



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

NANOMATERIALES SENSIBLES A pH BASADOS EN ÓXIDO DE GRAFENO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ARTURO RODRÍGUEZ MORALES

TUTOR: DR. GUSTAVO ADOLFO ZELADA GUILLÉN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Joaquín Palacios Alquisira	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Josefina de Gyves Marciniak	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Emilio Bucio Carrillo	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Secretario	Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva	ICAT, UNAM

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 110, Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema

Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

Sustenta

Q. Arturo Rodríguez Morales

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM por aceptarme como alumno.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgarme la beca 628793.

A la Facultad de Química (FQ) de la UNAM, por permitirme el uso de sus instalaciones, servicios y recursos humanos adecuados para realizar este proyecto.

A los proyectos de financiamiento PAPIIT de DGAPA-UNAM (IA204018), SEP-CONACYT Ciencia Básica (283975) y PAIP de la FQ-UNAM (5000-9158).

Al Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén y a la Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla por su tutoría durante el desarrollo de este proyecto, les agradezco su confianza y asesoría en mi formación académica.

Al H. Jurado, por el tiempo invertido en la revisión y retroalimentación de este trabajo.

Al personal técnico de la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI), por el apoyo brindado en todo lo que he necesitado.

A mis amigos y compañeros por todo el apoyo brindado durante todo este valioso tiempo en el desarrollo de este trabajo.

Un especial agradecimiento a Mari Padme, por su invaluable apoyo durante mi estancia en el posgrado.

A mis hermanos, Caro, Móni y Feli.

De igual manera quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mis padres Arturo y Jovita, por su comprensión y cariño que siempre me han demostrado.

Índice

1. Resumen	1
2. Objetivos	1
2.1 Objetivo general	1
2.2 objetivos particulares	1
3. Hipótesis	2
4. Antecedentes	2
4.1. Polímeros sensibles a estímulos	2
4.2. Nanomateriales y Nanocompuestos	3
4.3. Grafeno	4
5. Sección experimental	7
5.1. Generalidades	7
5.2. Polimerización y caracterización de los polímeros derivados de PAMA	9
5.3. Síntesis y caracterización de material híbrido OG-g-MAE	9
5.4. Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos derivados OG-g-PAMA	10
5.5. Síntesis y caracterización de nanocompuestos derivados de OG/PAMA	11
5.6. Estudios de grado de hinchamiento	11
6. Resultados y discusión	12
6.1. Polimerización y caracterización de los polímeros derivados de PAMA.	12
6.2. Síntesis y caracterización del material híbrido OG-g-MAE.	12
6.3. Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos derivados OG-g-PAMA	12
6.4. Síntesis y caracterización de nanocompuestos derivados de OG/PAMA	13
6.5. Estudio de las características térmicas de los polímeros derivados de PAMA.	13
6.6. Estudio de las características térmicas del material híbrido OG-g-MAE	14
6.7. Estudio de las características térmicas de los nanomateriales híbridos derivados del OG-g-PAMA	15
6.8. Estudio de las características térmicas de los materiales derivados del OG/PAMA . . .	17

6.9. Estudios de grado de hinchamiento	18
6.10. Estudios de Microscopia Electrónica de Barrido	20
7. Conclusiones	22
8. Bibliografía	23
9. Apéndice	25

ABREVIATURAS

AMA	Ácido metacrílico
ATR	Reflectancia Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)
BisAm	<i>N,N'</i> -Metilen-bis-acrilamida
br	Señal ancha (broad)
CD ₃ OD	Metanol deuterado
cm ⁻¹	1/cm
EDC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida
FTIR	Infrarrojo por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)
<i>g</i>	Injertado (grafted)
h	Horas
IR	Infrarrojo
m	Multiplete
MAE	2-Metacrilato de aminoetilo
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscope)
MeOH	Metanol
mg	Miligramo
m _h	Masa de la muestra húmeda
m _s	Masa de la muestra seca
MHz	Megahercio
mL	Mililitro
mmol	Milimol
NHS	<i>N,N'</i> -hidroxisuccinimida
nm	Nanómetros
OG	Óxido de grafeno
OH	Grupo hidroxilo
PAMA	Poli(ácido metacrílico)

PSA	Persulfato de amonio
ppm	Partes por millón
T	Temperatura
T _d	Temperatura de descomposición
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilendiamina
TGA	Análisis Termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)
δ	Desplazamiento químico en ppm
ι	Entrecruzado (interlaced)
v _{C-H}	Vibración del enlace C-H
v _{C=N}	Vibración del doble enlace C=N
v _{OH}	Vibración del enlace C-O
μL	Microlitros
°C	Grados centígrados
¹ H RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón

1. Resumen

El objetivo de este trabajo es sintetizar nanomateriales híbridos y nanocompósitos, utilizando materias primas económicas, para posteriormente analizar el efecto de la estabilidad térmica al variar la cantidad de iniciador y la cantidad de agente entrecruzante de estos nanomateriales para su posterior estudio de grado de hinchamiento.

Este trabajo de investigación contribuye al entendimiento de la química de los nanomateriales híbridos y nanocompósitos derivados de óxido de grafeno (OG) y poli(ácido metacrílico) (PAMA), en los cuales se examina el grado de hinchamiento ante un estímulo químico de tipo pH, con el objetivo de poder crear nuevos sistemas a partir del diseño y síntesis de diferentes nanomateriales que presenten propiedades y características específicas.

Para realizar esta investigación, se diseñaron y sintetizaron los nanomateriales híbridos y nanocompósitos correspondientes, los cuales contiene sitios capaces de interactuar por enlaces tipo puente de hidrógeno, al igual que contienen grupos funcionales de tipo ácido carboxílico en las cadenas de polímero, lo que permite que estos materiales sean sensibles ante el pH mediante procesos de protonación y desprotonación.

Los nanomateriales obtenidos se caracterizaron por las técnicas de infrarrojo y análisis termogravimétrico, al igual que para el análisis morfológico se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido.

Los nanomateriales híbridos y nanocompósitos derivados del óxido de grafeno y poli(ácido metacrílico) fueron sometidos a estudios de grado de hinchamiento variando el pH del medio, en donde se observó que los nanomateriales presentan mayor grado de hinchamiento a altos valores de pH. El diseño de dichos nanomateriales permite la formación de sistemas supramoleculares que han sido objeto de estudio debido al gran número de posibilidades de empleo como sistemas sensibles ante estímulos químicos de tipo pH.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar los nanomateriales híbridos derivados de OG injertado con PAMA (OG-g-PAMA), así como la preparación de nanocompósitos derivados del OG y PAMA (OG/PAMA), variando la proporción de iniciador (PSA) y de agente entrecruzante (BisAm), para estudiar tanto la estabilidad térmica, como sus respuestas al grado de hinchamiento ante estímulo químico de tipo pH.

2.2. Objetivos particulares

Sintetizar en solución los polímeros lineales derivados de PAMA empleando como iniciador persulfato de amonio (PSA) en diferentes proporciones a 0.1 % m/m y 0.5 % m/m.

Sintetizar el nanomaterial óxido de grafeno injertado con *N*-hidroxisuccinimida (OG-g-NHS) por medio del acoplamiento EDC/NHS controlando el pH para a partir del producto anterior, obtener el derivado óxido de grafeno injertado con 2-metacrilato de aminoetilo (OG-g-MAE)

y utilizar a éste como conector entre el OG y el PAMA en las posteriores versiones de nanomateriales híbridos OG-g-PAMA.

Sintetizar los nanomateriales híbridos derivados de OG-g-PAMA utilizando PSA como iniciador en las proporciones de 0.1 % m/m y 0.5 % m/m y BisAm como agente entrecruzante en proporciones 0.1 % m/m, 0.3 % m/m y 0.5 % m/m.

Preparar nanocompósitos derivados de OG/PAMA a partir de los polímeros previamente sintetizados al utilizar PSA en las proporciones 0.1 % m/m y 0.5 % m/m.

Realizar estudios de TGA de los nanomateriales derivados de OG-g-PAMA y de los nanocompósitos derivados de OG/PAMA, para evaluar el efecto de la cantidad de iniciador y de agente entrecruzante en la estabilidad térmica de estos materiales.

Realizar estudios de grado de hinchamiento como función del pH de los nanomateriales derivados de OG-g-PAMA y de los nanocompósitos derivados de OG/PAMA, para evaluar el efecto de la cantidad de iniciador y de agente entrecruzante.

3. Hipótesis

La síntesis de nanomateriales híbridos OG-g-PAMA y nanocompósitos OG/PAMA, darán una respuesta al grado de hinchamiento en términos de sensibilidad al pH, en función de las proporciones de iniciador y agente entrecruzante.

