



# MEMORIAS EN EXTENSO

## Preparación de membranas poliméricas a partir de polisulfona (PSU) y PIM-1 y su aplicación en la separación selectiva de gases

Cynthia Carolina Xix-Rodríguez<sup>a</sup>, Griselda Castruita-de León<sup>b</sup>, Luis Alfonso García-Cerda<sup>a</sup>

<sup>a</sup>) Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294; <sup>b</sup>) CONAHCYT – Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294; \*E-mail: [cynthia.xix.d20@ciga.edu.mx](mailto:cynthia.xix.d20@ciga.edu.mx); [griselda.castruita@ciga.edu.mx](mailto:griselda.castruita@ciga.edu.mx)

**Resumen:** En este trabajo se presenta la preparación de membranas poliméricas utilizando polisulfona (PSU) como matriz principal y un polímero de microporosidad intrínseca (PIM-1) a diferentes concentraciones (5, 10 y 20% en peso) como fase adicional para mejorar el transporte de gases a través de la membrana. El PIM-1 se sintetizó por medio de una reacción de policondensación y las membranas se prepararon por el método de vaciado en placa por evaporación de disolvente. Las membranas obtenidas se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y pruebas mecánicas. En los espectros de FTIR se identificaron las vibraciones de los enlaces  $-C\equiv N-$ ,  $-C-O-$  y  $-C-H-$  de los grupos metilos y metilenos característicos del PIM-1 y la PSU. En los difractogramas de DRX se observó que el halo amorfo a  $18.5^\circ$  de  $2\theta$  de la membrana de PSU se desplaza a ángulos menores en las membranas con PIM-1. En los estudios de las propiedades de transporte de gases se observó un incremento de tres veces más en la permeabilidad tanto del  $CO_2$  como del  $CH_4$  por la presencia de PIM-1 en comparación con la membrana de PSU. Cabe mencionar que la permeabilidad del  $CO_2$  es la más favorecida en el sistema debido al incremento en la cantidad de PIM-1 en la membrana, ya que este es un material microporoso con una permeabilidad mayor que la PSU.

### Introducción

Hoy en día, la separación de gases es de vital importancia en la industria química y energética, debido a que llevan a cabo procesos importantes como purificación de componentes químicos para su uso en combustibles limpios y aislamiento de gases puros, lo cual es de gran importancia en la vida diaria. A nivel industrial, la elección de un proceso de separación depende de una gran variedad de factores los cuales incluyen la pureza, recuperación, la tasa de flujo y el costo de producción. En la actualidad, la destilación criogénica, la adsorción por cambio de presión, la adsorción por cambio de temperatura y las tecnologías de adsorción química son los métodos más usados para la separación de gases a nivel comercial debido a los costos a grandes escalas y su capacidad para aislar productos de alta pureza. A lo largo de los años, se ha trabajado para encontrar alternativas de menor costo y más eficientes para la separación de gases, como la separación por membranas, esto para reducir la huella de carbono y energía<sup>1</sup>.

Las membranas a base de polímeros han sido utilizadas ampliamente para la separación de gases, como la eliminación de dióxido de carbono del gas natural, oxígeno del aire, recuperación de hidrógeno y, actualmente, en la captura de dióxido de carbono<sup>2</sup>. Lo anterior se debe a que las membranas poliméricas poseen propiedades de transporte de gases fácilmente controlables y adicionalmente su costo de producción es bajo; sin embargo, presentan algunas desventajas como baja permeabilidad y selectividad, que se deben considerar para su aplicación a gran escala<sup>3,4</sup>.

Las membranas que actualmente se utilizan en la separación de gases industriales están principalmente fabricadas con polímeros vítreos, como poliimidas (PI), polisulfonas (PSU) y acetato de celulosa (CA). Estos materiales presentan generalmente selectividades altas (por ejemplo,  $CO_2/CH_4 = 32.5$  para la PSU)<sup>5</sup> pero una baja permeabilidad (por ejemplo,  $CO_2 = 4.5$  Barrer para PSU)<sup>6</sup>, esto debido a que su volumen libre es bajo. Es por lo anterior que hoy en día se han realizado diversos estudios para

encontrar materiales con un alto volumen libre en su estructura.

Tal es el caso de los polímeros de microporosidad intrínseca (PIM), como el PIM-1, el cual cuenta con una estructura del tipo escalera y sitios de contorsión voluminosos y rígidos en la cadena principal del polímero, los cuales restringen la rotación de las cadenas y evitan su empaquetamiento de manera eficiente, permitiendo que presenten un alto volumen libre en su estructura<sup>7,8</sup>. Las membranas preparadas a partir de este polímero presentan una gran fracción de volumen libre y con ello una alta permeabilidad para diversos gases, especialmente para el CO<sub>2</sub>, lo anterior debido a su alta solubilidad a través del material, además que presenta una selectividad adecuada<sup>9,10</sup>.

Además del PIM-1, la polisulfona (PSU), es uno de los polímeros más investigados para su uso en membranas para la separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Las propiedades de permeación de la PSU se han estudiado ampliamente para la separación de gases y su facilidad de procesamiento hace que sea adecuada para una amplia gama de aplicaciones como en procesos de micro/ultrafiltración, pervaporación, hemodiálisis, etc. A lo largo de los años, en varias investigaciones se han estudiado las propiedades de permeabilidad de membranas de PSU a gases puros y algunas ya se utilizan ampliamente en la industria<sup>6,11,12</sup>.

Las mezclas de polímeros se consideran como uno de los métodos más prácticos para mejorar las propiedades de las membranas, debido a que combinan las propiedades de diferentes materiales en un nuevo compuesto con un rendimiento específico. Además, las mezclas tienen una gran ventaja debido a su reproducibilidad, simplicidad y menor costo<sup>13</sup>. En los últimos años se han realizado diversas investigaciones de mezclas de polímeros y su aplicación en membranas de separación de gases, Yong y colaboradores<sup>14</sup>, por ejemplo, realizaron mezclas de polifenilsulfona sulfonada (ssPPSU) con diferentes grados de sulfonación y PIM-1; las membranas de ssPPSU por sí solas presentaban baja

permeabilidad, pero una selectividad alta, y al añadirle el PIM-1 la permeabilidad aumentó para todos los gases.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la preparación de membranas poliméricas puras de PSU y PIM-1, y sus mezclas a diferente composición, así como sus caracterizaciones y los ensayos realizados de permeabilidad de mezcla de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

### Parte experimental

**Materiales.** Para la preparación de las membranas poliméricas se utilizó polisulfona comercial (PSU) UDEL P – 1700 suministrada por Solvay. Para la obtención del polímero de microporosidad intrínseca (PIM-1) se utilizaron los siguientes reactivos: 1,4-dicianotetrafluorobenceno (DCTB), 5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1.1'-espirobisindano (TTSBI), carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), dimetilacetamina (DMAc), tolueno, metanol y tetrahidrofurano (THF). El DCTB fue purificado previamente mediante sublimación a una temperatura de 140 °C y en atmósfera de nitrógeno y vacío.

**Síntesis de PIM-1.** La síntesis del PIM-1 se llevó a cabo por una reacción de policondensación por 60 min, con una temperatura de 155 °C y bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. El material obtenido se precipitó en metanol y fue recuperado por filtración. Para la completa purificación del polímero, se realizó una reprecipitación del polímero, disolviéndolo en THF y precipitando de nueva cuenta en metanol. Por último, se realizó un lavado en agua desionizado a 100 °C por 16 h para la eliminación de residuos de sal. El peso molecular obtenido fue de 27,711 Da.

### Preparación de membranas poliméricas.

La preparación de las membranas se realizó a través del método por evaporación de disolvente. Se prepararon membranas poliméricas de PSU y PIM-1 así como membranas a partir de mezclas de PSU/PIM-1 en diferentes composiciones, como se presenta en la tabla 1.

**Tabla 1.** Composición de membranas a base de polímeros

Membrana	PSU (% en peso)	PIM-1 (% en peso)
PSU	100	0
PIM-1	0	100
PSU/PIM-1 95/5	95	5
PSU/PIM-1 90/10	90	10
PSU/PIM-1 80/20	80	20

Para la membrana de PSU, se colocaron 200 mg de polímero en un vial y se agregaron 2 mL de cloroformo previamente filtrado, se colocó en una parrilla de agitación y se dejó disolviendo por 24 h. La solución polimérica se vertió en un molde y se colocó un embudo invertido para la evaporación controlada de disolvente. Por otra parte, la preparación de membranas a partir de mezclas poliméricas se realizó de la misma manera descrita anteriormente. Una vez obtenidas las membranas, se caracterizaron por FTIR, TGA, DRX y pruebas mecánicas.

**Pruebas de permeabilidad de gases de membranas.** La evaluación de permeabilidad de las membranas se llevó a cabo en un sistema con mezcla de gases binaria (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, 50/50% mol) a presiones de alimentación de 40, 80 y 120 psi y a una temperatura de 35 °C. Para cuantificar las concentraciones del gas permeado se utilizó un cromatógrafo 490 Micro GC Agilent equipado con un detector de conductividad térmica utilizando helio (He) como gas de arrastre con un flujo de 10 mL/min.

La permeabilidad (en Barrer), para cada gas fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$P = \frac{l * X_{perm} * V_p}{a * ((X_{ali}p_{ali}) - (X_{perm}p_{perm}))}$$

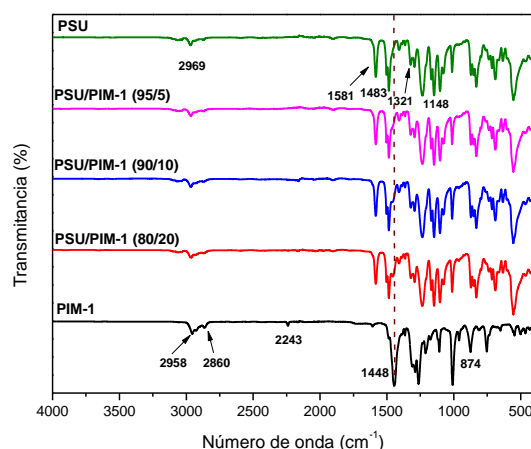
Donde *l* es el espesor de la membrana (entre 80 y 100 μm), *X<sub>perm</sub>* es la fracción molar del permeado, *V<sub>p</sub>* es el flujo de arrastre (cm<sup>3</sup> STP/s), *a* es el área efectiva de análisis (cm<sup>2</sup>), *X<sub>ali</sub>* es la fracción molar de alimentación, *p<sub>ali</sub>* es la presión parcial de alimentación y *p<sub>perm</sub>* la presión parcial del permeado que normalmente tiene valores cercanos a la presión atmosférica (cm Hg). La selectividad (*S*) es la relación de permeabilidades de CO<sub>2</sub>

y CH<sub>4</sub>, calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}}$$

### Resultados y discusión

En la figura 1 se presentan los espectros de FTIR obtenidos para las membranas de PSU y PIM-1 puras, así como también los espectros de las membranas obtenidas de las mezclas.

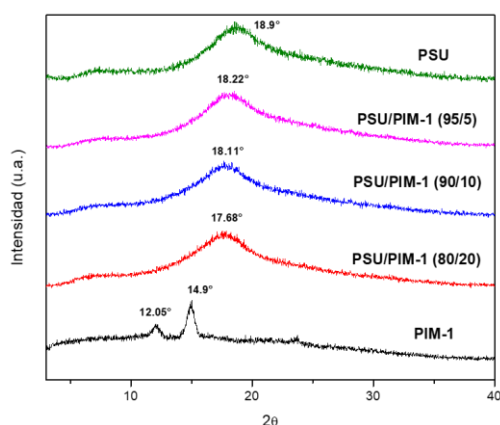


**Figura 1.** Espectros de FTIR de las membranas poliméricas.

En el espectro de la membrana de PIM-1, la banda de estiramiento en 2243 cm<sup>-1</sup> corresponde al grupo nitrilo de la cadena principal (-CN). Por otra parte, la región en 1269 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento del enlace -CO. Por último, la banda en 874 cm<sup>-1</sup> es asociada a los enlaces -CH de los grupos aromáticos de la estructura. Por su parte, la membrana de PSU presenta una banda en 2969 cm<sup>-1</sup> correspondiente al estiramiento del grupo metil (-CH<sub>3</sub>) de la unidad de isopropilideno de la cadena principal. Las bandas de estiramiento encontradas en 1581 – 1483 cm<sup>-1</sup> corresponden a los anillos bencénicos en la unidad repetitiva. Por otra parte, las bandas de estiramiento del grupo sulfona se observan en 1321 y 1148 cm<sup>-1</sup>. Las señales encontradas son correspondientes a lo reportado en la literatura. Al igual que el PIM-1, la PSU presenta enlaces -C-O, estas vibraciones de estiramiento asimétricos se encuentran en frecuencias de 1250 y 1010 cm<sup>-1</sup>

1. Con lo anterior, se pueden comparar los espectros obtenidos de las membranas con mezclas de polímeros y sus blancos, y se observa la presencia dominante de bandas de estiramientos correspondientes a la PSU, sin embargo, estas señales se ven influenciadas por la presencia del PIM-1 en el sistema, como en el caso de la membrana PSU/PIM-1 80/20 en la cual la señal correspondiente a  $1448\text{ cm}^{-1}$  del PIM-1 comienza a observarse en el espectro de las membranas compuestas.

En la figura 2 se muestran los difractogramas de DRX correspondientes a las membranas PIM-1, PSU y sus mezclas. Como se observa en la imagen, para el caso del PIM-1 el difractograma muestra picos característicos en  $12.05^\circ$  y  $14.95^\circ$  de  $2\theta$  y con una distancia interplanar (calculada por medio de la Ley de Bragg) de  $7.35\text{ \AA}$  y  $5.95\text{ \AA}$ , los cuales corresponden a las distancias promedio de cadena-cadena del polímero empaquetadas de manera eficiente y cadenas de polímero empaquetadas de manera menos eficiente, respectivamente, debido a la estructura microporosa y en escalera del PIM-1.

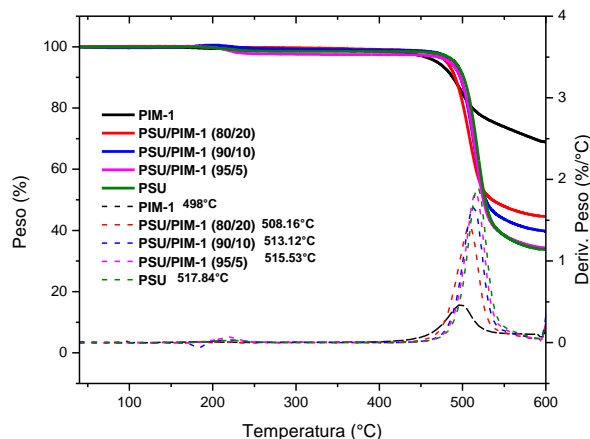


**Figura 2.** Difractogramas de DRX para membranas poliméricas.

Por otra parte, el patrón de difracción de la membrana de PSU muestra un material amorfo y tiene un pico ancho de difracción con un máximo en  $18.9^\circ$  de  $2\theta$  con un espacio interplanar de  $4.75\text{ \AA}$ . Para las membranas de mezcla de PSU/PIM-1 95/5, 90/10 y 80/20, se observa un pico ancho en  $18.22^\circ$  para la membrana compuesta de 95% PSU y 5% de PIM-1. Conforme aumenta la cantidad de PIM-

1 en la membrana, este pico se desplaza hacia ángulos menores, llegando hasta  $17.68^\circ$  para el caso de la membrana PSU/PIM-1 80/20. Además, el espaciamento interplanar aumenta de  $4.93\text{ \AA}$  para la membrana de PSU/PIM-1 95/5 hasta  $5.07\text{ \AA}$  para la membrana de PSU/PIM-1 80/20. Esto se debe a la presencia del PIM-1 en el sistema, donde las interacciones del polímero con la PSU generan un cambio en el espaciamento entre cadenas, influenciado por la estructura tipo escalera del PIM-1.

La estabilidad térmica de las membranas se evaluó por medio de TGA. En la figura 3 se observan los termogramas obtenidos para las membranas de PSU y PIM-1 puras, así como sus mezclas PSU/PIM-1 95/5, 90/10 y 80/20. Como se puede visualizar, la membrana de PIM-1 y la de PSU presentan altas temperaturas de degradación de  $498^\circ\text{C}$  y  $517^\circ\text{C}$ , respectivamente, esto debido a que la estructura de ambos polímeros presenta anillos aromáticos en la cadena principal.

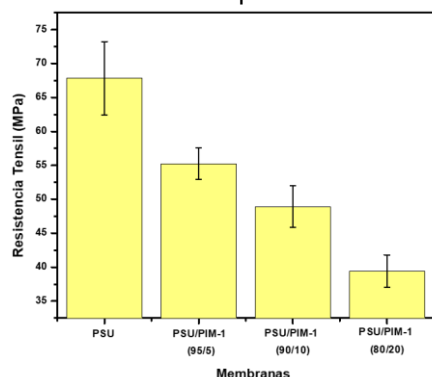


**Figura 3.** Termogramas de TGA para membranas poliméricas.

Se observa que, al añadir el PIM-1 a la matriz polimérica de PSU la temperatura de degradación de las membranas se reduce en comparación a la de PSU, disminuyendo de  $517.84^\circ\text{C}$  para la PSU, hasta  $508^\circ\text{C}$  para la membrana de PSU/PIM-1 80/20, obteniendo una estabilidad térmica cercana a la de PIM-1.

Por otra parte, se realizaron pruebas mecánicas hasta la ruptura para las

membranas de PSU, PSU/PIM-1 95/5, PSU/PIM-1 90/10 y PSU/PIM-1 80/20, de las cuales se evaluaron 5 muestras de cada una. La resistencia a la tensión de las membranas se presenta en la figura 4, en la cual se observa que al añadir el PIM-1 existe una disminución de hasta 41% para la membrana de PSU/PIM-1 80/20 comparada con la membrana de PSU. Este comportamiento podría contribuirse a la disminución de interacciones entre las cadenas poliméricas del PIM-1 con la matriz polimérica de PSU.



**Figura 4.** Resistencia tensil de las membranas PSU, PSU/PIM-1 95/5, 90/10 y 80/20.

**Permeabilidad de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de las membranas poliméricas.** Las membranas muestran un comportamiento similar para las muestras de PSU, PSU/PIM-1 95/5, 90/10 y 80/20 donde la permeabilidad de CO<sub>2</sub> es mayor que la permeabilidad de CH<sub>4</sub>, debido a que la estructura de los polímeros presenta grupos polares los cuales son afines al CO<sub>2</sub>. Esto ha sido ampliamente reportado en la literatura y se fundamenta en el mecanismo de solución/difusión, donde el CO<sub>2</sub> se disuelve en la frontera de la membrana y se difunde a través del volumen libre presente entre las cadenas poliméricas, efecto que se lleva a cabo gracias a un gradiente de concentración.

Además, los análisis de permeabilidad para el gas CO<sub>2</sub> de las membranas a base de mezclas poliméricas muestran el siguiente comportamiento: PSU/PIM-1 90/10 > PSU/PIM-1 80/20 > PSU/PIM-1 95/5 > PSU. Lo anterior es debido a la incorporación del PIM-1, ya que es un polímero que presenta porosidades y propicia el paso de CO<sub>2</sub> en las

diferentes membranas. Por otra parte, para el caso del gas CH<sub>4</sub> la permeabilidad en las membranas con PIM-1 aumenta hasta tres veces más, para el caso de la membrana PSU/PIM-1 95/5, pero en menor proporción comparado con CO<sub>2</sub>. Esto se debe a la estructura en escalera del PIM-1 la cual le permite tener un determinado tamaño de poro, actuando como una malla molecular que permite el paso de las moléculas de menor tamaño cinético (CO<sub>2</sub> = 3.3 Å) y restringe las de mayor tamaño (CH<sub>4</sub> = 3.8 Å).

### Conclusiones

Al añadir el PIM-1 a la matriz polimérica de PSU, la permeabilidad aumenta de manera significativa hasta un 900% a diferencia de la membrana de PSU pura. De igual manera se observa que las membranas se rigen bajo el mecanismo de solución/difusión por la naturaleza de PIM-1. Para la selectividad de las membranas, esta se mantiene al agregar el PIM-1 a la matriz de PSU, esto se debe al efecto de competitividad de los gases permeantes.

### Agradecimientos

Cynthia Xix agradece al CONAHCYT por la beca nacional No. 851433 para estudios de doctorado. G. Castruita agradece al Programa Investigadoras e Investigadores por México del CONAHCYT. Los autores agradecen el apoyo técnico para la realización de este trabajo a: Lic. Julieta Sánchez Salazar, Q.F.B. Bertha A. Puente Urbina, Dr. Germán Alvarado Tenorio, Ing. Adán Herrera Guerrero, M. C. Myrna Salinas Hernández, Lic. Myriam Lozano Estrada, Lic. Maricela García Zamora y M.C. María Teresa Rodríguez Hernández.

### Referencias

- (1) Kang, D.-Y.; Lee, J. S. Challenges in Developing MOF-Based Membranes for Gas Separation. *Langmuir* 2023, 39, 2871–2880.
- (2) Barnett, J. W.; Bilchak, C. R.; Wang, Y.; Benicewicz, B. C.; Murdock, L. A.; Bereau, T.; Kumar, S. K. Designing Exceptional Gas-Separation Polymer Membranes Using Machine Learning. *Sci Adv* 2020, 6.

- (3) Susanto, H.; Ulbricht, M. Polymeric Membranes for Molecular Separations. In *Membrane Operations*; Drioli, E., Giorno, L., Eds.; Wiley-VCH: Alemania, 2009; pp 19–43.
- (4) Hu, C.-C.; Cheng, P. H.; Chou, S. C.; Lai, C. L.; Huang, S. H.; Tsai, H. A.; Hung, W. S.; Lee, K. R. Separation Behavior of Amorphous Amino-Modified Silica Nanoparticle/Polyimide Mixed Matrix Membranes for Gas Separation. *J Memb Sci* 2020, 595.
- (5) Koops, G. H.; Nolten, J. A. M.; Mulder, M. H. V.; Smolders, C. A. Selectivity as a Function of Membrane Thickness: Gas Separation and Pervaporation. *J Appl Polym Sci* 1994, 53, 1639–1651.
- (6) Julian, H.; Wenten, I. G. Polysulfone Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation: State of the Art. *IOSR Journal of Engineering* 2012, 2 (3), 484–495.
- (7) Budd, P. M.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Ghanem, B. S.; Reynolds, K. J.; Mckeown, N. B.; Fritsch, D. Gas Separation Membranes from Polymers of Intrinsic Microporosity. *J Memb Sci* 2005, 251 (1), 263–269.
- (8) Hou, R.; Smith, S. J. D.; Konstas, K.; Doherty, C. M.; Easton, C. D.; Park, J.; Yoon, H.; Wang, H.; Freeman, B. D.; Hill, M. R. Synergistically Improved PIM-1 Membrane Gas Separation Performance by PAF-1 Incorporation and UV Irradiation. *J Mater Chem A Mater* 2022, 10, 10107–10119.
- (9) Bengtson, G.; Neumann, S.; Filiz, V. Membranes of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1) Modified by Poly (Ethylene Glycol). *Membranes (Basel)* 2017, 7 (2), 28.
- (10) Liu, M.; Nothling, M. D.; Webley, P. A.; Jin, J.; Fu, Q.; Qiao, G. G. High-Throughput CO<sub>2</sub> Capture Using PIM-1 @ MOF Based Thin Film Composite Membranes. *Chemical Engineering Journal* 2020, 396, 125328.
- (11) Abdelrasoul, A.; Doan, H.; Lohi, A.; Cheng, C.-H. Morphology Control of Polysulfone Membranes in Filtration Processes: A Critical Review. *ChemBioEng Reviews* 2015, 2 (1), 22–43.
- (12) Aguilar-Vega, M.; Paul, D. R. Gas Transport Properties of Polycarbonates and Polysulfones with Aromatic Substitutions on the Bisphenol Connector Group. *J Polym Sci B Polym Phys* 1993, 31 (11), 1599–1610.
- (13) Guerrica-Echevarria, G.; Eguiazábal, J. I.; Nazábal, J. Partially Miscible Blends Based on a Polyarylate and Poly(Trimethylene Terephthalate). *J Appl Polym Sci* 2004, 92, 1559–1561.
- (14) Yong, W. F.; Lee, Z. K.; Chung, T.; Weber, M.; Staudt, C.; Maletzko, C. Blends of a Polymer of Intrinsic Microporosity and Partially Sulfonated Polyphenylenesulfone for Gas Separation. *ChemSusChem* 2016, 9, 1953–1962.

# Membranas de residuos de poliestireno expandido sulfonado para remoción de colorantes

Stephania Santana Luna<sup>a</sup>, María Ortencia González Díaz<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida Yucatán, 97200, México. <sup>b</sup> Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología. \*maria.gonzalez@cicy.mx

**Resumen:** En este trabajo se presenta el desarrollo de membranas asimétricas planas obtenidas a partir de residuos de PSE para la eliminación de colorantes. Previamente los residuos de PSE fueron modificados químicamente mediante una reacción de sulfonación a dos diferentes concentraciones, con el objetivo de mejorar la resistencia al ensuciamiento de las membranas, su morfología y su desempeño en la purificación de agua residual. Las membranas se elaboraron usando la técnica de inversión de fase inducida por no-solvente. La morfología superficial y transversal de las membranas de PSE analizada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) presentó una superficie densa y una morfología altamente porosa tipo esponja en la sección transversal. De acuerdo con la determinación del ángulo de contacto, la hidrofiliicidad de la superficie de las membranas aumenta con el incremento del grado de sulfonación. El grado de sulfonación experimental determinado por una titulación ácido-base coincidió con los datos teóricos con valores entre 3 y 10%. Los resultados de flujo a través de las membranas, el porcentaje de ensuciamiento en la superficie, así como el desempeño de las membranas asimétricas en la eliminación de tintes serán discutidos.

## Introducción

La crisis actual del agua es uno de los problemas más grandes a nivel global, su ciclo se ve afectado debido al cambio climático, por lo que numerosas regiones del mundo se encuentran en sequías graves y periodos cortos de precipitación extrema, provocando una amenaza a la supervivencia de la población. México es uno de los 25 países del mundo que enfrenta un mayor estrés hídrico. Su nivel de estrés hídrico es "alto", lo que significa que cada año se extrae una media del 40% del agua disponible para su uso [1]. Dentro de este contexto, el desarrollo de tecnologías que resulten en procesos más simples y económicos para tratamiento de aguas es de suma importancia. El tratamiento de agua por medio de membranas poliméricas es una de las tecnologías de mayor aceptación.

Por otro lado, el uso excesivo de materiales poliméricos se ha convertido en un problema. Actualmente, millones de toneladas de plástico son desechados anualmente en todo el mundo, la mayoría de ellos son tirados en vertederos o

incinerados. En particular, el poliestireno expandido (PSE) se usa ampliamente en envases desechables de un solo uso y materiales de embalaje, pero con una reciclabilidad muy baja [2]. Los residuos plásticos de PSE representan una prometedora fuente de materia prima para el desarrollo de compuestos termoplásticos especialmente debido a su gran volumen y bajo costo de este material que prácticamente sería un desecho. Recientemente, han sido considerados un material potencial para la obtención de resinas de intercambio iónico para la remoción de metales pesados ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , y  $\text{Cd}^{2+}$ ) en aguas residuales [2, 3], así como para la adsorción de norfloxacin -antibiótico sintético (fluoroquinolona) de segunda generación [4].

En este trabajo se presenta el desarrollo de membranas asimétricas planas obtenidas a partir de residuos de PSE para la eliminación de colorantes y sales. Se utilizará como alternativa la sulfonación directa del poliestireno reciclado usando clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS) para mejorar la re-

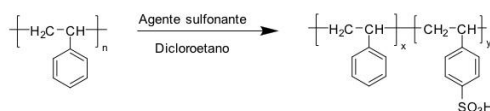


sistencia al ensuciamiento de las membranas, su morfología y su desempeño en la purificación de agua residual.

### Parte experimental.

**Materiales.** Poliestireno expandido (PSE, con peso molecular de  $72 \times 10^3$  g/mol) obtenido de empaques de un solo uso, clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS, 99.0%), 1-2-dicloroetano (DCE, 99.8%), etanol (EtOH, CTR Scientific, 96%), 1-propanol (CTR Scientific, grado reactivo), 2-propanol (CTR Scientific, grado reactivo) goma xantana, N-metil-2-pirrolidina anhidro (NMP, 99.5), colorante negro reactivo 5.

**La sulfonación del PSE** se llevó a cabo usando clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS) como agente sulfonante y dicloroetano (DCE) como disolvente (ver Esquema 1) a temperatura ambiente durante 6 h de reacción. La sulfonación se llevó a cabo a 3 y 5 %.



**Esquema 1.** Reacción de sulfonación de residuos de PSE.

El grado de sulfonación (GS) fue calculado por titulación, de acuerdo con lo reportado en la literatura [5].

### Elaboración de las Membranas asimétricas planas:

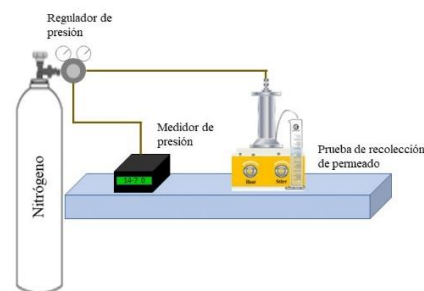
Las membranas se elaboraron por el método de inversión de fases usando un baño de coagulación de 1-propanol/2-propanol (50%50 %v) conteniendo 0.2% de  $\text{NaHCO}_3$  a temperatura ambiente. Se preparó una solución al 22 % en NMP. La solución polimérica se colocó en una placa de vidrio y se realizó el rasamiento de la solución por la superficie con ayuda de una cuchilla para rasado de película previamente graduada a 45  $\mu\text{m}$  de espesor. Inmediatamente se colocó en el baño de coagulación. Por último, la membrana se conservó en agua hasta su uso.

**Instrumentación.** Las micrografías de la morfología de la sección superficial y transversal de las membranas previamente

metalizadas, se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-630LV. Las membranas se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un intervalo de 4000 a  $400\text{cm}^{-1}$ , usando un espectrofotómetro Nicolet 8700 FTIR-Thermo Scientific. La prueba de ángulo de contacto se realizó con un goniómetro marca Ramé-Hart modelo 590.

### Prueba de flujo y retención de proteínas.

Las pruebas de flujo, anti-ensuciamiento y retención de proteínas se realizaron en una celda de alta presión Sterlitech HP4750 (ver Figura 1). La prueba de flujo y retención se llevó a cabo controlando la presión a 20 bar.



**Figura 1.** Experimentos de permeación en celda Sterlitech HP4750

La prueba consiste en la medición de un flujo de agua inicial ( $J_{w1}$ ) a través de las membranas, seguido de la medición de una solución de 2000 ppm de goma xantana ( $J_{w2}$ ) y finalmente, la medición de un flujo final de agua ( $J_{w3}$ ). Cada flujo se midió por duplicado con un total de 50 mL por prueba. El flujo a través de la membrana se calculó con la siguiente ecuación.

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

Donde V es el volumen filtrado, A es el área efectiva ( $14.6 \text{ cm}^2$ ) y t es el tiempo en que se realizó la prueba (horas).

La relación de recuperación de flujo por reciclado (RFR) de la membrana se calculó con la ecuación 2:

$$RFR (\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (2)$$

Donde  $J_{w2}$  y  $J_{w1}$  son los flujos obtenidos al finalizar la prueba y al iniciarla, respectivamente.

**Rechazo de colorantes:** Se hizo pasar a través de las membranas una solución de 50 ppm de negro reactivo 5. Se utilizó un espectrómetro UV-vis (Biotek, cita3) ajustado a 660 nm para medir la concentración del colorante.

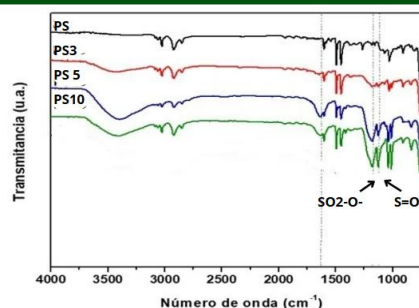
### Resultados y discusión

Se obtuvo un grado de sulfonación de 3.4 y 5.5%, el cual fue cuantificado por medio de una titulación ácido-base. Estos valores coinciden con los valores de GS teóricos, lo cual confirma que el método de sulfonación se llevó a cabo de manera exitosa.

**Tabla 1.** Grado de sulfonación, valores de ángulo y flujo de las membranas.

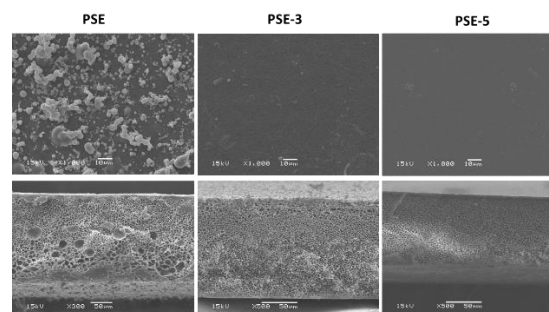
Membrana	GS exp. (%)	Angulo de contacto	Flujo inicial (L/m <sup>2</sup> h)
PSE	-	91.2	8.0
PSE-3	3.4	88.1	26.9
PSE-5	5.5	85.9	8.9

En la Figura 2 se presenta el espectro FTIR de las membranas. Se observaron las principales bandas características del poliestireno como son los enlaces C-H de los anillos aromáticos y alifáticos y las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=C aromáticos. Además, las membranas con diferentes grados de sulfonación presentan 2 señales alrededor de 1184 y 1042 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo -SO<sub>3</sub>H [6].



**Figura 3.** Espectro FTIR de las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5.

En la morfología de las membranas (Figura 3) se observa que la membrana de PS no sulfonado presenta macroporos, mientras que las sulfonadas presentan una estructura uniforme tipo esponja con superficies densas. Este comportamiento se atribuye principalmente a una precipitación más lenta de las membranas sulfonadas al 3 y 5%, que conlleva a una menor cantidad de macroporos en la zona transversal, y una superficie densa y selectiva.



**Figura 3.** Imagen superficial y transversal de las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5.

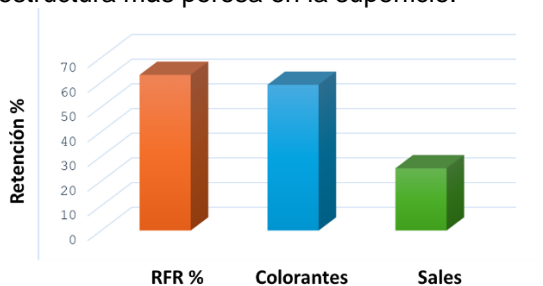
Por otro lado, la hidrofiliicidad en la superficie de las membranas es una de las características más importantes para mejorar la propiedad antiincrustante. Un método conveniente para determinar el grado de hidrofiliicidad es la determinación del ángulo de contacto. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de ángulo de contacto para las membranas de PSE y de PSE sulfonados. El ángulo de contacto disminuyó significativamente en las membranas sulfonadas PSE-3 y PSE-5, lo cual indican que la hidrofiliicidad de la superficie fue mejorada debido a los grupos –

SO<sub>3</sub>H que presentan un carácter hidrofílico polar [7].

### Permeación y desempeño en la retención de colorantes.

Se ha demostrado que al incrementar la hidrofiliicidad de las membranas aumenta la afinidad entre el agua y la superficie de la membrana, lo cual promueve un incremento del flujo de agua. Sin embargo, el flujo también tiene una relación directa con la cantidad y tamaño de poros en la superficie, así como la distribución de éstos, además del grosor de la membrana. En la Tabla 1, se presentan los resultados de la prueba de flujo de las membranas. La membrana que presentó mayor flujo inicial fue la de PSE-3, lo cual se atribuye tanto a la mayor hidrofiliicidad como a su tamaño de poros.

La Figura 4 presenta los resultados de recuperación de flujo retención (%) de sales y colorantes de la membrana PSE-3. Después del paso de la solución con proteínas, el flujo de PSE-3 disminuyó a 15.8 L/m<sup>2</sup>h, obteniendo una recuperación del 59%. Esta recuperación indica que se presentó cierto grado de ensuciamiento en la superficie de la membrana. Las membranas de PSE y PSE-5 por su estructura superficial densa, fue difícil cuantificar el RFR. Se sugiere modificar el baño de coagulación o bien introducir un aditivo formador de poros para obtener una estructura más porosa en la superficie.



**Figura 4.** FRR (%) y retención de colorantes y sales de la membrana PSE-3.

Por otra parte, la membrana PSE-3 fue capaz de separar el colorante negro reactivo 5 hasta en un 53%, mientras que el rechazo a sales fue de 22%.

### Conclusiones.

Se obtuvieron membranas asimétricas porosas de PS reciclado. La membrana PSE-3 de PS sulfonado presentó un buen desempeño en la remoción de contaminantes y sales. En general, los resultados demostraron que es posible dar un segundo uso al PSE de desecho para obtener un producto de alto valor en forma de membranas para el tratamiento de agua.

### Agradecimientos.

Al proyecto ciencia de frontera CONAHCYT CF-2023-I-670. Stephania Santana Luna agradece la beca de maestría otorgada por CONAHCYT.

### Referencias.

- 1) Comisión Nacional del Agua | Gobierno | gov.mx." Accessed: May 23, 2024. [Online]: <https://www.gob.mx/conagua>.
- 2) Tran, A.T.K.; Pham, T.T.; Nguyen, Q.H., Hoang, N.T.T.; Bui, D.T.; Nguyen, M.T.; Nguyen, M.K.; Van der Bruggen, B.; From waste disposal to valuable material Sulfonating polystyrene waste for heavy metal removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 104302.
- 3) Nguyen, Q.H.; Tran, A.T.K., Hoang, N.T.T.; Tran, Y.T.H.; Nguyen, T.P.; Nguyen, M.K.; Van der Bruggen, B.; Plastic waste as a valuable resource: strategy to remove heavy metals from wastewater in bench scale application. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022, 29, 42074–42089.
- 4) Shu-Hui, L.; Lu, C-C.; Lin, C.W.; Chang, S.H.; Rapid modification of waste expanded polystyrene with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/trace persulfate in one pot for effective adsorption of fluoroquinolone antibiotic and its regeneration, *Chemosphere* 2021, 271: 129529.
- 5) Bekri-Abbes, I.; Bayoudh, S.; Baklouti, M.; Papon, E.; LeClercq, D. Converting Waste Polystyrene into Adsorbent: Optimisation of Reaction Parameters and Properties. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* 2006, 22, 179–193.
- 6) Yang, C.J.; Jablonsky, M.J.; Mays, J.W.; NMR and FT-IR studies of sulfonated

- styrene-based homopolymers and copolymers. *Polymer* 2002, 43, 5125–5132.
- 7) Javid Zaidi, S. M., Polymer sulfonation – A versatile route to prepare proton-

conducting membrane material for advanced technologies, *Arab. J. Sc. Eng.* 2003, 28, 183–194.

## Desarrollo de materiales porosos a partir de emulsiones de alta fase interna (HIPEs) a base de terpenos con aplicación potencial en remediación ambiental

Cristal Cabrera Miranda<sup>1\*</sup>, Nelson Jiménez Reyes<sup>1</sup>, Hened Saade Caballero<sup>1</sup>, Myriam Lozano Estrada<sup>2</sup>, Jesús Ángel Cepeda Garza<sup>2</sup>, Ramón Enrique Díaz de León Gómez<sup>1</sup>

<sup>1,2</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd. Ing. Enrique Reyna Hermosillo No. 140. Col. San José de los Cerritos. Saltillo, COAH, México. C.P. 25294; <sup>1</sup>Procesos de Polimerización, <sup>2</sup>Laboratorio Central de Instrumentación Analítica. \*cristal.cabrera@ciqa.edu.mx

**Resumen:** En las últimas décadas, la energía petroquímica (energía fósil), se ha utilizado ampliamente desde que el desarrollo de la humanidad entró en la era industrial. El vertido de aceite en accidentes industriales o por el hundimiento de un buque petrolero o barco puede causar graves daños a los ecosistemas marinos y acuáticos, además de dañar los recursos hídricos. Lo anterior no sólo acarrea enormes pérdidas económicas, sino que también destruye el entorno ecológico y pone en riesgo la salud humana. Por lo que, la contaminación por petróleo o cualquier sustancia oleaginosa en fuentes de agua se ha convertido en uno de los principales problemas medioambientales por resolver a escala mundial.

Para evitar tales desastres medioambientales, se han desarrollado una serie de materiales destinados a la depuración inmediata de las aguas contaminadas, y uno de los materiales más eficaces y sostenibles son los materiales porosos por su alta capacidad, reutilización y bajo costo.

Entre el desarrollo de nuevos materiales absorbentes han cobrado atención la producción de emulsiones de alta fase interna (HIPEs) denominadas así porque la fase dispersa constituye más del 74% del volumen que, al combinarse con una fase continua externa menor da lugar a una emulsión muy concentrada. Si bien, la etapa actual de investigación se encuentra aún en desarrollo, se tiene planteado específicamente desarrollar una estrategia de síntesis para la obtención de HIPEs a base de terpenos y copolímeros de terpeno-acrilato de tipo aceite-en-agua (o/w) o agua-en-aceite (w/o) empleando diferentes surfactantes como estabilizadores de la emulsión.

### Introducción.

Las emulsiones son dispersiones coloidales de dos líquidos inmiscibles estabilizados por medio de surfactantes. Las emulsiones de alta fase interna (HIPEs, por sus siglas en inglés) se forman cuando el volumen de la fase interna ocupa >74.05% del volumen total de la emulsión, incluso hasta el 99%.<sup>1</sup>

Un aumento mayor al 74% de la fase interna provoca la deformación de las gotas, es decir, las esferas de gotas cerradas se aplanan en la zona de los puntos de contacto con las gotas vecinas. Con fracciones volumen entre el 74–94%, las gotas de la fase interna se disponen en un patrón de empaquetamiento romboidal decaédrico, mientras que, superior al 94% en volumen, la configuración geométrica de octaedros truncados tiene

preferencia. Las HIPEs comprenden comúnmente, pero no necesariamente de una fase continua orgánica y una fase interna acuosa.<sup>2</sup>

La preparación de materiales poliméricos altamente porosos de tipo monolito se logra por medio de la polimerización de la fase continua de una emulsión de alta fase interna (HIPE). Por lo general, el polímero resultante tiene una estructura de celda abierta con interconexiones, las cuales son el resultado de que la fase interna queda atrapada en el interior de la fase continua durante la polimerización. Después de la extracción de la fase interna, la estructura porosa permanece. Tales polímeros monolíticos, nombrados poliHIPEs fueron preparados en un inicio como copolímeros de estireno/divinilbenceno

y aplicados como precursores para especies reactivas, como soportes biocatalíticos y como soportes para filtración.<sup>3</sup>

En general, la polimerización de una "plantilla" HIPE se realiza mediante polimerización vía radicales libres. Sin embargo, dependiendo de la elección de los monómeros, también se han adaptado diferentes métodos de polimerización, como la polimerización por crecimiento escalonado (*step growth*), la polimerización por transferencia de radicales atómicos (ATRP), la polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) y la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).<sup>4</sup>

La porosidad altamente interconectada debida a los macro-huecos y las ventanas, hace de los poliHIPEs un buen candidato para un gran número de aplicaciones como, por ejemplo, andamiajes en ingeniería de tejidos, soportes para catalizadores y proliferación bacteriana, adsorbentes para la remoción de iones de metales pesados, medios de separación para la purificación de proteínas y, membranas de microfiltración para el tratamiento de agua.<sup>1,5</sup>

Con el desarrollo de la economía, la sociedad moderna depende cada vez más de los productos petrolíferos. Sin embargo, la contaminación oleosa se produce constantemente debido a las fugas de aceite durante el transporte y la producción industrial. Cada año, una gran cantidad de sustancias oleosas fluyen hacia los océanos, lo que puede causar un grave impacto en el entorno ecológico si no se trata adecuadamente a tiempo. Además, el proceso de extracción de petróleo genera una gran cantidad de aguas residuales oleosas, que deben ser tratadas para evitar la contaminación ambiental antes de su vertido. Para resolver estos problemas, se han propuesto muchos métodos, como la dispersión, absorción, filtración, biorremediación y la incineración.<sup>6</sup>

Entre estos métodos, la absorción con materiales altamente porosos se considera uno de los más prometedores por sus ventajas de comodidad, bajo costo, alta eficacia y

ausencia de contaminación secundaria. Los materiales con estructuras porosas interconectadas pueden absorber el petróleo por capilaridad e hincharse a medida que lo absorben, lo que permite que los huecos internos absorban aún más petróleo.<sup>6</sup>

En la última década ha aumentado el interés por adaptar especies bioderivadas a la síntesis de polímeros. Los terpenos que pueden obtenerse por extracción de los aceites esenciales de la savia de los árboles y los cítricos ocupan un lugar importante en este tema. A este respecto, el  $\beta$ -mirceno, que es un prometedor dieno conjugado lineal, está atrayendo el interés de los investigadores. Dado que, a la fecha, el estireno ha sido el monómero más utilizado para la síntesis de un poliHIPE debido a su hidrofobicidad, fácil accesibilidad, reactividad y su ventaja económica. No obstante, en los últimos años, también se han utilizado varios tipos de monómeros como, por ejemplo, metacrilatos, acrilatos, dicitopentadieno,  $\epsilon$ -caprolactona, tioles e incluso resinas como poliéster insaturado, epoxi y taninos.<sup>7</sup>

Los terpenos se pueden polimerizar a través de sus dobles enlaces para producir resinas poliméricas. En particular, el  $\beta$ -mirceno, tiene una estructura química similar a la de los hidrocarburos insaturados derivados del petróleo con sus tres dobles enlaces de cadenas similares al poliisopreno por polimerización.<sup>7</sup>

Se sabe que la polimerización del mirceno tiene varios beneficios, como la mejora de las propiedades biológicas y mecánicas, la provisión de sitios para reacciones de post-funcionalización y post-polimerización, así como la producción de matrices reticuladas. A este respecto, se ha prestado una atención considerable a las reacciones de polimerización y copolimerización del mirceno.<sup>4</sup>

Muchos científicos han investigado las reacciones de polimerización aniónica, catiónica, de coordinación e incluso reacciones de polimerización controladas y vía radicales libres en diferentes medios de polimerización de este monoterpeno. Sin

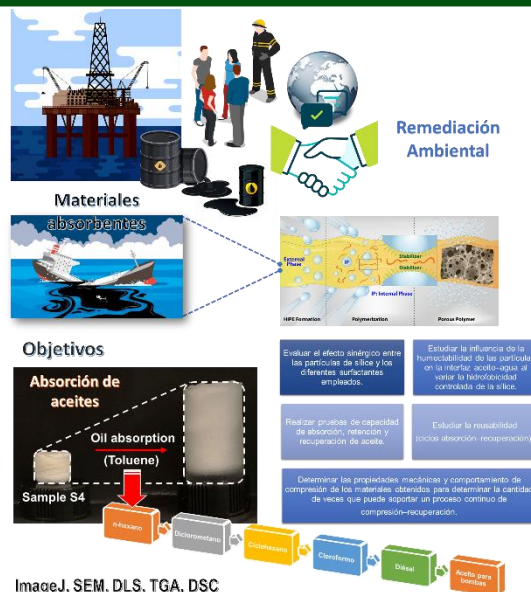
embargo, se descubrió que la polimerización por radicales libres no tenía tanto éxito como las otras debido al obstáculo de la formación de ramificaciones y enlaces cruzados por reacciones de transferencia de cadena.<sup>4</sup>

Por consiguiente, se justifica la necesidad de desarrollar un proceso de modelado para HIPEs que den lugar a materiales altamente porosos con estructura de poros controlable, propiedades mecánicas ajustables y funcionalidad superficial para eliminar eficazmente los contaminantes aceitosos del agua como lo es, por ejemplo, los derrames de petróleo.

### Parte experimental.

**Materiales e Instrumentación.** Sobre la base de lo que se ha mencionado hasta ahora, la presente propuesta plantea una estrategia de síntesis para la preparación de materiales poliméricos porosos por medio de la polimerización de emulsiones de alta fase interna (HIPEs) basadas en terpenos (principalmente mircenol) y copolímeros de terpeno-acrilato de tipo aceite-en-agua (o/w) o agua-en-aceite (w/o), empleándose diferentes surfactantes como estabilizadores de la emulsión a fin de obtener un material viable como candidato para su empleo en remediación ambiental, específicamente en absorción de sustancias oleosas.

Una vez que se consigan las condiciones óptimas en términos de rendimiento y propiedades físico-mecánicas se evaluará también el efecto que representa la incorporación de una partícula sólida como estabilizante, para ello se pretenden obtener emulsiones o/w o w/o a diferentes valores de pH en la ausencia o presencia de partículas de sílice a diferentes concentraciones (1–10 %w/v). En la Figura 1 se concentra el panorama general del alcance de la propuesta referente a objetivos, evaluaciones y caracterización del producto final.



**Figura 1.** Esquema panorámico sobre los parámetros a evaluar durante el desarrollo e investigación de materiales porosos a base de terpenos.

En la parte inferior de la Figura 1 se muestra la caracterización a realizar en los materiales poliméricos porosos a obtener y comprende los propósitos que a continuación se detallan:

- Para determinar el tamaño de las partículas se empleará un Microscopio óptico y, el tamaño medio de las gotas de las emulsiones se analizará con ImageJ (conteo mínimo de 100 gotas de emulsión).
- Para mostrar el arreglo de las partículas de sílice y el tipo de estructura de los poros se utilizará Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Las mediciones de la distribución de tamaños de gota se llevarán a cabo en un equipo de dispersión de luz (DLS).
- Todos los materiales obtenidos se caracterizarán también por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

### Discusión de la propuesta de investigación.

En términos generales, se plantea el desarrollo de materiales porosos a base de terpenos, copolímeros terpeno-acrilato

mediante emulsiones de alta fase interna tanto en presencia como ausencia de partículas de sílice como sólidos estabilizantes en la preparación de las HIPEs. La porosidad y las propiedades mecánicas de las muestras se diseñarán con precisión al ajustar la fracción de la fase interna o el tipo de co-monómero con la finalidad de obtener materiales con estructuras porosas que puedan ser empleados como espumas con capacidad de absorción de aceites.

Adicionalmente, se tiene conocimiento que para preparar una emulsión Pickering de alta fase interna (HIPPE) que sea estable, se requiere de un gran número de partículas sólidas, además de ser necesario modificar el tamaño y la impregnación de las partículas. Afortunadamente, la adición de una pequeña molécula de emulsificante puede resolver el problema. Por lo que se evaluará este efecto estabilizante sinérgico que reemplaza parte del emulsificante orgánico con partículas inorgánicas, lo que a su vez reducirá el contenido de los componentes orgánicos y los riesgos para el medio ambiente, facilitándose también la adquisición de algunas emulsiones complejas que serán también parte de este estudio. Los surfactantes que se evaluarán en el desarrollo de la propuesta de investigación son los siguientes: Tween 20, Tween 80, Pluronic F-68, Pluronic F-127 y Span 80.

Por otra parte, con la intención de contribuir al desarrollo de estrategias que den lugar a innovaciones en la ciencia de los materiales, se está extendiendo una invitación para la colaboración interdisciplinaria para desarrollar el tema que aquí se describe.

Entre los objetivos particulares que igual se engloban en la Figura 1, se encuentran los siguientes:

- Obtener emulsiones o/w o w/o a diferentes valores de pH en la ausencia o presencia de partículas de sílice a diferentes concentraciones (1–10 %w/v).
- Evaluar el efecto sinérgico entre las partículas de sílice y los diferentes surfactantes empleados.

- Estudiar la influencia de la humectabilidad de las partículas en la interfaz aceite–agua al variar la hidrofobicidad controlada de la sílice.
- Realizar pruebas de capacidad de absorción, retención y recuperación de aceite: Solventes orgánicos (tolueno, \*n\*-hexano, diclorometano, ciclohexano y cloroformo), diésel y aceite para bombas.
- Estudiar su reusabilidad (ciclos absorción–recuperación).
- Determinar las propiedades mecánicas y comportamiento de compresión de los materiales obtenidos para determinar la cantidad de veces que puede soportar un proceso continuo de compresión–recuperación.

### **Conclusiones.**

Con el desarrollo de la propuesta antes descrita se estaría aportando al desarrollo e innovación de materiales verdes por su origen.

Es por ello que, la intención primordial de divulgación concentrada en estas memorias es acercarse a los lectores en búsqueda de extender una colaboración académica que permita el desarrollo e investigación de nuevos materiales poliméricos destinados a solventar en la medida de lo posible una de las problemáticas nacionales en términos de medio ambiente mediante el desarrollo sostenible e integración tecnológica para la preservación y restauración del equilibrio ecológico.

### **Agradecimientos.**

El autor agradece al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo otorgado a través de la Beca de Consolidación para Estancias Posdoctorales Nacionales (Convocatoria 2022).

Asimismo, un agradecimiento tanto al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) como a la Facultad de Ciencias Químicas de la UA de C por la gestión para el apoyo económico brindado para asistir al XXXVII Congreso Nacional de la SPM.



## Referencias.

- (1) Zhou, M.; Foudazi, R. Effect of Cosurfactant on Structure and Properties of Polymerized High Internal Phase Emulsions (PolyHIPEs). *Langmuir* **2021**, *37* (26), 7907–7918. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00419>.
  - (2) Menner, A.; Bismarck, A. New Evidence for the Mechanism of the Pore Formation in Polymerising High Internal Phase Emulsions or Why polyHIPEs Have an Interconnected Pore Network Structure. *Macromolecular Symposia 2006*, *242* (1), 19–24. <https://doi.org/10.1002/masy.200651004>.
  - (3) Krajnc, P.; Leber, N.; Štefanec, D.; Kontrec, S.; Podgornik, A. Preparation and Characterisation of Poly(High Internal Phase Emulsion) Methacrylate Monoliths and Their Application as Separation Media. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1065* (1), 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.051>.
  - (4) Mert, E. H.; Kekevi, B. Synthesis of polyHIPEs through High Internal Phase Emulsions of  $\beta$ -Myrcene. *Colloid Polym Sci* **2020**, *298* (10), 1423–1432. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04730-4>.
  - (5) Foudazi, R. HIPEs to PolyHIPEs. *Reactive and Functional Polymers* **2021**, *164*, 104917. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104917>.
  - (6) Zhao, Y.; Shen, L.; Yuan, Y.; Xiao, L.; Cai, J.; Lu, Z.; Hou, L. Preparation of Porous Poly(4-tert-butylstyrene) Based Monoliths with High Efficiency for Oil-water Separation via High Internal Phase Emulsion Template. *J of Applied Polymer Sci* **2023**, *140* (18), e53801. <https://doi.org/10.1002/app.53801>.
  - (7) Kekevi, B.; Mert, E. H. Preparation of Hypercrosslinked PolyHIPEs by Using a Bio-Derived Monomer. *European Polymer Journal* **2021**, *152*, 110474. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110474>.
- Nota:** Los trabajos que se citan a continuación en forma de lista con viñetas, fueron empleados para definir la idea general presentada en el **Resumen** y la **Figura 1**.
- Zhang, T.; Sanguramath, R. A.; Israel, S.; Silverstein, M. S. Emulsion Templating: Porous Polymers and Beyond. *Macromolecules* **2019**, *52* (15), 5445–5479. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02576>
  - Guan, X.; Jiang, H.; Ngai, T. Pickering High Internal Phase Emulsions Templated Super-Hydrophobic–Oleophilic Elastic Foams for Highly Efficient Oil/Water Separation. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (12), 5664–5673. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00976>
  - Yu, C.; Lin, W.; Jiang, J.; Jing, Z.; Hong, P.; Li, Y. Preparation of a Porous Superhydrophobic Foam from Waste Plastic and Its Application for Oil Spill Cleanup. *RSC Adv.* **2019**, *9* (65), 37759–37767. <https://doi.org/10.1039/C9RA06848A>
  - Guan, X.; Sheng, Y.; Jiang, H.; Binks, B. P.; Ngai, T. Water-in-Oil High Internal Phase Pickering Emulsions Formed by Spontaneous Interfacial Hydrolysis of Monomer Oil. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, *623*, 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.009>
  - Nahar, Y.; Wei, P.; Cipriani, C.; Khodabandeh, A.; Bissember, A. C.; Pentzer, E. B.; Thickett, S. C. Open-Cell PolyHIPEs from Polymerizable Eutectics: Tunable Morphology, Surface Modification, and Thermoresponsive Swelling Behavior. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4* (11), 8429–8440. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01354>

## Mejora en el comportamiento electroquímico de la PANI mediante la funcionalización con GO y RGO

Elçin Coşkun, Claudia I. Piñón-Balderrama, Claudia A. Hernández-Escobar, Erasto A. Zaragoza-Contreras.

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

**Resumen:** Debido a su estabilidad ambiental, bajo costo de materias primas y facilidad de síntesis, la polianilina (PANI) es el polímero intrínsecamente conductor más investigado. Sin embargo, la PANI en su forma eléctricamente conductora es difícil de procesar y es muy poco soluble en solventes convencionales debido a la rigidez de su estructura polimérica. Así, para solventar estas dificultades, la PANI se puede combinar con otros materiales para obtener nuevos compuestos con propiedades novedosas. Por lo tanto, se espera que los nanocompuestos de PANI/grafeno (gracias a sus propiedades eléctricas notables), presenten conductividad eléctrica y electroactividad mejoradas. En esta investigación se sintetizaron nanocompuestos PANI/grafeno mediante dos métodos. En el primero, se utilizó óxido de grafeno (GO) como dopante de la PANI, aprovechando que durante la oxidación se forman grupos ácido carboxílico en la superficie del GO. En el segundo, se prepararon nanocompuestos de PANI/grafeno reducido (PANI/RGO) con varias relaciones en masa. En este método, se realizó la reducción del GO con la PANI en su forma leucoemeraldina (forma reducida), en vez de utilizar un agente reductor. Los compuestos se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia UV-visible (UV-VIS) y voltamperometría cíclica (CV).

### Introducción.

Desde el primer reporte sobre el aislamiento del grafeno, este se ha convertido en un área de investigación de primer orden en la ciencia de los materiales. Hoy en día, el grafeno es uno de los nanomateriales más atractivos debido a sus excelentes propiedades eléctricas, térmicas y ópticas. Por otro lado, debido a su estabilidad medioambiental, el bajo costo de las materias primas y la facilidad de síntesis, el PANI es el polímero intrínsecamente conductor más investigado. Como se sabe, en su forma eléctricamente conductora es difícil de procesar; por tanto, para solventar estas dificultades, el PANI se puede mezclar con otros materiales para obtener nuevos compuestos con propiedades novedosas. Por tanto, se espera que los nanocompuestos de PANI/grafeno tengan una conductividad mejorada y una electroactividad aumentada. Como resultado, el presente estudio pretende contribuir a las investigaciones de los polímeros conductores intrínsecos. Además, también contribuirá a abrir el nicho para fabricar nuevos nanocompuestos de PANI/grafeno para

sensores o super-capacitores. Se espera que este trabajo sirva como motivación para futuros estudios que permitan seguir descubriendo diferentes métodos para funcionalizar el grafeno con polímeros eléctricamente conductores, para desarrollar nuevos tipos de materiales electroactivos.

### Parte experimental.

**Materiales.** El óxido de grafito se sintetizó a partir de grafito en polvo mediante el método de Hummer: se mezclaron 10 g de polvo de escamas de grafito natural con 5 g de nitrato de sodio en 0,2 L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La mezcla se enfrió a 0 °C en un baño de hielo, se añadieron gradualmente 30 g de KMNO<sub>4</sub>, evitando que la temperatura excediera 20 °C. Se retiró el baño de hielo y se añadieron lentamente 0,4 L de agua destilada. La suspensión de color marrón se mantuvo a esta temperatura durante 15 min y se diluyó a 1,4 L añadiendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% en agua tibia, seguido de filtración y lavado con 1 L de agua destilada. El sólido se recuperó por filtración y se secó al vacío, almacenándose en refrigeración hasta su uso.

El GO obtenido por el método de Hummer se dispersó en agua destilada a una concentración de 50 mL/mg. Se añadió PANI químicamente reducido (leucoemeraldina base) a la dispersión de GO. La mezcla se calentó a 60 °C durante 3 h y se mezcló mediante agitación magnética durante 24 h. Después, se recuperó el material por filtración y se lavó varias veces. El sólido se dejó secar. Los compuestos PANI/GO se prepararon con diferentes proporciones de masa: 75:10, 75:20, 75:30 o 75:50, y los compuestos resultantes se denominaron respectivamente PANI/RGO 100, PANI/RGO 200, PANI/RGO 300 y PANI/RGO 500.

Para fines de comparación, se prepararon compuestos de PANi/GO mediante polimerización in situ de anilina en una dispersión de óxido de grafito. Primero, se disolvieron 2 g de GO en 100 mL de agua destilada y se sonicaron durante 30 min. A continuación, se añadieron 9.3 mL de anilina y 9.87 mL de HCl y se mezclaron vigorosamente. La dispersión se enfrió a 0-5 °C en un baño de hielo y se añadió peroxodisulfato de amonio (5.7 g) para iniciar la polimerización oxidativa. La mezcla se dejó agitar a temperatura ambiente durante la noche. El compuesto se recuperó por filtración y se lavó varias veces con agua destilada, solución de amonio 0.1 M y con una solución de HCl 1 M. El compuesto se secó a 60 °C en un horno de vacío.

**Instrumentación.** Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo utilizando electrodos serigrafados en un potenciostato DropSense. Para la preparación de los electrodos, se dispersaron 0,01 g de muestras en 5 ml de N-metil-2-pirrolidona. Luego, se vertieron 2 µL de cada solución sobre el electrodo de trabajo y se secaron al vacío. El electrolito empleado fue HCl y soluciones tamponadas de pH 2, 3, 5, 6. En las soluciones tamponadas, se agregó 1 M de NaCl para mantener constante la fuerza iónica.

Las mediciones de conductividad se llevaron a cabo utilizando una configuración de cuatro sondas equipada con una fuente de corriente de CD (LCS-02) y un microvoltímetro digital (DMV-001) de Scientific Equipment &

Services. Antes de las mediciones de conductividad, los polímeros se redoparon con 100 ml de HCl 0.1 M. Se prepararon electrodos modificados con PANI/GO y PANi/RGO de diferentes proporciones de masa. La conductividad eléctrica de los pellets prensados se calculó mediante datos de potencial-corriente tomados por el método de cuatro sondas, utilizando la Ec. 1 (Smiths, 1958).

$$\rho = \left( \frac{\Pi}{\ln(2)} \right) t \left( \frac{V}{I} \right) = 4.5324 t \left( \frac{V}{I} \right) \quad (1)$$

### Resultados y discusión.

El estado leucoemeraldina de la PANI obtenido después de la polimerización de la anilina se puede oxidar al estado emeraldina debido a su inestabilidad. En presencia de GO, con la transferencia de electrones esperada, la PANI se oxida y el GO puede reducirse, como se ve en la Figura 1.

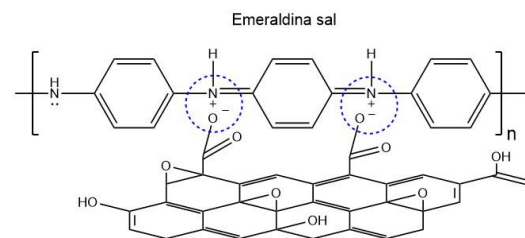


Figura 1. Dopaje esperado de la PANI en presencia del grafito oxidado.

La Figura 2 ilustra los espectros de las muestras en soluciones de N-metil-2-pirrolidona (NMP). El espectro de la PANI muestra bandas a 320 nm, asignada a la transición de  $\pi$  a  $\pi^*$  en el anillo de anilina. La banda a 600–650 nm se asigna a la transición de "excitón" de la quinon-imina, y está relacionada con el salto intracadena (Ginder et al., 1990). El espectro de Leucoemeraldina/RGO se asemeja a los de la PANI. La primera señal aparece en una longitud de onda más pequeña que en la PANI. Puede deberse a efectos estéricos entre dominios gráficos, que están menos conjugados. La segunda banda aparece en una longitud de onda más alta que en la PANI pura. Este pequeño desplazamiento puede explicarse por la deprotonación de la leucoemeraldina

por disociación de los aniones carboxilato en la superficie del GO (Barbero et al., 2004). En la leucoemeraldina completamente reducida, estas bandas de polarón no se visualizarían, pero sí una banda de absorción única alrededor de los 340 nm (Valles et al., 2011). El espectro del GO muestra una banda de absorción única a 230 nm. Esta banda se desplazó a longitudes de onda más altas en leucoemeraldina/RGO, lo que indica que la conjugación electrónica dentro de las láminas de grafeno reducidas se reactivó tras la reducción del óxido de grafeno (Li et al., 2008).

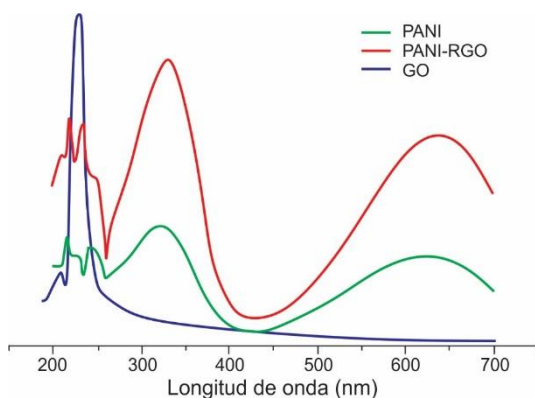


Figura 2. Espectros UV-vis para la PANI, composite PANI-RGO y GO.

En la Figura 3, el espectro FTIR muestra el pico ancho a la frecuencia de  $3500\text{ cm}^{-1}$  y el pico más débil a la frecuencia de  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos N-H de estiramiento N-H en los espectros de PANI (Coskun et al., 2012). Para la PANI prístina, los picos de absorción a  $1600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen respectivamente a deformaciones por estiramiento C=C de las unidades quinoide y bencenoide de la sal de emeraldina. Los picos a la frecuencia de  $1305$  y  $1260\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de estiramiento C=N y C-N-C en las unidades de imina bencenoide y quinoide, respectivamente (Quillard et al., 1994). Cuando el PANI se convirtió a PANI / GO, los picos a  $1600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  se hicieron más nítidos. Y el pico a  $1260\text{ cm}^{-1}$  se volvió más débil. Esto se puede atribuir a la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre los dos componentes, así como a la unión de hidrógeno.

El pico intenso alrededor de  $1150\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento C-N para el anillo benzenoide. Los picos a  $750$ ,  $600$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  se asignan al modo de estiramiento C-H. Para GO, las vibraciones características incluyen el pico amplio e intenso a  $3450\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyó a los grupos O-H, el pico C=O altamente saturado en el ácido carboxílico y las fracciones carbonílicas a  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Los picos a  $1400$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron respectivamente a los grupos C-OH y C-O-C. El pico agudo a  $1070\text{ cm}^{-1}$  y el pico más débil a  $850\text{ cm}^{-1}$  se asignaron al estiramiento de C-O en los grupos funcionales C-OH y al pico aromático C-H, respectivamente (Wang et al., 2009). El pico centrado a  $1590\text{ cm}^{-1}$  se asignó al agua adsorbida, pero también puede estar relacionado con la presencia de componentes de vibraciones esqueléticas de dominios gráfiticos no oxidados (Yan et al., 2010). En el compuesto PANI/RGO, considerando la unidad monomérica repetitiva básica de PANI, los nuevos picos se atribuyeron a RGO. En comparación con el compuesto PANI/GO en el espectro de PANI/RGO, la intensidad del pico O-H a la frecuencia de  $3200\text{ cm}^{-1}$  y la intensidad del pico C=O a  $1700\text{ cm}^{-1}$  se vuelven más débiles. Es la evidencia de la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno. En el espectro los picos entre  $1100$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$  están asociados a las vibraciones de estiramiento de los enlaces dobles y simples C-N y C-C, y al estiramiento de los enlaces C-H del PANI.

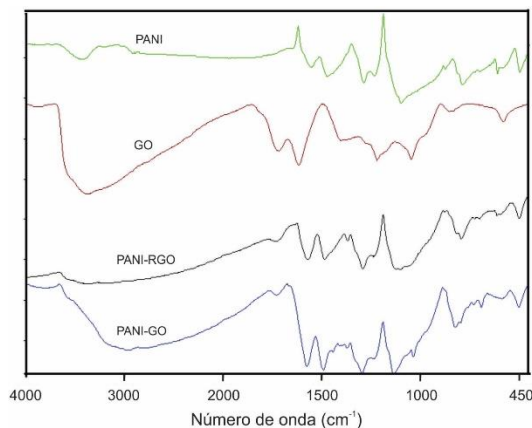


Figura 3. Espectros FTIR de la PANI, GO y composites PANI-RGO y PANI-GO.

Las capacitancias específicas (CEsp) calculadas de los materiales PANI / RGO se enlistan en la Tabla 1. Estos valores son inferiores a la CEsp de la PANI pura ( $117.7 \text{ F g}^{-1}$ ). Por otro lado, las CEsp del PANI / GO fue  $170 \text{ F g}^{-1}$ . Para los estudios de conductividad eléctrica, se prensaron polvos de cada material para obtener pellets. Se determinaron los potenciales para cada corriente y se calcularon las resistencias medias. Después se calcularon la resistencia, la resistividad y la conductividad. Las conductividades eléctricas de PANI, PANI/GO, PANI/RGO 100, PANI/RGO 200, PANI/RGO 300 y PANI/RGO 500 fueron  $0,845, 0,44, 0,279, 0,06, 0,05, 0,02 \text{ S cm}^{-1}$ , respectivamente. La conductividad eléctrica es el mejor indicador de que el GO se redujo a RGO con éxito.

Tabla 1. Capacitancias específicas de los composites PANI/RGO.

Material	CEsp ( $\text{F g}^{-1}$ )
PANI / Rgo 100	90.97
PANI / Rgo 200	31.41
PANI / Rgo 300	36.72
PANI / Rgo 500	13.82

Los procesos de caracterización de la voltametría cíclica (CV) involucran reacciones redox, las cuales se basan en la transferencia de electrones de un reductor a un oxidante. Para confirmar la actividad electroquímica de los compuestos de PANI y evaluar los estados de protonación-oxidación del PANI, las propiedades electroquímicas de los compuestos se caracterizaron mediante esta técnica. La CV se ejecutó en los electrodos de PANI y PANI / RGO.

Tanto la PANI como otros materiales muestran un par redox, que resulta principalmente de la transición de la forma leucoemeraldina a su estado conductor, que es la forma emeraldina sal, como se ve en la Figura 4. Los picos muestran que los compuestos de PANI/RGO son electroactivos. Las posiciones de los picos de los materiales a base de grafeno están desplazadas hacia abajo. Esto puede atribuirse al efecto del cambio en la estructura de la PANI dopada por el grafeno. Los rendimientos electroquímicos

se han visto afectados por la relación de masas PANI:RGO. Según la figura, PANI/RGO 100 presenta un rendimiento electroquímico más cercano al de la PANI.

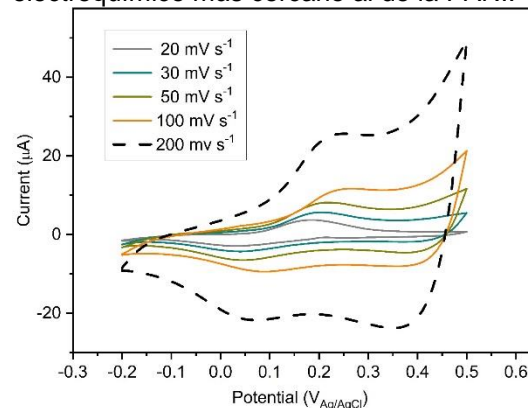


Figura 4. Análisis del rendimiento electroquímico del electrodo PANI/RGO 100 a velocidades de barrido de 20, 30, 50, 100 o  $200 \text{ mV s}^{-1}$ .

### Conclusión.

De acuerdo con el objetivo, en los compuestos PANI/RGO, se realizó al mismo tiempo la reducción del grafeno oxidado mediante el estado de leucoemeraldina de la polianilina y la adición de grafeno reducido a la PANI. Los composites se obtuvieron como materiales electroactivos, como se determinó por voltametría cíclica. El composite PANI/GO 100 fue el que mostró una actividad electroquímica más cercana a la de la PANI pura.

### Referencias.

- Barbero, C., Salvagione, H.J., Acevedo, D.F., Grumelli, D.E., Garay, F., Gabriel A. Planes, G.A., Morales, G.M. and Miras, C.M. 2004. Novel synthetic methods to produce functionalized conducting polymers I. Polyanilines. *Electrochimica Acta*. 49:3671–3686.
- Coşkun, E., Zaragoza-Contreras, E. A., & Salvagione, H. J. (2012). Synthesis of sulfonated graphene/polyaniline composites with improved electroactivity. *Carbon*, 50(6), 2235-2243.
- Ginder, J.M. and Epstein, A.J. 1990. Role of ring torsion angle in polyaniline: Electronic structure and defect states. *Phys. Rev.* 41:10674-10685.

- Li, D., Muller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B., Wallace, G.G. 2008. Processable aqueous dispersion of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* 3(2):101–5.
- Quillard, S., Louarn, G. and Lefrant, S. 1994. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases, *Phys. Rev. B* 50 :12496.
- Smits, F.M. 1958. *The Bell System Technical Journal* 37: 711-718.
- Vallés, C., Jimenez, P., Muñoz, E., Benito, A.M. and Maser, W.K. 2011. Simultaneous Reduction of Graphene Oxide and Polyaniline: Doping-Assisted Formation of a Solid-State Charge-Transfer Complex, *J. Phys. Chem.* 115:10468–10474.
- Wang, D.W., Li, F., Zhao, J., Ren, W., Chen, Z.G., Tan, J., Wu, Z.S., Gentle, I., Lu, G.K., Cheng, H.M. 2009. Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode. *ACS Nano.*3(7): 1745-1752.
- Yan, X., Chen, J., Jie Yang, J., Xue, Q. and Miele, P. 2010. Fabrication of Free-Standing, Electrochemically Active, and Biocompatible Graphene Oxide-Polyaniline and Graphene-Polyaniline Hybrid Papers. *ACS Appl. Mat.* 2(9): 2521–2529.

## Modificación de Hidroxiapatita con ácidos grasos para mejorar la interacción superficial en composites con polilactida

Carmen Rocha-Gutierrez, Sergio G. Flores-Gallardo, Claudia I. Piñón-Balderrama, Claudia A. Hernández-Escobar, E. 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:** En este estudio, se utiliza una metodología de química superficial eficaz para modificar HA y obtener compuestos PLA/HA con propiedades mecánicas superiores. Las partículas de HA se modifican con ácidos grasos (adípico, sebácico, láurico y linoleico) y se incorporan a una matriz de PLA mediante fundición de una solución polimérica, utilizando cloroformo como disolvente. Después de la modificación con HA, las películas mostraron mejoras en la resistencia a la tracción (TS), tensión a la ruptura (EAB) y módulo elástico (EA). Cabe señalarse que los mejores resultados se obtienen mediante la modificación del ácido sebácico y adípico. Estos incrementos se atribuyen a una mayor afinidad de las partículas de HA organomodificadas dentro de la matriz de PLA. Por tanto, el desarrollo de materiales para la ingeniería de osteorregeneración basados en estos sistemas es bastante prometedor.

### Introducción.

La fuerza de unión interfacial del compuesto poli(ácido láctico) (PLA)/hidroxiapatita (HA) tiende a ser débil debido a la hidrofobicidad del PLA y la fuerte hidrofiliidad del HA. Esta mala interacción interfacial resulta en defectos de la matriz de PLA y fallas tempranas en la interfaz, lo que lleva a propiedades mecánicas débiles, indeseable para el diseño de estructuras óseas. Estudios recientes indican que los agentes de acoplamiento de silano, los tensioactivos aniónicos, el dióxido de titanio, los peróxidos y los compuestos orgánicos son los principales modificadores de la superficie de los fosfatos de calcio. <sup>1</sup> Sin embargo, estos suelen ser tóxicos y deprimen la bioactividad celular. Esta investigación tuvo como objetivo mejorar la compatibilidad interfacial entre HA y PLA, para mejorar el desempeño mecánico de la matriz para el desarrollo de andamios para el desarrollo celular. Se seleccionaron dos ácidos grasos (AG) debido a su carácter anfifílico y no toxicidad. Uno de ellos bifuncional (ácido sebácico ( $C_{10}H_{18}O_4$ )) y el otro monofuncional (ácido láurico ( $C_{12}H_{24}O_4$ )), para comparar la influencia de la estructura química en el rendimiento mecánico de los compuestos HA/PLA. Hasta donde sabemos, no existe otro estudio que presente la relación entre las propiedades mecánicas y las

mejoras en la interfaz PLA/HA mediante el uso de HA modificada con ácidos grasos bifuncionales y sus contrapartes monofuncionales. Por lo tanto, este trabajo contribuye al desarrollo de biomateriales en el campo de la biomedicina.

### Parte experimental.

**Materiales.** La modificación superficial del HA se realizó con base en metodología reportada. <sup>2</sup> Brevemente, se preparó una solución de HA y AG utilizando una relación de peso 1:2 en 100 mL de acetona. Luego, se agregó 1 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para catalizar la reacción. La solución se calentó a reflujo durante 12 h a 60 °C, con magnética suave. El precipitado se lavó varias veces y se filtró. El precipitado de HA-AG se secó en un horno a 60 °C durante 5 h. Cuando se eliminó el solvente, la muestra se homogenizó, utilizando un mortero cerámico hasta obtener un polvo fino.

**Instrumentación.** Las partículas de hidroxiapatita organomodificada (HAAG) se caracterizaron con un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) (Affinity 1S, Shimadzu) equipado con un accesorio de reflectancia atenuada total (ATR)

de diamante de reflexión simple (Smiths, modelo Quest).

Con fines de comparación, se midió el grado de funcionalización en las partículas de HA pulverizadas / homogenizadas antes y después de la modificación de la superficie con el AG. Todos los espectros se registraron en el rango de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando 30 pasos a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### Resultados y discusión.

La Figura 1 ilustra los espectros de FTIR de la HA pura y con las modificaciones superficiales. Para la HA pura se observan las bandas a 501, 561, 601  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a la vibración de flexión O-P-O. Las bandas a 873, 962 y 1022  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyeron a una vibración de estiramiento asimétrico del grupo fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$ .<sup>3</sup> La banda a 2919  $\text{cm}^{-1}$  también corresponde al ion  $\text{PO}_4^{3-}$  y se debe a un sobretono de la banda a 1022  $\text{cm}^{-1}$ . La señal de estiramiento del grupo OH se encontró a 3567  $\text{cm}^{-1}$ . Las asignaciones correspondientes al HA prístino fueron consistentes con la literatura.<sup>4</sup> Los espectros de HAAG mostraron dos similitudes: una formación de éster y cambios en la banda de vibración O-P-O del HA prístino. Para HA modificado con ácido láurico (HAAG<sub>lau</sub>) se observaron cambios en la banda a 1687  $\text{cm}^{-1}$  reportada para la vibración del enlace C=O del grupo COOH del AG, que apareció desplazada a 1620  $\text{cm}^{-1}$  en la HA órgano-modificada, y una banda de menor intensidad a 1718  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando los picos FTIR se desplazan hacia un rango de número de onda más alto (ejemplo: 1620 a 1718  $\text{cm}^{-1}$ ), los desplazamientos se deben a nuevos enlaces de hidrógeno intermoleculares.<sup>5</sup> Como consecuencia, la modificación de la superficie del HA se asoció con la formación de grupos éster por la esterificación del grupo COOH del AG con los grupos OH del HA.<sup>6</sup>

Para caracterizar la modificación superficial de HA se estableció una prueba cualitativa con una mezcla aceite/agua. La Figura 2 muestra los tres sistemas agua/aceite/HA. El sistema con HA sin modificar (a), después de mezclar completamente y dejar reposar durante 40 min, mostró que la HA se sedimentó en el fondo del recipiente y la

separación de las fases acuosa y oleica fue evidente. Para el sistema con HAAG<sub>lau</sub> (b), el HA órgano-modificado mostró una fracción del HA sedimentado. Sin embargo, el resto permaneció disperso en la fase oleica, lo que indica su superficie hidrofóbica. Finalmente, para el sistema HAAG<sub>seb</sub> (c), se observó una sedimentación de partículas mucho menor que en el sistema HAAG<sub>lau</sub>, lo que se asoció con una modificación de la superficie más eficiente. Por otro lado, en este sistema el HAAG<sub>seb</sub> la HA se concentró en la interfaz aceite/agua; es decir, no se orientó completamente hacia la fase oleica. Este comportamiento indica que, aunque la HA se volvió hidrófoba, aún conserva cierta hidrofiliidad, lo que se atribuyó al grupo carboxilo que permanece sin reaccionar al final de la cadena alquílica.

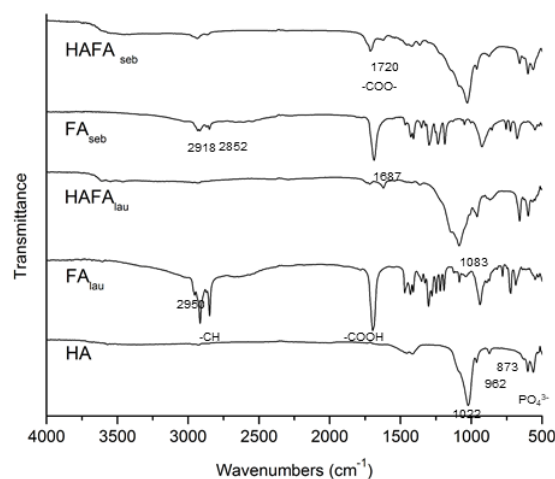


Figura 1. Espectros de FTIR (de arriba hacia abajo) de HAAG<sub>seb</sub>, AG<sub>seb</sub>, HAAG<sub>lau</sub>, AG<sub>lau</sub> e HA.

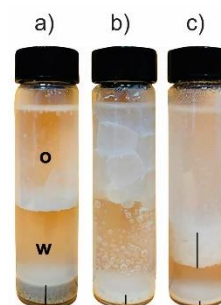


Figura 2. Prueba cualitativa de hidrofobicidad. a) HA prístina, b) HAAG<sub>lau</sub> y c) HAAG<sub>seb</sub>.



La morfología de fractura del compuesto HA/PLA prístino y de los compuestos con HA organomodificado se caracterizó mediante SEM. Como se muestra en la Figura 3, la fractura superficial del compuesto con partículas de HA prístinas presentó una alta aglomeración, un mal contacto con la matriz de PLA y microhuecos debido al desprendimiento de partículas. Otros autores informaron que estos sistemas mostraron una fractura frágil con desprendimiento de partículas y aglomeración de las partículas de HA, debido a la baja afinidad superficial química entre los dos componentes del sistema compuesto.<sup>7</sup>

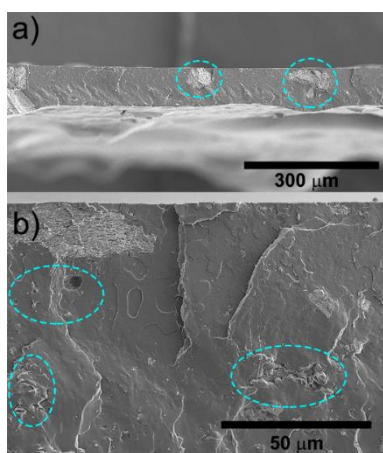


Figura 3. Imágenes de SEM de la superficie de fractura del composite PLA/HA.

La Figura 4 muestra la morfología de fractura superficial para los compuestos modificados por los AG. Como se observa, los dos compuestos mostraron una dispersión de partículas mejorada dentro de la matriz de PLA, aunque el compuesto modificado con el ácido láurico aparenta una mejor dispersión y un tamaño de partícula más pequeño con respecto su contraparte. A pesar de esta aparente diferencia, ambos compuestos mostraron una buena adición interfacial entre HA y PLA, evidenciada por un desprendimiento mínimo de partículas. Asimismo, se observó una dispersión homogénea de las partículas en la matriz polimérica. Otro estudio informó el uso de ácido oleico para la modificación de HA, cuando se incorporó en una matriz de policaprolactona (PCL) el

nanocompuesto mostró una mejora en la dispersión de partículas de HA en la matriz y un consecuente aumento en las propiedades mecánicas.<sup>8</sup>

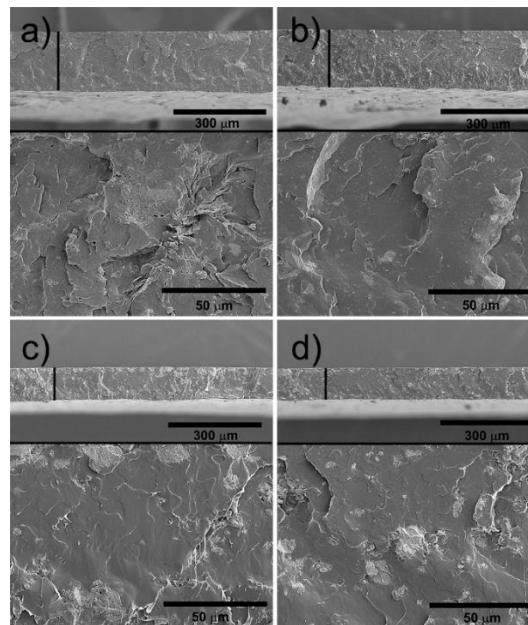


Figura 4. Superficies de fractura de los compuestos con PLA/HA hidrófobas. a), b) modificación con ácido láurico y c), d) modificación con ácido sebático.

Las propiedades mecánicas de los compuestos se evaluaron mediante análisis mecánico dinámico (DMA), Figura 5. En las películas compuestas con HA sin modificar disminuyeron las propiedades mecánicas con respecto a la matriz pura, lo que se relacionó con una compatibilidad deficiente debido a las diferencias de polaridad de la superficie. Los estudios concluyeron que la falta de adhesión entre HA y PLA produjo aglomeración de las partículas de HA en la matriz; en consecuencia, el esfuerzo tensil (ET) de los compuestos PLA/HA disminuyó de 54 MPa a 41 MPa. Otro estudio reportó un incremento de las propiedades mecánicas del compuesto PLA/HA después del tratamiento de HA con silanos, con una resistencia máxima mejorada de 27.8%.<sup>9</sup> Después de la organomodificación de HA, se observó una mejora en las propiedades mecánicas para todas las películas compuestas, especialmente en los valores de ET. Las interacciones químicas fuertes generalmente conducen a propieda-

des mecánicas altas.<sup>10</sup> Otra posibilidad de este comportamiento podría explicarse debido a una mayor compatibilidad interfacial, ya que las cadenas de carbono alquílico poseen un carácter hidrofóbico, que es más similar al del PLA. La literatura indica que la introducción de grupos éster hidrofóbicos en las cadenas de polímeros ha demostrado mejorar la compatibilidad interfacial y condujo a un aumento en las propiedades de tracción.<sup>11</sup> Cabe mencionar que una mayor distribución de partículas inorgánicas en la matriz polimérica, debido a una mayor compatibilidad interfacial, también se reflejó en un aumento en las propiedades mecánicas.<sup>12</sup>

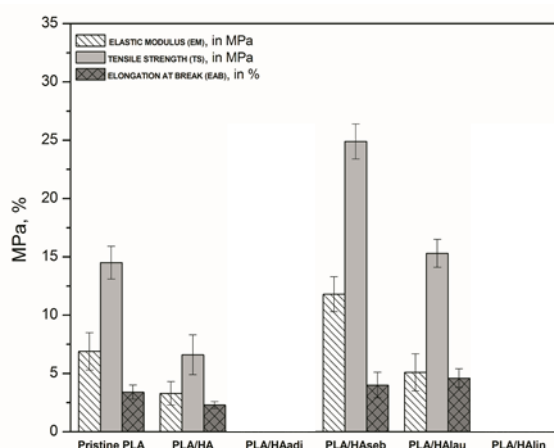


Figura 5. Módulo elástico, esfuerzo tensil, y elongación a la ruptura de los compuestos PLA/HA sin y con modificación superficial con los AGs.

### Conclusión.

El estudio confirmó que el ácido dicarboxílico jugó un papel importante en el control de la dispersión y la interacción de las partículas de HA en la matriz de PLA como se vió en las propiedades mecánicas. El compuesto PLA/HAFaseb mostró la mayor mejora en las propiedades mecánicas atribuida a la longitud de la cadena alquílica más la presencia del grupo COOH. De manera que, la modificación de la HA con ácido láurico demostró una mejor compatibilización para los compuestos

PLA/HA que su homólogo monofuncional. Por tanto, el desarrollo de andamios basados en PLA/HAFaseb puede ser conveniente para la ingeniería de osteoregeneración.

### Referencias.

1. Elsayy, M. A.; Kim, K.-H.; Park, J.-W.; Deep, A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, 79, 1346.
2. Gimeno-Fabra, M.; Hild, F.; Dunne, P. W.; Walton, K.; Grant, D. M.; Irvine, D. J.; Lester, E. H. *CrystEngComm* 2015, 17, 6175.
3. Liu, Z.; Chen, Y.; Ding, W. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133.
4. Alobeedallah, H.; Ellis, J. L.; Rohanizadeh, R.; Coster, H.; Dehghani, F. *Trends Biomater. Artif. Organs* 2011, 25, 12.
5. Pal, A. K.; Katiyar, V. *Biomacromolecules* 2016, 17, 2603.
6. Victor, S. P.; VM, V.; Komeri, R.; Selvam, S.; Muthu, J. J. *Bioact. Compat. Polym.* 2015, 30, 524.
7. Nainar, S. M.; Begum, S.; Ansari, M. N. M.; Anuar, H. *Int. J. Eng. Res.* 2015, 3, 186.
8. Kim, H.-W. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2007, 83A, 169.
9. Zhang, S. M.; Liu, J.; Zhou, W.; Cheng, L.; Guo, X. D. *Curr. Appl. Phys.* 2005, 5, 516.
10. Charles, L. F.; Kramer, E. R.; Shaw, M. T.; Olson, J. R.; Wei, M. J. *Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2013, 17, 269.
11. Hwang, S. W.; Lee, S. B.; Lee, C. K.; Lee, J. Y.; Shim, J. K.; Selke, S. E. M.; Soto-Valdez, H.; Matuana, L.; Rubino, M.; Auras, R. *Polym. Test.* 2012, 31, 333.
12. Wang, T.; Chow, L. C.; Frukhtbeyn, S. A.; Ting, A. H.; Dong, Q.; Yang, M.; Mitchell, J. W. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2011, 116, 785.

## Nanopartículas de cobre ancladas en soportes de SiO<sub>2</sub>

Guadalupe Tellez Barrios<sup>1</sup>, Daniel O. Reyna Reséndiz, Marissa A. Cadenas Pérez, Myrna Salinas Hernández, Marissa Pérez Alvarez, Beatriz Reyes Vielma, Gregorio Cadenas Pliego\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, Centro de Investigación en Química Aplicada, CP 25294, Saltillo Coah., México

\*Email: gregorio.cadenas@ciqa.edu.mx

**Resumen:** En la presente investigación nanopartículas (NPs) de Cu<sub>2</sub>O estables a la oxidación fueron soportadas y/o ancladas en NPs de SiO<sub>2</sub>, con la finalidad de investigar el efecto sobre la estabilidad de las NPs Cu<sub>2</sub>O durante el proceso de anclaje o soporte, así como estudiar sus propiedades al ser almacenadas a la intemperie. El método de síntesis elegido fue sonoquímica y como medio de reacción se empleó agua, a pesar de que la oxidación del cobre se favorece con el agua, en este caso su uso es inevitable si se pretende trabajar con procesos químicos que no dañen el medio ambiente. Los porcentajes en peso de NPs Cu<sub>2</sub>O que fueron soportadas y/o ancladas a las NPs de SiO<sub>2</sub> se establecieron en 5.0, 15.0 y 30.0 %. El sistema CuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> fue caracterizado a través de difracción de rayos X (DRX), Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y se midió su potencial zeta. Las técnicas de caracterización fueron fundamentales para poder detectar la presencia del tipo de cobre, cantidad, presencia de ligante funcionalizador en Cu<sub>2</sub>O, así como la posible interacción de SiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O. Por DRX se detectaron los picos característicos de Cu<sub>2</sub>O con algunos cambios en la intensidad y ligeros desplazamientos en el ángulo 2 $\theta$ , evidenciando una interacción entre los dos tipos de nanopartículas empleadas en el sistema, así como la estabilidad de Cu<sub>2</sub>O de un proceso oxidativo (oxidación), el cual también se puede explicar por la interacción con las NPs SiO<sub>2</sub>.

### 1. Introducción.

Las nanopartículas de óxidos metálicos obtenidas de precursores de sales metálicas, son las más conocidas y estudiadas. Estas NPs presentan propiedades fisicoquímicas mejoradas en comparación con partículas micrométricas del mismo material y en algunos casos presentan nuevas propiedades únicas, esto debido a su tamaño nanométrico que les confiere una gran relación área/volumen. Además, las diferentes morfologías (esféricas, triangulares, cúbicas, hexagonales, etc.) que presentan juegan un papel importante en las propiedades [1]. A grandes rasgos, las NPs se caracterizan por presentar una elevada área superficial por unidad de masa debido a su pequeño tamaño. Por lo tanto, el número de átomos en la superficie aumenta exponencialmente a medida que disminuye el tamaño, en la Figura 1 se ilustra este efecto [2]. A medida que el volumen de las NPs se divide en unidades más pequeñas, la superficie total aumenta. Como resultado se obtiene una alta energía superficial, que provoca que las NPs sean mucho más reactivas en comparación con partículas de tamaño micrométrico [1].

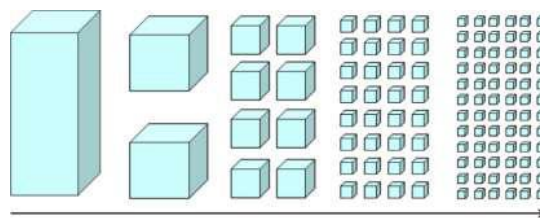


Figura 1. Relación tamaño-área superficial de las NPs

Las NPs de cobre (Cu) han despertado un gran interés durante los últimos años debido a sus excelentes propiedades físicas, químicas y antimicrobianas, además de su bajo costo y disponibilidad, que las diferencian de otras NPs de mayor costo. Las NPs Cu están ganando terreno en diversas aplicaciones que originalmente estaba reservado para NPs de costo elevado como platino, oro, paladio, entre otras. Las NPs de Cu poseen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, es decir que los átomos están situados en los vértices de la celda unitaria y en el centro de las caras que corresponden a los planos (111) y (200) [3]. Durante su síntesis es importante estabilizarlas, para evitar la pérdida de sus propiedades únicas y la aglomeración debido a su gran área superficial. La estabilización de

NPs de cobre implica un verdadero reto debido a que durante este proceso las NPs sufren oxidación casi de inmediato al entrar en contacto con el aire o en medios acuosos. Además, se ha demostrado que las NPs Cu poseen una elevada actividad antimicrobiana, la cual disminuye a medida que se aglomeran, motivo por el cual es necesario dispersar y evitar que las superficies de las NPs entren en contacto con ellas mismas. Por otro lado, las NPs de SiO<sub>2</sub> son materiales amigables con el medio ambiente y se indica en la literatura que son capaces de soportar una gran variedad de NPs de diferentes metales para obtener una mayor eficiencia en sus diversas aplicaciones. Por ejemplo, en el área de recubrimientos; las NPs de SiO<sub>2</sub> son empleadas para formar recubrimientos superhidrofóbicos. Debido a que una de las principales necesidades en la industria de los recubrimientos es contar con nanomateriales que puedan ofrecer: superhidrofobicidad y una alta actividad antimicrobiana. Por lo tanto, las NPs del sistema SiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O puede ser una buena alternativa; a pesar de que su síntesis debe superar varias dificultades técnicas, dentro de las más importantes es evitar la oxidación del cobre I a cobre II (CuO), debido a que este tipo de material es considerado no amigable con el medio ambiente.

## 2. Parte experimental.

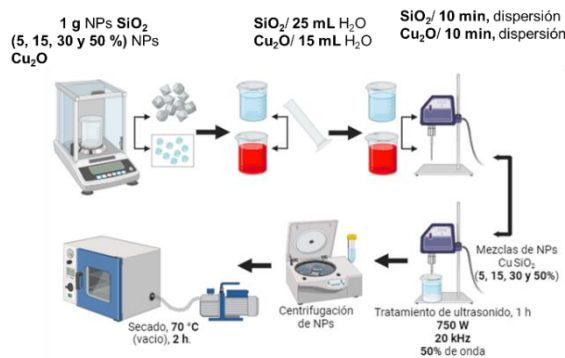
**2.1 Materiales.** En este proyecto fueron utilizadas NPs de SiO<sub>2</sub> comerciales y Cu<sub>2</sub>O, estas últimas se obtuvieron por la metodología reportada por Cadenas *et al.* [4]. La síntesis o proceso de soporte y/o anclaje del sistema de NPs SiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O se realizó por el método de sonoquímica, empleando agua destilada como medio de reacción y un equipo de ultrasonido de sonda catenoidal, acoplado a un generador ultrasónico con una potencia de salida de 750 W, empleando una amplitud de onda del 50 % y una frecuencia fija de 20 kHz ± 0.1. A continuación, se enlistan los materiales y equipos empleados.

- NPs Cu<sub>2</sub>O, sinterizadas por Cadenas *et al.* [4]
- NPs SiO<sub>2</sub> marca Skyspring Nanomaterials, Inc., (99.99 % 20 nm.)
- Ultrasonido, marca Qsonica, 20 kHz
- H<sub>2</sub>O, destilada

Para simplificación el sistema de las NPs de CuO<sub>2</sub> y NPs de SiO<sub>2</sub> fueron etiquetadas como: CuSiO<sub>2</sub>.

## 2.2 Metodología

En primera instancia, se pesaron las NPs de SiO<sub>2</sub> (1.0 g), posteriormente se pesaron diferentes cantidades de NPs Cu<sub>2</sub>O, para obtener muestras que contienen 5.0, 15.0 y 30.0 % en peso de NPs Cu<sub>2</sub>O con respecto a las NPs de SiO<sub>2</sub>. Después, se adicionó agua destilada a las NPs de SiO<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>O; 25 y 15 mL respectivamente. Cada una de las NPs en solución fueron dispersadas durante 10 minutos empleando un ultrasonido con sonda catenoidal, acoplado a un generador ultrasónico de frecuencia fija (20 kHz), con una energía de 750 W y una amplitud de onda del 50 %. Una vez concluido el tratamiento de dispersión, ambas soluciones coloidales de NPs de cobre y de silicio fueron mezcladas. En segunda instancia, las tres mezclas de diferente porcentaje resultantes de CuSiO<sub>2</sub>, fueron nuevamente sometidas al tratamiento de ultrasonido con las mismas condiciones anteriormente descritas durante 1 h. Por último, una vez concluido el proceso de ultrasonido los tres productos de NPs de CuSiO<sub>2</sub> fueron centrifugadas durante 30 minutos a 14000 rpm. Las NPs obtenidas y recolectadas se secaron durante 2 h a una temperatura de 70 °C en una estufa de vacío. Finalmente, se realizó la caracterización de las NPs CuSiO<sub>2</sub> (5.0, 15.0, 30.0 % p/p).



**Figura 2.** Diagrama de flujo, de NPs Cu<sub>2</sub>O ancladas en soportes de SiO<sub>2</sub>

## 3. Resultados y discusión.

### 3.1 Resultados DRX

En la Figura 3 se muestran los difractogramas correspondientes de las NPs: Cu<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> y CuSiO<sub>2</sub> con los diferentes porcentajes (5, 15,

30 % p/p) de NPs Cu. El difractograma de las NPs Cu mostró 6 picos de difracción en:  $2\theta = 29.51^\circ, 36.37^\circ, 42.26^\circ, 61.36^\circ, 73.664^\circ$  y  $77.38^\circ$  [5]. Los patrones de difracción corroboran la presencia de NPs Cu (I), es decir: NPs  $\text{Cu}_2\text{O}$ , además de estos picos se observan otros de menor intensidad que corresponden a NPs Cu (0), ubicados en:  $43.27^\circ, 50.41^\circ$  y  $74.14^\circ, 2\theta$ ; según lo reportado por la literatura [6]. El difractograma de las NPs  $\text{SiO}_2$  muestra una sola señal ancha debido a la naturaleza amorfa del  $\text{SiO}_2$ . Los difractogramas de las NPs  $\text{CuSiO}_2$  (5, 15 y 30 %) presentaron los picos anteriormente descritos, excepto los correspondientes a NPs Cu y un pico muy pequeño ubicado aproximadamente en  $2\theta = 40.0^\circ$ . Estas evidencias sugieren oxidación de NPs Cu y formación de NPs de cobre (II) y/o NPs  $\text{CuO}$ . Además, se puede apreciar en los difratogramas de  $\text{CuSiO}_2$  (5.0, 15.0 y 30.0 %), que la especie de cobre más importante corresponde a  $\text{Cu}_2\text{O}$ , los picos de difracción más pequeños que se observan corresponden a NPs Cu y NPs  $\text{CuO}$  como se describió anteriormente. El contenido de cobre provocó cambios en la intensidad y ligeros desplazamientos de los picos correspondientes a NPs  $\text{Cu}_2\text{O}$ , esto sugiere que existe una interacción entre las partículas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

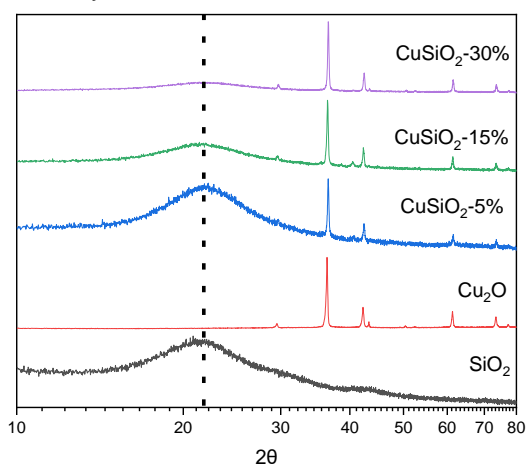


Figura 3. DRX de NPs Cu,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CuSiO}_2$

### 3.2. Resultados FTIR

En Figura 4 se presentan los espectros de FTIR correspondientes al sistema de las NPs  $\text{CuSiO}_2$  (5.0, 15.0 y 30.0 %). Los espectros muestran claramente la presencia de  $\text{SiO}_2$ , las bandas anchas localizadas en  $3450\text{ cm}^{-1}$

corresponde a la vibración de estiramiento O-H de la condensación incompleta del grupo silanol ( $\text{Si-OH}$ ) así como moléculas del agua absorbida en la superficie. Los picos de vibración pertenecientes a los grupos  $\text{SiO}_2$  se asignan a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico ( $\text{Si-O-Si}$ ) observados a  $1100$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  [7]. Se observa tenuemente la presencia del estiramiento ( $\text{CuO}$ ) en un rango de  $550\text{-}610\text{ cm}^{-1}$  [8].

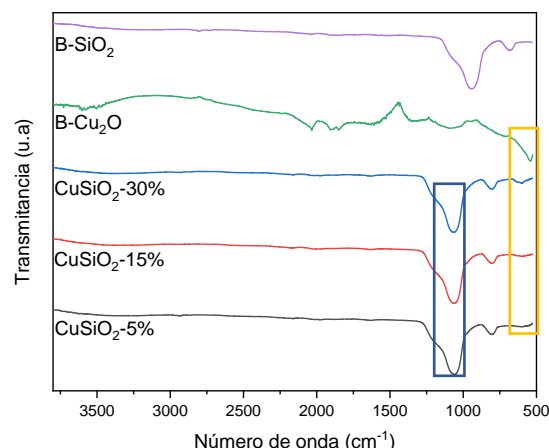


Figura 4. FTIR de NPs  $\text{CuSiO}_2$  (5, 15 y 30 %)

### 3.3 Resultados potencial zeta (Pz)

Las muestras de los sistemas de NPs  $\text{CuSiO}_2$  (5.0, 15.0 y 30.0 %) fueron analizadas mediante la determinación del potencial zeta en agua destilada. También se presentan los resultados de las NPs  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2$  para fines comparativos

Tabla 1. Resultados de potencial zeta

Muestras	Potencial Z
$\text{SiO}_2$	-38.8 mV
$\text{Cu}_2\text{O}$	-21.7 mV
$\text{CuSiO}_2$ 5%	-43.3 mV
$\text{CuSiO}_2$ 15%	-43.7 mV
$\text{CuSiO}_2$ 30%	-48.8 mV

Las NPs  $\text{Cu}_2\text{O}$  después de ser dispersadas con ultrasonido presentaron un valor de -21 mV. Después de permanecer en reposo se aglomeran y se destruye la estabilidad coloidal, este fenómeno disminuye la

efectividad antimicrobiana. Al soportarlas en NPs SiO<sub>2</sub>, que tienen potencial zeta de -38.8 mV su estabilidad coloidal mejoró significativamente y permanecen en suspensión después de largos periodos de almacenamiento. Los valores de potencial zeta obtenidos de las NPs de CuSiO<sub>2</sub> fueron mayores de -30 mV lo que sugiere la obtención de soluciones coloidales estables. La muestra del sistema de NPs CuSiO<sub>2</sub>-30%, presentó el valor más alto de potencial zeta, a pesar de presentar el mayor contenido de Cu<sub>2</sub>O.

#### 4. Conclusiones.

Se logró con éxito el anclaje de NPs de Cu en soporte sólidos de SiO<sub>2</sub> empleando ultrasonido de frecuencia fija (20 kHz), con sonda catenoidal a una amplitud de la onda del 50 % y con una energía de 750 W. Se detectaron los picos característicos de Cu<sub>2</sub>O con algunos cambios en la intensidad y ligeros desplazamientos en el ángulo 2θ, estas evidencias sugieren una existe una interacción entre los dos tipos de NPs empleadas y que la estabilidad de Cu<sub>2</sub>O, a la oxidación también se puede explicar por la interacción con las NPs SiO<sub>2</sub>. Las condiciones de reacción empleadas en la presente investigación pueden ser drásticas que favorecen la oxidación de Cu<sub>2</sub>O, por lo cual se considera que las nuevas interacciones con las NPs SiO<sub>2</sub> protegen a los átomos de cobre de la coordinación con moléculas de H<sub>2</sub>O brindando así una mayor estabilidad. Mediante los valores obtenidos del potencial zeta fue posible determinar la dispersión y estabilidad de los sistemas de NPs CuSiO<sub>2</sub>; concluyendo que el agua destilada posiblemente es el mejor medio dispersante para estas mismas.

#### Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo obtenido de los proyectos CONACyT-SENER-Sustentabilidad Energética, Centro Mexicano de Innovación en Energía del Océano No. 0249795 y FORDECYT-PRONACES/845101/2020, No. 845101.

#### Referencias.

[1] Qin, H., Guo, W., Liu, J., & Xiao, H. *Size-controlled synthesis of spherical ZrO<sub>2</sub>*

*nanoparticles by reverse micelles-mediated sol-gel process.* Journal of the European Ceramic Society, (2019) 39(13), 3821– 3829. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.035>

[2] Wen, S., Wang, P., & Wang, L. *Preparation and antifouling performance evaluation of fluorinecontaining amphiphilic silica nanoparticles.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 611,(2021). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125823>

[3] Guzmán Duxtán, A. J., Rengifo Maraví, J. C., & Echevarría Muñoz, J. M. Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre (NPs Cu) por el método poliol asistido vía microondas (MW). *Revista de la Sociedad Química del Perú*,(2021). <https://doi.org/10.37761/rsqp.v86i4.311>

[4] Gregorio Cadenas et al. Patente nacional otorgada No. 358351

[5] Han, W. *Synthesis of Cu/SiO<sub>2</sub> Core-Shell Particles Using Hyperbranched Polyester as Template and Dispersant.* Journal Of Electronic Materials, (2017) 46(7), 4676-4681. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5478-9>

[6] Lam, N. H., Smith, R. P., Le, N., Thuy, C. T. T., Tamboli, M. S., Tamboli, A. M., Alshehri, S., Ghoneim, M. M., Truong, N. T. N., & Jung, J. H. *Evaluation of the Structural Deviation of Cu/Cu<sub>2</sub>O Nanocomposite Using the X-ray Diffraction Analysis Methods.* Crystals, (2022) 12(4), 566. <https://doi.org/10.3390/cryst12040566>

[7] Tran, T. N., Van Anh Pham, T., Le, M. L. P., Nguyen, T. P. T., & Tran, V. M.. *Synthesis of amorphous silica and sulfonic acid functionalized silica used as reinforced phase for polymer electrolyte membrane.* Advances In Natural Sciences Nanoscience and Nanotechnology, (2013) 4(4), 045007. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/4/045007>

[8] Sharma, D., Thakur, N., Vashist, J., & Bisht, G. *Antibacterial Evaluation of Cuprous Oxide Nanoparticles Synthesized Using Leaf Extract of Callistemon viminalis.* Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research, (2018) 52. <https://doi.org/10.5530/ijper.52.3.52>

## Papel magnético multifuncional: fabricación y caracterización de nanocompuestos de celulosa oxidada y magnetita

Luis Osvaldo J. García-Molina\*, Elizabeth Reyes de la Cruz, Bertha Puentes-Urbina, Francisco Javier Enríquez-Medrano, Luis Alfonso García-Cerda

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

**Resumen:** En este trabajo se presenta una metodología simple para la preparación de películas de papel magnético a partir de macrofibras de celulosa comerciales (MCF). El proceso comienza con la oxidación de las MCF mediada por (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO), lo que permite su posterior desfibrilación y uso como plantillas para promover la formación *in situ* de nanopartículas de magnetita, mediante coprecipitación química inversa. El resultado final es un papel magnético flexible, liviano y poroso, obtenido a través de un proceso simple de filtración, secado y compresión, que ofrece aplicaciones potenciales en tecnologías antifalsificación. Las propiedades estructurales y magnéticas del nanocompuesto se estudiaron mediante difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Se demostró que las nanopartículas de magnetita, inmovilizadas en la red de nanofibras oxidadas, confieren propiedades superparamagnéticas, permitiendo la manipulación del material con un imán externo.

### Introducción

Recientemente, los materiales biológicos nanoestructurados han inspirado la síntesis de materiales con propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y mecánicas ajustables, buscando reproducir algunas funciones naturales para la resolución de problemas tecnológicos(1).

Por su naturaleza renovable, biocompatibilidad, biodegradabilidad y la abundancia de sus fuentes, la nanocelulosa es considerada uno de los nanomateriales del futuro. Adicionalmente, la versatilidad que ofrece su química superficial para la funcionalización ha permitido adaptarle propiedades específicas, por ejemplo, para promover el crecimiento de diferentes nanopartículas metálicas, nanomateriales de carbono y/o estructuras metal-orgánicas. Particularmente, los materiales híbridos basados en magnetita-nanocelulosa son interesantes debido a sus aplicaciones potenciales en electrónica, medicina, energía, ecología, sensores de gas, biocatálisis y adsorción(2,3).

La oxidación mediada por (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) de nanofibras de celulosa (CNF) para formar nanofibras de celulosa oxidadas (TOCNF) ha ampliado el campo de acción de estos materiales al desintegrar las CNF en nanofibras cuasi individuales con un diámetro entre 5 y 10 nm, con baja cristalinidad, y con una combinación de grupos aldehído y carboxilo superficiales, responsables de su carga negativa que fomenta la repulsión entre las CNF y su posterior desfibrilación debido a sus fuertes conexiones entre fibras(4).

En este trabajo se reporta la preparación de películas de papel magnético mediante un proceso sencillo de filtración y compresión, después de utilizar las TOCNF liofilizadas como plantillas para el crecimiento *in situ* de nanopartículas de magnetita, mediante coprecipitación química inversa. Este tipo de materiales actualmente está siendo investigado para aplicaciones como papel magnético anti falsificación, membranas para altavoces, actuadores magnetoreceptivos, materiales flexibles de almacenamiento de datos, remediación de residuos tóxicos, filtración/purificación de membranas, entre otras(2,5).

## Parte experimental

### Materiales

El cloruro férrico hexahidratado, cloruro ferroso tetrahidratado, hidróxido de amonio, hipoclorito de sodio, bromuro de sodio, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y TLC Chemical Co. y se utilizaron sin purificación adicional. Las macrofibras de celulosa (MFC) fueron obtenidas de la empresa Exilva.

### Oxidación vía TEMPO de la celulosa

Las TOCNF se obtuvieron modificando el método reportado por Isogai et al. (4). Para ello, 22.5 g de la celulosa microfibrilada, se dispersaron en 155 mL de agua desionizada. Posteriormente, esta dispersión se sometió a agitación mecánica a 500 rpm, a temperatura ambiente, para luego adicionar 0.0359 g de TEMPO (0.1 mmol) y 0.2305 g de NaBr (1 mmol). Enseguida, se añadieron, gota a gota, 12.8 mL de NaClO (12%), para iniciar la reacción, observando un cambio de color en la solución de blanquecina a amarillenta y un repentino aumento en el pH de la disolución, haciéndose básica. Después de esto, la reacción se mantuvo durante 130 minutos, ajustando el pH a 10.5 con la adición de NaOH (0.5 M).

Las fibras oxidadas con TEMPO se filtraron y dispersaron en agua (a una concentración de 2% en peso), ajustando el pH a 2-3 con el uso de HCl 0.1 M y se agitaron a 500 rpm durante 1 h. Finalmente, el material resultante se filtró y se lavó repetidas veces hasta que la solución filtrada fuese neutra. Una vez obtenidas las TOCNF, se dispersaron nuevamente en agua (a una concentración de 2% en peso) y se desfibrilaron utilizando un homogeneizador ultraturax, durante 10 minutos. El material obtenido, conocido como TOCNF, se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), potencial Z y titulación potenciométrica.

