdida en peso se observó arriba de 400 °C. La estabilidad de los copolímeros y nanocompuestos de Cu obtenidos se comparan con la estabilidad térmica del PS comercial, a pesar de la introducción de comonómeros de alta flexibilidad como el BuA. De tal forma que se lograron obtener materiales basados en PS los suficientemente flexibles para lograr ser procesados en forma de TNT mediante el proceso *metblown*, manteniendo la estabilidad térmica del mismo arriba de 380 °C. La estabilidad térmica se tribuye a la incorporación de porcentajes molares de maleimida entre 3 y 26 % mol. Además el contenido de MI en los copolímeros favoreció la dispersión de nanopartículas metálicas como el Cu, como se comprobó en los análisis de microscopía de SEM y microanálisis de Cu por EDS.

Microscopía de SEM del compuesto P(St-*r*-BuA)_m-(St-*alt*-NHMI)_n/GPPS/Cu

La superficie de las telas no tejidas se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se observó la forma de las microfibras producidas y se comprobó la dispersión de las nanopartículas de Cu (Fig. 5).

La figura 5 muestra la micrografía del nanocompuesto polimérico P(St-*r*-BuA)_m-

$P(\text{St-}alt\text{-NHM})_m/ \text{GPPS}/ \text{Cu}$, y su correspondiente microanálisis químico (EDS) cuyo mapeo de Cu se analizó en las regiones blancas, las cuales corresponden a las de partículas de Cu introducidas durante el procesado por extrusión, en un equipo doble husillo, donde las muestras fueron procesadas como monofilamentos de 3 mm de diámetro. Las micrografías mostraron un contenido promedio de Cu de 26.2 %

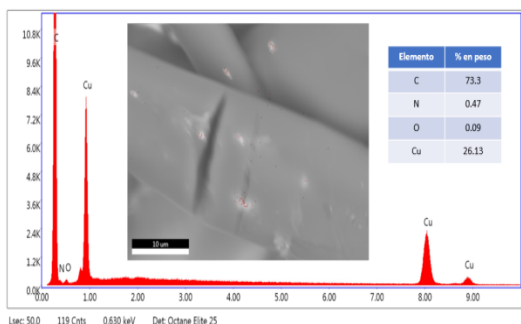


Figura 6. Mapeo elemental de tela no-tejida $P(\text{St-r-BuA})_m\text{-}P(\text{St-alt-NHM})_m/ \text{GPPS}/ \text{Cu}$, por medio de SEM con detector de rayos x EDS ubicado en zona con aglomeración de NPsCu .

Conclusiones.

En este trabajo se sintetizaron nuevos copolímeros y terpolímeros basados en PS, maleimidados y butilacrilato, mediante NMP, empleando TEMPO como agente de control en un sistema bimolecular utilizando AIBN como iniciador radicalico. Las copolimerizaciones y terpolimerizaciones en solución de tolueno a altas concentraciones molares (40 % sólidos) mostraron control de las reacciones a intervalos de tiempo menores a 12 horas. Las reacciones mostraron altas conversiones y contenidos de NHMI abajo del 20% molar, lo cual es suficiente para obtener un material homogéneo útil como plantilla polimérica para la generación de nanocompuestos.

Los nanocompuestos obtenidos mediante mezclado en fundido a partir del copolímero $\text{PSm-}P(\text{St-}alt\text{-NHMI})_n/ \text{GPPS}/ \text{Cu}$ y el terpolímero $P(\text{St-r-BuA})_m\text{-}P(\text{St-}alt\text{-NHMI})_n/ \text{GPPS}/ \text{Cu}$ fueron procesados como TNT estando diluidos al 5 % en peso con GPPS, con 0.3 % en peso de NPsCu , mostrando buena dispersión y distribución a las NPsCu , lo cual fue atribuido a los grupos

funcionales carbonilos y N de la NHMI, los cuales interaccionan con los iones metálicos del Cu^{2+} .

Agradecimientos.

Los autores agradecen al Conacyt por la beca de posgrado de Paola Rosado. Al Dr. Víctor Comparán y al M. C. José Alejandro Díaz por la implementación de los reactores de polimerización, a la M. C. María Teresa Rodríguez por los análisis de GPC, a la Q. María Guadalupe Méndez por los análisis térmicos y a la Q. Myriam Lozano por las microscopías de SEM.

Referencias.

- (1) Oswal, S., Bhandari, V. K., Bhamore, P., & Malek, N. I. (2007). Free Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene with N-(4-Carboxyphenyl)maleimide. *International Journal of Polymeric Materials*, 56(4), 421–435. <https://doi.org/10.1080/00914030600900015>
- (2) Chia-Yu, C., Ruey-Shi, T., & Wei-Jye, S. (2007). Studies of silicon-containing maleimide polymers. Part II: Synthesis and properties of poly(styrene-co-brominecontaining maleimide). *e-Polymers*, 7(1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2007.7.1.1499>
- (3) Pérez-Camacho, O., Sepúlveda-Guzmán, S., Pérez-Álvarez, M., García-Zamora, M., & Cadenas-Pliego, G. (2005). Synthesis, characterization and properties of functionalized styrene-maleimide copolymers. *Polymer International*, 54(12), 1626–1631. <https://doi.org/10.1002/pi.1891>
- (4) Mayer, A. B. R., Mark, J. E., & Hausner, S. H. (1998). Palladium nanocatalysts protected by polyacids. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(6), 1209–1219. Doi: 10.1002/(sici)1097-4628(19981107)70:6<1209::aid-app18>3.0.co;2-u
- (5) Moore, E., & Pickelman, D. (1986). Synthesis of Styrene/Maleimide Copolymers and Physical Properties Thereof. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 25(4), 603–609.

- (6) Coleman, L. E., & Conrady, J. A. (1959). Nitrogen-Containing Monomers. I. Copolymerization Reactions of N-Alkyl Maleamic Acids and N-Alkyl Maleimides. *Journal of Polymer Science*, 38, 241–245. 76(7), 1093–1099. 10.1002/(sici)1097-4628(20000516)76:7<1093::aid-app13>3.0.co;2-m
- (7) Chan-Seng, D.; Zamfir, M.; Lutz, J. (2012). Functional Polymers with Controlled Microstructure Based on Styrene and N-substituted Maleimides. Theato, P., & Klok, H. (2012). *Functional Polymers by Post-Polymerization Modification: Concepts, Guidelines and Applications* (1.a ed.). Wiley-Vch. pp 173-193. <https://doi.org/10.1002/9783527655427>
- (8) Urushido, K., Koike, K., Kitano, H., Kobayashi, M., & Kuribayashi, S. (1990). The radical polymerization and copolymerization of N-allylmaleimide. *Kobunshi Ronbunshu*, 47(1), 79–82. <https://doi.org/10.1295/koron.47.79>
- (9) Schmidt-Naake, G., & Butz, S. (1996). Living free radical donor-acceptor copolymerization of styrene and N-cyclohexylmaleimide and the synthesis of poly[styrene-co-(N-cyclohexylmaleimide)]/polystyrene block copolymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 17(9), 661–665. <https://doi.org/10.1002/marc.1996.030170908>
- (10) Lokaj, J., Krakovský, I., Holler, P., & Hanyková, L. (2004). Synthesis and chain extension of nitroxide-terminated styrene-maleimide copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(3), 1863–1868. <https://doi.org/10.1002/app.20168>
- (11) Lokaj, J., Vlcek, P., & Kriz, J. (1999). Poly(styrene-co-N-butyl maleimide) macroinitiators by controlled autopolymerization and related block copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(10), 2378–2385. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991205\)74:10<2378::AID-APP5>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991205)74:10<2378::AID-APP5>3.0.CO;2-S)
- (12) Lokaj, J., Holler, P., & Kriz, J. (2000). Copolymerization and addition of styrene and N-phenylmaleimide in the presence of nitroxide. *Journal of Applied Polymer Science*,

Obtención de nanofibras a partir de biopolímeros de origen microbiano para su uso como apósito en biomedicina

Solís Arévalo, K.K.^a, Estrada, Villegas, G. M.^b, Galán Wong, L.J.^a, Arévalo Niño, K.^{a*}

^aInstituto de Biotecnología, Facultad de Ciencias Biológicas Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N Col. Ciudad Universitaria C.P. 66450, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

^bCentro de Investigación en Química Aplicada, Av. Alianza Sur 204, Parque de Innovación e Investigación Tecnológica, Apodaca, Nuevo León, 66629 México

Resumen: El electrohilado se ha utilizado ampliamente para producir nanofibras con un alta área superficial específica y porosidad con aplicaciones como administración de compuestos activos en biomedicina. El kefiran es un polisacárido microbiano soluble en agua extraído de la flora de los granos de kéfir, utilizado ampliamente en la industria alimentaria. El objetivo del presente trabajo fue elaborar un apósito a base de kefiran, PVA y schizophyllan para potencial uso como apósito para el control de infecciones en piel. Para esto se elaboraron soluciones poliméricas de PVA al 8% v/v, kefiran al 1% v/v y schizophyllan al 1% v/v. Estas se electrohilaron siguiendo un diseño de experimentos factorial 2³ con punto central variando condiciones de flujo de 0.5 a 2.0 mLh⁻¹, voltaje de 10 a 25 kV y distancia entre aguja y colector de 10 a 20 cm. Como resultados, se pudieron obtener fibras con diversas condiciones, sin embargo, hubo una presencia de perlas muy abundante, y esto se le atribuyó al flujo y la distancia utilizadas, por lo que se realizaron pruebas posteriores utilizando una distancia de 20 cm, voltaje de 22 kV, y variando el flujo de 0.1 a 0.3 mLh⁻¹. De estas condiciones, la que presentó fibras con una poca cantidad de perlas fue el flujo de 0.1 mLh⁻¹. Por lo tanto, se determinó que las condiciones para la obtención de fibras electrohiladas de una solución de PVA al 8% v/v, kefiran al 1% v/v y schizophyllan al 1% v/v son 0.1 mLh⁻¹, 20 cm y 22 kV.

Introducción.

Las infecciones asociadas a la atención de la salud (IAAS) son uno de los principales retos para los hospitales modernos, pues se encuentran entre las principales causas de defunción, aumento de morbilidad y discapacidad en pacientes hospitalizados.

En México, según la OMS, se calcula que 450 mil casos de infección relacionada con la atención sanitaria causan 32 muertes por cada 100 mil habitantes por año (Rodríguez Salgado, 2018); así mismo se identificó que entre los principales microorganismos aislados en 48,377 infecciones asociadas a la atención de la salud en hospitales se encontraban *Pseudomonas aeruginosa* (10.9 %) y *Staphylococcus aureus* (9.8 %) ¹. La prevención y el control de enfermedades infecciosas entre los pacientes con lesiones graves de piel representan un problema especializado, ya que el ambiente en las

unidades hospitalarias puede contaminarse con organismos resistentes.

Los productos tradicionales para el cuidado de heridas tardan más tiempo en curarlas y son menos efectivos en comparación con los productos avanzados y activos para el cuidado de estas como los apósitos antimicrobianos, que se usan ampliamente después de las cirugías para prevenir IAAS. Un número creciente de cirugías y políticas reguladoras por parte de autoridades de control de infecciones, han aumentado la demanda de este tipo de apósitos antimicrobianos. Los apósitos denominados avanzados son aquellos que han sido adicionados con fármacos o agentes biológicos capaces de interactuar con las células que participan en la herida en piel, incluyendo a los agentes infecciosos ². Por otro lado, un biomaterial por definición es "una sustancia no farmacológica adecuada para su

inclusión en sistemas que aumentan o reemplazan la función de los tejidos u órganos corporales"³.

El electrohilado se ha utilizado ampliamente para producir nanofibras con un alta área superficial específica y porosidad con aplicaciones como administración de compuestos activos⁴.

El kefiran es un exopolisacárido microbiano soluble en agua, que originalmente se demostró que era producido por *Lactobacillus kefiranofaciens* (bacteria presente en el grano de kéfir). Es extraído de la flora de los granos de kéfir y se sugieren varias ventajas importantes tales como actividades antibacterianas, antifúngicas y antitumorales⁵. Además, junto con el schizophyllan, el cual también es un exopolisacárido microbiano, puede actuar como antioxidante, curar heridas y reducir el sangrado así como ayudar en la administración de fármacos⁶.

Parte experimental.

Materiales. Se realizó la obtención del polímero kefiran del consorcio microbiano kefir. Para esto, se utilizaron dos metodologías, se calentaron los granos de kefir en agua destilada a 50 °C⁷ y 100 °C⁸ por 10 minutos. Una vez concluido el calentamiento, el tratamiento de 50 °C se sometió a ultrasonido por 10 minutos. Posteriormente, se realizó una centrifugación a ambos tratamientos y se separó el sobrenadante. El mismo se mezcló con etanol absoluto a 5 °C y se dejó en congelación a -20 °C *overnight*. Al día siguiente, se realizó otro proceso de centrifugación y lavado con agua destilada para purificar el producto, el cual posteriormente se liofilizó.

Se elaboraron soluciones poliméricas utilizando el polivinil alcohol (PVA) como polímero guía, obteniendo una concentración final de PVA al 8% v/v, kefiran al 1% v/v y schizophyllan al 1% v/v. Las soluciones anteriores se electrohilaron siguiendo un diseño de experimentos factorial 2³ con punto central variando condiciones de flujo de 0.5 a 2.0 mLh⁻¹, voltaje de 10 a 25 kV y distancia entre aguja y colector de 10 a 20 cm. Los experimentos realizados se describen en la Tabla 1. Las fibras se visualizaron utilizando

un microscopio óptico, como se observa en la Figura 1, para verificar la ausencia de perlas o cúmulos de solución, lo que indicaría un correcto proceso de electrohilado.

Instrumentación. Para realizar las membranas electrohiladas, se utilizó un equipo Standard Unit NEU-01 (Shenzhen Tong Li Tech Co).

Tabla 1. Condiciones de electrohilado con solución PVOH 8% - Schz 1% - Kefiran 1%

Prueba	Flujo (mLh ⁻¹)	Distancia	Voltaje
1	0.5	10	5
2	0.5	10	12.5
3	0.5	10	20
4	0.5	17.5	5
5	0.5	17.5	12.5
6	0.5	17.5	20
7	0.5	20	5
8	0.5	20	12.5
9	0.5	20	20
10	1.2	10	5
11	1.2	10	12.5
12	1.2	10	20
13	1.2	17.5	5
14	1.2	17.5	12.5
15	1.2	17.5	20
16	1.2	20	5
17	1.2	20	12.5
18	1.2	20	20
19	2.0	10	5
20	2.0	10	12.5
21	2.0	10	20
22	2.0	17.5	5
23	2.0	17.5	12.5
24	2.0	17.5	20
25	2.0	20	5
26	2.0	20	12.5
27	2.0	20	20
28	0.1	20	22
29	0.2	20	22
30	0.3	20	22

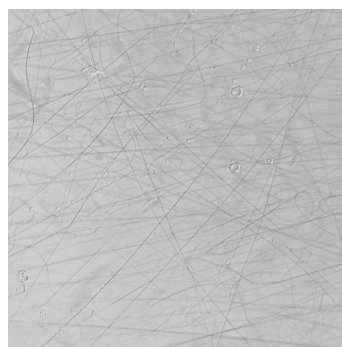


Figura 1. Morfología microscópica de fibras electrohiladas a 10x

Resultados y discusión.

El rendimiento obtenido de kefirán utilizando agua destilada a 100 °C fue de 0.39%, mientras que utilizando agua destilada a 50 °C y un posterior tratamiento con ultrasonido por 10 minutos se obtuvo un rendimiento de 0.61%, como se puede observar en la Figura 2. Este último tratamiento también causó menor cambio morfológico en los granos de kefir, por lo que estos mismos pudieron ser reactivados posteriormente añadiéndolos a medio de cultivo fresco para que continuara la producción de biomasa.

Se pudieron obtener fibras con diversas condiciones, entre ellas: 1.2 mLh⁻¹, 20 kV y 10 cm entre aguja-colector. A pesar de que hubo colección de fibras, hubo una presencia de perlas muy abundante, y esto se le atribuyó al flujo y la distancia utilizadas, por lo que se realizaron pruebas posteriores utilizando una distancia de 20 cm, voltaje de 22 kV, y variando el flujo de 0.1 a 0.3 mLh⁻¹.

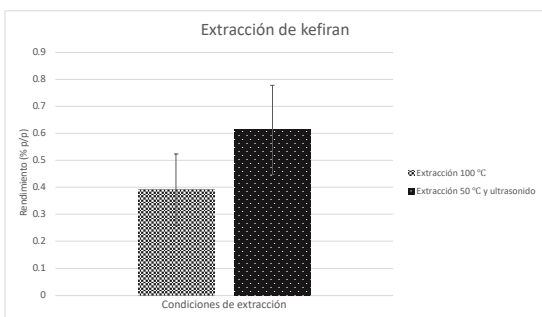


Figura 2. Extracción de kefirán a condiciones de a) 100 °C y b) 50 °C y ultrasonido

Tabla 2. Resultados con solución PVOH 8% - Schz 1% - Kefiran 1% a diferentes condiciones probadas.

Prueba	Flujo (mLh ⁻¹)	Distancia	Voltaje	Formación de fibras
1	0.5	10	5	No
2	0.5	10	12.5	No
3	0.5	10	20	Sí con perlas
4	1.2	10	5	No
5	1.2	10	12.5	No
6	1.2	10	20	Sí con perlas
7	2.0	10	5	No
8	2.0	10	12.5	No
9	2.0	10	20	Sí con perlas
10	0.1	20	22	Sí
11	0.2	20	22	Sí con perlas
12	0.3	20	22	Sí con perlas

La Tabla 2 muestra las condiciones que sí presentaron el fenómeno del cono de Taylor, lo que indica que sí se está llevando a cabo el proceso de electrohilado. De las condiciones probadas, la que presentó fibras con una poca cantidad de perlas fue el flujo de 0.1 mLh⁻¹, como se puede observar en la prueba 10.

Conclusiones.

Se determinó que las condiciones óptimas de extracción de kefirán fueron calentamiento a 50 °C y un tratamiento posterior con ultrasonido.

De igual manera, se encontró que las condiciones para la obtención de fibras electrohiladas sin presencia de perlas de una solución de PVOH 8%-Kefiran 1%-Schizophyllan 1% p/v son 0.1 mLh⁻¹ de flujo, 20 cm de distancia entre aguja-colector y 22 kV de voltaje aplicado.

Referencias.

- (1) Arias Flores, R.; Rosado Quiab, U.; Vargas Valerio, A.; Grajales Muñiz, C. Los Microorganismos Causantes de Infecciones Nosocomiales En El Instituto Mexicano Del Seguro Social. *Rev. Med. Inst. Mex. Seguro Soc.* **2016**, *54* (1), 20–24.
- (2) Ambekar, R. S.; Kandasubramanian,

- B. Progress in the Advancement of Porous Biopolymer Scaffold: Tissue Engineering Application. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58 (16), 6163–6194. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05334>.
- (3) Safaee-Ardakani, M. R.; Hatamian-Zarmi, A.; Sadat, S. M.; Mokhtari-Hosseini, Z. B.; Ebrahimi-Hosseinzadeh, B.; Rashidani, J.; Kooshki, H. Electrospun Schizophyllan/Polyvinyl Alcohol Blend Nanofibrous Scaffold as Potential Wound Healing. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, 127, 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.256>.
- (4) Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique. *Biotechnol. Adv.* **2010**, 28 (3), 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>.
- (5) Dailin, D. J.; Elsayed, E. A.; Othman, N. Z.; Malek, R.; Phin, H. S.; Aziz, R.; Wadaan, M.; El Enshasy, H. A. Bioprocess Development for Kefiran Production by *Lactobacillus Kefiranofaciens* in Semi Industrial Scale Bioreactor. *Saudi J. Biol. Sci.* **2016**, 23 (4), 495–502. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2015.06.003>.
- (6) Egea, M. B.; Santos, D. C. dos; Oliveira Filho, J. G. de; Ores, J. da C.; Takeuchi, K. P.; Lemes, A. C. A Review of Nondairy Kefir Products: Their Characteristics and Potential Human Health Benefits. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2020**, 0 (0), 1–17. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1844140>.
- (7) Hasheminya, S. M.; Dehghannya, J. Novel Ultrasound-Assisted Extraction of Kefiran Biomaterial, a Prebiotic Exopolysaccharide, and Investigation of Its Physicochemical, Antioxidant and Antimicrobial Properties. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, 243 (January), 122645. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122645>.
- (8) Eda Ondul, K.; Mahmut, I. Physicochemical Properties of Polysaccharide Kefiran Isolated from Kefir Grains Biomass. *Int. J. Biotechnol. Biomater. Eng.* **2021**, 3 (1), 1–7. <https://doi.org/10.35840/2633-8920/8805>.

Estudio microestructural y mecánico de nanocompuestos biofuncionales para potenciales aplicaciones en implantes

Cecilia Rivera^a, Jorge Cholula^a, Ana Arizmendi^{b*}

^a) Escuela de Ingeniería y Ciencias, Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, Av. Eugenio Garza Sada 2501 Sur, Tecnológico, 64849 Monterrey, N.L.; ^b) Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV) Subsede Monterrey. Alianza Norte 202 Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), 66628. N.L. México

*Autor de correspondencia: ana.arizmendi@cimav.edu.mx

Resumen: El proceso de deposición electroforética (EPD) es relevante para varios campos de la ciencia de los materiales, por ejemplo para la fabricación de películas funcionales para microelectrónica avanzada, sensores, catálisis, así como también para la síntesis de materiales híbridos y recubrimientos bioactivos usados para dispositivos médicos. Los compósitos biocompatibles han avanzado considerablemente en los últimos años en la manufactura de diversos tipos de implantes inter-articulares, sin embargo aún se requiere investigación para mejorar las propiedades mecánicas, tribológicas y biocompatibles de los materiales y su interacción con el tejido óseo que los recibe. Este trabajo se centra en un compuesto bioactivo formado por poli éter éter cetona (PEEK) y biovidrio (45S5) con nanopartículas de TiO₂ formado por el proceso de EPD de un solo paso sobre sustratos de Ti-6Al-7Nb. El estudio se enfocó en las principales propiedades estructurales y morfológicas de este material compuesto, así como la estimación de su comportamiento mecánico y tribológico. Los compuestos depositados bajo voltajes más bajos y tiempos de deposición intermedio presentaron una microestructura más uniforme y mejores propiedades mecánicas. Por lo tanto, el proceso EPD puede considerarse como un método simple y rentable para la producción de recubrimientos compuestos funcionales de buena calidad sobre sustratos metálicos.

Introducción

La ciencia de la implantología ha evolucionado rápidamente en las últimas décadas. Particularmente para los implantes de cadera, cada día se desarrollan nuevas técnicas de fabricación, materiales biocompatibles y métodos quirúrgicos. Sin embargo, a nivel mundial todavía hay un desafío importante en términos de alargar la vida útil del implante [1]. Los implantes de cadera están diseñados para durar al menos 20 años, pero su vida útil está limitada por varios problemas. El aflojamiento aséptico, las infecciones, la inestabilidad, el desgaste y las fracturas protésicas se encuentran entre las principales causas de falla [2]. Aumentar la vida útil de los implantes es una preocupación principal, ya que cada cirugía de revisión causa dolor a los pacientes y disminuye su calidad de vida. Una de las causas que comprometen el desempeño clínico a largo plazo de las prótesis es la desfuncionalización proximal [3]. Este problema relacionado con el vástago femoral provoca un aflojamiento aséptico, debido a un

desajuste entre la elasticidad del hueso y los materiales de la prótesis; las prótesis no transferirán carga al hueso circundante, por lo que esto provocará una reabsorción ósea que producirá micro vibraciones que pueden resultar en fracturas y una cirugía de revisión más temprana. El principal diagnóstico de una artroplastia total de cadera es la artrosis, a nivel mundial se estima que el 9.6% de los hombres y el 18.0% de las mujeres mayores de 60 años tienen artrosis sintomática, incluidas las formas moderada y grave [4]. Por lo tanto el estudio realizado en este trabajo, consistió en recubrir el vástago del implante de cadera con un nanocompuesto biocompatible basado en un polímero que tiene un módulo de Young similar al del hueso. El recubrimiento se aplicará en el vástago del implante, donde tiene lugar el efecto de protección contra la tensión, con el fin de lograr un aumento en la transferencia de carga al hueso y, por lo tanto, minimizar el efecto de la desfuncionalización proximal. El material seleccionado es Poly Ether Ether Ketone

(PEEK), un conocido polímero biocompatible, utilizado en implantes ortopédicos, de columna y dentales. La estructura del PEEK le confiere una destacada resistencia química, junto con su inercia y estabilidad térmica en condiciones in vivo (37°C) y por sus excelentes propiedades de biocompatibilidad [5]. Además, para los fines de este estudio, el hecho de que tenga un módulo de Young comparable al del hueso lo hace ideal para usarlo como recubrimiento y reducir el desajuste entre el fémur y la rigidez de la prótesis. El vidrio bioactivo, descubierto en 1969 en la Universidad de Florida, es un grupo de materiales reactivos que pueden unirse al tejido óseo [6]. Estos vidrios son degradables en el cuerpo y estimulan las células óseas para producir hueso nuevo, por lo que son adecuados para aplicaciones que impliquen contacto directo con el hueso. El tipo 45S5 fue el primer vidrio bioactivo que se desarrolló y tiene la siguiente composición: 45.0 SiO₂, 24.5 CaO, 24.5 Na₂O y 6.0 P₂O₅ (% en peso). Debido a sus propiedades biológicas, este biomaterial está disponible comercialmente para aplicaciones clínicas específicas [6]. Sin embargo, sus malas propiedades mecánicas impiden que estos materiales cerámicos se utilicen en masa y su aplicación se restringe a la producción de recubrimientos, injertos óseos o andamios. Por tal motivo el presente estudio propone sintetizar un nanocompuesto biofuncional PEEK-BG-TiO₂, el cual es depositado sobre sustratos de Ti6Al7Nb mediante el proceso de deposición electroforética (EPD) para su aplicación futura en implantes médicos.

Materiales y métodos

El PEEK (150XF) con tamaño de partícula menor a 25 µm fue adquirido de Victrex® Manufacturing, Ltd. (UK). Las nanopartículas de óxido de titanio (TiO₂-NPs) con 99.5% de fase rutilo (tamaño de partícula promedio de 10 a 30 nm) se adquirieron de SkySpring® Nanomaterials, Inc. Asimismo, las esferas de biovidrio 45S5 con tamaño de partícula entre 20 y 45 µm fueron adquiridas de MO-SCI Health Care, L.L.C. (USA). Adicionalmente, se empleó etanol con una pureza del 99.5% de Merck®. La barra redonda de la aleación Ti6Al7Nb ELI de grado médico se adquirió de Online Metals. Los sustratos se prepararon a con geometría de disco 1 pulg. de diámetro ×

0.2 pulg. de espesor, los cuales fueron preparados por las técnicas convencionales de metalografía hasta un acabado espejo. El polvo de BG45S5 combinado con TiO₂-NPs se molió en un molino de aleación mecánica (PM 400, Retsch) durante 60 min a 150 rpm. Una vez completado el proceso, se añadió el reactivo PEEK a la mezcla de polvos durante 15 min con las mismas condiciones mencionadas. El polvo resultante se dispersó ultrasónicamente por 15 minutos a 50 rpm y posteriormente se realizó la deposición de los recubrimientos por el proceso de EPD-DC, usando fuente de alimentación PowerPac HV Bio-Rad. La Tabla 1 indica las variables de proceso para la obtención de los recubrimientos. Finalmente los recubrimientos se sinterizaron en un horno modelo GSL-1700x de MTI Corporation, a 300°C durante 30 minutos.

Tabla 1. Experimentos desarrollados por EPD para la obtención de recubrimientos.

Concentración PEEK:BG:TiO ₂	Voltaje (V)	Tiempo (min)
5:5:1	200, 250 y 300	2, 4 y 6

Las propiedades mecánicas para el dispositivo de interés (implante de cadera), se estimaron en base a simulación usando el método de elementos finitos (FEM) y el software COMSOL®. Debido a la falta de información referente al material compuesto, dichas propiedades consideraron únicamente el recubrimiento de PEEK usando los datos de entrada mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos experimentales utilizados para realizar la simulación mecánica

Material	Módulo Elástico (GPa)	Densidad (g/cm ³)	Coef. de Poisson (ν)
Hueso esponjoso	0.16	0.20	0.30
Hueso cortical	16.70	1.64	0.30
PEEK 150 XF	3.70	1.30	0.40
Ti6Al7Nb	105.00	4.52	0.33

La microestructura superficial de los recubrimientos se observó mediante microscopía electrónica de barrido usando un equipo de emisión de campo 200 Nova NanoSEM FEI Company en modo de bajo vacío. Las propiedades tribológicas de los recubrimientos se midieron mediante pruebas

de microdureza al rayado utilizando una Máquina de Pruebas Universal UMT Bruker UMT-3 en el cual se programó la aplicación de la carga normal (F_z en N) de manera incremental durante un ciclo de 1 cm a una velocidad de 2 mm/seg. El penetrador utilizado fue esférico con una punta de diamante con un radio de curvatura de 200 μm . La prueba se realizó con referencia a la norma ASTM G171-03 [7].

Resultados y discusión

Simulación mecánica. Los resultados del comportamiento mecánico de la prótesis se obtuvieron en términos de los esfuerzos efectivos de von Mises calculados en el hueso esponjoso alrededor del implante de cadera. Las tres regiones consideradas fueron proximal, media y punta, así como el implante completo donde se analizó el cambio en el esfuerzo transmitido al fémur. Cada una de estas zonas se determinó de forma independiente, comparando un valor medio del esfuerzo en la condición recubierta frente a la no recubierta. Los resultados de los esfuerzos promedio calculados en cada una de las zonas comparando diversos espesores de recubrimientos, así como la prótesis sin recubrimiento se presentan en la **Fig. 1** El esfuerzo promedio que puede soportar el hueso esponjoso fue calculado en 11% mayor para la prótesis con un recubrimiento de 100 μm y de 14% para un recubrimiento de 400 μm , respecto al sustrato sin recubrir.

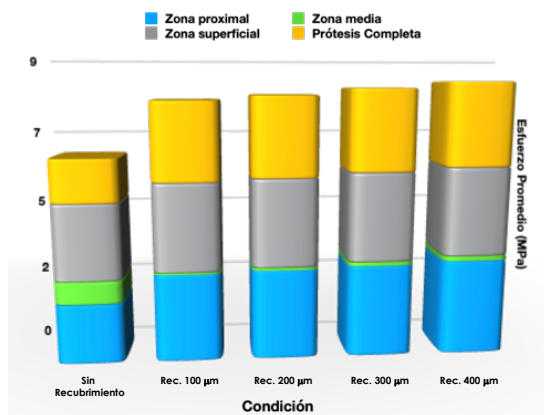


Figura 1. Resultados de la simulación mecánica donde se presentan gráficamente los esfuerzos calculados en diferentes

espesores de recubrimientos comparado con el sustrato sin recubrir.

Caracterización de los recubrimientos. En la **Fig. 2** se muestran micrografías a una magnificación de 5,000X obtenidas por SEM, las cuales muestran la morfología de los diferentes recubrimientos obtenidos. Como se puede observar, la variación de los parámetros del proceso EPD, causan algunas heterogeneidades en la superficie. Las muestras fabricadas con un voltaje de 200 V a 2, 4 y 6 min son las que presentan una estructura más homogénea en comparación con las demás. También se puede observar que mayor voltaje causa mayor porosidad, así como aglomeración de las partículas.

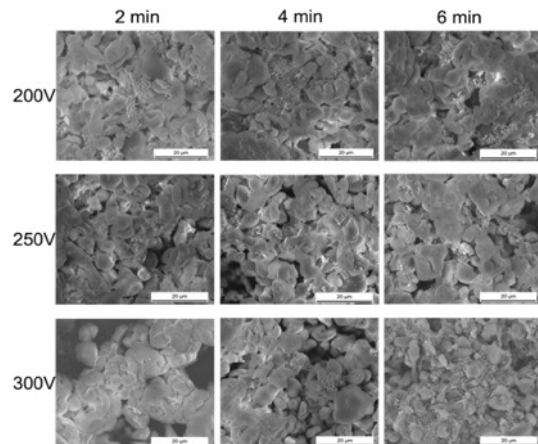


Figura 2. Micrografías por SEM de recubrimientos PEEK-BG45S5- TiO_2 -NPs 6% en sustratos Ti6Al7Nb a 5,000X con una escala de 20 μm .

La **Fig. 3** presenta un acercamiento de la microestructura en los recubrimientos obtenidos a 200 V-4 minutos y 250V-4 minutos. Como puede apreciarse, el segundo recubrimiento presenta un mejor balance entre porosidad y distribución de partículas, lo cual es la microestructura buscada en la aplicación particular de los implantes, donde se busca que la topografía y las características superficiales entre las fases de interés estén lo más dispersas posibles, tratando de tener similitud con las características físicas y químicas del hueso humano [8].

Propiedades tribológicas de recubrimientos. El desempeño mecánico de

los recubrimientos también fue estimado en base a pruebas de resistencia al rayado lineal.

recubrimientos PEEK-BG45S5-TiO₂-NPs depositados.

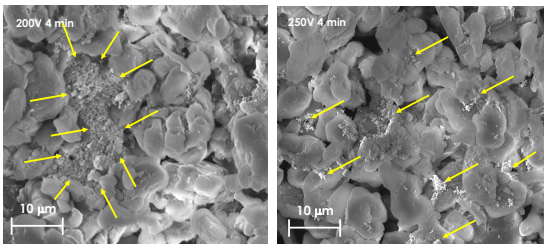


Figura 3. Micrográficas por SEM de recubrimientos PEEK-BG45S5-TiO₂-NPs 6% en sustratos Ti6Al7Nb a 5,000X con una escala de 20 µm.

Los resultados topográficos en algunas muestras seleccionadas se presentan en la **Fig. 4**. Como se puede notar, el mecanismo de desgaste que presentan los recubrimientos es del tipo adhesivo, en el cual las partículas desprendidas durante el rayado se aglomeran, pero siguen adheridas a la superficie. Evidentemente esta aglomeración es mayor conforme el recubrimiento es más grueso. El tipo de falla adhesiva es debido a los esfuerzos de compresión que sufre el recubrimiento, el cual se separa del sustrato por un mecanismo de aglomeración constante de partículas [9].

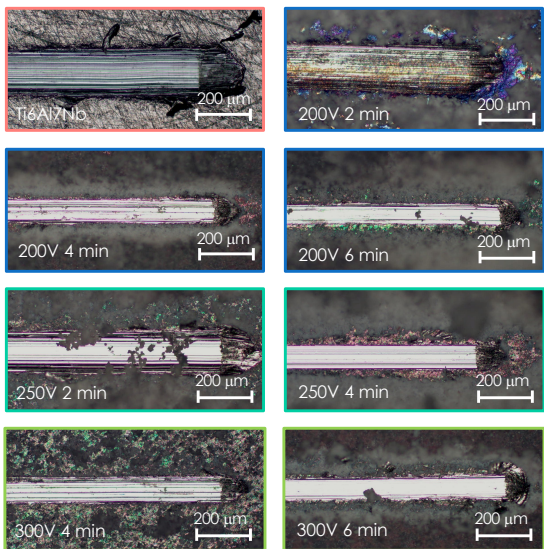


Figura 4. Fotomicrográficas de la superficie rayada del sustrato Ti6Al7Nb y diferentes

Finalmente la **Fig. 5** presenta un histograma con los resultados de la dureza al rayado de los diversos recubrimientos desarrollados, con respecto al sustrato sin recubrir. Se distingue que el sustrato compuesto por Ti6Al7Nb posee una dureza al rayado de 17.18 GPa, que corresponde a un resultado alto, dada la naturaleza metálica del material. También se puede corroborar que el recubrimiento con la mejor resistencia al rayado fue el obtenido a 250 V – 4 minutos, lo cual concuerda con la microestructura más homogénea presentada previamente en la Fig. 4.

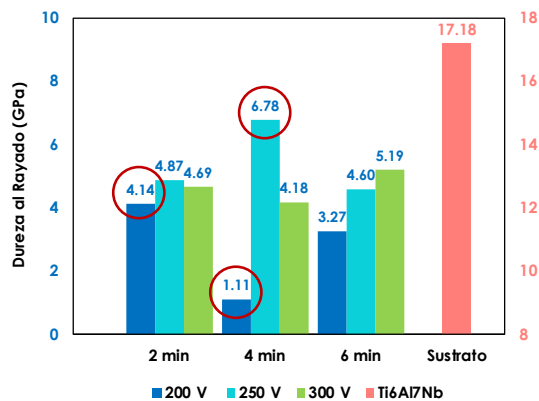


Figura 5. Resultados del comportamiento mecánico de los recubrimientos obtenido por pruebas de rayado respecto al sustrato sin recubrir.

Conclusiones

La simulación mecánica realizada estimó un aumento del 47% en la transferencia de carga en la zona proximal con la presencia del recubrimiento con un espesor de 100 µm, mientras que el de 400 µm mejoró en un 60%. La propiedad mecánica es mayoritariamente afectada por la cantidad de grietas respecto al porcentaje de porosidad y la presencia de partículas aglomeradas en los recubrimientos sinterizados. En la prueba la dureza al rayado el mejor comportamiento lo presentó el recubrimiento depositado a 250 V y un tiempo de 4 minutos, lo cual se justifica además por presentar la mejor relación de microestructura

refinada y porosidad, lo cual es un resultado muy prometedor para la aplicación planteada.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey Campus Monterrey por proporcionar las licencias de software para llevar a cabo el estudio de simulación mecánica. Asimismo, se agradece a los técnicos de CIMAV S.C. Subsele Monterrey: M.C. Miguel Esneider, Q.F.B. Victor Luna y Dra. Nayely Pineda por su asistencia en las diversas caracterizaciones realizadas.

Referencias

[1] Evans J.T. et al. How long does a hip replacement last? A systematic review and meta-analysis of case series and national registry reports with more than 15 years of follow-up. *Lancet*. 2019;393, 647-54
[2] National Joint Registry. Public and patient guide to the NJR's 14th annual report 2017: hip replacement edition. London: National Joint Registry; 2018

[3] Oshkour, A. A. Three-dimensional finite element analyses of functionally graded femoral implant with different geometrical configurations. *Materials & Design* 2014, 998-1008

[4] Mayoral Rojals V. Epidemiología, repercusión clínica y objetivos terapéuticos. *Rev Soc Esp Dolor*. 2021;28(Supl.1). 4-10

[5] Díez-Pascual A.M. et al. Synthesis and Characterization of Poly(ether ether ketone) Derivatives Obtained by Carbonyl Reduction. *Macromolecules* 2009, 42, 6885–6892

[6] Cannio, M. Bioactive Glass Applications: A Literature Review of Human Clinical Trials. *Materials (Basel)*. 2021 Sep; 14(18) 5440, 1-25

[7] ASTM G171-03(2017): Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus. ASTM International.

[8] Rahyussalim A.J. et al. *Journal of Nanomaterials* Vol. 2016, 1-9

[9] Chen, Ying, "Failure mechanism of coated biomaterials under high impact-sliding contact stresses" (2014). Electronic Theses and Dissertations. 5099.

<https://scholar.uwindsor.ca/etd/5099>

Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos magnéticos vía polimerización RAFT iniciada en la superficie

Luis Osvaldo J. García-Molina*, Francisco Javier Enríquez-Medrano, Luis Alfonso García-Cerda, Bertha Puentes-Urbina, Judith Cabello-Romero

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Herosillo 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, 25294, México. *Correo electrónico: losvaldo.garcia.d21@ciqa.edu.mx

Resumen: En esta investigación se reporta una ruta versátil para la obtención de nanomateriales híbridos con propiedades magnéticas que involucra la síntesis de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) por coprecipitación química inversa, seguida de su modificación superficial con 3-aminopropilmetoxisilano. Estas nanopartículas modificadas fueron ancladas a un agente de transferencia de cadena del tipo tritiocarbonato a través de una reacción de amidación y finalmente se llevó a cabo una reacción de polimerización en su superficie usando 3 monómeros (estireno, metacrilato de metilo y *N*-isopropilacrilamida) de manera independiente; se utilizó la dimetilformamida (DMF) y el azobisisobutironitrilo (AIBN) como disolvente e iniciador, respectivamente. Los nanomateriales híbridos magnéticos preparados fueron caracterizados por magnetometría de muestra vibrante (VSM), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), por otra parte, las cadenas poliméricas que crecieron sobre la superficie de las nanopartículas magnéticas fueron separadas de las mismas por una disolución ácida y caracterizados por cromatografía de permeación en gel (GPC) y resonancia magnética nuclear de protón (^1H NMR).

Introducción

La investigación sobre nanopartículas magnéticas ha recibido en los últimos años gran atención debido su amplio campo de aplicaciones (1, 2), destacando la posibilidad de preparar nanoestructuras híbridas superparamagnéticas y que en conjunto con otras propiedades pueden utilizarse en la liberación controlada de fármacos e hipertermia magnética (3, 4). La polimerización iniciada sobre la superficie de nanopartículas inorgánicas ha sido una de las opciones recurrentes para la preparación de nanomateriales híbridos, destacando la polimerización por adición/fragmentación reversible con transferencia de cadena (RAFT) para llevar a cabo estas polimerizaciones, debido a la versatilidad de esta técnica en comparación con otras de las denominadas polimerizaciones radicalicas controladas (4-6).

En el presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas de Fe_3O_4 con un tamaño entre 10-15 nm, que fueron modificadas superficialmente con un agente de transferencia de cadena tipo tritiocarbonato

para posteriormente, ser utilizadas en la polimerización iniciada en la superficie de distintos monómeros. Los nanomateriales magnéticos híbridos obtenidos fueron caracterizados por técnicas como XRD, TGA, FTIR, TEM, VSM, GPC y NMR.

Parte experimental

Materiales

Cloruro férrico hexahidratado, cloruro ferroso tetrahidratado, hidróxido de amonio, 3-amino propil trimetoxisilano (APTMS), dimetilformamida (DMF), 4-dimetilaminopiridina (DMAP), *N,N*-diclohexilcarbodiimida (DCC), estireno (St), metacrilato de metilo (MMA) y *N*-isopropilacrilamida (NIPAM), azobisisobutironitrilo (AIBN). Todos los reactivos y solventes utilizados fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin purificación adicional, exceptuando el MMA que se pasó por columna empacada con resina removedora de hidroquinona; y el St cuyo inhibidor fue removido usando resina removedora de 4-ter-butyl-catecol. El agente

de transferencia de cadena S,S'-bis(α,α' -ácido dimetil-acético) tritiocarbonato (CTA) fue sintetizado de acuerdo a reportes previos (7).

Síntesis de nanopartículas de Fe₃O₄ (NPMs)

La síntesis se llevó a cabo mediante coprecipitación química inversa, siguiendo el método desarrollado por García Cerda et al. (8). Para ello, se preparó una solución de cloruro férrico (FeCl₃·6H₂O) y cloruro ferroso (FeCl₂·4H₂O) en una relación molar 2:1. Por otra parte, se preparó una solución de NH₄OH (10%) que se sometió a un calentamiento hasta 70 °C, alcanzada esta temperatura se añadió la solución catiónica gota a gota, manteniendo bajo agitación durante 30 minutos. El precipitado formado se lavó con agua destilada en pequeñas porciones (6 x 25 mL) y se llevó a secar a 50 °C, por 24 h.

Modificación superficial de las NPMs

Las NPMs fueron funcionalizadas con APTMS siguiendo la metodología propuesta por Pourjavadi et al. (3) con algunas modificaciones. Para ello, 1 g de NPMs se dispersaron en 50 mL de tolueno mediante ultrasonido. Después se añadieron 22 mmol del APTMS (4.8 mL) a la mezcla de reacción y se mantuvo bajo agitación magnética durante 24 h, en atmósfera inerte y a temperatura ambiente. Posteriormente, las partículas funcionalizadas se decantaron usando un magneto y se lavaron con etanol (4 x 25 mL), diclorometano (4 x 25 mL) y acetona (2 x 25 mL).

Anclaje del CTA a la superficie de las NPMs

Para anclar el CTA en la superficie de las NPMs se llevó a cabo una reacción sobre los grupos amino que están recubriendo a las NPMs. Para esto, se hicieron reaccionar 1g de las NPMs funcionalizadas y dispersas en 40 mL de diclorometano, con 10.6 mmol del CTA (1.4945 g), 0.13 g (10.6 mmol) de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y 2.2033 g (10.6 mmol) de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), manteniendo la agitación magnética. Entonces, se dejó avanzar la reacción durante 24 h, bajo atmósfera inerte, a 25 °C. Las NPMs modificadas con el CTA se lavaron consecutivamente con etanol (4 x 25 mL), diclorometano (4 x 25 mL) y acetona (2 x 25 mL), posterior se separaron usando un

magneto. Análisis elemental: S 1.25 % (CTA fijado: 0.15 mmol g⁻¹).

Síntesis de los materiales híbridos magnéticos

Para la polimerización radicalica controlada de los distintos monómeros, iniciada en la superficie de las partículas magnéticas, se siguió una adaptación del método sugerido por Ohno et al. (6). Para esto, 0.1g de las NPMs recubiertas con el CTA, 1 g de monómero (St, MMA o NIPAM) y 0.2 mmol de AIBN (0.0328 g), como iniciador, se dispersaron en 1 mL de DMF, en tubos de vidrio Pyrex, el sistema se desgasificó mediante tres ciclos de congelación/descongelación y se selló al vacío. La polimerización se llevó a cabo en un baño de aceite con agitación a una temperatura de 60 °C durante 24 h, después de esto se dejó enfriar a temperatura ambiente. Finalmente, el material híbrido se lavó en repetidas ocasiones con distintos solventes.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra un esquema de la ruta utilizada para la síntesis de los materiales híbridos magnéticos.

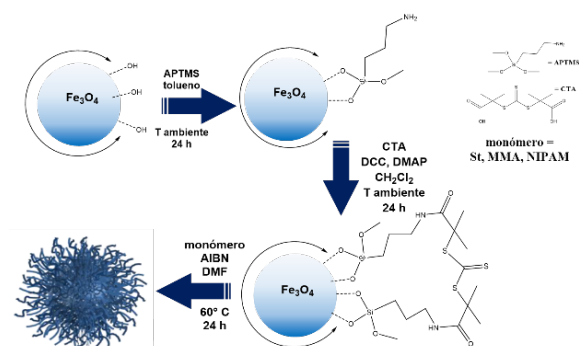


Figura 1. Esquema representativo de la modificación de la superficie de nanopartículas de Fe₃O₄ mediante polimerización RAFT iniciada en la superficie.

Los espectros de FTIR de las NPMs con y sin modificación superficial se presentan en la Figura 2. Para las NPMs sin modificar se observan las señales características de los estiramientos (ν) del enlace metálico Fe-O a 630 y 586 cm⁻¹, también se presentan algunas bandas adicionales de baja intensidad, en

3400, 1620 y 1420 cm^{-1} asociadas al estiramiento (ν), y deformaciones (δ) simétrica y asimétrica de los grupos -OH, respectivamente, grupos funcionales superficiales característicos de las NPMs obtenidas en solución. En las NPMs modificadas con APTMS, se observa bandas a 3343 cm^{-1} característica del estiramiento νNH_2 , a 874 y 1110 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento Si-O-H y Si-O-Si del APTMS, respectivamente, cuya banda de flexión aparece sobre 790 cm^{-1} . Así mismo, en las NPMs ancladas al CTA se pueden observar las bandas características de la amida (I): el estiramiento del grupo carbonilo ($\nu\text{C}=\text{O}$) en 1721 cm^{-1} y la flexión ($\delta\text{C-N}$) a 1546 cm^{-1} , así como la banda del estiramiento (ν) C=S del tritiocarbonato alrededor de 1074 cm^{-1} (3).

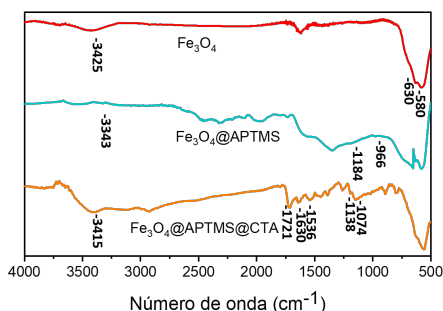


Figura 2. Espectros FTIR de las NPMs con y sin modificación superficial.

Por otra parte, en los espectros de FTIR de los materiales híbridos (Figura 3), se destaca la aparición de las principales bandas características de los correspondientes polímeros. Para el PS, las bandas de absorción alrededor de 2922, y 1490 cm^{-1} , que se atribuyen al estiramiento (ν) y flexión (δ) $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$, así como las señales a 1601 cm^{-1} debidas al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo bencénico, cuyo patrón de monosustitución puede confirmarse con sus bandas en 700-760 cm^{-1} . Para el PMMA, la banda debida al estiramiento del grupo carbonilo ($\nu\text{C}=\text{O}$) en 1716 cm^{-1} , así como las bandas de flexión (δ) CH_2 , CH_3 y O-CH_3 entre 1350 y 1500 cm^{-1} y a 1171 cm^{-1} del estiramiento simétrico (ν) C-O-C . Finalmente, en cuanto al PNIPAM se

destaca la banda a 3440 cm^{-1} característica del estiramiento del grupo -NH_2 , a 1650 cm^{-1} se observa la banda de estiramiento $\nu\text{C}=\text{O}$ y en 1545 cm^{-1} , la banda de deformación $\delta\text{N-H}$.

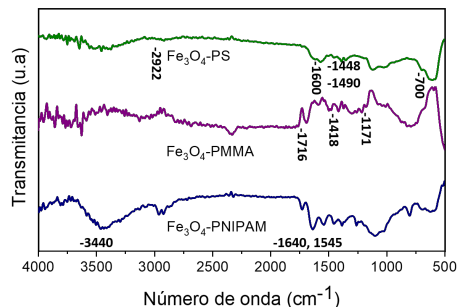


Figura 3. Espectros FTIR de los materiales híbridos.

La Figura 4 presenta los patrones de difracción de rayos X de las NPMs y sus respectivos materiales híbridos. De manera general se observan en todas las muestras las reflexiones características de la Fe_3O_4 correspondientes a una estructura cúbica del tipo espinela inversa (9). Las reflexiones se localizan en 30.3, 35.6, 43.1, 53.7, 57.4, 62.9 y 74.3° que corresponden a los planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511), (440) y (533), respectivamente y reportados para el estándar de este material (JCPDS 19-0629). Se puede observar que en los patrones de las NPMs modificadas y de los materiales híbridos no se presentan reflexiones adicionales, por lo cual se puede mencionar que esta modificación no provoca ninguna alteración o cambio estructural en las NPMs, aspecto importante a considerar para conservar sus propiedades magnéticas.

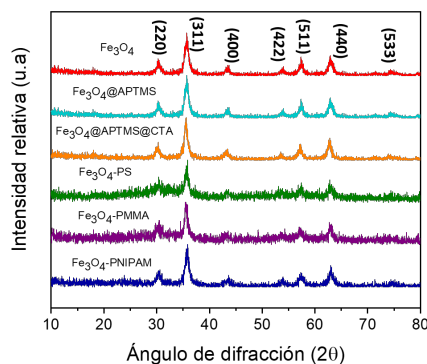


Figura 4. Patrones de difracción de las NPMs y sus materiales híbridos.

En la Figura 5 se presenta una micrografía de TEM para la magnetita. En general, se pueden observar nanopartículas con morfología semiesférica, formando aglomerados debido a su naturaleza magnética. La distribución de tamaños de partícula se encuentra en el intervalo entre 10 y 15 nm, con promedio de 12.52 nm (± 1.32), donde aproximadamente el 50% de las partículas se encuentra en el rango de 12-13 nm (histograma mostrado como inserto). Este tamaño de partícula es ideal para el desarrollo de sistemas de liberación de fármacos basados en NPMs, como ya ha sido descrito previamente en la literatura, para su adecuado reconocimiento y excreción (1).

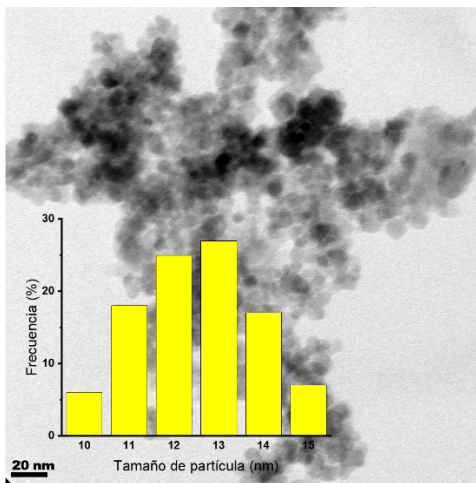


Figura 5. Micrografía de TEM de la Fe_3O_4 y su histograma de distribución de tamaños de partícula.

Por otra parte, el análisis termogravimétrico fue utilizado para cuantificar el contenido de polímero presente en los materiales híbridos obtenidos. La Figura 6 muestra el termograma de TGA para la magnetita, como referencia, que presentó una pérdida de $\approx 9\%$ en peso en un rango de temperatura de 40 a 200 °C, atribuido a la evaporación del agua presente en la muestra. En los termogramas correspondientes a las NPMs modificadas con por APTMS y ancladas al CTA, se observan otras etapas de descomposición gradual, con una pérdida de peso total de 19.77% y 32.83%, respectivamente. En general, en los

termogramas de los materiales híbridos se observa una pérdida de peso alrededor de 400 °C, asociada a la degradación térmica del polímero y que se puede relacionar con el porcentaje de polímero injertado en la superficie de las NPMs: 3% de PS, 8.18% de PMMA y 38.66% de PNIPAM.

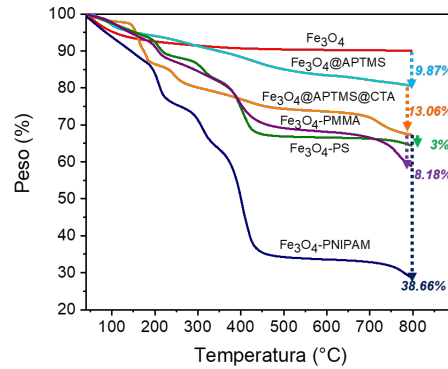


Figura 6. Termogramas de TGA de las NPMs y sus materiales híbridos.

Las propiedades magnéticas de las NPMs y sus materiales híbridos se estudiaron por magnetometría de muestra vibrante (VSM), a temperatura ambiente. La Figura 7 muestra las curvas de histéresis de los diferentes sistemas obtenidos. Todos presentan un comportamiento superparamagnético, típico partículas de tamaño menores a 20 nm. Este comportamiento, se caracteriza por presentar un lazo de histéresis cerrado, cuyo valor de magnetización remanente y coercitividad es cero al retirarse el campo magnético aplicado.

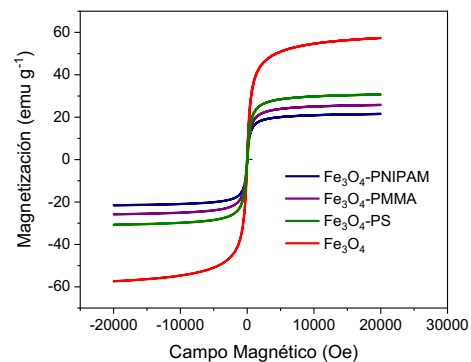


Figura 7. Curvas de histéresis de las NPMs y sus materiales híbridos.

En la Tabla 1 se observa que la magnetización de saturación (M_s) para nanopartículas de Fe_3O_4 es de 59.82 emu g^{-1} , valor menor al reportado para su equivalente en volumen (90 emu g^{-1}) (10), lo cual se ha asociado a la disminución del tamaño de partículas, así como a los defectos superficiales en nanomateriales. Después del injerto de los polímeros, la M_s para cada uno de los materiales híbridos es menor en comparación a la M_s de la Fe_3O_4 . Este valor disminuye debido a la presencia de un material no magnético (polímero), además el polímero anclado a las NPMs cambia la anisotropía magnética de la superficie y conduce a un aumento de la desorientación de los espines de la superficie. Sin embargo, el comportamiento superparamagnético de los materiales puede prevenir la agregación de partículas y permitir su aplicación en el campo biomédico y de bioingeniería (1).

Tabla 1. Valores de magnetización de las NPMs y sus materiales híbridos.

	$M_s \text{ (emu g}^{-1}\text{)}$
Fe_3O_4	59.82
$Fe_3O_4@PS$	30.52
$Fe_3O_4@PMMA$	25.64
$Fe_3O_4@PNIPAM$	21.58

Para la caracterización de los polímeros injertados, se utilizó HCl diluido para separar el material polimérico de las NPMs, a través de la acidólisis del Fe_3O_4 . En cuanto a la caracterización estructural química, para el PS el espectro de 1H -RMN (Figura 8) muestra entre δ 1.3-1.7 ppm las señales anchas características de este polímero correspondientes a los grupos metinos y metilenos de la cadena principal hidrocarbonada y entre δ 6.3-7.45 ppm las correspondientes a los protones de los anillos aromáticos de las unidades repetitivas del PS. De la misma manera, el análisis de las muestras de PMMA y PNIPAM desanclado de las NPMs permitió observar las señales características para cada uno estos polímeros.

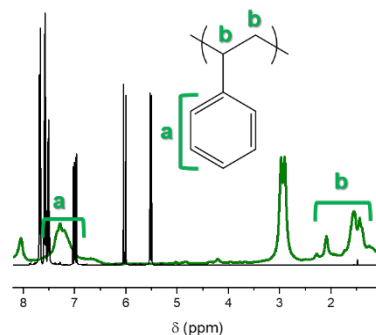


Figura 8. Espectro de 1H -RMN del PS desanclado de las NPMs (verde) en comparación con el monómero (negro).

La distribución de pesos moleculares del PS injertado en las NPMs se presenta en la Figura 9. Los valores del M_n y M_w fueron de 18237 g mol^{-1} y 23480 g mol^{-1} respectivamente con una polidispersidad de 1.287 (Tabla 2), estos valores son semejantes a los reportados para el PS obtenido mediante la técnica de polimerización utilizada para su síntesis (5, 6).

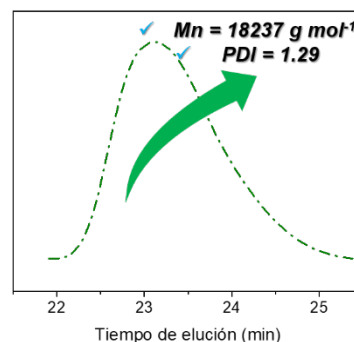


Figura 9. Curva GPC del PS desanclado de las NPMs.

Tabla 2. Valores de pesos moleculares del PS desanclado.

	PS
$M_n \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	18237
$M_w \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	23480
PDI	1.287

Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron nanopartículas de magnetita de morfología semiesférica y tamaños menores a 15 nm, con un comportamiento superparamagnético. A estas nanopartículas se les fue anclado un agente de transferencia de cadena y utilizadas en una polimerización tipo RAFT para obtener nanomateriales híbridos magnéticos. Estos materiales presentaron también un comportamiento superparamagnético, que en conjunto con la respuesta a un estímulo externo pudieran ser utilizados como sistemas duales para liberación de fármacos anticancerígenos e hipertermia magnética.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por el apoyo brindado mediante el Proyecto #A1-S-29092 y la beca de Doctorado #937187 para LOJGM. A la Lic. María Guadalupe Méndez, M.C. Hortensia Maldonado y el Ing. Gilberto Hurtado por la caracterización de las muestras.

Referencias

- Hola, K.; Markova, Z.; Zoppellaro, G.; Tucek, J.; Zboril R. Tailored functionalization of iron oxide nanoparticles for MRI, drug delivery, magnetic separation and immobilization of biosubstances. *Biotechnol Adv.* **2015.** 33, 6, 1162-1176.
- Busti, N. D.; Parra, R.; Góes MS. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Oxides: Versatility and Challenges. En *Functional Properties of Advanced Engineering Materials and Biomolecules*; Zug, Switzerland: Springer Cham.; 2021. pp 349-85.
- Kohestanian, M.; Pourjavadi, A.; Keshavarzi N. Facile and tunable method for polymeric surface modification of magnetic nanoparticles via RAFT polymerization: Preparation, characterization, and drug release properties. *Eur Polym J.* **2022.** 167, 111067.
- Miyazaki, T.; Tange, T.; Kawashita, M.; Jeyadevan B. Structural control of magnetite nanoparticles for hyperthermia by modification with organic polymers: effect of molecular weight. *RSC Adv.* **2020.** 10, 44, 26374-26380.
- Wang, H.; Luo, W.; Chen, J. Fabrication and characterization of thermoresponsive Fe₃O₄@ PNIPAM hybrid nanomaterials by surface-initiated RAFT polymerization. *J. Mater. Sci.* **2012.** 47, 16, 5918-5925.
- Ohno, K.; Ma, Y.; Huang, Y.; Mori, C.; Yahata, Y.; Tsujii, Y.; Perrier S. Surface-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization from fine particles functionalized with trithiocarbonates. *Macromolecules.* **2011.** 44, 22, 8944-8953.
- Lai, J. T.; Filla, D.; Shea R. Functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents. *Macromolecules.* **2002.** 35, 18, 6754-6756.
- Valdés, ACM. Nanopartículas de Magnetita Dopadas con Hf, La, Y y Zr: Síntesis y Caracterización. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Coahuila, UAdeC. Saltillo, Coahuila. 2018.
- Levy, D.; Giustetto, R.; Hoser A. Structure of magnetite (Fe₃O₄) above the Curie temperature: A cation ordering study. *Phys. Chem. Minerals.* **2012.** 39, 169-176.
- Liu, X.; Kaminski, M. D.; Guan, Y.; Chen, H.; Liu, H.; Rosengart, A. J. Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel. *J. Magn. Mater.* **2006.** 306, 2, 248-253.

Síntesis de copolímeros de itaconato de dibutilo y metacrilato de laurilo para el desarrollo de adhesivos sensibles a la presión

Carlos Rafael Casas-Soto^a, Alain Salvador Conejo-Dávila^a, Sergio Gabriel Flores-Gallardo^a, Velia Osuna^a, Alejandro Vega-Rios^{a*}.

^a) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, SC, 31136; alejandro.vega@cimav.edu.mx.

Resumen: Los polímeros renovables poseen el potencial de reemplazar a los monómeros de fuentes petroquímicas. Los principales objetivos de este estudio fueron estudiar la microestructura de copolímeros basados en ácido itacónico (IA), itaconato de di-*n*-butilo (DBI) y metacrilato de laurilo (LMA); y explorar y evaluar estos copolímeros como adhesivos sensibles a la presión (PSA). La síntesis del copolímero se llevó a cabo mediante polimerización por emulsión. La IA se utilizó en una pequeña cantidad fija como comonómero funcional, y se seleccionó LMA debido a la baja temperatura de transición vítrea (T_g). La estructura de los copolímeros sintetizados fue estudiada mediante FTIR, ¹H-RMN, extracción Soxhlet y análisis de peso molecular por GPC. Además, las propiedades viscoelásticas y térmicas de las películas de copolímero se caracterizaron por DMA, DSC y TGA. La T_g y el módulo (G') de la película de copolímeros se pueden ajustar con la relación DBI:LMA, proporcionando una amplia gama de aplicaciones como una alternativa para producir PSA en látex.

Introducción.

La creciente conciencia ambiental y las regulaciones más estrictas sobre el contenido de compuestos orgánicos volátiles en recubrimientos y adhesivos son las principales fuerzas impulsoras para desarrollar procesos o materiales respetuosos con el medio ambiente [1]. Actualmente, la mayoría de los materiales adhesivos sensibles a la presión (PSA) comerciales son a base de acrílico, derivados de recursos fósiles, debido a su alto rendimiento [2]. El término PSA se refiere a un material viscoelástico que se adhiere a una superficie sólida “permanentemente” a temperatura ambiente, bajo una ligera presión y un tiempo de contacto corto sin ninguna transición de fase o reacción química [3]. El uso generalizado del PSA en la vida cotidiana es inmenso, por ejemplo, etiquetas, cintas, notas adhesivas, vendajes, parches y películas protectoras [4]. Sin embargo, los PSA comerciales interfieren con la industria del reciclaje y la calidad de su producto, por ejemplo, el reciclaje de papel. En consecuencia, existen desafíos en la sustitución de estos materiales por polímeros sustentables [4].

Además, se han publicado varios estudios sobre PSA con polímeros sostenibles producido por polimerización en emulsión. Por ejemplo, Droesbake et al. [5] obtuvieron PSA en emulsión a partir de acrilatos (meta)basados en terpenoides que mostraron propiedades adhesivas similares en comparación con un PSA convencional y se clasificaron dentro de PSA de uso general y de alto cizallamiento de acuerdo con las ventanas viscoelásticas (VV). Molina-Gutiérrez et al. reportaron la polimerización de eugenol metacrilado a través de emulsión con propiedades adhesivas [6].

IA es un ácido dicarboxílico alifático insaturado obtenido por la fermentación de carbohidratos utilizando ciertos hongos filamentosos [7] que pueden ser polimerizados mediante polimerización de radicales libres o mediante policondensación. Asimismo, DBI es un monómero de base biológica derivado de la esterificación de IA y 1-butanol [8]. Por último, LMA es un monómero a base de ácidos grasos que proporciona bajas temperaturas de transición vítrea (T_g) en una película de polímero. Por lo tanto, es un excelente sustituto para

reemplazar monómeros de baja T_g , por ejemplo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo, en diferentes aplicaciones industriales [9].

Los principales objetivos de este estudio fueron: (1) estudiar la microestructura de copolímeros basados en ácido itacónico (IA), di-*n*-butil itaconato (DBI) y lauril metacrilato (LMA); (2) explorar estos copolímeros como adhesivos sensibles a la presión (PSA); (3) examinar el efecto de la relación monomérica (DBI: LMA) de copolímeros sintetizados sobre las propiedades viscoelásticas y T_g .

Parte experimental.

Materiales. Itaconato de di-*n*-butilo (DBI), metacrilato de laurilo (LMA), ácido itacónico (IA), dodecil sulfato de sodio (SDS), persulfato de potasio (KPS) y como inhibidor hidroquinona (HQ) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Etanol, éter de petróleo, hidróxido de sodio (NaOH) y amoníaco (28 p/p) fueron adquiridos a Fermont. En todos los experimentos de esta investigación se empleó agua desionizada (DI-H₂O). En la caracterización mediante cromatografía permeación en gel de los copolímeros se utilizó tetrahidrofurano (THF, grado HPLC de JT Baker) como fase móvil y solvente.

Las dispersiones de látex se sintetizaron a través del proceso de polimerización de emulsión por lotes, específicamente, en un reactor de vidrio de tres cuellos (100 mL) equipado con un agitador mecánico, termómetro y entrada de suministro de argón. Las formulaciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Formulaciones de los copolímeros

ID	Copolímero	DBI (g)	LMA (g)	AI (g)
PSA-1000	Poli(DBI ₉₉ -stat-IA ₁)	22.8	0	0.23
PSA-2000	Poli(DBI ₇₄ -stat-LMA ₂₅ -stat-IA ₁)	16.9	5.7	0.23
PSA-3000	Poli(DBI ₄₉ -stat-LMA ₅₀ -stat-IA ₁)	11.2	11.4	0.23
PSA-4000	Poli(DBI ₂₄ -stat-LMA ₇₅ -stat-IA ₁)	5.5	17.1	0.23
PSA-5000	Poli(LMA ₉₉ -stat-IA ₁)	0	22.6	0.23

Instrumentación. Los experimentos de RMN se realizaron en un espectrómetro Bruker Advanced III 400 MHz. Los espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de

Fourier (FT-IR) de los copolímeros (película) se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu IR Affinity-1S, equipado con un accesorio de diamante ATR. Además, los copolímeros se analizaron desde 4000 cm^{-1} hasta 500 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . El contenido de gel de los copolímeros fue determinado usando THF bajo reflujo durante 24 h. Después, las muestras se secaron hasta lograr un peso constante.

Resultados y discusión.