4. Antecedentes

4.1. Polímeros sensibles a estímulos

En los últimos años, se ha mostrado mucho interés en el desarrollo de la síntesis de polímeros con propiedades modulables y diversas, de forma que faciliten hallar aplicaciones en muchas áreas. Como ejemplo relevante, se puede destacar el caso de los hidrogeles. Los hidrogeles son polímeros formados a partir de una red tridimensional de cadenas poliméricas lineales unidas mediante la reticulación de éstas a través de interacciones no covalentes (ion-ion, ion-dipolo, coordinación, enlaces de hidrógeno, etc.), o bien mediante enlaces covalentes. Estos materiales son polímeros hidrofílicos, capaces de absorber grandes cantidades de agua, disoluciones salinas o disoluciones fisiológicas, por lo que han encontrado aplicaciones diversas, como en el caso de los materiales súper absorbentes, e incluso en el diseño de sistemas capaces de responder diferenciadamente ante estímulos externos de tipo físicos y químicos.¹

Un procedimiento eficaz para modificar polímeros, con el fin de obtener hidrogeles, es la copolimerización por injerto, a partir de monómeros vinílicos en las cadenas principales y en presencia de reticuladores. La copolimerización radicalaria por injerto con diversos monómeros puede llevarse a cabo con diferentes iniciadores de manera rápida y fácil de implementar en el laboratorio.² La química detrás de las redes de hidrogel se puede entender mejor en términos de la presencia de grupos funcionales capaces de interactuar con las

moléculas de agua del medio, como pueden ser: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CONHR}$, $-\text{CONH}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, etc.³

La **Figura 1** muestra el comportamiento de hinchamiento y deshinchamiento de las redes de hidrogel ante estímulos físicos y químicos. Los estímulos físicos incluyen temperatura, campo eléctrico o magnético, luz, presión y sonido, mientras que los estímulos químicos incluyen pH, composición del disolvente, fuerza iónica y especies moleculares. A este tipo de hidrogeles también se les conoce como polímeros sensibles a estímulos o “inteligentes”.⁴ La respuesta de los polímeros sensibles a estímulos puede regularse al variar el porcentaje de agente entrecruzante durante la reacción de polimerización. Un aumento del grado de entrecruzamiento reducirá el volumen libre dentro de la estructura de la red del hidrogel, reduciendo el tamaño de los poros, en donde el grado de hinchazón en respuesta a los cambios en el entorno externo del hidrogel podría ser tan drástico que el fenómeno se conoce como colapso del volumen o transición de fase.⁵

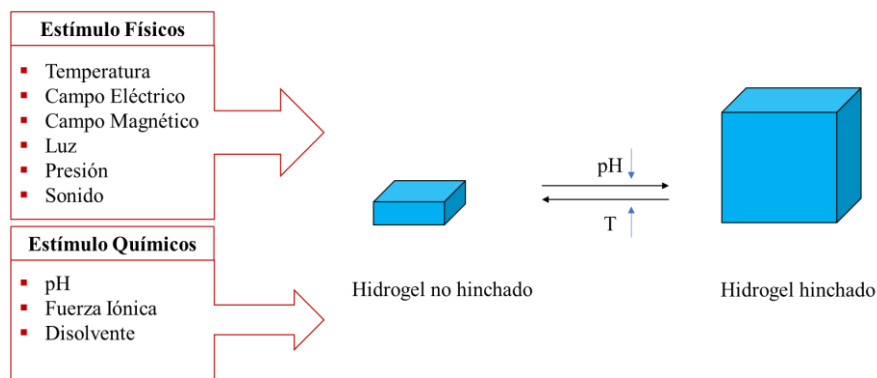


Figura 1. Ejemplo del Comportamiento de hinchamiento y deshinchamiento de la red de hidrogel ante la variación de temperatura o pH.

4.2. Nanomateriales y nanocompuestos

La nanotecnología es la ciencia, ingeniería y tecnología llevadas a cabo a escala nanométrica, ocupándose del estudio y manipulación de materiales que se encuentran en el intervalo de aproximadamente 1 a 10^2 nm. En química, este intervalo de tamaño se asocia con coloides, micelas, polímeros, moléculas muy grandes o agregados supramoleculares. Asimismo, la nanotecnología controla la materia a su nivel atómico, por lo que las propiedades macroscópicas como la resistencia, dureza, durabilidad, etc. de la materia se ven considerablemente afectadas al manipular sus estructuras en la escala nanométrica. Estos materiales nanoestructurados se pueden crear con diversas dimensionalidades. Existen principalmente tres configuraciones dimensionales que se pueden utilizar para categorizar a los nanomateriales:⁶

- a) 0D, involucra a la materia de tamaño tan reducido en sus tres dimensiones, de tal forma que puede ser considerada sin dimensión (nanoclusters, puntos cuánticos, nanopartículas).
- b) 1D, se refiere a nanoestructuras fibrilares o tubulares, cuyos diámetros se encuentran en la escala nanométrica, mientras que sus longitudes pueden estar por arriba de la nanoescala (nanofilamentos, nanobarras y nanotubos).

- c) 2D, son estructuras en forma de lámina con longitud y ancho que pueden ser mayores a la escala nanométrica, pero grosor de dimensiones dentro de nanoescala (nanocapas, nanopelículas y nanoláminas).

En este contexto, un nanomaterial híbrido consiste en un soporte nanométrico funcionalizado covalentemente con compuestos orgánicos, inorgánicos o biomoleculares, ya sea en la superficie o dentro de la nanoestructura, o viceversa, es decir, soportes orgánicos, inorgánicos o biomoléculas funcionalizados con nanoestructuras.⁷ La funcionalización de nanoestructuras permite mejorar las propiedades de la superficie del material como puede ser la hidrofiliidad, la hidrofobicidad, así como la interacción con otras moléculas, alterando la reactividad de la superficie lo que conlleva a que se modulen, en general, las propiedades de los nanomateriales.

Existen otros tipos de materiales, los nanocompuestos, que son materiales que se caracterizan por la dispersión homogénea de partículas de dimensiones nanométricas dentro de una matriz sólida, por ejemplo, polimérica.⁸ Estos sistemas han tenido gran aceptación debido a las propiedades mecánicas y térmicas mejoradas con respecto a las matrices prístinas (por ejemplo, los polímeros en su estado natural). Entre las nanoestructuras que están siendo muy utilizadas para obtener nanocompuestos poliméricos se encuentran: las nanocerámicas, nanopartículas metálicas, así como distintos alótropos de carbono (fullerenos, nanotubos de carbono, diferentes tipos de grafeno, nanodiamante), etc. De todos ellos, el grafeno ocupa un lugar destacado y está permitiendo abrir nuevas vías de desarrollo de materiales funcionales. Precisamente, sus excelentes propiedades y su obtención a partir de un material barato como es el grafito, es lo que explica el interés por este material.⁹ Sin embargo, las propiedades de los nanocompuestos de polímeros basados en grafeno dependen principalmente de sus condiciones de procesamiento. La efectividad de estas mejoras se relaciona directamente con el grado de dispersión del grafeno dentro de la matriz polimérica.¹⁰

4.3. Grafeno

El carbono es la materia prima para la vida y la base de toda la química orgánica. Debido a la variedad de alótropos del carbono, los sistemas basados en él muestran un número ilimitado de diferentes estructuras, con una variedad igualmente grande de propiedades físicas. Estas propiedades físicas son, en gran parte, el resultado de la dimensionalidad de estas estructuras.¹¹ Entre las propiedades únicas e impresionantes que muestran los alótropos de carbono como son los nanotubos o el grafeno, destacan: transporte electrónico inusual, alta conductividad térmica, transparencia óptica e impermeabilidad a líquidos y gases

Cabe destacar que el grafeno es la estructura básica de todos los otros alótropos de carbono como se representa en la **Figura 2**. El plegamiento de las hojas de grafeno da lugar a los alótropos de diferentes dimensionalidades como son los fullerenos de dimensión cero y los nanotubos de carbono unidimensional y al apilarse dan lugar al grafito que es tridimensional. Aunque estos nanomateriales provienen de las láminas de grafeno, las propiedades químicas y físicas de todos éstos son bastante diferentes.¹²