## Preparación de las películas de papel magnético

Para la formación *in situ* de las partículas magnéticas de  $Fe_3O_4$  se modificó la metodología previamente desarrollada en nuestro grupo de investigación (6). Para ello, considerando los porcentajes finales de 10 y 20% de  $Fe_3O_4$  en el compósito, se prepararon soluciones de cloruro férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) y cloruro ferroso ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ), manteniendo constante las cantidades estequiométricas y la relación molar de  $FeCl_3$ :  $FeCl_2$  de 2:1. Por otra parte, se añadió una solución de  $NH_4OH$  (11%) a la dispersión previa de TOCNF desfibriladas y se sometió a un calentamiento hasta 70 °C, alcanzada esta temperatura se añadió la solución de cationes gota a gota, manteniendo bajo agitación durante 30 minutos. La suspensión formada se filtró y lavó con agua destilada en pequeñas porciones, para posteriormente comprimirlo hasta formar una película. Estos materiales se liofilizaron para obtener un material poroso, y se caracterizaron mediante XRD, TGA y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

## Resultados y discusión

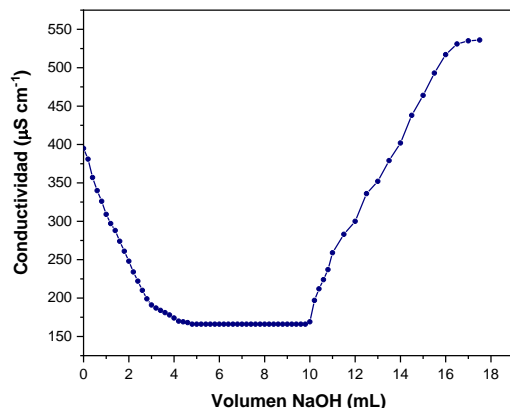
### Oxidación de las MFC vía TEMPO

Inicialmente, se llevó a cabo la oxidación vía TEMPO de las MFC comerciales para convertir los hidroxilos primarios del  $C_6$  en carboxilos. Este método convierte regioselectivamente los grupos hidroxilo primarios en posición  $C_6$  expuestos, de la unidad de glucosa, en carboxilatos a través de aldehídos (7). El uso de los agente oxidantes en cantidades catalíticas para la reacción sobre la celulosa, a pH 10-11, permite obtener un alto grado de cargas debido a la oxidación de la posición  $C_6$  en carboxilatos aniónicos, lo que se traduce en una mejor dispersabilidad en agua aumentando las repulsiones electrostáticas(4).

Los valores crecientes de potencial zeta negativo de TOCNF (-85.9 mV) en comparación a las MFC Exilva (-57.9 mV), siguen la misma tendencia que sus cargas superficiales, sugiriendo una superficie

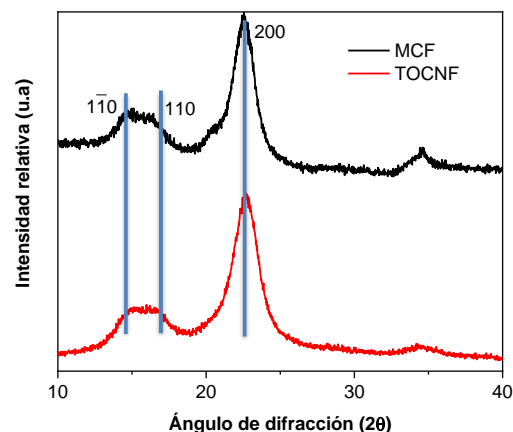


primaria C<sub>6</sub> más altamente convertida de hidroxilos a carboxilos.



**Figura 1.** Titulación conductimétrica de las TOCNF.

Adicionalmente, las cargas negativas superficiales introducidas asociadas a estos grupos carboxilos se midieron por titulación conductimétrica cuyas curvas muestran un comportamiento parabólico (Fig. 1). En esta curva, la disminución inicial en la conductividad refleja la neutralización del NaOH con el HCl agregado. Tras su completa neutralización, la conductividad se estabiliza y el consumo de NaOH se asocia con el ácido carboxílico débil presente en la superficie de las fibras, permitiendo el cálculo, que, en este caso, sugirió 1 mmol de carboxilos C<sub>6</sub> por g de celulosa. Considerando que en condiciones ácidas (al añadir HCl), se protona cuantitativamente el grupo carboxilato como ácido carboxílico, la densidad de carga superficial calculada ( $s = 1 \text{ mmol g}^{-1}$  TOCNF) representa todos los carboxilos superficiales, ya sea como grupos ácido o en forma de sales(4).



**Figura 2.** Difractograma de MCF y TOCNF.

Por otra parte, las TOCNF exhibieron la misma estructura cristalina las MCF iniciales, mostrando sus picos característicos en  $2\theta = 14.7, 16.8$  y  $22.7^\circ$  los cuales se asignaron a los planos cristalinicos (1-10), (110) y (200) de la celulosa monoclinica, respectivamente (Fig. 2). El índice de cristalinidad ( $I_{cr}$ ) de MCF y TOCNF fue del 73.2%, similar a la celulosa de partida (76.6 %). Con los resultados de la densidad de superficie oxidada obtenida, esta similitud podría atribuirse a una desfibrilación incompleta (3).

Así mismo, la reacción de oxidación de las MCF se puede detectar mediante espectroscopía de infrarrojo. La Fig. 3 muestra los espectros FTIR de las muestras, donde pueden observarse, en general, las bandas de absorción características de sustratos celulósicos: amplias bandas en el intervalo de  $3600$  a  $3300 \text{ cm}^{-1}$  asignadas al estiramiento de los grupos  $-\text{OH}$ , sobre  $2900 \text{ cm}^{-1}$  las bandas se asignan a los estiramientos de las cadenas hidrocarbonadas saturadas ( $\text{C}-\text{H}$ ). Seguidamente, en la región de  $1620$  a  $1460 \text{ cm}^{-1}$  pueden observarse las deformaciones simétrica y asimétrica de los grupos  $-\text{OH}$  y  $-\text{CH}_2$ , en tanto que, la región comprendida entre los  $1200$  y  $900 \text{ cm}^{-1}$  presenta bandas que resultan de la combinación del estiramiento de los enlaces  $-\text{C}-\text{H}$  ( $\approx 920 \text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$  ( $\approx 990 \text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  ( $\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$ ) y la deformación de los enlaces  $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$  ( $\approx 1070 \text{ cm}^{-1}$ ).

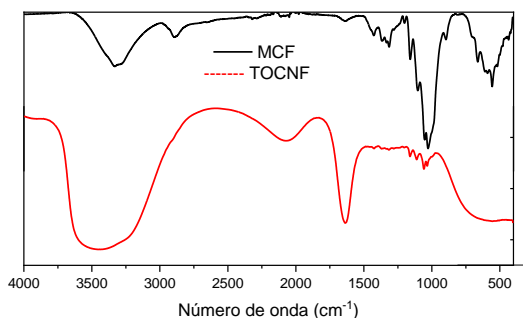


Figura 3. Espectro FTIR de MCF y TOCNF.

Sin embargo, después de la oxidación, se puede observar la aparición de una banda absorción aguda a  $1638\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los grupos carboxilato. Finalmente, la modificación espectral en la región de  $1500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  es atribuible a una alteración de la organización cristalina de la celulosa debido al tratamiento con NaOH (8,9).

En otro sentido, el estudio del comportamiento térmico de las fibras (Fig. 4) mostró inicialmente a  $100\text{ °C}$ , la pérdida de masa debida a la evaporación del agua. En el caso de las MCF, se reporta un alto contenido de agua en ellas (79.20%), en tanto que en las TOCNF solo fue de 4.92%. Después, se presenta una pérdida de masa más significativa debido a la descomposición de las fibras. La máxima pérdida de peso en MCF ocurre a  $344.2\text{ °C}$  y para TOCNF a  $349.3\text{ °C}$ , mostrando una estabilidad térmica creciente debida a la reacción de carboxilación(4).

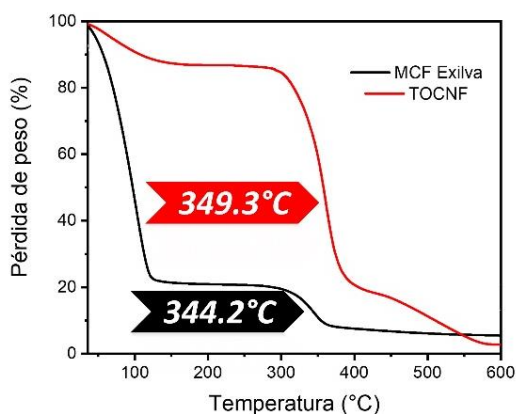


Figura 4. Curva termogravimétrica de las MCF y TOCNF.

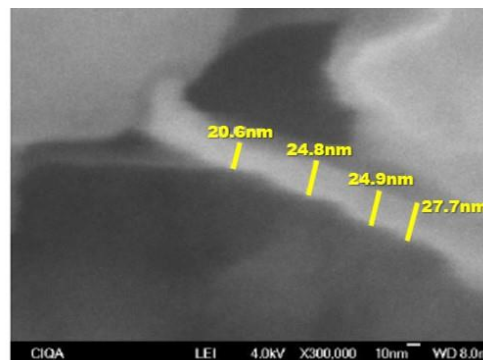


Figura 5. Micrografía SEM de TOCNF.

Después de la oxidación, la suspensión de TOCNF se desintegró fácilmente en una dispersión mediante un tratamiento de homogeneización a alta velocidad. Las TOCNF preparadas tienen aprox.  $24.5\text{ nm}$  de diámetro y cientos de nanómetros de largo, como se observa en las micrografías de microscopía electrónica de barrido (Fig. 5).

#### Obtención de las placas de papel magnético

Las TOCNF decoradas con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se obtuvieron mediante la precipitación *in situ* del material magnético utilizando las TOCNF previamente desfibriladas como plantillas. La solución amarillenta de las sales metálicas se preparó a temperatura ambiente, y al añadirla a la suspensión básica con las TOCNF a  $70\text{ °C}$ , se observó un cambio de color a marrón oscuro, característico de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

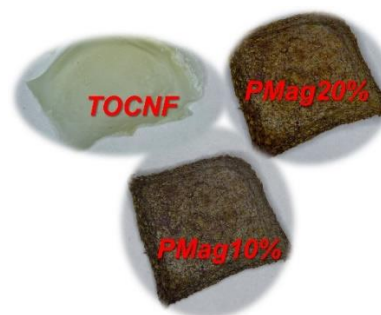
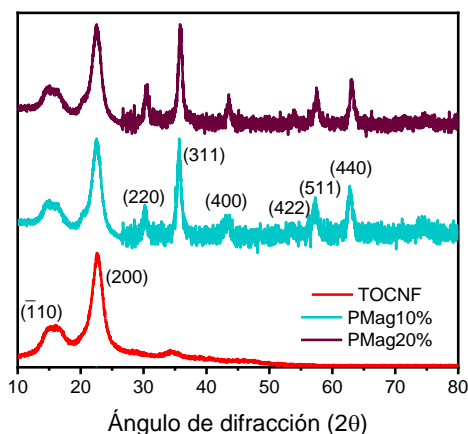


Figura 6. Películas obtenidas de TOCNF y PMag.

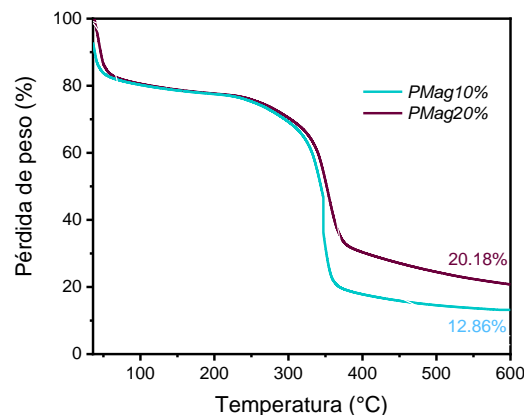
Posteriormente, se fabricó la película de papel magnético (*PMag*), mediante filtración al vacío del solvente y compresión (Fig. 6). Un paso final de secado y liofilización fijó las partículas magnéticas dentro de la red de fibras, proporcionando la porosidad necesaria(2,5).



**Figura 7.** Difractograma de las TOCNF y el *PMag*.

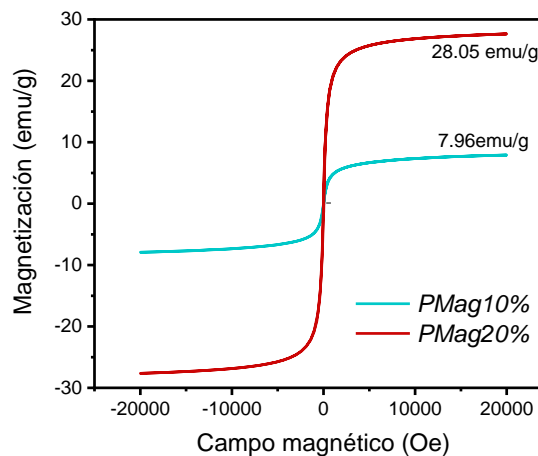
Por otro lado, con relación a la estructura de los nanocompuestos, los datos de XRD presentados en la Fig. 7 revelan que las nanopartículas de magnetita cristalizan en una estructura cúbica del tipo espinela inversa. Las reflexiones observadas a 30.3, 35.6, 43.1, 53.7, 57.4 y 62.9°, correspondientes a los planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511) y (440), coinciden con el patrón estándar de este material (JCPDS 19-0629). El análisis utilizando el método de Halder-Wagner sugiere que los tamaños de cristalita son de 7.5 y 8.6 nm para las nanopartículas en las películas de *PMag10%* y *PMag20%*, respectivamente.

Cabe destacar que, a pesar de los tratamientos aplicados, la estructura de la celulosa permanece intacta (4). Los Índices de cristalinidad ( $I_{cr}$ ) obtenidos para *PMag10%* y *PMag20%* son: 71.4 y 70.3, respectivamente, y esta ligera disminución podría deberse a la penetración de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  en las cadenas de celulosa, promoviendo la ruptura de los enlaces de hidrógeno - hidroxilo entre cadenas (10).



**Figura 8.** Termogramas de los *PMag*.

Para corroborar los porcentajes de nanopartículas magnéticas presentes en los *PMag*, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico. Los porcentajes de residuos finales observados en los termogramas de la Figura 8 (12.86 y 20.18%) permiten correlacionarlos de manera aproximada con el cálculo estequiométrico inicial para el contenido de partículas magnéticas, verificando que la precipitación *in situ* es cuantitativa.



**Figura 9.** Curvas de histéresis de los *PMag*.

Las propiedades magnéticas de los *PMag* se investigaron utilizando VSM mediante la medición de su ciclo de histéresis a temperatura ambiente (Fig. 9). La magnetización de saturación de las películas fue de 7.96 y 28.05 emu/g para *PMag10%* y *PMag20%*, respectivamente. Estos valores

obtenidos son inferiores a los valores reportados para la magnetita en masa (59.82 emu/g), lo cual ya ha sido documentado previamente(6). Esta reducción se debe a la presencia de un material no magnético (TOCNF), que altera la anisotropía magnética de la superficie y provoca una mayor desorientación de los espines superficiales. A pesar de esto, las películas no mostraron histéresis magnética, exhibiendo un comportamiento superparamagnético.

### Conclusiones

Se desarrolló un método simple para el crecimiento *in situ* de nanopartículas superparamagnéticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utilizando las TOCNF como plantillas. Posteriormente, éstas pueden compactarse en una película de papel magnético flexible, poroso y liviano. En general, el papel magnético resultante mostró un comportamiento superparamagnético, permitiendo su manipulación con un imán externo. La combinación de las propiedades excepcionales de las fibras de celulosa, ecológicas y de bajo costo, con un procedimiento de fabricación relativamente simple, convierte este material en un excelente candidato para aplicaciones magneto-ópticas.

### Agradecimientos

LOJGM agradece al CONACYT por el apoyo brindado mediante la beca de Doctorado #937187. A la Lic. María Guadalupe Méndez, Lic. Myrna Salinas, Lic. Jesús Cepeda y al Ing. Gilberto Hurtado por la caracterización de las muestras.

### Referencias

1. Fratzl P. Biomimetic materials research: what can we really learn from nature's structural materials? *J R Soc Interface*. 2007;4(15):637-642.
2. Olsson, R. T., Azizi Samir, M. A. S., Salazar-Alvarez, G., Belova, L., Ström, V., Berglund, L. A., ... & Gedde UW. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates. *Nat Nanotechnol*. 2010;5(8):584-8.
3. Janićjević, A., Pavlović, V. P.,

Kovačević, D., Perić, M., Vlahović, B., Pavlović, V. B., & Filipović S. Structural characterization of nanocellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanomaterials. *Polymers (Basel)*. 2022;14(9):1819.

4. Zhou, Y., Saito, T., Bergström, L., & Isogai A. Acid-free preparation of cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation and subsequent cavitation. *Biomacromolecules*. 2018;19(2):633-9.
5. Li, Y., Zhu, H., Gu, H., Dai, H., Fang, Z., Weadock, N. J., & Hu L. Strong transparent magnetic nanopaper prepared by immobilization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in a nanofibrillated cellulose network. *J Mater Chem A*. 2013;1(48):15278-83.
6. García-Molina Luis Osvaldo J., Enríquez-Medrano Francisco Javier G-CLA, Puentes-Urbina Bertha C-RJ. Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos magnéticos vía polimerización RAFT iniciada en la superficie. In: *Memorias del XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México 2022*. 2022. p. 58-63.
7. Iwamoto, S.; Isogai, A.; Iwata T. Structure and Mechanical Properties of Wet-Spun Fibers Made from Natural Cellulose Nanofibers. *Biomacromolecules*. 2011;12:831-83.
8. Liang, L., Bhagia, S., Li, M., Huang, C., & Ragauskas AJ. Cross-linked nanocellulosic materials and their applications. *ChemSusChem*. 2020;13(1):78-87.
9. Thomas, B., Raj, M. C., Joy, J., Moores, A., Drisko, G. L., & Sanchez C. Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. *Chem Rev*. 2018;118(24):11575-11625.
10. Barud, H. S., Tercjak, A., Gutierrez, J., Viali, W. R., Nunes, E. S., Ribeiro, S. J. L., & Marques RFC. Biocellulose-based flexible magnetic paper. *J Appl Phys*. 2015;117(17).

## Síntesis *in situ* de copolímeros de acrilatos y MWCNT con propiedades termorresistivas

Sergio Antonio González-Ortiz<sup>1\*</sup>, Odilia Pérez-Camacho<sup>1</sup>, Maricela García-Zamora<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd Enrique Reyna #140, 25294 Saltillo, Coahuila, México  
\*sergio.gonzalez.d22@ciqa.edu.mx

**Resumen:** El polimetilmetacrilato (PMMA) es un polímero con propiedades mecánicas, térmicas y ópticas sobresalientes, el cual ha sido útil en infinidad de aplicaciones, sin embargo, su alta rigidez y fragilidad bajo ciertas condiciones lo limitan a diferentes áreas de la ciencia de los materiales, donde se requieren materiales flexibles y resistentes a la vez. Es bien conocido que los poliácrlatos con propiedades flexibles han sido obtenidos a partir de copolimerizaciones de metilmetacrilato (MMA) con otros comonómeros acrílicos como el n-butilacrilato (AB) y el metilacrilato (AM) los cuales confieren propiedades de flexibilidad y tenacidad, respectivamente al PMMA, conservando sus propiedades ópticas. Por otro lado, la incorporación de nanocargas de estructuras de carbono como los MWCNT, a este tipo de copolímeros de acrilatos ha sido poco reportada, a pesar de que los grupos acrilatos favorecen las dispersiones uniformes y homogéneas, donde a ciertas concentraciones las partículas pueden formar redes percolativas obteniendo propiedades de conductividad eléctrica. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de una serie de nanocompuestos de terpolímeros de acrilatos P(MMA-AM-AB), obtenidos por el método de copolimerización *in situ* en presencia MWCNT, mediante radicales libres en solución de tolueno, utilizando AIBN como iniciador. Se estudiaron diferentes concentraciones molares iniciales de MMA, AM y AB, balanceando la concentración de nanopartículas (MWCNT), con la finalidad de obtener nanocompuestos homogéneos, flexibles y de alta resistencia. La incorporación de MWCNT entre 0.87 hasta 5.7 % en peso, en los terpolímeros P(MMA-AM-AB) con composiciones molares de (43:34:23) dio como resultado la obtención de materiales resistentes, semi-conductores, con propiedades termorresistivas.

### Introducción.

Los sensores son dispositivos tecnológicos que tienen múltiples aplicaciones industriales, científicas y en la vida diaria. Su funcionamiento general consiste en la transducción de un estímulo externo a una señal medible. Entre los diferentes tipos de sensores, aquellos enfocados a tecnologías denominadas “wearables” pueden considerarse una innovación tecnológica ya que permiten monitorear estímulos humanos mientras son portados como prendas en el cuerpo huésped. Por lo general, estos dispositivos reciben un estímulo, e. g., deformación mecánica, cambios de temperatura, humedad y lo transforman en señales eléctricas. Una de las características deseables en estos sensores es que ofrezcan flexibilidad para adaptarse al cuerpo.

Así mismo, los sensores de nueva generación han mostrado potenciales aplicaciones en diferentes dispositivos como pieles

electrónicas,<sup>1</sup> y piezas de robótica<sup>2</sup>, por lo que se debe procurar que sean materiales flexibles, altamente sensibles, con un intervalo de detección amplio y durabilidad pensada en el largo plazo.<sup>3</sup>

Entre los diferentes mecanismos de funcionamiento de estos sensores, resultan atractivos aquellos basados en los cambios en su resistencia eléctrica, los cuales son de tipo pasivo, es decir no requieren de alimentación externa de energía para generar una señal de respuesta. En esta categoría de sensores, se encuentran los sensores termorresistivos.<sup>4</sup>

La termorresistividad es un fenómeno de acoplamiento térmico-eléctrico que experimentan algunos materiales en los que su resistividad eléctrica cambia en función de la temperatura.<sup>5</sup> Uno de los usos más comunes de estos materiales, es como termistores en sensores de temperatura. La nueva generación de materiales termorresisti-

vos están basados en materiales compuestos poliméricos con nanopartículas eléctricamente conductoras.<sup>6</sup>

En este trabajo se reportan las propiedades eléctricas y termorresistivas de un nanocompuesto basado en nanotubos de carbono de pared múltiple en una matriz polimérica compuesta por comonomeros de acrilatos.

### Parte experimental.

**Materiales.** Para la síntesis de los nanocompuestos se utilizó metacrilato de metil, acrilato de butilo y acrilato de metilo, los tres con 99 % de pureza, azo-bis isobutironitrilo (AIBN) y tolueno, adquiridos en Sigma-Aldrich, como carga se utilizaron nanotubos de carbono multipared NC7000 provistos por Nanocyl.

**Síntesis de los nanocompuestos.** Los nanocompuestos de poli(acrilatos) se obtuvieron mediante copolimerizaciones *in situ* con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono, usando la formulación de monómeros 50% mol de MMA y 25% mol de AB y AM. En un experimento típico, las nanopartículas se dispersaron en los monómeros acrílicos y solvente (tolueno), en un matraz de tres bocas usando un baño de ultrasonido con hielo por un periodo de 10 minutos. Posteriormente, se adicionó el AIBN como iniciador a una concentración de 0.5% molar con respecto a los monómeros. El sistema se desgasificó burbujeando la solución con Ar por 5 minutos y después se introdujo a un baño de aceite a 70 °C por 4 horas, agitando la mezcla a una velocidad de 500 rpm. Los nanocompuestos obtenidos se precipitaron vaciando el contenido del matraz en un vaso de precipitados con 400 ml de metanol, la mezcla se enfrió a -30 °C durante 30 minutos, después se decantó el metanol y el sólido se lavó dos veces con metanol limpio (400 ml). El copolímero se secó durante 16 horas a 60 °C, y posteriormente en una estufa de vacío a 70 °C por un periodo de 4 horas. La conversión se calculó relacionando la masa del copolímero obtenido con la masa total de comonomeros iniciales.

**Evaluaciones eléctricas de los nanocompuestos.** Los nanocompuestos

fueron cortados en trozos menores a 1 cm y puestos a secar en una estufa de vacío por 12 horas. Posterior a esto, cada material se procesó en una prensa phi con placas metálicas y un molde de probetas rectangulares de 36 mm x 12.8 mm x 3.2 mm a 160 °C y 5 ton de presión por 5 minutos.

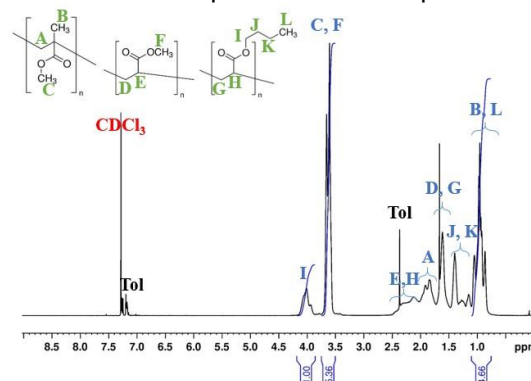
La conductividad eléctrica se determinó usando un electrómetro Keysight B2987A, las probetas obtenidas se prepararon con dos electrodos de cobre fijados con una pintura conductora de carbono. Se analizaron 3 especímenes de dimensiones 36 mm x 3.2 mm x 12.8 mm por cada nanocompuesto.

### Resultados y discusión.

La síntesis *in situ* de los nanocompuestos basados en MMA y otros acrilatos (AM y AB) se llevó a cabo con la finalidad de estudiar la dispersión de los MWCNT en las copolimerizaciones. El AM y el AB son comonomeros que imparten flexibilidad al PMMA, el cual es un material altamente rígido. Con el fin de estudiar el comportamiento termorresistivo de estos nanocompuestos, se probaron nanopartículas de MWCNT a diferentes concentraciones en la matriz polimérica basada en los comonomeros de MMA, AM y AB.

### Propiedades químicas de los nanocompuestos de poli(acrilato) con nanotubos de carbono.

Los copolímeros purificados y secos fueron analizados por RMN de <sup>1</sup>H con el fin de obtener la composición de monómeros incorporados al polímero. En la **Figura 1** se muestra a manera de ejemplo el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del copolímero sin nanopartículas.



**Figura 1.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del copolímero sin nanopartículas con composición inicial de 50/25/25 de MMA/AB/AM.

Todos los espectros son muy similares entre sí y las señales se asignaron de acuerdo a lo reportado en la literatura.<sup>7,8</sup>

La composición de los comonómeros en los copolímeros obtenidos se calculó de acuerdo al valor de las integrales de un protón de cada componente. Teniendo en cuenta que la integración de la señal en 4 ppm asignada al metileno CH<sub>2</sub>-O del AB, se puede calcular por diferencia el valor correspondiente a los grupos metilo del PMMA con las señales entre 0.9 y 1.1 ppm asignadas como B y L, posteriormente, se calculó el valor de los protones del MA con la integración de los singuletes entre 3.5 y 3.7 ppm, asignados como C y F. Todas las copolimerizaciones *in situ* se llevaron a cabo a relaciones molares iniciales de (50:25:25) de MMA:AM:AB respectivamente. El % mol incorporado en los nanocompuestos determinado por RMN a diferentes concentraciones de MWCNT, se calculó como un promedio en (43:34:23) de MMA:AM:AB, respectivamente. Cabe señalar que los espectros de RMN de los nanocompuestos mostraron señales ensanchadas con el incremento de las nanopartículas, por lo cual se reporta un promedio en la incorporación de cada comonómero.

### Propiedades térmicas de los nanocompuestos de poliacrilato con nanotubos de carbono.

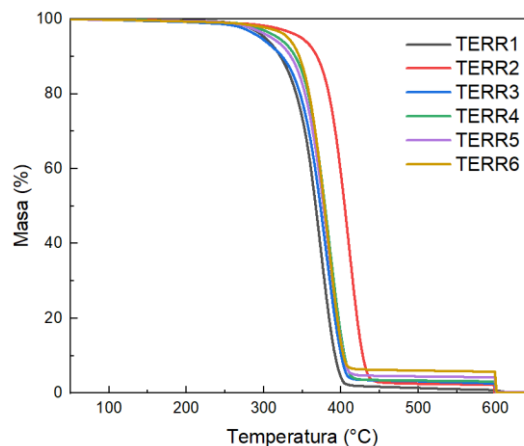
La estabilidad térmica de los nanocompuestos, así como el porcentaje incorporado de MWCNT, se analizó mediante TGA, sometiendo las muestras a calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700 °C. En la **tabla 2** se presentan los resultados de las temperaturas de descomposición y el % de incorporación de MWCNT para cada muestra. Se puede ver que la muestra del nanocompuesto con un 2.14 % en peso de MWCNT (TERR2) mostró la mayor estabilidad térmica, arriba de 400 °C, donde al incrementar el contenido de MWCNT hasta un 5.7 % en peso la T<sub>d</sub> disminuyó a 381.4 °C. Lo anterior sugiere una mejor dispersión de las nanopartículas a concentraciones alrededor del 2 % en peso, donde probablemente arriba de este valor las nanopartículas se aglomeran generando

segregación de fases y disminución de la estabilidad térmica.

**Tabla 2.** Propiedades térmicas de los nanocompuestos de poliacrilato y MWCNT a diferentes concentraciones.

Muestra	MWCNT incorporados	T <sub>d</sub> (°C)
TERR1	0.8665	373.9
TERR2	2.142	411.0
TERR3	2.765	379.3
TERR4	3.043	384.1
TERR5	4.063	382.0
TERR6	5.706	381.4

En la **Figura 2**, se presentan las curvas de TGA de los nanocompuestos, las cuales tienen un comportamiento similar, mostrando sólo una etapa de descomposición, a diferentes temperaturas, dónde arriba de los 380 °C los materiales se descomponen mostrando el fragmento lineal que corresponde al % de residuo en cada muestra.



**Figura 2.** Curvas térmicas de TGA de los nanocompuestos.

### Propiedades eléctricas de los nanocompuestos de poliacrilatos con MWCNT.

La evaluación de las propiedades eléctricas de los nanocompuestos de poliacrilatos con MWCNT, se realizó con el objetivo de confirmar si los nanocompuestos obtenidos poseen la conductividad necesaria para detectar y responder a cambios térmicos, lo que los hace adecuados para aplicaciones sensoriales.

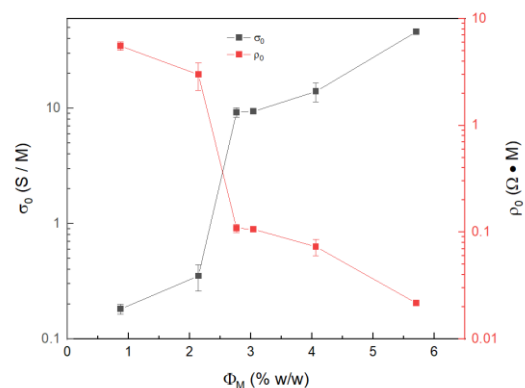
En la **Tabla 3** se resumen los resultados de los valores promedio de resistividad ( $\rho_0$ ), con-

ductividad ( $\sigma_0$ ) y resistencia eléctrica ( $R$ ) promedio, de los nanocompuestos, los cuales muestran un comportamiento típico de materiales con cargas conductoras, donde a mayor carga de nanotubos, la resistencia eléctrica disminuye. Cabe destacar que los valores de conductividad de las muestras se encuentran dentro del intervalo típico de conductividad para materiales semi-conductores, el cual generalmente oscila entre  $1 \times 10^{-6}$  S/m y  $1 \times 10^4$  S/m.<sup>9</sup> Estos valores son comunes en los materiales utilizados en dispositivos termorresistivos, donde se requiere una conductividad eléctrica dentro del intervalo mencionado, para detectar y responder a cambios en la temperatura con precisión.

**Tabla 3.** Parámetros eléctricos de los nanocompuestos de poliacrilato y nanotubos a diferentes concentraciones.

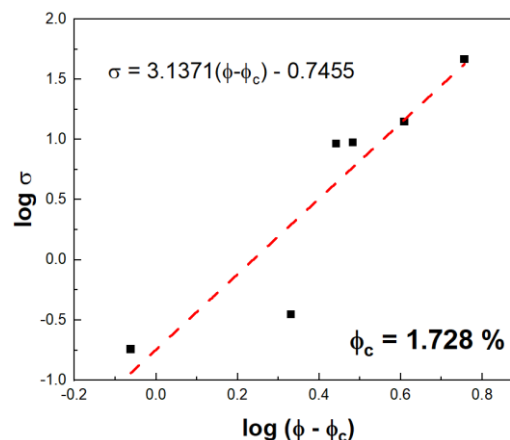
$\Phi_M$	$\sigma_0$ (S/M)	$\rho_0$ ( $\Omega \cdot M$ )	R ( $\Omega$ )
<b>0.8665</b>	0.1811	5.554	3603.5
<b>2.142</b>	0.3512	2.994	1913.5
<b>2.765</b>	9.229	0.1090	70.57
<b>3.043</b>	9.413	0.1064	70.04
<b>4.063</b>	14.003	0.0730	48.61
<b>5.706</b>	46.274	0.0216	13.55

Los valores promedio de resistividad y conductividad eléctrica, con respecto a la fracción de masa de nanotubos de carbono de los nanocompuestos evaluados en probetas rectangulares de cada nanocompuesto, se grafican en la **Figura 3**. Como se observa en la figura, se confirma el comportamiento esperado: a mayor concentración de nanotubos, mayor es la conductividad eléctrica. Este fenómeno es consistente con el modelo de percolación, el cual supone la formación de una red conductora continua cuando la concentración de nanotubos alcanza un umbral crítico.<sup>10,11</sup>



**Figura 3.** Gráfica de la conductividad y resistividad eléctrica promedio de los nanocompuestos de poliacrilato con respecto al contenido de nanotubos de carbono.

La **Figura 4** muestra la curva ajustada de la ley de la potencia para los nanocompuestos, derivada de los datos experimentales de conductividad en función de la fracción de masa de nanotubos de carbono. En este caso, el umbral crítico de percolación ( $\phi_0$ ) se determinó en un 1.728% de MWCNT, que corresponde al punto de concentración en que se forma una red conductora continua, por lo que se determinó evaluar las propiedades termorresistivas de los nanocompuestos cuya concentración de nanotubos es cercana al umbral crítico.



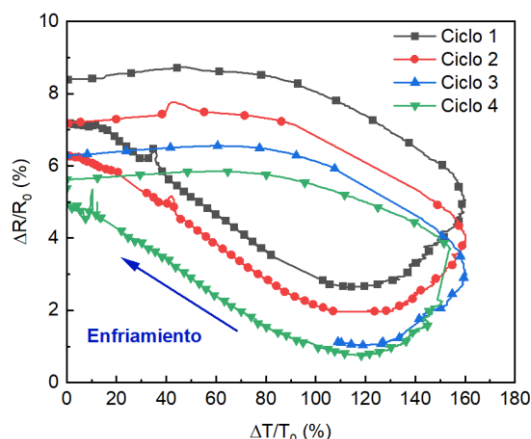
**Figura 4.** Relación entre datos experimentales de conductividad obtenidos de las probetas rectangulares (puntos negros) vs modelo teórico calculado a partir de ley de la potencia  $\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t$  (línea punteada roja).



### Propiedades termorresistivas de los nanocompuestos de poliacrilato con nanotubos de carbono.

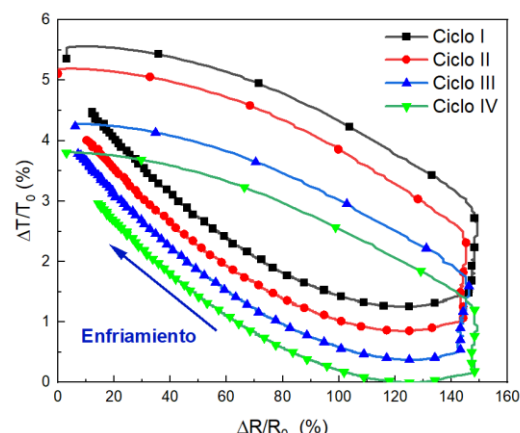
Las propiedades termorresistivas de los nanocompuestos se evaluaron mediante ciclos térmicos con diferentes parámetros. Para la muestra TERR 1, se realizaron ciclos de 90 minutos que abarcaron un intervalo de temperaturas entre 0 °C y 60 °C. En el caso de la muestra TERR 2, los ciclos tuvieron una duración de 30 minutos, con temperaturas entre 30 °C y 60 °C.

En la Figura 5 se presentan las curvas termorresistivas del nanocompuesto con 0.87% de nanotubos de carbono (TERR1). Se observa que la resistencia eléctrica disminuye conforme aumenta la temperatura. El coeficiente termorresistivo ( $\alpha$ ) de este material fue de  $-4.7 \times 10^{-2} \pm 4.6 \times 10^{-3}$



**Figura 5.** Ciclos termorresistivos del nanocompuesto TERR1 (0.87% MWCNT)

Por otro lado, en la Figura 6 se muestran las curvas termorresistivas del nanocompuesto con un 2.14% de nanotubos de carbono (TERR2). Este material también exhibió una disminución de la resistencia eléctrica al incrementarse la temperatura, replicando el comportamiento observado en TERR1. El coeficiente termorresistivo de este material fue de  $-4.0 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$



**Figura 6.** Ciclos termorresistivos del nanocompuesto TERR2 (2.14% MWCNT)

Aunque ambos materiales (TERR1 y TERR2) mostraron una disminución de la resistencia eléctrica con el aumento de la temperatura, es notable que el coeficiente  $\alpha$  también presentó una ligera disminución conforme aumentó la concentración de MWCNT, debido a que, al existir más rutas electroconductoras en el material, la sensibilidad a la temperatura disminuye, lo cual concuerda con la teoría del umbral de percolación.<sup>12</sup>

### Conclusiones.

Los resultados obtenidos indican que los nanocompuestos de poliacrilato con MWCNT tienen un alto potencial para aplicaciones sensoriales, especialmente en aquellas que requieren una respuesta eléctrica, así como en aplicaciones con respuestas basadas en estímulos térmicos y mecánicos. La combinación de sus propiedades eléctricas y un comportamiento termorresistivo con un amplio intervalo de temperatura de operación, los convierte en materiales prometedores para el desarrollo de sensores inteligentes, dispositivos de monitoreo de temperatura y otras aplicaciones de control térmico.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen a Guadalupe Méndez, Myrna Solís e Israel Sifuentes por la caracterización de los análisis térmicos, a Beatriz Reyes por la purificación de los monómeros y a Víctor Comparán por la caracterización en el equipo de RMN.

## Referencias.

- (1) Park, J.; Lee, Y.; Hong, J.; Ha, M.; Jung, Y.-D.; Lim, H.; Ko, H. Giant Tunneling Piezoresistance of Composite Elastomers with Interlocked Microdome Arrays for Ultrasensitive and Multimodal Electronic Skins. *ACS Nano* 2014, 8 (5), 4689–4697. <https://doi.org/10.1021/nn500441k>.
- (2) Zhan, Z.; Lin, R.; Tran, V.-T.; An, J.; Wei, Y.; Du, H.; Lu, W. Paper/Carbon Nanotube-Based Wearable Pressure Sensor for Physiological Signal Acquisition and Soft Robotic Skin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9 (43), 37921–37928. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10820>.
- (3) Ding, Y.; Xu, T.; Onyilagha, O.; Fong, H.; Zhu, Z. Recent Advances in Flexible and Wearable Pressure Sensors Based on Piezoresistive 3D Monolithic Conductive Sponges. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11 (7), 6685–6704. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20929>.
- (4) Verma, P.; Schiffer, A.; Kumar, S. Thermo-resistive and Thermopiezoresistive Sensitivity of Carbon Nanostructure Engineered Thermoplastic Composites Processed via Additive Manufacturing. *Polym. Test.* 2021, 93, 106961.
- (5) Dai, H.; Thostenson, E. T.; Schumacher, T. Comparative Study of the Thermoresistive Behavior of Carbon Nanotube-Based Nanocomposites and Multiscale Hybrid Composites. *Compos. Part B Eng.* 2021, 222, 109068.
- (6) Dinh, T.; Phan, H.; Qamar, A.; Woodfield, P.; Nguyen, N.; Dao, D. V. Thermoresistive Effect for Advanced Thermal Sensors: Fundamentals, Design Considerations, and Applications. *J. Microelectromech. Syst.* 2017, 26 (5), 966–986.
- (7) Chūjō, R.; Hatada, K.; Kitamaru, R.; Kitayama, T.; Sato, H.; Tanaka, Y. NMR Measurement of Identical Polymer Samples by Round Robin Method I. Reliability of Chemical Shift and Signal Intensity Measurements. *Polymer Journal* 1987, 19 (4), 413–424. doi:10.1295/polymj.19.413.
- (8) Montaudo, M. S.; Montaudo, G. Bivariate Distribution in PMMA/PBA Copolymers by Combined SEC/NMR and SEC/MALDI Measurements. *Macromolecules* 1999, 32 (21), 7015–7022. doi:10.1021/ma9903097.
- (9) Callister, W. D., Jr. *Materials Science and Engineering*; John Wiley & Sons: Danvers, MA, 2007.
- (10) Kaidarova, A.; Khan, M. A.; Marengo, M.; Swanepoel, L.; Przybysz, A.; Muller, C.; Kosel, J. Wearable Multifunctional Printed Graphene Sensors. *Npj Flexible Electronics* 2019, 3 (1). <https://doi.org/10.1038/s41528-019-0061-5>.
- (11) Chung, D. D. L. Structural Health Monitoring by Electrical Resistance Measurement. *Smart Mater. Struct.* 2001, 10 (4), 624–636.
- (12) Mondal, R. K.; Dubey, K. A.; Bhardwaj, Y. K. Role of the Interface on Electron Transport in Electro-Conductive Polymer-Matrix Composite: A Review. *Polymer Composites* 2021, 42 (6), 2614–2628. doi:10.1002/pc.26018.

## Nanocompuestos semiconductores a base de terpolímeros de acrilatos y maleimidas sintetizados *in situ* con MWCNTs

Felipe Robles González<sup>a\*</sup>, Maricela García Zamora<sup>a</sup>, José de Jesús Kú Herrera<sup>a</sup>, Gregorio Cadenas Pliego<sup>a</sup>, José Manuel Mata Padilla<sup>b</sup>, Odilia Pérez Camacho<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada, Química Macromolecular y Nanomateriales, Blvd. Enrique Reyna Herмосillo, #149, Col. San José de los Cerritos, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México; <sup>b</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada, Procesos de Transformación de Plásticos, Blvd. Enrique Reyna Herмосillo, #149, Col. San José de los Cerritos, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México; [felipe.robles.d23@ciga.edu.mx](mailto:felipe.robles.d23@ciga.edu.mx)

**Resumen:** Se reporta la obtención de una serie de copolímeros poli(metacrilato de metilo-*co*-acrilato de *n*-butilo) [p(MMA-*co*-nBA)] y terpolímeros poli(metacrilato de metilo-*co*-acrilato de *n*-butilo-*co*-*N*-11-carboxiundecilmaleimida) [p(MMA-*co*-nBA-*co*-NUMI)] con diferentes composiciones químicas. Determinadas proporciones molares de comonomeros fueron seleccionadas para la síntesis *in situ* de nanocompuestos, incorporando diferentes concentraciones de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). La obtención de copolímeros, terpolímeros y nanocompuestos se realizó mediante polimerización radicalica libre iniciada por azobisisobutironitrilo (AIBN), alcanzando conversiones de >80% en todas las reacciones. La estructura y composición química de los copolímeros, terpolímeros y nanocompuestos se caracterizó mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN de <sup>1</sup>H). Los pesos moleculares, determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC), resultaron alrededor de los 77 kDa y 324 kDa para  $\overline{M}_n$  y  $\overline{M}_w$ , respectivamente, con valores de  $\overline{D}$  de 1.7 – 4.2. A través del análisis termogravimétrico (TGA) se confirmó la obtención de materiales con temperaturas de degradación térmica de hasta 398°C. El incremento en la estabilidad térmica se atribuye a la presencia de MWCNTs en las matrices poliméricas p(MMA-*co*-nBA) y p(MMA-*co*-nBA-*co*-NUMI). Una mayor incorporación de MWCNTs se relaciona con una mayor concentración del comonomero *N*-11-carboxiundecilmaleimida (NUMI) en la matriz polimérica. La fabricación de filamentos basados en estos nanocompuestos permitió la medición de su resistividad eléctrica ( $\rho$ ), resultando del orden de  $10^1 - 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ , valores propios de materiales semiconductores.

### Introducción.

La versatilidad de los nanocompuestos poliméricos reside tanto en la matriz polimérica que los conforma, como en las cargas, o rellenos, dispersos en ésta. Por un lado, en función de los monómeros, o comonomeros, seleccionados, y de la metodología de polimerización empleada, es posible controlar las propiedades químicas, térmicas y mecánicas de la matriz polimérica que conforma a un nanocompuesto. Tales propiedades incluyen pesos moleculares y polaridad, estabilidad y transiciones térmicas, dureza, adhesividad, entre otras. De manera particular, el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) es un poliacrilato termoplástico que puede obtenerse vía polimerización radicalica libre. Posee un atractivo desempeño mecánico (módulo de Young de 2.0 – 3.0 GPa) y temperatura de procesabilidad (160°C), además de un carácter polar atribuido al grupo éster de su unidad

repetitiva, volviéndolo una matriz polimérica afín a cargas polares. Otro poliacrilato de gran interés es el poli(acrilato de *n*-butilo) (PnBA), polímero suave y flexible, comúnmente utilizado en el desarrollo de pinturas y recubrimientos debido a su adhesividad y capacidad de autorreparación<sup>1</sup>. A través de la copolimerización de metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de *n*-butilo (nBA), ha sido posible la síntesis de materiales que comparten los atributos del PMMA y PnBA, dando lugar a copolímeros con alta resistencia mecánica y al impacto, además de ductilidad y flexibilidad<sup>2</sup>. Adicionalmente, incrementos en la estabilidad térmica de estos poliacrilatos, al igual que modificaciones sobre su polaridad a través de la incorporación de diversos grupos funcionales en su estructura química, se han llevado a cabo mediante la copolimerización vía radicales libres de maleimidas con los acrilatos mencionados<sup>3,4</sup>. Lo anterior no solamente ha permitido la obtención de

materiales con alta estabilidad térmica, sino también ha posibilitado el ajuste de la compatibilidad entre las matrices poliméricas resultantes y las diversas cargas que pueden adicionarse<sup>3</sup>.

En el desarrollo de nanocompuestos poliméricos eléctricamente semiconductores, los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) son de gran interés debido a su elevada conductividad eléctrica ( $10^5 - 10^7$  S/m), además de poseer un módulo de Young de 0.9 – 1 TPa, lo que les permite actuar como disipadores de energía mecánica sobre las matrices poliméricas en las que se adicionan. La obtención de materiales eléctricamente semiconductores a partir de la incorporación de MWCNTs en la síntesis de PMMA ha sido reportada<sup>5</sup>, ampliando el rango de aplicaciones de este poliacrilato.

El presente trabajo abarca la síntesis, evaluación y comparación de las propiedades químicas y térmicas de copolímeros poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de *n*-butilo) [p(MMA-co-nBA)] y terpolímeros poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de *n*-butilo-co-*N*-11-carboxiundecilmaleimida) [p(MMA-co-nBA-co-NUMI)]. Igualmente, se abarca la síntesis de nanocompuestos eléctricamente semiconductores a base de los copolímeros y terpolímeros mencionados, adicionando diferentes concentraciones de MWCNTs, mismos de los que se evaluó su estabilidad térmica y resistividad eléctrica ( $\rho$ ).

## Parte experimental.

### Materiales:

La síntesis de copolímeros y terpolímeros requirió de los acrilatos MMA y nBA (pureza del 99%), y de *N*-11-carboxiundecilmaleimida (NUMI) (pureza del 95%; Sigma Aldrich). Azobisisobutironitrilo (AIBN) se utilizó como iniciador para las polimerizaciones vía radicales libres. El solvente utilizado en dichas polimerizaciones fue tolueno. Los MWCNTs (NC7000) fueron adquiridos de Nanocyl. La precipitación de los productos de reacción se llevó a cabo utilizando metanol. Para la caracterización vía resonancia magnética nuclear de protón (RMN de <sup>1</sup>H) se utilizó

cloroformo deuterado como solvente (grado analítico; Sigma Aldrich).

### Método experimental:

La síntesis de los copolímeros p(MMA-co-nBA) y terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI) se llevó a cabo de acuerdo a las proporciones molares establecidas en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Proporciones molares de los comonómeros para la síntesis de copolímeros p(MMA-co-nBA) y terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI).

Reacción	Comonómeros (% molar)		
	MMA	nBA	NUMI
CO-1	85	15	
CO-2	70	30	
CO-3	60	40	
CO-4	50	50	
CO-5	40	60	
TER-1	65	30	5
TER-2	65	25	10
TER-3	60	30	10
TER-4	50	40	10
TER-5	40	50	10
TER-6	30	60	10

Cada reacción se efectuó en un matraz bola de 250 mL, con agitador y refrigerante de serpiente acoplado. El iniciador AIBN se agregó en una concentración de 0.5% respecto al total de moles de los comonómeros de cada reacción. La relación comonómeros:solvente fue de 1:1 para todas las reacciones. El tiempo de reacción fue de 8 horas, la temperatura de reacción fue de 70°C, con agitación constante y bajo atmósfera inerte. Los productos de reacción fueron purificados realizando lavados en metanol frío y secando en estufa de vacío.

La síntesis de nanocompuestos a base de poliacrilatos y MWCNTs se llevó a cabo utilizando un reactor Parr de 600 mL, con agitación mecánica. Las condiciones y tiempos de reacción, así como la metodología de purificación de los productos fueron las establecidas para la obtención de los copolímeros y terpolímeros mencionados. Las proporciones molares de los comonómeros y el contenido de MWCNTs empleado para cada reacción se establece en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Proporciones molares de los comonómeros y porcentaje en masa de MWCNTs para la síntesis de nanocompuestos con matriz polimérica de copolímeros p(MMA-co-nBA) y terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI).

Reacción	Comonómeros (% molar)			MWCNTs (% m/m)
	MMA	nBA	NUMI	
CO-5N	60	40		5
CO-6N	60	40		5
TER-7N	50	40	10	4
TER-8N	50	40	10	5
TER-9N	50	40	10	2
TER-10N	50	40	10	2

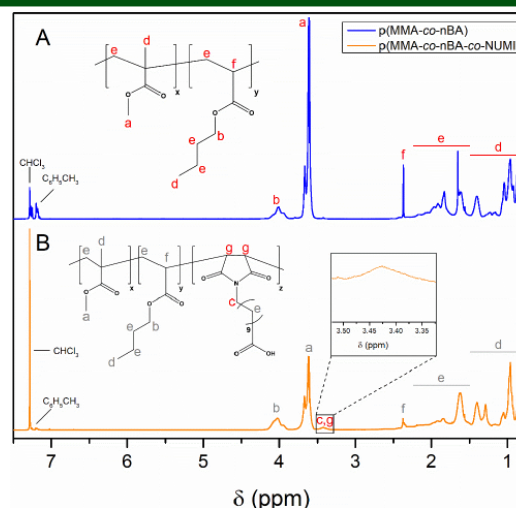
La determinación de la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) de los nanocompuestos sintetizados se llevó a cabo partiendo de la medición de la resistencia eléctrica ( $R$ ) de filamentos elaborados con dichos materiales, y considerando las dimensiones de estos filamentos (longitud = 2 cm; diámetro = 0.2 cm). En función de los valores de  $R$ , longitud ( $l$ ) y área de sección transversal ( $A$ ) del filamento,  $\rho$  fue calculada con la ecuación:

$$\rho = R \frac{l}{A}$$

## Resultados y discusión.

### Caracterización química/estructural de copolímeros, terpolímeros y nanocompuestos derivados:

La caracterización estructural y cuantificación de la composición química de los copolímeros p(MMA-co-nBA), terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI) y nanocompuestos derivados, se realizó mediante RMN de  $^1\text{H}$ . En los espectros RMN de  $^1\text{H}$ , obtenidos de estos materiales (Figura 1A y 1B), es posible observar la señal "a" correspondiente a los protones de los grupos metoxi (-O-CH<sub>3</sub>;  $\delta$  = 3.6 ppm) en las unidades MMA<sup>6</sup>. Igualmente, se identifica la señal "b" perteneciente a los protones del grupo metileno (-O-CH<sub>2</sub>-;  $\delta$  = 4.1 ppm) en las unidades nBA<sup>7</sup>. La señal "c" en el espectro del terpolímero p(MMA-co-nBA-co-NUMI) (Figura 1B) se atribuye a los protones del grupo metileno (-CH<sub>2</sub>-) adyacente al átomo de nitrógeno del heterociclo de la unidad NUMI<sup>8</sup>. Lo anterior confirma la incorporación de MMA y nBA en la cadena principal de estos copolímeros y terpolímeros, además de la incorporación de NUMI, para el caso particular de los terpolímeros.



**Figura 1.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de (A) copolímero p(MMA-co-nBA) y (B) terpolímero p(MMA-co-nBA-co-NUMI). Se identifican señales de cloroformo y tolueno residual en el rango de 7.30 – 7.14 ppm.

A través de la integración de las señales propias de los comonómeros incorporados, se cuantificó la composición química de cada copolímero y terpolímero, misma que se muestra en la Tabla 3, en conjunto con sus respectivos pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares ( $\bar{D}$ ), determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En todos los copolímeros y terpolímeros, el porcentaje molar real de MMA resultó ser mayor que el teórico o inicial, ocasionando que los porcentajes reales de nBA y NUMI fueran más bajos que sus respectivas proporciones molares iniciales.

**Tabla 3.** Composición química, pesos moleculares y  $\bar{D}$  de copolímeros p(MMA-co-nBA) y terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI).

	Comonómeros (% molar real)			Pesos moleculares (kDa)		
	MMA	nBA	NUMI	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{D}$
CO-1	88.3	11.7		58.5	108.9	1.8
CO-2	76.1	23.9		49.4	103.5	2.0
CO-3	67.3	32.7		48.8	109.4	2.2
CO-4	56.7	43.3		70.7	140.3	1.9
CO-5	46.6	53.4		44.3	69.5	1.5
TER-1	74.6	21.5	3.9	72.2	160.7	2.2
TER-2	75.4	19.1	5.5	76.9	166.8	2.1
TER-3	66.0	28.4	5.6	31.3	79.9	2.5
TER-4	57.3	36.2	6.5	22.1	64.1	2.9
TER-5	47.4	46.5	6.1	63.2	183.2	2.8
TER-6	37.5	56.1	6.4	77.2	324.6	4.2

Lo anterior se atribuye a la mayor reactividad del MMA respecto a nBA y NUMI, relacionándose con la estabilidad superior del radical terciario formado en las unidades de MMA, en comparación con la del radical secundario de nBA<sup>9</sup>. Aunado a esto, el grupo *N*-sustituyente que posee la NUMI ejerce impedimento estérico, lo que puede reducir la reactividad e incorporación de esta maleimida a los terpolímeros resultantes<sup>4</sup>.

Por otro lado, los valores de  $\overline{M}_n$  y  $\overline{M}_w$  fueron mayores para el caso del copolímero CO-4. Esto se relaciona con una posible disminución de la tasa de conversión del MMA como consecuencia del alto porcentaje molar inicial de nBA (50%) en el medio de reacción. Este efecto “mediador” que ejerce el nBA sobre la copolimerización se aprecia mayormente en el copolímero con mayor contenido de nBA, CO-5, al exhibir un valor de  $\overline{D}$  de 1.5, inferior al resto de los copolímeros, terpolímeros y nanocompuestos sintetizados. Cabe mencionar que el rango de pesos moleculares de los terpolímeros fue más amplio que el de los copolímeros. Esto se asocia a fases de propagación prolongadas debido a la estabilización, por resonancia, del radical formado en unidades de NUMI<sup>10</sup>.

A partir de pruebas de procesamiento de estos copolímeros y terpolímeros, para su transformación a filamentos, se identificaron las matrices poliméricas con composición química teórica MMA/nBA = 60/40 y MMA/nBA/NUMI = 50:40:10 como las adecuadas para la obtención de filamentos resistentes a la ruptura por flexión. Dichas proporciones molares se seleccionaron para la síntesis de los nanocompuestos con MWCNTs, en los cuales se observaron diferencias entre su composición química real y teórica, atribuyéndose a las diferencias de reactividad de los comonómeros adicionados. Estas composiciones se enlistan en la Tabla 4, al igual que sus pesos moleculares,  $\overline{D}$  y contenido de MWCNTs incorporado, cuantificado por análisis termogravimétrico (TGA). En comparación con los copolímeros y terpolímeros sintetizados, el rango de pesos moleculares de estos nanocompuestos resultó más estrecho. Además de esto, sus valores de  $\overline{D}$  fueron relativamente bajos (no

mayores a 2.3). Lo anterior podría estar relacionado a una difusión de comonómeros parcialmente inhibida por el aumento en la viscosidad del medio de reacción, generado por la presencia de MWCNTs. Otro punto por destacar es que la incorporación de MWCNTs resultó mayor para aquellos nanocompuestos con matriz polimérica de p(MMA-co-nBA-co-NUMI), mismo que se asocia a un posible enredamiento de dichas cargas con las cadenas alquílicas del *N*-sustituyente de las unidades de NUMI, promoviendo su mayor incorporación en estas matrices poliméricas<sup>11</sup>.

**Tabla 4.** Composición química, pesos moleculares,  $\overline{D}$  y contenido de MWCNTs de nanocompuestos basados en copolímeros p(MMA-co-nBA) y terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI).

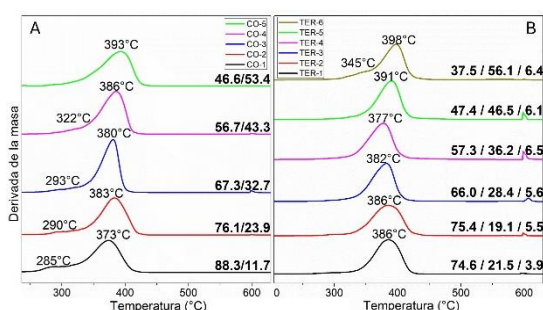
	MMA/ nBA/ NUMI	MWCNTs (% m/m)	Pesos moleculares (kDa)		
			$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{D}$
CO-5N	46.6/53.4/0	4.9	63.6	149.0	2.3
CO-6N	70.3/29.7/0	5.2	37.9	66.1	1.7
TER-7N	57.3/35.7/7.0	6.5	43.1	76.3	1.7
TER-8N	57.3/36.2/6.5	6.7	18.2	43.4	2.3
TER-9N	64.2/29.0/6.8	4.4	54.8	96.7	1.7
TER-10N	65.9/28.9/5.2	4.0	49.1	81.6	1.6

#### Estabilidad térmica de copolímeros, terpolímeros y nanocompuestos derivados:

La evaluación de la estabilidad térmica de los copolímeros y terpolímeros sintetizados se realizó mediante TGA. De acuerdo a las derivadas de las curvas termogravimétricas (dTGA) correspondientes a los copolímeros p(MMA-co-nBA) (Figura 2A), es posible identificar un patrón de degradación térmica de dos etapas, al igual que una tendencia hacia una mayor estabilidad térmica ante el aumento en la proporción molar de nBA. Lo anterior se debe a que la primera pérdida de masa corresponde a la degradación de segmentos conformados por unidades de MMA, comprendiendo un rango de temperatura de 200 – 320°C<sup>12</sup>. Por otro lado, la segunda pérdida de masa se atribuye a la degradación de los segmentos de unidades nBA, mismo que concuerda con la estabilidad

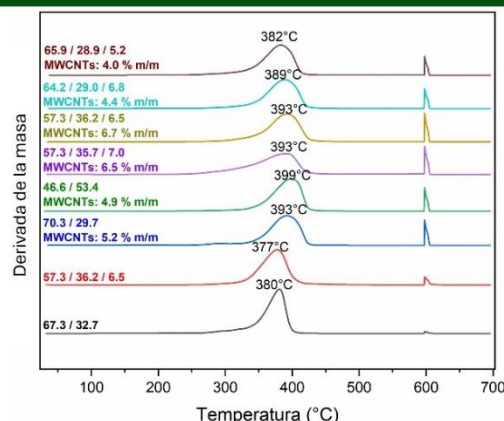
térmica superior del PnBA, reportada alrededor de los 375°C<sup>13</sup>.

En las curvas dTGA de los terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI) (Figura 2B) se observa una única fase de pérdida de masa en cinco de los seis materiales evaluados. Asimismo, la temperatura de degradación térmica máxima es, en la mayoría de los casos, superior a la de los copolímeros p(MMA-co-nBA). Esto se atribuye a la incorporación de NUMI, cuya estructura cíclica posee alta resistencia térmica<sup>8</sup>.



**Figura 2.** Curvas dTGA de (A) copolímeros p(MMA-co-nBA) mostrando proporciones molares MMA/nBA, y de (B) terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI) mostrando proporciones molares MMA/nBA/NUMI.

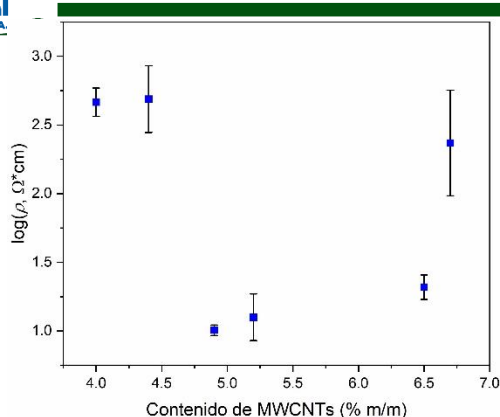
El estudio de la influencia de los MWCNTs sobre la resistencia térmica de matrices poliméricas se llevó a cabo seleccionando dos materiales sin carga; el copolímero CO-3 (MMA/nBA = 67.3/32.7) y el terpolímero TER-4 (MMA/nBA/NUMI = 57.3/36.2/6.5). La temperatura de degradación térmica de este copolímero y terpolímero se comparó con las de los nanocompuestos sintetizados. Las curvas dTGA de ambos tipos de materiales (Figura 3) muestran un incremento en la estabilidad térmica de las matrices poliméricas ante la adición de MWCNTs y se debe a la disipación de calor ejercida por dichas cargas, mismas que presentan una temperatura de degradación térmica de 600°C, generando una pérdida de masa apreciable a esta temperatura.



**Figura 3.** Curvas dTGA de nanocompuestos p(MMA-co-nBA)/MWCNTs y p(MMA-co-nBA-co-NUMI)/MWCNTs, mostrando proporciones molares MMA/nBA o MMA/nBA/NUMI, y porcentaje en masa de MWCNTs incorporados.

### Resistividad eléctrica de nanocompuestos p(MMA-co-nBA)/MWCNTs y p(MMA-co-nBA-co-NUMI)/MWCNTs.

Para la determinación de la  $\rho$  de los nanocompuestos sintetizados, se realizaron mediciones de  $R$  por triplicado para filamentos de cada material. Mediante esta evaluación, se estudió el efecto de diferentes concentraciones de MWCNTs sobre la  $\rho$  en los nanocompuestos sintetizados. El logaritmo de la  $\rho$  promedio de cada nanocompuesto, al igual que la desviación estándar, se graficó en función del porcentaje en masa de MWCNTs incorporados (Figura 4). A partir de esta gráfica, es posible observar que la  $\rho$  de los nanocompuestos evaluados se encuentra dentro del rango de  $10^1 - 10^3 \Omega\text{-cm}$ , valores propios de materiales eléctricamente semiconductores, indicando la formación de una red percolativa de MWCNTs en la matriz polimérica de estos materiales. A pesar de las variaciones en el contenido de rellenos electroconductores, los valores de  $\rho$  no muestran una tendencia definida. Las diferencias entre la  $\rho$  de un nanocompuesto a otro pueden deberse a una dispersión heterogénea de MWCNTs en las matrices poliméricas, a la falta de uniformidad en la superficie de las muestras evaluadas, conduciendo a lecturas de  $R$  erróneas por la reducción del área de contacto de dichas muestras y los electrodos, al igual que a fracturas y/o huecos en la masa del filamento, comprometiendo la integridad de la red percolativa formada por el relleno electroconductor<sup>14</sup>.



**Figura 4.** Valores de  $\rho$  en función del contenido de MWCNTs incorporado en nanocompuestos sintetizados.

### Conclusiones.

Es posible la obtención de nanocompuestos a base de matrices poliméricas sintetizadas vía radicales libres, conformadas por copolímeros y terpolímeros basados en MMA, nBA y NUMI, incorporando, de manera *in situ*, MWCNTs como cargas electroconductoras. El comonomero nBA, al igual que los MWCNTs, incrementan la estabilidad térmica de estas matrices poliméricas. Igualmente, la incorporación de NUMI como comonomero favorece la estabilidad térmica de los terpolímeros resultantes. La presencia de esta maleimida propicia la incorporación de MWCNTs en dichas matrices poliméricas, con lo cual éstas adoptan un carácter eléctricamente semiconductor.

### Agradecimientos.

Se agradece el apoyo otorgado del proyecto CONAHCYT CF-2019-845101; DAMA: Descubrimiento Acelerado de Materiales Antibioincrustantes. Los autores agradecen a María Teresa Rodríguez Hernández por el apoyo en la caracterización de pesos moleculares, a María Guadalupe Méndez Padilla, Myrna Salinas Hernández e Israel Sifuentes Nieves por el apoyo en las caracterizaciones térmicas, y a Víctor Eduardo Comparán Padilla por la asistencia en la configuración de los reactores utilizados.

### Referencias.

- (1) Peykova, Y.; Lebedeva, O. V.; Diethert, A.; Müller-Buschbaum, P.; Willenbacher, N. Adhesive Properties of Acrylate Copolymers: Effect of the Nature of the Substrate and Copolymer Functionality. *Int J Adhes Adhes* **2012**, *34*, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.12.001>.
- (2) Zhu, Y.; Gao, X.; Luo, Y. Core-Shell Particles of Poly(Methyl Methacrylate)-Block-Poly(n-Butyl Acrylate) Synthesized via

Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Emulsion Polymerization and the Polymer's Application in Toughening Polycarbonate. *J Appl Polym Sci* **2016**, *133* (1). <https://doi.org/10.1002/app.42833>.

(3) Hiran, B. L.; Paliwal, S. N. Radical Copolymerization of Maleimide Derivatives with N-Butyl Acrylate and Characterization of Polymers. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **2013**, *62* (5), 243–246. <https://doi.org/10.1080/00914037.2011.641634>.

(4) Patel, C. B.; Malek, N. I.; Oswal, S. L. Synthesis and Radical Polymerization of N-[4-N'-(Phenylamino-Carbonyl)Phenyl]Maleimide and Its Copolymerization with Methyl Methacrylate. *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry* **2006**, *43* (2), 289–303. <https://doi.org/10.1080/10601320500437201>.

(5) Blokhin, A.; Stolyarov, R.; Burmistrov, I.; Gorshkov, N.; Kolesnikov, E.; Yagubov, V.; Tkachev, A.; Zaytsev, I.; Tarov, D.; Galunin, E.; Offor, P.; Kiselev, N. Increasing Electrical Conductivity of PMMA-MWCNT Composites by Gas Phase Iodination. *Compos Sci Technol* **2021**, *214*. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108972>.

(6) Al Khulaifi, R. S.; AlShehri, M. M.; Al-Owais, A. A.; Algarni, T. S.; Saeed, W. S.; Badjah-Hadj-Ahmed, A. Y.; Aouak, T. New Method Based on the Direct Analysis in Real Time Coupled with Time-of-Flight Mass Spectrometry to Investigate the Thermal Depolymerization of Poly(Methyl Methacrylate). *Polymers (Basel)* **2023**, *15* (3). <https://doi.org/10.3390/polym15030599>.

(7) Wright, T. G.; Pfukwa, H.; Pasch, H. Advanced Analytical Methods for the Structure Elucidation of Polystyrene-b-Poly(n-Butyl Acrylate) Block Copolymers Prepared by Reverse Iodine Transfer Polymerisation. *Anal Chim Acta* **2015**, *892*, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.005>.

(8) Hiran, B. L.; Chaudhary, J.; Meena, S.; Paliwal, S. N. *AIBN Initiated Free Radical Homopolymerization of N-(1-Naphthyl)Maleimide and Copolymerization with MMA: Synthesis and Characterization*; 2008; Vol. 85.

(9) Siolek, M.; Matlengiewicz, M. Reactivity Ratios of Butyl Acrylates in Radical Copolymerization with Methacrylates. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2014**, *19* (3), 222–233. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2013.879437>.

(10) Bonneaud, C.; Burgess, J.; Vitale, A.; Trusiano, G.; Joly-Duhamel, C.; Friesen, C. M.; Bongiovanni, R. Perfluoropolyalkylether Maleimides for Protection From Oxygen Inhibition and Surface Modification of Photoinitiator-Free UV-Cured Polymers. *Front Mater* **2020**, *6*. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00346>.

(11) Morishita, T.; Matsushita, M.; Katagiri, Y.; Fukumori, K. Effects of the Composition and Molecular Weight of Maleimide Polymers on the Dispersibility of Carbon Nanotubes in Chloroform. *Carbon N Y* **2011**, *49* (15), 5185–5195. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.035>.

(12) Tadano, T.; Zhu, R.; Suzuki, S.; Hoshi, T.; Sasaki, D.; Hagiwara, T.; Sawaguchi, T. Thermal Degradation of Transparent Poly(Methyl Methacrylate)/Silica Nanoparticle Hybrid Films. *Polym Degrad Stab* **2014**, *109*, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.009>.

(13) Özlem, S.; Hacıoğlu, J. Thermal Degradation of Poly(n-Butyl Methacrylate), Poly(n-Butyl Acrylate) and Poly(t-Butyl Acrylate). *J Anal Appl Pyrolysis* **2013**, *104*, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.008>.

(14) Wang, Y.; Jing, D.; Xiong, Z.; Hu, Y.; Li, W.; Wu, H.; Zuo, C. Ag-MWCNT Composites for Improving the Electrical and Thermal Properties of Electronic Paste. *Polymers (Basel)* **2024**, *16* (8). <https://doi.org/10.3390/polym1608117>.





## Incorporación de fibras de agave mediante polimerización *in situ* de comonómeros de acrilatos

Víctor Eduardo Comparán Padilla<sup>1\*</sup>, Leonardo Chávez Guerrero<sup>2</sup>, Sergio Antonio Gonzalez Ortiz<sup>1</sup>, Maricela García Zamora<sup>1</sup>, Odilia Pérez Camacho<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada, Química Macromolecular y Nanomateriales, Blvd. Enrique Reyna 140, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México. [victor.comparan@ciga.edu.mx](mailto:victor.comparan@ciga.edu.mx)

<sup>2</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Av. Pedro de Alba S/N, Ciudad Universitaria, C.P. 66451, San Nicolás de los Garza, N.L., México.

**Resumen:** En el presente trabajo se estudió la incorporación de fibras de agave de henequén o lechuguilla en terpolímeros de acrilatos basados en metilmetacrilato (MMA), acrilato de butilo (AB) y Acrilato de metilo (AM) mediante la terpolimerización *in-situ*, a composiciones molares de (MMA-AB-AM) de 50:25:25, en presencia de 5 % en peso de las fibras de agave. También se sintetizó un terpolímero sin fibras, bajo condiciones similares para comparar el efecto de la incorporación de las mismas en el material. El bio-compuesto y el material de referencia se caracterizaron por diferentes técnicas de RMN, GPC, DSC, TGA, DMA y SEM. Los bio-compuestos presentaron una incorporación del 4.2 % en peso de las fibras de agave. El peso molecular presentó un incremento del 14 % con respecto del terpolímero sin fibra. De acuerdo a los análisis de TGA, la estabilidad térmica del terpolímero con 4.2 % en peso de fibra no fue afectada, comparada con la estabilidad térmica mostrada por el terpolímero sin fibras, aunque la temperatura de degradación del bio-compuesto disminuyó 4 °C. El módulo de almacenamiento, obtenido por DMA, indica que la rigidez del terpolímero se mantiene con la incorporación de 4.2 % fibras en el bio-compuesto. Los resultados de DSC mostraron que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) aumentó 11°C en el bio-compuesto (terpolímero con 4.2% fibra) en comparación con el terpolímero sin fibra. El aumento en las propiedades térmicas ( $T_g$ ) del biomaterial obtenido sugiere una incorporación homogénea y buena compatibilidad de las fibras de agave con la matriz polimérica.

### Introducción.

La síntesis de copolímeros es uno de los principales métodos para obtener polímeros sofisticados, los cuales están compuestos de dos o más especies monoméricas. La síntesis de polímeros mediante copolimerización aumenta la capacidad para fabricar productos poliméricos a la medida, con propiedades específicas deseadas [1, 2]. La copolimerización permite la síntesis de un número casi ilimitado de diferentes productos por variaciones en la naturaleza y por las cantidades relativas de las unidades monoméricas presentes en el copolímero [3]. Por su parte, las fibras naturales son de bajo costo, baja densidad, propiedades mecánicas aceptables (relación módulo-peso), alta amortiguación acústica, bajo consumo energético en su fabricación, baja huella de carbono, son biodegradables y de alta disponibilidad, lo cual las posiciona como materiales de carga prometedores y con varias ventajas ante las fibras sintéticas [4, 5].

Los diversos tipos de fibras naturales con estructura de bio-resina son principalmente lino, cáñamo y sisal, y han sido establecidas como diferentes componentes en interiores de automóviles y aeronaves. A pesar de que las fibras naturales tienen algunas características negativas como baja consistencia, inconsistencia en sus propiedades físicas y mecánicas, alta capacidad de adsorción de humedad, insuficiente adherencia con la matriz polimérica debido a su hidrofiliidad, menor durabilidad, resistencia y temperatura de procesamiento, varios investigadores han examinado las propiedades útiles de bio-compuestos reforzados con fibras naturales, por ejemplo henequén, piñón, plátano, algodón, ramio, yute, paja de trigo, okra, sisal y kenaf entre otros [6-8]. Es bien conocido que

la incorporación de partículas en una matriz polimérica mejora las propiedades fisicoquímicas y funcionales del compuesto polimérico [9]. La técnica de polimerización *in-*

*situ*, en donde el polímero crece en presencia de la nanocarga, parece ser una atractiva ruta para obtener nanocompuestos con buena dispersión de las nanopartículas [10]. En el presente trabajo, se estudió la incorporación de fibras trituradas de agave del tipo henequén (procedentes de Quintana Roo) mediante polimerización *in-situ* en un terpolímero de acrilatos.

### Parte experimental.

**Materiales.** Metacrilato de metilo 99% pureza (MMA), Sigma-Aldrich. Acrilato de butilo 99% pureza (AB), Sigma-Aldrich. Acrilato de metilo 99% pureza (AM), Sigma-Aldrich. Tolueno grado reactivo, Jalmek. Azo-bis isobutironitrilo (AIBN), Sigma-Aldrich. Cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) 99.8 atom %D, Sigma-Aldrich. Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC >99.9%, Sigma-Aldrich. Metanol grado industrial, Proquimsa.

Los copolímeros se sintetizaron mediante polimerización radicalica clásica, a dos relaciones de comonómeros de 40 y 50 % mol de MMA, complementando el resto con proporciones (50:50) de AB y AM (Tabla 1). Se utilizó 0.5% mol con respecto a los monómeros de AIBN como iniciador, el cual fue previamente recristalizado en metanol. Las reacciones de co-polimerización se llevaron a cabo en solución, utilizando tolueno como disolvente en una proporción de 50% y 60% en peso del total de la reacción. La cantidad correspondiente de monómeros y de tolueno, son colocados juntos en un matraz bola y sonicados en un baño de ultrasonido a 25°C durante 30 min, bajo atmósfera inerte. Posteriormente, la mezcla de monómeros y tolueno, así como la cantidad correspondiente de AIBN, son adicionados a un reactor de acero inoxidable batch de un litro, en donde se lleva a cabo la reacción de co-polimerización a una temperatura de 70°C y 300 RPM durante un tiempo de 4 horas. En el caso de las reacciones de co-polimerización *in-situ* para la adición de la fibra de agave, se sigue un procedimiento similar, con la diferencia de que la fibra es adicionada en el matraz bola junto con los monómeros y el tolueno para ser sonicados, previo a la adición de dicha mezcla (monómeros, tolueno y fibra) al reactor. La cantidad de fibra inicial (0.5% peso) es

calculada de acuerdo a la cantidad de co-polímero obtenido en una reacción similar sin fibra (blanco).

Transcurrido el tiempo de reacción, el reactor se enfría súbitamente a 0 °C, para detener la reacción. El co-polímero obtenido se precipitó en metanol, y la mezcla se enfrió a -30 °C por al menos 2 h. Después el metanol se decantó, y el procedimiento de lavado con metanol se repitió dos veces más. Posteriormente, el co-polímero se secó a 60 °C por 12 h.

**Tabla 1.** Reacciones de terpolimerización de acrilatos

Experimento	% mol inicial			% Sólidos	% Fibra inicial
	MMA	AB	AM		
Terp50	50	25	25	50	0
Terp50-Fib	50	25	25	50	5
Terp40	40	30	30	60	0
Terp40-Fib	40	30	30	60	5

Condiciones de Rxn.: tolueno, [AIBN]= 0.5 %mol, t= 4 h, T= 70 °C y 300 RPM.

**Instrumentación.** Las composiciones de los monómeros en el terpolímero fueron obtenidas mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ) utilizando un equipo Bruker Ultrashield Plus 500 MHz y cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente. Los pesos moleculares (MW) fueron determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un cromatógrafo Alliance 2695 a una temperatura de 30°C con fase móvil de tetrahidrofurano (THF). La curva de calibración del GPC fue construida con estándares de poliestireno (PS).

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 -90 a 150°C bajo atmósfera de nitrógeno. La estabilidad termo-oxidativa de los biocompuestos fue evaluada en un analizador termogravimétrico (TGA) TA Instruments Q5000, las muestras fueron calentadas en un rango de temperatura de 25 a 700°C a una tasa de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

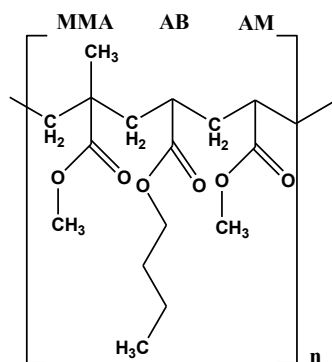
El análisis dinámico-mecánico (DMA) se llevó a cabo en un TA Instruments Q800, con una

rampa de calentamiento de 5°C/min y frecuencia 1 HZ.

La morfología de los biomateriales fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con un microscopio JEOL JCM-600 Plus operado a 15 kV, y a diferentes magnificaciones.

### Resultados y discusión.

Se realizaron reacciones de co-polimerización de MMA, AB y AM, primero, sin la presencia de la fibra de agave, para obtener el blanco y establecer las condiciones de reacción. Posteriormente, se llevaron a cabo las reacciones de co-polimerización *in-situ* con la fibra de agave, para incorporarla a la matriz polimérica y evaluar su afecto en los materiales obtenidos. En la Figura 1 se muestra una representación esquemática de la estructura química de los monómeros que conforman al terpolímero de acrilatos, cuyos co-monómeros son incorporados al azar.



**Figura 1.** Estructura de los monómeros que conforman al terpolímero de acrilatos.

La Tabla 2 muestra los resultados de la composición de los materiales obtenidos en las reacciones de co-polimerización con y sin fibra. Los porcentajes de incorporación de la fibra en los materiales compuestos, fueron cercanos al 4% en peso en ambos experimentos (Terp50-Fib y Terp40-Fib). Por otra parte, la Tabla 2 también muestra la composición final de los comonómeros en la matriz polimérica en % mol, determinada por

RMN 1H. Se puede observar que para los experimentos Terp50 con y sin fibra la composición de MMA y AB disminuye con respecto a la inicial, y, por el contrario, la composición del AM aumenta, cuando se incorpora la fibra (Terp50-fib). Por su parte, en el Terp40-Fib la composición incorporada del MMA se mantiene como la inicial (en la alimentación), la de AB aumenta y la de AM disminuye. Dichos efectos observados en los experimentos, se atribuyen a la diferencia de reactividad de los comonómeros, así como a la presencia de la fibra de agave en el medio de la reacción, la cual puede causar impedimento estérico entre los radicales en propagación durante las copolimerizaciones. En promedio se obtuvo un 85% de conversión de monómeros en los experimentos, la cual no se ve afectada con la incorporación de la fibra de agave al medio de reacción.

**Tabla 2.** Resultados de RMN y porcentaje de fibra final de los terpolímeros

Experimento	% mol final			% Fibra final
	MMA	AB	AM	
Terp50	42.7	23.1	34.2	0
Terp50-Fib	47.3	24.6	28.1	4.2
Terp40	42.3	25.8	32	0
Terp40-Fib	39.4	31.3	29.4	3.8

Los resultados de GPC de los copolímeros obtenidos, son presentados en la Tabla 3, en donde se puede observar que en general las dispersidades ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) son similares y cercanas a dos, para todos los copolímeros, lo cual es indicio de copolimerizaciones con bajos porcentajes de reacciones de transferencia de cadena, con tamaños de cadenas muy similares. En ambos pares de experimentos se observó que los pesos moleculares se incrementan en los copolímeros obtenidos en las co-polimerizaciones *in-situ*, en presencia de las fibras. En las co-polimerizaciones más concentradas, al 60% de comonómeros (Terp40 y Terp40-Fib) el incremento del peso molecular es de alrededor del 40 %, mientras que el aumento del  $\bar{M}_w$  en las co-polimerizaciones al 50% de comonómeros se observó del 17 %. El menor aumento de la

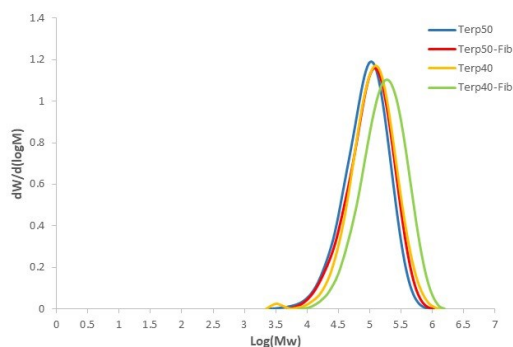
longitud de las cadenas en las co-polymerizaciones más diluidas puede ser debido a la mayor probabilidad de reacciones de transferencia al polímero, sin embargo, este efecto también puede ser debido a que la fibra tiene un efecto nucleante que por impe-

dimento estérico disminuye las reacciones de transferencia de cadena favoreciendo el crecimiento de las cadenas del polímero.

**Tabla 3.** Resultados de GPC de los terpolímeros

Experimento	Mn (g/gmol)	Mw (g/gmol)	Đ
Terp50	60723	116416	1.92
Terp50-Fib	70200	137225	1.95
Terp40	81968	152738	1.86
Terp40-Fib	114761	223368	1.95

En la Figura 2 se pueden observar los cromatogramas con las distribuciones de los pesos moleculares de los terpolímeros obtenidos con y sin fibra, a dos concentraciones de solvente, donde todos los materiales muestran un comportamiento unimodal y distribuciones estrechas (Đ), mostradas en la Tabla 3.



**Figura 2.** Distribución de pesos moleculares obtenidos por GPC, de los copolímeros de acrilatos con y sin fibras de agave.

La Tabla 4 presenta los resultados de las caracterizaciones térmicas y mecánicas, obtenidas por DSC, TGA y DMA, respectivamente, de los terpolímeros con y sin fibras. Del análisis térmico por DSC se observa que todos los copolímeros mostraron

solamente temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), entre 21.7 y 41.5 °C, como era de esperarse, ya que los poliácridatos son copolímeros amorfos [11]. Los resultados de  $T_g$  muestran un aumento de al menos 5 °C en el bio-compuesto con fibra de agave Terp40-

Fib, comparado con el Terp40 sin fibras. Dicho aumento es de mayor proporción en el Terp50-Fib, con respecto al Terp50 (11°C de diferencia) lo cual es atribuido a que bajo estas condiciones de co-polymerización *in-situ* el copolímero obtenido presenta una dispersión más homogénea y mayor compatibilidad de la fibra con la matriz polimérica. De tal forma que la mayor interacción de la fibra con la matriz polimérica, conduce a que la movilidad de las cadenas poliméricas sea menor y se requiera de mayor temperatura para su reblandecimiento, por lo cual la  $T_g$  se incrementa.

**Tabla 4.** Resultados de DSC, TGA y DMA de los terpolímeros

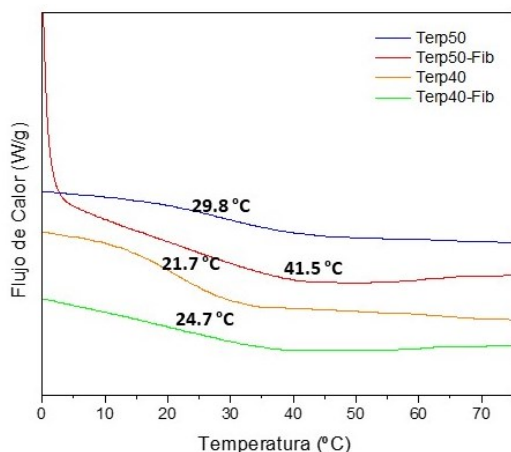
Experimento	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	Modulo Alma. (MPa)
Terp50	29.8	387.9	314
Terp50-Fib	41.5	384.1	321.9
Terp40	21.7	404.5	20.6
Terp40-Fib	24.8	398.8	136.5

En la Figura 3 se pueden observar los termogramas de DSC, sobre las curvas se encuentra marcada la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de cada material. Por otra parte, en la Tabla 4 se puede observar que las temperaturas de descomposición ( $T_d$ ) de los biomateriales, presentan una pequeña disminución de alrededor de ~4°C con la incorporación de la fibra. De acuerdo con estos valores, se puede considerar que la estabilidad térmica del terpolímero con 4.2 % en peso de fibra no fue afectada.

La Figura 4 muestra las curvas de TGA de los terpolímeros y biocompuestos, donde se puede observar que la descomposición se lleva a cabo en una sola etapa en todos los experimentos, lo cual indica homogeneidad en

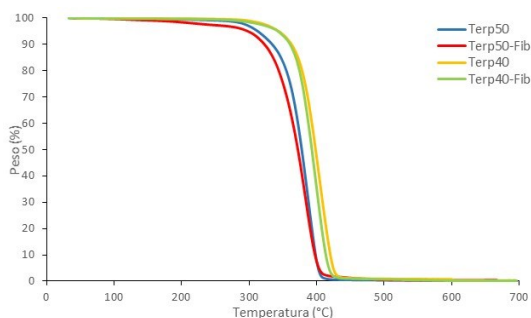
los bio-compuestos. También se observa que el terpolímero y el biocompuesto obtenidos a

mayor concentración de sólidos en la reacción de copolimerización (Terp40 y Terp40-Fib), presentan mayor estabilidad térmica, probablemente debido a que son materiales de mayor peso molecular.



**Figura 3.** Termogramas de DSC de los terpolímeros y los biocompuestos

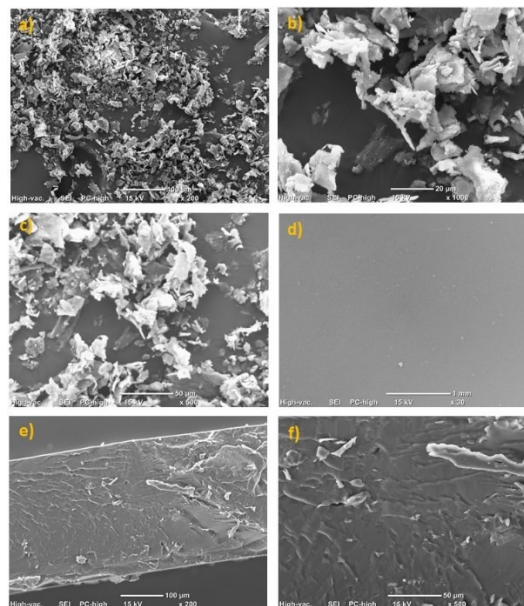
Finalmente, en la Tabla 4 se enlistan los resultados del módulo de almacenamiento de los materiales, obtenidos por DMA, el cual indica que la rigidez del terpolímero se mantiene con la incorporación de la fibra (4.2%) en el bio-compuesto Terp-50Fib. Por su parte, el Terp-40Fib incrementa su rigidez más de seis veces, en comparación con el terpolímero sin fibra (Terp40), debido al incremento en % mol de AB y AM en la matriz polimérica (Tabla 2) y a la incorporación de la fibra de agave (3.8%).



**Figura 4.** Termogramas de TGA

En la Figura 5 se presentan las micrografías de SEM de la fibra antes de su incorporación a la matriz polimérica (Fig. 5 a, b y c), las cuales presentan formas de hojuela amorfas,

con tamaños aproximados a los 20  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, la Figura 5 d) muestra la micrografía de SEM de la vista superficial de una película del bio-compuesto Terp50-Fib, donde se pueden observar pequeños puntos blancos dispersos que se atribuyen a las fibras. Las Figuras 5 d) y 5 e) corresponden a las micrografías de la vista transversal de un corte criogénico de la película del bio-compuesto (Terp50-Fib), en el cual se observan las hojuelas de las fibras homogéneamente dispersas.



**Figura 5.** Micrografías de SEM

### Conclusiones.

Se obtuvieron terpolímeros de acrilatos basados en metilmetacrilato (MMA), acrilato de butilo (AB) y Acrilato de metilo (AM) por medio de co-polimerizaciones por radicales libres en solución a concentraciones de sólidos del 50% y 60% en peso, así como los correspondientes bio-compuestos, mediante la incorporación de fibras de agave de henequén en los terpolímeros mediante la terpolimerización *in-situ* obteniendo un 85% de conversión de monómeros. Los pesos moleculares de los bio-materiales se incrementan con la incorporación de la fibra,

manteniendo distribuciones de pesos moleculares estrechas. La estabilidad térmica del terpolímero con la incorporación de la fibra se conserva estable. La rigidez del terpolímero se mantiene con la incorporación de 4.2% fi-

bras en el bio-compuesto. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) nos indica un comportamiento característico de materiales amorfos de la matriz polimérica, con un incremento de 11°C en el bio-compuesto en comparación con el terpolímero sin fibra. El aumento en las propiedades térmicas ( $T_g$ ) del biomaterial obtenido sugiere una incorporación homogénea y buena compatibilidad de las fibras de agave con la matriz polimérica. Los resultados de SEM confirman la dispersión homogénea de las fibras de agave en la matriz polimérica. Por lo tanto, se concluye que la incorporación de 4% en peso de fibra de agave del tipo henequén a una matriz polimérica de terpolímeros de acrilatos basados en MMA, AB y AM, incrementa las propiedades térmicas del bio-compuesto sin afectar las propiedades de la matriz polimérica.

#### Agradecimientos.

Los autores desean agradecer al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos-CONAHCyT No. 321244 por la asistencia técnica, a Jesús Alfonso Mercado Silva ya Jesús Ángel Cepeda por su apoyo en la caracterización por SEM, así como, la asistencia técnica de Myrna Salinas Hernández (DSC y TGA), María Teresa Rodríguez Hernández (GPC) y María Guadalupe Méndez Padilla (DMA).

#### Referencias.

- [1] Ozeki, Y.; Kitagawa, S.; Ohtani, H.; Kondo, Y.; Shinada, H., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2023, 37, e9455.
- [2] Boudouris, B. W.; Frisbie, C. D.; Hillmyer, M. A., *Macromolecules*, 2008, 41(1), 67-75.
- [3] Beauchemin, R. C.; Dubé, M. A., *Polym. React. Eng.* 1999, 7 (4), 485-499.
- [4] Chinnappa, A.; Gandarvakottai, S. A.; Ganesan, A.; Malliappan, P.; Damodharan, K.; Doble, M.; Muthusamuy, S., *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture* 2024, 7, 556e571.

- [5] Huda, M.S.; Drzal, L.T.; Ray, D.; Mohanty, A.K.; Mishra, M., *Natural-fiber composites in the automotive sector*, in: *Properties and Performance of Natural-Fibre composites*,

Wood head Publishing 2008, Oxford, UK, ISBN 9781845692674.

- [6] Arumugam, C.; Arumugan, G. S.; Ganesan, A.; Sivakumar, P. M.; Damodharan, K.; Doble, M.; Muthusamy, S., *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture* 2024, 7, 556e571.

- [7] Figueroa-Velarde, V.; Diaz-Vidal, T; Cisneros-López, E. O.; Robledo-Ortiz, J. M.; López-Naranjo, E. J.; Ortega-Gudiño, P.; Rosales-Rivera, L. C., *Materials* 2021, 14, 3111.

- [8] Langhorst, A. E.; Burkholder, J.; Thomas, R.; Kiziltas, A.; Mielewski, D, *Bioresources* 2018, 13(1), 820-835.

- [9] Mittal, V.; Kim, S.; Neuhofer, S.; Paulik, C., *Colloid Polym. Sci.* 2016, 294, 691.

- [10] Fim, F.; Basso, N.; Graebin, A.; Azambuja, D.; Galland, G., *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 128, 2630.

- [11] Thomas, P.; Ernest Ravindran R. S.; Varma, K. B. R., *J. Therm. Analysis and Calorimetry* 2013, 115 (2).

## Reforzamiento de mezcla de multicomponentes plásticos con nanotubos de carbono de pared múltiple para la obtención de nanocompuestos

Juan Guillermo Martínez Colunga, Saúl Sánchez Valdés, Roberto Benavides Cantú, Luciano Da Silva, Javier Gudriño Diana Morales Acosta, Tomas Lozano Ramírez

<sup>a)</sup>Departamento de Procesos de transformación de Plásticos, 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: [x](mailto:x)

<sup>b)</sup> Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Av. Primero de Mayo S/N, Col. Los Mangos, 89440, Cd. Madero, Tamaulipas, México. [guillermo.martinez@ciga.edu.mx](mailto:guillermo.martinez@ciga.edu.mx)

**Resumen:** Se estudió el reforzamiento de una mezcla de multicomponentes prototipo de desechos plásticos urbanos de México con diferentes contenidos de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) (1, 3, 5 %). La mezcla prototipo de desechos plásticos urbanos contiene un compatibilizante de polietileno de alta densidad (HDPE) con anhídrido maleico. La preparación de las mezclas con MWCNT obtención de compuestos, se realizó en la utilización de un mastercath de HDPE y nanotubos en un extrusor monotornillo. Los compuestos se caracterizaron por DSC, TGA y propiedades mecánicas de tensión flexión e impacto. Los la estabilidad térmica de la mezcla, y la cristalinidad de los plásticos semicristalinos se incrementaron con la presencia de los nanotubos. El módulo de elasticidad en tensión y flexión se incrementó con los nanotubos pero la resistencia al impacto presento una ligera disminución.

### Introducción (Arial 10 negritas).

El gran crecimiento de los materiales plásticos en las últimas tres décadas, se ha reflejado fuertemente en la sustitución de los materiales tradicionales como el metal, vidrio y madera por materiales plásticos en la mayoría de las actividades de la sociedad. Esto se refleja en el crecimiento de diferentes sectores industriales como en el sector de envase y empaque, donde se puede constatar que las bolsas de papel han sido sustituidas casi en su totalidad por bolsas de película plástica de PE y PP. Los envases para bebidas carbonatadas de PET y envases de otros alimentos que tradicionalmente se fabricaban de vidrio actualmente se están fabricando de HDPE y PET (1,2).

Es precisamente en estos sectores de envase y empaque y embalaje donde se produce la gran mayoría de los desechos sólidos urbanos o municipales (municipal solid waste- MSW), donde la recolección, el manejo y su deposición representan un gran problema para la sociedad y el medio ambiente. Los países más industrializados son los que presentan el mayor porcentaje de desechos plásticos (2,3). El contenido y tipo de los desechos plásticos también varía de un país a

otro. En México sin duda las poliolefinas como el HDPE, LDPE, LDPE (51.2%) y PP (18.2%) representan la mayor cantidad de dichos desechos con un 69.4%, seguidos por el PET con un 22.1 % PET y el resto esta constituido por PVC (2.1%), PS (1.8%) y otros 4.6% (Ny y PMMA y otros) (2,4,5).

El presente trabajo de investigación estudia el efecto de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) en las propiedades de una mezcla prototipo de desechos plásticos urbanos de México (MDPU) compatibilizada con polímeros modificados con anhídrido maleico (PPgMA y HDPEgMA).

MDPU= HDPE (26.2%), LDPE (12.5%), LLDPE(12.5%), PP (18.2%), PET (22.1%), PS (1.8%) y NY6 (6.7%)

### Parte experimental.

#### Materiales.

Las resinas que se utilizaron fueron: LDPE 20020 Dawlex 2045, HDPE 60003 de PEMEX, LLDPE PF0218D de NOVA Chemical, PET IMPET 100 A de Celanese, PS de Polidesa, PVC-225-2 de Primex y PP Valtec HP423M de Indelpro: Y los materiales comerciales utilizados como agentes de compatibilización



fueron: HDPE-g-MAH POLYBOND3009 y PPgMA POLYBOND 3200 ambos de la empresa Dupont. Nanotubos de pared Multiple (MWCNT) de la empresa Alpha Nano Tech Co, industrial grado con 90% de pureza, diámetro externo de 30-50 nm, área superficial de 200 m<sup>2</sup>/g.

### Obtención de los compuestos

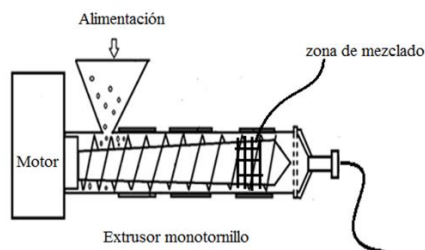
Se obtuvo un masterbatch de HDPE/MWCNT al 20% de nanotubos en una cámara bambury Brabender a 180°C y 60 rpm con rotores roller y un tiempo de mezclado de 10 min. La obtención de los compuestos se realizó mediante un extrusor monotornillo Davis Standard con una relación de L/D de 34 y un diámetro de 2.54 cm el tronillo tenía una zona de mezclado tipo piña o mazorca, y el perfil de temperaturas era de 160°C hasta 260°C y 50 rpm de giro de tornillo (figura 1). En la extrusión se obtuvo un filamento que fue enfriado en un baño de agua y posteriormente cortado en pelets. En el extrusor se alimentaron por la tolva todos los elementos de los compuestos (MDPU, HDPEgMA, PPgMA y masterbatch de HDPE/MWCNT). En la tabla 1 se muestran la composición de los compuestos tratados en este estudio.

**Tabla 1.** Formulación de compuestos

Muestra	MDPU (%)	MWCNT (%)	HDPEgMA PPgMA(50/50)(%)
1	95	0	5
2	94	1	5
3	92	3	5
4	90	5	5

### Caracterización.

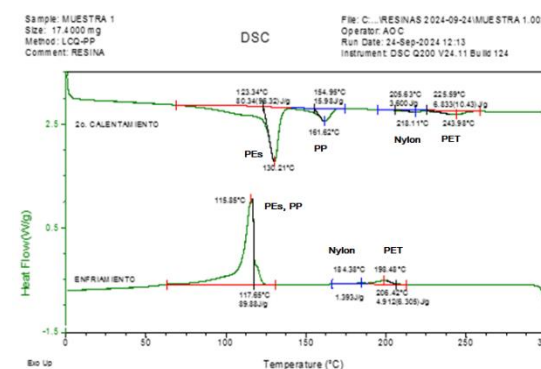
Los materiales compuestos obtenidos fueron caracterizados por calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo gravimétrico (TGA), y se determinaron sus propiedades mecánicas de tensión e impacto.



**Figura 1.** Extrusor monotornillo con zona de mezclado.

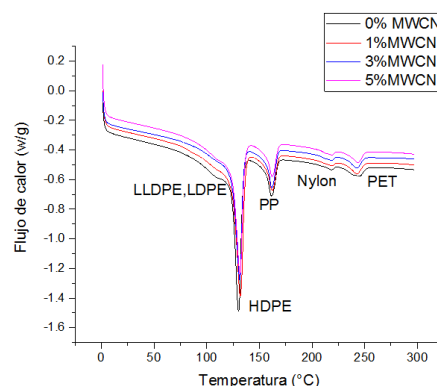
### Resultados y discusión.

En la figura 2 se muestra el termograma de DSC de la MDPU sin MWCNT, donde se puede ver la presencia de 3 picos de cristalización en el enfriamiento correspondientes al PET, Nylon y las olefinas (PEs y PP). En el calentamiento se pueden ver 4 picos de fusión correspondientes a los PEs, PP, Nylon y PET. En la tabla 2 se muestran las temperaturas de cristalización y fusión de los componentes de MDPU y como las Tc Aquí puedes escribir y discutir los resultados de tu investigación.



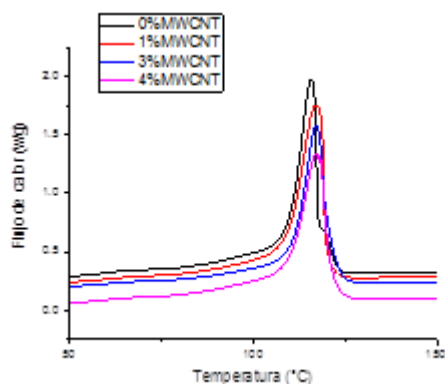
**Figura 2.** Termograma de fusión de DSC de MDPU sin nanotubos

Los termogramas de fusión (DSC) de MDPU sin y con nanotubos se muestran en la figura 3, donde se puede observar que no existen cambios significativos, en los picos de fusión de los diferentes elementos del compuesto.



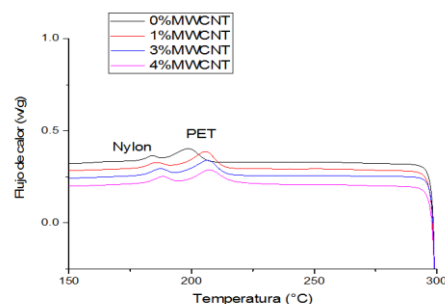
**Figura 3.** Termogramas de Fusión de DSC de los componentes de la MDPU sin y con MWCNT.

Los termogramas de cristalización (DSC) de MDPU sin y con nanotubos de los PEs y PP se muestran en las figuras 4, donde se puede observar que existen corrimientos hacia mayores temperaturas de los picos de cristalización.



**Figura 4.** Termograma de Cristalización de DSC de los PEs y PP en los compuestos de MDPU/MWCNT.

Los termogramas de cristalización (DSC) de MDPU sin y con nanotubos de Nylon y PET se muestran en las figuras 5, donde se puede observar que existen corrimientos hacia mayores temperaturas de los picos de cristalización.



**Figura 5.** Termograma de Cristalización de DSC de Nylon y PET en los compuestos de MDPU/MWCNT.

En la tabla 2 se muestran las temperaturas de cristalización de los elementos de la mezcla de MDPU sin y con MWCNT. Se puede observar que el incremento en las temperaturas de cristalización está en función del contenido de nanotubos (entre 2 y 9°C), teniendo el PET de mayor incremento seguido

por el Nylon. Este comportamiento puede ser debido al efecto de agente nucleación que poseen los nanotubos.

Tabla 2. Temperatura de cristalización de los compuestos MDPU/MWCNT.

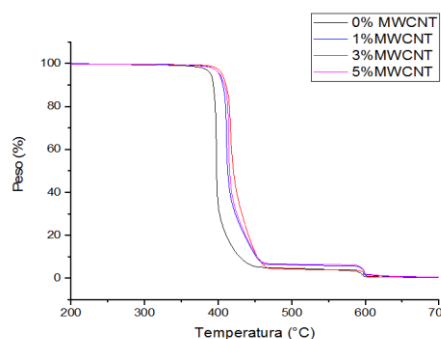
Muestra	PEs y PP (°C)	Nylon (°C)	PET (°C)
1	115.9	184.4	198.5
2	117.1	185.4	205.5
3	117.2	187.7	206.3
4	117.2	188.5	207.1

En la tabla 3 se muestra el grado de cristalinidad de los polímeros semicristalinos de la MDPU. Se puede observar como el grado de cristalinidad aumenta en función del contenido de nanotubos en cada uno de tales elementos, esto es posible gracias al efecto nucleante de los nanotubos

Tabla 3. Cristalinidad (1-λ)(%) de los polímeros semicristalinos de los compuestos de MDPU/MWCNT.

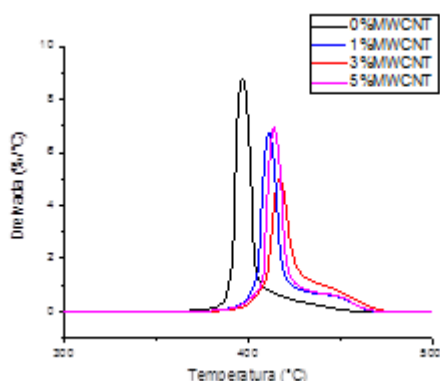
Muestra	PEs	PP	Nylon	PET
1	52.5	42.4	23.4	21.9
2	54.4	43.8	24.3	22.6
3	55.1	44.1	24.9	22.9
4	55.6	44.5	25.2	23.1

La estabilidad térmica de los compuestos de MDPU/MWCNT fue determinada por medio de TGA. En las figuras 6 y 7 se muestran las curvas de pérdida de peso y derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura respectivamente. En las curvas de pérdida de peso se observa como el desplazamiento de la mayor pérdida de peso hacia mayores temperaturas es en función del contenido de MWCNT. Esto indica que los nanotubos protegen de las altas temperaturas a los polímeros retardando su volatilización.



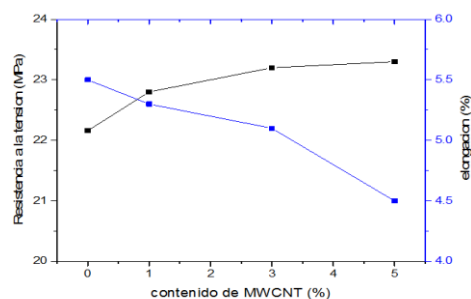
**Figure 6.** Curvas de TGA de los compuestos de MDPU/MWCNT.

En la figura 7 se muestran las curvas de la derivada de la pérdida de peso y se puede observar claramente como el desplazamiento de los picos de la velocidad de pérdida de peso es hacia mayores temperatura indicando que los compuestos con MWCNT presentan una mayor estabilidad térmica. También puede observarse que el mayor desplazamiento se observa de 0% a 1% de MWCNT que con mayores contenidos de nanotubos este efecto es debido a que al 1% la dispersión es en mayor grado que a concentraciones altas.



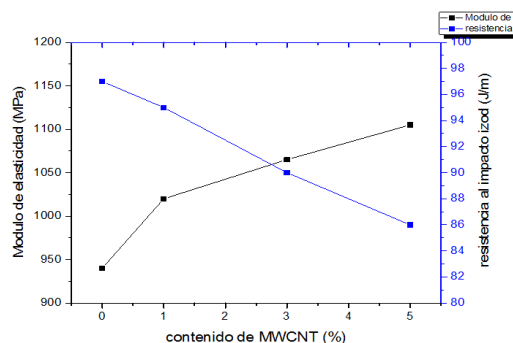
**Figure 7.** Derivada de la pérdida de peso por TGA de los Compuestos de MDPU/MWCNT. Las propiedades mecánicas de las MDPU sin y con MWCNT se muestran en las figuras 8 y 9. Donde se puede observar como la resistencia a la tensión aumenta y la elongación disminuye en función del contenido de nanotubos (figura 8). Este comportamiento indica que el esfuerzo aplicado al compuesto también es transmitido en buena forma a los nanotubos gracias a una buena adhesión interfacial, la cual puede ser debido a la acción del HDPEgMA y PPgMA de acuerdo a lo reportado por Hemmati y colaboradores [6] quienes compatibilizaron un compuesto de PP/CNT con PP con anhídrido maleico obteniendo un incremento en la resistencia a la tensión. Por otro lado, la elongación disminuye en función del contenido de MWCNT (figura 8), lo cual es debido a que los nanotubos restringen el movimiento molecular de las cadenas y obstaculizan el desenrollamiento de las

cadenas. Los aglomerados, también pueden generar puntos de concentración de esfuerzo ocasionando rupturas prematuras y donde el número de estos aglomerados se incrementan con un mayor contenido de nanotubos.



**Figure 8.** Resistencia a la tensión y elongación de compuestos de MDPU/MWCNT.

El comportamiento del módulo de elasticidad se muestra en la figura 9 donde se puede observar como se incrementa en función del contenido de MWCNT, esto debido a la restricción de movilidad molecular de las cadenas y también debido a la liquidez de los nanotubos que la transfiere al compuesto. Por otro lado la resistencia a impacto disminuye en función de contenido de MWCNT (figura 9) que aumenta la rigidez del compuesto y afectando negativamente a la resistencia al impacto.



**Figure 9.** Modulo de elasticidad de compuestos de MDPU/MWCNT.

### Conclusiones.

Los nanotubos de carbon actuan como agentes nucleantes al incrementar la temperature de critalización de 2°C - 9°C y la cristalinidad de los polimeros semicristalinos de la MDPU. Los MWCNT proporcionan a la MDPU un

incremento en la estabilidad térmica por TGA de hasta 18°C. Los MWCNT incrementan la tensión 5% y módulo 20% de elasticidad de los compuestos MDPU pero disminuyen la elongación y la resistencia al impacto. Estos comportamientos indican que los nanotubos de carbón si refuerzan las propiedades de la MDPU.

#### **Agradecimientos.**

Los autores agradecen por su soporte financiero al CIQA. Los autores desean agradecer Laboratorio Nacional de Grafeno (CONACYT-232753) y al proyecto de ciencia básica AS1-31735.

#### **Referencias.**

- 1.-IMPI, "Enciclopedia del Plástico" , tomo 3, capítulo 29, 1999
- 2.-J.M.G. Martínez, O. Laguna and E.P.Collar, Rev. Plas. Mod. No. 472, 382-390, 1995
- 3.- Prog. Inter. de Coop. Tec. Amb Sec. Clave Ind, "Mesa Redonda" sobre MSW's Bahía Brasil, 27-28, Sep., 1998
- 4.-E. Mendizabal, R.M. Jiménez, E. Michel, C. Ortiz and V.M. Gonzales, SPE, Antec, Tech Paper, 3509-5315, 1995
5. J.G. Martinez, R. Benavides, C. Guerrero, J. Appl. Polym. Sci. 2007, 8(4), 2597-2603.
6. M. Hemmati\*, H. Shariatpanahi, M. Ghorbanzadeh Ahangari, A. Fereidoon, A. Narimani, , Polym & Polym Comp, 2012, 20(6):559-566.

# DESARROLLO DE UN SENSOR ELECTROQUÍMICO NO ENZIMÁTICO PARA LA DETECCIÓN DE GLUCOSA A BASE DE UN NANOCOMPOSITO DE NEGRO DE HUMO/POLIANILINA/NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Emilio Ochoa-Heras<sup>a</sup>, Alejandro Vega-Ríos<sup>b</sup>, Claudia A. Hernández-Escobar<sup>b</sup>, Erasto Armando Zaragoza-Contreras<sup>b</sup>, Claudia Ivone Piñon-Balderma<sup>c</sup>

<sup>a</sup>) Universidad Autónoma de Chihuahua UACH, Facultad de Ingeniería, Circuito Universitario S/N, Campus Uach II, 31125 Chihuahua, Chihuahua, México

<sup>b</sup>) Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV. Av. Miguel de Cervantes Saavedra 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31136 Chihuahua, Chihuahua, México.

Afiliación (Arial 8, centrado): <sup>a</sup>) Nombre del CPI o IES, dirección postal; <sup>b</sup>) Nombre del CPI o IES, dirección postal; <sup>c</sup>) Nombre del CPI o IES, dirección postal y correo electrónico del autor de correspondencia.

**Resumen:** Este estudio describe la síntesis de un nanocompuesto electroactivo compuesto de negro de humo (CB) y polianilina (PANI), obtenido mediante polimerización oxidativa in situ. Se utilizó el monómero P1 como precursor de la polianilina, el cual posee propiedades surfactantes que facilitan la formación de estructuras tipo núcleo-coraza. El nanocompuesto, combinado con nanopartículas de plata (AgNPs) como componente electrocatalítico, se utilizó para modificar la superficie de un electrodo de carbono vítreo (GCE) para la detección de glucosa. Las áreas electroactivas se determinaron utilizando la ecuación de Randles–Sevick. Los resultados indicaron que el nanocompuesto CB-PANI.1-1/AgNP exhibió una mayor área superficial electroactiva ( $0.3451 \text{ cm}^2$ ) en comparación con las AgNPs solas ( $0.0973 \text{ cm}^2$ ) o el compuesto CB-PANI.1-1 ( $0.2989 \text{ cm}^2$ ). La caracterización de CB-PANI.1-1/AgNP mediante voltametría cíclica en presencia de glucosa reveló un nuevo pico de oxidación con una corriente máxima cercana a  $0.7 \text{ V}$ , atribuida a la oxidación de glucosa a gluconolactona. Las pruebas de amperometría a este potencial demostraron una respuesta lineal con un  $R^2$  de 0.999 en relación con la concentración del analito. El sensor de glucosa mostró un rango de detección lineal de 1 a 10 mM, una sensibilidad de  $41 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  y un límite de detección (LOD) de  $520 \mu\text{M}$ .

## Introducción

Los materiales de carbono han sido fundamentales en diversas áreas de la ciencia de materiales, y con el avance de la nanotecnología, formas como los nanotubos de carbono, el grafeno, los fulerenos y los nanodiamantes se han destacado en aplicaciones de almacenamiento y producción de energía, sensores y biosensores [1]. Sin embargo, el negro de humo (CB), un material de carbono tradicional y económico, ha quedado rezagado con la aparición de estos nuevos materiales, a pesar de su alta área superficial y excelente conductividad eléctrica. Sin embargo, quizás su propiedad más relevante sea su bajo costo con respecto a los nanotubos de carbono o el grafeno, por ejemplo [2].