La elucidación de la estructura de los copolímeros PSA-1000 y PSA-5000 se determinó mediante RMN de protón. La Figura 1a y Figura 1b ilustra los espectros de RMN 1H de PSA-1000 y PSA-5000, respectivamente. Estos copolímeros contienen DBI o LMA al 99 % en peso, por lo que se facilita la asignación de las señales correspondientes a su desplazamiento químico. En la Figura 1a, la señal correspondiente a los protones de α -metileno al carbonilo del éster 3 (2H) y la cadena principal 1 (2H) se encuentran entre $\delta = 1,8$ y 3,2 ppm. Además, los sustituyentes de butilo tienen un entorno químico similar, por lo que sus señales se superponen y es imposible diferenciar una de la otra. Sin embargo, es posible observar que las señales de protones 6 y 7 corresponden al α -metileno al oxígeno del éster. Estos protones se encuentran en un campo bajo, alrededor de $\delta = 4$ ppm (4H), debido al efecto inductivo proporcionado por el oxígeno vecino. Por otro lado, la señal del metilo terminal (9 y 10) del sustituyente butilo se observa a $\delta = 0.95$ ppm (6H). El metileno de la cadena de butilo denominada 8 y 8' se observa a $\delta = 1.6$ y 1.4 ppm, respectivamente. El espectro de PSA-5000 (Poli(LMA₉₉-stat-IA₁)), Figura 1b, presenta una señal amplia (2.1 a 1.7 ppm (2H)) asignada al metileno de la cadena principal 11. El singulete perteneciente al metil 13 también se observa a 1.6 ppm (3H). Las señales que confirman el sustituyente dodecilo se localizan a 0.9 ppm, triplete (3H), correspondientes a los protones metílicos 18; el singulete a 1.3 ppm (18H) correspondiente al metileno 17; y las señales de los metilenos 15 y 16 se observan a 3.9 (2H) y 1.0 (2H) ppm, respectivamente [10]. Los copolímeros ternarios PSA-2000, PSA-3000 y PSA-4000 se muestran en la Figura 2 a-c, respectivamente. Las señales,

particularmente a 0.89 y 0.95 ppm, correspondientes a los protones H9, H10, H16 y H18, pueden determinar la proporción de DBI y LMA presentes en cada compuesto.

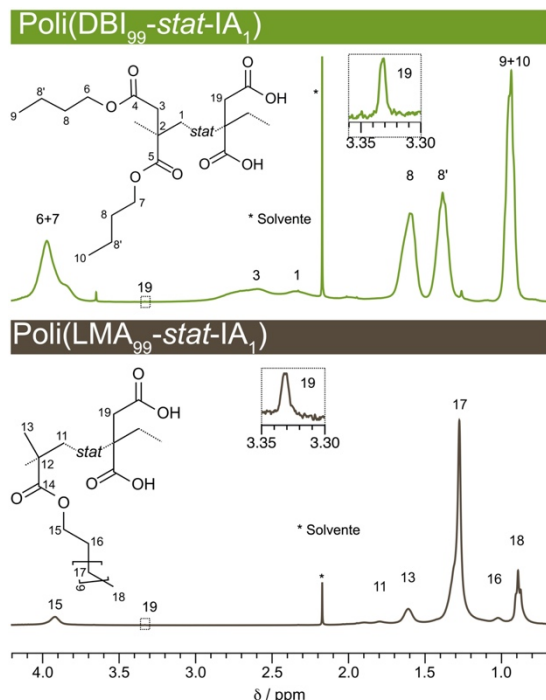


Figura 1. Espectros de RMN de protón de los copolímeros. a) Poli(DBI₉₉-stat-IA₁) PSA-1000; b) Poli(LMA₉₉-stat-IA₁) PSA-5000.

Los copolímeros sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopia FT-IR para determinar su composición química, analizando las frecuencias características del grupo. La primera es la región de 2800–3000 cm⁻¹; los picos a 2923 y 2853 cm⁻¹ se asignan a las vibraciones asimétricas y simétricas de carbono-hidrógeno (C-H), respectivamente, del grupo metileno (-CH₂-) de los sustituyentes alquilo de DBI y LMA. Similar a la caracterización de RMN, esos picos son los más representativos para identificar la presencia de LMA en los diferentes copolímeros porque su intensidad está directamente relacionada con el contenido de LMA en el copolímero.

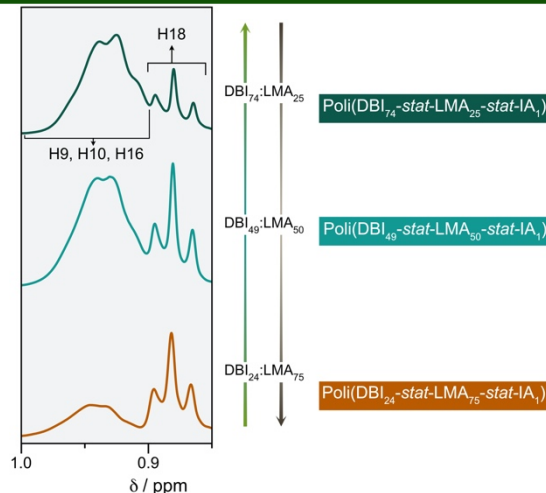


Figura 2. Espectros de RMN de protón. PSA-2000 (Poli(DBI₇₄-stat-LMA₂₅-stat-IA₁)), PSA-3000 (Poli(DBI₄₉-stat-LMA₅₀-stat-IA₁)) y PSA-4000 (Poli(DBI₂₄-stat-LMA₇₅-stat-IA₁)).

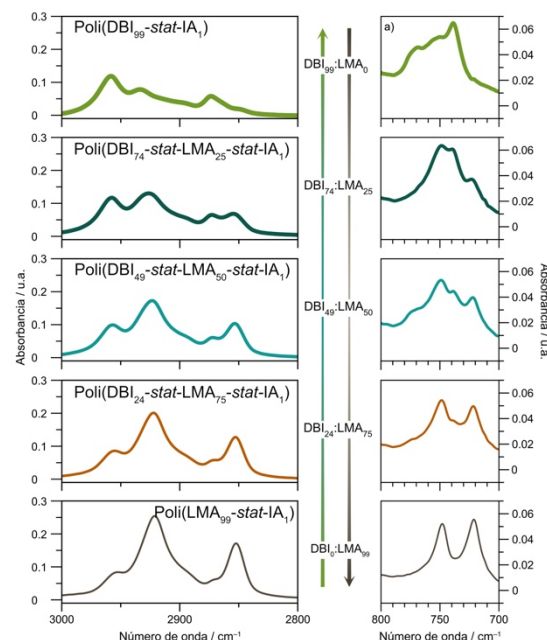


Figura 3. Comparación de los espectros de infrarrojo de los copolímeros. PSA-1000 al PSA 5000.

El látex tiene un tamaño de partícula entre 51 nm y 70 nm, lo que sugiere el control de las condiciones de polimerización en emulsión, ver Figura 4. Los procesos de polimerización en emulsión por lotes y semi-lotes producen látex con una distribución de tamaño de partícula típica de 100 nm. Sin embargo, la distribución del tamaño de partícula está

influenciada por varios factores, como la técnica empleada para dispersar el monómero en la fase acuosa y el tipo y la concentración del iniciador.

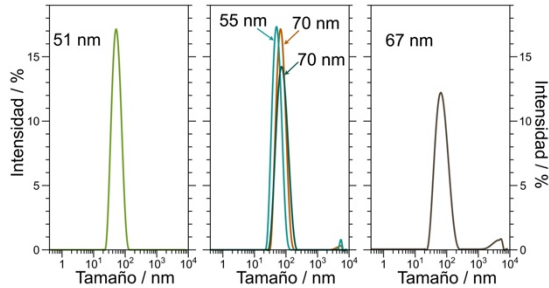


Figura 4. Dispersión de luz dinámica de los copolímeros.

El efecto de la relación de copolímeros (DMA:LMA) sobre la T_g fue estudiado. Esta propiedad fisicoquímica es un factor significativo que afecta las propiedades adhesivas [11]. La Figura 5 ilustra los termogramas de PSA-1000, PSA-2000, PSA-3000, PSA-4000 y PSA-5000. La muestra PSA-1000 tiene una T_g de 19 °C, y para PSA-5000, T_g no fue posible observar; sin embargo, mostró un pico de fusión endotérmico alrededor de -28 °C asociado con dominios cristalinos que surgen de la cristalización de las largas cadenas laterales de alquilo de la LMA. Estos resultados coinciden con los datos reportados para poli(LMA) [12]. El aumento en la proporción de LMA en copolímeros (PSA-2000 < PSA-3000 < PSA-4000) produce una disminución en el valor de T_g , específicamente a -10 °C, -23.5 °C y -53 °C, respectivamente. El análisis termogravimétrico (TGA) bajo atmósfera no oxidativa y condiciones no isotérmicas fue empleado para evaluar la estabilidad térmica de las películas formadas a partir de los copolímeros. La Figura 6 muestra las curvas termogravimétricas de las películas de copolímero. Los termogramas de las muestras PSA-1000, PSA-2000, PSA-3000, PSA-4000 y PSA-5000 presentan 2 etapas de degradación. La primera etapa, 160-240 °C, podría atribuirse a la pérdida de compuestos volátiles de bajo peso molecular y oligómeros. En la segunda etapa ($T > 240$ °C), la despolimerización ocurre durante la degradación térmica no oxidativa de los itaconatos poli(di-*n*-alquilo) según Popović et al. [13].

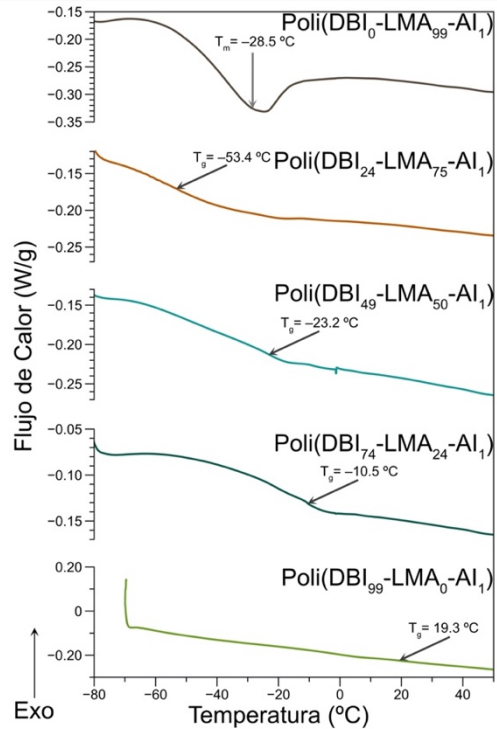


Figura 5. Calorimetría diferencial de barrido de los copolímeros.

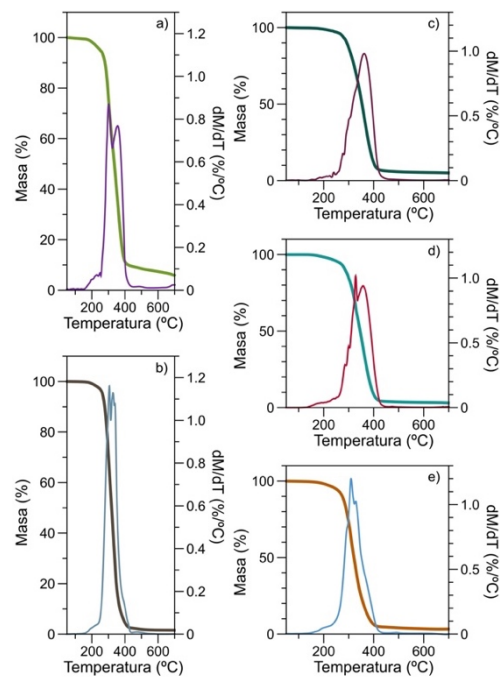


Figura 6. Termogramas de los copolímeros.

El reómetro permite evaluar el comportamiento viscoelástico de los

adhesivos en bulto, y relacionarlo con su desempeño en función de su temperatura o frecuencia, de modo que el barrido de frecuencia oscilatoria es una herramienta valiosa para caracterizar la microestructura y el comportamiento de unión y despegue de los adhesivos [14]. La Figura 7 ilustra el módulo de almacenamiento (G') frente a la frecuencia de las películas de copolímeros. Es importante tener en cuenta que el G' aumenta para PSA-1000, PSA-2000, PSA-3000, PSA-4000 y PSA-5000 con respecto a la frecuencia que exhibe un comportamiento elástico significativo. A excepción de PSA-5000, hay una tendencia a disminuir G' alrededor de 2 Hz porque la reducción de T_g influye en la movilidad de la cadena del polímero y suaviza las películas. En comparación con PSA-2000, PSA-3000 y PSA-4000, la muestra PSA-5000 tiene un módulo alto; sin embargo, con tendencia a cero a bajas frecuencias (0,1 Hz).

3000, PSA-4000 y PSA-5000. Es importante tener en cuenta que la ventana de PSA-1000 se coloca fuera de la tabla de VW porque tiene la T_g más alta que los otros copolímeros. Mientras tanto, el rendimiento de PSA-2000 se localiza en el cuadrante 2, correspondiente a alto cizallamiento, alto módulo y alta disipación. Sin embargo, según el criterio de Dahlquist se encuentra en el límite del valor de referencia. La evaluación de PSA-3000 es compleja porque está posicionada en los cuadrantes 1, 2, 4 y la región central. No obstante, el 60% del área se encuentra dentro de la parte central clasificada como PSA de propósito general. Asimismo, PSA-5000 presenta un tamaño de ventana que interactúa con el cuadrante 1, cuadrante 2 y central. El comportamiento de PSA-4000 es sorprendente; sus valores coinciden en el centro del gráfico, lo que sugiere que tiene un alto potencial como PSA de propósito general.

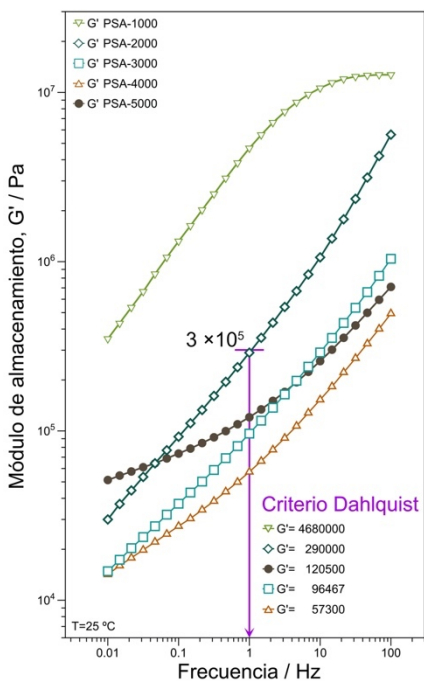


Figura 7. Módulo de almacenamiento (G') vs. frecuencia de los copolímeros en forma de película.

Las ventanas viscoelásticas (VW) son otro principio que ilustra las aplicaciones potenciales del PSA. El gráfico de VW ilustra las posibles aplicaciones para PSA teniendo en cuenta G' y G'' . La Figura 8 muestra el VW de las muestras PSA-1000, PSA-2000, PSA-

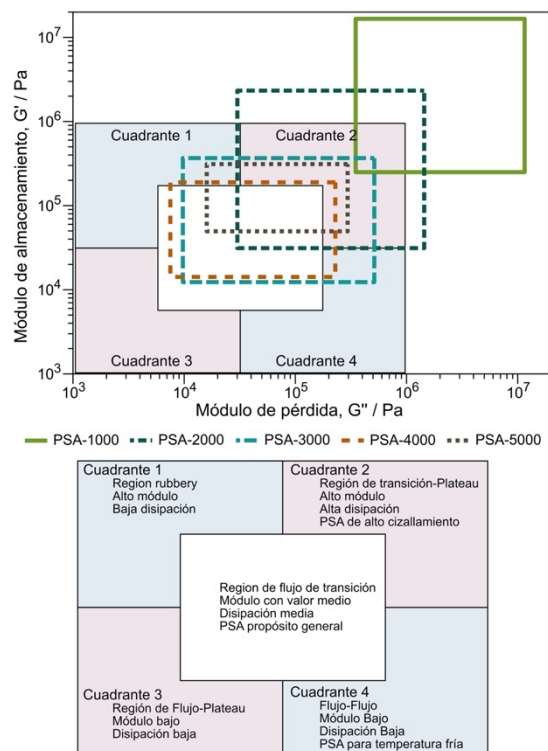


Figura 8. Ventanas viscoelásticas (G' vs G'') de los copolímeros.

Conclusiones.

En el presente estudio, los copolímeros a base de ácido itacónico (IA), itaconato de di-n-butilo (DBI) y monómeros de metacrilato de laurilo (LMA) se sintetizaron mediante polimerización

en emulsión. Varios copolímeros con una relación DBI:LMA diferente y la misma cantidad de IA (1 p/p) fueron sintetizados. Las técnicas espectroscópicas, RMN y FTIR, confirmaron que la composición final era cercana a la de la formulación teórica, indicando la incorporación de los monómeros en la cadena del copolímero. La relación DBI:LMA fue de 99.6:0, 68.1:31.4, 47.8:52.0, 23.5:76.18 y 0:99.3 para PSA-1000, PSA-2000, PSA-3000, PSA-4000 y PSA-500, respectivamente. El valor IA, en el mismo orden, fue 0.35, 0.38, 0.13, 0.29 y 0.68 p/p. Las películas de copolímero mostraron una sola temperatura de transición vítrea que sugiere una polimerización aleatoria estadística. Los hallazgos de este estudio de la relación de copolímero en propiedades reológicas y adhesivas como primer enfoque también demuestran la viabilidad de utilizar los monómeros IA, DBI y LMA como adhesivos sensibles a la presión (PSA). El PSA-4000 presentaba propiedades de equilibrio equilibrado y fue clasificado como un PSA de propósito general. Las películas de copolímero con más del 50% de DBI en la formulación pueden ser útiles en aplicaciones adhesivas fuera del PSA.

Agradecimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) por la beca otorgada a Carlos Rafael Casas Soto (649824).

Referencias.

- Cunningham, M.F.; Campbell, J.D.; Fu, Z.; Bohling, J.; Leroux, J.G.; Mabee, W.; Robert, T. Future Green Chemistry and Sustainability Needs in Polymeric Coatings. *Green Chem.* **2019**, *21*, 4919–4926.
- Mapari, S.; Mestry, S.; Mhaske, S.T. Developments in Pressure-Sensitive Adhesives: A Review. *Polym. Bull.* **2021**, *78*, 4075–4108.
- Benedek, I. *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 2004; pp. 1–50.
- Droesbeke, M.A.; Aksakal, R.; Simula, A.; Asua, J.M.; Prez, F.E.D. Biobased Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *117*, 101396.
- Droesbeke, M.A.; Simula, A.; Asua, J.M.; du Prez, F.E. Biosourced Terpenoids for the

Development of Sustainable Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives: Via Emulsion Polymerization. *Green Chem.* **2020**, *22*, 4561–4569.

- Molina-Gutiérrez, S.; Li, W.S.J.; Perrin, R.; Ladmiral, V.; Bongiovanni, R.; Caillol, S.; Lacroix-Desmazes, P. Radical Aqueous Emulsion Copolymerization of Eugenol-Derived Monomers for Adhesive Applications. *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 4514–4521.
- Kuenz, A.; Krull, S. Biotechnological Production of Itaconic Acid—Things You Have to Know. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2018**, *102*, 3901–3914.
- Li, L.; Liu, S.; Xu, J.; Yu, S.; Liu, F.; Xie, C.; Ge, X.; Ren, J. Esterification of Itaconic Acid Using $\text{Ln}\sim\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sm}^{3+}$) as Catalysts. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2013**, *368–369*, 24–30.
- Ahmad, H.; Hasan, M.K.; Miah, M.A.J.; Ali, A.M.I.; Tauer, K. Solvent Effect on the Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Lauryl Methacrylate in Aqueous Media. *Polymer* **2011**, *52*, 3925–3932.
- Varma, I.K.; Nair, M.V.; Karan, V.K.; Varma, D.S. Thermal Characterization of Methyl Methacrylate-Alkyl Methacrylate Copolymers. *Thermochim. Acta* **1989**, *142*, 189–201.
- Jovanović, R.; Dubé, M.A. Screening Experiments for Butyl Acrylate/Vinyl Acetate Pressure-Sensitive Adhesives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 6668–6675.
- Arrighi, V.; Holmes, P.F.; McEwen, I.J.; Terrill, N.J.; Qian, H. Nanophase-Separated Regions and Side-Chain Relaxation in Dialkyl Itaconate Copolymers. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3306–3307.
- Popović, I.G.; Katsikas, L.; Veličković, S.J. The Non-oxidative Thermal Degradation of Poly(di-*n*-alkyl itaconates). I. Analysis of the Thermolysis Volatiles. *Polym. Degrad. Stabil.* **2005**, *89*, 153–164.
- Ghosh, P.; Hoque, M.; Karmakar, G.; Das, M.K. Dodecyl Methacrylate and Vinyl Acetate Copolymers as Viscosity Modifier and Pour Point Depressant for Lubricating Oil. *Int. J. Ind. Chem.* **2017**, *8*, 197–205.

Evaluación de las propiedades electroquímicas de polímeros electroactivos

Claudia Ivone Piñón-Balderrama¹, Erasto Armando Zaragoza-Contreras¹.

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV), Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua, C.P. 31136, Chihuahua, Chih. claudia.pinon@cimav.edu.mx; armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Resumen: El presente trabajo de investigación se enfoca en el estudio de monómeros bifuncionales también llamados surfámeros conteniendo grupos anilinio (amina cuaternaria) que pueden ser polimerizados. Las sales de anilinio de dodecilsulfato de anilinio (P1) y estirensulfato de anilinio (PS1) fueron empleadas como moléculas precursoras o monómeros y el producto de la polimerización fue analizado vía resonancia magnética de protón. Las propiedades electroactivas del P1, PS1 y sus diferentes relaciones molares fueron evaluadas por voltametría cíclica en un amplio rango de pH (2-8) y velocidades de escaneo de 0.05 a 100 V/s. Los espectros de UV-vis evidenciaron las bandas de absorción características de las transiciones de la polianilina demostrando la electroactividad de los polímeros sintetizados. Fue encontrado que utilizando los surfámeros de P1 y PS1, es posible modificar los potenciales de oxidación y reducción de una polianilina modificando el tamaño del ión dopante. Además, se logra modificar el punto de dedope empleando relación 50/50 %p de P1 y PS1. Lo anterior resulta particularmente útil para sistemas de sensado que trabajan a pH fisiológico (6-7). También, las polianilinas obtenidas a partir de los surfámeros empleados en el presente trabajo resultaron en polímeros con mejores propiedades de dispersabilidad y por lo tanto procesabilidad, lo cual, representa una limitante para las aplicaciones del polímero conductor obtenidas a partir de monómeros convencionales.

Introducción

La generación de tecnologías emergentes requiere de materiales novedosos que puedan cumplir funciones cada vez más diversas. Es por ello que el interés en el desarrollo de nuevas estructuras hace posible pensar en una gama de compuestos con diferentes propiedades y posibles aplicaciones. Los surfámeros, son moléculas que poseen estas propiedades ya que exhiben una doble funcionalidad, pudiendo desempeñarse ya sea como surfactantes con capacidades para estabilizar una polimerización o agentes dispersantes, así como también, como monómeros precursoros en la obtención de polímeros funcionales.

La polianilina (PAni), conocida como negro de anilina, ha sido estudiada desde muchos años atrás. Es el producto polimérico de la oxidación de la anilina en condiciones ácidas. La PAni es uno de los polímeros conductores de mayor interés debido a su estabilidad química, electroquímica y a su alta conductividad [1]. En este sentido,

interesantes propiedades electroactivas que hacen a este polímero extremadamente atractivo para numerosas aplicaciones en diversos campos tecnológicos como son el control de la corrosión [2], el almacenamiento de energía [3], microelectrónica [4] o en el campo de sensores y biosensores [5-7]. A pesar de sus remarcables propiedades, al igual que otros polímeros intrínsecos eléctricamente conductores, la polianilina es insoluble, infusible y casi no es procesable, además, de exhibir pérdida de sus propiedades electroactivas a pH>4, lo que dificulta su empleabilidad en múltiples aplicaciones, especialmente, en aquellas que involucran el sensado de analitos que trabajan a pH fisiológicos (6-7). En este sentido, numerosas investigaciones han sido enfocadas en mejorar las limitantes de la PAni utilizando matrices procesables, formulación de compósitos y estrategias de síntesis empleando monómeros modificados, con el objetivo de mejorar sus propiedades como procesabilidad, solubilidad y punto de dedope,

a la vez que mantiene sus propiedades ópticas, espectroscópicas y electrocromáticas. El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo principal la obtención de polianilina en su estado conductor a base de surfámeros de bencensulfonato de anilinio (DBS-AN) y dodecil sulfonato de anilinio (DS-AN) para mejorar su procesabilidad y punto de dedope, además, de evaluar las propiedades ópticas y electroactivas de los polímeros conductores obtenidos a partir de los monómeros bifuncionales.

Se seleccionaron como contraiones de los grupos amino cuaternarios a los aniones de dodecil sulfato y dodecibenzen sulfonato, considerando que los análogos compuestos con sodio como contraión, son excelentes surfactantes para un sinnúmero de aplicaciones.

Parte experimental.

Materiales. La anilina (Sigma-Aldrich) fue destilada al vacío y almacenada en el refrigerador antes de su uso; persulfato de amonio (AldrichCo.) fue recristalizado en agua tridestilada. Los monómeros de sodio 4-Estirenosulfonato de sodio y dodecil sulfonato de sodio (Aldrich Co.), ácido clorhídrico y ácido sulfúrico (Fermont) se utilizaron tal como fueron recibidos.

Instrumentación. La caracterización estructural se llevó a cabo utilizando un espectrómetro de infrarrojo (GX-FTIR Perkin Elmer) en el modo de reflectancia atenuada. Cada espectro corresponde al promedio de 30 escaneos con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} . La caracterización se complementó con resonancia magnética nuclear de protones (RMN 1H) (Ascend 400, corredor) corridos a 400 MHz, 7,05 T y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando agua deuterada (D₂O) como disolvente y tubos de muestra de 5 mm de diámetro exterior. Los espectros fueron adquiridos con 16 acumulaciones y un tiempo de adquisición de 1,73 s. La caracterización electroquímica se realizó en un analizador de potenciostato/galvanostato (Modelo 1260 plus 1287, Analítica de Solartron). Las mediciones se realizaron en un celda estándar de tres electrodos a temperatura ambiente, utilizando un contraelectrodo de platino de 1 cm^2 , un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl y un

electrodo de trabajo de pasta de carbón con la muestra de polímero depositada por drop cast. El electrolito empleado para realizar la corrida fue una solución 0.1M de sodio 4-estirenosulfonato de sodio y dodecil sulfonato de sodio en un rango de pH de 2 a 8 utilizando soluciones de H₂SO₄ y NaOH para realizar el ajuste. Finalmente, la caracterización óptica se realizó por espectroscopía de UV-vis en Cary 5000. Los espectros fueron grabados en un rango de 250 a 1000 nm.

Síntesis de las sales de anilinio (PS1 y P1).

El monómero de 4-estirenosulfonato de bencenamino que en lo sucesivo se nombra como PS1 se obtuvo de la siguiente manera. Primero una solución de 4-estirenosulfonato de sodio (NaSS) (4,4251 g, 0,0214 mol) en ácido clorhídrico 0,1 M (30 mL) fue preparada y enfriada en un recipiente con baño de hielo. bañera. Luego, la anilina (2 g, 0.0214 mol) fue goteada lentamente en el presencia de agitación magnética. Al final de la adición de anilina, se obtuvo un precipitado blanco, lo que indicó la reacción de sustitución de contraiones en el sulfonato de estireno. Posteriormente, el producto fue recuperado por filtración; el sólido obtenido fue cristalizado empleando 20 mL de agua tridestilada y calentado a aproximadamente $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, y posteriormente enfriado en baño de hielo.

El dodecilsulfato de anilinio (P1) fue sintetizado de una manera similar con el procedimiento brevemente descrito a continuación:

El hidrocloreto de anilinio, resultó de la protonación de la anilina al hacerla reaccionar con el ácido clorhídrico en relación 1:1 molar, a esta se le adiciona la cantidad suficiente de agua para disolverla. Posteriormente se preparó una solución acuosa de dodecil sulfato de sodio (SDS) en relación molar 1:1 con respecto a la anilina, y se mezcló con la solución hidrocloreto de anilinio previamente obtenida. Se produce el intercambio de iones generando la precipitación de la sal dodecilsulfato de anilinio, debido a su baja solubilidad en el agua. La purificación de la sal se realizó mediante la saturación de la solución acuosa a temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; Posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente, al disminuir su temperatura precipitó y se recuperó por filtrado, se evapora a temperatura ambiente y

se guarda bajo refrigeración a 4°C. La figura 1 esquematiza la obtención de las sales de anilino

Polimerización de PS1 y P1 La síntesis de PAni's a partir de ambos surfámeros se llevó a cabo mediante polimerización oxidativa. El cual se describe a continuación:

Para la polimerización de PS1, 0,2 g (.00072 mol) de PS1 fueron disueltos en 15 mL de agua tridestilada. Posteriormente, una solución de APS (0,1974 g, .000864 mol) en agua tridestilada (5 mL) fue preparada. Para iniciar la polimerización, la solución de APS se agregó a la solución de PS1. Se dejó polimerizar el sistema durante 24 horas a -2 °C. La relación molar de PS1 a APS fue de 1,0:1,2. Los la polianilina obtenida se denominó PAni-PS1. La polimerización del P1 se realizó en un procedimiento igual y este fue identificado como PAni-P1. Además, un copolímero preparado por relación molar 50/50 P1:PS1 fue sintetizado con el procedimiento anteriormente descrito.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de PAni-P1 y PAni-PS1

ID	Monómero (mol)	APS
PAni-P1	0.00072	0.000864
PAni-PS1	0.00072	0.000864
PAni(P1-co-PS1)	0.00036-	0.000864
	0.00036	

Resultados y discusión.

La eficiencia de la síntesis de las sales de de bencensulfonato de anilino (PS1) y dodecil sulfonato de anilino (P1) fue corroborada por resonancia magnética de protón. El espectro 1H NMR de PS1 y P1 en la Figura 1 a,b, respectivamente entre ellos la diferencia más significativa es el multiplete en $\delta = 7.44$ ppm en el espectro de P1 correspondiente a los protones del catión anilinio. En el caso del P1 los multipletes a $\delta = 7.28$ ppm y $\delta = 7.28$ correspondientes también al mismo catión. Estas señales dan evidencia de la presencia de grupo anilinio en las sales de anilino. El resto de los protones fueron identificados y resumidos en la Tabla 2.

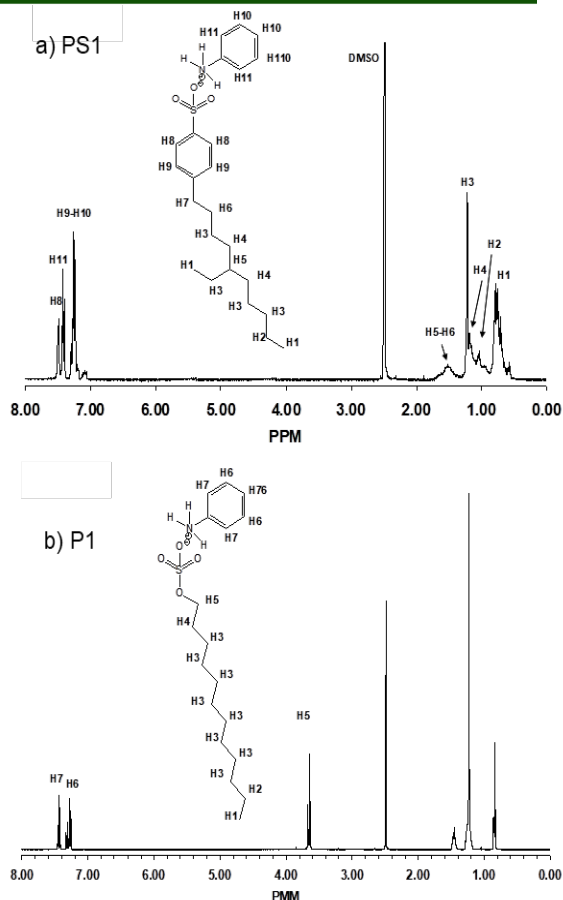


Figure 1. Espectro de 1H NMR (a) PS1 (b) P1. Las muestras fueron analizadas en DMSO deuterado ((CD₃)₂S=O; $\delta = 2.49$ ppm).

Tabla 2. Identificación de protones en el espectro 1HNMR de PS1(a) y P1 (b).

Protón	PS1 δ (ppm)	P1 δ (ppm)
H1	m,0.75	t,0.85
H2	m,1.04	m,1.26
H3	m,1.22	s,1.23
H4	m,1.22	m,1.43
H5	m,1.5	t,3.65
H6	m,1.5	
H7	----	
H8	m,7.48	
H9	m,7.19	
H10	m,7.24	
H11	m,7.44	

Tras la polimerización oxidativa de ambos surfámeros, el producto obtenido resulto en un polvo verde característico de la polianilina en su estado conductor de estructura emeraldina sal [8]. Para evaluar las propiedades electroactivas de los polímeros obtenidos a

partir de los surfámeros se empleó la técnica de voltametría cíclica. Para llevar a cabo esta medición, los polímeros sintetizados fueron dispersados en agua y sonicados durante 2 minutos, cabe señalar que, los polímeros exhibieron excelente dispersabilidad en agua, lo cual, para diversas aplicaciones es altamente requerido, por ejemplo, en el campo de los sensores, un polímero con alta dispersabilidad en agua, permite generar películas más homogéneas, lo que a su vez, genera resultados más eficientes en la detección de un analito de interés y con gran reproducibilidad.

Los voltamogramas se obtuvieron en un rango de pH de 2 a 8. La Figura 2 muestra el voltamograma de la PANi(P1-co-PS1), en el se pueden observar todas las transiciones de oxidación y reducción característicos del polímero. Los picos catódicos apareciendo entre 0.2 y 0.3 corresponden a la transición leucoemeraldina-emeraldina y el segundo entre 0.7 y 0.8 a la transición emeraldina-vernigranilina. Las señales anódicas y catódicas aparecen como pares redox, lo que indica la reversibilidad de las transiciones entre las diferentes estructuras. Además, se observó que las polianilinas obtenidas a partir de los surfámeros P1 y PS1 continuaron exhibiendo habilidad para llevar a cabo el proceso redox incluso a pH de 6.

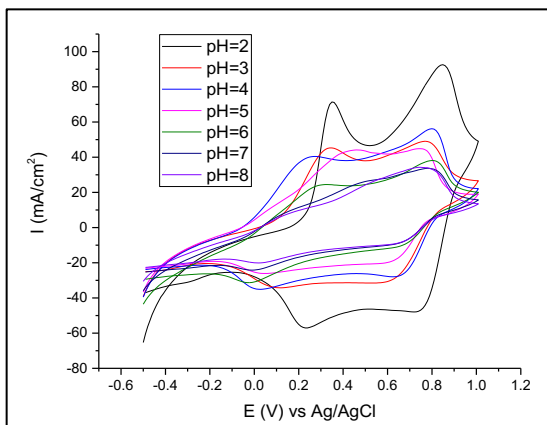


Figure 2. Voltamograma de PANi(P1-co-PS1).

Este resultado resulta particularmente útil para el sensado de analitos que trabajan a pH fisiológicos, como por ejemplo, dispositivos médicos que evalúan la concentración de un

analito de interés en muestras de orina, sangre, saliva, etc.

Los espectros de absorción de UV-vis fueron evaluados para las dispersiones de PANi en pH de 2 a 8. La posición y las bandas en el espectro, son sensibles al estado de oxidación, forma electrónica de la PANi (conductora o no conductora) [9], la conformación y la longitud de la conjugación [10]. Estos cambios se basan en la formación de la banda polarónica medio llena que se forma por la interacción entre polarones separados (2 polarones por cada unidad de repetición tetramérica), lo cual es congruente con las propiedades ópticas y eléctricas de la emeraldina sal. En la figura 3, los espectros se identifican absorciones atribuidas a las transiciones de $\pi-\pi^*$ ($\lambda_{m\acute{a}x} \sim 348$ nm), polarón- π^* ($\lambda_{m\acute{a}x} \sim 430$ nm) y π -polarón ($\lambda_{m\acute{a}x}$ entre 800 y 860 nm) con bandas bien localizadas.

La presencia de un máximo de absorción en la región límite del visible-IR cercano también indica que el producto de estas síntesis presenta predominantemente sus cadenas en una conformación compacta. Este tipo de conformación puede ser atribuida a defectos de torsión entre los anillos aromáticos provocados porque los polarones de cada unidad tetramérica están aislados unos de otros. Por consiguiente, la banda polarónica tiene poca dispersión de energía y se muestra bien localizada

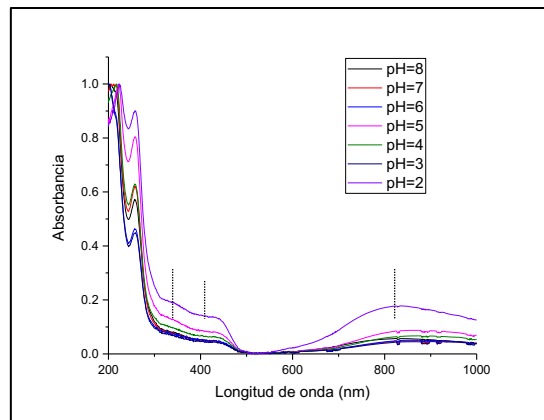


Figure 3. Espectros de absorción UV-vis de PANi(P1-co-PS1).

Conclusiones.

Fue estudiado el uso de surfámeros de dodecilsulfato (P1) y estirensulfato de anilinio (PS1) como monómeros para la polimerización de anilina, los resultados evidenciaron que Es posible modificar los potenciales de oxidación y de reducción de una polianilina modificando el tamaño del ión dopante y por lo tanto, modificar las propiedades ópticas, conductivas y el punto de dedope del polímero.

El copolímero PANi(P1-co-PS1) exhibieron habilidad para llevar a cabo el proceso redox incluso a pH de 6. Este resultado resulta particularmente útil para el sensado de analitos que trabajan a pH fisiológicos, como por ejemplo, dispositivos médicos que evalúan la concentración de un analito de interés en muestras de orina, sangre, saliva, etc.

Agradecimientos.

Esta investigación fue financiada por el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, SC (CIMAV), número subvención de PI-22-03. Deseamos agradecer al CONACYT por la beca de estancia posdoctoral otorgada a Claudia Ivone Piñón Balderrama CVU 387600

Referencias.

1. Echeverría, R., Miras, M. C., & Barbero, C. (2003). Síntesis y propiedades de películas compuestas de polianilina y polímeros dieléctricos. *Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Mater.*
2. Bertuoli, P. T., Baldissera, A. F., Zattera, A. J., Ferreira, C. A., Aleman, C., & Armelin, E. (2019). Polyaniline coated core-shell polyacrylates: Control of film formation and coating application for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 128, 40-51.
3. Wang, H., Lin, J., & Shen, Z. X. (2016). Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. *Journal of science: Advanced materials and devices*, 1(3), 225-255.
4. Li, J., Liu, L., Zhang, D., Yang, D., Guo, J., & Wei, J. (2014). Fabrication of polyaniline/silver nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes composites for flexible microelectronic circuits. *Synthetic metals*, 192, 15-22.
5. Dhand, C., Das, M., Datta, M., & Malhotra, B. D. (2011). Recent advances in polyaniline

based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(6), 2811-2821.

6. Karyakin, A. A., Vuki, M., Lukachova, L. V., Karyakina, E. E., Orlov, A. V., Karpachova, G. P., & Wang, J. (1999). Processible polyaniline as an advanced potentiometric pH transducer. Application to biosensors. *Analytical chemistry*, 71(13), 2534-2540.

7. Sen, T., Mishra, S., & Shimpi, N. G. (2016). Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review. *RSC advances*, 6(48), 42196-42222.

8. Angelopoulos, M., Asturias, G. E., Ermer, S. P., Ray, A. S. E. M., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., ... & Epstein, A. J. (1988). Polyaniline: solutions, films and oxidation state. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 160(1), 151-163.

9. Wallace, G., & Spinks, G. (2007). Conducting polymers—bridging the bionic interface. *Soft Matter*, 3(6), 665-671.

10. Y. Xia, J. M. Wiesinger, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Chem. Mater.* 7 (1995) 443-445.

Síntesis de nuevos polímeros iónicos termo asociativos

Enrique Javier Jiménez Regalado*, Claudia Rivera Vallejo, Claude StThomas

Centro de Investigación en Química Aplicada, 140 Blvd. Enrique Reyna C.P. 25294 Saltillo, Coahuila, México.

Resumen: Se sintetizaron copolímeros iónicos termosensibles solubles en agua en polimerización en solución. Se utilizaron compuestos derivados de acrilamido como: acrilamida (AM), N-isopropilacrilamida (NIPAM) y ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propano sulfónico (AMPS). La temperatura de reacción fue de 50 °C y el tiempo fue de 6 h. Se prepararon cinco copolímeros con diferente composición teórica: [AM]/[NIPAM]/[AMPS-Na] (([25]/[25]/[50], [45]/[45]/[10], [35]/[35]/[30], [50]/[50]/[0] y [50]/[0]/[50] % mol). Los polímeros sintetizados se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis de viscosidad de los polímeros en función de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) y la variación de temperatura. Se estudiaron los comportamientos reológicos en función de cuatro temperaturas (25, 40, 60 y 80 °C) en presencia de diferentes concentraciones poliméricas, del 1 a 8 % en peso. Se prepararon soluciones poliméricas acuosas específicas al 5 % en peso y se añadieron soluciones de sal (NaCl) entre sí para alcanzar soluciones poliméricas saladas de 5, 10, 15, 20 y 25 % en peso. Las soluciones poliméricas al 5 % en peso y al 25 % en peso de NaCl se calentaron a 150 °C durante 72 h. para examinar la estabilidad de los polímeros. Sobre la base de los resultados adquiridos, dos soluciones poliméricas demostraron un comportamiento de espesamiento interesante y el aspecto físico de estas soluciones poliméricas saladas mostraron una disolución completa, es decir, sin separación de fases a alta concentración de sal 25 % en peso y 150 °C.

Introducción

La poli(acrilamida soluble en agua y sus (co)polímeros derivados son ampliamente utilizados como fluidos viscosificantes en varias aplicaciones industriales como: pinturas y recubrimientos, tratamiento de aguas residuales, industrias textiles y papeleras, estabilizadores de suelos, industrias mineras y de petróleo / gas, entre otras. [1-5]. En el caso de las áreas petroquímicas, la aplicación más interesante de los (co)polímeros solubles en agua se refirió a sus capacidades para controlar la viscosidad de los medios acuosos dentro del pozo [6-11]. Sin embargo, debido a las duras condiciones de algunos pozos con una alta concentración de salinidad superior a 250 000 ppm y un rango de temperatura entre 140 y 180 °C, la inundación de polímeros empleada durante la recuperación mejorada de petróleo (EOR) requiere de materiales con características específicas. Por lo tanto, el proceso requiere del uso de (co)polímeros que permitan resistir altas concentraciones de salinidad y alto rango de temperatura con el

objetivo de preservar la viscosidad de los medios acuosos para mejorar la recuperación de petróleo crudo. Es bien sabido que la alta concentración de salinidad en salmuera y la alta temperatura pueden reducir la capacidad de engrosamiento de las poli(acrilamidas). Además, la presencia de algunos iones (especialmente iones bivalentes) puede causar la floculación de (co)polímeros solubles en agua en estas condiciones [12, 13].

En ausencia de copolímeros solubles en agua disponibles comercialmente como modificadores reológicos para EOR en pozos con condiciones severas, en este trabajo, presentamos la síntesis y las propiedades reológicas de diferentes copolímeros iónicos solubles en agua compuestos de acrilamida (AM), N-isopropilacrilamida (NIPAM) y ácido sulfónico 2-acrilamida-2-metil-1-propano sulfónico (AMPS o sal). Se realizaron reacciones de polimerización por radicales libres a 50 °C durante 6 h y se utilizó ácido 4,4'-azobis(-4-cianopentanoico) (ACPA) como iniciador. Se sintetizaron cinco copolímeros

[AM]/[NIPAM]/[PAMPS] = ([25]/[25]/[50], [45]/[45]/[10], [35]/[35]/[30], [50]/[50]/[0], y [50]/[0]/[50]), y se caracterizaron tanto química como físicamente.

Parte experimental.

Materiales. NaCl (grado de reactivo, $\geq 99,0\%$), hidróxido de sodio (NaOH, grado de reactivo, $\geq 98,0\%$, pellets anhidros), acrilamida (AM, $\geq 99,0\%$), N-isopropilacrilamida (NIPAM, 97%), ácido sulfónico 2-acrilamida-2-metil-1-propano (AMPS, 98%), ácido 4,4'-azobis(4-ciano-pentanoico (ACPA, $\geq 99,0\%$) y óxido de deuterio (D₂O, $99,98$ átomo % \pm $0,01$ átomo %D) se compraron a Sigma Aldrich y se utilizaron sin purificación adicional. El agua desionizada se ha recogido de un instrumento UV clásico de Purelab.

Instrumentación. Resonancia magnética nuclear. Los análisis de RMN se llevaron a cabo en un instrumento de avance Bruker de 500 MHz, las muestras de polímeros se disolvieron en óxido deuterado (D₂O) y las mediciones se realizaron a 25 °C. Los datos de RMN 1H se adquirieron utilizando el programa de pulso zg30, Número de exploraciones = 16, Tiempo de adquisición A = 3.2768 seg. Las mediciones de RMN 13C se realizaron bajo un programa de pulso zgig30 con espectro 1H desacoplado sin NOE donde Número de exploraciones = 16380, tiempo de adquisición AQ = 1.10 seg.

Reómetro. Dependiendo de la viscosidad de los copolímeros, se utilizaron dos instrumentos geométricos: placa de cono (50 mm 2°) y double gap. El estudio reológico se realizó en un reómetro Anton Paar MCR 501 acoplado a un baño de calentamiento Julabo F-25.

Síntesis de los copolímeros iónicos.

Se preparó una serie de copolímeros iónicos solubles en agua y se realizó una reacción en polimerización en solución a 50 °C en un reactor de 1 L equipado con agitación mecánica, refrigerante, tabique y conectado a un baño de recirculación con el objetivo de controlar la temperatura de reacción. En todas las reacciones, el contenido de sólidos se calculó al 10 % en peso.

Se llevó a cabo una reacción típica de la siguiente manera: en un vaso de precipitado se colocaron 9.82 g de AM y 15.63 g de

NIPAM, se disolvieron en agua, esta solución se fijo a un pH de 11 con la adición de hidróxido de sodio en pellets. La solución diluida se colocó en el reactor. Así, el nitrógeno se burbujeaba al reactor que se calentaba a 50 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se añadió al reactor una solución de 0,2 g de ACPA disuelto en agua desionizada para iniciar el proceso de polimerización. Vale la pena mencionar que la misma concentración de ACPA se utilizó para todas las reacciones de polimerización. La reacción de polimerización se realizó durante 6 h. Posteriormente, el reactor se enfrió y el copolímero resultante se precipitó en acetona dos veces y se secó al vacío durante 24 h a 60 °C. Los copolímeros sintetizados se caracterizaron por RMN 1H, RMN 13C y reología. Los datos experimentales utilizados durante las reacciones de polimerización se resumieron en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados para la síntesis de copolímeros iónicos solubles en agua mediante una polimerización en solución acuosa realizada a 50 °C durante 6 h.

Polímero	AM _{RMN} (mol%)	NIPAM _{RMN} (mol%)	AMPS-Na _{RMN} (mol%)	Conv. (%)
A ₂₅ N ₂₅ P ₅₀	24.1	20.5	55.4	93
A ₄₅ N ₄₅ P ₁₀	50.5	40.4	9.1	90
A ₃₅ N ₃₅ P ₃₀	32.4	36.8	30.8	91
A ₅₀ N ₅₀	49.2	50.8	-	95
A ₅₀ P ₅₀	47.6	-	52.4	96

Resultados y discusión.

Se realizó un análisis de RMN 1H para determinar la estructura y composición de los copolímeros sintetizados. La Figura 1 muestra los cambios químicos (δ) del espectro de RMN 1H del copolímero A₃₅N₃₅P₃₀ que mostraron la presencia de señales características de los comonómeros. El δ del protón (a) del grupo isopropil de NIPAM se observó a 3,9 ppm. El δ del grupo metileno (b) de AMPS-Na se detectó entre 3,5 y 3,0 ppm, mientras que los grupos metino (c) y metileno (d) de la cadena principal se observaron entre 2,2 y 1,5 ppm. El metil (e) de isopropilo de NIPAM estaba en un $\delta = 0,7$ ppm. No se detectaron cambios químicos similares en los espectros de los otros polímeros.

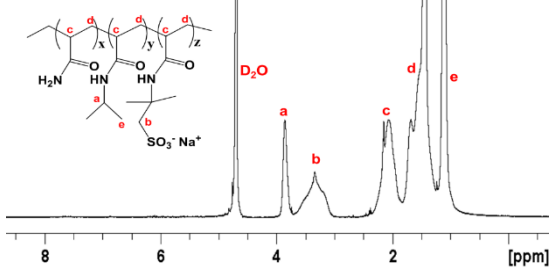


Figura 1. Espectro de RMN 1H del copolímero ($A_{35}N_{35}P_{30}$) en D_2O . La composición molar de cada fragmento se determinó a través de la formulación siguiente: $[PNIPAM] = (([a-3.9 \text{ ppm}/2] / [c-2.1 \text{ ppm}]) \times 100$, $[PAMPS-Na] = ([b-3.3 \text{ ppm} / [c-2 \text{ ppm}]) \times 100$, y $[PAM] = 100 - [PAMPS-Na]-[PNIPAM]$.

Reología de las soluciones poliméricas.

Para evaluar el comportamiento viscosificante de los copolímeros sintetizados, se realizaron mediciones reológicas de soluciones poliméricas acuosas a diferentes concentraciones de 1 a 5 % en peso a 25 °C en estado estacionario. En estas condiciones, las soluciones poliméricas acuosas mostraron una solubilidad completa. Como se observa en la Figura 2a, la viscosidad de cizallamiento cero de las soluciones poliméricas acuosas mostró un aumento cuando aumentó la concentración de peso. La viscosidad de los copolímeros iónicos con AMPS-Na ($A_{25}N_{25}P_{50}$, $A_{45}N_{45}P_{10}$, $A_{35}N_{35}P_{30}$ y $A_{50}P_{50}$) en sus estructuras mostró un aumento cercano a un orden de magnitud, mientras que el aumento en la viscosidad del copolímero $A_{50}N_{50}$ es superior al orden de magnitud 2.

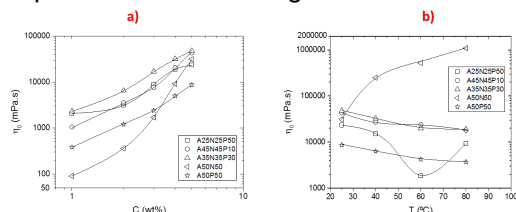


Figura 2. a) Viscosidad de cizallamiento cero (η_0) de soluciones poliméricas versus concentración y b) viscosidad de cizallamiento cero (η_0) de soluciones acuosas de copolímeros a 5% en peso frente a temperatura.

Debido a sus altas viscosidades, el comportamiento de espesamiento de las soluciones poliméricas acuosas del 5 % en peso se midió en función del rango de

temperatura de 25 a 80 °C. La Figura 2b presentó datos de la viscosidad a esfuerzos de corte cero de soluciones acuosas de copolímeros al 5% en peso frente a un rango de temperatura de 25 a 80 °C. Como se observó, la viscosidad de la solución acuosa de $A_{50}N_{50}$ mostró un aumento con la temperatura de medición debido a la presencia de restos PNIPAM dentro de la estructura del polímero resultante. Es bien sabido que el LCST de PNIPAM aprox. 32 °C permite una separación de fases con la formación de fragmentos hidrófobos. Esto podría conducir al desarrollo de interacciones intermoleculares que aumentan la viscosidad de la solución acuosa de polímero. En el caso del copolímero ($A_{50}P_{50}$) compuesto de PAM y PAMPS-Na, la viscosidad de cizallamiento cero mostró una disminución constante con el aumento de la medición de la temperatura. Esto puede atribuir la ruptura de las repulsiones electrostáticas de PAMPS-Na que conducen a una reducción del volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas en la solución acuosa. Para el copolímero ($A_{25}N_{25}P_{50}$) con mayor concentración molar de PNIPAM, la viscosidad disminuye de 25 a 60 °C lo que podría deberse a la contracción de las repulsiones electrostáticas de PAMPS-Na. Los datos del análisis reológico de $A_{25}N_{25}P_{50}$ realizado a 80 °C mostraron un aumento en la viscosidad de la solución polimérica. Los copolímeros ($A_{45}N_{45}P_{10}$ y $A_{35}N_{35}P_{30}$) con menor composición molar PNIPAM, sus viscosidades mostraron una disminución débil y constante en comparación con la medición de temperatura de 25 a 80 °C. La reducción en la viscosidad de estas soluciones poliméricas podría atribuirse al predominio de la descomposición de las repulsiones electrostáticas en las interacciones hidrofóbicas de PNIPAM.

Con base en estos resultados, se evaluó el comportamiento de espesamiento de copolímeros sintetizados a una concentración en peso del 5% en presencia de diferentes concentraciones de sal (NaCl) de 5 a 25 % en peso. Análisis reológicos previos, la solubilidad de soluciones poliméricas acuosas se probó mediante observación visual (aspecto físico) de viales. La Figura 3 reveló la solubilidad de las soluciones de polímeros salinos al 5 % en peso a diferentes concentraciones en peso de NaCl. El

copolímero ($A_{50}N_{50}$) mostró una alta solubilidad a una concentración de sal del 5 al 15 % en peso, mientras que a una concentración más alta (20 y 25 % en peso) se observó una separación de fases, es decir, precipitación del polímero. Por esta razón, no se realizaron mediciones reológicas de estas soluciones poliméricas en concentraciones (20 y 25 % en peso). En el caso del copolímero ($A_{35}N_{35}P_{30}$) al 5 % en peso, sus soluciones acuosas presentaron una disolución completa del polímero cualquiera que fuera la concentración utilizada (5 a 25 % en peso) y se observaron aspectos físicos similares (polímero soluble y soluciones transparentes) para la mezcla de copolímeros $A_{25}N_{25}P_{50}$, $A_{45}N_{45}P_{10}$, $A_{50}P_{50}$ a diferentes $C_{NaCl} = 5$ a 25 % en peso. %.

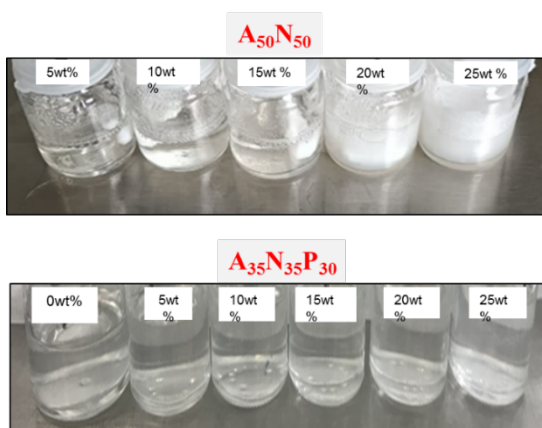


Figura 3. Solubilidad de soluciones poliméricas acuosas al 5 % en peso en diferentes concentraciones de NaCl (5, 10, 15, 20 y 25 % en peso): copolímero ($A_{50}N_{50}$) y copolímero ($A_{35}N_{35}P_{30}$).

Propiedades en estado estacionario con sal

Las propiedades reológicas de las soluciones poliméricas acuosas al 5 % en peso en presencia de diferentes concentraciones de NaCl (5 a 25 % en peso) también se realizaron a diferentes temperaturas de 25 a 80 °C y los resultados se revelaron en la Figura 4. Como se mencionó anteriormente, la viscosidad de las soluciones poliméricas disminuye con el aumento de las concentraciones de sal medidas a 25 °C. Mientras tanto, se obtuvieron resultados similares para mediciones realizadas a 40 °C. Sin embargo, los datos para los análisis de viscosidad de

soluciones de polímeros salinos realizados a diferentes rangos de temperatura de 40 a 80 °C demostraron varios comportamientos de espesamiento. Con la excepción del polímero ($A_{50}P_{50}$) que mostró una disminución en la viscosidad de cizallamiento cero con el aumento de la medición de la temperatura, la viscosidad de otros copolímeros aumentó de 40 a 80 °C. Teniendo en cuenta la dificultad de encontrar un polímero que permita mantener su soluble al 25 % en peso de NaCl (es decir, 250 000 ppm), destacamos nuestra explicación sobre los resultados obtenidos de las mediciones reológicas realizadas al 25 % en peso de NaCl. Los datos de viscosidad de la mezcla de polímero ($A_{25}N_{25}P_{50}$) y 25 % en peso de NaCl mostraron una disminución entre 25 y 40 °C mientras que la viscosidad aumenta a temperatura de 60 a 80 °C superando la medición inicial realizada a 25 °C. Para el copolímero ($A_{45}N_{45}P_{10}$), se observó un alto aumento en la viscosidad de la solución polimérica medida entre 40 a 60 °C cerca de 2 orden de magnitud. Sin embargo, la solución polimérica acuosa se vuelve insoluble cuando la medición se realizó a 80 °C, lo que indica una separación de fases de las cadenas poliméricas. En cuanto a la mezcla de polímero ($A_{35}N_{35}P_{30}$) con 25 % en peso de NaCl, la viscosidad mostró una disminución entre 25 a 40 °C con un aumento a temperatura de 60 a 80 °C con ausencia de separación de fases. En el caso del polímero ($A_{50}N_{50}$) con 25 % en peso de NaCl, la solución presentó una separación de fases a 25 °C, por lo que no se realizó este análisis. Finalmente, la viscosidad de la mezcla de polímero ($A_{50}P_{50}$) con 25 % en peso de NaCl mostró una disminución constante cualquiera que sea el rango de temperatura de 25 a 80 °C. De estos resultados, destacamos la influencia de las fracciones termosensibles, así como la composición molar de PNIPAM y PAMPS-Na en el comportamiento viscosificante de soluciones poliméricas acuosas mezcladas con alta concentración de sal (25 % en peso) y temperatura de 25 a 80 °C. El copolímero ($A_{35}N_{35}P_{30}$) demostró una excelente solubilidad a alta concentración de sal (25 % en peso) con gran estabilidad a temperatura cercana a 80 °C.

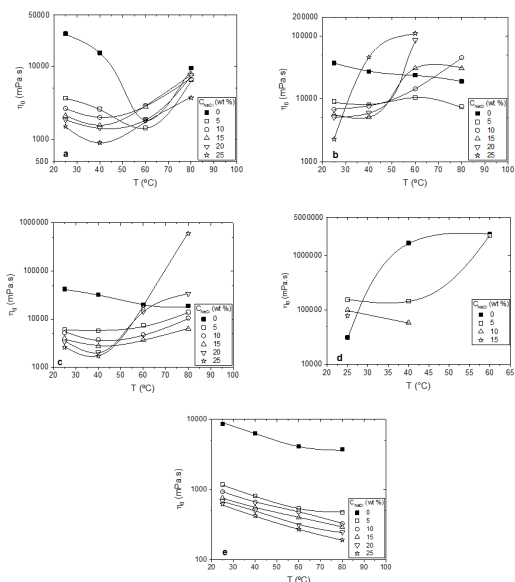


Figura 4. Viscosidad de cizallamiento cero versus temperatura del copolímero sintetizado al 5 % en peso realizado a diferentes concentraciones de sal de 5 a 25 % en peso y temperatura de medición osciló entre 25 y 80 °C. a) A₂₅N₂₅P₅₀, b) A₄₅N₄₅P₁₀, c) A₃₅N₃₅P₃₀, d) A₅₀N₅₀, e) A₅₀P₅₀.

Estabilidad térmica de soluciones acuosas de polímeros salinos.

Para corroborar la estabilidad térmica de los copolímeros, se colocaron soluciones de polímeros acuosos al 5 % en peso mezclados con una concentración de sal del 25 % en peso en un tubo de ensayo de pared dura, se sellaron con un manómetro para evitar la evaporación del disolvente (agua) y se sumergieron en un baño precalentado a 150 °C durante 72 horas. Se realizaron análisis para muestras de copolímeros compuestos de PAMPS-Na que eran completamente solubles a esta concentración de sal. Como se mencionó anteriormente, el estudio térmico del copolímero (A₅₀N₅₀) no se realizó debido a la separación de fases del polímero a una alta concentración de sal del 25 % en peso. Después de este tiempo, los tubos de ensayo se retiraron del baño precalentado sin ninguna agitación y se observaron sus aspectos físicos con el objetivo de verificar la estabilidad (es decir, la ausencia de separación de fases) de la solución polimérica acuosa en condiciones adversas de 250 000 ppm de NaCl y 150 °C durante 72 h y los resultados se ilustran en la

Figura 5. Como se muestra en la Figura 5, las soluciones poliméricas acuosas del copolímero (A₄₅N₄₅P₁₀) exhibieron una separación de fase completa en condiciones medidas. Esto puede atribuirse a la baja composición molar de PAMPS-Na (10 % mol). Por otro lado, el aspecto físico de las soluciones poliméricas acuosas de (A₂₅N₂₅P₅₀) y (A₅₀N₅₀) mostró una solución translúcida. Finalmente, la solución polimérica acuosa de (A₃₅N₃₅P₃₀) presentó un aspecto físico transparente que espera una alta estabilidad de este copolímero en condiciones adversas de 150 °C y 250 000 ppm de NaCl.

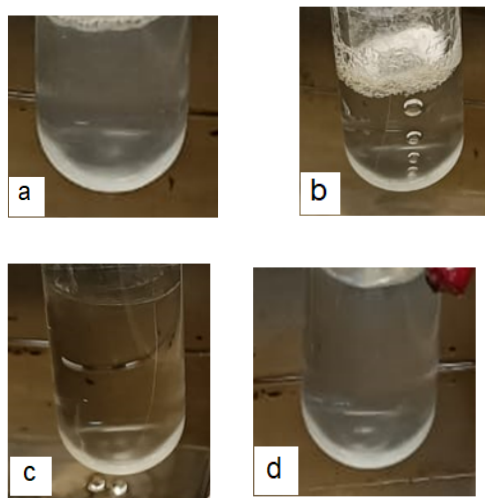


Figura 5. Estabilidad térmica de la solución polimérica acuosa contenida en PAMPS-Na al 5 % en peso mezclado con 25 % en peso de NaCl y calentado a 150 °C durante 72 h. a) A₂₅N₂₅P₅₀, b) A₄₅N₄₅P₁₀, c) A₃₅N₃₅P₃₀ y d) A₅₀P₅₀

Conclusiones.

En resumen, se preparó una serie de copolímeros iónicos termosensibles a partir de monómeros de acrilamida, seguidos de caracterizaciones espectroscópicas y reológicas. Los copolímeros compuestos de acrilamida, N-isopropilacrilamida y sal sódica de ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propano sulfónico en diferente composición molar ([25]/[25]/[50], [45]/[45]/[10], [35]/[35]/[30], [50]/[50]/[0] y [50]/[0]/[50]) se sintetizaron mediante polimerización de radicales libres utilizando 4,4'-azobis(ácido 4-ciano-pentanoico)-ACPA como iniciador. Las

reacciones se realizaron a 50 °C durante 6 h y los copolímeros resultantes se obtuvieron por precipitación en acetona dos veces y se secaron al vacío a 50 °C durante 24 h. Los análisis de RMN (1H y 13C) confirmaron la composición molar similar de los copolímeros dirigidos y preparados. Posteriormente, se investigaron las propiedades reológicas de las soluciones acuosas de copolímero a diferentes temperaturas y los resultados demostraron un aumento de la viscosidad que alcanzó hasta 600 Pa.s en el caso del copolímero A₃₅N₃₅P₃₀. Mediante la adición de diferentes concentraciones de NaCl de 5 a 25 % en peso, la solución acuosa de polímero de A₅₀N₅₀ mostró una separación de fases al 20 y 25 % en peso de sal, mientras que la viscosidad de todas las soluciones acuosas de copolímero (A₂₅N₂₅P₅₀, A₄₅N₄₅P₁₀, A₃₅N₃₅P₃₀, A₅₀N₅₀ y A₅₀P₅₀) mostró una disminución drástica que podría atribuirse a la ruptura de las repulsiones electrostáticas de PAMS-Na. Estos resultados confirmaron el impacto de las fracciones PAMPS-Na en la estabilidad del copolímero resultante en alta concentración de sal (25 % en peso) y temperatura ≥ 150 °C. Por otro lado, la adición de fragmentos de PNIPAM permitiría mantener o aumentar la viscosidad de las soluciones poliméricas acuosas debido a sus separaciones de fase por encima del LCST que conducen a la formación de grupos hidrófobos que promueven las interacciones intermoleculares. Además, las soluciones poliméricas acuosas contenían PAMPS-Na al 5 % en peso y una concentración salina superior del 25 % en peso se calentó a 150 °C durante 72 h. El copolímero A₄₅N₄₅P₁₀ exhibió una separación de fases, mientras que las soluciones de polímeros salinos de A₂₅N₂₅P₅₀, A₃₅N₃₅P₃₀ y A₅₀P₅₀ demostraron una excelente estabilidad a alta concentración de sal (CNaCl = 25 % en peso) y temperatura de 150 °C.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al Dr. Luis Ernesto Elizalde y J. G. Telles-Padilla por su ayuda en las caracterizaciones de Resonancia Magnética Nuclear y a Gladis Cortez Mazatan en la caracterización de los polímeros.

Referencias.

1. Gaillard N., Giovannetti B., Favero C., *Soc. Pet. Eng.*, **2010**, SPE-129756. <https://doi.org/10.2118/129756-MS>
2. Wu Y., Wang K-S., Hu Z., Bai B., Shuler P., Tang Y., *Soc. Pet. Eng.*, **2009**, SPE-124257. <https://doi.org/10.2118/124257-MS>
3. Sorbie K.S., Ed. Springer Science, New York, **1991**. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3044-8>
3. Sorbie K.S., Polymer-Improved Ed. Springer Science, New York, **1991**. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3044-8>
5. Tomas A., Online ISBN:9781119537632, **2019**. DOI:10.1002/9781119537632
6. Gbadamosi A., Patil S., Kamal M.S., Adewunmi A.A., Yusuff A.S., Agi S., Oseh J., *Polymers* **2022**, 14(7), 1433; <https://doi.org/10.3390/polym14071433>.
7. Anas M. Hassan A.M., Emad W. Al-Shalabi E.W., Mohammed A. Ayoub M.A. *Polymers* **2022**, 14(10), **2001**; <https://doi.org/10.3390/polym14102001>
8. Said M., Haq B., Al Shehri D., Rahman M.M., Muhammed N.S., Mahmoud M., *Polymers* **2021**, 13(23), 4212; <https://doi.org/10.3390/polym13234212>
9. Haq B., *Polymers* **2021**, 13(19), 3269; <https://doi.org/10.3390/polym13193269>
10. Muhammed N.S., Haq B., Al-Shehri D., Rahaman M.M., Keshavarz A., Hossain S.M.Z *Polymers* **2020**, 12(10), 2429; <https://doi.org/10.3390/polym12102429>
11. Mao J., Tan H., Yang B., Zhang W., Yang X., Zhang Y., Zhang H., *Polymers* **2018**, 10(8), 849; <https://doi.org/10.3390/polym10080849>
12. Abbas S., Sanders A.W., Donovan J.C., *Soc. Pet. Eng.*, **2013**, SPE-165311. <https://doi.org/10.2118/165311-MS>
13. Zaitoun A., Potie B., *Soc. Pet. Eng.*, **1983**, SPE-11785. <https://doi.org/10.2118/11785-MS>

Uso de nanocristales de celulosa para el reforzamiento de películas antimicrobianas biodegradables de almidón-quitosano

Claudio Alonso Díaz-Cruz ^a, Enrique Javier Jiménez-Regalado ^b, Ramón Díaz de León ^b, Ricardo López-González ^b, Claudia Cecilia Rivera-Vallejo ^b, Rocio Yaneli Aguirre-Loredo ^{b,c*}.

^a) Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila.

^b) Departamento de Procesos de Polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).

^c) Investigadora por México CONACYT-CIQA. *yaneli.aguirre@ciqa.edu.mx

Resumen: Los plásticos para empaque o embalaje juegan un papel fundamental en la conservación y comercialización de alimentos y productos diversos. Para aumentar el tiempo de vida y mantener la calidad sanitaria de los alimentos, se suelen emplear agentes antimicrobianos, los cuales inhiben el crecimiento bacteriano. Los biopolímeros como el almidón y el quitosano son una alternativa ecológica y sustentable para la generación de películas para empaquetado. Estas películas además de ser biodegradables, también pueden servir como soporte para conservantes y agentes antimicrobianos, tales como la nanocelulosa, que además es un material renovable que no daña el medio ambiente. Se ha reportado que algunos compuestos nanométricos presentan importantes capacidades antimicrobianas y antioxidantes, además de mejorar las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera de los materiales en comparación con el uso de refuerzos de mayor tamaño. En este estudio se desarrollaron películas basadas en almidón de maíz y quitosano y se estudió el efecto de la incorporación de nanocristales de celulosa (CNC) a diferentes concentraciones. Se evaluaron las propiedades mecánicas, de barrera a gases, así como la actividad antimicrobiana. Se observó una modificación significativa de las propiedades funcionales y antimicrobianas de las películas de almidón-quitosano con un aumento en la concentración de nanomateriales. Las películas con CNC en un rango de 0.5 a 5% presentaron el mejor desempeño. De acuerdo con las características fisicoquímicas que se desean en los materiales biodegradables, las películas aquí desarrolladas pueden servir para la conservación de alimentos e inhibición de microorganismos patógenos.