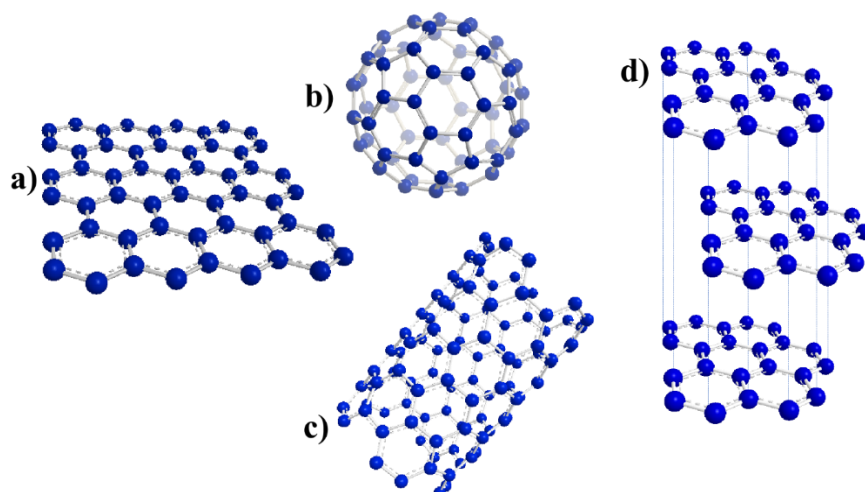
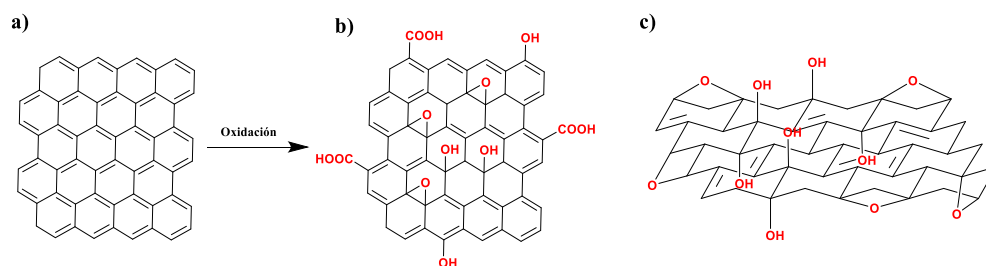


Figura 2. Estructura de los diferentes alótropos de carbono **a)** Grafeno, **b)** Fulereo C_{60} , **c)** Nanotubos de carbono y **d)** Grafito.

En este sentido, como se muestra en el **Esquema 1**, el óxido de grafeno es la contraparte de grafeno químicamente funcionalizado, especialmente con grupos $-COOH$, $-OH$ y epóxidos, los cuales permiten que se puedan fijar químicamente en su superficie diferentes compuestos, como pueden ser materiales poliméricos. Por este motivo se ha impulsado el estudio de la viabilidad de síntesis de nanomateriales derivados de grafeno injertado principalmente con polímeros sensibles a estímulos.

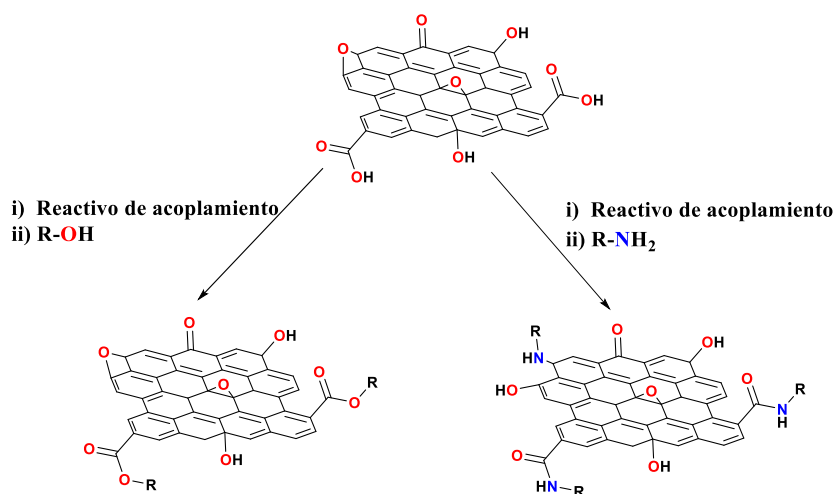


Esquema 1. Estructura de **a)** Grafeno, **b)** óxido de grafeno y **c)** modelo tridimensional propuesta para el óxido de grafeno ¹³.

Una amplia gama de reacciones que aprovechan los ácidos carboxílicos para diversas derivatizaciones se han desarrollado a lo largo del progreso de la química orgánica, y muchas de estas reacciones han sido aplicadas al óxido de grafeno, principalmente las reacciones de acoplamiento. De esta manera, estas reacciones de acoplamiento requieren la activación del grupo ácido usando diferentes reactivos, siendo los más comunes: cloruro de tionilo ($SOCl_2$), *N*-(3-Dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida (EDC), *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), o hexafluorofosfato de 1-óxido-3-(bis(dimetilamino)metileno)-3H-[1,2,3]triazolo[4,5-b]piridina (HATU). La adición posterior de reacciones funcionales conteniendo especies nucleofílicas, tales como aminas o hidroxilos, da como resultado grupos funcionales unidos covalentemente a las láminas del óxido de grafeno mediante la formación de amidas o ésteres.¹⁴

Se han explorado diferentes técnicas para la funcionalización covalente de óxido de grafeno, con un gran enfoque a las relacionadas con la preparación de materiales con fines biológicos,

en particular, biosensores para pequeñas biomoléculas (glucosa, dopamina, etc.), proteínas y detección de ADN.¹⁰ En el **Esquema 2** se abarcan principalmente la esterificación y la amidación en los grupos carboxilo.

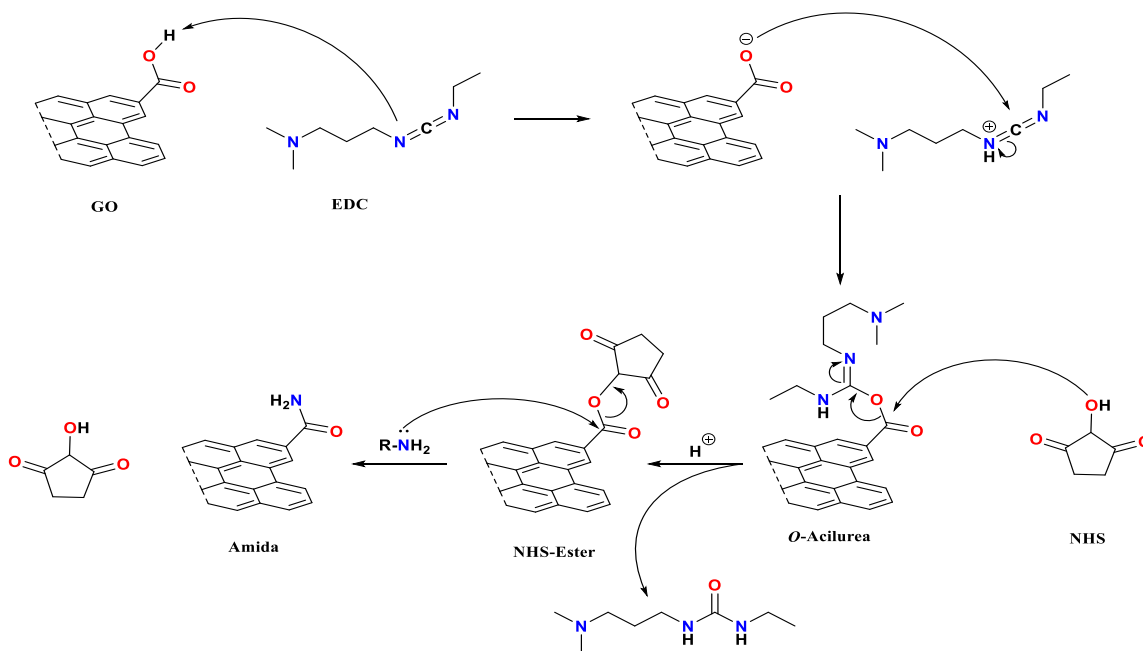


Esquema 2. Funcionalización de óxido de grafeno por esterificación (izquierda) y amidación (derecha).

El acoplamiento EDC/NHS, es un método muy utilizado, para activar los carboxilos presentes en la superficie de óxido de grafeno, obteniéndose los ésteres activos de NHS. Dado que las aminas presentes en una molécula funcional, oligómero o proteína pueden reaccionar con el éster-NHS activo. Lo que da lugar fácilmente a un enlace amida en la superficie del óxido de grafeno.¹⁵

La NHS se usa a menudo con EDC para mejorar la eficiencia de la reacción. Mediante una reacción de adición del EDC a los ácidos carboxílicos presentes en la superficie del óxido de grafeno, donde se forma la intermediaria *O*-acilurea, a continuación, se forma el éster de NHS por ataque nucleofílico a la *O*-acilurea. El NHS es desplazado fácilmente por el ataque nucleofílico de los grupos amino primarios del reactivo empleado. La amina primaria forma un enlace amida con el grupo carboxilo y un producto secundario se libera como un derivado de urea soluble. Esta reacción presenta un alto rendimiento en condiciones óptimas de reacción. El éster de NHS es considerablemente más estable que la *O*-acilurea intermediaria, favoreciendo la reacción con la amina primaria.¹⁶

La funcionalización covalente de polímeros en láminas de grafeno y sus derivados, tiene amplias posibilidades debido a los grupos funcionales presentes en la superficie de óxido de grafeno. Dicha tarea puede ser llevada a cabo, por ejemplo, si se aprovechan estos grupos funcionales para fijar covalentemente moléculas que contengan segmentos susceptibles de participar en reacciones sucesivas de polimerización, por ejemplo, grupos acrílicos. Sin embargo, la funcionalización no covalente, que generalmente depende de enlaces de tipo puente de hidrógeno o interacciones π - π , es más fácil de llevar a cabo sin modificar la estructura química de las hojas de óxido de grafeno, y proporciona medios efectivos que se pueden adaptar a sistemas electrónicos con excelentes propiedades mediante la interacción de óxido de grafeno con estos compuestos.