El CB ha sido utilizado durante décadas en sensores electroquímicos, pero con la introducción de nanotubos y grafeno, su uso en esta área disminuyó. Recientemente, estudios han mostrado que el CB es igualmente eficaz para la modificación de electrodos en comparación con otras formas de carbono más avanzadas [3], y se ha empleado en la fabricación de pastas para electrodos en mediciones electroquímicas.

En el sector salud, tanto como en la producción alimenticia, la detección y cuantificación de glucosa es una medición crucial, en este sentido, los sensores electroquímicos presentan ventajas en términos de monitoreo en tiempo real y facilidad de uso. Por estas razones, diversos

materiales, incluidos las nanopartículas de metales, óxidos metálicos y polímeros conductores, han sido explorados para mejorar su rendimiento. Las nanopartículas de plata (AgNP), en particular, han demostrado eficacia en la respuesta electrocatalítica de la oxidación de glucosa [3].

A partir de estas premisas, en este estudio se modificó un electrodo de carbono vítreo (GCE) con un nanocompuesto núcleo-coraza de Ag/CB/PANI para la detección no enzimática de glucosa en medio básico. Se utilizó P1 (dodecil sulfato de anilinio) como monómero de PANI para maximizar la dispersión e interacción entre CB y PANI, aprovechando sus propiedades tensoactivas. La dispersión de CB en fase acuosa fue luego polimerizada sobre su superficie mediante polimerización oxidativa, y el nanocompuesto se complementó con nanopartículas de plata para la electrocatalización de glucosa.

#### Parte experimental.

**Materiales.** Se utilizó negro de humo (Vulkan XC 72R, Cabot, Billerica, MA, EE. UU.) tal cual se recibió. La anilina, el dodecil sulfato de sodio, el persulfato de amonio (APS), el ferrocianuro de potasio ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ), el ferricianuro de potasio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) y la glucosa fueron adquiridos de Aldrich Co. (Wyoming, IL, EE. UU.). El ácido sulfúrico fue proporcionado por J.T. Baker (Xalostoc, Estado de México, México).

**Instrumentación.** La morfología de los nanocompuestos núcleo-cortaza fue analizada mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM 7700, Hitachi, Chiyoda, Tokio, Japón) a 100 KV. La estructura del compuesto PANI-P1 y CB-PANI.1-1/AgNP se observó con un microscopio electrónico de emisión de campo (JSM-7401F, Jeol, Akishima, Tokio, Japón) con ultra alto vacío y resolución de 1 nm. Las nanopartículas de plata fueron analizadas con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (JEM 2200FS, Jeol, Akishima, Tokio, Japón) equipado con un corrector de aberración esférica y operado a 200 kV. La caracterización de grupos funcionales se realizó con un espectrofotómetro FTIR de transformada de Fourier (GX-FTIR, Perkin Elmer, Waltham, MA, EE. UU.) usando la

técnica de reflectancia total atenuada (ATR), con un promedio de 30 escaneos y resolución de  $40\text{ cm}^{-1}$  en el rango de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Para la caracterización electroquímica, se empleó una celda de tres electrodos, con un GCE ( $\varnothing = 3\text{ mm}$ ) como electrodo de trabajo, una lámina de platino ( $1\text{ cm}^2$ ) como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las técnicas de voltametría cíclica (CV), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y voltametría de barrido lineal (LSV) se realizaron con un potenciostato (EmStat3 + blue, PalmSens, Houten, Países Bajos).

**Síntesis del nanocompuesto.** Nuestro grupo reportó anteriormente la síntesis del monómero P1 [4]. Brevemente, la sal de anilinio hidrociorada se obtuvo al reaccionar anilina con ácido clorhídrico en una proporción molar de 1:1, disolviendo la sal en agua. Posteriormente, se mezcló una solución acuosa de dodecil sulfato de sodio (SDS) en la misma proporción con la sal de anilinio, generando la precipitación del sulfato de anilinio debido a su baja solubilidad a temperatura ambiente. La purificación se realizó saturando la solución a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , permitiendo que se enfríe en condiciones de laboratorio y luego refrigerándola a  $4\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h. El sólido precipitado se recuperó por filtración y se secó al vacío a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . El monómero P1, con propiedades tensoactivas, fue utilizado para dispersar el negro de humo (CB) en fase acuosa. Una vez disperso el CB, se añadió persulfato de potasio como agente oxidante para polimerizar P1 mediante polimerización oxidativa y obtener PANI-P1.

Para la preparación de los compuestos núcleo-coraza, se colocaron 20 g de agua tridestilada en un recipiente de vidrio con P1, calentándolo en un baño de aceite a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y manteniéndolo en agitación magnética durante 1 h. Luego, se añadió CB en diferentes proporciones en peso (1-1, 1-2 y 1-4, como se indica en la Tabla 1) y se dispersó en la solución acuosa por 1 h con agitación magnética, seguido de 15 min de sonicación. Posteriormente, se añadió una solución de APS (0.1586 g en 5 g de agua tridestilada) a la dispersión de CB para iniciar la polimerización oxidativa de P1, manteniendo la agitación por 4 h. La proporción en peso de APS a P1 fue de 1.25:1.

Tabla 1. Formulaciones de los compósitos sintetizados

Compósito	CB (g/mmol)	P1 (g/mmol)	APS <sup>a)</sup>
CB-PANI.1-1	0.2 (0.5563)	0.2 (0.5563)	0.16 (0.7)
CB-PANI. 1-2	0.1 (0.5563)	0.2 (0.5563)	0.16 (0.7)
CB-PANI. 1-4	0.05 (0.5563)	0.2 (0.5563)	0.16 (0.7)

a) = Persulfato de amonio (APS)

**Síntesis de nanopartículas.** Las nanopartículas de plata se sintetizaron mediante un método de reducción química previamente reportado [5]

**Modificación del electrodo y análisis electroquímico.** Primeramente, el electrodo de carbón vítreo (GCE) se pulió con una suspensión de alúmina y se lavó en agua desionizada e isopropanol, este procedimiento se repitió tres veces. Luego, se depositaron 10  $\mu$ L de una dispersión de CB-PANI (1-1, 1-2 o 1-4, según sea el caso) y se dejó secar. La voltametría cíclica (CV) se realizó en el GCE sin modificar y en los compuestos CB-PANI. Para el sistema de detección, se mezclaron suspensiones de CB-PANI.1-1 y AgNP (10 mM), de las cuales se depositaron 10  $\mu$ L en el GCE. Para la detección de glucosa, se utilizó el electrodo CB-PANI.1-1/AgNP. La prueba de amperometría se llevó a cabo aplicando un potencial de 0.7 V, mientras que la voltametría de barrido lineal evaluó el electrodo en un barrido de 0.4 a 1.0 V. Las concentraciones de glucosa entre 0 y 10 mM y se analizaron en una solución de NaOH 0.1 M como electrolito de soporte. La respuesta amperométrica en presencia de glucosa se obtuvo aplicando 0.7 V, estabilizando primero la corriente en blanco por 2 min y agregando la solución de glucosa para incrementar la concentración en 1 mM gradualmente con cada adición.

**Resultados.** La morfología de los compuestos se estudió por microscopía electrónica de transmisión (a, b y c) y barrido (d). Las imágenes muestran áreas claras y oscuras, donde las zonas claras corresponden a superficies de CB que no han sido completamente cubiertas con polianilina, mientras que las zonas oscuras representan superficies cubiertas. Las imágenes a alta magnificación revelan que, al aumentar el contenido de P1 en las polimerizaciones

iniciales, se incrementa el área de CB cubierta por la capa de PANI-P1, como se observa en las Figuras (1a, b y c). Además, estas imágenes muestran detalles de la estructura típica del CB en las áreas expuestas [6]. Este análisis sugiere que a mayor contenido de P1, mayor es el área de CB cubierta con polianilina, lo cual indica una estructura tipo núcleo-cáscara.

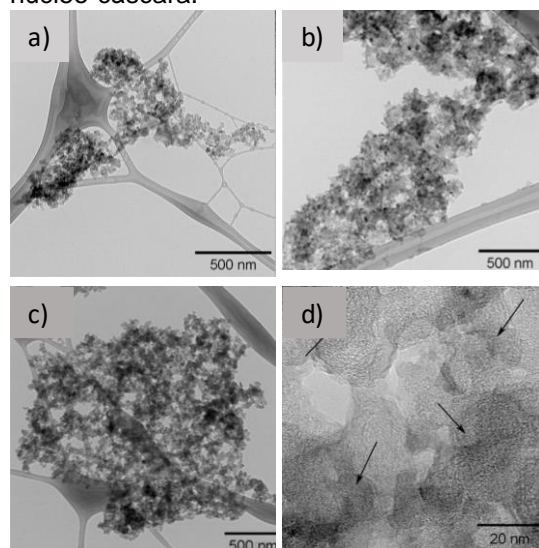
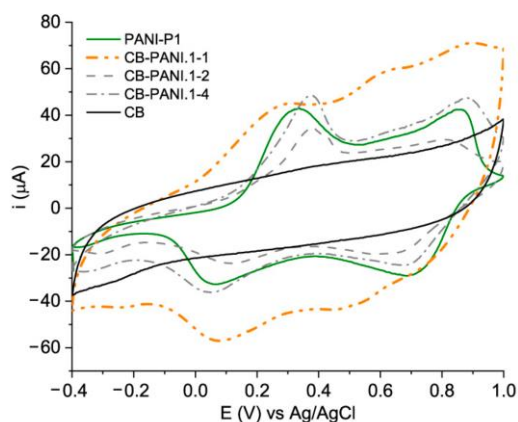


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica. (a) CB-PANI.1-1, (b) CB-PANI.1-2, (c) CB-PANI.1-4, (d) PANI-P1. 1-2 (Flechas negras señalan la coraza de PANI).

**Caracterización electroquímica de los compósitos núcleo-coraza.** La caracterización electroquímica de los compuestos núcleo-coraza se llevó a cabo mediante voltametría cíclica. La Figura 2 muestra los voltamogramas de los tres compuestos, con PANI-P1 y CB incluidos como referencias. Las mediciones se realizaron en una solución electrolítica de SDS con ácido sulfúrico a pH 2.5 para mantener el contraión dodecil sulfato, que es intrínseco al P1. Inicialmente, se observó que el CB no mostró ninguna respuesta electroquímica, lo que confirma su falta de electroactividad. En contraste, el voltamograma de PANI-P1 presentó picos de oxidación en la región anódica a 0.3 V y 0.85 V, correspondientes a las transiciones de leucoemeraldina a emeraldina y de emeraldina a pernigranilina, respectivamente. En la región catódica, se observaron picos de reducción a 0.15 V y 0.7 V, asociados con las transiciones de

de poligranilina a emeraldina y de emeraldina a leucoemeraldina, respectivamente.



**Figura 2.** CV en 0.1 M SDS a pH de 2.5 y velocidad de barrido de 100 mV s<sup>-1</sup>

Los tres compósitos núcleo-coraza (CB-PANI.1-1, CB-PANI.1-2 y CB-PANI.1-4), mostraron patrones de voltamogramas similares al de PANI-P1. Sin embargo, exhibieron una corriente no faradaica o capacitiva creciente a medida que aumentaba el contenido de CB. Se estimó que el contenido de CB en la superficie del electrodo era de 0.00008, 0.00004 y 0.00002 g para CB-PANI.1-1, CB-PANI.1-2 y CB-PANI.1-4, respectivamente. Cabe destacar que CB-PANI.1-1, el compuesto con el mayor contenido de CB, demostró la mayor electroactividad, evidenciada por los picos de corriente faradaica más grandes en su voltamograma. Esta mayor electroactividad se atribuyó a la mayor concentración de CB. La corriente no faradaica está relacionada con procesos capacitivos, como la carga y descarga de capacitores en la interfaz electrodo-electrolito, causada por la acumulación de carga en la interfaz eléctrica. En contraste, la corriente faradaica surge de reacciones redox que implican transferencia de electrones [7]. Por las razones antes mencionadas, se decidió seleccionar CB-PANI. 1-1 para la construcción del sensor electroquímico de glucosa.

**Análisis de detección de glucosa y determinación del área electroactiva.** El área electroactiva se refiere a la superficie del electrodo que está disponible para participar en reacciones electroquímicas, como la transferencia de electrones en procesos

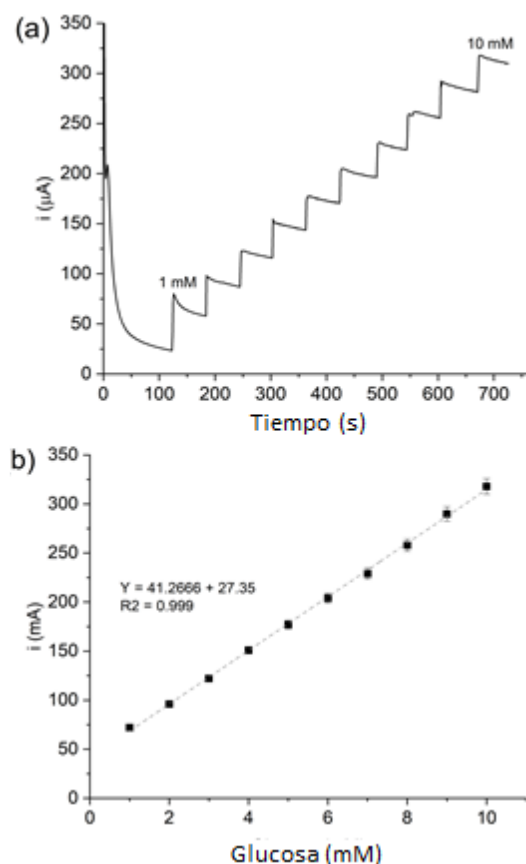
redox. Este parámetro es crucial en estudios electroquímicos porque afecta directamente la corriente medida y, por ende, la sensibilidad y la eficiencia del sistema. Las áreas electroactivas de AgNP, CB-PANI.1-1 y CB-PANI.1-1/AgNP se determinaron mediante voltametría cíclica. El desempeño del electrodo se evaluó utilizando el sistema redox K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], variando la velocidad de barrido entre 10 y 100 mV s<sup>-1</sup>. Para calcular el área electroactiva de los electrodos modificados, se empleó la ecuación de Randles–Sevcik que se describe a continuación:

$$I_{pa} = 2.69 \times 10^5 n^3 A C D^{1/2} v^{1/2}$$

Donde, *A* es el área electroactiva (cm<sup>2</sup>), *n* es el número de electrones involucrados en la reacción redox (*n*=1 en el sistema ferrocianuro/ferricianuro), *v* es la velocidad de barrido (V s<sup>-1</sup>), *D* es el coeficiente de difusión (6.7×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) y *C* es la concentración molar (mol cm<sup>-3</sup>) de la solución redox ferrocianuro/ferrocianuro. El área *A* se calculó a partir de la pendiente de la gráfica *I<sub>pa</sub>* vs *v*<sup>1/2</sup>. Las áreas electroactivas calculadas fueron 0.0973 cm<sup>2</sup> para AgNP, 0.2989 cm<sup>2</sup> para CB-PANI.1-1 y 0.3451 cm<sup>2</sup> para CB-PANI.1-1/AgNP. Estos resultados evidencian que CB-PANI.1-1/AgNP presenta la mayor área electroactiva, lo que indica una mayor densidad de sitios activos para la interacción con glucosa. Además, el mejor desempeño electroquímico de CB-PANI.1-1/AgNP puede atribuirse a la formación de una red de partículas interconectadas de CB, PANI y AgNP, generando una superficie rugosa y porosa que favorece la adsorción del analito. Este diseño nanoestructurado produce un efecto sinérgico que mejora la conductividad, la electroactividad y el área electroactiva, proporcionando múltiples sitios activos, lo que convierte a CB-PANI.1-1/AgNP en un material óptimo para la detección electroquímica de glucosa. El desempeño de CB-PANI.1-1/AgNP como sensor de glucosa y su capacidad para evaluar cuantitativamente su concentración fue analizado mediante amperometría con adiciones sucesivas e



Incrementos de 1 mM en la concentración del analito.

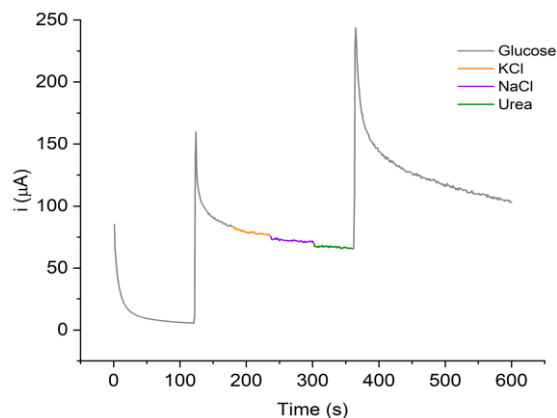


**Figura 3.** a) Detección vía amperometría mediante adiciones sucesivas de glucosa 1 mM y (b) curva de calibración  $i$  vs concentración de glucosa. Las mediciones se realizaron utilizando el compuesto CB-PANI.1-1/AgNP y NaOH 0,1 M como electrolito y un voltaje aplicado de 0.7 V.

El experimento se llevó a cabo a un potencial de 0.7 V bajo condiciones optimizadas ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). La Figura 3a y b, muestran la gráfica de corriente  $i$  ( $\mu\text{A}$ ) vs tiempo (s) y su curva de calibración correspondiente. Se observó que la corriente a 0.7 V es dependiente de la concentración de glucosa, mostrando una respuesta lineal con un valor de  $R^2=0.999$  y una desviación estándar del 3%. Además, el compuesto CB-PANI.1-1/AgNP presentó un rango lineal de detección (LROD) entre 1 y 10 mM, con una sensibilidad de  $41.26 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . El límite de detección (LOD) calculado

fue de  $520 \mu\text{M}$ , utilizando la relación  $LOD = 3.3 \times \sigma/S$ , donde  $\sigma$  y  $S$  son la desviación estándar y la sensibilidad. Estos resultados destacan el potencial de CB-PANI.1-1/AgNP como un sensor de glucosa altamente sensible y confiable.

**Prueba de interferentes** La selectividad de CB-PANI.1-1/AgNP se evaluó analizando su respuesta frente a interferentes comunes presentes en sangre y fluidos biológicos, como cloruro de potasio (KCl), cloruro de sodio (NaCl) y urea. En la figura 4 la primera señal registrada aproximadamente a los 120 s, corresponde a una adición de glucosa (concentración 5 mM). Posteriormente, a los 60 segundos después, se añadió KCl al electrolito, sin que se detectaran cambios en la señal de corriente. Aproximadamente a los 240 y 300 segundos, se incorporaron NaCl y urea, respectivamente. En estos casos, la respuesta del material permaneció por debajo del 5% en comparación con la corriente registrada para el analito de interés. Los pequeños cambios en la corriente podrían atribuirse a: (a) un leve bloqueo de la superficie del electrodo modificado por los interferentes, seguido de su dilución en el electrolito, y (b) la ligera disminución de la concentración del analito debido a la adición del interferente. Finalmente, a los 360 segundos, se realizó una segunda adición de glucosa al electrolito, demostrando que la superficie del material seguía activa para su detección. Esto indica que la presencia de estos interferentes no afecta significativamente la respuesta del sensor en



la detección de glucosa.

**Figura 4.** Prueba de interferentes empleando glucosa (5 mM), cloruro de potasio (KCl 3.5 mM), cloruro de sodio (NaCl 135 mM), y urea (6 mM).

**Conclusiones** Se sintetizaron tres compuestos con morfología núcleo-coraza basados en negro de humo/polianilina, empleando el surfamero anfifílico P1. Este monómero, precursor de la polianilina, se empleó para facilitar la dispersión del nanomaterial de carbono en un medio acuoso. La caracterización electroquímica indicó que el mejor comportamiento electroquímico se obtuvo con una relación de 1:1 de P1 a negro de carbón, resultando en el compuesto CB-PANI.1-1.

Por otra parte, la incorporación de nanopartículas de plata como electrocatalizador permitió la detección de glucosa en un rango de 1 a 10 mM en medio alcalino. El compuesto demostró un excelente desempeño en la detección del analito, con una linealidad y reproducibilidad destacables. Cabe mencionar que, aunque las nanopartículas de plata son las responsables de la oxidación de la glucosa y, por ende, de la detección del analito, el compuesto núcleo-coraza mostró una mayor área electroactiva, lo que incrementó significativamente el número de sitios activos disponibles para llevar a cabo la reacción de oxidación.

Este estudio demuestra que el nanocompuesto de negro de carbón/polianilina es un excelente portador de nanopartículas de plata, ya que favorece su dispersión y, al mismo tiempo, genera una elevada área electroactiva, optimizando su desempeño como sensor.

**Agradecimientos.** Deseamos agradecer al CONAHCYT por la asignación de una plaza de Investigador del “Programa Investigadores por México” para el proyecto “Desarrollo de plataformas de sensores químicos para detección de creatinina” otorgado a Claudia Ivone Piñón-Balderrama (CVU 387600).

## Referencias

1. Obreja, V.V.N. On the Performance of Supercapacitors with Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Carbon Activated Material-A Review. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* **2008**, *40*, 2596–2605, doi:10.1016/j.physe.2007.09.044.
2. Han, Z.; Li, H.; Xiao, J.; Song, H.; Li, B.; Cai, S.; Chen, Y.; Ma, Y.; Feng, X. Ultralow-Cost, Highly Sensitive, and Flexible Pressure Sensors Based on Carbon Black and Airlaid Paper for Wearable Electronics. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, *11*, 33370–33379, doi:10.1021/acsami.9b12929.
3. Lo, T.W.B.; Aldous, L.; Compton, R.G. The Use of Nano-Carbon as an Alternative to Multi-Walled Carbon Nanotubes in Modified Electrodes for Adsorptive Stripping Voltammetry. *Sens Actuators B Chem* **2012**, *162*, 361–368, doi:10.1016/j.snb.2011.12.104.
4. Armando Zaragoza-Contreras, E.; Stockton-Leal, M.; Hernández-Escobar, C.A.; Hoshina, Y.; Guzmán-Lozano, J.F.; Kobayashi, T. Synthesis of Core-Shell Composites Using an Inverse Surfmer. *J Colloid Interface Sci* **2012**, *377*, 231–236, doi:10.1016/j.jcis.2012.03.047.
5. Silva-Holguín, P.N.; Reyes-López, S.Y. Synthesis of Hydroxyapatite-Ag Composite as Antimicrobial Agent. *Dose-Response* **2020**, *18*, doi:10.1177/1559325820951342.
6. Khodabakhshi, S.; Fulvio, P.F.; Andreoli, E. Carbon Black Reborn: Structure and Chemistry for Renewable Energy Harnessing. *Carbon N Y* **2020**, *162*, 604–649.
7. Yamada, H.; Yoshii, K.; Asahi, M.; Chiku, M.; Kitazumi, Y. Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals†. *Electrochemistry* **2022**, *90*, doi:10.5796/ELECTROCHEMISTRY.22-66082.



Sociedad  
Polimérica de  
México A. C.



Universidad  
Autónoma  
de Coahuila

# Harnessing terpenes for thermosetting polymers development: synthesis and characterization of myrcene- modified unsaturated polyester

Heriberto Rodríguez Tobías, Francisco Javier Enríquez Medrano, Hortensia Maldonado Textle,  
Ramón Enrique Díaz de León Gómez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Herosillo No. 140  
Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294, [heriberto.rodriguez@ciqa.edu.mx](mailto:heriberto.rodriguez@ciqa.edu.mx)

**Abstract:** This study explores the use of a myrcene-based monomer for synthesizing unsaturated polyesters, aiming to fully understand its impact on the polymerization process, curing, and the ultimate properties of the resulting materials. The polymerization involving different amounts of myrcene-based monomer (6, 12 and 24 wt%) with phthalic anhydride, maleic anhydride, propylene glycol, ethylene glycol, and diethylene glycol demonstrated similar trends in conversion (0.92-0.93), molar masses ( $1400-1700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), and molar masses distributions (2-2.3) of the produced unsaturated polyesters. Moreover, detailed analysis using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy revealed short chains formation in the myrcene-modified unsaturated polyesters via Ordelt reaction. Additional investigations such as dynamic and isothermal differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, and thermogravimetric analysis, provided deeper insights into the relationship between the developed macromolecular structures and their final performance. These analyses examined the curing behavior, thermomechanical properties, and thermal stability of myrcene-modified unsaturated polyesters, both as solutions in styrene and as highly cured materials.

## Introduction

In recent years, the search for sustainable materials has led researchers to explore bio-based monomers to create polymers that reduce reliance on fossil fuels and minimize carbon footprints. Among these, terpenes—especially  $\beta$ -myrcene—have gained attention due to their renewability<sup>1</sup>. Found abundantly in plant sources,  $\beta$ -myrcene offers potential in polymer production, producing polymers with properties comparable to fossil-based alternatives and exhibiting good compatibility with carbon allotropes in composites. However,  $\beta$ -myrcene's application has been mainly limited to chain-growth polymerizations, with little research on its use in step-growth polymerizations<sup>2,3</sup>.

Unsaturated polyester resins (UPRs) are important step-growth polymers widely used in industries such as automotive, construction, and medical devices due to their mechanical strength, processability, and cost-effectiveness. UPRs are versatile, allowing for backbone modification through various diols,

diacids, or anhydrides, and their radical copolymerization enables tailoring to specific application needs. Renewable monomers have recently been integrated into UPRs, demonstrating promising curing and mechanical properties<sup>4</sup>. Yet, myrcene's inclusion in UPRs remains underexplored.

This study investigates the synthesis, characterization, and performance of UPRs containing myrcene within the polymer backbone. It focuses on how myrcene influences polymerization and curing behavior, with additional evaluations including dynamic-mechanical analysis and thermal stability testing of the resulting thermosetting materials.

## Experimental

**Materials:** Maleic anhydride (MAN),  $\beta$ -myrcene (My), ethylene glycol (EG), propylene glycol (PG), diethylene glycol (DEG), phthalic anhydride (PA) were purchased from Aldrich and used as received for synthesizing the unsaturated polyester resins. Styrene,

acetone, hexane, tetrahydrofuran (THF), and deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>) were used for dissolution and analysis.

**Synthesis:** A myrcene-maleic anhydride adduct (ManMy) was prepared as reported in literature<sup>5</sup>. On the other hand, unsaturated polyesters were synthesized by reacting ManMy, MAN, PA, EG, PG, and DEG at 180°C. The acid value (AV) was monitored to track reaction progress, and conversion was calculated. Purified polyesters were characterized by <sup>1</sup>H NMR and SEC. The obtained polyesters were dissolved in styrene at 70 wt.% (containing 100 ppm of hydroquinone).

For unsaturated polyester curing, 0.2 wt.% cobalt (II) 2-ethylhexanoate was dissolved in the unsaturated polyester/styrene solutions at room temperature, then cooled to 0°C. Methyl ethyl ketone peroxide (MEKP, 1.25 wt.%) was added, mixed for 30 seconds, and an aliquot (25-30 mg) was analyzed via DSC at 25°C. The remaining sample was cured at 25°C for 12 h, followed by post-curing at 100°C for 5 h. Cured materials underwent DMA from 0 to 180°C and TGA from 25 to 700°C under nitrogen.

## Results and discussion

### Synthesis of unsaturated polyesters containing the myrcene-based monomer

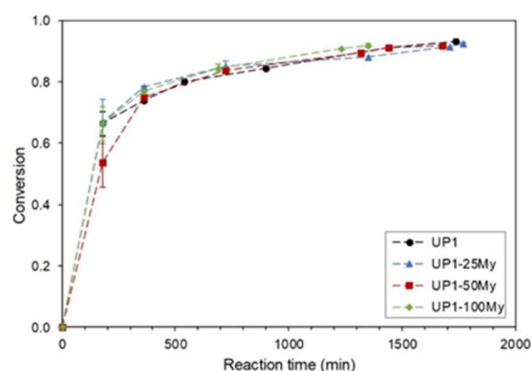
A series of experiments was conducted for investigating the impact of myrcene-based monomer content on polymerization behavior and its subsequent effect on physicochemical properties. The codes and proportions of the raw materials used are detailed in Table 1.

**Table 1.** Proportions of raw material used for the synthesis of unsaturated polyesters

Experiment	Molar percentage (mol%)					
	EG	PG	DEG	MAN	PA	ManMy
UP1	17.2	17.2	17.2	24	24.4	0
UP1-25My	17.2	17.2	17.2	18	24.4	6
UP1-50My	17.2	17.2	17.2	12	24.4	12
UP1-100My	17.2	17.2	17.2	0	24.4	24

Conversion as a function of reaction time was monitored, and results are shown in Figure 1. Initially, all reactions exhibited a rapid conversion increase within the first 400

minutes ( $p = 0.75-0.77$ ), followed by a gradual rise, eventually becoming constant at conversion = 0.92-0.93. This behavior aligns with polycondensation process, where early-stage conversion is driven by abundant reactive sites (hydroxyl and carbonyl groups), while later stages slow due to factors like byproduct formation, reduced reactive sites, and diffusion limitations. The presence of myrcene-based monomer (6, 12, and 24 mol%) did not hinder the polymerization, thus achieving high conversions (0.92-0.93) and  $M_n$  values ranging from 1400 to 1700 g·mol<sup>-1</sup> ( $\bar{D} = 2.01-2.37$ ).



**Figure 1.** Conversion as a function of time for polymerizations with different content of ManMy

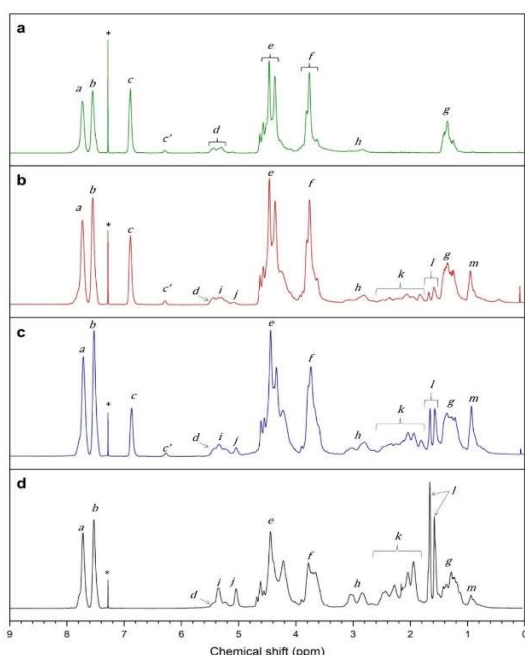
### Structural analysis of the obtained unsaturated polyesters

<sup>1</sup>H NMR spectroscopy was conducted to elucidate the macromolecular structure of the synthesized unsaturated polyesters, whose spectra are disclosed in Figure 2.

The UP1 spectrum (Figure 2a) is discussed first as a reference. Signals *a* and *b* are assigned to phthalate protons, while *c* and *c'* correspond to fumarate and maleate protons, respectively. Signal *d* indicates the methine proton in the 1,2-propyleneoxy unit, and signals *e* and *f* represent methylene groups from various glycol-derived units. Signal *g* corresponds to methyl protons in the 1,2-propyleneoxy unit. These results match prior literature<sup>6</sup>.

In myrcene-modified unsaturated polyesters (Figures 2b–d), signals *a* to *g* were observed as in UP1. However, in UP1-100My, maleate and fumarate protons (*c* and *c'*) disappeared,

as expected. New signals at 5.04 and 5.35 ppm correspond to the unsaturation proton in the cyclic (*i*) and vinylidene terminal group (*j*) of the ManMy unit. A group of signals between 1.73 and 2.58 ppm (*k*) is attributed to methine and methylene protons in the ManMy unit, while signal *l* corresponds to terminal methyl groups in ManMy. These signals intensified as ManMy content increased from 6 to 24 mol%.



**Figure 2.**  $^1\text{H}$  spectra of unsaturated polyester containing (a) 0, (b) 6, (c) 12 and (d) 24 mol% of ManMy

A key aspect in the synthesis of unsaturated polyesters involves both the isomerization of maleate to fumarate units and the formation of saturated structures via etherification between maleate/fumarate units and glycols (Ordelt reaction). These reactions significantly affect the thermal and mechanical properties of the cured resins.

A detailed analysis of the  $^1\text{H}$  NMR spectra allowed the estimation of isomerization percentage using Equation 1, where  $I_c$  and  $I_{c'}$  represent the integral values of signals *c* and  $c'$ , respectively. The isomerization percentages were 95.7% for UP1, 94.03% for UP1-25My, and 92.66% for UP1-50My. These values are similar to those of propylene glycol-based polyesters, known for high reactivity with styrene.

$$\text{Eq. 1 } \%isomerization = \frac{I_c}{I_c + I_{c'}} * 100$$

For the Ordelt reaction, signals between 2.7 and 3.2 ppm (*h*) indicate saturation. The saturation extent (SE) was calculated using Equation 2 where  $I_x$  represents the integral value of the signal indicated in the subplot, and results showed SE values of 0.204 for UP1, 0.313 for UP1-25My, 0.528 for UP1-50My, and 0.633 for UP1-100My. These results suggest that myrcene's carbon-carbon bonds show a high propensity for forming short branches through the Ordelt reaction, reducing the available reactive sites compared to theoretical values, similar to polyesters derived from itaconic acid<sup>7,8</sup>. These structural features may influence the performance of the corresponding unsaturated polyester/styrene systems, which will be discussed in subsequent sections.

$$\text{Eq. 2 } SE = \frac{I_h}{I_h + I_c + I_{c'} + I_i + I_j}$$

The relationship between chemical structure and curing behavior of unsaturated polyesters is crucial for developing new resins. In this study, the unsaturated polyesters were cured using a MEKP/cobalt(II) 2-ethylhexanoate system (1.2 wt.% and 0.2 wt.%, respectively) and analyzed via dynamic DSC. Notably, UP1-100My exhibited no exothermic transition, while UP1, UP1-25My, and UP1-50My displayed broad exothermic transitions with enthalpy ( $\Delta H$ ) values of 678, 106, and 79  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. These transitions began at 45–50°C, with peaks at approximately 68°C, 112°C, and 158°C in all three samples.

The absence of an exothermic transition in UP1-100My suggests that the remaining carbon-carbon double bonds in the myrcene moiety were unable to cure under these conditions. This was confirmed by casting in an aluminum mold, where UP1-100My remained in liquid form. In contrast, the other polyesters exhibited  $\Delta H$  values inversely proportional to their myrcene content. Their curing likely occurred through copolymerization of styrene with the residual fumarate/maleate units, resulting in lower  $\Delta H$  values.

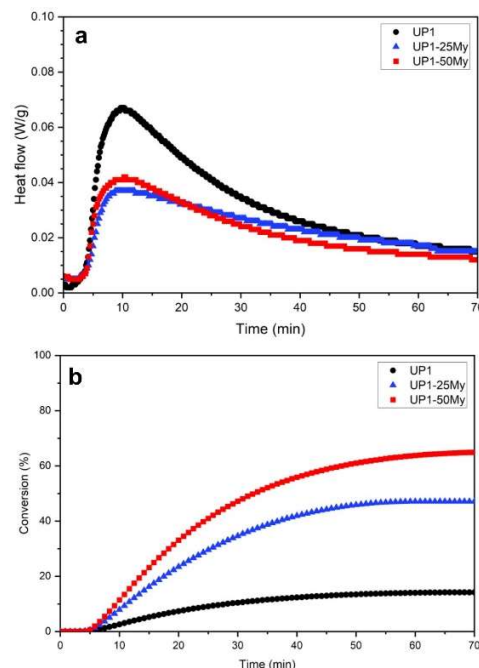
On an industrial scale, unsaturated polyester-based composites are typically processed at low temperatures, between 20 and 40°C. Understanding the curing behavior in this temperature range is essential for assessing their applicability. To explore this, isothermal DSC assays were conducted. The resulting thermograms, shown in Figure 3, reveal that the exotherms began at nearly the same time (ca. 4 min) for all samples, indicating similar initiation regardless of the ManMy content. However, the reference polyester exhibited a higher exothermic value ( $\Delta H = 96 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) compared to the myrcene-modified resins, which ranged between 50 and 52  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

The overall conversion during curing was estimated using Equation 3, where  $\Delta H_R$  is the enthalpy from dynamic DSC and  $\Delta H_t$  is the heat released at time  $t$ . Figure 3b shows the conversion trends for the reference and myrcene-modified polyesters. The conversion increased over time, correlating with the ManMy content, and plateaued at 14.2%, 47.1%, and 64.8% for UP1, UP1-25My, and UP1-50My, respectively. This behavior can be explained by the availability of carbon-carbon double bonds. With fewer active sites and a constant amount of initiator, more double bonds are converted to single bonds, but with less heat release.

$$\text{Eq. 3} \quad \% \text{ conversion} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} * 100$$

Since achieving highly cured unsaturated polyester resins with high conversion at 25°C was not possible, the samples underwent post-curing at 100°C for 5 h. This process resulted in conversion rates of 87.9%, 92.8%, and 89.7% for UP1, UP1-25My, and UP1-50My, respectively, as calculated using Equation 4. The post-curing enthalpy values ( $\Delta H_{R, \text{post-curing}}$ ) were 82.93, 7.68, and 8.14  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ . These conversion rates are high, aligning with the maximum range (90-95%) reported for unsaturated polyesters.

$$\text{Eq. 4} \quad \% \text{ conversion} = 1 - \frac{\Delta H_{R, \text{post-curing}}}{\Delta H_R} * 100$$



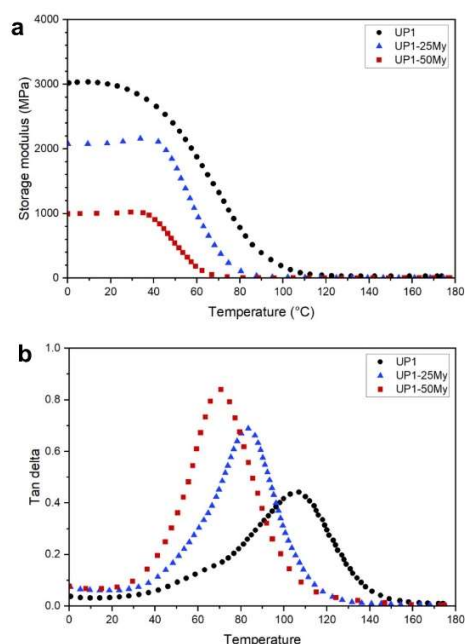
**Figure 3.** (a) Isothermal DSC and (b) global conversion of carbon-carbon double bonds to carbon-carbon single bonds for the obtained unsaturated polyesters/styrene initiated by MEKP/cobalt (II) 2-ethylhexanoate system.

### Thermo-mechanical performance of cured myrcene-modified unsaturated polyesters

Dynamic mechanical analysis (DMA) was used to evaluate the thermo-mechanical properties of the highly cured unsaturated polyesters. The results, shown in Figure 4, reveal that the storage modulus decreased with increasing ManMy content. At 25°C, the storage modulus values were 2941 MPa for UP1, 2115 MPa for UP1-25My, and 1013 MPa for UP1-50My.

In terms of tan delta, UP1 showed a broad peak beginning at 35°C and ending at 165°C, with a maximum at 107°C and a noticeable shoulder between 50-60°C. The tan delta curves for UP1-25My and UP1-50My started at similar temperatures to UP1 (30-35°C) but ended at lower temperatures (140-145°C), with peaks at 83°C and 70°C, respectively. The shoulder seen in UP1 was nearly absent in the myrcene-modified polyesters, likely due to peak overlap. The temperature corresponding to the maximum tan delta is considered the glass transition temperature ( $T_g$ ), and the  $T_g$  decreased as ManMy content increased.

The lower  $T_g$  values in the myrcene-modified polyesters compared to the reference can be attributed to reduced crosslinking density in the polymer network. The myrcene-derived segments in UP1-25My and UP1-50My likely do not participate in crosslink formation, limiting crosslinking to the remaining fumarate units. This reduced crosslinking density lowers both  $T_g$  and the storage modulus. Additionally, the presence of 6% and 12% myrcene-derived segments increases the polymer network's mobility, further lowering  $T_g$  and storage modulus while broadening and increasing the tan delta curve<sup>9</sup>. The low-temperature shoulder (50-60°C) is likely due to free or grafted polystyrene formed from residual styrene, as the overall conversion for the cured materials ranged between 87.9% and 92.8%.

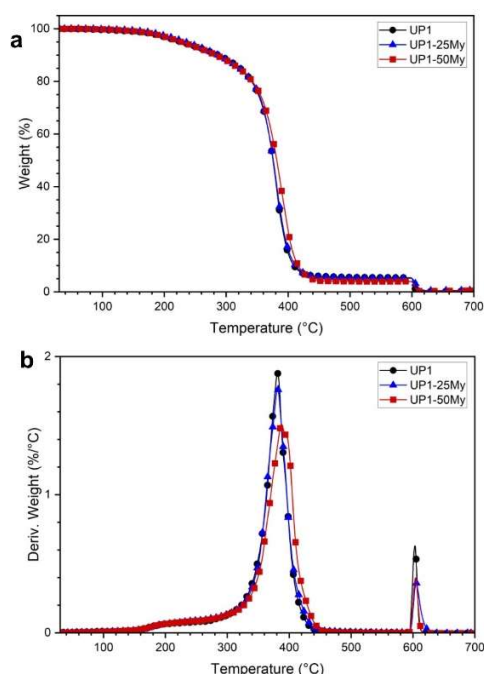


**Figure 4.** (a) Storage modulus and (b) Tan delta as a function of temperature derived from DMA of the obtained unsaturated polyesters

Figure 5 displays the thermogravimetric analysis (TGA) traces for the cured materials, revealing consistent degradation patterns across all samples, regardless of composition and network structure. These patterns unfolded in two distinct stages: the first one, beginning at 150°C and ending at 290°C, this stage showed a 10% weight loss, attributed to the degradation of both free and grafted polystyrene, which has lower thermal stability than cross-linked polystyrene. The second

stage, starting immediately at 291°C and continuing until 450°C, this stage accounted for the most significant weight loss (~86%), primarily affecting the polyester-polystyrene network. The degradation stage occurring at 600°C involved the oxidation of residual carbonaceous materials by changing the atmosphere from  $N_2$  to  $O_2$ .

The results indicate that incorporating myrcene-based monomers into the synthesized unsaturated polyesters does not significantly impact the thermal stability of the cured materials compared to the reference polyester.



**Figure 5.** (a) Weight percentage and (b) derivative weight as a function of temperature derived from TGA of the obtained unsaturated polyesters

## Conclusions

The synthesis of myrcene-modified unsaturated polyesters was investigated to understand their polymerization behavior and physicochemical properties. Polymerization followed typical polycondensation patterns, with consistent molar mass and dispersity across different myrcene contents (ManMy).  $^1H$  NMR revealed key structural features, including saturated structures in the ManMy moiety as a result of Ordeli reaction, and high maleate-to-fumarate isomerization.



Regarding the curing behavior, DSC analyses showed the myrcene moiety's carbon-carbon double bonds did not react with styrene, suggesting crosslinking primarily occurred through styrene and fumarate polymerization.

Concerning the thermo-mechanical properties of fully cured polyesters, DMA highlighted reduced crosslinking density and glass transition temperature ( $T_g$ ) in myrcene-modified polyesters, linked to increased polymer network mobility. TGA showed consistent thermal stability across all ManMy compositions.

Overall, incorporating myrcene introduces non-polar groups into unsaturated polyester chains without disrupting polymerization, yielding thermally stable materials with high potential for composites with non-polar reinforcements like graphene.

### Acknowledgements

The authors thank to Myrna Salinas Hernández, Judith N. Cabello Romero, Maricela García, Ricardo Mendoza Carrizales and José Díaz Elizondo from CIQA for their support in issues related to the synthesis, thermic, SEC and NMR characterization of the resulting polymeric materials.

### References

- (1) Behr, A.; Johnen, L. Myrcene as a Natural Base Chemical in Sustainable Chemistry: A Critical Review. *ChemSusChem* **2009**, *2* (12), 1072–1095. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900186>.
- (2) Bauer, N.; Brunke, J.; Kali, G. Controlled Radical Polymerization of Myrcene in Bulk: Mapping the Effect of Conditions on the System. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (11), 10084–10092. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02091>.
- (3) Banda-Villanueva, A.; González-Zapata, J. L.; Martínez-Cartagena, M. E.; Magaña, I.; Córdova, T.; López, R.; Valencia, L.; Medina, S. G.; Rodríguez, A. M.; Soriano, F.; Díaz De León, R. Synthesis and Vulcanization of Polymyrcene and Polyfarnesene Bio-Based Rubbers: Influence of the Chemical Structure over the Vulcanization Process and Mechanical Properties. *Polymers* **2022**, *14* (7), 1406. <https://doi.org/10.3390/polym14071406>.
- (4) Wu, Y.; Fei, M.; Qiu, R.; Liu, W.; Qiu, J. A Review on Styrene Substitutes in Thermosets and Their Composites. *Polymers* **2019**, *11* (11), 1815. <https://doi.org/10.3390/polym11111815>.
- (5) Yang, X.; Li, S.; Xia, J.; Song, J.; Huang, K.; Li, M. Renewable Myrcene-Based UV-Curable Monomer and Its Copolymers with Acrylated Epoxidized Soybean Oil: Design, Preparation, and Characterization. *BioResources*, **2015**, *10*, 13.
- (6) Paci, M.; Crescenzi, V.; Supino, N.; Campana, F. Structural Characterization of Unsaturated Polyesters. *Makromol. Chem.* **1982**, *183* (2), 377–387. <https://doi.org/10.1002/macp.1982.021830209>.
- (7) Panic, V. V.; Seslija, S. I.; Popovic, I. G.; Spasojevic, V. D.; Popovic, A. R.; Nikolic, V. B.; Spasojevic, P. M. Simple One-Pot Synthesis of Fully Biobased Unsaturated Polyester Resins Based on Itaconic Acid. *Biomacromolecules* **2017**, *18* (12), 3881–3891. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00840>.
- (8) Rubeš, D.; Vinklársek, J.; Prokúpek, L.; Podzimek, Š.; Honzíček, J. Styrene-Free Unsaturated Polyester Resins Derived from Itaconic Acid Curable by Cobalt-Free Accelerators. *J Mater Sci* **2023**, *58* (14), 6203–6219. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08407-5>.
- (9) Liu, X.; Jain, T.; Liu, Q.; Joy, A. Structural Insight into the Viscoelastic Behaviour of Elastomeric Polyesters: Effect of the Nature of Fatty Acid Side Chains and the Degree of Unsaturation. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (32), 5216–5224. <https://doi.org/10.1039/D0PY00457J>.

# Incremento del perfil sustentable de resinas poliéster insaturado derivadas de PET mediante el uso de mirceno como disolvente reactivo

Juan José Martínez Tavitas, Heriberto Rodríguez Tobías, Ramón Enrique Díaz de León Gómez, José Alejandro Díaz Elizondo y Hortensia Maldonado-Textle

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140  
Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294, [heriberto.rodriquez@ciqa.edu.mx](mailto:heriberto.rodriquez@ciqa.edu.mx)

**Resumen:** El mirceno exhibe características que le han permitido sustituir el estireno en la síntesis de nuevos polímeros, cuyas propiedades finales han resultado adecuadas para su uso en materiales elastoméricos. Debido a esto surge el interés de usar el mirceno o monómeros derivados de éste como sustituto de estireno en resinas poliéster insaturado derivadas de desechos de PET, con el objetivo de incrementar el perfil sustentable. En este sentido, el presente trabajo abarca la síntesis de resinas poliéster con diferente contenido de productos de la glicólisis de PET, las cuales fueron diluidas en diferentes proporciones de estireno/monómero derivado de mirceno. La síntesis de resinas se complementó con el estudio del avance de la polimerización y caracterización, tanto de los productos de la glicólisis como de la policondensación, mediante técnicas como cromatografía de permeación en gel y resonancia magnética nuclear. Asimismo, se evaluó el efecto del monómero derivado del mirceno sobre la viscosidad de las resinas y se estudió el comportamiento de curado.

## Introducción

Las resinas poliéster insaturado (UPRs) son polímeros termoestables empleados en recubrimientos y composites. Se sintetizan por policondensación de ácidos insaturados y glicoles, y se diluyen en algún monómero vinílico o acrílico (disolvente reactivo). Su versatilidad y excelentes propiedades mecánicas las hacen adecuadas para productos duraderos y resistentes en diversas aplicaciones industriales<sup>1</sup>.

En el campo de las UPRs, el reciclaje de PET mediante glicólisis ha ganado relevancia como fuente de materia prima. Este proceso produce oligómeros que se recondensan con anhídridos y ácidos insaturados para formar nuevas cadenas de poliéster. Esta técnica reduce residuos plásticos y permite ajustar las propiedades de las resinas al modificar los componentes de la reacción<sup>2,3</sup>.

El estireno, compuesto comúnmente usado como disolvente reactivo en UPRs, presenta problemas de volatilidad y, consecuentemente, impacto ambiental y de salud de fabricantes y usuarios de estas resinas, lo que ha impulsado la búsqueda de

alternativas. El mirceno, un terpeno natural obtenido de aceites esenciales, ha surgido como una opción viable. Su estructura lo hace compatible con diversas rutas de polimerización, permitiendo su uso en la síntesis de elastómeros y otros materiales poliméricos con buenas propiedades mecánicas y térmicas<sup>4,5</sup>.

En este contexto, el presente trabajo de investigación se enfoca en el desarrollo de UPRs sustentables combinando poliéster insaturados derivados de PET y diluidos en distintas proporciones de un monómero derivado de mirceno. Asimismo, se explora la viabilidad para ser usadas en materiales compuestos mediante un análisis reológicos y la determinación del tiempo de gelificación.

## Parte experimental

### Materiales

Para la síntesis del monómero sustituto de estireno se usó mirceno (My) y anhídrido maléico (MAN) grado reactivo. Por otro lado, para la síntesis de los poliésteres insaturados se utilizaron botellas de PET (exclusivamente de agua purificada), dietilenglicol (DEG),

propilenglicol (PG), MAN y acetato de zinc, todos grado reactivo. Los poliésteres fueron diluidos en estireno grado reactivo al 60% en peso.

### Síntesis de monómero y poliésteres insaturados

La síntesis del monómero basado en mirceno (ManMy) se llevó a cabo mediante una reacción de Diels-Alder con anhídrido maléico (relación molar: 1:1) de acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>6</sup>. Por otro lado, la síntesis de poliésteres insaturados fue realizada en dos etapas: 1) el PET fue depolimerizado mediante glicólisis con DEG y acetato de zinc como catalizador, a una temperatura de 230°C durante 5h bajo agitación. Posterior a ello, se enfrió el producto obtenido a 70°C y se le adicionó PG y MAN. Luego, se elevó la temperatura a 210°C bajo atmósfera de nitrógeno y agitación. Los poliésteres obtenidos fueron caracterizados por GPC y luego diluidos en ManMy y estireno en distintas proporciones obteniendo así las UPRs.

Respecto a la evaluación de propiedades de las UPRs, se realizó un análisis del comportamiento de la viscosidad respecto a la velocidad de corte a 25°C en un reómetro Anton Paar model Physica MCR301 equipado con una configuración cono-plato (50 mm de diámetro, ángulo de 2°, y a gap of 0.205 mm). En lo referente al curado, el tiempo de gelación fue estimado con base en la norma ASTM D 2471. Las resinas fueron curadas a 25 ± 1°C con 1.5% en peso de peróxido de metil-etilcetona (MEKP) y 0.4% en peso de octoato de cobalto (CoOct<sub>2</sub>)

### Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra la formulación utilizada para los poliésteres insaturados, cuyos valores fueron calculados para obtener una resina con 15 y 25% de productos de degradación de PET, esto con el afán de empatar con los preceptos de la economía circular, en los cuales se tiene como objetivo incrementar el uso de material reciclado en el desarrollo de nuevos productos.

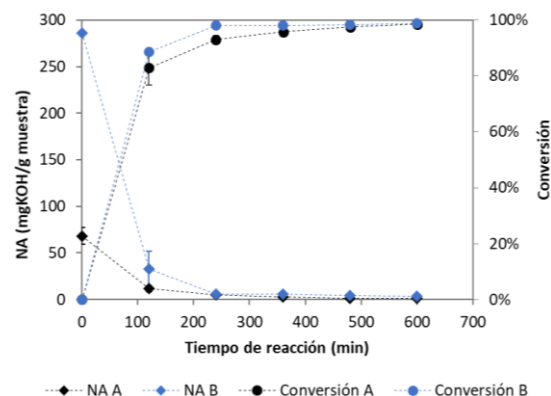
**Tabla 1.** Porcentaje en peso de cada materia prima utilizada para la síntesis de los poliésteres insaturados

Materia prima	Poliéster A	Poliéster B
PET*	40.6	32.85
DEG*	28.4	32.85
PG	12.2	16.65
MAN	18.8	17.65

\*utilizados en la etapa de glicólisis catalizada con 1% en peso de acetato de zinc

En primera instancia, se pudo corroborar que la etapa de glicólisis fue eficaz debido a que el producto resultante fue un líquido viscoso y no se detectó presencia de residuos de PET. El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de los productos de glicólisis fue de  $407 \pm 7$  y  $374 \pm 4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  mientras que el índice de polidispersidad ( $\bar{D}$ ) fue de  $1.55 \pm 0.1$  y  $1.72 \pm 0.4$  para la receta A y B, respectivamente.

Respecto a la polimerización del producto de glicólisis con anhídrido maléico y propilenglicol, en primera instancia se monitoreó el número ácido y se calculó la conversión, cuyo comportamiento se muestra en la Figura 1. Se puede notar que ambas reacciones alcanzan conversiones elevadas (98-99%) luego de 600 min de reacción, mientras que los valores de  $M_n$  fueron de 1786 y  $957 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , con un  $\bar{D}$  de 1.65 y 1.38 para el poliéster insaturado A y B, respectivamente.



**Figura 1.** Número ácido (NA) y conversión como función del tiempo de polimerización para la receta A y B.

Los poliésteres obtenidos fueron disueltos al 60%, inicialmente, en mezclas de mirceno y estireno, sin embargo, presentaron separación de fases. Esto se puede atribuir a la diferencia en polaridades de los poliésteres insaturados y el mirceno. Por tal motivo, se utilizó el ManMy en lugar de mirceno,

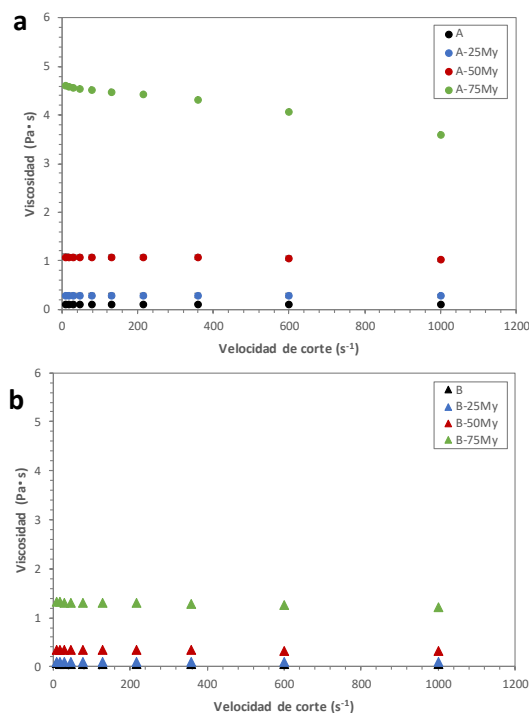
obteniendo así las UPRs, cuyas proporciones son desglosadas en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Porcentaje en peso de estireno y ManMy en la formulación de UPRs al 60% de sólidos

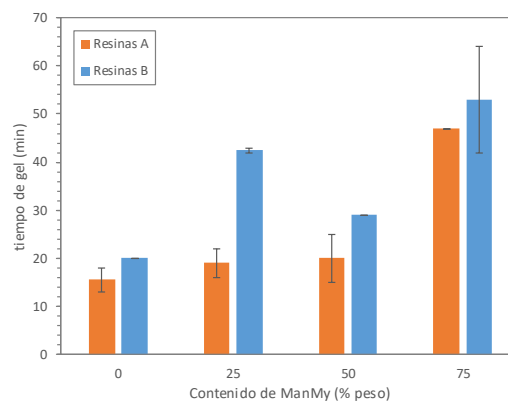
Muestra	Estireno	ManMy
A	100	0
B	100	0
A-25My	75	25
B-25My	75	25
A-50My	50	50
B-50My	50	50
A-75My	25	75
B-75My	25	75

En primera instancia, se estudió la viscosidad de las UPRs obtenidas. En la Figura 2 se presenta la gráfica de viscosidad respecto a la velocidad de corte, en la cual se evidencian dos tendencias muy marcadas. Primeramente, la viscosidad de las resinas se incrementa conforme se incrementa el contenido de ManMy, sobre todo para el caso de las resinas con 75% de este monómero. Por otro lado, la resina A (alto contenido de productos de degradación de PET) es la que presenta mayores valores de viscosidad. Es importante mencionar que a contenidos menores o iguales que 50% de ManMy, las viscosidades de las resinas son ligeramente mayores a aquellas conteniendo solamente estireno.

En lo referente al curado del material, se determinó el tiempo de gel de las resinas obtenidas, que está definido como el tiempo que tarda la resina en pasar del estado líquido o viscoso a un estado semisólido o gel durante su proceso de curado. La Figura 3 muestra los tiempos de gel para las resinas obtenidas del poliéster A y B con diferente contenido de ManMy y estireno. Para el caso de las resinas A, el tiempo de gel se incrementó conforme se sustituyó el estireno por ManMy, la resina de referencia (100% estireno) tuvo un tiempo de gel de  $15.5 \pm 1.3$  min, mientras que las resinas con 25, 50 y 75% de ManMy exhibieron tiempos de gel de  $19 \pm 1.5$ ,  $20 \pm 2.5$  y 47 min, respectivamente. Por su parte, las resinas B con ManMy también presentaron valores superiores a la referencia, sin embargo, no fue directamente proporcional. Los resultados de tiempo de gel son prometedores debido a que son valores típicos de resinas para preparación de compuestos reforzados con fibra de vidrio<sup>1,7,8</sup>.



**Figura 2.** Viscosidades en función de la velocidad de corte para las resinas A y B con diferentes contenido de ManMy.



**Figura 3.** Tiempo de gel de las resinas A y B con diferente contenido de ManMy (curadas a 25°C con MEKP y CoOct<sub>2</sub>)

## Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

Es posible obtener poliésteres insaturados mediante la polimerización de productos de degradación de PET, propilenglicol y anhídrido maléico. Dichas polimerizaciones alcanzan valores de conversión cercanos al 99%. Los poliésteres resultantes son solubles

en estireno y un aducto de mirceno-anhídrido maléico (ManMy), formando así una formulación apta para resinas poliéster.

Respecto a las propiedades físico-químicas, los resinas poliéster insaturado con un contenido igual o menor que 50% de ManMy presentaron viscosidades ligeramente mayores que las referencias con estireno. Asimismo, las resinas con bajo contenido de ManMy (25-50%) son proclives a gelar en un tiempo similar a las referencias. En este contexto, las resinas obtenidas en este trabajo tienen un alto potencial para ser utilizadas en el diseño de materiales compuestos típicos de las resinas poliéster, sobre todo materiales fibroreforzados.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a CONAHCyT por la beca otorgada a Juan José Martínez Tavitás.

### Referencias

- (1) Nava, H. Polyesters, Unsaturated. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons Inc, Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2015; pp 1–24. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1615122519051212.a01.pub3>.
- (2) Rubeš, D.; Vinklárek, J.; Podzimek, Š.; Honzíček, J. Bio-Based Unsaturated Polyester Resin from Post-Consumer PET. *RSC Adv.* **2024**, *14* (12), 8536–8547. <https://doi.org/10.1039/D3RA08500G>.
- (3) Zhang, M.; Ye, W.; Liao, Z. Preparation, Characterization and Properties of Flame Retardant Unsaturated Polyester Resin Based on r-PET. *J Polym Environ* **2022**, *30* (5), 1984–1994. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02325-w>.
- (4) Wu, Y.; Fei, M.; Qiu, R.; Liu, W.; Qiu, J. A Review on Styrene Substitutes in Thermosets and Their Composites. *Polymers* **2019**, *11* (11), 1815. <https://doi.org/10.3390/polym11111815>.
- (5) Banda-Villanueva, A.; González-Zapata, J. L.; Martínez-Cartagena, M. E.; Magaña, I.; Córdova, T.; López, R.; Valencia, L.; Medina, S. G.; Rodríguez, A. M.; Soriano, F.; Díaz De León, R. Synthesis and Vulcanization of Polymyrcene and Polyfarnesene Bio-Based Rubbers: Influence of the Chemical Structure over the Vulcanization Process and Mechanical Properties. *Polymers* **2022**, *14* (7), 1406. <https://doi.org/10.3390/polym14071406>.
- (6) Rodríguez-Tobías, H.; Enríquez-Medrano, F. J.; Salinas-Hernández, M.; Cabello-Romero, J. N.; Maldonado-Textle, H.; Mendoza-Carrizales, R.; Díaz-Elizondo, J.; Olivares-Romero, J. L.; De León, R. D. Toward New Applications of Terpenes in Polymeric Materials: Synthesis and Characterization of Myrcene-modified Unsaturated Polyester Resins. *J of Applied Polymer Sci* **2024**, e56381. <https://doi.org/10.1002/app.56381>.
- (7) Malik, M.; Choudhary, V.; Varma, I. K. Current Status of Unsaturated Polyester Resins. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2000**, *40* (2–3), 139–165. <https://doi.org/10.1081/MC-100100582>.
- (8) Thomas, S.; Chirayi, C. J. *Applications of Unsaturated Polyester Resins*; Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-01852-6>.

## Polimerización de metacrilato 2-(dietilamino) etilo (DEAEMA) y metacrilato de poli(etilenglicol) (PEGMA<sub>9</sub>) en temperaturas altas vía radicales libres

Eduardo Martínez Rivera<sup>a\*</sup>, Iván Zapata González<sup>a\*</sup>, Francisco Javier Enríquez Medrano<sup>a\*</sup>, Judith Cabello Romero<sup>a</sup>, Myrna Salinas Hernández<sup>a</sup>, Hortensia Maldonado Textle<sup>a</sup>, José Alberto Nuncio Esquivel<sup>b</sup>

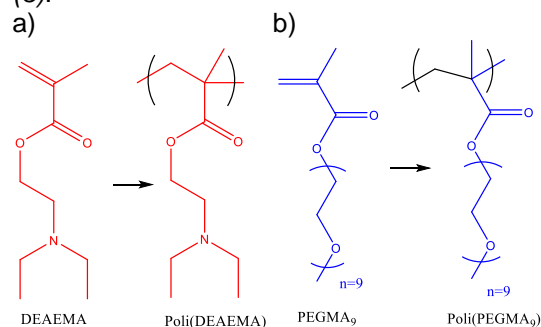
Afiliación: a) Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140 Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294; b) Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza s/n esq. con Ing. José Cárdenas Valdés. Col. República Ote. C.P. 25280. Saltillo, Coahuila. Correo electrónico del autor de correspondencia: eduardo.martinez.m23@ciqa.edu.mx, ivan.zapata@ciqa.edu.mx y javier.enriquez@ciqa.edu.mx

**Resumen:** En el presente trabajo se estudia la homopolimerización en masa y solución de DEAEMA y PEGMA<sub>9</sub> vía radicales libres a temperaturas de 70, 95 y 120 °C, con el soporte de un diseño de experimentos de superficie de respuesta “Box Behnken” de 3 niveles (temperatura, relación molar de monómero: iniciador, % sólidos totales) para cada uno de los monómeros antes mencionados. Las homopolimerizaciones se llevan a cabo con un iniciador térmico como el azobisisobutironitrilo (AIBN), además las homopolimerizaciones en solución se llevan a cabo en presencia de xileno. La conversión de ambas homopolimerizaciones se estima por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN para los experimentos en masa y solución, esto es posible ya que las señales del grupo (O-CH<sub>2</sub>-), tanto de monómero como del polímero no se traslapan en el espectro con las señales de iniciador y del solvente. Los resultados muestran que, el poli(DEAEMA) puede alcanzar conversiones altas (>80%) en temperaturas altas en un rango de 90 a 100 °C, a partir de 60% de sólidos totales, manteniendo una relación molar de monómero: iniciador de 500:3. Mientras que, el poli(PEGMA<sub>9</sub>) puede alcanzar conversiones altas (>80%) en temperaturas altas en un rango de 90-115 °C, con un máximo de 75% de sólidos totales, manteniendo una relación molar de monómero: iniciador de 500:3.

### Introducción

Recientemente, los polímeros basados en metacrilatos que contienen grupos nitrogenados son de gran interés por sus aplicaciones potenciales en diversas áreas, que van desde el campo biomédico y sistemas de administración de fármacos hasta los recubrimientos (1). El metacrilato de 2-(dietilamino)etilo (DEAEMA) (ver Figura 1a) es un ejemplo de esta familia de monómeros el cual está comercialmente disponible. Sin embargo, la toxicidad alta que posee el poli(DEAEMA) es un inconveniente para su uso como homopolímero acarreador de fármacos en el cuerpo humano. Por otro lado, el metacrilato de poli(etilenglicol) de 500 g mol<sup>-1</sup> (PEGMA<sub>9</sub>) (ver Figura 1b) es un macromonómero PEGilado análogo al PEG, que se utiliza recurrentemente para injertos vía “grafting through”. Los copolímeros formados con DEAEMA y PEGMA<sub>9</sub>, representan una de las mejores combinaciones de comonomeros ya que exhiben propiedades únicas. Con este

copolímero se aprovecha la biocompatibilidad exhibida por el PEG para enmascarar un compuesto tóxico (PEGilación) (2). De igual manera, los polímeros que responden al pH, como el poli(DEAEMA), cambian de un estado hidrofílico en pH ácido a uno hidrofóbico en pH básico. Por lo tanto, la copolimerización de DEAEMA y PEGMA<sub>9</sub> tiene la capacidad de respuesta al pH y como consecuencia su posible aplicación en la liberación de fármacos (3).



**Figura 1.** Estructura de a): DEAEMA y b) PEGMA<sub>9</sub>.

El grupo de investigación de Mohammad et al. realizó el estudio de la cinética de polimerización de los polímeros basados en metacrilatos que llevan cadenas laterales cortas de oligo(etilenglicol), también considerando el efecto de grupos funcionales (como el hidroxilo) en la cadena macromolecular, ya que es importante para establecer los parámetros de reacción apropiados (tiempo, temperatura, etc.). Los materiales estudiados fueron el metacrilato de poli(etilenglicol) con 4-5 unidades (PEGMA<sub>4-5</sub>) y el metacrilato de poli(etilenglicol) hidroxietilo con 5 unidades de PEG y un grupo terminal hidroxilo, PEGHEMA. Los datos experimentales de la polimerización vía radicales libres en masa usando un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) bajo condiciones de reacción isotérmicas y no isotérmicas. La presencia del grupo hidroxilo en el PEGHMA resulta en una velocidad de polimerización más rápida en comparación con el PEGMA<sub>4-5</sub>. En las polimerizaciones a bajas temperaturas (60-90 °C, donde se llevaron a cabo los experimentos isotérmicos) no se encontró una cantidad apreciable de despropagación. Sin embargo, a temperaturas superiores a 120 °C, la despropagación puede tener un efecto significativo. Por lo tanto, solo en los experimentos no isotérmicos se pueden llevar a cabo a temperaturas superiores a 120 °C(4). Durante la polimerización en masa, la viscosidad del medio de reacción aumenta considerablemente a medida que la polimerización avanza, creando una resistencia de difusión significativa a los macroradicales para encontrar otro y terminar su crecimiento. Como resultado, la velocidad de terminación disminuye mientras la velocidad de polimerización aumenta significativamente, conduciendo a una autoaceleración de la velocidad de polimerización. Por lo tanto, se obtienen conversiones limitadas de monómero (<100%)(5),(6).

El equipo de investigación de Zapata González et al. llevó a cabo la homopolimerización de DEAEMA en solución en presencia de un iniciador térmico como el ACVA y en etanol como solvente, a 70 °C durante 240 minutos, en donde el incremento

de la concentración inicial de iniciador conduce a un incremento en la velocidad de polimerización. De igual forma, cualquier concentración de iniciador, los efectos de inhibición y terminación son insignificantes hasta 120 minutos.(2)

En el presente trabajo, se estudia la homopolimerización de DEAEMA y PEGMA<sub>9</sub> en temperaturas moderadas y altas vía radicales libres, con el propósito de conocer su información cinética, ya que actualmente se cuenta con muy poca información.

## Parte experimental

### Materiales

Los monómeros, removedor de inhibidor e iniciador térmico se adquirieron de Sigma-Aldrich. El metacrilato de 2-(dietilamino)etilo (DEAEMA, 99%) se purificó mediante agitación durante 30 minutos con removedor de hidroquinona. El metacrilato de poli(etilenglicol) (PEGMA<sub>9</sub>) de  $M_n = 500$  g/mol se purificó mediante agitación durante 60 minutos con removedor de hidroquinona. El iniciador térmico azobisisobutironitrilo (AIBN), fue utilizado tal como se recibió.

Todas las polimerizaciones en solución se prepararon con *m*-xileno. Mientras que las polimerizaciones en masa se prepararon en tubos para ignición de vidrio pared gruesa 16X125 mm.

### Polimerización en masa

Las cantidades establecidas de monómero (DEAEMA o PEGMA<sub>9</sub>), iniciador térmico (AIBN) son introducidas en un tubo para ignición de vidrio pared gruesa. Una vez homogenizada la mezcla en un equipo Vortex, se llevan a cabo tres ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento y el tubo es sellado utilizando un soplete de gas LP/oxígeno. El tubo es colocado en un baño de aceite (a temperatura controlada de 70, 95 y 120 °C). Concluido el tiempo de reacción, el tubo se retira del baño de aceite y se coloca en un vaso de vidrio con agua y hielo para detener la reacción. Posteriormente, un análisis de espectroscopia <sup>1</sup>H-RMN del crudo de reacción se lleva a cabo para determinar la conversión.

### Polimerización en solución

Las cantidades establecidas de monómero (DEAEMA o PEGMA<sub>9</sub>), iniciador térmico

(AIBN) y solvente (*m*-xileno) se homogenizan con ayuda de un equipo Vortex, posteriormente se coloca la mezcla en un matraz bola de 3 bocas de 50 mL bajo agitación magnética y con un flujo de argón constate. El matraz se coloca en un baño de aceite (a temperatura controlada de 70, 95 y 120 °C). Se toman alícuotas a diferentes tiempos de reacción para realizar un análisis de <sup>1</sup>H-RMN.

### Instrumentación

Para determinar la conversión de las homopolimerizaciones en masa y solución se utilizó un equipo de <sup>1</sup>H-RMN de 400MHz (Bruker Advance-400) a 25 °C y 16 scans. Los espectros se analizaron con ayuda del software Top Spin.

Las muestras se prepararon en tubos de RMN de 5 mm de diámetro con 20 mg de muestra en 1 mL de CDCl<sub>3</sub> como solvente.

### Diseño experimental

Es posible optimizar los recursos necesarios para llevar a cabo la experimentación, con el soporte de un diseño de experimentos de superficie de respuesta "Box Behnken" de tres niveles (temperatura, % sólidos totales, relación molar de monómero: iniciador). Esto es para cada uno de los monómeros antes mencionados, además se puede proveer una amplia información para poder maximizar la conversión en las reacciones de polimerización correspondientes.

Con ayuda del software Minitab, se obtienen 15 corridas de experimentos para cada uno de los monómeros antes mencionados con diferentes temperaturas (70, 95 y 120 °C), relación molar de [monómero]:[iniciador] (500:1, 500:3 y 500:5) y % sólidos totales (25,50 y 100 %).

### Resultados y discusión

En la Tabla 1 se reporta los resultados de conversión (X) y el tiempo (minutos) en que se alcanza dicha conversión correspondiente a los 15 experimentos para el PEGMA<sub>9</sub>, contemplando 3 repeticiones de reproducibilidad de la corrida P-95-25-3.

En la Tabla 2 se reporta los resultados de conversión (X) y el tiempo (minutos) en que se alcanza dicha conversión correspondiente a los 15 experimentos para el DEAEMA,

contemplando 3 repeticiones de reproducibilidad de la corrida D-95-25-3.

**Tabla 1.** Diseño de experimento para PEGMA<sub>9</sub>

ID <sup>a)</sup>	Conversión máx. (%)	Tiempo máx. (min)
P-70-100-3	11.6	10
P-70-50-3	52.1	90
P-70-25-1	1.0	360
P-70-25-5	83.0	360
P-95-100-1	15.3	6
P-95-50-1	76.3	90
P-95-100-5	26.9	6
P-95-50-5	91.9	100
P-95-25-3	81.0	180
P-95-25-3	82.6	180
P-95-25-3	81.0	180
P-120-100-3	50.5	4
P-120-50-3	64.4	90
P-120-25-1	30.0	90
P-120-25-5	52.3	90

a) = La nomenclatura se lee de la siguiente manera "Monómero-Temperatura-% Sólidos totales-Relación molar de iniciador".

**Tabla 2.** Diseño de experimento para DEAEMA.

ID <sup>a)</sup>	Conversión máx. (%)	Tiempo máx. (min)
D-70-100-3	94.2	180
D-70-50-3	71.2	240
D-70-25-1	56.6	420
D-70-25-5	58.4	180
D-95-100-1	78.4	60
D-95-50-1	70.1	100
D-95-100-5	86.1	60
D-95-50-5	91.8	100
D-95-25-3	75.8	100
D-95-25-3	70.7	100
D-95-25-3	75.8	100
D-120-100-3	53.2	30
D-120-50-3	66.1	90
D-120-25-1	36.4	90
D-120-25-5	59.2	60

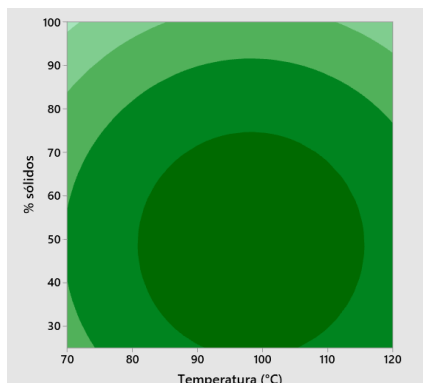
a) = La nomenclatura se lee de la siguiente manera "Monómero-Temperatura-% Sólidos totales-Relación molar de iniciador".

### Homopolimerización de PEGMA<sub>9</sub>

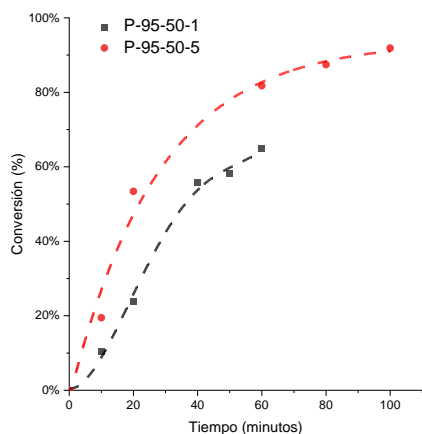
La Figura 1 muestra las zonas de conversión máxima *versus* el % sólidos totales, temperatura (°C) para llevar a cabo la homopolimerización de PEGMA<sub>9</sub> con una relación molar de monómero: iniciador de 500:3. Resaltando que, es posible trabajar a temperaturas altas (>100 °C) y seguir



obteniendo valores altos de conversión. Aunque no es conveniente llevar a cabo la homopolimerización en masa, ya que se presenta un fuerte efecto de autoaceleración y se obtienen valores bajos de conversión. Por lo tanto, para optimizar los valores de conversión, es necesario trabajar hasta 70% de sólidos totales.



**Figura 1.** Gráfica de contorno para poli(PEGMA<sub>9</sub>) de conversión vs % sólidos totales, temperatura.



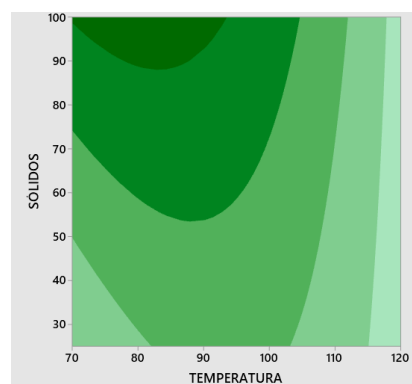
**Figura 2.** Gráfica de los perfiles de conversión de PEGMA<sub>9</sub> para la variación de relación molar [monómero]:[iniciador].

La Figura 2 muestra el perfil de conversión (X) versus tiempo (minutos) para la variación de relación molar [monómero]:[iniciador] de 500:5 y 500:1, manteniendo una temperatura de 95 °C y 50% de sólidos totales. Se observa que se obtiene una mayor velocidad de polimerización con el incremento de la concentración inicial de iniciador, debido a la generación mayor de radicales primarios

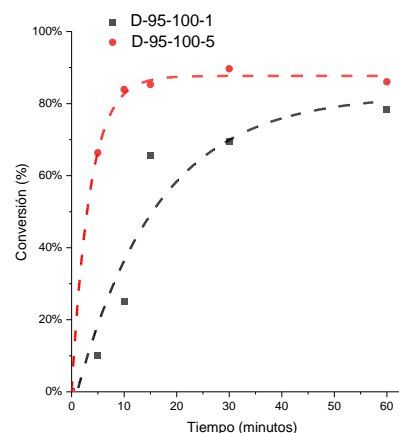
provenientes de la descomposición del AIBN. Esto resulta en que se alcanza el plateau con una conversión aproximada del 92%.

### Homopolimerización de DEAEMA

La Figura 3 muestra las zonas de conversión máxima versus % sólidos totales, temperatura (°C) para llevar a cabo la homopolimerización de DEAEMA con una relación molar de [monómero]:[iniciador] de 500:3. Resaltando que, es posible trabajar a altas temperaturas (>100 °C) con alto % de sólidos totales, obteniendo valores altos de conversión.



**Figura 3.** Gráfica de contorno para poli(DEAEMA) de conversión vs % sólidos totales, temperatura.



**Figura 4.** Gráfica de los perfiles de conversión de DEAEMA para la variación de relación molar [monómero]:[iniciador].

La Figura 4 muestra el perfil de conversión (X) versus tiempo (minutos) para la variación de relación molar [monómero]:[iniciador] de 500:5 y 500:1 respectivamente, manteniendo

una temperatura de 95 °C y 100% de sólidos totales. Se observa que, se obtiene una mayor velocidad de polimerización con el incremento de concentración inicial de iniciador. Por lo tanto, se alcanza el plateau con una conversión aproximada del 86%.

### Conclusiones

El incremento de temperatura, % sólidos y concentración de iniciador aumentan la velocidad de polimerización, por lo cual resulta en una mayor conversión para el DEAEMA. Mientras que, el incremento de temperatura, % sólidos totales en un rango de 25-70 %, relación molar de monómero: iniciador de hasta 500:4 aumentan la velocidad de polimerización, por lo cual resulta en una mayor conversión para el PEGMA<sub>9</sub>.

Se busca trabajar a temperaturas altas (>100 °C) en ambos monómeros. Sin embargo, el PEGMA presenta un efecto más fuerte de autoaceleración que el DEAEMA.

En temperaturas demasiado altas (>120 °C) se presenta el fenómeno de despropagación en ambos monómeros.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen al CIQA por el financiamiento del proyecto interno 6754.

Eduardo Martínez Rivera agradece al CONAHCYT por la beca de maestría.

### Referencias.

1. Arredondo, J.; Champagne, P.; Cunningham, M. F. RAFT-mediated polymerisation of dialkylaminoethyl methacrylates in tert -butanol. *Polymer Chemistry* **2019**, *10*(15), 1938–1946. doi:10.1039/C8PY01803K.
2. Quiñonez-Angulo, P.; Ruiz-Villegas, J.; Licea-Claverie, Á.; Ramirez-Jiménez, A.; Miranda-Soto, V.; Zapata-González, I. A kinetic study, thermal analysis and kinetic modeling on homo and copolymerization of 2-(N,N-diethylamino)ethyl methacrylate and PEGMA. *European Polymer Journal* **2018**, *109*, 347–359. doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.10.002.

3. Shahalom, S.; Tong, T.; Emmett, S.; Saunders, B. R. Poly(DEAEMA- co-PEGMA): A New pH-Responsive Comb Copolymer Stabilizer for Emulsions and Dispersions. *Langmuir* **2006**, *22*(20), 8311–8317. doi:10.1021/la061229g.

4. Siddiqui, M. N.; Achilias, D. S.; Redhwi, H. H. Effect of the side ethylene glycol and hydroxyl groups on the polymerization kinetics of oligo(ethylene glycol methacrylates). An experimental and modeling investigation. *Polymer Chemistry* **2020**, *11*(22), 3732–3746. doi:10.1039/D0PY00498G.

5. Achilias, D. S. A Review of Modeling of Diffusion Controlled Polymerization Reactions. *Macromolecular Theory and Simulations* **2007**, *16*(4), 319–347. doi:10.1002/mats.200700003.

6. Achilias, D. S.; Verros, G. D. Modeling of diffusion-controlled reactions in free radical solution and bulk polymerization: Model validation by DSC experiments. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *116*(3), 1842–1856. doi:10.1002/app.31675.

## Copolimerización en miniemulsión de monómeros metacrílicos: Efecto de la concentración de iniciador y de tensoactivo

Rony Alexis Maldonado-Carranza<sup>a</sup>, Francisco Javier Enríquez-Medrano<sup>a</sup>, Luis Osvaldo García-Molina<sup>a</sup>, Beatriz Elvira Reyes-Vielma<sup>a</sup>, María Esther Treviño-Martínez<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> 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 \*esther.trevino@ciqa.edu.mx

**Resumen:** Se prepararon nanopartículas poliméricas (NPPs) de poli(metacrilato de metilo-co-ácido metacrílico), [P(MMA-co-MAA)] en una relación molar de 2/1, mediante la técnica de polimerización en miniemulsión. Se investigó el efecto de la concentración del peróxido de benzoilo [BPO] y del dodecilsulfato de sodio [SDS], sobre la tasa de polimerización, el diámetro promedio de las partículas ( $D_p$ ) y el número de partículas ( $N_p$ ). Al mantener constante la [SDS], la conversión final (83 a 96 %) mostró una dependencia directa de la [BPO]. En contraste, el  $D_p$  (34 a 87 nm) presentó una dependencia inversa con la [BPO] y la [SDS]. El  $N_p$  se mantuvo constante durante el avance de la reacción a concentraciones bajas e intermedias de SDS, alineándose con el comportamiento típico de una polimerización en miniemulsión. Sin embargo, se registró un aumento del  $N_p$  al incrementar la [SDS], sugiriendo una nucleación secundaria. Se observó una ligera deriva en la composición del copolímero con el avance de la reacción, lo cual corresponde a una polimerización por lotes.

### Introducción.

Las nanopartículas poliméricas (NPPs) que se emplean en la encapsulación de fármacos, para proporcionarles protección y permitir su liberación controlada, son de gran importancia para aplicaciones farmacéuticas. Estas NPPs se pueden obtener mediante procesos de polimerización en medios dispersos acuosos, como es el caso de la polimerización en miniemulsión.<sup>1</sup> En este tipo de polimerizaciones la nucleación de las partículas ocurre, primordialmente, por la entrada de radicales a las gotas de monómero. Si todas las gotas son nucleadas, el número final de partículas ( $N_p$ ) es aproximadamente igual al número inicial de gotas. La nucleación directa de las gotas, gracias a un sistema eficaz de tensoactivo/agente hidrófobo, minimiza (o evita) la difusión de monómero a través de la fase continua, lo que permite la encapsulación de compuestos hidrófobos *in situ* (directamente en el sitio de reacción).<sup>2</sup> La polimerización en miniemulsión de monómeros de alta solubilidad en agua presenta desafíos para el control de la difusión de monómero hacia la fase acuosa, y por lo tanto, el control de la formación de nuevas partículas (nucleación secundaria). No obstante, se ha demostrado que es posible

trabajar con monómeros hidrófilos, como el metacrilato de metilo (MMA) y el acetato de vinilo. En estos casos, la nucleación secundaria se evitó mediante el uso de un iniciador hidrófobo.<sup>3-4</sup>

El copolímero de interés, P(MMA-co-MAA) 2/1 mol/mol, es un análogo en composición al Eudragit® S100 (ES100); el cual está aprobado por la FDA (Food and Drug Administration) y se utiliza para la encapsulación de fármacos para su liberación controlada a pH > 7.<sup>5</sup>

El objetivo de este trabajo fue establecer las concentraciones óptimas del iniciador hidrófobo (peróxido de benzoilo, BPO) y del tensoactivo aniónico (dodecilsulfato de sodio, SDS) que permitieran la obtención de NPs de P(MMA-co-MAA) mediante la técnica de polimerización en miniemulsión.

### Parte experimental.

**Materiales.** Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Los monómeros, metacrilato de metilo (MMA, 98 % de pureza) y ácido metacrílico (MAA, 99 % de pureza), se pasaron por una columna empacada para eliminar el inhibidor. El iniciador, peróxido de benzoilo (BPO), se purificó por recristalización en una mezcla de disolventes mixtos (cloroformo/metanol). Se

utilizó acrilato de octadecilo (ODA, 97 % de pureza) como agente hidrófobo, dodecilsulfato de sodio (SDS, 98.5 % de pureza) como tensoactivo. Para la caracterización por RMN se utilizó dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d<sub>6</sub>, 99.9 %).

### Polimerización en miniemulsión.

En la Tabla 1 se muestran las formulaciones empleadas. La fase acuosa se preparó disolviendo el SDS en agua desionizada. Mientras que la fase oleosa se preparó disolviendo el ODA y el BPO en la mezcla de monómeros MMA/MAA 2/1 (mol/mol). Se mezcló la fase oleosa con la fase acuosa y se homogenizaron aplicando energía de ultrasonido (sonicador QSonica, Q700CA) a 50 W por 20 min. Se utilizó un baño de hielo durante este paso para evitar la degradación indeseada del iniciador. La miniemulsión se transfirió a un reactor de vidrio enchaquetado de 100 mL equipado con un sistema de reflujo (Fisher Scientific, 9510) y agitación mecánica (IKA, RW20). La mezcla de reacción se purgó durante 1 h con Ar grado UAP, a temperatura ambiente y agitación de 400 rpm. Transcurrido este tiempo, se incrementó la temperatura hasta 70 °C y se mantuvo una agitación constante de 650 rpm por 3 h.

Se tomaron muestras durante la reacción para determinar la conversión del monómero por gravimetría y el D<sub>p</sub> por dispersión de luz dinámica (DLS) en un equipo Microtrac Nanotracs Wave II Q (W3575). La muestra se preparó disolviendo 3 gotas del látex en 5 mL de agua desionizada. La determinación se realizó a 25 °C y el valor reportado es el promedio de 9 mediciones de 40 s cada una. La composición de los copolímeros se determinó mediante <sup>1</sup>H-RMN en un equipo Bruker de 400 MHz.

**Tabla 1.** Formulaciones de polimerizaciones en miniemulsión de MMA/MAA

Reacción	Fase acuosa			Fase oleosa		
	Agua (g)	SDS (g)	BPO (g)	MMA (g)	MAA (g)	ODA (g)
<b>B05-S1</b>	88	0.1	0.05	7	3	0.4
<b>B05-S4</b>	88	0.4	0.05	7	3	0.4
<b>B05-S6</b>	88	0.6	0.05	7	3	0.4
<b>B1-S1</b>	88	0.1	0.1	7	3	0.4
<b>B1-S4</b>	88	0.4	0.1	7	3	0.4
<b>B1-S6</b>	88	0.6	0.1	7	3	0.4
<b>B5-S1</b>	88	0.1	0.5	7	3	0.4
<b>B5-S4</b>	88	0.4	0.5	7	3	0.4
<b>B5-S6</b>	88	0.6	0.5	7	3	0.4

### Resultados y Discusión.

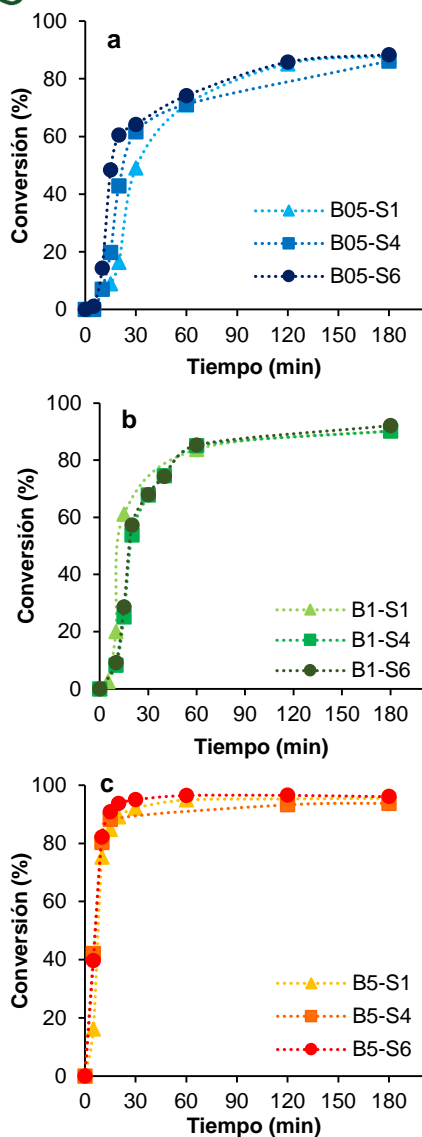
Se realizaron una serie de copolimerizaciones de MMA con MAA (2/1 mol/mol) variando las cantidades de BPO y SDS con el propósito de encontrar las condiciones que permitieran la copolimerización con una mínima nucleación secundaria.

En la **Figura 1** se presenta el efecto de la concentración de BPO y SDS sobre la conversión de los monómeros. En general, se alcanzaron tasas de polimerización y conversiones finales más altas cuando se incrementó la concentración de BPO. Este comportamiento coincide con lo observado para la polimerización de monómeros metacrílicos, donde la tasa de polimerización es mayor a medida que se incrementa la concentración del iniciador BPO.<sup>6</sup>

La tasa de polimerización en una emulsión depende directamente de la constante de velocidad de propagación,  $k_p$ , la concentración de monómero en las partículas,  $[M_p]$ , el número promedio de radicales por partícula,  $\bar{n}$ , y el número de partículas de polímero,  $N_p$ , según la siguiente ecuación:<sup>7</sup>

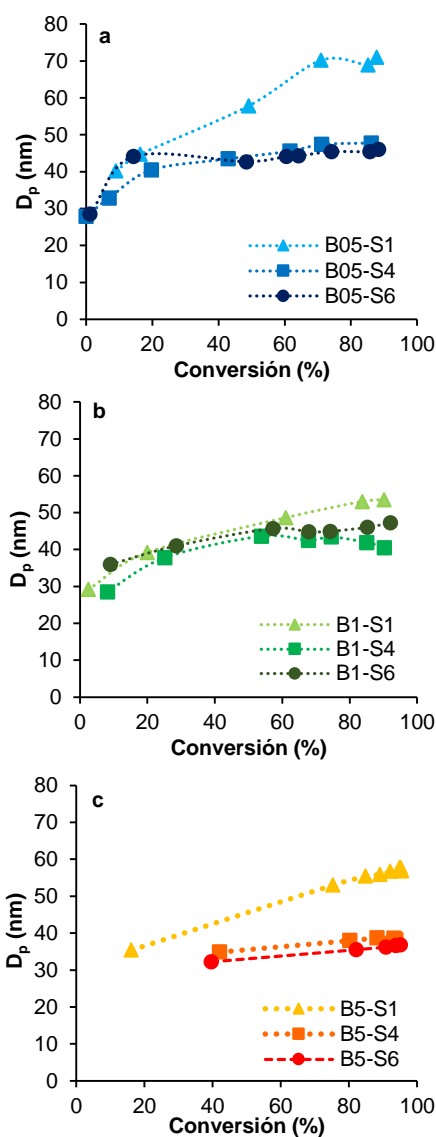
$$R_p = \frac{k_p[M_p]\bar{n}N_p}{N_A}$$

La  $k_p$  y la  $[M_p]$  tienen, en teoría, valores constantes en todas las reacciones, pero el  $\bar{n}$  incrementa con el aumento en la concentración de iniciador, ya que se generan más radicales primarios dentro de las partículas.



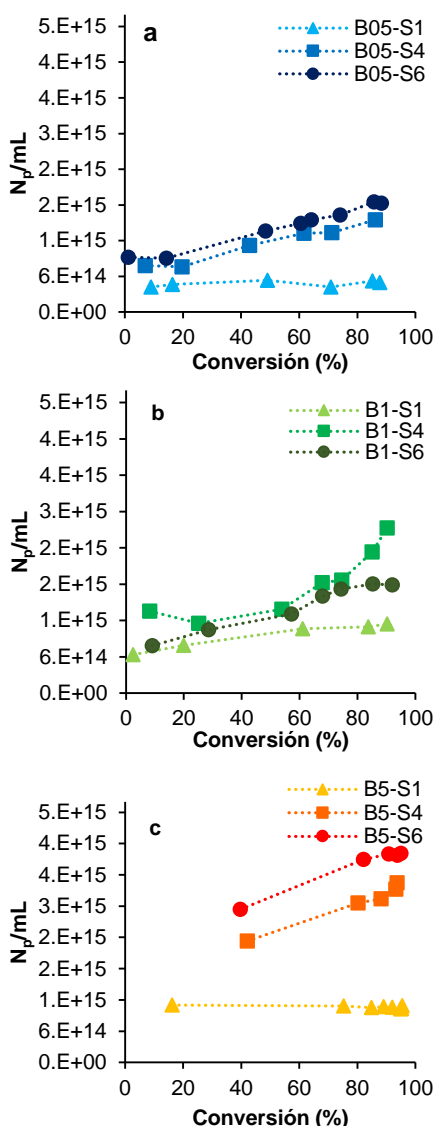
**Figura 1.** Efecto de la concentración de BPO y SDS sobre la conversión para la copolimerización en miniemulsión de MMA/MAA (2/1; mol/mol).

En cuanto a la evolución del  $D_p$  con el avance de la reacción (**Figura 2**), se puede observar que la mayor concentración de SDS, al mantener fija la cantidad de BPO, ocasiona una disminución en el valor de  $D_p$ . Esto se explica porque una mayor concentración de SDS permite la formación y estabilización de partículas más pequeñas.<sup>8</sup>



**Figura 2.** Efecto de la concentración de BPO y SDS sobre el  $D_p$  en la copolimerización en miniemulsión de MMA/MAA (2/1; mol/mol).

En la **Figura 3** se puede observar que el  $N_p$  aumentó durante el transcurso de la reacción cuando se utilizó una concentración media y alta de SDS (0.4 y 0.6 g, respectivamente); a cualquier concentración de BPO. Los mejores resultados, en cuanto a la inhibición de la nucleación secundaria se obtuvieron para la combinación de una mayor concentración de BPO con la concentración más baja de SDS (B5-S1 en **Figura 3c**).



**Figura 3.** Efecto de la concentración de BPO y SDS sobre el  $N_p$ /mL en la copolimerización en miniemulsión de MMA/MAA (2/1; mol/mol).

En la polimerización en miniemulsión la adición del agente hidrófobo y la baja dispersidad en la distribución de tamaño de las gotas de monómero, minimiza la difusión de monómero a través de la fase acuosa, sin embargo, esto se ve afectado por la solubilidad del monómero en el agua.<sup>8</sup> La generación de nuevas partículas se debe a procesos de nucleación secundaria (nucleación micelar y homogénea). En este caso, la nucleación secundaria fue favorecida por la solubilidad en agua del MAA y el MMA (9.8 y 1.53 % p a 20°C, respectivamente).<sup>9</sup> La

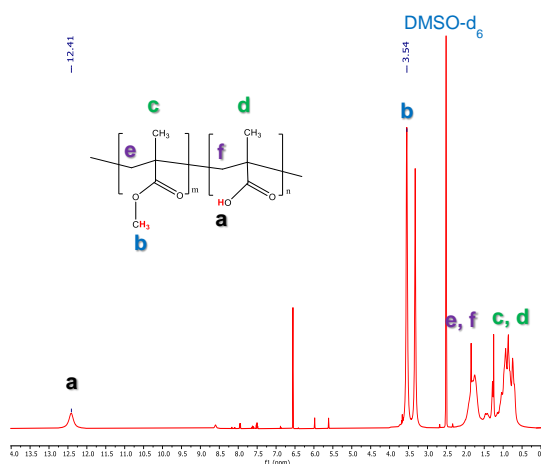
homopolimerización del MAA en la fase acuosa conduciría a la obtención de un polímero soluble en agua (PMAA), el cual no precipitaría para dar lugar a la formación de una partícula. La adición del MMA a las cadenas del copolímero es la que proporcionaría un cierto nivel de hidrofobicidad que conduce a la precipitación y formación de nuevas partículas. Se ha reportado que, en la polimerización en miniemulsión de monómeros acrílicos, la nucleación secundaria es más significativa en sistemas que utilizan MMA y, aunque limitan, no eliminan por completo la generación de nuevas partículas.<sup>10,11</sup> Otro factor que pudo haber favoreciendo la nucleación micelar, es la concentración de SDS. Para que en el medio acuoso se formen micelas, la concentración del tensoactivo tiene que ser igual o mayor a su concentración micelar crítica (CMC). El SDS tiene una CMC de 2.0 g/L,<sup>12</sup> y en las formulaciones se está utilizando una concentración de 1.1, 4.5, 6.8 g/L (para 0.1, 0.4 y 0.6 g de SDS, respectivamente). En principio, si la concentración de SDS es mayor a su CMC no necesariamente implica la presencia de micelas. Según la teoría, en una miniemulsión se presenta un área interfacial muy extensa debido a la gran cantidad de gotas de tamaño reducido. Como resultado, el tensoactivo se encuentra completamente adsorbido en la superficie de las gotas, en lugar de formar micelas.<sup>8</sup> Sin embargo, los resultados muestran que con 0.4 y 0.6 g de SDS hay un exceso de moléculas de tensoactivo libres que podrían formar micelas y, por lo tanto, nuevas partículas. Por otro lado, la cantidad de 0.1 g de SDS parece ser suficiente para estabilizar las partículas.

La composición molar del copolímero P(MMA-co-MAA), a diferentes conversiones, se determinó a partir de su espectro de <sup>1</sup>H-RMN en DMSO-d<sub>6</sub> (Figura 4). La composición se calculó examinando la relación relativa de las intensidades de las señales correspondientes al hidrógeno ácido del grupo -COOH del MAA en un desplazamiento químico de 12.10 ppm y la del metilo del grupo éster -COOCH<sub>3</sub> del MMA en 3.55 ppm. El cálculo de la composición se realizó con las siguientes ecuaciones:

$$n_{m_1} = \frac{\text{Integral de los protones de } m_1}{\text{Número de protones de } m_1} \quad (1)$$

$$\% \text{ mol } m_1 = \frac{n_{m_1} * 100}{n_{m_1} + n_{m_2}} \quad (2)$$

$n_{m_1}$  = moles relativos del monómero 1  
 $m$  = monómero  
 $m_1$  = monómero 1  
 $m_2$  = monómero 2



**Figura 4.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del copolímero P(MMA-co-MAA), B05-S1.

Como se puede apreciar en la **Tabla 2**, a bajas conversiones, las cadenas de copolímero tienen una concentración de MMA mayor que la de la mezcla de monómeros en la alimentación. Se observa una deriva en la composición a diferentes conversiones, alcanzándose una relación molar final de 65/35, similar a la del copolímero comercial Eudragit® S100.

**Tabla 2.** Variación en la composición con la conversión del P(MMA-co-MAA) relación molar 2/1 (reacción B05-S1):

Conversión (%)	MMA (% mol)	MAA (% mol)
5	77	23
34	69	31
88	65	35

Durante la copolimerización por radicales libres, la composición de las cadenas poliméricas se ve influenciada por la reactividad relativa y la concentración de los monómeros. La escasa información sobre las

relaciones de reactividad para el par de monómeros permite predecir que su reactividad sería en el siguiente orden: MAA > MMA.<sup>13</sup> No obstante, la solubilidad del MAA en agua es considerablemente superior a la del MMA,<sup>14</sup> lo que implica que la concentración de MMA en el sitio de reacción será mayor que en la mezcla de monómeros. Esto afecta tanto la estabilidad coloidal de las partículas como la composición de las cadenas del copolímero.

### Conclusiones.

Se logró la obtención de nanopartículas de P(MMA-co-MAA) de entre 30 a 70 nm a través la técnica de polimerización en miniemulsión. La concentración de SDS tiene un efecto sobre la nucleación secundaria de partículas. La menor concentración de SDS (0.1 g) es la más apropiada para evitar la generación de partículas por mecanismos de nucleación secundaria. Esta concentración de SDS en combinación con la concentración más alta de BPO fue la más adecuada para lograr una mayor conversión del monómero sin nucleación secundaria.

La relación molar final del copolímero es muy cercana al 2/1 (mol/mol), lo que posiblemente permite la liberación de compuestos activos encapsulados a pH > 7.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen al CONAHCyT por la beca otorgada a Rony Maldonado.

### Referencias.

- (1) Ahmed, A.; Arian, M. F.; Khan, M. Q. *Nanomaterials Recycling Standards. Nanomaterials Recycling* **2022**, 249–268.
- (2) Landfester, K. *Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. Angewandte Chemie - International Edition. Wiley-VCH Verlag* June 8, 2009, pp 4488–4507.
- (3) Wu, X. Q.; Schork, F. J. Batch and Semibatch Mini/Macroemulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Comonomers. *Ind Eng Chem Res* **2000**, 39 (8), 2855–2865.
- (4) Wang, S.; Schork, F. J. Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate with

- Nonionic Surfactant. *J Appl Polym Sci* **1994**, *54* (13), 2157–2164.
- (5) Madhavi, M.; Madhavi, K.; Jithan, A. V. Preparation and in Vitro/in Vivo Characterization of Curcumin Microspheres Intended to Treat Colon Cancer. *J Pharm Bioallied Sci* **2012**, *4* (2), 164–171.
- (6) Przesławski, G.; Szcześniak, K.; Gajewski, P.; Marcinkowska, A. Influence of Initiator Concentration on the Polymerization Course of Methacrylate Bone Cement. *Polymers (Basel)* **2022**, *14* (22).
- (7) Odian, G. Principles of Polymerization. *Principles of Polymerization* **2004**.
- (8) Lovell, P. A.; Schork, F. J. Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*. American Chemical Society November 9, 2020, pp 4396–4441.
- (9) Merck | Mexico | Life Science Products & Service Solutions. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/en> (accessed 2024-10-16).
- (10) Udagama, R.; de las Heras Alarcón, C.; Keddie, J. L.; Tsavalas, J. G.; Bourgeat-Lami, E.; Mckenna, T. F. L. Acrylic-Alkyd Hybrids: Secondary Nucleation, Particle Morphology, and Limiting Conversions. *Macromol React Eng* **2014**, *8* (9), 622–638.
- (11) Lin, C. T.; Chiu, W. Y.; Lu, H. C.; Meliana, Y.; Chern, C. S. Miniemulsion Copolymerizations of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate in the Presence of Reactive Costabilizer. *J Appl Polym Sci* **2010**, *115* (5), 2786–2793.
- (12) Jurado, E.; García-Román, M.; Luzón, G.; Altmajer-Vaz, D.; Jiménez-Pérez, J. L. Optimization of Lipase Performance in Detergent Formulations for Hard Surfaces. *Ind Eng Chem Res* **2011**, *50* (20), 11502–11510.
- (13) Polowiński, S.; Polowiński, S. Copolymerization of Methacrylic Acid with Methyl Methacrylate on a Polyethylene Glycol Matrix. *EurPJ* **1983**, *19* (8), 679–681.
- (14) Bauer, W. Methacrylic Acid and Derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2011.



## Modelado y Control de la Composición de Copolímeros Usando el Método de la Propiedad Instantánea en Diferentes Químicas de Polimerización

Diana B. Esqueda Velázquez<sup>a</sup>, Héctor R. López González<sup>a</sup>, Enrique Saldívar Guerra<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>) Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Col. San José de los Cerritos, CP 25294  
\* enrique.saldivar@ciqa.edu.mx

**Resumen:** El método de la propiedad instantánea [1,2] se ha utilizado por varias décadas en la síntesis de moléculas de polímero de arquitectura definida para el control de las características estructurales críticas de estos materiales, en particular, para el control de la distribución de pesos moleculares y/o la composición del copolímero [2]. A través de los años, en nuestro grupo hemos aplicado esta técnica en procesos de polimerización en emulsión y, más recientemente, en polimerizaciones aniónica y por apertura de anillo. En este trabajo se revisa este método, se demuestra su aplicabilidad en diferentes químicas de polimerización y se discuten nuestros resultados recientes en polimerización por apertura de anillo. El objetivo en este último caso fue sintetizar un copolímero aleatorio de poliéster (poli( $\epsilon$ -caprolactona-co-brasilato de etileno)) de composición constante, con cristalinidad reducida, para controlar su velocidad de degradación hidrolítica vía la distribución uniforme del comonomero de cadena larga (brasilato de etileno) a lo largo de la cadena copolimérica.

### Introducción

En las polimerizaciones por crecimiento de cadena, tales como las polimerizaciones por radicales libres o por catálisis de coordinación, la formación de cada cadena polimérica se efectúa en tiempos muy cortos,  $\sim 1$  s o menos. Las características  $P(t)$  ( $t$ =tiempo de reacción) de la cadena formada, por ejemplo su longitud o su composición, dependerán de las condiciones instantáneas existentes en el reactor en el momento en que se forma la cadena, condiciones manipulables en buena medida ( $F_{in}(t)$ ,  $T(t)$ ,  $I(t)$ ...); mismas que incluyen, por ejemplo, el flujo de entrada de algún reactivo,  $F_{in}(t)$ , la temperatura del medio de reacción,  $T(t)$ , la concentración de iniciador remanente,  $I(t)$ , etc.

Generalmente, en la producción de un polímero a nivel industrial, se desea mantener constantes ciertas propiedades de las cadenas que se forman a diferentes tiempos de reacción ( $P(t) = \text{cte.}$ ); es decir, que las cadenas que se van formando a diferentes tiempos en el proceso, tengan propiedades uniformes. Sin embargo, en otros casos, es posible que se desee que las propiedades de las cadenas formadas sigan otra trayectoria (no constante), pero pre-especificada,  $\phi(t)$ , a través del tiempo de reacción tal que  $P(t) =$

$\phi(t)$ . Este último caso es particularmente interesante en procesos de polimerización vivientes, en los que el tiempo de formación de cada cadena es comparable al tiempo que dura el proceso completo (típicamente en el orden de horas). En estos casos, es posible que se desee formar, por ejemplo, un copolímero en gradiente, cuya composición a lo largo de la cadena vaya variando en una forma prescrita ( $\phi(t)$ ). En cualquier caso, tanto cuando se tiene una formación casi instantánea de la cadena, como cuando se tienen polimerizaciones vivientes con tiempos largos de formación de cadenas, las condiciones de reacción instantáneas determinan la composición instantánea promedio de los segmentos de cadenas que se están formando, o la longitud promedio en el caso no viviente. Esta característica implica que, si se manipulan las condiciones instantáneas de la reacción a lo largo del proceso, se pueden controlar las propiedades de las cadenas formadas (o de los segmentos formados en el caso viviente) siguiendo una trayectoria prescrita ( $P(t) = \phi(t)$ ). Este principio constituye la esencia del método de la propiedad instantánea (MPI), que se ha utilizado en la ingeniería de reacciones de polimerización por más de 30 años, e incluso

antes en forma más burda en procesos industriales.

Aunque ciertas formas de esta técnica aparecieron en la literatura científica en la década de los 1980s orientadas a controlar la composición de copolímeros en polimerización en emulsión [3,4], el primer reporte sistemático y generalizado que utiliza esta técnica parece ser el de Kozub y MacGregor en 1992, seguido del trabajo de Saldívar y Ray en 1997. La principal diferencia de estos trabajos con respecto a las aplicaciones de la década anterior, residen en que extienden el control a más de una variable (por ejemplo, composición del copolímero y del peso molecular simultáneamente) y proporcionan un marco teórico más general. Es importante señalar que la aplicación de esta técnica requiere del uso de un reactor operando en régimen semicontinuo (en el caso de que se requiera alimentar un flujo de reactivo), o por lotes (cuando únicamente se varían condiciones de operación, como la temperatura, que no implican entrada o salida de material del reactor).

En este trabajo se reportan las aplicaciones que hemos realizado de esta técnica a lo largo de tres décadas en tres diferentes químicas de polimerización: i) polimerización en emulsión, ii) polimerización aniónica; y iii) polimerización por apertura de anillo, lo que demuestra su versatilidad y amplio rango de aplicaciones.

## Parte experimental y metodológica

**Proceso en emulsión.** Los materiales utilizados fueron los monómeros de metacrilato de metilo (MMA,  $M_1$ ) y acetato de vinilo (AcV,  $M_2$ ), persulfato de potasio (iniciador), dodecil sulfato de sodio (tensoactivo), cloroformo (agente de transferencia de cadena, ATC) y agua deionizada. La pureza y tratamiento de los mismos, así como el procedimiento experimental seguido están detallados en [2]. La carga inicial del reactor sólo involucró al acetato de vinilo (monómero "lento") en su totalidad y una pequeña porción de MMA para lograr una composición 50/50 en peso. El resto de MMA se alimentó en forma semicontinua para mantener dicha

composición. Similarmente, el cloroformo se alimentó en forma semicontinua para mantener un peso molecular aproximadamente constante. El control de composición en este sistema representa un reto significativo dada la disparidad en la reactividad de los monómeros ( $r_1=20$  y  $r_2=0.015$ ) [5].

**Copolimerización aniónica.** Se estudiaron dos sistemas, pero uno de ellos es de carácter confidencial pues fue desarrollado con un socio industrial; sin embargo, el segundo de ellos fue con los monómeros mirceno y 4-metil estireno, utilizando butil litio como iniciador aniónico y ciclohexano como solvente. Las especificaciones de los materiales utilizados y los procedimientos están descritos en [6].

**Copolimerización por apertura de anillo.** Los monómeros (M) utilizados fueron  $\epsilon$ -caprolactona (CLA,  $M_1$ ) y brasilato de etilo (BE,  $M_2$ ). El sistema de iniciador/catalizador usado fue BzOH:TBD (alcohol bencílico: triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno) y los experimentos de copolimerización se efectuaron en solución de tolueno (S) a 100 °C. La formulación usada (moles) fue:

$$M1/M2/BzOH/TBD/S = 500/500/2.5/12.5/1000$$

La calidad y preparación de los reactivos y el procedimiento de reacción se detallan en la tesis de maestría (CIQA) de Diana Esqueda [7]. La composición objetivo del copolímero fue constante a 50/50 molar.

## Procedimiento de cálculo para aplicación del método de la propiedad instantánea

1. Se construye un modelo matemático (MM) para la copolimerización (modelo terminal). Modelo resultante: conjunto de ODE's, incluyendo balances de masa y (opcionalmente) de energía.
2. Se mide experimentalmente la cinética de homopolimerizaciones y copolimerización y se estiman las  $k_{p_{ij}}$  ( $i, j=1, 2$ ; constantes cinéticas de homopropagación y propagación cruzada). Se fija  $M_1$  como monómero de consumo más rápido.
3. Se fija un objetivo de control; en este caso, la composición objetivo del copolímero como función del tiempo de reacción (en nuestro caso en forma de fracción mol  $F_1$ ):  $F_{1target}(t)$ . Caso común:  $F_{1target}(t) = cte$ .

4. Para calcular el flujo óptimo de  $M_1$ , las EDO's se integran reemplazando el balance de masa del monómero 1 por la ecuación de restricción algebraica (MPI):

$$F_{1\text{target}}(t) = F_1(t) = F_1(r_1, r_2, f_1)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \rightarrow f_1 \rightarrow M_1$$

$r_1$ ,  $r_2$  y  $f_1$  son las dos relaciones de reactividad y la fracción mol del monómero 1 en la mezcla remanente de reacción, respectivamente. La relación entre  $F_1$  y  $f_1$  está dada por la ecuación del modelo terminal de Mayo-Lewis [5].

5. El flujo óptimo del monómero  $Q_1(t)$  se calcula durante la integración usando:

$$\frac{dM_1}{dt} = Q_1 - R_{p1}V$$

$$Q_1 = \frac{dM_1}{dt} + R_{p1}V$$

donde  $R_{p1}$  es la tasa de polimerización del monómero 1 y  $V$  es el volumen de reacción.

6. El flujo calculado se implementa experimentalmente y, dado que  $R_{p,\text{predicted}}$  puede diferir de  $R_{p,\text{experimental}}$  se realizan ciclos iterativos:

Cálculo de trayectoria – prueba experimental– ajuste del modelo, hasta alcanzar convergencia

## Resultados y discusión

**Proceso en emulsión.** Los resultados y el proceso detallados fueron publicados en [2]. Aquí sólo se repiten los resultados más relevantes como ilustración de la versatilidad del método (MPI).

Se llevaron a cabo en total 12 reacciones para la PE del sistema MMA/AcV, incluyendo experimentos exploratorios (4), de ajuste de parámetros (4), y ciclos iterativos (4) hasta alcanzar convergencia entre modelo y experimento.

La Fig. 1 muestra los flujos óptimo y subóptimo de MMA y de ATC para lograr composición constante del copolímero 50/50 molar y peso molecular constante.

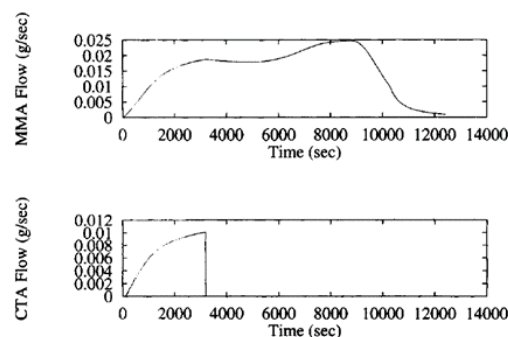


Figura 1. Flujos óptimo y subóptimo de MMA y agente de transferencia de cadena, respectivamente, para alcanzar copolímero de composición constante 50/50 molar y peso molecular constante, en copolimerización en emulsión. Reproducido con permiso de Wiley de [2].