Introducción.

El uso extensivo de materiales plásticos derivados del petróleo, aunado a su disposición inadecuada ha impactado negativamente al medio ambiente. Se estima que el consumo mundial de plástico supera los 700 millones de toneladas al año¹. El empaquetado de productos alimenticios es el principal uso que se le da al plástico, siendo este un mercado en crecimiento y expansión, una importante fuente de contaminación por desechos plásticos.

Para reducir el crecimiento de este problema medioambiental, se ha comenzado a considerar el uso de polímeros obtenidos de fuentes renovables como sustitutos a los plásticos basados en hidrocarburos que se emplean de manera convencional, esto

debido principalmente a su rápida degradación e incorporación amigable con el ambiente.

El almidón es un biopolímero que puede ser empleado para la elaboración de materiales de empaque debido a su alta disponibilidad en la naturaleza, múltiples fuentes de producción y viabilidad económica². El almidón es el principal polisacárido de reserva en la mayoría de los vegetales, está formado por dos moléculas, la amilosa y la amilopectina. Se extrae comúnmente de maíz, papa, trigo, mandioca, arroz, cebada, avena, centeno, sorgo, chícharo, entre otras fuentes menos convencionales como la achira y la yuca³. Se emplea como materia prima para la obtención de películas y recubrimientos, aunque las

propiedades mecánicas y de barrera de estos materiales son muy pobres y poco manejables, por lo que es necesario mezclarlo con otros polímeros o aditivos para obtener mejores resultados.

Por otro lado, el quitosano es un derivado de la quitina, el principal componente del exoesqueleto de crustáceos como camarón y cangrejos, artrópodos y de la pared celular de algunos hongos. Es un subproducto de la industria pesquera, considerado un derivado con importante valor agregado y que puede obtenerse en grandes cantidades⁴. El quitosano se ha utilizado como aditivo alimentario, utilizándose como fibra natural, así como para el desarrollo de películas biodegradables debido a sus buenas propiedades mecánicas, baja permeabilidad al oxígeno y moderada barrera al vapor de agua.

El desarrollo de mezclas de dos o más biopolímeros es una opción viable que se ha empleado para generar nuevos materiales de empaque. Estos materiales además de estar basados en polímeros naturales pueden ser utilizados para transportar sustancias, aditivos o compuestos activos que benefician la salud de los consumidores o la calidad de los productos envasados.

Se ha reportado que el uso de aditivos o compuestos de tamaño nanométrico mejora significativamente las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera de diversos materiales, en comparación con los aditivos de mayor tamaño⁵. Entre estos nanomateriales destacan las nanopartículas metálicas, nanoarcillas, entre otras.

La nanocelulosa es un material renovable, ambientalmente amigable, se obtiene a partir de la celulosa, el polímero más abundante en la naturaleza. La celulosa es un componente ubicuo de la pared celular de las plantas, se puede extraer de una amplia variedad de fuentes, como hojas de plantas, fibras, madera y desechos agrícolas. Debido a su baja huella de carbono y naturaleza sostenible, la celulosa es un recurso inagotable que puede ser transformado fácilmente en nanomateriales para una amplia gama de aplicaciones. Los nanocristales de celulosa (CNC) han llamado la atención por sus excepcionales propiedades, como transparencia óptica, anisotropía, elasticidad,

baja densidad, alta resistencia a la tracción (7500 MPa), rigidez (módulo de Young 140 GPa) y área superficial (~250 m²/g)⁶. La nanocelulosa debido a su tamaño, puede brindar interesantes ventajas para los empaques, entre los que se podrían destacar desempeño mecánico superior y mejor barrera a los gases. Además de mejorar las propiedades fisicoquímicas de los materiales, algunos nanocompuestos han mostrado capacidad antimicrobiana, antiviral y antioxidante importante, cualidad que beneficiaría al envasado y preservación de los alimentos^{6, 7}.

El objetivo de este estudio fue desarrollar películas biodegradables basadas en una mezcla polimérica de almidón acetilado de maíz con quitosano y se estudió el efecto de la incorporación de nanocristales de celulosa (CNC) a concentraciones de 0, 0.5, 2.5, 5, 7.5 y 10% (p/p).

Parte experimental.

Materiales: Se empleó almidón acetilado de maíz (GPC, EUA) y quitosano de caparazón de camarón de peso molecular medio (grado de desacetilación 90%, Alfadelta Materias Primas, México). Glicerol (J.T. Baker, México) como agente plastificante. Los nanocristales de celulosa (CNC) fueron proporcionados por CelluForce Inc. (Canadá) caracterizado como polvo seco por aspersión, con forma de aguja, de tamaño nanométrico de 7.5 nm x 150 nm. Agar soya tripticaseína, peptona de caseína y caldo soya tripticaseína (MCD LAB S.A. de C.V., Oaxaca, México) se utilizaron para cultivar los microorganismos para las pruebas antimicrobianas.

Elaboración de las películas: La matriz polimérica se formuló con una dispersión de almidón de maíz modificado (5% p/v) y quitosano al 1% (p/v) disuelto en ácido acético (1% v/v). Ambas soluciones filmogénicas fueron mezcladas en una relación 50:50 y se plastificó con glicerol al 30% (p/p). Se agregaron nanocristales de celulosa (CNC) en concentraciones de 0, 0.5, 2.5, 5.0, 7.5 y 10 % (p/p) con respecto al contenido total de la mezcla de ambos biopolímeros. Las soluciones filmogénicas se vertieron en un molde de acrílico, las películas se obtuvieron por el método de vaciado en placa o *casting*,

secando las soluciones filmogénicas en un horno de convección natural a 65 °C durante 5 horas.

Caracterización: Las películas resultantes se cortaron, acondicionaron y caracterizaron para determinar las propiedades mecánicas de tensión a la tracción y elongación a la fractura empleando un analizador de textura A.XT Express Enhanced (Stable Micro Systems, Godalming, UK) equipado con pinzas de sujeción. Para evaluar la capacidad de las películas para fungir como barrera al vapor de agua se empleó el método de la copa, siguiendo la metodología sugerida por la norma internacional E96 de la ASTM. El desempeño como material antimicrobiano se realizó por la técnica de difusión en disco se evaluó la eficacia contra dos microorganismos patógenos de importancia alimentaria como son *Listeria monocytogenes* y *Staphylococcus aureus*.

Resultados y discusión.

Se obtuvieron películas biobasadas manejables, visualmente translúcidas, con una tonalidad ligeramente amarilla. La adición de CNC pareció no modificar la apariencia física o coloración de las películas, este comportamiento continuó incluso con el aumento de su concentración (Figura 1).

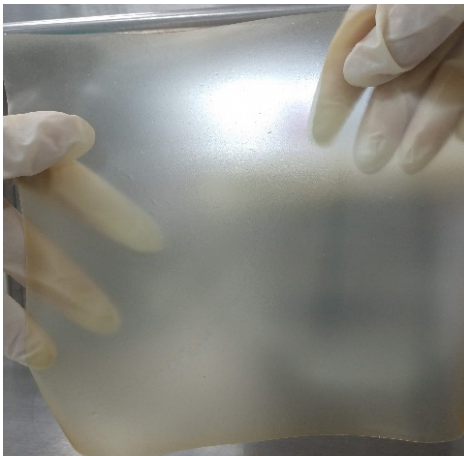


Figura 1. Película biodegradable de almidón-quitosano-CNC.

Comportamiento mecánico. Se observó una modificación significativa de las propiedades funcionales de las películas de almidón de

maíz-quitosano (AM-Q) con el aumento en la concentración de los nanomateriales añadidos. En la Figura 2 se presentan los resultados de las propiedades mecánicas de tensión a la tracción y porcentaje de elongación a la fractura de los materiales en función del contenido de nanocristales de celulosa (CNC).

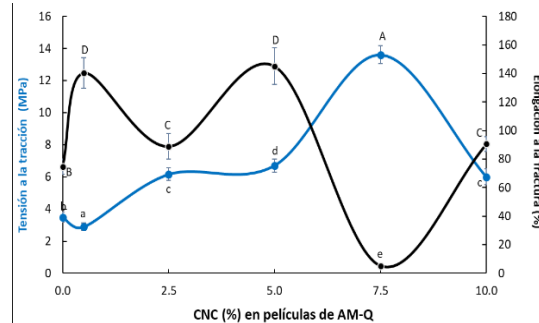


Figura 2. Propiedades mecánicas (tensión a la tracción y elongación a la fractura) de las películas de almidón-quitosano (AM-Q) con diferente contenido de CNC.

La adición de CNC en concentraciones de 2.5% a 10% incrementó significativamente la tensión a la tracción del material, siendo la muestra con 7.5% la que mostró el valor más alto, de 13.61 MPa, mientras que en el control (0% CNC) fue de 3.49.

Mientras que, en la elongación del material, la película sin CNC presentó una elongación del 74.67%. Cuando se adicionó 0.5 y 5.0% de CNC a la formulación, el material incrementó su extensión hasta valores de 140 y 145%, respectivamente. Sin embargo, se encontró que cuando se agrega el nanomaterial en una proporción de 7.5%, el material se ve significativamente afectado, reduciendo drásticamente su elongación hasta un valor de 5.32% (Figura 2). Es probable que los nanomateriales se hayan aglomerado cuando se agregaron en proporciones más altas (superior a 5%). Estos aglomerados influyen negativamente en las propiedades mecánicas de los materiales, por lo que es necesario determinar la concentración óptima de acuerdo a los resultados o propiedades que se buscan en un material en específico.

Barrera al vapor de agua. En la Figura 3 se muestra el comportamiento de permeabilidad al vapor de agua de las películas

desarrolladas basadas en almidón de maíz y quitosano con diferente porcentaje de CNC. Las películas que contenían 2.5% (p/p) de CNC mostraron una permeabilidad de 2.46×10^{-10} ($\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) menor que la película control y que el de las películas con mayor concentración de nanocristales y significativamente igual que la película control.

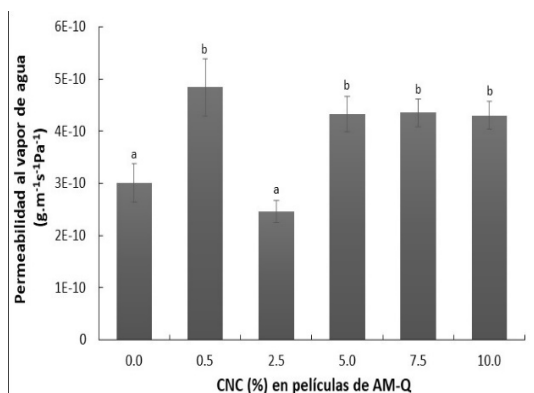


Figura 3. Efecto del contenido de CNC en la permeabilidad al vapor de agua de películas de almidón-quitosano (AM-Q).

Con estos datos, fue posible determinar que para reducir la cantidad de moléculas de vapor de agua que pueden atravesar estas películas de AM-Q plastificadas con 30% (p/p) de glicerol, es necesario agregar 2.5% (p/p) de nanocristales de celulosa. Se ha reportado que la adición de aditivos de tamaño nanométrico puede mejorar la conformación de la matriz estructural de los biopolímeros. La presencia de estos aditivos nanométricos genera un camino tortuoso en la matriz del material lo que dificulta el paso de las moléculas de agua. Sin embargo, una gran cantidad de nanocompuestos podría considerarse un exceso, favoreciendo su aglomeración⁸, dando lugar a una película menos homogénea, haciendo que los gases fluyan más libremente a través de las cadenas poliméricas y aumentando su permeabilidad.

Capacidad antimicrobiana. Para determinar si la incorporación de los nanocristales de celulosa proveía capacidad antimicrobiana a las películas de compuestas de almidón de maíz y quitosano, se utilizaron dos microorganismos patógenos, *Listeria monocytogenes* y *Staphylococcus aureus*,

esto debido a su gran importancia en la industria alimentaria. En la Tabla 1 se muestra el diámetro de los halos de inhibición (áreas claras alrededor de los discos de muestra) generados por las películas nanocompuestas desarrolladas en esta investigación.

Tabla 1. Efecto antimicrobiano del contenido de nanocristales de celulosa (CNC) incorporados en películas biodegradables de almidón de maíz-quitosano.

CNC (p/p) en películas de AM-Q	Halo de inhibición (diámetro en mm)	
	<i>Listeria monocytogenes</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
0%	11.02 ± 0.59 ^b	11.00 ± 0.71 ^b
0.5%	12.52 ± 0.01 ^c	8.79 ± 0.49 ^a
2.5%	11.35 ± 0.49 ^b	11.32 ± 0.49 ^b
5.0%	9.39 ± 0.12 ^a	(--)
7.5%	(--)	(--)
10.0%	(--)	(--)

Promedio y desviación estándar de tres réplicas. Valores con diferente letra (a, b, c) en la misma columna denota diferencia significativa (prueba de Tukey; $p < 0.05$).

Se observó una inhibición evidente del crecimiento de ambos microorganismos cuando se incorporaron porcentajes bajos de CNC, en el rango de menor a 5% (p/p). El quitosano se ha reportado como un biopolímero con capacidad antimicrobiana y en esta película fue posible obtener un material que inhibe el crecimiento microbiano con la película control, sin apoyo del CNC. Sin embargo, el efecto inhibitorio de estos materiales basados en almidón-quitosano puede ser mejorado cuando se añaden los nanocristales. Para aumentar el halo de inhibición del material contra *L. monocytogenes* fue necesario con añadir 0.5% del nanoaditivo, mientras que para inhibir el crecimiento de *S. aureus*, el porcentaje de CNC debía ser mayor, de 2.5% (p/p). Este comportamiento es consistente con resultados reportados por otros autores⁹. Algunos estudios han incorporado CNC en productos tan diversos como resinas químicas, servilletas de papel, materiales de embalaje y pinturas para impartir estas propiedades antimicrobianas. Se ha propuesto en la literatura que los CNC podrían inactivar a los microorganismos a través de la perforación de la membrana celular, esto debido a sus características rígidas y

estrechas^{6, 10}. Sin embargo, a la fecha, el mecanismo exacto detrás de la toxicidad de los CNC para las células bacterianas sigue sin ser completamente dilucidado.

Conclusiones.

El pequeño tamaño de los CNC les ayuda a mezclarse fácilmente con la matriz polimérica; sin embargo, esta interacción está limitada hasta cierto punto. Un aumento en la concentración de estos nanomateriales provoca que no puedan dispersarse uniformemente, lo que se traduce en una afectación del comportamiento mecánico, reflejada como una disminución de la tensión a la tracción.

La barrera a gases de las películas con CNC se vio mejorada solamente cuando se adiciona a la baja concentración de 2.5%, una cantidad mayor a esa provoca un aumento de la cantidad de moléculas de vapor de agua que el material permea.

Los materiales formulados en este estudio presentaron actividad antimicrobiana contra dos microorganismos patógenos, *Listeria monocytogenes* y *Staphylococcus aureus*. Tomando en cuenta que el quitosano es un biopolímero con cierta capacidad antimicrobiana, incluso la película control (sin nanomateriales) presentó capacidad antimicrobiana. Esta cualidad de las películas de almidón-quitosano se modificó de manera importante con la adición de los CNC. Se encontró que las películas cuya formulación contenía CNC en un rango de 0.5 a 5% presentaron el mejor desempeño antimicrobiano, siendo diferente de acuerdo al microorganismo evaluado.

De acuerdo con las características fisicoquímicas que se desean en los materiales biodegradables, las películas aquí desarrolladas pueden servir para la conservación de alimentos e inhibición de microorganismos patógenos.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al CIQA por el apoyo financiero a través del proyecto 6610 en el marco de la convocatoria interna 2021. La Dra. Aguirre agradece a CONACYT por la

designación como Investigadora por México comisionada al CIQA.

Referencias.

1. ONU, Plásticos de un solo uso: Una hoja de ruta para la sostenibilidad. 2018, Nairobi, Kenia: *Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente*.
2. Wang, J., et al., Biobased materials for food packaging. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2022. 7(1): p. 1-13.
3. Gómez-Aldapa, C.A., et al., Characterization of Functional Properties of Biodegradable Films Based on Starches from Different Botanical Sources. *Starch - Stärke*, 2020. 72(11-12): p. 1900282.
4. Tiozon, R.J.N., A.P. Bonto, and N. Sreenivasulu, Enhancing the functional properties of rice starch through biopolymer blending for industrial applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021. 192: p. 100-117.
5. Chen, Y., et al., Lightweight and anisotropic cellulose nanofibril/rectorite composite sponges for efficient dye adsorption and selective separation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022. 207: p. 130-139.
6. Noronha, V.T., et al., Physical Membrane-Stress-Mediated Antimicrobial Properties of Cellulose Nanocrystals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021. 9(8): p. 3203-3212.
7. Shaikh, H.M., et al., Isolation and Characterization of Alpha and Nanocrystalline Cellulose from Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Trunk Mesh. *Polymers*, 2021. 13(11): p. 1893.
8. Chen, Q., et al., Enhanced mechanical and hydrophobic properties of composite cassava starch films with stearic acid modified MCC (microcrystalline cellulose)/NCC (nanocellulose) as strength agent. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020. 142: p. 846-854.
9. Serio, A., et al., Chitosan Coating Inhibits the Growth of *Listeria monocytogenes* and Extends the Shelf Life of Vacuum-Packed Pork Loins at 4 °C. *Foods*, 2018. 7(10): p. 155.
10. Zhang, M., et al., Novel Cellulose Nanocrystals-Based Polyurethane: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity. *Polymers*, 2022. 14(11): p. 2197.

Síntesis de Nanopartículas Poliméricas Acrílicas mediante la técnica de Polimerización en Miniemulsión: Efecto del tipo de iniciador, agente hidrófobo y monómero

Rony Maldonado*, Javier Enríquez, Beatriz Reyes, Esther Treviño

Centro de Investigación en Química Aplicada, Dpto. de Química Macromolecular y Nanomateriales, Blvd. Enrique Reyna, 140, San José de los Cerritos, Saltillo 25294 (México). *rony.maldonado.d22@ciqa.edu.mx

Resumen: Se estudió el efecto del tipo de monómero [estireno (St), metacrilato de metilo (MMA) y ácido metacrílico MAA], tipo de agente hidrófobo [hexadecano (HD) y acrilato de octadecilo (ODA)] y tipo de iniciador [peróxido de benzoílo (BPO) y persulfato de amonio (APS)], sobre la tasa de polimerización, diámetro de partícula (D_p) y número de partículas (N_p) en la obtención de nanopartículas poliméricas (NPPs) de poliestireno (PSt) y poli(metacrilato de metilo-co-ácido metacrílico) [P(MMA-co-MAA)]. Para la síntesis de las NPPs de PS se lograron conversiones >90 %, D_p alrededor de 100 nm y N_p prácticamente constante a lo largo de la reacción. En el caso de las NPPs del P(MMA-co-MAA), se encontró un efecto importante al utilizar APS como iniciador. Se alcanzaron conversiones cercanas al 100 % en corto tiempo de reacción, diámetros de partícula alrededor de 30 nm y un marcado incremento en el valor del N_p .

Introducción.

La polimerización en miniemulsión es una técnica de polimerización en heterofase que permite la obtención de NPPs en agua. Hay dos componentes que la caracterizan y diferencian de una emulsión convencional; una alta velocidad de corte para obtener gotas nanométricas (50 – 500 nm)¹ y una combinación de tensoactivo/coestabilizador que garantice la estabilidad coloidal del sistema y retarde la difusión de monómero desde las gotas. Un sonicador es un ejemplo de un dispositivo que proporciona energía de ultrasonido para generar un alto corte permitiendo obtener gotas con una distribución de tamaño estrecha. El coestabilizador se disuelve en el monómero para prevenir el fenómeno de maduración de Ostwald, es decir, que el monómero se difunda desde las gotas más pequeñas hacia las más grandes. Se caracteriza por tener alta solubilidad en los monómeros y muy baja solubilidad en agua, como es el caso del HD y el alcohol cetílico. El HD ha sido el agente hidrófobo más ampliamente usado en las polimerizaciones en miniemulsión. Sin embargo, éste debe ser eliminado del producto final para muchas aplicaciones debido a su toxicidad.² En sustitución al HD se ha probado el uso de monómeros acrílicos

hidrófobos de cadena alquílica larga como son el ODA o el metacrilato de octadecilo.³ En una polimerización en miniemulsión se pueden utilizar iniciadores solubles en la fase acuosa o en la fase orgánica, siendo más común el uso de estos últimos. Los radicales primarios inician la polimerización para transformar las gotas en partículas de polímero y si todas las gotas son “nucleadas”, entonces el número final de partículas es aproximadamente igual al número inicial de gotas. Existe una gran variedad de monómeros que se pueden utilizar en las polimerizaciones en miniemulsión desde aquellos con muy baja solubilidad en agua como el cloruro de vinilo, acetato de vinilo, MMA, St, entre otros, hasta monómeros altamente solubles en agua como el ácido acrílico y el MAA.⁴

Un sistema de polimerización en miniemulsión está compuesto por diversos componentes e involucra distintas variables del proceso, cada uno tiene efecto en la cinética de reacción y en las características de las NPPs obtenidas. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto del tipo de monómero, iniciador y agente hidrófobo sobre la conversión de monómero, diámetro y número de partícula.

Parte experimental.

Para la obtención de las NPPs se utilizaron las formulaciones de la Tabla 1. Se preparó una solución acuosa disolviendo dodecilsulfato de sodio (SDS) en agua desionizada, así como APS para el caso de las polimerizaciones en donde se utilizó este iniciador. Para la solución oleosa se disolvieron el agente hidrófobo (HD u ODA) y BPO, cuando se utilizó este iniciador, en St o MMA/MAA (relación 2/1 mol/mol). Se mezclaron ambas soluciones y se emulsionaron con ultrasonido (60 W durante 30 min). La mezcla formada se transvaso a un reactor de vidrio enchaquetado y se purgó con argón. El sistema se llevó a 70 °C y se mantuvo una agitación constante de 650 rpm. Se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo de reacción para determinar la conversión del monómero y el D_p .

St, se lograron conversiones > 90 % al final de la reacción (3 h). Entre las polimerizaciones con St, al utilizar el mismo iniciador, se registró una mayor tasa de polimerización en las formulaciones con ODA. Al tratarse de un agente hidrófobo reactivo, el ODA contribuye aumentando la concentración de monómeros, [M], y afecta de forma directa la tasa de polimerización según la ecuación 1:

$$V_p = k_p[M\cdot][M] \quad (1)$$

Al utilizar el mismo agente hidrófobo pero diferente iniciador, la diferencia entre las tasas de polimerización es más significativa, observándose una mayor conversión con el uso de APS. Esto puede atribuirse a que la constante de descomposición del APS (4.3×10^{-5}) es aproximadamente el doble de la correspondiente al BPO (2.3×10^{-5}).⁵ Una mayor cantidad de radicales activos, [M·], tiene un efecto directo sobre la tasa de polimerización como se observa en la ecuación 1.⁶

Las copolimerizaciones MOA, MHA y MHB tuvieron una mayor tasa de polimerización comparadas con la homopolimerización del St. Esto debido a que, además de tener una mayor [M], la constante de propagación del St ($k_p = 86 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁷ es menor que la de los monómeros acrílicos MMA y MAA ($k_p = 323 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_p = 3922 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente).⁸

Tabla 1. Formulaciones para la preparación de las NPPs

Código*	SHB	SHA	SOB	SOA
Componente (% p/p)				
Solución acuosa				
Agua	89.0	89.0	89.0	89.0
SDS	0.4	0.4	0.4	0.4
APS	-	0.1	-	0.1
Solución oleosa				
MMA	-	-	-	-
MAA	-	-	-	-
St	10.1	10.1	10.1	10.1
BPO	0.1	-	0.1	-
ODA	-	-	0.4	0.4
HD	0.4	0.4	-	-

Tabla 1 (continuación)

Código*	MHB	MHA	MOB	MOA
Componente (% p/p)				
Solución acuosa				
Agua	89.0	89.0	89.0	89.0
SDS	0.4	0.4	0.4	0.4
APS	-	0.1	-	0.1
Solución oleosa				
MMA	7.1	7.1	7.1	7.1
MAA	3.0	3.0	3.0	3.0
St	-	-	-	-
BPO	0.1	-	0.1	-
ODA	-	-	0.4	0.4
HD	0.4	0.4	-	-

*Las letras en los códigos tienen el siguiente significado: S: St (estireno), M: MMA (metacrilato de metilo) y MAA (ácido metacrílico), H: HD (hexadecano), O: ODA (acrilato de ocatdecilo), A: APS (persulfato de amonio) y B: BPO (peróxido de benzoílo).

Resultados y discusión.

En la Figura 9 se presentan los resultados obtenidos de la evolución de la conversión de monómeros respecto al tiempo (tasa de polimerización). En las polimerizaciones con

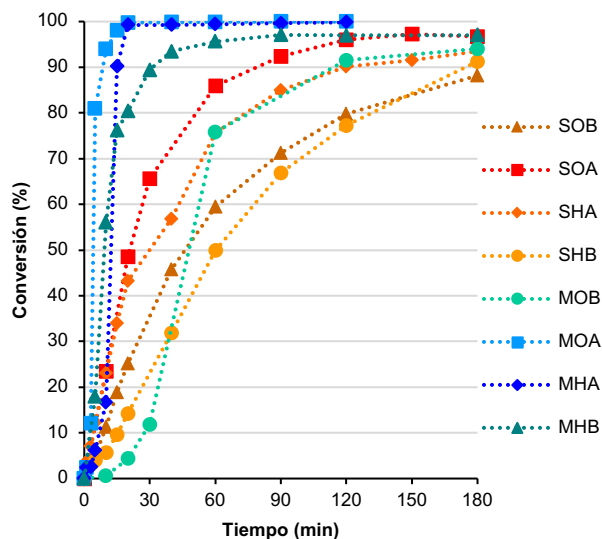


Figura 9. Curvas de conversión vs tiempo para la homopolimerización de Sty y copolimerización de MMA con MAA, mediante la técnica de polimerización en miniemulsión.

La formulación MOB muestra una tasa de polimerización significativamente menor respecto a las otras copolimerizaciones. Esto se debe a que el ODA, al ser un acrilato de cadena larga, puede estar limitando la difusión de los radicales en crecimiento dentro de las gotas, por lo tanto, disminuye la velocidad de polimerización. Además, los radicales primarios de BPO se encuentran mayormente dentro de las gotas que, al ser un volumen más pequeño comparado con la fase continua, aumenta la probabilidad de reacciones de terminación por recombinación entre estos radicales.⁹

En la Figura 10 se observa que el D_p incrementó con el aumento de la conversión para el caso de la homopolimerización de St, independientemente del tipo de iniciador o del tipo de agente hidrófobo utilizado. Para el caso de la copolimerización de los monómeros acrílicos se observa un comportamiento similar cuando se utilizó BPO como iniciador, sin embargo, el D_p se mantiene aparentemente sin variación cuando se utilizó APS como iniciador. La conversión de monómero a polímero con el avance de la reacción explica el crecimiento observado en los valores de D_p . Por otra parte, el comportamiento donde el valor de D_p permanece constante con el avance de la reacción, puede ser debido a la nucleación de nuevas partículas. Para comprobar estas suposiciones, se hizo el cálculo del N_p para cada uno de los valores de D_p .

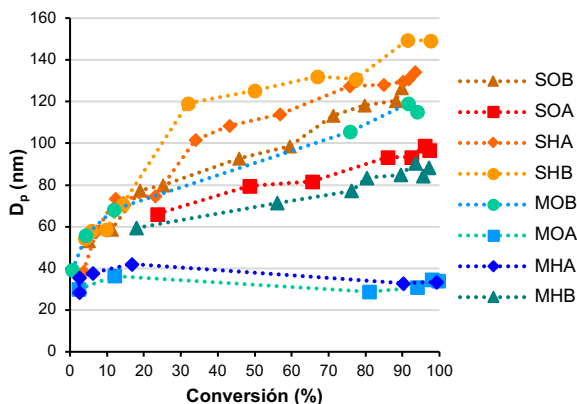


Figura 10. Evolución del D_p con el avance de la reacción en la homopolimerización de Sty y copolimerización de MMA con MAA mediante la técnica de polimerización en miniemulsión.

En la Figura 11 se presentan los valores de N_p obtenidos para todas las reacciones con St y las copolimerizaciones donde se utilizó BPO como iniciador. En general, se puede considerar que el N_p se mantuvo constante después del 20 % de conversión; lo cual corresponde con lo comúnmente reportado para una polimerización en miniemulsión.

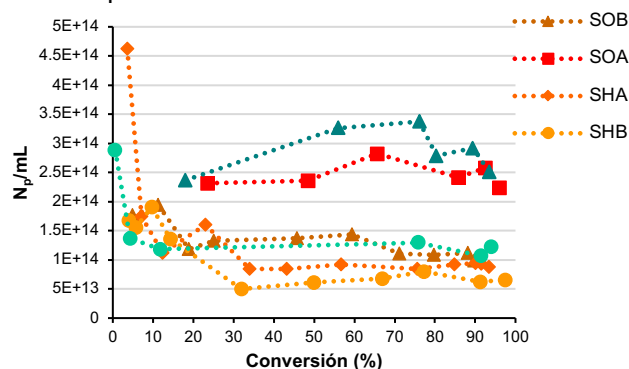


Figura 11. Evolución del N_p durante la polimerización en miniemulsión del Sty y de MMA/MAA 2/1 mol.

En la Figura 12 se presentan los resultados obtenidos para las copolimerizaciones donde se utilizó APS como iniciador. El evidente incremento en el valor de N_p es un indicativo de la nucleación secundaria. Por lo que se asume que el mecanismo de formación de las partículas no corresponde al reportado para una polimerización en miniemulsión.¹⁰

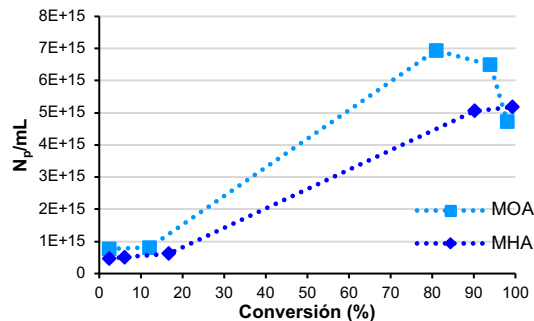


Figura 12. Evolución del N_p durante la copolimerización del MMA con MAA, mediante la técnica de polimerización en miniemulsión.

La nucleación homogénea por la cual se generan partículas secundarias fue favorecida porque tanto el MMA y el MAA tienen una solubilidad en agua relativamente alta (15 y 97 g/L, respectivamente) y los radicales libres se generaron en la fase acuosa. Estos resultados

contrastan con los observados durante la polimerización del Sty que es mucho menos soluble en agua (0.3 g/L).¹¹

Estos resultados pueden ser considerados para explicar el comportamiento de la tasa de polimerización, ya que depende en forma directa del valor de N_p , según la ecuación 2:

$$V_p = k_p [M_p] \bar{n} N_p / N_A \quad (2)$$

De esta manera, se asume que, a mayor número de partículas, N_p , más rápida es la tasa de polimerización. Los resultados demuestran que, bajo las condiciones estudiadas, la alta solubilidad en agua del iniciador APS en combinación con los monómeros MMA/MAA, que también tienen una alta solubilidad en agua, favorecen la formación de nuevas partículas lo que tiene una relación directa con el aumento de la tasa de polimerización. Por otro lado, con estas copolimerizaciones se logra una conversión de monómeros $\approx 100\%$ en alrededor de 20 minutos. Las NPPs son de un diámetro pequeño y el látex es coloidalmente estable. Estas características y condiciones de reacción les confieren a los sistemas estudiados ventajas importantes y de interés para diferentes aplicaciones.

En las copolimerizaciones de MMA con MAA, se observó un efecto significativo del tipo de iniciador sobre las distribuciones de D_p . Como se observa en la Figura 5, cuando se utilizó APS se obtuvo una distribución de tamaño más angosta y un D_p más pequeño (≈ 30 nm).

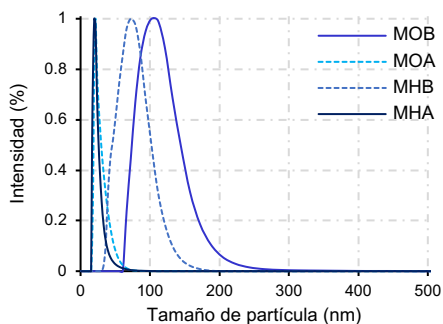


Figura 5. Distribución de D_p para las copolimerizaciones del MMA con MAA

Debido a su baja solubilidad en el agua, existe una mayor cantidad de BPO dentro de las gotas, por lo que los monómeros en la fase continua presentan una mayor tendencia a entrar en las gotas en lugar de formar nuevas

partículas. Esto explicaría porque con BPO se obtienen NPPs de mayor tamaño.

En la Figura 6 se observa que, independientemente del tipo de iniciador o del agente hidrófobo, en las polimerizaciones del St se obtuvieron distribuciones de D_p muy similares y D_p más grandes (100-150 nm) comparado al obtenido en las copolimerizaciones.

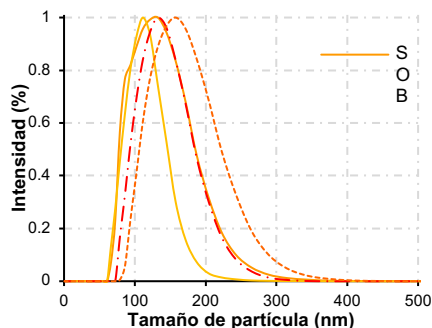


Figura 6. Distribución de D_p para las polimerizaciones del St.

Conclusiones.

Se logró la preparación de NPPs del copolímero P(MMA-co-MAA) y de PS mediante la técnica de polimerización en miniemulsión utilizando ODA o HD como agente hidrófobo y APS o BPO como iniciador. Se encontró que es el tipo de iniciador el que tiene mayor efecto sobre la tasa de polimerización.

La evolución de D_p y N_p con el avance de la polimerización indican que se presentó la nucleación homogénea de partículas; por lo que la cinética no corresponde a la de una polimerización en miniemulsión. Este tipo de nucleación se atribuye a la alta solubilidad de los monómeros en el agua combinada con el uso de un iniciador soluble en agua (APS). El ODA, en combinación con BPO, demostró ser un buen agente hidrófobo evitando la formación de nuevas partículas.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al CONACyT por la beca otorgada a Rony Maldonado y por el apoyo financiero a través del proyecto A1-S-29092.

Referencias.

1. Jansen, T.; Meuldijk, J.; Lovell, P.; van Herk, A. On the reaction characteristics of miniemulsion polymerization with aqueous

- phase initiation: experiments and modeling. *Macromol. React. Eng.* **2015**, 9, 19-31.
2. Landfester, K. Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4488-4507.
 3. Lovell, P.; Schork, F. Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*, **2020**, 21, 4396-4441.
 4. Asua, J. Miniemulsion Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1283-1346.
 5. Schneider, C.; Graillat, C.; Boutti, S.; McKenna, T. Decomposition of APS and H₂O₂ for emulsion polymerisation. *Polymer Bulletin*, **2001**, 47, 269-275.
 6. Bechthold, N.; Landfester, K. Kinetics of Miniemulsion Polymerization as Reveled by Calorimetry. *Macromolecules*, **2000**, 33, 4682-4689.
 7. Bywater, S. J. Absolute Propagation Constants in Vinyl Polymerization. *Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 4467-4477.
 8. Kuchta, F.; van Herk, A.; German, A. Propagation kinetics of acrylic and methacrylic acid in water and organic solvents studied by pulsed-laser polymerization. *Macromolecules*. **2000**, 33, 3641-3649.
 9. Antonietti, M.; Landfester, K. Polyreactions in miniemulsions *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 689-757.
 10. Landfester, K. Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis. *Top Curr. Chem.* **2003**, 227, 75-123.
 11. Barton, J. Emulsion Copolymerization Kinetics with Polar Monomers. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990**, 35/36, 41-58.

Preparación de compósitos PVA/CTS mediante la técnica de *electrospinning* para el desarrollo de biomateriales poliméricos avanzados

R. Lizbeth Quiroz-Oregón^a, Alejandra Pérez-Nava^b, J. Betzabe González-Campos^{a*}.

^a) Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas UMSNH. Av. Universidad s/n, edificio B-1, Ciudad Universitaria, C. P.: 59066; Morelia, Michoacán. *betzabe.gonzalez@umich.mx ^b) CCIQS UNAM – UAEM. Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca – Atlacomulco, C. P.: 50200; Toluca, Estado de México.

Resumen: Los tejidos humanos poseen cierta capacidad de regeneración, estructural y funcional, sin embargo, esta no puede llevarse a cabo por sí misma cuando el daño es muy extenso.¹ Con la finalidad de promover estos procesos, la ingeniería de tejidos (TE) desarrolla sustituyentes biológicos a partir de biomateriales.² En este sentido, desde finales del siglo pasado, se ha encontrado gran potencial en los polímeros conductores (CPs), debido a su capacidad para modular actividades celulares a través de estímulos eléctricos.³ A su vez, la funcionalización con CPs de matrices basadas en nanofibras permite obtener compósitos multifuncionales o especializados, ya que a través de esta técnica es posible incorporar mediante electropolimerización a los CPs⁴ a estructuras 3D para mimetizar las características estructurales de la matriz extracelular.⁵ En particular, los nanofibras electrohiladas compuestas por quitosano (CTS) y alcohol polivinílico (PVA), son de gran interés para su uso como biomaterial en TE y aplicaciones biomédicas,⁶ por lo cual representan una plantilla ideal para su funcionalización con CPs para la obtención de andamios celulares con potencial aplicación en TE para el desarrollo de tejidos en los cuales la actividad eléctrica es importante, como tejido de piel, corazón, músculo, nervioso, cartílago, huesos y cornea.⁷

En el presente trabajo se lleva a cabo la estandarización de las condiciones para el proceso de *electrospinning* para la producción de nanofibras PVA/CTS. Como resultado, se obtuvieron colecciones de fibras PVA/CTS con nanoestructuras libres de defectos, lo cual, las hace idóneas para la posible funcionalización con CPs, con la finalidad de desarrollar andamios celulares avanzados con aplicaciones en TE.

Introducción

El campo de la TE tiene como objetivo el desarrollo de materiales que mimeticen la estructura y función de la matriz extracelular (ECM por sus siglas en inglés). Así pues, este tipo de estructuras, conocidas como biomateriales, deben ser biodegradables, biocompatibles y bioactivos.^{1,8}

Un biomaterial es una sustancia o mezcla de sustancias, distintas a los fármacos, que pueden mejorar o reemplazar, parcial o completamente, un órgano o función del organismo. A su vez, uno de los tipos de biomateriales más importantes, son los polímeros debido a la flexibilidad en su diseño estructural.⁹ En este sentido, los polímeros pueden ser empleado de diferentes maneras, como lo son hidrogeles, esponjas, membranas porosas, películas y

nanofibras.^{9,10} Asimismo, estas últimas presentan ventajas para aplicaciones biomédicas debido a su porosidad, estabilidad, permeabilidad y similitud morfológica con la ECM.^{6,11}

La técnica de *electrospinning* permite la fabricación de nanofibras a partir de una disolución viscoelástica.^{6,11} En este proceso, una solución polimérica es cargada en una jeringa a una velocidad de inyección lenta, a la vez que es aplicado un alto voltaje llevando a la formación de una gota cargada en la punta de la aguja, conocida como cono de Taylor. Eventualmente, las fuerzas de la superficie de la gota se rompen, llevando la expulsión de un jet líquido cargado que se deposita en un colector. En esta parte del proceso, el solvente se evapora, llevando a la

deposición del sólido en el colector, en forma de nanofibras.¹¹

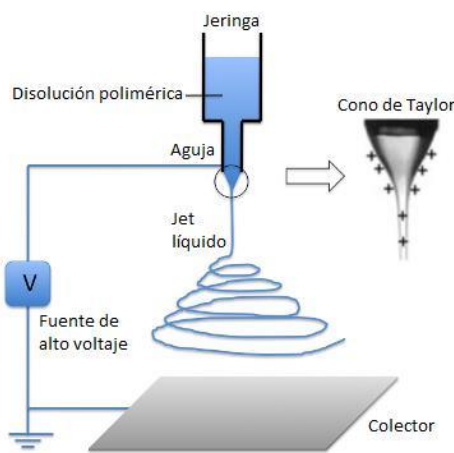


Figura 1. Proceso de *electrospinning*.

La Figura 1 muestra el proceso de *electrospinning* para la obtención de nanofibras a partir de una disolución polimérica. Entre este tipo de materiales, destaca el CTS, un derivado del segundo polímero natural más abundante en la Tierra después de la celulosa, la quitina. Este biopolímero tiene aplicaciones en la industria alimentaria y cosmética, debido en gran parte, a su actividad antimicrobiana y a que no es tóxico.^{9,10} Sin embargo, el CTS presenta baja electrohilabilidad debido a su naturaleza catiónica y a su baja solubilidad en disolventes empleados para este proceso, por lo cual, varios investigadores se enfocan en utilizar metodologías que permitan mejorar esta capacidad; entre las cuales destaca el llevar a cabo mezclas de CTS con otros polímeros. El PVA ha sido empleado para este fin, debido a que posee buen electrohilabilidad, es biodegradable, no tóxico y biocompatible, lo que lo hace óptimo para las aplicaciones biomédicas de este tipo de nanofibras.⁶

Por otro lado, existen reportes en la literatura que mencionan la importancia de funcionalizar CPs con otro tipo de matrices, como las poliméricas. Lo anterior debido a que se ha observado una mejora en el funcionamiento de ambos tipos de materiales.^{12,13}

Parte experimental

Materiales. Ácido acético glacial de J. T. Baker con peso molecular de 60.05 g/mol. Quitosano de Sigma-Aldrich, alto peso molecular y grado de desacetilación $\geq 75\%$. Quitosano de Sigma-Aldrich, medio peso molecular. Alcohol polivinílico 99+% hidrolizado de Sigma Aldrich con peso molecular de 89,000-98,000 g/mol.

Instrumentación. Equipo de *electrospinning* TL-01 de NaBond Technologies Co. Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés), JOEL JSM-7600F con filamento incandescente de W.

Resultados y discusión

Subsección 1. Preparación de las disoluciones poliméricas: Para la estandarización del proceso de *electrospinning*, se emplearon mezclas de PVA/CTS 2:1, 1.5:1 y 1:1 v/v. Estas disoluciones se obtuvieron agregando la disolución acuosa de PVA 8% p/v¹⁴ a las disoluciones de CTS, dejándose en agitación magnética a 70 °C durante 1 h y después a temperatura ambiente durante 12 h. Resultando idónea la mezcla PVA/CTS 1.5:1 v/v.

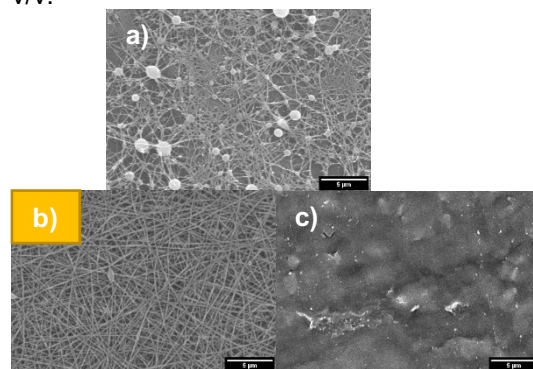


Figura 2. Micrografías FE-SEM, con magnificación de 5000x, de colecciones obtenidas a partir de mezclas PVA/CTS en proporciones a)1:1 v/v, b)1.5:1 v/v y c)2:1 v/v.

La Figura 2 muestra las micrografías obtenidas del análisis por FE-SEM para las muestras obtenidas variando la proporción en las mezclas poliméricas; con una velocidad de inyección de 0.5 ml/h, a una distancia de trabajo de 17.5 cm, con temperatura de 23-24 °C y humedad relativa de 30-34%. Dichas condiciones fueron obtenidas de los ensayos

de estandarización, descrito en el siguiente apartado. Acorde a las imágenes, la morfología libre de defectos y con una mejor calidad en las nanofibras es la obtenida en b).

Asimismo, con la finalidad de mejorar la solubilidad del CTS en estas mezclas, se prepararon una serie de disoluciones de CTS 3.5 % p/v (de alto peso molecular) y CTS 4% p/v (de medio peso molecular); en mezclas de disolventes de ácido acético (AcOH):H₂O a diferentes proporciones:

- H₂O:AcOH 80:20 v/v.
- H₂O:AcOH 70:30 v/v.
- H₂O:AcOH 90:10 v/v.

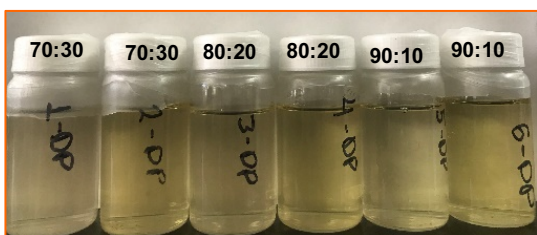


Figura 3. Mezclas poliméricas PVA/CTS hechas con diferentes proporciones de AcOH:H₂O y con CTS de medio y alto peso molecular.

La Figura 3 muestra las mezclas de PVA/CTS preparadas con disoluciones de CTS 4% p/v (alto peso molecular) y CTS 3.5% p/v (medio peso molecular), en la Tabla 1 se describe la composición de estas mezclas poliméricas.

Tabla 1. Descripción de las disoluciones de CTS empleadas para preparar mezclas PVA/CTS 1.5:1 v/v.

ID	Concentración de disolución de CTS	Proporción de AcOH/H ₂ O	CTS de alto peso molecular	CTS de medio peso molecular
1-DP	4% p/v	80:20		X
2-DP	4% p/v	70:30		X
3-DP	4% p/v	90:10		X
4-DP	3.5% p/v	80:20	X	
5-DP	3.5% p/v	70:30	X	
6-DP	3.5% p/v	90:10	X	

Sin embargo, el proceso de estandarización de *electrospinning* se llevó a cabo únicamente con las mezclas poliméricas PVA/CTS hechas a partir de CTS 3.5% p/v (medio peso molecular); las disoluciones que contenían CTS 4% p/v (alto peso molecular) presentaban una gran suspensión de partículas en las disoluciones y una coloración

amarillenta, propia del CTS, más tenue que en las otras disoluciones.

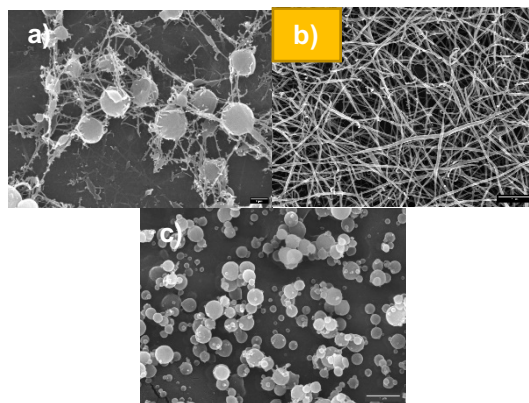


Figura 4. Micrografías FE-SEM, con magnificaciones de 10 000x, de colecciones obtenidas a partir de mezclas PVA/CTS 1.5:1 v/v hechas a partir de disoluciones de CTS 3.5% p/v (medio peso molecular) en AcOH:H₂O en proporciones a)70:30 v/v, b)80:20 v/v y c)90:10 v/v.

La Figura 4 muestra las micrografías obtenidas del análisis morfológico FE-SEM para las colecciones de nanofibras obtenidas con mezclas PVA/CTS 1.5:1 v/v, variando la proporción de AcOH:H₂O en las disoluciones de CTS 3.5% p/v (medio peso molecular) empleadas para la obtención de las mezclas. Acorde a este análisis y que concuerda con el macroscópico, empleando una proporción en el sistema de disolventes de AcOH:H₂O 80:20 v/v se obtiene la formación de nanofibras de alta calidad y libres de defectos.

Subsección 2. Estandarización del proceso de *electrospinning*: Se llevaron a cabo una serie de ensayos, variando los factores que interfieren en el proceso de *electrospinning*, para la estandarización de la obtención de nanofibras PVA/CTS.

Partiendo de la configuración reportada por el grupo de trabajo¹⁴, los parámetros que se variaron durante la estandarización del proceso de *electrospinning* fueron:

- Voltaje.
- Velocidad de flujo.
- Distancia de trabajo.
- Proporción en la mezcla polimérica PVA/CTS.
- Disolución de CTS.

Además, se controló el porcentaje de humedad relativa, ya que, a humedades relativas mayores a 40% la producción de nanofibras PVA/CTS se ve afectada.

a) Variación de voltaje

La serie de ensayos realizados para la determinación del voltaje se llevaron a cabo bajo las condiciones enlistadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros empleados para el proceso de *electrospinning* durante los ensayos de variación de voltaje.

Proporción PVA/CTS	1.5:1 v/v
Distancia de trabajo	15 cm
Velocidad de flujo	0.5 ml/h
Temperatura	21-23 °C
Humedad relativa	50-70%
Tiempo de trabajo	30 min

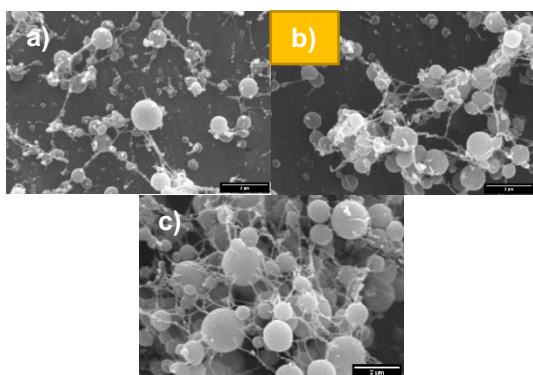


Figura 5. Micrografías FE-SEM, con magnificaciones de 10 000x, de las muestras obtenidas variando el voltaje en el proceso de *electrospinning* a a)10 kV, b)12 kV y c)14 kV.

La Figura 5 muestra las micrografías realizadas durante el análisis de los ensayos de variación de voltaje; en las cuales se observa formación de esferas en las muestras, sin embargo, a 12 kV existe formación de nanofibras, a diferencia de a 10 kV, y una menor deposición de defectos que a 14 kV.

b) Variación en la velocidad de flujo

Para la determinación de la velocidad de flujo del proceso de *electrospinning* para la obtención de nanofibras PVA/CTS, se llevaron a cabo una serie de ensayos con las condiciones descritas en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros empleados para el proceso de *electrospinning* durante los ensayos de determinación de la velocidad de flujo.

Proporción PVA/CTS	1.5:1 v/v
Distancia de trabajo	15 cm
Voltaje	12 kV
Temperatura	20-21 °C
Humedad relativa	60-70%
Tiempo de trabajo	30 min

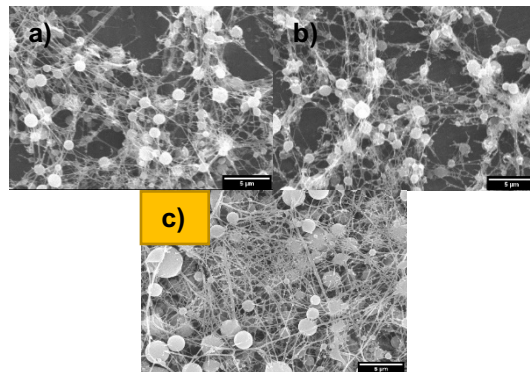


Figura 6. Micrografías FE-SEM, con magnificaciones de 5000x, de las muestras obtenidas en los ensayos con velocidad de flujo de a)0.1 ml/h, b)0.3 ml/h y c)0.5 ml/h.

La Figura 6 muestra las micrografías de las muestras variando la velocidad de flujo; en las cuales, se observa una mayor formación de nanofibras a 0.5 ml/h.

c) Variación en la distancia de trabajo

La distancia de trabajo se determinó realizando pruebas variando este parámetro y con las condiciones descritas en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros empleados para el proceso de *electrospinning* durante las pruebas de determinación de la distancia de trabajo.

Proporción PVA/CTS	1.5:1 v/v
Velocidad de flujo	0.5 ml/h
Voltaje	12 kV
Temperatura	21-23 °C
Humedad relativa	31-70%
Tiempo de trabajo	30 min

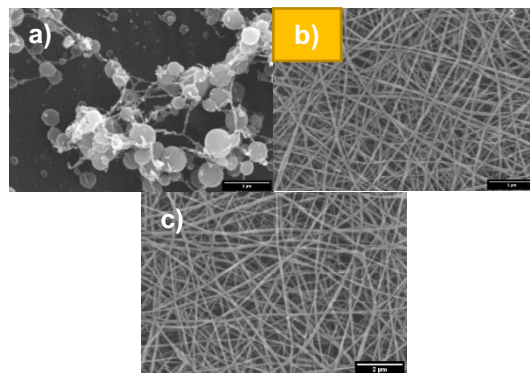


Figura 7. Micrografías FE-SEM, con magnificaciones de 10 000x, de las muestras obtenidas a distancias de trabajo de a)15 cm, b)17.5 cm y c)20 cm.

La Figura 7 muestra las micrografías del análisis por FE-SEM de las muestras obtenidas derivadas de los ensayos de variación en la distancia de trabajo. En las cuales, se observa que tanto a 17.5 cm como a 20 cm se obtienen colecciones de nanofibras de alta calidad. Sin embargo, macroscópicamente, las colecciones obtenidas a 17.5 cm muestran una mejor calidad. Por lo tanto, se tomó como idónea la distancia de trabajo de 17.5 cm.

Subsección 3. Obtención de nanofibras PVA/CTS: A partir de los ensayos llevados a cabo para la estandarización del proceso de *electrospinning*, se obtuvieron nanofibras PVA/CTS empleando los parámetros descritos en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros para el proceso de *electrospinning* de la mezcla de PVA/CTS.

Proporción PVA/CTS	1.5:1 v/v.
Disolución de CTS	4% CTS de medio peso molecular p/v en AcOH/H ₂ O 80:20 v/v.
Disolución acuosa de PVA	8% p/v.
Distancia (cm)	17.5
Flujo (ml/h)	0.5
Voltaje (KV)	12
Temperatura	25-40 °C
Humedad relativa	30-40%

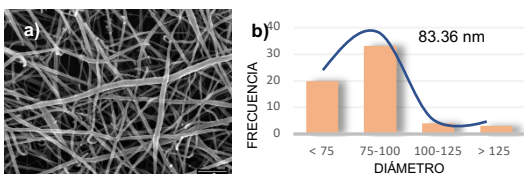


Figura 8. a) Micrografía FE-SEM, con magnificación de 20 000x, de nanofibras electrohiladas con los parámetros estandarizados. b) Histograma de distribución de diámetro de nanofibras.

La Figura 8 muestra la micrografía obtenida del análisis FE-SEM de las colecciones de nanofibras obtenidas con los parámetros estandarizados para el proceso de *electrospinning*; en la cual, se observa que, bajo estas condiciones, se obtienen nanoarquitecturas de alta calidad y libres de defectos con un diámetro promedio de 83.36 nm.

Conclusiones.

La obtención de nanofibras PVA/CTS de alta calidad y libre de defectos es posible mediante la estandarización de los factores que intervienen en el proceso de *electrospinning*; lo cual, lleva a la preparación de compósitos funcionalizados con polímeros conductores, para aplicaciones en TE.

Agradecimientos.

Al Laboratorio de Polímeros y Materiales del IIQB – UMSNH; así como, a CONACYT por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este proyecto.

Referencias.

- (1) Qu, H.; Fu, H.; Han, Z.; Sun, Y. Biomaterials for bone tissue engineering scaffolds: a review. *RSC Advances* **2021**, 9, 26252–26262.
- (2) Zhang, X.; Li, L.; Ouyang, J.; Zhang, L.; Xue, J.; Zhang, H.; Tao, W. Electroactive electrospun nanofibers for tissue engineering. *Nano Today* **2021**, 39, 1-11.
- (3) Jadoun, S.; Riaz, U.; Budhiraja, V. Biodegradable conducting polymeric materials for biomedical applications: a review. *Medical Devices & Sensor* **2021**, 1-13.
- (4) Namsheer, K.; Sekhar-Rout, C. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RCS advances* **2021**, 11, 5659–5697.
- (5) Liu, W.; Liu, K.; Du, H.; Zheng, T.; Zhang, T.; Xu, T.; Pang, B.; Zhang, X.; Si, C.; Zhang, K. Cellulose Nanopaper: Fabrication, Functionalization, and Applications. *Nano-Micro Letters* **2022**, 14 (104), 1-27.
- (6) Liu, Q.; Ouyang, W.; Zhou, X.; Jin, T.; Wu, Z. Antibacterial Activity and Drug Loading of Moxifloxacin-Loaded Poly(Vinyl Alcohol)/Chitosan Electrospun Nanofibers. *Frontiers in Materials* **2021**, 8 (643428), 1-9.
- (7) Munawar, A.; Schubert, W. Highly Oriented Electrospun Conductive Nanofibers of Biodegradable Polymers-Revealing the Electrical Percolation Thresholds. *ACS Applied Polymer Materials* **2021**, 3, 2889–2901.

- (8) Koons, G.; Diba, M.; Mikos, A. Materials desing for bone-tissue engineering. *Nature Reviews Materials* **2020**.
- (9) Nii, T.; Katamaya, Y. Biomaterial-Assisted Regenerative Medicine. *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, 22 (8657), 1-18.
- (10) Ahmad Ilyas, R.; Alias Aisyah, H.; Hassan Nordin, A.; Ngadi, N.; Yusoff Mohd Zuhri, M.; Rizal Muhammad Asyraf, M.; Mohd Sapuan, S.; Syams Zainudin, E.; Sharma, S.; Abral, H.; Asrofi, M.; Syafri, E.; Herlina Sari, N.; Rafidah, M.; Zarina Syed Zakaria, S.; Rizal Razman, M.; Abd Majid, N.; Ramli, Z.; Azmi, A.; Punia Bangar, S.; Ibrahim, R. Natural-Fiber-Reinforced Chitosan, Chitosan Blends and Their Nanocomposites for Various Advanced Applications. *Polymers* **2022**, 14 (874), 1-36.
- (11) Balagangadharan, K.; Dhivya, S.; Selvamurugan, N. Chitosan based nanofibers in bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules* **2017**, 104, 1372–1382.
- (12) Maziz, A.; Ozgur, E.; Bergaud, C.; Uzun, L. Progress in conducting polymers for biointerfacing and biorecognition applications. *Sensors and Actuators Reports* **2021**, 3 (100035), 1-17.
- (13) He, X.; Wang, Y. Recent Advances in the Rational Design of Thermal Conductive Polymer Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021**, 60, 1137–1154.
- (14) Pérez-Nava, A.; Mota-Morales, J.; García-Carvajal, Z.; Herrera-Rodríguez, S.; Arrebillaga-Boni, G.; Azanza-Ricardo, C.; Vázquez-Lepe, M.; González-Campos, B. Eco-friendly Production of Metallic Nanoparticles in Polymeric Solutions and Their Processing into Biocompatible Composites. *Fibers and Polymers* **2018**, 19 (1), 156-169.

DISEÑO DE PEROVSKITAS PARA CATÁLISIS DE POLÍMEROS

J.E. Guzmán-López^a, A. Espinosa-Roa^{b*}, R.A. Vázquez-García^c, S. Rojas-Lima^d.

^{a)} Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales y ^{b)} Área Académica de Química, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tula km 4.5 C.P. 42184.

^{c)} Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA, unidad Monterrey. Alianza sur no.204, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), km 10 autopista internacional Mariano Escobedo, C.P. 66628, Apodaca, Nuevo León. arian.espinosa@ciqa.edu.mx

Resumen:

En este trabajo reportamos la copolimerización a partir de un monómero que contiene un grupo epóxido y su reacción con dióxido de carbono (CO₂) a través del uso de catalizadores de tipo perovskitas híbridas (orgánico-orgánico) cuyos materiales presentan una riqueza estructural y pueden ser utilizados como una alternativa que pueda controlar la composición y propiedad de los polímeros resultantes.

De esta manera, a través de la reacción de copolimerización se pueden obtener productos de valor agregado, a partir del CO₂, catalogado como agente contaminante principal, en el efecto invernadero. Pruebas preliminares muestran resultados prometedores, aunque faltan más estudios y estrategias para determinar la eficiencia del proceso.

Introducción

En la actualidad las emisiones excesivas del CO₂ por el consumo de combustibles fósiles es una de las principales causas del calentamiento global¹. Sin embargo, desde el punto de vista químico, el CO₂ es un producto naturalmente abundante de bajo costo, no tóxico y no inflamable². En este contexto, la copolimerización de CO₂ con epóxidos para formar policarbonatos ha recibido una atención considerable debido a la obtención de materiales de valor agregado a través de catalizadores basados en metales³.

La síntesis de nuevos compuestos químicos conocidos perovskitas híbridas con fórmula establecida AMX₃ (A= catión orgánico, M = catión metálico, X = anión halógeno) ha sido de gran interés en la actualidad, debido a sus importantes efectos estructurales, ópticos no lineales, semiconductores y propiedades excitónicas⁴, presentando una estrategia atractiva para producir valiosos catalizadores que puedan formar enlaces C-C, N heterociclación y acoplamiento de mecanismos cruzados C-O^{5,6}. Su aplicación en la copolimerización de apertura de anillo (ROCOP, por sus siglas en inglés) de dióxido de carbono (CO₂) y epóxidos es un método innovador para la síntesis y obtención de

policarbonatos alifáticos (ver figura 1)⁷. Aunque dicha reacción se conoce desde hace tiempo, la búsqueda de nuevos y métodos más eficientes para la fabricación de polímeros y la obtención de productos con valor agregado, sigue siendo de interés.

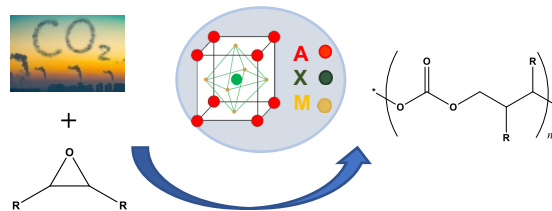


Figura 1. Representación y diagrama esquemático de la posible copolimerización de apertura de anillo de epóxidos con CO₂ en el que se involucra la perovskita híbrida como catalizador

Parte experimental.

Materiales. Todos los reactivos se utilizaron sin purificación adicional. Los materiales de complejos y perovskitas se obtuvieron a partir de la metodología descrita por Shuang Xu, et. al⁸. y Le-Quin Fan et. al⁹., respectivamente.

Síntesis de perovskita (Ni(bipy)₃PbBr₄)

Se realizó la síntesis de complejos (C1) a partir de 2,2-bipiridina (214.4 mg, 1.37 mmol) y NiBr₂ (100 mg, 0.45 mmol) los cuales se disolvieron en una mezcla 1:9 de metanol y agua (en volumen) y se sónico por 10 minutos a temperatura ambiente. Se obtuvieron cristales en color rosado a los 3 días. Posteriormente en 5 mL de dimetilformamida (DMF), se disolvió PbBr₂ (58.36 mg, 0.63mmol) y C1 (58.36 mg, 0.15 mmol). La mezcla se sónico por 10 minutos a temperatura ambiente. Finalmente se obtuvieron cristales aproximadamente después de una semana.

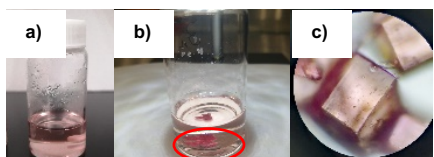


Figura 2. a) Síntesis de perovskita a temperatura ambiente, b) nucleación y generación de cristales, c) muestra cristalina para su caracterización por DRX-monocristal.

Copolimerización de GMA y CO₂

En un tubo de ensayo combinado con un agitador magnético, se agregaron 2mL (2.14 mg, 0.015 mmol) de glicidil metacrilato (GMA), 15 mg de la perovskita obtenida y 1 mL de dimetilsulfóxido (DMF). Posteriormente se agregó dióxido de carbono (CO₂), generándose inmediatamente gases y enfriamiento de la mezcla; el tubo se tapó y se colocó dentro de un reactor a 100°C y 1000 rpm durante 14h de reacción. Transcurrido el tiempo se obtuvo un sólido marrón (ver figura 3) que fue purificado con metanol-agua. Las muestras fueron enviadas para su caracterización por DSC-TGA, IR y ¹H RMN.



Figura 3. Sólido obtenido a partir de la reacción que involucra el epóxido, CO₂ y la perovskita como catalizador.

Se llevaron a cabo distintas reacciones que involucra GMA, modificando disolventes, temperaturas, tiempos de reacción y

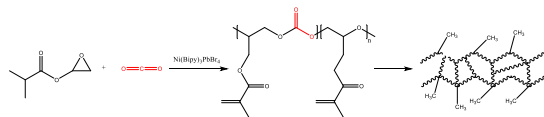
catalizador, como se observa en la Tabla 1. La finalidad fue observar si se generaban sólidos de forma independiente o con la presencia o ausencia del CO₂.

Tabla 1. Efecto de las temperaturas, disolventes y reacción de copolimerización de CO₂

Entrada	Temp. (°C)	Disolvente	CO ₂	Tiempo (h)
1	25	Cloroformo	---	24
2	25	tolueno	---	72
3	50	Cloroformo	si	24
4	50	Tolueno	si	72
5	100	DMF	si	14
6	100	Matacrilato	---	14
7	100	Metacrilato	si	14
8	100	Metacrilato/DMF	---	14

Resultados y discusión.

La copolimerización GMA-CO₂ fue realizada a través del catalizador de tipo perovskita Ni(bipy)₃PbBr₄. Este copolímero se caracterizó por FTIR y RMN, respectivamente.



Esquema 1. Esquema de copolimerización reticulada.

En el esquema 1 se representa la apertura del anillo a través del metal presente el material híbrido, obteniéndose un copolímero ligeramente reticulado (ver esquema 2).

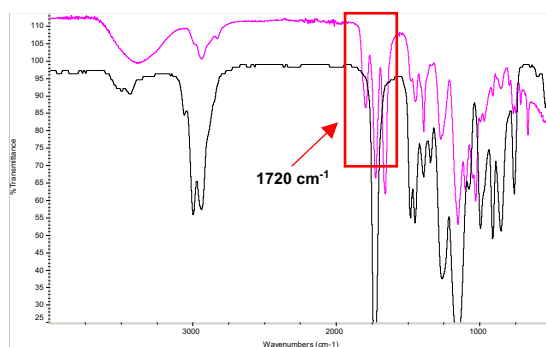


Figura 4. Espectro de FT-IR correspondiente a la muestra del polímero obtenido (línea 1) comparado con el espectro de glicidil metacrilato (línea 2).

La fig. 4 muestra los espectros FT-IR de GMA-CO₂ purificado (línea rosada) y crudo (línea negra). Los 3 picos a 1720 cm⁻¹ y 1780⁻¹ pueden ser atribuidos al estiramiento

vibracional del éster que se encuentra presente en el compuesto de metacrilato a demás a la incorporación del grupo carbonilo correspondiente a la molécula de CO₂, y la presencia del disolvente DMF como el cierre de la cadena polimérica. Además, los picos 1800 y 1750 cm⁻¹ fueron del carbonato cíclico y unidades de carbonato, respectivamente.

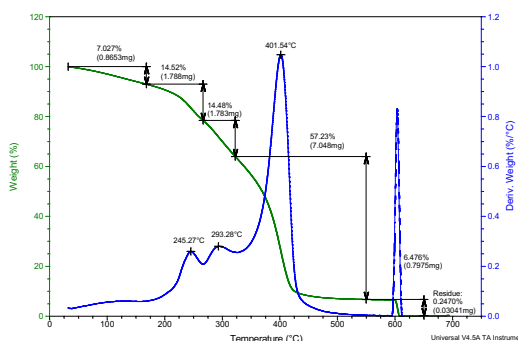


Figura 5. Curva termogravimétrica (TGA) correspondientes a GMA-CO₂.

En la fig. 5 se observa la curva termogravimétrica correspondiente a GMA-CO₂, como un proceso exotérmico, presenta una temperatura de fusión máxima de 401.54°C y una pérdida de peso (%) 57.23.

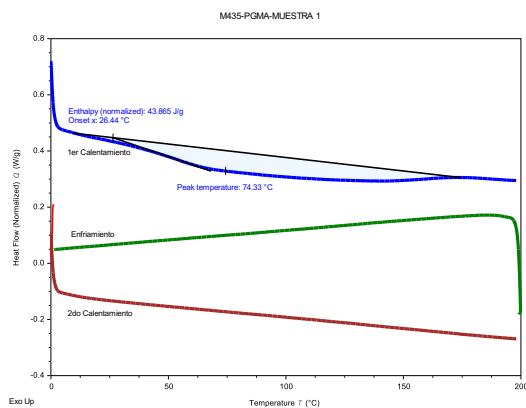


Figura 6. Curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC) correspondientes a GMA-CO₂.