Esquema 3. Reacción de acoplamiento de un ligando R-NH₂ a la superficie de óxido de grafeno.

Las interacciones de apilamiento π - π ocurren entre anillos aromáticos o en sistemas π conjugados, por tal motivo, con el fin de funcionalizar grafeno con polímeros mediante el apilamiento π - π , como estrategia se utilizan polímeros con cadenas que contengan restos de pireno al extremo de las cadenas de polímero.¹⁷ Asimismo, los enlaces de hidrógeno pueden ser aprovechados en la funcionalización no covalente de óxido de grafeno con polímeros que contengan grupos adecuados, como amidas o ácidos carboxílicos, de tal manera que estos interactúen con los grupos OH y COOH superficiales del sustrato.

5. Sección Experimental

5.1. Generalidades

Los reactivos se adquirieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin ningún tratamiento previo. En la **Tabla 1** se presenta el proveedor y la pureza de cada uno de los diferentes reactivos utilizados. El AMA se trató por medio de una destilación a presión reducida a 74°C, para eliminar el inhibidor incorporado.

Tabla 1. Proveedor y la pureza de los diferentes reactivos utilizados.

Reactivo	Marca	Pureza (%)
AMA	Sigma-Aldrich	99
BisAm	Sigma-Aldrich	99
EDC	Sigma-Aldrich	98
MAE	Sigma-Aldrich	90
MES	Sigma-Aldrich	99
NHS	Sigma-Aldrich	98
OG	Sigma-Aldrich	99
PSA	Sigma-Aldrich	98
TEMED	Sigma-Aldrich	99

El poli(ácido metacrílico) (PAMA) se polimerizó empleando como iniciador PSA en diferentes proporciones (**0.1%**: 7.5×10^{-5} mmol, **0.5%**: 3.8×10^{-3} mmol). Como acelerador se empleó TEMED en proporción equimolar al PSA. Los polímeros obtenidos se purificaron por diálisis usando membranas de límite de corte 5000 Da y se caracterizaron mediante ^1H RMN, IR y TGA. Asimismo, tanto el TEMED como el PSA se prepararon previamente en disolución acuosa a una concentración de 20% m/v. La reacción se efectuó de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura.¹⁸ Donde se realizó la polimerización en solución de los hidrogeles derivados de poli [(ácido acrílico)-co-(ácido metacrílico)], en presencia de persulfato de amonio como iniciador.

En la síntesis de OG-*g*-NHS, los ácidos carboxílicos que se encuentran en la superficie del óxido de grafeno se activaron por medio de acoplamiento EDC/NHS controlando el pH, de acuerdo con la literatura¹⁸. Posteriormente, a partir del OG-*g*-NHS se obtuvo el OG-*g*-MAE, el cual se utilizó como conector entre el OG y el PAMA. El OG-*g*-MAE obtenido se caracterizó mediante IR y TGA.

Se sintetizaron nanomateriales híbridos derivados de OG-*g*-PAMA, partiendo de OG-*g*-MAE y AMA. Empleando PSA como iniciador a diferentes proporciones (0.1 % y 0.5 %) y BisAm como agente entrecruzante a diferentes cantidades (**0.1%**: 1.1×10^{-2} mmol, **0.2%**: 2.2×10^{-2} mmol, **0.5%**: 5.6×10^{-2} mol).

Se prepararon nanocompuestos derivados del OG, como segundo componente se utilizó PAMA anteriormente nombrado. Finalmente, se hicieron los estudios de grado de hinchamiento, en el cual los nanomateriales híbridos, así como los nanocompuestos se analizaron midiendo variaciones en la masa a diversos valores de pH y a temperatura ambiente.

Durante todos los experimentos se utilizó agua desionizada obtenida de un desionizador Barnstead Nanopure marca “Thermo Scientific”. Se utilizó un medidor de pH portátil marca “Amprobe” modelo Tem. Pen-Type Water Quality Meter.

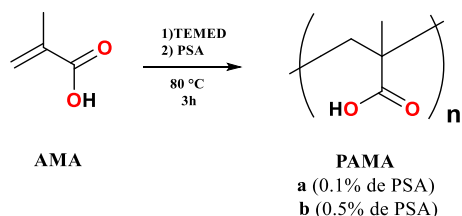
Los experimentos de ^1H RMN se realizaron en un espectrómetro de 400 MHz modelo Unity INOVA marca “Varian” y se utilizó como disolvente CD_3OD . Los espectros de IR se

obtuvieron con un espectrofotómetro de FTIR marca Perkin-Elementer Spectrum 400 en la región de 400 a 4000 cm^{-1} en pastilla de KBr.

Los estudios morfológicos se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido modelo JSM-7610F Scanning Electron Microscope (SEM). El análisis de TGA se realizó en un instrumento TGA4000 en atmósfera de N_2 a 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

Estos servicios se proporcionaron en la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) de la Facultad de Química, UNAM.

5.2. Polimerización y caracterización de los polímeros derivados de PAMA



Esquema 4. Síntesis de los polímeros **a** y **b**.

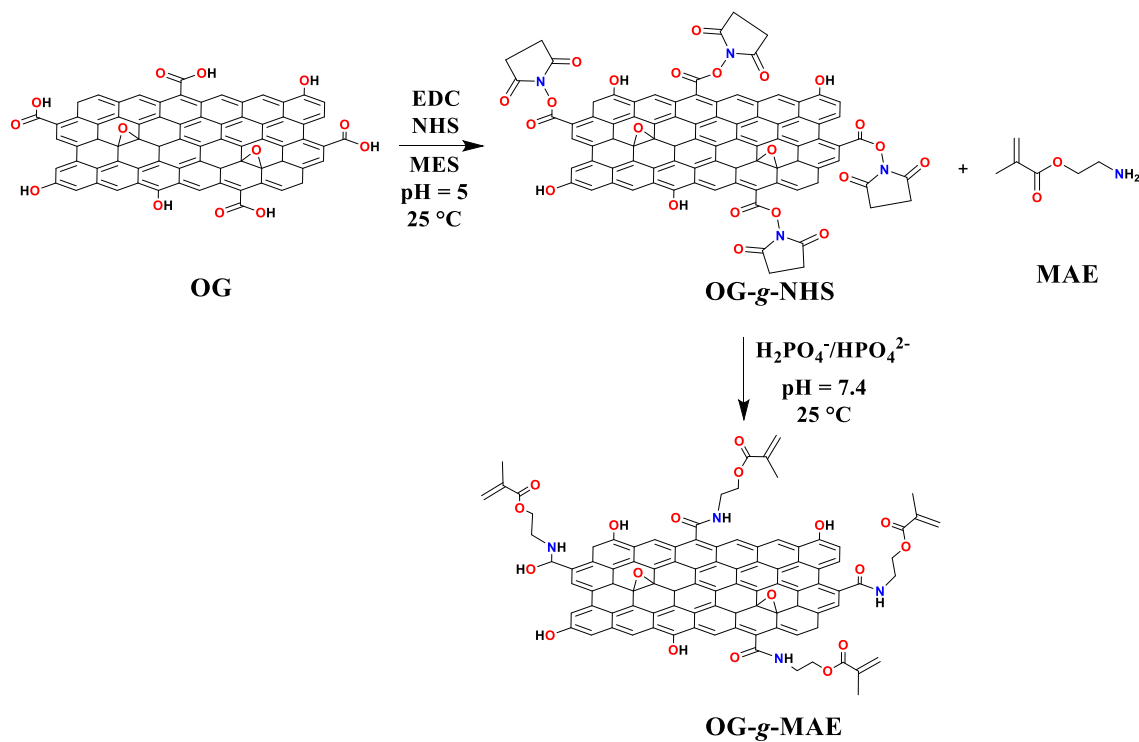
En un matraz se agregó 5 mL de una disolución 0.4 M de AMA (172 mg, 2 mmol), se añadió la disolución de TEMED (**0.1%**: 0.44 μL ; 0.09 mg; 7.5×10^{-4} mmol, **0.5%**: 2.2 μL ; 0.44 mg; 3.77×10^{-3} mmol), en seguida se le adicionó la disolución de PSA (**0.1%**: 0.86 μL ; 0.172 mg; 7.5×10^{-4} mmol, **0.5%**: 4.3 μL ; 0.86 mg; 3.8×10^{-3} mmol). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 3 h a 80 $^\circ\text{C}$. Los productos obtenidos se purificaron por diálisis durante siete días, se llevaron a sequedad y se enviaron a caracterización mediante ^1H RMN, IR y TGA. Se obtuvieron polímeros sólidos y translúcidos con rendimientos del 99 % en ambos casos.

a: ^1H RMN (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.08\text{-}1.88$ (br, m), 1.89-2.00 (br, m). (FTIR)/ cm^{-1} 3201 (ν_{OHst}), 2964 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1701 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1152 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 456 $^\circ\text{C}$.

b: ^1H RMN (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.08\text{-}1.88$ (br, m), 1.891-2.00 (br, m). (FTIR)/ cm^{-1} 3185 (ν_{OHst}), 2976 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1638 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1152 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 462 $^\circ\text{C}$.