En la Fig. 2 se muestra la evolución de la composición del copolímero ( $F_1$ ) a lo largo de la reacción controlada, comparada con un proceso *batch*.

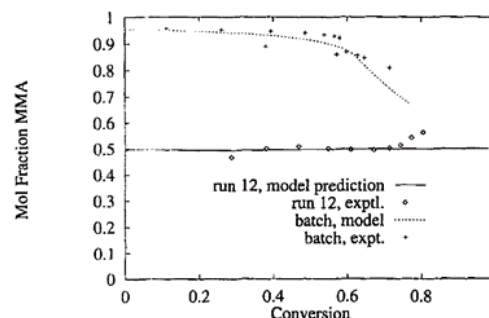


Figura 2. Evolución de la composición del copolímero ( $F_1$ ) en la copolimerización en emulsión de MMA/AcV determinado por  $^1\text{H-RMN}$ , comparación del proceso controlado (experimento 12) vs. reacción *batch* sin control. Reproducido con permiso de Wiley de [2].

**Copolimerización aniónica.** Como se mencionó antes, por razones de confidencialidad, no es posible revelar los resultados del sistema de copolimerización que se desarrolló para aplicación industrial, pero el MPI se aplicó exitosamente en ese caso para controlar la composición (constante) de un sistema de copolimerización aniónica en semicontinuo de dieno-monómero vinílico con aleatorizante, previo ajuste de un modelo cinético que tomaba en cuenta los efectos de la composición de la mezcla de monómeros y de la concentración de aleatorizante en la velocidad de reacción. En paralelo, se corrieron algunos experimentos para validar y confirmar la aplicabilidad de la técnica de MPI a sistemas aniónicos con el sistema de copolimerización mirceno (dieno)

con 4-metil estireno, utilizando butil litio como iniciador. Sólo se hicieron pruebas preliminares y por ello no se muestran aquí, pero los resultados sugieren que también para este sistema es posible controlar la composición para mantenerla constante.

**Copolimerización por apertura de anillo.** El sistema estudiado en este caso fue el de la copolimerización de  $\epsilon$ -caprolactona ( $M_1$ ) y brasilato de etilo ( $M_2$ ), utilizando un sistema de iniciación organocatalítica (BzOH:TBD) en solución en tolueno. El objetivo en este caso fue obtener un copolímero con composición 50/50 molar para favorecer su degradación en tiempos relativamente cortos en comparación con un sistema de composición no controlada. El sistema no controlado tiende a formar regiones cristalinas que son difíciles de penetrar en un proceso de degradación (hidrólisis), natural o forzado, con fines, por ejemplo, de reciclado. Por otro lado, al mantener una composición 50/50, se reduce la cristalinidad del material debido a que el BE es un comonómero con un grupo colgante grande, lo que favorece la formación de regiones amorfas en el copolímero y, por ende, la penetración de humedad y consecuente hidrólisis. Previamente a los experimentos de copolimerización controlada, se corrieron experimentos de homopolimerización y de copolimerización para determinar constantes cinéticas de homopropagación y de propagación cruzada (relaciones de reactividad  $r$ ), respectivamente. Las relaciones de reactividad encontradas fueron  $r_1=7.10$  y  $r_2=0.19$ , lo que indica una preferencia muy grande por la adición de la CLA en la copolimerización. La Fig. 3 muestra los datos experimentales y los predichos con un modelo de copolimerización para este sistema con las relaciones de reactividad ajustadas.

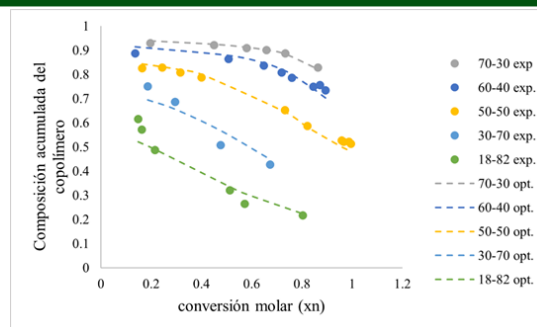


Figura 3. Composición acumulada (fracción molar  $F_1$ ) del copolímero para reacciones con cinco diferentes composiciones iniciales. Símbolos, datos experimentales; líneas punteadas, modelo terminal con  $r_1=7.10$  y  $r_2=0.19$ . Copolimerización por apertura de anillo de  $\epsilon$ -CLA y BE a  $100^\circ\text{C}$  en solución de tolueno (M:S 1:1 en masa), con relaciones molares M (total) a iniciador (BzOH) entre 250 y 400 (condiciones específicas disponibles en [7]).

Una vez que se estimaron las constantes cinéticas, se utilizó el MPI para predecir la trayectoria óptima del monómero rápido ( $M_1=CLA$ ) para obtener composición constante ( $f_1=0.50$ ) en el copolímero. El resultado exitoso se obtuvo en la primera iteración y se ilustra en la Fig. 4B, en la que se muestra la evolución de la composición del copolímero en la reacción controlada. Para comparación, contraste esta gráfica con los datos en amarillo en la Figura 3, que representan un proceso *batch* con composición equivalente en la carga (50/50), pero sin control. En el caso *batch* hay una deriva de composición desde más de 0.8 para  $F_1$  a bajas conversiones hasta  $\sim 0.5$  a conversión total, resultando en un copolímero muy heterogéneo.

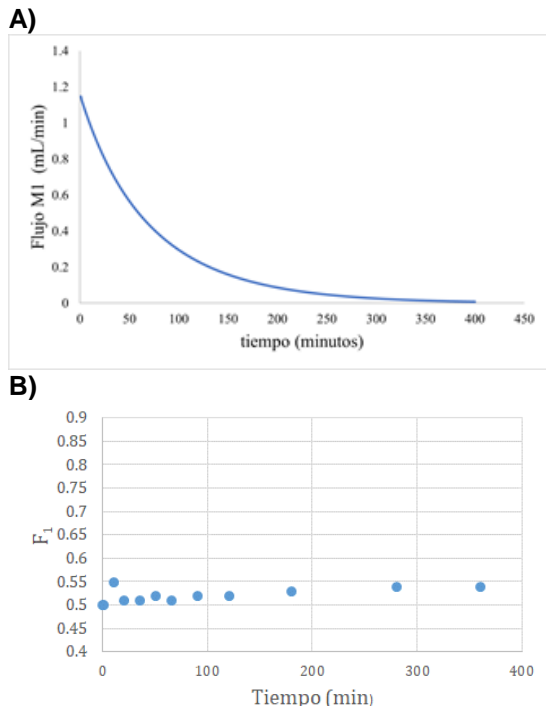


Figura 4. A) Flujo óptimo calculado e implementado experimentalmente de  $M_1$  ( $\epsilon$ -CLA) para obtener copolímero con composición constante (fracción molar  $F_1=0.5$ ); y B) Evolución experimental de la composición del copolímero ( $F_1$ ) para el proceso controlado de copolimerización semicontinua con el flujo mostrado en A para el  $M_1$ . Copolimerización por apertura de anillo de  $\epsilon$ -CLA y BE a 100 °C en solución de tolueno con sistema de iniciación organocatalítico (BzOH/TBD) con  $M1/M2/BzOH/TBD/S = 500/500/2.5/12.5/1000$ .

### Conclusiones

Se concluye que el método de la propiedad instantánea se puede aplicar exitosamente en diferentes químicas de polimerización, tanto en sistemas vivientes como no vivientes.

### Referencias

- [1] Kozub, D.J.; MacGregor, J.F. Feedback Control of Polymer Quality in Semi-batch Copolymerization Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*(4), 929.
- [2] Saldívar, E.; Ray, W.H. Control of Semicontinuos Emulsion Copolymerization Reactors. *AIChE J.* **1997**, *43*(8), 2021.
- [3] Broadhead, T. O.; Hamielec, A.E.; MacGregor, J.F. Dynamic modelling of the batch, semi-batch and continuous production of styrene/butadiene copolymer by emulsion polymerization. *Die Makromol. Chem.* **1985**, *10/11*, 105.

[4] Hamielec, A. E.; MacGregor, J.F.; Penlidis, A. Multicomponent free-radical polymerization in batch, semi-batch and continuous reactors. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1987**, *10/11*, 521.

[5] Odian, G. Principles of Polymerization, 4<sup>th</sup> Ed. Wiley Interscience, Hoboken, 2004.

[6] González-Villa, J.; Saldívar-Guerra, E.; Díaz de León-Gómez, R. E.; López González, H.R.; Infante-Martínez, J.R. Kinetics of the Anionic Homopolymerizations of  $\beta$ -Myrcene and 4-Methylstyrene in Cyclohexane Initiated by *n*-Butyllithium, *J. Polym. Sci. Part A: Poly. Chem.* **2019**, *57*, 2157–2165.

[7] Esqueda Velázquez, D.B. Estudio cinético, determinación de relaciones de reactividad y modelado matemático de la copolimerización de ésteres cíclicos vía polimerización por apertura de anillo (ROP), Tesis de Maestría en Tecnología de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada, diciembre 2023, Saltillo, Coah.

# Nanopartículas de copolímeros acrílicos cargadas con curcumina mediante polimerización *in situ*. Preparación, caracterización y evaluación como sistemas de liberación.

Elizabeth Reyes\*; L. Osvaldo García; B. Elvira Reyes; F. Javier Enríquez, M. Esther Treviño\*

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](mailto:elizabeth.reyes.d21@ciqa.edu.mx) y [esther.trevino@ciqa.edu.mx](mailto:esther.trevino@ciqa.edu.mx)

**Resumen:** Se prepararon, empleando la técnica de Polimerización en Heterofase en Semicontinuo (SHP), nanopartículas del copolímero poli(metacrilato de metilo-co-ácido metacrílico) en dos diferentes relaciones molares 1:1 y 2:1 (C1 y C2). La composición de estos copolímeros corresponde a la de los copolímeros comerciales Eudragit L100 y Eudragit S100, respectivamente. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en presencia de curcumina (CUR), para lograr su encapsulamiento, utilizando persulfato de amonio (APS) como iniciador y una mezcla de dodecilsulfato de sodio con bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (SDS: AOT = 3:1 peso) como tensoactivo. Se utilizó también n-dodecanotiol como un agente de transferencia de cadena (CTA), con el propósito de estudiar el efecto de su concentración (0.5, 1 y 3% peso con respecto al monómero) sobre la cinética de polimerización, el peso molecular de las cadenas de copolímero y la cinética de la liberación de la CUR. Independientemente de la composición de la mezcla de monómeros y de la concentración de CTA ([CTA]), en todos los casos se lograron conversiones finales superiores al 98 %. Sin embargo, la tasa de polimerización mostró una dependencia inversa de la [CTA], lo cual fue más notorio para C1. La disminución en el peso molecular promedio número con el incremento en la [CTA] se vio reflejada en una mayor tasa de liberación de la CUR a pH de 7.4.

## Introducción

En los últimos años, la curcumina (CUR) ha ganado un interés particular debido a sus múltiples propiedades terapéuticas; entre las cuales se puede mencionar su posible aplicación para el tratamiento de enfermedades del colon. Sin embargo, se ha reportado que sus efectos terapéuticos se ven limitados debido a su baja biodisponibilidad oral y su rápida metabolización, lo que se atribuye a su extremadamente baja solubilidad en agua [1]. Con la finalidad de incrementar su biodisponibilidad oral, se trabaja en el diseño de nanoestructuras como acarreadoras de CUR entre las cuales destacan las nanopartículas poliméricas (NPPs) [2]. La línea de copolímeros acrílicos de la marca Eudragit®, cuenta con opciones para liberar fármacos a diferentes valores de pH en el tracto gastrointestinal.[3] Sin embargo, el encapsulamiento de CUR con este tipo de copolímeros, involucra el uso de disolventes orgánicos; que al ser eliminados afectan las características y propiedades de las NPPs [4].

El objetivo principal del presente trabajo fue utilizar la técnica de Polimerización en Heterofase en Semicontinuo (SHP) para el encapsulamiento de la CUR en NPPs de composición similar a la de los copolímeros Eudragit L100 (C1) y Eudragit S100 (C2). También se llevó a cabo la síntesis de las NPPs utilizando n-dodecanotiol como un agente de transferencia de cadena (CTA), con el propósito de estudiar su efecto sobre la cinética de la polimerización, peso molecular del copolímero y cinética de liberación de la CUR.

## Parte experimental.

### Materiales.

Todos los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Durante la síntesis se utilizaron los monómeros metacrilato de metilo (MMA, 98%) y ácido metacrílico (MAA, 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,  $\geq 80\%$ ). Como agente de transferencia se empleó el n-dodecanotiol (CTA,  $\geq 98\%$ ). Para las pruebas de liberación de CUR se utilizó una solución buffer fosfato (PBS) pH 7.4 (1.0 M) y monooleato de sorbitán polioxietileno 20 (Tween® 80). Como agente metilante de los copolímeros se utilizó trimetilsilildiazometano (TMS). Otros disolventes utilizados fueron: etanol anhidro (99.5%), tetrahidrofurano grado HPLC (THF, 99.9%), metanol grado reactivo (99.9%). Los monómeros se pasaron por una columna empacada con resina removedora de hidroquinona. El resto de los reactivos se utilizaron tal y como fueron recibidos. Todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte utilizando argón (Ar) de ultra alta pureza de INFRA y agua desionizada.

### Síntesis de las NPPs.

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 (3/1; p/p). Para desplazar el O<sub>2</sub> 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 <sup>[5]</sup> (que podía contener CUR). Para la adición de CUR, este reactivo se dispersó previamente en la mezcla de monómeros con ayuda de energía de ultrasonido por 5 min. En una formulación típica se agregaron 12.5 g de la mezcla de monómeros, los cuales se dosificaron con una bomba de infusión. Durante la polimerización se tomaron alícuotas a diferentes tiempos para determinar la conversión de los monómeros y el tamaño de las NPPs (D<sub>p</sub>). Al finalizar la adición de la mezcla de monómeros, se permitió que la reacción continuara por un periodo de 1 h.

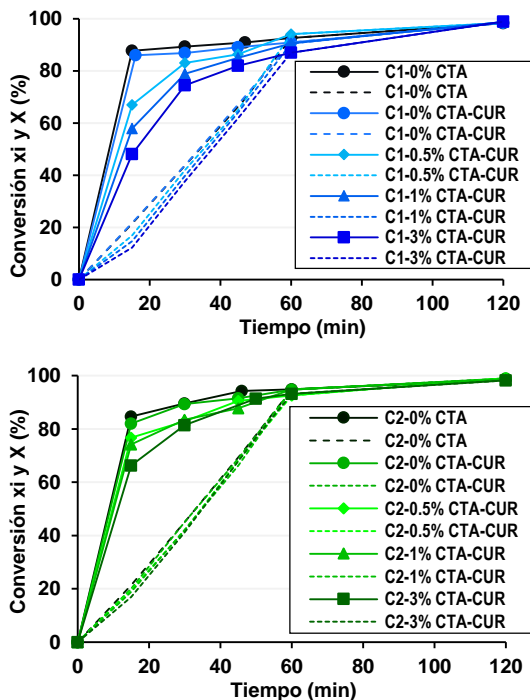
### Pruebas de liberación de la CUR.

Para las pruebas de liberación de la CUR, los látex se dializaron para eliminar el tensoactivo y posteriormente se liofilizaron. Se agregó a un vial 1 mg de CUR, la cual podía estar en forma libre o cargada en las NPPs, seguidamente se adicionaron 6 mL de una solución preparada con PBS 0.1 M. La solución resultante se colocó dentro de una

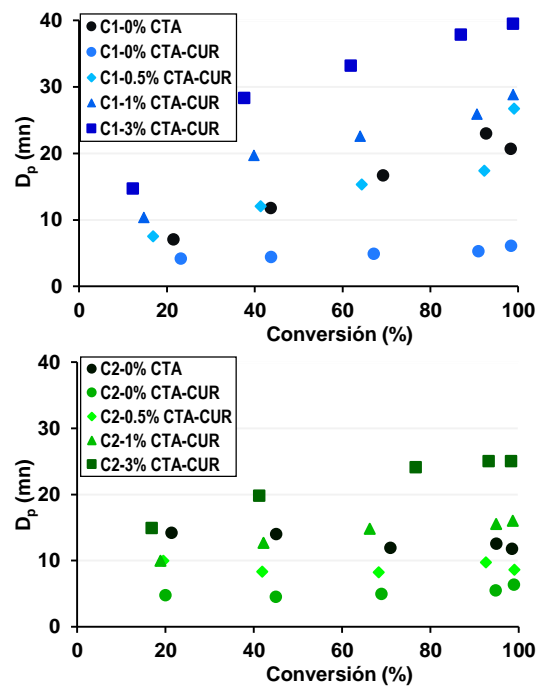
bolsa de diálisis que fue sumergida en un frasco de vidrio color ámbar (para proteger a la CUR de la fotodegradación), el cual contenía 50 mL del medio de liberación previamente calentado a 37 °C. Como medio de liberación se utilizó una solución de PBS 0.1 M/Tween® 80 (3 % p/v). Los frascos se colocaron en un baño de agua a una temperatura controlada de 37 °C y se dejaron bajo agitación magnética a 120 rpm. A determinados intervalos de tiempo, se tomaron muestras de 5 mL del medio de liberación y el volumen fue recuperado añadiendo la misma cantidad de la solución. La cuantificación de la CUR liberada se hizo por espectrofotometría de UV-Vis.

### Resultados y Discusión.

Se llevaron a cabo una serie de polimerizaciones para obtener las NPPs de C1 y C2 (MMA/MAA, 1:1 y 2:1 mol/mol respectivamente). Durante la experimentación se varió la [CTA] (0, 1, 3 y 5 % p) y la [CUR] (0 y 1 % p) con respecto a la mezcla de monómeros. En las Figuras 1 y 2 se presenta las curvas de conversión vs. tiempo para las polimerizaciones efectuadas con distinta [CTA] en presencia de CUR. Para efecto de comparación se incluyen las gráficas de C1 y C2, para las reacciones donde no se utilizó CTA ni CUR y aquella donde solo se empleó la CUR sin CTA. La línea continua representa la conversión instantánea (X<sub>i</sub>), que se calcula tomando como referencia el peso del monómero agregado 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 puede apreciarse en las reacciones sin CTA, X<sub>i</sub> y X disminuyeron ligeramente cuando se empleó la CUR. El efecto de retardación de la CUR podría deberse a una posible transferencia de átomos de hidrógeno de la molécula hacia una fracción de los radicales poliméricos en crecimiento; para dar lugar a la generación de radicales con una menor constante de reactivación <sup>[6]</sup>. En cuanto a las reacciones a diferente [CTA], el efecto de retardación fue mayor, lo que puede atribuirse a un efecto combinado de la presencia de moléculas de CUR y CTA, ya que en estudios previos no se observó un efecto de la [CTA] sobre la R<sub>p</sub> cuando no se utilizó CUR.



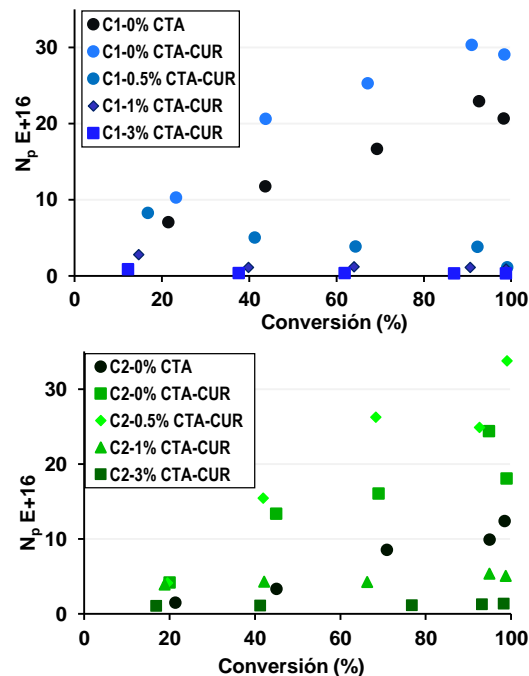
**Figura 1 y 2.-** Efecto de la [CTA] y presencia de CUR (1%p) sobre la cinética de la polimerización de C1 y C2. Conversión instantánea,  $X_i$  (—) y conversión global,  $X$  (---).



**Figura 3 y 4.-** Evolución de  $D_p$  con el avance de la reacción con diferente [CTA], en presencia de CUR (1%p).

En cuanto a la variación del  $D_p$  con el avance de reacción (Figuras 3 y 4), el ligero incremento de C1 sobre C2 se atribuye al predominio del mecanismo de coagulación sobre la nucleación o formación de partículas. El incremento de  $D_p$  también puede ser atribuido a la presencia de la CUR en el interior o en la superficie de las NPPs y la coalescencia de partículas durante el periodo de polimerización [7-9].

Por último, en las Figuras 5 y 6 se observa que el número de las partículas ( $N_p$ ) disminuyó drásticamente con la [CTA], al considerar el aumento del valor de  $D_p$  con el avance de reacción se puede interferir que, durante la nucleación de partículas, estas se unieron para ser coloidalmente estables. La caracterización que se hizo para determinar la estabilidad coloidal de los látex, indicó que se trata de látex altamente estables (potencial  $Z \pm 30$  mV) [10].



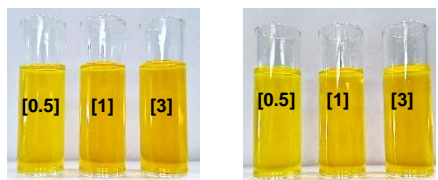
**Figura 5 y 6.-** Evolución de  $N_p$  con el avance de la reacción con diferentes [CTA] y en presencia de 1% de CUR.



De acuerdo con los resultados que se presentan en la Tabla 1, es posible mantener una [CUR] constante en el látex a pesar de incrementar la [CTA]. Sin embargo, la eficiencia de encapsulamiento (EE) no sigue la misma tendencia, ya que se puede apreciar que disminuyó ligeramente con el aumento de la [CTA]. Es importante mencionar que la CUR no encapsulada sale de fase durante la polimerización y queda en forma de hojuelas flotando en la superficie del látex, o bien, adherida en las paredes del reactor. Al finalizar la polimerización los látex se filtran para eliminar la CUR no encapsulada, lo cual es relativamente sencillo de hacer porque las hojuelas de CUR son de tamaño milimétrico. En la Figura 7 se presentan fotografías de los látex obtenidos con diferente [CTA] y cargados con el 1% p de CUR.

**Tabla 1.-** Tabla 8.- Eficiencia de encapsulación (% EE) de las NPPs sintetizadas.

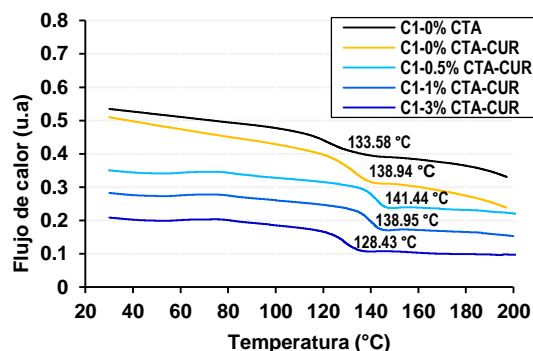
[CTA] agregada en la formulación (% p)	0%	0.5%	1%	3%
<b>C1</b>				
CUR en el látex (g/L)	1.09	1.11	1.08	1.07
EE (%)	94.7	92.51	89.47	88.15
<b>C2</b>				
CUR en el látex (g/L)	1.03	1.07	1.08	1.08
EE (%)	92.0	90.24	89.16	88.4



**Figura 7.-** Látex obtenidos al 1% p de CUR y con diferente [CTA].

Los termogramas de DSC de los copolímeros obtenidos (Figura 8) muestran la que presencia de las moléculas de CUR ocasiona un ligero incremento en el valor de la  $T_g$ . Este incremento podría atribuirse a una modificación en el empaquetamiento de las cadenas del copolímero, ocasionada por posibles interacciones electrostáticas con las moléculas de CUR. Este efecto ya había sido reportado para el caso del copolímero C2, cuando fue sintetizado en presencia de

ibuprofeno, ya que la  $T_g$  aumentó alrededor de 10 °C [9]. Por otro lado, se observó que los valores de  $T_g$  disminuyeron con el aumento de la [CTA] a pesar de la presencia de CUR. La ausencia de endotermas adicionales indica que no se formaron homopolímeros. Además, el hecho de que no se observe el punto de fusión de la CUR ( $T_m$ , 183 °C) sugiere que ésta se encuentra en estado amorfo y dispersa en la matriz polimérica [11]. En la Tabla 2 se presenta una comparación de los valores de  $T_g$  para los dos tipos de copolímeros obtenidos



**Figura 8.-** Termogramas de DSC para las muestras del copolímero C1 obtenido a 1h de reacción.

**Tabla 2.-** Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los copolímeros al 1% de CUR

variables		C1	C2
CTA (%)	CUR (%)	$T_g$ (°C)	$T_g$ (°C)
0	0	133.58	132.77
0	1	138.94	134.87
0.5	1	141.24	131.35
1	1	138.95	120.46
3	1	128.43	110.83

En la Figura 9 se presentan los cromatogramas de GPC para las muestras de C1. Como puede observarse, existe una dependencia inversa del peso molecular sobre la [CTA]. La disminución del peso molecular en estas reacciones se atribuye a una combinación entre la presencia del CTA y la CUR (esto se puede inferir al observar a C1 sin CTA y C1 con CUR); lo que sugiere que las reacciones de transferencia de cadena se dan principalmente hacia el CTA y que la presencia de la CUR tiene un efecto menor en este tipo de reacciones. Los datos de la Tabla 3 indican que el efecto de la [CTA] y la

presencia de CUR producen una disminución en  $M_n < 200,000$  g/mol y en  $M_w > 250,000$  g/mol, en ambos copolímeros.

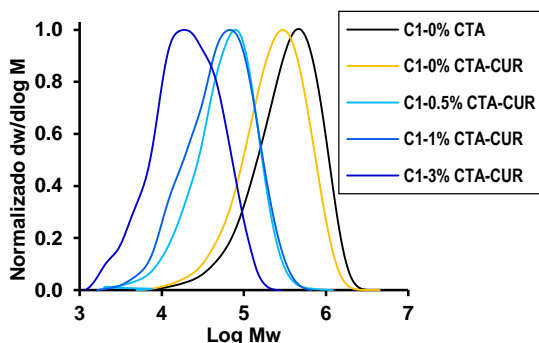


Figura 9.- Distribuciones de peso molecular del copolímero C1 a diferente [CTA] y 1% de CUR.

Tabla 3.- Datos de conversión,  $M_n$ ,  $M_w$ , y PDI para la serie de polimerizaciones efectuadas con CUR al 1 % p y diferente [CTA].

Exp.	[CTA]	Conv. (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PDI
C1 CUR	0	98.40	168,845	393,216	2.33
	0.5	98.43	46,989	105,141	2.24
	1	98.8	32,301	75,030	2.32
	3	98.83	12,665	29,372	2.31
C2 CUR	0	98.90	163,018	364,136	2.23
	0.5	99.02	35,563	74,436	2.09
	1	98.67	24,244	47,807	1.98
	3	98.35	11,455	22,778	1.99

Las curvas de liberación de CUR se presentan en la Figura 10. En primera instancia el uso de las NPPs (sin CTA) como acarreadores de CUR no parece muy alentador ya que solo se incrementó una pequeña cantidad de CUR liberada desde los copolímeros C1 (12.7%) y C2 (8.5%), con respecto a la CUR libre (CL  $\approx$  3.9%). Sin embargo, se puede observar que la disminución del peso molecular de ambos copolímeros tuvo un efecto considerable sobre la liberación acumulada de la CUR (aprox. 5 veces mayor). Esto se atribuye a que la disminución del peso molecular permite un mayor hinchamiento de las NPPs y una mayor difusión de las moléculas de CUR a través de la matriz polimérica. También se observó que el incremento de la [MAA], monómero más soluble en agua permitió una mayor liberación de la CUR. Esto se debe al incremento en la capacidad de ionización y, en consecuencia, incremento en la solubilidad en agua de C1.

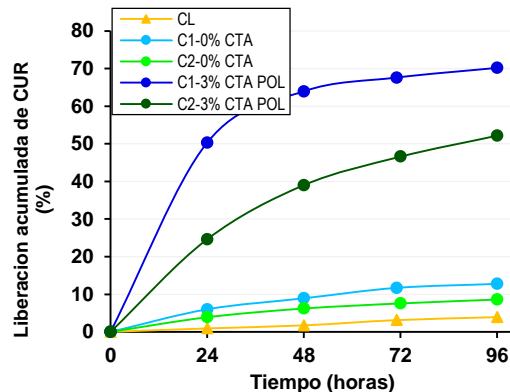


Figura 10.- Efecto del tipo de copolímero y la [CTA] sobre los perfiles de liberación de la CUR a 37°C en una solución de PBS 0.1 M/Tween 80 (3 % p/v).

### Conclusiones

- Se demostró que es posible la llevar a cabo la síntesis de NPPs de C1 y C2 en presencia de la CUR (1% p) a diferente [CTA]. En ambos sistemas se obtuvieron conversiones  $> 95$  % y  $D_p < 40$  nm.
- La evolución del  $D_p$  y el  $N_p$  con el avance de la reacción de C1 sugiere que la alta solubilidad del MAA en el agua, aunada a su alta reactividad, tuvo un efecto importante sobre el proceso de formación y crecimiento de las NPPs.
- El encapsulamiento de la CUR muestra que C1 tuvo siempre la mayor eficiencia de encapsulación (EE de 92.51 y 1.11 g/L de CUR obtenido con el 0.5 % p de CTA).
- El aumento de la [CTA] combinado con la presencia de CUR mostró un ligero efecto de disminución sobre la  $T_g$  de los copolímeros.
- El peso molecular de C1 y C2 muestra una dependencia directa con la [CTA] y se explica por las reacciones de transferencia de cadena.
- La CUR actuó como un agente retardante de la  $R_p$  y afectó negativamente a  $X_i$  y  $X$  a medida que se incrementaba la [CTA]. Este efecto se atribuye a posibles reacciones de transferencia de cadena de los radicales hacia las moléculas de CUR.
- Las pruebas de liberación indican que se puede incrementar la cantidad de CUR liberada desde las NPPs al disminuir el peso molecular de los copolímeros. También muestran que C1 libera el mayor porcentaje de CUR al pH evaluado.

### Agradecimientos.

Se agradece a CONACYT por el financiamiento otorgado a través de la beca de Doctorado #792422. Se agradece a la M.C. Teresa Rodríguez y L.C.Q. María Guadalupe Méndez por su apoyo en los análisis de GPC y DSC, respectivamente.

### Referencias.

1. 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), 974–93.
2. Panwar, J.; Dwivedi, N.; Shukla, V.K. Polymeric nanoparticles: New approaches towards targeted cancer therapy with biomedical applications. *Int J Pharm Res Sch.* 2014, 3(2), 540–50.
3. Thakral, S.; Thakral, N. K.; Majumdar, D.K. Eudragit®: a technology evaluation, Expert Opin. *Drug Deliv.* 2013, 10 (1), 131-149.
4. Miladi, K.; Ibraheem, D.; Iqbal, M.; Sfar, S.; Fessi, H.; Elaissari, A.; Particles from preformed polymers as carriers for drug delivery. *Excli j.* 2014, 13, 28-57.
5. Fernández, S.; Guillén, M.; López, R. G.; Enríquez, F.J.; Cepeda, J.; Romero, J.C.; 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.
6. Odian, G. *Emulsion polymerization. in principles of polymerization*; Hoboken, Ed; John Wiley & Sons, Ltd: New Jersey, 2004, cap. 3 y 6.
7. Liu, B.J.; Deng, Y.J.; Sun, S.L.; Zhang, M.Y.; Lin R.Q.; Zhang H.X. A novel approach to prepare large-scale and narrow-dispersed latex particles by emulsion polymerization based on particle coagulation mechanism. *Des. Mono. Polym.* 2016, 19 (2), 119-127.
8. 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.
9. Saade, H.; Diaz de León, R.; Enríquez, F.J.; López, R.G. Preparation of ultrafine poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) biodegradable nanoparticles loaded with ibuprofen. *J. Biomater. Sci. Polym.* 2016, 27 (11), 1126–1138.
10. Guo, W.; Hu, N. “Interaction of myoglobin with poly(methacrylic acid) at different pH in their layer-by-layer assembly films: An electrochemical study”. *Biophys. Chem.* 2007, 29 (2–3),163–171.
11. Esatbeyoglu, T.; Huebbe, P.; Ernst, I.M.A.; Chin, D.; Wagner, A.E; Rimbach, G. Curcumin—From Molecule to Biological Function. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 5308-5332.

## Nanogeles de PEGMA/ DEAEMA con TBMA Intrinsecamente fluorescentes y sensibles a pH.

Gabriela Ramos-Durán<sup>a)</sup>, Alejandra González-Urías<sup>b)</sup>, Karla Juárez-Moreno<sup>c)</sup>, Adrián Ochoa-Terán<sup>b)</sup>, Hened Saade-Caballero<sup>a)</sup>, Christian Castro-Riquelme<sup>b)</sup>, Ricardo López-González<sup>a)</sup>, Iván Zapata-González<sup>a)\*</sup>

<sup>a)</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, San José de los Cerritos, Saltillo Coahuila México, 25294; <sup>b)</sup> Instituto Tecnológico de Tijuana, Calz del Tecnológico 12950, Tomas Aquino, 22414 Tijuana, B.C.; <sup>c)</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, CFATA, Juriquilla, Querétaro, México; [ricardo.lopez@ciqa.edu.mx](mailto:ricardo.lopez@ciqa.edu.mx), [ivan.zapata@ciqa.edu.mx](mailto:ivan.zapata@ciqa.edu.mx)

**Resumen:** En el área de la ciencia biomédica recientemente se han desarrollado diversos dispositivos para liberación de fármacos, pero añadiendo características como la capacidad de diagnóstico. Los sistemas biopoliméricos multifuncionales para terapias guiadas por imágenes eficientes exhiben grandes ventajas comparado con otros sistemas, confiriéndoles características como la protección de los fármacos a la degradación, la eficiencia de encapsulación al eliminar las interacciones con el entorno biológico para aumentar el tiempo de propagación de la circulación del fármaco en el torrente sanguíneo y una acumulación mejorada del fármaco en las zonas afectadas. Además, los nanogeles teranósticos presentan la capacidad de fluorescencia para el posible diagnóstico de diversas enfermedades, así como el seguimiento de las mismas. En este trabajo se reportan dos plataformas teranósticas, denominados nanogeles tipo núcleo – coraza con dos diversos fluoróforos como entrecruzantes sensibles al pH. Los materiales se obtuvieron a través de polimerización en emulsión libre de surfactante, con una relación molar de 70% en la coraza de metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter de 1100 g mol<sup>-1</sup> (PEGMA) y 30% en el núcleo del red copolimérica de metacrilato de (*N,N*-dietilamino) etilo (DEAEMA) y metacrilato de *ter*-butilo (TBMA). Los nanogeles fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear (RMN-H<sup>1</sup>) para conocer su composición, dispersión de luz dinámica (DLS) para estimar el tamaño de los nanogeles, potencial Z y fluorescencia, comprobando el efecto que tiene el cambio de pH en estas dos plataformas, confirmando que se obtienen materiales inteligentes sensibles al estímulo.

### Introducción

Los nanogeles (NG) poliméricos son partículas de hidrogeles a escalas nanométricas de 10-1000 nm formadas mediante la reticulación física o química de cadenas polimérica las cuales presentan características novedosas como hinchamiento en presencia de un buen disolvente. [1] Los NG son estructuras tridimensionales en forma de nano red y pueden formarse a partir de polímeros tanto sintéticos como naturales al igual que una mezcla entre ellos. Estos poseen una excelente capacidad para poder retener agua sin degradarse en un medio acuoso, y mediante las diversas composiciones poliméricas pueden aportar modificaciones en

las características, como el diámetro hidrodinámico y la carga superficial, sintetizando así un material ad hoc. Actualmente se han reportado diversos trabajos donde se registra que dichos materiales pueden responder a estímulos ambientales como la temperatura [2], pH [3], luz [4] y campo eléctrico [5], la manera en que responden es cambiando su grado de hinchamiento o deshinchamiento. En función de la morfología y las características de los nanogeles se pueden clasificar principalmente en tipo núcleo-coraza, hueca, peluda, capa por capa, funcionalizado e híbrido **Figura 1.** [6]

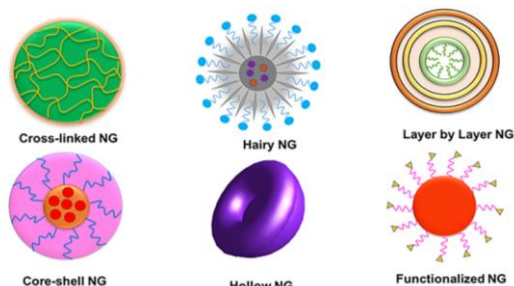


Figura 1. Tipo de clasificación de nanogeles.

Los nanogeles con morfología tipo núcleo-coraza, como se muestra en la **Figura 2**, están compuestos por una red reticulada químicamente. Por lo cual en esta zona el repliegue de las cadenas reticuladas está restringida, dicha retícula polimérica es llamada “inteligente” debido a que está formada por cadenas entrecruzadas conteniendo grupos funcionales ionizables (o con grupo sensible a un gradiente externo) capaz de causar repulsiones electrostáticas con el medio y sufrir una expansión o contracción, dependiendo del valor de pH del ambiente [7], es esta categoría la base del nanogel es la síntesis ya que de ella dependen los diversos parámetros, como el tamaño, carga superficial y modificaciones de los grupos funcionales [8]. En este tipo de nanogel las interacciones que existen entre polímero-polímero dentro del núcleo se vuelven favorables en comparación con las interacciones polímero-agua, expulsando así el agua y disminuyendo el diámetro hidrodinámico de las partículas. Este fenómeno también puede influir en otras propiedades de las nanopartículas, como la densidad de carga, la dispersión de la luz y la hidrofobicidad [9].

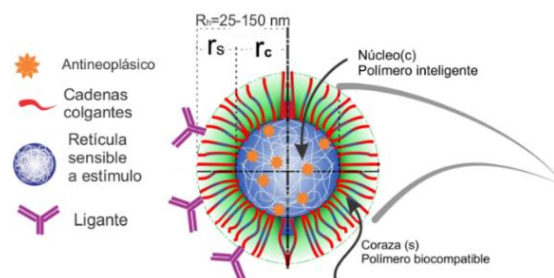


Figura 2. Esquema de nanogel etiquetado, tipo núcleo-coraza.

A fin de brindarle las características de fluorescencia es necesario otro componente el cual le confiera esta capacidad, en el 2020 Manzanares *et al.* [10] reportaron la síntesis de un material inteligente cargado con curcumina lo cual daba como resultado un nanogel núcleo-coraza fluorescente, el cual tenía la finalidad de poder rastrearse una vez dentro de las células mediante microscopía de fluorescencia. Los nanogel liberaban el fármaco contenido a pH ácidos. De igual manera Gonzalez- Urías *et al.* reportaron este mismo proceso para obtener un NG tipo núcleo-coraza, sin embargo, realizaron una gran aportación al adicionar entrecruzantes fluorescentes, dándole la capacidad de cargar diversos fármacos y así obtener un NG que pudiera ser denominado como un material terapéutico, en este trabajo sintetizaron NG aniónicos y catiónicos reportando por primera vez el uso del diacrilato de fluoresceína (DAF) como entrecruzante, cargando cisplatino. El estudio concluye que es posible sintetizar este tipo de materiales con modificaciones en el núcleo, para realizar el seguimiento del material en las células y liberar el fármaco [11].

### Parte experimental

**Materiales.** Metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter de 1100 g mol<sup>-1</sup> (447951-100 mL, Sigma-Aldrich), Metacrilato de (N,N-dietilamino) etilo (408980-250 mL, Sigma-Aldrich), metacrilato de ter-butilo (463353-100 mL, Sigma-Aldrich), diacrilato de fluoresceína (DAF) (570257-500 mg, Sigma-Aldrich), el entrecruzante derivado de Naftalendimida (NDI) fue sintetizado por un colaborador del equipo de trabajo. Solución reguladora (bifalato, pH4) 1L J.T. Baker, Solución reguladora (borato pH 10) 1L J.T. Baker Se utilizó agua destilada para todos los procesos.

**Instrumentación.** Los nanogel purificados se caracterizaron por medio de dispersión de luz dinámica (DLS), para obtener el diámetro hidrodinámico ( $D_h$ ), en el equipo de Zetasizer Nano ZS, ZEN3690; Malvern Instruments, equipado con un láser rojo de 630 nm y con

medición de retrodispersión con detector a 90° del láser. En el equipo Microtrac Zeta- Check, se midió el potencial zeta ( $\zeta$ ), en donde, las partículas positivas son atraídas al ánodo y las negativas al cátodo, lo que determina la movilidad de las partículas cargadas en un campo eléctrico alterno. El potencial zeta se calcula a partir de la movilidad a través de la ecuación de Henry o Smoluchowski. También se utilizó espectroscopía de  $^1\text{H-NMR}$  en un equipo Bruker de 400 MHz y los datos se procesaron utilizando el software Mestrenova, para comprobar la incorporación de los monómeros principales y cuantificar la composición de los nanogeles. Y se llevaron a cabo las lecturas de fluorescencia en un espectrómetro de fluorescencia/UV-Vis, de marca Horiba, Duetta, para determinar los valores de emisión y excitación de cada material.

**Tabla 1.** Masas molares iniciales de las reacciones NG-DAF/ Y NG-NDI/T.

Exp.	DEAEMA mMol	PEGMA mMol	C.L. mMol	TBMA mMol
NG-DAF/T	0.81	0.37	0.008	0.32
NG-NDI/T	0.81	0.37	0.007	0.32

C.L. = entrecruzante

## Resultados y discusión

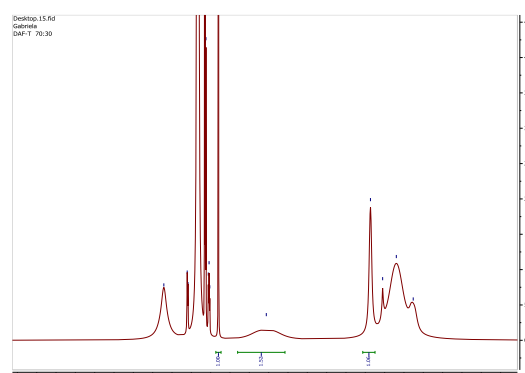
Se realizó la síntesis de los nanogeles tipo núcleo-coraza, donde la coraza está compuesta de PEGMA y el núcleo de una redícula inteligente de DEAEMA – TBMA, utilizando como entrecruzantes fluorescentes DAF y NDI.

En la **Tabla 1**, se concentraron las relaciones que se utilizaron para cada una de las reacciones, variando el tipo de entrecruzante (NDI / DAF). La síntesis se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 1000 mL a 80° C por 30 min, obteniendo en nanogeles con diámetros hidrodinámicos de partícula entre 50-200 nm [12], necesario para las diversas aplicaciones biomédicas.[13]

Una vez que transcurrieron los 30 minutos de la reacción, se coloca en un recipiente con

agua fría para detener la reacción, posterior a esto sometieron a el proceso de purificación y liofilización, finalmente se caracterizar el material.

La composición de los nanogeles se determinó a través de espectroscopia de RNM- $^1\text{H}$ , en la **Figura 3** se muestra el espectro del nanogel con diacrilato de fluoresceína (NG-DAF/T), se integraron las señales de los desplazamientos en 3.4 ppm correspondientes a los hidrógenos de  $\text{CH}_3$  del PEGMA y de  $\text{CH}_2$  del DEAEMA a 2.4 y 3.2 ppm, respectivamente, y en el desplazamiento de 1.4 ppm son señales correspondientes a los  $\text{CH}_3$  del TBMA.



**Figura 3.** Espectro de RMN de  $\text{H}^+$  de NG-DAF/T en  $\text{CDCl}_3$ .

Al sustituir los valores correspondientes en la Ec. 1. Se logra obtener la composición de PEGMA en el copolímero ( $F_{\text{PEGMA}}$ ) para la reacción. Teniendo como resultado un 47 %mol de coraza en total del nanogel.

$$F_{\text{PEGMA}}(\% \text{ mol}) = \left( \frac{\frac{\int H_B}{3}}{\frac{\int H_B}{3} + \frac{\int H_{E+F}}{6}} \right) \text{ Ec.1}$$

**Tabla 2.** Composición y tamaño de partícula de los nanogeles.

Exp.	$D_h$	COMPOSICION ( $F_i$ ) (% mol)		
		TBMA	DEAEMA	PEGMA
NG-DAF/T	56	16.7	36.0	47.3
NG-NDI/T	36.24	35	25.5	39.5

## 2. Sensibilidad de pH

Para comprobar que los materiales responden a un estímulo ambiental como lo es el pH, los nanogeles fueron sometidos a diversos pH para posteriormente ser caracterizados y conocer así es potencial  $\zeta$ , y el tamaño de partícula de cada material a los diversos valores, así como la fluorescencia.

**Tabla 3.** Tamaño de diámetro hidrodinámico y potencial  $\zeta$  para nanogeles con ambos fluoróforos a distintos pH.

pH	NG-DAF/T		NG-NDI/T	
	$D_h$	$\zeta$	$D_h$	$\zeta$
4	487	+27.9	506	+26.7
6	97	+10.9	243	-31.8
8	25	+8.7	108	-45.9

En la **Tabla 3** se resumen los resultados y se comprueba que los materiales sintetizados presentan sensibilidad a pH, en NG-DAF/T se presenta un hinchamiento mayor al incrementar su tamaño de un pH 6 a pH 5 de 300 % aproximadamente, mientras que en el NG-NDI/T tiene un comportamiento similar al hincharse en presencia de pH ácidos. Siendo congruente con lo reportado por Urías et al., [14] quienes reportan que el nanogel al encontrarse en un medio ácido, es decir, al disminuir el pH aumenta el hinchamiento debido a que nitrógenos de los grupos amino del DEAEMA se protonan, teniendo este efecto

Por otro lado, el potencial  $\zeta$  observado en la es congruente con lo esperado, al aumentar el pH las cargas negativas aumentan. De acuerdo con lo reportado en la literatura existe una absorción de grupos OH, ya que estas especies se encuentran favorecidas por ser un medio básico, y esto pudiera explicar la carga superficial negativa.[15] Por otro lado, a pH bajos las cargas positivas incrementaron debido a que el poli(DEAEMA) se protona.[16]

## 3. Fluorescencia de los nanogeles

Se midieron los nanogeles a diversos valores de pH para conocer el comportamiento de estos.

El NG-DAF/T presenta señales de emisión de 517 nm y una longitud de onda para excitación de 480 nm, disminuyendo su intensidad al ir

aumentando el pH en las muestras. De igual manera van apareciendo señales lo cual indicaría la presencia de diversas especies del fluoróforo presente en este material, acorde a lo descrito por R. Sjoback et al. [17].

## Conclusiones

Se sintetizaron nanogeles a base de DEAEMA y PEGMA con entrecruzantes intrínsecamente fluorescentes (DAF y NDI). Con la proporción molar adecuada de monómeros y de entrecruzantes, se obtuvieron nanogeles con diámetro hidrodinámico de 50-200 nm, sensibles al gradiente de pH. Se estudió la fluorescencia de los nanosistemas NG-DAF/T y NG-NDI/T, dando una emisión y excitación máximas de 517 nm y 480 nm, 564 nm y 490 nm, respectivamente. La fluorescencia se abatió conforme el pH aumenta en la solución. El diámetro hidrodinámico para la plataforma NG-DAF/T disminuyó desde 480 nm en pH 4 a 22 nm en pH 9 (22 veces). Para el caso de NG-NDI/T presentó el mismo comportamiento con un tamaño de 500 nm, el cual se redujo en pH básicos a 60 nm (8 veces).

## Agradecimientos

Agradecemos a el COECYT y al CONACYT por el financiamiento del proyecto FONCYT-COAH-2022-C19-C006, y al CIQA a través del proyecto interno 6754. También, Gabriela Ramos-Durán agradece al CONAHCYT por la beca de doctorado y al CIQA por las facilidades para llevar a cabo el proyecto doctoral.

## Referencias

1. B. R. Saunders and B. Vincent, Adv. Colloid Interface Sci., 1999, 80, 1–25
2. C. D. Jones, L. A. Lyon, Macromolecules 2000,33, 8301
3. Y. Li, T. Tanaka, J. Chem. Phys.1989,90, 5161.
4. S. R. Sershen, S. L. Westcott, N. J. Halas, J. L. West, Appl. Phys.Lett.2002,80, 4609
5. T. Tanaka, I. Nishio, S. T. Sun, S. Ueno-Nishio, Science1982,218, 467
6. N. K. Preman; S. Jain; R. P. Johnson, ACS Omega 2021, 6, 5075–5090
7. J. Ramos.; J. Forcada; R. Hidalgo-

- Alvarez, *Chem. Rev.* 2014, 114, 367–428.
8. N. Sanson; J. Rieger, *Polym. Chem.* 2010, 1, 965–977.
  9. D. M. Gray; A. R. Town; E. Niezabitowska; S. P. Rannard and T. O. McDonald, *RSC Adv.*, 2022, 12, 2196–2206
  10. L. A. Manzanares-Guevara, A. C. Licea; I. O. Parra; J. B. Sarabia; F. D. Castillo, and A. F. L. Navarro; *ACS Omega* 2020, 5, 9171–9184.
  11. A. G. Urías; L. A. Manzanares-Guevara; Licea-Claverie; Ochoa-Terán, A., A. L. Navarro, A. F., B. Sarabia, J., & I. Zapata-González, (2021). *European Polymer Journal*, 144, 110200.
  12. Avgoustakis, K.; Beletsi, A.; Panagi, Z.; Klepetanis, P.; Karydas, A. G.; Ithakissios, D. S.; *J. Control. Release* 2002, 79, 123-135.
  13. A. A. Kulkarni; & P. S. Rao; 2013. *Nanomaterials in Tissue Engineering*, 27–63.
  14. P. A. Arredondo; L. M. Londono; *Rev. Ing. Biomed.* 2009, 3, 83-94.
  15. S.R. Marek; Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of Texas at Austin, Doctor of Philosophy, USA, 2009.
  16. L. Manzanares-Guevara, Tesis de Maestría en Ciencias en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación, Tijuana, B. C., 2015, p 50.
  17. R. Sjöback; J. Nygren; & M. Kubista, 1995. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51(6), L7–L21



# Influencia de los tensoactivos no-iónico y mezcla no-iónico/aniónico sobre la polimerización en emulsión de monómeros acrílicos

Jorge Carlos Ramírez-Contreras\*

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. n° 140, San José de los Cerritos, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México. [jorge.ramirez@ciqa.edu.mx](mailto:jorge.ramirez@ciqa.edu.mx).

**Resumen:** En esta investigación se estudia la influencia que tienen el tensoactivo Disponil® A3065 (no-iónico) y la mezcla no-iónico/Disponil® FES32IS (aniónico), sobre la polimerización en emulsión de acrilato de butilo/metacrilato de metilo (BuA/MMA). El estudio considera el uso de tensoactivo no-iónico y la mezcla no-iónico/aniónico desde el inicio de la polimerización, hasta llevar a cabo adiciones de tensoactivo aniónico a tiempos previamente establecidos en polimerizaciones con tensoactivo no-iónico para generar la mezcla. El enfoque es evaluar la evolución de la conversión y estabilidad coloidal del sistema (diámetro y número de partículas) en resinas con diferente contenido de polímero disperso. Al respecto, en las resinas con un contenido de polímero bajo y moderado, se encuentra que el uso de la mezcla no-iónico/aniónico al inicio de la polimerización incrementa la conversión de monómero a polímero a un tiempo dado, debido a la formación de un mayor número de partículas de menor tamaño que al utilizar tensoactivo no-iónico solo; no obstante, los sistemas con la mezcla pueden presentar coagulación limitada de partículas durante la polimerización. En cambio, en las resinas con un contenido de polímero moderado donde la polimerización inicia solamente con tensoactivo no-iónico y posteriormente, se lleva a cabo la adición de tensoactivo aniónico a diferente tiempo para generar la mezcla, se encuentra que la estabilidad coloidal mejora significativamente. En esta investigación se destaca la importancia que tiene la manera de utilizar los diferentes tensoactivos al incrementar el contenido de polímero disperso, con el fin de mejorar la estabilidad coloidal de las partículas.

## Introducción.

La polimerización en emulsión es un proceso comercial que se utiliza para sintetizar resinas acrílicas que se utilizan como base en la preparación de pinturas, recubrimientos y adhesivos [1]. Debido a lo anterior, hoy en día es un proceso novedoso que se continúa investigando con el fin de optimizar algunas variables del proceso, como por ejemplo, el uso de los tensoactivos. Por ello, en el presente trabajo de investigación se estudia la influencia que tienen el tensoactivo no-iónico y la mezcla no-iónico/aniónico, sobre la polimerización en emulsión de BuA/MMA, con la finalidad de destacar su importancia al incrementar el contenido de polímero disperso en lo relacionado a la estabilidad coloidal de las partículas.

## Parte experimental.

**Materiales.** Los monómeros acrilato de butilo (BuA) y metacrilato de metilo (MMA) grado reactivo, ambos de Sigma-Aldrich, fueron

utilizados tal y como se recibieron por parte del proveedor. El iniciador persulfato de amonio (APS) con una pureza del 98 % en peso también fue obtenido de Sigma-Aldrich, mientras que los tensoactivos Disponil® A3065 (no-iónico) y Disponil® FES32IS (aniónico) fueron adquiridos de Basf Company. El agua utilizada en todas las polimerizaciones fue destilada.

## Equipo y condiciones de polimerización.

Las reacciones de polimerización en emulsión se llevaron a cabo a 70°C en un reactor de 1L de vidrio enchaquetado, provisto de un agitador tipo ancla, un motor de agitación mecánica, un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno. Asimismo, se utilizó un termopar tipo T que se colocó dentro de la mezcla de reacción para controlar la temperatura de polimerización mediante el baño de recirculación de agua que se encontraba conectado a la chaqueta del reactor. Durante tiempos de reacción previamente establecidos, se tomaron mues-

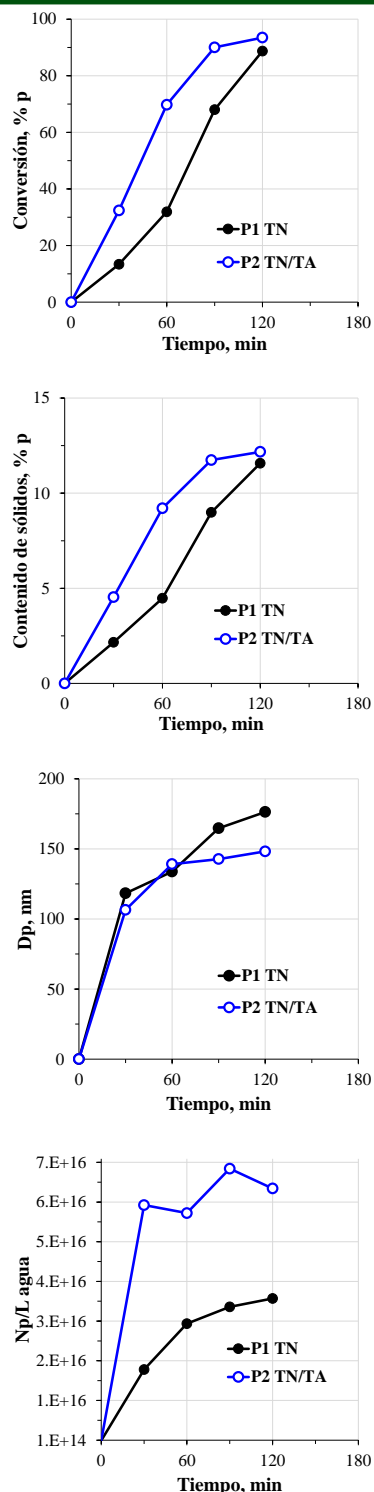
tras de látex para determinar la conversión de monómero a polímero y el contenido de sólidos, además del diámetro de partícula ( $D_p$ ) con el cual mediante un cálculo simple en una hoja Excel fue posible determinar el número de partículas ( $N_p$ ).

**Instrumentación.** Para determinar el  $D_p$  se utilizó el dispersor de luz Zeta Sizer Nano-S90 a 25 °C. La determinación se llevó a cabo seleccionando tres mediciones de tres corridas cada una reportándose el promedio de la misma. Cada muestra se tuvo que diluir en agua destilada.

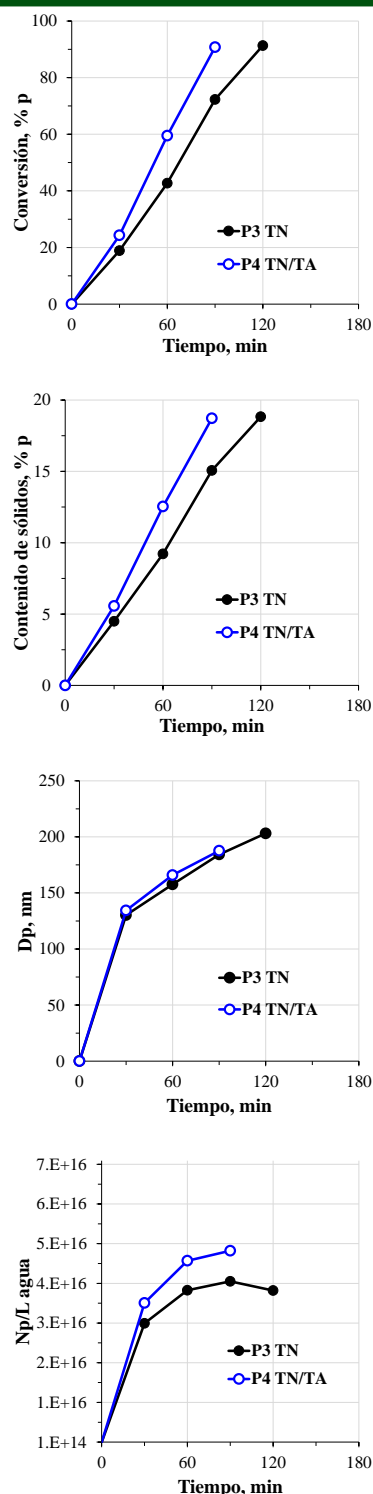
Las polimerizaciones realizadas a diferente contenido de sólidos fueron identificadas de la manera siguiente. P1 y P2 para un contenido de sólidos teórico del 13% en peso, P3 y P4 para un contenido de sólidos teórico del 20% en peso y P5 a P8 para un contenido de sólidos teórico del 40% en peso. Las pruebas P1, P3, P5 se llevaron a cabo solamente con el tensoactivo no-iónico (TN), las pruebas P2, P4 y P6 con la mezcla no-iónico/aniónico (TN/TA) desde el inicio de la polimerización, mientras que las pruebas P7 y P8 iniciaron solamente con el tensoactivo no-iónico y posteriormente, a los 60 y 90 min de reacción se llevó a cabo la adición del tensoactivo aniónico de acuerdo al orden mencionado. Cada una de las recetas de polimerización se encontraron dentro de los siguientes intervalos: de 23 a 65 g de monómero de los cuales el 80 % en peso fue BuA y el 20 % en peso MMA, de 1.5 a 4.2 g de tensoactivo no-iónico, de 0 a 0.1 g de tensoactivo aniónico, de 0.15 a 0.4 g de APS y de 118 a 226 g de agua destilada.

### Resultados y discusión.

**Contenido de sólidos del 13 y 20 % en peso.** En las Figuras 1 y 2 se muestran las evoluciones de la conversión, contenido de sólidos,  $D_p$ , y  $N_p$  con respecto al tiempo, de las polimerizaciones P1 y P2 con un contenido de sólidos del 13% en peso (valor teórico) y de las polimerizaciones P3 y P4 al 20% en peso (valor teórico) al utilizar TN o la mezcla TN/TA desde el inicio de la polimerización.



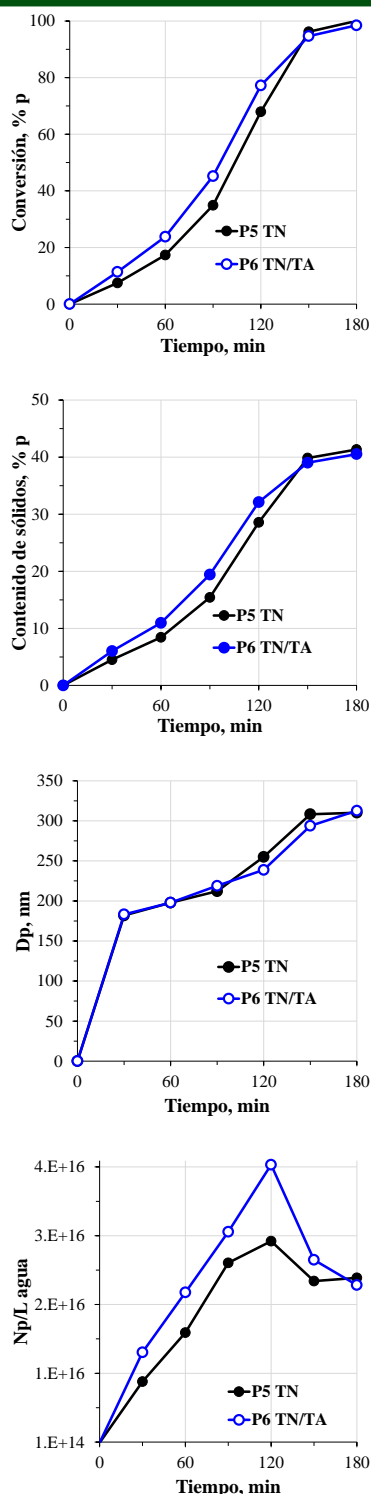
**Figura 1.** Evolución de la conversión, contenido de sólidos,  $D_p$ , y  $N_p$  con respecto al tiempo, de P1 y P2 al utilizar TN o la mezcla TN/TA como tensoactivos. Contenido de sólidos teórico: 13% en peso.



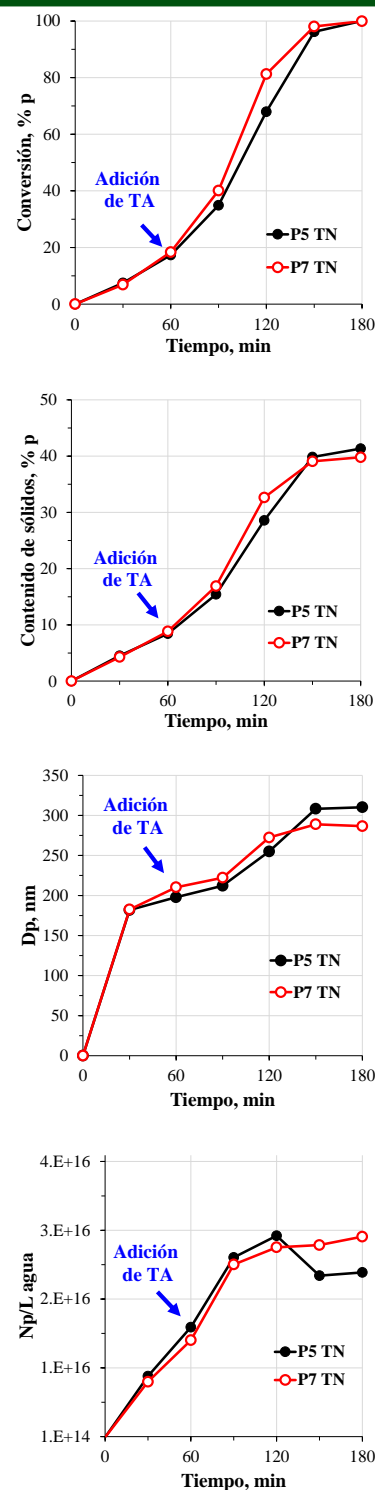
**Figura 2.** Evolución de la conversión, contenido de sólidos, Dp, y Np con respecto al tiempo, de P3 y P4 al utilizar TN o la mezcla TN/TA como tensoactivos. Contenido de sólidos teórico: 20% en peso.

En las Figuras 1 y 2 se puede observar como al utilizar la mezcla TN/TA desde el inicio de la polimerización (pruebas P2 y P4), ocasionó que la conversión de monómero a polímero fuera mayor a un tiempo dado que al utilizar solamente TN como estabilizador (pruebas P1 y P3). Este comportamiento se puede atribuir en ambos casos (contenido de sólidos del 13 y 20 % en peso teórico), a la formación de un mayor número de partículas ( $N_p$ ) de menor tamaño ( $D_p$ ) debido a que la mezcla como estabilizador coloidal, propició sistemas coloidalmente más estables a partir de bajas conversiones, por ejemplo alrededor del 20 y 30 % en peso. Asimismo, se puede observar en las Figuras 1 y 2 como la conversión final de monómero a polímero estuvo alrededor del 90 % en peso al utilizar tanto TN como la mezcla TN/TA, donde el contenido de sólidos experimental estuvo alrededor del 12 y 18 % en peso.

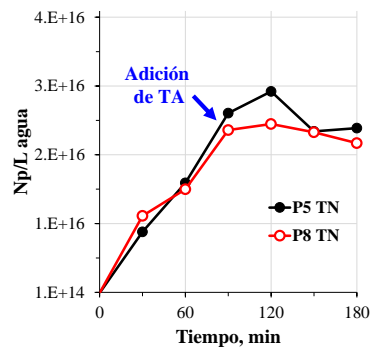
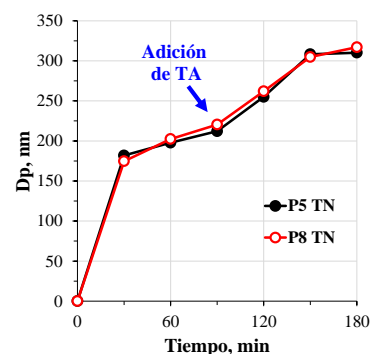
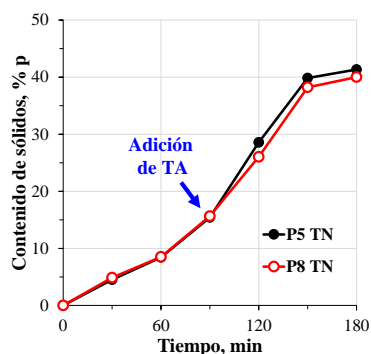
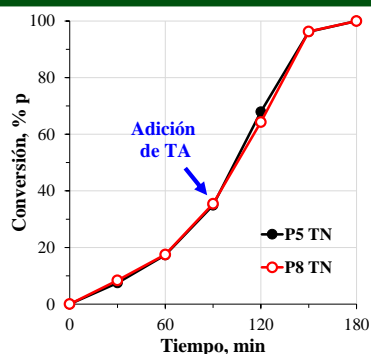
**Contenido de sólidos del 40 % en peso.** En las Figuras 3, 4 y 5 se muestran las evoluciones de la conversión, contenido de sólidos,  $D_p$ , y  $N_p$  con respecto al tiempo, de las polimerizaciones P5, P6, P7 y P8 al utilizar TN o la mezcla TN/TA como tensoactivos. La prueba P5 se consideró el testigo de esta familia de pruebas por solo utilizar TN desde el inicio de la polimerización, mientras que en las pruebas P6, P7 y P8 además de utilizar TN desde el inicio de la polimerización, también se adicionó TA para generar la mezcla a los tiempos de 0, 60 y 90 min de polimerización, respectivamente. En la Figura 3 se puede observar que al utilizar la mezcla TN/TA a tiempo cero de la polimerización, ocasionó que la conversión de monómero a polímero fuera mayor que al utilizar solamente TN como estabilizador. Asimismo, se observó la formación de un mayor número de partículas, las cuales fueron coloidalmente inestables a partir de los 120 min de reacción (prueba P6) En cambio, en las Figuras 4 y 5 se puede observar como el iniciar la polimerización con TN y posteriormente, agregar TA ya sea a los 60 o 90 min de reacción para generar la mezcla, ocasionó que la estabilidad coloidal de las partículas mejorará significativamente (ver evolución de  $N_p$  en pruebas P7 y P8).



**Figura 3.** Evolución de la conversión, contenido de sólidos, Dp, y Np con respecto al tiempo, de P5 y P6 al utilizar TN y TN/TA a los 0 min de reacción. Contenido de sólidos teórico: 40% en peso.



**Figura 4.** Evolución de la conversión, contenido de sólidos, Dp, y Np con respecto al tiempo, de P5 y P7 al utilizar TN a tiempo cero y adición TA en P7 a los 60 min de reacción. Contenido de sólidos teórico: 40% en peso.



**Figura 5.** Evolución de la conversión, contenido de sólidos,  $D_p$ , y  $N_p$  con respecto al tiempo, de P5 y P8 al utilizar TN a tiempo cero y adición TA en P8 a los 90 min de reacción. Contenido de sólidos teórico: 40% en peso.

Finalmente, se puede manifestar que en las pruebas P5, P6, P7 y P8 de las Figuras 3, 4 y 5, la conversión final de monómero a polímero fue superior al 98 % en peso al utilizar tanto TN como la mezcla TN/TA, mientras que el contenido de sólidos experimental estuvo por arriba del 39 % en peso.

**Conclusiones.**

Utilizar la mezcla TN/TA al inicio de la polimerización incrementó la conversión de monómero a polímero a un tiempo dado, debido a la formación de un mayor número de partículas de menor tamaño que al utilizar TN solo; no obstante el látex con mayor contenido de sólidos (40 % en peso) presentó coagulación limitada de partículas durante la polimerización, por lo que utilizar TN al inicio de la polimerización y posteriormente, llevar a cabo la adición de TA a los 60 o 90 min de la polimerización para generar la mezcla (TN/TA), ocasionó que la estabilidad coloidal de las partículas mejorara significativamente.

**Agradecimientos.**

Se agradece al Centro de Investigación en Química Aplicada por el apoyo brindando en la inscripción del congreso.

**Referencias.**

[1] C.S. Chern. *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 443–486.

## Propiedades emulsificantes del quitosano para la preparación de partículas de poli(ácido láctico) cargadas con curcumina

Beatriz E. Reyes-Vielma<sup>1</sup>, Mónica A. Cenicerós-Reyes<sup>1</sup>, Abril Fonseca-García<sup>2\*</sup>, María Esther Treviño Martínez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, Blvd. Enrique Reyna 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coah., México, 25294

<sup>2</sup>CONAHCYT-CIQA. Blvd. Enrique Reyna, 140, San José de los Cerritos, Saltillo, 25294

Correspondencia: abril.fonseca@ciqa.edu.mx y esther.treviño@ciqa.edu.mx

**Resumen:** El quitosano (QTS) es el único polímero catiónico de origen natural. Se obtiene de la desacetilación de la quitina, un polisacárido que se encuentra en el exoesqueleto de crustáceos. El QTS es biocompatible, biodegradable, mucoadhesivo y antimicrobiano, por lo que se ha utilizado en la industria alimentaria como aditivo en alimentos desde 1983. También se ha estudiado en sistemas de administración controlada de fármacos y se ha propuesto como un excelente biomaterial para tratamiento y protección de heridas. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la preparación de partículas de poli(ácido láctico) (PLA) cargadas con curcumina (CUR) a partir de emulsiones del tipo aceite en agua (O/W). Las emulsiones se formaron utilizando energía de ultrasonido, donde la fase orgánica (O) estaba constituida por una solución de PLA, al 1, 3 y 5 % p en una solución de CUR en diclorometano (DCM) al 0.1 % p, mientras que la fase acuosa (W), estaba constituida por una solución de QTS al 1% p, en una solución acuosa de ácido cítrico (AC) al 1 % p. La relación O/W fue de 20/80 (p/p). Inmediatamente después de que se formó cada emulsión, esta se calentó a 37 °C por 30 min para eliminar el DCM. De esta manera, se obtuvo una dispersión acuosa de partículas de PLA/CUR. Los látex se caracterizaron por DLS, potencial Z y SEM. En este estudio se demostró que el QTS puede funcionar como emulsificante para estabilizar las partículas de PLA, no obstante su alta hidrofiliidad.

### Introducción

El quitosano (QTS) es el único polímero catiónico de origen natural, se obtiene de la desacetilación de la quitina que es el segundo polisacárido más abundante en el mundo, después de la celulosa, y se encuentra en el exoesqueleto de crustáceos y en la pared celular de hongos. De manera general, QS se obtiene de desechos de crustáceos, lo que lo convierte en un polisacárido atractivo para su industrialización<sup>1</sup>. El QTS es biocompatible, biodegradable y mucoadhesivo. Además, se ha reportado que tiene propiedades como antimicrobiano, antioxidante, anticancerígeno y antiinflamatorio<sup>2</sup>, por lo que ha sido utilizado desde 1983 como aditivo para alimentos<sup>3</sup>; también se ha utilizado en el desarrollo de sistemas de administración controlada de fármacos<sup>4</sup> y ha sido propuesto como un biomaterial potente para el tratamiento de

heridas<sup>5</sup>. Para mejorar su resistencia al agua, se ha entrecruzado o combinado con otros polímeros<sup>6</sup>. Asimismo, al ser un polielectrolito catiónico; al QTS se le ha considerado en los últimos 15 años como un buen emulsificante<sup>7</sup>, y que tiene un equilibrio hidrófilo-lipofílico (HBL) de ~ 34 a 36.7. Recientemente, se ha publicado que el QTS puede utilizarse como emulsificante, aunque no tan eficaz debido a su alta hidrofiliidad<sup>8</sup>.

Por otro lado, la curcumina (CUR) es el principal componente de la *Curcuma longa* y algunos estudios indican que es un agente antimicrobiano extremadamente eficaz y potente; además, se ha demostrado que tiene numerosas propiedades terapéuticas como antiinflamatorio, anticancerígeno, antiartrítico y antidiabético. Aunado a esto, la CUR ayuda a la regeneración de piel ya que participa en las tres etapas de la cicatrización (la

inflamación, proliferación y la remodelación tisular)<sup>9</sup>. Sin embargo, la CUR es una molécula hidrófoba con una solubilidad en agua extremadamente baja; esto, aunado a su inestabilidad química y rápida metabolización, provocan limitaciones importantes en cuanto a su biodisponibilidad<sup>10</sup>. Asociado a esto, la CUR a pH >7 es aún más susceptible a la degradación<sup>11</sup>. Como una estrategia para mejorar la biodisponibilidad de la CUR, se ha optado por su encapsulamiento<sup>12</sup>.

Con base en los antecedentes presentados, en este trabajo se presentan los resultados obtenidos al estudiar el efecto emulsificante del QTS en la preparación de partículas de PLA cargadas con CUR a partir de emulsiones de tipo aceite en agua (O/W), donde la fase continua (W) estuvo constituida por una solución acuosa de QTS y la fase dispersa (O) por una solución de PLA en diclorometano (DCM). En este trabajo se demuestra que el QTS actuó como emulsificante para la formación de las partículas y matriz polimérica en las películas obtenidas a partir de los látex.

### Parte experimental.

**Materiales.** QTS (peso molecular medio con  $\geq 75\%$  grado de desacetilación), CUR y ácido cítrico (AC) de Sigma Aldrich, PLA 3952D de Ingeo Nature Works Company

**Metodología.** Para la preparación de las emulsiones se usaron las formulaciones de la Tabla 1. Para la fase orgánica se disolvió la CUR en DCM al 0.1 % p/p, con la cantidad requerida de PLA (1, 3 y 5% p/p). La fase acuosa se preparó disolviendo el QTS al 1% p/p en una solución acuosa de ácido cítrico al 1% p/p. Se estudió la relación O/W de 20/80 p/p. La emulsión se formó utilizando un vaso de precipitado de forma alta, el cual se colocó en un baño de hielo para evitar la evaporación del DCM. Se aplicó energía de ultrasonido en un equipo Qsonica modelo Q-700, utilizando una amplitud de 60W durante 5 min; una vez formada la emulsión, se llevó a cabo la evaporación del DCM, colocando el vaso de precipitado en un baño de agua a 39°C colocado sobre una parrilla de agitación magnética. La agitación se mantuvo en 1000 rpm hasta que se evaporó el DCM. Al final se obtuvo una dispersión de partículas de PLA cargadas con CUR en una solución acuosa de QTS (látex).

**Tabla 1:** Formulaciones empleadas para la formación de las emulsiones O/W (20/80; p/p).

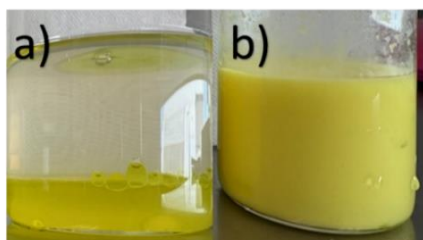
Componente (p/p)	PLA 0%	PLA 1%	PLA 3%	PLA 5%
<b>Fase Acuosa</b>				
AC	79.20	79.20	79.20	79.20
QS	0.80	0.80	0.80	0.80
<b>Fase Orgánica</b>				
PLA	0.00	0.20	0.60	1.00
DCM	20.00	19.80	19.40	19.00
CUR	0.10	0.10	0.10	0.10

El potencial Z de los látex se midió en un equipo Zetacheck de Microtrac, además se midió el pH con un potenciómetro Oakion. Para la preparación de las películas, el látex se vertió en cajas Petri y se permitió que el agua se evaporara bajo condiciones de humedad y temperatura controladas (50 +/- 5 %HR y 23 +/- 2°C). Las películas se analizaron, para identificar la estructura química de los componentes, en un espectrómetro Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Fisher Scientific) con accesorio de reflectancia totalmente atenuada (ATR). La estructura cristalina en las películas se determinó en un difractómetro de rayos X modelo D500 (Siemens) y la morfología de las partículas de PLA se determinó en un microscopio modelo Quanta 200 3D Dual Beam SEM (FEI).

### Resultados y Discusión.

En todas las formulaciones estudiadas se logró la formación de las emulsiones, con lo cual se comprobó que el QTS actuó como un agente emulsificante que estabilizó las gotas de DCM que contenían al PLA y la CUR.

En la Figura 1 se observa: a) una imagen del sistema precursor de la formación de la emulsión antes de la sonicación y b) el látex obtenido después de la evaporación del DCM. En la Tabla. 2 se presentan los resultados de la caracterización de los látex, donde se demuestra que, independientemente de la concentración de PLA, los látex obtenidos fueron coloidalmente estables, ya que el potencial Z fue mayor a +100 mV. Además, estos valores indican que se trata de látex estabilizados con cargas catiónicas<sup>13</sup>.



**Figura 1.** a) Soluciones de QTS 1% p y de PLA 5% p/p + CUR antes de ultrasonicar, y b) látex de partículas de PLA cargadas con CUR, dispersas en una solución acuosa de QTS 1% p/p.

**Tabla 2:** Resultados de pH, Potencial Z y Contenido de sólidos.

Látex	pH	Sólidos Totales (%)	Potencial Z (mV)
PLA 0%	3.24	1.78	102.7
PLA 1%	3.18	2.04	101.7
PLA 3%	3.15	2.52	108.8
PLA 5%	3.14	2.94	118.9

A pesar de la estabilidad coloidal de los látex, se observó un precipitado después de un mes de almacenamiento. En la Figura 2 se presentan resultados de la caracterización por SEM del sedimento formado en los látex; después de un mes de almacenamiento a temperatura ambiente. Utilizando el software ImageJ se midió el tamaño de las partículas de las micrografías y se determinó el tamaño promedio y la distribución de tamaños para las muestras de sedimento de látex con diferente contenido de PLA. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede decir que el tamaño promedio de las partículas fue de 1.3 a 1.5  $\mu\text{m}$ .

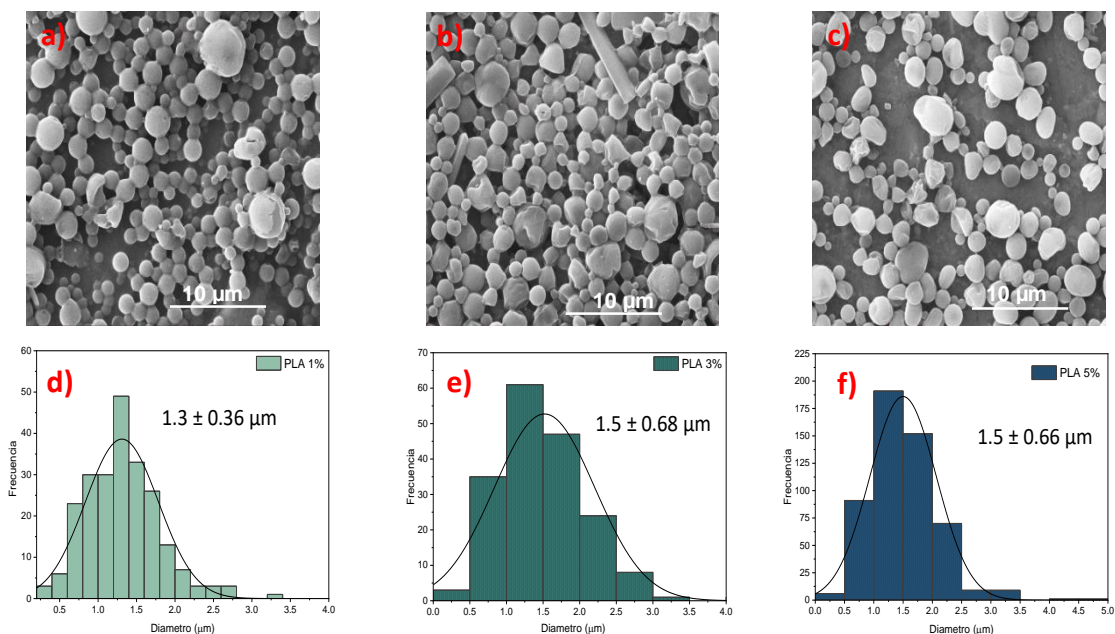
En la Figura 3 se presentan fotografías de películas preparadas a partir de los látex con diferente concentración de partículas de PLA cargadas con CUR. Para efectos de comparación, se preparó un látex sin PLA ni CUR y se preparó la película que se presenta en la fotografía de la izquierda (a). El incremento en la tonalidad amarilla de la película, así como en su opacidad, indica la

presencia un incremento en el contenido de partículas de PLA cargadas con CUR. Se hizo una criofractura de las películas para lograr una mejor visualización de las partículas de PLA embebidas en la película de QTS. A pesar de que se trabajó con una relación O/W fija en 20/80 p/p, el contenido de PLA en la fase orgánica fue incrementando; razón por la cual los látex tuvieron un incremento en el contenido de sólidos totales (ver Tabla 2). El cambio en el espesor de las películas a mayor contenido de PLA se debe al incremento en el contenido de sólidos en los látex. Al analizar las micrografías es indudable la formación de partículas de PLA cargadas con CUR. También se aprecia que aumenta la concentración de partículas a medida que se incrementó la concentración de PLA en la fase orgánica.

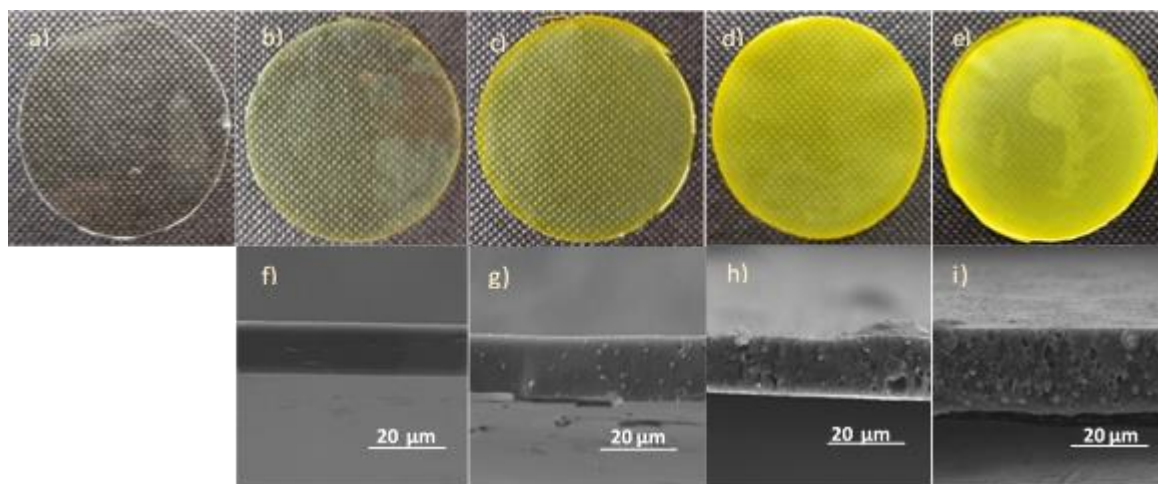
De manera general, se observó que las películas tuvieron una apariencia homogénea, libre de grietas e imperfecciones. En la micrografía f), que corresponde a la película obtenida de la solución de QTS a la que no se agregó PLA, puede apreciarse que el QTS forma a nivel microscópico una película homogénea libre de poros. Por otra parte, en las micrografías de las películas preparadas con látex que contenían partículas de PLA cargadas con CUR, se aprecia la presencia de los poros que corresponden a los espacios donde se encontraban las partículas y que quedaron libres por la criofractura.

Las películas que se prepararon a partir de las emulsiones también se caracterizaron por FTIR-ATR para determinar, de manera cualitativa, la presencia del CUR encapsulada en las partículas de PLA. En la Figura 4 se presentan los espectros de FTIR-ATR de las películas obtenidas a partir de los látex. Se asume que el proceso de ultrasonificación degradó las cadenas del QTS, debido a que se observa que la banda de los 3300  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a una amina presente en la cadena del QTS, disminuye (Fig. 4a).

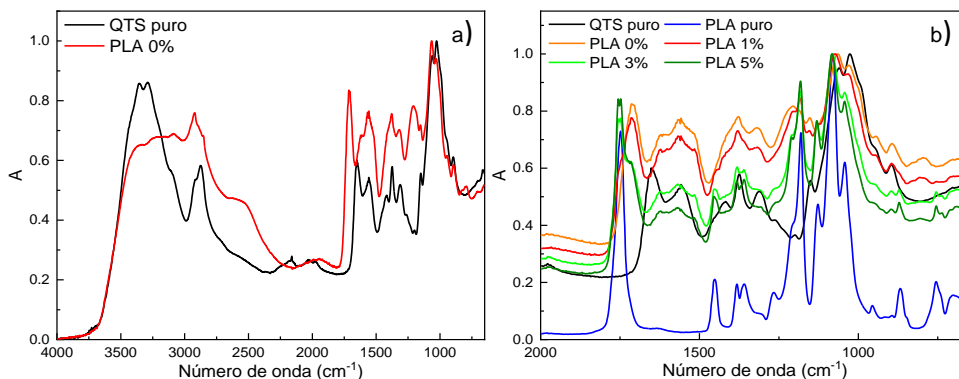




**Figura 2.** Micrografías de SEM de muestras de sedimento de los látex con diferente concentración de partículas de PLA cargadas con CUR: a) 1 % p, b) 3% p, c) 5 % p y; Distribución del tamaño de las partículas correspondientes: d) 1 % p, e) 3% p y f) 5 % p.



**Figura 3.** Fotografías de películas preparadas a partir de los látex con diferente concentración de partículas de PLA cargadas con CUR: a) 0 % p sin CUR, b) 0% p, c) 1 % p, d) 3 % p y e) 5 % p y; micrografías de SEM del espesor de las películas correspondientes: f) 0% p, g) 1 % p, h) 3 % p e i) 5 % p.

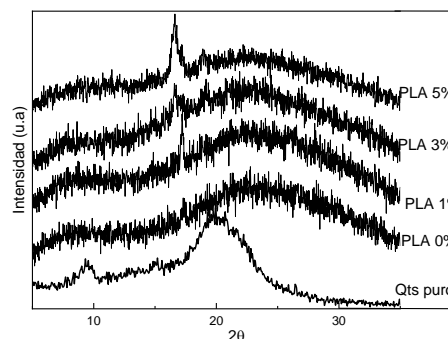


**Figura 4.** Espectros de FTIR-ATR de: a) QTS y QTS-PLA 0% y b) películas de QTS preparadas a partir de látex que contienen diferentes concentraciones de partículas de PLA cargadas con CUR.

Además, la banda de los  $1017\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace glucosídico C-O-C<sup>14</sup> del QTS también disminuye, lo que se asocia a una depolimerización del QTS. Respecto al PLA, se identificó una banda de absorción en los  $1750\text{ cm}^{-1}$  que se asocia al grupo carbonilo (C=O) presente en el PLA<sup>15</sup>. En cuando a la CUR, se identificó una banda ancha en los  $1700\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asocia a un traslape de bandas correspondientes a los grupos carbonilo (C=O) y C=C presentes en la CUR<sup>16,17</sup>, esta banda se presenta bien definida en las películas con PLA 0% y PLA 1%, mientras que para las películas PLA 3 % y PLA 5% esta banda difícilmente se aprecia y se ve como un hombro en la banda de los  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Esto se atribuye a la mayor presencia de PLA, ya que se enmascara la presencia de la CUR que se encuentra en una concentración muy baja.

En la Figura 5 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras de QTS puro y QTS-PLA 0% ultrasonificado, así como también para las muestras de las películas preparadas con los látex. De acuerdo con la Figura 5, se aprecia que el proceso de ultrasonificación realizado para la formación de las emulsiones modifica la poca cristalinidad del QTS, debido a que en la película de QTS EM se muestra amorfo ya que no muestra picos de difracción, mientras que el QTS puro muestra dos picos anchos en  $9.4^\circ$  y  $20^\circ$  a  $2\theta$  que corresponden a las formas cristalinas I y II presentes en QTS de manera natural. En relación con las películas de QTS con partículas de PLA cargadas con CUR, se

aprecia que a mayor concentración de PLA se comienza a ver un pequeño pico cerca de los  $17^\circ$  a  $20^\circ$  y corresponde a los planos 200/110 característicos de la estructura  $\alpha$  pseudoortorrómbica en PLA.



**Figura 5.** Patrones de difracción de rayos X. de QTS y películas de QTS con diferentes concentraciones de partículas de PLA.

### Conclusiones.

El demostró la factibilidad de utilizar al QTS como emulsificante para la preparación de látex de partículas de PLA cargadas con CUR. Las películas formadas a partir de estos látex consisten de una matriz de QTS donde se encuentran embebidas las partículas de PLA/CUR. Estos materiales tienen potencial para la liberación controlada de CUR en aplicaciones terapéuticas.

## Agradecimientos.

Los autores agradecen al M.C. José Guadalupe Téllez y a la M.C. Bertha Alicia Puente, por su apoyo en la caracterización de los materiales obtenidos. Además, se agradece al CIQA por el financiamiento de la investigación a través del Proyecto Interno No. 6746 (2024) “Evaluación de las propiedades emulsificantes del quitosano para la potenciación de la biodisponibilidad oral de principios activos”.

## Referencias.

- Rinaudo, M., Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer science* **2006**, 31 (7), 603-632.
- Zhang, M.; Li, X.; Gong, Y.; Zhao, N.; Zhang, X., Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG. *Biomaterials* **2002**, 23 (13), 2641-2648.
- Kumar, M. N. R., A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers* **2000**, 46 (1), 1-27.
- Kumar, M. R.; Muzzarelli, R. A.; Muzzarelli, C.; Sashiwa, H.; Domb, A., Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives. *Chemical reviews* **2004**, 104 (12), 6017-6084.
- Croisier, F.; Jérôme, C., Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European polymer journal* **2013**, 49 (4), 780-792.
- Berger, J.; Reist, M.; Mayer, J.; Felt, O.; Peppas, N.; Gurny, R., Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics* **2004**, 57 (1), 19-34.
- Payet, L.; Terentjev, E. M., Emulsification and stabilization mechanisms of O/W emulsions in the presence of chitosan. *Langmuir* **2008**, 24 (21), 12247-12252.
- Yang, Y.; Gupta, V. K.; Amiri, H.; Pan, J.; Aghbashlo, M.; Tabatabaei, M.; Rajaei, A., Recent developments in improving the emulsifying properties of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, 239, 124210.
- Akbik, D.; Ghadiri, M.; Chrzanowski, W.; Rohanzadeh, R., Curcumin as a wound healing agent. *Life sciences* **2014**, 116 (1), 1-7.
- Panahi, Y.; Fazlolahzadeh, O.; Atkin, S. L.; Majeed, M.; Butler, A. E.; Johnston, T. P.; Sahebkar, A., Evidence of curcumin and curcumin analogue effects in skin diseases: A narrative review. *Journal of cellular physiology* **2019**, 234 (2), 1165-1178.
- Heger, M.; van Golen, R. F.; Broekgaarden, M.; Michel, M. C., The molecular basis for the pharmacokinetics and pharmacodynamics of curcumin and its metabolites in relation to cancer. *Pharmacological reviews* **2014**, 66 (1), 222-307.
- Krausz, A. E.; Adler, B. L.; Cabral, V.; Navati, M.; Doerner, J.; Charafeddine, R. A.; Chandra, D.; Liang, H.; Gunther, L.; Clendaniel, A., Curcumin-encapsulated nanoparticles as innovative antimicrobial and wound healing agent. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2015**, 11 (1), 195-206.
- Clogston, J. D.; Patri, A. K., Zeta potential measurement. *Characterization of nanoparticles intended for drug delivery* **2011**, 63-70.
- Wiercigroch, E., Szafraniec, E., Czamara, K., Pacia, M. Z., Majzner, K., Kochan, K., Malek, K. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. *Spectrochimica acta part a: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2017**, (185), 317-335.
- Fonseca-García, A., Osorio, B. H., Aguirre-Loredo, R. Y., Calambas, H. L., Caicedo, C. (2022). Miscibility study of thermoplastic starch/polylactic acid blends: thermal and superficial properties. *Carbohydrate Polymers*, **2022**, 293, 119744.
- Fugita, R. A., Gálico, D. A., Guerra, R. B., Perpétuo, G. L., Treu-Filho, O., Galhiane, M. S., Bannach, G. Thermal behaviour of curcumin. *Brazilian Journal Thermal Analysis*, **2012**, 1(1), 19-23.
- Benassi R., Ferrari E., Lazzari S., Spagnolo F., Saladini M. Theoretical study on Curcumin: A comparison of calculated spectroscopic properties with NMR, UV-vis and IR experimental data. *Journal of Molecular Structure*. **2008**, 892:168-76.

# DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS ÓPTIMOS PARA EL ENCAPSULADO DE FITOFÁRMACOS POR LOS MÉTODOS DE SONICACIÓN Y ANTISOLVENTE

**Ramos Linares, C. Mariel**<sup>1</sup>, Cepeda Garza, Jesús A.<sup>3</sup>, Enríquez Medrano, Francisco J.<sup>2</sup>, Martínez Mora, Eder.<sup>1</sup>, Fabela - Sánchez Omar<sup>4,2</sup>

1. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila; 2. Depto. Química Macromolecular y Nanomateriales, 3 Laboratorio Central de Instrumentación Analítica y 4 Investigador por México CONAHCyT, Centro de Investigación en Química Aplicada.

**Resumen:** La capacidad terapéutica de fármacos y fitofármacos se ve limitada por la biodisponibilidad de estos debido a sus propiedades fisicoquímicas intrínsecas. Una alternativa para solventar estas barreras biológicas ha sido mediante el encapsulamiento de estos y así proporcionar vías alternas para su posterior aprovechamiento biológico. Existe una gran variedad de métodos para tal fin, como en este caso la microemulsión por ultrasonido y el método de anti-solvente. En este trabajo se estudiaron las condiciones de encapsulamiento de resveratrol (RSV) y curcumina (CUR) utilizando al alcohol polivinílico (PVA) como agente de emulsificación y encapsulado. Mediante un diseño estadístico de experimentos (DoE) por metodología de superficie de respuesta (SRM), se analizó la influencia de la concentración de ambos fitofármacos (mg/mL), así como el porcentaje de potencia (Pot. %) del ultrasonido como factores responsables del tamaño de partículas (nm) y potencial zeta ( $p\zeta$ ) obtenidos posteriormente a la microencapsulación de estos. Los sistemas obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante SEM,  $H^1$ -NMR, DLS y  $p\zeta$ , con los datos obtenidos se encontró que las condiciones óptimas de encapsulado para este estudio corresponden a una concentración de 70 y 63 mg/mL de RSV y CUR respectivamente. Aplicando una potencia al 72 % se obtuvieron partículas con un  $D_p = 1,074$  nm y un  $p\zeta = -61.3$  mV.

## Introducción

Los compuestos polifenólicos, como el resveratrol (RSV) y la curcumina (CUR), destacan por su origen natural y su actividad antioxidante, la cual está estrechamente relacionada con su capacidad para inhibir la peroxidación de lípidos y proteínas, mediante la neutralización de especies reactivas de oxígeno. Estas especies están involucradas en la fisiopatología del envejecimiento y en numerosas enfermedades relacionadas con el estilo de vida<sup>1</sup>.

Tanto el RSV como la CUR son considerados moléculas bioactivas o fitofármacos de gran interés para el tratamiento de diversas afecciones incluyendo trastornos neurodegenerativos (TND) como el Alzheimer, Parkinson y lesión de médula espinal<sup>2-5</sup>. Además, poseen potencial terapéutico contra el cáncer y de diversas enfermedades cardiovasculares<sup>6,7</sup>. Sin embargo, su aplicación clínica se encuentra limitada debido a factores como la baja

absorción y el transporte ineficiente a nivel biológico.

Una estrategia eficaz para proteger los compuestos bioactivos de condiciones ambientales adversas consiste en el encapsulamiento de estos, con el objetivo de incrementar su vida media en sistemas *in vivo* e *in vitro* y, por ende, mejorar su biodisponibilidad<sup>8</sup>.

El método de anti-solvente funciona gracias a que el RSV y la CUR son solubles en un disolvente poco polar miscible en agua como lo es la acetona. Esta solución se adiciona a una solución acuosa que contenga un agente estabilizador y con la ayuda de agitación magnética la emulsión se formará instantáneamente por rápida difusión del disolvente. Para ayudar a disminuir el tamaño de partícula, la emulsión se expone a una fuente de alta energía como dispositivos ultrasónicos. Después de eliminar el solvente

utilizado se esperaría obtener la formación de una fina dispersión acuosa de nanoesferas<sup>9</sup>.

En este contexto, mediante la combinación de los métodos de sonicación y anti-solvente, es posible realizar la microemulsión de fitofármacos, aprovechando las características como agente emulsionante que algunos polímeros poseen. Tal es el caso del alcohol polivinílico (PVA), el cual, es soluble en agua y esta reportado su uso como agente de encapsulamiento<sup>10</sup>. Por otro lado, debido a sus características fisicoquímicas tanto del RSV como de la CUR, es posible disolverlos en solventes poco polares, permitiendo realizar una emulsión tipo aceite en agua y con ello el encapsulado de esos fitofármacos.

Hasta el momento, no se ha encontrado en la literatura la encapsulación simultánea de RSV y CUR para la obtención de un sistema de liberación prolongada que pudiera ser empleado para el tratamiento de TND. La innovación del presente trabajo se enfocó, en una primera etapa, en el desarrollo, caracterización y optimización del encapsulamiento de RSV y CUR en PVA mediante un diseño estadístico de experimentos (DoE) por metodología de superficie de respuesta (SRM) con lo cual fue posible encontrar condiciones en las que se obtuvieron partícula con el menor tamaño posible y un potencial zeta que le diera estabilidad a la emulsión obtenida.

## Desarrollo experimental

**Materiales.** Alcohol polivinílico (PVA, J.T.Baker™), resveratrol (RES, AlfaDelta S.A. de C.V.); curcumina (CUR), dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-d6) y acetona (Sigma-Aldrich). Agua desionizada.

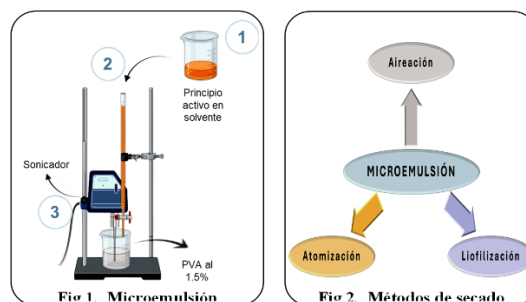
**Diseño experimental (DoE).** La Tabla 1 muestra el diseño obtenido mediante el software DESIGN EXPERT versión 13. Se seleccionó un diseño central compuesto tomando por factores experimentales la concentración de RSV y CUR (mg/mL), así como el porcentaje de potencia del sonicador. Se consideraron como variables de respuesta el tamaño (Dp, nm) y potencial zeta (pζ, mV) de las partículas obtenidas. El análisis

estadístico y optimización se realizó en el mismo software.

**Tabla 1. Condiciones experimentales**

RSV	CUR	Pot.	Dp (nm)	pζ (mV)
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Dp <sub>1</sub>	ζ <sub>1</sub>
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
X <sub>1-17</sub>	X <sub>2-17</sub>	X <sub>3-17</sub>	Dp <sub>17</sub>	ζ <sub>17</sub>
X <sub>1</sub> y X <sub>2</sub> = 34.7 – 75.3 mg/mL; X <sub>3</sub> = 56 – 84 %				

**Microemulsión.** Siguiendo las condiciones establecidas en la Tabla 1, se disolvieron RSV y/o CUR en acetona las cuales se añadieron por goteo a una velocidad constante a una solución de PVA al 1.5 % (p/p). Al mismo tiempo se aplicó al sistema mediante la punta de un homogeneizador ultrasónico (CGOLDENWALL) la potencia requerida para cada experimento de acuerdo con el DoE (Fig. 1a). Finalizada la adición, se dejó evaporar la acetona remanente mediante agitación magnética a temperatura ambiente y protección de la luz. Pasadas unas horas la emulsión fue refrigerada hasta su posterior análisis.



**Fig. 1.** Diagrama de la metodología seguida para el (a) encapsulado y (b) secado de las muestras producto de la micro emulsión.

**Difracción de luz dinámica (DLS).** El tamaño de partícula (Dp, nm), se obtuvo diluyendo 10 gotas de emulsión en 1 mL de agua desionizada para realizar la determinación en un Nanotracc Wave II Q (Microtracc). Se realizaron tres lecturas por muestra para determinar el tamaño promedio por corrida experimental.

**Potencial zeta (pζ).** Se diluyeron 5 mL de emulsión en 10 mL de agua desionizada, esto se vertió en una celda de PTF del equipo ZETA-check (Microtracc). La determinación se

realizó por triplicado usando un pistón de 200 micras.

**<sup>1</sup>H - NMR.** En DMSO-d<sub>6</sub> se disolvieron 10 mg de RSV, CUR, PVA o microcápsulas el análisis se realizó en un equipo Avance III HD (Bruker) a 400 MHz y 16 escaneos por muestra. Los espectros obtenidos fueron analizados mediante el software MestReNova versión 14.

### Preparación y visualización de experimento optimizado

**SEM.** Para determinar la morfología obtenida, se llevó a cabo el secado de una parte de las emulsiones utilizando alguno de los siguientes tres métodos (Fig. 1b).

**Aireación.** Sobre un porta muestras para SEM se colocaron unas gotas de las emulsiones y se dejaron secar a temperatura ambiente protegidas de la luz.

**Liofilización.** Muestras previamente congeladas fueron liofilizadas en un equipo Labconco por 48 horas y después montadas en un porta muestras con cinta de carbón para SEM.

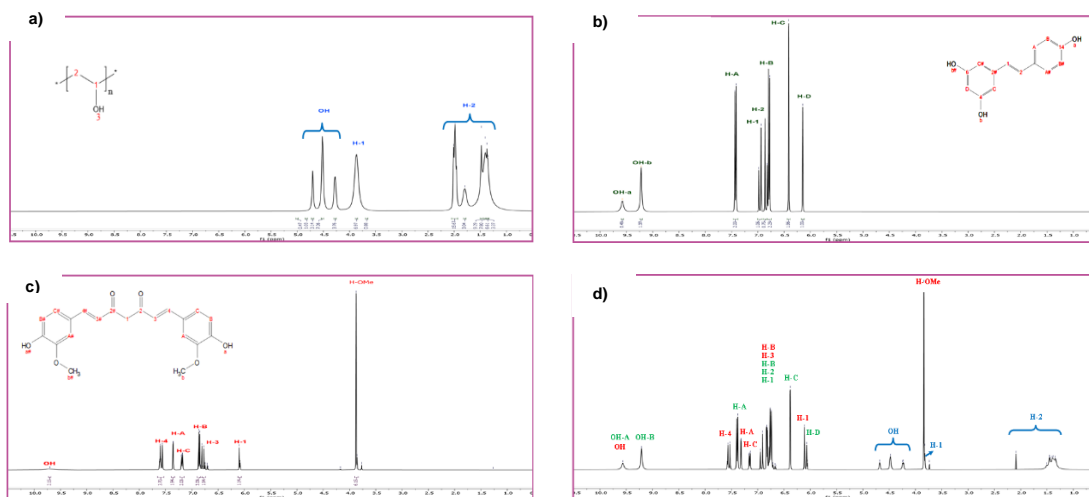
**Aspersión.** En equipo mini spray dryer B-290 (BÜCHI) fue secado por atomización un volumen de 70 mL de emulsión bajo las siguientes condiciones de operación: flujo de entrada 130 °C, flujo de salida 66 °C,

velocidad de aspirado al 92% y de bombeo al 14%. El polvo resultante fue montado en un porta muestras con cinta de carbón.

**SEM.** Las muestras montadas en cilindros de aluminio fueron recubiertas con oro - paladio y posteriormente visualizadas a 15 KV a diferentes ampliaciones mediante un microscopio electrónico de barrido marca TOCO.

### Resultados y discusión

En el espectro de la Fig. 2a, pueden observarse una multiplicidad de señales en los desplazamientos de 3.5 a 5 ppm los cuales se encuentra asociadas a los hidrógenos del OH, H1 y H2 presentes en el PVA. Por otro lado, también se analizaron en los espectros de las Figs. 2 b y 2c, las señales que comparten el RSV y CUR en la región de 9.5 a 9.8 ppm, estas señales suelen asociarse a enlaces tipo hidroxilo en donde, OH - A y OH - B corresponde al RSV, mientras que OH es de la CUR. Así mismo, ambos principios activos comparten señales en el desplazamiento de 6.5 a 7.0 ppm asociadas a los H de aromáticos y unidos a enlaces dobles, siendo H-B, H-3 para CUR y H-B, H-2, H-1 para RSV. El espectro de la Fig. 2d, permitió el análisis del sistema particulado mediante secado por aspersión en donde se pueden encontrar las señales correspondientes a todos los componentes del sistema experimental optimizado.



**Fig. 2.** Espectros por <sup>1</sup>H - NMR correspondientes: a) PVA, b) resveratrol, c) curcumina y d) encapsulado.

Los datos de  $D_p$  y  $p\zeta$  obtenidos para cada condición experimental fueron analizados mediante DESIGN EXPERT, esta herramienta permitió realizar el ajuste correspondiente de los mismos, obteniendo para el factor tamaño de partícula una superficie con ajuste a un modelo lineal (Fig.3a). Mientras que para el factor potencial zeta, se obtuvo una superficie parabólica resultado del ajuste de los datos modelo cuadrático (Fig. 3b).

Los coeficientes asociados a cada modelo se encuentran en la Tabla 2. Estos permitieron establecer que las condiciones óptimas de encapsulado para este estudio correspondieron a una potencia ultrasónica del 72 %, concentración de 70 y 63 mg/mL de RSV y CUR respectivamente. Estas condiciones pronosticaban un  $D_p = 583$  nm y un  $p\zeta = -72.7$ mV, sin embargo, los valores experimentales obtenidos fueron  $D_p = 1074$  nm y  $p\zeta = -61.3$  mV. Esta variación es atribuible a que los modelos presentaron un ajuste cuadrático poco eficiente.

Una razón atribuible a la falta de ajuste es debido a la morfología obtenida en el proceso de encapsulación. Como pudo observarse mediante el estudio SEM (Fig. 4), se

obtuvieron morfologías tanto de lajas, bastones y esferas en el sistema optimizado, de acuerdo con la literatura las morfologías tipo laja y esferas corresponden al RSV<sup>11</sup>, mientras que las de tipo bastón o varilla se asocian a la CUR<sup>12</sup>. Esta variedad en cambios morfológicos debió afectar principalmente las determinaciones de  $D_p$ , ya que en un análisis posterior de los fitofármacos por separado bajo las mismas condiciones experimentales optimizadas se obtuvieron  $D_p$  con baja dispersión (datos no mostrados), este hecho nos permitió atribuir el bajo ajuste estadístico a la diversidad morfológica.

Por otro lado, a pesar de la diversidad morfológica, los sistemas se mantuvieron sin cambios de fase aparentemente significativos por más de 5 meses en contraste a los sistemas carentes de RSV que se separaron en dos fases en un lapso menor a 24 horas posteriores a la emulsión, lo cual puede asociarse a que los valores obtenidos para  $p\zeta$ , siendo este un indicador de la estabilidad de una dispersión o emulsión, son numéricamente mayores a 30. Este valor es considerado como el  $p\zeta$  límite por la literatura como valor de estabilidad independiente al signo asociado al potencial obtenido.

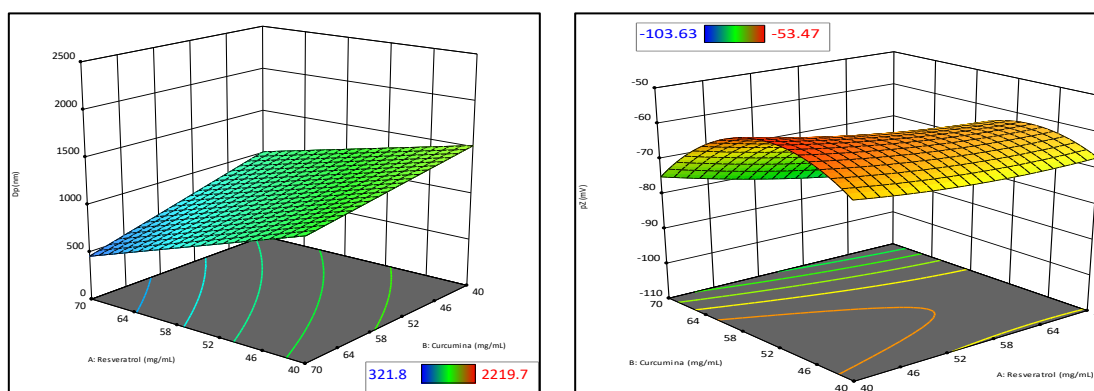
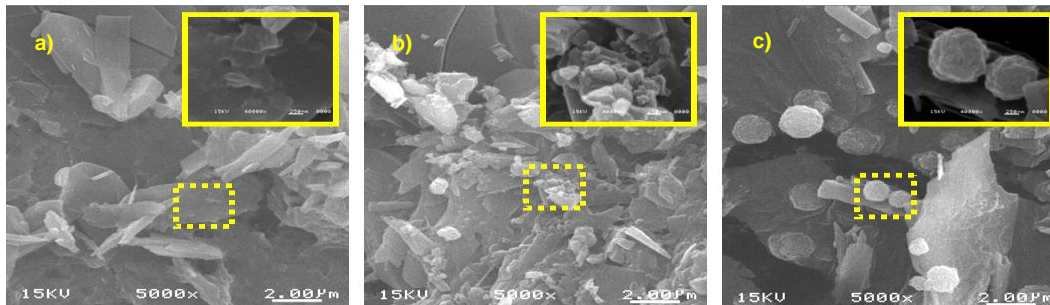


Fig. 3. Superficie de respuesta de (a) tamaño de partícula y (b) potencial  $\zeta$

Tabla 2. Coeficientes del modelo experimental											
# valor — $p < 0.05$											
	Int.	RSV	CUR	POT	RSV*CUR	RSV*POT	CUR*POT	(RSV) <sup>2</sup>	(CUR) <sup>2</sup>	(POT) <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
$D_p$	1074.0	-320.2 <sup>#</sup>	-214.3 <sup>#</sup>	189.7 <sup>#</sup>	-66.9	-301.2 <sup>#</sup>	35.3				0.82
$p\zeta$	-61.3	-3.8 <sup>#</sup>	-7.8 <sup>#</sup>	9.4 <sup>#</sup>	-2.3	-8.1 <sup>#</sup>	5.4 <sup>#</sup>	1.4	-12.8 <sup>#</sup>	-6.3	0.86



**Fig. 4.** Micrografías SEM de partículas secas. (a) Aire, b) liofilización y c) aspersión. Las magnificaciones corresponden a 5,000 y 40,000x respectivamente

## Conclusiones.

Los fitofármacos son principios activos de gran interés por su múltiples beneficios en la atención de diversos problemas de salud pública. Sin embargo, muchos de ellos presentan el inconveniente de su biodisponibilidad. Aquí se reporta el estudio de la encapsulación de RSV y CUR en PVA mediante la combinación de los métodos de ultrasonido y anti-solvente.

De acuerdo con el estudio realizado al aplicar la metodología de superficie de respuesta se obtuvieron parámetros de optimización para el encapsulado de RSV y CUR en PVA, condiciones que fueron valoradas experimentalmente para verificar el ajuste a los modelos obtenidos. Los valores experimentales variaron considerablemente entre los resultados obtenidos respecto a los esperados. De esta forma, en el caso del Dp se obtuvieron tamaños aproximadamente del doble al esperado. Como se mencionó previamente, esto es atribuible a las distintas morfologías obtenidas en el sistema, lo cual resultó una determinación del Dp imprecisas mediante DLS, por tanto, un análisis morfológico mediante imágenes SEM pudiera brindar un mejor acercamiento a los tamaños y morfologías presentes en el sistema.

Por otro lado, la diferencia del  $p\zeta$  experimental respecto al esperado bajo condiciones óptimas de encapsulado fue menor al 14%. Sin embargo, el valor de  $p\zeta$  obtenido permitió mantener el sistema estable en el tiempo, por lo que puede considerarse que esta variación no es significativa para el sistema optimizado.