A partir de la fig. 6 se determinó las principales transiciones térmicas. En la gráfica se observa una temperatura de transición vítrea de 26.44°C y una temperatura de fusión de 74.33°C.

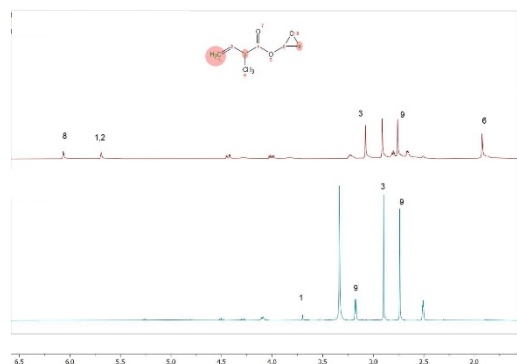


Figura 7. Curva termogravimétrica (TGA) correspondientes a GMA-CO₂.

La fig. 6 muestra los espectros de ¹H de las moléculas crudas y purificadas de GMA-CO₂ (superior e inferior, respectivamente). Todos los portones de los espectros se asignaron claramente. Los cambios químicos a 6.2 ppm y 5.6 ppm se les atribuyeron a los protones del enlace C=C. El desplazamiento químico a 3.7 ppm se debió a la distribución aleatoria de los enlaces éter. El pico triple entre 3.2 ppm y 2.7 ppm se asignó a un protón del grupo carbonato cíclico.

Conclusiones.

Es este trabajo se realizó la copolimerización de GMA-CO₂ mediante un catalizador de tipo la perovskita, como una nueva alternativa para la síntesis de polímeros. Este catalizador parece promover una polimerización más rápida en comparación a las demás reacciones que se han realizado, pero se requiere de más estudios para consolidar este nuevo y prometedor tema de investigación.

Agradecimientos.

Al centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA-MTY), instituto que me permite realizar este trabajo de investigación, a CONACyT por el apoyo financiero otorgado a través del programa de becas, nacionales, además a cada uno de los doctores involucrados en el desarrollo del actual trabajo.

Referencias.

1. Cao H, Liu S, Wang X. Environmentally benign metal catalyst for the ring-opening copolymerization of epoxide and CO₂: state-of-the-art, opportunities, and challenges. *Green*

- Chem Eng.* 2022;3(2):111-124.
- Luo M, Li Y, Zhang YY, Zhang XH. Using carbon dioxide and its sulfur analogues as monomers in polymer synthesis. *Polymer (Guildf)*. 2016;82(November):406-431.
 - Liang X, Tan F, Zhu Y. Recent Developments in Ring-Opening Copolymerization of Epoxides With CO₂ and Cyclic Anhydrides for Biomedical Applications. *Front Chem.* 2021;9(April):1-20.
 - Yang Q, Liu G, Liu Y. Perovskite-Type Oxides as the Catalyst Precursors for Preparing Supported Metallic Nanocatalysts: A Review. *Ind Eng Chem Res.* 2018;57(1):1-17.
 - Misono M. Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society. *Catal Today.* 2009;144(3-4):285-291.
 - Corti M, Bonomi S, Chiara R, Romani L, Quadrelli P, Malavasi L. Application of metal halide perovskites as photocatalysts in organic reactions. *Inorganics.* 2021;9(7).
 - Trott G, Saini PK, Williams CK. Catalysts for CO₂ / epoxide copolymerization Subject Areas: *Phil Trans R Soc a.* 2016;374:20150085.
 - Xu S, Smith JET, Weber JM. UV spectra of tris(2,2'-bipyridine)-M(II) complex ions in vacuo (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Inorg Chem.* 2016;55(22):11937-11943.
 - Fan LQ, Wu JH, Huang YF. Preparation and characterization of a novel hybrid magnetic semiconductor containing rare, one-dimensional mixed-iodide/chloride anion of lead(II). *J Solid State Chem.* 2007;180(12):3479-3484.

Síntesis de nanopartículas de copolímeros acrílicos cargadas con curcumina mediante polimerización *in situ*

*Reyes, Elizabeth; Enríquez, F. Javier; Reyes, B. Elvira; De los Santos, Gladys; Treviño, M. Esther. Departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, 25294, México. *Autor por correspondencia: elizabeth.reyes.d21@ciqa.edu.mx.

Resumen: Se reporta la síntesis de nanopartículas poliméricas (NPPs) en ausencia y presencia de curcumina (CUR), por medio de la técnica de Polimerización en Heterofase en Semicontinuo, de los copolímeros poli(metacrilato de metilo-co-ácido metacrílico) en relaciones molares 1:1 y 2:1 (C1 y C2); y del poli(acrilato de metilo-co-metacrilato de metilo-co-ácido metacrílico) en relación molar 7:3:1 (C3), estos copolímeros tienen una composición similar a los copolímeros comerciales Eudragit® L100, ES100 y FS-30D, los cuales están aprobados por la FDA y se utilizan en la formulación de comprimidos para la liberación controlada de fármacos. En los sistemas sin CUR se obtuvieron diámetros promedio de partícula (D_p) inferiores a los 30 nm y conversiones superiores al 90 %. La evolución del número de partículas (N_p) durante la polimerización de C1 y C3 sugiere que la alta proporción de monómeros de mayor solubilidad en el agua (MAA y MA), causa la nucleación continua de partículas. El incremento en el número de partículas (N_p) ocasiona la pérdida de su estabilidad coloidal y promueve un fenómeno de coagulación. Por otro lado, se encontró que la concentración de CUR tiene un efecto inverso sobre la tasa de polimerización y un efecto directo sobre el valor de D_p . Los mejores resultados para el cargado de CUR durante la polimerización se obtuvieron con C2.

Introducción.

En los últimos años, se han realizado un gran número de estudios y ensayos clínicos que demuestran que la curcumina (CUR) posee múltiples propiedades terapéuticas, entre las cuales destaca su empleo en el tratamiento del cáncer. Al mismo tiempo, se ha revelado que su efecto terapéutico se ve limitado por su baja biodisponibilidad oral. Lo anterior se atribuye a que su solubilidad en agua es extremadamente baja, así como a su rápida metabolización.^[1] Para solucionar se han realizado un gran número de investigaciones entre las que se puede mencionar el diseño de nanopartículas poliméricas (NPPs). La línea de copolímeros acrílicos de la marca Eudragit®, cuenta con opciones para liberar fármacos a diferentes valores de pH en el tracto gastrointestinal.^[2] Sin embargo, el encapsulamiento de CUR con este tipo de copolímeros, involucra el uso de solventes orgánicos que al ser eliminados afectan las características y propiedades de las NPPs.^[3]

El objetivo principal de este trabajo fue sintetizar NPPs de copolímeros cuya composición química es similar a la del Eudragit L100, Eudragit S100 y Eudragit FS-

30D. Para esto se utilizó la técnica de Polimerización en Heterofase en Semicontinuo (SHP). También se llevó a cabo la síntesis de las NPPs en presencia de CUR con el propósito de llevar a cabo su encapsulamiento *in situ*.

Parte experimental.

Materiales.

Todos los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Durante la síntesis se utilizaron los monómeros metacrilato de metilo (MMA, 98%), ácido metacrílico (MAA, 99%) y acrilato de metilo (MA, 99%); los surfactantes aniónicos dodecilsulfato de sodio (SDS, 98.5%) y bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT, 96%); el iniciador persulfato de amonio (APS, 99.9%) como iniciador y la curcumina (CUR, $\geq 80\%$). Para determinar la composición de los copolímeros por RMN se utilizó dimetilsulfóxido- d_6 (DMSO- d_6 , 99.8 %) como solvente. Los monómeros se pasaron por columna empacada con resina removedora de hidroquinona. El resto de los reactivos se utilizaron tal y como fueron recibidos. En todas las reacciones se empleó agua desionizada.

Metodología.

En un reactor de vidrio enchaquetado de 100 mL, se cargaron 93.2 g de agua desionizada, 0.1 g de APS y 1.0 g de la mezcla de surfactantes SDS/AOT en diferentes relaciones (p/p). Para desplazar el O₂ del reactor, se hizo pasar un flujo de Ar por un periodo de 1 h, a temperatura ambiente y una agitación de 650 rpm. Pasado este tiempo, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 70 °C y se dio inicio a la dosificación de la mezcla de monómeros (que podía contener diferentes cantidades de CUR). Para las reacciones en presencia de CUR, este reactivo se dispersó previamente en la mezcla de monómeros con ayuda de energía de ultrasonido. La mezcla de monómeros se dosificó con una bomba de infusión; el flujo (mL/h) fue variado de acuerdo a la densidad de los monómeros, así como la velocidad de adición estudiada. En una formulación típica se agregaron 12.5 g de la mezcla de monómeros. Durante la polimerización se tomaron alícuotas a diferentes tiempos para determinar la conversión de los monómeros y el tamaño promedio de las NPPs (D_p). Al finalizar la adición de la mezcla de monómeros, se permitió que la reacción continuara por un periodo de 1 h.

Resultados y discusión.

Se llevaron a cabo una serie de polimerizaciones para obtener las NPPs de C1 (MMA/MAA, 1:1 mol/mol); C2 (MMA/MAA, 2:1 mol/mol); y C3 (MA/MMA/MAA, 7:3:1 mol/mol). Durante la experimentación se varió la composición de la mezcla de monómeros y la relación en peso de la mezcla de SDS/AOT (ver Tabla 1).

En la Figura 1 se presenta las curvas de conversión vs. tiempo para las polimerizaciones donde se utilizó la relación en peso de SDS/AOT de 3/1. La línea continua representa la conversión instantánea (x_i), que se calcula tomando como referencia la cantidad de monómero agregada al tiempo de tomar la muestra, mientras que la línea punteada representa la conversión global (X), que se calcula tomando en cuenta la cantidad total del monómero adicionado.

Como se puede observar, x_i aumenta rápidamente para C2 y alcanza valores altos ($\approx 80\%$) en tiempos relativamente cortos ($t < 20$

min). Para los casos de C1 y C3, la tasa de polimerización fue más lenta, obteniéndose valores de conversión fpor debajo del 60 % de conversión a $t < 20$ min. Además, en todos los casos x_i y X aumentan constantemente durante todo el periodo de adición ($t = 60$ min). Aun cuando C1, C2 y C3 alcanzaron altas conversiones ($> 90\%$), al final de la polimerización. La disminución en x_i y la tasa de polimerización (R_p), a etapas tempranas de la reacción C1 y C3, se atribuye a que el flujo de adición de la mezcla de monómeros no fue suficientemente lento como para alcanzar las condiciones de aidez de monómero; lo cual se logró solo para C2.^[12]

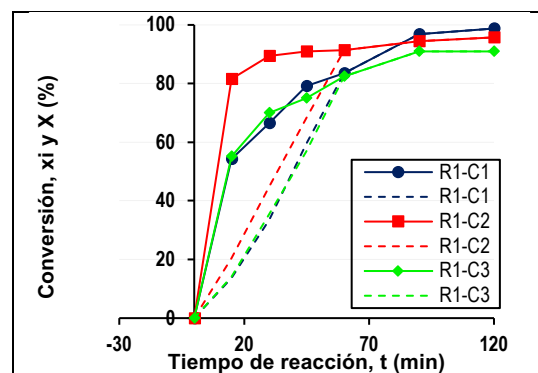


Figura 1.- Evolución de la conversión instantánea, x_i (—) y global, X (---) con el tiempo de reacción.

En cuanto a la variación del D_p con el avance de reacción (Fig. 2), la ligera disminución que se observa para C2 se atribuye a la nucleación continua de partículas durante la polimerización ocasionada por la alta solubilidad en agua de los monómeros.^[12,14]

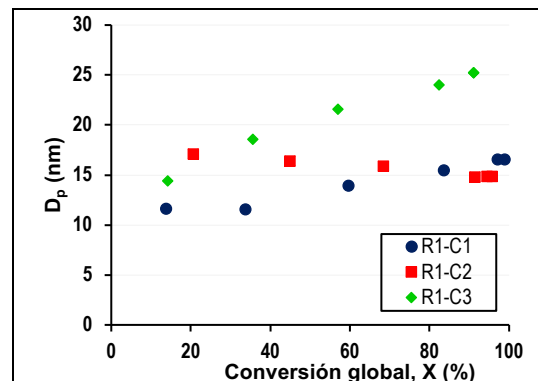


Figura 2.- Evolución del D_p con el avance de la reacción.

De acuerdo con lo anterior, se esperaría que un resultado similar o incluso más marcado para las polimerizaciones C1 y C3, ya que se incrementa la concentración de monómeros con una mayor solubilidad en el agua. Para explicar este comportamiento se hizo el cálculo del número de partículas (N_p) y los datos obtenidos se presentan en la Figura 3. El valor de N_p es resultado de dos fenómenos que ocurren durante la polimerización: nucleación y coagulación. De acuerdo con el comportamiento observado en, en el caso de C2, el aumento de N_p sugiere que la nucleación de partículas fue predominante sobre la coagulación.^[15] Es decir, las partículas formadas fueron suficientemente estables como para mantener su identidad. En cambio, para C1 y C3, el fenómeno de coagulación ocasionó que el valor de N_p se mantuviera prácticamente constante. Para C1 se aprecia un incremento en el valor de N_p antes del 40% de conversión, mayor incluso que el alcanzado por C2. Al incrementar el contenido de sólidos, la disminución entre la distancia de las partículas de un tamaño tan pequeño ocasionó su coagulación. Si se considera que en C3 disminuyó aún más la cantidad del monómero más hidrófobo (MMA), el problema de coagulación inició a más bajas conversiones.

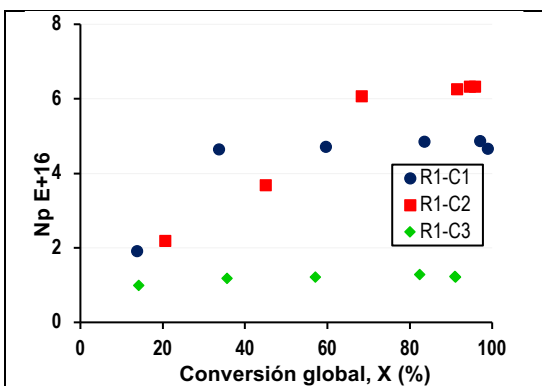


Figura 3.- Evolución del N_p durante la polimerización.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para las polimerizaciones donde se estudió el efecto de la relación en peso de la mezcla de surfactantes, SDS/AOT sobre D_p y la estabilidad coloidal de los látex. Se puede apreciar que se tuvo una ligera disminución en

la conversión final alcanzada al aumentar la concentración de AOT; sobre todo cuando se eliminó por completo al SDS. En cuanto al D_p , se observó un aumento significativo a medida que se aumentó la concentración de AOT. Como análisis complementario se midieron los valores de potencial zeta de todos los látex. De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla, todos los látex obtenidos son altamente estables (± 30 mV).^[22]

Tabla 1.- Síntesis de NPPs de los copolímeros C1, C2 y C3 efectuadas con diferentes relaciones en peso de la mezcla SDS/AOT.

No. Rxn	Conv (%)	D_p (nm)	pH	Potencial Z	SDS/AOT (p/p)
R1-C1	98.7	16.6	3.0	-220.0	7/3
R2-C1	93.6	29.5	2.3	-307.2	5/5
R3-C1	93.7	41.8	3.2	-298.8	3/7
R4-C1	88.8	51.2	3.2	-243.6	1/9
R5-C1	74.2	134.3	3.2	-195.5	0/1
R1-C2	96.7	19.9	3.0	-98.3	7/3
R2-C2	92.9	33.4	3.2	-75.7	5/5
R3-C2	94.7	20.6	3.1	-105.1	3/7
R4-C2	94.4	27.4	3.2	-110.5	1/9
R5-C2	94.6	28.1	3.2	-97.6	0/1
R1-C3	91.0	25.2	3.1	-68.5	7/3
R2-C3	89.5	29.9	3.1	-78.3	5/5
R3-C3	89.2	35.9	3.0	-80.7	3/7
R4-C3	90.5	37.3	3.1	-79.0	1/9
R5-C3	73.8	38.9	3.0	-65.5	0/1

NOTA: El flujo de dosificación para todas las reacciones fue de 0.2083 g/h.

Durante las copolimerizaciones que se hicieron en presencia de CUR se estudió el efecto de la concentración de CUR para C2, que fue el copolímero donde se obtuvieron los mejores resultados. Mientras que para C1 y C3 se estudió el flujo de adición de la mezcla de monómeros.

En la Figura 4 se presentan los resultados obtenidos para C1. La variación de la conversión (x_i y X) se graficó frente a un tiempo normalizado (t_r), definido como la relación entre el tiempo de muestreo y el tiempo de adición total. Se utilizaron 3 diferentes flujos de adición (F_m) de la mezcla de monómeros: 0.2088, 0.069 y 0.052 g/min. En general, se aprecia que x_i disminuye a medida que se incrementa la concentración de CUR. Asimismo, se observa que la conversión final alcanzada fue menor cuando se incluyó a la CUR. La tendencia observada parece

indicar que trabajar con flujos de adición más lentos podría ser una opción viable para incrementar aún más la conversión final.

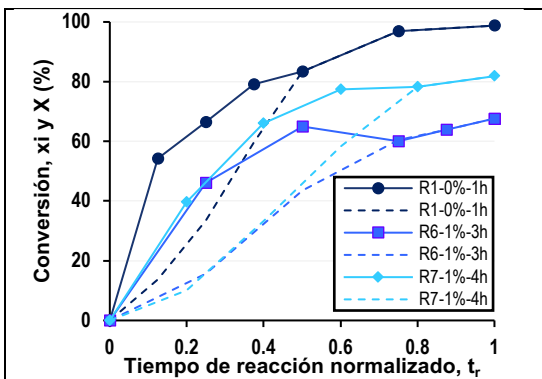


Figura 4.- Efecto del flujo de adición sobre la cinética de la polimerización de C1 en presencia de CUR al 1% p.

En la Figura 5 se representa el efecto de F_m sobre el D_p a lo largo del proceso de adición. A pesar de que las curvas no son estrictamente comparables, porque las reacciones R6 y R7 incluyen CUR, se puede apreciar que el valor de D_p disminuye al aumentar X y F_m . Este comportamiento indica que, al variar F_m durante la síntesis de C1 sin CUR se podrían obtener valores de D_p más pequeños.

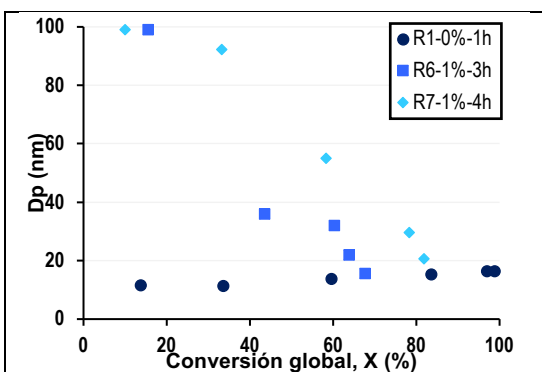


Figura 5.- Efecto del F_m sobre el D_p con el avance de la polimerización de C1 en presencia de CUR al 1% p.

En la Figura 6 se presentan las curvas de conversión vs. tiempo para C2 en presencia de diferentes concentraciones de CUR. Es evidente que la tasa de polimerización se ve retardada por la presencia de la CUR. No obstante, se obtuvieron conversiones finales superiores al 90 %. La disminución de R_p y x_i ,

se puede atribuir a las interacciones entre la CUR y el iniciador, por la naturaleza misma de la molécula, la cual actúa como un secuestrador de oxígeno, y por lo tanto, ocasiona un efecto de retardación que aumenta con su disposición en el medio de reacción. No obstante, es necesario llevar a cabo más estudios para comprobar esta hipótesis.

En la Figura 7 se observa que el valor de D_p incrementó con la conversión de los monómeros y que este incremento fue más marcado al aumentar la concentración de CUR. Este aumento en el valor de D_p también se ha reportado en la polimerización *in situ* con doxorubicina e ibuprofeno, y se ha relacionado con la presencia de fármaco en el interior o en la superficie de las NPPs y con la coalescencia de partículas durante el periodo de polimerización.^[9]

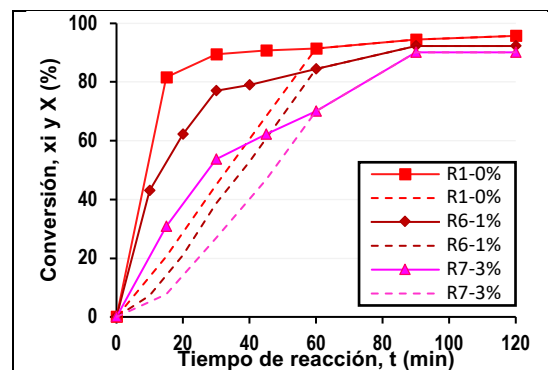


Figura 6.- Efecto de la $[CUR]$ sobre la cinética de la polimerización de C2 a $F_m = 0.2088$ g/min.

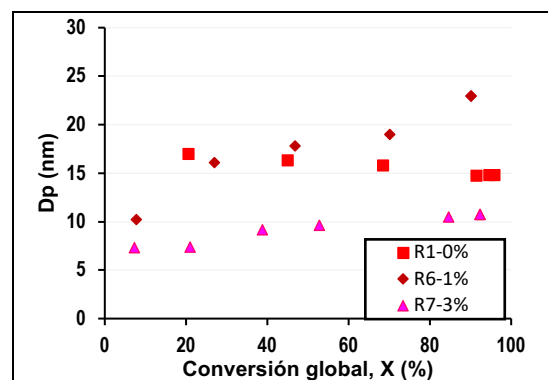


Figura 7.- Efecto de la $[CUR]$ sobre el D_p con el avance de la polimerización de C2.

En la Figura 10 se presentan los espectros de 1H -NMR, así como la asignación de las

señales utilizadas para la cuantificación de cada monómero. Para C1 y C2 se tomaron las señales del hidrógeno ácido (-COOH) del MAA en 12.10 ppm (a) y las del grupo metoxi (-COOCH₃) pertenecientes al MMA en 3.5 ppm (b). Para C3, fue necesario realizar un ajuste con base a la alimentación de monómeros debido al empalme de las señales del MA y MMA (b). Por lo tanto, se consideró la contribución de ambos en la señal observada en 3.5 ppm, para el MAA se tomó la señal del grupo metilo (-CH₃) en 0.8-1.2 ppm.

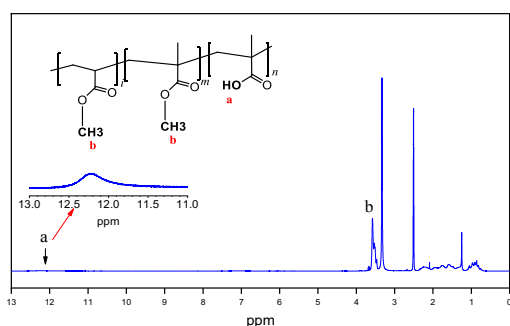


Figura 9.- Espectro de ¹H-RMN de copolímeros C1, C2 y C3.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos a partir de la determinación de la composición de 2 reacciones distintas para cada copolímero. Como se puede apreciar en casi todos casos se determinó una proporción de MMA mayor que la esperada, lo cual puede atribuirse a su solubilidad en agua es mucho menor a la del MA y MAA (1.53, 6 y 9 % p a 20 °C).

Tabla 2.- Composición molar de los copolímeros obtenidos al final de la polimerización.

No. Rxn	MA (% mol)	MMA (% mol)	MAA (% mol)
R1-C1		52	48
R14-C1		53	47
R1-C2		65	35
R14-C2		66	33
R1-C3	61	30	9
R8-C3	61	30	9

Para verificar que la presencia de CUR durante la síntesis de las NPPs no tiene efecto significativo sobre la composición final de los copolímeros, se realizaron los cálculos con las señales descritas en el párrafo anterior. Los resultados demuestran que no hay efectos sobre la composición final de C1 y C2 (Tabla

3). Además, en la Figura 10 se muestra una ampliación que demuestra la aparición de protones aromáticos que aparecen en los espectros entre 3.84 y 6.5 a 8 ppm, las cuales no interfieren con las señales que presentan los copolímeros C1 y C2.

Tabla 3.- Composición de los copolímeros obtenidos con diferentes [CUR] en la mezcla de monómeros.

No. Rxn	MMA (% mol)	MAA (% mol)
R9-C1	53	47
R10-C1	54	46
R10-C2	66	34
R11-C2	68	32
R13-C2	67	33

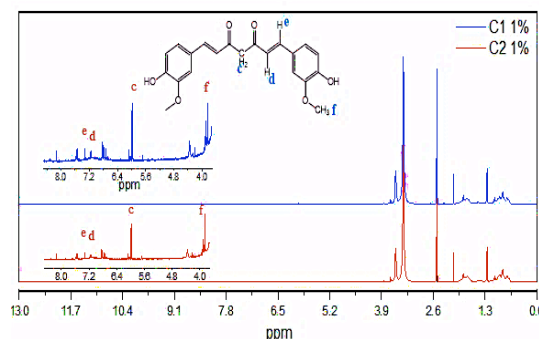


Figura 12.- Espectros de ¹H-RMN de copolímeros cargados con CUR al 1 % p.

Conclusiones.

En la preparación de NPPs de los copolímeros C1, C2 y C3, mediante la técnica de SHP, se lograron obtener altas conversiones al final de las reacciones (>90%). La evolución del D_p y el N_p con el avance de la reacción sugieren que la alta solubilidad de los monómeros en el agua, aunada a su alta reactividad, tuvo un gran efecto sobre el proceso de formación y crecimiento de las NPPs. El estudio sobre el efecto de la relación de surfactantes mostró que el valor de D_p depende en forma directa de la [AOT]. La mayor proporción de MMA al final de las reacciones se atribuye a que el MMA tiene una menor solubilidad en agua que el MAA y MA; por lo que su concentración en el sitio de reacción (interior de las partículas) es siempre mayor a la de la mezcla de monómeros alimentada. En cuanto a las polimerizaciones realizadas en presencia de CUR se comprobó que es factible el cargado in situ en las NPPs. Sin embargo, la [CUR] tiene un efecto inverso sobre la R_p y la conversión final. Para el caso de C2, se

obtuvieron látex cargados (CUR) con conversiones superiores al 90% al final de las polimerizaciones.

Agradecimientos.

Se agradece a CONACYT por el apoyo brindado mediante el Proyecto #A1-S-29092 y por el financiamiento otorgado a través de la beca de Doctorado #792422. Se agradece a la Lic. Maricela García y a la M.C. Judith Cabello por la caracterización de las muestras.

Referencias.

11. Jieying L, Siyuan C, Li L, Lei S, Shengrong G, Shentang H. Recent Progress in Studying Curcumin and its Nano-preparations for Cancer Therapy. *Curr Pharm Des.* 2013;19(11):1974–93.
12. S. Thakral, N. K. Thakral, D. K. Majumdar, Eudragit®: a technology evaluation, *Expert Opin. Drug Deliv.*, 10 (1), 131-149 (2013).
13. K. Miladi, D. Ibraheem, M. Iqbal, S. Sfar, H. Fessi, A. Elaissari, Particles from preformed polymers as carriers for drug delivery, *EXCLI J.*, 13, 28-57 (2014).
14. Ledezma, R.; Treviño, M. E.; Elizalde, L. E.; Pérez-, LA.; Mendizábal, E.; Puig, JE.; López, RG. semicontinuous heterophase polymerization under monomer starved conditions to prepare nanoparticles with narrow size distribution. *J. Polym. Sci. Part A Chem.* 2007, 45 (8), 1463–1473.
15. Liu, BJ.; Deng, YJ.; Sun, SL.; Zhang, MY.; Lin RQ.; Zhang HX. A novel approach to prepare large-scale and narrow-dispersed latex particles by emulsion polymerization based on particle coagulation mechanism. *Des. Mono. Polymers.* 2016, 19 (2), 119-127.
16. Fernández, S.; Guillén, M.; López, R. G.; Enríquez, FJ.; Cepeda, J.; Romero, JC.; Saade, H.; Ilyna, A. *Biocompatible and biodegradable ultrafine nanoparticles of poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) prepared via semicontinuous heterophase polymerization: kinetics and product characterization.* *Int. J. Polym. Sci.*, 2016, 1–8.
17. Treviño, ME.; del Angel, Y.; Ramos, LF.; López, RG. *Synthesis of elastomeric nanoparticles via microemulsion polymerization.* *J. Vinyl Additiv. Technol.* 2005, 11(3), 132-134.
18. Oliveira, M.; Melo, P.; Nele, M.; Pinto, J. In-Situ incorporation of amoxicillin in pva/pvac-co-pmma particles during suspension polymerizations. *Macromol. Symp.* 2011, 299/300, 34-40.
19. Saade, H.; Diaz de León, R.; Enríquez, FJ.; López, RG. Preparation of ultrafine poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) biodegradable nanoparticles loaded with ibuprofen. *J. Biomater. Sci. Polym.* 2016, 27 (11), 1126–1138.
20. Brar, A. S.; Singh, G.; Shankar, R. structural investigations of poly(methyl methacrylate) by two-dimensional NMR. *J. Mol. Struct.* 2004, 703 (1–3), 69–81
21. Grassie, N.; Torrance, BJ.; Fortune, JD.; Gemmell, DJ. Reactivity ratios for the copolymerization of acrylates and methacrylates by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Polym.* 1965, 6 (12), 653–658.
22. Safety Data Sheets in www.sigmaaldrich.com
23. Lestari, M.; Indrayanto, G. Curcumin en brittain, h. profiles of drug substances, excipients, and related methodology. Elsevier Inc 2014 Wang, H.; Luo, W.; Chen, J. Fabrication and characterization of thermoresponsive Fe₃O₄@ PNIPAM hybrid nanomaterials by surface-initiated RAFT polymerization. *J. Mater. Sci.* **2012.** 47, 16, 5918-5925.

Efecto de un mezclador estático ultrasónico de frecuencia variable en las propiedades de un nanocompuestos de PP/MWCNTs

Juan Guillermo Martínez Colunga^a, Víctor Javier Cruz Delgado^a, Saúl Sánchez Valdés^a, José Manuel Mata Padilla^a, Luis Francisco Ramos de Valle^a, Eduardo Ramirez Vargas^a, Adriana Berenice Espinoza Martínez^a y Roberto Benavides Cantú^a.

^a Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Ing. Enrique Reyna H. 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25294. Email: guillermo.martinez@ciga.edu.mx

Resumen: El efecto de un mezclador estático ultrasonico con frecuencia variable en las propiedades de un compuesto de Polipropileno (PP) y 5% de nanotubos de carbono de pared multiple (MWCNTs) fue estudiado. El PP con MWCNTs fue sonificado en un mezclador estático ultrasonico con rangos de frecuencia fija de 20Khz y variable de 15-20khz, 20-35 kHz y 35-50 kHz, localizado a la salida de un extrusor monotornillo. Los materiales compuestos fueron caracterizados por DSC, TGA, conductividad térmica y eléctrica y se determinaron sus propiedades de tensión. Los compuestos de PP/MWCNTs sonificados presentaron una mejor dispersión de los MWCNTs en función de la frecuencia, lo cual contribuyo al incremento del módulo de elasticidad, una mejor estabilidad térmica y un incremento significativo dela conductividad eléctrica y térmica. También se observó un aumento en la cristalinidad del PP producto

Introducción.

El desarrollo de compuestos de polipropileno (PP) y nanotubos de carbono (CNT) ha sido muy popular en los últimos años, debido a intereses tecnológicos como académicos. Esto principalmente porque el PP es un polímero relativamente barato, con buenas propiedades mecánicas y una excelente procesabilidad. Los CNT tienen excelentes propiedades mecánicas y elevada conductividad térmica y eléctrica [1]. El PP es un polímero que no contiene grupos funcionales, y por tanto su compatibilidad con los CNT es muy baja. Es por eso la gran dificultad para lograr una buena dispersión de los CNT en el PP fundido, ya que la alta viscosidad y la nula presencia de interacciones químicas entre estos componentes disminuyen significativamente la distribución y dispersión de los CNT en el PP. Para lograr dispersar los CNT en PP fundido, se ha utilizado por lo general extrusores de doble tornillo de alto esfuerzo de corte y mezclado con la finalidad de romper los aglomerados. Por otro lado, la aplicación de ultrasonido a la salida del extrusor a sido una de las mejores alternativas para aumentar

la dispersión de este tipo de nanoestructuras en polímeros fundidos [2,]. Pero los extrusores de doble tornillo presentan el inconveniente de que disminuyen significativamente la relación de aspecto de los CNT, afectando principalmente su longitud [3]. Otra alternativa que se eta visualizando para la dispersión de los CNT en el PP fundido, es la utilización de extrusores mono-tornillo que pueden preservar la relación de aspecto de los CNT [4]. Donde el bajo grado de mezclado de los extrusores mono tornillo puede ser mejorada con la aplicación de ultrasonido mediante la utilización de un mezclador estático ultrasónico y obtener materiales nanocompuestos. La conservación de la estructura original de los CNT puede ayudar a aumentar las propiedades del material nanocompuesto. Debido a lo anterior, en este trabajo de investigación se platea, el estudio del efecto de la utilización de un mezclador estático ultrasónico (Patente en Tramite) a la salida de un extrusor mono-tornillo, para la obtención de materiales compuestos de PP y nanotubos de carbono de pared multiple (MWCNT).

Parte experimental.

Materiales. Polipropileno(PP) de MFI 0.35 g/10 min, Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) de la empresa Alpha Nano Tech Co, industrial grado con 90% de pureza, diámetro externo de 30-50 nm, área superficial de 200 m²/g. Extrusor monotorneillo Davis Estándar de un L/D=27 y un diámetro de tornillo de 1 in con una relación de compresión de 3:1. Mezclador estático ultrasonico conectado a un equipo de ultrasonido (figure 1) con capacidad de frecuencia fija de 20 kHz y variable de 15 kHz – 50 kHz con una potencia de salida de 770 watts.

Preparación de los Materiales Compuestos:

Se preparó un masterbatch en una cámara bambury Brabender en una relación de 80% PP y /20% MWCNT y posteriormente se realizaron dilucoes con PP al 5% de MWCNT. Para lo cual se prepararon 300gr por de cada material compuesto de PP/MWCNTs al 5% sin y con ultrasonido (US) con rangos de frecuencia fija de 20Khz y variable de 15-20khz, 20-35 kHz y 35-50 kHz. Se utilizó un extrusor monotorneillo con una temperatura máxima de 190°C y en la salida del extrusor con un gasto de 300g/15 min, ensamlo el mezclador estático con ultrasonido como se muestra en la figura 1. El PP y los MWCNT fueron alimentados simultáneamente en la tolva de alimentación del extrusor. El material con y sin MWCNT obtenido fue en forma de filamento, el cual fue enfriado y cortado para la obtención de pellets y posteriormente por moldeo por compresión (190°C y 130 Kg/cm² de presión). Se obtuvieron placas de donde se maquinaron las probetas para la caracterización del compuesto.

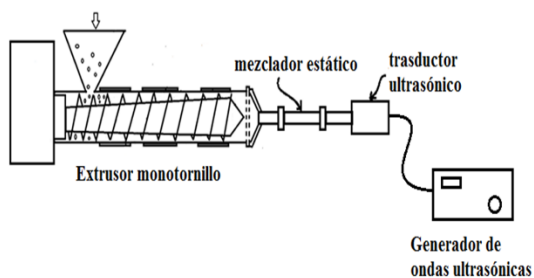


Figura 1. Extrusor monotorneillo con mezclador estático ultrasonico

Caracterización: Los materiales compuestos obtenidos fueron caracterizados por calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo gravimétrico (TGA), conductividad térmica y eléctrica y se determinaron sus propiedades mecánicas de tensión. La cristalinidad se determinó en base a la ecuación: $(1-\lambda) = 100[\Delta H] / (w\Delta H_m)$

Resultados y discusión.

En la figura 2 y 3 y en la Tabla 1 se muestran los termogramas de cristalización, fusión y cristalinidad respectivamente de los compuestos sin y con US variable. Se puede observar que los compuestos PP/MWCNT presenta un incremento significativo en la temperatura de cristalización y un ligero aumento en la temperatura de fusión sin y con US, este comportamiento indica como los MWCNT pueden actuar como un agente nucleante. En cambio la cristalinidad no sufre cambios significativos.

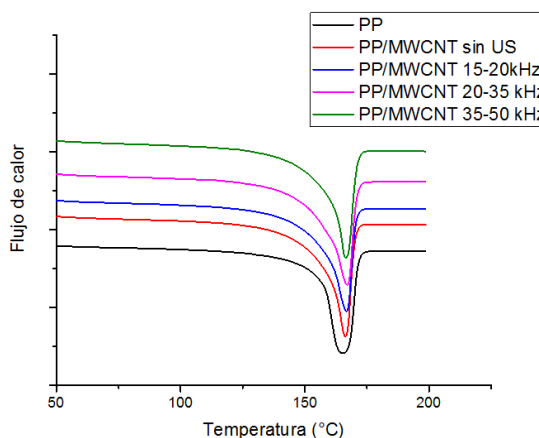


Figura 2. Termograma de fusión de DSC de PP y nanocompuestos de PP/MWCNT sin y con US variable.

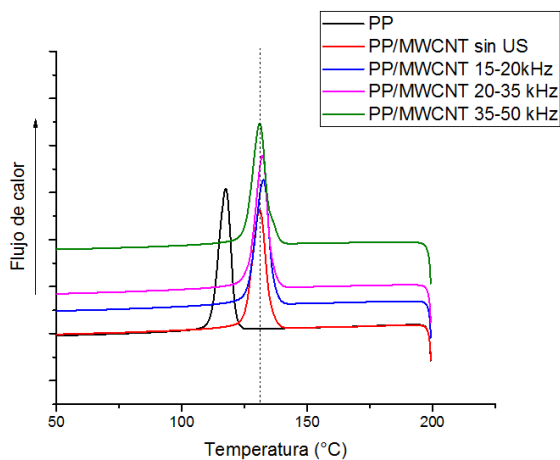


Figura 3. Termograma de Cristalización de DSC de PP y nanocompuestos de PP/MWCNT sin y con US variable

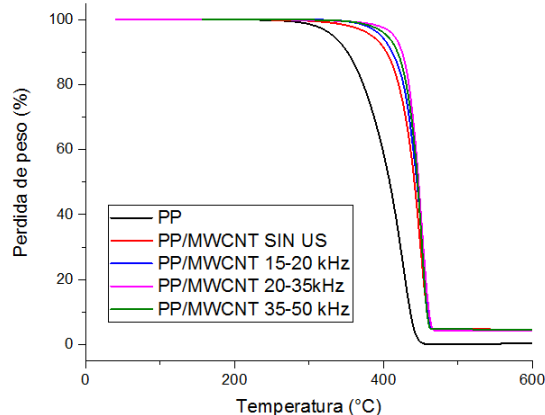


Figura 4. Curvas de TGA de PP y nanompuestos de PP/MWCNT sin y con US variable.

Tabla 1. Temperatura de cristalización y fusión, entalpia de fusión y grado de cristalinidad de nanocompuestos procesados sin y con US de variable.

ID	T _c	T _m	ΔH	(1-λ)
PP	117.5	164.9	104.2	49.9
PP/MWCNT sin US	131.0	167.2	111.7	50.8
PP/MWCNT 15-20 kHz	132.5	167.25	111.3	50.6
PP/MWCNT 20-35kHz	132.1	167.7	112.2	51.0
PP/MWCNT 35-50 kHz	131.1	167.41	108.6	49.4

En la figura 4 se muestra la estabilidad térmica de los materiales, donde las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura obtenidas por TGA, se observa como los compuestos PP/MWCNT presentaron un desplazamiento de 18°C a 22°C más hacia mayores temperaturas con respecto al PP sin nanotubos. Los compuestos que presentaron los mayores desplazamientos fueron aquellos procesados con US de frecuencia variable, siendo el US de 20-35 kHz el que proporciono el mayor desplazamiento (22°C). Esta mejora en la estabilidad térmica que proporcionan los nanotubos al PP es debido a la capa carbonosa que forman evitando la entrada y salida de gases de combustión.

La conductividad eléctrica en función de la frecuencia de los compuestos se muestra en la figura 5, donde se puede observar como la presencia de los nanotubos sin US incrementa hasta 2 órdenes de magnitud la conductividad del PP. Los compuestos procesados con US mostraron un incremento de la conductividad eléctrica desde 3 hasta 5 órdenes de magnitud, siendo la frecuencia de US de 35-50 kHz la que proporciono el mayor incremento en la conductividad eléctrica de los compuestos. La mayor dispersión de MWCNT en el PP proporcionado por el US se considera como la principal causa del aumento de la conductividad eléctrica de estos compuestos. También se puede observar como la conductividad eléctrica después de una alta frecuencia mayor de 10000 Hz ya hoy diferencias significativas entre los compuestos.

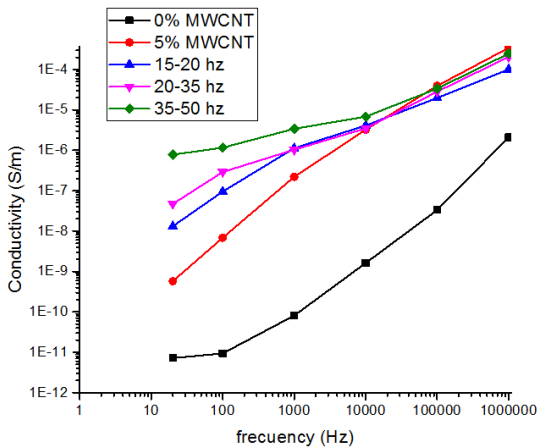


Figura 5. Conductividad eléctrica en función de la frecuencia de PP y nanocompuestos de PP/MWCNT sin y con US variable

En la figura 6 se muestra el comportamiento de la conductividad térmica de los compuestos, donde se puede observar como los compuestos procesados con US a frecuencias variables se incrementa la conductividad térmica más de un 10% de los compuestos. Esto gracias a una mayor dispersión de los nanotubos en el PP, sobre todo en el compuesto procesado con US variable de 35-50 kHz alcanzando cerca de un 20% de mejora en la conductividad.

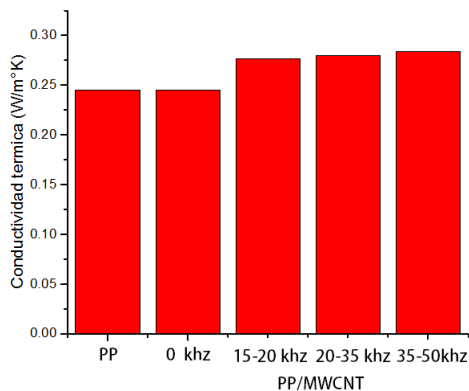


Figura 6. Conductividad térmica de PP y nanocompuestos de PP/MWCNT sin y con US variable.

En la figuras 7,8 y 9 se muestran las propiedades mecánicas de los materiales sin y con MWCNT y sin y con US. La resistencia a la tensión se muestra en la figura 7, donde se puede observar que la presencia de los nanotubos ocasiona un pequeño incremento en la resistencia a tensión, al igual que el procesamiento con US. A pesar de las nulas interacciones químicas entre los MWCNT y el PP la resistencia a la tensión no disminuye, gracias al área de contacto entre ellos la cual se incrementa con el US por el aumento de la dispersión. El rango de frecuencia de US que incremento mas la resistencia a la tensión fue el de 20-35 kHz.

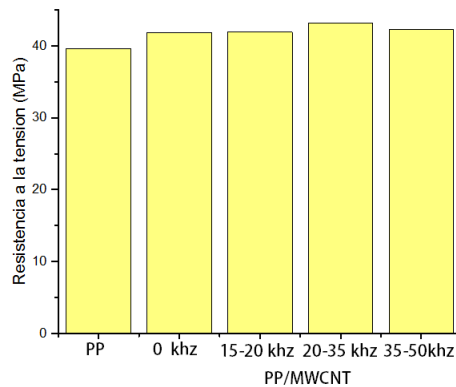


Figura 7. Resistencia a la tensión de PP y nanocompuestos de PP/MWCNT sin y con US variable

La figura 8 muestra el comportamiento de la elongación de los materiales. Se puede observar como la elongación disminuye significativamente con la presencia de los nanotubos. Esto debido a la disminución de movilidad y de capacidad de desenrollamiento de las cadenas por las obstaculización que promueven las estructuras de los MWCNT 2 sobre las cadenas del PP.

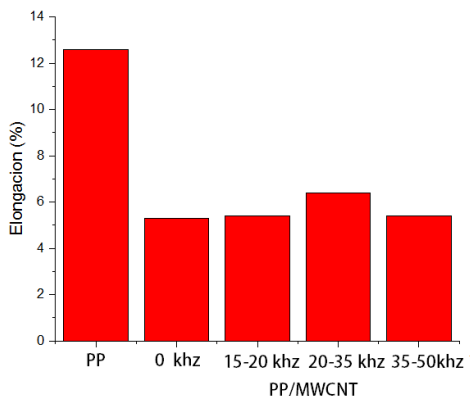


Figura 8. Elongación de PP y nanocompuestos de PP/MWCNT sin y con US variable

El comportamiento del módulo de elasticidad se muestra en la figura 9. La presencia de los MWCNT incrementa el modulo y la aplicación de ultrasonido lo incrementa aún más, sobre todo el US de frecuencia de 20-35 kHz. El incremento alcanzado fue de hasta un 50%. Este comportamiento es debido al incremento de la dispersión de los nanotubos en el PP, lo cual ocasiona una mayor área de contacto, menor movilidad de las cadenas y una mejor transferencia de la carga aplicada entre el PP y los nanotubos.

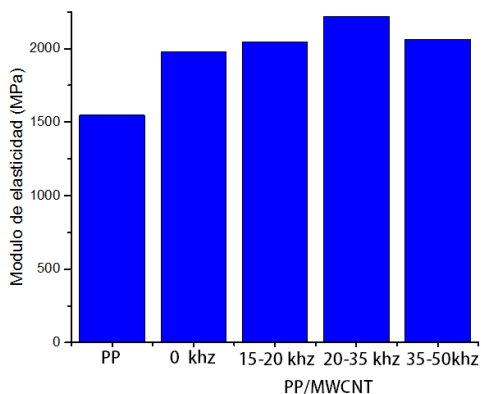


Figura 9. Modulo de elasticidad de PP y nanocompuestos de PP/MWCNT sin y con US variable.

La utilización de un mezclador estático ultrasonico de frecuencia variable es una alternativa para incrementar las propiedades de nanocompuestos. La aplicación de US variable incrementa la temperatura de inicio de degradación por TGA en el rango de 20-35kHz. La conductividad electrica aumenta hasta tres magitudes con la aplicación de US variable en el rango de 35-50 kHz. La conductividad térmica se incrementa en función de la frecuencia de US. El ultrasonido para incrementar las propiedades mecanicas de tensión es el de rango 20-35kHz

Agradecimientos.

Los autores agradacen por su soporte financiero al CONACyT. Los autores desean agradecer Laboratorio Nacional de Grafeno (CONACYT-232753) y al proyecto de ciencia básica AS1-31735. Tambien los autores agradecen a: M.R. Rangel, I.O. Solís de la Peña, Seyma de León, A. Ochoa, M. I. Ulloa, E. Alvidrez, Alex Espinoza, F. Zendejo, S. Zertuche, J. Lopez-Rivera, R. Cedillo-Garcia, M. Palacios-Mesta, J. Rodriguez, J. J. Campos, L.E. Reyes, J.A. Cepeda, M. Lozano, Jesus Lara, Daniel Alvarado por su soporte técnico.

Referencias.

1. Jose M. Mata-Padilla, et.al., J.Polym. Sci., ZPart B: Polymer Physics 2015, 53, 475 – 491. <https://doi.org/10.1002/polb.23655> .
2. Jing Zhong et.al.,European. Polymer Journal. 80, (2016): 16-39. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.028>
3. Xuejia Yan, et.al., Polymer Composites, 38(4) 2017: 719-726. <https://doi.org/10.1002/pc.23631>
4. Vivek Pandey, et.al. J Appl Polym Sci. 2021;138:49716-49734. <https://doi.org/10.1002/app.49716>

Conclusiones.

Diseño de resinas quelantes para la eliminación del manganeso en agua potable

Judith Cardoso-Martínez*, Annabel Lee Tellez-González, Norma Casiano-García.

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Dpto. Física, Área de Polímeros, C.P. 09340. *jcam@xanum.uam.com

Resumen: Los escasos del agua es un problema que se incrementa, de igual forma la preocupación por la buena calidad del agua potable. En la Ciudad de México existen zonas donde el vital líquido presenta una gran problemática, no solo al desabasto sino también porque no cuenta con la calidad adecuada para su consumo. Se realizaron estudios de la calidad del agua para la zona oriente de la ciudad, siendo la alcaldía Iztapalapa una de las que presenta mayores problemas de contaminación. Los resultados obtenidos fueron comparados con los Límites Máximos Permisibles indicados en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, dentro de este análisis se encontró que algunos parámetros se encuentran por encima de la normativa como: la turbidez, cloro libre residual, sólidos totales disueltos, entre otros. De los metales pesados que se debe prestar mayor atención son: el hierro y el manganeso, por lo que deben ser monitoreados como indicadores de contaminación. Debido a lo anterior se diseñaron filtros basados en resinas quelantes para eliminar los metales mencionados, priorizando la eliminación del manganeso. El estudio se realizó con dos resinas poliméricas, una constituida por un biopolímero entrecruzado y otra de DVB y 4VP. Estos resultados fueron comparados con zeolita natural y una zeolita recubierta de MnO. Los resultados muestran que las resinas quelante al igual que las zeolitas tienen una remoción de un 99% del manganeso presente en un agua cinética a pH = 7.

Introducción.

En México, la NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 nos da a conocer los límites permisibles de la calidad del agua potable. En esta se define al agua para uso y consumo humano, "a toda aquella que no causa efectos nocivos a la salud y que no presenta propiedades objetables o contaminantes en concentraciones fuera de los límites permisibles y que no proviene de aguas residuales tratadas." Los límites permisibles que marca la NOM-127-SSA1-2021 para Manganeso es de 0.15 mg/L (Dominguez-Mariani et al., 2015). Las concentraciones por encima del límite originan problemas de origen estético, color, mal olor, sabores desagradables, reducción en la presión del flujo debido a la sedimentación y problemas a la salud, en los que sobresalen las afecciones al sistema nervioso. Algunos síntomas comunes de intoxicación incluyen ataxia, demencia, ansiedad y manganismo, el cual es un síndrome similar a la enfermedad de Parkinson, estos efectos son resultado de la exposición a altas concentraciones

(Montesinos-Vázquez, et al, 2019). Se ha encontrado presencia de manganeso en suministros subterráneos de agua, debido a la filtración a través del suelo. En estos reservorios se reduce a su forma más soluble, manganeso en estado de oxidación +2 (Mn (II)), el cual puede acumularse o transportarse con facilidad al suelo y aguas superficiales (Martínez Meza, et al, 2016; Montesinos-Vázquez, et al, 2019)

Debido a su alta densidad de población la alcaldía Iztapalapa de alrededor de 1,835,486 habitantes (INEGI, 2020), y se tiene la necesidad de extraer agua de pozos para poder abastecer las necesidades de su población. Los pozos que abastecen a un gran número de habitantes de la Alcaldía de Iztapalapa tienen una composición del suelo con características de rocas ígneas y arcillas lacustres; a través de procesos hidrogeoquímicos están transportando metales disueltos en el agua los cuales entran en contacto a través de fracturas provocadas por las arcillas así como la liberación de sales y otro tipo de contaminantes que pueda tener el acuífero y, por lo tanto, filtrarse de forma

natural. Los metales podrían ser transportados por el agua dentro de las tuberías a causa de las fracturas que las dañan. Los equipos de las plantas de tratamiento de agua continúan eliminando el olor y el color del agua extraída de pozos locales contaminados, la cual puede estar también contaminada con metales pesados por ejemplo, Fe, Mn, Cr y Hg. La presencia de estos metales en el agua pueden ser la causa del color y el mal olor, por lo que los habitantes de la Alcaldía de Iztapalapa desde hace un tiempo no cuentan con agua de buena calidad (Mora, 2014) (Domínguez, 2017).

En un estudio realizado por un grupo de investigadores de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) (Karen Rueda, Judith Cardoso) proporcionó datos fisicoquímicos de algunos pozos y otros posibles contaminantes que se pudieran encontrar en el agua de los acuíferos de la Alcaldía de Iztapalapa. De acuerdo con el informe, los problemas más destacados que presenta el agua son a causa de la localización geográfica y las características del suelo en donde se encuentra la Alcaldía Iztapalapa se observó que varios pozos localizados en colonias de la Alcaldía de Iztapalapa contenían hierro y manganeso que excedían de 2 a 10 veces los máximos permitidos en la norma mexicana.

Existen una amplia variedad de metodologías utilizadas para remover metales pesados del agua. Estas pueden ser precipitación química, oxidación, filtración, osmosis inversa, intercambio iónico y adsorción. Dentro de la adsorción se encuentran las resinas, éstas cuentan con agentes quelantes, los cuales son bases de Lewis. Los más habituales son nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre. Estos agentes tienen la función de formación de complejos estables entre metales y ligandos de grupos funcionales (Chauhan et al., 2014). La formación de un quelato o complejo metálico específico y su estabilidad dependerán de las propiedades fisicoquímicas, como, por ejemplo, las constantes de estabilidad y de solubilidad del complejo formado, la carga iónica tanto del ligando como del ion metálico, electronegatividad, geometría, y radio iónico de los metales (Ulloa Guntiñas 2020). Los compuestos complejos se encuentran asociados al pH, las resinas quelantes al tener

grupos funcionales básicos son eficaces en medio ácido, incluso a pH de 5, debido al número de centros activos que permanecen desprotonados (Ulloa Guntiñas 2020).

Otro material utilizado para adsorción de metales pesados, son materiales inorgánicos de origen natural como las zeolitas. Sin embargo, estas tienen un doble proceso, con estos materiales una primera etapa donde se realiza un intercambio iónico y una segunda etapa en la que se realiza una adsorción (Petkova 1997), Ambos materiales tienen gran eficiencia en la eliminación de manganeso del agua, sin embargo, para las zeolitas, debe tener un pH mayor a 7, en contraste con las resinas quelantes. En este trabajo se presenta la comparación realizada entre dos resinas quelantes sintetizadas y dos zeolitas, una con mayor selectividad al manganeso.

Parte experimental.

Materiales.

Se sintetizaron resinas por la técnica de polimerización en suspensión, en la cual se utilizó alcohol polivinílico (PVA) como agente de suspensión y azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador, en atmósfera inerte. Se utilizaron heptano y tolueno como agentes porógenos y la reacción se produjo vía radicales libres empleando 4vinilpirida (4VP) y divinilbenceno (DVB) como monómeros, en una relación de 60:40 mol. La resina se obtuvo en forma de perlas, las cuales tenían un tamaño aproximado de 1 mm. Estas se lavaron para quitar el remanente de monómeros, PVA y porógenos. La estructura se presenta en la Figura 1.

La membrana fue sintetizada por medio de quitosano sulfonado (Cardoso, et al. 2015) el cual es soluble en agua; éste se solubilizó en epíclorhidrina 0.01 mol L⁻¹ preparada en una solución de NaOH 0.067 mol L⁻¹. El quitosano se disolvió directamente en la solución en agitación constante, posteriormente se colocó parte de la solución en un molde de teflón para formar la membrana dejando secar a temperatura ambiente. La estructura de la membrana se muestra en la Figura 2.

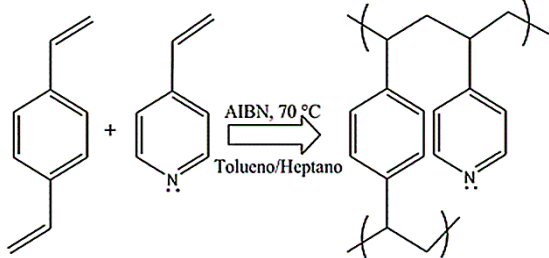


Figura 1. Polimerización de la resina y estructura resultante.

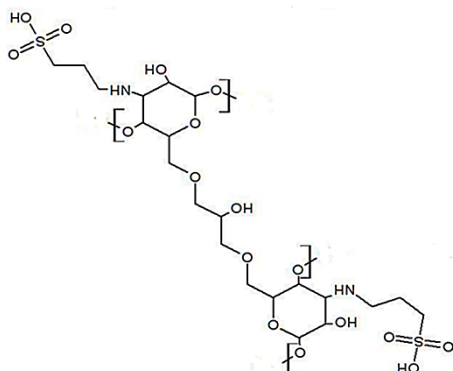


Figura 2. Estructura de la membrana.

Instrumentación.

Se realizaron isotermas y cinéticas de adsorción con agua sintética de manganeso y a pH 7 y 9. Las soluciones de manganeso contenían 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 100 ppm para las isotermas de adsorción. Para la cinética se utilizó una solución de 10 ppm. Las mediciones se realizaron en un equipo de Absorción Atómica, marca Varían Espectra 220 FS.

El análisis de espectroscopia infrarroja se llevó a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer (Spectrum GX) con un accesorio de ATR. Los análisis se realizaron en un intervalo de 4000 cm^{-1} a 580 cm^{-1} que corresponde al infrarrojo medio. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo utilizando el equipo Perkin Elmer Analyzer Pyris 1 TGA. La temperatura se aumentó a 600°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min bajo un flujo de nitrógeno de 20 mL/min.

Resultados y discusión.

La resina y membrana se caracterizaron por TGA y FTIR.

En la Figura 3 se observa el termograma para la resina, aunque es un copolímero presentó una sola descomposición que inició en 350 °C y terminó en 500 °C dejando residuos carbonosos de aproximadamente 20%.

En la Figura 4 se observan el espectro infrarrojo de la resina sintetizadas, de color negro se puede observar la señal a 1600 cm^{-1} corresponden a las vibraciones para del doble enlace nitrógeno-carbono del anillo de la piridina. En 1416 cm^{-1} se puede observar la vibración del grupo funcional CH_2 .

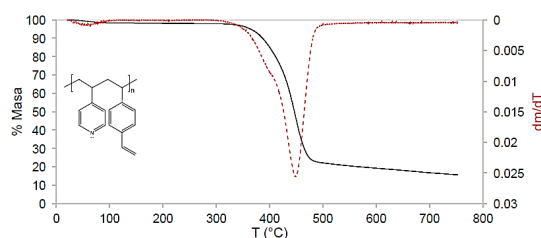


Figura 3. TGA de la resina donde se observa su resistencia térmica.

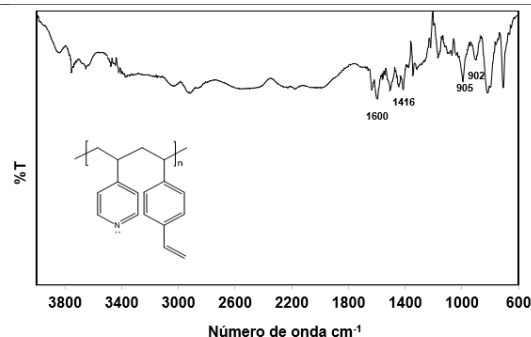


Figura 4. FTIR de la resina.

El espectro Infrarrojo (Figura 5) de la membrana presenta señales entre 3500 y 3000 cm^{-1} correspondientes a los enlaces CH-OH , a 2800 cm^{-1} se exhibe una señal que corresponde a $\text{N-(CH}_2)_3$; de igual forma se observan dos bandas características que corresponden al doblete del grupo metileno en la región de 730 a 795 cm^{-1} , que está unido a la amina, en 1167 cm^{-1} se ve una señal correspondiente al grupo sulfonato, teniendo en cuenta que para este grupo las señales características se encuentran en un intervalo de frecuencia de 1372-1335 cm^{-1} y 1195-1168 cm^{-1} .

La Figura 6 se muestra el análisis termogravimétrico para la membrana entrecruzada, donde se nota una pérdida de

16% de la masa de la membrana correspondiente a agua adsorbida, llegando a la primera descomposición a 200 °C que pertenece al grupo sulfónico; la siguiente descomposición entre 300 y 400 °C se debe al rompimiento del entrecruzamiento entre los anillos y la epichlorohidrina. Se mantiene estable en peso hasta los 700°C, donde podemos concluir que es la descomposición de los anillos del quitosano presentes.

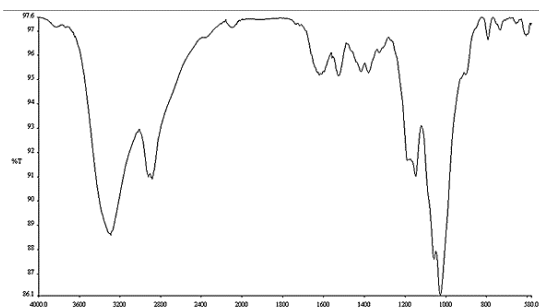


Figura 5. FTIR de la membrana.

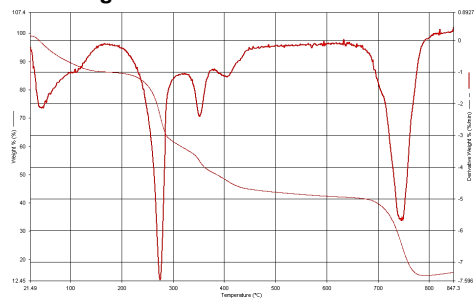


Figura 6. TGA de la membrana donde se observa su resistencia térmica.

Las isothermas se realizaron a 72 horas, las muestras utilizadas fueron: a) resina, b) membrana, c) zeolita natural y d) zeolita recubierta con oxido de manganeso (Katalox lite©); se pusieron muestras de 1 g en agitación con 10 ml de agua sintética a diferentes concentraciones y a pH 7 y 9.

Pasado este tiempo se separaron las muestras y se realizó la medición del Mn remanente en el agua.

Los resultados de las isothermas de adsorción se ajustaron al modelo de Rendlich – Peterson:

$$Q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$$

Este modelo nos indica que el mecanismo de adsorción es combinado entre Langmuir y Freundlich; sin embargo, la forma de adsorción no es en monocapa y de este ajuste

se destaca que los valores de “g” obtenidos que se presentan en la Tabla 1 son cercanos a cero, con los cuales nos indican que la superficie del absorbente es heterogénea respecto a los sitios activos.

Tabla 1. Valores de g del ajuste de Rendlich – Peterson:

Material	g pH = 9	g pH = 7
Zeolita natural	-0.9971	-0.00009
Zeolita con MnO	-0.9969	-0.00009
Resina	0.2796	-0.0001
Membrana	0.0001	0.0001

Con los datos también se realizó el ajuste al modelo de Langmuir de forma lineal, de tal forma que se obtenga un valor aproximado a su máximo de adsorción (Q₀), estos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de Q₀ para el ajuste lineal del modelo de Langmuir.

Material	Q ₀ pH=9 (mg/g)	Q ₀ pH=7 (mg/g)
Resina	1111	1010
Membrana	2500	2400
Zeolita	1250	1200
Zeolita con MnO	1250	1200

La cinética de adsorción se ajustó al modelo de pseudo segundo orden, se utilizó la forma lineal del modelo.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_t}$$

La cinética se llevó a cabo durante una hora un pH = 7, ésta nos muestra que el mecanismo de adsorción es de tipo quimisorción. El ajuste lineal se presenta en la Figura 7.

Zeolita natural

Zeolita con MnO

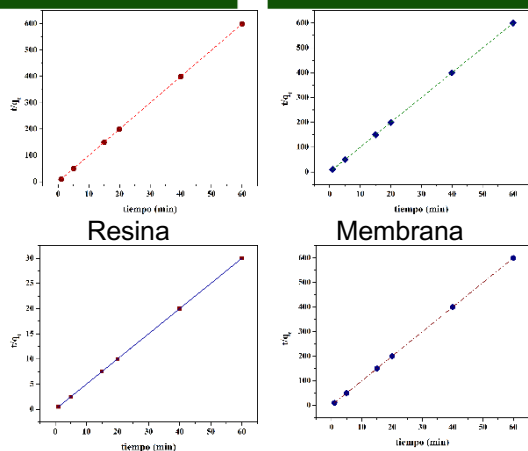


Figura 7. Cinética de adsorción a pH = 7.

Conclusiones.

Aunque existe diversos materiales para remover metales pesados, las resinas quelantes son una opción viable debido a que muestran grandes ventajas ante los materiales como las zeolitas, debido a que no generan lodos, debido a que son mecánicamente más estables, por lo cual no tiene desprendimientos de sólidos que puedan contaminar el agua.

Las resinas quelantes son una opción para remover Mn de agua potable como tratamiento terciario. Los resultados mostraron que la membrana de quitosano tiene características de adsorción superiores, si esta se compara con ambas zeolitas y la resina, teniendo una adsorción de 2400 mg/g a pH de 7 y de 2500 mg/g a pH de 9. De aquí que las resinas quelantes tienen una mayor versatilidad para trabajar con agua donde las zeolitas no removerían con alta eficiencia. La cinética de las resinas mostró un mecanismo de quimiadsorción

Agradecimientos.

A la DCBI, de la UAMI por su apoyo económico. a través del proyecto titulado "Desarrollo de filtros para eliminar metales pesados en la potabilización del agua en la alcaldía de Iztapalapa" 2022

Referencias.

- Domínguez-Mariani Eloísa, Cabrera-Vargas Carlos, Mijangos-Martínez Fredy, Gómez-Reyes Eugenio y Hermosillo-Monroy Oscar. Determinación de los procesos Hidrogeoquímicos participantes en la composición del agua de las fuentes de abastecimiento a pobladores de la delegación Iztapalapa, D.F., México. 2015. https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-33222015000200013
- Ulloa Guntiñas, L. (2020). Hacia la economía circular en la gestión de ácidos agotados: recuperación de metales empleando resinas quelantes. <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/20461>
- Montesinos-Vázquez, T., Páez-Hernández, M. E., Vázquez-Rodríguez, G. A., & Pérez-Silva, I. (2019). Extracción de Manganese (II) de Muestras Acuosas Empleando una Resina Quelante Impregnada con Rojo de Alizarina S. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 7(13), 6-11. <https://doi.org/10.29057/icbi.v7i13.3431>
- Urías López, O. R. (2016). Síntesis: caracterización y evaluación de resinas argopore y merrifield modificadas con los agentes quelantes EDTA y DTPA como agentes de remoción de Mn en forma ideal y en agua potable contaminada. <http://www.repositorioinstitucional.uson.mx/handle/20.500.12984/1987>
- Chauhan, G., Pant, K.K., Nigam, D.P. Metal Recovery from Hydroprocessing Spent Catalyst: A Green Chemical Engineering Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 16724–16736, 2013. <https://doi.org/10.1021/ie4024484>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), 2020. Presentación de resultados. Ciudad de México. Censo de población y vivienda 2020. https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/ccpv/2020/doc/cpv2020_pres_res_cdmx.pdf
- Petkova Verguinia (1997). Uso de zeolitas naturales en la remoción de manganeso. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Ingeniería Hidráulica en México. Vol. XII, Núm. 3,* págs. 41-49. <http://hdl.handle.net/20.500.12013/1273>

Materiales nanocompuestos flexibles de polietileno lineal y grafeno para dispositivos electrónicos

Maricela García-Zamora^a, Odilia Pérez-Camacho^a, José J. Ku-Herrera^a, Gustavo Soria-Argüello^a y Víctor E. Comparán-Padilla^{a*}

^aDepartamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México.

E-mail: victor.comparan@ciqa.edu.mx

Resumen: En el presente trabajo se sintetizaron materiales nanocompuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con grafeno (G), con la finalidad de reforzar los polietilenos y promover un aumento en sus propiedades de conducción térmica y/o eléctricas. El principal objetivo es obtener matrices flexibles y resistentes con grafeno dispersado homogéneamente, para potenciales aplicaciones en componentes para dispositivos eléctricos, membranas de celdas de combustible, o para materiales mejorados en la fabricación de dispositivos supercapacitores, generadores y/o almacenadores de energía renovable. El nanocompuesto fue sintetizado mediante polimerización por coordinación de etileno y co-polimerización de etileno y 1-octeno in-situ con grafeno, utilizando un catalizador metaloceno del tipo $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ activado con metilaluminoxano modificado (MMAO). En las polimerizaciones in-situ se utilizó grafeno modificado con plasma de etileno y sin modificar, para comparar el efecto de la modificación en los materiales nanocompuestos. Los nanocompuestos obtenidos se caracterizaron por XRD, GPC, DSC, y TGA. El contenido de grafeno fue mayor al 1% en peso. Mediante análisis termogravimétrico se observó un incremento en la temperatura de descomposición en los nanomateriales. La resistividad eléctrica mostró un decremento para los materiales nanocompuestos obtenidos con grafeno modificadas con plasma, con lo cual podemos concluir que se obtuvieron nanocompuestos flexibles con propiedades de conducción eléctrica.