5.3. Síntesis y caracterización de material híbrido OG-g-MAE

En un matraz se agregó 70 mL de una suspensión acuosa de óxido de grafeno al 1 % m/v, se añadieron 3.5 mmol de EDC, disuelto en una disolución buffer pH=5, preparada a una concentración 50 mM de MES, manteniendo la reacción en agitación durante 15 minutos. Seguidamente se agregaron 7 mmol NHS disuelto en una disolución buffer pH=5 también preparada con MES a la misma concentración. La mezcla de reacción se dejó reaccionando durante 20 min. El producto obtenido se filtró empleando una membrana de nylon de 7 mm y 5 μm de diámetro de poro, se lavó con agua fría, se llevó a sequedad a 80 $^\circ\text{C}$ por 24 h.

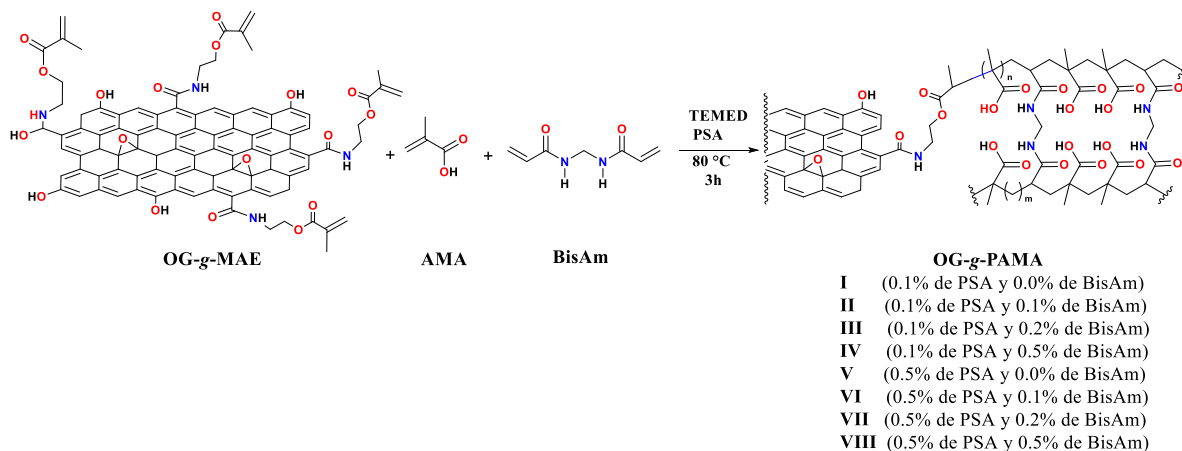


Esquema 5. Síntesis de OG-g-MAE.

Posteriormente, a partir de una disolución buffer pH= 7.4 de fosfatos 1 mM, se preparó 50 mL de una suspensión de OG-g-NHS al 1 % m/v. A dicha suspensión, se adicionaron 2.6 mmol de MAE disuelto en la misma matriz buffer descrita anteriormente. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 20 min. El producto obtenido se filtró empleando una membrana de nylon de 7 mm y 5 μ m de diámetro de poro, se lavó con agua fría, se secó en estufa a 80 °C por 24 h y se envió a caracterización mediante IR y TGA.

(FTIR)/ cm^{-1} 3353 ($\nu_{\text{N-Hst}}$), 2974 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 2868 ($\nu_{\text{N-Cst}}$), 1730 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1610 ($\nu_{\text{C=Cst}}$) 1513 (ν_{CH2st}), 1242 ($\nu_{\text{C-Nst}}$), 1188 ($\nu_{\text{-CH3st}}$), 832 ($\nu_{\text{-CH2st}}$). Td (TGA): 358 °C.

5.4. Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos derivados OG-g-PAMA



Esquema 7. Síntesis de los nanomateriales híbridos derivados de OG-g-PAMA.

En 5 mL de una disolución 0.4 M de AMA (172 mg, 2 mmol) se preparó una suspensión de OG-g-MAE (43 mg). A la mezcla de reacción se le agregó la disolución de BisAm (**0.1%**: 8.6 μL ; 1.72 mg; 1.1×10^{-2} mmol, **0.2%**: 17.2 μL ; 3.45 mg; 2.2×10^{-2} mmol, **0.5%**: 43.0 μL ; 8.6 mg; 5.6×10^{-2} mol), seguidamente se le agregaron una disolución de TEMED (**0.1%**: 0.44 μL ; 0.09 mg; 7.5×10^{-4} mmol, **0.5%**: 2.2 μL ; 0.44 mg; 3.77×10^{-3} mmol). Finalmente se agregó la disolución de PSA (**0.1%**: 0.86 μL ; 0.172 mg; 7.5×10^{-4} mmol, **0.5%**: 4.3 μL ; 0.86 mg; 3.8×10^{-3} mmol). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 3 h a 80 °C. El producto obtenido se filtró empleando una membrana de nylon de 7 mm y 5 μm de diámetro de poro, se lavó con agua fría, se secó en una estufa a 80 °C por 24 h y se envió a caracterización mediante IR, TGA y SEM.

I: (FTIR)/ cm^{-1} 3442 ($\nu_{\text{O-Hst}}$), 2920 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1706 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1160 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 307 °C.

II: (FTIR)/ cm^{-1} 3434 ($\nu_{\text{O-Hst}}$), 2934 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1700 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1108 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 375 °C.

III: (FTIR)/ cm^{-1} 3430 ($\nu_{\text{O-Hst}}$), 2904 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1698 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1110 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 301 °C.

IV: (FTIR)/ cm^{-1} 3438 ($\nu_{\text{O-Hst}}$), 2940 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1690 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1088 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 328 °C.

V: (FTIR)/ cm^{-1} 3426 ($\nu_{\text{O-Hst}}$), 2918 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1700 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1108 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 367 °C.

VI: (FTIR)/ cm^{-1} 3434 ($\nu_{\text{O-Hst}}$), 2942 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1702 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1096 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 390 °C.

VII: (FTIR)/ cm^{-1} 3414 ($\nu_{\text{O-Hst}}$), 2934 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1712 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1090 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 359 °C.

VIII: (FTIR)/ cm^{-1} 3440 ($\nu_{\text{O-Hst}}$), 2960 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1736 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1110 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 342 °C.

5.5. Síntesis y caracterización de nanocompósitos derivados de OG/PAMA

Se prepararon 5 mL de una suspensión acuosa utilizando 40 mg de OG, se adicionaron 10 mg del polímero **a** o **b** derivado del PAMA, para obtener finalmente dos nanocompósitos con concentración nominal 20% m/m de polímero. La mezcla se mantuvo en sonicación durante 5 min a temperatura ambiente. El producto obtenido se filtró empleando una membrana de nylon de 7 mm y 5 μm de diámetro de poro, se lavó con agua fría, se secó a 80 °C por 24 h y se envió a caracterización mediante IR, TGA y SEM.

1: (FTIR)/ cm^{-1} 3420 ($\nu_{\text{O-Hst}}$), 2928 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1560 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1126 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 378 °C.

2: (FTIR)/ cm^{-1} 3432 ($\nu_{\text{O-Hst}}$), 2928 ($\nu_{\text{C-Hst}}$), 1566 ($\nu_{\text{C=Ost}}$), 1098 ($\nu_{\text{-CH}_3\text{st}}$). Td (TGA): 375 °C.