Los resultados obtenidos establecen que el estudio debe redireccionar su atención a la búsqueda de mejoras del proceso de encapsulado enfocados en la morfología, lo cual puede ser modificado con polímeros diferentes o mezclas.

## Agradecimientos.

Agradecemos al CIQA por la beca de tesis de licenciatura y facilidades otorgadas para el desarrollo del presente trabajo.

A las Lic. Judith Caballero y Maricela García, por su apoyo técnicos en la obtención de datos por  $^1\text{H-NMR}$ .

A Ing. Beatriz Reyes por su apoyo técnico con los equipos Microtrac.

Al Dr. Carlos Espinoza y M.C. Layza Arizmendi por su apoyo técnico en la obtención de muestras por atomización.

Al Dr. René Peralta y Dra. Esther Treviño, por facilitar curcumina para este estudio.

## Referencias.

- (1) Li, D.-D.; Han, R.-M.; Liang, R.; Chen, C.-H.; Lai, W.; Zhang, J.-P.; Skibsted, L. H. Hydroxyl Radical Reaction with *Trans*-Resveratrol: Initial Carbon Radical Adduct Formation Followed by Rearrangement to Phenoxy Radical. *J Phys Chem B* **2012**, *116* (24), 7154–7161. <https://doi.org/10.1021/jp3033337>.



- (2) Bandiwadekar, A.; Jose, J.; Khayatkashani, M.; Habtemariam, S.; Solomon, S.; Hamid, S.; Kashani, R. K.; Seyed, S.; Nabavi, M.; Habtemariam, S.; Reza, H.; Kashani, K.; Nabavi, S. M. Emerging Novel Approaches for the Enhanced Delivery of Natural Products for the Management of Neurodegenerative Diseases. *Journal of Molecular Neuroscience* **2021**, *72*:3 **2021**, *72* (3), 653–676. <https://doi.org/10.1007/S12031-021-01922-7>.
- (3) San-Juan Orta, D.; Rodríguez Zubia, E.; Janeth Gómez González, G.; Vázquez Gregorio, R.; Miguel Tabera Tarello, P.; Fleury, A.; Suárez, V.; Neurológico ABC, C.; Médico ABC, C.; Velasco Suárez, M. Neurocisticercosis y Epilepsia. *Anales Médicos de la Asociación Médica del Centro Médico ABC* **2014**, *59* (3), 212–218.
- (4) Lu, X.; Ji, C.; Xu, H.; Li, X.; Ding, H.; Ye, M.; Zhu, Z.; Ding, D.; Jiang, X.; Ding, X.; Guo, X. Resveratrol-Loaded Polymeric Micelles Protect Cells from A $\beta$ -Induced Oxidative Stress. *Int J Pharm* **2009**, *375* (1–2), 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2009.03.021>.
- (5) Razavi, S. M.; Khayatan, D.; Najafi Arab, Z.; Hosseini, Y.; Khanahmadi, M.; Momtaz, S.; Jamialahmadi, T.; Johnston, T. P.; Abdolghaffari, A. H.; Sahebkar, A. Protective Effects of Curcumin against Spinal Cord Injury. *JOR Spine* **2024**, *7* (3). <https://doi.org/10.1002/jsp2.1364>.
- (6) Davatgaran-Taghipour, Y.; Masoomzadeh, S.; Farzaei, M. H.; Bahramsoltani, R.; Karimi-Soureh, Z.; Rahimi, R.; Abdollahi, M. Polyphenol Nanoformulations for Cancer Therapy: Experimental Evidence and Clinical Perspective. *Int J Nanomedicine* **2017**, *Volume 12*, 2689–2702. <https://doi.org/10.2147/IJN.S131973>.
- (7) Zahran, R. F.; Geba, Z. M.; Tabll, A. A.; Mashaly, M. M. Therapeutic Potential of a Novel Combination of Curcumin with Sulfamethoxazole against Carbon Tetrachloride-Induced Acute Liver Injury in Swiss Albino Mice. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology* **2020**, *18* (1), 13. <https://doi.org/10.1186/s43141-020-00027-9>.
- (8) Chen, X.; Zou, L.-Q.; Niu, J.; Liu, W.; Peng, S.-F.; Liu, C.-M. The Stability, Sustained Release and Cellular Antioxidant Activity of Curcumin Nanoliposomes. *Molecules* **2015**, *20* (8), 14293–14311. <https://doi.org/10.3390/molecules200814293>.
- (9) Quintanar-Guerrero, D.; Allémann, E.; Fessi, H.; Doelker, E. Preparation Techniques and Mechanisms of Formation of Biodegradable Nanoparticles from Preformed Polymers. *Drug Dev Ind Pharm* **1998**, *24* (12), 1113–1128. <https://doi.org/10.3109/03639049809108571>.
- (10) Cortés, H.; Hernández-Parra, H.; Bernal-Chávez, S. A.; Prado-Audelo, M. L. Del; Caballero-Florán, I. H.; Borbolla-Jiménez, F. V.; González-Torres, M.; Magaña, J. J.; Leyva-Gómez, G. Non-Ionic Surfactants for Stabilization of Polymeric Nanoparticles for Biomedical Uses. *Materials* **2021**, *14* (12), 3197. <https://doi.org/10.3390/ma14123197>.
- (11) Liu, T.; Müller, R. H.; Möschwitzer, J. P. Consideration of the Solid State for Resveratrol Nanocrystal Production. *Powder Technol* **2018**, *332*, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.028>.
- (12) Paradkar, A.; Ambike, A. A.; Jadhav, B. K.; Mahadik, K. R. Characterization of Curcumin–PVP Solid Dispersion Obtained by Spray Drying. *Int J Pharm* **2004**, *271* (1–2), 281–286. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.11.014>.

## Desarrollo de reticulantes basados en poliuretanos con grupos ionógenos y su aplicación en el diseño de hidrogeles para curación de heridas crónicas

<sup>a</sup>María Ileana León-Campos\*, <sup>a</sup>Jesús Alejandro Claudio-Rizo, <sup>a</sup>Luis Enrique Cobos-Puc, <sup>a</sup>Denis Aidée Cabrera-Munguía

<sup>a</sup>Materiales Avanzados, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Ing. J. Cárdenas S/N, Saltillo Coahuila, 25280, MÉXICO. [ileanaleon@uadec.edu.mx](mailto:ileanaleon@uadec.edu.mx).

**Resumen:** Una de las principales problemáticas en la curación de una herida crónica tisular, es la contaminación externa. Los hidrogeles son materiales coadyuvantes en el proceso de curación, y requieren propiedades específicas para aplicación exitosa, como ser biocompatibles, no citotóxicos y con la capacidad de inhibir bacterias. Estas propiedades pueden ser propiciadas en el hidrogel con la estructura química del agente reticulante. Este trabajo describe la síntesis de 6 tipos poliuretanos solubles en agua que puedan ser usados como agentes reticulantes, estos se sintetizaron a partir del glicerol etoxilado (1000 g mol<sup>-1</sup>), diisocianato de hexametileno (HDI) y/o diisocianato de isoforona (IPDI), y los grupos ionógenos en las estructuras de los poliuretanos fueron constituidos por los aminoácidos: L-tirosina (L-T), L-histidina (L-H) y ácido L-glutámico (L-Glut); además, para la síntesis de hidrogeles se utilizó una concentración de 15 y 30 %m del reticulante. La síntesis se llevó a cabo mediante entrecruzamiento químico por formación de enlaces urea/amida. Además, estos hidrogeles muestran una gran capacidad de absorber agua, lo cual fue demostrado usando mediante el experimento de hinchamiento máximo, resultado el hidrogel de P(HDI-T 30) el de mayor hinchamiento el cual presentó un valor de  $6105 \pm 200$  %. La mayoría de las matrices presentan una morfología fibrilar típica de la estructura secundaria del colágeno tipo I. Además, los hidrogeles de este estudio no presentan citotoxicidad en fibroblastos y monocitos, esto se confirmó mediante la prueba de viabilidad celular, beneficiando su proliferación celular.

### Introducción (Arial 10 negritas).

Una de las principales problemáticas en la curación de una herida crónica tisular, es la contaminación externa. Los hidrogeles son materiales coadyuvantes en el proceso de curación, y requieren propiedades específicas para aplicación exitosa, como ser biocompatibles, no citotóxicos y con la capacidad de inhibir bacterias. Estas propiedades pueden ser propiciadas en el hidrogel con la estructura química del agente reticulante (Mendoza-Novelo *et al.*, 2014). Este trabajo tiene como objetivo sintetizar novedosos reticulantes basados en poliuretanos con grupos ionógenos a partir de los aminoácidos L-tirosina, L-histidina y L-ácido glutámico, los cuales aportarán propiedades de afinidad tisular,

biodegradabilidad y cicatrización de heridas de los hidrogeles de colágeno.

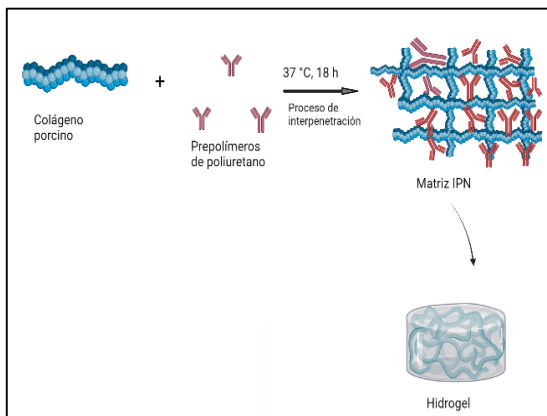
### Parte experimental.

#### Materiales.

#### Síntesis de los hidrogeles IPN de colágeno-poliuretano con grupos ionógenos

En cada pozo de la placa de cultivo se mezcló 1 mL de solución de colágeno porcino (6 mg mL<sup>-1</sup>) con 30  $\mu$ L del entrecruzante a base de PU, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a 7 con PBS 10 X y la gelificación se llevó a cabo a 37 °C por 18 h (véase esquema 1).

(Caldera-Villalobos *et al.*, 2022) La masa del colágeno siempre se mantuvo como componente mayoritario, con la finalidad de que los hidrogeles conserven una estructura fibrilar, la cual está asociada con la alta biocompatibilidad de este biopolímero



**Esquema 1.** Síntesis de hidrogeles de colágeno y prepolímeros de poliuretano.

#### Viabilidad celular

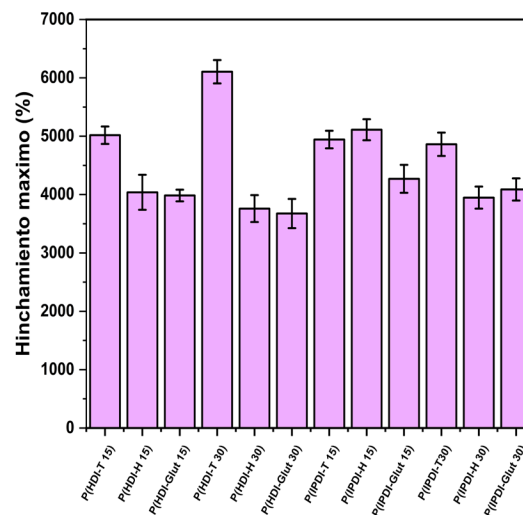
Se evaluó la actividad metabólica de los monocitos humanos o fibroblastos dérmicos en cada reticulante. La viabilidad celular se determinó por la capacidad de las células con metabolismo activo para reducir las sales de bromuro de 3-(4,5- dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-difeniltetrazol (MTT) a formazán. Para, esto se sembraron 50  $\mu$ L de células en placas de cultivo de 96 pozos y 100  $\mu$ L de lixiviados en cada pocillo y se incubaron en una atmosfera humidificada de 95 % de aire y 5 % de CO<sub>2</sub> a 37 °C utilizando medio de cultivo DMEM suplementado con SFB (10 % v/v). Este experimento se realizó durante 24 y 48 h respectivamente (Mosmann, 1983).

#### Ensayo de proliferación con microscopía de fluorescencia

Para evaluar la citotoxicidad y la viabilidad de fibroblastos porcinos sobre los hidrogeles, las células en contacto con los hidrogeles se tiñeron con calceína-AM componente presente en el kit de Live&Dead. A continuación, se tomaron hidrogeles con pinzas estériles, fueron colocados cuidadosamente en cubreobjetos. Las células se observaron en un (VelabTm) microscopio de epifluorescencia (la calceína se excita con un haz azul de 495 nm (Hassan *et al.*, 2013)

## Resultados y discusión.

En la figura 1 se observa en la gráfica que el hidrogel de P(HDI-T 30) presentó el máximo hinchamiento obteniéndose un valor de 6105  $\pm$  200 %. Esto está relacionado con la composición química del diisocianato empleado, así como con las características de la L-tirosina. Lo cual resulta benéfico para la aplicación de heridas crónicas, dado que tiene gran capacidad para retener agua. De acuerdo con los resultados de capacidad máxima de absorción de agua, es observado que la naturaleza química del diisocianato de partida del PU ionógeno no afecta significativamente en esta propiedad fundamental de un hidrogel; ya que las capacidades de hinchamiento muestran valores mayores al 3500 %, indicando que todas las formulaciones muestran un comportamiento de superhinchamiento (Viswanata *et al.*, 2018)



**Figura 1.** Hinchamiento máximo de los hidrogeles

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

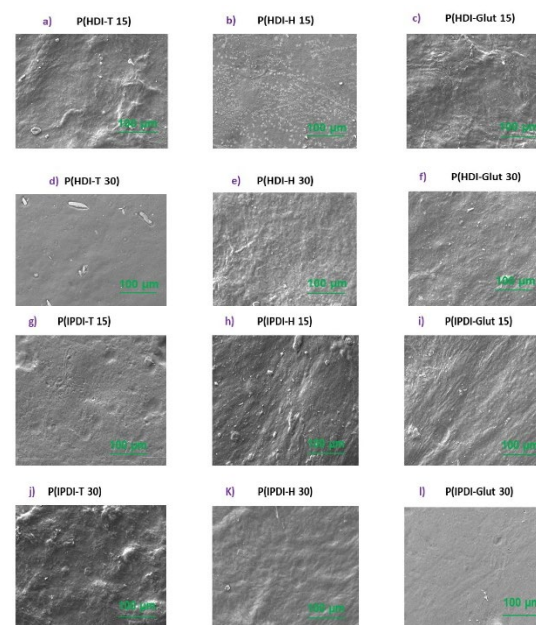
En la figura 2 se presentan las micrografías de los hidrogeles sintetizados. El hidrogel de P(HDI-T 15) (a) y P(HDI-T 30) (d) presentan una estructura plana con rugosidad debido a la composición química del entrecruzante,

basado en segmentos flexibles con sitios rígidos promovidos por el ciclo fenólico del aminoácido, generando una superficie con baja porosidad y mayor orden semi-cristalino, tal como fue detectado por WAXS. En P(HDI-H 15) (b) y P(HDI-H 30) (e) presentan una morfología caracterizada por un relieve fibrilar, con porosidad irregular interconectada, indicando que la generación de puentes de hidrogeno por los nitrógenos del anillo de imidazol no alteran la estructura fibrilar típica del colágeno, sin embargo, se promueve mayor desorden molecular no mejorando significativamente la reticulación y mejora mecánica. Para P(HDI-Glut) 15) (c) y P(HDI-Glut 30) (f) se observa un relieve rugoso caracterizado por la presencia de fibras de colágeno interconectadas, con porosidad irregular; al incrementar el contenido de este reticulante en esta matriz IPN se aprecia mayor diámetro de fibra lo cual mejora la resistencia a la deformación mecánica de este material, lo cual va acorde a lo estudiado por reología oscilatoria (Xiao *et al.*, 2021).

Posteriormente para las matrices IPN basadas en reticulantes PU que contienen IPDI se aprecia que P(IPDI-T 15) (g) y P(IPDI-T 30) (j) se observa un relieve con rugosidad caracterizado por fibras interconectadas, al incrementar el contenido de reticulante se aprecian la generación de estructuras dendrimeras, esto se debe a la interacción de las regiones hidrofóbicas propiciadas por el anillo aromático de la T; al comparar con la estructura química del diisocianato, se aprecia que al usar IPDI no se promueve una pérdida de la naturaleza fibrilar del colágeno como en el caso del reticulante P(HDI-T).

En P(IPDI-H 15) (h) y P(IPDI-H 30) (k) presentan una morfología con relieve fibrilar y menor aparición de estructuras dendrimeras al incrementar el contenido de reticulante, indicando un sistema más amorfo debido al contenido de estructuras cicloalifáticas del IPDI que no promueve la reticulación por generación de enlace de hidrogeno por los nitrógenos del anillo de imidazol (Xiao, y otros, Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Films Cooperated with Amino Acids for Tunable Optical Properties, 2021). Por último en P(IPDI-Glut 15) (i) y P(IPDI-Glut 30) (l) se observa un estructura plana con relieve rugoso-fibrilar, al incrementar el contenido de este reticulante la superficie se torna más lisa

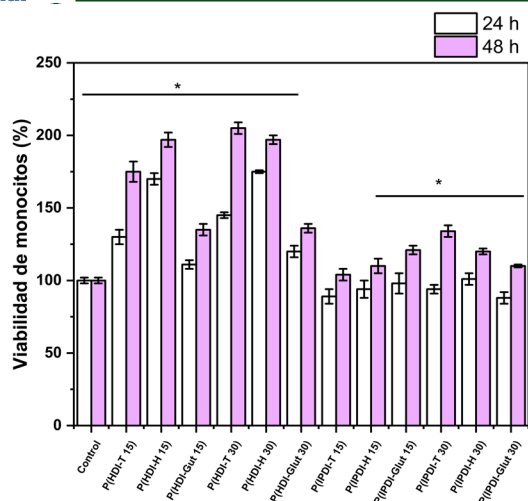
y sin agregados dendrimeros; en el hidrogel con 15 %m de dicho reticulante se percibe mayor diámetro de fibra lo cual es asociado con el incremento en la resistencia a la deformación mecánica tal como fue determinado en el estudio del G' de las matrices IPN bajo estudio



**Figura 2.** Micrografía SEM de los hidrogeles

#### Viabilidad celular de monocitos

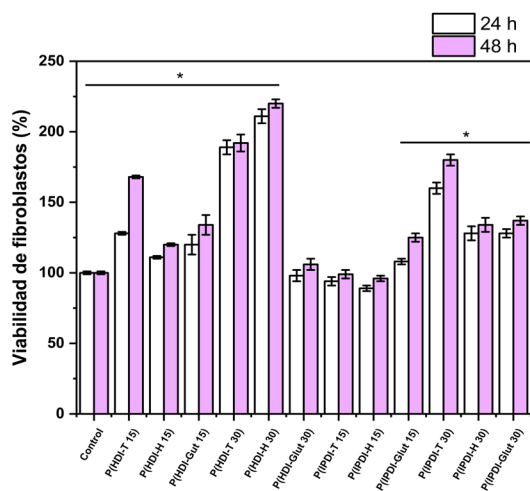
En la figura 3 los monocitos presentan un metabolismo más activo sobre los poliuretanos basados en HDI. Pasadas las 24 h los monocitos sufrieron un proceso de adaptación, sin embargo, después de las 48 h la viabilidad aumentó en todos los hidrogeles con respecto al control, lo que indica que la composición química de las matrices representa un carácter biocompatible con estas células del sistema inmunológico. El hidrogel de P(HDI-T 30) en las 48 h presenta un 205 % siendo el que obtuvo la mayor viabilidad y el hidrogel que presentó la menor actividad metabólica fue el P(IPDI-T 15) con un porcentaje del 110 % a las 48 h. Sin embargo, no hay evidencia de citotoxicidad ya que se obtuvieron valores mayores al 60 % de actividad metabólica de monocitos (ISO 10993). No se aprecia una relación directa de la estructura química del aminoácido del reticulante en la estimulación de la actividad metabólica de los monocitos (Noorisa *et al.*, 2016).



**Figura 3.** Viabilidad de monocitos

### Viabilidad de fibroblastos

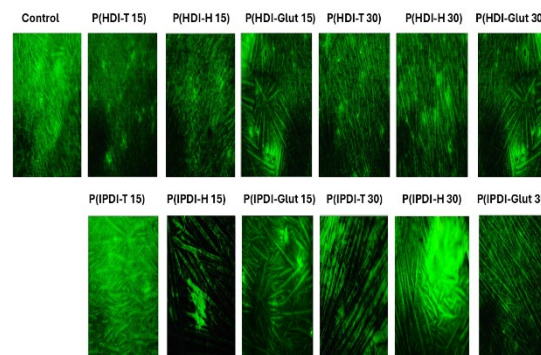
En la figura 4 se observa el porcentaje de viabilidad celular relacionado con la actividad metabólica de células de fibroblastos en los hidrogeles después de las 48 h para los hidrogeles de P(HDI-H 30) fue de 220 % siendo los que alcanzaron el mayor porcentaje con respecto al control. La viabilidad celular aumento significativamente en todos los hidrogeles después de las 48 h de incubación. En el caso de los hidrogeles de P(IPDI-H 15) fueron los que presentaron los menores porcentajes de viabilidad celular en las 24 y 48 h del ensayo.



**Figura 5.** Viabilidad de los fibroblastos

### Proliferación de monocitos

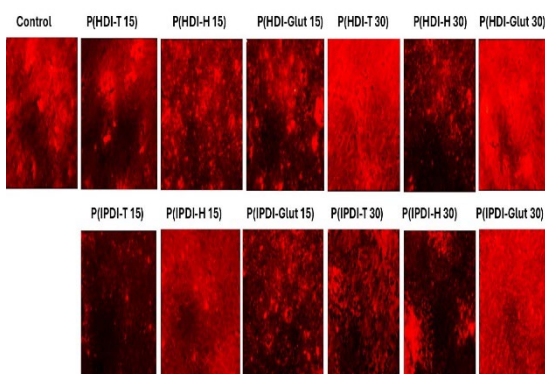
Se llevó a cabo un ensayo de proliferación de monocitos utilizando un kit fluorescente live&dead; las micrografías se muestran en la figura 6. Todas las micrografías muestran colonias de monocitos que crecen y proliferan en presencia de estos nuevos hidrogeles; debido a la producción de calceína altamente fluorescente debido a la alta actividad de esterasas en monocitos vivos; sin embargo, se aprecia un mayor contenido de poblaciones celulares (regiones verdes) en los hidrogeles de P(HDI-H 15), P(HDI-Glut 15), P(HDI-T 30), y en P(IPDI-T 15) esto está de acuerdo con lo evaluado en el ensayo de citotoxicidad con MTT. Demostrando que las superficies no son citotóxicas y que permiten la replicación de monocitos (DeBerardinis *et al.*, 2018).



**Figura 6.** Imágenes de microscopia fluorescente de monocitos

### Proliferación de fibroblastos

Todas las imágenes muestran densas y grandes poblaciones (regiones rojas) de fibroblastos en contacto con las matrices, demostrando una gran proliferación al igual que en el control, lo que confirma que los fibroblastos proliferan en este tipo de matrices con composición química novedosa, y que podrían aplicarse como apósitos para la cicatrización de heridas. Los hidrogeles con reticulantes basados tanto en tirosina como glutamato, independientemente de la estructura química del disocianato, promueven la presencia de poblaciones más densas de fibroblastos proliferando; ya que se aprecian mayores contrastes de zonas rojas fluorescentes



**Figura 7.** Imágenes de microscopía fluorescente de fibroblastos.

### Conclusiones.

Se lograron sintetizar de forma exitosa los hidrogeles por medio de interpenetración polimérica usando concentraciones de 15 y 30 % m del agente de reticulación.

Además, estos hidrogeles muestran una gran capacidad de absorber agua, lo cual fue demostrado usando mediante el experimento de hinchamiento máximo, resultado el hidrogel de P(HDI-T 30) el de mayor hinchamiento el cual presentó un valor de  $6105 \pm 200$  %.

En el ensayo de actividad metabólica con monocitos el hidrogel de P(HDI-T 30) en las 48 h presenta un 205 % siendo el que obtuvo la mayor viabilidad y el hidrogel que presentó la menor actividad metabólica fue el P(IPDI-T 15) con un porcentaje del 110 % a las 48 h.

En los fibroblastos la actividad metabólica después de las 48 h para los hidrogeles de P(HDI-H 30) fue de 220 % siendo los que alcanzaron el mayor porcentaje con respecto al control. No se presentó citotoxicidad en las formulaciones.

En el ensayo de proliferación celular, en células de monocitos se aprecia un mayor contenido de poblaciones celulares (regiones verdes) en los hidrogeles de P(HDI-H 15), P(HDI-Glut 15), P(HDI-T 30), y en P(IPDI-T 15) esto está de acuerdo con lo evaluado en el ensayo de citotoxicidad con MTT.

En fibroblastos todas las imágenes muestran densas y grandes poblaciones (regiones rojas) de fibroblastos en contacto con las matrices, demostrando una gran proliferación al igual que en el control.

### Agradecimientos.

Agradecemos al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por su apoyo en los proyectos FORDECYT-PRONACES-6660 y CF-2023-G-1348.

### Referencias.

- Caldera-Villalobos, M., Cabrea-Munguía, D., Becerra-Rodríguez, J., Claudio-Rizo, J. Tailoring biocompatibility of composite scaffolds of collagen/guar gum with metal-organic frameworks. *RSC Adv*, **2022** 12, 3672-3686.
- DeBerardini, R., Lum, J., Hatzivassiliou, G., Thompson, C. (2018). The biology of cancer: metabolic reprogramming fuels cell growth and proliferation. *Cell Metab.* **2018**, 7(1), 11-20.
- Hassan, W., Dong, Y., Wang, W. Encapsulation and 3D culture of human adipose-derived stem cells in an in-situ crosslinked hybrid hydrogel composed of PEG-based hyperbranched copolymer and hyaluronic acid. *Stem Cell Res Ther.* **2013**, 4(2), 32.
- Mendoza-Novelo, B., Mata-Mata, J., Vega-González, A., Cauch-Rodríguez, J., Marcos-Fernández, A. Synthesis and characterization of protected oligourethanes as crosslinkers of collagen-based scaffolds. *J. Mater. Chem. B.* **2014** 2(19), 2874-2882.
- Mosmann, T. Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival: Application to Proliferation and Cytotoxicity Assays. *J. Immunol. Methods.* **1983**, 65(1-2), 55-53.
- Noorisa, F., Razmjou, A., Emami, N., Low, Z., Korayem, A., Kajani, A. Surface modification of polyurethane via creating a biocompatible superhydrophilic nanostructured layer: role of surface chemistry and structure. *Journal of Experimental Nanoscienc.* **2016** 11(14), 1087-1109.
- Viswanatha Reddy, G., Sivagangi Reddy, N., Nag, K. Synthesis of pH Responsive Hydrogel Matrices from Guar gum and Poly(acrylamide-co-acrylamidoglycolic acid) for Anti-Cancer Drug Delivery. *JAPS.* **2018** 8(8), 084-091.
- Xiao, X., Chen, J., Ling, Z., Guo, J., Huang, J., Ma, J., Jin, Z. Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Films Cooperated with Amino

AgOs for Tunable Optical Properties.  
*Polymers (Base)*. 2021 13(24), 4389.

## Desarrollo de Resinas Poliméricas con Propiedades Antimicrobianas para Aplicaciones en Odontología Restaurativa mediante Dopaje con Carvacrol y Geraniol

José Abraham González-López<sup>a</sup>, Beatriz Elvira Reyes-Vielma<sup>a</sup>, María Esther Treviño-Martínez<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, Blvd. Enrique Reyna Herosillo No. 140 Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294, esther.trevino@ciqa.edu.mx

**Resumen:** Las resinas poliméricas utilizadas para la restauración de estructuras dentales dañadas, además de la biocompatibilidad que les permite integrarse al tejido dental natural, deben poseer una combinación de propiedades mecánicas como alta resistencia a la compresión, estabilidad dimensional y baja contracción al polimerizar. En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de resinas poliméricas con propiedades antimicrobianas para la prevención de infecciones sin afectar negativamente la durabilidad de los tratamientos dentales. Se investigó la incorporación independiente de carvacrol y geraniol en formulaciones de monómeros metacrílicos (BisGMA/TEGDMA). Estos compuestos naturales fueron seleccionados por su capacidad para inhibir el crecimiento de bacterias comunes en el entorno bucal, como *Staphylococcus aureus* y *Streptococcus mutans*. Las resinas dopadas demostraron una significativa reducción en la viabilidad bacteriana; subrayando su potencial como materiales de restauración dental con propiedades antibacterianas. Se evaluaron la resistencia flexural y el módulo elástico, siguiendo metodologías basadas en normas internacionales, y no se observaron diferencias significativas entre los grupos experimentales y el control para concentraciones inferiores al 5% de carvacrol y al 2% de geraniol. Se observó una disminución en la tasa de polimerización; que fue atribuida a la presencia de grupos -OH en los compuestos naturales.

### Introducción

Las infecciones postoperatorias son una de las principales causas de fracaso en los tratamientos dentales restaurativos, derivadas de la acumulación de placa bacteriana y la proliferación de microorganismos patógenos en los sitios de restauración.<sup>1-3</sup> Las resinas poliméricas utilizadas en odontología restaurativa requieren no solo propiedades mecánicas adecuadas, como resistencia a la mecánica y estabilidad dimensional, sino también la capacidad de prevenir infecciones, con el fin de mejorar la longevidad del tratamiento y la salud bucal del paciente.<sup>4,5</sup>

En los últimos años, ha habido un creciente interés en el desarrollo de materiales dentales con propiedades antimicrobianas, que puedan inhibir el crecimiento de microorganismos sin comprometer las características estructurales de la resina.<sup>6-9</sup> En este contexto, los aceites esenciales y sus componentes activos, como el carvacrol y el geraniol, han emergido como alternativas atractivas debido a sus propiedades antibacterianas de amplio espectro y su origen natural, que podría contribuir a una mejor aceptación por parte de

los pacientes. El carvacrol, un componente principal del aceite esencial de orégano, ha demostrado una potente actividad contra bacterias grampositivas y gramnegativas, mientras que el geraniol, presente en aceites esenciales como el de rosa y citronela, también posee efectos antimicrobianos y es conocido por su baja toxicidad, lo cual lo hace adecuado para aplicaciones biomédicas.<sup>10-13</sup> El presente estudio se enfoca en el desarrollo de resinas poliméricas dopadas con carvacrol y geraniol, compuestos que han demostrado una destacada actividad antimicrobiana contra bacterias bucales como *Streptococcus mutans*. Estos compuestos fueron incorporados en matrices de monómeros metacrílicos (BisGMA/TEGDMA) con el objetivo de proporcionar propiedades antibacterianas sin afectar de manera significativa las propiedades mecánicas de las resinas, lo cual se evaluó mediante pruebas de resistencia flexural, módulo elástico, y cinética de polimerización. Los resultados obtenidos sugieren que las resinas desarrolladas podrían representar una innovación significativa en el campo de la



odontología restaurativa, proporcionando una herramienta adicional para combatir la incidencia de infecciones postoperatorias.

#### **Parte experimental.**

**Materiales.** Todos los reactivos utilizados en este estudio, incluyendo los monómeros metacrílicos BisGMA y TEGDMA, así como los compuestos carvacrol y geraniol, fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se utilizaron directamente del envase sin necesidad de purificación adicional.

Para la fabricación de las resinas experimentales y de control, se emplearon tres concentraciones distintas de carvacrol (2%, 4% y 6%) y tres concentraciones de geraniol (0.5%, 1% y 1.5%). La relación en peso entre BisGMA y TEGDMA se mantuvo constante en 70/30. Finalmente, se utilizó un 0.8% de canforquinona y un 1.6% de 4EDAB como sistema iniciador.

**Instrumentación.** La resistencia flexural de las resinas poliméricas se evaluó de acuerdo con la norma ISO 4049, utilizando probetas rectangulares (25 mm × 2 mm × 2 mm) que fueron sometidas a una carga en tres puntos hasta la fractura. Esta prueba permitió determinar la capacidad de las resinas para resistir fuerzas mecánicas aplicadas, lo cual es fundamental para asegurar la durabilidad de las restauraciones dentales bajo condiciones de carga masticatoria.

El módulo elástico de las resinas también fue determinado siguiendo la norma ISO 4049, utilizando los mismos especímenes y condiciones de prueba que para la resistencia flexural. El módulo elástico es una medida de la rigidez del material, y es un parámetro crucial para evaluar su capacidad de soportar deformaciones bajo carga.

La cinética de polimerización de las resinas dopadas se evaluó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), monitoreando la conversión de los grupos metacrílicos durante el proceso de curado. Esta técnica permitió determinar la eficiencia de polimerización de las resinas y la influencia de los compuestos antimicrobianos en este proceso.

En este estudio, se fabricaron discos de material dental estandarizados y esterilizados para garantizar un contacto uniforme con bacterias y evitar la contaminación. *Streptococcus mutans* fue cultivado y ajustado a una concentración estándar antes de ser utilizado en el ensayo de contacto directo con los discos. Los especímenes fueron expuestos a la suspensión bacteriana y luego incubados en condiciones anaeróbicas para promover la adherencia bacteriana. Posteriormente, las bacterias adheridas fueron despegadas y contadas para cuantificar la carga bacteriana viable.

#### **Resultados y discusión.**

Los resultados de resistencia flexural muestran que la adición de carvacrol hasta una concentración del 4% no afecta negativamente las propiedades mecánicas de las resinas. De hecho, el grupo C2 y C4 presentan una resistencia flexural significativamente mayor en comparación con el grupo control geraniol, lo que sugiere que el carvacrol tiene un efecto estabilizador en la matriz polimérica. Sin embargo, al incrementar la concentración al 6%, la resistencia flexural disminuye, posiblemente debido a la interacción del carvacrol con la red polimérica, lo cual podría afectar la cohesión del material.<sup>14,15</sup>

Por otro lado, las resinas dopadas con geraniol muestran una tendencia diferente. Aunque las concentraciones bajas de geraniol (0.5% y 1%) no afectaron significativamente la resistencia flexural en comparación con el grupo control, una concentración más alta (1.5%) condujo a una disminución considerable de esta propiedad mecánica. Esto sugiere que el geraniol, a mayores concentraciones, puede actuar como un plastificante que reduce la rigidez de la matriz polimérica, afectando negativamente la capacidad del material para resistir fuerzas mecánicas.<sup>14,15</sup>

Los valores del módulo elástico indicaron que la adición de carvacrol resultó en un aumento significativo de la rigidez del material en comparación con el control geraniol. El grupo

"Control Carvacrol" y las resinas con concentraciones del 2% y 4% de carvacrol (C2 y C4) presentaron los mayores valores de módulo elástico, lo cual sugiere una mejora en la capacidad del material para resistir deformaciones bajo carga. Sin embargo, en el caso del grupo C6, el módulo elástico disminuyó ligeramente, lo cual podría estar relacionado con una saturación de la interacción entre el carvacrol y la matriz polimérica.<sup>16</sup>

**Tabla 1.** Resistencia flexural y módulo elástico de las resinas evaluadas

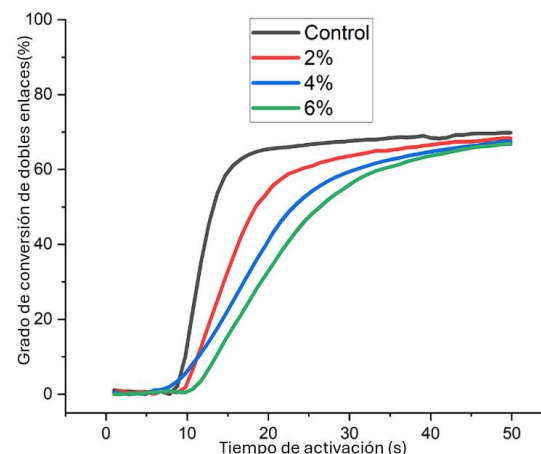
GRUPOS	Resistencia flexural	Módulo elástico
<b>Control Geraniol</b>	66.45(10.73) <sup>a</sup>	1105.29(117.83) <sup>a</sup>
<b>Control Carvacrol</b>	89.41(3.35) <sup>b</sup>	3147.21(248.44) <sup>c</sup>
<b>G0.5</b>	62.01(5.86) <sup>a</sup>	1133.98(169.92) <sup>a</sup>
<b>G1</b>	51.12(9.66) <sup>a</sup>	1296.40(140.66) <sup>b</sup>
<b>G1.5</b>	27.8(8.99) <sup>c</sup>	1216.89(187.45) <sup>a</sup>
<b>C2</b>	92.13(6.45) <sup>b</sup>	2908.86(201.81) <sup>d</sup>
<b>C4</b>	85.24(9.87) <sup>b</sup>	2784.46(114.41) <sup>e</sup>
<b>C6</b>	70.35(9.34) <sup>a</sup>	2733.98(90.88) <sup>e</sup>

Diferentes letras minúsculas significan deferencias significativas entre los grupos.

En cuanto a las resinas dopadas con geraniol, los resultados muestran que las concentraciones de 0.5% y 1% no afectaron significativamente el módulo elástico en comparación con el control geraniol, mientras que la concentración de 1.5% presentó un valor ligeramente inferior. Esto sugiere que el geraniol, a concentraciones mayores, podría interferir con la reticulación del polímero, reduciendo la rigidez del material.<sup>16</sup>

La cinética de polimerización de las resinas dopadas con carvacrol se presenta en la Figura 1. Los resultados muestran que la adición de carvacrol disminuye ligeramente la velocidad de polimerización en comparación con el grupo control. A medida que se incrementa la concentración de carvacrol (2%, 4%, 6%), se observa una disminución progresiva en la conversión de los grupos metacrílicos durante el proceso de curado, lo cual podría estar relacionado con la

interacción de los grupos funcionales del carvacrol con los radicales libres generados durante la reacción de polimerización. Esta disminución en la tasa de polimerización podría influir en la estabilidad y el rendimiento mecánico del material, aunque los valores finales de conversión fueron similares entre los grupos.<sup>17,18</sup>



**Figura 1.** Cinética de polimerización de las resinas dopadas con carvacrol.

En la Tabla 2 se presentan los promedios de estrés por contracción de las resinas evaluadas.

**Tabla 2.** Estrés debido a la contracción para las resinas evaluadas

GRUPOS	Resistencia flexural
<b>Control Geraniol</b>	11.9(1.84) <sup>a</sup>
<b>Control Carvacrol</b>	13.4(1.14) <sup>b</sup>
<b>G0.5</b>	7.5(1.38) <sup>c</sup>
<b>G1</b>	6.9(1.67) <sup>c</sup>
<b>G1.5</b>	4.2(1.46) <sup>d</sup>
<b>C2</b>	9.8(1.48) <sup>e</sup>
<b>C4</b>	9.4(1.82) <sup>e</sup>
<b>C6</b>	6.2(0.84) <sup>d</sup>

Diferentes letras minúsculas significan deferencias significativas entre los grupos.

Los resultados indicaron que el grupo Control Carvacrol tuvo el mayor valor de estrés por contracción, seguido por el grupo Control

Geraniol. Las resinas con carvacrol al 2% y 4% también mostraron valores altos de estrés en comparación con las resinas dopadas con geraniol. No obstante, todos los grupos dopados con aceites esenciales presentaron un menor estrés que los controles, lo cual podría ayudar a reducir la tensión generada durante el curado y disminuir el riesgo de caries secundarias en las resinas dentales, mejorando así la durabilidad y la efectividad de las restauraciones. Esto podría contribuir significativamente a la calidad del tratamiento y a la satisfacción del paciente.<sup>19</sup>

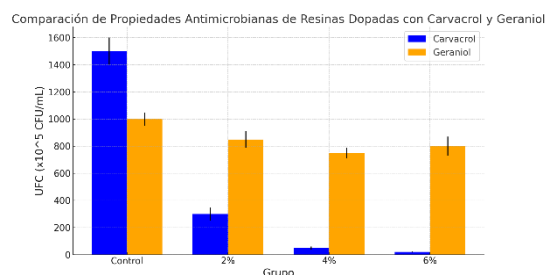
Los resultados muestran una disminución significativa en la cantidad de unidades formadoras de colonias (UFC) para los grupos dopados con carvacrol y geraniol en comparación con sus respectivos controles. En general, las resinas dopadas con carvacrol presentan una mayor eficacia antimicrobiana que aquellas dopadas con geraniol, especialmente en las concentraciones más altas.

Para el grupo control carvacrol, la carga bacteriana fue sustancialmente mayor que en los grupos con concentraciones de 2%, 4%, y 6% de carvacrol, mostrando una clara reducción de UFC conforme aumentó la concentración del compuesto. El grupo con 6% de carvacrol resultó ser el más efectivo, con la menor cantidad de UFC.

En las resinas dopadas con geraniol, aunque se observó una disminución en las UFC con el aumento de la concentración, la tendencia no fue tan constante. Se registraron fluctuaciones en los valores, sugiriendo una eficacia antimicrobiana menos predecible en comparación con el carvacrol. Aunque los grupos G0.5, G1, y G1.5 presentaron una disminución en UFC en relación con el control, la variabilidad observada sugiere que el geraniol puede tener un comportamiento menos estable en la inhibición del crecimiento bacteriano.

Estos resultados sugieren que el carvacrol tiene un efecto más potente y consistente en la reducción de la carga microbiana, probablemente debido a su capacidad de desestabilizar las membranas celulares de las bacterias. Esto subraya el potencial del carvacrol como un agente antimicrobiano eficaz en aplicaciones de resinas dentales, contribuyendo significativamente a la

prevención de infecciones postoperatorias y mejorando la longevidad de los tratamientos restaurativos.<sup>10</sup>



**Figura 2.** Propiedades antimicrobianas de las resinas evaluadas contra *S. Mutans*.

### Conclusiones.

En este estudio, se desarrollaron resinas poliméricas dopadas con carvacrol y geraniol para aplicaciones en odontología restaurativa, con el objetivo de proporcionar propiedades antimicrobianas sin comprometer las características mecánicas del material. Los resultados demostraron que las resinas dopadas con carvacrol en concentraciones de hasta el 4% mantienen o mejoran la resistencia flexural y el módulo elástico, lo cual sugiere un efecto estabilizador del carvacrol en la matriz polimérica. Por otro lado, las resinas con geraniol presentaron una disminución en la resistencia flexural a concentraciones más altas, indicando un posible efecto plastificante.

La evaluación del estrés por contracción reveló que los grupos dopados con aceites esenciales presentaron un menor estrés en comparación con los grupos control, lo cual podría contribuir a reducir la tensión generada durante el curado y disminuir el riesgo de caries secundarias, mejorando la durabilidad de las restauraciones.

En conclusión, las resinas desarrolladas representan una prometedora alternativa para la odontología restaurativa, ofreciendo tanto resistencia mecánica como propiedades antimicrobianas, lo cual podría mejorar la calidad y duración del tratamiento.

### Agradecimientos.

Los autores desean agradecer al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por su apoyo al otorgar la beca posdoctoral número 623158 al

Dr. José Abraham González López. Además, agradecemos a Beatriz Elvira Reyes Vielma y Maricela García Zamora por su invaluable apoyo técnico durante el desarrollo de este trabajo.

#### Referencias.

- (1) Brambilla, E.; Ionescu, A. C. Oral Biofilms and Secondary Caries Formation. In *Oral Biofilms and Modern Dental Materials*; Springer International Publishing: Cham, 2021; pp 19–35. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-67388-8\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-67388-8_3).
- (2) Nedeljkovic, I.; De Munck, J.; Vanloy, A.; Declerck, D.; Lambrechts, P.; Peumans, M.; Teughels, W.; Van Meerbeek, B.; Van Landuyt, K. L. Secondary Caries: Prevalence, Characteristics, and Approach. *Clin Oral Investig* **2020**, *24* (2), 683–691. <https://doi.org/10.1007/s00784-019-02894-0>.
- (3) Askar, H.; Krois, J.; Göstemeyer, G.; Bottenberg, P.; Zero, D.; Banerjee, A.; Schwendicke, F. Secondary Caries: What Is It, and How It Can Be Controlled, Detected, and Managed? *Clin Oral Investig* **2020**, *24* (5), 1869–1876. <https://doi.org/10.1007/S00784-020-03268-7/TABLES/1>.
- (4) Fugolin, A. P.; Costa, A. R.; Kono, E.; Quirk, E.; Ferracane, J. L.; Pfeifer, C. S. Influence of the Organic Matrix Composition on the Polymerization Behavior and Bulk Properties of Resin Composites Containing Thiourethane-Functionalized Fillers. *Eur Polym J* **2020**, *130*, 109664. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.109664>.
- (5) Cho, K.; Rajan, G.; Farrar, P.; Prentice, L.; Prusty, B. G. Dental Resin Composites: A Review on Materials to Product Realizations. *Compos B Eng* **2022**, *230*, 109495. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITE.SB.2021.109495>.
- (6) Ramburrun, P.; Pringle, N. A.; Dube, A.; Adam, R. Z.; D'souza, S.; Aucamp, M. Recent Advances in the Development of Antimicrobial and Antifouling Biocompatible Materials for Dental Applications. *Materials* **2021**, *Vol. 14*, Page 3167 **2021**, *14* (12), 3167. <https://doi.org/10.3390/MA14123167>.
- (7) D'ercole, S.; De Angelis, F.; Biferi, V.; Noviello, C.; Tripodi, D.; Di Lodovico, S.; Cellini, L.; D'arcangelo, C. Antibacterial and Antibiofilm Properties of Three Resin-Based Dental Composites against *Streptococcus Mutans*. *Materials* **2022**, *Vol. 15*, Page 1891 **2022**, *15* (5), 1891. <https://doi.org/10.3390/MA15051891>.
- (8) Featherstone, J. D. B. Dental Restorative Materials Containing Quaternary Ammonium Compounds Have Sustained Antibacterial Action. *The Journal of the American Dental Association* **2022**, *153* (12), 1114–1120. <https://doi.org/10.1016/J.ADAJ.2022.09.006>.
- (9) Fanfoni, L.; Marsich, E.; Turco, G.; Breschi, L.; Cadenaro, M. Development of Di-Methacrylate Quaternary Ammonium Monomers with Antibacterial Activity. *Acta Biomater* **2021**, *129*, 138–147. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2021.05.012>.
- (10) Imran, M.; Aslam, M.; Alsagaby, S. A.; Saeed, F.; Ahmad, I.; Afzaal, M.; Arshad, M. U.; Abdelgawad, M. A.; El-Ghorab, A. H.; Khames, A.; Shariati, M. A.; Ahmad, A.; Hussain, M.; Imran, A.; Islam, S. Therapeutic Application of Carvacrol: A Comprehensive Review. *Food Sci Nutr* **2022**, *10* (11), 3544–3561. <https://doi.org/10.1002/FSN3.2994>.
- (11) Mauriello, E.; Ferrari, G.; Donsì, F. Effect of Formulation on Properties, Stability, Carvacrol Release and Antimicrobial Activity of Carvacrol Emulsions. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2021**, *197*, 111424. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111424>.
- (12) Bernal-Mercado, A. T.; Juarez, J.; Valdez, M. A.; Ayala-Zavala, J. F.; Del-Toro-Sánchez, C. L.; Encinas-Basurto, D. Hydrophobic Chitosan Nanoparticles Loaded with Carvacrol

- against *Pseudomonas Aeruginosa* Biofilms. *Molecules* **2022**, *27* (3), 699. <https://doi.org/10.3390/molecules27030699>.
- (13) Fernández-Babiano, I.; Navarro-Pérez, M. L.; Pérez-Giraldo, C.; Fernández-Calderón, M. C. Antibacterial and Antibiofilm Activity of Carvacrol against Oral Pathogenic Bacteria. *Metabolites* **2022**, *12* (12), 1255. <https://doi.org/10.3390/metabo12121255>.
- (14) Chung, S. M.; Yap, A. U. J.; Chandra, S. P.; Lim, C. T. Flexural Strength of Dental Composite Restoratives: Comparison of Biaxial and Three-point Bending Test. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* **2004**, *71B* (2), 278–283. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30103>.
- (15) Singer, L.; Bierbaum, G.; Kehl, K.; Bourauel, C. Evaluation of the Flexural Strength, Water Sorption, and Solubility of a Glass Ionomer Dental Cement Modified Using Phytomedicine. *Materials* **2020**, *13* (23), 5352. <https://doi.org/10.3390/ma13235352>.
- (16) Borges, A. L. S.; Dal Piva, A. M. de O.; Moecke, S. E.; de Morais, R. C.; Tribst, J. P. M. Polymerization Shrinkage, Hygroscopic Expansion, Elastic Modulus and Degree of Conversion of Different Composites for Dental Application. *Journal of Composites Science* **2021**, *5* (12), 322. <https://doi.org/10.3390/jcs5120322>.
- (17) Ortiz, R. A.; López, D. P.; Cisneros, M. de L. G.; Valverde, J. C. R.; Crivello, J. V. A Kinetic Study of the Acceleration Effect of Substituted Benzyl Alcohols on the Cationic Photopolymerization Rate of Epoxidized Natural Oils. *Polymer (Guildf)* **2005**, *46* (5), 1535–1541. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.12.020>.
- (18) Szczesio-Wlodarczyk, A.; Kopacz, K.; Szyrkowska-Jozwik, M. I.; Sokolowski, J.; Bociong, K. An Evaluation of the Hydrolytic Stability of Selected Experimental Dental Matrices and Composites. *Materials* **2022**, *15* (14), 5055. <https://doi.org/10.3390/ma15145055>.
- (19) Meereis, C. T. W.; Münchow, E. A.; de Oliveira da Rosa, W. L.; da Silva, A. F.; Piva, E. Polymerization Shrinkage Stress of Resin-Based Dental Materials: A Systematic Review and Meta-Analyses of Composition Strategies. *J Mech Behav Biomed Mater* **2018**, *82*, 268–281. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.03.019>.

## Síntesis y caracterización fisicoquímica y biológica *in vitro* de hidrogeles de colágeno-hidroxietilcelulosa para ingeniería tisular.

Melanie Guadalupe Franco-Martínez,<sup>a</sup>, Jesús Alejandro Claudio-Rizo<sup>a\*</sup>, María Ileana León-Campos<sup>a</sup>, Denis Aidee Cabrera-Munguía<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Materiales Avanzados, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza 935, República, Saltillo, Coah. 25280, México.

\*[jclaudio@uadec.edu.mx](mailto:jclaudio@uadec.edu.mx)

**Resumen:** El estudio evaluó hidrogeles de colágeno-hidroxietilcelulosa (C HEC) para su aplicación en ingeniería tisular. Los estudios incluyeron pruebas de caracterización mediante espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido (SEM); y ensayos de reticulación, actividad metabólica y proliferación. Resultados revelaron una influencia positiva de HEC en la apariencia de los hidrogeles. La estructura exhibió fibras con poros interconectados, beneficiosos para el crecimiento celular. La reticulación fue más efectiva en hidrogeles sin HEC y en el hidrogel que incluye 20 %masa de HEC (C HEC20). La capacidad de hinchamiento aumentó con el contenido de HEC, destacándose C HEC60. El crecimiento celular fue favorecido en hidrogeles con un contenido de 60 %m de HEC. Estos hallazgos sugieren que los hidrogeles de colágeno-HEC tienen potencial en ingeniería tisular.

### Introducción.

Un hidrogel es una matriz polimérica reticulada que tiene la capacidad de hincharse en agua para formar una red tridimensional. Esta red tridimensional es una estructura en la que las cadenas de poliméricas se entrelazan y retienen agua u otros líquidos en su interior, lo que le confiere propiedades únicas. Además, presenta versatilidad de formulación gracias a que pueden ser sintetizados a partir de una amplia gama de polímeros tanto naturales como sintéticos, lo cual distingue a los hidrogeles de otros materiales poliméricos [5].

El presente trabajo se enfoca en diseñar hidrogeles de colágeno y HEC. La fácil manipulación y regulación de las características estructurales y propiedades de los hidrogeles a base de colágeno los hace adecuados para diversas aplicaciones en campos como la biomedicina, la medicina regenerativa y la agricultura [2]. Las propiedades fisicoquímicas de un hidrogel, tales como la velocidad de degradación, su capacidad de hinchamiento, reticulación y biocompatibilidad; pueden ser modificadas mediante la adición de diferentes percursoros o agentes gelificantes, tales como la

hidroxietilcelulosa mediante un proceso de formación de redes poliméricas semi-interpenetrantes [1].

La hidroxietilcelulosa es una forma de celulosa derivada que presenta una serie de propiedades beneficiosas, incluyendo biocompatibilidad, capacidad de descomposición natural, ausencia de toxicidad, solubilidad en agua y afinidad por ella. Estas cualidades hacen que HEC tenga un amplio rango de aplicaciones en diversos campos, como la industria biomédica, la fabricación de pinturas, la mejora de la calidad del suelo en la agricultura, procesos de deshidratación de carbón, la producción de cosméticos, la elaboración de absorbentes, el tratamiento de aguas residuales y la fabricación de membranas para geles de electrolitos [4].

En este proyecto se describió la síntesis de hidrogeles de colágeno-HEC con potencial aplicación en ingeniería tisular. La evaluación de las propiedades fisicoquímicas se evaluó mediante espectroscopia Infrarroja por transformada Fourier (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (SEM). También se determinó el hinchamiento máximo de los

hidrogeles sintetizados, así como su reticulación.

Además, se realizó el ensayo de reticulación usando ninhidrina. Para la evaluación de la biocompatibilidad *in vitro* usando 3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5 difeniltetrazol (MTT) así como el ensayo de proliferación con monocitos y fibroblastos.

## Parte experimental.

### Materiales.

Se sintetizaron hidrogeles semi-IPN a base de colágeno-poliuretano e hidroxietilcelulosa. Se evaluaron sus propiedades fisicoquímicas utilizando microscopia electrónica de barrido (SEM) en un microscopio TOPCON SM-510 operando a 10 kV. Se examinó la biocompatibilidad *in vitro* mediante ensayos con 3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-difeniltetrazol (MTT) y la absorbancia se midió en un espectrofotómetro de microplacas Multiskan Sky Thermo Scientific [3]. e evaluó la proliferación de células de fibroblastos y monocitos, las observaciones se realizaron utilizando un microscopio VELAB VE146YT.

## Resultados y discusión.

### Estudio de la estructura química por espectroscopia infrarroja

El proceso de polimerización químico por el cual fueron formados los hidrogeles se estudió por espectroscopia infrarroja, con la finalidad de relacionar los cambios estructurales de los componentes de los hidrogeles. En la figura 1, se presentan los espectros para cada tipo de formulación. Todos los espectros presentan las bandas de vibración de los enlaces -OH y -NH alrededor de 3600 cm<sup>-1</sup>, -CH a 2700 cm<sup>-1</sup>, carbonilo de urea relacionado con el proceso de reticulación de las cadenas de colágeno a 1720 cm<sup>-1</sup>, carbonilo de amida I y amida II a 1630 y 1500 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, vibración en el plano del enlace C-N a 1450 cm<sup>-1</sup>, -CH en el plano a 1240 cm<sup>-1</sup>, enlaces glucosídicos -C-O-C a 1100 cm<sup>-1</sup> y vibración de C-H asociado con prolina e hidroxiprolina a 880 cm<sup>-1</sup>.

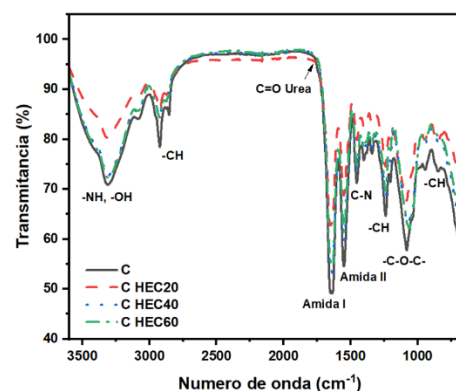


Figura 1. Espectros infrarrojos de los hidrogeles

El incremento en el contenido de HEC en la estructura del hidrogel se asocia con una disminución en la intensidad de las bandas de los enlaces -CH en el plano, los cuales están relacionados con una estructura doble helicoidal típica del colágeno, indicando que las cadenas lineales de HEC se ocluyen entre las fibras de colágeno, generando un sistema semi-IPN caracterizado por una morfología fibrilar con gránulos de HEC dispersos en la matriz fibrilar. No hay evidencias de formación de enlaces de reticulación química entre las cadenas de colágeno con las de HEC, lo cual es indicio de que las cadenas poliméricas interaccionan entre sí por interacciones de corto alcance como lo son puentes de hidrogeno mayoritariamente.

### Microestructura de los hidrogeles

La morfología de los hidrogeles fue inspeccionada usando microscopia electrónica de barrido (SEM). Las micrografías se presentan en la figura 2. Todos los hidrogeles son caracterizados por una matriz fibrilar con porosidad interconectada, lo cual es típico para el arreglo molecular del colágeno. El polisacárido HEC es apreciado como gránulos ocluidos en esta matriz fibrilar. Al incrementar el contenido de HEC se aprecia un incremento en las regiones granulares y una afectación en la porosidad interconectada de la matriz fibrilar. Este tipo de morfología simulan un andamio que podría biomimetizar a la matriz extracelular permitiendo desarrollar las funciones biológicas básicas de las células que en ellos interactúan.

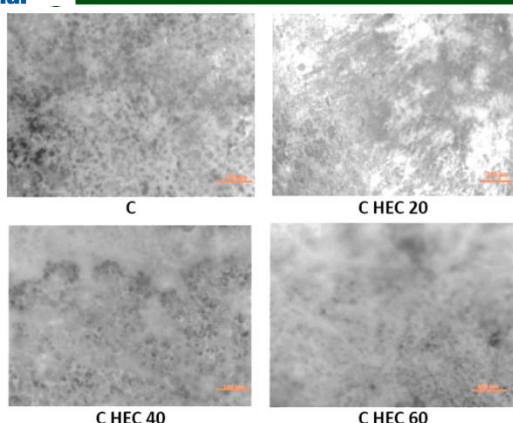


Figura 2. Microestructura de los hidrogeles para aplicaciones de ingeniería tisular

### Determinación del grado de reticulación de los hidrogeles

El efecto que tiene el contenido de HEC en la reticulación del hidrogel fue evaluado mediante el ensayo de ninhidrina. En este ensayo se determinan los grupos amino primarios del colágeno que no están reticulados físicoquímicamente para determinar de manera indirecta el grado de entrecruzamiento del hidrogel. En la figura 3 se presentan los resultados en este sentido.

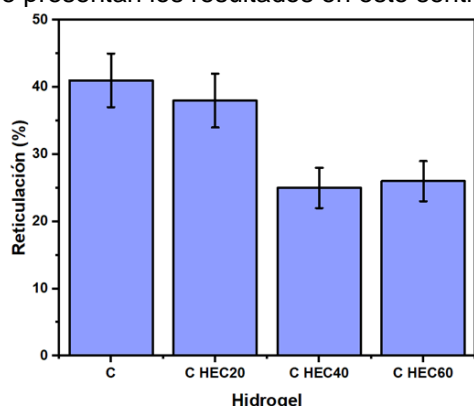


Figura 3. Índices de reticulación de los hidrogeles de colágeno-hidroxieltilcelulosa

El incremento en el contenido de HEC tiende a disminuir la reticulación de las cadenas de colágeno con el agente reticulante; los gránulos de HEC generan zonas de repulsión molecular y estérica que evitan el entrecruzamiento de las cadenas de colágeno. Un contenido del 20 %m de HEC no afecta drásticamente la reticulación de la matriz. La disminución en la reticulación del

hidrogel afecta propiedades como el hinchamiento, degradación y biocompatibilidad. La disminución de las bandas de vibración relacionadas con la estructura helicoidal del colágeno, inspeccionadas por espectroscopia infrarroja se relacionan con la pérdida de reticulación al incrementar el contenido de HEC.

### Capacidad de hinchamiento de los hidrogeles

Un hidrogel es una matriz polimérica reticulada que tiene la capacidad de absorber miles de veces su masa seca en agua. Este ensayo tiene como objetivo medir la cantidad de agua que cada matriz en estado hidrogel puede contener en su estructura química. En la figura 4 se presentan los resultados. El incremento en contenido de HEC promueve mayor absorción de agua en la estructura del hidrogel, indicando una relación directa en el grado de hinchamiento con respecto al contenido de este polisacárido.

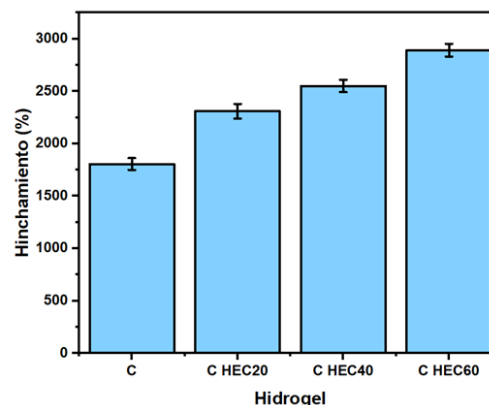


Figura 4. Hinchamiento máximo de los hidrogeles semi-IPN

Valores de hinchamiento de 2780 % para el hidrogel C HEC 60 es registrado, indicando un comportamiento de superhinchamiento. Esta mejora en el hinchamiento se relaciona con la alta presencia de enlaces  $-OH$  en la estructura de HEC propiciando la captación de moléculas de agua por puentes de hidrogeno, por otra parte, el incremento en el tamaño granular ocasionado al incrementar el contenido de HEC promueve un mayor volumen de poro en el andamio semi-IPN también propiciando una mayor captura de



moléculas de agua al interior de la matriz polimérica.

### Actividad metabólica de monocitos y fibroblastos en los hidrogeles

El metabolismo de células de monocitos y fibroblastos creciendo sobre los hidrogeles bajo evaluación fue determinado mediante ensayos de reducción de sales de tetrazolio (MTT). Las células con una activación metabólica relacionada con la composición química del medio presentaran mayor capacidad para reducir estas sales. Los resultados se presentan en la figura 5.

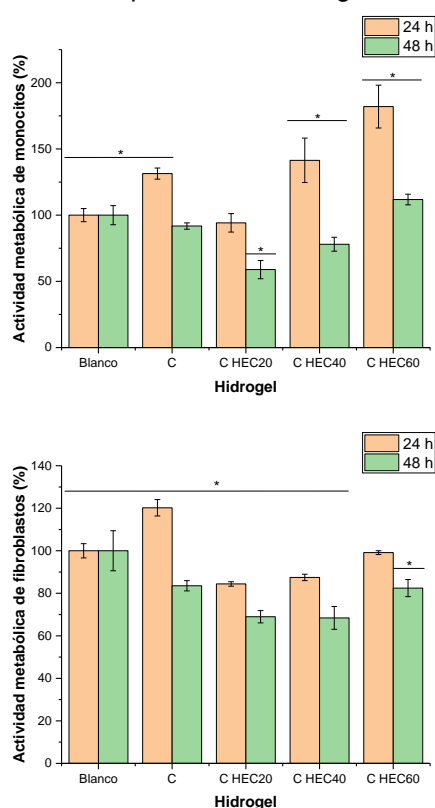


Figura 5. Ensayos MTT para células animales creciendo en los hidrogeles de C HEC

A las 24h de incubación, los monocitos sobre el hidrogel la composición de 60 %m muestran una superestimulación, sin embargo, las células se adaptan a su composición y disminuyen su actividad metabólica tras las 48 h de incubación. Los hidrogeles con concentraciones más bajas de HEC también presentan incrementos moderados, aunque menores.

Para el caso de los fibroblastos no se observa un incremento significativo en la actividad metabólica, sin embargo, de entre las composiciones la que se mantiene mas cercana al control es el hidrogel de 60 %m. Estos resultados indican que no hay efectos citotóxicos que disminuyan significativamente la actividad metabólica de los monocitos o fibroblastos cuando están en contacto con estos nuevos materiales. La biomimetización de la morfología de estos hidrogeles con la matriz extracelular asegura una estimulación de la actividad metabólica celular, especialmente en monocitos, lo cual puede ser aprovechado para aplicaciones en la regeneración tisular o biomedicina.

### Proliferación de monocitos y fibroblastos en los hidrogeles

La proliferación celular es el crecimiento celular y es un proceso requerido para la formación de un tejido específico. El monitoreo de la proliferación de monocitos y fibroblastos fue evaluado mediante microscopia epifluorescente usando rodamina-B para los fibroblastos y fluoresceína para los monocitos como agente de tinción de membrana activas. Las micrografías de la proliferación de las células en contacto con los hidrogeles de colágeno-hidroxietilcelulosa se muestran en la figura 6.

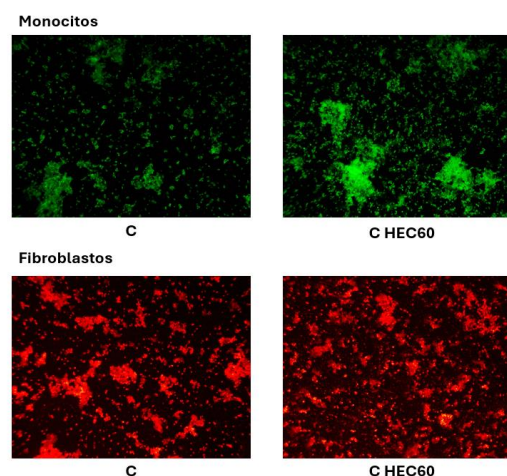


Figura 6. Ensayo de proliferación de células animales creciendo sobre los hidrogeles.

Los resultados indican que la composición de los hidrogeles permite la proliferación de células de monocitos y fibroblastos. Esto es apreciado como poblaciones densas de

celulas rojas y verdes dispersas en la superficie de los hidrogeles. No hay evidencia de que las superficies bajo estudio presenten limitación de esta función biológica. El contenido de 60% de HEC promueve un mayor efecto proliferativo.

### Conclusiones.

El incremento en el contenido de HEC mejoró la apariencia y manejabilidad de los hidrogeles, permitiéndoles adquirir la forma del molde. La HEC también influyó en la capacidad de hinchamiento, destacándose C HEC60 con un 2780%. Los hidrogeles C HEC60 favorecieron especialmente la actividad metabólica de células de monocitos. Además, los hidrogeles con un contenido del 60% de HEC promovieron la proliferación celular, sugiriendo su utilidad en aplicaciones relacionadas con la ingeniería tisular.

### Referencias.

1. Alía, E. (2007) Hidroxietilcelulosa: alternativa para lograr hidrogeles estables frente a principios activos ácidos. Formulación magistral recursos tecnológicos, Farmacia Espacio de Salud, 21(11): 56-58
2. Claudio-Rizo, J. J., Becerra-Rodríguez, J. J., Cano-Salazar, L. F.,

& Flores-Guía, T. E. (2019). Recent Advances in the Synthesis and Applications of Collagen Based Hydrogels: A Review. Mediterranean Journal of Basic and Applied Sciences (MJBAS), 3(2): 54-98.

3. Mendoza, J. J., Franco-Martínez, M. G., Claudio-Rizo, J. A., Cabrera-Munguia, D. A. "Zn-based Metal-Organic Frameworks (MOFs) Incorporated into Collagen-Polysaccharide-based Composite Hydrogels for Their Use in Wound Healing". Asian Journal of Basic Science & Research. Vol. 5, No. 1, p. 41-54. 2023
4. Noreen, A., Zia, M. K. (2020). A review on grafting of hydroxyethylcellulose for versatile applications, International Journal of Biological Macromolecules, 150: 289-303
5. Overstreet D J, Dutta D, Stabenfeldt S E, Vernon B L. (2012). Injectable hydrogels. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 50(13): 881-903.

## Copolímero de plasma frío con actividad antimicrobiana depositado en tres sustratos diferentes

Jazmín Montes Hernández<sup>a</sup>, Rosa Idalia Narro Céspedes<sup>a</sup>, María Guadalupe Neira Velázquez<sup>b</sup>, Erick Osvaldo Martínez Ruiz<sup>b\*</sup>.

Afiliación (Arial 8, centrado): <sup>a)</sup> Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Boulevard Venustiano Carranza 935, República, 25280 Saltillo, Coahuila, <sup>b)</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Enrique Reyna H. 140, San José de los Cerritos, 25294 Saltillo, Coahuila, erick.martinez@ciqa.edu.mx

**Resumen:** Una buena estrategia para prevenir la deposición temprana de bacterias que pueden formar biopelículas es la aplicación de recubrimientos antimicrobianos en superficies existentes, sin embargo, este campo ha sido poco explorado y los recubrimientos a menudo no son uniformes en grosor. Se depositó una película homogénea de R-Carvone-Octadieno (pp<sub>Cop</sub>) en diferentes sustratos (portavidrio, portavidrio triturado y tela) mediante copolimerización por plasma frío para estudiar la influencia del sustrato en la actividad antimicrobiana. El pp<sub>Cop</sub> mostró mejores resultados de actividad antimicrobiana en el sustrato con mayor área de contacto efectiva, destacando la influencia de esta variable en la actividad antimicrobiana. El pp<sub>Cop</sub> depositado en portavidrio triturado mostró una inhibición de las bacterias *E. coli* y *S. aureus* en un 48.69% y 49.31% respectivamente.

### Introducción.

Se sabe bien que las biopelículas bacterianas son un problema importante en diversas áreas<sup>1</sup>. A pesar de los esfuerzos de investigación en este campo, sigue siendo una prioridad alta en la investigación. Se ha encontrado que hasta el 60% de las infecciones tratadas están relacionadas con la formación de biopelículas<sup>2</sup>. Este problema se agrava aún más con la aparición de bacterias con mayor tolerancia a biocidas y antibióticos<sup>3</sup>. Además, en este estado, los microorganismos son altamente resistentes al tratamiento antimicrobiano y se adhieren tenazmente a las superficies<sup>4</sup>. Actualmente, existen varios enfoques innovadores enfocados en el tratamiento de superficies para prevenir este problema mediante la mejora del rendimiento de las superficies antimicrobianas existentes, la aplicación de recubrimientos antimicrobianos o la modificación de la arquitectura de la superficie. Entre las modificaciones de superficie, la técnica de funcionalización con productos químicos ha sido una de las más estudiadas<sup>1</sup>. Se informa que los polímeros catiónicos, pequeños ligandos y biomoléculas son los que tienen la actividad y eficacia antimicrobiana más exitosa<sup>5-8</sup>.

Uno de los métodos más utilizados para la prevención de biopelículas en superficies es la aplicación de recubrimientos antimicrobianos,

que se pueden definir como la deposición de un material antimicrobiano en un sustrato<sup>9</sup>. Una estrategia comúnmente utilizada para obtener estos recubrimientos es la adhesión de un agente antimicrobiano a una matriz polimérica. Ejemplos exitosos incluyen el uso de compuestos de amonio cuaternario (QACs), cuya principal actividad antimicrobiana se asocia con su catión. Los recubrimientos de nano-plata se han utilizado ampliamente en dispositivos médicos, especialmente en catéteres, sin embargo, está claro que los iones de plata y las sales de plata tienen potenciales propiedades citotóxicas para las líneas celulares humanas<sup>10</sup>. Por lo tanto, sería adecuado buscar otras alternativas que no tengan este efecto negativo en los seres humanos, y el tratamiento con plasma puede ser una de estas alternativas. Se ha estudiado el concepto de una capa de difusión para controlar la liberación de antibióticos como ciprofloxacino de un poliuretano cargado con ciprofloxacino mediante el uso de polímero de plasma de n-butyl metacrilato<sup>10</sup>.

Los recubrimientos antimicrobianos suelen ser mecánicamente deficientes, no uniformes en grosor y, en el caso de recubrimientos con agentes de liberación, la concentración óptima del ingrediente activo disminuye, lo que también reduce su eficiencia<sup>9</sup>. Una alternativa para obtener recubrimientos antimicrobianos

unimes con propiedades mecánicas aceptables es el uso de tecnología de plasma frío, que se utiliza para la polimerización de precursores orgánicos. Se han polimerizado por plasma monómeros como trimetilsilano [14], 1,1,1 triclorometano[15], R-carvone[16] y 1,8-cineol, un monómero natural, y se ha encontrado que tienen propiedades antibacterianas<sup>11</sup>. Una de las principales ventajas del uso de la polimerización por plasma es la gran capacidad de alterar la química superficial sin afectar las propiedades volumétricas del material y con una calidad reproducible durante la escala de fabricación<sup>12</sup>.

El objetivo principal de este trabajo fue la preparación de recubrimientos antibacterianos mediante copolimerización por plasma de dos precursores orgánicos: aceite esencial conocido como R-carvone y octadieno. El aceite esencial de R-carvone se extrae principalmente de plantas de menta verde y se ha informado en la literatura que posee propiedades antimicrobianas<sup>1,13-15</sup>. Estas propiedades se atribuyen principalmente a la presencia del grupo monoterpeno presente en su molécula<sup>14</sup>. En este estudio se investigó la actividad antimicrobiana de un copolímero (pp<sub>Cop</sub>) en la actividad bactericida en tres sustratos diferentes (portavidrios, portavidrios triturado y tela) bajo el protocolo de la Norma Industrial Japonesa Z280126, exponiendo la importancia del valor del área superficial del sustrato en la actividad antimicrobiana, cuya influencia ha sido poco estudiada<sup>9</sup>.

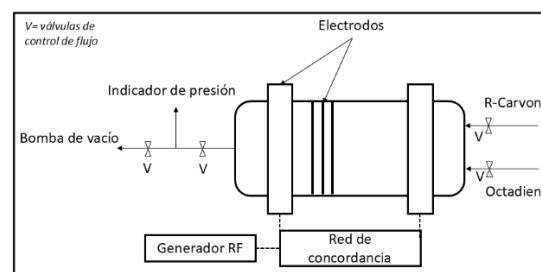
## Parte experimental.

### Materiales.

#### Reactor de plasma frío para reacciones de copolimerización

Un contenedor cilíndrico de vidrio con tapas de acero inoxidable se utilizó como reactor de plasma, como se muestra en la Figura 1. El reactor de plasma, a través de sus tapas de acero inoxidable, estaba conectado a un generador de radiofrecuencia (RF) de 13.56 MHz acoplado a una máquina de impedancia (modelo AT-6 Automatic Matching Network). El reactor operaba en condiciones de vacío mediante el uso de una bomba de vacío (Maxima C Plus Fisher Scientific™). Se utilizó un controlador-indicador de un solo canal ACS

2000 adixen de Alcatel Vacuum Technology para leer y monitorear la presión de vacío en el reactor.



**Figura 1.** Reactor plasma experimental.

Antes de la copolimerización por plasma, los sustratos, como los portavidrios de vidrio, se limpiaron ultrasónicamente en acetona y agua milli-Q, luego se secaron y se trataron con plasma de aire durante 1 minuto a 20 W y 45 Pa para eliminar contaminantes residuales. La copolimerización por plasma de carvone (98%, Sigma Aldrich, número de producto: 124931) y octadieno (98%, Sigma Aldrich, número de producto: O2501) se realizó en sustratos de 1 cm<sup>2</sup>. Los datos de presión se utilizaron para obtener la tasa de flujo correspondiente (Q) mediante el uso de la siguiente ecuación 1 (reportada en centímetros cúbicos estándar por minuto, sccm):

$$Q = \left(\frac{dp}{dt}\right) \left(16172 \frac{V}{T}\right) \dots \dots \dots (1)$$

Donde T = temperatura (295 K), P = presión (Pa), t = tiempo (s) y V = volumen del reactor de plasma (1.65 L). La cámara del reactor de plasma fue evacuada para alcanzar una presión de 38 Pa. Luego, los precursores (aceite de carvone y octadieno) se incorporaron al reactor a una tasa de flujo de 0.9 y 0.5 sccm respectivamente. La copolimerización por plasma se llevó a cabo a 20 W durante 60 minutos de deposición. Después de la interrupción del plasma, los precursores continuaron fluyendo en la cámara de plasma durante otros 2 minutos para apagar cualquier radical residual en el pp<sub>Cop</sub>.

### Reflexión total atenuada-Transformada infrarroja de Fourier (ATR-FTIR)

Se utilizó un sistema ATR-FTIR de Thermo Scientific (Nicolet IS 50 ATR) para obtener los espectros de pp<sub>Cop</sub>, octadieno y carvone. Una vez que el pp<sub>Cop</sub> fue depositado en el portavidrio y retirado con un bisturí, esta muestra se utilizó para la medición de FTIR. Para obtener los espectros, se realizaron 100 escaneos a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

### Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se han obtenido imágenes de las diferentes muestras de tela y portavidrio depositadas con pp<sub>Cop</sub> mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), utilizando el equipo JEOL 6000. Las muestras con pp<sub>Cop</sub> fueron previamente recubiertas con una capa de 10 nm de oro mediante un sistema de pulverización catódica por plasma y montadas en portaobjetos de aluminio.

### Actividad antimicrobiana del copolímero

La actividad antimicrobiana del pp<sub>Cop</sub> se evaluó según la Norma Industrial Japonesa Z280126. La evaluación se realizó utilizando dos microorganismos clínicamente importantes: *Escherichia coli* ATCC-25922 y *Staphylococcus aureus* ATCC-29213. Para realizar la prueba, se prepararon telas y portavidrios recubiertos con pp<sub>Cop</sub> (cada uno con forma circular y un diámetro de 1.75 cm) bajo condiciones asépticas. Estas muestras fueron inoculadas con 4 mL de una suspensión que contenía los microorganismos en caldo de soja tripticasa. La concentración de la suspensión fue equivalente a 50,000 unidades formadoras de colonias por mL (CFU mL<sup>-1</sup>). Además, se preparó un tercer conjunto de portavidrios triturados (aproximadamente 0.1 g, equivalente a un portavidrio de 1.75 cm de diámetro) recubiertos con pp<sub>Cop</sub>, que se trataron de la misma manera que las muestras anteriores. Posteriormente, las muestras se incubaron en un ambiente controlado a una temperatura de 37 °C y con una humedad mantenida al 90% durante 24 horas. Después del período de incubación, se combinó una parte del inóculo (1 x 10<sup>6</sup> CFU mL<sup>-1</sup>) con nueve partes de agua mQ para preparar una concentración de inóculo de 1 x 10<sup>5</sup> CFU mL<sup>-1</sup>. Esta mezcla se diluyó aún más para lograr una concentración de inóculo de 1 x 10<sup>2</sup> CFU mL<sup>-1</sup>. Cada dilución se añadió a una placa de Petri que contenía 20 mL de agar BD BIOXON (modelo

BD210800). Las placas de Petri se dejaron a una temperatura de 37 °C durante 24 horas. Tras este período de incubación, se contaron las unidades formadoras de colonias (CFUs) con un microscopio para cada muestra, así como el control. La metodología descrita se llevó a cabo por triplicado para cada muestra tratada, seleccionada de tres ciclos diferentes de tratamiento con plasma.

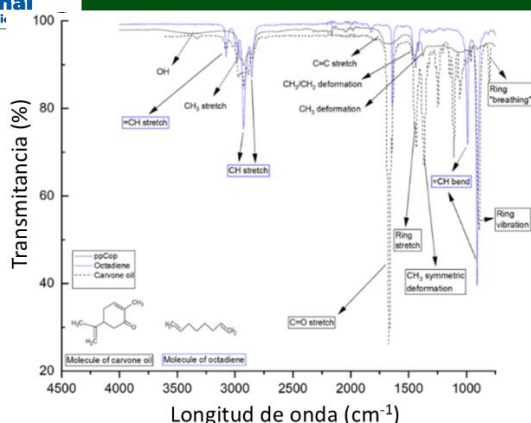
### Resultados y discusión.

#### Resultados ATR-FTIR

La técnica presentada identifica los grupos funcionales en la superficie de pp<sub>Cop</sub> y proporciona pistas sobre su ruta de copolimerización en el portavidrio. En la Figura 2, es posible observar los espectros ATR-FTIR de pp<sub>Cop</sub>, octadieno y aceite de carvone. Los espectros de pp<sub>Cop</sub> mostraron bandas anchas en comparación con sus precursores, que presentaron bandas nítidas y regulares; esto es característico de un polímero altamente reticulado<sup>16</sup>. Los polímeros altamente reticulados, como el pp<sub>Cop</sub>, podrían reducir la intensidad de las estructuras simétricas de los grupos funcionales como el CH<sub>3</sub> a 1371 cm<sup>-1</sup><sup>16</sup>.

La reducción considerable de las bandas de flexión =CH (990.28 y 908.80 cm<sup>-1</sup>) y de los enlaces de estiramiento (3079.33 cm<sup>-1</sup>) sugiere que la copolimerización también se lleva a cabo mediante la flexión =CH del octadieno. Esto sugiere la inserción de hidrocarburos de cadena larga, como -C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>, lo cual podría conferir flexibilidad al polímero e incrementar su rugosidad.

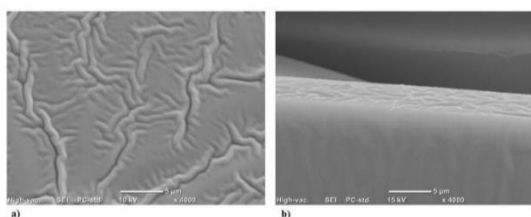
Sin embargo, las bandas de estiramiento, vibración y "respiración" (es decir, el estiramiento simultáneo de todos los enlaces C=C) del aceite de carvone a 1430.61, 893.70 y 802.20 cm<sup>-1</sup> no aparecieron en los espectros de IR de la carvone<sup>17</sup>. Esta ausencia sugiere que la estructura en anillo de la carvone, como se ilustra en la Figura 2, se disocia durante su copolimerización por plasma en el sustrato de portavidrio<sup>13</sup>.



**Figura 2.** Espectros ATR-FTIR de ppCOP, octadieno y R-carvone.

### Resultados SEM.

La Figura 3 muestra las imágenes SEM de ppCOP en a) portavidrio y b) tela. Es posible observar un depósito rugoso homogéneo en ambos sustratos. Estas imágenes refuerzan la evidencia de la rugosidad de ppCOP, apreciándose que el recubrimiento por plasma fue depositado homogéneamente en los dos sustratos.

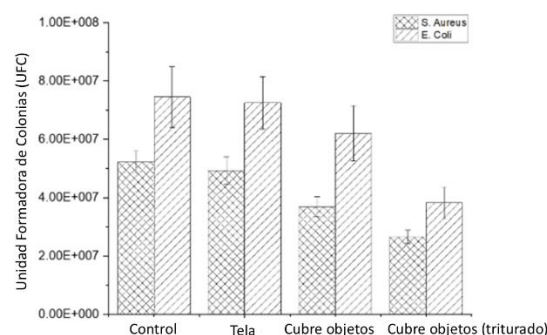


**Figura 3.** Imágenes SEM de ppCOP en portavidrio (barra de escala de 5 µm, a) y tela (barra de escala de 5 µm, b)).

### Resultados de Actividad antimicrobiana del copolímero

En la Figura 4 es posible observar las UFCs en presencia de ppCOP en tres sustratos diferentes (tela, portavidrio y portavidrio triturado) y el sustrato sin ppCOP (control) después de 24 horas de crecimiento bacteriano (*S. aureus* y *E. coli*). Los resultados muestran inhibición en el crecimiento de las UFC en comparación con el control. La inhibición más significativa en el crecimiento bacteriano se reporta en el ppCOP depositado sobre el portavidrio triturado (48 % para *E. coli* y 49 % para *S. aureus*), seguido del ppCOP depositado sobre el portavidrio (16 % para *E. coli* y 29 % para *S. aureus*) y, finalmente, la tela, con solo una inhibición del 3 % y 6 % para

*E. coli* y *S. aureus* respectivamente. La inhibición de las UFC podría deberse principalmente a la presencia de grupos oxidantes, como el carbonilo en el ppCOP.



**Figura 4.** UFC en presencia de ppCOP en tres sustratos diferentes (tela, portavidrio y portavidrio triturado) y sin la presencia de ppCOP (control) a las 24 horas de crecimiento bacteriano (*S. aureus* y *E. coli*).

La disminución de UFC respecto al control de la ppCOP depositada en tres sustratos diferentes (tela, portavidrio y portavidrio triturado) puede atribuirse a las diferentes áreas de contacto efectivas en los tres sustratos, siendo mayor en el portavidrio triturado, seguido del portavidrio y menor en la tela. Es importante mencionar que estas bacterias miden aproximadamente 0.5 µm de ancho por 2 µm de largo en el caso de *E. coli* y 1.5 µm de diámetro en el caso de *S. aureus*, que se considera inmóvil. Las dimensiones de las bacterias utilizadas limitan el área de contacto efectiva a dimensiones superiores a aproximadamente 4 µm<sup>2</sup> de superficie, lo que representa una dificultad para establecer un contacto efectivo de las bacterias con el ppCOP depositado en la tela, ya que este tipo de sustrato se caracteriza por tener una morfología con irregularidades de dimensiones menores al tamaño de las bacterias. Este hecho, junto con la incapacidad de las bacterias para migrar a estas irregularidades en la matriz debido a su escasa o nula movilidad (en el caso de *S. aureus*), dificulta el contacto efectivo de las bacterias con el ppCOP, lo que reduce la actividad antimicrobiana.

### Conclusiones.

Se realizó una copolimerización por plasma frío de R-carvone y octadieno para obtener un

polímero. La considerable reducción de la flexión  $\text{=CH}$  ( $990.28$  y  $908.80\text{ cm}^{-1}$ ) y los enlaces de estiramiento ( $3079.33\text{ cm}^{-1}$ ) del octadieno pueden sugerir la inserción de hidrocarburos de cadena larga, como  $\text{-C}_8\text{H}_{16}$ , lo que podría conferir flexibilidad al polímero y aumentar su rugosidad superficial. Sin embargo, se necesitan estudios adicionales para confirmar esto. La actividad antimicrobiana del  $\text{pp}_{\text{cop}}$  fue corroborada con resultados favorables observados en tres sustratos diferentes (portavidrio, portavidrio triturado y tela), siendo el sustrato de portavidrio triturado el que mostró mayor reducción de UFC, con una inhibición del  $48.69 \pm 0.08\%$  de *E. coli* y  $49.31 \pm 0.58\%$  de *S. aureus*. El resultado de GI más bajo fue en el sustrato de tela, con una inhibición del  $2.71 \pm 1.3\%$  de *E. coli* y  $5.76 \pm 2\%$  de *S. aureus*, destacando la influencia del área de contacto efectiva de cada sustrato en la actividad microbiana.

#### Agradecimientos.

Los autores desean agradecer la siguiente beca para este trabajo: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), beca postdoctoral 2020 (beca 6012) y al proyecto interno del Centro en Investigación en Química Aplicada (6749). También desean agradecer a M. García Zamora, María de Lourdes Guillén Cisneros, M. G. Mendez-Padilla por su apoyo técnico en algunas de las técnicas analíticas. Además, agradecen a L. López y O. Pérez Camacho (del Centro de Investigación en Química Aplicada) por sus comentarios en esta investigación.

#### Referencias.

- (1) De Carvalho, C. C. C. R.; Da Fonseca, M. M. R. Preventing Biofilm Formation: Promoting Cell Separation with Terpenes. *FEMS Microbiol Ecol* 2007, 61 (3), 406–413. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2007.00352.x>.
- (2) Fux, C. A.; Costerton, J. W.; Stewart, P. S.; Stoodley, P. Survival Strategies of Infectious Biofilms. *Trends Microbiol* 2005, 13 (1), 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2004.11.010>.
- (3) Bahrami, A.; Delshadi, R.; Jafari, S. M. Active Delivery of Antimicrobial Nanoparticles into Microbial Cells through Surface Functionalization Strategies. *Trends Food Sci Technol* 2020, 99, 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.03.008>.
- (4) Donlan, R. Biofilms and Device-Associated Infections. *Emerg Infect Dis* 2001, 7 (2), 277–281. <https://doi.org/10.3201/eid0702.010226>.
- (5) Sunil, B. R.; Kranthi Kiran, A. S.; Ramakrishna, S. Surface Functionalized Titanium with Enhanced Bioactivity and Antimicrobial Properties through Surface Engineering Strategies for Bone Implant Applications. *Curr Opin Biomed Eng* 2022, 23, 100398. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2022.100398>.
- (6) Bouzaheur, A.; Bouchoucha, A.; Si Larbi, K.; Zaater, S. Experimental and DFT Studies of a Novel Schiff Base Sulfonamide Derivative Ligand and Its Palladium (II) and Platinum (IV) Complexes: Antimicrobial Activity, Cytotoxicity, and Molecular Docking Study. *J Mol Struct* 2022, 1261, 132811. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132811>.
- (7) Xu, Q.; He, P.; Wang, J.; Chen, H.; Lv, F.; Liu, L.; Wang, S.; Yoon, J. Antimicrobial Activity of a Conjugated Polymer with Cationic Backbone. *Dyes and Pigments* 2019, 160, 519–523. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.049>.
- (8) Aslam, M.; Abdullah, A. Z.; Rafatullah, M. Recent Development in the Green Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles Using Plant-Based Biomolecules for Environmental and Antimicrobial Applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2021, 98, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.04.010>.
- (9) Hasan, J.; Crawford, R. J.; Ivanova, E. P. Antibacterial Surfaces: The Quest for a New Generation of Biomaterials. *Trends Biotechnol* 2013, 31 (5), 295–304.

- <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2013.01.017>
- (10) Kwok, C. S.; Horbett, T. A.; Ratner, B. D. Design of Infection-Resistant Antibiotic-Releasing Polymers. *Journal of Controlled Release* 1999, 62 (3), 301–311. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(99\)00105-4](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(99)00105-4).
- (11) Pegalajar-Jurado, A.; Easton, C. D.; Styan, K. E.; McArthur, S. L. Antibacterial Activity Studies of Plasma Polymerised Cineole Films. *J. Mater. Chem. B* 2014, 2 (31), 4993–5002. <https://doi.org/10.1039/C4TB00633J>.
- (12) Chu, P. Plasma-Surface Modification of Biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2002, 36 (5–6), 143–206. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00004-9).
- (13) Chan, Y. W.; Siow, K. S.; Ng, P. Y.; Gires, U.; Yeop Majlis, B. Plasma Polymerized Carvone as an Antibacterial and Biocompatible Coating. *Materials Science and Engineering: C* 2016, 68, 861–871. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.040>.
- (14) DECARVALHO, C.; DAFONSECA, M. Carvone: Why and How Should One Bother to Produce This Terpene. *Food Chem* 2006, 95 (3), 413–422. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.003>.
- (15) Castiglione, K.; Fu, Y.; Polte, I.; Leupold, S.; Meo, A.; Weuster-Botz, D. Asymmetric Whole-Cell Bioreduction of (R)-Carvone by Recombinant Escherichia Coli with in Situ Substrate Supply and Product Removal. *Biochem Eng J* 2017, 117, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.10.002>.
- (16) Nambafu, G. S.; Kim, N.; Kim, J. Hydrophobic Coatings Prepared Using Various Dipodal Silane-Functionalized Polymer Precursors. *Applied Surface Science Advances* 2022, 7, 100207. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100207>.
- (17) Ong, Y.-L.; Razatos, A.; Georgiou, G.; Sharma, M. M. Adhesion Forces between E. Coli Bacteria and Biomaterial Surfaces. *Langmuir* 1999, 15 (8), 2719–2725. <https://doi.org/10.1021/la981104e>.



# Síntesis de hidrogeles de quitosano cargados con ZnO y su aplicación como apósitos antimicrobianos

Sofía Elena Esparza Herrera<sup>1</sup>, Miguel Ángel Becerril Solano<sup>1</sup>, María Cristina Ibarra Alonso<sup>2\*</sup>,  
Rodolfo Ramos Gonzalez<sup>2</sup>.

1. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, 25280 Coahuila, México

2. CONAHCYT, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, 25280 Coahuila, México.

\*Ibarra.cristina@uadec.edu.mx

**Resumen:** En la actualidad, se ha implementado el uso de apósitos biomédicos en el proceso de cicatrización con la finalidad de acelerar la recuperación de manera antiséptica. Esta tendencia ha impulsado mejoras continuas en la fabricación de estos dispositivos basados en biomateriales. En este estudio, se elaboraron hidrogeles de quitosano (CS), cargados con nanopartículas de óxido de zinc (NP ZnO) y se describe su caracterización mediante diversas técnicas. Se empleó el método hidrotermal para la producción de nanopartículas con un tamaño de 165.8 nm, según la técnica de DLS. La técnica de FTIR-ATR, mostró los espectros característicos del quitosano y del óxido. La prueba antimicrobiana, se realizó con cultivos de bacterias (en este caso *S. aureus* y *E. coli*), los resultados indicaron la presencia de un halo de inhibición. Se concluye que el uso de hidrogeles quitosano/óxido de zinc, son una herramienta prometedora para utilizarse como material eficiente como apósitos de heridas.

**Palabras clave:** Hidrogeles, Hidrotermal, Quitosano, Óxido de zinc

## Introducción

Un desafío inherente a los métodos convencionales en la síntesis de hidrogeles es la liberación de un fármaco, de manera gradual y sostenida, así como mejorar las propiedades ha sido el principal motivo de investigar distintas alternativas. Un hidrogel es un polímero tridimensional, hidrófilo, generalmente biocompatible, biodegradable, flexible y sensible a la temperatura. Los hidrogeles se perfilan como un material prometedor en el ámbito biomédico gracias a sus propiedades atrayentes, como su capacidad de expansión para la liberación controlada de fármacos, garantizando así un efecto terapéutico adecuado.

Se ha informado en investigaciones que algunos óxidos metálicos como el óxido de zinc (ZnO), óxido de magnesio (MgO), el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido cúprico (CuO), la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presentan importantes propiedades antimicrobianas, las cuales dependen en gran medida de su forma, tamaño y composición química. Cuando se reduce el tamaño de estos materiales a escala nano, se aumenta la relación entre la superficie y el volumen de las nanopartículas. Esto puede favorecer su capacidad para interactuar con biomoléculas presentes en microorganismos. En este caso se utilizaron NP ZnO las cuales reducen la viabilidad de microbios en

superficies biomédicas.

Los hidrogeles a base de cerámico/polímero son materiales potenciales para ser utilizados como apósitos de heridas, debido a que presentan diversas propiedades, por ejemplo, son biocompatibles y bio-activos, sumado a esto las NP ZnO poseen propiedades antimicrobianas, lo que resulta sumamente beneficioso, especialmente en heridas expuestas que podrían infectarse con diversas bacterias, las más comunes son: *S. Aureus* y *E. Coli*, por lo que los hidrogeles a base de quitosano/óxido de zinc (CS/ZnO), además de la posibilidad de dosificar algún fármaco, con el contenido de NP ZnO, aumenta la efectividad del mismo y evita proliferación de microorganismos patógenos.

En este trabajo se desarrollaron y evaluaron hidrogeles de CS/ZnO como apósitos antimicrobianos. Con este propósito, en primer lugar, se sintetizaron NPs de ZnO por el método de hidrotermal y se utilizaron posteriormente para sintetizar hidrogeles quitosano con NPs de ZnO incorporadas en la matriz.

## Parte experimental.

### Materiales.

Para la síntesis de NP de óxido de zinc (ZnO) se utilizó: hidróxido de sodio (NaOH), etilenglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como estabilizante

y el precursor Acetato de Zinc Dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Para síntesis del hidrogel se utilizó: quitosano (CS) de alto peso molecular, ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ). Estos reactivos se adquieren de sigma-aldrich y no se les realizó algún tratamiento adicional.

La síntesis de las NP de ZnO, consistió en mezclar cierta cantidad del precursor con 5 mL de  $\text{NaOH}$  (1M) y 25 mL de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  y finalmente 0.59 g del estabilizante, la mezcla se agitó por 30 min, posteriormente se agregó a un reactor metálico y se sometió a 150 °C por 24 horas, posterior al tiempo de calentamiento, las NP de ZnO se lavaron con suficiente agua destilada y se almacenaron en medio etanólico para su posterior uso. Para la obtención de hidrogeles se utilizó 3% de quitosano, disueltos en ácido acético glacial al 3%, se mantuvo en agitación por 20 min a una temperatura de 60- 70°C y se le agregó una solución de etanol que contenía ZnO dispersado, posteriormente se ajustó el pH a 7 con  $\text{NaOH}$  1 M para su solidificación y se dejaron reposar por 24 horas a 36 °C, concluido este tiempo los hidrogeles se lavaron con agua destilada y se almacenaron para su posterior uso.

### Instrumentación.

Los hidrogeles de quitosano y óxido de zinc se analizaron por medio de los espectros FTIR-ATR presentados, se realizaron en un equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 en un rango de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con 60 escaneos y una resolución de 0.4  $\text{cm}^{-1}$ .

El tamaño hidrodinámico de las NP de ZnO se evaluaron en un Dispersor de luz dinámica láser (DLS) marca Microtrac modelo NanoFlex. Las muestras se analizaron en suspensión de etanol y se leyeron por triplicado.

Pruebas antimicrobianas. Se realizó un ensayo cualitativo, utilizando el método de inhibición por formación de halo. Se eligieron dos cepas bacterianas patógenas clínicas, una gram+ (*Staphylococcus aureus*) y una gram- (*Escherichia coli*). Estas cepas fueron proporcionadas por el laboratorio de microbiología de la Universidad Autónoma de Coahuila. Se preparó caldo nutritivo para la activación de las bacterias. El medio preparado se esterilizó en autoclave a una

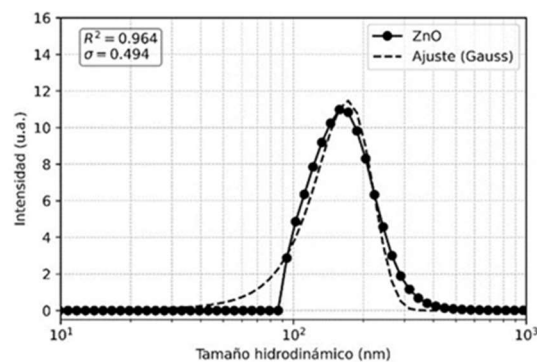
temperatura de 120 °C durante 15 min. La manifestación de crecimiento bacteriano se observa por la turbidez del medio de cultivo, en comparación con un medio de cultivo sin inocular.

Se realizaron diluciones seriadas para disminuir la concentración de la cepa bacteriana, para esto se tomó 1 mL de la solución madre y se inoculó en un primer tubo con 9 mL de agua destilada previamente esterilizada ( $10^{-1}$ ), y se agitó con vortex. Nuevamente se tomó 1 mL de la solución del primer tubo y se repitió el procedimiento con el tubo número 2 ( $10^{-2}$ ). Se tomó 1 mL del tubo 2 y se agregó al tubo 3 ( $10^{-3}$ ). Se eligió el tercer tubo ( $10^{-3}$ ), para sembrar la bacteria en cajas Petri.

Se inocularon 200  $\mu\text{L}$  de la dilución 3 en las cajas con agar nutritivo, se sembraron de manera uniforme, posteriormente se colocaron dos hidrogeles por caja, previamente esterilizados mediante irradiación con luz ultravioleta durante 20 min., cada hidrogel tenía una medida de 7 mm de diámetro, mientras que las películas medían 7 mm por lado. Se incubaron las cajas por 24 h a una temperatura de 37 °C. Transcurrido el tiempo de incubación se pudieron observar los halos de inhibición formados.

### Resultados y discusión.

Dispersión de luz dinámica (DLS) de las NP ZnO.

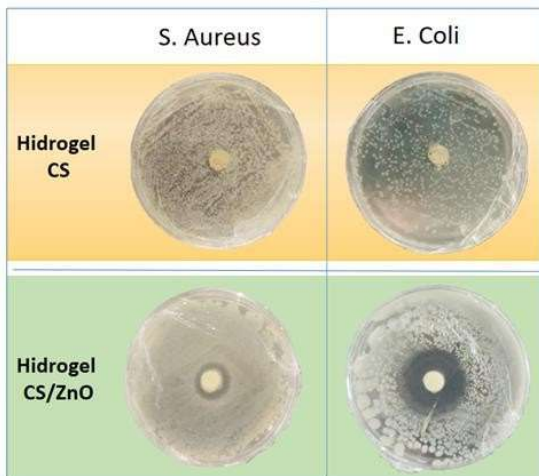


**Figura 1.** Intensidad vs. Tamaño Hidrodinámico de las NP de ZnO obtenidas.

En la Figura 1, se muestran los resultados obtenidos del análisis DLS y la distribución de la intensidad versus tamaño hidrodinámico, para la síntesis de NP de ZnO mediante el método hidrotermal, los resultados obtenidos

muestran un tamaño promedio en número de 165.8 nm para las NP ZnO.

### Ensayo cualitativo antimicrobiano de los hidrogeles.

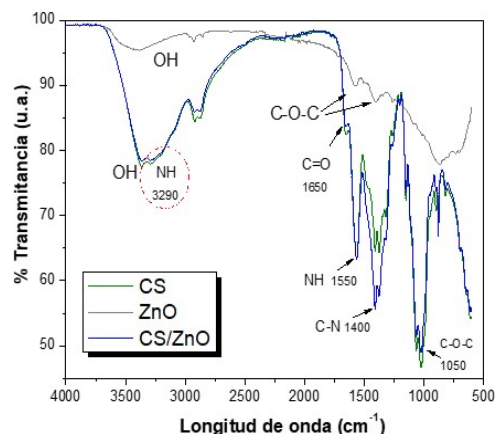


**Figura 2.** Actividad antimicrobiana de los hidrogeles de CS e hidrogeles CS/ZnO.

Las propiedades antimicrobianas de los hidrogeles se determinaron, utilizando el método de inhibición por formación de halo. Se eligieron *S. Aureus* y *E. Coli*. La manifestación de crecimiento bacteriano se observa por la turbidez del medio de cultivo, en comparación con un medio de cultivo sin inocular. Los resultados presentados en la Figura 2, mostraron un aumento en la inhibición abundante contra las dos cepas evaluadas, para los hidrogeles que contenían NP ZnO, comparados con los hidrogeles sin NP de este cerámico (hidrogeles de CS).

Las NP ZnO han reportado un efecto inhibitorio en una amplia gama de bacterias que incluyen patógenos tales como; *K. pneumoniae*, *S. aureus*, *S. epidermidis* y *E. coli*. En estudios sobre la actividad bacteriana de las NP ZnO se informa que actúan principalmente a través de dos vías letales, la primera el daño a la membrana, interrupción del potencial e integridad y la segunda la producción de especies reactivas de oxígeno.<sup>1</sup> En varias investigaciones sobre el uso de hidrogeles como liberadores de fármacos, se ha reportado que la liberación de la droga depende simultáneamente de la velocidad de migración de agua al dispositivo, hidratación y relajación de la cadena polimérica, seguida de la disolución de la droga y la difusión al

exterior del gel hinchado.<sup>2</sup>



**Figura 3.** Espectro FTIR de hidrogeles CS/ZnO.

El espectro FTIR del óxido de zinc (ZnO), Quitosano (CS) y quitosano/ZnO (CS/ZnO) se observan en la Figura 3.

**Tabla 1.** Señales observadas en el espectro FTIR

Longitud de onda ( $\lambda$ )	Grupo Funcional
463 $\text{cm}^{-1}$	Zn-O
545- 1040 $\text{cm}^{-1}$	ZnO
1615- 1420 $\text{cm}^{-1}$	O-C-O
3200- 3500 $\text{cm}^{-1}$	O-H y N-H
1650- 1600 $\text{cm}^{-1}$	C=O
1590- 1550 $\text{cm}^{-1}$	N-H
1375- 1320 $\text{cm}^{-1}$	C-N

En la tabla 1 se presentan las señales observadas en el espectro FTIR, respecto al óxido zinc presenta una señal característica alrededor de 463  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyeron a las vibraciones de estiramiento de Zn-O, sin embargo, nuestro espectro de FTIR, por condiciones del equipo solo se analizó hasta 600  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas que se encuentran entre 545 y 1040  $\text{cm}^{-1}$  pueden atribuirse a la vibración de estiramiento del óxido metálico y Las bandas a 1615 y 1420  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan con vibraciones asimétricas y simétricas de O-C-O. Respecto a los hidrogeles de CS se observan una señal alrededor de 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H de los grupos

hidroxilo y N-H de los grupos amino, a 1650-1600  $\text{cm}^{-1}$  banda correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace C=O del grupo amida, y a 1590-1550  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda correspondiente a la vibración de flexión del enlace N-H del grupo amida y finalmente la banda a 1375-1320  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de flexión del enlace C-N del grupo amida.

Este espectro FTIR, coincide con el espectro presentado en una investigación similar en la que se sintetizaron hidrogeles de quitosano cargados de igual manera con NP de ZnO; ya que de también presentan las señales características mencionadas anteriormente en el espectro FTIR obtenido.<sup>3</sup>

### Conclusiones.

Para finalizar, se pudieron comprobar las propiedades antimicrobianas que presenta el óxido de zinc, por lo que su uso en la cicatrización de heridas será efectivo, en cuanto a los hidrogeles de quitosano cargados con NP ZnO; resultará de gran utilidad al momento de usarlos para curar heridas, debido a que el hidrogel se encargará de liberar poco a poco las propiedades del óxido de zinc, permitiendo así una efectiva regeneración de los tejidos dañados, siendo esta más rápida que al utilizar métodos de curación tradicionales.

Por estos motivos, es de gran importancia seguir investigando acerca de los posibles usos que tienen los hidrogeles de quitosano cargados con NP de óxido de zinc.

### Agradecimientos.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila.

### Referencias.

[1] Sánchez Albores, R. M.; Reyes Vallejo, O.; Montejó López, W. Los óxidos metálicos y su actividad bactericida. *Divulg. Cienc. Educ.* 2024, 2 (1), 13–16.

[2] Rios, K. Actividad antibacterial de nanopartículas de óxido de zinc sobre *Listeria monocytogenes* ATCC 7644. *Cuerpo Médico Hosp. Nac. Aguinaga Asenjo*.

[3] Ratner, buddy and y col. *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*. Third Edition, Elsevier, 2013, ISBN 978-0-12-374626.

## Efecto de la relación de amilosa/amilopectina y la presencia de nanopartículas de cera de candelilla sobre las propiedades reológicas de suspensiones de almidón retrogradado.

Noé Benjamín Navarro Guajardo, Carlos José Espinoza González, Francisco Javier Rodríguez González\*

Centro de Investigación en Química Aplicada, Enrique Reyna H. 140, San José de los Cerritos, 25294 Saltillo, Coah.  
francisco.rodriguez@ciqa.edu.mx.

**Resumen:** El almidón se ha utilizado para el encapsulamiento de principios activos por medio del proceso de secado por aspersión. Antes de llevar a cabo este proceso, el almidón tiene que ser gelatinizado previamente y durante el eventual enfriamiento tiende a sufrir un cambio físico llamado retrogradación, el cual consiste en la reorganización de las cadenas de almidón. En este estudio se evaluó el efecto de la relación de amilosa (Am) y amilopectina (Ap) de almidones de maíz y la inclusión de nanopartículas de cera de candelilla (nC) sobre la estructura y propiedades reológicas de suspensiones de almidón retrogradado (SAR) con 3 % de sólidos. La estructura de las SAR, después de la separación por centrifugación, se evaluó por medio de DRX y DLS. Las propiedades reológicas de las SAR se evaluó por medio de reometría oscilatoria en estado estable. Los resultados indicaron que al aumentar el contenido de Am en las SAR aumenta el carácter pseudoplástico y que la adición de nanopartículas de cera tienden a hacer que se pierda el carácter pseudoplástico de las suspensiones. Los hallazgos ofrecen la oportunidad de analizar bajo una nueva óptica la estructura de las SAR y el efecto que sobre la estructura tienen la relación de Am-Ap y la presencia de las nanopartículas de cera (nC) de candelilla.

### Introducción.

El proceso de secado por aspersión o Spray Drying (SD) consiste en la atomización de un fluido (solución o suspensión) en gotas de fluido que eventualmente serán secadas para obtener partículas con la forma, tamaño y densidad deseadas (Elversson, 2003). Se ha reportado que la viscosidad del fluido ( $\eta$ ) tiene un enorme impacto en el proceso de atomización. Navarro (2019) reportó el cambio dramático de la forma y tamaño de partículas de almidón preparadas por SD mediante la adición de una emulsión de nC. Con el propósito de profundizar en el control del tamaño, forma y densidad de partículas de almidón, se propuso analizar el efecto de la relación de Am-Ap en almidón y la adición de las nC sobre las propiedades de flujo de suspensiones de los almidones gelatinizados utilizados para la obtención de sistemas encapsulantes preparados por SD.

El almidón es un polisacárido compuesto por una fracción de cadenas lineales de Am que conforman las regiones amorfas, mientras que

las cadenas ramificadas de Ap se organizan dentro de las zonas cristalinas del gránulo. Goessart y colaboradores (2005) propusieron un mecanismo para la gelatinización donde los gránulos de almidón en presencia de agua y calor empiezan por hincharse, fragmentarse, perder la estructura cristalina y dar lugar a la formación de una pasta de almidón. Una vez que se completa el proceso de gelatinización y se disminuye la temperatura de la pasta de almidón da inicio el proceso de retrogradación, el cual se manifiesta con el aumento de  $\eta$  y la turbidez debido a la formación de estructuras ordenadas de Am y Ap.

El estudio de las propiedades reológicas de suspensiones acuosas de almidón nativo, almidones modificados, almidones gelatinizados o almidones retrogradados por medio de reometría oscilatoria o en estado estable utilizando bajas o altas concentraciones de sólidos (Chen 2018, Evans 1980, Rosalina 2002, Zhao 2023). Evans y Haisman (1980) reportaron que las pastas de almidón gelatinizado presentan un

comportamiento pseudoplástico cuyo comportamiento obedece al descrito por la Ley de Potencia. El comportamiento reológico no Newtoniano de las pastas de almidón gelatinizado y el almidón retrogradado ha sido relacionado con el hinchamiento, rompimiento y desorganización de los gránulos de almidón durante la gelatinización, y la formación de una red tridimensional compuesta por los dominios reordenados de almidón, los cuales son aglutinados por las moléculas de almidón libre (Goessart 2005, Wang 2015).

El propósito de este trabajo es estudiar el efecto de la relación de Am-Ap en almidones de maíz y la adición de una emulsión de nC sobre las propiedades de flujo de las SAR que se utilizaron para la preparación de partículas de almidón secadas por aspersion.

#### **Parte experimental.**

**Materiales.** Cera de candelilla (Candelilla Real ® 7833 de Multiceras, México). Surfactante Tween 60 (CAS: 9005-67-8) de Merck/Sigma-Aldrich. El almidón ceroso (AC, Colflo 06820102 con 5.56 % de Am), normal (AN, Buffalo 050000-03005000 con 24.17 % de Am) y de alto contenido de amilosa (AA, Hylon VII Lot H5K 3334 con 63.84 % de Am) fueron provistos por Ingredion, México.

Para gelatinizar los almidones se dispersan 7.5 g de almidón en 242.5 g de agua. Para AC y AN, la suspensión de almidón se calienta a 90°C por 30 minutos agitando a 300 rpm. Para gelatinizar al AA, la suspensión se calentó en una autoclave a 121°C durante 15 min, luego se agita vigorosamente hasta homogenizar. Los almidones gelatinizados, se enfrían a temperatura ambiente y se dejan reposar a 25°C durante 24 horas. Para incorporar las nC, los almidones gelatinizados se dejan enfriar hasta 40°C y la emulsión de nC se agregó a una velocidad de 5 mL/min agitando moderadamente durante la adición.

Después de las 24 horas de reposo, las suspensiones de almidón retrogradado fueron separadas por centrifugación a 10000 RPM y 10 min. Se decantó la fracción sobrenadante (fS) de la fracción precipitada (fP) y ambas se secaron por liofilización. La relación de fS y fP de los almidones retrogradados se determinó pesando las fracciones secadas por liofilización. Con la finalidad de comprobar la

presencia de Am en cada una de las fracciones, las fracciones secas fueron disueltas en DMSO/agua (1/1), agregando yodo para formar complejos con la Am. La aparición de una pigmentación azul-índigo es evidencia de la presencia de Am.

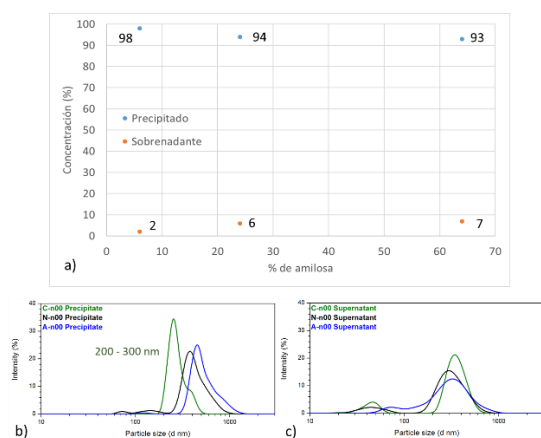
**Instrumentación.** La distribución de tamaño de las nC (@ 300 ppm) y de las fracciones precipitada y sobrenadante de almidón retrogradado (@ 500 ppm) fue estudiada con un dispersor de luz (DLS) Malvern Nano-ZS90 a 25°C en agua ultrapura. Los estudios reológicos de las SAR se realizaron en estado estable usando un reómetro Physica MCR 501 de Anton Paar con configuración de doble GAP a 25°C y barrido de velocidad de corte de 2.8 a 1000 s<sup>-1</sup>. La morfología de las fracciones de las SAR fue estudiada de 5 a 40° en 2θ (@ 0.02°/s) usando un difractor de rayos-X Bruker D8 Advance con λ = 1.54056 Å generado de CuKα.