Introducción.

Las poliolefinas son usadas en una gran variedad de aplicaciones, el polietileno (PE) es una de las poliolefinas más utilizados. Su alta demanda es debido a su amplio rango de propiedades que incluyen bajo costo, buenas propiedades físico-mecánicas, no es tóxico, biocompatible, de fácil procesamiento, resistente a químicos y reciclable [1]. Dichas propiedades lo conducen a numerosas aplicaciones en áreas como la automotriz, eléctrica, envasado de alimentos, cuidado a la salud e industria del deporte [2]. Particularmente, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es una de las poliolefinas más importantes debido a sus aplicaciones útiles en diversas áreas como en la industria de película para empaque, aislamiento, película para recubrimiento y co-extrusión. En mezcla polimérica con otros polietilenos de alta o baja densidad, el LLDPE ha sido usado para aplicaciones de tubería en agricultura o como relleno en formulación de resinas para proveer flexibilidad a los materiales [3].

Con el objetivo de extender el uso de los polietilenos a nuevas aplicaciones o ajustarlos a especificaciones de productos, ha sido necesario mejorar el desempeño del PE. La incorporación de una carga funcional dispersada uniformemente en la matriz polimérica ha sido adoptada como un método común para lograr un conjunto mejorado de propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y de barrera de gases [4].

El polietileno también puede ser mejorado con la incorporación de partículas como el grafeno, el cual genera alta resistencia sin disminuir la flexibilidad del polímero [5]. Los alótropos de carbono, tal como el grafeno, el cual es una hoja de un solo átomo de espesor conformada por carbonos con enlaces sp^2 empaquetados en una red 2D en forma de panal de abeja [6], ha atraído la atención de la comunidad científica y tecnológica debido a sus propiedades físicas y químicas, como alta área superficial, excelente conductividad (térmica y eléctrica) y propiedades mecánicas. Motivo por el cual ha sido propuesto para

potenciales aplicaciones en diversas áreas como electrónica, energía y biotecnología [7]. La técnica de polimerización in-situ, en donde el polímero crece en presencia de la nanocarga, parece ser una atractiva ruta para obtener nanocompuestos de polietileno-grafeno con buena dispersión [8]. Comparado con el método tradicional de mezclado en fundido, la polimerización in-situ permite una distribución uniforme de la carga y un considerable incremento en la adhesión interfacial, incluso a altos contenidos de carga, como resultado de la desaglomeración de las nanopartículas y su íntimo contacto con las cadenas de polímero [9].

Parte experimental.

Materiales. Tolueno anhidro 99.8%, Sigma-Aldrich. Grafeno de onda pura, Raymor Industries Inc. Triisobutilaluminio (TIBA) 1M en tolueno, Sigma-Aldrich. Etileno CP 99.98%, Infra Air Products. Dicloruro bis(n-butilciclopentadienil) zirconio (n-BuCp)₂ZrCl₂, min. 98%, Strem Chemical. Metilaluminoxano modificado (MMAO-12) al 7% peso en tolueno, Aldrich.

El grafeno es secado a 90°C con vacío durante 6 horas y dispersado en tolueno utilizando un baño de ultrasonido (40 kHz) durante 30 min, previo a su uso en la polimerización de etileno, con el objetivo de facilitar la polimerización y garantizar una buena dispersión del grafeno en la matriz polimérica.

Las polimerizaciones in-situ fueron llevadas a cabo en un reactor Parr de 600 mL equipado con control de temperatura y agitación mecánica. Previo a cada reacción, el reactor es calentado a 100°C con vacío por 1 hora, para eliminar los rastros de humedad. El reactor es cargado con 200 mL de tolueno, grafeno y 1 mL de TIBA como scavenger, presurizado con 290 kPa de etileno, calentado a 70°C y agitado a 750 rpm durante 20 min para estabilizar el sistema.

Finalmente, el sistema catalítico es preparado en un matraz schlenk de 100 mL, en donde son pesados 0.0021 g de catalizador metalloceno (n-BuCp)₂ZrCl₂, el cual es activado con el co-catalizador MMAO a una relación Al/Zr= 750, posteriormente el sistema catalítico es adicionado al reactor. En el caso de las reacciones de co-polimerización se

sigue un procedimiento similar, con la diferencia que al adicionar el solvente (tolueno) también se adicionan 0.9264 mL del co-monómero 1-octeno. La polimerización fue detenida mediante la despresurización del reactor, después del tiempo establecido y se agregan 20 mL de metanol acidificado al 10% con HCl. Los nanocompuestos fueron lavados con metanol, filtrados y secados a vacío en una estufa a 40°C por 3 horas. La tabla 1 muestra las condiciones de polimerización y co-polimerización de etileno con y sin (blanco) grafeno (in-situ), los tiempos de polimerización (t_{rxn}) fueron ajustados en función de la cantidad de grafeno presente al inicio de la reacción, con el fin de obtener concentraciones similares de incorporación de grafeno en el nanocompuesto final.

Tabla 1. Condiciones de Polimerización y co-polimerización de etileno utilizando n-BuCp₂ZrCl₂/MMAO como sistema catalítico y grafeno (in-situ).

Exp.	Grafeno (g)	t _{rxn} (min)	1-octeno (mL)
PE	0	60	0
PE PW-R	0.405	60	0
PE PW-P	0.405	60	0
COP	0	60	0.9264
COP PW-R	0.070	15	0.9264
COP PW-P	0.1251	15	0.9264

Instrumentación. Los pesos moleculares (Mw) fueron determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un cromatógrafo Agilent Technologies PL-GPC con fase móvil de 1,2,4-clorobenceno a 140°C. Para la calibración del GPC se utilizaron estándares de poliestireno con distribución de peso molecular estrecha.

El análisis térmico se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de TA Instruments (serie Discovery 2500). Las muestras fueron calentadas y enfriadas a una tasa de temperatura de 10°C/min, en un rango de temperatura de 0-160°C bajos atmosfera de nitrógeno.

La estabilidad termo-oxidativa de los nanocompuestos fue evaluada en un analizador termogravimétrico (TGA) de TA Instruments Q5000, las muestras fueron calentadas en un rango entre 25-700°C a una

taza de temperatura de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno/oxígeno.

El análisis de difracción de rayos X (XRD) fue realizado de 0-90° in 2θ (0.02°/s) en un difractómetro Bruker (eco D8 Advanced), equipado con un tubo de cobre sellado (CuKα, λ = 0,154 nm) y detector Lynxeye.

Se realizaron mediciones de resistividad volumétrica (Pv) a 25°C con un electrómetro Keithley 6517B/alto medidor de resistencia: dispositivo de prueba de resistividad Keithley 8009, según la prueba estándar ASTM D-257. Las mediciones se realizaron sobre películas de 1 mm de espesor preparadas por moldeo por compresión. La conductividad eléctrica (σ) se tomó como 1/Pv.

Resultados y discusión.

Se realizaron reacciones de polimerización de etileno y co-polimerización con 1-octeno. Primero se llevaron a cabo las reacciones sin la presencia de grafeno, para obtener el blanco y fijar las condiciones de reacción. Los experimentos fueron conducidos con condiciones de polimerización similares, utilizando una concentración del catalizador metaloceno de 2.6 x 10⁻⁵ mol/L, con la correspondiente cantidad de MMAO como activador para una relación Al:Zr de 750. En el caso de las co-polimerizaciones se agregó un 10% en peso del co-monómero 1-octeno, considerando el peso promedio de producto obtenido en una polimerización sin co-monómero.

La tabla 2 muestra los experimentos de polimerización (PE) y co-polimerización (COP) de etileno con y sin presencia de grafeno. El grafeno PW-R fue utilizado tal y como lo proporcionó el proveedor. Mientras que el PW-P, es el PW-R modificado con plasma de etileno y fue proporcionado por otro grupo de investigación dentro de nuestra institución. La actividad más alta obtenida fue la del experimento COP PW-R (5283 Kg PE/mol Zr*h), dicho efecto se debe principalmente al cambio de lote de co-catalizador (MMAO), ya que se utilizó uno nuevo, motivo por el cual la actividad de dicho experimento no pudo ser comparado con los demás experimentos. Por otra parte, la reacción de polimerización sin presencia de grafeno (exp. PE) obtuvo la mayor actividad (2697 Kg PE/mol Zr*h), la cual decrece con la incorporación de grafeno in-situ (exp. PE PW-

R y PE PW-P), dicho efecto ha sido reportado y se puede deber principalmente a las impurezas que acarrea el grafeno desde su método de preparación, las cuales inhiben al sistema catalítico en la polimerización in-situ [10]. Por su parte, la co-polimerización de etileno sin presencia de grafeno (exp. COP) obtuvo una menor actividad (1804 Kg PE/mol Zr*h) en comparación con la homopolimerización (exp. PE), lo cual atribuido al efecto del co-monómero [11]. La co-polimerización en presencia de grafeno (exp. COP PW-P) muestra una disminución en la actividad (1182 Kg PE/mol Zr*h), similar al efecto mostrado en la homopolimerización (exp. PE PW-P).

La tabla 2, también muestra los resultados de pesos moleculares (M_w) y distribución (Đ), en general se puede mencionar que se obtienen pesos moleculares y distribuciones características de polietilenos obtenidos con catalizadores metalocenos. Dicho efecto, se pueden observar de forma más clara en la fig. 1. Cabe destacar que el exp. COP PW-R obtuvo el menor peso molecular, lo que también se atribuye al cambio de lote de co-catalizador.

Tabla 2. Polimerización y co-polimerización de etileno utilizando nBuCp₂ZrCl₂/MMAO como sistema catalítico y grafeno (in-situ).

Exp.	PE (g)	Inc. Grafeno (% peso)	Actividad (Kg PE/mol Zr*h)	M _w (g/mol)	Đ
PE	14	0	2697	216633	2.2
PE PW-R	7.03	5.8	1354	178792	6.2
PE PW-P	6.02	6.7	1160	259458	1.9
COP	9.37	0	1804	254669	2.3
COP PW-R	6.86	1	5283	100423	2.7
COP PW-P	1.53	8.2	1182	232815	2.8

Por último, en la tabla 2 se pueden observar los porcentajes de incorporación de grafeno en el nanocompuesto, los cuales se encuentran en un intervalo de 1-8.2% en peso y dependen de la cantidad de polímero obtenido en la polimerización.

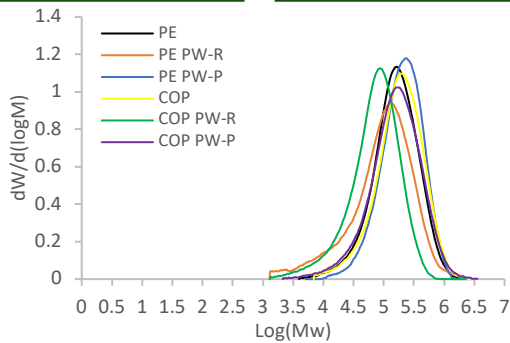


Figura 1. Curvas de GPC de distribución de pesos moleculares de PE, COP y nanocompuestos.

La fig. 2 muestra los patrones de difracción de rayos X del grafeno utilizado (PW-R y PW-P) y los nanocompuestos obtenidos (PE y COP). Los espectros del grafeno puro, principalmente muestran el pico a 26° que corresponde a la difracción (002) del grafeno [12]. Por su parte, los nanocompuestos muestran dos picos de difracción afilados e intensos a 21.5° (110) y 24° (200) que corresponden a la estructura ortorrómbica típica de cristales de polietileno [13].

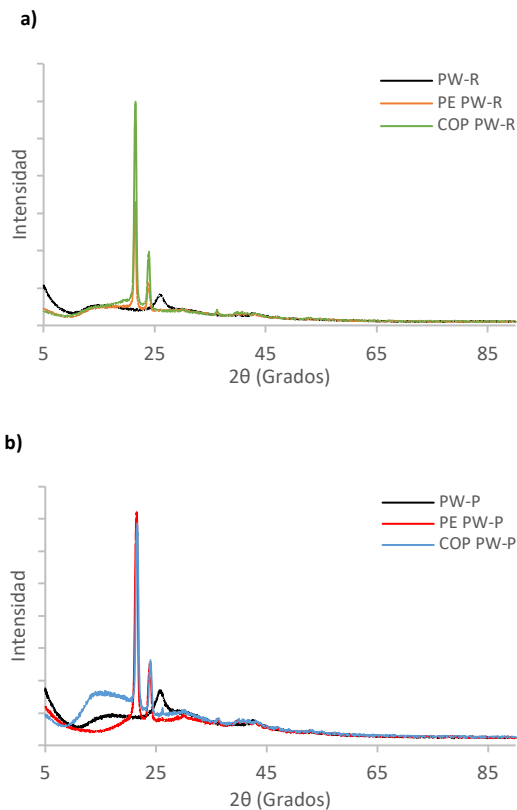


Figura 2. Patrones XRD de grafeno y nanocompuestos.

La señal característica del grafeno (26°) desaparece en los nanocompuestos, lo cual indica una mejor exfoliación del grafeno durante la polimerización in-situ de etileno [12].

En la fig. 3 se pueden observar los termogramas de DSC del polietileno (PE), polietileno lineal de baja densidad (COP) y los nanocompuestos con grafeno prístino (PW-R) o modificado con plasma de etileno (PW-P). El PE muestra una temperatura de fusión (T_m) de 133°C y de cristalización (T_c) de 118°C , mientras que el COP de 129°C y 116°C , respectivamente. Los valores menores obtenidos por el COP, eran de esperarse, ya que debido a las ramificaciones formadas en la reacción de co-polimerización, tiene menor cristalinidad en comparación con PE. Por su parte, los nanocompuestos obtenidos con PE (PE PW-R y PE PW-P), obtuvieron temperaturas de T_m y T_c (135 y 121°C) mayores a las de PE, lo cual se atribuye al efecto de nucleación del grafeno. En el caso de los nanocompuestos obtenidos con COP (COP PW-R y COP PW-P), solo se logra observar un incremento en las temperaturas (T_m y T_c) en el experimento COP PW-P, lo que se atribuye a su alto contenido de grafeno (8.2%).

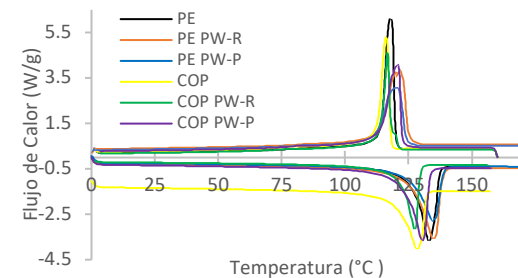


Figura 3. Termogramas de DSC de PE, COP y nanocompuestos.

Por otra parte, la fig. 4 muestra las curvas de TGA de los nanocompuestos, en donde se puede observar que la descomposición se lleva a cabo en una sola etapa en todos los experimentos, lo cual indica homogeneidad en los nanocompuestos. Además, los nanomateriales obtuvieron en general, temperaturas de descomposición (T_d) de 466°C lo que indica un incremento si se compara con la obtenida por un polietileno (PE) sin carga de grafeno (461°C). Los nanocompuestos obtenidos con grafeno

modificado con plasma en reacción de homopolimerización y co-polimerización (PE PW-P y COP PW-P), obtuvieron la mayores T_d de 468°C y 467°C, respectivamente.

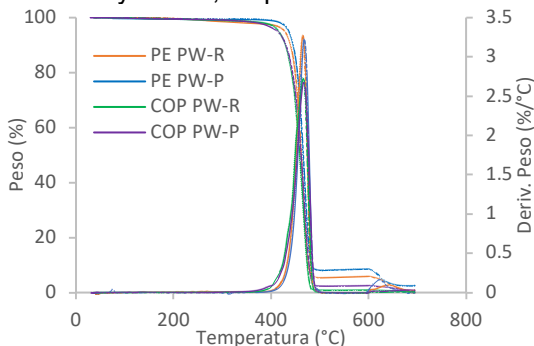


Figure 4. Curvas de TGA de nanocompuestos.

En la tabla 3 se encuentran los resultados de resistividad volumétrica (P_v) y conductividad eléctrica (σ), el PE obtuvo valores similares a los reportados en la literatura para un polietileno de alta densidad (HDPE) [14]. Además, el nanocompuesto PE PW-R alcanzó valores similares, a diferencia del nanomaterial conformado con grafeno modificado con plasma (PE PW-P), que obtuvo valores de P_v y σ cuatro órdenes de magnitud mayores a los obtenidos por el PE neto, con lo cual se considera un material con propiedades de conducción eléctrica. Por su parte, los nanocompuestos obtenidos en las reacciones de co-polimerización (COP PW-R y COP PW-P) alcanzaron valores de conductividad y resistividad de dos órdenes de magnitud más bajos que el PE, lo cual se atribuye a la formación de ramificaciones en la cadena de polímero, que envuelven y separan al grafeno en mayor proporción que en las homopolimerizaciones (PE), dispersándolo aleatoriamente dentro de la matriz polimérica y como consecuencia disminuyendo sus propiedades eléctricas.

Tabla 3. Propiedades eléctricas de PE y nanocompuestos.

Exp.	% Grafeno	P_v ($\Omega\cdot m$)	σ ($S\ m^{-1}$)
PE	0	2.46×10^8	4.06×10^{-9}
PE PW-R	5.8	6.25×10^7	1.6×10^{-8}
PE PW-P	6.7	8.26×10^4	1.21×10^{-5}
COP PW-R	1	1.16×10^{11}	8.6×10^{-12}
COP PW-P	8.2	8.93×10^{10}	1.12×10^{-11}

Conclusiones.

Se obtuvieron materiales nanocompuestos mediante polimerización y co-polimerización in-situ con etileno y 1-octeno en presencia de grafeno prístino y modificado con plasma de etileno, además, fueron evaluadas sus propiedades físicas, térmicas y eléctricas. El peso molecular de la matriz polimérica de los nanocompuesto no fue afectado por la presencia de grafeno. Se alcanzó un alto grado de exfoliación del grafeno y se logró su dispersión homogénea en los nanocompuestos, por medio de la polimerización in-situ. Se alcanzó un incremento en la temperatura de descomposición de los materiales compuestos. Se obtuvieron nanocompuestos con propiedades de conducción eléctrica. El grafeno modificado con plasma, además de mejorar las propiedades térmicas de los nanomateriales, incrementó la conductividad eléctrica del HDPE.

Agradecimientos.

Los autores desean agradecer al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos y la asistencia técnica de Myrna Salinas Hernández (DSC y TGA), María Teresa Rodríguez Hernández (GPC) y Uriel Alejandro Sierra Gómez (XRD).

Referencias.

[1] Chaudhry, A. U.; Mittal, V., Polym. Eng. Sci. 2013, 53, 78.
 [2]. Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyła, C.; Tesche, B., Chem. Rev. 2000, 100, 1377.
 [3] Peacock, A. J., Handbook of Polyethylene, Ed. Marce Dekker, Inc. New York 2000, 13.
 [4] Mittal, V.; Kim, S.; Neuhofer, S.; Paulik, C., Colloid Polym. Sci. 2016, 294, 691.
 [5] Batista, N.; Helal, E.; Kurusu, R.; Moghimian, N.; David, E.; Demarquette, N.; Hubert, P., Polym. Eng. Sci. 2019, 59, 675.
 [6] Wang, X.; Sun, G.; Routh, P.; Kim, D.; Huang, W.; Chen, P., Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 7067.
 [7] Shao, Y.; Zhang, S.; Engelhard, M.; Li, G.; Shao, G.; Wang, Y.; Liu, J.; Aksa, I.; Lin, Y., J. Mater. Chem. 2010, 20, 7491.
 [8] Fim, F.; Basso, N.; Graebin, A.; Azambuja, D.; Galland, G., J. Appl. Polym. Sci. 2013, 128, 2630.

- [9] Marques, M.; Lunz, J.; Oliveira, P., Polym. Eng. Sci. 2016, 56, 71.
- [10] Caraballo, A.; Pérez-Camacho, O.; Martínez-Colunga, J.; Fernández-Tavizón, S.; Sierra-Gómez, U.; Aguayo-Villarreal, I.; Comparán-Padilla, V., Can. J. Chem. Eng. 2021, 1-11.
- [11] Pérez, O.; Soares, J.; García, M.; Comparán, V.; McCoy, J.; Cadenas, G., Macromol. Symp. 2013, 325-326, 71-76.
- [12] Huh, S., Carbon 2014, 78, 617.
- [13] Stelescu, D.; Airinei, A.; Homocianu, M.; Fifere, N.; Timpu, D.; Aflori, M., Polym. Test. 2013, 32, 187.
- [14] Fim, F.; Basso, N.; Graebin, A.; Azambuja, D.; Galland, G., J. Appl. Polym. Sci. 2013, 128, 2630.

Estudio espectroscópico de la esterificación del ácido itacónico y su polimerización

Miguel Angel Aguayo Aguirre*, Velia Osuna Galindo^a, Alejandro Vega Rios^a.

^a) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, SC, 31136; miguel.aguayo@cimav.edu.mx

Resumen: En los últimos años, los componentes químicos derivados de los recursos renovables han adquirido cada vez más importancia y han comenzado a ser una alternativa a los productos petroquímicos. Dentro de este marco, el ácido itacónico ha despertado considerable interés en los últimos años como futura plataforma química de base biológica. Esto se debe a que posee dos grupos funcionales carboxílicos y un doble enlace α , β -insaturado, lo que lo convierte en un prometedor candidato potencial para numerosas modificaciones químicas como precursor de químicos más valiosos; además lo hace susceptible a ser polimerizado tanto por policondensación como por polimerización radicalica. En el presente estudio, la reacción de esterificación fue investigada desde un punto de vista espectroscópico, analizando las vibraciones moleculares del grupo éster. Los monómeros (monoéster y diéster) fueron polimerizados vía mecanismo por radicales libres. Los resultados muestran cambios en la vibración molecular correspondiente al éster de los ácidos carboxílicos en comparación cuando esta esterificado con el alcohol, identificando monoéster y diéster. Además, una vez polimerizado también presenta cambios significativos, específicamente entre 1100 a 1200 cm^{-1} . Otros resultados fueron enfocados a evaluar las propiedades del polímero, por ejemplo, propiedades térmicas y mecánicas, obtenidas a partir del TGA, DSC y DMA, respectivamente. En conclusión, la esterificación del ácido itacónico ocurre reaccionando con uno o ambos ácidos carboxílicos. Las propiedades del polímero también presentan cambios estructurales, en particular en el grupo éster. Estas diferencias, tienen consecuencias en las propiedades finales del polímero.

Introducción.

En los últimos años, los componentes químicos derivados de los recursos renovables han adquirido cada vez más importancia y han comenzado a ser una alternativa a los productos petroquímicos [1]. Dentro de este marco, el ácido itacónico ha despertado considerable interés en los últimos años como futura plataforma química de base biológica [2]. Esto se debe a que posee dos grupos funcionales carboxílicos y un doble enlace α , β -insaturado, lo que lo convierte en un prometedor candidato potencial para numerosas modificaciones químicas como precursor de químicos más valiosos; además lo hace susceptible a ser polimerizado tanto por policondensación como por polimerización radicalica [3]. En el presente estudio, la reacción de esterificación fue investigada desde un punto de vista espectroscópico, analizando las vibraciones moleculares del grupo éster.

Parte experimental.

Materiales. Ácido itacónico, ácido p-toluensulfónico, metanol, ácido 4,4'-Azobis(4-cianovalérico), matraz de bola, matraz de tres bocas, termómetro, parrilla de calentamiento con agitación, agitador magnético de 1 pulgada, agitador mecánico, condensador.

La metodología usada para la incorporación de una cadena alifática en el ácido carboxílico fue mediante la esterificación de Fischer. En la Figura 1 se muestra el proceso de esterificación, estudiándose bajo dos concentraciones, 5 y 15 p/p del ácido para la formación de los monómeros de tipo itaconato.

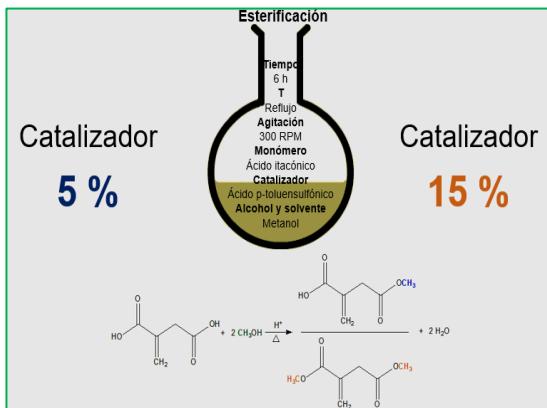


Figura 1. Proceso de esterificación

Utilizando un matraz de bola se añade metanol en exceso, ácido itacónico y ácido p-toluensulfónico haciendo una variación en sus proporciones de 5 y 15 % en peso en relación con el ácido itacónico como se muestra en la Figura 1. A una temperatura de reflujo y con ayuda de agitación magnética a 300 RPM por un tiempo de 6 h.

Polimerización: En un matraz de tres bocas se introduce el monómero esterificado y ácido 4,4'-Azobis(4-cianovalérico) como iniciador como se muestra en la Figura 2. A una temperatura de 85 °C y con ayuda de agitación mecánica a 100 RPM durante 8 horas.

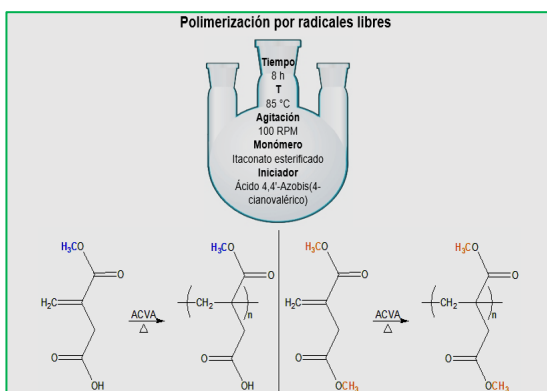


Figura 2. Proceso de polimerización por radicales libres

Instrumentación. Con la ayuda de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se determinó los grupos

funcionales y la temperatura vítrea de los monómeros y polímeros, respectivamente.

Resultados y discusión.

El espectro de infrarrojo del ácido itacónico (Figura 3) presenta las vibraciones características del ácido carboxílico entre 2300 a 3300 cm^{-1} . El grupo carbonilo del ácido carboxílico es observado a 1685 y 1620 cm^{-1} .

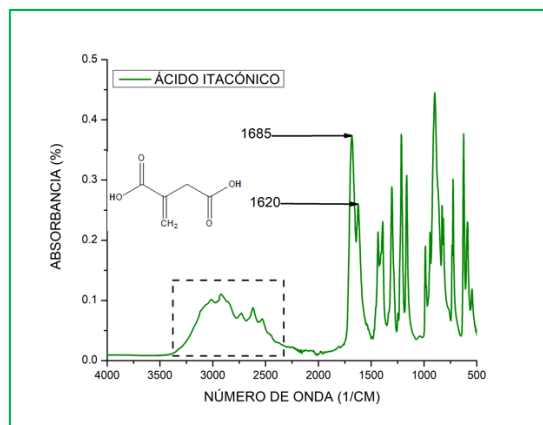


Figura 3. Espectro FTIR del monómero ácido itacónico.

En la Figura 4 se muestra el espectro de FTIR del monómero monometil itaconato. Además, las vibraciones características de la esterificación son observadas en el grupo carbonilo del grupo éster presentando un desplazamiento a 1700 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} .

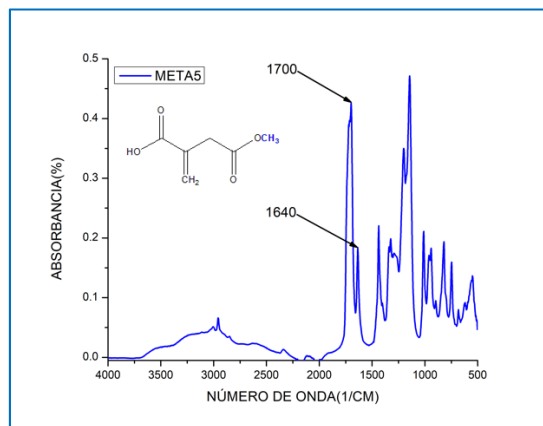


Figura 4. Espectro FTIR del monómero monometil itaconato.

En la Figura 5 se muestra el espectro de dimetil itaconato. En comparación con el monometil itaconato, el dimetil itaconato presenta un desplazamiento a 1725 cm^{-1} del carbonilo del éster.

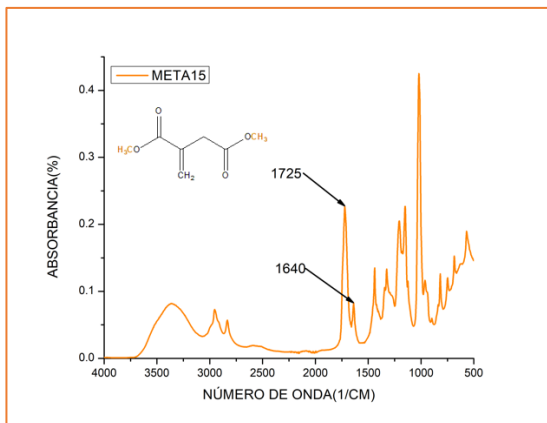


Figura 5. Espectro FTIR del monómero dimetil itaconato.

Una vez polymerizados, el espectro del FTIR del poli(monometil itaconato) presenta un cambio significativo a 1720 cm^{-1} , ver Figura 6.

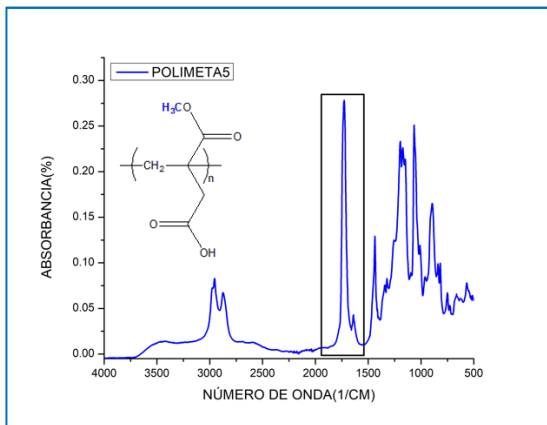


Figura 6. Espectro FTIR del poli(monometil itaconato).

En la Figura 7 el poli(dimetil itaconato) presenta un comportamiento similar al espectro de infrarrojo del poli(monometil itaconato).

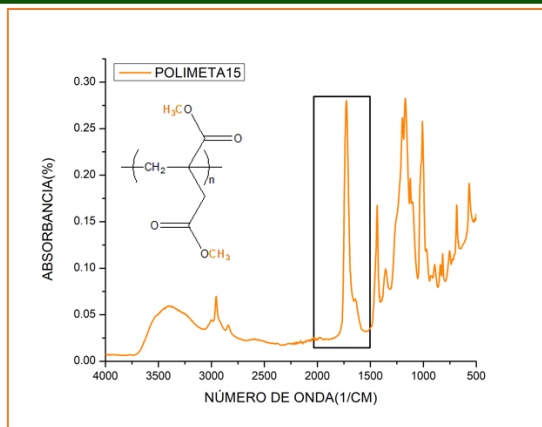


Figura 7. Espectro FTIR del poli(dimetil itaconato)

En la Figura 8 y Figura 9 presentan el termograma DSC del poli(monometil itaconato) y poli(dimetil itaconato), respectivamente. La temperatura vítrea (T_g) es observada a 57 °C y 44 °C , respectivamente.

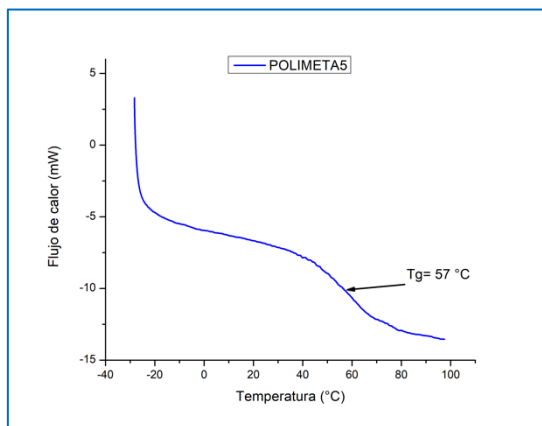
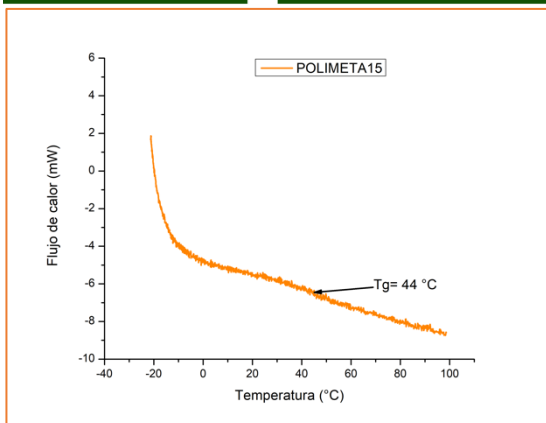


Figura 8. Termograma DSC del poli(monometil itaconato)



Polymer, Volume 18, Issue 6, 1977, Pages 612-616, ISSN 0032-3861

Figura 9. Termograma DSC del poli(dimetil itaconato)

Conclusiones.

Las propiedades químicas y térmicas de los polímeros itaconatos dependen de la cantidad de catalizador empleada en la esterificación del ácido itacónico con metanol. Por ejemplo, las transiciones vítreas del poli(monometil itaconato) y poli(dimetil itaconato) fueron 57 y 44 °C, respectivamente. Los monómeros fueron esterificados utilizando 5 % y 15 % de catalizador. La principal diferencia, desde un punto de vista de FTIR, entre ambos monómeros es la vibración molecular correspondiente al carbonilo del ácido carboxílico.

Agradecimientos.

Agradezco a CONACYT por la beca otorgada y al Centro de Investigación en Materiales Avanzados por las facilidades otorgadas.

Referencias.

1. Enoki M et al. Chemical synthesis, iron redox interactions and charge transfer complex formation of alkylitaconic acids from *Ceriporiopsis subvermispora*. *Chem Phys Lipids*. 2002 Dec;120(1-2):9-20. PMID: 12426072.
2. Pérocheau Arnaud et al. (2021). Itaconic Acid-Based Reactive Diluents for Renewable and Acrylate-Free UV-Curing Additive Manufacturing Materials. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(50), 17142–17151.
3. Cowie et al, Poly(alkyl itaconates): 4. Glass and sub-glass transitions in the di-alkyl ester series, methyl to hexyl,

Numerical Simulation of Complex Flows of Thixo-viscoelastoplastic Fluids

J. Esteban López-Aguilar^{a,b*}

^{a)}Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico; ^{b)}Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Swansea University, College of Engineering, Bay Campus, Fabian Way, Swansea, SA1 8EN, UK.

Abstract The flow complex fluids, including polymers and other types of soft matter, has had a growing scientific and technological interest in the last decades. The main rheological characteristics of these materials span from shear-thinning, observed in polymer solutions and melts, passing through strain-softening/hardening, viscoelasticity and reaching instabilities related with flow segregation in the form of shear-banding and yield-stress. In this talk, the latest model-variant of the Bautista-Manero-Puig family is presented, i.e. BMP+ τ_p (López-Aguilar et al., JNNFM 261 (2018) 188; López-Aguilar et al. JNNFM (2022) 104902), in the context of complex flow deformations in two geometrical configurations: flow past a sphere and contraction-expansion flow. On flow past a sphere, particularly where a smooth sphere settles in a thixo-viscoelastoplastic wormlike micellar fluid, solutions obtained with the BMP+ τ_p model capture experimental findings on steady and transient oscillating settling velocities (related to negative wake instabilities) and asymmetric yield-fronts for extremely concentrated solutions promoted via the time-dependent, plastic and viscoelastic fluid-features. The contraction-expansion geometry considered conforms a modified Couette flow with an obstruction, in which the material experiments a simple shear deformation away from the contraction in a fully-developed flow fashion, and a mixed shear-to-extensional deformation in the constriction zone. This serves the purpose of exposing the BMP+ τ_p model predictive capabilities under banding conditions in complex flow. These flows are solved numerically with advanced tools based on a finite element/volume hybrid algorithm.

Introduction

Wormlike micellar solutions (WLMs) are complex fluids that form elongated arrangements that physically interact through relatively weak entanglements, which promote their thixotropic, viscoelastic, and plastic properties [1-7]. These solutions are also known as *living polymers*, due to their ability to restructure in flow by two mechanisms, i.e. (i) reptation, as polymers do, and (ii) construction-destruction of micellar structures [7]. Such complex internal structure render wormlike micellar solutions as one of the most complex non-Newtonian materials, which may display shear-thinning, strain hardening-softening under extensional deformations, viscoelasticity, thixotropy [1-7] and flow segregation in the form of yield stress and banding [8-9], all of them simultaneous and manifested in different space-time scales [1-7]. For these reasons, these complex materials are used in cleaning, household and health-care products, such as shampoos, soaps, detergents, drug carriers; in the

petroleum industry, such as well stimulation and drilling fluids; in pumping systems, lubricants and emulsifiers [1-7].

To explain and predict wormlike micellar solution rheological properties, constitutive modelling is performed, in general, under two frameworks, i.e. (i) models based on the evolution of structural variables and (ii) microscopic approaches. The former, for which the Bautista-Manero [10-11] and the de Souza-Mendes models are examples [12-13], are constructed under a time-dependent structure-variable equation that connects with material functions, such as viscosity, fluidity and the elastic modulus. Microscopic models study and describe the rheological response of wormlike micellar solutions through kinetic-type equations based on the interactions of surfactant molecules, and reflect such detailed information through averages in material properties [14-15].

Experimental studies on the sedimentation of smooth spheres in wormlike micellar solutions report oscillations in the descent particles

caused by strong negative wakes behind the sphere [16-17]. These findings have been attributed to a complex construction-destruction dynamic of the structure of micellar solutions and their viscoelasticity, and quantified by an extensional Deborah number, which allows a uniform classification from steady to unsteady flow [18]. Under high solute concentrations, these thixo-viscoelastoplastic solutions form gels that show marked asymmetries of the flowing regions around the sphere [19-20]. Moreover, wormlike micellar solutions may display spontaneous segregation in the form of bands with different flow properties (particularly viscosity) coexisting in the flow-domain [9].

In this work, findings on numerical predictions are presented for the flow of wormlike micelles past a sphere (in a sphere-settling mode) and a Couette-like planar contraction-expansion flow. For this purpose, the BMP+ τ_p model [10-11] is taken as base rheological equation-of-state, expressed in a system of non-linear partial differential equations for stress and dimensionless fluidity. This constitutive equation predicts key properties of wormlike micellar solutions and other complex fluids [10-11,21] and has been successfully used in the characterization of complex fluids in axisymmetric contraction-expansion flows [10] and around spheres [11] in viscoelastoplastic regimes, and banded flow in plane contraction-expansion [21]. The closure of the system is given by the coupling of the constitutive equation and the mass- momentum balances for incompressible and isothermal conditions, which are solved with a hybrid finite-element/volume semi-implicit algorithm [10-11].

Balance equations and problem specification

The representative mass (continuity) and momentum (Cauchy) balance equations for the flow of a non-Newtonian material in isothermal and incompressible conditions in dimensionless form are:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1)$$

$$Re \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + Re \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = \nabla \cdot \mathbf{T} - \nabla p. \quad (2)$$

Here, \mathbf{u} represents the velocity and p is the pressure. The gradient-operator ∇ applies over the three spatial directions and t is identified with time. The Reynolds number is

defined as $Re = \rho UL / (\eta_{p0} + \eta_s)$. The stress-tensor \mathbf{T} contains the information on the relationship between the stresses and rate-of-deformation tensor $\mathbf{D} = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T]$, and it is composed by two additive contributions, i.e. $\mathbf{T} = \boldsymbol{\tau}_s + \boldsymbol{\tau}_p$, with Newtonian-solvent with $\boldsymbol{\tau}_s = 2\eta_s \mathbf{D}$ and a non-Newtonian solute $\boldsymbol{\tau}_p$ whose rheological response is given by the BMP+ τ_p model [10-11]. This model is constructed in a generalized differential Oldroyd-B-like equation of the form:

$$De \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_p = 2(1 - \beta) \mathbf{D} - f \boldsymbol{\tau}_p, \quad (3)$$

Where the Deborah number $De = \lambda_1 Q / L^2$ is a measure of the dimensionless flow-rate Q , λ_1 is the fluid relaxation time and L is a characteristic length related to the sphere-radius or the space available for flow through the obstruction in the contraction-expansion geometry at hand. In addition, the solvent-fraction $\beta = \eta_s / (\eta_{p0} + \eta_s)$ is a relative measure of the viscous contribution η_s of the solvent to that of the solute η_{p0} . The upper-convected time derivative of the solute stress-tensor component is $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_p$.

The BMP+ τ_p structural variable is devised as a dimensionless fluidity $f = \frac{\eta_{p0}}{\eta_p}$, which appears in the following structure-equation to include thixotropic features:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) f = \frac{1}{\omega} (1 - f) + (\xi_{G_0} De - \xi f) |\boldsymbol{\tau}_p : \mathbf{D}|. \quad (4)$$

Eq.(4) provides a construction-destruction dynamics driven by the energy dissipated by the solute in flow, in which viscoelasticity and thixotropy are interwoven and influence the rheological response through fluidity. Here, $\omega = \lambda_s \frac{U}{L}$ is dimensionless structure construction time, $\xi_{G_0} = k_0 G_0 \frac{\eta_{p0} + \eta_s}{\eta_{\infty} + \delta}$ and $\xi = k_0 (\eta_{p0} + \eta_s) \frac{U}{L}$ are dimensionless structure-destruction stresses (further details on the meaning of these thixotropic parameters and non-dimensionalisation refer to [10-11]). In Fig.1, basic material properties are plotted in the form of shear η_{Shear} and uniaxial extensional η_{Ext} viscosities and the first normal-stress difference in shear N_{1Shear} . Here,

the BMP+ $_{\tau_p}$ viscoelastic shear-thinning and strain-hardening/softening features are illustrated for $\beta=1/9$ and three different η_{Ext} -strengths, i.e. No-Hardening (NH), Moderate-Hardening (MH) and Strong-Hardening (SH) fluids; correspondingly, NH $\{\omega, \xi_{G0}\}=\{4, 1\}$, MH $\{\omega, \xi_{G0}\}=\{4, 0.1125\}$ and SH $\{\omega, \xi_{G0}\}=\{0.28, 0.1125\}$.

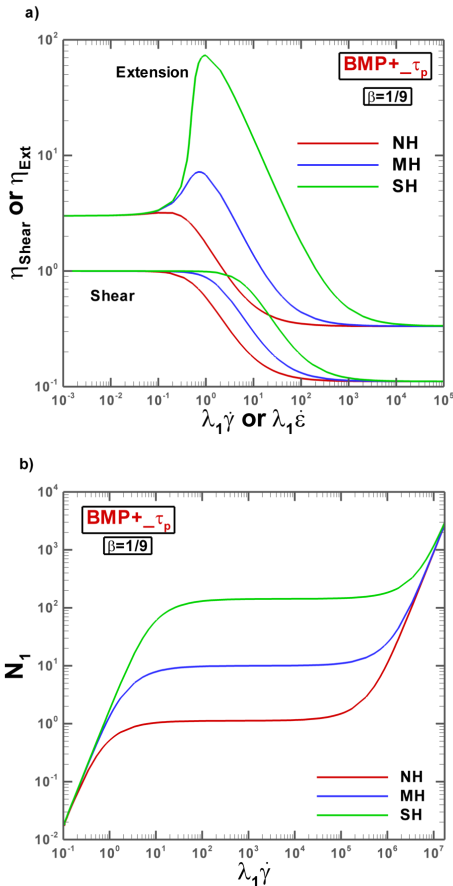


Figure 1. a) Shear and extensional viscosities against deformation-rate, b) N_{1Shear} against shear-rate; BMP+ $_{\tau_p}$ model; NH, MH and SH fluids; $\beta=1/9$.

In Fig.2a, an illustration of the flow-past-sphere domain is provided, in which the obstacle of unitary radius appears contained in a tube twice its size. Symmetry about the tube axis is assumed. Boundary conditions consider: (i) fully-developed constant velocity profile away from the sphere including the tube wall, to resemble the situation in which the sphere descends in a tube filled with a WLM

solution; (ii) no-slip boundary conditions over the sphere wall, and (iii) an enhanced velocity-grading boundary condition, identified as the VGR-correction, over the symmetry-line, which imposes a non-homogeneous uniaxial extensional deformation (for further details see [11]). In Fig.2b, a planar contraction-expansion schematics is depicted, in which flow is provoked by the sliding top plate and forces the fluid to pass through the obstruction; this creates a fully-developed simple shear-flow away from the constriction and a mixed inhomogeneous shear-to-extensional deformation in the contraction region. These problems, sharing both extremely high degrees of non-linearity, are solved with our in-house finite-element/volume algorithm (detailed information reported elsewhere [10-11]).

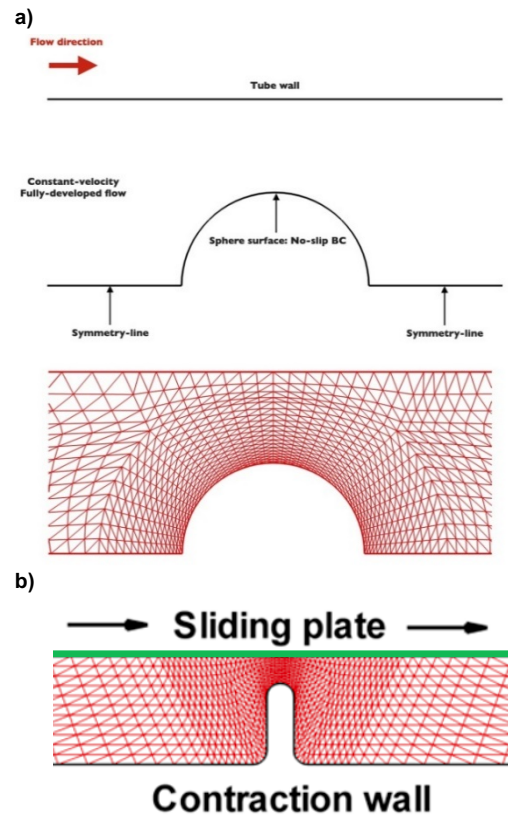


Figure 2. a) Flow definition and meshing - Flow past a sphere; b) shear-banding in complex contraction-expansion flow.

Results and discussion

In this section, a summary of the main findings of this work are reported, which are in line qualitatively with experiments reported for WLM solutions [7, 19-20].

In Fig.3a, dimensionless drag-correction factor $K/K_{Newtonian}$ predictions are provided for a semi-diluted WLM solution under $\beta=0.5$ and NH, MH and SH responses. This $\beta=0.5$ concentration solution displays the main features on drag force WLMs provide when smooth spheres settle in their bulk [7].

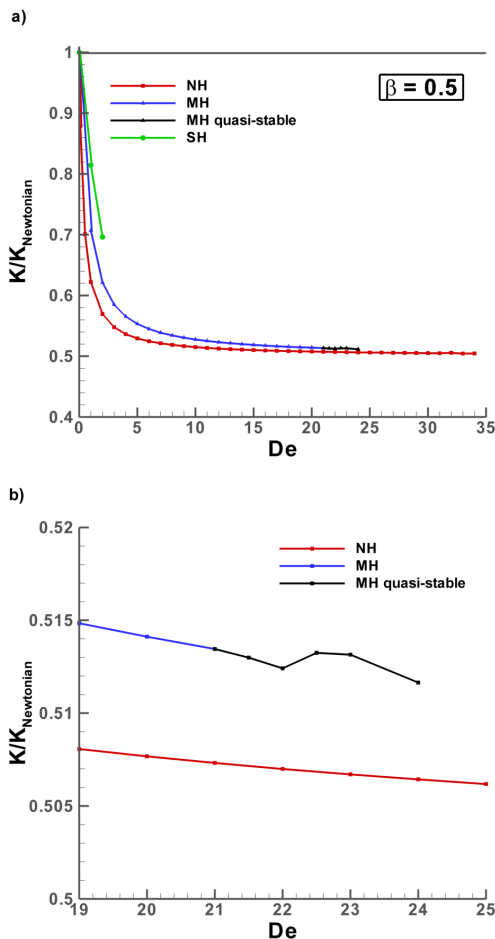


Figure 3. Dimensionless drag-correction factor against De ; BMP+ τ_p model; NH, MH and SH fluids; $\beta=0.5$.

Particularly:

(i) At low flow-rates, correlated here with small De -numbers, a steep declining $K/K_{Newtonian}$ trend is recorded; such trend is correlated with the strong shear-thinning features of these complex fluids.

(ii) At intermediate De -levels, $K/K_{Newtonian}$ attain a plateau coinciding with the specific β -level analysed ($\beta=0.5$ in this case).

(iii) With further De -increase and specifically for the MH fluid, and in case numerical solutions attain relatively high levels of viscoelasticity, a quasi-stable flow phase is recorded. This is illustrated in Fig.3b, in which $K/K_{Newtonian}$ fluctuates with De -rise. Experimentally such fluctuations have been attributed to the development of negative wakes influenced by strong uniaxial extensional deformation behind the sphere and the thixotropic WLMs construction-destruction dynamics [7, 16-17]. The range in which such quasi-stable phase appears for the MH- $\beta=0.5$ fluid is $21 \leq De \leq 24$, which translates into an extensional De_{ext} -range of $27 \leq De_{ext} \leq 31$ and concurs with experimental findings [7]. This extensional Deborah number is defined as $De_{ext} = \lambda_1 \dot{\epsilon}_{max}$, where $\dot{\epsilon}_{max}$ is the maximum centreline extension-rate in the wake of the sphere [11].

Macroscopically, this quasi-stable is characterised by an unsteady sphere settling, for which the particle accelerates and decelerates showing velocity oscillations caused by the formation of negative wakes [7, 16-17]. In Fig.4a, an illustration of streamline fields for the MH- $\beta=0.5$ fluid at $De=24$ is provided; here, the formation of vortices behind the sphere is apparent. A zoomed view of such kinematic structure is depicted in Fig.4b, in which flow bifurcation is recorded, with base on the centreline behind the sphere. In passing, one should note that the formation of these vortices is cyclic with simulation time, much reflecting the chaotic flow regime found experimentally in the unsteady particle settling in WLMs [7, 16-17].

Giving way to more stringent conditions under extremely concentrated WLMs, the influence of plasticity is added to thixo-viscoelasticity with a MH- $\beta=0.001$ fluid. One should note that such high solute concentration poses significant numerical-tractability challenges that have been overcome with the use of our novel ABS-f and VGR corrections [11]. In Fig.5, a typical sample of thixo-viscoelastoplastic yield-fronts is provided for dimensionless flow-rate $De=1$. These plots display flow-segregation in the form of colour levels in which the material is fluidised (in red)

given the stress experienced by the material in that region exceeds the yield-stress; and correspondingly, blue regions which allocate solid gel-like material that does not deform. In Fig.5, evidence is provided of the capability of our model and algorithm to capture asymmetric yield-fronts, with liquefied red-regions near the sphere surface that form a waist beyond its equator and finishing with a sharp tail elongating on the centreline. This kind of behaviour has already been reported experimentally for the settling of sphere in thixo-viscoelastoplastic Carbopol gels [19-20].

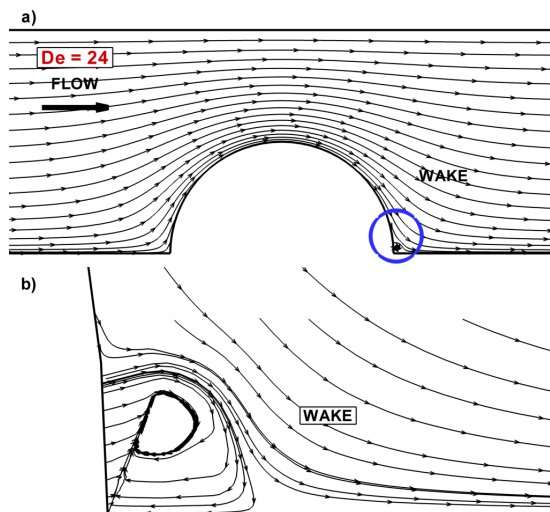


Figure 4. Streamlines at $De=24$; BMP+ τ_p model; MH fluid; $\beta=0.5$.

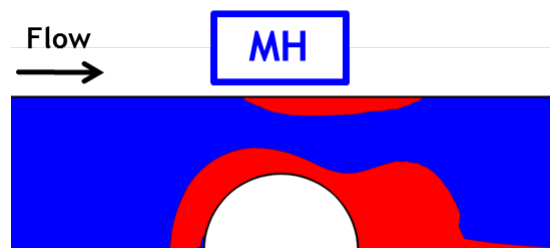


Figure 5. Yield-fronts at $De=1$; BMP+ τ_p model; MH fluid; $\beta=0.001$.

In a second more complex flow-segregation phenomenon, that of shear-banding, the BMP+ τ_p model is able to capture such features through a structure destruction coefficient correlated linearly with the second invariant of the rate-of-deformation tensor, i.e. $k = (1 + \zeta II_D)$, where $\zeta = \vartheta(U/L)$ is a dimensionless shear-banding intensity

parameter. Introduction of such functionality in the structure equation [Eq.(4)] provokes a non-monotonic flow curve, characteristic of shear-banding systems [9,21].

In Fig.6, the response of the BMP+ τ_p model supplemented with banding features is provided. Here, two well-defined bands are recorded away from the constriction, where simple shear deformation is imposed. In contrast, in the contraction region, such homogeneous banded flow is lost due to the mix of extension and shear deformations; some variability in the viscosity is recorded near the constriction tip, which is convected downstream to finally recover the band-like features when simple shear flow is recovered.

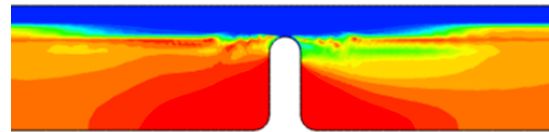


Figure 6. Viscosity under banding conditions; BMP+ τ_p model; MH fluid; $\beta=0.01$.

Conclusions

In this work, numerical simulation of the rheological response of thixo-viscoelastoplastic fluids in two modes: apparent yield-stress with time-dependent viscoelasticity in flow past a sphere, and shear-banding in a planar contraction-expansion flow where flow inception comes from the drag a plane surface does over the fluid. The BMP+ τ_p model is used to characterise the rheology of these materials. In flow past a sphere, this model is able to capture qualitatively the response of particles settling in WLMs with transient oscillating-velocity settling coming from the development of negative wakes behind the particles [7,16-17] and asymmetric yield-fronts in extremely concentrated solutions, predicting the bulbous elongated shape reported experimentally [19-20]. On shear-banding mode, the BMP+ τ_p model predicts segregated flows in regions where simple shear deformation is imposed in the flow-domain, whilst such banding is lost near the constriction region, where mixed non-homogeneous shear-to-extensional deformation prevails.

Acknowledgements

JELA acknowledges the support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología and Universidad Nacional Autónoma de México UNAM through grants PAPIIT IA102022 y PAIP 5000-9172 Facultad de Química.

References

- [1] Walker, L. M. Rheology and structure of worm-like micelles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 451–456.
- [2] Yang J. Viscoelastic wormlike micelles and their applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 276–281.
- [3] Dreiss C.A. Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft Matter* **2007**, 3, 956–970.
- [4] Dreiss, C.A. Chapter 1. Wormlike Micelles: An Introduction. In: *Wormlike Micelles Advances in Systems, Characterisation and Applications.* **2017**, 1–8, Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [5] Rothstein J. P. Strong flows of viscoelastic wormlike micelle solutions. *Rheo. Reviews*, British Society of Rheology, Aberystwyth, Wales, UK, **2008**.
- [6] Chu Z.; Dreiss C.A.; Feng Y. Smart wormlike micelles, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, DOI: 10.1039/c3cs35490c.
- [7] Rothstein J. P.; Mohammadigoushki H. Complex flows of viscoelastic wormlike micelle solutions. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2020**, 285 104382.
- [8] Bonn D.; Paredes J.; Denn M.M.; Berthier L.; Divoux T.; Manneville S. Yield stress materials in soft condensed matter, *Rev. Mod. Phys.* **2017**, 89, 035005.
- [9] Olmsted, P.D. Perspectives on shear banding in complex fluids. *Rheol. Acta* **2008**, 47, 283–300.
- [10] López-Aguilar, J.E.; Webster, M.F.; Tamaddon-Jahromi, H.R.; Manero, O. Predictions for circular contraction-expansion flows with viscoelastoplastic & thixotropic fluids. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2018**, 261 188–210.
- [11] López-Aguilar J.E.; Resendiz-Tolentino O.; Ellero M.; Tamaddon-Jahromi H.R.; Manero O. Flow past a sphere: Numerical predictions of thixo-viscoelastoplastic wormlike micellar solutions, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2022**, 309, 104902.

[12] de Souza Mendes P.R.; Thompson R.L. A unified approach to model elasto-viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids. *Rheol. Acta* **2013**, 52, 673–694.

[13] de Souza Mendes, P. R.; Abedi, B.; Thompson, R. L. Constructing a thixotropy model from rheological experiments. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2018**, 261, 1–8.

[14] Zhou L.; McKinley G.H.; Cook, L. P. Wormlike micellar solutions: III. VCM model predictions in steady and transient shearing flows. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2014**, 211, 70–83.

[15] Hommel R.J.; Graham M. D. Constitutive modeling of dilute wormlike micelle solutions: Shear-induced structure and transient dynamics. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2021**, 295, 104606.

[16] Jayaraman A.; Belmonte A. Oscillations of a solid sphere falling through a wormlike micellar fluid, *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 065301.

[17] Chen S.; Rothstein J. P. Flow of a wormlike micelle solution past a falling sphere, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2004**, 116, 205–234.

[18] Rothstein J. P.; Mohammadigoushki H. Complex flows of viscoelastic wormlike micelle solutions, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2020**, 285, 104382.

[19] Hohenberg Y.; Lavrenteva O. M.; Shavit U.; Nir A. Particle tracking velocimetry and particle image velocimetry study of the slow motion of rough and smooth solid spheres in a yield-stress fluid, *Phys. Rev. E* **2012**, 86, 066301.

[20] Putz A. M. V.; Burghelca T. I.; Frigaard I. A.; Martinez D. M. Settling of an isolated spherical particle in a yield stress shear thinning fluid, *Phys. Fluids* **2008**, 20, 033102.

[21] López-Aguilar J. E.; Webster M. F.; Tamaddon-Jahromi H. R.; Manero O. On shear-banding and wormlike micellar system response under complex flow, *Ann. T. Nord. Soc. Rheol.* **2017**, 25, 197–203.

Membranas poliméricas biodegradables para su potencial aplicación en baterías de litio

Francisco. J. González*, Angela Peña Barrientos

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, 25280, Saltillo, Coahuila, México

e-mail: fgonzalezgonzalez@uadec.edu.mx

Resumen:

El desarrollo de baterías más eficientes requiere el diseño de novedosos materiales. En particular, los electrolitos poliméricos sólidos son de gran relevancia para el desarrollo de nuevas baterías más seguras y con mayor energía específica. Sin embargo, generalmente los polímeros utilizados como electrolitos poliméricos son materiales derivados del petróleo de naturaleza no biodegradable. En este trabajo se llevó a cabo la preparación de electrolitos poliméricos biodegradables utilizando para ello el ácido poliláctico (PLA). Esto debido a que su estructura química y propiedades de este polímero resultan prometedoras para dicha aplicación. Se prepararon membranas basadas en PLA utilizando la sal bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio (LiTFSI) y carbonato de propileno utilizando cloroformo como disolvente. Los materiales se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) espectroscopía infrarroja ATR, calorimetría diferencial de barrido y conductividad iónica, obteniendo materiales con potencial aplicación para el desarrollo de electrolitos poliméricos biodegradables.

Introducción

Los electrolitos líquidos utilizados comúnmente en baterías secundarias son generalmente líquidos inflamables e inestables por la posible formación de estructuras dendríticas, por lo que los electrolitos poliméricos son una alternativa más segura para el desarrollo de nuevas baterías [1,2]. No obstante, los electrolitos poliméricos sólidos tienen algunas desventajas, como su alta viscosidad y como consecuencia una baja conductividad iónica. Además, la mayoría de los polímeros utilizados como electrolitos poliméricos son de naturaleza no biodegradable, como pueden ser el polióxido de etileno (POE), por lo que el almacenamiento adecuado de energía utilizando materiales biodegradables es uno de los retos actuales. Introducir electrolitos poliméricos sólidos biodegradables no solo es una opción segura, también significaría la reducción de materias primas fósiles para la elaboración de baterías.

Para aumentar la conductividad iónica de los electrolitos poliméricos se emplean diversas sustancias que funcionan como fase líquida, ejemplos de ellas son el carbonato de propileno (PC), el carbonato de etileno (EC) y los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs). En el caso de las baterías de litio, una

de las sales más estudiadas debido a su estabilidad térmica y electroquímica es la sal LiTFSI. Por otra parte, uno de los polímeros biodegradables con mayor interés en los últimos años es el PLA. Este polímero es un poliéster termoplástico producido a partir de la condensación del ácido láctico. Este es un material muy interesante ya que es utilizado mediante manufactura aditiva por la técnica de modelado por deposición fundida (FDM), lo que permite preparar piezas de distintas formas a un bajo costo.

Dada la relevancia de estos materiales, en este trabajo se desarrolló un proceso para la fabricación de electrolitos sólidos poliméricos utilizando una matriz de PLA, la sal de litio LiTFSI y PC como fase líquida. Los materiales se prepararon mediante la técnica de disolución/casting utilizando distintas composiciones, para finalmente obtener membranas poliméricas biodegradables y así evaluar su potencial aplicación para baterías de litio.

Parte experimental

El PLA utilizado en este trabajo fue el Ingeo™ 3001D obtenido de Prospector. La sal de Litio LiTFSI fue obtenida de Ossila. El cloroformo grado reactivo fue obtenido de Jalmek chemicals. El PC fue obtenido de Aldrich.

Se prepararon mezclas de distintas composiciones tomando como base de cálculo el porcentaje en peso necesario. Para preparar las mezclas binarias PLA-LiTFSI, se prepararon dos disoluciones a temperatura ambiente: la primera de PLA en cloroformo y la segunda de LiTFSI en el mismo disolvente con agitación moderada durante toda la noche o hasta que ambos componentes se encuentren completamente disueltos. Después, se mezclaron ambas disoluciones para tener un volumen total de aproximadamente 30 ml de disolución. Dicha mezcla se agitó durante 2 h para posteriormente verter la mezcla en un molde de vidrio 6 cm de diámetro. Se evaporó el disolvente a temperatura ambiente para obtener membranas poliméricas de aproximadamente 0.5 mm de espesor. Este procedimiento se repitió varias veces con distintas formulaciones para conformar las membranas.

Para los sistemas ternarios PLA-LiTFSI-PC, se llevó a cabo un procedimiento similar a los binarios. Sin embargo, en este caso la sal LiTFSI se disolvió en PC en lugar de cloroformo. La tabla 1 recoge los valores de los porcentajes en peso correspondientes a las membranas preparadas.

Tabla 1. Formulaciones de los materiales PLA-LiTFSI y PLA-LiTFSI-PC

Muestra	PLA (wt%)	LiTFSI (wt%)	PC (wt%)
PLALi5	95	5	0
PLALi10	90	10	0
PLALi15	85	15	0
PLALi5PC30	65	5	30
PLALi10PC30	60	10	30
PLALi15PC30	55	15	30

Instrumentación

Las curvas de análisis termogravimétrico (TGA) se obtuvieron utilizando un equipo Perkin Elmer TGA 400 en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Las curvas de DSC fueron obtenidas mediante un equipo Diamond DSC de Perkin Elmer. El método de medición fue el siguiente: primero se llevó a cabo un calentamiento desde 0°C hasta 200 °C a 10°C/min, seguido de una isoterma durante 3 minutos. Después, se llevó a cabo un enfriamiento desde 200 hasta 0 °C a 0 °C a 10

°C/min seguido de una isoterma durante 3 minutos. Finalmente, se llevó a cabo un último ciclo de calentamiento con la misma rampa de velocidad. Las curvas representadas corresponden al último ciclo de calentamiento. Los espectros FTIR-ATR fueron obtenidos empleando un equipo Perkin Elmer Frontier FTIR Spectrometer. La conductividad iónica de las muestras se obtuvo utilizando un espectrómetro dieléctrico NOVOCONTROL Concept 40 broadband. Se llevó a cabo un barrido de temperatura desde 160 hasta -30 °C, seguido de un calentamiento desde -30 hasta 30 °C.

Resultados y discusión

Se prepararon dos tipos de sistemas. Primeramente, se prepararon los sistemas binarios PLA-LiTFSI para estudiar el efecto de la sal LiTFSI en las propiedades de los materiales. Posteriormente, se prepararon materiales ternarios en los que se añadió PC en la misma proporción.

La estabilidad térmica de los materiales se evaluó mediante TGA donde las curvas se encuentran representadas en la Figura 1. En general, todos los materiales preparados presentan una estabilidad térmica de al menos 200 °C, lo cual es un valor suficiente para la aplicación deseada.

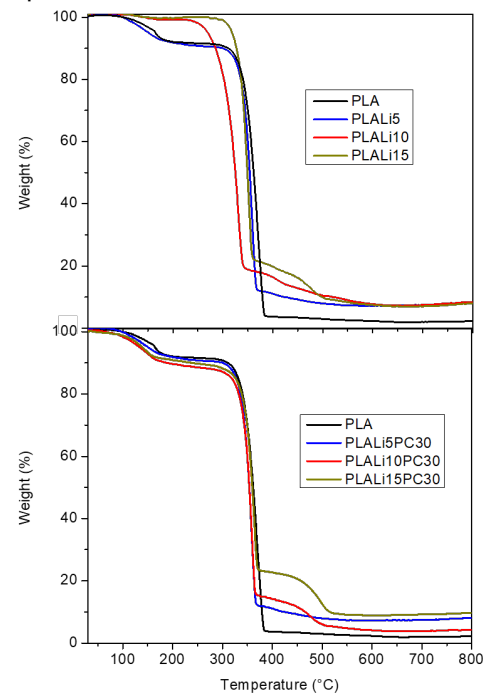


Figura 1. Curvas de TGA de los sistemas PLA-LiTFSI y PLA-LiTFSI-PC.

El análisis de calorimetría diferencial de barrido de los sistemas binarios y ternarios se representa en la Figura 2. En esta figura se encuentran las curvas correspondientes al tercer barrido de calentamiento. Los valores obtenidos de la temperatura de fusión (T_m) se encuentran en la Tabla 2. La temperatura de fusión del PLA puro se encuentra en 170 °C, lo cual es similar a otros valores reportados en la literatura para el mismo polímero comercial [3]. En los sistemas binarios se observa que la endoterma de fusión se hace más pequeña y prácticamente desaparece al añadir la sal LiTFSI. Un comportamiento similar se observa cuando se añade el PC en la formulación, aunque en estos sistemas la endoterma de fusión se hace más ancha y presenta un desplazamiento hacia menores temperaturas. Los sistemas preparados muestran una disminución notable de la cristalinidad al añadir la sal LiTFSI y el PC, esto favorece el transporte iónico de los materiales ya que estos solo se transportan por la parte amorfa del material. Sin embargo, son necesarios estudios a mayor profundidad del transporte iónico en este tipo de materiales.

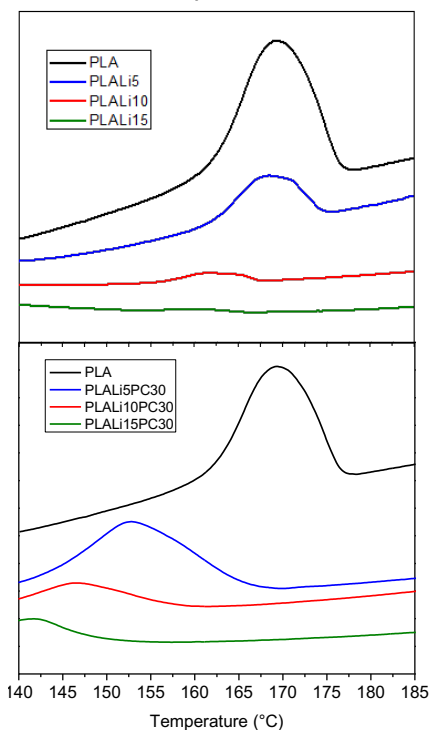


Figura 2. Curvas de DSC de los sistemas PLA-LiTFSI y PLA-LiTFSI-PC.