5.6. Estudios de grado de hinchamiento

Se prepararon ocho disoluciones individuales a diferentes valores de pH, por dilución de HCl concentrado, el estudio se realizó en un intervalo de $8 \geq \text{pH} \geq 1$. Los valores de pH se obtuvieron al sumergir en cada una de las diferentes disoluciones un dispositivo medidor de pH. Posteriormente, se usaron 10 mg de cada una de las láminas de nanomateriales híbridos y se sumergieron durante 15 min en cada una de las disoluciones de diferentes valores de pH. Finalmente, se retiró el exceso de disolución utilizando papel filtro y se obtuvo la masa de los especímenes. El cálculo del grado de hinchamiento se hizo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Hinchamiento (\%)} = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100$$

Donde m_s y m_h son las masas de la película seca y húmeda, respectivamente. Los datos obtenidos se analizaron mediante una gráfica de pH vs Hinchamiento porcentual.

6. Resultados y discusión

6.1. Polimerización y caracterización de los polímeros derivados de PAMA

El polímero **a** se obtuvo como un sólido transparente y duro con un excelente rendimiento del 99 %. De la misma manera, el polímero **b** se obtuvo como un sólido duro que presentó alta transparencia, con un excelente rendimiento del 99 %.

Los polímeros **a** y **b** se sintetizaron mediante polimerización radicalaria. La identidad de estos polímeros fue corroborada mediante los espectros obtenidos de ^1H RMN (ver **Apéndice, Fig. 6**), en donde se utilizó MeOH deuterado como disolvente. Las señales comprendidas en el intervalo de 1.08 a 1.88 ppm se atribuyen a los CH_3 presentes en la cadena de los polímeros. De la misma manera a un desplazamiento que va desde 1.89 a 2.00 ppm se observa una señal ancha que pertenece a los CH_2 .

Al analizar los espectros de IR se identifican los grupos funcionales característicos (ver **Apéndice, Fig. 7**). En los cuales se observan bandas anchas de 3200 cm^{-1} a 3185 cm^{-1} características del estiramiento del enlace O-H. En intervalo de 1700 cm^{-1} a 1680 cm^{-1} se aprecia una banda amplia, que corresponde a la vibración del enlace C=O, esto confirma la presencia de los ácidos carboxílicos presentes en la cadena polimérica. Siguiendo el mismo análisis, de 2980 cm^{-1} a 2960 cm^{-1} se observa una banda correspondiente al estiramiento simétrico del enlace C-H, en 1152 cm^{-1} , se observan una banda característica de la vibración del enlace $-\text{CH}_3$, con lo anterior se confirma la presencia de los grupos alquilo presentes en la cadena del polímero.

6.2. Síntesis y caracterización del material híbrido OG-g-MAE

El nanomaterial híbrido OG-g-MAE, se obtuvo a partir del nanomaterial OG-g-NHS, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.3. El producto se obtiene como un polvo de color negro.

Con respecto al espectro de IR (ver **Apéndice, Fig. 8**), en 3353 cm^{-1} se observa una señal ancha de poca intensidad característica de las vibraciones del enlace N-H y en 2868 cm^{-1} una señal asignada al estiramiento del enlace N- CH_2 , esto confirman la presencia de la amina secundaria. Seguidamente se confirma la presencia del grupo metilo con un doblete característico en 1188 cm^{-1} . En 1610 cm^{-1} se observa una banda de poca intensidad característica de la vibración del enlace C=C, de la misma manera, en 832 cm^{-1} se observa una banda de menor intensidad, lo cual permite confirmar la presencia del enlace $=\text{CH}_2$. En comparación con el OG prístino, estas bandas no se observan, lo que nos indica que el OG-g-MAE se logró sintetizar.

6.3. Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos derivados OG-g-PAMA

La metodología seguida para llevar a cabo la síntesis de los materiales híbridos derivados del OG-g-PAMA se basa en la reacción de polimerización radicalaria, en solución acuosa. Estos nanomateriales se obtuvieron siguiendo la metodología descrita en la sección 5.4. Todos

estos materiales se obtuvieron como polvos de color negro, los cuales presentan una funcionalización que van de 3.5 % hasta 10.6 % (**Tabla 2**).

Tabla 2. Funcionalización porcentual, para los polímeros derivados de OG-g-PAMA utilizando 0.1% y 0.5% de iniciador.

Material	Iniciador (%)	BisAm (%)	Funcionalización (%)
I	0.1	0	4.9
II	0.1	0.1	4.2
III	0.1	0.2	5.5
IV	0.1	0.5	3.5
V	0.5	0	9.0
VI	0.5	0.1	10.6
VII	0.5	0.2	7.9
VIII	0.5	0.5	8.8

Al analizar los espectros de IR de estos nanomateriales (ver **Apéndice, Fig. 9 y Fig. 10**), se confirma la presencia de los grupos funcionales característicos. En primer lugar, se observan bandas anchas que van desde 3450 cm^{-1} a 3350 cm^{-1} , éstas se atribuyen primordialmente a la vibración del enlace O-H. Seguidamente se aprecia bandas amplias en el intervalo de 1740 cm^{-1} a 11690 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del enlace C=O, confirmándose la presencia del grupo funcional ácido carboxílico. Asimismo, se corrobora la presencia de grupos alquilo, observándose señales de 2960 cm^{-1} a 2930 cm^{-1} atribuida al estiramiento simétrico del enlace C-H. En seguida, las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces N-H, N-C, C=C y =CH₂, presentes en OG-g-MAE, no se consiguieron evaluar, principalmente porque son menor intensidad. Todos estos cambios observados en los espectros, indican que se logró la síntesis de los nanomateriales derivados del OG-g-PAMA.

6.4. Síntesis y caracterización de nanocompuestos derivados de OG/PAMA

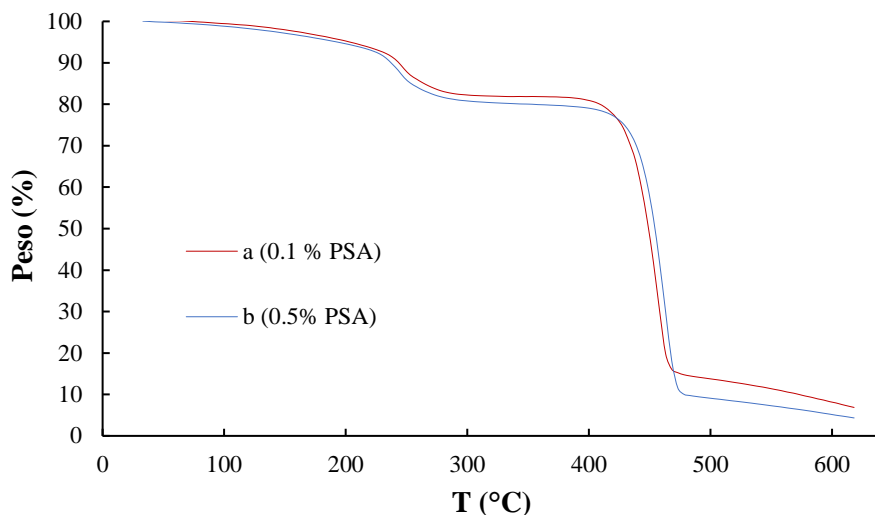
Los nanocompuestos **1** y **2** se obtuvieron como láminas delgadas de color negro con una superficie brillante. Con respecto al espectro de IR, se logró identificar a los grupos funcionales presentes en los componentes de dichos nanomateriales.

Con respecto al infrarrojo obtenido (ver **Apéndice, Fig. 11**), en **1** y **2**, se observa una banda ancha característica de la vibración del enlace O-H en 3420 cm^{-1} y 3432 cm^{-1} , respectivamente. En ambos casos, en 2928 cm^{-1} se aprecia una señal de menor intensidad que corresponde al estiramiento asimétrico del enlace C-H. En el mismo orden, en 1566 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} se observa una banda de gran intensidad que se atribuye al estiramiento del enlace C=O.

6.5. Estudio de las características térmicas de los polímeros derivados de PAMA

El comportamiento térmico de los polímeros **a** y **b**, se manifiesta con la presencia de dos pérdidas de peso durante el calentamiento. La primera pérdida se observa en 246 °C y 248 °C , respectivamente. Esto se a la descomposición de los grupos funcionales oxigenados

más termolábiles. En 456 °C y 462 °C, se observa una segunda caída que es producida principalmente por la descomposición de los residuos de la cadena del polímero.