#### **Resultados y discusión.**

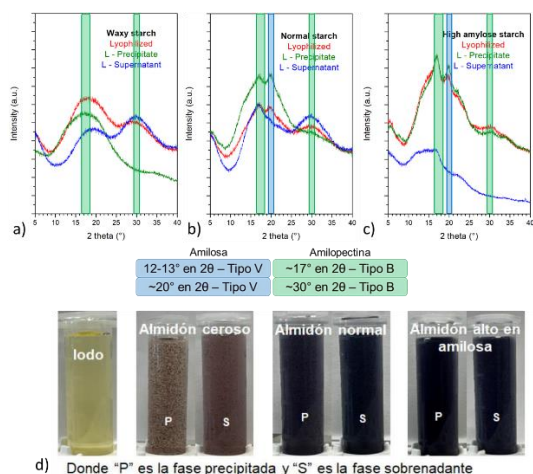
##### **Suspensiones de almidón retrogradado.**

Las SAR se han conceptualizado como redes tridimensionales formadas por partículas sólidas de almidón retrogradado aglutinadas por las moléculas libres de almidón que permanecen en solución (Goessart 2005, Wang 2015). El análisis de la Figura 1 permite tener una mejor comprensión de la relación del contenido y del tamaño de partícula de las fP y fS, mientras que la Figura 2 indica la presencia de Am y/o Ap en las fP y fS de las SAR formadas con los 3 almidones estudiados. De esta forma, se puede inferir que la SAR de AC está formada por 98 % en peso de partículas sólidas de almidón retrogradado con tamaños, principalmente, entre 200 y 300 nm compuestas solamente de Ap, y que estas partículas sólidas están aglutinadas por 2 % en peso de cadenas libres de Ap. De igual manera, es factible suponer que la SAR de AN está formada por 94 % en peso de partículas sólidas de almidón retrogradado con una distribución más amplia de tamaños de partícula (con respecto al AC) con un pico máximo en 400 nm compuestas de Am y Ap, y que las partículas sólidas están aglutinadas por 6 % en peso de cadenas libres de Am y Ap, 3 veces más que el AC.

Finalmente, se puede mencionar que la suspensión retrogradada de AN está formada por 93 % en peso de partículas sólidas de almidón retrogradado con, también, una distribución más amplia de tamaños de partícula (con respecto al AC) con un pico máximo en 500 nm compuestas de Am y Ap, y que las partículas sólidas están aglutinadas por 7 % en peso de cadenas libres de Am y Ap, la cual es la concentración más alta de material aglutinante de las tres SAR. Estos resultados permiten explicar el comportamiento reológico de las SAR que se presentan en la Figura 3.

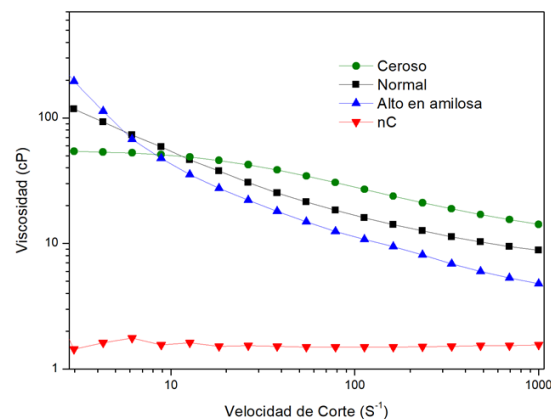


**Figura 1.** Relaciones de peso (a) y distribución de tamaños de partículas de las fP (b) y fS (c) de las SAR preparadas con AC, AN y AA.



**Figura 2.** Difractogramas de DRX de la suspensión original y de las fP y fS de las

SAR preparadas con AC (a), AN (b) y AA (c) y fotografía del efecto de la complejación con iodo (d).



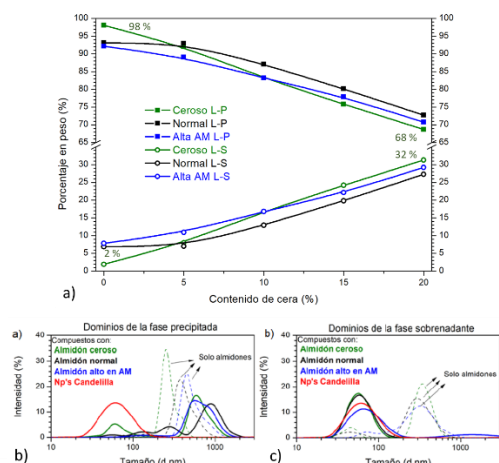
**Figura 3.** Curvas de viscosidad de SAR de AC, AN y AA.

Las curvas de  $\eta$  vs. velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) que se muestran en la Figura 3 dejan ver que todas las SAR presentan un comportamiento de fluidos pseudoplásticos. El carácter pseudoplástico es más pronunciado para las SAR con mayor contenido de Am, es decir, el carácter pseudoplástico de AA > AN > AC. Este resultado podría sugerir que el mayor contenido de material aglutinante de los almidones con mayor contenido de Am es el responsable de impartir un mayor carácter pseudoplástico en las SAR. En este trabajo se estimó que la  $\dot{\gamma}$  a la que se alimentaron las suspensiones de almidón retrogradado al equipo de secado por aspersión fue  $106 s^{-1}$  y, a esa velocidad, la  $\eta$  de las suspensiones fue AC > AN > AA.

### Suspensiones de almidón retrogradado formuladas con nC.

La adición de nC a las suspensiones de un almidón modificado retrogradado han permitido cambiar la morfología de las partículas de almidón secadas por aspersión de esferas colapsadas a esferas completas (Navarro 2019). El análisis de la relación de composición y los tamaños de partícula de las fP y fS de las suspensiones aditivadas con 5, 10, 15 y 20 % de nC se muestran en la Figura 4. En general, la adición de la emulsión de nC produjo una disminución de la fP como consecuencia de la retrogradación.

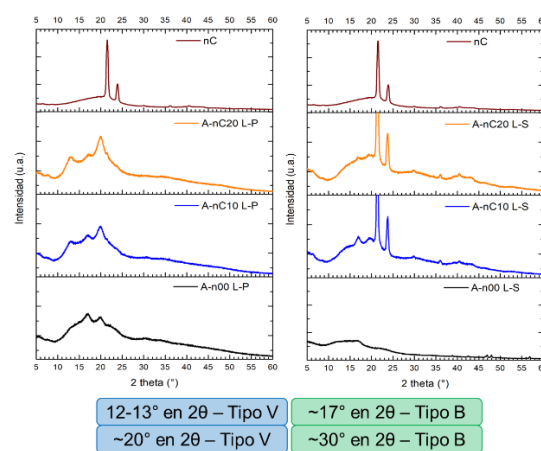
La disminución del contenido de fP fue más marcada para el AC ya que bajo de 98 % en peso para el sistema sin nC a 68 % con la adición de 20 % de nC. Ya que las nC se encontraron casi exclusivamente en la fS de las SAR (Figura 5b). Estos resultados indican que las nC afectan el proceso de reorganización del almidón durante el proceso de retrogradación. Además, la presencia de las nC aumenta enormemente el tamaño de las partículas precipitadas de almidón retrogradado (Figura 4b), las cuales pasan de tener un pico máximo entre 200 a 300 nm con 0 % de nC a un pico máximo de 600 nm con la adición de 20 % en peso de nC.



**Figura 4.** Relaciones de peso (a) y distribución de tamaños de partículas de las fP (b) y fS (c) de las SAR preparadas con AC, AN y AA y adicionadas con 5, 10, 15 y 20 % en peso de nC.

Además de afectar el proceso de retrogradación de la fP, las nC afectaron el tamaño de las partículas en la fS como se observa en las Figuras 1c y 4c. En la Figura 1c se observa que en ausencia de nC, la fS presenta dos poblaciones de partículas: entre 40-50 nm para AC y AN y entre 70-80 nm para AA; y ~300 nm para AN, entre 300-400 nm para AA y ~400 nm para AC. Estos valores son mucho menores a los determinados por Chiou y colaboradores (2005), pero concuerdan con el valor del radio hidrodinámico de la Ap (348 nm) reportado por Millard y colaboradores (1999). En contraste, en la fS de las SAR adicionado con nC desaparece la fracción de partículas con

tamaños superiores a los 200 nm (Figura 4c) y solo se aprecian las fracciones con tamaños de partícula inferiores a 100 nm. Ya que las condiciones de preparación de las SAR no son agresivas, se descarta la posibilidad de que la adición de las nC pudiera causar la disminución del peso molecular del almidón y, en consecuencia, el tamaño de los dominios de la fS. Una posible explicación sería la interacción del surfactante empleado para emulsificar la cera de candelilla, o incluso, las mismas nC. Huang y colaboradores (2024) reportaron la disminución del tamaño de partículas de almidón soluble de alrededor de 670 a 104 nm con la adición de 1 g/L de dodecil sulfato de sodio.

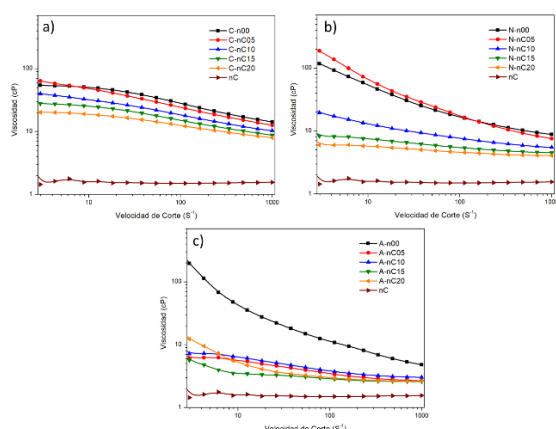


**Figura 5.** Difractogramas de DRX de las nC y de la fracción precipitada (a) y sobrenadante (b) de la suspensión de almidón retrogradado preparada con AN y adicionadas con 5, 10, 15 y 20 % en peso de nC.

La adición de nC, como se discutió arriba, produjo cambios importantes en las estructuras de las SAR preparadas con AC, AN y AA, lo que generó un cambio de las propiedades de flujo, tal como se aprecia en la Figura 6. En el caso de las SAR preparadas con AC (Figura 6a), el comportamiento reológico no se modificó y solamente disminuyeron los valores de  $\eta$  a medida que aumentó el contenido de nC. En contraste, el comportamiento reológico de las SAR preparadas con AN y AA se vio afectado de manera gradual conforme aumentó el contenido de nC en los sistemas. La adición de 5 y 10 % de nC produjo una disminución del carácter pseudoplástico de las curvas de



viscosidad de las SAR preparadas con AN y AA, mientras que la adición de 15 y 20 % de nC llevo a la aparición de un Plateau Newtoniano a  $\dot{\gamma}$  mayores de  $10 \text{ s}^{-1}$ . Estos cambios en el comportamiento reológico de las SAR preparadas con AN y AA sugiere que la adición de las nC induce la destrucción de la red tridimensional formada por las partículas de tamaño nanométrico de la fP aglutinadas con las moléculas libres de almidón de la fS. Los mecanismos por los cuales las nC rompen la red tridimensional de las SAR de AN y AA podrían estar relacionados con el aumento de la distancia interparticular de las partículas nanométricas de almidón retrogradado y la pérdida de la capacidad aglutinante de las moléculas libres de almidón. El número de partículas disminuye, y como consecuencia de la distancia interparticular aumenta, como consecuencia de la disminución de la concentración de la fP (Figura 4a) y el aumento del tamaño de partícula en la fP (Figura 4b) con la adición de las nC. Por otra parte, la pérdida de la capacidad aglutinante de las moléculas libres de almidón puede inferirse a partir de la menor interacción de las moléculas libres de almidón en la fS con el medio acuoso, lo cual se refleja como una disminución del tamaño de partícula en la Figura 5c, y con una disminución de las moléculas libres con las partículas sólidas del almidón retrogradado.



**Figura 6.** Efecto del contenido de nC sobre el comportamiento reológico de las suspensiones de almidón retrogradado preparadas con AC, AN y AA.

## Conclusiones.

En este trabajo se planteó evaluar el efecto de la relación de Am y Ap y la adición de nC sobre la estructura y las propiedades de flujo de SAR preparadas con AC, AN y AA. Se encontró que la estructura de la SAR preparada con AC está compuesta con 98 % en peso de partículas sólidas de Ap de entre 200 y 300 nm de diámetro aglutinadas con 2 % en peso de moléculas libres de Ap. La estructura de la SAR preparada con AN está compuesta con 94 % en peso de partículas sólidas de Am y Ap de 400 nm de diámetro aglutinadas con 6 % en peso de moléculas libres de Am y Ap. La estructura de la SAR preparada con AA está compuesta con 93 % en peso de partículas sólidas de Am y Ap de 500 nm de diámetro aglutinadas con 7 % en peso de moléculas libres de Am y Ap. El análisis de las propiedades de flujo de SAR presentaban un comportamiento pseudoplástico, pero debido a la mayor concentración de material aglutinante en las SAR preparadas con AA, éstas presentan el mayor carácter pseudoplástico. Finalmente, se encontró que la adición de nC impactó fuertemente la estructura de las SAR ya que produjo una reducción de la concentración y un aumento del tamaño de las partículas sólidas de almidón retrogradado y una disminución de las interacciones de las moléculas libres de almidón con el medio acuoso y con las partículas sólidas de almidón retrogradado. Los cambios estructurales de las SAR preparadas con AN y AA produjeron cambios dramáticos en el comportamiento reológico que cambió de un marcado comportamiento pseudoplástico a un comportamiento Newtoniano y una marcada caída de la  $\eta$ .

## Agradecimientos.

Al CONAHCYT por el apoyo financiero otorgado a través de los proyectos FORDECYT No. 292399 y PENTA No. 303383. Se agradece a Layza Alejandrina Arizmendi Galaviz, Alfonso Mercado Silva y Heidi Fonseca Florido por el soporte técnico brindado en la caracterización de las suspensiones.

## Referencias.

- Chen, B.; Guo, Z.; Zeng, S.; Tian, Y.; Miao, S.; Zheng, B. Paste structure and rheological properties of lotus seed starch–glycerin monostearate complexes formed by high-pressure homogenization. *Food Res. Int.* 2018, 103, 380–389.
- Chiou, H.; Fellows, C.M.; Gilbert, R.G.; Fitzgerald, M.A. Study of rice-starch structure by dynamic light scattering in aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* 2005, 61, 61–71.
- Elversson, J.; Millqvist-fureby, A.; Alderborn, G.; Elofsson, U. Droplet and Particle Size Relationship and Shell Thickness of Inhalable Lactose Particles during Spray Drying. *J. Pharm. Sci.* 2003, 92, 900–910.
- Evans, I.D.; Haisman, D.R. Rheology of gelatinised starch suspensions. *J. Text. Stud.* 1980, 10, 347-370.
- Goesaert, H.; Brijs, K.; Veraverbeke, W.S.; Courtin, C.M.; Gebruers, K.; Delcour, J.A. Wheat Flour Constituents: How They Impact Bread Quality, and How to Impact Their Functionality. *Trends Food Sci. Technol.* 2005, 16, 12–30.
- Millard, M.M.; Wolf, W.J.; Dintzis, F.R.; Willett, J.L. The hydrodynamic characterization of waxy maize amylopectin in 90% dimethyl sulfoxide–water by analytical ultracentrifugation, dynamic, and static light scattering. *Carbohydr. Polym.* 1999, 39, 315–320.
- Navarro Guajardo, N.B. Desarrollo de nuevos sistemas híbridos de biopolímeros como matriz para encapsulamiento con propiedades mejoradas de hidrofobicidad y absorción Ultravioleta, Centro de Investigación en Química Aplicada, 2019.
- Rosalina, I.; Bhattacharya, M. Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels. *Carbohydr. Polym.* 2002, 48, 191-202.
- Wang, S.; Li, C.; Copeland, L.; Niu, Q.; Wang, S. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Rev. Food Sci. Food Safety*, 2015, 14, 568-585.
- Zhao, X.; Li, D.; Wang, L.; Wang, Y. Role of gelation temperature in rheological behavior and microstructure of high elastic starch-

based emulsion-filled gel. *Food Hydrocol.* 2023, 135, 108208.

## Caracterización y evaluación antimicrobiana de hidrogeles de quitosano cargados con agua activada por plasma/carvacrol

Diego Méndez-Cepeda<sup>a</sup>, Claudia Gabriela Cuéllar-Gaona<sup>b\*</sup>, María Guadalupe Neira-Velázquez<sup>b\*</sup>.

<sup>a</sup>) Universidad tecnológica de Coahuila, Av. Industria Metalúrgica, Blvd. del Parque Industrial Francisco R. Alanís 2001, 25900 Ramos Arizpe, Coah. <sup>b</sup>) Centro de Investigación en Química Aplicada, Enrique Reyna H. 140, San José de los Cerritos, 25294 Saltillo, Coah.

**Resumen:** La tecnología del plasma ha surgido como una herramienta destacada y versátil, que ha atraído una atención significativa en diversos dominios. Esta tecnología se ha utilizado para la activación química del agua, la cual adquiere radicales bien conocidos como óxido nítrico, dióxido de nitrógeno, ozono, trióxido de dióxido de nitrógeno, nitrato, superóxido y iones de hidrógeno, entre otros. En el presente trabajo se activó agua de grifo mediante tecnología de plasma, variando los tiempos de tratamiento de 3, 30 y 60 minutos. Se midieron los valores de conductividad eléctrica (CE), porcentaje de sólidos totales (%ST) y pH antes y después del tratamiento con plasma, observándose un incremento de la CE y %ST después de la activación. Se sintetizaron hidrogeles de quitosano cargados con 3% de carvacrol y 3% de agua activada por plasma (AAP) para cada tratamiento con plasma. Los hidrogeles se analizaron mediante FTIR, SEM, hemocompatibilidad y evaluación antimicrobiana. Los espectros FTIR mostraron picos asociados a grupos funcionales específicos del quitosano y a la interacción entre el quitosano y el carvacrol. La microscopía de SEM evidenció la presencia del carvacrol en los hidrogeles, los cuales presentaban una morfología rugosa y heterogénea. La prueba de hemólisis directa demostró que todos los hidrogeles evaluados resultaron hemocompatibles, siendo seguros para aplicaciones biomédicas. El ensayo antimicrobiano reveló que los hidrogeles con carvacrol y AAP presentaron actividad antimicrobiana significativa contra las sepas *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Aspergillus niger*, lo que sugiere su uso como biomateriales para prevención y tratamiento de infecciones.

### Introducción.

En los últimos años, los avances en la investigación han revelado que el agua activada por plasma es efectiva en la esterilización y desinfección de superficies y líquidos. Los estudios han demostrado que el agua activada por plasma puede inactivar de manera eficaz una amplia gama de bacterias patógenas <sup>1</sup>. Los hidrogeles son una matriz tridimensional entrelazada, con gran capacidad de retención de agua, y que están siendo utilizados en el área biomédica como apósito de heridas <sup>2, 3</sup>. A su vez tiene la capacidad de cargarse con diferentes sustancias como agua activada por plasma, fármacos o extractos naturales con propiedades antimicrobianas como el carvacrol <sup>4</sup>, para ofrecer al hidrogel actividad antagonista contra microorganismos patógenos. El objetivo del presente trabajo fue la obtención de hidrogeles de quitosano cargados con agua activada por plasma/carvacrol con propiedades antimicrobianas mejoradas.

### Parte experimental.

**Materiales.** Para la activación del agua se utilizó agua de grifo. Los reactivos utilizados para la síntesis del hidrogel fueron: Quitosano (QS) de alto peso molecular (300, 000 g/mol) quitina desacetilada, Poli (D- glucosamina)), ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH, 99.98%), hidróxido de sodio (NaOH 98%), y carvacrol, adquiridos en Sigma Aldrich y utilizados sin tratamiento adicional.

**Metodología.** La activación del agua de la llave se llevó a cabo a diferentes tiempos de tratamiento por tecnología de plasma, 3, 30 y 60 minutos, a 60 volts y utilizando aire a un flujo de aire de 25 L/min. El extremo de la punta del plasma jet se introdujo a una profundidad de aproximadamente 1 cm dentro del agua, para permitir que las burbujas generadas alrededor de la punta agitaran de forma continua el agua.

El agua activada y sin activar se evaluó con un potenciómetro y un conductímetro de la marca HANNA, el cual medía el pH, el % de sólidos,

y la conductividad eléctrica. Las propiedades del agua son medibles una vez que el AAP haya alcanzado la temperatura ambiente.

Para la preparación del hidrogel control se utilizó 3% de quitosano (QS) disuelto en ácido acético glacial al 2%, en agitación constante, a una temperatura de 60 °C; la solución de QS se vació en una placa celular de 24 pocillos, se ajustó el pH a 7, con NaOH 0.1 M. Los hidrogeles cargados con extracto de carvacrol y AAP se prepararon siguiendo la metodología anterior, pero añadiendo 3 % de AAP (v/v) y 3% de carvacrol (v/v) a la solución de QS, se agitó constantemente la solución, para posteriormente vaciar en los pocillos de la placa celular, y ajustar el pH a 7 con NaOH 0.1 M. Los hidrogeles se dejaron incubar durante 24 h a 37 °C. Transcurridas las 24 h, se lavaron con agua destilada para eliminar el exceso de NaOH.

Los espectros FTIR-ATR para los hidrogeles, se realizaron en un equipo Thermo Scientific Nicolet i S10 en un rango de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con 100 escaneos y una resolución de 0.4  $\text{cm}^{-1}$ . Para la caracterización morfológica de los hidrogeles se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo SEM Hitachi SU8010. Las muestras se recubrieron con plata para facilitar la conductividad eléctrica de los hidrogeles, antes del análisis.

La evaluación de la hemocompatibilidad se realizó con sangre humana recién obtenida de donantes voluntarios no fumadores, la cual fue recolectada en tubos heparinizados y posteriormente centrifugada a 3000 rpm durante 4 minutos a 4 °C. El sedimento resultante se lavó tres veces con una solución Alsever fría. El sobrenadante resultante se diluyó 1:99 con la solución Alsever. Se tomaron 150  $\mu\text{L}$  de esta suspensión para la evaluación de cada muestra. Las muestras se prepararon en concentraciones de 1, 2.5 y 5 mg/mL de los hidrogeles. La solución Alsever y el agua desionizada se usaron como controles negativo y positivo, respectivamente. Las muestras se centrifugaron a 2500 rpm durante 4 minutos y la hemoglobina libre en el sobrenadante se

midió espectrofotométricamente por UV a 415 nm utilizando el modelo HTX de Sinergy.

Las propiedades antimicrobianas de los materiales se investigaron con un ensayo cualitativo, utilizando el método de inhibición por formación de halo. Se eligieron dos cepas bacterianas patógenas clínicas, una gram positiva (*Staphylococcus aureus*) y una gram negativa (*Escherichia coli*). Se utilizó el hongo *Aspergillus niger* para la evaluación de las propiedades antifúngicas. Estas cepas fueron proporcionadas por el laboratorio de microbiología de la Universidad Autónoma de Coahuila.

Se realizaron diluciones seriadas para disminuir la concentración de la cepa bacteriana. Se inocularon 200  $\mu\text{L}$  de la tercera dilución en las cajas con agar nutritivo, se sembraron de manera uniforme, posteriormente se colocó un hidrogel por cada caja, previamente esterilizado mediante irradiación con luz ultravioleta durante 20 min., cada hidrogel tenía un diámetro de 7 mm. Se incubaron las cajas por 24 h a una temperatura de 37 °C. Transcurrido el tiempo de incubación se observaron los halos de inhibición formados, y se midieron los diámetros de los mismos.

Para evaluar la actividad antifúngica se colocaron cuadrados de 10 mm por lado al centro de la caja con agar nutritivo, y los hidrogeles se colocaron en los cuatro puntos cardinales de la caja. Para el control solo se sembró el hongo sin hidrogeles, se dejó crecer el hongo a 37 °C hasta que el control cubriera la caja en su totalidad, (7 días) y se midió el crecimiento del hongo frente a los hidrogeles.

### Resultados y discusión.

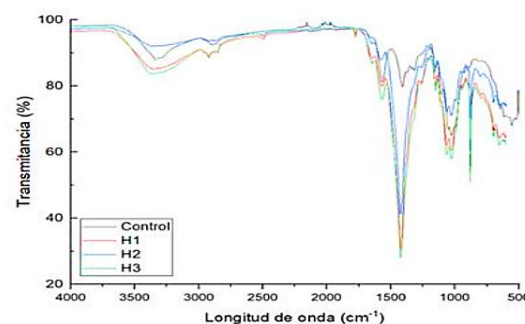
Para la caracterización del agua de grifo, se midieron los siguientes parámetros antes y después de la activación del plasma conductividad eléctrica (CE), porcentaje de sólidos totales (%ST) y pH. Antes de la activación del plasma, el agua del grifo tenía una CE de 964  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y un %ST de 474 ppm, mientras que el valor de pH se encontraba en 7.8. El agua se activó con plasma variando los tiempos de tratamiento (3, 30 y 60 min). Después de la activación con plasma, el agua aumenta las cantidades de CE con valores de 936, 1017 y 1077  $\mu\text{S}/\text{cm}$  respectivamente al

tiempo de tratamiento. El aumento en los valores de CE y %ST observados después de la activación se pueden atribuir a la presencia de iones activos, que se generan en el proceso de interacción entre el plasma y el agua <sup>5-9</sup>.

El pH del agua del grifo sin tratar oscilaba alrededor de 7,8. Tras la activación del plasma, se observó un aumento del pH. Con un tiempo de activación de 3 minutos, el pH subió a 8,7; con 15 minutos, a 8,8; y con 30 minutos, bajó a las 8,7. En la literatura existen reportes de agua tratada donde el pH disminuye tras la activación, sin embargo, los investigadores utilizaron agua purificada, destilada o desionizada <sup>10-12</sup>. En el presente trabajo el agua de grifo se vuelve una base débil, esto debido a la presencia de minerales y otras sustancias disueltas en el agua del grifo que pueden actuar como amortiguadores, evitando que el pH disminuya lo suficiente como para volverla ácida, esto se puede corroborar con el valor de %ST que antes de la activación están elevados.

### FTIR

La Figura 1 muestra las bandas espectrales de los hidrogeles evaluados por FTIR. Los espectros FTIR mostraron picos correspondientes a grupos funcionales específicos, la vibración de estiramiento del OH presentó un pico entre 3500 y 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas correspondieron a  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  alrededor de 3000 y 2900  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Se puede observar una banda entre 1300 y 1450  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-N del hidrogel de quitosano. En esta misma área se superpone una banda muy pronunciada alrededor de los 1450  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C=C de los anillos aromáticos del carvacrol, que se puede observar únicamente en los hidrogeles con este compuesto <sup>13, 14</sup>. Y finalmente, las bandas de estiramiento aproximadamente a los 1025  $\text{cm}^{-1}$  y a los 890  $\text{cm}^{-1}$  representan a los enlaces C-O y C-H que están presentes en la estructura química del quitosano <sup>15</sup>.



**Figura 1.** Bandas espectrales obtenidas del análisis de FTIR en las muestras de hidrogeles de quitosano cargados con agua activada por plasma/carvacrol.

### SEM

La Figura 2 representa los resultados de microscopía electrónica de barrido, donde las imágenes a) y e), son hidrogeles de quitosano control (HCS); b) y f), H1; c) y g), H2 y d) y h), H3. En los incisos a) y e) se muestra una estructura rugosa y una superficie irregular. Este es un hidrogel de quitosano puro sin adición de carvacrol ni agua activada por plasma, y la morfología rugosa es característica del quitosano en su forma básica. En las Figuras 2b) y f) La superficie parece más lisa y menos granulada que en la imagen. A una magnificación de 8000x se pueden observar estructuras globulares atribuidas a la presencia de carvacrol en el hidrogel. En las Figuras c) y g) se observa una superficie rugosa con una textura heterogénea. Las Figuras 2d) y h) presentan una estructura con formaciones esféricas y agrupaciones de partículas. Esto sugiere una interacción significativa entre el quitosano y el carvacrol, posiblemente formando agregados que alteran la morfología superficial del hidrogel. La homogeneidad en la superficie de los hidrogeles varía entre un hidrogel y otro, este se atribuye al método manual de obtención de los hidrogeles, sin embargo, los hidrogeles con carvacrol muestran superficies con formaciones esféricas y agregados, en contraste con el hidrogel de quitosano puro que presenta una estructura más rugosa y porosa.

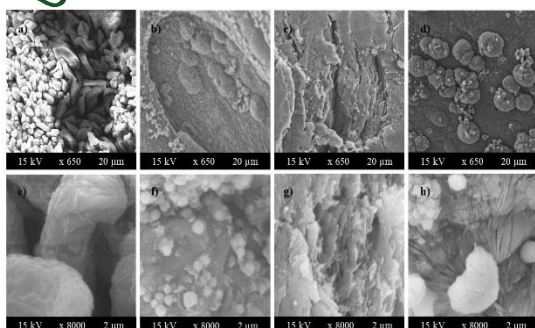


Figura 2 Microscopía electrónica de barrido, a) HCS (x650), b) H1 (x650), c) H2 (x650), d) H3 (x650), e) HCS (x8000), f) H1 (x8000), g) H2 (x8000), h) H3 (x8000).

### Prueba de hemólisis directa

Se realizó una prueba de hemólisis directa utilizando sangre humana con el fin de analizar la hemocompatibilidad de los hidrogeles. En la Figura 3 se presentan los resultados obtenidos en la prueba. Los resultados muestran que todos los hidrogeles evaluados (CS, H1, H2 y H3) presentaron valores de hemólisis por debajo del 2%, lo que indica que son no hemolíticos. Esto de acuerdo a los parámetros establecidos por la Norma ASTM F 756 17, que indica que valores inferiores al 2% son considerados no hemolíticos, del 2 al 5% ligeramente hemolíticos y valores superiores al 5% son hemolíticos. También, se observa que al aumentar la concentración evaluada del hidrogel con agua activada por plasma/carvacrol, el porcentaje de hemólisis incrementa. En la gráfica a) se presenta el control utilizado y el cual contiene únicamente quitosano. Al comparar esta gráfica con las demás, se puede observar que al añadir agua activada y carvacrol si afecta el comportamiento del hidrogel, aumentando su porcentaje de hemólisis, sin embargo, los hidrogeles siguieron presentando resultados no hemolíticos, convirtiéndolos en materiales seguros al contacto con la sangre y por lo tanto podrían utilizarse en futuras aplicaciones biomédicas <sup>16</sup>.

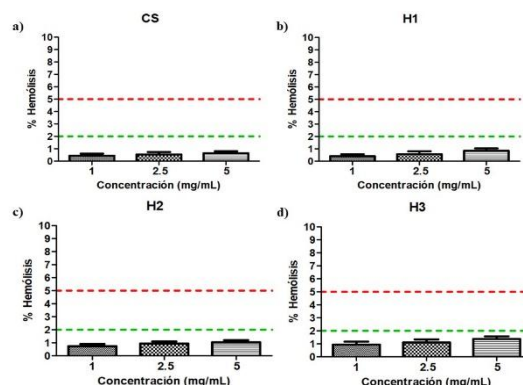


Figura 3 Graficas representativas de la prueba de hemocompatibilidad para los hidrogeles de quitosano cargados con agua activada por plasma/carvacrol.

### Ensayo cualitativo antimicrobiano

La Figura 4 muestra los resultados de la prueba antimicrobiana de los hidrogeles evaluados. El hidrogel control de quitosano no mostró actividad antimicrobiana contra *E. coli*, *S. aureus* ni *A. niger*. Este mismo efecto fue observado en la investigación de Hernández, et al. 2011; donde los investigadores evaluaron películas de quitosano sin tratamiento adicional y sin adición de algún otro componente contra la cepa *S. aureus* y las películas no exhibieron zona de inhibición contra la cepa probada, los autores mencionan que independientemente del efecto antimicrobiano reportado en la literatura del quitosano, esta actividad ocurre sin la migración de agentes activos y que el quitosano no se difunde a través del agar, por lo tanto, solo produce inhibición en contacto directo con los sitios activos del quitosano <sup>17</sup>. Todos los hidrogeles evaluados (H1, H2 y H3) presentaron actividad antimicrobiana contra las sepas *E. coli*, *S. aureus* y *A. niger*, ya que el halo de inhibición fue evidente. La inhibición mostrada por los hidrogeles es gracias a la sinergia entre dos compuestos antimicrobianos, el agua activada por plasma y el carvacrol. Por un lado, el agua activada por plasma tiene especies reactivas (RONs) conocidas por sus propiedades antimicrobianas <sup>18, 19</sup>. Las especies reactivas pueden interactuar con la membrana bacteriana y dañarla a través de la peroxidación lipídica, que altera la estructura, seguida de cambios morfológicos, daño del

ADN y alteraciones de las estructuras funcionales de las proteínas. Por otro lado, el carvacrol ha sido ampliamente reportado como un aceite antimicrobiano que puede reducir poblaciones de *E. coli*, *S. aureus*, *Salmonella spp* entre otros <sup>15</sup>.

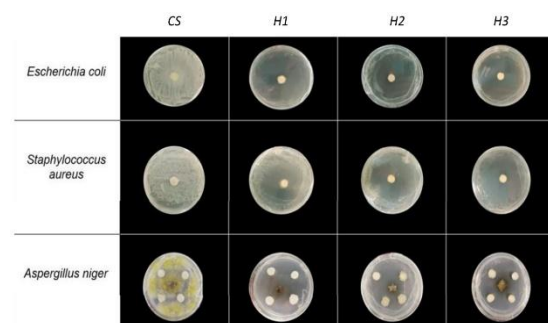


Figura 4 Halos de inhibición en la prueba antimicrobiana realizada a los hidrogeles de quitosano cargados con agua activada por plasma/carvacrol.

### Conclusiones.

Se obtuvieron exitosamente hidrogeles estables de quitosano cargados con agua activada por plasma y carvacrol. La sinergia entre estos elementos con propiedades antimicrobianas, lograron que el hidrogel presentara actividad antagonista contra distintas cepas bacterianas y hongos, además se demostró que el hidrogel es seguro para aplicaciones en el área médica ya que presentó hemocompatibilidad.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por la beca posdoctoral 618041, de la Dra. Gabriela Cuéllar. Se agradece al CIQA por su apoyo a través del proyecto interno de hidrogeles (6749). Los autores también agradecen a G. Méndez-Padilla por el apoyo en los análisis térmicos.

### Referencias.

[1] Wang, J.; Wang, L.; Maimaitiyiming, R., Aihaiti, A. Comparison of plasma-activated water and free chlorine in disinfecting *Escherichia coli* O157:H7- and *Salmonella Typhimurium*-inoculated blueberry, cherry tomato, fresh-cut lettuce, and baby spinach.

LWT 2023.  
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115384>

[2] Egle, K.; Dohle, E.; Hoffmann, V.; Salma, I.; Al-Maawi, S.; Ghanaati, S.; Dubnika, A. Fucoidan/chitosan hydrogels as carrier for sustained delivery of platelet-rich fibrin containing bioactive molecules. *Int J Biol Macromol* 2024, 129561. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129651>

[3] Deng, P.; Yao, L.; Chen, J.; Tang, Z.; Zhou, J. Chitosan-based hydrogels with injectable, self-healing and antibacterial properties for wound healing. *Carbohydr polym* 2022, 118718. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118718>

[4] Sijongesonke, P.; Namhla, S.; Blessing, A. Carvacrol and Thymol Hybrids: Potential Anticancer and Antibacterial Therapeutics. *Molecules* 2024, 2277. <https://doi.org/10.3390/molecules29102277>

[5] Schmidt, M.; Hahn, V.; Altröck, B.; Gerling, T.; Gerber, I.C.; Weltmann, K.D.; von Woedtk, T. Plasma-Activation of Larger Liquid Volumes by an Inductively-Limited Discharge for Antimicrobial Purposes. *Appl Sci* 2019, 9, 2150. <https://doi.org/10.3390/app9102150>

[6] Lee, H.R.; Lee, Y.S.; You, Y.S.; Huh, J.Y.; Kim, K.; Hong, Y.C.; Kim, C.H. Antimicrobial effects of microwave plasma-activated water with skin protective effect for novel disinfectants in pandemic era. *Sci Rep* 2022, 5968. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10009-1>

[7] Ma, R.; Wang, G.; Tian, Y.; Wang, K.; Zhang, J.; Fang, J. Non-thermal plasma-activated water inactivation of food-borne pathogen on fresh produce. *J Hazardous Mater* 2015, 643-651. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.061>

[8] Wu, S.; Zhang, Q.; Ma, R.; Yu, S.; Wang, K.; Zhang, J. Fang, J. Reactive radical-driven bacterial inactivation by hydrogen-peroxide-enhanced plasma-activated-water. *Eur Phys J Spec Top* 2017, 226, 2887-2899. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2016-60330-y>

[9] Xiang, Q.; Wang, W.; Zhao, D.; Niu, L.; Li, K.; Bai, Y. Synergistic inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 by plasma-activated water and mild heat. *Food Control* 2019, 106741.

<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106741>.

[10] Lee, G.J.; Lamichhane, P.; Ahn, S.J.; Kim, S.H.; Yewale, M.A.; Choong, C.E.; Jang, M.; Choi, E.H. Nitrate Capture Investigation in Plasma-Activated Water and Its Antifungal Effect on *Cryptococcus pseudolongus* Cells. *Int J Mol Sci* 2021, 110306.

<https://doi.org/10.3390/ijms222312773>

[11] Jiang, B.; Zheng, J.; Qiu, S.; Wu, M.; Zhang, K.; Yan, Z.; Xue, Q. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chem Eng J* 2021, 236, 348-368.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126906>

[12] Shen, J.; Tian, Y.; Li, Y.; Ma, R.; Zhang, Q.; Zhang, J.; Fang, J. Bactericidal effects against *S. aureus* and physicochemical properties of plasma activated water (PAW) stored at different temperatures. *Sci Rep* 2016. <https://doi.org/10.1038/srep28505>

[13] Wang, Y.; Deng, J.; Liu, H.; Ran, R.; Zhang, T.; Li, Z. Enzyme-chitosan hydrogels for high sensitivity flexible silk-based electrochemical glucose sensor. *Microchem J* 2024, 110306.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110306>

[14] Wang, H.; Ding, C.; Lu, J.; Bao, Y.; Han, B.; Zhang, J.; Duan, S.; Song, Z.; Chen, H. Study on the thawing characteristics of beef in ultrasound combined with plasma-activated water. *Food Chemistry* 2024, 101104.

<https://doi.org/10.1016/j.fochx.2023.101104>

[15] Tópor, A.; Veras, F.F.; Cacciatore, F.A.; Silveira, R.D.; da Silva Malheiros, P.; Welke, J.E. Carvacrol nanocapsules as a new antifungal strategy: Characterization and

evaluation against fungi important for grape quality and to control the synthesis of ochratoxins. *Int J Food Microbiol* 2024, 416, 110659.

<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2024.110659>

[16] Cuellar et al. (2023). Revisión y Análisis de Pruebas Biológicas sobre Nanomateriales para Aplicación en Áreas Biológicas. (P. i. Springer, Ed.) *Materiales y aplicaciones de nanocompuestos ecológicos*, 339-363.

[17] Hernández-Ochoa, L.; Gonzales-Gonzales, A.; Gutiérrez-Méndez, N.; Muñoz-Castellanos, L.N.; Quintero-Ramos, A. Estudio de la actividad antibacteriana de películas elaboradas con quitosano a diferentes pesos moleculares incorporando aceites. *Rev Mex Ing Quim* 2011, 455-463.

[18] Choi, E.J.; Park, H.W.; Kim, S.B.; Ryu, S.; Lim, J.; Hong, E.J.; Byeon, Y.S.; Chun, H. Sequential application of plasma-activated water and mild heating improves microbiological quality of ready-to-use shredded salted kimchi cabbage. *Food Control* 2019, 501-509.

<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.12.007>

[19] Tayebbeh, S.; Lavasani, A.S.; Dastmalchi, F.; Zarei, H.; Hajizadeh, K. Evaluation of Cold Plasma-Activated Water "Enriched Metal..." Cations as an Antifungal Agent for Controlling of *Penicillium Italicum* and *Penicillium Digitatum* Molds. *J Food Protection* 2024, 100310.

<https://doi.org/10.1016/j.jfp.2024.100310>



# Síntesis de Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) mediante el uso de aminoácidos como organocatalizadores

Adán Cuevas Sánchez\*, José Eduardo Báez García.

<sup>a)</sup> Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Noria Alta S/N, 60050, Guanajuato, Gto, México.  
a.cuevassanchez@ugto.mx

**Resumen:** La poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) es un poliéster de cadena alifática sintetizado a partir de la polimerización por apertura de anillo (ROP) del monómero  $\epsilon$ -caprolactona (CL). El objetivo de este proyecto es realizar la síntesis de la PCL vía ROP a partir de la CL, 1-docosanol (iniciador) y una serie de  $\alpha$ -aminoácidos (Arginina, Alanina, Boc-Prolina, Fenilalanina, Glicina, Isoleucina, Leucina, Prolina, Valina) utilizados como organocatalizadores en una polimerización en masa. Los parámetros de reacción fueron establecidos a una temperatura de 150°C y un tiempo de reacción de 8 horas. La cinética de polimerización, las propiedades térmicas y la visualización del microdominio cristalino fueron detectadas por Resonancia Magnética Nuclear (RMN-<sup>1</sup>H), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y microscopía de luz polarizada (POM), respectivamente.

## Introducción.

La poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) es un poliéster biodegradable de cadena alifática [-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-]<sub>n</sub> sintetizado a partir de la polimerización por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés: Ring-Opening Polymerization) del monómero  $\epsilon$ -caprolactona (CL) (Barrera, 2024). La PCL es un poliéster hidrofóbico (soluble en disolventes orgánicos como cloroformo, THF y tolueno) que comúnmente también puede ser mezclado o copolimerizado para moderar su hidrofobicidad.

Durante los años 70's y 80's la PCL era uno de los polímeros de gran interés debido a su uso en liberación de fármacos, sus propiedades mecánicas, su "bajo" tiempo de degradación (alrededor de 3 a 4 años) y a la posibilidad de agregar diferentes grupos funcionales para modificar las propiedades hidrofílicas. Actualmente la PCL ha recobrado importancia tras la implementación de la ingeniería en tejidos como área de investigación, ya que ha sido de gran utilidad en la fabricación de implantes y dispositivos debido a su biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad, por lo que fue aprobada de la FDA (Food and Drug Administration). (Otero, 2017)

La ROP de la CL implica la presencia de un iniciador (generalmente un alcohol) que favorezca la apertura del anillo de la CL mediante una sustitución nucleofílica, dicho iniciador queda insertado en el extremo del polímero (Báez, 2006). En el presente trabajo, se realizó la síntesis de la PCL utilizando 1-docosanol [CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>-CH<sub>2</sub>OH] como iniciador y una serie de  $\alpha$ -aminoácidos pertenecientes a los 20 aminoácidos esenciales y seleccionados para explorar su rol organocatalítico en la ROP de la CL.

## Parte experimental.

**Materiales.** Los materiales utilizados fueron los siguientes:  $\epsilon$ -caprolactona, 1-docosanol, L-Arginina, L-Alanina, Boc-Prolina (derivado de aminoácido), L-Fenilalanina, L-Glicina, L-Isoleucina, L-Leucina, L-Prolina, L-Valina, todos proporcionados por Merck.

La ROP de  $\epsilon$ -caprolactona con 1-docosanol y catalizada por los distintos aminoácidos se llevó a cabo en una proporción 100:10:1 respectivamente. Todas las reacciones se realizaron en viales de 20mL con tapa esmerilada sobre una parrilla eléctrica a 150°C, 250rpm y un tiempo de reacción de 8 horas.

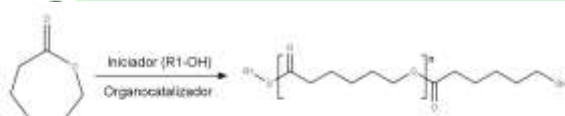


Figura 1. Polimerización de CL por ROP.

## Resultados y discusión.

Tabla 1. Polimerización de la CL mediante organocatálisis por  $\alpha$ -aminoácidos.

No.	Organocatalizador	% Conversión (2 horas)	DP (2 horas)	% Conversión (4 horas)	DP (4 horas)
1	L-Arginina	15	2.1	36	3.6
2	L-Alanina	31	3.5	68	6.4
3	L-Leucina	29	3.3	73	6.5
4	L-Prolina	38	4.0	75	6.8
5	L-Glicina	36	4.0	85	7.8
6	Boc-Prolina	55	5.6	87	8.2
7	L-Fenilalanina	50	4.0	93	8.2
9	L-Valina	43	4.4	95	8.1
8	L-Isoleucina	60	5.8	96	8.4

La ROP de la CL organocatalizada por 8 aminoácidos y un derivado mostraron de moderada a significativa conversión para producir PCL (Figura 1). Mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN-<sup>1</sup>H, 500MHz) se determinaron los porcentajes de conversión, así como el grado de polimerización (DP) para cada una de las reacciones (tabla 1) y finalmente demostrar la naturaleza química del poliéster. Aminoácidos como fenilalanina, valina e isoleucina presentaron una actividad organocatalítica relevante a 2 y 4 horas, dando resultados que van desde regulares hasta excelentes. En contraste, la L-Arginina mostró conversiones menos favorables para la polimerización de la CL.

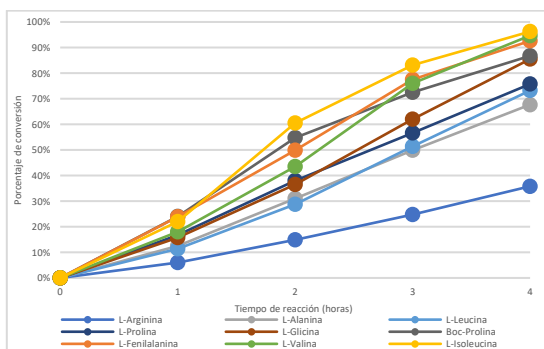


Figura 2. Comparación en porcentaje de conversión de organocatalizadores en la polimerización de la CL.

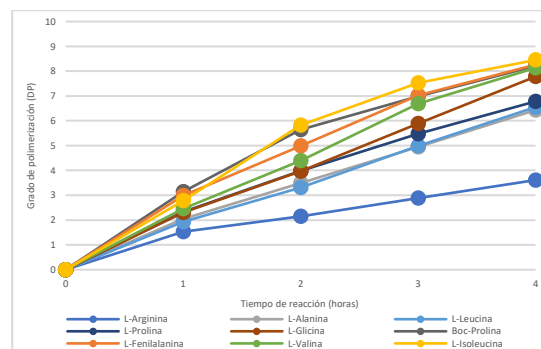


Figura 3. Comparación en grado de polimerización de organocatalizadores en la polimerización de la CL.

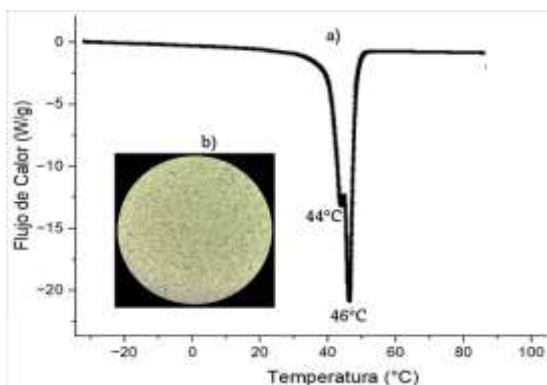
La figura 2 ilustra una cinética química realizada para la producción del poliéster, donde el aminoácido con una menor conversión fue la L-arginina, mientras la isoleucina mostró un avance de reacción mucho más rápido. Por otro lado, en la figura 3 se muestra cuantificado del grado de polimerización (DP) de la PCL, en donde al igual que en la figura 1 la L-isoleucina y la L-Arginina fueron los aminoácidos de mayor y menor DP, respectivamente.



Figura 4. Espectro RMN-<sup>1</sup>H (500MHz) de poli( $\epsilon$ -caprolactona) catalizada por L-Isoleucina a 4 horas de reacción.

En la figura 4 podemos observar un espectro de protón para la producción de la PCL tras 4 horas de reacción. La caracterización de las distintas señales en el producto final de la polimerización se realizó con base a referencias antes reportadas. (Báez, 2020) Los resultados mostrados en la tabla 1 fueron

adquiridos por medio de la relación de la señal del grupo terminal respecto a la señal de la unidad repetitiva del polímero.



**Figura 5.** Termograma a) y micrografía de luz polarizada b) de PCL organocatalizada por L-Isoleucina.

En la Figura 5a exhibe un termograma (DSC) que ilustra un carácter semicristalino de la PCL organocatalizada por L-Isoleucina en donde se obtuvieron 2 puntos de fusión, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) no fue observada ( $-60^\circ\text{C}$ ) debido al límite de temperatura del equipo. Además, en la Figura 5b podemos encontrar una micrografía obtenida mediante microscopia de luz polarizada (POM), donde se muestra el ambiente semicristalino con la visualización de esferulitas de la PCL.

### Conclusiones.

Todos los aminoácidos exhibieron actividad organocatalítica para la homopolimerización de la  $\epsilon$ -caprolactona. El uso de un alcohol como un iniciador (1-docosanol) permitió controlar el grado de polimerización acorde a la proporción monómero/iniciador. Ciertos aminoácidos como L-isoleucina, L-Fenilalanina y L-Valina mostraron preferencia hacia la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona (CL). Por otro lado, la L-Arginina fue el aminoácido menos favorecido para la polimerización de la CL, dichos resultados podemos atribuirlos a la formación de puentes de hidrogeno entre el grupo guanidino de la L-arginina y el oxígeno del grupo carbonilo perteneciente a la lactona, lo que posiblemente disminuye la susceptibilidad al

ataque nucleofílico del carbono carbonílico de la CL propiciando bajas conversiones.

### Agradecimientos.

Aquí Agradecemos a la Universidad de Guanajuato y al proyecto CONAHCYT 2233.

### Referencias.

Barrera Nava, M. P., Navarro, R., Fernandez, A. M., & Báez García, J. E. (2024). Synthesis and characterization of macrodiols and non-segmented poly(ester-urethanes) (PEUs) derived from  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCLOH): effect of initiator, degree of polymerization, and diisocyanate. *RSC Advances*, 14, 27241. <https://doi.org/10.1039/d4ra03951c>

Huserman otero, d. a. (2017). Producción de policaprolactona a partir de una reacción biocatalizada en un medio con  $\text{CO}_2$  supercrítico [tesis de pregrado]. Universidad técnica federico santa maría.

Báez García, J. E. (2004). Poli( $\epsilon$ -caprolactona), un polímero degradable: síntesis por trisopropóxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  como iniciador. *Profesores Al Día*, 17.

Báez, J. E., Shea, K. J., Dennison, P. R., Obregón-Herrera, A., & Bonilla-Cruz, J. (2020). Monodisperse oligo( $\delta$ -valerolactones) and oligo( $\epsilon$ -caprolactones) with docosyl (C22) end-groups. *Polymer Chemistry*, 11(26), 4228-4236. <https://doi.org/10.1039/d0py00576b>



Sociedad  
Polimérica de  
México A. C.



CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN QUÍMICA APLICADA



Universidad  
Autónoma  
de Coahuila

# Rheo-optics of living polymers: Small-Angle Light Scattering patterns of cetyltrimethylammonium tosylate solutions in presence of sodium bromide

Moisés Romero-Ureña<sup>a</sup>, Luis Medina-Torres<sup>a</sup>, Octavio Manero<sup>b</sup>, J. Esteban López-Aguilar<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>) Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México; <sup>b</sup>) Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apto. Postal 70-360, Ciudad de México, 04510, México; \*Corresponding author email: jelopezaguilar@quimica.unam.mx

**Abstract:** In this work, we present a rheo-optical study based on Small-Angle Light Scattering (SALS) patterns of the simple shear-flow response of cetyltrimethylammonium tosylate solutions (CTAT; 0.12 M), in the presence of sodium bromide (NaBr) at different concentrations  $[NaBr] = \{0, 0.12, 0.19, 0.25, 0.3\}$  M. Here, evidence is provided on a relationship between the rheological and light scattering data that reveals a transition into a fast-breaking regime in the dynamics of CTAT/NaBr wormlike micellar solutions (WLM). This transition is exposed and provoked through increasing NaBr concentration, and apparent through: (i) a decrease in the relaxation time  $\lambda_0$ , along with (ii) a decrement of the low-shear-rate viscosity  $\eta_0$ ; (iii) the formation of butterfly-like scattering patterns, caused by concentration fluctuations due to the imposed flow, correlated with (iv) the development of banded flows in the velocity-gradient direction, and (v) signs of a transition to a distinct flow regime, recorded through the formation of a second peak in the structure factor. In addition, we report the Cox-Merz rule fulfilment at molar salt-to-surfactant ratios of  $R \geq 1.5$ , which, according to estimates of the BMP model, results in structure-recovery time-scales shorter than the flow characteristic-time. Finally, from a theoretical perspective, BMP-model predictions are provided for the shear-stress and the first normal-stress growth coefficient in transient start-up simple shear flow for the samples with  $R=0$  and  $R=1.5$ , for which signs of non-linear behaviour are recorded through oscillatory signals.

**Introduction.** Worm-like micellar (WLM) solutions have been studied in recent years due to their different technological applications, such as fracturing fluids in oil fields; friction-reducing agents in urban heating systems and home-cleaning products.<sup>1</sup> WLM solutions can be formed with different surfactants, for which cationic, anionic, or mixes of both can be employed for their assembly.<sup>2,3</sup> It is well known that the rheological properties of these viscoelastic solutions are influenced by surfactant concentration, temperature, pH, and salinity.<sup>2-10</sup> In the case of cationic-surfactant-based WLM solutions, the influence of simple salts and hydrotopes has been studied extensively.<sup>7-12</sup> Several research works have reported the influence of ionic strength on WLM solution linear and non-linear rheological properties.<sup>11,12</sup> Even some studies reported that their rheological properties follow trends marked by the Hofmeister series.<sup>7,11,12</sup>

The counterions added to WLM solutions also play a role in their optical properties.<sup>4,8,10</sup> It has been reported that the salt-concentration increase promotes light scattering, with high salt-concentration triggering an evolution in the scattering patterns from “butterfly-like” to “tulip-like” at high shear rates.<sup>10</sup> For aqueous solutions of CTAT-NaCl, some authors<sup>8</sup> demonstrated that, contrary to CTAB/NaSal<sup>10</sup> solutions, the CTAT-NaCl<sup>8</sup> system do not reach the pattern-formation evolution as reported by Kadoma & Egmond.<sup>10</sup> In this work, we study the rheological response of a non-conventional CTAT-NaBr micellar system and expose its fast-breaking regime in terms of typical rheological tests on steady simple shear and oscillatory flow, complemented with data captured through small-angle light scattering (SALS).

## Experiments

**Sample preparation.** The WLM system studied in this work is a solution of

cetyltrimethylammonium tosylate (CTAT, 455.74 g/mol) at 0.12 M and sodium bromide (NaBr, 102.89 g/mol), varying the NaBr concentration as listed in Table 1. Samples were prepared by dissolving the prescribed amounts of NaBr and CTAT into distilled water. Before carrying out the experiments, the samples were subjected to sonic agitation for about 1 to 2 h at a temperature of 30 °C.

**Table 1.** Solutions of CTAT/NaBr analysed.

CTAT [M]	NaBr [M]	R=[NaBr]/[CTAT]
0.12	0	0
0.12	0.12	1
0.12	0.2	1.5
0.12	0.25	1.96
0.12	0.3	2.38

**Simple shearing flows.** Steady simple shear and oscillatory flow measurements were performed using a TA Instruments DHR 3 rheometer coupled to a SALS fixture. A parallel-plate geometry was used (translucent upper plate quartz fixture) with the gap-size of 0.9 mm. A  $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$  pre-shear was imposed on each sample for 100 s. The steady simple-shear flow and oscillatory flow experiments were performed in a range of  $0.01 \leq \dot{\gamma} \leq 100$  and  $0.01 \leq \omega \leq 300 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectively. All experiments were carried out at 30 °C.

**SALS measurements.** The lower plate of the fixture has a sapphire window where the laser is located. The laser is composed of a Class II 0.95 mW diode, with a beam of 635 nm wavelength and a diameter of 1.1 mm. For further details, see Romero-Ureña et al.<sup>16</sup>

**Results y discussion.** SAOS and steady simple shear flows are analysed in terms of experimental trends towards the Cox–Merz rule and the evolution of the SALS patterns, and their correlation with the CTAT–NaBr WLM solution rheological response towards the fast-breaking of fluid re-structuration. In addition, a prediction in simple shear start-up flow of our WLM solutions is provided using the BMP model.

**Small-amplitude oscillatory shear flow.** At low frequencies, the behaviour of the CTAT/NaBr WLM solutions is Maxwellian. This response changes as the samples are subjected to higher frequencies. Here, an increase in the Br<sup>-</sup> ion concentration causes a

shift to lower values of relaxation-time  $\lambda_0$ , which implies a change in the WLM solution viscoelastic characteristics (see Table 2 and Fig. 1).

SAOS results were analysed following the Cates model for living polymers.<sup>8,13</sup> The Cates model establishes a relationship between two characteristic times,  $\zeta = \tau_{\text{break}}/\tau_{\text{rep}}$ , where  $\tau_{\text{break}}$  is the breakage time and  $\tau_{\text{rep}}$  is reptation time. The Cates ratio has two limits: (i) a fast-breaking limit with  $\tau_{\text{break}} < \tau_{\text{rep}}$ ; and (ii) a slow-breaking limit with  $\tau_{\text{break}} \sim \tau_{\text{rep}}$ .<sup>8</sup> For our samples,  $\zeta < 1$ , which implies a fast-breaking regime limit in our samples (see Table 2). In addition, using the Cates model,<sup>13</sup> one can estimate the mesoscopic wormlike micelle length-scales,<sup>2,8</sup> as given by Eq. (1):

$$\frac{G''_{\min}}{G_0} = A \frac{l_e}{L_c}, \quad (1)$$

here,  $G_0$  is the elastic modulus at high frequencies,  $A$  is a dimensionless parameter to be determined,  $l_e$  is the micelle entanglement length,  $L_c$  is the average length of the micelles, and  $G''_{\min}$  is defined as:

$$G''_{\min} = 2 * G_0(\lambda_{\infty}/\lambda_0)^{1/2}, \quad (2)$$

where  $\lambda_{\infty}$  is the relaxation-time measured at high shear-rates. Here, In Table 2, one may note that  $L_c$  decreases with NaBr concentration, witnessing the effects of adding the salt to the CTAT solution and changing the viscoelastic response of the samples.

**Table 2.** Solutions of CTAT/NaBr analysed.

R	$G_0$ [Pa]	$\lambda_0$ [s]	$\tau_{\text{break}}$ [s]	$\zeta$	$L_c$ [μm]
0	305	0.502	0.090	0.031	4.86
1	280	0.243	0.450	0.035	4.49
1.5	236	0.241	0.050	0.043	4.01
1.96	220	0.253	0.055	0.048	3.70
2.38	240	0.256	0.054	0.044	3.89

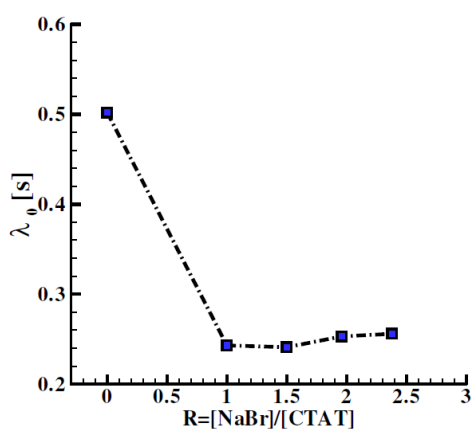


Figure 1.  $\lambda_0$  against salt-to-surfactant molar ratio (R).

**Steady simple shear flow.** Results under steady simple shear flow are illustrated in Fig. 2. Consistently with the findings under SAOS, a decrease in viscosity is observed at low shear rates for the samples containing NaBr<sup>7,8,10,14</sup>. This may be due to a structure transition in which micelles form transient connection points that can slide along the micelle back-bone, which reflect macroscopically in the viscosity decrease of the solution.<sup>8,10</sup>

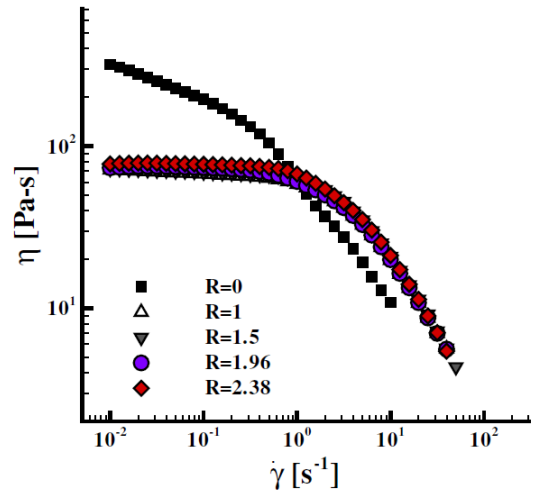


Figure 2.  $\eta$  against  $\dot{\gamma}$  for  $R = \{0, 1, 1.5, 1.96, 2.38\}$ .

**The Cox-Merz rule.** Fig. 3 shows that the increase in NaBr concentration causes a gradual approximation between both  $\eta$  and  $\eta^*$  viscosities. It has been explained<sup>15</sup> that, for WLM solutions, the deviation from the Cox-Merz rule is due to a difference between the structural relaxation time  $\lambda_s$  and the Maxwell relaxation time at high shear-rates  $\lambda_\infty$ . Hence,

under  $\lambda_s/\lambda_\infty=1$ ,  $\eta$  and  $\eta^*$  will be equal. According to this, the NaBr-addition promotes a transition to a fast-breaking regime dynamics, feature that is accompanied by converging  $\eta$  and  $\eta^*$ , characteristic of the Cox-Merz rule.<sup>7,8,15</sup> Our results with the CTAT/NaBr system follow the same trend as the CTAT/NaCl system.<sup>8</sup> In the CTAT/NaCl case, the Cox-Merz rule is fulfilled at the relatively lower R-ratios of  $R \geq 0.25$ ,<sup>8</sup> whilst, contrastingly, in the CTAT/NaBr case, such feature happens at  $R \geq 1.5$ .<sup>16</sup>

**SALS patterns.** The scattering patterns presented in Fig. 4 reflect the coupling of concentration fluctuations with the imposed flow, where one observes patterns in the form of *butterfly wings* located along the flow-direction with increasing R and shear-rate, and which are associated with an increase in concentration fluctuations in the shear-thinning regime. To complement the rheo-optical data, Fig. 5 display plots of the dimensionless structure-factor intensity ( $S/S_0$ ) against the normalised scattering vector ( $q/q^*$ ), for which a rise in the shear-rate applied provokes a stronger intensity of  $S/S_0$ ,<sup>16</sup> corresponding to the enlargement of the butterfly wing apparent in the scattering patterns and accompanied in Fig. 5a with the appearance of a second peak in the structure factor at relatively larger dispersion vector intensities.

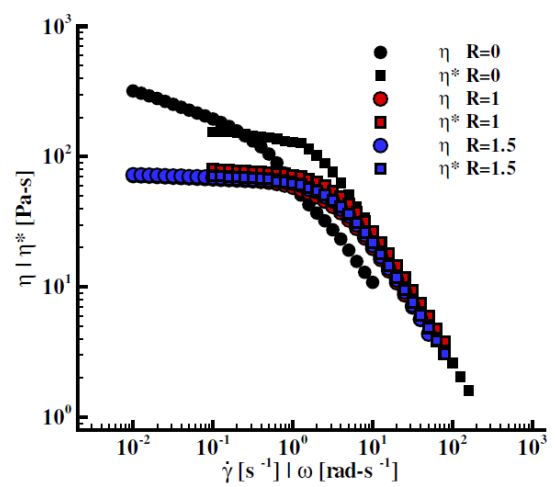
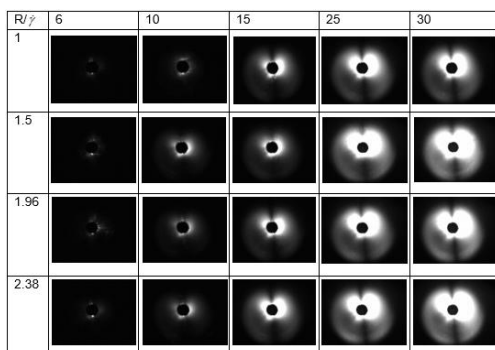


Figure 3.  $\eta$  against  $\dot{\gamma}$  and  $\eta^*$  against  $\omega$  for  $R = \{0, 1, 1.5\}$



**Figure 4.** Scattering patterns of the CTAT/NaBr samples against  $\dot{\gamma}$  and molar salt-to-surfactant ratio  $R$ ;  $\dot{\gamma} = \{6, 10, 15, 25, 30\}$  and  $R = \{1, 1.5, 1.96, 2.38\}$ .

**Instabilities in CTAT/NaBr wormlike micellar solutions under simple shearing flows.** The predictions in simple shear start-up flow of the CTAT/NaBr WLM solutions with the BMP model<sup>8,15</sup> is illustrated in Fig. 6 and the BMP-model parameters obtained are listed in Table 3.<sup>16</sup> The BMP model is defined as:

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_p + \boldsymbol{\tau}_s, \quad (3)$$

$$f\boldsymbol{\tau}_p + \lambda_1 \dot{\boldsymbol{\tau}}_p = 2\eta_{p0} \mathbf{D}, \quad (4)$$

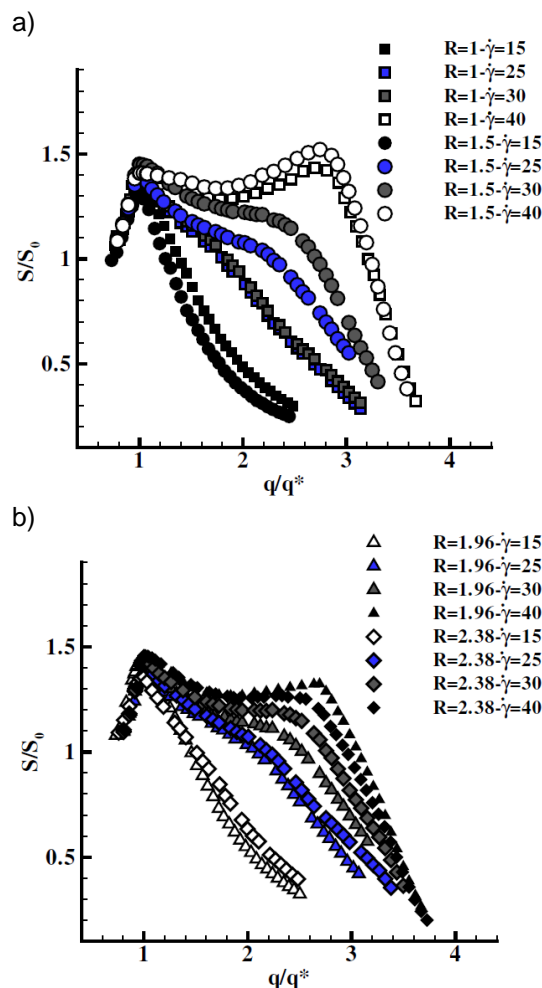
$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\lambda_s} (1-f) + k_0 (1 + \zeta II_D) \left( \frac{\eta_{p0}}{\eta_\infty} - f \right) |\boldsymbol{\tau}_p : \mathbf{D}|. \quad (5)$$

Eq.(3) represents the total stress resulting from the sum of the micellar solute ( $\boldsymbol{\tau}_s$ ) and solvent stress of Newtonian nature. The solute stress  $\boldsymbol{\tau}_p$  (Eq. 4) follows a Maxwell constitutive equation under the upper-convected stress time-variation  $\dot{\boldsymbol{\tau}}_p = \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_p}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau}_p - \nabla \mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\tau}_p - \boldsymbol{\tau}_p \cdot \nabla \mathbf{v}$ , coupled to an evolution equation (Eq. 5) that states the dynamics of micellar breakage and reformation. Here,  $f$  is a measure to estimate the internal-structure is the WLM solutions;  $\eta_0$  and  $\eta_\infty$  are the first and second Newtonian viscosity-plateaux, respectively;  $\eta_s$  is the solvent viscosity;  $\lambda_1$  and  $\lambda_s$  are the relaxation and construction-destruction time, respectively.  $k_0$  is the inverse of the characteristic stress for micellar destruction, and  $\zeta$  is the shear-banding intensity parameter.

**Table 3.** BMP model fitting parameters for CTAT solutions.

R	$\kappa_0$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$\lambda_s$ [s]	$\zeta$ [s]	$\eta_\infty$	$\lambda_s/\lambda_\infty$
0	0.001	0.001	0.00	0.01	28.57
1	0.0009	0.019	0.01	0.85	6.39
1.5	0.0012	0.021	0.03	1.8	2.69
1.96	0.002	0.022	0.03	2.5	1.87
2.38	0.005	0.020	0.04	4.1	1.25

To evidence the role played by the micellar fast-breaking dynamics in the development of flow instabilities, a predictive study is performed using the BMP model on steady simple shear stress and first normal-stress growth coefficient in transient test. In Fig. 6, one may note that  $R$ -increase promotes the development of relatively-slow transients appearing as oscillations in time towards a steady-state value, in contrast to the NaBr-free sample, for which such transients appear depressed. These results agree with experimental reports on instabilities observed in WLM solutions under banding and non-banding conditions.<sup>7,15-18</sup>



**Figure 5.**  $S/S_0$  against  $q/q^*$  for: (a)  $R = \{1, 1.5\}$  and (b)  $R = \{1.96, 2.38\}$ . Both at  $\dot{\gamma} = \{15, 25, 30, 40\}$ .

**Conclusions.** We have found direct experimental and theoretical evidence on the description of such micellar fast-breaking dynamics and the relationship of this regime



with a series of flow features and responses for our CTAT/NaBr WLM solutions. Experimentally, we found:

(i) *Butterfly-like light-scattering pattern formation.* We found that for the CTAT-NaBr system, a  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  and salt-to-surfactant ratio of  $R \geq 1$  are required to develop butterfly-shaped patterns, whilst for the CTAT-NaCl system,<sup>8</sup> these conditions are less stringent, i.e.  $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$  and  $R \geq 0.16$ .

(ii) *Cox–Merz rule fulfilment.* The comparison of the viscosities in steady simple-shear flow and oscillatory flow show agreement with the Cox–Merz rule, which occurs at  $R \geq 1.5$  for the CTAT-NaBr<sup>16</sup> case, whilst for the CTAT-NaCl system, this rule is fulfilled at  $R \geq 0.25$ , following the ionic strength classification provided by the Hofmeister series.<sup>7,8</sup>

Theoretically, we found:

(i) *Ratio of the micellar construction time  $\lambda_s$  to the viscoelastic characteristic time at high shear-rate  $\lambda_\infty$ .* We found that  $\lambda_s/\lambda_\infty$  (see Table. 3) tends to unity under the fast-breaking regime ( $R \geq 1$ ) for the CTAT-NaBr.<sup>16</sup> This result concurs with findings for CTAT-NaCl WLM solutions.<sup>8</sup>

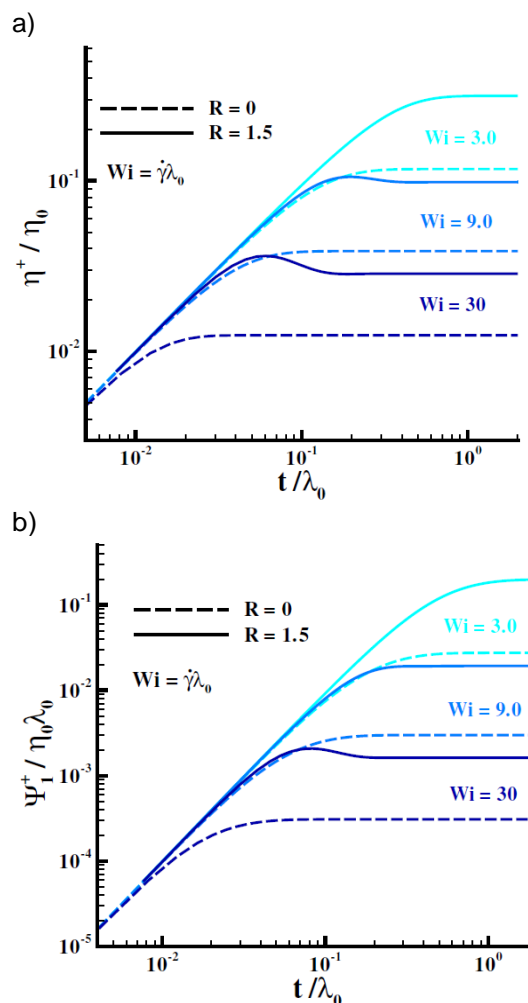
(ii) *Shear banding.* Our CTAT/NaBr solutions<sup>16</sup> displayed non-monotonic flow curves, characteristic of shear-banding fluids<sup>17,18</sup> characterised with the BMP model.<sup>8,14-16</sup> Our theoretical and experimental results indicate the presence of shear bands, linked with transient overshoot responses in stress (see next point).

(iii) *Non-linear transients in start-up shearing flows.* BMP-model predictions are provided for the start-up shearing flow of two specific samples (one salt-free and another with  $R = 1.5$  salt-to-surfactant molar ratio). The  $R = 1.5$  sample displays pronounced transients in stress signals.<sup>7,8,10,14-18</sup> In contrast, a salt-free CTAT solution, displays a linear exponential trend.

### Acknowledgements.

JEL-A acknowledges the support from Consejo Nacional de Ciencias, Humanidades y Tecnologías (CONAHCYT, Mexico - grant number CF-2023-I-318) and from Universidad Nacional Autónoma de México UNAM (grant numbers PAPIIT IN106424 and PAIP 5000-

9172 Facultad de Química). JEL-A and OM acknowledge the support from UNAM under the project with Grant No. PAPIIT IN100623. MR-U acknowledges the support from Consejo Nacional de Ciencias, Humanidades y Tecnologías (CONAHCYT, Mexico) for the scholarship (CVU number 1084375) to fund his post-graduate studies.



**Figure 6.** BMP model predictions in simple shear start-up flow for: (a) dimensionless shear-stress growth coefficient; (b) dimensionless first normal-stress growth coefficient.

### References.

- (1) Yang, J. Viscoelastic wormlike micelles and their applications, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7 (5–6) (2002) 276–281.
- (2) Dreiss, C. A. Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques, *Soft Matter* 3 (8) (2007) 956–970.

- (3) Berret, J. F. Rheology of wormlike micelles: Equilibrium properties and shear banding transitions, in: *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, 2006, pp. 667–720.
- (4) Schubert, B. A.; Kaler, E. W.; Wagner, N.J. The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles, *Langmuir* 19 (10) (2003) 4079–4089.
- (5) Rojas M. R.; Müller, A. J.; Sáez, A. E. Effect of ionic environment on the rheology of wormlike micelle solutions of mixtures of surfactants with opposite charge, *J. Colloid Interface Sci.* 342 (1) (2010) 103–109.
- (6) Dai, C.; Yan, Z.; You, Q.; Du, M.; Zhao, M. Formation of worm-like micelles in mixed N-hexadecyl-N-methylpyrrolidinium bromide-based cationic surfactant and anionic surfactant systems, *PLoS One* 9 (7) (2014) e102539.
- (7) Macías, E.; Bautista, F.; Pérez-López, J.; Schulz, P.; Gradzielski, M.; Manero, O.; Puig, J.; Escalante, J. Effect of ionic strength on rheological behavior of polymerlike cetyltrimethylammonium tosylate micellar solutions, *Soft Matter* 7 (5) (2011) 2094–2102.
- (8) Fierro, C.; Medina-Torres, L.; Bautista, F.; Herrera-Valencia, E. E.; Calderas, F.; Manero, O. The structure factor in flowing wormlike micellar solutions, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 289 (2021) 104469.
- (9) Gouveia, L. M.; Müller, A. J. The effect of NaCl addition on the rheological behavior of cetyltrimethylammonium p-toluenesulfonate (CTAT) aqueous solutions and their mixtures with hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solutions, *Rheol. Acta* 48 (2009) 163–175.
- (10) Kadoma, I. A.; van Egmond, J. W.; Shear-enhanced orientation and concentration fluctuations in wormlike micelles: Effect of salt, *Langmuir* 13 (17) (1997) 4551–4561.
- (11) Gaudino, D.; Pasquino, R.; Grizzuti, N.; Adding salt to a surfactant solution: Linear rheological response of the resulting morphologies, *J. Rheol.* 59 (6) (2015) 1363–1375.
- (12) Alkschbirs, M.; Percebom, A. M.; Loh, W.; Westfahl, H. Jr.; Cardoso, M.B.; Sabadini, E. Effects of some anions of the Hofmeister series on the rheology of cetyltrimethylammonium-salicylate wormlike micelles, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 470 (2015) 1–7.
- (13) Cates, M. E. Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions, *Macromolecules* 20 (9) (1987) 2289–2296.
- (14) Soltero, J.; Bautista, F.; Puig, J.; Manero O. Rheology of cetyltrimethylammonium P-toluenesulfonate- water system. 3. nonlinear viscoelasticity, *Langmuir* 15 (5) (1999) 1604–1612.
- (15) Manero, O.; Bautista, F.; Soltero, J. F. A.; Puig, J.E. Dynamics of worm-like micelles: the Cox–Merz rule, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 106 (1) (2002) 1–15.
- (16) Romero-Ureña, M.; Medina-Torres, L.; Manero, O.; López-Aguilar, J. E. Rheo-optics of giant micelles: SALS patterns of cetyltrimethylammonium tosylate solutions in presence of sodium bromide, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* (2024) 105286.
- (17) Lerouge, S.; Berret, J. F. Shear-induced transitions and instabilities in surfactant wormlike micelles, *Adv. Polym. Sci.* (2010) 1–71.
- (18) Hu, Y. T.; Lips, A. Kinetics and mechanism of shear banding in an entangled micellar solution, *J. Rheol.* 49 (5) (2005) 1001–1027.

## Similarities and differences between living polymers and semisolid metal alloys

Michelle Figueroa-Landeta<sup>a</sup>, Imanol Garcia-Beristain<sup>b</sup>, J. Esteban López-Aguilar<sup>a,\*</sup>, Mainer García de Cortázar<sup>c</sup>, Franck Girod<sup>d</sup>, Marco Ellero<sup>b,d,e</sup>.

<sup>a</sup>) Facultad de Química, UNAM, México, 04510; <sup>b</sup>) Basque Center for Applied Mathematics (BCAM), España, 48009; <sup>c</sup>) TECNALIA, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), España, 48160, <sup>d</sup>) Engineering School of Bizkaia, University of the Basque Country (UPV/EHU), España, 48013; <sup>e</sup>) IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, Calle de María Díaz de Haro 3, Bilbao, 48013, Spain; <sup>f</sup>) Complex Fluids Research Group, Swansea University, Bay Campus, Swansea, SA1 8EN, United Kingdom - \*Corresponding author: [jelopezaguilar@quimica.unam.mx](mailto:jelopezaguilar@quimica.unam.mx)

**Abstract:** In this work, the rheometric tests employed for studying wormlike micellar solutions - known as living polymers, are also applied to investigate the rheological response of semi-solid metal alloys. Contrary to the common assumption of their Newtonian behaviour under fully-molten state, some semi-solid alloys exhibit shear-thinning and thixotropy right above their melting point. Using theories and rheological equations-of-state to model the flow of semi-solid metal alloys provides an alternative and innovative method for elucidating the connection between the evolution of microstructures within these materials and the macroscopic characteristics of their flow. Firstly, a discussion of the rheological features that living polymers and semisolid metals share is given.<sup>1</sup> Subsequently, the benefits of employing a theoretical approach proper to living polymers are exemplified in the description of the response of semi-solid metals: the case of the rheological characterization of a semisolid A380 aluminium alloy.<sup>2</sup> This work concludes by showing how this characterisation enabled simulations of a mixing process in industrial metal processing.

### Introduction

The term *living polymers* is commonly used to refer to wormlike micellar solutions.<sup>3</sup> These kind of fluids share many characteristics with conventional chain polymers, such as (1) the flexibility of their structures and their capability to entangle and disentangle, (2) a stress-relaxation mechanism, i.e., reptation,<sup>4</sup> (3) as well as phase transitions (isotropic to nematic) under an imposed flow,<sup>5</sup> leading to non-Newtonian responses. Such features, alongside their ability to dynamically break and reform their internal structure as an additional stress-relaxation mechanism, render wormlike micellar solutions as benchmark systems to study thixoviscoelastoplastic behaviour.<sup>3</sup>

There are several theoretical frameworks seeking to explain how the flow properties of living polymers relate to the evolution of their structures. Even if the main objective of such frameworks is the wormlike micellar solutions, their scope can include other thixotropic materials, e.g., semi-solid aluminium alloys.<sup>6</sup> In general, semi-solid metallic alloys are constituted by dendritic structures that can switch to a globular shape under shearing deformations.<sup>6</sup> This phenomenon is the

working principle of semi-solid processing of metals,<sup>7</sup> including the manufacturing processes of rheocasting and thixocasting,<sup>8</sup> that improve the mechanical properties of ingots and solid parts, playing an important role in metal recycling.<sup>6</sup>

Semi-solid aluminium alloys show thixotropy and extremely shear-thinning responses under shearing flow,<sup>2,9</sup> which is crucial in mixing operations and High Shearing Processing (HSP).<sup>1,10</sup> The optimization of this processes depends on the understanding of the rheological nature of semisolid aluminium alloys and their response in this kind of setup.<sup>10</sup>

This work shows the application of a theoretical framework suitable for living polymers, to the description of a semi-solid A380 aluminium alloy,<sup>2</sup> in the context of a mixing operation in a rotor-stator geometry.<sup>1</sup>

### Methods

**Theoretical framework.** The Bautista-Manero-Puig (BMP) constitutive equation was proposed to describe the response of wormlike micellar solutions,<sup>11</sup> but it has proven its potential to model other thixoviscoplastic systems.<sup>12,13</sup> Its formulation

encompasses an additive expression for stress ( $\tau$ ), based on the Elasto-Viscous Stress-Splitting approach:

$$\tau = \tau_p + \tau_s, \quad (1)$$

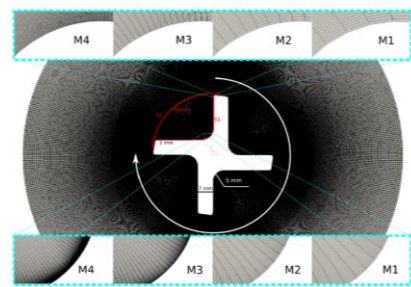
where  $\tau_p$  represents the contribution of a non-Newtonian solute, and  $\tau_s$  the contribution of a Newtonian solvent. The corresponding expression for  $\tau_p$ , which is an Oldroyd-B-type equation (a model widely employed to describe polymers) is:

$$f\tau_p + \lambda_1 \check{\tau}_p = 2\eta_{p0} \mathbf{D}. \quad (2)$$

Here, viscoelasticity is considered through the upper-convected derivative of the solute stress, which provides a temporal variation of the solute stress under flow, i.e.,  $\check{\tau}_p = \frac{\partial \tau_p}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \tau_p - \nabla \mathbf{v}^T \cdot \tau_p - \tau_p \cdot \nabla \mathbf{v}$ . In Eq.(2),  $\lambda_1$  is the viscoelastic relaxation time, and  $f$  is a structure parameter defined as the comparison between the apparent viscosity ( $\eta$ ) and the solute zero-shear viscosity ( $\eta_{p0}$ ), viz.:  $f = \eta_{p0}/\eta$ . Then, the macroscopic reflection of an evolving structure within the fluid is a time-dependent fluidity. Such evolution is given by a kinetic-like equation, where a destruction process takes place caused by the solute energy dissipation produced under flow ( $|\tau_p : \mathbf{D}|$ ):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\lambda_s} (1 - f) + k_0 \left( \frac{\eta_{p0}}{\eta_\infty} - f \right) |\tau_p : \mathbf{D}|. \quad (3)$$

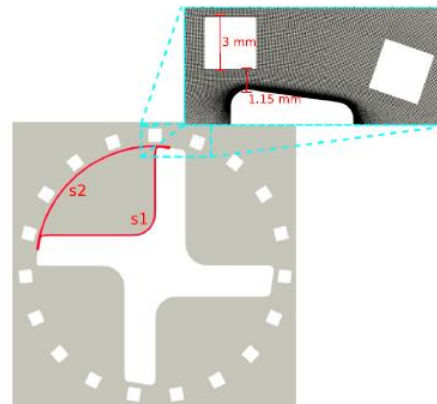
**Problem description.** The example of application of the BMP theoretical framework to the modelling of semi-solid metallic materials, is the problem of the numerical simulation of a mixing process of semi-solid A380 aluminium alloy in a rotor-stator mixer. This kind of devices are commonly used in HSP, and until the work of Garcia-Beristain et al.,<sup>1</sup> these operations remained unexplored in terms of a numerical simulation accounting for the non-Newtonian thixo-viscoelastic nature of molten alloys. The schematic representation of the open rotor and rotor-stator geometry considered in such work of simulation is given in Figs. 1 and 2.



**Figure 1.** Open rotor geometry and discretisation (details in Table 1).

**Table 1.** Mesh parameters

	M1	M2	M3	M4
<b>Elements</b>	$2.1e^5$	$3.3e^5$	$1.0e^6$	$4.7e^6$
<b>Nodal points</b>	$4.2e^5$	$6.8e^5$	$2.1e^6$	$9.4e^6$
<b>Elements in rotor tip</b>	9	18	80	160
<b>Boundary layer element size</b>	$5e^{-5}$	$3e^{-5}$	$1e^{-5}$	$5e^{-6}$



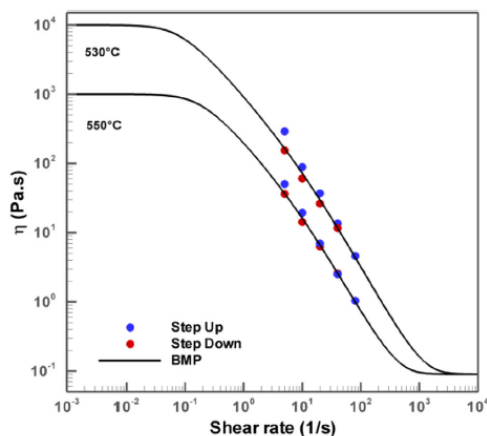
**Figure 2.** Schematics of the rotor-stator device. S1 denote the rotor wall, and S2 the arc between blades.

**Rheological characterization.** For the next step to describe the response of the semi-solid A380 aluminium alloy in this setup, it was necessary to prove that the BMP model could fit the rheometric experimental data available in literature.<sup>2</sup> In Figs. 3 and 4, the rheological characterisation with the BMP constitutive equation of a semisolid A380 aluminium alloy is displayed at 530°C and 550°C. The steady-shear curves in Fig. 3 show the shear-thinning response of the aluminium alloy considered, with a considerable gap between viscosity plateaux,

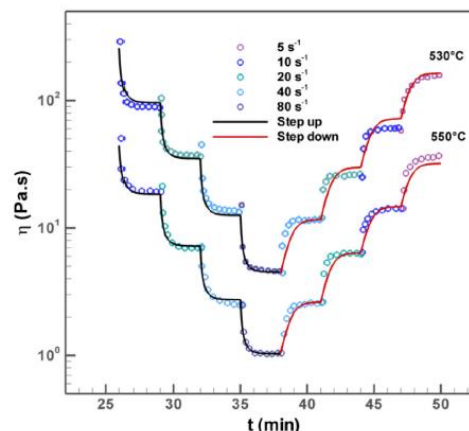
feature which can be considered as an apparent yield stress. In Fig. 4, the thixotropic nature of aluminium is evidenced by the different levels of viscosity in the step-up compared to the step-down phase of the transient test (step-shear rate). In both experiments, we see that the BMP model accurately describes the response of the alloy. The fitting parameters are listed in Table 2.

**Table 2.** BMP model parameter fitting experimental data reported by Solek & Szczepanik.<sup>2</sup>

Temperature	530°C	550°C
$\eta_{p0}$ (Pa.s)	$1.0e^4$	$1.0e^3$
$\eta_{\infty}$ (Pa.s)	$8.0e^{-2}$	$8.0e^{-2}$
$\eta_s$ (Pa.s)	$2.0e^{-2}$	$2.0e^{-2}$
$\lambda_1$ (s)	1	1
$\lambda_s$ (s)	50	50
<b>Step-up phase</b>		
$k_0$ (1/Pa)	$1.7e^{-10}$	$1.6e^{-8}$
$\xi$ (s)	0.93	0.19
<b>Step-down phase</b>		
$k_0$ (1/Pa)	$3.1e^{-9}$	$4.7e^{-8}$
$\xi$ (s)	0.04	0.06



**Figure 3.** Steady-shear data and BMP model fitting for an A380 aluminium alloy.

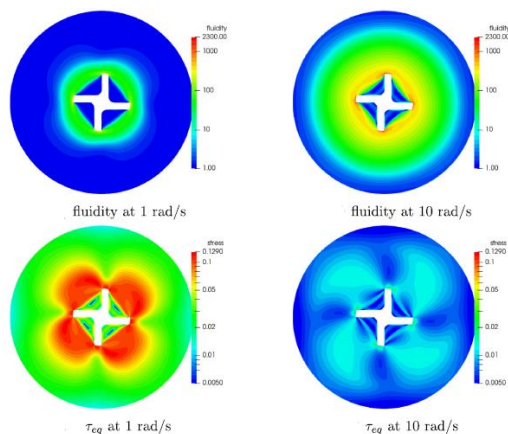


**Figure 4.** Step-up and step-down in shear rate experimental data and BMP fitting for an A380 aluminium alloy.

## Results and discussion

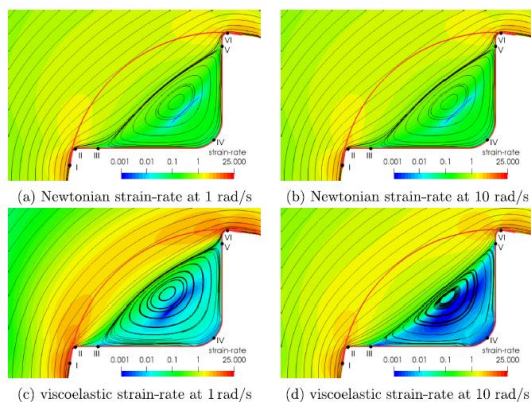
Numerical simulations were conducted considering, firstly, for the open rotor geometry, and then for the rotor-stator setup, using the software OpenFOAM with the rheoTool extension. The chosen parameters consisted of a simpler case of the ones reported in Table 2, warranting solution stability. Also, the mesh M4 was the one allowing to obtain results at higher rotation frequency. The simulations for the viscoelastic case (representing the behaviour of the metallic alloy) were contrasted against the response of a Newtonian fluid under the same conditions.

**Open rotor mixer.** To describe the flow field, the system was divided into a bulk zone and an inter-blade zone. In the bulk zone (Fig. 5), the Newtonian solutions did not display differences across rotational-speed levels. For the viscoelastic case, in the outer region and the gap between the rotor blades and at  $\omega = 1$  rad/s, the structured material prevailed, and the fluidized material was located only near the rotor-tip surroundings. At  $\omega = 10$  rad/s, the region containing fluidized material expanded. Correspondingly, stress levels decline with the rotational-speed rise, following the shear-thinning characteristics of the alloy.



**Figure 5.** Fluidity and stress fields at rotational speeds of  $\omega = 1, 10$  rad/s. The Newtonian case did not present changes to plot in a color map.

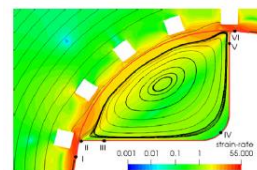
In the inter-blade zone, the formation of a recirculation is apparent. The shape of the vortex convexity was influenced by the change in rheology. The Newtonian fluid responded always with a weaker and flatter vortex boundary, whilst in the viscoelastic case, the increase in rotational speed led to faster-rotating vortices, evolving with rotational-speed increase, from a convex to a concave shape, as a possible effect of the non-Newtonian behaviour of the alloy, as presented in Fig. 6.



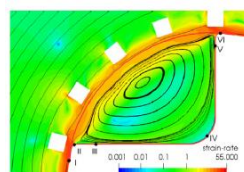
**Figure 6.** Strain-rate profile.

**Rotor-stator mixer.** By considering the stator, the vortex boundary and location changed according to the rheological nature of the material. In the viscoelastic case, at  $\omega = 1$  rad/s the convex vortex is shifted towards the stator, and at  $\omega = 10$  rad/s, the

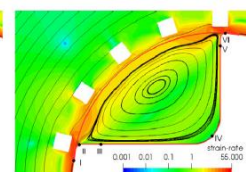
vortex is centred, as in the Newtonian case for every rotational speed (see Fig. 7). The rotor-stator configuration at higher frequencies is the closest to the Newtonian case, obeying a diminished viscosity due to shear thinning.



(a) Newtonian strain-rate solution at 10 rad/s with stator



(b) Viscoelastic strain-rate at 1 rad/s with stator

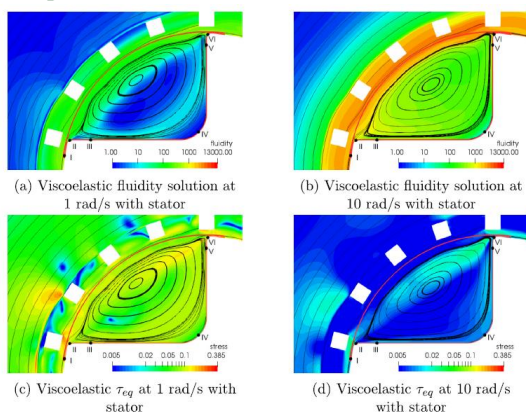


(c) Viscoelastic strain-rate at 10 rad/s with stator

**Figure 7.** Strain-rate field at rotational speeds of  $\omega = 1, 10$  rad/s.

The presence of the stator generated a restriction in the fluid circulation between the outside and the inside of the stator ring. The streamlines are circular shaped, in contrast with the elliptical ones of the stator-free case. This mechanism produced the inter-blade vortex size amplification. At low frequencies, a less effective dispersion of sheared microstructure into the bulk fluid was achieved in the viscoelastic case.

At low frequencies, the inter-blade vortex region was filled by a fully-structured material, and presented relatively high stress values, whilst at the rotor-stator gap zone, despite of the high fluidity in the area, the stress level remained high due to the high shear rates produced. The alternating viscoelastic stress patterns in the stator gap affected the inflow/outflow velocity behaviour. At the higher  $\omega = 10$  rad/s, the stress generated in the entire domain is much milder, where the higher fluidity locates in the rotor-stator gap (see Fig. 8).



**Figure 8.** Fluidity and stress fields.

These results are relevant for mixing head optimization, as shear-rate maximization is crucial for fragment deterrent intermetallic phases and achieve effective grain-refinement. The required strain-rate level to achieve an appropriate microstructure of the alloy is problem-dependent according to the alloy under consideration, the required solid state microstructure quality level, and the possible solidification speed though heat-transfer. However, the main benefits of a rotor–stator mixing head are evidenced through numerical solutions.

We encourage the reader to see further details about this simulation work in our manuscript in Garcia-Beristain et al.<sup>1</sup>

### Conclusions

To this point, we proved that a theoretical framework suitable for living polymers can be extended to non-polymeric materials, such as metallic semi-solid alloys. This is possible because the rheological response these quite-different systems display, depends on the evolution of their microstructure in a qualitatively similar fashion. Then, their theoretical description can be accomplished by the same constitutive equations, as is the present case using the BMP model with the A380 aluminium alloy in semi-solid state.<sup>2</sup>

### Acknowledgements

JEL-A acknowledges the support from Consejo Nacional de Ciencias, Humanidades y Tecnologías (CONAHCYT, Mexico - grant number CF-2023-I-318) and from Universidad Nacional Autónoma de México UNAM (grant numbers PAPIIT IN106424 and PAIP 5000-9172 Facultad de Química). MF-L

acknowledges the support from Consejo Nacional de Ciencias, Humanidades y Tecnologías (CONAHCYT, Mexico) for the scholarship (CVU number 1147394) to fund her post-graduate studies.

### References

- (1) Garcia-Beristain, I.; Figueroa-Landeta, M.; López-Aguilar, J. E.; De Cortazar, M. G.; Girot, F.; Ellero, M. Numerical simulations of thixotropic semi-solid aluminium alloys in open-rotor and rotor–stator mixers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2023**, 321, 105128. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2023.105128>.
- (2) Solek, K.; Szczepanik, S. Rheological Analysis of Semi-Solid A380.0 aluminium Alloy / Analiza właściwości reologicznych stopu aluminium A380.0 w stanie Stał-Ciekłym. *Archives of Metallurgy and Materials - PASJournals*. <https://journals.pan.pl/dlibra/publication/105021/edition/90873/content>.
- (3) Fardin, M.-A.; Lerouge, S. Flows of living polymer fluids. *Soft Matter* **2014**, 10 (44), 8789–8799. <https://doi.org/10.1039/c4sm01148a>.
- (4) Chu, Z.; Dreiss, C. A.; Feng, Y. Smart wormlike micelles. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (17), 7174. <https://doi.org/10.1039/c3cs35490c>.
- (5) Helgeson, M. E.; Reichert, M. D.; Hu, Y. T.; Wagner, N. J. Relating shear banding, structure, and phase behavior in wormlike micellar solutions. *Soft Matter* **2009**, 5 (20), 3858. <https://doi.org/10.1039/b900948e>.
- (6) Modigell, M.; Pola, A.; Tocci, M. Rheological Characterization of Semi-Solid Metals: A Review. *Metals* **2018**, 8 (4), 245. <https://doi.org/10.3390/met8040245>.
- (7) Sunrise Metal - Aluminium Die Casting Expert. *Rheocasting vs Thixocasting - A Comparison of Semisolid Casting Methods*. Sunrise Metal - Aluminium Die Casting Expert. <https://www.sunrise-metal.com/rheocasting-vs-thixocasting>.
- (8) Thixoforming; **2009**. <https://doi.org/10.1002/9783527623969>.
- (9) Solek, K.; Korolczuk-Hejnak, M.; Ślęzak, W. Viscosity measurements for modeling

- of continuous steel casting. *Archives of Metallurgy and Materials* **2012**, 57 (1). <https://doi.org/10.2478/v10172-012-0031-6>.
- (10) Yurko, J. A.; Flemings, M. C. Rheology and microstructure of semi-solid aluminum alloys compressed in the drop-forged viscometer. *Metallurgical and Materials Transactions A* **2002**, 33 (8), 2737–2746. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0396-7>.
- (11) Bautista, F.; De Santos, J. M.; Puig, J. E.; Manero, O. Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The model. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1999**, 80 (2–3), 93–113. [https://doi.org/10.1016/s0377-0257\(98\)00081-0](https://doi.org/10.1016/s0377-0257(98)00081-0).
- (12) López-Aguilar, J. E.; Webster, M. F.; Tamaddon-Jahromi, H. R.; Manero, O. Predictions for circular contraction-expansion flows with viscoelastoplastic & thixotropic fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2018**, 261, 188–210. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2018.09.001>.
- (13) López-Aguilar, J. E.; Resendiz-Tolentino, O.; Tamaddon-Jahromi, H. R.; Ellero, M.; Manero, O. Flow past a sphere: Numerical predictions of thixo-viscoelastoplastic wormlike micellar solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2022**, 309, 104902. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2022.104902>.



# Influence of Ultrasound Parameters on the Mechanical and Rheological Properties of PLA/PBAT Blends Compatibilized with an Epoxy-Based Chain Extender

Roberto Valenzuela Padilla<sup>a</sup>, Javier Gudiño Rivera<sup>b\*</sup>, Víctor Javier Cruz Delgado<sup>b</sup>, Jesús Olivo Padilla<sup>b</sup>, Jesús Francisco Lara Sánchez<sup>b</sup>, Rubén González Núñez<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto Tecnológico de Saltillo, Blvd. Venustiano Carranza, Privada Tecnológico 2400, 25280, Saltillo, Coahuila, México, <sup>b</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna H. No. 140, 25294, Saltillo, Coahuila, México,

<sup>c</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán, 1451, Guadalajara, Jalisco México ([javier.gudino@ciqa.edu.mx](mailto:javier.gudino@ciqa.edu.mx))

**Abstract:** In this work, 50/50 wt% blends of PLA and PBAT with and without a chain extender agent with multifunctional epoxy groups (Joncryl ADR-4468) were prepared by ultrasound-assisted melt blending in a Brabender chamber. The ultrasound parameters that were analyzed were the time (0, 5, 10, and 15 minutes), the frequency ( $20 \pm 0.5$  KHz), and the power (188, 375, 562, and 750 W) applied. The torque rheograms showed an increase in the final torque when increasing the time and power of ultrasound at a constant frequency, mainly in the blends prepared with a chain extender. The complex viscosity of the blends without a chain extender gradually decreased with time and ultrasound power at a constant frequency, while in the blends prepared with a chain extender, an opposite effect was observed; the complex viscosity increased with increasing time and ultrasound power. The compatibilized blends with the chain extender showed increased Young's modulus and elongation at break compared to blends without an extender using the same ultrasound conditions. The previous results indicate that the application of ultrasound favored the compatibility of the immiscible PLA/PBAT blends with the chain extender agent.

## Introduction

Aliphatic bio-based polyesters like polylactic acid (PLA) are widely used in various fields of application due to their biodegradability. However, they have disadvantages such as high rigidity and, consequently, increased brittleness. The above explains the efforts to blend them with other synthetic biodegradable polymers with high ductility, such as PBAT (Polybutylene adipate- co-terephthalate). However, these blends are immiscible, leading to phase separation, which limits the enhancement of their physical properties.

In this work we prepared 50/50 wt % blends of PBAT and PLA, blends with and without a chain extender agent with multifunctional epoxy groups (Joncryl ADR-4368) by ultrasound-assisted melt blending with variations in power, time and frequency in order to observe changes in their thermal and rheological behavior, morphology, miscibility and mechanical properties with the effects of ultrasonic radiation in combination with an epoxy based multifunctional chain extender.

## Experimental

**Materials.** PLA (Ingeo Biopolymer 2003D, MFR = 6 g/10 min) was purchased from NatureWorks, and PBAT (Dawenco 0101, MFR = 3.5 g/10 min) was purchased from Dawn Degradable Materials. Joncryl ADR-4468 with an epoxy equivalent weight of 310 g/mol was acquired from BASF Corporation.

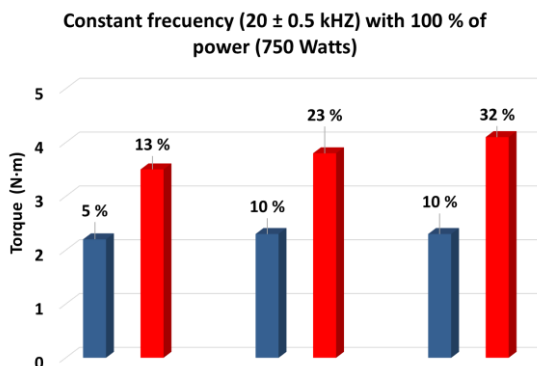
**Methods.** PLA/PBAT blends were prepared in a Brabender chamber with a composition of 50/50 wt% at a temperature of 190 °C. The blends with chain extender included it with a 0.5 wt%. The application of ultrasound irradiation was performed with a home-made equipment coupled to the mixer chamber (see Figure 1). The ultrasound parameters that were analyzed were the time (0, 5, 10, and 15 minutes), the frequency ( $20 \pm 0.5$  KHz), and the intensity of power (25, 50, 75, and 100%) applied. Capillary and oscillatory rheometry also occur at 190 °C, covering shear rates from 30 to 6,000 s<sup>-1</sup>.



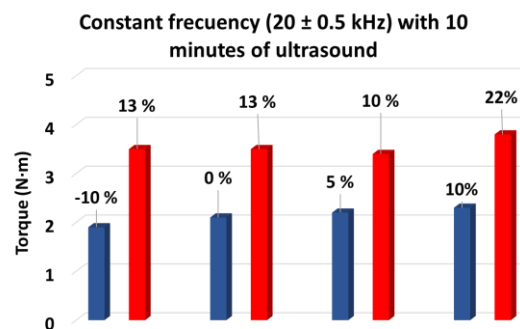
**Figure 1.** Torque Rheometer equipped with an ultrasonic equipment: sonotrode, generator and converter.

### Results y Discussion.

**Melt blending assisted with ultrasound radiation.** Figures 2 and 3 shows the bar charts of the final torque of the blends, with and without the chain extender, according with the variations in time and power respectively compared with a blend prepared without ultrasound radiation. In the blends without the chain extender the final torque rises as the time of ultrasound increases to 10 minutes and then it doesn't change anymore, whereas in the blend with chain extender the final torque is elevated as the ultrasound time increases.



**Figure 2.** Final torque values vs time (min)



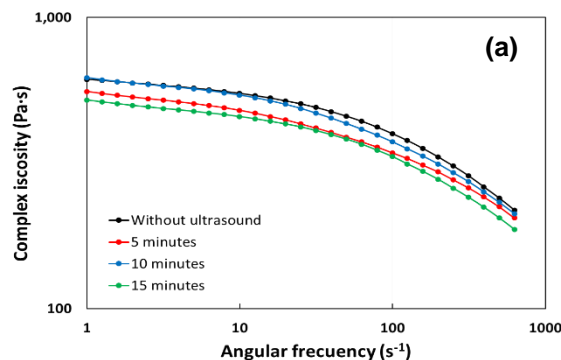
**Figure 3.** Final torque values vs power (%)

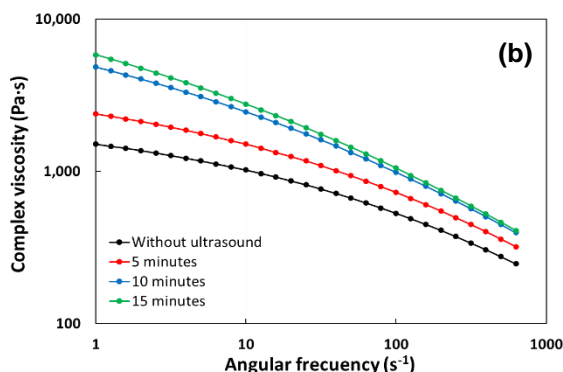
In Fig. 3 the final torque of blends with and without extender is higher as the percent of power increases, but this increase is higher in the blends with a chain extender

### Dynamic rheological measurements.

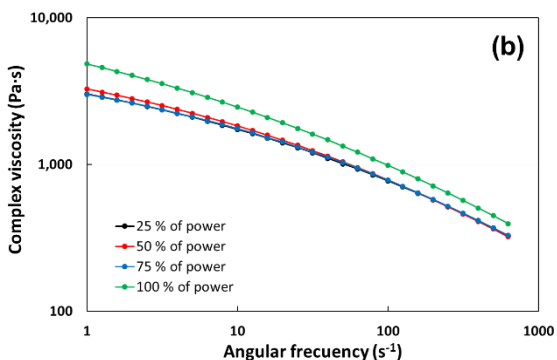
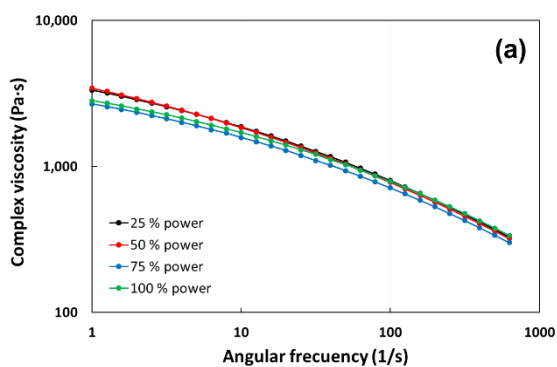
Dynamic oscillatory experiments were performed to correlate the torque results with the complex viscosity of the blends. Figure 4 shows the oscillatory rheological behavior of PLA/PBAT blends with ultrasound time, whereas Figure 5 shows the oscillatory rheological behavior of PLA/PBAT blends with power intensity.

Blends without chain extender showed a decrease in their complex viscosities with time and power of ultrasound radiation, but the blends with chain extender had an opposite effect, their complex viscosities increase with time and power.





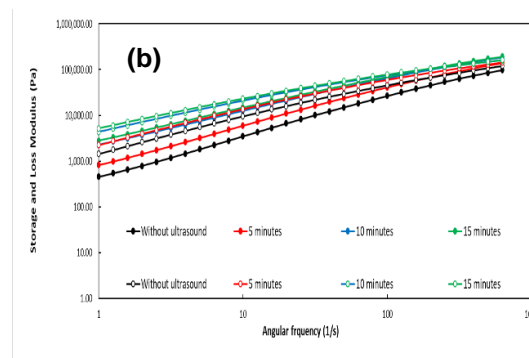
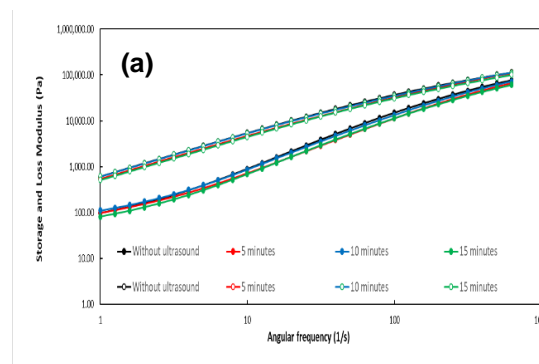
**Figure 4.** Effect of time on complex viscosity curves vs frequency (a) without chain extender, (b) with chain extender.



**Figure 5.** Effect of power intensity on complex viscosity curves vs frequency (a) without chain extender, (b) with chain extender

These results indicate that ultrasound radiation favored the reaction of PLA/PBAT

Figure 6 shows the storage and loss modulus curves of the blends with and without the chain extender.

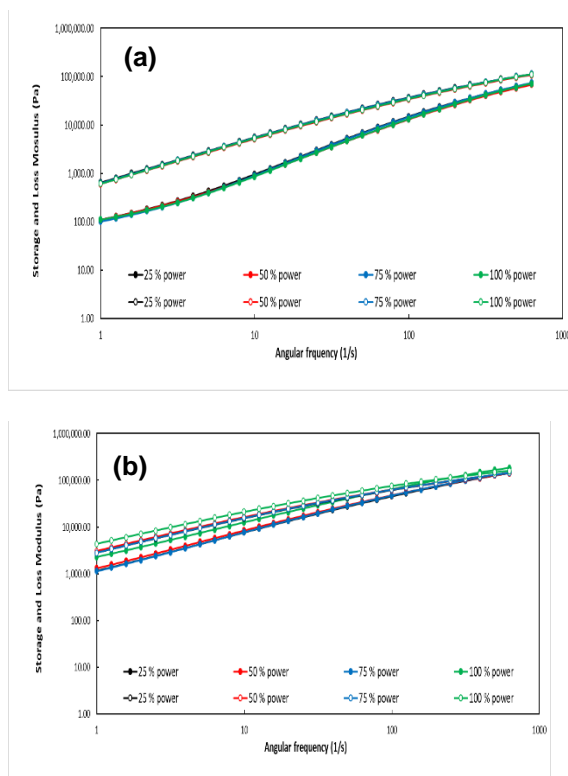


**Figure 6.** Effect of time on storage and loss modulus curves vs frequency (a) without chain extender, (b) with chain extender.

The reaction of compatibilization of PLA/PBAT blends with a chain extender produced an increase in the loss and storage moduli in the frequency range analyzed, compared with the blends prepared without the chain extender.

In the blends without a chain extender the storage and loss moduli presented similar values but in the blends with chain extender these moduli increased with the time of application of the ultrasound radiation.

Figure 7 shows the effect of the intensity of power in the viscoelastic behavior of the PLA/PBAT blends.



**Figure 7.** Effect of power intensity on storage and loss modulus curves vs frequency (a) without chain extender, (b) with chain extender.

As in Figure 6, the loss and storage moduli of the blends without chain extender remains without a significant change, but the blends with the chain extender presented an increase in loss and storage moduli with the power intensity as a result of the increased viscosity of the blends.

The values of the zero shear viscosity and the modulus in the crossover point are summarized in Tables 2 and 3.

**Table 2.** Effect of time in the mechanical properties of PLA/PBAT blends.

Sample	Time (min)	Zero Viscosity (Pa·s)	Cross modulus (Gx) (Pa)
PLA/PBAT	0	631.71	-
	5	627.5	-
	10	662.92	-
	15	536.75	-
PLA/PBAT/CE	0	2351.2	-
	5	4407.0	-
	10	20416.0	1.13E+05
	15	35321.0	1.04E+05

**Table 3.** Effect of power intensity

Sample	Power (%)	Zero Viscosity (Pa·s)	Cross modulus (Gx) (Pa)
PLA/PBAT	25	684.7	-
	50	651.3	-
	75	662.58	-
	100	662.92	-
PLA/PBAT/CE	25	7664.6	1.44E+05
	50	8606.8	1.36E+05
	75	6951.2	1.37E+05
	100	20416.0	1.13E+05

In these results we observed that the blends without chain extender had a slight increase in the zero shear viscosity with time and power, but the blends with chain extender presented a notorious increase in the zero shear viscosity with time and principally with the intensity of power.

**Mechanical properties.** Tensile properties of PLA/PBAT blends are shown in Table 1. These properties improved with time and power of ultrasound radiation, especially the blends prepared with a chain extender.

**Table 1.** Tensile properties of PLA/PBAT blends

Sample	Time (min)	Young Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PLA/PBAT	0	260 ± 5.6	13.15 ± 0.1	3.09 ± 1.8
	5	366 ± 5.9	16.64 ± 1.1	3.59 ± 2.2
	10	336 ± 15.9	15.55 ± 0.5	3.05 ± 1.8
	15	322 ± 11.7	15.31 ± 0.8	3.31 ± 2.0
PLA/PBAT/CE	0	319 ± 3.4	15.53 ± 0.7	5.07 ± 3.3
	5	343 ± 12.6	18.90 ± 0.7	38.48 ± 24.1
	10	348 ± 20.7	19.02 ± 0.7	17.99 ± 12.1
	15	3501 ± 0.8	20.65 ± 3.5	84.71 ± 66.8

Sample	Time (min)	Young Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PLA/PBAT	0	260 ± 5.6	13.15 ± 0.1	3.09 ± 1.8
	5	366 ± 5.9	16.64 ± 1.1	3.59 ± 2.2
	10	336 ± 15.9	15.55 ± 0.5	3.05 ± 1.8
	15	322 ± 11.7	15.31 ± 0.8	3.31 ± 2.0
PLA/PBAT/CE	0	319 ± 3.4	15.53 ± 0.7	5.07 ± 3.3
	5	343 ± 12.6	18.90 ± 0.7	38.48 ± 24.1
	10	348 ± 20.7	19.02 ± 0.7	17.99 ± 12.1
	15	3501 ± 0.8	20.65 ± 3.5	84.71 ± 66.8

### Conclusions.

According with these results the best conditions are 100 % power and longer time of the ultrasound during the melt blending (10 to 15 min). The time and the power used of the ultrasound radiation produced changes in the viscosity and mechanical properties, making the material have a ductile or brittle behavior according the time and the power of the ultrasound radiation.