Tabla 2. Temperatura de fusión de los materiales preparados

Muestra	T_m (°C)
PLA	170
PLALi5	168
PLALi10	-
PLALi15	-
PLALi5PC30	152
PLALi10PC30	146
PLALi15PC30	142

El análisis por espectroscopía FTIR-ATR se muestra en la Figura 3. En esta figura se representa la región que corresponde al modo de tensión del enlace carbonilo del PLA. Este pico nos permite identificar la interacción del PLA con la sal de litio, ya que se ha reportado un desplazamiento de 1750 cm^{-1} para el PLA puro hacia 1730 cm^{-1} para el grupo carbonilo interactuando fuertemente con el ion Li^+ [4]. Los sistemas binarios muestras no muestran dicho desplazamiento, sugiriendo que no existe una interacción suficiente con el ión Li^+ . En los sistemas ternarios un hombro ancho en aproximadamente 1800 cm^{-1} aparece que es debido a la presencia del PC. Sin embargo, parece que la presencia de este compuesto no indica una mejora de la interacción con el litio, al no observarse un desplazamiento hacia menores números de onda.

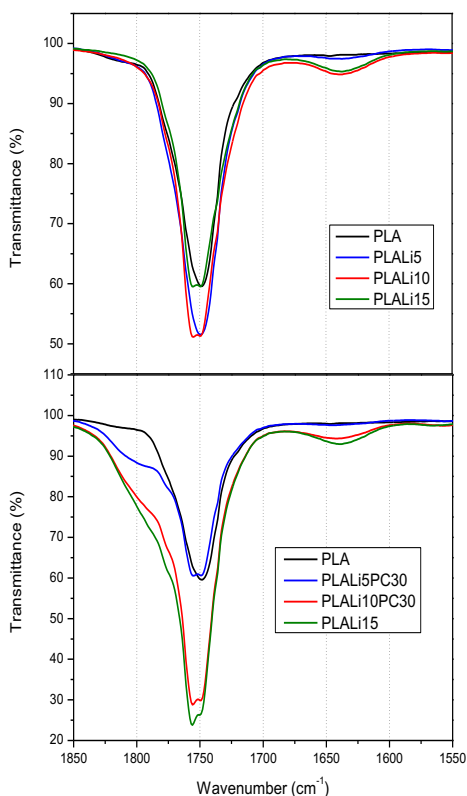


Figura 3. Espectro FTIR-ATR en la región de 1850 a 1550 cm^{-1} de los sistemas PLA-LiTFSI y PLA-LiTFSI-PC.

La conductividad iónica de los materiales fue medida mediante espectroscopía dieléctrica. Los valores obtenidos fueron muy bajos y mucho menores a 10^{-4} S/cm, un ejemplo se muestra en la Figura 4. Los valores obtenidos son insuficientes para demostrar un adecuado desempeño en baterías. Estos resultados pueden ser debido a la mala interacción del PLA con la sal de litio observado por FTIR-ATR. A pesar de ello estos resultados preliminares son la base para un rediseño de estos materiales de cara a validar su potencial como electrolitos poliméricos biodegradables. Además, otras alternativas como el procesado sin disolventes nos permitirán eliminar el uso del cloroformo durante la preparación.

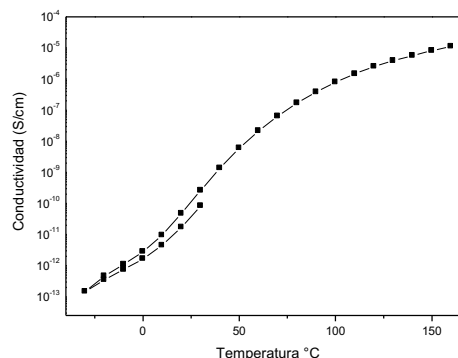


Figura 4. Dependencia de la conductividad iónica respecto a la temperatura de la membrana PLALi10.

Conclusiones.

Se desarrollaron materiales biodegradables derivados de PLA con potencial aplicación para baterías de litio. Los materiales presentan una adecuada estabilidad térmica y aparente baja cristalinidad. Sin embargo, parece que los materiales no tienen una adecuada interacción del polímero con la sal de litio lo que puede reflejarse en esta baja conductividad. A pesar de que los valores no son muy elevados, estos representan una interesante aproximación para la preparación de materiales biodegradables que puedan ser utilizados para baterías de litio.

Los resultados preliminares indican que es necesario realizar un estudio a mayor profundidad de la cristalinidad del PLA, así como llevar a cabo una reformulación de los materiales buscando una mayor conductividad iónica. Una de las aproximaciones más interesantes es preparar estos materiales en ausencia de disolventes por medio de técnicas de procesado de polímeros como es la extrusión, esto nos permitirá eliminar los disolventes y así llevar a cabo la preparación de componentes de baterías mediante procesos y materiales sostenibles de cara a la nueva generación de baterías con menor impacto ambiental.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al proyecto de colaboración I-COOP CSIC 2021 (Referencia COOPB20607) por el apoyo otorgado para la caracterización de los materiales y realización de una estancia de investigación en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros ICTP-CSIC en Madrid, España (julio 2022). Se

agradece el apoyo de V. Gregorio y A. Martínez del mismo instituto por las mediciones eléctricas de los materiales.

Referencias.

1. González, F.; Gregorio, V.; Rubio, A.; Garrido, L.; García, N.; Tiemblo, P. Ionic Liquid-Based Thermoplastic Solid Electrolytes Processed by Solvent-Free Procedures. *Polymers* **2018**, *10* (2), 124.
2. González, F.; Tiemblo, P.; García, N.; Garcia-Calvo, O.; Fedeli, E.; Kvasha, A.; Urdampilleta, I. High Performance Polymer/Ionic Liquid Thermoplastic Solid Electrolyte Prepared by Solvent Free Processing for Solid State Lithium Metal Batteries. *Membranes* **2018**, *8* (3), 55.
3. Gwon, J.G.; Cho, H.J.; Chun, S.J.; Lee, S.; Wu, Q.; Li, M.C.; Lee, S.Y. Mechanical and Thermal Properties of Toluene Diisocyanate-Modified Cellulose Nanocrystal Nanocomposites Using Semi-Crystalline Poly(Lactic Acid) as a Base Matrix. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 73879–73886.
4. Osada, I.; Hosseini, S. M.; Jeong, S.; Passerini, S. Novel Ternary Polymer Electrolytes Based on Poly (Lactic Acid) from Sustainable Sources. *ChemElectroChem* **2017**, *4* (3), 463–467

Copolimerización en emulsión de mirceno con monómeros polares

Ángel Pablo Morales¹, María Esther Treviño Martínez^{1*}, Enrique Saldívar Guerra^{1*}.

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México, 25294

* esther.trevino@ciqa.edu.mx, enrique.saldivar@ciqa.edu.mx

Resumen: Existe una necesidad creciente de reemplazar los materiales poliméricos de origen fósil por materiales sostenibles. El mirceno (Myr), monómero de tipo terpeno que puede obtenerse de diversas plantas, es un sustituto potencial de los monómeros que se utilizan en la fabricación de elastómeros. En este trabajo se reporta la síntesis de copolímeros de Myr con metacrilato de glicidilo (Myr-GMA) y Myr con metacrilato de metilo (Myr-MMA). Se determinaron las relaciones de reactividad (RR) para ambos sistemas utilizando el método de error en variables (EVM). Los datos se obtuvieron de copolimerizaciones en masa a 70 °C; utilizando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador. Los valores de RR obtenidos para el sistema Myr-GMA ($r_{\text{Myr}}=0.519\pm 0.062$ y $r_{\text{GMA}}=0.301\pm 0.014$) indican una tendencia hacia la alternancia de los monómeros en la cadena polimérica; aunque el Myr tiene una ligera preferencia de adición. Para el caso del sistema Myr-MMA ($r_{\text{Myr}}=1.198\pm 0.182$ y $r_{\text{MMA}}=0.274\pm 0.031$), los valores de RR indican que el Myr tiene preferencia para adicionarse a la cadena polimérica. También se llevaron a cabo copolimerizaciones en emulsión a 70 °C; utilizando dodecilbencensulfonato de sodio (SDBS) como surfactante, persulfato de potasio (KPS) como iniciador y ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil] pentanoico (CDSPA) como agente RAFT. Se estudió el efecto de la relación molar de RAFT/KPS y de la forma de adición del monómero en semicontinuo, sobre la tasa de polimerización y el diámetro promedio de las partículas (D_p). Los látex se caracterizaron para determinar el contenido de sólidos por gravimetría y D_p por DLS. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados (¹H-RMN, GPC y DSC).

Introducción.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la viabilidad de utilizar la técnica de polimerización en emulsión para la obtención de elastómeros con grupos polares a partir de monómeros biobasados; los cuales podrían reemplazar a los elastómeros que se obtienen a partir de monómeros de origen fósil, como el butadieno y el isopreno. El mirceno (Myr) es un monómero biobasado, perteneciente a la familia de los terpenos, que ha sido objeto de una serie de estudios relacionados con su polimerización mediante radicales libres.^[1-7]

El uso de Myr como monómero base para la producción de elastómeros tiene amplia justificación dada la escasez creciente de dienos derivados del petróleo. En el presente estudio se llevó a cabo la determinación de las relaciones de reactividad (RR) de los sistemas Myr-GMA y Myr-MMA. Los datos utilizados fueron obtenidos de reacciones de copolimerización en masa detenidas a bajas conversiones. Los valores de RR fueron y serán de gran utilidad para la implementación

de la técnica de polimerización en emulsión con la adición de los monómeros en semicontinuo. Tomando en cuenta estudios previos realizados por nuestro grupo de trabajo,^[8] se incluyó un agente de tipo RAFT en la formulación empleada para llevar a cabo las reacciones de polimerización en emulsión; con el propósito de lograr un mayor control del peso molecular de las cadenas poliméricas, así como de la forma de adición de las unidades monoméricas. Los resultados alcanzados representan un avance significativo en esta línea de investigación.

Parte experimental.

Reactivos. La mayoría de los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich (salvo donde se indique lo contrario). El inhibidor de los monómeros metacrilato de glicidilo (GMA; $\geq 97\%$), metacrilato de metilo (MMA; $\geq 99\%$) y estireno (St; $\geq 97\%$), se eliminó al pasarlos a través de una columna empacada con resina removedora de inhibidor. Para el caso del

mirceño (Myr; $\geq 96\%$), se hizo mediante una destilación a presión reducida. Para las polimerizaciones en masa se utilizó como iniciador al peróxido de benzoilo (BPO; AkzoNobel), el cual se disolvió en cloroformo y se precipitó en metanol. Para las polimerizaciones en emulsión se utilizó agua desionizada en una unidad de intercambio iónico Milli-Q® modelo Advantage A10. El resto de los reactivos se utilizaron tal como fueron recibidos. El agente RAFT 4-ciano-4-[(dodecil sulfoniltiocarbonil) sulfonil] ácido pentanoico (CDSA; 97%), el iniciador persulfato de potasio (KPS; $\geq 99\%$), el surfactante dodecilsulfonato de sodio (SDBS; grado técnico) y el bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , BASF; grado técnico).

Polimerización en masa. Para un experimento típico, se añadieron 5 g de la mezcla de monómeros junto con 0,05 g de BPO y un agitador magnético a un tubo tipo Schlenk de 20 mL. Para eliminar el oxígeno de la mezcla de reacción, el tubo se desgasificó mediante 6 ciclos de congelación-vacío-descongelación. Los tubos desgasificados se sumergieron en un baño de agua a temperatura controlada a $70 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Para minimizar el efecto de la variación de la composición en la mezcla de monómeros sobre la composición del copolímero, las reacciones de copolimerización se detuvieron a una conversión $< 10\%$ en peso. Los copolímeros se precipitaron en un vaso de precipitados que contenía una solución de Irganox/metanol (0.05 mg/mL). Los vasos de precipitados se mantuvieron en el refrigerador a $4\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h; luego se decantó el metanol y los copolímeros se secaron a temperatura ambiente hasta alcanzar un peso constante.

Polimerización en emulsión. La formulación se calculó para la obtención de látex con un contenido de sólidos del 15 %p. Un experimento típico de copolimerización en emulsión del sistema Myr-GMA (RE1), se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento. Se preparó una solución micelar con 2.09 g de SDBS, 0.42 g de NaHCO_3 y 70 g de agua. Por otro lado, se disolvieron 0.15 g CDSA en 0.30 g de St.

También se preparó una solución con 0.02 g de KPS y 15 g de agua. Estas soluciones se cargaron a un reactor de vidrio enchaquetado de 100 mL; equipado con un sistema de reflujo y un sistema de agitación mecánica. El oxígeno presente en el reactor se eliminó pasando un flujo de argón por 50 min. Pasado este tiempo se incrementó la temperatura del reactor hasta $70 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ (aprox. 10 min). La adición de 9.82 g de Myr en semicontinuo (11.4 mL/h) se inició 30 min después (tiempo suficiente para la formación de la semilla de PS). La adición de 2.58 g de GMA (11.4 mL/h) se realizó después de 24 h de reacción. Durante la polimerización, se tomaron muestras para seguir la conversión del monómero y la evolución del diámetro promedio de las partículas (D_p) del látex. La velocidad de agitación (300 rpm) y el flujo de argón se mantuvieron a lo largo de la polimerización. La composición de los copolímeros obtenidos se determinó por resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN}$), en un equipo Bruker Avance III HD 400 MHz. El peso molecular se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en un equipo Hewlett Packard series 1100. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo TA Instruments serie DSC 250 Discovery. El D_p se determinó por dispersión dinámica de luz (DLS) en un equipo Nanotracs Wave II Q.

Resultados y discusión.

Relaciones de reactividad. Para la determinación de las RR de los sistemas Myr-GMA y Myr-MMA, se llevaron a cabo una serie de copolimerizaciones donde se varió la fracción molar del Myr. La Tabla 1 muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos. En la nomenclatura, R1 corresponde al sistema Myr-GMA y R2 al sistema Myr-MMA.

La composición del copolímero expresado como fracción molar de Myr se determinó con base en los espectros de $^1\text{H-RMN}$.

Tabla 1. Condiciones de reacción y propiedades del copolímero obtenido para reacciones de copolimerización en masa a 70 °C de los sistemas Myr-GMA y Myr-MMA.

Rxn	f_{Myr}	X (% p)	F_{Myr}	Microestructuras (mol %)			M_n (kDa)	PDI
				1,4	3,4	1,2		
R1-1	0.9	5.74	0.84	94.38	4.18	1.44	42.1	1.49
R1-2	0.8	6.68	0.73	94.67	3.91	1.42	67.8	1.57
R1-3	0.7	6.58	0.65	94.81	3.79	1.4	77.8	1.55
R1-4	0.6	8.83	0.59	95.27	3.38	1.35	104.6	1.59
R1-5	0.5	9.06	0.53	95.63	3.12	1.25	124.8	1.61
R1-6	0.4	9.53	0.47	96.15	2.76	1.1	179.4	1.72
R1-7	0.3	9.24	0.41	96.55	2.37	1.08	228.1	1.69
R1-8	0.2	8.14	0.34	96.91	2.09	1	324.4	1.7
R1-9	0.1	7.37	0.22	97.03	1.92	1.04	674.5	1.9
R2-1	0.9	5.13	0.93	93.82	4.88	1.3	18	9.05
R2-2	0.8	5.24	0.85	94.77	4.37	0.86	33.9	8.78
R2-3	0.7	5.51	0.78	95.81	4.74	0.45	122.9	8.33
R2-4	0.6	5.00	0.7	96.13	3.54	0.33	135.7	6.95
R2-5	0.5	4.91	0.64	96.4	3.09	0.51	166.9	4.99
R2-6	0.4	5.24	0.56	96.61	3.08	0.31	165.8	4.99
R2-7	0.3	6.13	0.47	97.35	2.56	0.1	220.9	3.25
R2-8	0.2	5.15	0.38	97.22	2.68	0.1	243.9	2.76
R2-9	0.1	6.76	0.25	97.86	2.12	0.02	244.4	1.68

X = conversión. Mezcla de monómeros (5 g), BPO (0.05 g).

En la Figura 1, se presenta un espectro del copolímero Myr-MMA donde se aprecian las señales utilizadas para determinar la microestructura obtenida por la adición del Myr a la cadena polimérica. Las señales del espectro se asignaron de acuerdo a lo reportado en la literatura,^[2] donde los protones del metileno de los dobles enlaces del PMyr con estructura 1,2 (B) tienen un desplazamiento químico (δ) en 5.6 ppm y 4.8 ppm, mientras que la señal característica de los grupos vinílicos de la estructura 3,4 (C) solo aparecen en el desplazamiento químico de 4.8 ppm. El enlace olefínico en la cadena principal para 1,4 - cis (A), 1,4 - trans (A), así como para la cadena lateral de la estructura 3,4 (A) y 1,2 (A) aparecen como una sola señal a $\delta=5.1$ ppm. Para determinar la composición de los copolímeros Myr-GMA se tomó en cuenta la señal del metileno

adyacente al anillo oxirano en las unidades de GMA en 3.2 ppm.^[9] Para el caso de los copolímeros de Myr-MMA, se seleccionó la señal en 3.6 ppm, correspondiente al metilo adyacente al grupo éster.^[10]

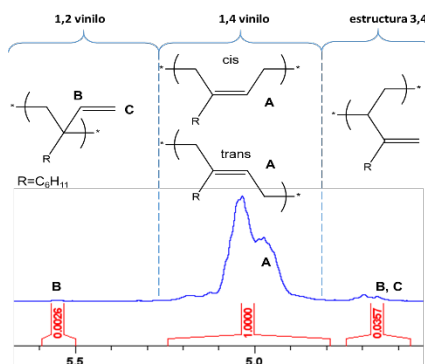


Figura 1. Espectro de ^1H -RMN del copolímero de Myr-MMA, $f_{Myr} = 0.5$ (R1-5 de la Tabla 1).

Microestructura. De acuerdo con el análisis cuantitativo de los espectros de ^1H - RMN de los copolímeros, la forma predominante de adición del Myr a las cadenas poliméricas fue de tipo 1,4 (cis y trans). Como puede observarse en la Tabla 1, este tipo de adición es aún mayor con el incremento de la concentración del monómero polar en la mezcla de reacción. Se sugiere algún efecto de la naturaleza química del medio de reacción sobre el tipo de adición del Myr (la mezcla de monómeros actúa como un solvente), aunque poco se sabe del tema.^[11]

Para obtener estimaciones iniciales de las RR se utilizó el método lineal de Kelen-Tudós (KT).^[12] Posteriormente, se utilizó la técnica no lineal de error en las variables (RREVM) para obtener las estimaciones finales de las RR. En la Figura 2a se presenta el diagrama de Mayo - Lewis para los copolímeros de Myr-GMA y Myr-MMA. Los valores de las RR para cada sistema, así como la correspondiente región de confianza, se muestran en la Figura 2b. En el sistema Myr-GMA, los valores de RR denotan cierta tendencia hacia la alternancia con preferencia hacia la adición del Myr a la cadena polimérica. En el caso del sistema Myr-MMA,

las especies propagantes tienen preferencia de adicionar al Myr.

Como se aprecia en la Tabla 1, el peso molecular disminuye al aumentar la concentración de Myr; efecto que podría atribuirse a reacciones de transferencia de cadena al monómero. Los pesos moleculares reportados fueron determinados utilizando una curva de calibración universal con estándares de PS y corregidos mediante el uso de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.^[13]

En la Figura 3 se presenta el efecto de la concentración de Myr sobre la T_g de los copolímeros obtenidos. Para el caso de los copolímeros de Myr con GMA se observa que los valores de T_g disminuyen con el aumento en la concentración de Myr, lo cual era de esperarse porque este monómero conduce a la formación del polimirceno (PMyr), el cual tiene una $T_g = -68$ °C.^[14] Debido a que se observa un solo valor de T_g , se asume que los copolímeros tienen una composición homogénea. No ocurrió lo mismo en el caso de los copolímeros de Myr-MMA, ya que se observan dos valores diferentes de T_g . El hecho de que uno de los valores de T_g sea cercano al del PMyr, sugiere cadenas poliméricas con bloques ricos en Myr.

Polimerización en emulsión. En la Tabla 2 se presentan las formulaciones empleadas para la copolimerización en emulsión; las cuales se basan en estudios previos realizados por nuestro grupo sobre la copolimerización en emulsión vía NMP y RAFT.^[8] En las reacciones RE1 a RE4, se preparó una semilla de PSt, seguida por la adición secuenciada de los monómeros en semicontinuo (ver Parte Experimental). En la reacción RE5 se preparó la semilla utilizando GMA, mientras que en las reacciones RE6 y RE7 se utilizó MMA.

En la Figura 4 se presentan las curvas de conversión vs. tiempo para las copolimerizaciones realizadas. En los experimentos donde se preparó la semilla de PSt (RE1-RE4), se observa un importante

retardamiento de la polimerización con un ligero incremento en la conversión al momento de la adición del monómero polar. En todos los casos, la conversión final fue menor que 30 % en peso. El contenido de gel se mantuvo casi constante con el copolímero de Myr-GMA, mientras que el contenido de gel en el copolímero de Myr-MMA disminuyó. Esto apoya la teoría del entrecruzamiento provocado por la apertura del anillo oxirano del GMA.^[8]

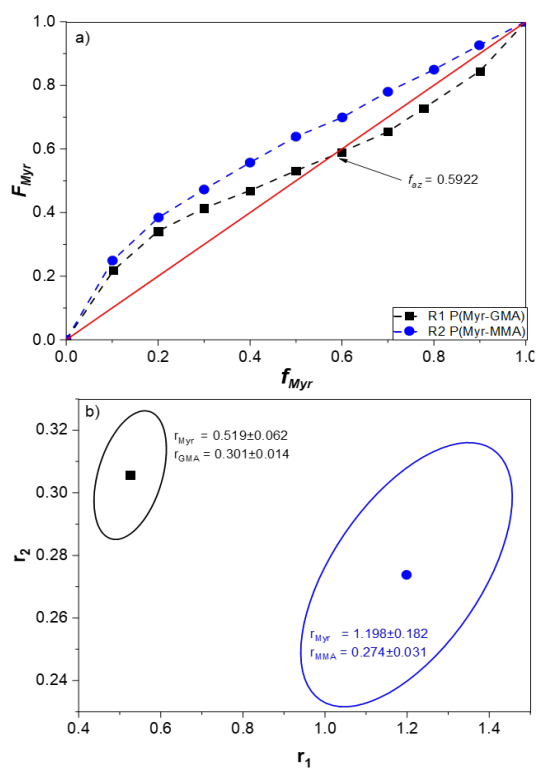


Figura 2. a) Diagrama de Mayo – Lewis para los copolímeros de Myr-GMA y Myr-MMA y b) relaciones de reactividad y región de confianza del 95%.

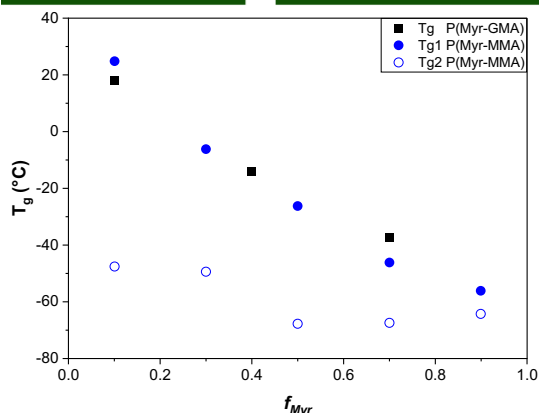


Figura 3. Temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros de Myr-GMA y Myr-MMA obtenidos en las polimerizaciones en masa.

Tabla 2. Formulaciones empleadas en la copolimerización en emulsión vía RAFT de Myr-GMA y Myr-MMA.

Reactivo	RE1	RE2	RE3	RE4	RE5	RE6	RE7
NaHCO ₃	0.42	0.42	0.44	0.43	0.42	0.43	0.43
KPS	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Agua	85.01	85.17	84.91	85.13	85.02	85.41	84.83
SDBS	2.09	2.09	2.11	2.10	2.12	2.11	2.11
St	0.30	0.26	0.36	0.26			
RAFT	0.15	0.27	0.15	0.26	0.14	0.14	0.32
Myr	9.82	9.75	10.75	9.93	9.41	10.00	9.13
GMA	2.58	2.50			2.39		
MMA			1.27	1.29		1.81	1.83

Tabla 3. Resultados obtenidos en la copolimerización en emulsión vía RAFT de Myr-GMA y Myr-MMA.

Rxn	f_{Myr}	R/I* (mol/mol)	Tiempo (h)	Conversión (%p)	D_p (nm)	Gel (%p)
RE1	0.80	5	29	24.4	149.6	43
RE2	0.80	10	27	21.7	176.2	47
RE3	0.81	5	28	25.7	156.3	33
RE4	0.81	10	28	26.4	172.1	12
RE5	0.80	5	8	87.9	300.9	48
RE6	0.82	5	10	83.9	39.9	1
RE7	0.81	10	11	88.6	47.1	2

*R=Agente RAFT, I=Iniciador

Con el fin de explorar la posibilidad de asegurar la adición del monómero polar en la cadena de copolímero, se llevó a cabo una

serie de polimerizaciones donde se sustituyó al St por el monómero polar en la etapa de formación de la semilla (RE5-RE7). En estas reacciones, el agente RAFT se disolvió en el monómero polar (GMA o MMA) y se siguió con el mismo procedimiento, a excepción del tiempo de reacción para la formación de la semilla (incrementó de 30 a 120 min).

El comportamiento de las curvas de conversión vs. tiempo cambió drásticamente (ver Figura 4). En RE5, donde se usó GMA para la formación de la semilla, se obtuvo una conversión cercana al 90 %. El copolímero continuó presentando un alto contenido de gel, lo que confirma que el entrecruzamiento es provocado por el GMA.

En las reacciones RE6 y RE7, donde se utilizó MMA para la formación de la semilla, se obtuvo también un notable incremento en la conversión del monómero y disminución del contenido de gel. Estos resultados son sumamente interesantes y representan un avance significativo en esta línea de investigación.

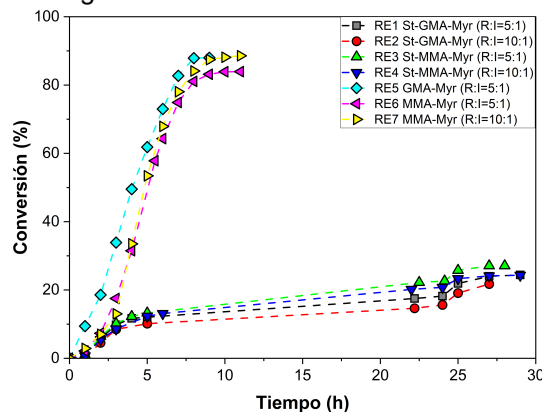


Figura 4. Copolimerización en emulsión de Myr con GMA o MMA vía RAFT usando KPS como iniciador.

Conclusiones

Los valores de RR obtenidos para el sistema Myr-GMA ($r_{Myr} = 0.519 \pm 0.062$ y $r_{GMA} = 0.301 \pm 0.014$), indican una tendencia hacia la alternancia de los monómeros en la cadena polimérica, aunque el Myr tiene una ligera preferencia de adición. Para el caso del sistema Myr-MMA ($r_{Myr} = 1.198 \pm 0.182$ y $r_{MMA} = 0.274 \pm 0.031$), los valores de RR indican que el Myr tiene preferencia para adicionarse

a la cadena polimérica. El estudio de la microestructura, en ambos sistemas, reveló que la adición del Myr a la cadena polimérica, contienen > 93 % de las unidades 1,4 cis y trans. El peso molecular presenta una tendencia a incrementar con el aumento en la concentración del monómero polar. En la copolimerización en emulsión fue posible la obtención de látex estables con rendimientos cercanos al 90% cuando se utilizó el monómero polar para la formación de la semilla. Los resultados obtenidos son prometedores para el uso de métodos de polimerización métodos amigables con el medio ambiente en la preparación de elastómeros funcionalizados con grupos polares.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a Beatriz Reyes, Guadalupe Méndez, Teresa Rodríguez y Maricela García por su asistencia técnica en la caracterización de los copolímeros.

Referencias.

1. A. J. Johanson, F. L. McKennon, L. A. Goldblatt, *Ind Eng Chem* **1948**, *40*, 500.
2. P. Sarkar, A. K. Bhowmick, *RSC Adv* **2014**, *4*, 61343.
3. P. Sarkar, A. K. Bhowmick, *ACS Sustain Chem Eng* **2016**, *4*, 5462.
4. P. Sarkar, A. K. Bhowmick, *ACS Sustain Chem Eng* **2016**, *4*, 2129.
5. P. Sarkar, A. K. Bhowmick, *J Polym Sci A Polym Chem* **2017**, *55*, 2639.
6. P. Sahu, P. Sarkar, A. K. Bhowmick, *ACS Sustain Chem Eng* **2018**, *6*, 6599.
7. A. Métafiot, J. F. Gérard, B. Defoort, M. Marić, *J Polym Sci A Polym Chem* **2018**, *56*, 860.
8. T. Ledesma-González, O. Pérez-Camacho, M. E. Treviño, R. Torres-Lubián, E. Saldívar-Guerra, *Ind Eng Chem Res* **2021**, *60*, 10826.
9. D. Contreras-Lopez, E. Saldívar-Guerra, G. Luna-Barcenas, *Eur Polym J* **2013**, *49*, 1760.
10. X. Xu, Y. Zeng, C. Yu, F. Zhang, *Journal of Porous Materials* **2020**, *27*, 95.
11. G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization* **2005**, 167.
12. T. Kelen, F. Tüdös, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1975**, *9*, 1.
13. F. Brandl et al., *Macromol Rapid Commun* **2017**, *38*, 1.
14. R. E. Díaz de León Gómez et al., *Can J Chem Eng* **2016**, *94*, 823.

Aplicación de copolímeros funcionalizados sintetizados por polimerización RAFT en el reciclado de PET mediante extrusión reactiva

Juan José Benvenuta Tapia^a, Eduardo Vivaldo Lima^b, Pascale Champagne^c, José Alfredo Tenorio López^a, Norma García Navarro^d, María de Jesús García Pérez^a, Miguel Ángel Ríos Enriquez^a

- ^a) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Veracruz
^b) Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México
^c) Faculty of Engineering and Applied Science, Queen's University, Kingston, ON, Canada
^d) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Poza Rica, Veracruz
jjbt_quimica@yahoo.com

Resumen: En el presente trabajo, se aborda la aplicación de copolímeros reactivos de metacrilato de glicidilo y estireno (SGMA) preparados mediante polimerización de transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT), en el reciclado de PET proveniente de botellas de agua post-consumo. Los copolímeros SGMA actuaron como excelentes extendedores de cadena ensamblando las moléculas de PET que se rompen durante el procesamiento del poliéster, dando lugar a un nuevo material con mayor peso molecular, excelente procesabilidad y propiedades reológicas comparables al de un PET virgen. Las reacciones de extensión de cadena de R-PET con copolímeros reactivos sintetizados por RAFT como extensores de cadena superan la reacción de degradación mediante la recombinación del R-PET que les permite actuar como extensores de cadena llevando a un aumento en la viscosidad intrínseca de la masa molar y una disminución del flujo de fusión, lo que indica una mejor elasticidad de fusión y procesabilidad del R-PET. El análisis reológico muestra que la adición de polímero reactivo SGMA-BA-SGMA mejoró la viscosidad del complejo y el comportamiento reológico del R-PET de cadena extendida en comparación con el R-PET sin modificar. Estos resultados confirman una alta elasticidad en estado fundido y procesabilidad del R-PET modificado con copolímero reactivo.

Introducción

El poli(tereftalato de etileno) (PET) es un importante poliéster termoplástico ampliamente utilizado en la producción de botellas de refrescos, películas de embalaje, alfombras y fibras textiles. Sin embargo, el aumento de la producción y consumo combinado con la lenta tasa de descomposición del PET en la naturaleza, ha provocado la acumulación de grandes cantidades de residuos de PET, y un problema medioambiental [1].

El reciclado mecánico mediante reprocesamiento en fundido por su simplicidad y bajo costo parece ser el método más deseable para la gestión de residuos de PET [2]. No obstante la complejidad y la contaminación de los residuos de PET hacen que el reciclaje mecánico sea un desafío enorme [3]. Además, durante el reprocesamiento por fusión el PET sufre degradación química, mecánica y térmica,

dando como resultado problemas de procesabilidad y deterioro mecánico del PET. El uso de aditivos conocidos como extensores de cadena en la extrusión reactiva es uno de los enfoques más populares para aumentar las propiedades del PET reciclado (R-PET) [4, 5].

Los extensores de cadena son aditivos que contienen al menos dos grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos terminales de diferentes fragmentos macromoleculares creando nuevos enlaces covalentes restaurando las cadenas de polímero que se rompen durante el procesamiento. Sin embargo, la modificación de R-PET utilizando tales extendedores de cadena conlleva problemas como la formación de un exceso de ácidos que limitan la estabilidad del producto, el alto costo y la toxicidad de varios de estos aditivos.

Los copolímeros de metacrilato de glicidilo sintetizados mediante procesos de polimerización por radicales libres (FRP)

pueden actuar como extensores de cadena. El advenimiento de la polimerización radical controlada (CRP), permite la síntesis controlada de copolímeros con microestructuras regulares para la mayoría de los monómeros polimerizables mediante tecnologías FRP. Una de estas técnicas CRP es la RAFT que ofrece la posibilidad obtener polímeros con baja heterogeneidad de composición y alto nivel de funcionalidad ideales para actuar como extensores de cadena.

En este trabajo, la extensión de la cadena de poli(tereftalato de etileno) (R-PET) reciclado post-consumo mediante tecnología de extrusión doble con copolímeros reactivos producidos por polimerización RAFT. Los copolímeros reactivos están formados por un bloque intermedio de estireno-acrilato de butilo y bloques extremos de metacrilato de estireno-glicidilo (SGMA-BA-SGMA), este tipo de copolímero de bloque elastomérico, compuesto de segmentos blandos y duros, es muy eficaz para mejorar las propiedades mecánicas de los termoplásticos. Además, los bloques funcionales de GMA reaccionan con los grupos terminales de PET de modo que las cadenas de polímero que se rompen durante el procesamiento y el uso se pueden volver a unir, lo que da lugar a moléculas de polímero con masas molares más altas y propiedades mejoradas.

Las propiedades del R-PET resultante se evalúan mediante una caracterización detallada, de las propiedades físicas, el comportamiento térmico, de tracción y reológico del R-PET modificado con nuestros copolímeros, en comparación con el R-PET estándar sin modificar.

Parte experimental

Materiales

El metacrilato de glicidilo (GMA), el acrilato de butilo (BA) y el estireno (S) fueron adquiridos de Aldrich, 99% y se pasaron a través de columnas empacadas con un eliminador de inhibidores bajo nitrógeno. El iniciador 1,10-azobis(ciclohexano carboni-trilo). se adquirió de Sigma-Aldrich y el agente RAFT dibencil tritiocarbonato (DBTTC) se preparó de acuerdo con la bibliografía. El R-PET se obtuvo de una empresa de productos de reciclaje que incorpora envases de bebidas posconsumo.

Reacciones de copolimerización

Las reacciones de copolimerización de los monómeros de estireno y metacrilato de glicidilo se llevaron a cabo en masa a 103 °C durante 4 horas utilizando un reactor de acero inoxidable de alta presión bajo atmósfera de nitrógeno. Los copolímeros SGMA sintetizados se retiraron del reactor con fines de purificación y se utilizaron como agentes macro-RAFT para sintetizar copolímeros tribloque reactivos (SGMA-BA-SGMA). La masa molar y la polidispersidad (\bar{D}) de los copolímeros se midieron mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) con un cromatógrafo Waters 1515. Para determinar la composición de monómeros de los copolímeros se utilizó resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H (espectrómetro Varian de 300 MHz).

Procesamiento por extrusión

Las mezclas de copolímeros de R-PET y R-PET/GMA/S se procesaron en una extrusora de doble tornillo co-rotatoria (ZSK25-WLE, W&P) con una relación L/D de 40 y un diámetro de husillo de 25 mm. El extensor de cadena polimérico se mezcló físicamente con pellets de R-PET perfectamente secos para evitar la reducción de la masa molar por hidrólisis durante la extrusión. Se utilizó un perfil de temperatura de extrusión de 200 °C a 280 °C a una velocidad de husillo de 300 rpm y un tiempo de residencia alrededor de 180 s.

Caracterización de R-PET y R-PET de cadena extendida

Las mediciones de viscosidad intrínseca $[\eta]$ de R-PET y R-PET modificado con SGMA-BA-SGMA se realizaron con un viscosímetro Ubbelohde. La masa molecular promedio de viscosidad M_w se calculó utilizando la ecuación de Mark-Houwink.

Los termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se registraron en un calorímetro DSC-Q1000 (TA Instruments, New Castle, de EE.UU.) en atmósfera de nitrógeno. El programa de temperatura fue calentamiento de 25 °C a 280 °C a 10 °C/min y se mantuvo durante 5 min a 280 °C, enseguida las muestras se enfriaron a 25 °C a 10 °C/min para obtener la temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (ΔH_c).

Las propiedades reológicas de los materiales de mezclas R-PET/SGMA-BA-SGMA se realizaron utilizando un reómetro AR-G2 (TA Instruments, New Castle, USA) con geometría de placa paralela (diámetro de placa 25 mm, espacio de 1 mm) a 270 °C. Se registraron la viscosidad compleja (η^*), el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') de 0.1 a 300 rad/s a una amplitud de deformación constante del 10%.

Resultados y discusión

Síntesis y caracterización de copolímeros reactivos.

El primer paso en la síntesis de los copolímeros reactivos implica la copolimerización RAFT de S y GMA utilizando ACHN como iniciador y DBTTC, como agente RAFT. La síntesis de copolímeros reactivos tribloque se realizó con los copolímeros SGMA como agentes macro-RAFT para reacciones de extensión de cadena se llevó a cabo usando BA y ACHN a 105 °C. El procedimiento de copolimerización RAFT se ilustra en la Figura 1.

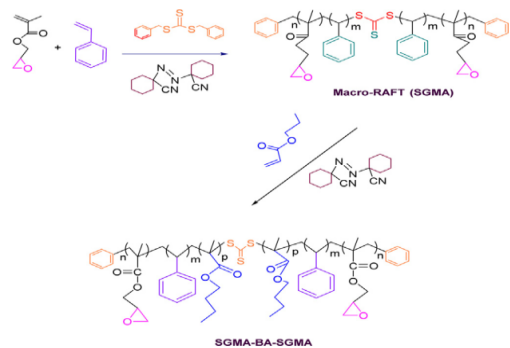


Figura 1. Esquema de polimerización para la síntesis RAFT de copolímeros de tres bloques reactivos SGMA-BA-SGMA.

Las formulaciones y los resultados experimentales para los precursores macro-RAFT se resumen en la Tabla 1. La composición molar de los copolímeros SGMA se determinó a partir de la relación entre las áreas relativas de las señales características de RMN ^1H en los espectros de RMN ^1H de los copolímeros (Figura 2).

Los copolímeros macro-RAFT, exhibieron valores de M_n de aprox. 30,000 g mol $^{-1}$ y dispersiones relativamente estrechas ($\mathcal{D} \sim 1.21$ -1.26) (Tabla 1), lo que sugiere que no se

produjeron reacciones secundarias durante la polimerización.

Tabla 1. Condiciones iniciales experimentales y propiedades de masa molecular de los copolímeros sintetizados por copolimerización RAFT de SGMA.

SGMA	[GMA] ₀ 10 ⁻³ mol/L	[S] ₀ 10 ⁻³ mol/L	F _{GMA}	ACHN 10 ⁻⁶ mol/L	M _n g/mol	\mathcal{D}
SGMA/1	2.49	5.81	0.30	5.32	29,100	1.21
SGMA/2	3.28	4.92	0.40	5.43	29,900	1.23
SGMA/3	4.40	4.04	0.50	5.53	30,600	1.24
SGMA/4	4.79	3.19	0.60	5.63	31,700	1.26

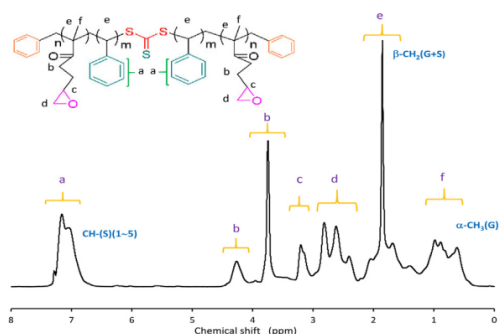


Figura 2. Espectros de RMN ^1H del agente macro-RAFT SGMA-1 y SGMA-4.

Efecto de la adición de extensores de cadena: Índice de fluidez, viscosidad intrínseca y pesos moleculares.

El comportamiento del flujo de fusión del R-PET sin modificar y con cadena extendida se caracterizó mediante mediciones de MFI (Figura 3). El valor de MFI obtenido para el PET reciclado fue de 95 g/10 min y para el PET modificado (SGMA-BA-SGMA-1) fue de 64 g/10 min. Los mejores resultados se obtienen utilizando los extensores de cadena SGMA-BA-SGMA-3 y SGMA-BA-SGMA-4, respectivamente. Los resultados indican claramente una diferencia entre el comportamiento del flujo de fusión del R-PET sin modificar y de cadena extendida que podría atribuirse al aumento de la masa molecular.

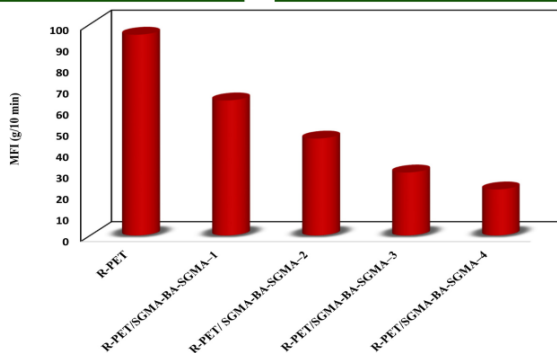


Figura 3. Índice de fluidez para R-PET y R-PET modificado.

Los valores de viscosidad intrínseca $[\eta]$ de R-PET y R-PET procesados con el extensor de cadena se presentan en la Figura 4. La adición de copolímeros de bloque da como resultado un aumento en la viscosidad intrínseca de R-PET, debido a la extensión de la cadena, que es proporcional a la concentración de GMA. Los mejores resultados se obtienen con la adición de SGMA-BA-SGMA-4 (40% mol GMA) con valores de 0.834 dL/g.

El aumento de Mw con el aumento de la concentración de metacrilato de glicidilo en los extensores de cadena poliméricos, confirma la acción de extensión de cadena efectiva de los copolímeros en el reciclado de PET.

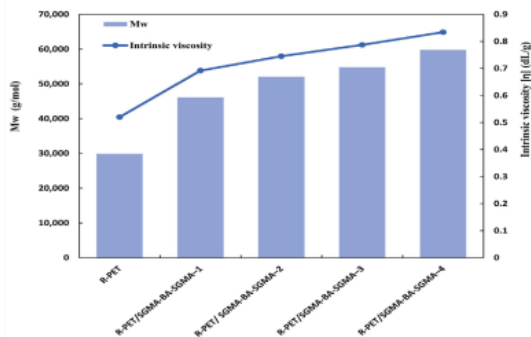


Figura 4. Masa molar y viscosidad intrínseca para R-PET y R-PET de cadena extendida.

Comportamiento reológico

El efecto de los extensores de cadena poliméricos sobre la viscosidad de fusión de R-PET y R-PET de mezclas SGMA-BA-SGMA se evaluó mediante modificaciones en la viscosidad compleja, así como en los módulos de almacenamiento y pérdida.

Como se observa en la Figura 5, la adición de SGMA-BA-SGMA mejora significativamente la viscosidad de R-PET. El R-PET sin modificar presenta la viscosidad compleja más baja (~150 Pa), mientras que la adición de SGMA-BA-SGMA aumenta considerablemente la viscosidad del R-PET. Para la muestra SGMA-BA-SGMA-4, la viscosidad es dos décadas más alta que la del R-PET puro. Esta mejora en la viscosidad del complejo confirma que la reacción entre SGMA-BA-SGMA y los grupos extremos de R-PET tuvo lugar durante el proceso de extrusión [6,7]. Además, todas las curvas reológicas de R-PET de cadena extendida mostraron un ligero comportamiento de sensibilidad al cizallamiento, ya que la viscosidad disminuyó con el aumento de la frecuencia, lo que indica un comportamiento no newtoniano del PET de cadena extendida a lo largo de todo el intervalo de frecuencias. Este comportamiento está de acuerdo con una mejor fluidez para estas mezclas [8].

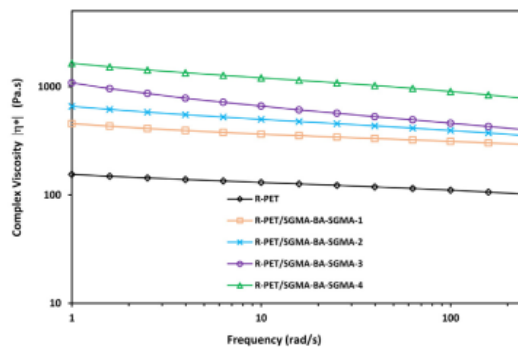


Figura 5. Efecto de copolímeros SGMA-BA-SGMA con diferentes contenidos de GMA sobre la viscosidad compleja del R-PET.

Las gráficas de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') se muestran en las Figuras 6a y 6b, respectivamente. G' y G'' aumentan constantemente con la frecuencia, lo que se debe al entrelazamiento de la cadena y la reacción química de los grupos terminales en el R-PET con el grupo epoxi en los copolímeros de bloque reactivos. G' y G'' de las muestras de R-PET modificadas por bloques reactivos son más altos que los valores correspondientes para R-PET sin modificar, lo que indica que la flexibilidad de R-PET modificada ha mejorado.

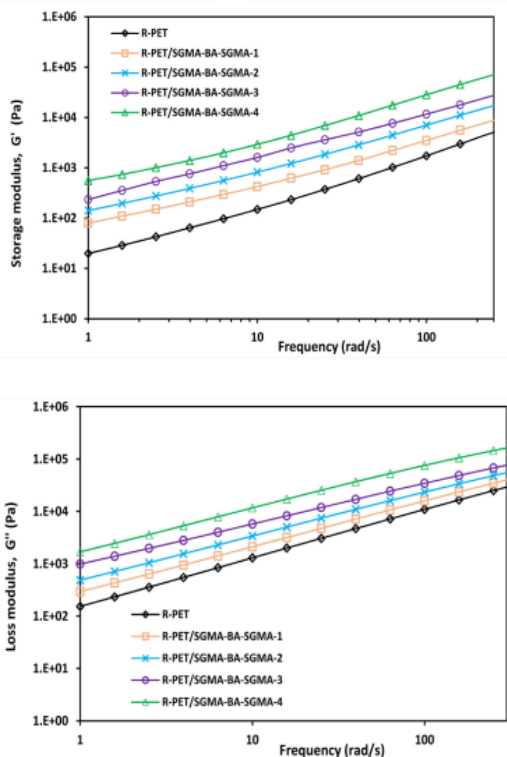


Figura 6. Propiedades reológicas a) G' y b) G'' vs. frecuencia para muestras de R-PET y R-PET/SGMA-BA-SGMA.

Conclusiones.

Una serie de copolímeros reactivos SGMA-BA-SGMA se sintetizaron usando polimerización de transferencia de cadena de fragmentación por adición reversible y se probaron como extensores de cadena de R-PET durante el procesamiento en estado fundido.

La adición de copolímeros sintetizados por polimerización controlada RAFT al PET reciclado mejora el comportamiento reológico del R-PET y conducen a un aumento en su viscosidad intrínseca y peso molecular, ya que ocurren reacciones de extensión de cadena que superan las reacciones de degradación, de tal manera que esta tecnología puede convertir un PET reciclado en un PET reciclado de alto rendimiento con procesabilidad y propiedades mecánicas semejante a un PET virgen. Los hallazgos de

este trabajo proporcionan una idea de una estrategia eficiente para desarrollar R-PET de alto rendimiento, con potencial para aplicaciones más exigentes a través de una modificación innovadora con copolímeros reactivos diseñados por RAFT.

Agradecimientos.

Al convenio de colaboración UNAM-UV.

Referencias.

- [1] J. Scheirs, *Polymer recycling: Science, Technology and Applications*, Wiley, London, UK, 1998.
- [2] Y. Srithep, A. Avadi, S. Pilla, L.S Turng, S Gong, C. Clemons, J. Peng. Processing and characterization of recycled PET. *J. Polym. Eng. Sci.* 51 (2011) 1023-1032.
- [3] Pirzadeh, E., Zadhoush, A.; Haghghat, M. Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 1544-1549.
- [4] I. S Duarte, A. A Tavares, P. S Lima, D .L A Andrade, L. H Carvalho, E. L Cañedo, S. M. L Silva. Chain extension of virgin and recycled PET. *Polym. Degrad. Stab.* 124 (2016) 26-34.
- [5] M.B. Coltelli, S. Savi. A model study of $Ti(OBu)_4$ catalyzed reactions during reactive blending of polyethylene (PE) and poly(ethylene terephthalate) (PET), *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004) 400–412.
- [6] J. Quintans, M. Xanthos, S. K Dey, U. Yilmazer, Melt viscoelasticity of polyethylene terephthalate resins for low density extrusion foaming. *J. Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 554-566.
- [7] Härth M, Kaschta J, Schubert DW, Shear and elongational flow properties of long chain branched poly(ethylene terephthalates) and correlations to their molecular structure. *Macromolecules* 47 (2014) 4471-4478.
- [8] M. Xanthos, U. Yilmazer, S. K Dey, J. Quintans. Melt viscoelasticity of polyethylene terephthalate resins for low density extrusion foaming. *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 554-566.

Mejoramiento de las propiedades reológicas y térmicas de asfalto mediante la aplicación de copolímeros reactivos sintetizados por polimerización RAFT

Juan José Benvenuta Tapia^a, José Alfredo Tenorio López^a, Eduardo Vivaldo Lima^b, Norma García Navarro^c, Francisco López-Serrano Ramos^b, Florentino Sánchez Portilla^a, Pascale Champagne^d

- a) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Veracruz
- b) Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México
- c) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Poza Rica, Veracruz
- d) Faculty of Engineering and Applied Science, Queen's University, Kingston, ON, Canada
jjbt_quimica@yahoo.com

Resumen: Las mezclas de asfalto-polímero se utilizan ampliamente en la pavimentación de carreteras debido a sus buenas propiedades viscoelásticas, sin embargo; experimentan graves deterioros por la carga de tráfico, radiación solar y los cambios en las condiciones de temperatura a las que son expuestas. En este trabajo, se sintetizaron mediante la tecnología de polimerización radicalica controlada RAFT, una serie de copolímeros tipo multibloque a partir de estireno, anhídrido maleico y acrilato como modificadores de asfalto. Los resultados muestran que los copolímeros con niveles bien definidos de grupos funcionales de anhídrido maleico aumentan las interacciones químicas con la fracción polar de asfalto mejorando sustancialmente la resistencia a la temperatura, estabilidad al almacenamiento y elasticidad. Los copolímeros reactivos resultaron ser modificadores de asfalto efectivos, mejoraron las propiedades reológicas del asfalto a altas temperaturas, su resistencia a la deformación permanente y mejor rendimiento elástico y rigidez a altas temperaturas. La morfología de las mezclas también se mejoró debido a las interacciones químicas entre el anhídrido maleico y los grupos funcionales del asfalto.

Introducción.

Las mezclas de asfalto se utilizan ampliamente para pavimentar carreteras debido a sus propiedades viscoelásticas; sin embargo, los cambios de temperatura, la carga de tráfico y la radiación solar afectan negativamente al asfalto [1,2]. Se han desarrollado copolímeros de injerto basados en anhídrido maleico para mejorar las propiedades del asfalto, sin embargo; en este proceso el grado de funcionalización no puede controlarse y se producen reacciones que degradan al polímero.

La polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), un caso de polimerización por radicales controlada (CRP), es aplicable a los monómeros que contienen grupos ácidos, grupos hidroxilo y acrilato, que son difíciles de polimerizar utilizando otros métodos [3, 4]. En este trabajo se reporta el uso de copolímeros de bloque funcionalizados sintetizados por polimerización RAFT para fines de modificación del asfalto. Los copolímeros de bloque reactivos sintetizados consisten de un bloque intermedio de poli (acrilato de butilo)

unido a bloques de estireno-anhídrido maleico (SMA-S-BA-S-SMA) en los extremos de la cadena. Es de esperarse que las estrechas distribuciones de masa molar, composición y este tipo particular de estructura den como resultado un rendimiento más uniforme y eficiente de las mezclas de asfalto resultantes. Además, los bloques funcionales de SMA deben reaccionar con los grupos reactivos del asfalto para producir dispersiones uniformes y estables, proporcionando así propiedades mecánicas, térmicas y químicas adecuadas a las mezclas asfálticas.

Parte experimental.

Materiales y síntesis de copolímeros funcionalizados

Se utilizó anhídrido maleico (MA), estireno (S) y acrilato de butilo (BA) todos de Sigma-Aldrich que fueron purificados pasándolos a través de una columna empaquetada con hidruro de calcio/alúmina básica bajo nitrógeno. El agente RAFT tritioarbonato de dibencilo se preparó de acuerdo con la bibliografía. En nuestro estudio se utilizó asfalto AC-20 de PEMEX.

Reacciones de copolimerización

Se llevaron a cabo copolimerizaciones de estireno y anhídrido maleico en un reactor bajo atmósfera inerte de N_2 a 105 °C. Los copolímeros de poli (S-alt-MA) -bloque-poli (S) -bloque-poli (S-alt-MA) (SMA-S-SMA) se utilizaron como agentes RAFT para obtener copolímeros poli(S-alt-MA) -block-poli(S) -block-poli(BA) -block-poli(S) -block-poli(S-grad-MA) en bloque (SMA-S-BA-SMA). También se sintetizó un copolímero no funcionalizado S-BA-S. Las estructuras de los copolímeros se obtuvieron por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).



Figura 1. Reactor de polimerización

Preparación y caracterización de mezclas asfálticas

Recipientes de aluminio de aproximadamente 500 cm³ de volumen se llenaron con 250 g de asfalto y se almacenaron en un calentador termoeléctrico a 170 °C bajo mezclado de alto corte a 3000 rpm. Posteriormente, se prepararon las mezclas de asfalto con concentraciones de copolímero de 3% en peso, agregados gradualmente (5 g/min) a 180±1 °C durante 2 h hasta obtener una mezcla homogénea bajo atmósfera de nitrógeno.

Pasada la etapa de mezclado, el material se dividió en diferentes recipientes y se transfirió a una estufa a 180 °C, en atmósfera libre de oxígeno. Después del periodo de curado, se sacaron las latas y se vertió el asfalto en moldes para su posterior ensayo termo-mecánico, reológico y morfológico.

La morfología de las mezclas asfálticas se observó en un microscopio de fluorescencia (Carl-Zeiss KS 300) usando filtros de 330 y 490 nm. Las micrografías muestran una fase oscura, correspondiente al asfalto, mientras que la fase rica en polímeros aparecía blanca. Las mediciones reométricas se realizaron en un reómetro controlado por estrés AR-G2 (TA Instruments) equipado con una cámara de prueba ambiental para realizar un ciclo de calentamiento hasta 600 °C. Todas las pruebas se llevaron a cabo usando la geometría de placas paralelas (25 mm de diámetro, 1 mm de espacio) dentro de la región viscoelástica lineal. Las pruebas de barrido de frecuencia (0.1–100 rad/s) a 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C proporcionaron las curvas maestras. El factor de deformación permanente (rutting) ($G^*/\sin \delta$) de las mezclas se obtuvo mediante barrido de temperatura a 2 °C/min de 30 °C a 100 °C a una frecuencia de 10 s⁻¹ y 0.5 % de deformación.

Resultados y discusión.

La síntesis de copolímeros reactivos multibloque SMA-S-BA-S usando los copolímeros SMA-S-SMA se llevó a cabo usando BA (85%), ACHN y 1,4-dioxano a 105 °C. El procedimiento de copolimerización RAFT utilizado en este trabajo se ilustra en la Figura 2. En la Figura 3 se muestra un espectro representativo de RMN ¹H de copolímeros multibloque SMA-S-BA-S-SMA. El contenido de BA, S y MA en los copolímeros de bloque reactivos, expresado como porcentaje molar, varía entre 77 y 73%, 24 y 21% y entre 2 y 6%, respectivamente.

Microscopia de fluorescencia (FM)

Como se observa en la Figura 4, el asfalto modificado con copolímero sin MA (S-BA-S) exhibe distribuciones irregulares de polímero y partículas grandes. En el caso del copolímero de modificación de asfalto (A) SMA-S-BA-S-SMA-1, el tamaño de partícula disminuye, conservando la forma esférica (ver Figura 4).

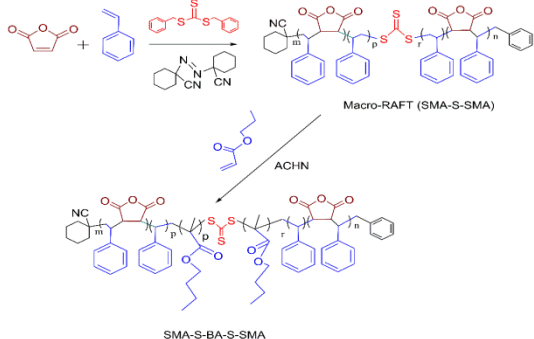


Figura 2. Esquema de reacción

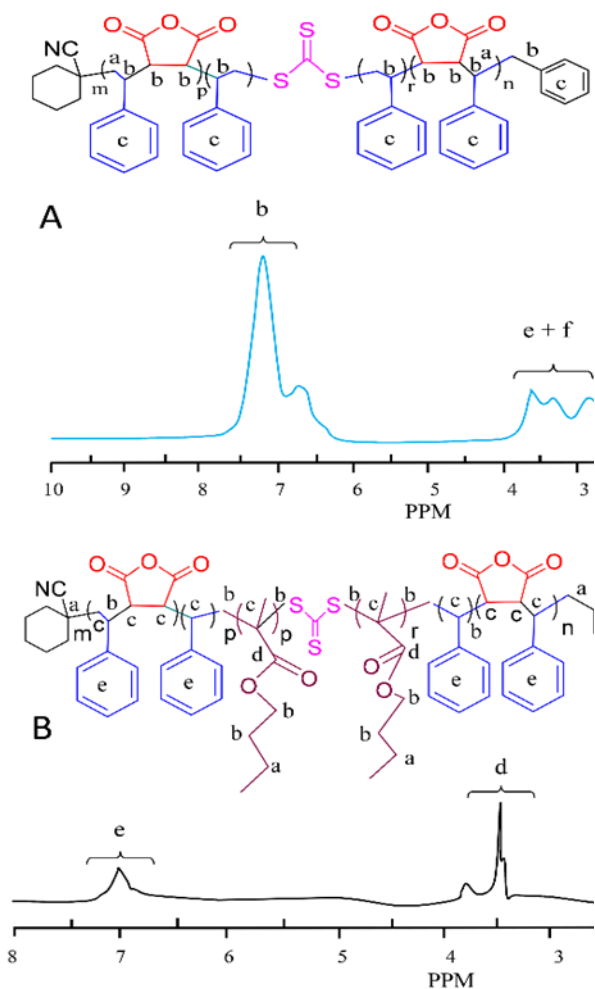


Figura 3. RMN de los copolímeros reactivos

En los casos A/SMA-S-BA-S-SMA-2 y A/SMA-S-BA-S-SMA-3, las distribuciones de polímeros son más uniformes, con

reducciones en el tamaño de partícula (ver Fig. 4 c-d). La adhesión interfacial mejora al aumentar el contenido de SMA, como se observa en las Figuras. 4c y 4d que corresponden a concentraciones de SMA de 4 y 6%. Esta morfología está asociada a una estabilidad térmica mejorada y bajos índices de separación en las mezclas con MA.

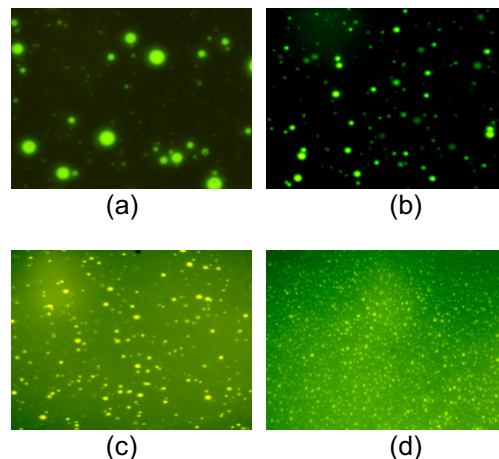


Fig. 4. Morfología de mezclas asfálticas: (a) A/S-BA-S, (b) A/ SMA-S-BA-S-SMA-1, (c) A/SMA-S-BA-S- SMA-2 y (d) A/SMA-S-BA-S-SMA-3. T = 20 ° C y 20 aumentos.

Resistencia a la deformación permanente (SHRP)

Las figuras de $G^*/\sin \delta$ versus la temperatura para asfaltos no modificados y modificados con copolímero de bloques se muestran en la Figura 5. Las temperaturas TSHRP de falla se obtienen a partir de dichas figuras. La TSHRP para el asfalto no modificado es de 67 °C, la adición de copolímeros de bloque reactivos al asfalto da como resultado aumentos de hasta 32 °C en el TSHRP. Eso significa que estas mezclas tienen mejor resistencia a la temperatura a la deformación permanente debido a la formación de enlaces químicos entre la fracción de asfaltenos del asfalto y los grupos funcionales reactivos (MA) de los copolímeros de bloque [5, 6].

Las mediciones reométricas se realizaron en un reómetro controlado por estrés AR-G2 (TA Instruments) equipado con una cámara de prueba ambiental para realizar un ciclo de calentamiento hasta 600 °C. Todas las

pruebas se llevaron a cabo usando la geometría de placas paralelas (25 mm de diámetro, 1 mm de espacio) dentro de la región viscoelástica lineal. Las pruebas de barrido de frecuencia (0.1–100 rad/s) a 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C proporcionaron las curvas maestras.

El factor de deformación permante ($G^*/\sin \delta$) de las mezclas se obtuvo mediante barrido de temperatura a 2 °C/min de 30 °C a 100 °C a una frecuencia de 10 s⁻¹ y 0.5 % de deformación.

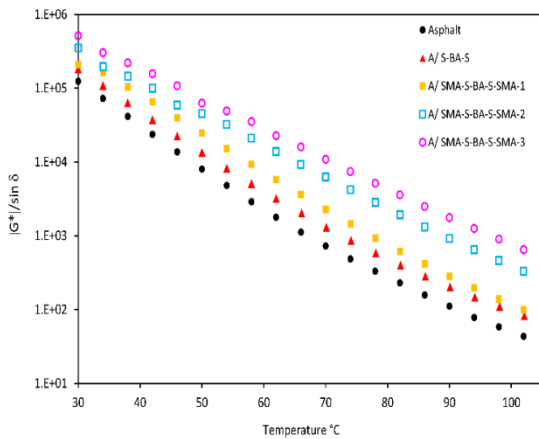


Figura 5. Resistencia a la deformación permanente

Influencia de los polímeros funcionalizados en las propiedades reológicas dinámicas de las mezclas

Los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') de las muestras de asfalto modificado con bloques reactivos son más altos que los valores correspondientes para el asfalto no modificado (Figura 6a y 6b) lo que indica que se mejora la flexibilidad.

El efecto general de los grupos funcionales MA presentes en los copolímeros de bloque sobre el asfalto es aumentar el comportamiento elástico de las mezclas asfálticas a altas temperaturas [7].

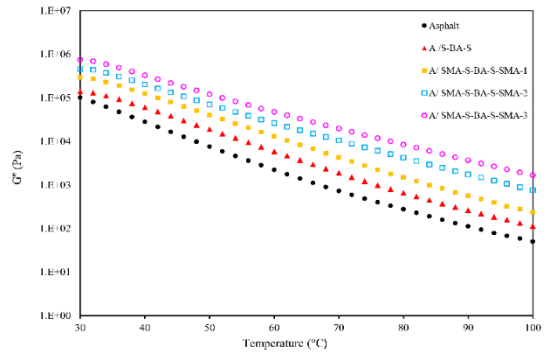
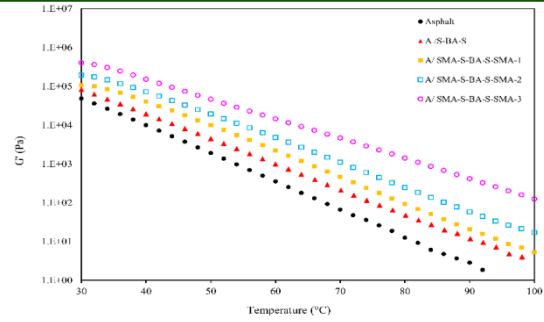


Figura 6. Dependencia de la temperatura de los módulos de almacenamiento (G') (A) y de pérdida (G'') (B) para asfaltos sin modificar y modificados con polímero.

Como se observa en la Figura 6, el efecto de la modificación del copolímero de bloques en el asfalto es más notable a altas temperaturas. Los altos valores de G^* indican que la presencia del copolímero SMA-S-BA-S-SMA hace que las mezclas sean más rígidas y, en consecuencia, aumentan su resistencia a la deformación [8]. Los polímeros reactivos que contienen grupos funcionales MA pueden unirse químicamente con grupos funcionales presentes en el asfalto, mejorando así el rendimiento mecánico, la rigidez, la estabilidad de almacenamiento y la susceptibilidad a la temperatura del asfalto modificado.

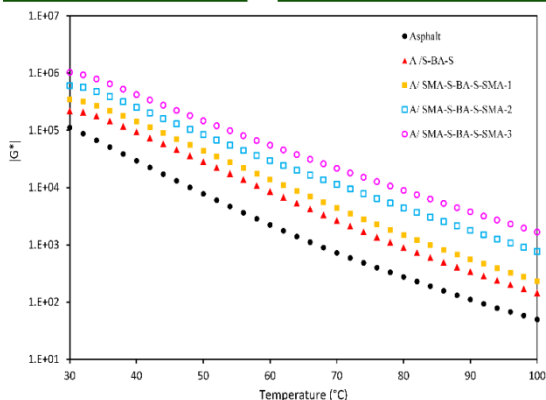


Figura 6. Curva de módulo complejo (G^*) versus temperatura para asfalto puro y modificado con copolímero de bloques.

Conclusiones

Se aplicó la tecnología de polimerización RAFT a la síntesis de copolímeros reactivos con niveles bien definidos de grupos funcionales de anhídrido maleico. Los copolímeros reactivos resultaron ser modificadores de asfalto efectivos, mejoraron las propiedades reológicas del asfalto a altas temperaturas, su resistencia a la deformación permanente y mejor rendimiento elástico y rigidez a altas temperaturas. La morfología de

las mezclas también se mejoró debido a las interacciones químicas entre el anhídrido maleico y los grupos funcionales del asfalto.

Agradecimientos

Al convenio de colaboración UNAM-UV.

Referencias

1. J. Zhu, B. Birgisson and N. Kringos, *Eur. Polym. J.*, 2014, 54, 18–38.
2. G. Polacco, S. Filippi, F. Merusi and G. Stastna, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015, 224, 72–112.
3. X. Zhan, R. He, Q. Zhang and F. Chen, *RSC Adv.*, 2014, 4, 51201-51207.
4. R. He, Xi. Zhan, Q. Zhang and F. Chen, *RSC Adv.*, 2016, 6, 35621- 35627.
5. D. A. Anderson and T. W. Kennedy, *J. Assoc. Asphalt Paving Technol.*, 1993, 62, 481–507.
6. G. Polacco, J. Stastna, D. Biondi, F. Antonelli, Z. Vlachovicova and L. Zanzotto, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2004, 280, 366–373.
7. M. Liang, P. Liang, W. Fan, Ch. Qian, X. Xin, J. Shi and G. Nan, *Mater. Des.*, 2015, 88, 177–185.
8. H. Fu, L. Xie, D. Dou, L. Li, M. Yu and S. Yao, *Constr. Build. Mater.*, 2007, 21, 1528-1533.

Nanocompuestos poliméricos con aplicaciones biomédicas

Montserrat López-Carrizales^{a,b}, Mario Alberto Pérez-Díaz^c, Esmeralda Mendoza-Mendoza^b, René Darío Peralta-Rodríguez^d, Roberto Sánchez-Sánchez^c, Martín Magaña-Aquino^e, Gabriel Alejandro Martínez-Castañón^f y Fidel Martínez-Gutiérrez^{a,b,*}.