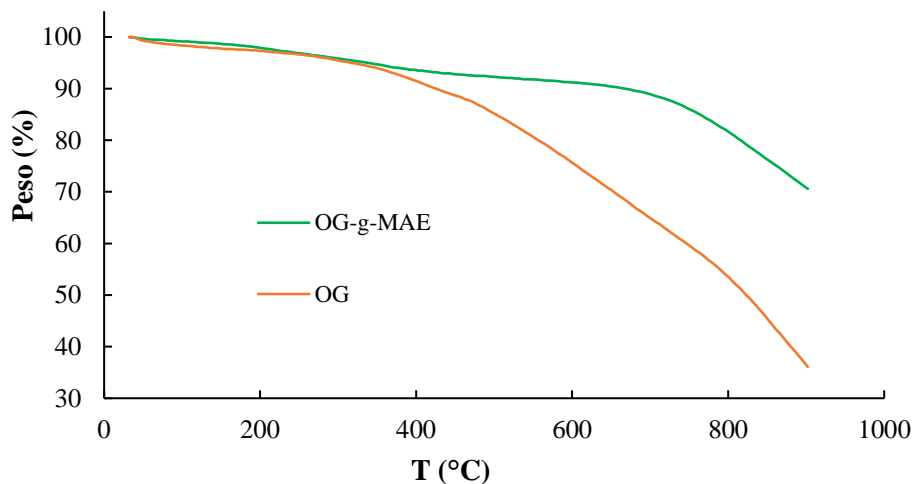


Gráfica 1. Curvas de TGA de los polímeros derivados de PAMA.

Se aprecia que al utilizar mayor cantidad de PSA, aumenta la temperatura de descomposición. Este comportamiento térmico se atribuye principalmente que al utilizar menor cantidad de iniciador, se esperan cadenas de polímero de mayor longitud.

6.6. Estudio de las características térmicas del material híbrido OG-g-MAE

Al analizar detalladamente la **Gráfica 1**, se observa, en el caso del OG-g-MAE una $T_{10}= 662$ °C pérdida de masa que se relaciona con la degradación. Mientras que la degradación del OG prístino presenta una $T_{10}= 422$ °C, de acuerdo con estos resultados hay una diferencia significativa en el comportamiento térmico, debido a las diferencias estructurales y químicas entre estos dos materiales.



Gráfica 1. Curvas de TGA del óxido de grafeno y del nanomaterial OG-g-MAE.

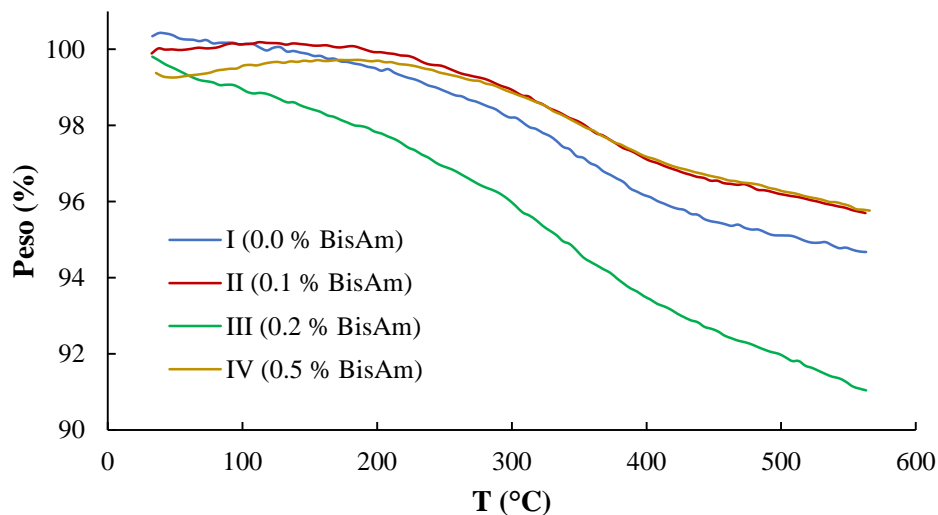
El comportamiento térmico del material OG-g-MAE puede apreciarse mejor en la **Tabla 3**, donde se reportan los valores de T_5 y T_{10} , mientras que a la temperatura máxima (900 °C) de análisis se obtuvo de pérdida del 30 %.

Tabla 3. Valores de T_5 y T_{10} para OG y OG-g-MAE.

Material	T_5 (°C)	T_{10} (°C)
OG	312	422
OG-g-MAE	337	662

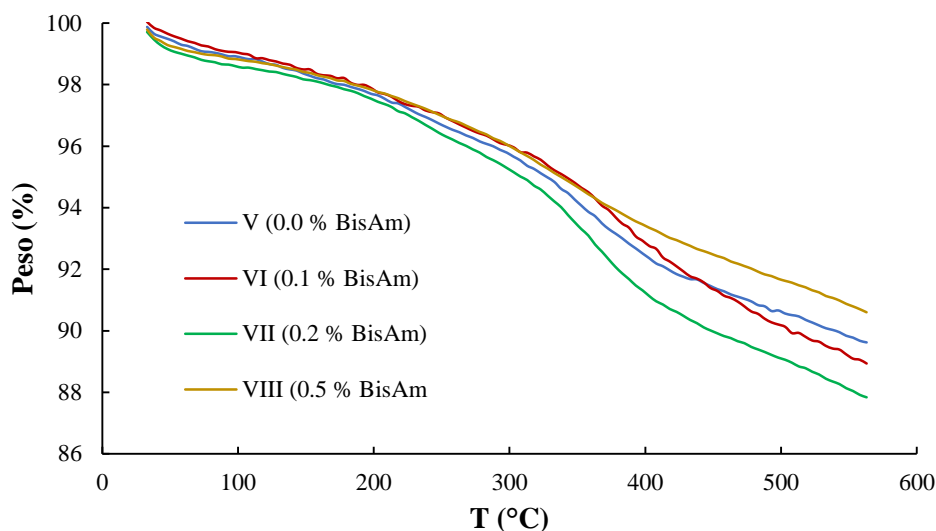
6.7. Estudio de las características térmicas de los nanomateriales híbridos derivados del OG-g-PAMA

De acuerdo con los resultados mostrados en los termograma presentes en la **Gráfica 2**. Con respecto al óxido de grafeno prístino, los materiales derivados de OG-g-PAMA sintetizados al utilizar 0.1 % de iniciador, presentan una disminución de la temperatura de degradación, de la misma manera en la **Gráfica 3**, se observa que al utilizar 0.5 % de iniciador, se da el mismo comportamiento, donde éstos materiales se degradan a una menor temperatura con relación al óxido de grafeno.



Gráfica 2. Curvas de TGA de los nanomateriales derivados de OG-g-PAMA utilizando 0.1 % de iniciador.

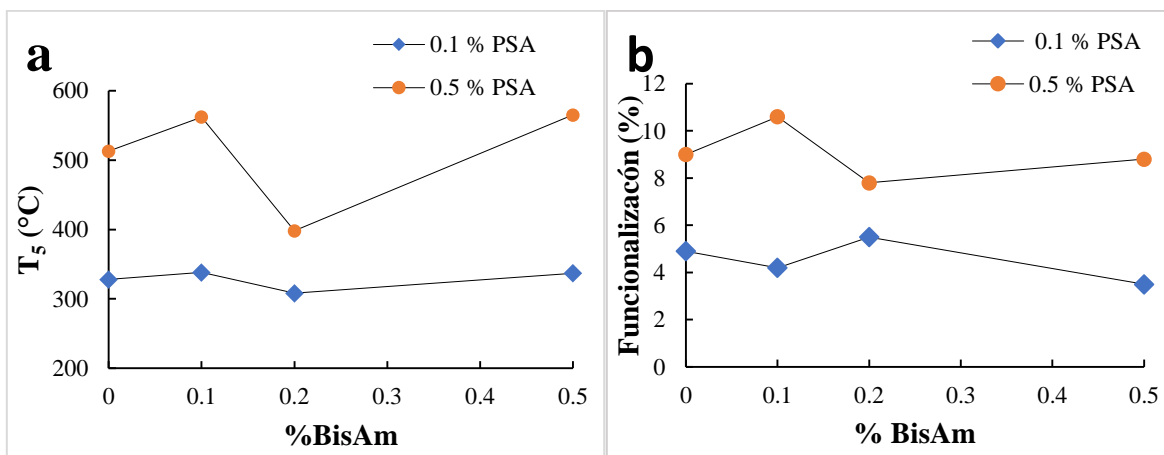
Al analizar la **Gráfica 3**, se observa que el comportamiento térmico de los materiales derivados de OG-g-PAMA se manifiesta con la pérdida de masa durante el calentamiento, esto se puede atribuir principalmente a la presencia de grupos funcionales oxigenados.



Gráfica 3. Curvas de TGA de los nanomateriales derivados de OG-g-PAMA obtenidos al 0.5 % de iniciador.

Al analizar las temperaturas a las cuales se observan pérdidas acumulativas equivalentes a 5 %, el panel **a** de la **Gráfica 4**, el comportamiento térmico se atribuye principalmente a la cantidad de iniciador utilizada en la síntesis, donde se observa que al aumentar la cantidad de iniciador a 0.5 %, aumenta la temperatura de descomposición de estos materiales.