### Acknowledgements

The authors wish to thank Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) for the financial support through the internal Project N. 6737 “Compatibilización de Mezclas de Polímeros Biodegradables Inmiscibles con Extensores de Cadena Utilizando Extrusión Reactiva Asistida con Ultrasonido”.

### References.

1. Salazar, M.D.R., Solanilla Duque, J.F., Saenz-Galindo, A., & Rodriguez-Herrera, R. (2023). Biodegradable Polymers: Concepts and Applications. CRC Press.
2. Imre, B., & Pukánszky, B. (2013). Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal/European Polymer Journal*, 49(6), 1215-1233. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019>.
3. Ávila-Orta, C., Espinoza-González, C., Martínez-Colunga, G., Bueno-Baqués, D., Maffezzoli, A., & Lionetto, F. (2013). An overview of progress and current challenges in ultrasonic treatment of polymer melts. *Advances in Polymer Technology*, 32(S1), E582–E602. <https://doi.org/10.1002/adv.21303>

## Efecto del tiempo de acondicionamiento de un almidón con un plastificante sobre sus propiedades fisicoquímicas.

Adriana López León<sup>a</sup>, José Manuel Rojas García<sup>b</sup>, Luis Alejandro Alcaraz Caracheo<sup>c</sup>, Ferdinando Tristán López<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Tecnológico Nacional de México en Celaya/ CIATEQ AC, Circuito de la Industria Poniente No. 11 Lote 11 Mz 3, Parque Industrial Ex Hacienda, 52004 Lerma de Villada, Méx.

<sup>b</sup> General Motors Toluca, C. Industria Minera 700, Santa Ana Tlapaltitlán, 50160 Santa Ana Tlapaltitlán, Méx.

<sup>c</sup> Tecnológico Nacional de México en Celaya, Antonio García Cubas 600, Fovissste, 38010 Celaya, Guanajuato

### Resumen:

El almidón es uno de los materiales con diversas aplicaciones como en la elaboración de alimentos procesados para animales, materiales de empaque, encapsulantes de fármacos, etc., su procesamiento a nivel industrial generalmente se lleva a cabo mediante un proceso de extrusión, mientras que a nivel laboratorio además de ser estudiado en procesos de extrusión como: monohusillo, doble husillo, IECT, o a menores escalas como en cámaras de mezclado. En estudios relacionados a la plastificación del almidón se ha encontrado que algunos autores como <sup>1</sup>Zuo et al (2015) realizaron un acondicionamiento (dos días) previo a la extrusión, mientras que otros como <sup>2</sup>Altayan et al (2011) realizaron un acondicionamiento de 12 días previo a su acondicionamiento. Por lo cual en este trabajo se pretende estudiar el tiempo de acondicionamiento del almidón en su procesabilidad y propiedades fisicoquímicas.

### Introducción

La creciente producción de los bioplásticos como una de las alternativas verdes para mitigar la contaminación y el uso de materiales no renovables ha permitido acrecentar sus aplicaciones en diversas áreas y/o industrias como la textil, farmacéutica, alimenticia, entre otras. El almidón formado principalmente por dos grandes moléculas amilosa y amilopectina, es uno de los bioplásticos más usados por su disponibilidad, versatilidad y biodegradabilidad.

El almidón nativo o en su estado natural es un polímero semicristalino con un acomodo molecular por capas o anillos concéntricos, donde dicha estructura limita sus aplicaciones por lo cual requiere de una alteración de su ordenamiento cristalino para poder ser procesable; esta alteración puede llevarse a cabo través de un proceso de plastificación. La plastificación del almidón generalmente involucra un plastificante y un proceso termo mecánico. Este proceso de plastificación del almidón en operaciones tipo batch considera generalmente una premezcla del almidón con el plastificante previo a su procesamiento,

donde este tiempo de residencia entre los componentes se ha reportado variable de 0-12 días <sup>12</sup>. En este trabajo, se evaluó el efecto del tiempo de acondicionamiento del plastificante en un almidón de maíz a diferentes tiempos en sus propiedades fisicoquímicas, el cual fue procesado a través de un mezclado intensivo. Los resultados mostraron que el tiempo de acondicionamiento del plastificante es un factor que permite optimizar la energía del proceso termo mecánico

### Parte experimental.

**Materiales.** Almidón de maíz, CORRUPAC con una relación amilosa/amilopectina de 30/70 (INGREDION)

Glicerina como plastificante (MEYER)

### Preparación del almidón termoplástico

El almidón de maíz se mezcló con glicerina en una relación peso 75/25 por 30 minutos; posteriormente las premezclas almidón - glicerina (SG) se mantuvieron a diferentes tiempos de residencia: 0,1,2, 3 días.

Las muestras SG fueron procesadas en un mezclador Termo Scientific HAAKE PolyLab

OS Measuring Mixer con cuchillas rotatorias tipo roller a una temperatura de 140°C, velocidad de 60 rpm y un tiempo de procesamiento de 7 minutos.

Las muestras de TPS obtenidas fueron molidas y secadas por 4 horas previo a la medición de su índice de fluidez (190°C/21.6 kg) en un plastómetro Tinius Olsen MP1200 con un peso de 21.6kg a 190°C (ASTM D1238)

Las muestras para su análisis infrarrojo (FTIR) y calorimétrico (DSC) fueron sometidas a una compresión para obtener películas de un espesor de 2 mm, Las condiciones de prensado: 160°C/ 20 toneladas/ 3 minutos.

DSC (DSC Q20 V24.4): Rango 25°C -160°C, velocidad de calentamiento: 10°/min, masa 5-6mg, atmosfera inerte de Ni (30mL/min).

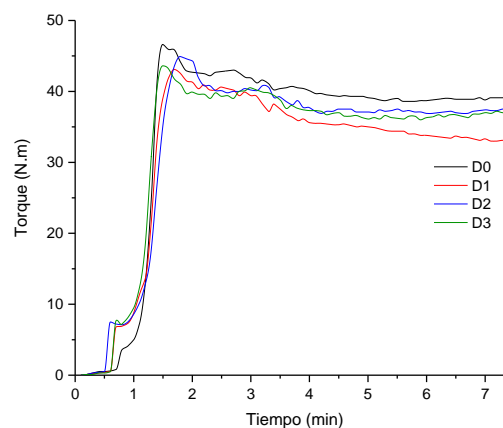
FTIR: Los espectros infrarrojos de las muestras de SG y TPS se determinaron con un espectrómetro Infrarrojo (Agilent Technologies 4500, con un rango de barrido de 600 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 32 barridos. La línea base y la deconvolución de las relaciones de absorbancia. 1047 cm<sup>-1</sup>/1022 cm<sup>-1</sup> y 1022 cm<sup>-1</sup>/995 cm<sup>-1</sup> fueron procesados mediante el uso del software OriginPro 2016 (Academic)

## Resultados y discusión.

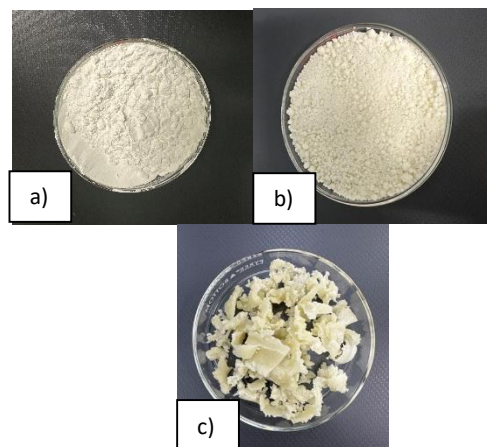
En la Figura 1 se presenta la curva reométrica de torque [N.m] vs tiempo (min) de las muestras evaluadas donde se observa el comportamiento de la mezcla almidón - glicerina desde su alimentación que ocurre hasta antes del minuto, hasta el torque máximo asociado con su plastificación (minuto 2) y su estabilización del proceso que ocurre hasta alcanzar la línea de Plateau (minuto 7). En la misma gráfica se presentan información relevante del procesamiento donde se observa que la energía requerida para plastificar al almidón sin tiempo de acondicionamiento fue de 96,199 J, mientras que la energía requerida para plastificar los almidones con un tiempo de acondicionamiento (D1, D2 y D3) definidos fueron de 87,299, 88,513 y 911, 687J respectivamente, indicando que el acondicionamiento promueve una mejor

plastificación, lo cual se ve reflejado en un menor consumo energético.

En la Figura 2 se muestran las muestras de a) almidón de maíz, b) mezcla almidón -maíz acondicionada a 1 día (SG1) y c) almidón termoplástico con un tiempo de acondicionamiento de 1 día (TPS).



**Figura 1.** Curva reométrica de torque [N.m] vs tiempo (min)



**Figura 2.** Muestras de almidón de maíz a) Almidón Nativo, b) mezcla de almidón -glicerina, c) almidón termoplástico.

## Propiedades térmicas:

En la Tabla 1, se presentan las transiciones térmicas de las muestras SG acondicionadas a diferentes tiempos, donde se observan diferencias significativas entre las muestras con acondicionamiento definido y la muestra sin acondicionar (o días) en sus temperaturas de gelatinización: To: Temperatura de inicio, Tp: Temperatura máxima (pico), Tf: Temperatura final lo cual estaría indicando que el tiempo de acondicionamiento de la

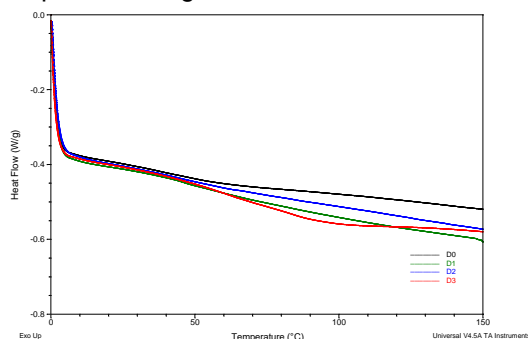
glicerina con almidón promueve la interacción de las moléculas de la glicerina dentro de las moléculas de amilopectina y amilosa ocasionando un “efecto” de pre plastificación y disminuyendo la temperatura de gelatinización de las muestras acondicionadas.

**Tabla 1.** Propiedades térmicas de las mezclas SG con diferentes tiempos de acondicionamiento

Días Acond.	To(°C)	Tp(°C)	Tf(°C)	Tc- To (°C)
0	66.05	122.39	172.25	106.2
1	21.58	114.01	167.44	145.86
2	17.36	108.62	165.44	148.08
3	18.92	109.25	164.11	145.19

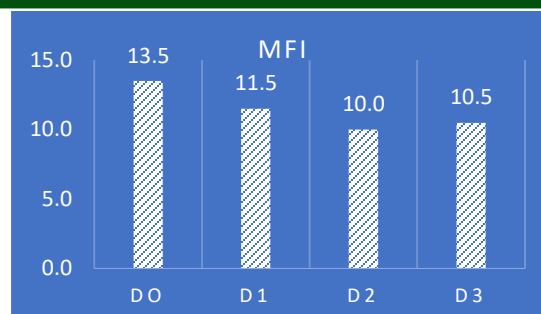
To: Temperatura de inicio, Tp: Tempertura máxima (pico), Tf: Temperatura final

En la Figura 3 se presentan las curvas térmicas de las muestras de almidón termoplástico (TPS), donde se observa que todas las muestras evaluadas fueron completamente gelatinizadas.



**Figura 3.** Termogramas de las muestras de TPS con diferentes tiempos de acondicionamiento: 0,1,2 y 3 días

**Índice de fluidez.** Se evaluó el índice de fluidez para evaluar el efecto del acondicionamiento donde se encontró una relación directa con el tiempo de acondicionamiento. Los valores se muestran en la Figura 4.



**Figura 4** Índice de fluidez de los almidones termoplásticos con diferentes tiempos de acondicionamiento

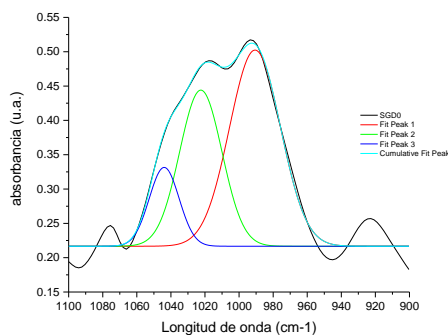
### Análisis Infrarrojo.

El efecto del acondicionamiento del almidón en la interacciones moleculares se estudió mediante el análisis infrarrojo, considerando el espectro IR en el rango de  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  ya que este rango es sensible al estado físico del almidón de maíz<sup>3</sup>. En esta zona se encuentran bandas sensibles a la gelatinización del almidón: La banda de  $1045\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a las vibraciones de los enlaces C-OH y C-H<sub>2</sub>-y está asociada a la región ordenada del almidón<sup>4</sup> además de presentar una relación indirecta con la gelatinización<sup>5</sup>

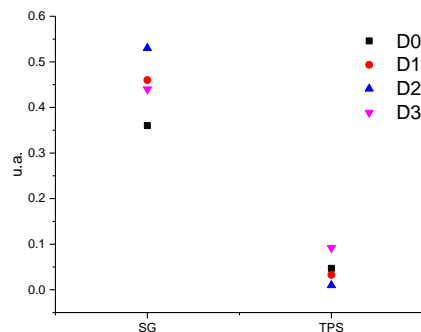
La banda a  $1022\text{ cm}^{-1}$  determina la orientación intermolecular del enlace -H del CH y CH<sub>2</sub> en el CH<sub>2</sub>OH<sup>6</sup> y presenta una relación directa con la gelatinización<sup>5</sup>. La banda a  $995\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los cambios en los enlaces de hidrógeno<sup>7</sup>.

En la Figura 4 se presenta el espectro infrarrojo de la muestra SG0 (mezcla de almidón -glicerina con 0 días de acondicionamiento) en el cual se realizó una deconvolución con ajuste Gaussiano para evaluar las relaciones.  $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$  y  $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$  que son un indicativo de la gelatinización de las muestras, el mismo procedimiento se realizó para todas las muestras. En la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos de la deconvolución y de la relación  $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 6 los resultados de la relación  $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$ .

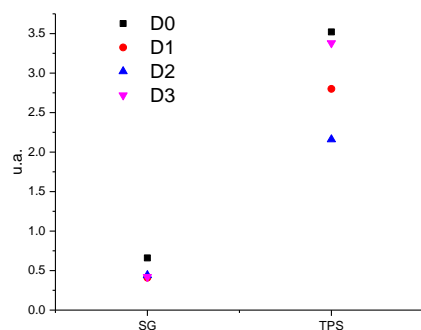




**Figura 5.** Deconvolución con ajuste Gaussiano de las bandas a  $1045\text{ cm}^{-1}$ ,  $1022\text{ cm}^{-1}$  y  $995\text{ cm}^{-1}$



**Figura 6.** Resultados de la relación de bandas  $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$



**Figura 7.** Resultados de la relación de bandas  $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$

En la relación de las bandas  $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$  se observa que las muestras de

almidones termoplásticos (TPS) presentaron valores menores que las muestras de las mezclas de almidón-glicerina (SG), indicando que las muestras de TPS presentan un mayor grado de gelatinización, lo cual concuerda con lo definido anteriormente, por otra parte, también se observaron diferencias en el grado de gelatinización de las mezclas SG en orden decreciente: D0, D3, D1, D2., mientras que, en los TPS el grado de gelatinización es similar para las muestras D0 y D1 y siendo ligeramente menor para la muestra acondicionada por tres días. Estas tendencias encontradas mediante esta técnica se confirman con la relación de bandas  $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$  excepto para la muestra SG0 la cual presenta menor gelatinización, sin embargo, este resultado es coherente con el resto de las caracterizaciones anteriores. El análisis Infrarrojo mediante la relación de las bandas  $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$  presentó una mayor sensibilidad y concordancia con el resto de los análisis.

### Conclusiones.

Un tiempo de acondicionamiento o de residencia de una mezcla de almidón de maíz-glicerina previo a su acondicionamiento favorece las interacciones de los componentes promoviendo una pre-plastificación al presentar una menor temperatura de gelatinización y con ello disminuir el consumo energético del procesamiento de la plastificación del almidón.

### Agradecimientos.

Agradezco al Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ) y al Tecnológico Nacional de México en Celaya por proporcionar la infraestructura y el apoyo para la elaboración del presente trabajo. Al Maestro Marco Antonio Estrada Ramos por su apoyo en el procesamiento de los materiales y a la Ingeniera Carolina Hernández Navarrete en la caracterización térmica de los materiales.

### Referencias.

- (1) Zuo, Y.; Gu, J.; Tan, H.; Zhang, Y. Thermoplastic Starch Prepared with Different Plasticizers: Relation between Degree of Plasticization and Properties. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*

- 2015, 30 (2), 423–428.  
<https://doi.org/10.1007/s11595-015-1164-z>.
- (2) Altayan, Mhd. M.; Al Darouich, T.; Karabet, F. On the Plasticization Process of Potato Starch: Preparation and Characterization. *Food Biophysics* **2017**, 12 (4), 397–403.  
<https://doi.org/10.1007/s11483-017-9495-2>.
- (3) Wang, B.; Dong, Y.; Fang, Y.; Gao, W.; Kang, X.; Liu, P.; Yan, S.; Cui, B.; Abd El-Aty, A. M. Effects of Different Moisture Contents on the Structure and Properties of Corn Starch during Extrusion. *Food Chemistry* **2022**, 368, 130804.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130804>.
- (4) Bai, J.; Zhang, L.; Jia, X.; Ye, Q.; Pei, J.; Song, Q.; Ge, J.; Liu, X.; Duan, X. Multi-Scale Structural Changes and Mechanistic Analysis of Wheat Starch Gels with Common Proteins in Short-Term Retrogradation at Low Temperature. *Food Hydrocolloids* **2024**, 146, 109160.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109160>.
- (5) Ek, P.; Gu, B.-J.; Saunders, S. R.; Huber, K.; Ganjyal, G. M. Exploration of Physicochemical Properties and Molecular Interactions between Cellulose and High-Amylose Cornstarch during Extrusion Processing. *Current Research in Food Science* **2021**, 4, 588–597.  
<https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.07.001>.
- (6) Flores-Morales, A.; Jiménez-Estrada, M.; Mora-Escobedo, R. Determination of the Structural Changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy on Retrograded Starch of Maize Tortillas. *Carbohydrate Polymers* **2012**, 87 (1), 61–68.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.011>.
- (7) An, H.; Ma, Q.; Zhang, F.; Zhai, C.; Sun, J.; Tang, Y.; Wang, W. Insight into Microstructure Evolution during Starch Retrogradation by Infrared and Raman Spectroscopy Combined with Two-Dimensional Correlation Spectroscopy Analysis. *Food Hydrocolloids* **2024**, 146, 109174.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109174>.

## Nanocompuestos piezorresistivos y termorresistivos a base de LLDPE y MWCNT

Luis Fernando González Sánchez<sup>1</sup>, José de Jesús Kú Herrera<sup>1</sup>, Maricela García Zamora<sup>1</sup>, Víctor Eduardo Comparán Padilla<sup>1</sup>, Odilia Pérez Camacho<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada, Química Macromolecular y Nanomateriales  
Blvd. Enrique Reya Hermsillo, No. 140, Col. San José de los cerritos, Saltillo, Coah. C. P- 25294

**Resumen:** Los nanocompuestos poliméricos han contribuido significativamente en el desarrollo e innovación de dispositivos inteligentes que utilizan sensores térmicos y eléctricos. Uno de los desafíos de esta tecnología es combinar diferentes propiedades como la flexibilidad para la comodidad del usuario, sin disminuir su resistencia y sensibilidad a los fenómenos mecánicos y eléctricos, que rigen sus respuestas como sensores. En el presente trabajo se estudió la incorporación de MWCNT en polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) mediante reacciones de copolimerización *in situ* de etileno y 1-octeno, obteniendo nanocompuestos entre 1.2 y 2 % en peso de MWCNT. Las matrices de polietileno mostraron porcentajes de incorporación de 1-octeno entre 1 y 1.2 % mol, suficiente para la obtención de materiales flexibles, sin embargo, las actividades catalíticas disminuyeron entre el 20 y 30 % con respecto a las copolimerizaciones sin nanocarga. Los materiales fueron caracterizados por RMN, GPC y TGA, y los nanocompuestos obtenidos (MWCNT/LLDPE) fueron extruidos como filamentos para la obtención de prototipos por impresión 3D mediante la fabricación por fusión de filamento (FFF). Las propiedades eléctricas y térmicas de las muestras se midieron en un electrómetro, observando que en los nanocompuestos con 2 % en peso de MWCNT la conductividad eléctrica se incrementó 5 órdenes de magnitud, con valores de  $10^{-2}$  S/m, característico de materiales semiconductores. Los estudios del comportamiento termorresistivo del nanocompuesto con 4 % en peso de MWCNT, mostró potencial aplicación de este material como sensor de temperatura.

### Introducción

Los nanocompuestos poliméricos utilizados como componentes en dispositivos inteligentes pueden ser obtenidos de diferentes tipos de polímeros, incluso de copolímeros, cuya composición química favorezca la dispersión de las nanopartículas y presenten propiedades conductoras o semiconductoras, conservando la flexibilidad del material<sup>1</sup>. Algunos tipos de polímeros como las poliolefinas, han sido poco estudiados y aplicados en el área de sensores, ya que al ser inertes, por la carencia de grupos funcionales, muestran alta resistividad eléctrica y térmica, sin embargo, se ha reportado que mediante la obtención de nanocompuestos homogéneamente dispersos con nanopartículas que confieran propiedades eléctricas conductoras o termoconductoras, es posible cambiar las características de diferentes tipos de poliolefinas como los polietilenos lineales o ramificados<sup>2,3</sup>. Entre los polietilenos, los lineales de alta o baja densidad (HDPE y LLDPE, respectivamente por sus siglas en

inglés) han sido probados como matrices poliméricas en la obtención de nanocompuestos con nanopartículas que actúan como reforzantes mejorando sus propiedades mecánicas y térmicas o como conductores eléctricos<sup>2,4</sup>. Mediante diferentes métodos de incorporación de nanopartículas como las polimerizaciones *in situ* o mediante mezclado en fundido, se han logrado cambiar las propiedades aislantes de las poliolefinas, convirtiéndolas en una opción más de materiales altamente resistentes, flexibles y de bajo costo para su aplicación en sensores semi-conductores<sup>5</sup>.

El procesamiento por impresión 3D mediante FFF de nanocompuestos basados en MWCNT/LLDPE, no ha sido explorado hasta nuestro conocimiento. El diseño en la composición química (contenido de comonomero) del LLDPE y el contenido y dispersión homogénea de las nanopartículas en estas matrices, han ampliado su versatilidad y campo de aplicaciones, ya que las nanopartículas confieren características de resistencia mecánica y térmica, además de

propiedades eléctricas. Los nanocompuestos de polietileno ofrecen un interesante campo de estudio, dado que combinan la eficiencia y accesibilidad del polietileno con las ventajas de las propiedades mejoradas de los nanomateriales, permitiendo la fabricación de componentes con aplicaciones en sectores como la automoción, la electrónica o la fabricación de dispositivos médicos<sup>6</sup>. En este trabajo se sintetizaron nanocompuestos de LLDPE mediante la copolimerización por coordinación *in situ* de etileno y 1-octeno, en presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple para la obtención de nanocompuestos imprimibles mediante FFF. Por impresión 3D se obtuvieron especímenes con diferentes orientaciones de relleno, obteniendo de esta manera prototipos con propiedades piezorresistivas y termorresistivas, que pueden ser utilizados como sensores en dispositivos vestibles.

#### Parte experimental

**Materiales.** Se utilizó etileno grado CP de Infra, 1-octeno al 98%, dicloruro de zirconoceno con pureza del 99%, tolueno anhidro, *tri*-isobutilaluminio como scavenger (TIBA al 25 % en peso en tolueno) y tetracloroetano al 98 % de pureza, todos de Sigma-Aldrich. El metanol y el ácido clorhídrico, de JT Baker y el metilaluminoxano modificado (MMAO) de Akzo Nobel. Los MWCNTs (NC7000) adquiridos en NanocylTM, tienen un área superficial de 250-300 m<sup>2</sup>/g, diámetro promedio de 9.5 nm, y una longitud promedio de 1.5 μm con pureza del 90%. Todas las polimerizaciones y copolimerizaciones, así como el tratamiento de los MWCNT se hicieron bajo condiciones de atmósfera inerte en Ar o N<sub>2</sub>, en las líneas de Ar-Vacío con manifold de vidrio o en los reactores de polimerización.

**Metodología.** Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor Parr de 600 mL, equipado con sello magnético y control de temperatura (72 °C), se utilizaron 200 mL de tolueno en cada reacción y agitación mecánica de 500 rpm. Como catalizador se utilizó el zirconoceno nBu-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (2.54 x 10

<sup>-5</sup> mol) activado con metilaluminoxano (MMAO), a una relación Al/ Zr = 250. La

presión de etileno se fijó en 42 psi (2.9 bar) durante 10 o 15 minutos de reacción, o 1 h a escala piloto.

La obtención *in situ* de los nanocompuestos MWCNT/LLDPE se probó a tres concentraciones teóricas en % en peso de los MWCNT, 1 % (PE-CNT-1), 3 % (PE-CNT-3) y 5 % (PE-CNT-5) adicionando 5 mL (0.03 mol) de 1-octeno en cada reacción. Previo a la síntesis *in situ* de los nanocompuestos se obtuvo el copolímero (LLDPE) sin nanopartículas, como material de referencia para calcular la cantidad teórica de MWCNT a adicionar en cada copolimerización *in situ*.

En las copolimerizaciones *in situ*, la cantidad correspondiente de MWCNT se suspendió en 100 mL de tolueno en un frasco Wheaton, y las nanopartículas se dispersaron en un baño de ultrasonido durante 1 h a 64 °C. La suspensión se vertió en el reactor Parr previamente cargado con el tolueno, el comonomero y el TIBA (2 mL). La copolimerización inició al adicionar el sistema catalítico, donde se registró el consumo de etileno durante el tiempo establecido. Al término de la reacción, se cerró la válvula de etileno, la temperatura se estableció en 30 °C, y la presión de etileno se liberó hasta presión atmosférica. Después, se adicionaron 10 mL de metanol acidificado al 10 % en peso con HCl, agitando a 500 rpm durante 30 minutos. El copolímero obtenido se descargó del reactor a un vaso de precipitados, se lavó dos veces con 200 mL de metanol y se secó a 60 °C durante al menos 8 h.

#### Escalamiento de la copolimerización *in situ* de etileno y 1-octeno con 5 % en peso teórico de MWCNT.

La reacción de copolimerización de etileno y 1-octeno en presencia de 5% en peso teórico de MWCNT, se llevó a cabo a mayor escala en un reactor Parr de un galón (3.8 L). El reactor fue previamente tratado a 180 °C y presión reducida de 10<sup>-1</sup> mm de Hg durante 1 h. Para la copolimerización *in situ* se utilizaron 5 gramos de MWCNT, los cuales se suspendieron aparte, en un frasco Wheaton de 1L, en 900 mL de tolueno y se sonicaron durante 1 h a 64 °C. Posteriormente, se siguió el procedimiento descrito a menor escala, incrementando en un orden de magnitud la cantidad del sistema catalítico, en 2L de tolueno

no agitando a 300 rpm. El LLDPE y los nanocompuestos se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de carbono en modo *inverse gate* (RMN-<sup>13</sup>C), cromatografía de permeación en gel (GPC), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de SEM. Mediante impresión 3D se fabricaron especímenes para evaluar su respuesta termorresistiva ante ciclos de calentamiento-enfriamiento.

**Obtención de filamentos e impresión 3D de especímenes.** Los filamentos para impresión 3D se fabricaron en un sistema de extrusión monohusillo FILABOT X6, equipado con un sistema de enfriamiento por aire y embobinado automático. Las dimensiones del husillo empleado fueron a una relación L/D de 24:1. Para la producción de filamentos con un diámetro de 1.75 ± 0.2 mm, se estableció un perfil de temperaturas de 60, 150, 160 desde la zona de alimentación hasta el dado, manteniendo una velocidad de rotación de 25 rpm. Se utilizó una impresora Prusa MK4, equipada con una boquilla de 0.4 mm. Los parámetros de impresión incluyeron una temperatura de extrusión de 190 °C, una temperatura de plataforma de 100 °C, una rapidez de impresión de 45 mm/s, y un diseño con 3 capas de perímetro y sin capas en las partes inferior y superior.

## Resultados y discusión

### Síntesis de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE a diferentes concentraciones de MWCNT obtenidos en el reactor de 600 mL

Las condiciones y resultados de las reacciones de copolimerización de los nanocompuestos se presentan en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Copolimerizaciones de etileno y 1-octeno para la síntesis *in situ* de MWCNT/LLDPE.

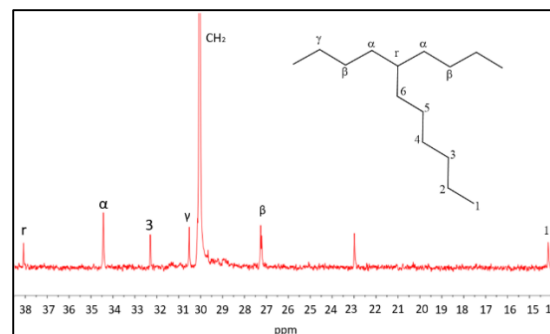
Muestra	1-octeno* % mol	Act KgPE/mol Zr · h	MWCNT** % peso	
			teórico	real
PE-REF	1.2	2754	-	-
PE-CNT-1	1.0	2472	1	0.95
PE-CNT-3	1.3	1836	3	2.2
PE-CNT-5	1.0	2122	5	4.2

Disolvente tolueno 200 mL;  $2.54 \times 10^{-5}$  mol *n*Bu-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>; MMAO (4mL) Al/Zr = 250; 2 mL TIBA; 70 °C; 42 psi etileno; 5 mL 1-octeno; 500 rpm; *t* = 0.166 h; \*RMN; \*\*TGA.

En la Tabla 1 se comparan los resultados de los nanocompuestos con los correspondientes del copolímero LLDPE sin nanopartículas, como material de referencia (PE-REF).

Cabe señalar que la actividad catalítica (Act) en las copolimerizaciones *in situ*, disminuyó por la presencia de las nanopartículas, donde a mayor contenido de MWCNT, la actividad bajó hasta un 34 % en relación a la actividad observada en la reacción para la obtención del PE-REF. Este efecto negativo con el incremento en la concentración inicial de los MWCNT era de esperarse, ya que las nanopartículas bloquean los sitios activos (generan impedimento estérico) disminuyendo la velocidad de polimerización en el sistema<sup>7</sup>, sin embargo, el material obtenido fue suficiente para evaluar las características de los nanocompuestos a diferentes concentraciones.

La incorporación del 1-octeno tanto en los nanocompuestos, como en el material de referencia se determinó por RMN de <sup>13</sup>C (en modo *inverse gate* para su integración), y las concentraciones correspondientes en % mol se muestran en la **Tabla 1**. En todas las copolimerizaciones se observó alrededor del 1 % mol de incorporación, lo cual hace muy similar en apariencia flexible a los materiales obtenidos, sin embargo, esta consistencia flexible tiende a disminuir con la incorporación de la carga de MWCNT. La **Figura 1** muestra el espectro de RMN de <sup>13</sup>C del polietileno de referencia, y la asignación de las señales en un fragmento representativo de la estructura ramificada de la molécula del copolímero (LLDPE).



**Figura 1.** Ampliación del espectro de RMN <sup>13</sup>C del copolímero LLDPE (PE-REF) obtenido en modo *inverse gate*.

Las señales más pequeñas corresponden a los metilenos cercanos a las ramificaciones, asignados como alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) y gamma ( $\gamma$ ), mostrados en la estructura de la **Figura 1**, el carbono C-H asignado como ( $r$ ) es la señal característica del carbono que contiene la ramificación, cuya señal aparece siempre a frecuencias más altas, en este caso a 38 ppm. El % mol de incorporación de las ramificaciones, que corresponden al % mol de incorporación de 1-octeno, se obtuvo relacionando los valores de integración de la señal ( $\text{CH}_2$ ) y  $r$ , cuyos resultados se reportan en la **Tabla 1**.

Los pesos moleculares del LLDPE y de los nanocompuestos se determinaron por GPC a alta temperatura (140 °C) y los resultados, así como sus correspondientes valores de dispersidad se muestran en la **Tabla 2**. Se puede observar, que los pesos moleculares de los nanocompuestos son muy similares, o ligeramente mayores, comparados con los correspondientes pesos del polímero de referencia, y este efecto puede ser atribuido al método de polimerización *in situ*, donde es conocido que el catalizador metalloceno se soporta o enlaza químicamente durante la reacción, con los grupos funcionales superficiales de las nanopartículas (MWCNT), lo cual estabiliza la especie activa dando lugar a la formación de cadenas poliméricas de mayor tamaño<sup>7</sup>.

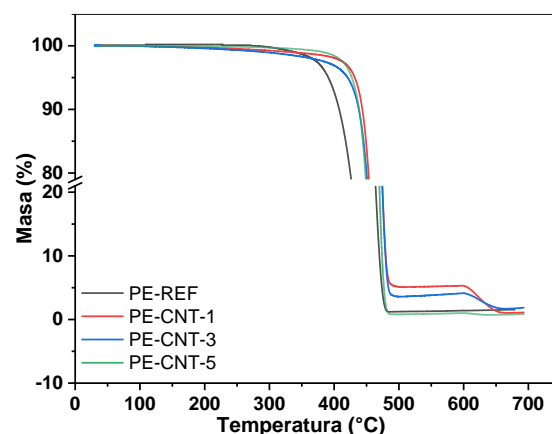
**Tabla 2.** Pesos moleculares y dispersidad del LLDPE (PE-REF) y los nanocompuestos MWCNT/LLDPE.

MUESTRA	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	$\bar{D}$
PE-REF	5594	16619	2.9
PE-CNT-1	5999	18396	3.0
PE-CNT-3	4505	17080	3.7
PE-CNT-5	5611	16582	2.9

La dispersidad de los pesos moleculares ( $\bar{D}$ ) son características de las polimerizaciones con metallocenos, valores adimensionales entre 2 y 4, cuyos cromatogramas mostraron curvas unimodales, correspondientes a sistemas catalíticos de sitio único.

En la **Figura 2** se muestran los resultados de los análisis termogravimétricos (TGA) de la muestra de referencia PE-REF comparando

con los nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5, donde se puede observar que todos los termogramas presentan un proceso de descomposición de una etapa, además de la etapa de descomposición oxidativa, con el correspondiente porcentaje de residuos (valores mostrados en la **Tabla 1**). En la figura 2 también se observa que la descomposición de la muestra de referencia (PE-REF) inicia desde los 350 °C, mientras que la caída de las curvas de los nanocompuestos inicia arriba de 400°C, lo que indica mayor estabilidad térmica para los nanocompuestos con MWCNT sintetizados *in situ*.



**Figura 2.** Análisis termogravimétrico del PE-REF y PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5. Masa vs temperatura.

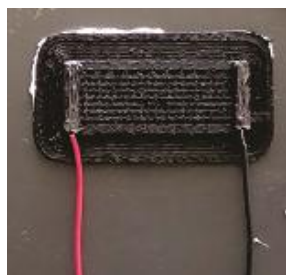
### Resistividad eléctrica de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE

La resistividad eléctrica de los nanocompuestos obtenidos a pequeña escala (600 mL) se determinó en muestras procesadas en forma de películas delgadas de 0.3 mm de espesor, en donde se observó que el nanocompuesto con un contenido de 4.2 % en peso de MWCNT (PE-CNT-5) presentó la resistividad eléctrica más baja, del orden de un material semiconductor (1.25 k $\Omega$ ), a diferencia de los nanocompuestos con 0.95 y 2.2 % en peso de MWCNT. Por lo anterior, se determinó reproducir la síntesis del PE-CNT-5 a mayor escala, para obtener lotes de al menos 100 g de nanocompuestos con la finalidad de estudiar sus condiciones de procesado por impresión 3D y producir prototi-

pos específicos para la evaluación de sus propiedades eléctricas.

El nanocompuesto obtenido de la copolimerización *in situ* en el reactor de 3.8 L con un 5 % en peso teórico de MWCNT mostró 1.9 % de incorporación de 1-octeno, determinado por RMN y un contenido de nanopartículas (MWCNT) de 4.0 % en peso, observado por TGA. Bajo estas condiciones también se obtuvo un LLDPE de referencia y ambos materiales fueron procesados como filamentos para la impresión 3D de especímenes obtenidos por FFF con 70 % de relleno (**Figura 3**).

Los especímenes se imprimieron como rectángulos de 25 mm de largo, 10 mm de ancho y 2 mm de espesor. La distancia entre electrodos fue de 20 mm. Los electrodos se colocaron en los extremos, y las mediciones eléctricas se realizaron empleando un electrómetro Keysight 2987<sup>a</sup>. Se monitoreó la resistencia eléctrica y la temperatura. Los datos se adquirieron a través del puerto USB y se almacenaron en una Laptop.

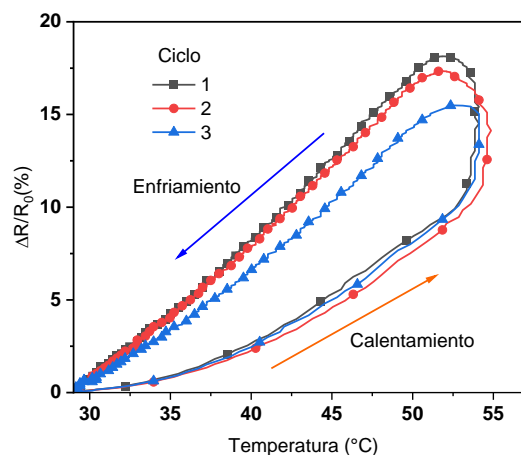


**Figura 3.** Espécimen de MWCNT/LLDPE (PE-CNT-3D) para evaluar la conductividad térmica y eléctrica del material.

### Evaluación de las propiedades termorresistivas del nanocompuesto PE-CNT-3D

La **Figura 4** muestra el comportamiento termorresistivo del nanocompuesto PE-CNT-3D ante tres ciclos de calentamiento-enfriamiento. La muestra presentó un cambio de resistencia eléctrica positivo en función de la temperatura. Se observa también que la curva de enfriamiento calentamiento presenta histéresis, sin embargo, la resistencia eléctrica regresa a su valor inicial. Lo cual indica que el material puede emplearse como

sensor de temperatura. Cabe señalar que es necesario realizar mayor investigación para correlacionar la respuesta eléctrica con las propiedades térmicas de este prototipo.



**Figura 4.** Respuesta termorresistiva de los prototipos impresos en 3D. Tres ciclos de calentamiento/enfriamiento del prototipo PE-CNT-3D.

### Conclusiones.

Se sintetizaron nuevos nanocompuestos basados en polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), mediante polimerizaciones por coordinación *in situ*, utilizando el metaloceno ( $n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$ ) activado con MMAO. La incorporación de 1-octeno en los nanocompuestos se midió por RMN entre 1 y 2 % mol, y la incorporación de nanopartículas se determinó por TGA entre 0.95 y 4.2 % en peso de MWCNT. Se determinaron las propiedades de procesamiento como filamento e impresión 3D mediante FFF del nanocompuesto MWCNT/LLDPE con 4 % en peso de MWCNT, obtenido en lotes de 100 g. El material mostró valores de conductividad eléctrica del orden de  $10^{-2}$  S/m, característico de materiales semiconductores. La evaluación de las propiedades termorresistivas del MWCNT/LLDPE con 4 % en peso de MWCNT, mostró que los materiales pueden ser útiles como sensores de temperatura.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen al CONAHCYT por el apoyo del proyecto CBF2023-2024-4164.

Agradecen a Guadalupe Méndez, Myrna Salinas y Myriam Lozano por la caracterización térmica, y morfológica, y a Beatriz Reyes Vielma por el apoyo en equipos periféricos.

#### Referencias.

- (1) Vera, M.; Mella, C.; Urbano, B.F., Smart polymer nanocomposites: Recent advances and perspectives *J. Chil. Chem. Soc.*, **2020**, 65, 4, 4973-4981. DOI: 10.4067/S0717-97072020000404973
- (2) Kaminsky, W.; Funck,, In Situ Polymerization of Olefins with Nanoparticles by Metallocene-Catalysis, *Macromol. Symp.* **2007**, 260, 1–8 DOI: 10.1002/masy.200751401
- (3) Zhang, H. X.; Yoon, K. B., *In situ* polymerization approach to functionalized MoS<sub>2</sub>/polyethylene nanocomposites with enhanced thermal stability and mechanical properties, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 20734 DOI [org/10.1039/C6RA23723A](https://doi.org/10.1039/C6RA23723A).
- (4) Bredeau, S.; Peeterbroeck, S.; Bonduel, D.; Alexandre, M.; DuboisP., From carbon nanotube coatings to high-performance polymer nanocomposites, *Polym Int*, **2008**, 57, 547–553.
- (5) Gupta, T.K.; Kumar, S.; Khan, A.Z.; Varadarajan, K.M.; Cantwell, W.J., Self-sensing performance of MWCNT-low density polyethylene nanocomposites, *Mater. Res. Express*, **2018**, 5, 015703, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9f9e>
- (6) Li, J.W.; Chen, H.F.; Liu, Y.Z.; Wang, J.H.; Lu, M. C.; Chiu, C.W., Photocurable 3D-printed AgNPs/Graphene/Polymer nano composites with high flexibility and stretchability for ECG and EMG smart clothing. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 484:149452.
- (7) Barreira, R.; Carneiro, R., Miranda, M.; Guedes R.M., Polymer-Matrix Composites: Characterising the Impact of Environmental Factors on Their Lifetime. *Materials* (Basel), **2023**,16(11).



## Polimerización de mirceno en medios dispersos acuosos

Ángel Pablo Morales<sup>1,2\*</sup>, Beatriz Elvira Reyes Vielma<sup>1</sup>, Enrique Saldívar Guerra<sup>2</sup>,  
María Esther Treviño Martínez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, <sup>2</sup>Departamento de Procesos de Polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, 25294, México. \*Autor por correspondencia: [pablo.angel.d19@ciqa.edu.mx](mailto:pablo.angel.d19@ciqa.edu.mx) y [esther.trevino@ciqa.edu.mx](mailto:esther.trevino@ciqa.edu.mx)

**Resumen:** Hay una demanda cada vez mayor de sustituir los materiales poliméricos de origen fósil por alternativas sostenibles. Los terpenos representan una buena alternativa debido a su disposición en el medio ambiente. El mirceno (Myr) es un monómero terpénico de origen biológico, extraído de varias plantas, que tiene el potencial de remplazar a los monómeros de dieno en la producción de elastómeros. En este contexto, se presenta el informe sobre la copolimerización del mirceno (Myr) con metacrilato de metilo (MMA) empleando la técnica de polimerización radicalica controlada en emulsión con la adición del monómero en semicontinuo. Se empleó dodecibencensulfonato de sodio (SDBS) como surfactante, persulfato de potasio (KPS) como iniciador y ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil] pentanoico (CDSPA) como agente RAFT. Las copolimerizaciones se realizaron a presión atmosférica, una temperatura de 70 °C y con una agitación de 300 rpm. Se investigó el efecto de la relación molar RAFT/KPS y del flujo de adición del monómero sobre la tasa de polimerización, el diámetro promedio de partículas ( $D_p$ ) y el peso molecular de las cadenas de copolímero. Los látex fueron caracterizados para determinar el contenido de sólidos mediante gravimetría y el  $D_p$  mediante DLS. Los polímeros resultantes se analizaron utilizando <sup>1</sup>H-RMN, GPC y DSC.

### Introducción.

El uso de materias primas renovables y sostenibles es uno de los principios de la química verde.<sup>[1]</sup> Por lo tanto, la sustitución de monómeros de origen fósil, por otros obtenidos de fuentes de origen vegetal, es una opción interesante para la producción de polímeros.<sup>[2]</sup> En particular, el uso de mirceno (Myr) para la obtención de polimirceno (PMyr), así como de copolímeros de Myr, se ha logrado con éxito mediante polimerización por radicales libres. En cuanto a los estudios realizados sobre polimerización en emulsión, se ha demostrado la factibilidad de preparar látex de PMyr, así como copolímeros de Myr con estireno (St) y butadieno (Bd), mediante polimerización en emulsión.<sup>[3,4]</sup>

Con el fin de obtener un polímero con una estructura más definida y controlada, para aplicaciones en las que se requieren propiedades y comportamientos consistentes y predecibles, se han realizado estudios empleando la técnica de polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP), principalmente mediante polimerización mediada por nitróxidos

(NMP)<sup>[5-7]</sup> y polimerización radicalica por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT).<sup>[8-10]</sup>

En este trabajo se presentan resultados que muestran la viabilidad de preparar copolímeros de Myr con metacrilato de metilo (MMA) mediante la técnica de polimerización en emulsión, mediadas por RAFT, con adición secuencial de los monómeros en modo semicontinuo.

### Parte experimental.

**Materiales.** Los reactivos se adquirieron de Sigma-Aldrich (salvo que se indique lo contrario). El inhibidor del metacrilato de metilo (MMA  $\geq 99\%$ ) y del metacrilato de glicidil (GMA  $\geq 97\%$ ) se eliminó al pasarlos a través de una columna empacada con resina removedora de inhibidor, mientras que para el mirceno (Myr  $\geq 96\%$ ) se hizo por destilación a presión reducida. El resto de los reactivos se utilizaron tal y como fueron recibidos: dodecibencensulfonato de sodio (SDBS; grado técnico), bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ; JT Baker; grado técnico), persulfato de potasio (KPS;  $\geq 99\%$ ) y ácido 4-ciano-4-

[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanoico (CDSPA;  $\geq 97\%$ ). El agua desionizada (DI) se obtuvo de un equipo de intercambio iónico Milli-Q modelo Advantage A10. También se utilizó Irganox 1076R (BASF  $\geq 99\%$ ), cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3 \geq 99.8\%$ ) y tetrahidrofurano (THF, grado HPLC  $\geq 99.9\%$ ).

**Metodología.** Para las polimerizaciones se usó un reactor de vidrio encaquetado de 100 mL con tapa de 4 bocas, provisto de un sistema de agitación mecánico con una propela de acero inoxidable de 4 álabes de  $45^\circ$  de inclinación, así un sistema de reflujo y un dispositivo para muestreo. Para mantener la temperatura de reacción, se pasó agua de un baño de circulación de PolyScience mantenido a  $70 \pm 1^\circ\text{C}$  a través de la chaqueta del reactor. Para alimentar los monómeros se utilizó una bomba de infusión KD Scientific modelo 200. En la Tabla 1 se presentan las formulaciones empleadas para llevar a cabo las polimerizaciones. El procedimiento de una polimerización típica se describe a continuación: 1) en un vaso de precipitado disolvieron 2.05 g de SDBS y 0.085 g de  $\text{NaHCO}_3$  en 70 g de agua; 2) en un vial de 10 mL se disolvieron 0.07 g del agente RAFT (CDSPA) en 0.37 g de St; 3) en un vial de 20 mL se disolvieron iniciador 0.064 g de KPS en 15 g de agua; 4) las tres soluciones se cargaron en el reactor y se pasó un flujo de Ar para eliminar el oxígeno, durante 1 h a temperatura ambiente; 5) el reactor se calentó a  $70^\circ\text{C}$  y se dejó que procediera la reacción por 30 min para la formación de la semilla y; 6) se dio inicio a la adición del Myr en semicontinuo a un flujo determinado, seguido por un periodo de polimerización de 24 h; 7) se adicionó el MMA en semicontinuo a un flujo determinado. Al finalizar la adición de los monómeros se permitió que la reacción continuara por 3 h adicionales para que incrementara la conversión del monómero. El flujo de Ar se mantuvo durante todo el tiempo de reacción para evitar cualquier acumulación de oxígeno y la agitación se mantuvo a 300 rpm. Durante la polimerización se tomaron muestras de látex a ciertos intervalos para determinar la evolución de la conversión y  $D_p$  por DLS en un equipo Nanotrak Wave II Q. La composición del copolímero se determinó por  $^1\text{H-RMN}$  en un equipo Bruker Avance III

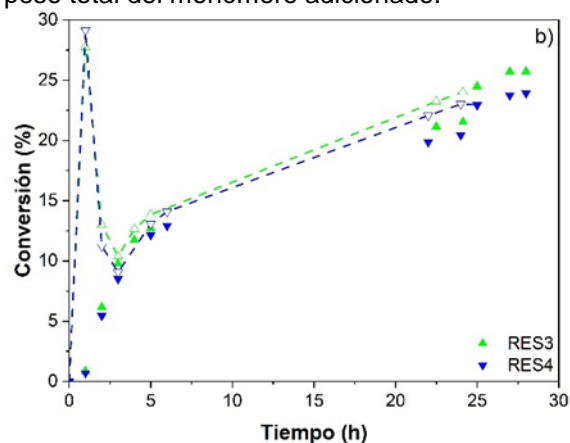
HD 400 MHz. El peso molecular se determinó por SEC Waters modelo Alliance 2695. Los pesos moleculares se determinaron utilizando una curva de calibración universal realizada con 10 estándares de PS con pesos moleculares entre 580 y 3,250,000 g/mol y considerando los parámetros de Mark-Houwink-Sakurada (MHS).

**Tabla 1.** Formulaciones empleadas para llevar a cabo las copolimerizaciones en emulsión de Myr con MMA.

Reactivo	RES3	RES4
$\text{NaHCO}_3$	0.85	0.87
KPS	0.017	0.017
Agua	84.91	85.13
SDBS	2.11	2.10
St	1.35	1.24
RAFT	0.11	0.25
Myr	10.75	9.93
MMA	1.27	1.29

### Resultados y Discusión.

En la Figura 1 se presentan las gráficas de conversión vs. tiempo de las copolimerizaciones en presencia de semilla de PS. La línea punteada que une los símbolos vacíos representa la conversión instantánea, que se calcula tomando como referencia el peso de monómero agregado al tiempo de tomar la muestra, mientras que los símbolos llenos representan la conversión global, que se calcula tomando en cuenta el peso total del monómero adicionado.

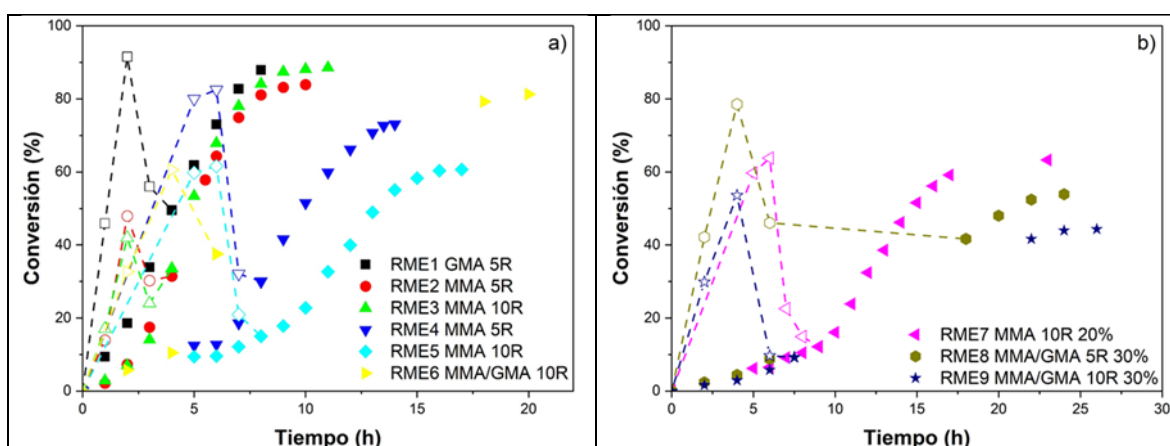


**Figura 1.** Gráficas de conversión vs. Tiempo para las copolimerizaciones en emulsión de Myr con MMA con la formación in situ de semilla de PS.

**Tabla 2.** Formulaciones de la copolimerización en emulsión vía RAFT de Myr-GMA y Myr-MMA.

Exp	Reactivo (g)								M <sub>1</sub> /M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> /I/R/S <sup>b</sup>	Formación de semilla (h)
	NaHCO <sub>3</sub>	KPS	Agua	SDBS	RAFT	MMA	GMA	Myr <sup>a</sup>		
RME1	0.42	0.02	85.02	2.12	0.14		2.39	9.41	00/20/80/0.08/0.4/7	2
RME2	0.43	0.02	85.41	2.11	0.14	1.81		10.00	20/00/80/0.07/0.4/7	2
RME3	0.43	0.02	84.83	2.11	0.28	1.83		9.13	21/00/79/0.08/0.8/7	2
RME4	0.43	0.02	84.93	2.11	0.14	1.88		10.26	20/00/80/0.07/0.4/6	7
RME5	0.45	0.02	84.93	2.19	0.25	1.90		10.24	20/00/80/0.07/0.7/7	7
RME6	0.42	0.02	84.99	2.11	0.26	1.55	0.28	8.62	19/02/79/0.08/0.8/7	7
RME7	0.42	0.02	84.73	2.10	0.26	1.85		16.27	13/00/87/0.05/0.5/4	7
RME8	0.42	0.02	84.95	2.12	0.14	1.38	0.49	30.77	06/01/93/0.03/0.1/2	4
RME9	0.43	0.02	84.99	2.12	0.26	1.56	0.29	31.46	06/01/93/0.03/0.1/2	4

<sup>a</sup> Adición del Myr en semicontinuo. <sup>b</sup> M<sub>1</sub> = MMA, M<sub>2</sub> = GMA, M<sub>3</sub> = Myr, I=KPS, R = agente RAFT y S = surfactante



**Figura 2.** Evolución de la conversión a lo largo del tiempo en la polimerización en emulsión de Myr, empleando semillas de monómero polar mediante la técnica RAFT, con KPS como iniciador. a) Contenido de sólidos teóricos (15% en peso) y b) Contenido de sólidos teóricos (30% en peso). Las líneas punteadas corresponden a guías visuales para la conversión instantánea.

En la Figura 1 se puede notar que el valor de conversión instantánea más alto se logra al final de la etapa de formación de semilla de PS. Al iniciar la adición del Myr disminuye notablemente la tasa de polimerización debido a que este monómero tiene una constante de velocidad de propagación baja y, después de 24 h de reacción se alcanza una conversión global cercana al 20 %. Después de la adición del MMA, que tiene una constante de velocidad de polimerización más alta, se logra una conversión final cercana al 25 %. El  $D_p$  de

fue de 312 nm y 225 nm para RES3 y RES4, respectivamente.

En la Tabla 2 se presentan las formulaciones empleadas en una segunda serie de polimerizaciones, donde la semilla se preparó utilizando mezclas MMA, GMA y mezclas de ambos monómeros. Las gráficas de conversión vs. tiempo para estas polimerizaciones se presentan en la Figura 2. En algunas reacciones se incrementó la cantidad de Myr con la finalidad de incrementar el contenido de sólidos del látex. En estas reacciones, se siguió el procedimien-

to descrito con la diferencia de que el agente RAFT se disolvió en el monómero polar (MMA, GMA o mezcla de MMA con GMA). También se hicieron variaciones en el tiempo destinado a la formación de la semilla y la adición en semicontinuo solo aplicó para el Myr.

El comportamiento de las curvas de conversión vs tiempo cambió drásticamente (ver Figura 2), en comparación con las reacciones donde se usó St para la formación de la semilla. En RME1, donde se usó GMA para la formación de la semilla, se obtuvo una conversión cercana al 90%. Sin embargo, el copolímero presentó un alto contenido de gel debido a reacciones de entrecruzamiento provocadas por el GMA. En las reacciones RME2 y RME3, 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. Al adicionar el Myr en semicontinuo, no había reaccionado todo el monómero polar presente en la semilla para RME2 y RME3. La presencia de monómero polar favoreció la tasa global de velocidad de polimerización, formando cadenas con zonas ricas con el monómero polar y zonas con disposición aleatoria ambos monómeros. Este proceso se mantendría hasta que se agotara el monómero polar, momento en el cual la polimerización para dar lugar a la formación de una zona rica en unidades de Myr.

En las reacciones con un tiempo de 2 h para la formación de la semilla (RME1-RME3), se lograron conversiones superiores al 80%. A diferencia de lo observado en las reacciones donde se dio un tiempo de 7 h de reacción para la formación de la semilla (RME4-RME6), se puede notar una ampliación significativa en el retardo de la polimerización. Este comportamiento se puede interpretar de la siguiente manera. A tiempos cortos de formación de semilla (2 h), el monómero polar no había reaccionado por completo, como se observa en la conversión instantánea (líneas punteadas de la Figura 2a). El monómero polar restante y la baja concentración de los macroRAFT formados contribuirían a acelerar la copolimerización al agregar Myr en semicontinuo. A tiempos más largos para la formación de semilla (4, 6 o 7 h) se observa una desaceleración de la reacción debido a que las partículas se quedaron con una menor

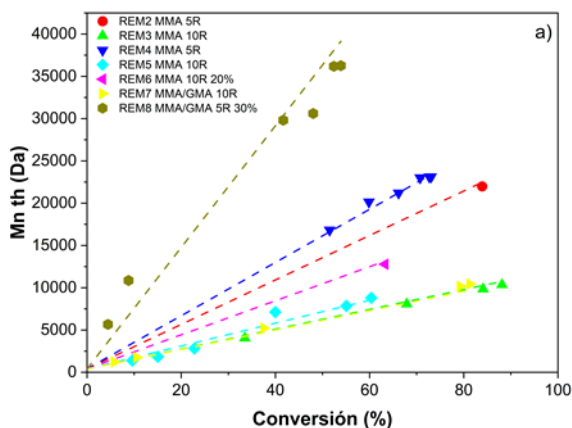
concentración del monómero con una mayor constante de velocidad de polimerización. Por otra parte, este retardo está directamente relacionado con la concentración del macroRAFT generado (a mayor concentración del agente RAFT, se tiene mayor tiempo de retardo) y la acumulación de Myr en las partículas (sitio de reacción). En tiempos de reacción de semilla superiores a 6 h, la formación completa de macroRAFT sería el principal factor que afecta la velocidad de polimerización, lo que resultaría en un mayor efecto de retardo.

Las polimerizaciones RME7, RME8 y RME9 se realizaron con el propósito de aumentar el contenido de sólidos (Figura 2b) y una relación de R/I de 10. En estos casos solo se logró la obtención de látex estables para el caso del RME7, donde no se incluyó al GMA en la formación de la semilla.

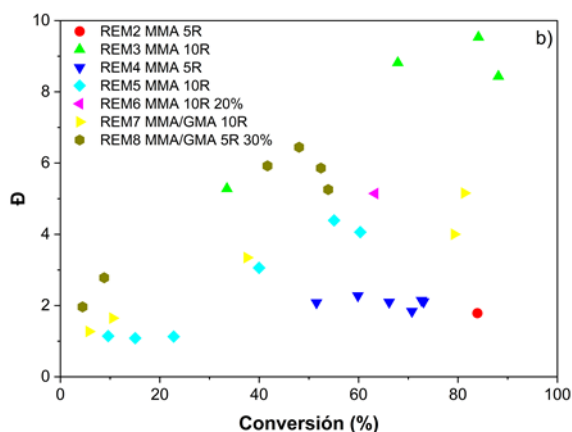
En la Figura 3 se presentan se representa la relación entre el peso molecular promedio ( $M_n$ ) y la conversión de las polimerizaciones seleccionadas, donde se visualiza la influencia reguladora del agente RAFT. Asimismo, se puede observar la buena correlación entre los pesos moleculares obtenidos experimentalmente y aquellos calculados teóricamente mediante la aplicación de la siguiente ecuación. Donde  $[M]_{(0,i)}$  indica la concentración molar inicial del  $i$ -ésimo monómero,  $MW_i$  representa el peso molecular del monómero  $i$ ,  $X$  denota la conversión del monómero,  $[RAFT]_0$  es la concentración molar inicial del agente RAFT y  $MW_{RAFT}$  es el peso molecular del agente RAFT.

$$M_{n,th} = \frac{\sum [M]_{0,i} MW_i}{[RAFT]_0} X + MW_{RAFT}$$

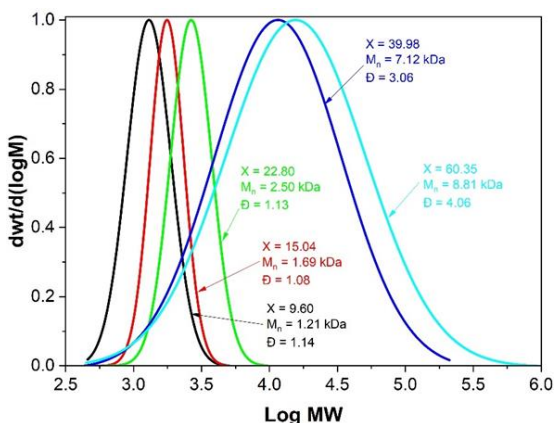
El incremento en la polidispersidad que se observa a altas conversiones en la Figura 2b se atribuye a reacciones de transferencia de cadena al polímero una vez que inicia la adición del Myr, lo cual se corrobora al analizar la distribución de pesos moleculares para muestras tomadas a diferentes tiempos de la polimerización REM5.



**Figura 3.** Peso molecular promedio en número,  $M_n$ , con el avance de la conversión.



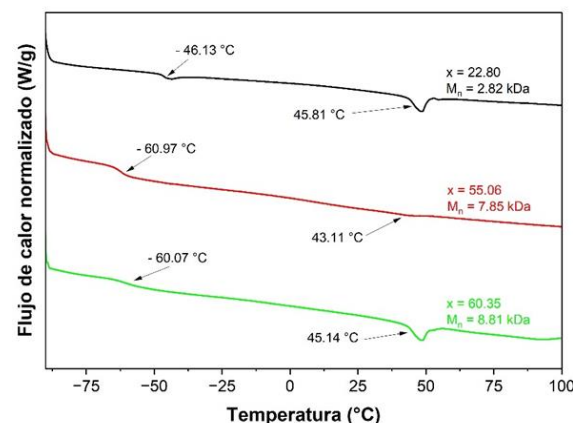
**Figura 4.** Dispersidad de la distribución de pesos moleculares ( $\bar{D}$ ) con el avance de la conversión.



**Figura 5.** Distribución de pesos moleculares de muestras de copolímero tomadas durante la reacción REM5.

El análisis térmico mediante DSC confirma la formación de copolímeros de bloques, con

regiones ricas en Myr ( $T_g$  cercanas al PMyr,  $T_g = -68^\circ\text{C}$ ) y bloques con MMA ( $T_g$  cercanas al PMMA,  $T_g = 78^\circ\text{C}$ ). En la Figura 6 se presentan los termogramas para copolímeros que se tomaron a diferentes tiempos en la reacción REM5. Se puede notar que a medida que avanza la reacción, hay un cambio en el valor de la  $T_g$  asociada a la formación del bloque de PMyr, la cual disminuye a medida que se adiciona una mayor cantidad de unidades de Myr, mientras que la  $T_g$  del bloque de PMMA se mantiene constante.



**Figura 6.** Termogramas de muestras de copolímero tomadas durante la reacción REM5.

### Conclusiones.

- Se confirma la viabilidad de utilizar la polimerización en emulsión controlada por RAFT (CDSA), con adición del monómero en semicontinuo, para la obtención de copolímeros de bloque de Myr con MMA.
- El agente RAFT permite lograr copolímeros con conversiones de 74-85%, cuando se usa PSt en la semilla y se adiciona Myr y GMA de manera semicontinua. Mientras que cuando se usa PGMA, PMMA o mezcla de P(MMA/GMA) en la semilla, las conversiones alcanzadas están entre un 60% y 90%.
- Las dispersidades de los pesos moleculares se mantienen bajas (1.14-1.65) al usar PMMA en la semilla en condiciones RAFT, confirmando un control efectivo. Sin embargo, al añadir Myr en modo semicontinuo, la dispersidad aumenta debido a posibles reacciones de transferencia.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen a la M.C. María Teresa Rodríguez, a la Ing. Maricela García y a la L.C.Q. María Guadalupe Méndez por su apoyo en la caracterización de las muestras de polímero.

### Referencias.

1. M. A. Dubé, S. Salehpour, *Macromol React Eng* **2014**, 8, 7.
2. M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, *Chem Soc Rev* **2007**, 36, 1788.
3. P. A. Wilbon, F. Chu, C. Tang, *Macromol Rapid Commun* **2013**, 34, 8.
4. M. E. G. Mosquera et al., *Sustainable Chemistry* **2021**, 2, 467.
5. A. Métafiot, J. F. Gérard, B. Defoort, M. Marić, *J Polym Sci A Polym Chem* **2018**, 56, 860.
6. A. Métafiot, Y. Kanawati, J. F. Gérard, B. Defoort, M. Marić, *Macromolecules* **2017**, 50, 3101.
7. A. Métafiot *et al.*, *RSC Adv* **2019**, 9, 3377.
8. N. Bauer, J. Brunke, G. Kali, *ACS Sustain Chem Eng* **2017**, 5, 10084.
9. U. Kalita, S. Samanta, S. L. Banerjee, N. C. Das, N. K. Singha, *Macromolecules* **2021**, 54, 1478.
10. A. Pablo-Morales, M. E. Trevino, E. Saldivar-Guerra, *Macromol React Eng* **2022**, 16, 2200007.

## Polímeros de impresión molecular en la remoción de contaminantes en el agua residual

Judith Cardoso Martínez\*, Ricardo Moreno Rojo, Alejandro Mejía González, Dulce Vázquez Corona, Eloísa Anleu †

Av. San Rafael Atlixco No. 186. Col. Vicentina, Alcaldía Iztapalapa C.P. 09340, Ciudad de México. Correo electrónico: [jcam@xanum.uam.mx](mailto:jcam@xanum.uam.mx)

**Resumen:** El problema de la contaminación en agua debido a acciones antropogénicas es un gran inconveniente para su purificación. Entre los contaminantes más importantes se encuentran los fármacos y metales pesados. El impacto que éstos generan en la salud del ser humano en muchos casos no es conocido. Los materiales poliméricos para la remoción de contaminantes mediante el proceso de adsorción han sido ampliamente utilizados debido a su: alta eficiencia, bajo costo, fácil operación y capacidad de regeneración. Los polímeros de impresión molecular (MIP) son materiales adsorbentes altamente selectivos de compuestos orgánicos emergentes (fármacos, pesticidas, etc.) y metales pesados. La metodología consiste en utilizar monómeros con grupos químicos como quelantes: aminas, carbonilos o carboxilatos, para formar interacciones electrostáticas o complejos con el contaminante a eliminar, generando de esta manera un volumen molecular específico. Se realizó la síntesis y caracterización de dos MIP etiquetados como MIP I y MIP II, para la remoción de: a) diclofenaco empleando metilmetacrilato y obteniéndose una remoción del 98% y b) Cr(VI), utilizando como monómero a la 4-vinilpiridina. La remoción fue de 237 mg<sub>Cr(VI)</sub>/g<sub>MIP II</sub>, evaluándose el factor de impresión y su selectividad tomando como interferente al As(V) de 166 mg/g MIP II. La selectividad entre ambos oxianiones fue de 1.20.

### Introducción

Los contaminantes ambientales son sustancias, productos y materiales químicos que se esparcen en el ambiente y se detectan con frecuencia en suelos y aguas superficiales, subterráneas y potables y su detección permite evaluar las sustancias potencialmente tóxicas, aunque la mayoría no se encuentran reguladas actualmente, pero que deben ser monitoreadas y divulgadas públicamente si se detectan en el suministro de agua o en aguas residuales [1-2]. Si bien su presencia en el ambiente no es reciente, sí lo es la preocupación por las posibles consecuencias de éstos, ya que pueden representar un riesgo para la salud humana. Sin embargo, los datos sobre su presencia y destino en el ambiente, y sus efectos en los organismos son con frecuencia desconocidos. Por esta razón, aún no se han

establecido límites de exposición seguros o estándares regulados para su presencia en el agua [3]. Estos contaminantes incluyen: productos como metales pesados, farmacéuticos y de cuidado personal, productos industriales y domésticos, algunos pesticidas, contaminantes orgánicos persistentes y agentes biológicos, entre otros. La técnica de polímeros de impresión molecular (MIP) es una técnica de polimerización para producir materiales de reconocimiento molecular con alta selectividad y afinidad, basada en la plantilla de una molécula en particular. [1] En la preparación de polímeros impresos se elige un compuesto objetivo como la plantilla para formar monómeros funcionales, usando de interacción electrostática o enlaces de coordinación; posteriormente se realiza la polimerización uti-

lizando un agente de reticulación, un porógeno para incrementar el área superficial y monómeros funcionales con lo cual se obtienen los sitios de reconocimiento después de que el compuesto plantilla sea removido. La amplia aplicación de los MIP para la efectiva extracción de diferentes metales y metaloides y fármacos tóxicos, junto con las ventajas asociadas como el bajo costo, reversibilidad en la adsorción y desorción, estabilidad térmica, mecánica y química han promovido su creciente investigación. [1,4] Se han utilizado los MIP ampliamente en la remoción de fármacos de uso frecuente, como son el paracetamol, diclofenaco, naproxeno, amoxicilina, ciprofloxacina, entre otros, que actualmente se han detectado en aguas residuales y que afectan a los ecosistemas. Muchos de estos fármacos son de venta libre y muchas veces se consumen sin vigilancia médica.

Esta investigación tiene como objetivo la síntesis de MIP's para la remoción de un fármaco llamado diclofenaco (DCF), un antiinflamatorio ampliamente utilizado por la población, su capacidad de adsorción y cinética en aguas sintéticas y de Cr(VI) su capacidad de adsorción y su selectividad frente al As (V) en aguas sintéticas.

#### **Parte experimental.**

**Materiales.** Los monómeros fueron: 4-vinilpiridina (95%, Sigma Aldrich) para eliminar el Cr(VI) y el metilmetacrilato (MMA, 95%, Sigma Aldrich) para la remoción del diclofenaco, el entrecruzante en ambos casos fue el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA, 98%, Sigma Aldrich); acetona (99%, Reasol), 2,2-azobisisobutironitrilo (98%, Sigma Aldrich), dicromato de potasio (99%, Sigma Aldrich), hidroquinona (99%, J.T.Baker), difenil carbazida (Sigma Aldrich). Los monómeros fueron destilados al vacío previo a su uso.

**Instrumentación.** Se empleó un espectrómetro Ultravioleta Visible Cary 8454 (UV-Vis) Agilent para la cuantificación de los analitos. Espectrofotómetro Perkin Elmer (Spectrum GX) con un accesorio de ATR. Agitador multipropósito Scientific modelo CVP-2000P.

#### **Síntesis del MIP para remover el DCF (MIPI)**

Se sintetizó el MIPI como adsorbente para remover el diclofenaco de agua sintética. La polimerización fue en masa en una sola etapa, adaptando el procedimiento de Cantarella et al. [4]

En un reactor se adicionó metilmetacrilato (2mmol); etilenglicoldimetacrilato (10 mmol); el porógeno fue acetonitrilo; AIBN como iniciador; temperatura reacción 70 °C durante 4 h en atmósfera de nitrógeno. Una vez terminada la reacción se lavó repetidamente con mezcla metanol/ácido acético en relación de 9:1, para eliminar el diclofenaco del MIPI, evaluando la desorción por espectroscopía de UV-vis a 276 nm. Se secó en un horno de vacío a 55°C durante 24 h.

#### **Determinación de la capacidad de adsorción del DCF**

Se realizó la curva de calibración empleando soluciones de metanol-DCF por la técnica de espectroscopía de UV-Vis, a una longitud de onda de 276 nm, para evaluar la isoterma y la cinética de adsorción. como se muestra en la Figura 1.

#### **Síntesis MIP para eliminar el Cr(VI) (MIPII)**

En un reactor de 500 mL se formó el complejo entre la 4VP (0.12 mol) y el K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub> (500 mg/L) disuelto en acetona (100 mL) hasta obtener una solución homogénea. A ésta se le adicionó gota a gota la mezcla de EGDMA (0.60 mol) y 0.5 g de AIBN con agitación constante y en atmósfera de nitrógeno. Se calentó a 60 °C durante 24 h.



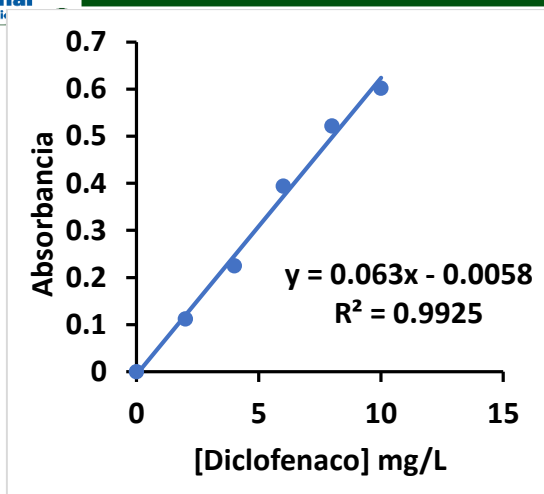


Figura 1. Curva de calibración del diclofenaco

El material resultante (MIPII-Cr) se trituró y se lavó varias veces con una solución 0.1 M de NaOH hasta eliminar el Cr(VI), monitoreándolo con el espectrómetro de UV-Vis a 540 nm. Se lavó con agua desionizada y se secó a 50°C en un horno de vacío. De igual forma se preparó el material del polímero sin impresión (NIP) en ausencia del Cr(VI). Los productos se caracterizaron por FT-IR y se realizaron la isoterma y cinética de adsorción. La curva de calibración se realizó de acuerdo con la norma mexicana NMX-AA-044-SCFI-2014 [5] y al método colorimétrico 3500-Cr D. [6] El factor de impresión se realizó entre el MIP y el NIP y para el estudio de selectividad se empleó As (V) evaluándolo por AA.

## Resultados y discusión.

### Caracterización del MIPI

El MIPI, después de haber desorbido al DFC, mostró en su espectro de FT-IR (Figura 2) una banda de la vibración de tensión característica a 2938 cm<sup>-1</sup> para CH, y en 1721 cm<sup>-1</sup> para C = O, presente en EGDMA y en el MMA, en 1146 cm<sup>-1</sup> señal asociada a la vibración C-O presente en el MMA y el EGMA.

### Propiedades de adsorción del MIPI-DCF Isoterma de adsorción

En la Tabla 1 se muestra los porcentajes de adsorción del MIPI-DCF, donde la concentración de DCF inicial, [DCF]<sub>o</sub> se encuentra entre 2 y 50 mg/L y la concentración final en la solución después de las 72 h que se

dejó en contacto con el MIP [DCF]<sub>f</sub>, no fue detectado en las soluciones de concentraciones de 2-25 mg/L, por lo cual se considera una remoción del 100%.

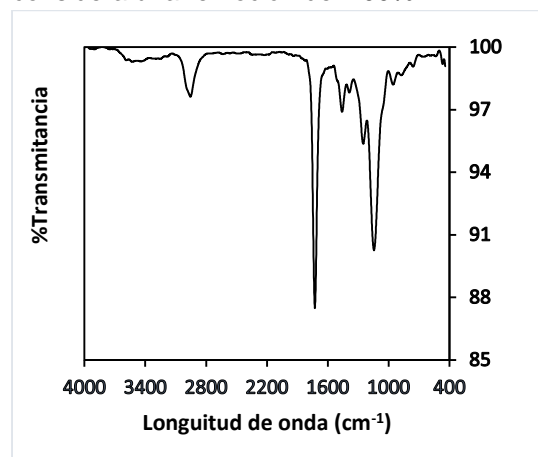


Figura 2-Espectro de FTIR del MIPI

Las concentraciones iniciales de 30 y 50 mg/L, sí pudieron ser detectadas mostrando una remoción de DCF del 97% y 98 %, respectivamente, lo cual indica una alta capacidad de adsorción, pero no fue factible aplicar ningún modelo matemático, al tener solo dos valores en el intervalo estudiado.

Tabla I. capacidad de remoción del MIPI-DCF

[DCF] <sub>o</sub> mg/L	[DCF] <sub>f</sub> mg/L	remoción %
2	n.d.	100
5	n.d.	100
10	n.d.	100
15	n.d.	100
25	n.d.	100
30	0.836	97.21
50	0.816	98.37

### Cinética de adsorción del MIPI-DCF

En la Figura 3 se muestra el mejor ajuste para la cinética de adsorción de MIPI con el diclofenaco. El modelo cinético al cual se ajustó mejor los datos experimentales es el de pseudo-segundo orden, el cual representa la quimisorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos (interacciones fuertes) entre el adsorbente (MIPI) y el adsorbato (DCF). [5]

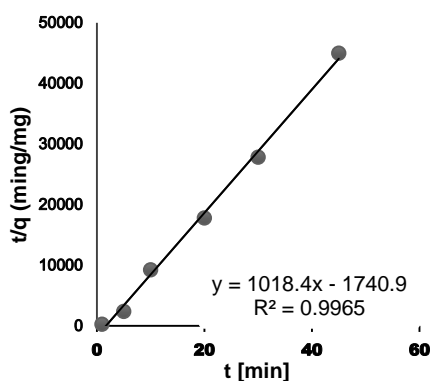


Figura 3. Cinética de pseudo-segundo orden del MIPII-DCF

### Caracterización del MIPII

El MIPII mostró en su espectro de FT-IR (Figura 4) una banda de vibración de tensión característica a  $2938-2943\text{ cm}^{-1}$  para CH, y en  $1721\text{ cm}^{-1}$  para C = O, presente en EGDMA. El pico en  $1596\text{ cm}^{-1}$  se asocia a los grupos funcionales 4-VP. En el espectro del MIP-Cr(VI) (no mostrada) se observó una nueva banda traslapada en  $1415\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de tensión característica del grupo piridina después de la formación de complejos de Cr(VI).

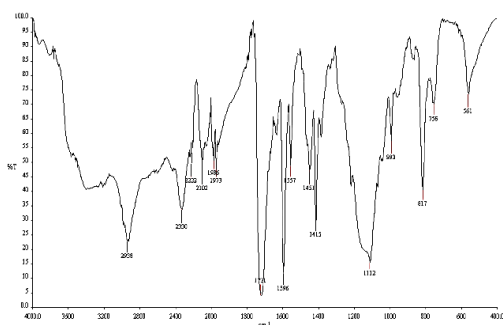


Figura 4. Espectro de FTIR del MIPII-Cr sintetizado.

También se analizó por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para determinar la morfología y estimar el tamaño de poro del analito en el polímero de impresión molecular obtenido. En la Figura 5 se muestra la imagen del MIPII, donde se observa una morfología amorfa con una superficie rugosa y el diámetro de los poros de  $0.28 \pm 0.11\text{ }\mu\text{m}$ .

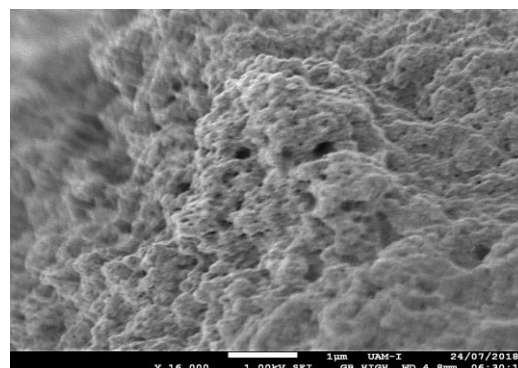


Figura 5. Imagen del MIP obtenida por MEB.

Con el espectro de EDS se cuantificó la cantidad de Cr(VI) presente en la muestra de MIPII después de múltiples lavados, se encontró una concentración de 0.03% en peso, con lo que se concluye que el Cr(VI) remanente en el MIPII es despreciable.

### Determinación de la capacidad de Adsorción del MIPII-Cr(VI)

Los resultados de la cinética de adsorción se analizaron con tres modelos matemáticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. El mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Elovich con un coeficiente de correlación de 0.9987. (Figura 6)

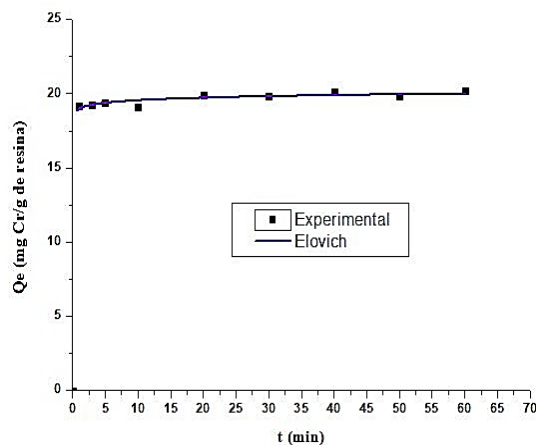


Figura 6. Cinética de adsorción del MIPII-Cr(VI)

La rapidez de adsorción se incrementó rápidamente llegando al equilibrio en los primeros 3 min, comportamiento típico de un material poroso por un mecanismo de difusión y posteriormente hay pequeños incrementos

debido a la difusión intraparticula. [7] Adicionalmente, hay interacciones electrostáticas fuertes entre los átomos de N protonados y el anión Cr (VI).

Para el estudio de la capacidad máxima de adsorción se utilizó el modelo de Langmuir (con un  $R^2$  de 0.9810 para determinar la capacidad máxima de adsorción que fue de 301 mg/g de MIP (Figura 7) y el mejor ajuste fue con el modelo de Redlich-Peterson.[8]

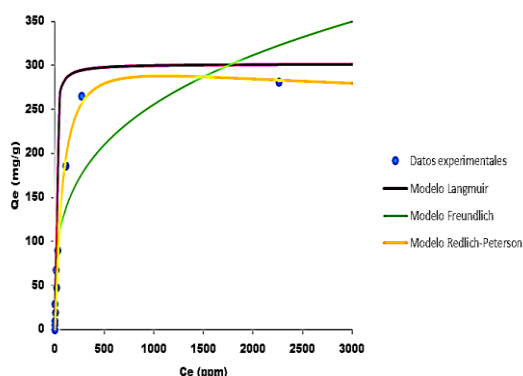


Figura 8. Isotermas de adsorción de MIP-II-Cr(VI)

En la Tabla 2 se resumen los valores obtenidos de los modelos empleados para ajustar los datos de las isotermas de adsorción.

LANGMUIR				
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	b	R <sup>2</sup>	SSE	CHI <sup>2</sup>
301.8031	0.01	0.98	1694.04	211.75
FREUNDLICH				
K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	SSE	CHI <sup>2</sup>
35.54	3.50	0.811	16794.4	2099.3
REDLICH-PETERSON				
a <sub>R</sub>	K <sub>R</sub>	g	R <sup>2</sup>	CHI <sup>2</sup>
0.0071	3.7	1.07	0.983	1268.64

El modelo de Redlich-Peterson que mejor se ajustó con los datos experimentales fue con un valor de g mayor a 1 implicando un mecanismo preferentemente de quimisorción.

### Factor de impresión del MIPII

Se cuantificó el factor de impresión ( $IF$ ) entre el MIPII y NIP para comparar el nivel de impresión que se obtuvo con el Cr(VI) (Tabla 3). Se evaluaron las concentraciones por UV-

Vis, y a partir de ellos se calculó el coeficiente de partición ( $k$ ) del analito de ambos polímeros (MIPII y NIP):  $k=C_p/C_s$ , donde  $C_p$ = concentración del analito adsorbido por el polímero y  $C_s$ =concentración del analito no adsorbido y que se encuentra en solución; finalmente el factor de impresión se calculó como:  $IF=k_{MIPII}/k_{NIP}$  del Cr(VI) en el MIPII. De igual forma se obtuvo para la eficiencia y adsorción del As(V) en el MIPII (Tabla 3).

### Estudios de Selectividad del MIPII (SF)

Para el análisis de selectividad de MIPII se requirió también evaluar el  $IF$  de cada especie utilizada. Se realizaron con dos oxianiones con características similares como lo son: cromo (VI) y arsénico (V) como se puede observar los datos experimentales obtenidos en la parte inferior de la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros experimentales de Eficiencia y Selectividad de MIPII.

CROMO (VI)				ARSÉNICO (V)			
$C_{max}=236.72$ mg/g				$C_{max}=165.92$ mg/g			
MIPII		NIP		MIPII		NIP	
$C_s$	$C_p$	$C_s$	$C_p$	$C_s$	$C_p$	$C_s$	$C_p$
39	196	16	220	101	64	7	21
.8	.87	.4	.31	.81	.1	9.	.8
4		0		1	9	8	
$k_{Cr}$	4.9	k	13.	$k_{As}$	1.	k	3.
	4		42		58		65
$IF_{Cr(VI)} = 2.72$				$IF_{As(V)} = 2.30$			
$SF_{TOTAL} = IF_{Cr}/IF_{As} = 1.18$							

Cs: concentración del Cr(VI) en la solución y concentración del Cr adsorbido por el MIPII y  $k=C_p/C_s$

También se muestra en la Tabla 3 la concentración máxima de adsorción ( $C_{max}$ ) de ambos oxianiones de 126.72 mg<sub>Cr(VI)</sub>/g<sub>MIPII</sub> y 165.92 mg<sub>As(V)</sub>/g<sub>MIPII</sub>. Se calculó primero el factor de impresión ( $IF$ ) de cada una de las dos especies, se concluye que existe una mejor impresión del analito plantilla Cr (VI) utilizado en la impresión durante la síntesis del MIPII, con el valor resultante de 2.72, indicando que su afinidad es mayor comparado con el valor del arsénico 2.30. Para evaluar su selectividad frente a sustancias interferentes se evaluó el factor de

selectividad, que para ello se necesitaba el factor de afinidad de cada especie.

Los valores del factor de selectividad mayores a 1 indican la mayor selectividad del polímero impreso hacia el analito respecto a otras sustancias. Por lo cual al evaluarlo el valor de SF es de 1.18, mayor a 1, lo cual indica que el polímero tiene mejor selectividad hacia el Cr(VI) que para el As (V). Valores tan cercanos se explica por su radio iónico muy similares de oxianión del Cr (VI) con el del oxianión del As (V) cuyos valores son: 0.59 pm y 0.60 pm [10], respectivamente, mostrando la selectividad en la cavidad formada en el polímero de impresión molecular MIPII.

### Agradecimientos

A la División de Ciencias Básicas, UAMI por su apoyo económico a través del proyecto PEAPDI 2024. A la ing. Patricia Castillo, por su apoyo técnico de MIB.

### Conclusiones

Se sintetizaron dos polímeros de impresión molecular, etiquetados como MIPI y MIPII, para eliminar el diclofenaco, un fármaco antiinflamatorio, y el oxianión del Cr(VI), respectivamente, mostrando ser una de las técnicas de polimerización que genera materiales con alto porcentaje de adsorción, rápida absorción y buena selectividad con los analitos estudiados.

### Referencias

- [1] Zare, E. N., Fallah Z., Thuan Le V., Doan V., Mudhoo A., Joo Sang-Woo. (2022), Remediation of pharmaceuticals from contaminated water by molecularly imprinted polymers: a review. *Environmental Chemistry Letters* 20:2629–2664.
- [2] Mohd I., Ahamed I., Lichtfouse E. *Editors* (2021), *Environmental Chemistry for a Sustainable World* 53. Water, Pollution and Remediation: Heavy Metals, Springer.

- [3] Zheng J., Li M., Tang, B., Luo W., Ma Y., Ren M., Yu Y., Luo X., and Mai B. (2021),

Levels, Spatial Distribution, and Impact Factors of Heavy Metals in the Hair of Metropolitan Residents in China and Human Health Implications *Environ. Sci. Technol.*, 55, 10578–10588.

- [4] (2019) *Chemical Engineering Journal* 367, 180-188.

[5] NMX-AA-044-SCFI-2014, Análisis de Agua.-medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y tratadas- Método de prueba, Secretaría de Economía, México, (2014) 4 (27)

[6] Mayes, A.G., Whitcombe, M.J., (2005), Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers, Editorial Elsevier, Vol.57, p.p. 1742-1778.

[7] Murillo, Y., Giraldo, L., (2011), Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-Dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS, *Rev. Colomb. Quim.*, Vol.40, (No.1), p.p.91-103.

[8] Foo, K.Y., Hamed, B.H., (2010), Insights into the modeling of Adsorption isotherm systems, Elsevier, Volumen (156), 2-10 p.p

[9] Cela, M.C., (2015), Síntesis y Caracterización de Polímeros de Impresión Molecular para aplicaciones analíticas. (tesis doctoral), Universidad da Coruña, España.

[10] Shannon R. D. (1976), "Radios iónicos efectivos revisados y estudios sistemáticos de distancias interatómicas en haluros y calcogenuros". *Acta Crystallogr A.* **32** (5): 751—767

# Uso de biopolímero en el tratamiento de aguas residuales de lavandería: optimización y automatización

Daniel Miranda Cruz, Judith Cardoso Cardoso\*

Universidad Autónoma Metropolitana- Unidad Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco No. 186. Col. Vicentina, Alcaldía Iztapalapa  
C.P. 09340, Ciudad de México. Correo electrónico: [jcam@xanum.uam.mx](mailto:jcam@xanum.uam.mx).

**Resumen:** Empleando un biopolímero se trató el agua residual de lavandería hasta en tres ocasiones con un proceso fisicoquímico llamado coagulación-floculación-sedimentación acompañado de un tratamiento de desinfección con un filtro de zeolita, carbón activado y rayos UV. Se utilizó una lavadora comercial donde se lavó en 16 ocasiones diferentes tipos de ropa. Para el lavado inicial se utilizó agua potable y los siguientes lavados fueron con agua tratada. Se realizaron tres tratamientos a un mismo volumen de agua y se obtuvo en promedio un 95% de remoción de sólidos suspendidos logrando una recuperación del 85% de agua de manera directa. Las pruebas de jarras muestran que en 12 minutos se clarifican 820 litros de agua floculada. Los parámetros que se analizaron durante cada etapa de tratamiento fueron el pH y Sólidos Disueltos Totales (TDS), Turbidez y Demanda Química de Oxígeno (DQO). Para disminuir las exigencias de contar con personal calificado al momento de operar la planta de tratamiento, se instaló un Controlador Lógico Programable (PLC) y una pantalla HMI (Interfaz Humano Máquina) para el control y monitoreo en tiempo real de cada etapa del proceso. Con la instrumentación de dispositivos pulsadores, sensores de nivel y contactores se configuró un programa automático para el encendido y apagado una bombas y emisión de alertas. El control se puede hacer de forma manual con una botonera o la pantalla HMI incluso se puede ampliar la capacidad para ser operado mediante una computadora, celular o Tablet con acceso a internet.

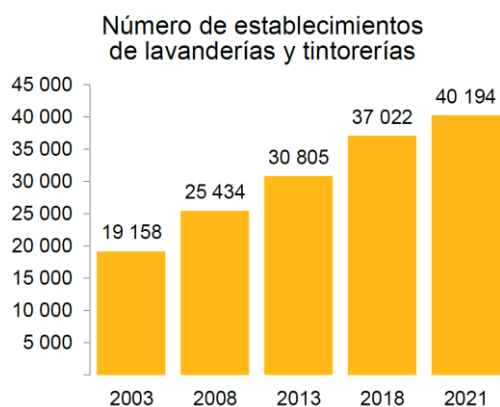
## Introducción

Los problemas actuales por la disponibilidad de agua no se limitan únicamente a un tema de cantidad de agua, sino ya es un tema de calidad de agua que cada vez es más crítico debido a las actividades antropogénicas. El incremento en la población es el principal estresante del ciclo hidrológico afectando directamente a la cantidad disponible de agua dulce en los cuerpos de agua y muy alarmantemente a los cuerpos subterráneos. Las industrias son conscientes de las afectaciones y el impacto que producen sus desechos en el agua sin hacer algo al respecto, a pesar de la normatividad mexicana y la falta de vigilancia de éstas.

Uno de los puntos de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) propuesto por la ONU, en París en 2015 que es considerado importante para la todos, es el número 6 que indica que la población tiene derecho a agua

limpia y el saneamiento del agua. Estos objetivos fueron adoptados por la asamblea general y signada por muchos países, incluyendo a México, y que se espera que se cubrieran en su totalidad en 2030. Poco se ha logrado después de 9 años y la búsqueda de soluciones para el saneamiento del agua en nuestro país es prioritaria. Una de las posibles soluciones para evitar el estrés hídrico en las principales ciudades de México, es el reuso de agua en los negocios que utilizan grandes cantidades de agua, como es el caso de autolavados, lavanderías, restaurantes, centros comerciales, etc., y que debido al aumento poblacional y sus necesidades en estas ciudades, se ha incrementado la demanda del recurso hídrico en gran medida. La industria de las lavanderías ha aumentado más del 100% en los últimos 18 años, al pasar de 19,158 establecimientos en 2003 a 40,194 en 2021. Esto equivale a un ritmo de incremento de 4.2% cada año en promedio

(ver Figura 1), este incremento significativo también representa un aumento considerable en la demanda de agua requerida para las actividades de lavado. El INEGI en 2022 ofrece un panorama económico que permite dimensionar la importancia de la industria de lavanderías en la economía mexicana.



Fuentes: INEGI. Censos Económicos 2004, 2009, 2014 y 2019. Directorio Estadístico Nacional de Unidades Económicas (DENUE), 2021.

**Figura 1** Evolución de lavanderías y tintorerías

En el presente proyecto se plantea ofrecer una alternativa de reúso de agua residual producto de las actividades de lavandería empleando un biopolímero en un proceso fisicoquímico llamado coagulación-floculación-sedimentación (CFS), acompañado de un tratamiento de desinfección a través de un conjunto de filtros y utilizando luz UV para dejar el agua tratada en calidad aceptable para poder reutilizarla. Adicionalmente, se buscará hacer el proceso más sostenible y evitar el uso de materia prima de importación, economizando el proceso y buscando obtener resultados satisfactorios para el reúso del agua.

### Parte experimental.

#### Materiales.

Se utilizó como coagulante al cloruro férrico (Aldrich) y el biopolímero fue adquirido en. Los reactivos de Hanna se adquirieron directamente del proveedor

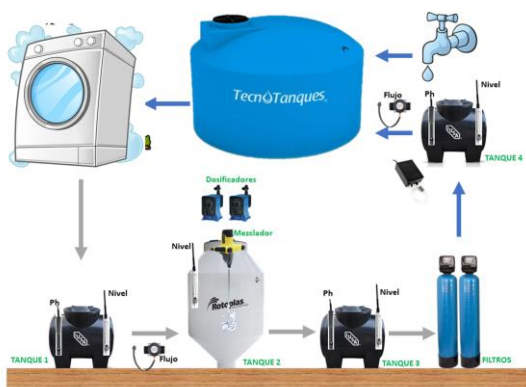
**Instrumentación.** Para determinar los parámetros *in situ* se siguió la metodología establecida en la Norma Oficial Mexicana

NOM-230-SSA1-2002, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua, como son: el pH, sólidos disueltos totales (TDS), y conductividad eléctrica (CE) empleando un multiparámetro marca Hanna.

Para determinar los parámetros en laboratorio se siguió la metodología establecida en la Norma Mexicana NMX-AA-038-SCFI-2001, la cual establece la determinación de la turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, el DQO de las muestras recolectadas, de acuerdo con la metodología de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) de la compañía Hanna® Instruments. Se tomó como referencia la norma NMX-AA-030/2-SCFI-2011, que establece la determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

### Resultados y discusión.

Se empleó un prototipo de planta de tratamiento de aguas grises ubicado en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAMI). Los componentes con los que cuenta la planta de tratamiento son: una lavadora de ropa comercial con capacidad de 19 kg. un contenedor del agua (Tanque 1) que sirve como sedimentador primario y estabilizador de aguas grises, cumpliendo la función de pretratamiento en el sistema; una tolva con capacidad de 1,000 L (Tanque 2) que sirve como cámara de coagulación y floculación, y sedimentador. Posteriormente el agua pasa al Tanque 3 con capacidad de 500 L, que cumple la función de clarificador terminando así el tratamiento primario. El proceso terciario o de desinfección consiste en: dos filtros, uno de carbón activado y otro de zeolita natural, también se tiene una lampara de rayos UV que ayudan a eliminar patógenos y así llegar a valores de calidad aceptables para el reúso del agua. El Tanque 4 cuenta con capacidad de 500 L y tiene el objetivo de servir como reservorio y almacenar el agua a disposición para cuando sea requerida para su reúso. En la Figura 3 se muestra un esquema de la planta.



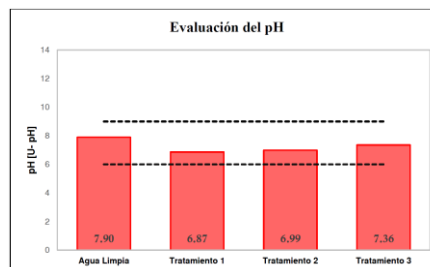
**Figura 2** Esquema General Planta de Tratamiento

Se emplearon diferentes tipos de ropa: sábanas, toallas, ropa de calle y ropa blanca. Para el lavado inicial se utilizó agua potable y se empleó detergente líquido y suavizante para dar a la ropa buen olor y disminuir la cantidad de espuma que se genera durante el proceso de lavado. No se adicionó cloro para evitar tener más variables. El agua tratada fue utilizada para emplearla nuevamente en el proceso de lavado y reutilizada por tres ocasiones, bajo las mismas condiciones.

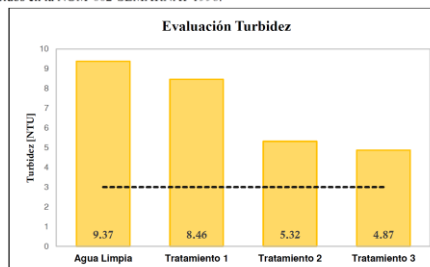
Para el reúso de agua la norma vigente es la NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. Pero los límites para estos parámetros están referidos en la NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado. Se determinaron el pH (Fig. 4A), la turbidez (Fig. 4B), los sólidos disueltos totales (TDS, Fig. 4C) en cada ocasión que se reusó el agua. Adicionalmente, se muestra en la Figura 4D, la comparación entre la turbiedad y los sólidos totales disueltos en cada etapa del reúso.

Como puede apreciarse en la Figura 4A, después de tres tratamientos o recirculaciones de agua gris, los valores de pH se mantienen dentro del intervalo de valores vigentes, considerado como uno de los principales indicadores de calidad e indicando que se tiene un tratamiento adecuado. Los valores de pH prácticamente no cambian asociado principalmente al uso de

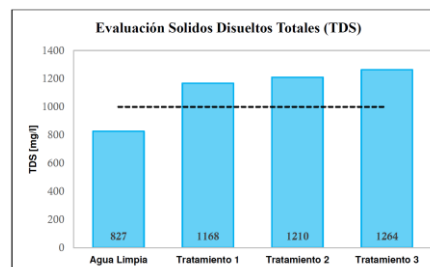
detergentes líquidos, que, debido a su formulación, utilizan enzimas y con una base fuerte, para solubilizar las grasas.



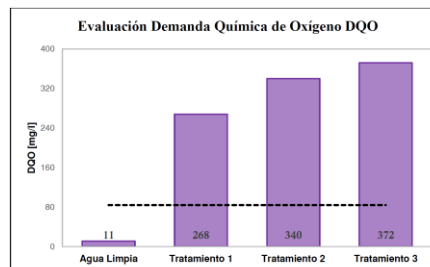
Nota: La línea negra punteada representa el valor máximo y mínimo permisible (9 y 6 U-pH) establecidos en la NOM-002-SEMARNAT-1996.



Nota: La línea negra representa el valor máximo permisible (3 NTU) establecidos en la NOM-127-SSA1-2021.



Nota: La línea negra punteada representa el valor máximo permisible (1,000 mg/l) establecidos en la NOM-127-SSA1-2021.



Nota: La línea negra punteada representa el valor máximo instantáneo (84 mg/l) establecido por la NOM-001-SEMARNAT-2021 cuando se descarga al suelo con fines para riego de áreas verdes.

**Figura 3** Evaluación de parámetros de calidad del agua. La línea negra en cada caso representa el valor máximo y mínimo permisible establecidos en la normativa vigente.

Cuando en una muestra de agua existen presencia de material suspendidos la muestra presenta un valor alto de la turbidez. En la

NOM-003-SEMARNAT-1997 no se establece específicamente el valor de turbidez, pero con el apoyo de la NOM-127-SSA1-2021, "Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua", establece el límite máximo permisible de 4 unidades nefelométricas de turbidez (NTU), e indica un valor menor de 3.0 NTU a partir del segundo año posterior a la entrada en vigor de la Norma. De acuerdo con la Figura 4B, en los diferentes ciclos del tratamiento va disminuyendo desde 9.37 NTU, que presentó el agua potable. hasta valores de 4.87 NTU, en el tercer ciclo de tratamiento mejorando la calidad del agua tratada.

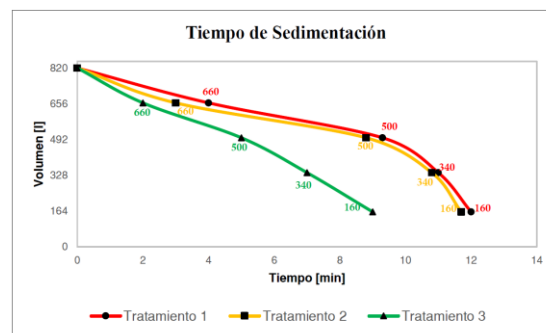
El parámetro TDS indica la suma de todos los compuestos orgánico, metales y sales disueltas en el agua; este indicador señala la calidad del agua y es un valor utilizado para medir la concentración de muchos otros contaminantes disueltos en el agua. En la NOM-003-SEMARNAT-1997 no se establece específicamente el valor de Sólidos Disueltos Totales, pero con el apoyo de la NOM-127-SSA1-2021, indica y establece el límite máximo permisible de 1000 mg/L en una muestra de agua. La tendencia a incrementar después de cada tratamiento se debe principalmente a la acumulación del detergente, se sugiere la instrumentación de un complemento al tratamiento como puede ser el uso de ozono, que gracias a su propiedad oxidante, ayude a degradar algunos contaminantes disueltos en el agua que no pueden ser retenidos en el tren de filtración. Es importante mencionar que el valor máximo que se presenta corresponde a agua potable e incluso con un tercer tratamiento o recirculación el valor obtenido de TDS de 1,264 mg/l representa 26.4% de acumulación de sólidos disueltos en exceso según lo permitido por la Norma para agua potable NOM-127-SSA1-2021.

De la misma forma, la Demanda Química de Oxígeno (DQO) conocida como la medida del oxígeno consumido para la oxidación de la materia orgánica e inorgánica presente en el agua. En su nueva actualización que entra en vigor en marzo del 2023 la NOM-001-SEMARNAT-2021 se establece la DQO como nuevo indicador. Como el agua se reusará, se buscó algún valor que se tomara como

referencia la descarga de agua con fines para riego en áreas verdes, el valor instantáneo como límite máximo permisible es de 84 mg/L. La DQO indica que se cuenta con una acumulación de materia orgánica, esto principalmente al incremento de los sólidos disueltos totales que no pudieron ser removidos por el tren de filtración. De igual forma, el incremento en la DQO confirma la necesidad de mejorar el proceso de tratamiento en primera instancia con la implementación de ozono como tratamiento complementario al existente.

### Cinética de sedimentación

Al momento de realizar un tratamiento de aguas un factor importante después del económico es el tiempo que dura todo el proceso, según el fin y las características de la planta de tratamiento, la duración jugará un papel importante. Para un proceso de recirculación en una lavandería tener tiempos rápidos es fundamental para no detener el proceso de lavado. En la Figura 5 se presenta la curva de sedimentación donde se puede observar el volumen de lodos generados y el tiempo en que llega a concretarse la sedimentación en el fondo de la tolva.



**Figura 4.** Tiempo de Sedimentación.

Cuando se realiza el primer tratamiento, el tiempo de sedimentación después de efectuado el proceso de coagulación y floculación es de 12 minutos del proceso de sedimentación y 150 litros de lodos, que tienen que ser separados y puestos a disposición. El segundo tratamiento muestra un comportamiento muy parecido a la curva de sedimentación del agua tratada por primera vez. En cambio, para la tercera cinética de sedimentación, bajó considerablemente en un



25% el tiempo de sedimentación, logrando disminuir de 12 minutos a 9 minutos. La cinética que presenta la planta de tratamiento que en 12 minutos se están clarificado 850 litros de agua floculada, lo cual indica un 85 % de recuperación de agua y puede recurrarse más agua, al deshidratar los lodos, lográndose en promedio un 90% de recuperación.

### Propuesta de la optimización del proceso

De acuerdo con la Figura 4, es necesario trabajar en la mejora de los sólidos totales disueltos (TDS) y la demanda química de oxígeno (DQO), ya que estos valores se van incrementando en cada ciclo de tratamiento. Esto podría realizarse introduciendo un ozonizador que pueda oxidar la materia orgánica, principalmente el detergente, que no puede eliminarse con el actual tratamiento terciario que recibe el agua. Seguir por métodos espectroscópicos la disminución del detergente. Esto garantizaría el reuso del agua por más ciclos.

La automatización fue también un tema de mejora para el proceso de reuso del agua. Para ello fue necesario poner sensores de pH, STD, temperatura, turbiedad. Esto permitirá al operario tener los valores de los principales parámetros en tiempo real. Empleando un PCL la automatización se redujo considerablemente ya que uno puede controlar al sistema desde una pantalla o incluso desde un celular o computadora. No se requiere de personal que esté al pendiente de encender o apagar las bombas, gracias a el monitoreo de niveles esa acción se hace automáticamente. También se pueden configurar para no cometer errores gracias a su implementación de alertas y bloqueos

### Automatización.

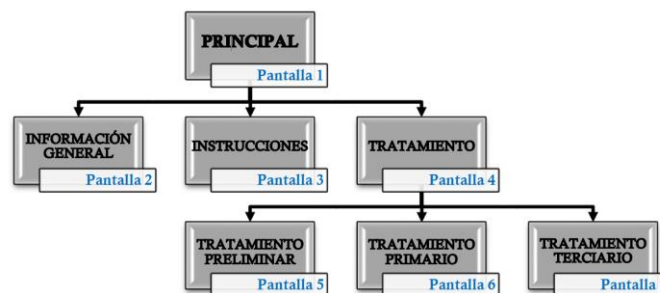
Para optimizar la operación, disminuir a las personas las exigencias sensoriales y de fuerza se instaló un Controlador Lógico Programable (PLC) y una pantalla HMI (Interfaz Humano Máquina) para el control y monitoreo en tiempo real de cada etapa del proceso. Con la instrumentación de dispositivos pulsadores, sensores de nivel y contactores se configuró un programa automático para el encendido y apagado una

bombas y emisión de alertas. El control se puede hacer de forma manual con una botonera o la pantalla HMI, pero también realiza funciones de manera automática.



**Figura 5.** Elementos físicos para control (PLC, HMI y Botonera)

El PLC tiene una ventaja intrínseca sobre otros dispositivos de automatización y es que en un lapso de milisegundos evalúa los sensores, y realiza una acción en función de la programación previamente establecida. Para la configuración de la Planta de Tratamiento se utilizaron un total de 7 pantallas o screen para poder apreciar la distribución y jerarquía que tiene cada elemento.



**Figura 6.** Jerarquía de automatización en HMI

## Conclusiones.

Se establecieron las condiciones óptimas de lavado para poder ser reutilizada al menos tres veces: el detergente debe ser líquido y seguir las indicaciones del fabricante; usar siempre la lavadora con carga completa para optimizar el uso del agua, Se optimizó el tiempo de sedimentación y se propuso la optimización de la planta empleando un PCL.

## Agradecimientos.

A la UAM por su apoyo financiero a través de los proyectos de maduración tecnológica 2024

## Referencias.

1. Cabrera Bermúdez, Xiomara, & Fleites Ramírez, Marisol, & Contreras Moya, Ana M. (2009). Estudio del proceso de coagulación-floculación de aguas residuales de la empresa textil "desembarco del granma" a escala de laboratorio. Tecnología Química, XXIX (3),64-73
2. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales NOM-001-SEMARNAT-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicado el 6 de enero de 1997 en el Diario Oficial de la Federación. Última actualización NOM-001-SEMARNAT-2021 (entra en vigor marzo, 2023)
3. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NOM-002-SEMARNAT-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Publicada el 3 de junio de 1998 en el Diario Oficial de la Federación.
4. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NOM-003-SEMARNAT-1997 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. Publicada el 21 de septiembre de 1998 en el Diario Oficial de la Federación.
5. Secretaría de Salud. NOM-127-SSA1-1994 "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Publicada el 16 de diciembre de 1999 en el Diario Oficial de la Federación. Última actualización NOM-127-SSA1-2021 (entra en vigor en mayo 2023)
6. SEMARNAT, Consulta Técnica: Indicadores de Calidad del Agua. Sitio web consultado el 27/10/22  
[http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi\\_apps/WFServlet?IBIF\\_ex=D3\\_R\\_AGUA05\\_01&IBIC\\_user=dgeia\\_mce&IBIC\\_pass=dgeia\\_mce](http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_R_AGUA05_01&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce)
7. INEGI, Colección de estudios sectoriales y regionales. Conociendo la industria de lavanderías y tintorerías. 2022
8. Estelrich, Ana Robert. (24 mayo, 2020). Acción limpiadora de un detergente: La espuma. Química para no Químicos.  
<https://oushia.com/accion-limpiadora-de-un-detergente-la-espuma/>

## Xerogeles de Colágeno-Carboximetilcelulosa como Adsorbentes de Azul de Metileno

E.R. ROCHA-VAZQUEZ\*, J.A. CLAUDIO-RIZO<sup>1</sup>, L.F. CANO-SALAZAR<sup>1</sup>, T.E. FLORES-GALARZA<sup>1</sup>  
D.A. CABRERA-MUNGUÍA<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México.

**Resumen:** Se sintetizaron por el método de microemulsión hidrogeles basados en colágeno y carboximetilcelulosa (CMC) cuyo porcentaje en la matriz colagénica fue variada en un 0, 8.3, 16.6 y 33.3 % en peso. Se determinó el índice de reticulación e hinchamiento máximo de los hidrogeles, obteniéndose que ambos parámetros tienen una relación directa con la máxima concentración de CMC, ya que se obtuvo una red interpenetrada (IPN) y con hinchamiento máximo de 1855% para el hidrogel con el mayor porcentaje en peso (CMC-400), esto se relaciona a los grupos hidroxilo presentes en la estructura química de la CMC. La caracterización de los xerogeles mediante ATR-FTIR indican que la reticulación entre la cadena polimérica de colágeno y CMC se debe no sólo a la participación del reticulante, sino también, a la interacción por puente de hidrógeno entre los grupos amino y carboxilo del colágeno, con los grupos hidroxilo de la CMC. Finalmente, la adsorción de azul de metileno se efectuó a 40°C y 60°C empleando los xerogeles, los datos cinéticos dieron un mejor ajuste lineal con la ecuación de Natarajan y Khalaf, el cual corresponde a una cinética de adsorción de 1er orden. Siendo el material con un porcentaje en peso de CMC del 8.3% (CMC-100) el que presentó una mayor constante cinética de adsorción. El aumento de la temperatura de adsorción de 40°C a 60°C, incrementó la constante cinética de adsorción en un 40%, no obstante, en detrimento de la estabilidad mecánica de los xerogeles.

### Introducción

El azul de metileno es un compuesto químico orgánico heterocíclico aromático con fórmula molecular de  $C_{16}H_{18}N_3S$ , el cual es empleado como colorante bacteriológico, citogenética, microscopía, tratamiento de enfermedades, tratamiento de peces y pintura. La Norma Oficial Mexicana (NOM) 127-SSA1-1994 establece que el límite máximo de azul de metileno en el agua para consumo humano es de 0.1 miligramos por litro (mg/L), es decir, 0.1 ppm. En primera por ser un agente tóxico y su difícil degradación natural como contaminante en efluentes textiles [1].

Entre las tecnologías de tratamiento más relevantes para el tratamiento de colorantes como lo es el azul de metileno, se destacan los procesos de adsorción y filtración, las tecnologías avanzadas de oxidación (fotocatálisis, ozonación, fenton/UV, electrocoagulación, etc) y los procesos biológicos secuenciales (del tipo anaerobio - aerobio) [2].

Dentro de estas opciones la adsorción ha probado ser la forma más económica y

eficiente para la remoción de colorantes textiles con estructuras químicas a base de compuestos aromáticos empleando materiales naturales de alta disponibilidad, fácil obtención y de bajo costo [2].

Algunos materiales empleados como adsorbentes son los materiales silíceos, arcilla, zeolita, quitina, quitosano y carbón activado producido a partir de desechos sólidos, biomasa y subproductos y materiales industriales [3]. Por su parte los hidrogeles y sus xerogeles son polímeros reticulados con varios grupos funcionales hidrofílicos que pueden servir como sitios adsorptivos para la remoción de colorantes en efluentes contaminantes [4]. En este sentido la utilización de biopolímeros como el colágeno y la carboximetilcelulosa (CMC) con gran cantidad de grupos hidrofílicos ( $-NH_2$  y  $OH^-$ ), pueden ser útiles como un adsorbente biodegradable de colorantes capaz de disminuir la generación de nuevos residuos contaminantes [5, 6]

En este trabajo se realizó la síntesis de xerogeles adicionando diferentes cantidades de CMC (0, 8.3, 16.7 y 33.3% en masa) en una

matriz polimérica de colágeno para analizar el efecto de la concentración de CMC en sus propiedades de índice de reticulación, hinchamiento, reticulación química (ATR-FTIR) y su relación con sus propiedades adsorptivas para la eliminación de azul de metileno.