^{a)} Posgrado en Ciencias Farmacobiológicas, Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), Av. Dr. Manuel Nava No. 6 Zona Universitaria, CP 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México; ^{b)} Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina, UASLP, Sierra Leona No. 550, Lomas, CP 28210, San Luis Potosí, S.L.P., México; ^{c)} Unidad de Ingeniería de Tejidos Terapia Celular y Medicina Regenerativa, Instituto Nacional de Rehabilitación, Calz. México-Xochimilco 289, Arenal Tepepan, CP 14389, Ciudad de México, México; ^{d)} Departamento de Procesos de Polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Herosillo No. 140, CP 25294, Saltillo, Coahuila, México; ^{e)} Hospital Central Dr. Ignacio Morones Prieto, Av. Venustiano Carranza No. 2395, CP 78290, San Luis Potosí, S.L.P., México; ^{f)} Laboratorio de Nanobiomateriales, Facultad de Estomatología, UASLP, Av. Dr. Manuel Nava No. 2 Zona Universitaria, CP 78290, San Luis Potosí, S.L.P., México. fidel@uaslp.mx

Resumen: Se prepararon cinco hidrogeles de quitosán (CHs) cargados con diferentes cantidades de nanopartículas de plata (AgNPs) y ampicilina (AMP), con efecto antibiopelícula y biocompatibles con células humanas. Las AgNPs se sintetizaron por un método de reducción química, y posteriormente se caracterizaron por dispersión de luz dinámica y espectroscopía UV-visible. Asimismo, los CHs fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas incluyendo microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier, espectroscopía Raman y comportamiento reológico. El efecto antibiopelícula de los CHs fue evaluado por el modelo de colonia y se realizó el cálculo de reducción logarítmica sobre cuatro cepas aisladas de muestras clínicas, las cuales presentaban un perfil multidrogoresistente (MDR), utilizando como control positivo de inhibición una crema comercial de sulfadiazina de plata. Además, el efecto citotóxico de los CHs se evaluó sobre fibroblastos dérmicos humanos (FDH) mediante el ensayo de calceína/homodímero de etidio. Las técnicas de caracterización mostraron que las AgNPs tienen un tamaño hidrodinámico de 10.84 ± 2.50 nm y un plasmón de superficie de 413 nm. Los resultados del análisis espectral de los CHs sugieren que la red del polímero interactúa con los agentes antimicrobianos (AgNPs y AMP) mediante enlaces no covalentes. Además, los CHs poseen comportamiento pseudoplástico, mismo que podría ser útil para su aplicación sobre dispositivos médicos. Por otra parte, los CHs fueron capaces de inhibir drásticamente la formación de biopelículas de bacterias MDR. El ensayo de viabilidad celular mostró que todas las formulaciones fueron biocompatibles con FDH a las concentraciones evaluadas.

Introducción.

El tratamiento de infecciones en pacientes con catéter venoso central (CVC) se ha convertido en un desafío para el sector salud, si bien dichos dispositivos médicos son de gran ayuda para el manejo diario de los pacientes, recientemente se ha reportado su asociación con agentes patógenos formadores de biopelículas. Estas estructuras les proporcionan a los microorganismos (MOs) resistencia contra los antibióticos y el sistema inmune del huésped, además de conferirles la capacidad de diseminarse a otros sitios del cuerpo. Con la finalidad de evitar la formación de biopelículas en sus etapas tempranas, se han propuesto estrategias como el recubrimiento antimicrobiano y modificaciones superficiales de los dispositivos médicos. El

uso de nanopartículas de plata (AgNPs) y polímeros naturales como el quitosán, son de gran interés por su actividad antimicrobiana y biocompatibilidad, respectivamente. El propósito de este estudio fue formular hidrogeles de quitosán (CHs) cargados con diferentes cantidades de AgNPs y ampicilina (AMP), para prevenir la formación temprana de biopelículas de bacterias multidrogoresistentes (MDR). Los CHs se caracterizaron utilizando diferentes técnicas analíticas: reometría, espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (MEB). El efecto antibiopelícula se estudió contra cuatro aislados clínicos MDR (*Acinetobacter baumannii*, *Enterobacter cloacae*,

Enterococcus faecium y *Staphylococcus epidermidis*) por el modelo de colonia. Además, el efecto citotóxico de los CHs se evaluó sobre fibroblastos dérmicos humanos (FDH). Se encontró que los CHs fueron biocompatibles con los FDH y capaces de inhibir la formación de biopelículas de bacterias MDR. Los resultados sugieren que los CHs cargados con AgNPs y AMP podrían ser utilizados como tratamiento profiláctico en pacientes con CVC, al inhibir la formación de biopelículas en etapas tempranas.

Parte experimental.

Síntesis de las AgNPs.

En un vaso de precipitado de 250 mL se colocaron 90 mL de agua desionizada y se disolvieron 0.169 g de AgNO_3 (Sigma-Aldrich). Posteriormente, bajo agitación magnética se agregaron 10 mL de una solución de ácido gálico al 1 % (Sigma-Aldrich). El valor de pH de la solución se ajustó a 11 con NaOH 3 M (Baker). Para purificar las AgNPs, la dispersión obtenida se dializó utilizando una membrana de nitrocelulosa (peso molecular de 12 kDa) durante 24 h.

Caracterización de las AgNPs.

Las AgNPs se caracterizaron por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) usando un espectrómetro S2000 UV-vis de Ocean Optics Inc. (Dunedin, FL, EUA). El diámetro hidrodinámico de las AgNPs se determinó por dispersión de luz dinámica (DLS) en un Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, Reino Unido) que opera con un láser He-Ne a una longitud de onda de 633 nm y un ángulo de detección de 90° , todas las muestras se analizaron durante 60 s a 25°C .

Preparación de los CHs.

En un vaso de precipitado de 100 mL se colocaron 49.8 mL de agua desionizada. Posteriormente, se agregaron 2 mL de ácido acético (J.T. Baker) y 1.75 g de quitosán (alto peso molecular, 85 % DD, Sigma-Aldrich) y se mezcló hasta formar el hidrogel (CHIT). Por último, se agregaron 0.2 mL de glicerol (Sigma-Aldrich) y se agitó hasta disolver todos los grumos.

Para la preparación de los CHs con agentes antimicrobianos, la cantidad de quitosán y los volúmenes de glicerol y ácido acético fueron los mismos, mientras que los volúmenes (mL) de la solución de AgNPs (1070 ppm) y AMP

(1000 ppm) representados por AgNPs/AMP, fueron los siguientes: 1.2/2.5, 2.3/5, 4.7/10, 11.7/25, 11.7/0 y 0/25 mL, reemplazando el volumen de agua desionizada para las formulaciones: CH 25/50, CH 50/100, CH 100/200, CH 250/500, $\text{CH}_{\text{AgNPs}250}$ y $\text{CH}_{\text{AMP}500}$ respectivamente.

Caracterización de los CHs.

Para evaluar el efecto de la temperatura y la presencia de AgNPs y AMP sobre la viscosidad de los CHs, se realizaron mediciones reológicas a dos temperaturas (25°C y 37°C) en un reómetro Anton Paar Physica MCR 501 (Anton Paar, Austria). La determinación se realizó utilizando una geometría CP50-2 (50 mm de diámetro, cono de 2°) y la velocidad de corte aumentó de 0.001 a 1000 s^{-1} . Los datos se obtuvieron a través del software RheoPlus Rheometer. Los CHs se liofilizaron para el análisis espectroscópico y microscópico. La espectroscopía de FT-IR se llevó a cabo utilizando un espectrómetro Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific, EUA) para investigar las interacciones intermoleculares entre los componentes de las formulaciones. Se colocó una muestra delgada de película de hidrogel en el equipo y el espectro se tomó en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 25 escaneos, utilizando el método de reflexión total atenuada que utiliza un cristal de diamante. La espectroscopía Raman se empleó para estudiar las diferencias estructurales entre el CHIT y las formulaciones cargadas con AgNPs y AMP. El análisis se llevó a cabo utilizando un analizador Raman portátil TruScan RM (Thermo Fisher Scientific, EUA), en el rango de 3000 a 250 cm^{-1} con una longitud de onda de excitación de 785 nm y una salida de láser de 350 mW. Las características morfológicas superficiales de los CHs y la distribución de las AgNPs en éstos se investigaron mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido JSM-6610LV (Jeol Ltd., Tokio, Japón) acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) OXFORD XMax (Oxford Instruments Ltd., Reino Unido) con los siguientes detectores: un detector superior (imagen electrónica secundaria; SEI) y un detector de electrones de retrodispersión (BEC). La tensión de aceleración fue de 8 – 12 kV. Las muestras (películas delgadas de los CHs) se recubrieron por pulverización con oro.

Las micrografías se tomaron a un nivel de ampliación de 1500, 6000 y 10000X.

Aislados clínicos.

El protocolo del estudio fue aprobado por el Comité de Investigación y Ética del Hospital Central “Dr. Ignacio Morones Prieto” con el número 29-18. En el estudio se incluyeron cuatro bacterias MDR aisladas de muestras clínicas de pacientes con CVC. La recolección y el procesamiento de las muestras se realizó siguiendo los lineamientos de la American Society for Microbiology. Las cepas se aislaron en un medio de cultivo sólido convencional, posteriormente se realizó la identificación y determinación del perfil de susceptibilidad con el equipo VITEK®2. Todas las cepas se cultivaron en caldo Mueller Hinton (BD Difco) y se almacenaron a -20 °C con glicerol.

Evaluación del efecto antibiopelícula.

El efecto antibiopelícula se estudió contra cuatro aislados clínicos MDR (*A. baumannii*, *E. cloacae*, *E. faecium* y *S. epidermidis*) mediante el modelo de colonia. Se incluyó una crema comercial de sulfadiazina de plata al 1 % (SSD; Argentafil®, Valeant®) como control positivo de inhibición. Brevemente, las membranas de nylon (47 mm de diámetro, 0.22 µm de tamaño de poro; Thermo Scientific) se esterilizaron mediante irradiación UV (15 min por lado) y luego se colocaron en cajas de Petri con agar tripticasa de soya (BD Difco). Posteriormente, las membranas se inocularon con 10 µL de una suspensión bacteriana diluida 1:1000 (DO600 de 0.08). Para determinar el efecto antibiopelícula se colocaron 60 µL de los tratamientos sobre el inóculo del microorganismo y se incubó a 37 °C durante 24 h. Transcurrido el tiempo de incubación, cada membrana se colocó en un tubo de ensayo que contenía 9 mL de solución estéril de NaCl al 0.85 % y se agitó en vórtex (Thermolyne Maxi-Mix II; Marshall Scientific) durante 90 s. Las suspensiones bacterianas obtenidas de la disgregación de las biopelículas se diluyeron en serie en solución estéril de NaCl al 0.85 % en diez diluciones consecutivas. Las diluciones se sembraron por triplicado en cajas de Petri con agar tripticasa de soya y se incubaron en las condiciones mencionadas anteriormente. Las unidades formadoras de colonias (UFC) se contaron después de 24 h de incubación.

Todos los experimentos se realizaron por triplicado de manera independiente para cada microorganismo.

Ensayo de viabilidad celular.

La biocompatibilidad de las formulaciones se evaluó mediante el ensayo de calceína – homodímero de etidio (EthD-1) sobre FDH. El protocolo experimental para el aislamiento de las células fue revisado y aprobado por el Comité de Ética del Instituto Nacional de Rehabilitación “Luis Guillermo Ibarra Ibarra” en el proyecto número 26/13. Los FDH se obtuvieron de cirugías estéticas con la firma previa de la carta de consentimiento informado. La epidermis se separó de la dermis utilizando dispasa (SIGMA) durante 8 h; la dermis se trató durante 4 h con colagenasa I (Worthington Biochemical) para obtener los FDH. Finalmente, las células se cultivaron en DMEM-F12 (Dulbecco’s Modified Eagle Medium; GIBCO) suplementado con SBF al 10 % (suero bovino fetal; GIBCO) y 1 % de penicilina/estreptomicina (GIBCO) y se mantuvieron en una incubadora a 37 °C y 5 % CO₂. Para este ensayo se utilizaron FDH pase 10. La viabilidad de los FDH se evaluó mediante la detección de calceína – EthD-1 utilizando un kit de LIVE/DEAD® Viabilidad/Citotoxicidad para células de mamíferos (Thermo) siguiendo el protocolo del fabricante. Las placas de cultivo de 48 pozos se impregnaron por triplicado con una capa homogénea de los diferentes tratamientos (30 µL de CHIT, CH 25/50, CH 50/100, CH 100/200, CH 250/500, CH_{AgNPs}250, CH_{AMP}500 o SSD) y se secaron en un gabinete de seguridad tipo II durante 12 h. Después del tratamiento previo de las placas de cultivo, se sembraron 20000 células por pozo durante 24 h a 37 °C y 5 % CO₂. Los FDH tratados con 100 µL de etanol se utilizaron como control negativo (células negativas a calceína) y los FDH no tratados se utilizaron como control positivo (células positivas a calceína). Después de 24 h, las células se incubaron durante 30 min a 37 °C con 2 µM de calceína AM y 2 µM de EthD-1. La señal fluorescente de calceína se observó con un filtro de paso de banda de fluoresceína y el EthD-1 con un filtro Texas red. Las imágenes se capturaron y analizaron utilizando un microscopio Axio Observer.A1 (Carl Zeiss, EUA) y el software AxioVision

versión 4.8.2. Las células positivas a calceína – EthD-1 (vivas - muertas) y el número total de células se contaron con el software ImageJ.

Análisis estadístico

Todos los experimentos fueron repetidos al menos tres veces. Las UFC registradas para cada tratamiento se transformaron a su forma logarítmica (Log10). Los resultados se expresan como la media ± desviación estándar (DE). Todos los datos se analizaron mediante el análisis de varianza (ANOVA) de una vía seguido de T3 de Dunnett, utilizando SPSS 23.0 (IBM, Nueva York, NY, EUA). Un valor de $p < 0.05$ fue considerado estadísticamente significativo.

Resultados y discusión.

Las AgNPs se sintetizaron mediante un método de reducción química, obteniendo partículas con un diámetro hidrodinámico de 10.84 ± 2.50 nm y un plasmón de superficie de 413 nm, característico de la plata nanométrica. Diferentes concentraciones de AgNPs y AMP se utilizaron para la preparación de los hidrogeles.

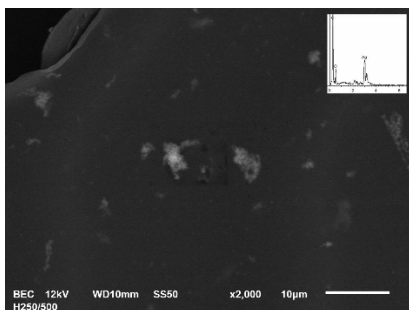


Figura 1. Micrografía representativa que muestra la distribución de las AgNPs en el tratamiento CH 250/500.

Las características morfológicas superficiales de los CHs y la distribución de las AgNPs en éstos, se estudió utilizando MEB. En general, las micrografías muestran que los CHs son transparentes y agrietados, y que aquellos que contienen en su estructura AgNPs se encuentran bien distribuidas en la red del polímero (Figura 1). El análisis EDS se utilizó para definir la composición elemental de las partículas observadas, para ello se seleccionaron algunas porciones de la muestra que mostraban acumulación densa de partículas. Los espectros revelaron la presencia de picos elementales de carbono,

oxígeno y plata. Los picos de carbono y oxígeno confirman la presencia del quitosán como matriz, mientras que el pico de plata asegura la incorporación de las AgNPs en la red del polímero.

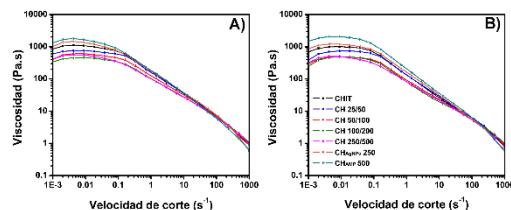


Figura 2. Comportamiento reológico de los CHs a dos temperaturas: **A)** 25 y **B)** 37 °C.

El análisis reológico mostró que la viscosidad de los CHs disminuye con el aumento de la velocidad de corte, indicando un comportamiento pseudoplástico no Newtoniano, el cual es característico de soluciones de polisacáridos con alto peso molecular (Figura 2). Este comportamiento podría ser de interés para su uso sobre las superficies de dispositivos médicos, al facilitar su aplicación y evitar que el hidrogel fluya desde el sitio de aplicación. Además, los reogramas mostraron que la incorporación de agentes antimicrobianos y el aumento de temperatura no influyen en la viscosidad de los CHs.

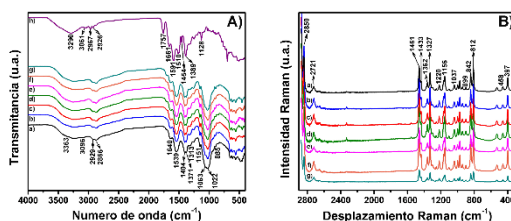


Figura 3. Caracterización de los CHs por **A)** Espectroscopía FT-IR y **B)** Raman. **a)** CHIT, **b)** CH 25/50, **c)** CH50/100, **d)** CH 100/200, **e)** CH 250/500, **f)** CH_{AgNPs}250, **g)** CH_{AMP}500 y **h)** AMP.

Por otra parte, el análisis espectroscópico se realizó para estudiar las interacciones intermoleculares entre los componentes de las formulaciones (Figura 3). Al comparar los espectros, no se observó formación de nuevas bandas ni ausencia de picos. Por lo tanto, los resultados sugieren que no existen enlaces covalentes entre los agentes antimicrobianos y la red del quitosán. Sin embargo, las AgNPs y la AMP podrían estar interactuando con

los grupos funcionales hidroxilo y amino del polímero mediante puentes de hidrógeno, los cuales no alteran drásticamente la estructura del quitosán. Nuestros resultados concuerdan con lo reportado en estudios previos, donde el análisis espectroscópico reveló que las nanopartículas metálicas (Au y Ag) no forman enlaces covalentes con la red del polímero (quitosán-siloxano) ni afectan su estructura.¹

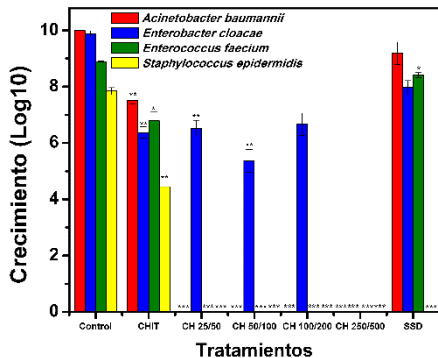


Figura 4. Efecto antibiopelícula de diferentes tratamientos. *** $p < 0.0001$, ** $p < 0.01$ y * $p < 0.05$ vs control; ANOVA, Dunnett's T3 post-hoc.

La actividad antibiopelícula de los CHs se estudió contra un panel de aislados clínicos MDR por el modelo de colonia (Figura 4). La SSD se eligió como control positivo de inhibición al ser uno de los principales antisépticos utilizados en el recubrimiento de CVCs. Los resultados mostraron que el CHIT posee mayor efecto antimicrobiano que la SSD sobre las biopelículas de *A. baumannii* ($p = 0.07$), *E. faecium* ($p < 0.05$) y *E. cloacae* ($p < 0.05$). Por otra parte, los CHs formulados con AgNPs y AMP fueron capaces de inhibir drásticamente la formación de biopelículas de *A. baumannii* (reducción logarítmica = 10 ± 0.01), *E. faecium* (reducción logarítmica = 8.9 ± 0.02) y *S. epidermidis* (reducción logarítmica = 7.8 ± 0.13). Sin embargo, para inhibir el desarrollo de *E. cloacae* (reducción logarítmica = 9.9 ± 0.11) fue crucial el aumento en la concentración de los agentes antimicrobianos. Estudios previos han reportado la síntesis de geles de quitosán cargados con diferentes concentraciones de mononitrato de isosorbida y con una concentración constante de ciprofloxacino (CIP, 5 ppm). Su actividad antibiopelícula se estudió por el modelo de colonia contra *S.*

aureus ATCC 25923. Los resultados de este estudio mostraron que los geles cargados únicamente con mononitrato de isosorbida (10 o 60 ppm) tenían mejores efectos antimicrobianos que el gel de quitosán sin fármacos (reducción logarítmica ~ 2.0). Además, un efecto sinérgico fue encontrado con el gel de quitosán que contenía mononitrato de isosorbida (60 ppm) y CIP contra la biopelícula de *S. aureus* ATCC 25923 (reducción logarítmica ~ 4.0).² Otros estudios han descrito la síntesis de geles de quitosán cargados con deferiprona (Def, 20 mM) y galio protoporfirina IX (GaPP, 100 o 500 ppm), solos y en combinación con CIP (5 ppm). La actividad antibiopelícula se estudió por el modelo de colonia contra un panel de bacterias Gram positivas (*S. aureus* ATCC 25923, un aislado clínico de *S. aureus* resistente a meticilina y *S. epidermidis* ATCC 12228) y Gram negativas (*Pseudomonas aeruginosa* PAO1, un aislado clínico de *P. aeruginosa* y *A. johnsonii* ATCC 17946). En general, los resultados mostraron que el gel que contenía únicamente Def tenía baja actividad antibiopelícula contra todos los microorganismos, mientras que el gel que contenía únicamente GaPP fue concentración y muestra dependiente. Por otro lado, la combinación Def-GaPP fue necesaria para inhibir el crecimiento de manera significativa de *P. aeruginosa* (reducción logarítmica = 3.3). La triple combinación (Def-GaPP-CIP) superó la actividad antibiopelícula de los compuestos individuales.³

Las diferencias en la actividad antibiopelícula podrían estar relacionadas con el tipo de microorganismo, el volumen del inóculo, los agentes embebidos en la matriz del polímero, así como, el volumen de gel utilizado para el tratamiento de la biopelícula. Sin embargo, los resultados sugieren que nuestras formulaciones poseen mejor actividad antibiopelícula y son biocompatibles con FDH.

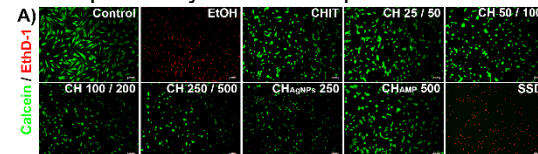


Figura 5. Viabilidad celular de FDH expuestos a diferentes tratamientos por 24 h.

La biocompatibilidad de las formulaciones se evaluó mediante el ensayo de calceína –

EthD-1 sobre FDH (Figura 5). Los resultados a las 24 h mostraron que todos los CHs exhibían valores de viabilidad celular mayores al 95 %, mientras que con la SSD menos del 1 % de las células se encontraron viables. Estudios previos han reportado el efecto citotóxico de la SSD sobre células eucariotas. Alvarado-Gómez y cols. compararon la biocompatibilidad de geles elaborados a base de pluronic F-127 cargados con diferentes concentraciones de AgNPs (62.5, 125 y 250 ppm) contra la SSD. A las 4 h de cultivo, la viabilidad de los FDH con los geles fue mayor al 95 %, en contraste con la SSD la cual mostró un alto efecto citotóxico (18%).⁴ Pérez-Díaz y cols. también compararon el efecto citotóxico de sus geles de quitosán cargados con diferentes concentraciones de AgNPs (100, 250, 500 y 1000 ppm) contra la SSD. Los resultados mostraron que la citotoxicidad de los geles sobre los FDH fue dependiente de la concentración de AgNPs. Sin embargo, todos los geles proporcionaron menores efectos citotóxicos que la SSD.⁵ En nuestro estudio, el incremento en las concentraciones de AgNPs y AMP no afectó la viabilidad de los FDH. Sin embargo, la morfología celular se vio alterada con el incremento de la concentración de AgNPs. Lo anterior ha sido descrito en otros estudios, por ejemplo, Hernández-Rangel y cols. evaluaron la biocompatibilidad de películas de quitosán con diferentes concentraciones de AgNPs sobre FDH durante 2 y 8 días. Los autores concluyen que altas concentraciones de AgNPs (0.136 y 0.573 % p/v) afectan la forma fusiforme de los fibroblastos y sus propiedades de adhesión.⁶

Conclusiones.

Los CHs formulados fueron biocompatibles con FDH y capaces de inhibir la formación de biopelículas de bacterias MDR. Los resultados sugieren que el CHs con menores concentraciones de agentes antimicrobianos (CH 25/50) podría ser utilizado como profiláctico en pacientes con CVC, debido a su actividad antimicrobiana de amplio espectro y biocompatibilidad con células eucariotas. Sin embargo, más estudios son necesarios para evaluar si el cambio en la morfología de los FDH no afecta su proliferación celular.

Agradecimientos.

Este estudio fue financiado por el Fondo de Apoyo a la Investigación (FAI) de la

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México con el código: C18-FAI-05-40.40.

Referencias.

- Ryan, C.; Alcock, E.; Buttmer, F.; Schmidt, M.; Clarke, D.; Pemble, M.; Bardosova, M. Synthesis and characterisation of cross-linked chitosan composites functionalized with silver and gold nanoparticles for antimicrobial applications. *Sci Technol Adv Mater* **2017**, *18* (1), 528–540. DOI: 10.1080/14686996.2017.1344929
- Hasan, S.; Thomas, N.; Thierry, B.; Prestidge, C. A. Controlled and Localized Nitric Oxide Precursor Delivery From Chitosan Gels to Staphylococcus aureus Biofilms. *J Pharm Sci* **2017**, *106* (12), 3556–3563. DOI: 10.1016/j.xphs.2017.08.006
- Richter, K.; Thomas, N.; Claeys, J.; McGuane, J.; Prestidge, C. A.; Coenye, T.; Wormald, P.-J.; Vreugde, S. A Topical Hydrogel with Deferiprone and Gallium-Protoporphyrin Targets Bacterial Iron Metabolism and Has Antibiofilm Activity. *Antimicrob Agents Chemother* **2017**, *61* (6). DOI: 10.1128/aac.00481-17
- Alvarado-Gomez, E.; Martínez-Castañón, G.; Sanchez-Sanchez, R.; Ganem-Rondero, A.; Yacaman, M. J.; Martinez-Gutierrez, F. Evaluation of anti-biofilm and cytotoxic effect of a gel formulation with Pluronic F-127 and silver nanoparticles as a potential treatment for skin wounds. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **2018**, *92*, 621–630. DOI: 10.1016/j.msec.2018.07.023
- Pérez-Díaz, M.; Alvarado-Gomez, E.; Magaña-Aquino, M.; Sánchez-Sánchez, R.; Velasquillo, C.; Gonzalez, C.; Ganem-Rondero, A.; Martínez-Castañón, G.; Zavala-Alonso, N.; Martinez-Gutierrez, F. Anti-biofilm activity of chitosan gels formulated with silver nanoparticles and their cytotoxic effect on human fibroblasts. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **2016**, *60*, 317–323. DOI: 10.1016/j.msec.2015.11.036
- Hernández-Rangel, A.; Silva-Bermudez, P.; España-Sánchez, B. L.; Luna-Hernández, E.; Almaguer-Flores, A.; Ibarra, C.; Garcia-Perez, V. I.; Velasquillo, C.; Luna-Barcenas, G. Fabrication and in vitro behavior of dual-function chitosan/silver nanocomposites for potential wound dressing applications. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **2019**, *94*, 750–765. DOI: 10.1016/j.msec.2018.10.012

Síntesis de nanocontenedores inteligentes basados en emulsiones Pickering encapsulando 8-HQ como inhibidor de corrosión de acero al carbón.

L. Castillo-Santos^a, B.B. Vallejos-Ríos^a, B. Fouconnier^a, M.C. Barrera-Domínguez^a, J.E. Terrazas-Rodríguez^{a*}

^a Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Campus Coatzacoalcos, Av. Universidad km. 7.5, Santa Isabel, 96538, Coatzacoalcos, Veracruz, México. eterrazas@uv.mx

Resumen: En este trabajo se presenta la formación de nanocapsulas poliestireno / sílice mediante polimerización en nanoemulsiones Pickering de emulsiones aceite en agua (o/w) estabilizadas con sílice-8-hidroquinoleína (8-HQ) la cual también fue encapsulada para usar como inhibidor de corrosión. Se estudio el efecto de la concentración de 8-HQ en la cinética de polimerización del monómero de estireno, tamaño de gota, hidrofobización de sílice y el funcionamiento como inhibidor de corrosión en superficies metálicas de acero al carbón. Mediante FTIR se demostró el encapsulamiento de 8-HQ en los nanocompositos poliestireno /sílice-8-HQ (PS/SiO₂-8HQ). Se determinó que a una concentración de 15 % pp de 8-HQ respecto a la fase oleosa, se tiene el mejor grado de hidrofobización, manteniendo un tamaño de gota de 400 nm (determinado por dispersión dinámica de luz, DLS) durante todo el tiempo de polimerización sin presentar aglomeración de partículas. A concentraciones mayores de 15 % pp de 8-HQ el inhibidor encapsulado e inmerso en resina alquídica funciona en tiempos de hasta 30 días como anticorrosivo de acero al carbón cuando es expuesto a una solución salina de 5 % pp.

Introducción.

Las emulsiones Pickering son emulsiones estabilizadas por partículas sólidas que se adsorben en la interfase agua/aceite (w/o por sus siglas en inglés) debido a la habilidad de ser parcialmente mojadas en ambas fases. Existe mayor afinidad de adsorción sobre la fase acuosa lo cual puede favorecer la formación de emulsiones aceite / agua (o/w por sus siglas en inglés). Para generar este tipo de emulsiones se utilizan nanopartículas de óxidos metálicos como sílice, alúmina, TiO₂, entre otros, debido a que pueden dispersarse en solución acuosa por repulsión electrostática. Sin embargo, si se usan solas, son pobres emulsificadores y no pueden prevenir la coalescencia. Al respecto, se pueden usar compuestos que puedan ser adheridos a las nanopartículas de óxidos metálicos y modifiquen su superficie volviéndolas parcialmente hidrófobas y mejoren su capacidad de emulsificación. El poder generar emulsiones estables con este tipo de materiales abre la puerta a un sinfín de aplicaciones entre las que se pueden mencionar: biomedicina [1], alimentos [2], síntesis química fina, cosméticos [3], corrosión [4]. En este último campo se han

desarrollado tecnologías basadas en la formación de los llamados nano o micro contenedores. El principio se basa en encapsular inhibidores de corrosión para liberarlos de manera controlada. Los nanocontenedores generados mediante emulsiones Pickering confieren propiedades de estabilidad mecánica y química, control de tamaño de emulsión, tienen compatibilidad con diferentes compuestos químicos, alta capacidad de carga de compuestos activos, liberación controlada del inhibidor de corrosión bajo demanda. La polimerización de mini emulsiones Pickering (PEP) es una técnica prominente en el diseño de los llamados recubrimientos anticorrosivos de auto liberación (RAAL). Se han publicado diferentes estudios empleando complejos polielectrolitos, materiales mesoporosos, hidróxidos de doble capa, halloysitas, nanotubos de carbón. El objetivo es sintetizar reservorios cargados con alta concentración de inhibidor, de fácil fabricación sin etapas posteriores de tratamiento y que el material sintetizado pueda ser transferido a la resina que será dispersada en las superficies metálicas. Además, se busca que en la PEP se obtengan materiales monodispersos, que

sean capaces de eliminar el efecto debido al exceso del emulsificador químico. Las nanopartículas de sílice han sido estudiadas como emulsificador en emulsiones o/w gracias a sus propiedades anfífilas, sin embargo, su poder de emulsificación es débil ya que es más afín a estar en fase acuosa. Para mejorar el grado de hidrofobización de las nanopartículas de sílice se pueden agregar moléculas que modifiquen su superficie como la 8-Hidroxiquinoleína (8-HQ) el cual puede actuar como agente hidrofobizador de las partículas de sílice y como inhibidor de corrosión encapsulado para recubrimientos protectores. Existen trabajos relacionados con el uso de la 8-HQ con estas funciones, sin embargo, al tratarse de una PEP de cinética lenta, se requiere ahondar en el estudio del efecto de la concentración de la 8-HQ en la cinética de reacción de polimerización, el tamaño de gota y la relación entre estas variables. El presente trabajo se enfoca en el estudio de la influencia de la 8-HQ en la PEP, principalmente: grado de hidrofobización de la sílice, en la cinética de polimerización de estireno y en el tamaño de la gota de la nanoemulsión. Finalmente, los nanocompositos formados dispersados en resina polimérica a base agua se adhieren a acero al carbón para determinar la eficiencia de estos materiales como anticorrosivos.

Parte experimental.

Composición de la emulsión.

Para la formación de la emulsión se usaron partículas coloidales de sílice (Ludox TMA, Sigma Aldrich) en una relación de 0.09 g de sílice / volumen de fase oleosa. El volumen total utilizado es de 250 mL empleando una relación en volumen de fase oleosa / fase acuosa de 0.15 mL de estireno / mL de H₂O. Las fracciones en peso (% pp) utilizadas en fase oleosa (respecto al estireno) fueron las siguientes: de 0 - 25 % pp de 8-HQ, 0.04 % pp de hexadecano, y 0.008 % pp de azo-bis-(isobutironitrilo) (AIBN por sus siglas en inglés) El pH de la disolución acuosa se mantuvo a pH 5, utilizando HNO₃, para mantener presente la fase protonada de la amina [5].

Preparación de nanocontenedores mediante Polimerización de nanoemulsiones Pickering.

Las dos fases fueron mezcladas en un vaso de precipitados mediante agitación constante, con un Ultra Turrax (IKA T18), durante 6 minutos a velocidad de 13,000 rpm. La solución oleosa fue agregada gota a gota. La solución se sometió a sonicación, 40 % amplitud de sonicador de 700 W (QSONICA Q700), durante 120 s. Tanto en el mezclado como en la sonicación se hizo pasar N_{2(g)} por encima de la solución.

La polimerización de las emulsiones se llevó a cabo en un matraz de tres vías a temperatura constante de 70°C. Alcanzada dicha temperatura, se agregó el iniciador, agitando la solución magnéticamente durante un minuto. El tiempo de reacción fue de 6 h y para detener la reacción de polimerización se agregó hidroquinona en exceso.

Cinética de emulsificación.

La cinética de polimerización en gota de poliestireno se determinó por gravimetría: volúmenes conocidos de muestra, tomados a diferentes tiempos de reacción, fueron colocadas en charolas de aluminio y sometidas a calentamiento, en horno de convección, a 150 °C durante dos horas para eliminar los solventes o hasta mantener peso constante. La conversión de estireno fue calculada por diferencia de peso.

Determinación de tamaño de partícula por Dispersión Dinámica de Luz.

Los tamaños de las partículas formadas durante el tiempo de polimerización fueron determinados mediante Dispersión Dinámica de Luz (DLS) en un equipo Malvern ZetaSizer Nano-ZS 90 con un índice de polidispersidad de Pdl = 0.3. Una gota de la emulsión se diluyó en 3 mL de solución para determinar el tamaño de la partícula.

Análisis FTIR de soluciones y compositos

Las partículas formadas fueron centrifugadas a 6400 rpm durante 20 minutos. Los sólidos precipitados fueron separados de la fase acuosa y se secaron a 150 °C durante 2 horas. Tanto los compositos formados como las disoluciones fueron analizadas por Espectroscopía Infrarrojo por Transformada

de Fourier (FT-IR Frontier, Perkin Elmer) realizando 32 barridos en intervalos de número de onda de 4000 a 700 cm^{-1} .

Preparación del sustrato de acero.

Para generar el recubrimiento a adherir en las superficies de acero al carbón se realizaron mezclas de los compositos al 1% pp en la resina alquídica. Las mezclas fueron agitadas mecánicamente durante 15 minutos para dispersión homogénea de nanocompositos para después dejar en reposo para favorecer la eliminación de burbujas. La resina fue agregada por inmersión de 2 minutos del sustrato, las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h hasta secado de la resina.

Como sustrato se emplearon probetas de acero al carbono de 4.5 cm^2 marca Cortexis / Almetal calibre C24. Antes de cada inmersión en resina, las probetas fueron lijadas con SiC, sonicadas durante 10 minutos, lavadas dos veces con agua destilada y alcohol isopropílico. Finalmente, las muestras fueron secadas a 80 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora hasta obtener peso constante.

Caracterización electroquímica.

Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y la técnica de extrapolación de Tafel, utilizando el potenciostato BioLogic Science Instruments SP-150 mediante el software EC—Lab 11.01 por medio de 3 electrodos; el contraelectrodo de platino, electrodo de referencia de calomelanos y el electrodo de trabajo fueron las muestras de acero al carbón preparadas. Mediante esta técnica, se ensayaron las muestras de acero al carbono con área de 4 cm^2 , donde se habían depositado previamente los recubrimientos, sin y con nanocápsulas cargadas de inhibidor.

Para la obtención de las curvas de Tafel a través de la extrapolación de dichas curvas se determinó la I_{corr} y V_{corr} . El análisis de EIE se realizó a una amplitud de voltaje constante de 10 mV en un intervalo de frecuencia de Las pruebas electroquímicas se realizaron en periodos de 0, 1, 10, 20 y 30 días. Todos los análisis se llevaron a cabo en solución salina de NaCl al 5% en peso.

Resultados y discusión.

Cinética de polimerización.

Las cinéticas de polimerización realizadas a diferentes concentraciones de 8-HQ se muestran en la Figura 1a). Se observa que para cuando no está presente la amina (0 % 8-HQ) y a concentraciones de 10 % pp de 8-HQ (10 % 8-HQ) la conversión tiene valores de 85 %. En tanto que a concentraciones mayores de 15 % 8-HQ la conversión disminuye a 65 %. Esta disminución se debe a que estas concentraciones la amina consume iniciador inhibiendo con ello la polimerización de estireno en la gota. Esto también repercute en el tamaño de gota ya que como se observa en la Figura 1 b), el tamaño de gota disminuye cuando la concentración de 8-HQ es mayor a 15 % pp de 8-HQ. Dada la naturaleza hidrofílica de las partículas de LUDOX TMA se espera que estas se posicionen en la interfase de la emulsión o/w y puede llegar a estabilizarla con un bajo grado de hidrofobización. Para mejorar el grado de hidrofobización se agregó la 8-HQ (a pH 5 para tener presente la fase protonada) a diferentes concentraciones conociendo que este compuesto es posible adherirse a la sílice (de carga negativa) electrostáticamente [6]. Los resultados se muestran en la Figura 1 b) que conforme se aumenta la concentración de 8-HQ el tamaño de gota disminuye de 560 nm, en ausencia de 8-HQ, hasta obtener tamaños de partículas promedio de 440 nm a partir de concentraciones de 15 % de 8-HQ. A concentraciones superiores el tamaño del composite formado permanece constante denotando un límite en concentración de 8-HQ en interfase. De ello, es posible concluir que, a bajas concentraciones, menores de 15 % 8-HQ, la concentración no es suficiente para estabilizar la interfase obteniéndose tamaños de partículas mayores a aquellas donde la 8-HQ mejora la hidrofobización. Este comportamiento es similar al observado por Haase y col., [6] en el que mencionan que la hidrofobización de la gota presenta tres grados de adsorción característicos: 1) insuficiente; 2) suficiente y 3) excesiva adsorción de 8-HQ formando bicapas y sólo el grado 2 es el que lleva a la hidrofobización necesaria de las nanopartículas. En el presente trabajo, este valor es el de 15 % en peso de 8-HQ.

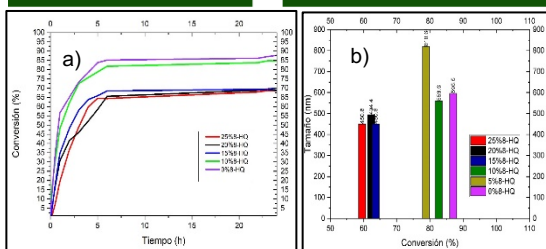


Figura 1. Conversión de las emulsiones con diferentes concentraciones de 8-HQ, a) conversión de estireno y; b) conversión vs tamaños de partículas obtenidas al final de la reacción de polimerización.

Determinación del tamaño de partícula en polimerización en gota.

Se determinó el tamaño de partícula a diferentes tiempos de la reacción de polimerización con la finalidad de monitorear la estabilidad de la emulsión y por ende el tamaño del nanocomposito formado. Las emulsiones se prepararon 13.5% de fase oleosa y 86.5% de fase acuosa manteniendo una temperatura de 70°C variando las concentraciones de 8-HQ. En la Figura 2 se muestran el efecto de la concentración de 8-HQ los tamaños de partículas obtenidos en intervalos de 0 a 6 h. Se puede resaltar, que en ausencia de 8-HQ, 0 % 8-HQ, la sílice es capaz de generar emulsiones estables por su carácter anfifílico con tamaño de partícula promedio de 600 nm. Cuando se agrega baja concentración de 8-HQ, 5 % 8-HQ, este se adhiere a la sílice que está en interfase generando tamaños de gotas de 620nm y aumenta gradualmente hasta 830 nm en 6 horas, esto se debe a que está concentración de 8-HQ es insuficiente para cubrir toda la sílice y con ello, genera un arreglo superficial diferente al sistema en ausencia de 8-HQ aumentando el tamaño de gota. El grado de hidrofobización mejora al aumentar la concentración, como se observa para concentraciones de 10 % y 15 % de 8-HQ. Para 10 % 8-HQ se tiene menor tamaño de gota (400 nm) al inicio de reacción, comprado con los casos anteriores, sin embargo, a un tiempo de 6 h de reacción el tamaño de partícula aumenta a 560 nm. El grado óptimo de hidrofobización se tiene a una concentración de 15 % de 8-HQ ya que a esta concentración de tiene un tamaño de gota de 434 nm y se mantiene constante en la mayoría del tiempo de polimerización. A concentraciones de 20 y 25 % de 8-HQ se

tienen tamaños de gota similares a 15 % 8-HQ al inicio de la reacción, aunque en estos casos se tiene una mayor variación en el tamaño de la partícula formado conforma avanza el tiempo de reacción. Esto puede ser debido a que la concentración en exceso de 8-HQ forma multicapas sobre la superficie de la sílice.

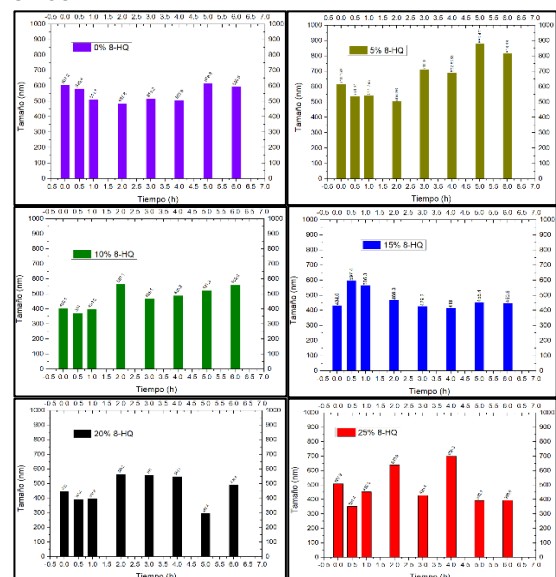


Figura 2. Tamaño de partículas a diferentes tiempos (0 a 6 horas) de la reacción de polimerización mediante DLS de cada una de las emulsiones a concentración de 0, 5, 10, 15, 20 y 25% de 8-HQ.

Encapsulamiento de 8-HQ en nanocontenedores.

Los sólidos recuperados de la síntesis de nanocontenedores fueron secados para ser caracterizados por espectroscopía infrarrojo. En la Figura 3 se muestran los espectros de los nanocompositos generados al final de reacción de polimerización para sistemas que no contenían inhibidor y con inhibidor al 15 % en peso de composición. Estos espectros se comparan con los de LUDOX TMA, monómero de estireno y 8-HQ puros. Para el caso del espectro de nacontenedores conteniendo 8-HQ al 15 % en peso se observa vibraciones (no observadas en los espectros de LUDOX TMA, monómero de estireno y nanocompositos sin 8-HQ) a 1582, 1274 correspondientes a los estiramientos de los enlaces C-N y C=N de la 8-HQ. De igual manera, se observan vibraciones a 1380 debido a la flexión del enlace α -CH₃ y otro a 750 debido a la flexión del enlace C-H.

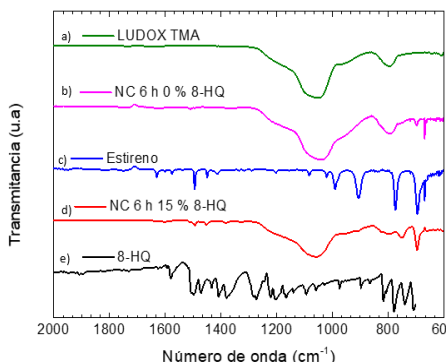


Figura 3. Espectros de los nanocompositos generados donde en a) muestra el espectro del Ludox TMA, b) nanocompositos generados con 0% de 8-HQ, c) espectro de estireno, d) nanocomposito generado con 15% de 8-HQ y e) el espectro de la 8-HQ.

Estudio de Espectroscopía de impedancia Electroquímica.

Se usó la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) para evaluar el comportamiento electroquímico de las muestras acero al carbón y aluminio sin recubrir y cubiertas a diferentes concentraciones de 8-HQ en un tiempo de 30 días.

Con la finalidad de obtener variables de estudio que permitan determinar la eficiencia de los materiales sintetizados como anticorrosivos se utilizó el siguiente circuito equivalente para el ajuste de impedancia teóricos [7-8].

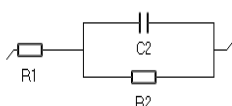


Figura 4. R1 es la resistencia a la solución, C2 la capacidad de la doble capa electroquímica que resulta de los iones y las moléculas de agua adsorbidas. (superficie permeabilidad) y R2 la resistencia a la trasferencia de carga.

Se incorporaron nanopartículas a diferentes concentraciones de 8-HQ a una resina alquídica las cuales se utilizaron para recubrir probetas de acero al carbono, estas fueron sometidas a una solución de NaCl al 5 % en peso que posteriormente fueron analizadas en los intervalos de tiempo de 0 a 30 días por estudios de Espectrometría de Impedancia Electroquímica (EIE). En las gráficas de la Figura 5 a) muestra la impedancia a la corrosión del acero al carbón en el día 0, los bucles mostrados en este día se deben a las

propiedades del recubrimiento mientras que en el día 30 (Figura 5 b) los bucles están asociados a la corrosión bajo película ocasionada por la penetración del electrolito y el contacto de este con el sustrato metálico [9]. En el día 0 de análisis, el sistema con mayor resistencia a la transferencia de carga se tiene en los materiales conteniendo resina (línea azul oscuro), resina con nanocápsulas sin 8-HQ (línea morada) y con 5 % de 8-HQ (línea verde oliva) lo cual es debido a que el recubrimiento actúa como aislante eléctrico por la capa impermeable formada. A concentraciones mayores de 10 % 8-HQ la resistencia disminuye conforme se agrega el inhibidor debido a la carga superficial que este transfiere cuando se mezcla con la resina alquídica.

Las curvas de Nyquist de las Figuras 5 a y b muestran la evolución de la impedancia respecto al tiempo (del día 0 al 30) a las diferentes concentraciones de 8-HQ. En todos los casos la impedancia disminuye con respecto al tiempo. Si bien, esto indica que el material ha comenzado a corroerse, puede establecer que el desgaste no ha sido el mismo para todos. El material con resina disminuye la resistencia del orden 1.2×10^4 Ohm a 2.7×10^3 Ohm debido a la pérdida de recubrimiento y con ello se promueve la entrada de electrolito en los microporos del recubrimiento orgánico y las zonas corroídas actúan como áreas conductoras en el recubrimiento [10], disminuyendo la impedancia global. Este mismo efecto ocurre en todos los casos, sin embargo, para recubrimientos en concentraciones por encima de 10 % de 8-HQ los valores de resistencia se mantienen en el mismo orden de magnitud al inicio y al final de análisis. En estos sistemas la 8-HQ es liberada una vez que el proceso de corrosión ocurre y aunque es insuficiente para evitar la corrosión, el efecto de la 8-HQ es notable en pro de evitar la disminución abrupta de la resistencia. Al respecto, se requiere estudiar relaciones mayores de peso de nanocompositos / peso de resina la cual es baja (1 % en peso de nanocompositos / peso de resina) comparada con otros sistemas, pero permite determinar la contribución de 8-HQ.

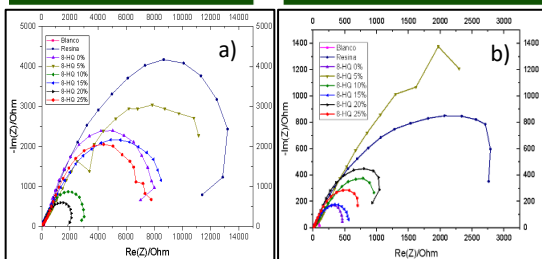


Figura 5. La grafica a) muestra la impedancia en el día 0 de los sustratos de acero recubiertos con los nanocontenedores a diferentes concentraciones de 8-HQ y la b) muestra la impedancia en el día 30.

Determinación de la velocidad de corrosión de acero al carbón.

De acuerdo con la Figura 6 se muestra la comparación de la velocidad de corrosión para acero al carbón sin y con recubrimiento a diferentes tiempos de inmersión de las probetas en solución de NaCl al 5 % en peso. En todos los tiempos de estudio la mayor velocidad de corrosión se tiene en el material desnudo, $1.73E-12$ mm/año. La muestra denominada como *Resina* consta solo de la resina alquídica a base de agua, la cual presenta por sí sola, propiedades anticorrosivas ya que la velocidad de corrosión disminuye respecto a la del material desnudo. Comparando las probetas que no contienen 8-HQ (*Resina*, 0% 8-HQ) con las que contienen el inhibidor, se observa el claro efecto de liberación de la 8-HQ, ya que, para todos los tiempos estudiados, la velocidad de corrosión es menor para los materiales conteniendo el inhibidor. Corroborando lo observado en EIE, cuando se tienen concentraciones por encima de 15 % pp de 8-HQ la velocidad de corrosión presenta aumento gradual en cuanto a velocidad de corrosión después de 10 días en contacto con el NaCl.

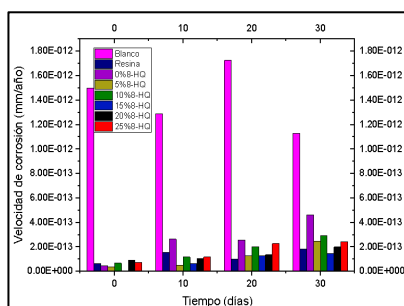


Figura 6. Velocidad de corrosión a diferentes concentraciones de 8-HQ en un intervalo de 0 a 30 días.

Conclusiones.

La presencia de 8-HQ en PEP disminuye la conversión de estireno en casi un 20 % a concentraciones mayores de 10 % pp de 8-HQ debido a el consumo de iniciador en la reacción. Además, a mayor concentración de 8-HQ (≥ 15 % pp) el tamaño de gota disminuye, obteniéndose el menor tamaño de gota, 400 nm, a 15 % pp de 8-HQ. En esta misma concentración se tiene el mejor grado de hidrofobización, demostrado con la estabilidad presentada a lo largo de la PEP, al determinar el tamaño de gota constante en todo el tiempo de polimerización sin aglomeración de partículas. Mediante FTIR se demostró el encapsulamiento de la 8-HQ en los nanocompositos sintetizados. El poder de autoliberación de 8-HQ nanoencapsulado se demuestra con los análisis de EIE y de velocidad de corrosión en los que se observó que concentraciones de 15 % pp de 8HQ se tiene aumento paulatino de velocidad de corrosión en tiempos mayores a 10 días.

Referencias.

- [1] Wu, J.; Shi, M.; Li, W.; Zhao, L.; Wang, Z.; Yan, X.; Norde, W.; Li, Y., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2015**, *127*, 96-104.
- [2] Xiao, J.; Li, Y.; Huang, Q., *Trends in Food Science & Technology*, **2016**, *55*, 48-60.
- [3] Yaopeng, Z.; Xiaoming, Z.; y Sanjeevi, J., *Journal of Catalysis*, **2016**, *334*, 52-59.
- [4] Bothi Raja, P. y Gopalakrishnan Sethuraman, M., A review, *Material Letters*, **2007**, *62*, 113-118.
- [5] Haase, M.F.; Grigoriev, D.O.; Möhwald, H.; Schuckin, D.G.; *Advanced Materials*, **2012**, *24*, 2429-2435.
- [6] Haase, M.; Grigorie, D. y Moehwa, H., *Phys. Chem. C*, **2010**, *114* (41), 17304-17310.
- [7] Aperador, W.; Lizarazo, J. y Cardenas, J., *Rev. Fac. Ing.*, **2015**, *24*(39), 21-29.
- [8] Miramontes de León, G.; Sifuentes, G.; Moreno, A.; García, E.; Pérez, S. A., y Gutiérrez, A., *Rev. Dif. Cient.*, **2015**, *9*(2), 2-6.
- [9] Amirudin, A. y Thieny, D., *Progress in Organic Coatings*, **1995**, *26*, 1-28.
- [10] Mišković-Stanković, V.B.; Zotovic, J.B.; Kacarevic-Popovic, Z., *Electrochimica acta*, **1999**, *44*(24), 4269-4277.

Electropolimerización de ácido ferúlico sobre electrodos de pasta de carbón

Karen Berenice Vazquez Roque, Laura Galicia Luis, Gabriela Valdés-Ramírez*.

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Electroquímica. Av. San Rafael Atlixco 108, Leyes de Reforma 1ra Secc, Iztapalapa, 09310 Ciudad de México, CDMX
gabrivra@gmail.com*

RESUMEN: El presente trabajo presenta los resultados del estudio electroquímico de la polimerización del ácido ferúlico sobre electrodos de pasta de carbón. La polimerización electroquímica se realiza mediante voltamperometría cíclica en un medio de fosfatos bajo diferentes condiciones de: pH, ventana de potencial y velocidad de barrido. La evaluación de la presencia de la membrana polimérica sobre la superficie del electrodo de pasta de carbón, se realiza por voltamperometría cíclica utilizando el par $[Fe(CN)_6]^{2-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ y por la oxidación de ácido ascórbico y acetaminofén vía amperometría. Las mejores condiciones para la electropolimerización y formación de la membrana polimérica de ácido ferúlico sobre electrodos de pasta de carbón empleando un medio de fosfatos fueron: pH neutro, a una velocidad de barrido de 10 mV/s en el intervalo de 0 a 1200 mV vs Ag/AgCl durante 10 ciclos.

Introducción.

El ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico conocido como ácido ferúlico (AF) (Figura 1), es considerado como uno de los ácidos cinámicos principales, en la naturaleza se encuentra en tallos y hojas de plantas, así como cereales y, en una gran cantidad de deshechos de cultivos. Tienen aplicaciones en diversos campos como la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica. El AF presenta propiedades antimicrobianas, antioxidantes, antitrombóticas y también carcinostáticas. Actualmente es utilizado en combinación con otros compuestos para la generación de polímeros bioactivos. [1,2] Dadas las características del AF y la posibilidad de formación de matrices poliméricas, se ha propuesto el uso del monómero de AF para el desarrollo de sensores y biosensores electroquímicos. [3,4] En el presente trabajo, se realiza el estudio para la polimerización electroquímica del ácido ferúlico sobre electrodos de pasta de carbón (EPC), esta polimerización electroquímica se obtuvo bajo diferentes condiciones de pH en un medio de fosfatos, también se realizaron variaciones en la ventana de potencial y se aplicaron diferentes

velocidades de barrido. La electropolimerización se realizó mediante la técnica de voltamperometría cíclica utilizando una celda convencional de tres electrodos, se utilizó un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia, una barra de grafito como electrodo auxiliar y, electrodo de pasta de carbón (EPC) como electrodo de trabajo.

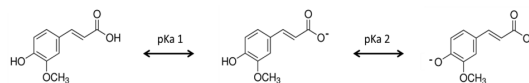


Figura 1. Estructuras del ácido ferúlico y sus protonaciones.

Parte experimental.

Materiales. Para la preparación de las disoluciones, se utilizó: ácido fosfórico, fosfato mono-ácido de sodio, fosfato di-ácido de sodio, acetaminofén, ácido ascórbico, ferrocianuro de potasio, como monómero se emplea ácido ferúlico (todos de Merck-Sigma México). Para la preparación del electrodo de trabajo, se emplea polvo de grafito Alfa Aesar microcristalino 99.99995% y aceite mineral Fulka. Los reactivos se usaron sin purificación o tratamiento previo y las soluciones fueron

preparadas diariamente empleando agua desionizada 18.2 MΩ. Como soporte del cuerpo del electrodo se utilizó un tubo de PVC provisto de un contacto metálico.

Instrumentación. Para medir el pH de las disoluciones, se emplea un pH-metro Conductronic PC45 con electrodo de vidrio combinado en escala de 2 a 12 unidades de pH. Para la formación de la membrana polimérica, se utilizó un potenciostato BAS W-100. En toda la experimentación los potenciales se midieron respecto al electrodo plata/cloruro de plata (Ag/AgCl 3M). El EPC se preparó con una mezcla homogénea 1:1 de polvo de grafito y aceite mineral, la mezcla homogénea se introduce en un tubo de PVC provisto de un contacto de cobre que se conecta directamente a la celda del potenciostato.

Resultados y discusión.

El AF presenta dos pKa's (4.50 y 8.92) [5], por lo que su protonación depende del pH de la disolución (Figura 1), es por ello que el estudio de la polimerización electroquímica se realizó en disoluciones de pH ácido, básico y neutro en medio de fosfatos 100 mM, para las electropolimerizaciones se utilizaron disoluciones 2 mM de AF.

Efecto del pH

Para encontrar las mejores condiciones de formación una membrana polimérica que recubra la superficie del EPC, se aplicó la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica en el intervalo de potencial de -600 a 1200 mV a velocidad de barridos de 20 mV/s durante 10 ciclos. Antes de formar el polímero sobre la superficie de los EPC, por voltamperometría cíclica se registró la respuesta del EPC en disolución de fosfatos al pH correspondiente, también se obtuvo la respuesta del electrodo para la oxidoreducción de ferrocianuro de potasio; posteriormente se polimerizó al AF sobre la superficie EPC, bajo las condiciones antes mencionadas. Una vez formada la membrana polimérica se lava el electrodo con agua desionizada para remover residuos del monómero que no se encuentren incorporados en la membrana polimérica. Para verificar el recubrimiento de la superficie del EPC con la membrana polimérica de AF,

se obtuvo nuevamente la respuesta del EPC-polimerizado en disolución de fosfatos y ferrocianuro, en la Figura 2 se muestran los voltamperogramas obtenidos antes y después de la polimerización. Se registró la respuesta del EPC para los tres pH's estudiados, antes de polimerizar en medio de fosfatos, no se observan picos de oxidación o reducción del electrodo; en presencia de ferrocianuro de potasio en los tres pH's de estudio se observaron los picos de oxidación y reducción en 600 y 0 mV respectivamente. Después se la polimerizó al AF sobre el EPC, aplicando la voltamperometría cíclica en medio de fosfatos, se observó una señal de oxidación y reducción correspondientes a la estructura de la quinona formada durante la polimerización del AF, el potencial y la corriente de los picos de oxidación y reducción depende del pH de la disolución. Al realizar voltamperometría cíclica en una disolución de ferrocianuro de potasio en medio ácido (Figura 2A), se observan señales de oxidación y reducción con intensidad de corriente del 10% respecto a las corrientes del electrodo desnudo (sin polímero). En medio básico (Figura 2B), si bien no se obtienen picos de oxidación y reducción bien definidos, si se observaron cambios en las corrientes de oxidación y reducción respecto a la respuesta en disolución de fosfatos. Por otra parte, para la electropolimerización en pH neutro (Figura 2C), la respuesta en fosfatos después de la polimerización muestra señales de oxidación reducción correspondientes a los procesos redox de la estructura de quinona formada durante la polimerización; en la disolución de ferrocianuro de potasio, las corrientes de oxidación y reducción después de la polimerización fueron menores al 1% respecto al electrodo desnudo.

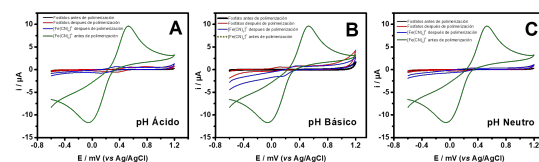


Figura 2. Voltamperogramas para los EPC en medio de fosfatos antes (negro) y después de polimerización (rojo) y, para $[Fe(CN)_6]^{2-}$ antes (verde) y después de polimerización (azul) en pH ácido A), pH básico B) y pH neutro C).

Estos resultados muestran que la membrana polimérica de AF formada en medio neutro no permite que el ferrocianuro llegue hasta la superficie de EPC impidiendo su oxidación y posterior reducción. Considerando los resultados obtenidos, las condiciones óptimas para obtener la mejor membrana por electropolimerización fue utilizar una disolución de fosfatos 100 mM a pH neutro.

Efecto de la velocidad de barrido

Con la finalidad de obtener un mejor recubrimiento de la superficie del EPC, se realiza la electropolimerización de AF en disolución de fosfatos en pH neutro, se disminuye la velocidad de barrido a 10 mV/s en el intervalo de potencial de -600 a 1200 mV durante 10 ciclos, la Figura 3 muestra los resultados obtenidos para la respuesta del EPC antes y después de la electropolimerización de AF. Antes de la polimerización se pueden observar los picos de oxidación y reducción del ferrocianuro los cuales disminuyen claramente después de la polimerización, los voltamperogramas registrados en una disolución de fosfatos a pH neutro antes y después de la polimerización prácticamente se superponen, sin embargo, se puede observar la señal redox de la quinona formada durante la polimerización la cual disminuye en relación a la polimerización realizada a 20 mV/s, estos resultados muestran que la electropolimerización realizada a 10 mV/s recubre la superficie de los EPC en una mejor forma evitando el paso de los iones ferrocianuro hasta el carbón del EPC.

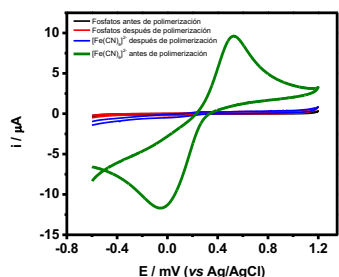


Figura 3. Voltamperogramas para los EPC en disolución de fosfatos pH neutro, la polimerización es realizada a velocidad de barrido de 10 mV/s en el intervalo de -600 a 1200 mV. Fosfatos antes (negro) y

después de polimerización (rojo) y, para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ antes (verde) y después de polimerización (azul).

Efecto de la ventana de potencial

Con la finalidad de optimizar el tiempo de polimerización, se realizó la electropolimerización del AF en medio de fosfatos a pH neutro solo en la rama anódica, es decir, en el intervalo de potencial de 0 a 1200 mV. En la Figura 4, se presentan los voltamperogramas para los EPC antes y después de la electropolimerización, como se observa los resultados son similares a los obtenidos para las polimerizaciones en el intervalo de -600 a 1200 mV a 10 mV/s. Los picos de oxidación y reducción de ferrocianuro son claras para el EPC desnudo, sin embargo cuando las señales después de la polimerización de AF se ven claramente disminuidas, los voltamperogramas en medio de fosfatos para el EPC antes y después de la polimerización se encuentran prácticamente superpuestos. Los resultados antes mencionados indican que al disminuir la ventana de polimerización, no se afecta la formación de la membrana polimérica de AF, se reduce el tiempo de electropolimerización y la membrana formada continúa recubriendo la superficie de EPC, por lo que se evalúa la membrana frente a la oxidación de otras especies electroactivas.

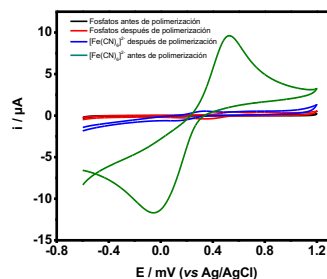


Figura 4. Voltamperogramas para los EPC en disolución de fosfatos pH neutro, la polimerización es realizada a velocidad de barrido de 10 mV/s en el intervalo de 0 a 1200 mV. Fosfatos antes (negro) y después de polimerización (rojo) y para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ antes (verde) y después de polimerización (azul).

Oxidación de ácido ascórbico y acetaminofén en EPC con recubrimiento polimérico de AF

Se polimerizan EPC a 10 mV/s en el intervalo de 0 a 1200 mV vs Ag/AgCl por 10 ciclos en una solución de AF en medio de fosfatos pH neutro y, se aplicó la técnica de Amperometría electroquímica se obtuvo curva de calibración para la oxidación a potencial constante de ácido ascórbico y acetaminofén. La Figura 5 muestra los resultados obtenidos para electrodos sin y con recubrimiento polimérico de FA. La oxidación de ácido ascórbico se obtuvo por amperometría a potencial constante de 700 mV vs Ag/AgCl. La Figura 5A muestra que para el electrodo sin recubrimiento se obtiene una respuesta lineal en el intervalo de concentración 1 mM a 160 mM con una sensibilidad de 7 μ A/mM, mientras que, para el electrodo con recubrimiento polimérico en el mismo intervalo de concentración la sensibilidad es de 0.2 μ A/mM. Para el acetaminofén en el electrodo sin recubrimiento la sensibilidad es de 7 mA/mM en el intervalo de concentración de 90 μ M a 1.7 mM mientras que para el EPC con recubrimiento polimérico de FA la sensibilidad es de 1 mA/mM para el intervalo de concentración de 90 μ M a 0.5 mM, para concentraciones mayores a 0.5mM la corriente se mantiene prácticamente constante.

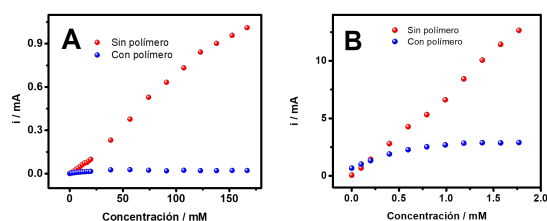


Figura 5. Curvas de calibración para la oxidación de ácido ascórbico A) y acetaminofén B), aplicando potencial constante de 700 mV.

Conclusiones.

Es posible realizar la polimerización electroquímica de ácido ferúlico sobre electrodos de pasta de carbón formando una membrana polimérica que evita la oxidación de compuestos electroactivos como $[Fe(CN)_6]^{2-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ o bien, el ácido

ascórbico y el acetaminofén que son compuestos electroactivos que se encuentran presentes en fluidos biológicos por lo que causan interferencias en la detección de glucosa por métodos amperométricos (biosensores basados en la detección de H_2O_2), por lo que la obtención de una membrana que evite la oxidación de este tipo de compuestos es útil en el desarrollo de nuevas membranas poliméricas con aplicaciones en el campo de los biosensores donde, la formación de la membrana polimérica en pH neutro es de gran utilidad al inmovilizar agentes de reconocimiento biológico para la formación de biosensores con aplicaciones biomédicas. Por otra parte, la posibilidad de formar la membrana polimérica bajo diferentes condiciones de pH, amplía el uso de la membrana para otras aplicaciones.

Referencias.

- [1] Naresh, K.; Vikas, P.; Review Potential applicationsof ferulic acid from natural sources. *Biotechnology Reports* **2014** (4) 86-93.
- [2] Zduńska, K.; Dana, A.; Kolodziejczak, A.; Rotsztein, H.; Review Antioxidant properties of ferulic acid and its posible applications. *Skin Pharmacology and Physiology* **2018**, (31), 332-336.
- [3] Leonardo, V.S.; Cleylton, B.L.; Wilson; C.S.; Yen, G.P.; Francisco de Assis dos Santos, S. P.; R. L.; Lauro T.K.; Marília, O. F.G. Electropolymerization of ferulic acid on multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrodes as a versatile platform for NADH, dopamine andepinephrine separate detection. *Microchemical Journal* **2017**, (133), 460-467.
- [4] Gabriela, V.-R.; Laura, G. L.; Biosensing Membrane Base on ferulic Acid and Glucose Oxidase for an Amperometric Glucose Biosensor. *Molecules* **2021**, (12), 3757.
- [5] Giovanni, G., Davide, V., Silvia, B., Experimental and theoretical study of the fluorescence emission of ferulic acid:Possible insights into the fluorescence properties of humic substances. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2020**, (228), 117587.

Engrosamiento al corte discontinuo como efecto del confinamiento del fluido en la reología de suspensiones concentradas de partículas sólidas

Alan Rosales-Romero^a, J. Esteban López-Aguilar^{a,b*}, Adolfo Vazquez-Quesada^c, Sagaya S. Prasanna Kumar^d, Marco Ellero^{d,e,f}

^aFacultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, México; ^bInstitute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Swansea University, College of Engineering, Bay Campus, Fabian Way, Swansea, SA1 8EN, Reino Unido; ^cDepartamento de Física Fundamental, UNED. Apartado 60141, 28080 Madrid, España; ^dBasque Center for Applied Mathematics (BCAM), Alameda de Mazarredo 14, 48400 Bilbao, España; ^eIKERBASQUE, Basque Foundation for Science, Calle de María Díaz de Haro 3, 48013 Bilbao, España; ^fZienkiewicz Centre for Computational Engineering (ZCCE), Swansea University, Bay Campus, Swansea SA18EN, Reino Unido. *Autor de correspondencia: J. E. López-Aguilar, email: jelopezaguilar@quimica.unam.mx

Resumen: El modelado de la reología de suspensiones concentradas generalmente involucra las fuerzas de lubricación Newtonianas y las fuerzas por fricción por contacto entre partículas. En tribología, se ha reportado que líquidos nominalmente Newtonianos exhiben un comportamiento no-Newtoniano bajo confinamiento extremo, i.e. la viscosidad manifiesta un incremento de varios órdenes de magnitud comparada con su medida macroscópica (Luengo et al. *Macromolecules* 30 (1997) 2482-2494). En este trabajo se propone un modelo reológico, i.e. fluido bi-viscoso funcionalizado, para considerar los efectos del confinamiento en la viscosidad en función de la separación entre partículas y sus implicaciones en la fuerza de lubricación para el modelado de la reología de suspensiones concentradas. Las interacciones partícula/medio de suspensión se resuelven a través de un esquema de integración semi-implícito basado en métodos de Dinámica de Lubricación. La respuesta de la suspensión concentrada se analiza en función de los parámetros del modelo bi-viscoso funcionalizado con respecto al grado de confinamiento del fluido de suspensión entre las partículas, y la microestructura de la suspensión. En línea con reportes experimentales, las curvas de flujo reflejan regímenes de engrosamiento al corte continuo y discontinuo, y adelgazamiento al corte. Además, se captura la respuesta viscoelástica de la suspensión al calcular las primera y segunda diferencia de esfuerzos normales, que son consistentes con datos experimentales, lo cual es difícil de reproducir con modelos típicos basados en fuerzas por fricción.