### Parte experimental.

**Síntesis de los hidrogeles de colágeno-carboximetilcelulosa (CMC).**-Preparar una solución de carboximetilcelulosa (CMC) disolviendo 0.5 g de CMC en 100 mL de agua. Para iniciar con la síntesis de hidrogeles se utilizará como molde una placa de cultivo de 24 pozos. Posteriormente, se agregará a cada pozo 1 mL de colágeno y 100, 200 o 400  $\mu$ L de CMC según la composición deseada (Tabla 1). Luego, agregar a cada pozo 20  $\mu$ L del reticulante y 250  $\mu$ L de PBS 10X a cada pocillo, mezclar perfectamente. Posteriormente, la placa de cultivo es tapada y envuelta en papel parafilm para ser llevada a una incubadora a 37°C durante 24 h. Finalmente, los hidrogeles fueron secados a temperatura ambiente para su posterior uso en forma de xerogel.

**Tabla 1.** Composición de los Xerogeles de colágeno-CMC

Formulación	Colágeno	CMC, mg	CMC, $\mu$ L	Masa CMC, %
CMC-0	6	0.0	0	0
CMC-100	6	0.5	100	8.3
CMC-200	6	1.0	200	16.7
CMC-400	6	2.0	400	33.3

**Índice de reticulación.**- Para cada formulación y por triplicado se coloca un hidrogel en un tubo de 15 mL, al cual se le añaden 3 mL de agua y 1 mL de ninhidrina al 1% m/v. Para la preparación del blanco, en un lugar de colocar un hidrogel, se coloca 1 mL de colágeno sin reticular y 250  $\mu$ L de PBS 10 X. Posteriormente, los tubos se colocan en un baño seco a 90°C durante 2 h. Se toman alícuotas de 200  $\mu$ L que se colocan en una placa de 96 pozos para la posterior lectura de su absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis *Multiskan Sky ThermoScientific* a 567 nm. El cálculo del porcentaje de reticulación se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Reticulación} = \left(1 - \frac{A_{\text{Muestra}}}{A_{\text{Blanco}}}\right) * 100 \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde  $A_{\text{Muestra}}$  y  $A_{\text{Blanco}}$  es la absorbancia del hidrogel de cualquier formulación y la absorbancia de colágeno sin reticular, respectivamente.

**Hinchamiento máximo.**- Se toman 3 hidrogeles de cada formulación y se registra su masa. Luego, se ponen a secar a temperatura ambiente para después registrar la masa del xerogel. De esta manera el hinchamiento máximo se calcula como:

$$\% \text{ Hinchamiento Máx.} = \frac{m_{\text{Hidrogel}} - m_{\text{Xerogel}}}{m_{\text{Xerogel}}} * 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde  $m_{\text{Hidrogel}}$  y  $m_{\text{Xerogel}}$  indican la masa del hidrogel y xerogel, respectivamente.

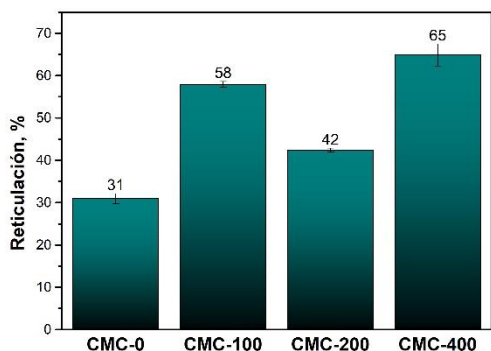
**Caracterización de los xerogeles de colágeno-carboximetilcelulosa.**- Los grupos funcionales involucrados en el entrecruzamiento del colágeno, la CMC y el reticulante estudiando los xerogeles mediante radiación de infrarrojo empleando un espectrómetro Perkin Elmer Frontier con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), los espectros fueron adquiridos en un intervalo de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

**Experimentos de adsorción de azul de metileno.**- Todos los experimentos de adsorción de azul de metileno fueron realizados por triplicado. Se realizó la comparación de la adsorción efectuada por las diferentes formulaciones de los xerogeles agregando aproximadamente 0.1 g de xerogel (2 obleas) en 20 mL de una solución de 100 ppm de azul de metileno a 40°C y 60°C. Se tomaron alícuotas de 200 $\mu$ L cada 30 minutos durante 4 h y la última alícuota a 24 h, para ser colocadas en una placa de 96 pozos y tomarse lectura a 680 nm en un espectrofotómetro UV-Vis *Multiskan Sky ThermoScientific*.

### Resultados y discusión.

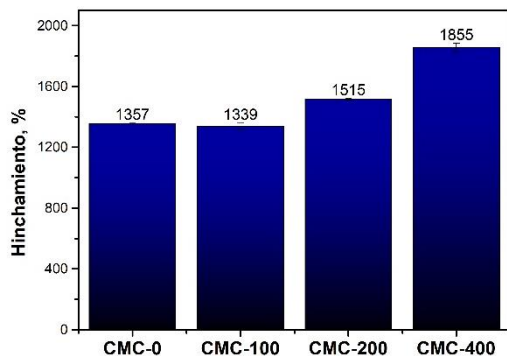
**Reticulación.**-La prueba de ninhidrina es una medida indirecta del grado de reticulación de los hidrogeles basados en colágeno-CMC. Como se observa en la Fig.1 es notorio un aumento general en el grado de reticulación a medida que se incrementa el porcentaje de

carboximetilcelulosa añadido. De forma tal que la formulación con mayor porcentaje de reticulación es CMC-400, obteniendo un valor dos veces superior a la formulación que no contiene CMC, este gran aumento en el índice de reticulación es un indicio de la formación de redes interpenetradas (IPN) entre el colágeno y la carboximetilcelulosa.



**Figura 1.** Reticulación de hidrogeles de colágeno-CMC(X)

**Hinchamiento máximo.**-El hinchamiento máximo de un hidrogel hace alusión a la concentración de grupos hidrofílicos que contiene su red tridimensional. Es evidente el aumento en el porcentaje de hinchamiento conforme se incrementa el porcentaje de CMC incorporado a la matriz de colágeno. Obteniéndose una mejora del 36.7% de hinchamiento máximo de la formulación CMC-400 respecto a la formulación que no contiene colágeno. Esto se atribuye a la mayor concentración de grupos hidroxilos que aporta la estructura química de la CMC a la estructura del colágeno.

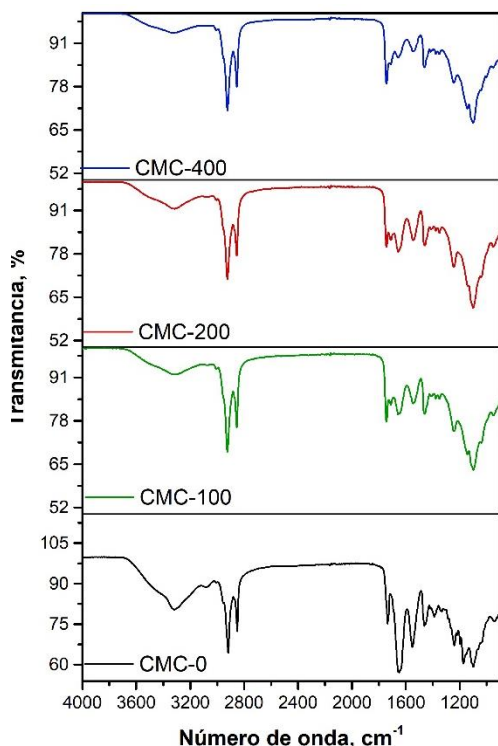


**Figura 2.** Hinchamiento máximo de hidrogeles de colágeno-CMC(X)

**Espectroscopía infrarrojo (ATR-FTIR).**- La Fig. 3 muestra los espectros de ATR-FTIR de los xerogeles de colágeno-CMC(X). En general los espectros muestran cerca de la región de  $2900\text{ cm}^{-1}$  se encuentran dos bandas pertenecientes al estiramiento simétrico de los grupos metileno encontrados en la cadena alifática del colágeno. El pequeño hombro localizado en  $1744\text{ cm}^{-1}$  hace referencia al grupo carbonilo del enlace tipo urea formado entre los grupos diisocianato del reticulante y los grupos amino presentes en el colágeno [7].

Además, los espectros muestran las bandas características de las proteínas en  $1635\text{ cm}^{-1}$  (Amida I) atribuido al estiramiento del grupo carbonilo y su enlace mediante puente de hidrógeno, en  $1536\text{ cm}^{-1}$  (Amida II) correspondiente al estiramiento de los grupos amino, mientras que en  $1392\text{ cm}^{-1}$  (Amida III) se tiene el estiramiento C-N, cuyas intensidades disminuyen a mayor cantidad de CMC. Algo similar ocurre en la banda amplia en  $3300\text{ cm}^{-1}$  relativas al estiramiento de grupos hidroxilo y amino provenientes de las cadenas poliméricas de CMC y colágeno, respectivamente. Lo anterior, sugiere interacciones por puente de hidrógeno entre los grupos amino del colágeno y los grupos hidroxilo de la CMC. Esto corrobora la formación de redes IPN entre el colágeno y la CMC, tal como se observó en los resultados de ninhidrina.

Finalmente, las bandas en la región de  $1400$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la huella digital del colágeno, ya que en dicha región se encuentran bandas asociadas a la torsión de los enlaces C-H encontrados en los aminoácidos prolina e hidroxiprolina y que conforman la estructura helicoidal del colágeno [8].



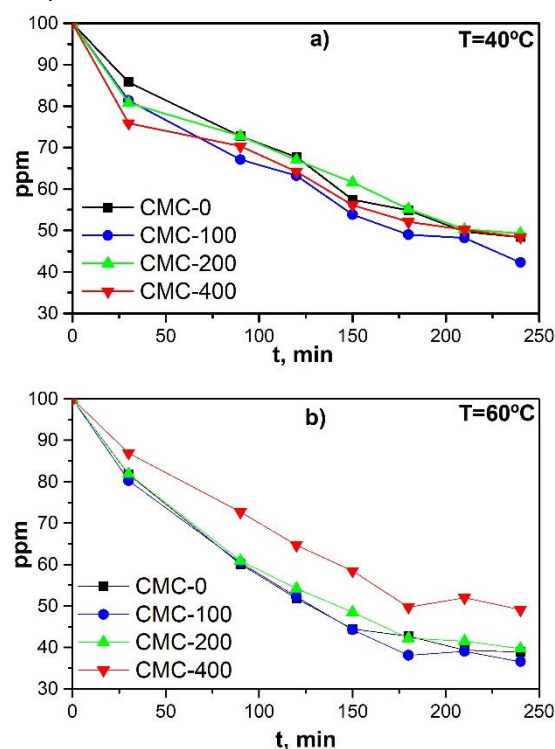
**Figura 3.** Espectros ATR-FTIR de xerogeles de colágeno-CMC(X)

**Cinética de Adsorción.** - Los xerogeles de colágeno-CMC(X) fueron comparados al realizar una cinética de adsorción de azul de metileno a 40°C y 60°C, partiendo en ambos casos de una solución inicial de 100 ppm (mg/L). Los datos cinéticos (Fig. 4) de todos los materiales a una temperatura de adsorción de 40°C y 60°C fueron ajustados al modelo cinético de Natarajan y Khalaf (Ec. 3) la cual refleja la relación entre la concentración inicial del adsorbato y la concentración a cualquier tiempo. La forma lineal se expresa como [9]:

$$\log\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = \left(\frac{k}{2.303}\right)t \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde  $C_0$  y  $C_t$  son las concentraciones en mg/L (ppm) en el tiempo cero y a cualquier tiempo, respectivamente. La  $k$  indica la constante de adsorción de primer orden en unidades de  $\text{min}^{-1}$ . La Tabla 2, indica los valores del factor de correlación ( $R^2$ ) y de la constante de adsorción de los materiales colágeno-CMC(X), observándose un aumento en el valor de la constante de adsorción que oscila entre el 7 y 30 % cuando se emplea el material CMC-100 en comparación con los demás materiales a 40°C. Mientras que a

60°C la constante cinética fluctúa de un 5.6% a un 36.4%. En forma general, conforme se incrementa la temperatura de 40°C a 60°C la constante cinética de adsorción se incrementa en un 40%. No obstante, a 60°C se observa que los xerogeles comienzan a degradarse debido a su composición a base de biopolímeros.



**Figura 4.** Cinética de adsorción de los xerogeles de colágeno-CMC(X) a a) 40°C y b) 60°C.

**Tabla 2.** Constante cinética de los Xerogeles de colágeno-CMC a 40°C y 60°C

Formulación	T=40°C		T=60°C	
	$k \times 10^3, \text{min}^{-1}$	$R^2$	$k \times 10^3, \text{min}^{-1}$	$R^2$
CMC-0	2.897	0.979	4.114	0.967
CMC-100	3.104	0.983	4.344	0.963
CMC-200	2.575	0.981	3.910	0.975
CMC-400	2.383	0.962	3.185	0.954

### Conclusiones.

La caracterización de los hidrogeles de colágeno-CMC indican un aumento en el grado de reticulación e hinchamiento máximo conforme se incrementa la concentración de CMC en la matriz de colágeno, destacándose siempre la formulación CMC-400. Por otro lado, el incremento en la concentración de

CMC en la matriz polimérica de colágeno produce un aumento en las interacciones de bajo alcance (puente de hidrógeno) entre los grupos hidroxilo de la CMC y los grupos amino del colágeno. Lo anterior se observa en la disminución de las bandas asociadas a los grupos hidroxilo, amino y tipo amida como se indica en los espectros de infrarrojo, indicando la formación de redes interpenetradas (IPN). La adsorción con azul de metileno demuestra que la formulación CMC-100 presenta la mayor rapidez de adsorción tanto a 40°C como 60°C, a pesar de no presentar el mayor grado de hinchamiento ni de reticulación. Lo anterior, indica que al formarse redes IPN entre el colágeno y la CMC, una menor concentración de CMC hace que se obtenga una mayor concentración de grupos amino e hidroxilo libres en colágeno y CMC, respectivamente; capaces de realizar una más rápida adsorción de azul de metileno.

#### Agradecimientos.

JACR agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) for el financiamiento otorgado en el proyecto FORDECYT-PRONACES-6660.

#### Referencias.

1. I. Khan, K. Saeed, I. Zekker, B. Zhang, A.H. Hendi, A. Ahmad, S. Ahmad, N. Zada, H. Ahmad, LA. Shah, T. Shah, I. Khan. *Water* 14 (2022) p.242–272.
2. M. Shabir, M. Yasin, M. Hussain, I. Shafiq, P. Akhter, A-S. Nizami, B-H. Jeon, Y-K. Park. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 112 (2022) p.1-19.
3. Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu. *Environmental Pollution* 252 (2019) p. 352-365.
4. Y. Yang, Q. Zhu, X. Peng, J. Sun, C. Li, X. Zhang, H. Zhang, H. Zhang, J. Chen, X. Zhou, H. Zeng, Y. Zhang. *Environmental Chemical Letters* 20 (2022) p. 2665-2685.
5. G.B. Marandi, Z.P. Kermani, M. Kurdtabar. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 52(3) (2013) p. 310-318.
6. H. Zhao, Z-X. Liang, Z-Z. Gao. *Colloid and Interface Science Communications* 49 (2022) 100637
7. J.A. Claudio-Rizo, I.A. González-Lara, T.E. Flores-Guia, L.F. Cano-Salazar, D.A. Cabrera-Munguia, J.J. Becerra-Rodríguez. *International Journal of Biological Macromolecules* 156 (2020) p. 27-39.
8. K. Belbachir, R. Noreen, G. Gouspillou, C. Petibois. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395(3) (2009) p. 829-837.
9. M. Musah, Y. Azeh, J.T. Mathew, M. T. Umar, Z. Abdulhamid, A.i. Muhammad. *Caliphate Journal of Science & Technology* 1 (2022) p. 20-26.

## Remoción de Mn(II) utilizando quitosano entrecruzado

Judith Cardoso Martínez\*, Ricardo Moreno Rojo, Alejandro González Mejía, Antonio Matamoros

Universidad Autónoma Metropolitana- Unidad Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco No. 186. Col. Vicentina, Alcaldía Iztapalapa C.P. 09340, Ciudad de México. Correo electrónico:

[jcam@xanum.uam.mx](mailto:jcam@xanum.uam.mx).

**Resumen:** En la Alcaldía de Iztapalapa de la Ciudad de México, la mala calidad del agua potable se debe a múltiples factores que afectan el mal aspecto del agua, como son: la geología de la zona de extracción de los pozos, la contaminación del acuífero por efectos antropogénicos, la mala gestión del agua, la corrosión y daño en las tuberías producto de la oxidación de los metales al contacto con el oxígeno y la adición de productos de oxidación. La extracción excesiva del recurso ha requerido excavar a profundidades mayores a 2000 m y, en consecuencia, la mayor contaminación de metales como hierro y manganeso disueltos en el agua. Estos metales oxidados originan problemas no solo estéticos, como: color, mal olor, sabores desagradables, sino también problemas a la salud de la población, así como la reducción en la presión del flujo en los conductos del agua potable. El uso de quitosano adsorbente ha sido ampliamente utilizado. En este trabajo presentamos los resultados del uso de un quitosano entrecruzado (QE) para la remoción de Mn(II). La propuesta es utilizar un filtro con QE que remueva el Mn(II) antes de oxidarse y así evitar muchos de los problemas señalados. De una solución de 100 mg/l se removió el 92% de Mn(II). Se realizaron las isotermas ajustándose los datos experimentales a un modelo de Freudlinch y a una cinética de pseudo segundo orden. El mecanismo de adsorción es de tipo químico debido a la interacción del Mn(II) y el par electrónico de la amina presente en el quitosano.

### Introducción.

Durante los últimos años se han documentado ampliamente los riesgos derivados por el consumo de agua potable en la Ciudad de México y su zona conurbada. Incluso se han hecho estudios de toxicidad en diferentes organismos que han demostrado la peligrosidad de utilizar el agua que envía el Sistema de Aguas Nacionales para el consumo humano. Estudios de este tipo se han sectorizado de tal manera que se pueda determinar la variabilidad de la calidad del agua potable por alcaldías.

La Alcaldía de Iztapalapa es la demarcación más poblada de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), y para cubrir sus

requerimientos hídricos también recurre a varias fuentes de abastecimiento externas debido a que las fuentes internas han disminuido dramáticamente. La Alcaldía de Iztapalapa tiene un suministro de agua subterránea proveniente de 78 pozos que aportan 1.3 m<sup>3</sup>/s, más tres tanques de abastecimiento: Tanque la Caldera con un caudal que proviene del Sistema Cutzamala (0.7 m<sup>3</sup>/s), Tanque Xaltepec (0.6 m<sup>3</sup> /s) y Tanque Cerro de la Estrella (1.8 m<sup>3</sup> /s) además del acueducto Santa Catarina (0.7 m<sup>3</sup> /s). La mala calidad del agua potable se debe a múltiples factores que afectan el mal aspecto del agua, como son: la geología de la zona de extracción de los pozos, la contaminación del acuífero por efectos antropogénicos, la mala gestión del agua, la



corrosión y daño en las tuberías producto de la oxidación de los metales al contacto con el

oxígeno y la adición de productos de oxidación. La extracción excesiva del recurso ha requerido excavar a profundidades mayores a 2000 m y, en consecuencia, la mayor contaminación de metales, principalmente de hierro y manganeso disueltos en el agua (Figura 1). Estos metales oxidados originan problemas no solo estéticos, como: color, mal olor, sabores desagradables, sino también problemas a la salud en la población, además de la reducción en la presión de flujo en los conductos del agua potable.

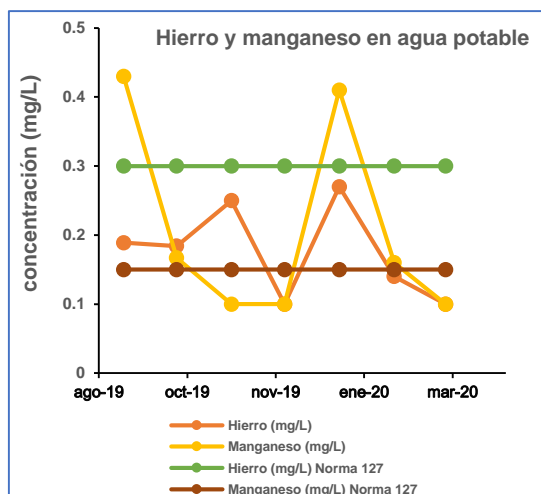


Figura 1. Variación de los iones hierro y manganeso en agua potable obtenido de los datos reportados por SACMEX de septiembre 2019 a marzo 2020

El uso de quitosano (Q) ha sido ampliamente utilizado en la remoción de metales pesados.[1]. El entrecruzamiento del quitosano con diferentes reactivos como es el caso del ácido cítrico, ácido acrílico o etilendimetacrilato permite utilizarlo como material adsorbente. Así que el objetivo de este trabajo es utilizar una matriz adsorbente biodegradable con base de quitosano comercial entrecruzado (QE) mediante las técnicas de FTIR, análisis térmico, las isothermas y cinéticas de adsorción para lograr

la remoción de Mn (II) en agua potable y reducir los problemas de oxidación de Mn (II) a Mn (III) o (IV) y sus problemas de corrosión.

## Parte experimental.

**Materiales y Métodos.** QE comercial,  $MnCl_2$ , agua desionizada, matraces volumétricos y pipetas mecánicas de volumen variable.

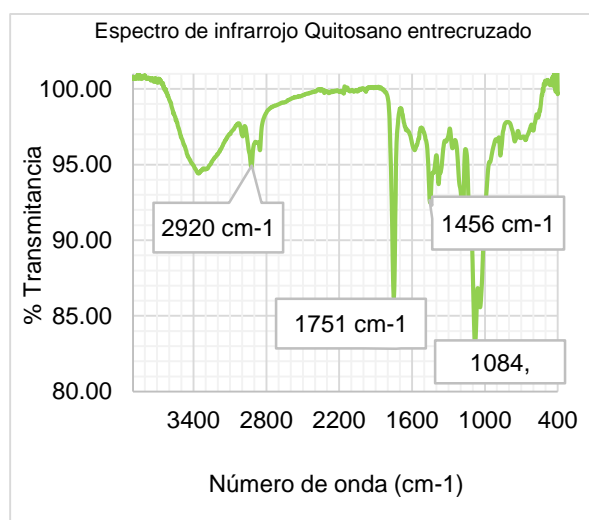
Para el ensayo de espectroscopia de infrarrojo fue necesario tener el quitosano entrecruzado en polvo, se tomó aproximadamente 5 g de QE, y se trituró en un mortero de porcelana, hasta lograr un tamaño de partícula menor a 1 mm. Se pesaron alrededor de 10mg del polvo de QE para la prueba de termogravimetría, con una rampa de calentamiento de temperatura ambiente (25 °C) hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, Para la realización de las isothermas y cinética de adsorción se preparó una disolución de 500 mg/L; para la isoterma de adsorción se tomaron alícuotas de 100 hasta 5 mg/L de Mn(II) colocando un volumen de 20 mL de cada una de las concentraciones en contacto con 5 g de QE en constante agitación por 72 h. Mientras que para la cinética de adsorción se utilizó una concentración de 50 mg/L de  $Mn^{2+}$  siguiendo la relación de 20 mL de esta en 5 g de QE con agitación constante, tomando muestras en intervalo de 5 a 120 min.

**Instrumentación.** Para caracterizar al QE se utilizó un Espectrofotómetro Infrarrojo (FTIR) Perkin Elmer Spectrum GX con accesorio de ATR, un Espectrofotómetro Ultravioleta Visible Cary 8454 (UV-Vis) Agilent y un Analizador Termogravimétrico (TGA) Perkin Elmer Pyris 1. La concentración de manganeso se determinó con ayuda de un fotómetro HANNA HI83399 para Mn alto intervalo de acuerdo con la Adaptación método de Peryodato [2]

## Resultados y discusión.

### Caracterización del QE.

Debido a que el QE se obtuvo de forma comercial era importante conocer los grupos funcionales presentes. Dentro de los ensayos para la caracterización del QE, se realizó FTIR (Figura 2), en el espectro se observa a 1751  $\text{cm}^{-1}$  una señal de carbonilo de éster y a 1084  $\text{cm}^{-1}$  la vibración del C-O debido al entrecruzamiento con ácido cítrico, entrecruzante que es más utilizados con Q. En la Figura 3. se muestran los termogramas del quitosano puro Q (línea azul) y del QE (línea verde) que el QE es menos higroscópico que



el Q, debido a su entrecruzamiento.  
 Figura 2. Espectro de FT-IR para el QE

En la figura 3 se muestra el termograma de descomposición del Q y QE. El QE muestra una rápida descomposición que inicia en 220  $^{\circ}\text{C}$  y termina en 270  $^{\circ}\text{C}$ . Se aprecia una descomposición del entrecruzante, aproximadamente de un 25 % en peso. respecto al quitosano (Q) sin entrecruzar. Así que se concluye que este peso corresponde al peso del entrecruzante.

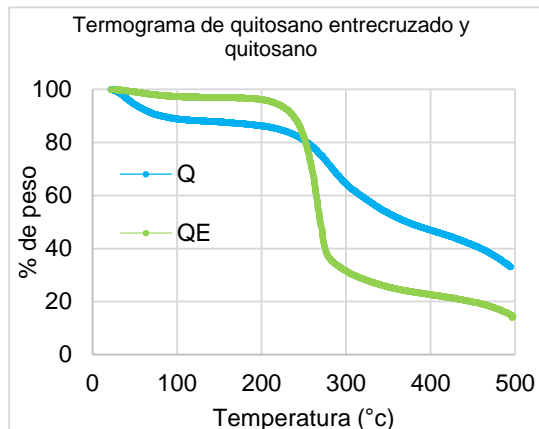


Figura 3. Termograma de a) Quitosano puro (línea en azul) b) QE (línea verde).

### Determinación de la capacidad de adsorción del Mn(II).

Utilizando el fotómetro de Hanna para la determinación de Mn (II) de alto rango, se obtuvieron los datos que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Porcentaje de remoción de Mn (II)

Ci (mg/L)	Cf (mg/L)	% Remoción
5	0.5	90
10	0.4r	96
20	0.6	97
25	0.4	98
50	0.8	98
75	1.8	98
100	2.3	98

Ci corresponde a la concentración inicial y Cf final en la solución

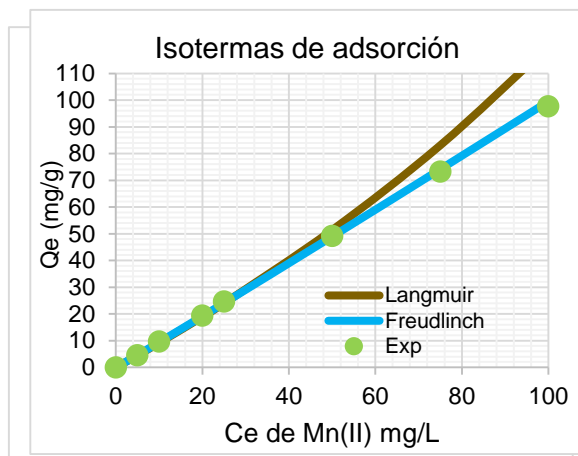
Los datos de la Tabla 1 se ajustaron al modelo de Freundlich (Figura 4), el cual propone en un sistema de adsorción en multicapa y una distribución de centros activos característicos de una superficie heterogénea de acuerdo con la ecuación (1):

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Donde:

$Q_e$  = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente (mg/g)

$K_F$  = constante de la capacidad de adsorción  
 $n$  = constante de la intensidad de adsorción (mg/L)  
 $C_e$  = concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción (mg/g)



**Figura 4.** Isothermas de adsorción de acuerdo con el modelo de Langmuir (línea café) y de Freudlinch (línea azul).

Se puede apreciar en la Figura 4 de la isoterma de adsorción que los datos experimentales se ajustan al modelo de Freundlich, lo cual indica una adsorción multicapa, con sitios heterogéneos e interacciones químicas entre el nitrógeno del Q y el Mn (II).

En la Tabla 2 se muestran los parámetros obtenidos de los modelos de Langmuir y Freundlich.

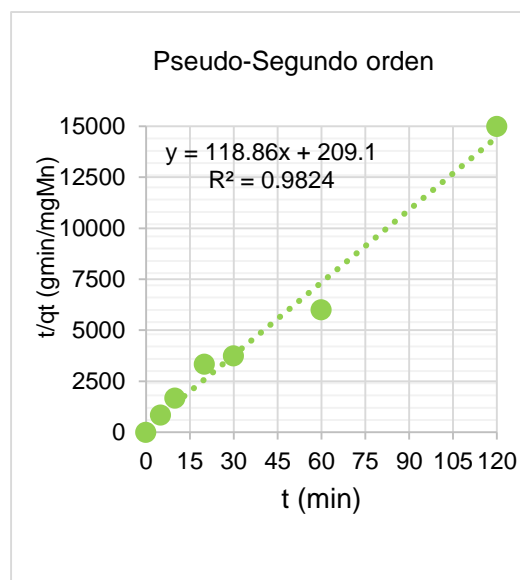
Tabla 2. Propiedades del Quitosano entrecruzado de las Isothermas de adsorción

QE(g)	Langmuir		Freudlinch	
	Q max (mg/g)	$K_L$ (mg/L)	$K_F$ (mg/L)	1/n
<b>0.77</b>	357.14	397.429	0.895	0.9

De acuerdo con estos datos podemos indicar el tipo de mecanismo de adsorción: cuando  $C_e^{\frac{1}{n}}$

$=1$ , la  $K_F$  alcanza el valor de  $Q_e$ , siendo así considerada la  $K_F$  como un indicador del número de moléculas adsorbidas por el adsorbente. El parámetro  $1/n$ : si el valor de  $\frac{1}{n} = 1$  la adsorción es lineal, cuando  $\frac{1}{n} < 1$  la adsorción es un proceso químico y cuando  $\frac{1}{n} > 1$  es un proceso físico; cuanto más heterogénea sea la superficie, más cercano será el valor de  $\frac{1}{n}$  a 0. [4-7]. Por lo tanto, el mecanismo es a través de un proceso químico, donde la interacción es entre el par electrónico del nitrógeno del quitosano y del metal.

La Figura 5 indica un ajuste con un modelo cinético de adsorción de pseudo-segundo orden que comprueba la propuesta de una quimisorción. Los valores de  $Q_{eq}$  obtenidos en la cinética de pseudo-segundo orden fue de 0.0084 mg/g y  $k_2$  de 67.6 g/mg min



**Figura 5.** Cinética de Adsorción del Mn(II) en QE.

**Conclusiones.**

El quitosano entrecruzado (QE) comercial permite remover el Mn (II) de aguas residuales antes que se oxide a Mn(III) y Mn (IV) lo que permite su uso como matriz biodegradable. El QE permite eliminar hasta 357 mg/g a que el

Mecanismo es de interacción química de acuerdo con el modelo de Freundlich y una cinética de pseudo-segundo orden característico de un mecanismo de quimisorción

#### **Agradecimientos.**

Los autores agradecen el apoyo económico de la DCBI, UAMI, a través del proyecto PEAPDI 2024.

#### **Referencias.**

- [1] Romero–Serrano, A., Pereira, J. *Review: Chitosan, a versatile biomaterial. State of the art from its obtaining to its multiple applications.* Revista Ingenieria UC, Vol. 27, No 2, Agosto, 2020 118 – 135.
- [2] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition,
- [3] NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que se debe someterse el agua para su potabilización, Secretaria de Salud, México, 2000.
- [4] Viades, J., (2013), Fenómenos de superficie. Adsorción., Fisicoquímica de Alimentos, Volumen 514, 1-17
- [5] Pérez, H., (2000), Adsorción e intercambio iónico, Operaciones unitarias, Volumen 1, 1-11
- [6] Foo, K.Y., Hamed, B.H., (2010), Insights into the modeling of Adsorption isotherm systems, Elsevier, Volumen (156), 2-10 p.p.
- [7] Sun-Kou, M., Obregón, D., (2014), Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje, Editorial: Rev. Soc. Quim- Perú, Vol.80 (Número 4), p.p. 225-236.

# Reutilización de residuos plásticos de un solo uso para la elaboración de membranas de fibra hueca para el tratamiento de agua

María Ortencia González Díaz<sup>a,b\*</sup>, Mauricio Hunh Ibarra<sup>a</sup>, Libia Itza Uitzil<sup>a</sup>, Santiago Duarte<sup>a</sup>, Manuel Aguilar Vega<sup>a</sup>

<sup>a</sup>) Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida Yucatán, 97200, México. <sup>b</sup>) Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología. \*maria.gonzalez@cicy.mx

**Resumen:** El uso de desechos de poliestireno expandido (PSE) de un solo uso como aditivo de mezcla en membranas poliméricas para tratamiento de aguas surge como una alternativa de reciclaje y reutilización. En este trabajo se prepararon membranas de fibra hueca (MFH) poliméricas de polifenilsulfona (PFS) virgen con diferentes proporciones PSE por el método de inversión de fase húmedo seco, las cuales demostraron ser una opción viable para su utilización en el tratamiento de aguas, en particular en la remoción de colorantes, donde removieron hasta un 98% del colorante Negro-5. Los resultados obtenidos demostraron que el PES sulfonado mejora la miscibilidad con la PFS en comparación con el PES sin sulfonar, ayudando así a mejorar las propiedades mecánicas, de antiensuciamiento y de remoción de colorantes. En general, los resultados demostraron que es posible dar un segundo uso a este tipo de material de desecho para obtener un producto de alto valor en forma de MFH, que a su vez ayudarán a lidiar el problema de la escasez de agua en México y en particular en la región.

## Introducción

Actualmente, producimos más de 350 millones de toneladas métricas de residuos plásticos anualmente en todo el mundo, la mayoría de ellos son tirados en vertederos o incinerados y solo el 9% se recicla [1]. En particular, el poliestireno expandido (PSE) se usa ampliamente en envases desechables de un solo uso y materiales de embalaje. Aunado a ello, su consumo está aumentando, mientras que su ciclo de vida es relativamente corto, lo que genera una enorme cantidad de residuos que se eliminan anualmente, del cual el 79% se eliminan en vertederos, el 12% se eliminan por incineración y el 9% es reciclado [2].

Sin cambios en las políticas actuales, se proyecta que la generación mundial de desechos plásticos se triplicará para 2060, hasta alcanzar la asombrosa cifra de mil millones de toneladas métricas. Ante esta situación, la reutilización y/o reciclaje de materiales plásticos es uno de los grandes retos del siglo XXI.

Recientemente, los residuos plásticos de PSE de un solo uso han sido considerados

un material potencial para la economía circular. En la literatura se ha reportado la obtención de resinas de intercambio iónico a partir de residuos de poliestireno sulfonado con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para la remoción de metales pesados ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , y  $Cd^{2+}$ ) en aguas residuales [3, 4], así como para la adsorción de norfloxacin -antibiótico sintético (fluoroquinolona) de segunda generación [5].

En este trabajo se prepararon membranas de fibra hueca (MFH) a partir de mezclas poliméricas de polifenilsulfona (PFS) virgen con diferentes proporciones EPS por el método de inversión de fase húmedo seco. Estas MFU demostraron ser una opción viable para su utilización en el tratamiento de aguas, en particular en la remoción de colorantes.

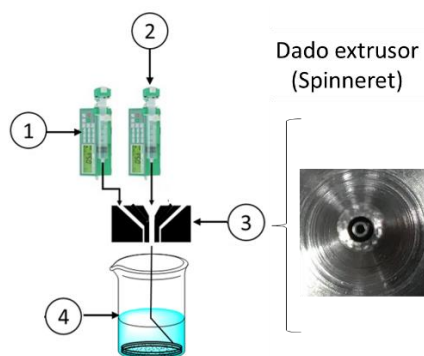
## Parte experimental.

**Materiales.** Poliestireno expandido (PSE) obtenido de empaques de un solo uso, polifenilsulfona Radel® (PFS), clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS, 99.0%), 1-2- di-

cloroetano (DCE, 99.8%), etanol (EtOH, CTR Scientific, 96%), goma xantana, N-metil-2-pirrolidina anhidro (NMP, 99.5), colorantes negro reactivo 5 y azul de metileno.

**La sulfonación al 5% del PSE** se llevó a cabo usando clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS) como agente sulfonante y dicloroetano (DCE) como disolvente. La reacción se llevó a cabo bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente por 6 h. Al finalizar la mezcla de reacción se precipito en etanol, se filtró y se secó a 60 °C a vacío por 24 h.

**Elaboración de las MFH:** Se prepararon por el método de inversión de fases usando la técnica hilado húmedo-seco. Las soluciones de polímero de extrusión al 22% y la de perforación (agua) fueron cargadas en los cartuchos (2) del sistema de bombeo (1) y descargadas a un flujo volumétrico óptimo de extrusión a través de un dado extrusor (3) en el baño de coagulación (agua) (4) (ver Figura 1). Se usaron 3 diferentes concentraciones de mezcla PFS/PSE sulfonado de 100/0, 80/20s y 70/30s. Los resultados se compararon con una membrana elaborada de mezcla 80/20 de PFS con PSE sin sulfonar.



**Figura 1.** Método de inversión de fases usando la técnica hilado húmedo-seco.

**Instrumentación.** Las microfotografías de la morfología de la sección transversal de las MFH previamente metalizadas, se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-630LV.

**Desempeño de las MFH.** Para evaluar el desempeño de las MFH se empleó un sistema de módulos de membranas de 20 cm<sup>2</sup> de área

efectiva y con capacidad de 180 mL. Se aplicó una presión de 2 bar en la parte superior del módulo, de tal manera que el agua contenida en el interior pase por los poros de las paredes externas de las MFH y finalmente por el orificio interior de las membranas.

**Pruebas de anti-ensuciamiento:** consiste en la medición de un flujo de agua inicial ( $J_{w1}$ ) a través de las MFH, seguido de la medición de una solución de 1000 ppm de goma xantana ( $J_{w2}$ ) y finalmente, la medición de un flujo final de agua ( $J_{w3}$ ) por 30 min más. Cada flujo se midió por duplicado en un lapso de 30 min a 2 bar.

**Rechazo de colorantes:** Se hicieron pasar a través de las MFH una solución de 500 ppm de azul de metileno (MB) y otra de 500 ppm de negro reactivo 5. Se utilizó un espectrómetro UV-vis (Biotek, cita3) ajustado a 660 nm y 550 nm para medir la concentración de azul de metileno y negro-5, respectivamente.

Para calcular el flujo a través de la membrana, se utiliza la siguiente ecuación.

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

Donde V es el volumen filtrado, A es el área efectiva y t es el tiempo en que se realizó la prueba (horas).

Para evaluar la propiedad de relación de recuperación de flujo por reciclado (RFR) de la membrana, se utilizó la siguiente ecuación:

$$RFR (\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (2)$$

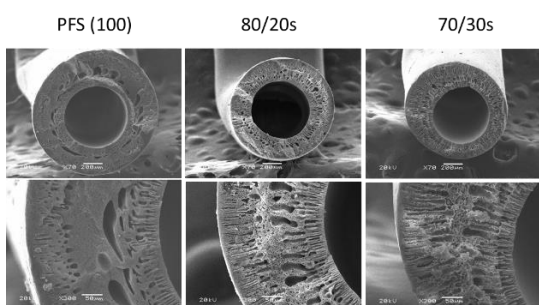
El radio medio de poro ( $r_m$ ) se calculó con la ecuación de Guerout–Elford–Ferry.

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta l Q}{\varepsilon A P}} \quad (1)$$

Donde l es el espesor de la membrana (m), A es el área superficial de la membrana (m<sup>2</sup>),  $\eta$  es la viscosidad del agua ( $8.9 \times 10^{-9}$  Pa s), Q es el caudal volumétrico (m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>) y P es la presión operativa (Pa).

## Resultados y discusión

En la Figura 2 se observa las micrografías de la sección transversal de cada una de las fibras huecas a diferentes concentraciones de PSF/PSE. Las MFH de PFS 20 y 30% de PSE sulfonado presentaron una morfología con estructura asimétrica, con una buena circunferencia tanto externa como interna. Se observa la presencia de macrohuecos en mayor o menor medida dependiendo de la concentración de PSE.



**Figura 2.** Imagen MEB de las MFH

En la Tabla 1 los valores de radio medio de poro y porcentaje de porosidad de las MFH. Las MFH con 20 y 30 % de PSE presentaron tamaños de poro de 4.8 y 5.0 nm, ligeramente menores a los de la PFS pura. La porosidad se mantuvo en un intervalo de 74 a 78%, sin cambios significativos entre las mezclas y la de PFS, lo cual confirma la miscibilidad y adhesión superficial entre la PFS y el PSE sulfonado. Por otra parte, se elaboró una membrana de mezcla de PFS y EPS sin sulfonar (80/20), esta membrana presentó tamaños de poro 3 veces mayor que las membranas con PSE sulfonado, lo cual se le atribuye a la pobre miscibilidad entre el PSE sin sulfonar y la PFS.

**Tabla 1.** Flujo y porosidad de las MFH

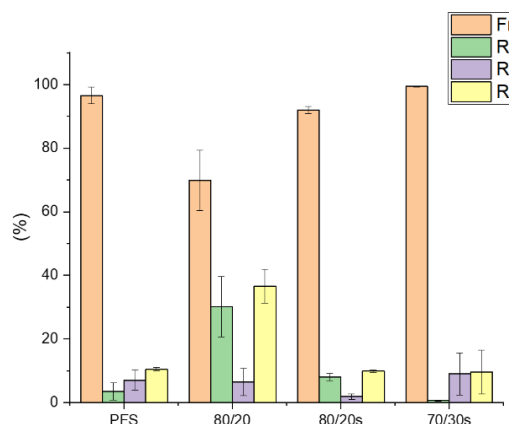
MFH	Flujo (L/m <sup>2</sup> hbar)	r <sub>m</sub> (nm)	Porosidad (%)
PFS	1.8	5.2	75
80/20s	2.3	4.8	74
80/20	16.3	14.6	75
70/30s	2.3	5.0	78

En cuanto a la permeación de agua a través de las membranas, las mezclas con 20 y 30% de PSE sulfonado, presentaron un mayor flujo,

ambas con 2.3 L/m<sup>2</sup>hbar, en comparación con la MFH de PFS que presentó un flujo de 1.8 L/m<sup>2</sup>hbar. En general, la porosidad, el tamaño de poro y la hidrofiliicidad son factores clave que determinan la permeabilidad y las propiedades de rechazo de las membranas [6]. Un mayor tamaño de poro permite un mayor flujo, como en este caso la membrana 80/20 (PSE sin sulfonar) presentó un flujo de 16.3 L/m<sup>2</sup>hbar, mucho mayor a las obtenidos con mezclas de PSE sulfonado. Sin embargo, la capacidad de la membrana para rechazar solutos se puede ver afectada.

## Desempeño en la separación y antiensuciamiento.

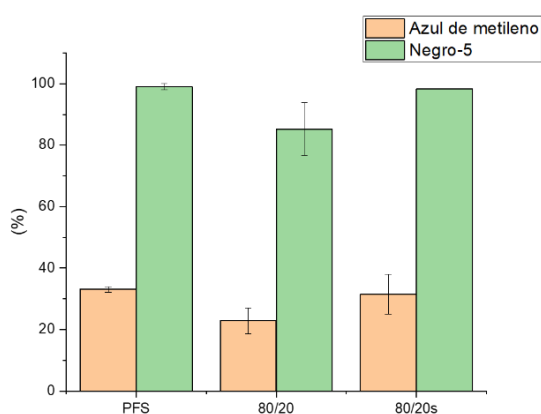
El antiensuciamiento en membranas se refiere a técnicas o estrategias diseñadas para mitigar el fenómeno de ensuciamiento (fouling) en sistemas que utilizan membranas. El ensuciamiento ocurre cuando partículas, microorganismos o compuestos disueltos en el fluido a tratar se acumulan en la superficie de la membrana, reduciendo su eficiencia. La introducción de grupos sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H) en la superficie de las membranas puede ayudar a reducir el ensuciamiento. En la Figura 3 se muestra los resultados del experimento de antiensuciamiento de las membranas. La RFR y Rr fue similar para PSF y para las membranas de PSF con PSE sulfonado. Mientras que para la mezcla de PSF con PSE sin sulfonar presenta una disminución significativa, lo que confirma que el aumento de la hidrofiliicidad debido a los grupos -SO<sub>3</sub>H mejora las propiedades antiensuciamiento de las membranas.



**Figura 3.** Desempeño antiensuciamiento de las MFH con una solución de goma xantana.

El ensuciamiento irreversible (Rir), que ocurre cuando los contaminantes como proteínas, aceites o partículas se fijan permanentemente sobre las superficies de los poros de una membrana, fue más alto en la membrana con PSE sin sulfonar. Lo anterior se atribuye a la presencia de grupos sulfónicos que mejora la hidrofiliidad de la membrana, lo que favorece la interacción con el agua en lugar de con otras sustancias orgánicas o partículas. Los grupos sulfónicos son altamente polares y tienen una afinidad por el agua debido a su carga negativa en solución acuosa que pueden rechazar mejor los solutos contaminantes con carga negativa de la goma xantana.

En la Figura 4 se muestran los resultados de rechazo a dos colorantes: Negro 5 y azul de metileno. Estos colorantes son compuestos que se utilizan en diversas industrias, especialmente en la industria textil, cosmética, farmacéutica y alimentaria. Sin embargo, ambos colorantes generan varios problemas ambientales y de salud cuando no se gestionan adecuadamente, especialmente debido a su persistencia y toxicidad. Para este experimento se eligieron las MFH de PFS, PFS/PSE sulfonado (80/20s) y PFS/PSE sin sulfonar (80/20).



**Figura 5.** Desempeño en el rechazo de colorantes en PFS y PFS/PSE sulfonado (80/20s) y sin sulfonar (80/20).

Los resultados muestran que las membranas con menor tamaño de poro tienen un mejor rendimiento en cuanto a rechazo, siendo el orden de rechazo PFS>80/20s>80/20, en cual

concuera con el orden en el tamaño de poro. La estrecha relación entre un mayor rechazo y un menor tamaño de poro se puede explicar porque, a medida que los poros de la membrana se acercan a un proceso de tipo nanofiltración, la carga negativa esperada es mayor. Esto se debe a que las membranas preparadas con PFS son bien conocidas por tener carga negativa [7], así como las membranas preparadas con PSE sulfonado que también presentan carga negativa debido a la desprotonación del grupo sulfónico.

### Conclusiones.

Se prepararon membranas de fibra hueca (MFH) poliméricas de polifenilsulfona (PFS) virgen con diferentes proporciones PSE sulfonado por el método de inversión de fase húmedo seco. Las membranas demostraron ser una opción viable para su utilización en el tratamiento de aguas, en particular en la remoción de colorantes, donde removieron hasta un 98% del colorante Negro-5. La sulfonación del EPS mejora la miscibilidad con la PFS, ayudando así a mejorar las propiedades de antiensuciamiento y de remoción de colorantes, en comparación con el EPS no sulfonado.

En general, los resultados demostraron que es posible dar un segundo uso a este tipo de material de desecho para obtener un producto de alto valor en forma de MFH, que a su vez ayudarán a lidiar el problema de la escasez de agua en México y en particular en la región.

### Agradecimientos.

Al proyecto ciencia de frontera CONAHCYT CF-2023-I-670. M. Huhn Ibarra agradece la beca posdoctoral 815235.

### Referencias.

- 1) Plastic waste worldwide - statistics & facts. <https://www.statista.com/topics/5401/global-plastic-waste/#topicOverview>.
- 2) Zarybnicka, L.; Stranska, E.; Study of effect of two sulfonating agents on electrochemical properties of surface-modified polyethersulfone membrane, J Appl. Polym. Sci., 2020, 137, 48826.
- 3) Tran, A.T.K.; Pham, T.T.; Nguyen, Q.H., Hoang, N.T.T.; Bui, D.T.; Nguyen, M.T.; Nguyen, M.K.; Van der Bruggen, B.; From waste disposal to valuable material Sulfonating polystyrene waste for heavy



- metal removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 104302.
- 4) Nguyen, Q.H.; Tran, A.T.K., Hoang, N.T.T.; Tran, Y.T.H.; Nguyen, T.P.; Nguyen, M.K.; Van der Bruggen, B.; Plastic waste as a valuable resource: strategy to remove heavy metals from wastewater in bench scale application. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022, 29, 42074–42089.
  - 5) Shu-Hui, L.; Lu, C-C.; Lin, C.W.; Chang, S.H.; Rapid modification of waste expanded polystyrene with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/trace persulfate in one pot for effective adsorption of fluoroquinolone antibiotic and its regeneration, *Chemosphere* 2021, 271: 129529.
  - 6) Xu, R.; Wang, J.; Chen, D.D.; Yang, F.; Kang, J.; Xiang, M.; Lib, L.; Sheng, S.; Preparation of pH-responsive asymmetric polysulfone ultrafiltration membranes with enhanced anti-fouling properties and performance by incorporating poly(2-ethyl-2-oxazoline) additive. *RSC Adv.*, 2018, 8, 41270-41279.
  - 7) Zhu, L.; Song, H.; Zhang, D.; Wang, G.; Zeng, Z.; Xue, Q.; Negatively charged polysulfone membranes with hydrophilicity and antifouling properties based on *in situ* cross-linked polymerization, *J. Colloid. Interface Sci.* 2017, 136-143.

## Obtención de fibras biodegradables mediante hilatura en húmedo para geotextiles de uso agrícola

Daniel Alcalá-Sánchez<sup>a</sup>, Juan Carlos Tapia-Picazo<sup>a</sup>, Azalia Lizeth Barrón-Hernández<sup>a</sup>, Carlos Moisés Muro-Alcalá<sup>a</sup>, José de Jesús Serralta-Macías<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>) Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos #1801 Ote. Fracc. Bona Gens, C.P. 20255 Aguascalientes, Ags. México.  
daniel.as@aguascalientes.tecnm.mx

**Resumen:** La acumulación de microplásticos (MPs) en suelos de uso agrícola ha generado un desafío significativo para la sustentabilidad de los ecosistemas, su estructura y capacidad de retener nutrientes de manera óptima se ha visto gravemente afectada. Los materiales convencionales basados en polímeros sintéticos han contribuido notablemente a este problema. La búsqueda de materiales alternativos sustentables y biodegradables que posean propiedades fisicoquímicas y mecánicas adecuadas para ser utilizadas en geotextiles de uso agrícola sigue siendo un desafío para la ciencia de polímeros y fibras. El objetivo de este trabajo es desarrollar fibras biodegradables a base de polímeros de almidón y quitosano en un sistema de extrusión-hilatura en húmedo. Un diseño de experimentos de tipo ortogonal se utilizó para analizar el efecto de parámetros de la hilatura como concentraciones, temperaturas y velocidad de extrusión en las propiedades morfológicas y mecánicas de las fibras producidas. Los análisis indican que las fibras muestran estructuras adecuadas para conservar la humedad en los suelos y con resistencia mecánica suficiente para ser usadas en la preparación de geotextiles agrícolas. Este estudio contribuye a la generación de fibras con composiciones químicas innovadoras basadas en biopolímeros, que pueden ofrecer una alternativa factible para reemplazar los polímeros convencionales que generan microplásticos. Además, los materiales resultantes pueden ayudar en la mejora de la eficiencia del agua en sistemas agrícolas y en la reducción de impactos ambientales.

### Introducción.

La acumulación de microplásticos (MPs) en suelos agrícolas plantea una amenaza significativa para la sostenibilidad ambiental y la calidad de la producción agrícola. Los MPs tienen su fuente principal en residuos plásticos industriales y películas agrícolas. Los MPs alteran las propiedades fisicoquímicas del suelo, disminuyen la fertilidad e interfieren en procesos esenciales como el ciclo de nutrientes. Además, pueden liberar aditivos químicos y metales pesados, afectando el crecimiento vegetal y la salud humana a través de la bioacumulación en la cadena alimenticia<sup>1, 2</sup>.

En este contexto, los biopolímeros surgen como una solución innovadora para sustituir de manera parcial o total a los plásticos convencionales. Materiales como el almidón y el quitosano, derivados de fuentes renovables, han demostrado ser versátiles en la síntesis de biopolímeros, su capacidad para

formar estructuras poliméricas mediante injertos o copolimerización con monómeros vinílicos permite mejorar propiedades mecánicas, hidrofílicas y térmicas.

Los geotextiles, comúnmente a base de polímeros sintéticos de difícil degradación, son estructuras esenciales en la ingeniería de suelos que promueven la retención de humedad, el drenaje y la revegetación. El desarrollo de fibras a partir de polímeros de origen biológico, para la construcción de geotextiles, enfrenta desafíos en procesos como la hilatura debido a las limitaciones moleculares y reológicas de los biopolímeros<sup>3, 4</sup>.

Con la evolución en ciencia de polímeros, es de gran importancia el estudio avanzado de reacciones de polimerización, el uso de herramientas como simulación y modelación matemática, permiten predecir propiedades moleculares clave y mejorar procesos para desarrollar nuevos biomateriales con aplicaciones sostenibles.

Este trabajo investiga la hilatura en húmedo de terpolímeros biodegradables a partir de almidón y quitosano que han sido sintetizados en base a resultados de estudios de simulación y modelación matemática. Una fibra seleccionada se evaluó en la construcción y aplicación de un geotextil en un sistema de cultivo de rábano. Este trabajo permite el aporte al diseño de soluciones innovadoras para el manejo sustentable de suelos agrícolas.

### Parte experimental.

### Materiales

Los polímeros poli(acrilonitrilo-co-2 hidroxi etil metacrilato)-g-almidón, P(AN-S), y poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo)-g-quitosano, P(AN-C), fueron sintetizados bajo condiciones de operación definidas como resultado de estudios de simulación y modelación matemática de reacciones de polimerización en suspensión<sup>5</sup>; poli(acrilonitrilo-co-metil metacrilato), P(AN-M), se obtuvo de Grupo Textil de Aguascalientes SA de CV. DMF de Aldrich, St. Louis, MO y el fertilizante NPK-UREA de Agroindustrias del Balsas SA de CV, fueron utilizados sin ningún pretratamiento.

### Hilatura en húmedo

Los polímeros P(AN-S), P(AN-C) y P(AN-M), fueron utilizados para la obtención de fibras en un sistema de hilatura en húmedo. Para obtener la solución de hilatura, los biopolímeros se disolvieron en DMF a 60°C durante 3 h y 350 rpm. Un diseño de experimentos Taguchi L8 fue establecido para investigar el efecto de siete variables en el sistema de hilatura en húmedo sobre las propiedades de fibras. La Tabla 1 muestra las variables y los valores utilizados en el diseño de experimentos.

### Geotextiles

Las fibras obtenidas en el diseño de experimentos fueron impregnadas con una solución acuosa al 15 % de nutriente NPK-UREA (50:50) a temperatura ambiente. Después de 24 h, las fibras se secaron en un

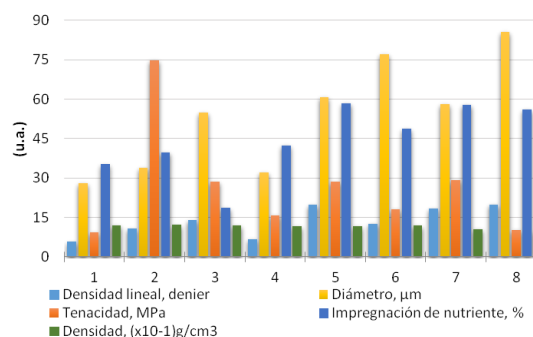
horno a 50°C y posteriormente fueron caracterizadas. Una fibra seleccionada se utilizó para construir un geotextil (no tejido) para evaluarlo en un sistema sencillo de cultivo escala laboratorio. El geotextil se colocó en macetas con plántulas de rábano. El contenido de humedad de la tierra en las macetas de rábano y los datos biométricos se monitoreó en un periodo de 7 semanas.

**Tabla 1.** Diseño de experimentos Taguchi L8 para hilatura en húmedo de biopolímeros

Variable	Nivel 1	Nivel 2
A, polímero base	P(AN-S)	P(AN-M)
B, concentración P(AN-C), %pp	1	3
C, concentración de solución de hilatura, % pp	14	18
D, concentración baño de coagulación, % pp	20	30
E, velocidad de hilatura, m/min	0.8	1.0
F, temperatura de secado, °C	70	80
G, relación de impregnación nutriente/fibra	3	10

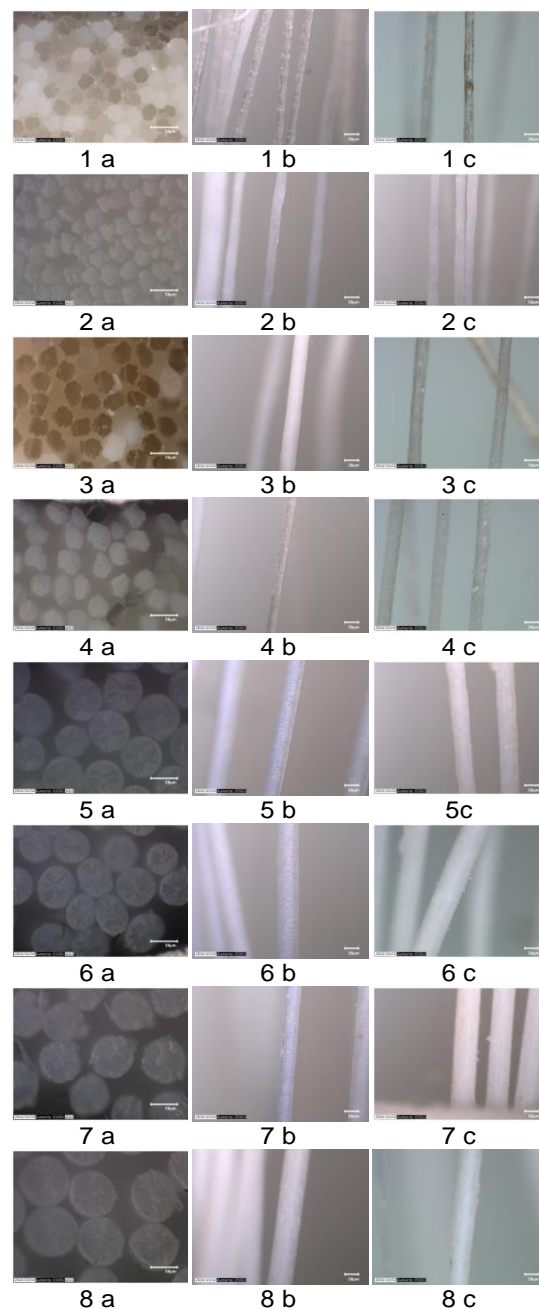
### Resultados y discusión.

Ocho fibras a partir de biopolímeros fueron obtenidas de acuerdo al diseño de experimentos. Las propiedades de las fibras tales como densidad, capacidad de impregnación, diámetro, tenacidad y morfología, pueden ser controladas por la concentración de la solución en el baño de coagulación, la concentración de la solución de hilatura, la velocidad de coagulación y temperatura de secado en el sistema de hilatura en húmedo. Esto puede ser evidenciado por los resultados de la caracterización de las fibras. La Figura 1, muestra los resultados de las diferentes pruebas en el sistema de hilatura.



**Figura 1.** Resultados de la caracterización de las fibras del diseño de experimentos L8.

En la Figura 3, se muestran los resultados de la caracterización por microscopía óptica de las fibras del diseño de experimentos. Como se puede observar, las fibras presentan diferentes formas en la sección transversal. Las fibras que son a base de P(AN-S) (fibras 1 a la 4) presentan formas irregulares en comparación con las fibras a base de P(AN-C)/P(AN-M), las cuales presentan formas circulares en la sección transversal. Las fibras a base de P(AN-C)/P(AN-M) presentan diámetros más grandes que las fibras basadas en P(AN-S). Por otro lado, es posible observar en la sección transversal de de las fibras de P(AN-C)/P(AN-M), la presencia de macroporos. En los procesos de hilatura en húmedo, es bien conocido que la forma de la sección transversal de las fibras es determinada por los fenómenos de transferencia de masa por difusión. Para el caso de las fibras de P(AN-C)/P(AN-M), la forma circular sugiere que en el proceso, las tasas de difusión son más controladas, permitiendo así, que las fibras adquieran la forma de la esprea (orificios circulares) y que las bajas interacciones entre los componentes no generan tensiones que deformen la geometría de los filamentos. Además, en la composición química de la solución de hilatura, que para este caso involucra un "blend" entre un biopolímero a base de quitosano y un polímero acrílico, este último, colabora en el proceso de difusión mediante la afinidad entre las bases vinílicas y el solvente en el baño de coagulación. En contraste con las fibras a base de P(AN-S), las cuales no contienen P(AN-M), se observan formas irregulares que pueden estar asociadas a las interacciones entre el biopolímero, el solvente orgánico y el agua en el baño de coagulación. Para el caso de las fibras de P(AN-C)/P(AN-M) el P(AN-M) tiene más afinidad con el solvente y en las fibras de P(AN-S), los grupos -OH pueden tener mayor afinidad al agua del baño de coagulación. En resumen, la composición química del biopolímero y la interacción entre el solvente y el no-solvente, definen los procesos de difusión y son determinantes en la morfología de las fibras.



**Figura 2.** Microscopía óptica de las ocho fibras del diseño de experimentos de hilatura en húmedo. El número debajo de cada imagen se refiere a la prueba del diseño de experimentos; a, cortes transversales, b, corte longitudinal sin impregnación y c, corte longitudinal con impregnación.

El efecto de los parámetros de control en el sistema de hilatura utilizados en el diseño de experimentos sobre la densidad, el diámetro, la tenacidad y el porcentaje de impregnación de nutriente, fue analizado mediante análisis de varianza (ANOVA). En la Tabla 2, se presenta el resumen del ANOVA, tomando el valor de  $F$  (distribución  $F$  de Fisher) como indicador del efecto de los parámetros sobre las variables de respuesta. De manera comparativa, un mayor valor de  $F$ , implica una mayor influencia del factor de control sobre la variable de respuesta.

De la Tabla 2 se observa que para la densidad lineal (denier), la única variable que afecta es el tipo de polímero base, A. Las variables que afectan la densidad másica en orden de magnitud son el tipo de polímero base A > la concentración de P(AN-C) B > la concentración de la solución de hilatura C > la temperatura de secado F > la concentración en el baño de coagulación D. Para el diámetro, solo afecta el tipo de polímero base A y la velocidad de hilatura E. Las variables que afectan el porcentaje de impregnación de nutriente sobre la fibra es como sigue: tipo de polímero base A > velocidad de hilatura E > temperatura de secado F > concentración de solución de hilatura C > concentración en el baño de coagulación D > relación nutriente fibra G. Finalmente las variables que afectan a la tenacidad de las fibras solamente son la temperatura de secado F y la velocidad de hilatura E.

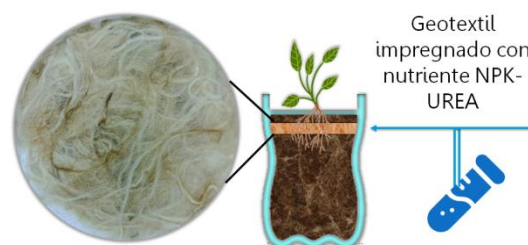
En base a los resultados obtenidos es posible inferir que la composición química de los biopolímeros en la solución de hilatura y el baño de coagulación son determinantes en las propiedades de las fibras evaluadas en este estudio a excepción de la tenacidad y dentro del rango de operación de este estudio. En referencia al diámetro de las fibras y la tenacidad, se observa una gran influencia de parámetros que involucran ordenamientos moleculares a lo largo del eje de las fibras, como la velocidad de hilatura y temperatura de secado que generan estiraje y colapsan los poros en la estructura de la fibra.

Es interesante que para la capacidad de absorción de nutriente, la única variable que no afecta es la concentración de P(AN-C), sin embargo, parámetros como la velocidad de hilatura y la temperatura de secado juegan un rol importante sobre la capacidad de integrar agentes a la superficie de las fibras que a su vez puede estar relacionado con la funcionalidad de retención de humedad.

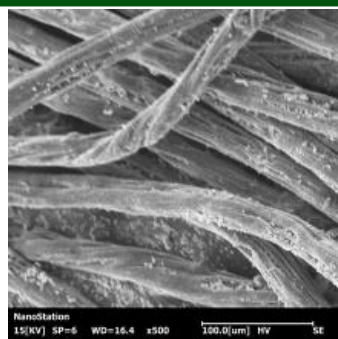
**Tabla 2.** Resumen ANOVA, valores de  $F$  ( $F$  de Fisher)

Var.	Densidad lineal	Densidad másica	Diámetro	% de Impregnación	Tenacidad
A	5.20	100.12	21.53	280.06	0.73
B	0.47	90.74	1.18	0.00	0.90
C	0.01	44.14	0.44	16.37	0.45
D	0.29	3.59	0.90	11.15	0.22
E	0.06	0.87	4.57	61.73	2.76
F	0.06	11.12	0.38	28.54	3.08
G	-	-	-	5.01	-

La fibra 2, que se obtuvo a partir de la prueba dos del diseño de experimentos fue seleccionada en base a sus propiedades mecánicas para la construcción de un geotextil (no tejido). En la Figura 3, se presenta una muestra del geotextil desarrollado y el sistema semi-real para su evaluación en un sistema sencillo de cultivo de rábano. En la Figura 4, se muestra el análisis de la fibra 2 utilizada para el geotextil en donde es posible observar estructuras con gran similitud a fibras lignocelulósicas, que son determinantes para el comportamiento mecánico de la fibra y la capacidad de retención de humedad.

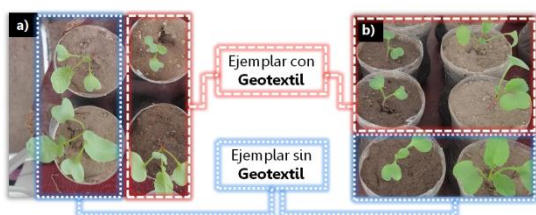


**Figura 3.** Evaluación de geotextil en sistema semi-real a partir de Fibra 2.



**Figura 4.** Análisis SEM de fibra 2 para construcción de geotextil.

En la Figura 5, se presenta el sistema empleado para la evaluación del geotextil. Un ejemplar sin geotextil fue utilizado como referencia para la evaluación comparativa de retención de humedad de tierra en la maceta y datos biométricos. Las macetas fueron regadas y se tomaron muestras de tierra después de 24 horas para conocer el contenido de humedad. Se observó que en los ejemplares con geotextil, la tierra presenta mayor humedad. El ejemplar con geotextil presentó un contenido de humedad de 12.89% en peso y el ejemplar sin geotextil tuvo una humedad de 6.16%. Este resultado sugiere que el geotextil favorece la retención de humedad y puede ayudar a reducir la cantidad de agua de riego cerca del 50%. Por otro lado, en la observación biométrica de las plantas de rábano, no se presentan diferencias significativas entre los especímenes con y sin geotextil dentro del periodo de evaluación del presente estudio.



**Figura 5.** Evaluación de geotextil con fibra a base de P(AN-S) en plantas de rábano. a) Evaluación de retención de humedad y b) comparativo biométrico.

## Conclusiones.

Este estudio ha permitido establecer la importancia de evaluar el procesamiento de polímeros que han sido obtenidos a partir del resultado de estudios de simulación y modelación matemática de reacciones polimerización en sistema de hilatura en húmedo. El sistema de hilatura empleado representa una opción viable y efectiva para la producción de materiales y fibras que pueden ser utilizadas para la fabricación de geotextiles. Esto amplía el conocimiento sobre las capacidades de los terpolímeros de base biológica en la industria textil y abre nuevas posibilidades para el desarrollo de soluciones sostenibles y eficientes en el sector de la ingeniería agrícola.

## Agradecimientos.

Al Dr. Carlos Sánchez López del TecNM/ITA por la facilitación y apoyo en la pruebas de microscopía óptica.

## Referencias.

- Hyunchul, A.; Jae Hyung, W.; Yong Min, K.; Woong Ryeol, Y.; Sang Young, Y. Microstructure and mechanical properties of polyacrylonitrile precursor fiber with dry and wet drawing process. *Polymers* 2021, 13, 13101613. <https://doi.org/10.3390/polym13101613>
- Fukui, Y.; Teramua, T.; Yoshimi, T. Analysis of fiber drawing in wet spinning for surface roughness. *MATEC Web Conf.* 2021, 333. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202133311006>
- Temesgen, S.; Rennert, M.; Tesfaye, T.; Nase, M. Review on spinning of biopolymer fibers from starch. *Polymers* 2021, 13, 1121. <https://doi.org/10.3390/polym13071121>
- Susano, M. A.; Leonor, I. B.; Reis, R. L.; Azevedo, H. S. Elastic biodegradable starch/ethylene-co-vinyl alcohol fibre-mesh scaffolds for tissue engineering applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131, 40504. <https://doi.org/10.1002/app.40504>
- Meza-Díaz, O.; Tapia-Picazo, J.-C.; Bonilla-Petriciolet, A.; Luna-Bárceñas, G.; Alcalá-Sánchez, D.; Jaime-Leal, J.-E.; Herrera-Franco, P.-J. Analytical steady-state model for the free radical solution copolymerization of acrylonitrile and vinyl acetate and their charge-transfer complex in a continuous stirred tank reactor. *Int. J. Chem. Eng.* 2023, 3245973. <https://doi.org/10.1155/2023/3245973>

## Propiedades retardantes de flama del hidróxido de magnesio en compuestos basados en residuo de celulosa.

Claudia A. Hernández-Escobar<sup>a\*</sup>, Claudia I. Piñón-Balderrama<sup>a</sup>, Anayansi Estrada-Monje<sup>b</sup>, E. Armando Zaragoza-Contreras<sup>a</sup>.

<sup>a)</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120, Complejo industrial Chihuahua, CP 31136, Chihuahua, Chih., México; <sup>b)</sup> Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas. Omega 201, Fracc. Delta, León, Gto., CP 37545, México. \*Corresponding author: Claudia A. Hernández-Escobar. Tel.+52 614 439 1105. E-mail: claudia.hernandez@cimav.edu.mx

### Resumen:

Este estudio investiga el desarrollo de materiales compuestos utilizando lodo de papelera, un subproducto rico en fibras de celulosa, combinado con hidróxido de magnesio, un retardante de fuego conocido. Se emplearon yeso y cal hidratada como agentes aglutinantes con el objetivo de mejorar las propiedades retardantes de fuego del hidróxido de magnesio a través de sus estructuras hidratadas. La investigación reveló que el hidróxido de magnesio y el yeso protegieron eficazmente a la celulosa de la degradación térmica, mientras que la cal hidratada no proporcionó el mismo nivel de protección. Sin embargo, tanto la combinación de hidróxido de magnesio con yeso como la combinación de hidróxido de magnesio con cal hidratada fueron exitosas en proteger la celulosa de la degradación térmica. El estudio también incluyó la preparación de formulaciones compuestas que incorporan todos los componentes (lodo de celulosa, hidróxido de magnesio, yeso y cal hidratada), seguidas de una evaluación de sus propiedades físicas, incluyendo la conductividad térmica y la densidad.

### Introducción.

Los lignocelulósicos representan una de las fuentes renovables más importantes de materias primas en la naturaleza. Anualmente, se producen grandes cantidades de estos materiales como desechos. Los residuos de madera y papel constituyen alrededor del 40% de los residuos sólidos residuales de fuentes residenciales, comerciales, industriales e institucionales [1]. El reciclaje de residuos lignocelulósicos es una estrategia viable para evitar la contaminación, que se está convirtiendo en un problema grave en varios países en desarrollo debido a su disposición en los ecosistemas. Los requisitos de la población moderna y la demanda de espacios ecológicamente amigables han motivado el desarrollo de una nueva generación de materiales para la industria de la construcción. El uso de residuos lignocelulósicos en materiales de construcción ha sido estudiado previamente y ha generado resultados valiosos. Por ejemplo, Bilba [2]., reportaron el efecto de incorporar bagazo de caña de azúcar en el cemento Portland convencional. Encontraron que el bagazo retrasa el tiempo de fraguado y

disminuye la temperatura máxima de hidratación al fraguado. Además, informaron que los azúcares, la hemicelulosa y la lignina afectan negativamente el fraguado. También, Pehanich [3]. Estudiaron los efectos de diferentes tratamientos sobre papel prensa y fibras Kraft no blanqueadas en las propiedades mecánicas de los compuestos de cemento y fibra de madera. Ultimaron que ciertos tratamientos y combinaciones de cemento-fibra de madera mejoraban las propiedades mecánicas del compuesto. Sus resultados indicaron que algunos tratamientos reaccionaban mejor con los diversos tipos de fibras, mejorando las propiedades mecánicas. Turgut [4]. Experimentó combinaciones de polvo de piedra caliza y aserrín de madera de diferentes tamaños para producir materiales compuestos para la construcción. Hallaron que los compuestos cumplían con los requisitos técnicos para materiales de construcción. Además, estos materiales eran aproximadamente un 65% más livianos que los ladrillos de concreto convencionales. Debido a que los lignocelulósicos tienen una estructura de hidrocarburo, la degradación térmica y la combustión de estos materiales

son propiedades intrínsecas. Por lo tanto, la protección contra incendios es altamente deseable en aplicaciones estructurales institucionales y comerciales. Es bien sabido que los agentes ignífugos se aplican en los lignocelulósicos como protección contra incendios [5]. En particular los compuestos a base de fósforo son los retardantes de fuego más utilizados en materiales lignocelulósicos como el algodón o la madera [6,7,8]. En esta investigación, se utilizó hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ) como supresor de combustión en compuestos a base de fibra de celulosa para su aplicación en la industria de la construcción. El hidróxido de magnesio, a diferencia de los retardantes de fuego a base de halógenos, que son fuente de humo corrosivo y tóxico durante la combustión, se considera un aditivo retardante de fuego no tóxico y respetuoso con el medio ambiente [9]. Estos compuestos eran ideales para la aplicación de hidróxido de magnesio, ya que las formulaciones se prepararon utilizando compuestos inorgánicos como yeso y cal hidratada como agentes aglutinantes. Se utilizó lodo producido por una empresa papelera como fuente de fibra de celulosa. El lodo contiene fibra de celulosa y una serie de compuestos inorgánicos como caolín, dióxido de titanio y carbonato de calcio [10]. La fibra de celulosa en el lodo está extremadamente degradada; por lo tanto, es inútil para su reciclaje y debe ser desechada. Sin embargo, debido a la gran cantidad de lodo producido y a los nuevos requisitos ambientales, es importante desarrollar aplicaciones para este material [11]. El lodo ha sido estudiado como material para compostaje debido a su composición química [12], y los productos de calcinación se han aplicado en materiales cementantes. El bioetanol ha sido obtenido de un lodo similar a través de métodos biológicos [13,14] y se han reportado otras aplicaciones prometedoras [15,16,17].

#### Parte experimental.

**Materiales.** El hidróxido de magnesio (proveído por Peñoles), yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , sulfato de calcio dihidratado) y cal hidratada ( $Ca(OH)_2$ , hidróxido de calcio) fueron adquiridos a proveedores locales y utilizados tal como se recibieron. El lodo (16 % en peso

de fibra de celulosa, 4 % en peso de compuestos inorgánicos y 8 % en peso de agua) fue recolectado directamente de un relleno sanitario (Figura 1). Adecuadamente los materiales y métodos experimentales.



**Figura 1.** Relleno Sanitario Chihuahua

#### Instrumentación.

##### **Análisis termogravimétrico (TGA).**

El análisis termogravimétrico del lodo seco, hidróxido de magnesio, yeso y cal hidratada se realizó utilizando un analizador termogravimétrico (SDTQ60, TA Instruments) en una atmósfera de aire y con una tasa de calentamiento de  $1^\circ C/min$ .

##### **Procedimiento de elaboración de las muestras.**

Para estudiar el rendimiento del hidróxido de magnesio y sus combinaciones con yeso o cal hidratada como agente retardante de fuego, se preparó una serie de formulaciones con el lodo (Tabla 1). Para la preparación de las muestras, se utilizó un molde de 5 cm (lado) x 5 cm (lado) x 5 cm (profundidad). Todas las composiciones fueron diseñadas para obtener especímenes de aproximadamente 15 g una vez que las muestras se secaron. Los compuestos fueron fabricados manualmente integrando cuidadosamente los polvos en el lodo y sin agregar más agua de la que contenía inicialmente el lodo. Las pastas obtenidas se depositaron en el molde y se compactaron con una pieza de madera, que se ajustaba a las dimensiones del molde, con solo la presión de la mano.



**Tabla 1.** CRETIB (características que definen a un residuo como peligroso).

Propiedad	Resultado	Límite RM	REG.
Toxicidad	No tóxico	<10 mg/kg	Si
Corrosividad	No corrosivo	pH: 6 a 8	Si
Reactividad	No reactiva	Clasificación no reactiva	Si
Explosividad	No explosivo	<5% de concentración de gases	Si

RM = Regulación Mexicana

REG. = Reglamentado

### Evaluación de retardancia de Flama.

Se utilizó el procedimiento con base a la Norma ASTM D777-97 debido a que no existe un método de evaluación específico para este tipo de compuestos. Este método permite la evaluación de la inflamabilidad para papel y cartón tratado. Las dimensiones de las muestras y la inclinación de las muestras durante la prueba de llama fueron las principales adaptaciones del método. En una prueba típica, la fuente de la llama fue gas butano suministrado a través de un mechero Bunsen. Los especímenes se fijaron con una abrazadera metálica a un ángulo de 45°, como se muestra en la Figura 2. Se aplicó una llama ajustada aproximadamente 40mm directamente sobre el espécimen durante 12 s. Posteriormente, se retiró la llama y se registró el tiempo de combustión. También se registraron algunos detalles como las características del humo y los residuos. Todas las evaluaciones se realizaron en una campana de extracción con el extractor apagado y la ventana cerrada.

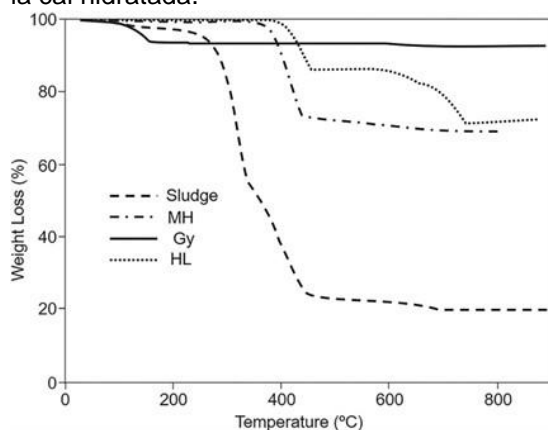


**Figura 2.** Prueba retardancia de flama

### Resultados y discusión.

El lodo fue recolectado directamente del relleno sanitario de la ciudad de Chihuahua, México. Se estima que se descargan entre 10 y 15 toneladas métricas semanalmente. Se realizó una caracterización química para determinar la composición del lodo de acuerdo con las normativas mexicanas. La Tabla 1. especifica los resultados de toxicidad, corrosividad, reactividad y explosividad. Como se observa, el lodo no representa un riesgo para los seres humanos, ya que sus componentes están en cantidades por debajo de los límites estipulados por las normativas mexicanas. Además, el lodo no es corrosivo ni explosivo, y según la evaluación de las sustancias, se considera un material seguro para trabajar. La Figura 3 muestra los trazos de TGA de los componentes utilizados en la fabricación de los compuestos. En el caso del lodo, la primera transición, observada a 100 °C, corresponde a la evaporación de una pequeña cantidad de agua que permaneció en el lodo a pesar de haber sido secado durante 24 horas a 110 °C. A 250 °C, aparece una segunda transición de degradación, atribuida a la degradación de la celulosa. La tercera pérdida de peso, a 350 °C, está relacionada con los aditivos del papel y los aglutinantes orgánicos, lo cual concuerda con la literatura [14]. El termograma indica un contenido del 80 % en peso de materiales orgánicos y un 20 % en peso de materiales inorgánicos. El agua presente en el lodo también fue importante para determinar las cantidades de los componentes en las formulaciones. Por ello, se tomaron ocho muestras de lodo para calcular el contenido de agua. El contenido de agua en las muestras varió de 78.68 % a 80.9 %, con un valor promedio de 79.6 %. Por lo tanto, el lodo contenía un 16 % en peso de fibra de celulosa y otros orgánicos, un 4 % en peso de compuestos inorgánicos y un 80 % en peso de agua. En cuanto al hidróxido de magnesio (MH), fue térmicamente estable hasta los 350 °C, temperatura a la que comienza la deshidratación térmica. Bajo esta condición, el MH se descompone en óxido de magnesio (MgO) y agua de cristalización. Este comportamiento coincide con lo reportado en la literatura [12,23]. En el caso del yeso (Gy), presenta una única transición a 110 °C, que corresponde a su reducción a yeso de París

( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ). Durante esta reacción, se expulsa el agua químicamente combinada [2]. La literatura informa que la deshidratación completa ocurre a 250 °C; sin embargo, en el termograma, esta segunda transición no está claramente definida. La cal hidratada (HL) muestra una transición a 450 °C, relacionada con su descomposición térmica en óxido de calcio (CaO) y agua. Esta observación también concuerda con la literatura [11]. Las dos transiciones por encima de 600 °C corresponden a la deshidratación completa de la cal hidratada.

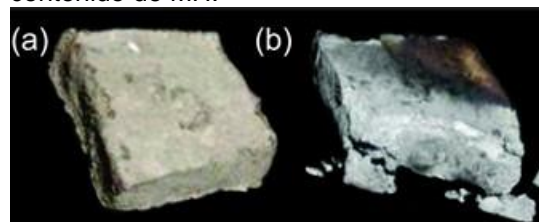


**Figura 3.** Estabilidad térmica

#### Retardancia de flama de los compuestos.

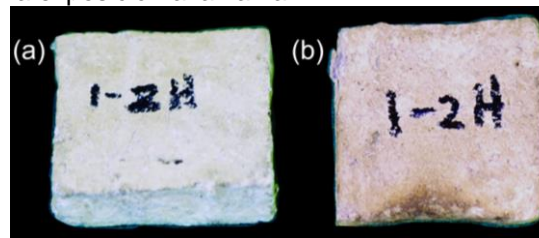
Primero, se evaluaron las muestras hechas únicamente de lodo (Figura 4). Se observó que el material se inflamó inmediatamente al contacto con la llama, liberando una gran cantidad de humo blanco y denso. El tiempo de combustión de estas muestras estuvo entre 3 y 4 minutos. Después de que la llama se extinguió, la degradación térmica de la muestra continuó hasta alcanzar aproximadamente el 75% de su volumen, quedando una cantidad significativa de cenizas como producto de la combustión. Por supuesto, esto era esperado debido a la naturaleza del lodo, ya que es un derivado de la madera. El hidróxido de magnesio (MH) se utiliza comúnmente como laxante y antiácido en medicina (leche de magnesia); sin embargo, este compuesto también puede aplicarse exitosamente como retardante de fuego en formulaciones poliméricas [8,9]. Este compuesto ofrece varias ventajas en comparación con los retardantes de flama orgánicos halogenados, cuyas emanaciones

son altamente tóxicas y corrosivas. La degradación térmica del MH genera óxido de magnesio y agua como emanación volátil [20,23]. Los cuales no representan un peligro para los seres humanos. Las muestras formuladas con MH no evidenciaron combustión durante los 12 segundos de aplicación de la llama; sin embargo, se observó una ligera emanación de volátiles durante 15 a 40 segundos, con una aparente reducción de este tiempo al aumentar el contenido de MH.



**Figura 4.** Retardancia de flama.

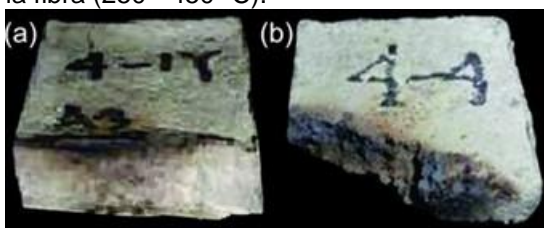
En cuanto a la degradación térmica, se observaron solo ligeros signos de daño en el área expuesta a la llama (Figura 5 (a, b)). Este resultado fue destacable, ya que la deshidratación del MH (350 °C) ocurre dentro del rango de temperatura de la segunda etapa de degradación térmica observada en el lodo (350 a 450 °C) (Figura 3). Por lo tanto, la fibra de celulosa fue el material consumido durante la exposición a la flama.



**Figura 5.** Compuestos con Hidróxido de Magnesio.

Los compuestos formulados con yeso (Gy) mostraron un comportamiento similar al de MH (Figura 6 (a)), ya que no se observó combustión durante la exposición a la flama y el tiempo de emisión de humo también estuvo entre 15 y 40 segundos. Las propiedades retardantes de flama de estas formulaciones se atribuyen a la deshidratación endotérmica del Gy, que ocurre, como se mencionó antes (Figura 3), a 110 °C. A esta temperatura de deshidratación, el agua expulsada enfrió la superficie del compuesto y mitigó la

combustión. Para los compuestos formulados con cal hidratada (HL) (Figura 6 (b)), hubo una degradación térmica evidente; es decir, las muestras se encendieron durante unos pocos segundos (2 a 5 s). Aunque este período fue corto, fue suficiente para inducir la combustión de la muestra sin llama durante 2 a 3 minutos, mostrando un comportamiento similar al de las muestras de fibra sola. Se concluye que la degradación térmica de la HL, aunque produce vapor de agua, ocurre a una temperatura lo suficientemente alta (450 °C) como para permitir la degradación térmica de la fibra (250 - 450 °C).



**Figura 6.** Compuestos formulados con yeso.

En los compuestos que usaron combinaciones de lodo-MH/Gy y lodo-MH/HL, la mezcla de lodo-MH (12.2:1, peso: peso) se consideró como un solo componente. Se utilizó la formulación con el contenido más bajo de MH, ya que todas las formulaciones mostraron un comportamiento equivalente durante la evaluación de retardancia al fuego, y porque el MH es el componente más costoso. El Gy y la HL se variaron según la formulación. Las formulaciones de lodo-MH/Gy no produjeron llama durante la evaluación, y se observó una ligera emanación de humo (10 - 20 s). De manera similar, las formulaciones de lodo-MH/HL tampoco presentaron llama durante las evaluaciones. Además, estos compuestos mostraron alta estabilidad térmica. El comportamiento de ambas formulaciones fue similar al observado en los compuestos formulados solo con MH. Se concluye a partir de las evaluaciones de retardancia al fuego que el MH, ya sea solo o combinado con Gy y/o HL, proporciona una protección adecuada contra el fuego a los compuestos.

### Conclusiones.

El hidróxido de magnesio y sus combinaciones con yeso y cal hidratada fueron efectivos para otorgar retardancia a la flama y a los compuestos a base de lodo de celulosa. Los resultados apoyaron la producción de compuestos para su uso en la industria de la construcción, con bajas propiedades de combustión, baja densidad y menor conductividad térmica en comparación con algunos materiales convencionales, como bloques de concreto o ladrillos rojos. Las propiedades mecánicas aún están en evaluación; sin embargo, se esperan resistencias mecánicas moderadas. No obstante, algunas aplicaciones no requieren un alto rendimiento mecánico, como las estructuras aparentes y ornamentales típicamente hechas de yeso o espuma de poliestireno, o paredes y divisiones comúnmente hechas de paneles de yeso. El uso de lodo como parte de un nuevo producto es una contribución importante, ya que el reciclaje del lodo de celulosa extiende su vida útil, reduciendo así su descarga al medio ambiente y mitiga un problema que afecta a la sociedad y daña al medio ambiente y la salud humana.

### Agradecimientos.

Agradezco a la empresa ECOTEC, a todos mis compañeros en laboratorio de química de polímeros, a los técnicos académicos responsables de los diferentes laboratorios donde realice caracterizaciones y pruebas, a mis compañeros técnicos de procesamiento de polímeros, a los Doctores en el grupo de polímeros.

### Referencias.

1. Bilba, K.; Arsene, M.; Ouensanga, A. Sugar Cane Bagasse Fibre Reinforced Cement Composites. Part I. Influence of the Botanical Components of Bagasse on the Setting of Bagasse/Cement Composite. *Cement Concr. Compos.* **2003**, 25 (1), 91–96.
2. Cramer, S. M.; Friday, O. M.; White, R. H.; Sriprutkiat, G. Mechanical Properties of Gypsum Board at Elevated Temperatures. *Fire Mater.* **2003**, 8th.
3. Cross, M. S.; Cusack, P. A.; Hornsby, P. R. Effects of Tin Additives on the Flammability and Smoke Emission Characteristics of

Halogen-Free Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 79 (2), 309–318.

4. Falk, B. B. Opportunities for the Woodwaste Resource. *Forest Prod. J.* **1994**, 47(6), 17–22.

5. Frías, M.; García, R.; Vigil, R.; Ferreira, S. Calcination of Art Paper Sludge Waste for the Use as a Supplementary Cementing Material. *Appl. Clay Sci.* **2008**, 42 (1–2), 189–193.

6. Gaan, S.; Sun, G. Effect of Phosphorus Flame Retardants on Thermo-Oxidative Decomposition of Cotton. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92 (6), 968–974.

7. Gea, T.; Artola, A.; Sánchez, A. Composting of De-Inking Sludge from the Recycled Paper Manufacturing Industry. *Bioresour. Technol.* **2005**, 96 (10), 1161–1167.

8. Genovese, A.; Shanks, R. A. Structural and Thermal Interpretation of the Synergy and Interactions Between the Fire Retardants Magnesium Hydroxide and Zinc Borate. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92 (1), 2–13.

9. Gui, H.; Zhang, X.; Dong, W.; Wang, Q.; Gao, J.; Song, Z.; Lai, J.; Liu, Y.; Huang, F.; Qiao, J. Flame Retardant Synergism of Rubber and Mg(OH)<sub>2</sub> in EVA Composites. *Polymer* **2007**, 48 (9), 2537–2541.

10. Hojamberdiev, M.; Kameshima, Y.; Nakajima, A.; Okada, K.; Kadirova, Z. Preparation and Sorption Properties of Materials from Paper Sludge. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 151 (2–3), 710–719.

11. Irabien, A.; Viguri, J. R.; Ortiz, I. Thermal Dehydration of Calcium Hydroxide. I. Kinetic Model and Parameters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1599–1606.

12. Kuang, K. et al Huang, X.; Liao, G. A Comparison Between Superfine Magnesium Hydroxide Powders and Commercial Dry Powders on Fire Suppression Effectiveness. *Process Saf. Environ. Prot.* **2008**, 86 (3), 182–188.

13. Li, B.; He, J. Investigation of Mechanical Property, Flame Retardancy and Thermal Degradation of LLDPE–Wood-Fibre Composites. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 83 (2), 241–246.

14. Liu, C. F.; Sun, R. C.; Zhang, A. P.; Ren, J. L.; Geng, Z. C. Structural and Thermal Characterization of Sugarcane Bagasse Cellulose Succinates Prepared in Ionic Liquid.

*Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91 (12), 3040–3047.

15. Marqués, S.; Santos, J. A. L.; Gírio, F. M.; Roseiro, J. C. Lactic Acid Production from Recycled Paper Sludge by Simultaneous Saccharification and Fermentation. *Biochem. Eng. J.* **2008**, 41 (3), 210–216.

16. Monte, M. C.; Fuente, E.; Blanco, A.; Negro, C. Waste Management from Pulp and Paper Production in the European Union. *Waste Manag. (N.Y.)* **2009**, 29 (1), 293–308.

17. Pacios, M. G.; de la Casa, M. L.; de Bulacio, M. L. A.; López, M. E. Influence of Different Vehicles on the pH of Calcium Hydroxide Pastes. *J. Oral Sci.* **2004**, 46 (2), 107–111.

18. Pehanich, J. L.; Blankenhorn, P. R.; Silsbee, M. R. Wood Fiber Surface Treatment Level Effects on Selected Mechanical Properties of Wood Fiber–Cement Composites. *Cement Concr. Res.* **2004**, 34 (1), 59–65.

19. Princi, E.; Vicini, S.; Marsano, E.; Trefiletti, V. Influence of the Artificial Weathering on Thermal Stability of Paper-Based Materials. *Thermochim. Acta* **2008**, 468 (1–2), 27–34.

20. Rothon, R. N.; Hornsby, P. R. Flame Retardant Effects of Magnesium Hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, 54 (2–3), 383–385.

21. Sandí, G.; Khalili, N. R.; Lu, W.; Prakash, J. Electrochemical Performance of Carbon Materials Derived from Paper Mill Sludge. *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 34–38.

22. Taramian, A.; Doosthoseini, K.; Mirshokraii, S. A.; Faezipour, M. Particleboard Manufacturing: An Innovative Way to Recycle Paper Sludge. *Waste Manag. (N.Y.)* **2007**, 27 (12), 1739–1746.

23. Titelman, G. I., Gonen, Y., Keidar, Y., & Bron, S. (2002). Discolouration of polypropylene-based compounds containing magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 77(2), 345–352.

24. Wang, Q., Li, J., & Winandy, Jerrold E. (2004). Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood. *Wood Science and Technology*, 38(5), 375–389.

25. Yamashita, Y.; Kurosumi, A.; Sasaki, C.; Nakamura, Y. Ethanol Production from Paper Sludge by Immobilized *Zymomonas mobilis*. *Biochem. Eng. J.* **2008**, 42 (3), 314–319.

## Película biodegradable de quitosano y extracto de granada para inhibir el crecimiento de microorganismos en el empaqueo de la fresa.

Teresa Darlen Carrillo-Castillo<sup>a\*</sup>, Ayerim Hernández-Almanza<sup>a</sup>, E. Armando Zaragoza-Contreras<sup>b</sup>.

<sup>a)</sup> Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera Torreón-Matamoros Km 7.5, Ejido el Águila, 27275. Torreón, Coahuila.

<sup>b)</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C, Avenida Miguel de Cervantes Saavedra 120, Complejo Industrial Chihuahua. C.P. 31136. \*teresadarlen@hotmail.com

**Resumen:** Hoy en día, evitar el desperdicio de alimentos es una prioridad en toda la cadena de producción. Cuando, además, el alimento se empaqueta utilizando materiales que no son biodegradables, el desecho de los alimentos ocasiona contaminación al medio ambiente. La película desarrollada se preparó con una solución de quitosano y polietilenglicol, enriquecida con extracto de cáscara de granada. El extracto contiene compuestos bioactivos de la familia de los polifenoles, lo que le confiere características físicas y químicas especiales a la película de quitosano. Los análisis revelaron que la película tiene propiedades de barrera a la luz, que es permeable al agua, que posee propiedades antifúngicas y que puede descomponerse en el suelo en relativo corto tiempo. Sin embargo, la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación de la película se reducen en un 50% en comparación con una película de quitosano sin el extracto. Para probar el potencial de esta película en el empaqueo de alimentos, se formaron empaques minoritarios en el que se almacenaron fresas naturales. Las propiedades fisicoquímicas de las fresas se evaluaron durante el almacenamiento a 4 °C durante diez días. Los resultados demostraron que la película ayudó a preservar la calidad y la seguridad de las fresas y extendió su vida útil hasta nueve días después de la maduración completa. En general, esta película tiene un gran potencial como envase activo para alimentos, con el beneficio adicional de reducir el impacto ambiental.

### Introducción.

La industria del envasado de alimentos se enfrenta actualmente a muchos desafíos. Los materiales para el empaqueo de alimentos se utilizan en toda la cadena de producción, desde la cosecha hasta el consumidor final <sup>1</sup>. La necesidad de crear empaques seguros y multifuncionales que eviten el desperdicio de alimentos sigue siendo una prioridad. Pero ahora es preciso fabricarlos con materiales que sean biodegradables en poco tiempo y, de ser posible, que sean de origen renovable y natural, ya que los polímeros sintéticos, debido a su prolongada vida útil, provocan una considerable contaminación al medio ambiente <sup>2</sup>.

El quitosano es un polímero de origen natural, producido a partir de la desacetilación de la quitina, que está siendo ampliamente utilizado para el empaqueo de alimentos, debido a que es no tóxico, biodegradable, tiene capacidad antioxidante, antifúngica, bactericida <sup>3</sup> y no afecta las propiedades de los alimentos después de un tiempo prolongado de almacenamiento <sup>4</sup>. Pero cuando se utiliza para fabricar películas de envasado, las fuerzas

interactivas entre las partes polares y no polares de la estructura del quitosano producen una matriz de película cohesiva, que tiende a encogerse al secarse y volverse quebradiza <sup>5</sup>. Para superar esta desventaja, se agregan plastificantes para mejorar sus propiedades. El poli(etilenglicol)(PEG) es un polímero utilizado como aditivo que mejora la ductilidad de las películas elaboradas con quitosano, al reducir su cristalinidad <sup>6</sup>. Por ello, en este proyecto se evaluó el comportamiento de películas de quitosano plastificadas con PEG<sub>600</sub> (de bajo peso molecular) para lograr películas flexibles.

Por otro lado, cuando se utiliza quitosano para formar películas, sus cadenas tienden a estar dispuestas en una estructura de red, y esta característica se ha aprovechado para incorporar componentes activos, que pueden potenciar sus propiedades antifúngicas y antimicrobianas para ampliar sus aplicaciones como envase activo<sup>3</sup>. Los extractos de plantas son agentes activos que se han utilizado para incorporar en películas debido a que contienen considerables concentraciones de compuestos fenólicos<sup>7</sup>. Estos compuestos

tenidos se han encontrado en altas concentraciones en extractos obtenidos de cáscara de granada, lo que le otorga propiedades antifúngicas, antibacterianas y antioxidantes<sup>8</sup>. Es importante mencionar que la cáscara de granada suele ser un material de desecho de las fábricas de jugos<sup>9</sup>, por lo que utilizarla para crear empaques activos agrega valor a este residuo agroindustrial.

Es así como esta investigación buscó desarrollar una película a base de la mezcla de extractos de quitosano-PEG-extracto de cáscara de granada, para crear empaques activos que pudieran prolongar la vida útil de los alimentos almacenados en ella. Para evaluar su capacidad protectora, se crearon empaques minoritarios para empaquetar fresas frescas en estado completo de maduración. Este fruto es muy valorado y adquirido por el consumidor, pero tiende a descomponerse en pocos días, por lo cual se desecha con frecuencia, junto con el empaque que lo contiene. La aplicación a este fruto, ayudaría a prolongar su vida útil y cuando finalmente sea desechado, el empaque puede degradarse en condiciones ambientales.

### Parte experimental.

**Materiales.** Quitosano con un grado de desacetilación del 85% (Sigma-Aldrich), poli(etilenglicol) (600 g mol<sup>-1</sup>, Sigma) y ácido acético. Medio de cultivo PDA (Sigma). Extracto de granada obtenido según la descripción en la metodología.

### Obtención de extractos de granada

Los frutos de granada (*Punica granatum*) se adquirieron en un mercado local en Parras de Fuente Coahuila, México. Los frutos se lavaron, la cáscara se separó utilizando un cuchillo de cocina, se cortó en trozos de 10 x 10 mm y se retiraron las membranas. Los trozos se secaron en un horno a 50 °C durante 24 h. Las cáscaras secas se molieron hasta obtener un polvo de 500 µm. Para la extracción, 5 g del polvo se colocaron en un matraz y se agregaron 50 mL de una solución hidroalcohólica de etanol-agua (50-50%) (v/v). Se mantuvo bajo agitación magnética (1200 rpm) a 50 +/- 2 °C durante 2 h<sup>10</sup>. Luego de la extracción, la solución se filtró y el filtrado se centrifugó a 3000 rpm por 5 min. El sobrenadante se mantuvo en estufa a 50 °C hasta obtener el extracto seco. Se realizó un

análisis en HPLC del extracto crudo para evaluar el contenido de compuestos bioactivos (resultados no mostrados).

### Preparación de las películas

En una solución acuosa de ácido acético al 1% (v/v), se dispersó quitosano (QS) para alcanzar una concentración final de 1% (p/v). La mezcla se mantuvo a 50 °C con agitación magnética de 1500 rpm durante 2 horas. Previamente, se disolvieron 0.1 g de PEG en 5 mL de agua destilada durante 24 horas a 30 °C con agitación magnética de 500 rpm. Esta solución de PEG se añadió a la solución de QS, se redujo la temperatura a 30 °C y se continuó con la agitación magnética a 1500 rpm durante 30 minutos. Para las películas con extracto de granada (EX), después de la adición de PEG, se añadió EX en una proporción de 1:10 con respecto al QS. La agitación se mantuvo durante 30 minutos adicionales mientras se protegía la solución de la luz. Las soluciones se identificaron como CS/PEG y CS/PEG/EX para el quitosano sin extracto y el quitosano con extracto, respectivamente.

### Moldeo de las películas

Se cubrió un rectángulo de vidrio con una película de Teflón™ y se sellaron los bordes con plastilina para evitar fugas<sup>11</sup>. Cada solución se vertió en el molde y se dejó secar a 30 +/- 1 °C durante tres días<sup>4</sup>. Las películas se despegaron y se cubrieron con papel hasta su uso.

### Capacidad antifúngica de las películas

La actividad antifúngica se determinó mediante el método de difusión en disco<sup>12,13</sup>. *Botrytis cinerea* se inoculó en agar papa dextrosa (PDA) y se incubó a 28 °C durante 7 días. Las esporas del hongo se resuspendieron en agua destilada estéril y se ajustaron a 10<sup>6</sup> esporas/mL. Un volumen con la suspensión de esporas se extendió en cajas Petri con medio PDA. Círculos de 2 cm de diámetro de las películas se esterilizaron durante 7 min mediante exposición a una fuente de luz UV y enseguida se colocaron en el centro de las cajas sobre el inóculo de esporas. Las cajas y se incubaron a 28 °C durante 5 días. Se preparó una placa del inóculo sin películas como control.

### Degradabilidad en suelo

Una caja de cartón se llenó hasta la mitad de su capacidad con una muestra de suelo. La superficie se dividió en cuadrantes iguales, cada uno asignado a una película diferente, con tres repeticiones. Se cortaron piezas de 3 x 3 cm de las películas, se pesaron y se enterraron a 1 cm de profundidad en su cuadrante asignado. La caja se colocó en condiciones ambientales naturales en la ciudad de Torreón (Coahuila, México), donde la temperatura promedio fue de 30 °C, la humedad relativa fue de 26% y las ráfagas de viento promedio alcanzaron los 20 km/h durante los 3 meses que duró el experimento. Las películas fueron desenterradas, pesadas y examinadas semanalmente para evaluar su apariencia estructural.

### Aplicación en las fresas

Para evaluar la utilidad de la película como empaque de alimentos, se elaboraron bolsas de 10 \* 15 cm, utilizando las formulaciones QS/PEG y QS/PEG/EX (en adelante denominadas T1 y T2, respectivamente). Las fresas se adquirieron en el mercado local (Torreón, ciudad) el mismo día de su recepción. Las fresas se transportaron inmediatamente al laboratorio y se refrigeraron a 4 °C durante 1 h. Las fresas se seleccionaron en estado de plena madurez, sin daño en la piel y sin presencia de microorganismos. Las frutas se lavaron durante 5 s en una solución de cloro a 200 ppm y se dejaron secar al aire. Finalmente, las frutas se envasaron en las bolsas elaboradas con las películas T1 y T2, con tres repeticiones. Las propiedades fisicoquímicas de las fresas se analizaron durante el almacenamiento a 4 °C durante 10 días. Como control, algunas fresas se mantuvieron en empaques comerciales y se almacenaron en las mismas condiciones.

### Instrumentación.

**UV-Vis.** Las propiedades de barrera de luz de las películas se observaron en el rango de luz visible (400–700 nm) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Evolution™ 220, ThermoScientific™).

### Propiedades Mecánicas

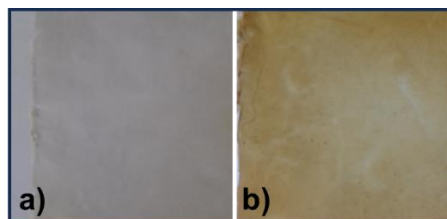
La resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura de las películas se midieron

utilizando un analizador dinámico mecánico modelo RSAIII de TA Instruments (New Castle, DE, EE. UU.).

## Resultados y discusión.

### 1. Propiedades de las películas

En la figura 1 se muestra la apariencia de las películas. La adición del extracto, cambió el color de las películas de transparente a un color amarillo opaco.



**Figura 1.** Apariencia visual de las películas. (a) CS/PEG; (b) CS/PEG/EX.

#### 1.1 UV-Vis

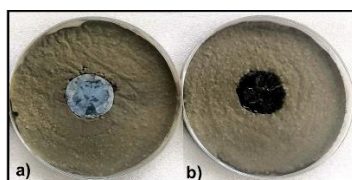
El espectro Uv-Vis realizado a las películas sin extracto presentaron una absorbancia mínima a 300 nm; la adición del extracto aumentó la absorbancia hasta 450 nm, lo que indica que las películas se vuelven opacas. Este comportamiento indica malas propiedades de barrera de luz en la película QS/PEG. Sin embargo, cuando se incorporó el extracto, la absorción de luz aumentó, lo que indica que puede funcionar como una barrera contra el paso de la luz. Esto se atribuye a los compuestos polifenólicos en el extracto que absorben la luz y reducen su paso <sup>14</sup>.

#### 1.2 Propiedades mecánicas.

La prueba mecánica realizada en la película QS/PEG mostró una resistencia a la tracción de 22.5 MPa con un porcentaje de elongación del 12%. En comparación, la película QS/PEG/EX tuvo una resistencia a la tracción de 18 MPa con un alargamiento del 4%. Entonces, la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación de la película QS/PEG tuvieron valores superiores en un 50% a la película con el extracto. Según informes, la adición de extractos a las películas de quitosano provoca valores de elongación y resistencia más bajos en comparación con las películas sin extractos <sup>4</sup>. Sin embargo, las películas QS/PEG/EX eran flexibles y no se rompieron al manipularlas durante la prueba.

### 1.3 Propiedad antifúngica

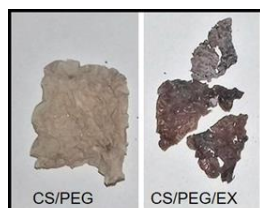
Después de 5 días, el hongo no pudo prosperar para crecer en toda el área ocupada por la película QS/PEG/EX, a diferencia de la película QS/PEG (Fig. 2). Esto sugiere que los compuestos activos del extracto no se liberan, sino que se mantiene en la matriz del film. Este fenómeno ha sido descrito por algunos investigadores<sup>15</sup>. La presencia de polifenoles en el extracto no permite que el hongo utilice los nutrientes del medio para crecer y, por tanto, detiene su proliferación. Debido a la resistencia a la colonización fúngica que presenta QS/PEG/EX, se puede asumir que no habrá crecimiento del hongo si la película mantiene contacto directo con el alimento.



**Figura 2.** Ensayo de inhibición después de 5 días de crecimiento de *Botrytis cinerea*. a) QS/PEG; b) QS/PEG/EX.

### 1.4 Degradabilidad en suelo

La degradabilidad en el suelo se manifestó como la fragmentación de las películas que contenían el extracto, lo que se apreció a partir del día 30 de estar enterrado en el suelo. Aunque las películas QS/PEG se mantuvieron intactas, con una ligera pérdida de peso, las películas QS/PEG/EX, que contenían el extracto de granada, presentaron desde la primera semana un cambio de color, de un amarillo fuerte a un marrón intenso. Después de 30 días, se observó fragmentación, que continuó de manera constante hasta una degradación severa (Fig. 3). Este comportamiento indica que la película con el extracto es fotodegradable, lo que la hace ideal para su uso como empaque en las condiciones climáticas locales.



**Figura 3.** Películas a los 60 días de enterramiento en el suelo

## 2. Aplicación en las fresas.

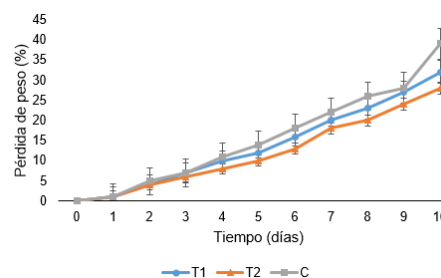
En la figura 4 se muestran los empaques aplicados a las fresas. Las reacciones enzimáticas y no enzimáticas que ocurren en la fresa durante el almacenamiento, resultan en un ablandamiento excesivo de la textura, pérdida de funciones nutricionales y reducción de la vida útil.



**Figura 4.** Fresas depositadas en los empaques. (a) QS/PEG; (b) QS/PEG/EX. Dos tratamientos, tres repeticiones.

### 2.1 Pérdida de peso

Hasta el día 3, la pérdida de peso fue similar para los tratamientos y el control. A partir del día 4, el control comenzó a perder más peso que las fresas con los tratamientos. Durante los 10 días del ensayo, la pérdida para los dos tratamientos fue gradual y sostenida, alcanzando un máximo de 32% para T, 28% para T2 y 39% para el control (Fig. 5).



**Figura 5.** Pérdida de peso de fresas durante 10 días de almacenamiento. Promedio  $\pm$  desviación estándar de 10 mediciones por tratamiento.

### 2.2 Ensayos fisicoquímicos

En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos en el día 10. El análisis ANOVA de todos los datos mostró diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) en T2 para firmeza y acidez titulable, en comparación con T1 y el control. La firmeza es un indicador clave de la calidad de las fresas, mientras que la acidez titulable está relacionada con el sabor y la estabilidad de las propiedades antioxidantes.



Esto sugiere que el tratamiento T2 puede retrasar la pérdida de textura de las fresas y mantener un perfil de sabor más fresco, preservando sus propiedades nutricionales. En consecuencia, ese tipo de empaque podría ser más efectivo en la conservación de la calidad nutricional de las fresas durante el almacenamiento, haciéndolas más atractivas para los consumidores y reduciendo su desperdicio.

**Tabla 1.** Valores de los ensayos FQ en la fresa al día 10

ID	Firmeza (N)	pH	SST (°Brix)	Acidez titulable
T1	2.3	3.73	7.67	0.88
T2	2.6	3.63	6.33	0.92
Ctrl	0.7	3.72	8.67	0.62

T1 = QS/PEG; T2 = QS/PEG/EX; Ctrl = Empaque comercial. Datos representativos del día 10. Análisis estadístico de todos los datos y gráficas no se muestran.

### Conclusiones.

El extracto de granada influyó en el comportamiento fisicoquímico de la película de quitosano. Aunque el extracto redujo la elasticidad, las mantuvo dúctiles y resistentes para elaborar empaques con capacidad de contener alimentos. La propiedad de barrera a la luz y la capacidad antifúngica son atributos deseables para preservar la calidad de los alimentos y prolongar su vida útil. La película CS/PEG/EX mantuvo la humedad de las fresas y redujo significativamente su pérdida de firmeza y la acidez titulable después de 9 días de almacenamiento y evitó la proliferación de microorganismos en comparación con el empaque comercial. Se concluye que las películas enriquecidas con extracto de cáscara de granada, tienen potencial para ser utilizadas como empaque activo de alimentos, debido a sus propiedades y comportamiento ecológico.

### Agradecimientos.

Se agradece al Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo a esta investigación a través de la beca otorgada a Teresa Darlen Carrillo-Castillo (No. Becaria 447478).

### Referencias.

1. Anis, A. & Pal, K. Essential Oil-Containing Polysaccharide-Based Edible Films and Coatings for Food

2. Security Applications. (2021). Pirsra, S., Karimi Sani, I., Pirouzifard, M. K. & Erfani, A. Smart film based on chitosan/Melissa officinalis essences/ pomegranate peel extract to detect cream cheeses spoilage. *Food Addit. Contam. Part A* **37**, 634–648 (2020).
3. Priyadarshi, R. & Rhim, J. W. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **62**, 102346 (2020).
4. Mehdizadeh, T., Tajik, H., Langroodi, A. M., Molaei, R. & Mahmoudian, A. Chitosan-starch film containing pomegranate peel extract and Thymus kotschyianus essential oil can prolong the shelf life of beef. *Meat Sci.* **163**, 108073 (2020).
5. Santana, A. A. & Kieckbusch, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. *Brazilian J. Chem. Eng.* **30**, 835–845 (2013).
6. He, L. H., Xue, R., Yang, D., Liu, Y. & Song, R. Effects of blending chitosan with peg on surface morphology, crystallization and thermal properties. *Chinese J. Polym. Sci.* **27**, 501 (2009).
7. Yuan, G., Lv, H., Yang, B., Chen, X. & Sun, H. Physical Properties, Antioxidant and Antimicrobial Activity of Chitosan Films Containing Carvacrol and Pomegranate Peel Extract. *Molecules* **20**, 11034–11045 (2015).
8. Potrč, S., Glaser, T. K., Vesel, A., Ulrih, N. P. & Zemljič, L. F. Two-layer functional coatings of chitosan particles with embedded catechin and pomegranate extracts for potential active packaging. *Polymers (Basel)*. **12**, (2020).
9. Singh, B., Singh, J. P., Kaur, A. & Singh, N. Antimicrobial potential of pomegranate peel: a review. *Int. J. Food Sci. Technol.* **54**, 959–965 (2019).
10. Rongai, D. *et al.* Effect of pomegranate peel extract on shelf life of strawberries: computational chemistry approaches to assess antifungal mechanisms involved. *J. Food Sci. Technol.* **55**, 2702–2711

- (2018).
11. Roy, S. & Rhim, J. W. Preparation of pectin/agar-based functional films integrated with zinc sulfide nano petals for active packaging applications. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **207**, 111999 (2021).
  12. Srisa, A. & Harnkarnsujarit, N. Antifungal films from trans-cinnamaldehyde incorporated poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) for bread packaging. *Food Chem.* **333**, 127537 (2020).
  13. Klinmalai, P., Srisa, A., Laurenza, Y., Katekhong, W. & Harnkarnsujarit, N. Antifungal and plasticization effects of carvacrol in biodegradable poly(lactic acid) and poly(butylene adipate terephthalate) blend films for bakery packaging. *Lwt* **152**, 112356 (2021).
  14. Zhang, X. *et al.* Development of multifunctional food packaging films based on chitosan, TiO<sub>2</sub> nanoparticles and anthocyanin-rich black plum peel extract. *Food Hydrocoll.* **94**, 80–92 (2019).
  15. Ordon, M., Nawrotek, P., Stachurska, X. & Mizielińska, M. Polyethylene Films Coated with Antibacterial and Antiviral Layers Based on CO<sub>2</sub> Extracts of Raspberry Seeds, of Pomegranate Seeds and of Rosemary. *Coatings* **11**, 1179 (2021).