Introducción.

Las suspensiones concentradas son parte de la vida diaria en diversos campos como: lodos de desecho, cemento, pinturas, alimentos y sangre (Mari et al., 2022). Asimismo, existe interés en el desarrollo de prendas para protección balística (Ding et al., 2011, 2013). No obstante, la reología que despliegan las suspensiones concentradas al deformarlas aún requiere una explicación a lo observado en reportes experimentales y modelos que los reproduzca.

Las suspensiones concentradas se componen de partículas sólidas dispersas en un líquido (Bourriane et al., 2020). Un ejemplo común es una suspensión de almidón de maíz con agua. Esta mezcla simple exhibe un comportamiento no lineal en sus propiedades reológicas, i.e. viscosidad variable y diferencias de esfuerzos normales cuando se somete a flujo (Hermes et al., 2018); incluso

cuando el medio de suspensión se caracterice como un fluido Newtoniano.

En suspensiones, la fracción volumen ϕ representa la relación entre el volumen ocupado por las partículas sólidas y el volumen total. Una suspensión se considera concentrada cuando $\phi \geq 0.4$. Cuando el tamaño de las partículas es mayor a $1 \mu\text{m}$, las fluctuaciones térmicas (fuerzas Brownianas) son despreciables; en caso contrario las fuerzas Brownianas toman un papel importante en la reología de la suspensión. Las interacciones de las partículas no Brownianas en suspensiones concentradas son dominadas por fuerzas hidrodinámicas de corto alcance (fuerzas de lubricación) y fuerzas por fricción por contacto. En el presente trabajo se contempla una suspensión con $\phi = 0.48$ de esferas sólidas, rígidas, mono-dispersas no Brownianas (o no coloidales).

La reología de las suspensiones concentradas exhibe hasta tres fases de flujo diferentes (Zagarra et al., 2000): i) adelgazamiento al corte a bajas rapidezces de corte, seguido por ii) un engrosamiento al corte a rapidezces de corte intermedias y iii) dependiendo de la suspensión, se puede manifestar un fenómeno de fractura o un segundo adelgazamiento a altas rapidezces de corte. La transición de la primera fase a la segunda se puede dar por dos diferentes vías. La primera es por el engrosamiento al corte continuo (CST, del inglés *Continuous Shear-Thickening*) caracterizado por un incremento moderado de la viscosidad en un rango relativamente amplio de rapidezces de corte. La segunda vía es más drástica, llamada engrosamiento al corte discontinuo (DST, *Discontinuous Shear-Thickening*), en el cual la viscosidad incrementa de forma abrupta con un pequeño incremento de la rapidez de corte a rapidezces de corte intermedias. Otra característica reológica de las suspensiones concentradas es que la primera y la segunda diferencia de esfuerzos normales, N_1 y N_2 , respectivamente, son negativas, y que $N_2 > N_1$.

Reología. Se han propuesto diferentes mecanismos que intentan explicar el CST y DST. Un primer mecanismo es la *transición orden-desorden* propuesto por Hoffmann (1972, 1973), el cual describe un flujo ordenado a bajas rapidezces de corte que se vuelve inestable y evoluciona a un flujo desordenado a altas rapidezces de corte con muchas interacciones. Un segundo mecanismo es la *aglomeración* o *hydroclustering*, en el cual el DST se atribuye a las aglomeraciones de partículas (Wagner y Brady, 2009). A causa de su tamaño, las aglomeraciones se mueven con mayor dificultad y ofrecen una mayor resistencia a fluir. Otro mecanismo es el de *fricción por contacto*, el cual se caracteriza por el contacto entre las superficies de las partículas (Morris, 2018). Se conoce que la fuerza por contacto es capaz de proveer la fuerza suficiente para inducir el DST; sin embargo, la naturaleza fundamental del contacto modulada por el coeficiente de fricción sigue poco clara e inaccesible experimentalmente (Clavaud et al., 2017). Además, las fuerzas por contacto reproducen valores inconsistentes para los esfuerzos normales (Gurjon y Wagner, 2015),

mientras que las fuerzas de lubricación Newtonianas son capaces de reproducir el signo negativo de N_1 y N_2 ; sin embargo, su magnitud es insuficiente para inducir el DST. En la **tribología** (ciencia que estudia la fricción y lubricación de superficies en movimiento muy cercanas) se tiene reportado que, fluidos en confinamiento extremo con una separación del orden de nanómetros, manifiestan un incremento significativo de su viscosidad, con incrementos de hasta cuatro órdenes de magnitud (Luengo et al., 1996). Este aumento de viscosidad por confinamiento se puede relacionar con un acomodo de las moléculas en finas capas que inducen un comportamiento tipo sólido del fluido. El efecto de confinamiento se ve incluso en líquidos que nominalmente se clasifican como Newtonianos (Luengo et al. 1997).

Este trabajo propone integrar este aumento de la viscosidad por confinamiento para acrecentar la magnitud de la fuerza de lubricación, a través de la propuesta de una funcionalización del modelo bi-viscoso (Tanner y Milthorpe, 1983) con respecto a la distancia entre la superficie de las partículas y modelar. Usando un algoritmo de Dinámica de Lubricación (LD, *Lubrication Dynamics*; Kumar et al., 2021), se estudia la reología cortante simple en estacionaria de suspensiones concentradas, capturando el CST y DST observados experimentalmente.

Metodología.

Sistema. El sistema que se ilustra en la Fig.1, se compone de una caja de $32a \times 32a \times 32a$, con a como el radio de una partícula en suspensión. Se tienen condiciones de frontera periódicas en la dirección del flujo (x) y en la dirección neutral (y). En la dirección del gradiente de velocidades (z) se tienen dos placas, una en la parte superior y otra en la parte inferior, que se mueven a una velocidad V y $-V$, respectivamente. El movimiento de las placas promueve un flujo cortante simple con una rapidez de corte impuesta adimensional $SR = V/16a (6\pi\eta_{bult}a^2/F_0)$, en la cual F_0 es la magnitud de la fuerza de repulsión para evitar el contacto entre las partículas y η_{bult} es la viscosidad de bulto (macroscópica). La simulación comienza desde el reposo con una configuración aleatoria de la posición de las partículas (sin traslape entre partículas). Al tiempo $t \geq 0$, las placas se ponen en

movimiento hasta que se establece el flujo. La evolución del sistema se resuelve con el método de dinámica de lubricación semi-implícito, en el cual se calcula la velocidad de las partículas un paso en el tiempo adelante a partir de las fuerzas que experimentan en un paso de tiempo actual (Kumar et al., 2021). El cálculo de la fuerza de lubricación sobre cada partícula se obtiene a través de la teoría de Irving-Kirkwood (Irving y Kirkwood, 1950), a partir de las interacciones con las partículas vecinas que tengan su centro de masa dentro de un radio de corte, r^c .

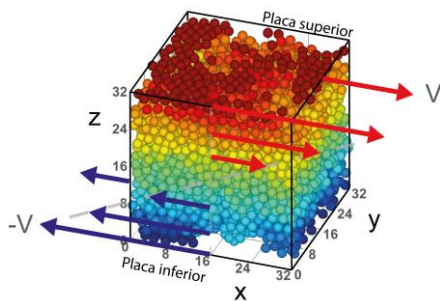


Figura 1. Esquema del sistema con $\phi = 0.48$, $a = 1$.

Modelo reológico de la matriz. La ecuación constitutiva para describir la reología del fluido, también conocido como matriz, entre las partículas es una modificación del trabajo de Vazquéz-Quesada y Ellero (2016). La novedad aquí es la introducción de una funcionalización de la viscosidad con respecto a la distancia de las partículas h_0 , para integrar el efecto de confinamiento. La ecuación constitutiva se define como:

$$\eta = \begin{cases} \eta_{\text{conf}}(h_0), & \text{si } |\dot{\gamma}_{\text{loc}}| < \dot{\gamma}_{\text{crit}}(h_0), \\ \eta_{\text{bult}}, & \text{si } |\dot{\gamma}_{\text{loc}}| \geq \dot{\gamma}_{\text{crit}}(h_0), \end{cases}$$

donde

$$\eta_{\text{conf}} = \Delta\eta * \exp(-h_0/L) + \eta_{\text{bult}},$$

$$\dot{\gamma}_{\text{crit}} = (A/h_0).$$

Aquí, la viscosidad bajo confinamiento, η_{conf} contiene a la funcionalización con respecto a la separación entre partículas; $\Delta\eta$ es el aumento de la viscosidad por confinamiento y L es una longitud crítica. El cambio entre η_{conf} y η_{bult} está en función de una rapidez de corte crítica $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$, que se encuentra en función de h_0 y del parámetro A ; este último parámetro modula la rapidez de corte en la cual la respuesta del modelo transita de una monoviscosa a la bi-viscosa (ver Fig.2). La magnitud de la rapidez de corte local, $|\dot{\gamma}_{\text{loc}}| = [\frac{1}{2}(\dot{\gamma} : \dot{\gamma})]^2$, es la magnitud del tensor rapidez

de deformación $\dot{\gamma}$, que experimenta el fluido contenido entre cada par de partículas. El cálculo de la fuerza de lubricación se obtiene de forma similar al trabajo de Vazquéz-Quesada y Ellero (2016) a través de la Ec.(28). La diferencia radica en que $\eta_0 = \eta_{\text{conf}}(h_0)$ y $\eta_1 = \eta_{\text{bult}}$.

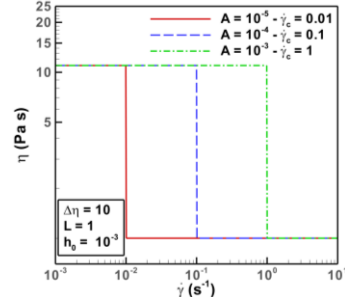


Figura 2. Viscosidad contra rapidez de corte. Modelo bi-viscoso funcionalizado: $\Delta\eta = 10$, $\eta_{\text{bult}} = 1$, $L = 1$, $A = \{10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}\}$.

Los resultados que se obtienen con el método LD son: la rapidez de corte efectiva de la suspensión $\dot{\gamma}_{\text{in}}$, la cual se calcula a partir de la interpolación del componente x de la velocidad en la dirección z . Los componentes del tensor de esfuerzos para la suspensión σ en cada paso de tiempo se obtienen a través de la ecuación de Irving-Kirkwood (Irving y Kirkwood, 1950), en la cual, dada la configuración del flujo y la deformación impuesta, los nueve componentes son diferentes de cero y seis son diferentes. Por último, se obtiene la posición r y la velocidad, v de todas las partículas a lo largo de la simulación. Para obtener un dato representativo de las propiedades materiales, se calcula el promedio y la desviación estándar de la rapidez de corte efectiva y los esfuerzos en estado estacionario.

Resultados y discusión.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros del modelo bi-viscoso funcionalizado empleados en la simulación.

Tabla 1. Parámetros usados en la simulación.

Parámetro	Valor
ϕ	0.48
A	10^{-4}
L	1
$\Delta\eta$	10
η_{bult}	1

Cuando el flujo se establece, se considera que el flujo se encuentra en estado estacionario.

Se requieren aproximadamente 30 millones de pasos de tiempo. Una vez que se establece el flujo, con los datos de $\dot{\gamma}_{in}$ y σ_{xz} , se calcula la viscosidad relativa, $\eta_R = \sigma_{xz}/(\dot{\gamma}_{in}\eta_{bult})$, y los valores adimensionales $N_1^* = (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})/\dot{\gamma}_{in}\eta_{bult}$ y $N_2^* = (\sigma_{zz} - \sigma_{yy})/\dot{\gamma}_{in}\eta_{bult}$.

Viscosidad. En la Fig.3 se muestran cuatro curvas para tres valores diferentes del parámetro A, y una con matriz Newtoniana como referencia, la cual adelgaza levemente a bajas rapidezces de corte; sin embargo, se mantiene constante a altas SR. Dependiendo del valor de A existen hasta tres casos diferentes. Para $A = 10^{-5}$, se observa un adelgazamiento continuo de η_R con respecto a la rapidez de corte; no se logra reproducir DST. Con $A = 10^{-4}$, se observa un primer adelgazamiento para $SR < 2$; posteriormente, en el intervalo $2 < SR < 10$, se observa el DST. Aumentado la intensidad de flujo a $SR > 10$, se observa un segundo adelgazamiento. El caso extremo ocurre con $A = 10^{-3}$, para el cual el adelgazamiento ocurre en el intervalo $0.5 < SR < 3$, y al continuar con $SR > 3$ se observa el DST sostenido, i.e. no ocurre un segundo adelgazamiento. Para las simulaciones con valores más altos de SR para $A = 10^{-3}$, el algoritmo diverge debido al contacto o traslape de las partículas.

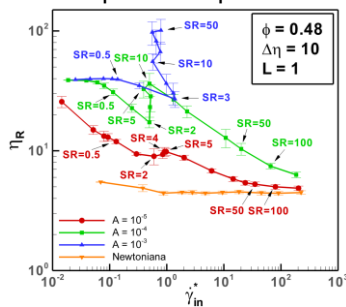


Figura 3. Viscosidad relativa de la suspensión contra la rapidez de corte efectiva.

Primera y segunda diferencia de esfuerzos normales. En la Fig. 4 se observa que, en general N_1^* y N_2^* son negativas. Cuando no se reproduce el DST, con $A = 10^{-5}$, ambas diferencias de esfuerzos normales son pequeñas y negativas. Cuando se reproduce el DST, con $A = 10^{-4}$, se observa que tanto N_1^* como N_2^* primero aumentan su magnitud para después disminuir al incrementar la intensidad de flujo. Tanto en el primer y segundo adelgazamiento al corte se mantiene

un valor negativo y pequeño de N_1^* y N_2^* . Cuando se sostiene el DST, con $A = 10^{-3}$, N_1^* se dispara hacia valores negativos, mientras N_2^* se dispara hacia valores positivos. Este cambio de signo para N_2^* no concuerda con lo reportado experimentalmente (Zarraga et al., 2000).

Densidad de pares de partículas. Estas gráficas muestran el conteo de los pares de partículas que interactúan en cada instancia de flujo. En la ordenada se muestra la rapidez de corte local adimensional, $\dot{\gamma}_{loc}/\dot{\gamma}_{in}$, y en la abscisa se coloca la separación adimensional, h_0/a . En la Fig.6, del lado izquierdo, se marca la zona (en rojo) y se señala el conteo que encierra el mayor número de pares de partículas interactuando. Esta zona muestra la mayor probabilidad de encontrar a las partículas con un par ordenado $(h_0/a, \dot{\gamma}_{loc}/\dot{\gamma}_{in})$.

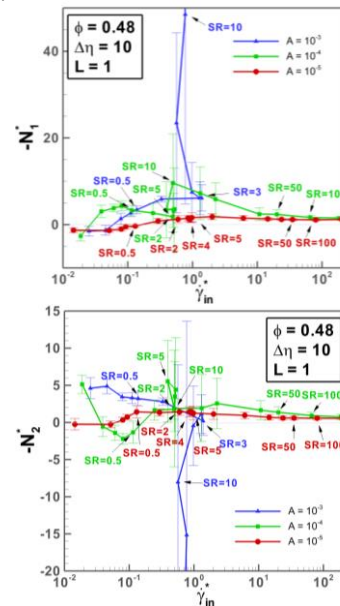


Figura 4. Primera y segunda diferencias de esfuerzos normales adimensionales contra la rapidez de corte efectiva adimensional.

Fuerza de lubricación. La nube de mayor densidad de pares de partículas corresponde con la fuerza de lubricación relativa a una fuerza de lubricación Newtoniana, F_{lub_BV}/F_{lub_N} (lado derecho de la Fig.5). En la Fig.5a, la primera zona de adelgazamiento está caracterizada por el acercamiento de las partículas (la nube con alto número de interacciones se desplaza hacia la izquierda, de $10^{-1} \rightarrow 10^{-2}$ unidades de distancia entre partículas h_0/a), y un

decremento en las fuerzas de lubricación relativa (la fuerza disminuye de 10 o más unidades a 3–4 veces la fuerza de lubricación Newtoniana); además, el número de interacciones incrementa levemente.

de interacciones disminuye notablemente, como se ilustra en la en la Fig.5c.

Morfología. En la Fig.6 se muestra la distribución de partículas en la caja de simulación; el código de color ilustra la magnitud del componente x de la velocidad. Se ilustran tres rapidezces de corte impuestas, i.e. $SR = \{0.5, 5, 50\}$, cada uno de ellos como muestra en cada régimen de flujo. Con $SR = 0.5$ se observa un gradiente de velocidades bien definido, aunque la velocidad es relativamente pequeña. Con $SR = 5$, cuando se presenta el DST, se pierde el gradiente de velocidades y las partículas disminuyen en movimiento significativamente, ilustrando un aumento notorio en la viscosidad de la suspensión. Cuando se presenta el segundo adelgazamiento con $SR = 50$, se recupera la movilidad y el gradiente de velocidades con velocidades dos órdenes de magnitud mayores que en el caso $SR = 0.5$, reflejando la disminución de la viscosidad de la suspensión.

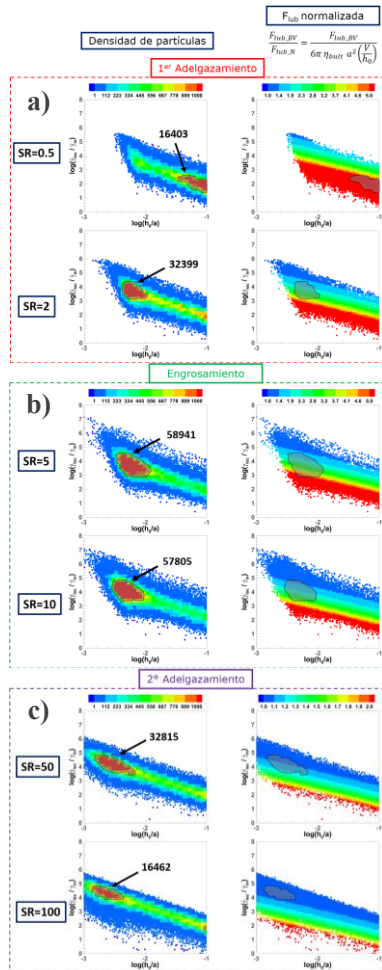


Figura 5. Densidad de pares de partículas (izquierda) y fuerza de lubricación relativa a una fuerza de lubricación Newtoniana (derecha). Se marca la zona en rojo con el mayor número de interacciones a diferentes SR para a) 1er adelgazamiento, b) engrosamiento y c) 2º adelgazamiento.

Cuando se presenta el DST, Fig.5b, la mayor densidad de pares de partículas se mantiene a distancias cortas con fuerzas intermedias; el cambio drástico es el aumento del conteo de interacciones, que doblan su valor de $SR = 2$ a $SR = 10$. Por último, el segundo adelgazamiento se caracteriza por mantener las distancias cortas, pero la fuerza de lubricación disminuye y toma el valor de la fuerza de lubricación Newtoniana, y el conteo

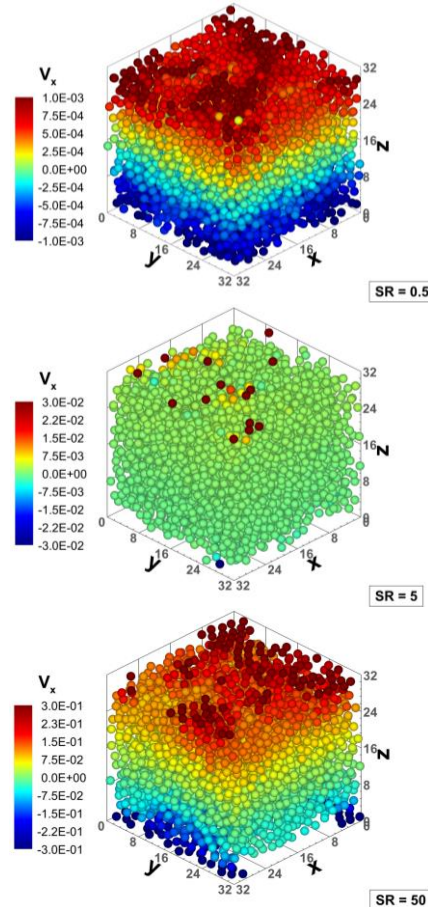


Figura 6. Instantes de los videos del movimiento de las partículas con diferentes valores de SR.

Conclusiones.

Los resultados muestran que la fuerza de lubricación no Newtoniana con efecto del confinamiento es capaz de reproducir cualitativamente el CST y el DST. Las fuerzas de lubricación, en conjunto con el cambio en la microestructura de las suspensiones concentradas no coloidales, permiten proponer un mecanismo para describir el CST y DST. El mecanismo propuesto para cada fase de flujo con el aumento de la rapidez de corte impuesta es:

A) 1^{er} adelgazamiento

- Leve incremento del número de interacciones.
- Disminución gradual de distancias de separación entre partículas.
- Decremento las fuerzas de lubricación.
- Movilidad de las partículas a bajas rapidezces de corte.

B) Engrosamiento al corte discontinuo

- Incremento notable del número de interacciones.
- Distancias entre partículas se mantienen cortas.
- Se sostienen las fuerzas de lubricación.
- Prácticamente nula movilidad de las partículas.

C) 2^o adelgazamiento

- Disminución notable del número de interacciones.
- Distancias cortas de separación entre partículas.
- Decremento notable de las fuerzas de lubricación.
- Alta movilidad de las partículas.

Agradecimientos.

ARR agradece por la Beca del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) No. 778830, otorgada para los estudios de Maestría. JELA agradece el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, de la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM a través de los proyectos PAPIIT IA102022 y PAIP 5000-9172 Facultad de Química. Al Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto desempeño UNAM (LANCAD-UNAM-DGTIC-388) por el tiempo provisto para el uso de la supercomputadora *Miztli*.

Referencias.

[1] Bureau, L. Nonlinear rheology of a nanoconfined simple fluid. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 1-4.
 [2] Clavaud, C.; Berut, A.; Metzger, B.; Forterre, Y. Revealing the frictional transition in shear-thickening suspensions. *PNAS*, **2017**, *114*(20), 5147-5152.

[3] Gürnon, A. K.; Wagner, N. J. Microstructure and rheology relationships for shear thickening colloidal dispersions. *J. Fluid Mech.* **2015**, *769*, 242-276.

[4] Hoffman, R. L. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions I. observation of a flow instability. *J. Rheol.* **1972**, *16*, 155-173.

[5] Hoffman, R. L. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions ii. theory and experimental test. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *46*, 491-506.

[6] Irving J. H.; Kirkwood, J. G. The statical mechanical theory of transport process. IV. The equations of hydrodynamics. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*(6), 817-829.

[7] Jabbarzadeh, A.; Atkinson, J. D.; Tanner, R. Rheological properties of thin liquid films by molecular dynamics simulations. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1997**, *69*, 169-193.

[8] Kumar, S.; Vázquez-Quesada, A.; Ellero, M. A conservative lubrication dynamics method for the simulations of dense non-colloidal suspensions with particle spin. *J. Comp. Phys.* **2021**, *427*, 110001.

[9] Kumar, S.; Vázquez-Quesada, A.; Ellero, M. Numerical investigation of the rheological behavior of a dense particle suspension in a bi-viscous matrix using a lubrication dynamics method. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **2020**, *281*, 1-12.

[10] Luengo, G.; Israelachvili, J.; Granick, S. Generalized effects in confined fluids: new friction map for boundary lubrication. *Wear* **1996**, *200*, 328-335.

[11] Luengo, G.; Schmitt, F. J.; Hill, R.; Israelachvili, J. Thin film rheology and tribology of confined polymer melts: Contrasts with bulk properties. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2482-2494.

[12] Mari, R.; Ness, C.; Seto, R. The physics of dense suspensions. *Soft Matter* **2020**, *13*, 97-117.

[13] Mari, R.; Seto, R.; Morris, J. F.; Denn, M. M. Discontinuous shear thickening in Brownian suspension by dynamic simulation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 15326-15330.

[14] Morris, J. F. Lubricated-to-frictional shear thickening scenario in dense suspensions. *Phys. Rev. Fluids* **2018**, *3*, 110508.

[15] Tanner, R. I.; Milthorpe, J. F. Numerical simulation of the flow of fluids with yield stress. In *Proceeding of the International Conference on 'Numerical Methods in Laminar and Turbulence Flow'* **1983**, 680-690.

[16] Vázquez-Quesada, A.; Ellero, M. Analytical solution for the lubrication force between two spheres in a bi-viscous fluid. *Phys. Fluids* **2016**, *28*, 1-19.

[17] Wagner, N. J.; Brady, J. F. Shear thickening in colloidal dispersions. *Phys. Today* **2009**, *62*, 27-32.

[18] Zarraga, I. E.; Hill, D. A.; Leighton, D. T. The characterization of the total stress of concentrated suspensions of noncolloidal spheres in Newtonian fluids. *J. Rheo.* **2000**, *44*, 185-220.

Análisis de un hidrogel de celulosa bacteriana de SCOBY

C.A Hernández-Escobar^a, G.L. Cervantes-Navarro^b, A.S. Conejo-Dávila^a, E.A. Zaragoza-Contreras^{*a}

^aCentro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Departamento de Ingeniería y Química de Materiales.

Miguel de Cervantes No.120, Chihuahua, Chih., México. C. P. 31136.

^bUniversidad Politécnica de Guanajuato.

Resumen: En el presente trabajo, se elaboró un hidrogel a base de celulosa bacteriana de SCOBY y polianilina (PAni), con potencial para su aplicación en el censado químico. Cabe señalarse que el SCOBY se ha clasificado como un material capaz y distintivo que surge a partir de los procesos metabólicos de diferentes clases de levaduras y bacterias, siendo ésta una fuente alternativa de extracción de celulosa de manera sustentable. Por su parte, la polianilina, en su estado de oxidación emeraldina sal, es un polímero conductor con alta estabilidad ambiental. El hidrogel desarrollado a partir de estos materiales presenta propiedades electroactivas, ópticas y de biocompatibilidad, presentando una extensa gama de capacidades y posibles aplicaciones en el área de investigación y desarrollo de sensores ópticos y electroquímicos. Los hidrogeles se analizaron mediante FT-IR, TGA, XRD y Voltametría Cíclica.

Introducción.

Hoy en día, la preocupación por el medio ambiente se ha visto reflejada en la búsqueda y desarrollo continuo de polímeros biodegradables o biobasados para ámbitos industriales y/o biomédicos con el objetivo de cumplir necesidades sociales sin afectar al medio ambiente, reduciendo así el uso continuo y desmedido de los polímeros derivados de petróleo. Los polímeros de origen natural presentemente al mezclarse con otros polímeros mejoran el resultado en sus propiedades mecánicas, lo que, a su vez, amplía sus aplicaciones en la industria un ejemplo importante es la celulosa que ha demostrado ser una opción funcional en el desarrollo de materiales compuestos [1].

La celulosa es el material orgánico renovable que se produce con mayor abundancia en la biosfera que cualquier otro. Viene de diversas fuentes como la pulpa del papel, fibras de algodón, fibras de coco y del bambú, por mencionar algunas. Sus fuentes alternativas son comunidades microbianas específicas que producen este compuesto en una pureza mayor en comparación a las fuentes vegetales previamente mencionadas, ya que no contiene lignina ni algún otro contaminante. Además, esta celulosa bacteriana, cuenta con otras propiedades únicas como una estructura de red altamente cristalina, una resistencia

mecánica superior, una permeabilidad pronunciada a gases y líquidos, biodegradabilidad y biocompatibilidad [1,2]. Los hidrogeles de celulosa bacteriana de SCOBY procedente de kombucha son un excelente candidato para ser utilizado como parte natural de eco-composites porque son renovables, tienen bajo costo y baja densidad. La kombucha es conocida por ser la bebida con té negro o verde, dada por la fermentación, que produce una película denominada SCOBY (cultivo simbiótico de bacterias y levaduras), la cual consiste en un cultivo simbiótico de bacterias que generalmente incluyen especies como *Acetobacter*, y varias *Saccharomyces*, al igual que otros tipos de levaduras; que son capaces de sintetizar diversos compuestos innovadores, por ejemplo, la celulosa [2,3].

Si bien, el presente trabajo, integra el uso de la celulosa bacteriana con PAni; otro material de alto rendimiento, estabilidad ambiental y con propiedades conductivas en su estado de oxidación emeraldina sal; dadas las características de ambos materiales, estos presentan alto potencial a través de un material compuesto que pueda ser empleado en la elaboración de materiales biocompatibles para aplicaciones en biosensores y sensores [4].

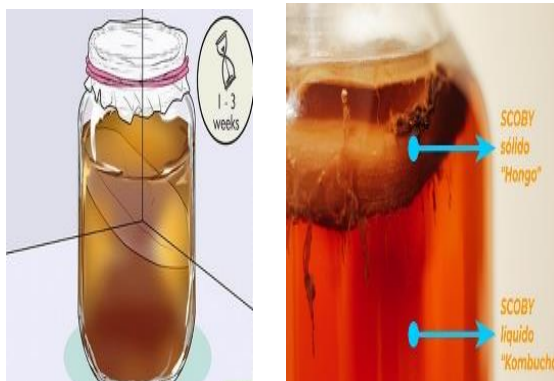


Figura 1. Celulosa bacteriana de kombucha (SCOBY).

Parte experimental.

Materiales.

La SCOBY de kombucha inicial fue donada por IchanTde. El hidróxido de sodio (>99%), la sacarosa (>99%), la solución de hipoclorito de sodio (6%) y el peróxido de hidrógeno (3%) se adquirieron en Merck, Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, EE.UU. La celulosa se extrajo de la cáscara de trigo, misma que fue suministrada por un productor local (Tre-Agro). Además, se utilizó ácido fórmico (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, EE.UU., 88%), solución de hipoclorito de sodio (Merck, Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, EE.UU., 10-15%), peróxido de hidrógeno (Golden Bell, Orange, CA, EE.UU., 30%), N, N-dimetilacetamida (Merck, Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, EE.UU., >99%) y cloruro de litio (Merck, Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, EE.UU., >99%).

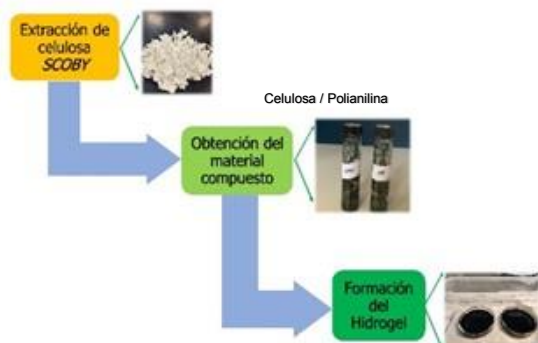


Figura 2. Ruta de formación para el hidrogel

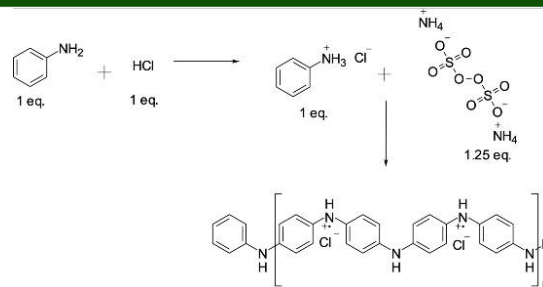


Figura 3. Mecanismo de síntesis de PANi

Instrumentación.

La caracterización de los grupos funcionales se realizó mediante un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (GX-FTIR, Perkin Elmer, Waltham, MA, EE. UU.). Los espectros fueron obtenidos por reflectancia con un accesorio ATR (Reflectancia total atenuada, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA); cada espectro corresponde a la media de 30 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹ en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹. Para el análisis de estabilidad térmica, se emplearon muestras deshidratadas. Se manejó un analizador térmico (SDT Q600, TA Instruments, New Castle, DE, EE. UU.) con una sensibilidad de 0,1 µg. Las mediciones se realizaron con 10 mg de muestras, calentando desde temperatura ambiente hasta 800°C en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹. Adicionalmente, para la estructura cristalina de la celulosa, se utilizó un difractómetro de rayos X (X'Pert PRO RX04, Malvern Panalytical, Almelo, Overijssel,). Para el análisis, las condiciones experimentales fueron: rango de barrido de 5 a 60°, un tamaño de paso de 0.0330 y 60 s para el tiempo de conteo. La caracterización electroquímica de voltametría cíclica se realizó en un analizador potenciostato/galvanostato (Sensit Smart Palm Sens, Países bajos), las mediciones se realizaron en una celda estándar de tres electrodos a temperatura ambiente, utilizando un contraelectrodo de platino de 1 cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo de trabajo de pasta de carbon con la muestra depositada por drop cast.

Resultados y discusión.

Análisis FTIR

Los espectros FTIR adquiridos en un rango de 4000-500 cm^{-1} (Figura 4), mostraron información sobre la estructura molecular de la celulosa extraída de Scoby y Trigo. Las áreas de interés analizadas en ambos FTIR fueron de 3000-3600 cm^{-1} , característicos de los grupos hidroxilo. Las bandas de 2892 cm^{-1} y 2919 cm^{-1} representan los estiramientos de C-H, el 1732 cm^{-1} de las trazas de lignina de celulosa, 2892 cm^{-1} y 2919 cm^{-1} de estiramiento C-H, 1644 cm^{-1} de grupos O-H, 1357 cm^{-1} indica el estiramiento de -CO-CH₃. 1030 cm^{-1} la vibración de estiramiento del enlace C-N, 1654 cm^{-1} de los grupos -COOH, 1051 cm^{-1} estiramiento C-H y 1357 cm^{-1} representado estiramiento de -CO-CH₃ y deformación C-H en la celulosa extraída del trigo y Scoby, respectivamente.

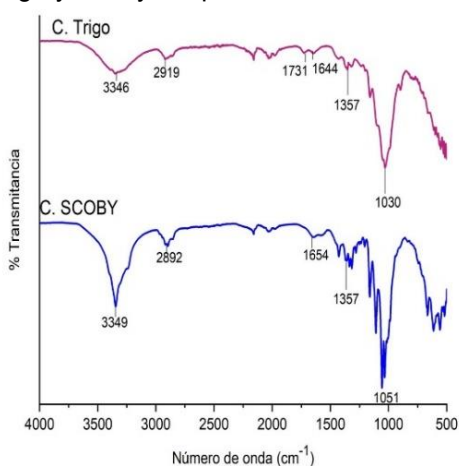


Figura 4. Análisis FT-IR de celulosa extraída de Scoby y Trigo.

Tabla 1. Celulosa de Trigo

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3346	Grupos -OH
2919	Estiramiento C-H
1731	Trazas de lignina
1644	Grupos O-H
1357	Estiramiento de -CO-CH ₃
1030	Vibración de estiramiento C-N

Tabla 2. Celulosa de Scoby

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3349	Grupos -OH
2892	Estiramiento C-H
1654	Grupos -COOH
1357	Deformación C-H
1051	Estiramiento de C-H

Rayos X

Los picos con ángulos 2θ de 14,54° y 22,84° confirman la aparición de celulosa cristalina de tipo 1.

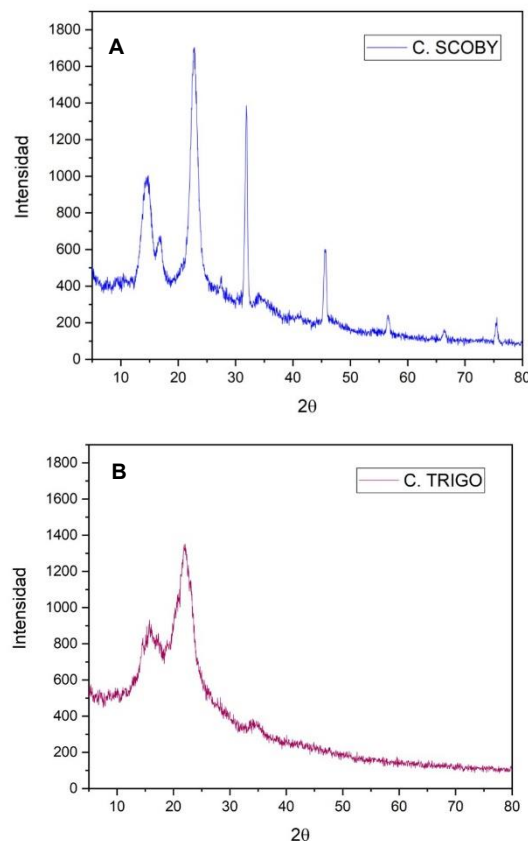


Figura 5. Difractogramas de rayos x de celulosa de SCOBY (A) y celulosa de trigo (B).

Análisis Termogravimétrico

Todas las muestras mostraron una rápida descomposición e importantes pérdidas de peso en torno al intervalo de 344 °C - 376 °C.

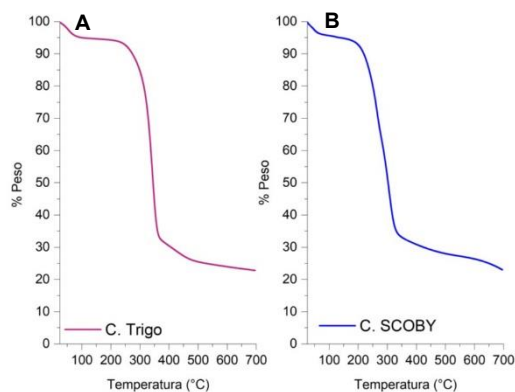


Figura 6. Análisis termogravimétrico de celulosa de trigo (A) y SCOBY (B).

Voltametría cíclica.

Esta técnica fue empleada para observar el comportamiento electroactivo de PANi/ C. trigo y de la PANi/C.SCOBY. En la Figura 6, se muestran los voltamogramas de los diferentes materiales y del material compuesto, registrados con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , en solución acuosa 0.1 M de 0.1 M de H_2SO_4 , con una ventana de potencial: -1 a 1.4 V . Los voltamogramas mostraron dos picos de oxidación (anódico) y un pico de reducción (catódico) que corresponden, respectivamente, a los diferentes estados de la PANi, la leucoemeraldina / emeraldina y transiciones redox emeraldina / pernigranilina. El primer pico de oxidación, a 200 mV , se atribuyó a la oxidación de la polianilina (leucoemeraldina). El segundo pico de oxidación, a 600 mV , se cargó a la oxidación de los cationes del radical (emeraldina sal) a pernigranilina, seguido por el intercambio de protones, y viceversa para la reducción de sus picos correspondientes. El pico catódico, a 300 mV , representa la formación de benzoquinona (pernigranilina) pasa a un estado no conductivo.

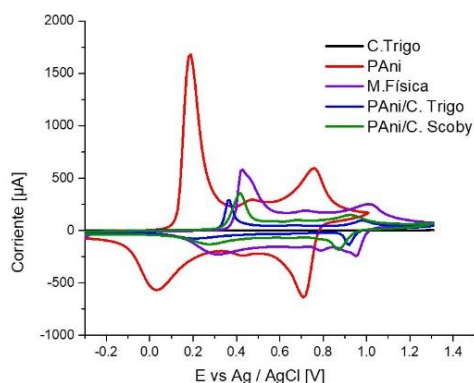


Figura 6. Voltamograma de las muestras de celulosa.

Conclusiones.

Se logró recubrir las celulosas de Scoby y trigo con PANi mediante la síntesis vía oxidativa, así como la formación de los hidrogeles, el desarrollo de este material compuesto puede ser prometedor y considerado como candidato en la fabricación de dispositivos de monitoreo y diagnóstico (sensores y biosensores) y también como sistema modelo y alternativa

amigable con el medio ambiente para la producción de biocelulosa.

Agradecimientos.

Los agradecimientos de esta investigación van dirigidos a todos los compañeros en el laboratorio de química de polímeros por su apoyo y colaboración brindada, al Dr. Alejandro Vega Ríos a Ichan-Tde por la donación de SCOPY. Asimismo, a quienes contribuyeron a la caracterización: en FT-IR al Dr. Manuel Román, Rayos X para el Ing. Andrés González, en electroquímica a la Dra. Berenice Domínguez, a la Dra. Angélica Domínguez, Dra. Claudia Piñón y al Dr. Daniel Lardizábal por análisis de TGA.

Referencias.

- [1]. Arteaga-Ballesteros, B., Guevara-Morales, A., Martín-Martínez, E., Figueroa-López, U. & Vieyra, H. (2020). Composite of polylactic acid and microcellulose from kombucha membranes. *E-Polymers*. DOI: 10.1515/epoly-2021-0001
- [2]. Amarasekara, A. S., Wang, D., & Grady, T. L. (2020). A comparison of kombucha SCOPY bacterial cellulose purification methods. *SN Applied Sciences*, 2(2). DOI 10.1007/s42452-020-1982-2.
- [3]. Bishop, Peyton Pitts, Eric R. Budner, Drew Thompson-Witrick, Katherine A. (2022). Kombucha: Biochemical and microbiological impacts on the chemical and flavor profile. *Food Chemistry Advances*. DOI.10.1016/j.focha.2022.100025.
- [4]. Behera, B., Laavanya, D., & Balasubramanian, P. (2022). Techno-economic feasibility assessment of bacterial cellulose biofilm production during the Kombucha fermentation process. *Bioresource Technology*, 346. DOI.10.1016/j.biortech.2021.126659.
- [5]. Chakravorty, S., Bhattacharya, S., Chatzinotas, A., Chakraborty, W., Bhattacharya, D., & Gachhui, R. (2016). Kombucha tea fermentation: Microbial and biochemical dynamics. *International Journal of Food Microbiology*, 220, 63–72.
- [6]. Dima, S.-O.; Panaitescu, D.-M.; Orban, C.; Ghiurea, M.; Doncea, S.-M.; Fierascu, R.C.; Nistor, C.L.; Alexandrescu, E.;

- Nicolae, C.-A.; Trică, B.; Moraru, A.; Oancea, F. Bacterial Nanocellulose from Side-Streams of Kombucha Beverages Production: Preparation and Physical-Chemical Properties. *Polymers* 2017, 9, 374. <https://doi.org/10.3390/polym9080374>
- [7].Freitas, Ana Sousa, Paulo Wurlitzer, Nédio. (2022). Alternative raw materials in kombucha production. *International Journal of Gastronomy and Food Science*.DOI.10.1016/j.ijgfs.2022.100594.
- [8].Santos de Dios, S. M. Aplicación de la celulosa bacteriana a la restauración del patrimonio bibliográfico y documental en papel. Tesis Doctoral. E.T.S.I. Montes (UPM) [antigua denominación], 2015.
- [9]. Villarreal-Soto SA, Beaufort S, Bouajila J, Souchard JP, Taillandier P. Understanding Kombucha Tea Fermentation: A Review. *J Food Sci.* 2018;83(3):580-588.doi:10.1111/1750-3841.14068.

Fabrication of Poly Lactic Bimodal Scaffolds with embedded PLGA-PVA meshes for tissue engineering

Katheryn Ortiz-Giron^{1,4}, Javier Vazquez-Armendariz^{1,2}, Víctor Segura-Ibarra^{1,2}, Raquel Tejeda-Alejandre^{1,2}, Aida Rodríguez-García³, Ricardo Vera-Graziano⁴, Ciro A. Rodríguez^{1,2, c*}

¹ Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Monterrey 64849, México

² Laboratorio Nacional de Manufactura Aditiva y Digital (MADIT), Apodaca 66629, México

³ Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Instituto de Biotecnología, Ave. Pedro de Alba S/N, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza 66455, México

⁴ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. postal 70-360, Coyoacán 04530, México, D. F., México

*Correspondence: ciro.rodriguez@tec.mx

Abstract: Tissue engineering requires scaffold designs with tailored-made physical and chemical properties to achieve optimal performance. Additive manufacturing has enabled the fabrication of scaffolds that mimic both micro and macro-environment of native tissue. Combination of diverse techniques, such as FDM and ES has proven feasible, thus enabling the fabrication of bimodal scaffolds. However, the development of multifunctional and hierarchically structured materials remains a necessity to achieve optimal tissue regeneration. The latter could greatly benefit from local drug delivery, accelerating tissue growth and differentiation. Herein, we present PLGA nanoparticles embedded within a PVA mesh, forming a bimodal PLA scaffold via FDM and ES. This construct provides structural support, a large surface area, and drug delivery capabilities, which when combined, should enhance, and accelerate tissue regeneration.

Introduction.

Regeneration of damaged tissue and organs has been a widely pursued goal. The merge of materials sciences, biomechanics, and cell biology have vastly improved advances in tissue engineering and regenerative medicine.¹ Scaffolds are the key elements to tissue engineering (TE). Cells must be provided with a microenvironment in which to produce and organize extracellular matrix (ECM) with appropriate architecture to regenerate tissue while the scaffold is degraded.² One of the most challenging aspects of TE is the recreation of human tissue's architecture. We have yet to mimic the complex and intricate organization of diverse cell types with different functions, which comprise healthy and functional tissue.³ For this reason, the design and manufacture of functional scaffolds have been broadly pursued. Advances in Additive Manufacturing (AM) provide a vast range of tunable parameters and characteristics, which combined with suitable materials, tailored-made scaffolds may better recreate micro and macro tissue environments.^{2,3}

This need has led to the combination of fused deposition modeling (FDM) and electrospinning (ES) techniques to create bimodal scaffolds arranged as a lattice with electrospun nanofiber meshes between the printed layers to enhance cell activation.^{4,5} Due to its versatile nature, FDM is one of the most used AM techniques. Its advantages include the ability to control scaffold dimensions, porosity, interconnectivity, morphology, and chemical composition.³⁻⁵ One major drawback is the high temperature needed during the extrusion process hinders the incorporation of drugs or bioactive molecules and limits its application to thermoplastic polymers, such as polycaprolactone (PCL), polylactic acid (PLA), and poly (D, L-lactide-co-glycolide) (PLGA).^{3,6} These polymers are biodegradable, non-toxic, and biocompatible, and have excellent processing characteristics in terms of their mechanical strength and molecular weight. In addition, the formation of large pores within the printed layers limits cell attachment and proliferation.³⁻⁶ The tunable features such as fiber diameter, surface area, interconnected porosity, flexibility, and long-term drug delivery

capabilities of the meshes embedded could be provide a near infinity number of possible arrays, enabling highly specific constructs.⁷ For these reasons, the ES technique has gained popularity in TE. Polyvinyl alcohol (PVA)-based nanofibrous scaffolds have shown great potential in TE applications as vehicles for controlled drug delivery. For example, nano-and micro-sized carriers, such as nanoparticles (NPs) can be incorporated into nanofibers as a promising approach.⁸ The use of NPs with drug-functionalized surfaces can modulate drug release by controlling physicochemical characteristics while the nanofibers provide the ability to support tissue growth. Typically, NPs intended for drug delivery are polymer-based such as polylactic acid (PLA), poly lactic-co-glycolic acid (PLGA), or polyethylene glycol (PEG).⁹ Herein we present the fabrication of bimodal scaffolds generated through the combination of FDM and ES, focusing on the validation of PVA meshes loaded with PLGA nanoparticles to embedded in PLA-printed layers.

Materials and Methods.

Materials

Poly(D-L-lactide-co-glycolide) (PLGA; 65:35, 0.55-0.75 dL/g) was purchased from LACTEL (Birmingham, AL; USA). Poly (vinyl alcohol) (PVA, Mw = 89000-90000, 99+% hydrolyzed) was purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO; USA). A commercial 3D filament based on polylactic acid (PLA) (eSUN, Hong Kong SAR; China) of 1.75 mm diameter with a melting temperature of 180°C, a nominal density of 1.240 g/cm, and a glass transition temperature of 60°C was purchased.

Manufacturing Process.

PLGA nanoparticles were prepared by double emulsion. Briefly, 100 mg of PLGA dissolved in 1 mL of acetone were incorporated dropwise into an aqueous solution of 8 mL of PVA 8.5% under sonication (QSonica Q500, New York, USA). This solution was then poured into 20 mL of 1% PVA and allowed for solvent evaporation. Particles were filtered with a 1 µm syringe filter and then centrifuged and washed. Electrospun nanofibers were prepared by dissolving PVA in distilled water at 80 °C to obtain a final concentration of 8.5% w/v. The electrospinning set-up consists of a syringe

pump Model KS 100 (KD Scientific Inc., Holliston, MA), a power supply (ES20P-5W, Gamma High Voltage Research Inc., Ormond Beach, Florida, USA), and two electrodes, one connected to the needle and the other directly to the aluminum collector of 4 cm². The optimal electrospinning parameters used are shown in Table 1. PLGA NPs were added to the PVA solution and electrospun as described previously to obtain PLGA/PVA meshes.

Table 1. Electrospinning optimal parameters

Parameters	
Voltage, V [kV]	18
Electrospinning Nozzle, ID _ø [mm]	0.86
Solution Flow Rate, F _r [mL/h]	0.2
Electrospinning Time, E _t [min]	20
Distance to collector, d [cm]	13-14

Bimodal scaffolds were manufactured in a hybrid printer which was designed and built by our research group (**Figure 1**). FDM began by melting the polymer in the micro extruder and then, PLA strands were plotted, and the first two layers were completed. After that, it was transferred to the electrospinning station. The process was repeated until obtaining the final structure. A proportional-integral-derivative (PID) control system governed the extrusion temperature, while another regulated the cooling of the printing base and the electrospinning process to maintain the integrity of both PLA strands and meshes. Aerotech MP drivers (Pittsburgh, PA, USA) controlled the stepper motors used for X, Y, and Z axis movement. The micro extruder with a 0.4 mm diameter nozzle set at 200 °C temperature to plot PLA was employed. SolidWorks was used to design scaffolds to obtain points and cartesian coordinates required for G code. This code was introduced in the control program of the printer for subsequent manufacture. Nominal design values were 5x5 mm² in a square shape, 1 mm as pore size, and 0.4-0.5 mm as the layer height.

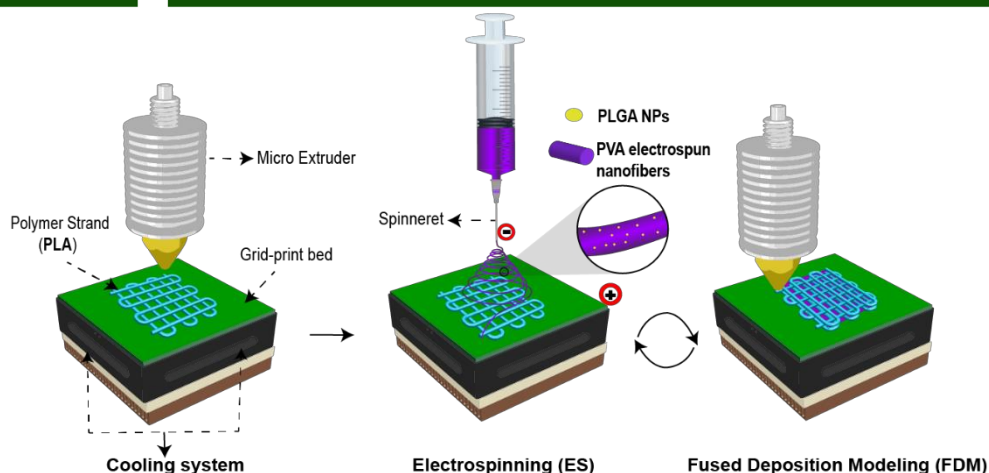


Figure 1. Schematic of hybrid processing with Fused Deposition Modeling (FDM) and electrospinning (ES) with cooling system to manufacture bimodal scaffolds.

Characterization.

Physicochemical characterization of NPs was performed using a Zetasizer Nano ZS instrument (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK), and SEM imaging. Nanofibers were cut, placed on aluminum stubs, and dried overnight for SEM imaging. Fiber diameter was obtained from SEM images using ImageJ (National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA). The incorporation of NPs into the fibers was validated by fluorescence microscopy. A Zeiss Axio Observer.Z1 microscope (Zeiss, Germany) was employed to observe nanofibers. PLGA NPs and PVA meshes were analyzed by FTIR (Perkin-Elmer Frontier, Mexico City, Mexico) with a universal Attenuated Total Reflectance polarization accessory. TGA (Perkin-Elmer Pyris 8000, Mexico City, Mexico) was used to evaluate the degradation and thermal stability of PVA meshes. Bimodal scaffold morphology was analyzed with SEM.

Results and Discussion.

NP size distribution is shown in **Figure 2a**. The average size of PLGA NPs was $261 \text{ nm} \pm 2.51$ with a PDI of 0.26 ± 0.01 . As seen in **Figure 2b** zeta potential of NPs was of $-16.07 \text{ mV} \pm 0.38$. PLGA NPs morphology is shown in **Figure 2c**. SEM images showed sphere-shaped particles. The filtration phase was employed to avoid the Ostwald Ripening Effect, a general growth mechanism that controls NPs synthesis. This process leads to the diffusion of smaller particles onto bigger

ones, increasing particle size.¹⁰ PVA meshes morphology is shown in **Figure 2d**. A defect-free morphology was obtained. The average fiber diameter was $131.45 \text{ nm} \pm 23.47$. NPs incorporation did not affect fiber formation or integrity as can be seen in **Figure 2e**, but the presence of some beads was evident. The addition of NPs into the polymer solution could change their viscosity, which leads to bead formation during spinning. NPs incorporation into fibers was validated by fluorescence microscopy. To this, Rhodamine B (Rh) was loaded into PLGA NPs (PLGA/Rh). **Figure 2f-h** shows the brightfield, fluorescence, and merge images of PLGA/Rh-PVA meshes, respectively. These results ensure that NPs were incorporated and distributed into the fibers, as demonstrated by their fluorescence. **Figure 3a** shows the FTIR spectra of PVA meshes and PLGA NPs. The FTIR spectra were obtained by collecting 16 scans of each sample, between 4000 and 600 cm^{-1} , with a resolution of 4 cm^{-1} . PVA meshes exhibited a characteristic peak of absorption between 2840 - 3000 cm^{-1} , which is attributed to C-H symmetric stretching vibrations from alkyl groups. C-H bending vibrations occurred at 1416 - 1328 cm^{-1} . C-O stretching vibrations of acetyl groups and C-H rock peaks were identified at 1080 and 844 cm^{-1} , respectively. PLGA exhibits C-H stretching and bending vibrations between 2995 - 2946 cm^{-1} and 1450 - 850 cm^{-1} , respectively. Characteristic signals, between 1750 - 1763 cm^{-1} are attributed to the stretching vibrations of the C=O groups. Stretching vibrations of the C-O groups

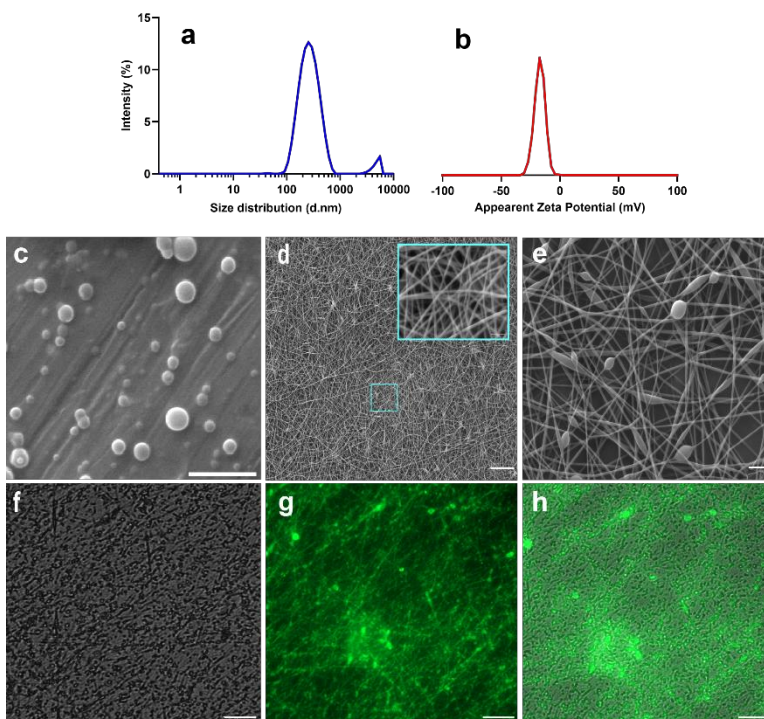


Figure 2. Nanoparticles characterization. a) Dynamic light scattering the size distribution of nanoparticles. b) Zeta potential analysis of nanoparticles. c) SEM images of PLGA nanoparticles. Scale bar represents 5 µm. d) SEM images of PVA meshes with the optimal parameters. Scale bar represents 10 µm and 1 µm. e) SEM images of PLGA-PVA meshes. Scale bar represents 2 µm. Fiber diameter distribution of PVA and PLGA-PVA meshes was determined with a total of 70 random fibers.

between 1187-1188 cm^{-1} were identified. The signals between 3500-3200 cm^{-1} are assigned to the OH stretching vibration of the hydroxyl group, which is present in all samples. The characteristic bands of the PVA were more intense and wider in the PLGA-PVA meshes spectrum. It means that PLGA NPs and PVA exhibited intermolecular interactions.¹¹ A very faint band characteristic of the C=O group was observed at 1752 cm^{-1} . Was difficult to distinguish the characteristic bands of PLGA. This is because PVA is found in higher concentrations. As a result, the signals could overlap. The stability as a function of temperature-dependent weight changes is shown on the thermograms in **Figure 3b**. The corresponding derivative thermogravimetry (DTG) is shown in **Figure 3c**. Under a nitrogen atmosphere, samples of approximately 3 mg

were heated from 25 to 600 °C at a rate of 10 °C/min. PVA meshes, with and without NPs, exhibited three distinct stages of weight loss.¹² Approximately 5% of the initial weight loss, below 150 °C, could be due to moisture loss since PVA is a hydrophilic polymer. The second stage, which results in approximately 62-68% weight loss, occurred between 200-400 °C due to the removal of the hydroxyl group and degradation of the PVA backbone. The third step occurred above 400°C where the decomposition products are carbon and hydrocarbons, produced by the degradation of polyene structures. The PLGA-PVA meshes thermogram showed that thermal stability increased with the addition of PLGA NPs. DTG curves indicate the greatest weight loss occurred at 361°C. It is very important to highlight that PLGA-PVA meshes are quite stable at temperatures below 150°C, which is critical for future biomedical applications since human body temperature is the standard. **Figure 4a-d** shows bimodal scaffold morphology.

During the process, four layers of PLA strands and one inner layer of PLGA-PVA meshes were deposited. The morphology of the nonmodified PLA 3D constructs is presented in **Figure 4a-b**. Pore size, strand diameter, and layer height were determined using ImageJ Software as shown in these micrographs. The results obtained were $898.78 \mu\text{m} \pm 69.43$, $510.31 \mu\text{m} \pm 34.96$, and $360.05 \mu\text{m} \pm 34.93$, respectively. **Figure 4c-d** shows the morphology of bimodal scaffolds. Mesh integrity was evident. In general, these results confirmed the feasibility of manufacturing bimodal scaffolds. Furthermore, PLGA-PVA meshes have a promising approach to biomedical applications. Previous investigations have demonstrated the feasibility of manufacturing bimodal scaffolds with a custom shape, multiscale porosity, and hierarchical structure,

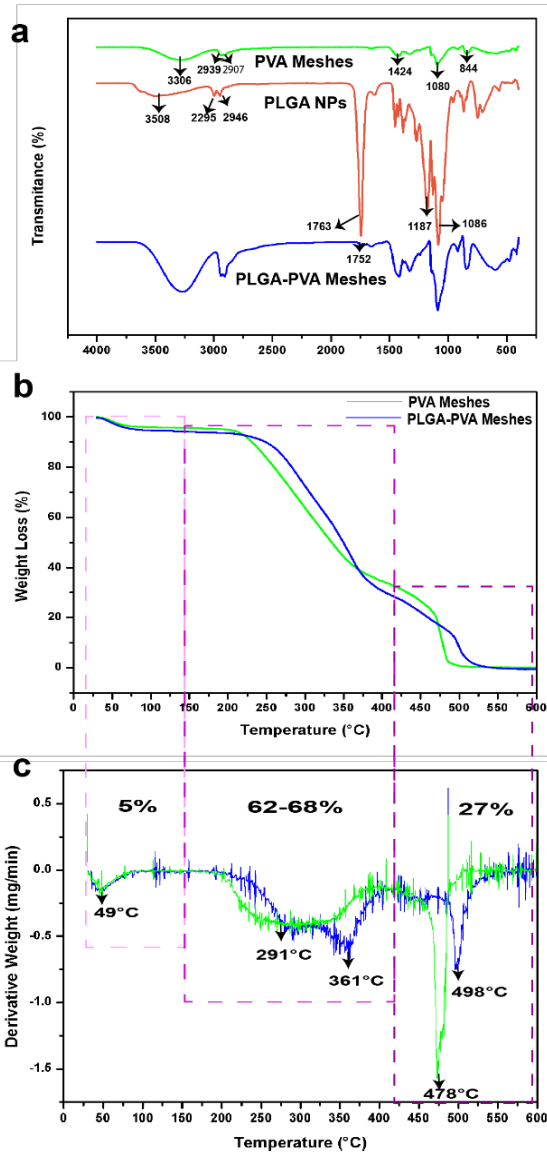


Figure 3. a) ATR-FTIR spectra of PVA meshes, PLGA NPs, and PLGA-PVA meshes. b) TGA thermograms of PVA and PLGA-PVA meshes. c) DTG graphs indicating the temperature at which the maximum weight loss happens.

which promote *in vivo*-like cell behavior.^{2-4,6} It is suggested that the electrospun nanofibers within the scaffolds provide morphological and biomechanical cues that can regulate cell behavior and promote tissue regeneration, while the printed layer provides mechanical stability and support for the meshes. However, there is still a need for manufacturing bimodal

scaffolds that better tailor specific applications and expand their scope areas. For example, controlled release of drugs and/or growth factors could greatly enhance tissue regeneration *in situ*. In that regard, it is important to continuously strengthen the alliance between AM and nanomedicine to create innovative and multifunctional solutions to regenerative medicine. Herein we provide insight to the fabrication and characterization of PLGA-PVA embedded meshes with controlled and sustained drug release capabilities. All housed in extruded PLA constructs. This is a promising approach to contributing to the regenerative capacity of the proposed bimodal scaffolds.

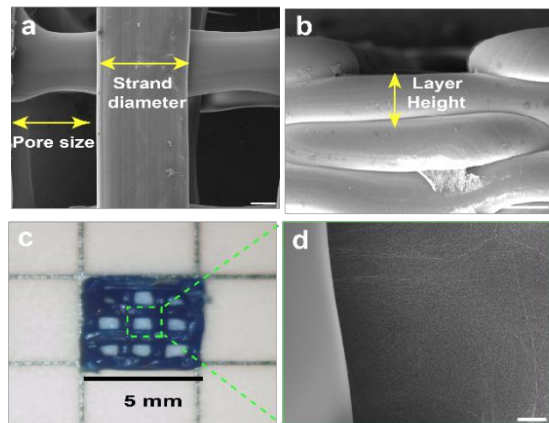


Figure 4. a-b) SEM images of 3D PLA constructs. Scale bar represents 200 μm . c) bimodal scaffolds. (f) SEM images of bimodal scaffolds. Scale bar represents 100 μm .

Conclusions.

This research has demonstrated and validated the feasibility of manufacturing bimodal scaffolds by the combination of FDM and ES. One of the most relevant contributions of this work was the embedding of PLGA-PVA meshes that can be used as drug delivery systems. The morphology of the bimodal scaffolds demonstrated that the proposed meshes were embedded successfully. This type of bimodal scaffold promises very interesting applications in tissue engineering and the biomedical sector. In addition, the use of different polymers may represent a means to achieve better control over the degradation kinetics and the release profile of the loaded bioactive agents.

Acknowledgments

This work was developed with financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) through its Programa Nacional de Posgrados de Calidad with project CF-19 No.140617. To PAPIIT-UNAM with project No. IG100220. To Research Group in Advanced Manufacturing at Tecnológico de Monterrey for financial support and infrastructure. We would like to thank the support of Regina Vargas for her contribution to characterization of samples.

References.

- (1) *Cutting-Edge Enabling Technologies for Regenerative Medicine*; Chun, H. J., Park, C. H., Kwon, I. K., Khang, G., Eds.; Advances in Experimental Medicine and Biology; Springer Singapore: Singapore, 2018; Vol. 1078.
- (2) dos Santos, J.; Oliveira, R. S.; Oliveira, T. V.; Velho, M. C.; Konrad, M. V.; da Silva, G. S.; Deon, M.; Beck, R. C. R. 3D Printing and Nanotechnology: A Multiscale Alliance in Personalized Medicine. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (16), 2009691.
- (3) dos Santos, D. M.; de Annunzio, S. R.; Carmello, J. C.; Pavarina, A. C.; Fontana, C. R.; Correa, D. S. Combining Coaxial Electrospinning and 3D Printing: Design of Biodegradable Bilayered Membranes with Dual Drug Delivery Capability for Periodontitis Treatment. *ACS Appl. Bio Mater.* **2022**, *5* (1), 146–159.
- (4) Lara-Padilla, H.; Mendoza-Buenrostro, C.; Cardenas, D.; Rodriguez-Garcia, A.; Rodriguez, C. Influence of Controlled Cooling in Bimodal Scaffold Fabrication Using Polymers with Different Melting Temperatures. *Materials* **2017**, *10* (6), 640.
- (5) Vazquez-Armendariz, J.; Tejeda-Alejandre, R.; Rodriguez-Garcia, A.; Vega-Cantu, Y. I.; Mendoza-Buenrostro, C.; Rodriguez, C. A. Influence of Controlled Cooling on Crystallinity of Poly(L-Lactic Acid) Scaffolds after Hydrolytic Degradation. *Materials* **2020**, *13* (13), 2943.
- (6) Wang, Z.; Wang, Y.; Yan, J.; Zhang, K.; Lin, F.; Xiang, L.; Deng, L.; Guan, Z.; Cui, W.; Zhang, H. Pharmaceutical Electrospinning and 3D Printing Scaffold Design for Bone Regeneration. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2021**, *174*, 504–534.
- (7) Kumar, R.; Kumar, M.; Tyagi, R.; Singh, R. Electrospinning Based Nanofibers for 3D Printing Applications. In *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*; Elsevier, 2022; pp 253–263.
- (8) Torres-Martinez, E. J.; Pérez-González, G. L.; Serrano-Medina, A.; Grande, D.; Vera-Graziano, R.; Cornejo-Bravo, J. M.; Villarreal-Gómez, L. J. Drugs Loaded into Electrospun Polymeric Nanofibers for Delivery. *J Pharm Pharm Sci* **2019**, *22*, 313–331.
- (9) Sequeira, J. A. D.; Pereira, I.; Ribeiro, A. J.; Veiga, F.; Santos, A. C. Surface Functionalization of PLGA Nanoparticles for Drug Delivery. In *Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications*; Elsevier, 2020; pp 185–203.
- (10) Dagtepe, P.; Chikan, V. Quantized Ostwald Ripening of Colloidal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (39), 16263–16269. <https://doi.org/10.1021/jp105071a>.
- (11) Bootdee, K.; Nithitanakul, M. Poly(d,l-Lactide-Co-Glycolide) Nanospheres within Composite Poly(Vinyl Alcohol)/Aloe Vera Electrospun Nanofiber as a Novel Wound Dressing for Controlled Release of Drug. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **2021**, *70* (4), 223–230.
- (12) Torres-Martínez, E. J.; Vera-Graziano, R.; Cervantes-Uc, J. M.; Bogdanchikova, N.; Olivas-Sarabia, A.; Valdez-Castro, R.; Serrano-Medina, A.; Iglesias, A. L.; Pérez-González, G. L.; Cornejo-Bravo, J. M.; Villarreal-Gómez, L. J. Preparation and Characterization of Electrospun Fibrous Scaffolds of Either PVA or PVP for Fast Release of Sildenafil Citrate. *e-Polymers* **2020**, *20* (1), 746–758.