En el panel **b** se observa que al utilizar 0.5 % de iniciador se obtiene mayor funcionalización, estos valores se encuentran en el intervalo que va de 7.8 % hasta 10.6 %. Mientras que al disminuir la cantidad de iniciador a 0.1 %, la funcionalización disminuye de 3.5 % hasta 5.5 %.



Gráfica 4. Análisis del agente entrecruzante **a)** % BisAm vs T_5 y **b)** % BisAm vs % Funcionalización.

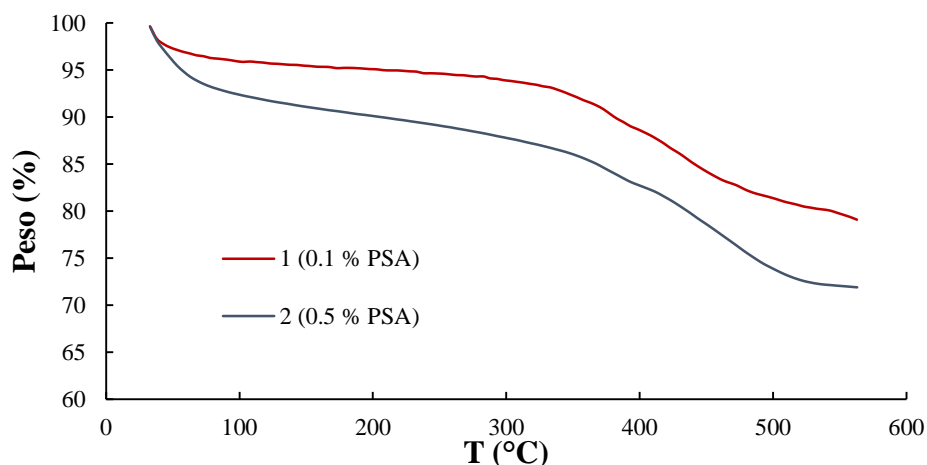
Por último, en la **Tabla 5**, se reportan los valores de las temperaturas a las cuales se observan pérdidas acumulativas equivalentes a 5 % y 10 %. En ellas, se puede observar una tendencia congruente con lo discutido anteriormente.

Tabla 5. Temperaturas de pérdida equivalentes T_5 en masa, para los polímeros derivados de OG-g-PAMA utilizando 0.1% y 0.5% de iniciador.

Material	Iniciador (%)	BisAm (%)	T_5 (°C)
I	0.1	0	513
II	0.1	0.1	562
III	0.1	0.2	358
IV	0.1	0.5	565
V	0.5	0	328
VI	0.5	0.1	338
VII	0.5	0.2	308
VIII	0.5	0.5	337

6.8. Estudio de las características térmicas de los materiales derivados del OG/PAMA

En la **Gráfica 5** se muestra el termograma de los materiales derivados de OG/PAMA, donde se observa en ambos casos una pérdida paulatina de peso, atribuida al desprendimiento de especies gaseosas derivadas principalmente de los grupos funcionales oxigenados más termolábiles. Donde se observa el efecto que tienen las cadenas de PAMA en la estabilidad térmica de los nanocompuestos **1** y **2**. La diferencia de temperatura de descomposición, se atribuye al tamaño de las cadenas de polímero. En primer lugar, para el material **1**, al utilizar menor cantidad de iniciador, se esperan cadenas de mayor longitud, en consecuencia se espera una mayor superficie de contacto con la superficie del óxido de grafeno. Finalmente, al aumentar la cantidad de iniciador cinco veces, se obtienen cadenas más cortas de polímero, lo que ocasiona que estas tengan menos puntos de interacción con el óxido de grafeno. En consecuencia, se necesita menor energía térmica para apartarlas de la superficie de óxido de grafeno.



Gráfica 5. Curvas de TGA de los nanocompuestos derivados de OG/PAMA.

Complementariamente, en la **Tabla 6**, se resumen los valores de T_5 y T_{10} correspondientes a dichos materiales. En donde se observan valores de $T_5 = 207$ °C y $T_{10} = 382$ °C para el

nanocompósito **1**. Asimismo, para el nanocompósito **2** se observan valores de $T_5 = 207\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_{10} = 382\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la temperatura máxima de análisis se obtuvieron valores de pérdida de 21 % y 29 %, respectivamente.

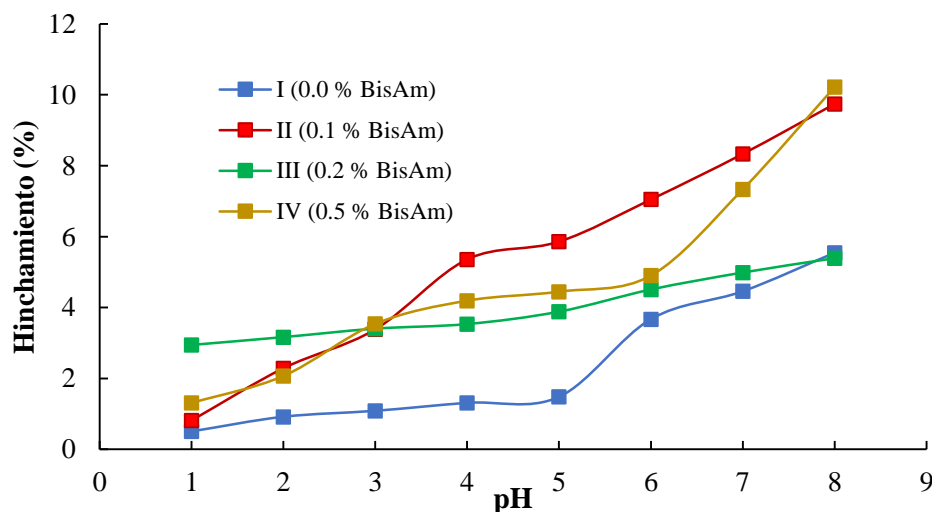
Tabla 6. Temperaturas de pérdida equivalentes a T_5 y T_{10} en masa, para los materiales derivados de OG/PAMA utilizando 0.1% y 0.5% de iniciador.

Material	Iniciador (%)	T_5 ($^\circ\text{C}$)	T_{10} ($^\circ\text{C}$)
1	0.1%	207	382
2	0.5%	58	203

6.9. Estudios de grado de hinchamiento

Los resultados de grado de hinchamiento como una función del pH, de los nanomateriales derivados de OG-g-PAMA sintetizados al utilizar 0.1 % de iniciador, se muestran en la **Gráfica 6**. En estas curvas se observa que en todos los casos se obtiene un grado de hinchamiento máximo a los valores más altos de pH. Esto se puede explicar considerando que a valores de pH básicos, los ácidos carboxílicos presentes en la cadena de PAMA, se encuentran desprotonados, por lo tanto, esto favorece la repulsión de cadenas, lo que provoca un aumento de volumen excluido por una mayor penetración de moléculas de agua en la matriz polimérica del nanomaterial.

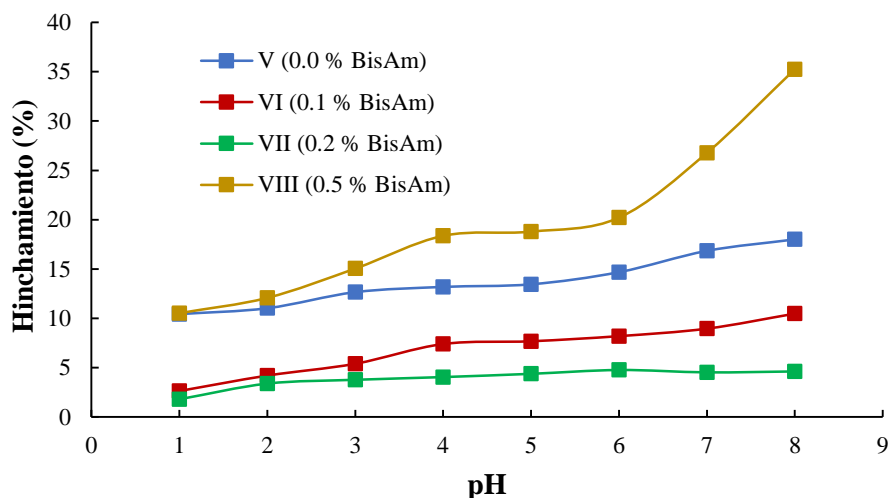
Estos materiales experimentan cambios importantes al ser sometidos a medios con diferentes valores de pH. En general los que contienen agente entrecruzante, presentan mayor grado de hinchamiento, siendo el nanomaterial **I**, ausente de agente entrecruzante, el que muestra un menor porcentaje de hinchamiento.



Gráfica 6. Curvas de % Hinchamiento vs pH de los nanomateriales derivados de OG-g-PAMA obtenidos al 0.1 % de iniciador.

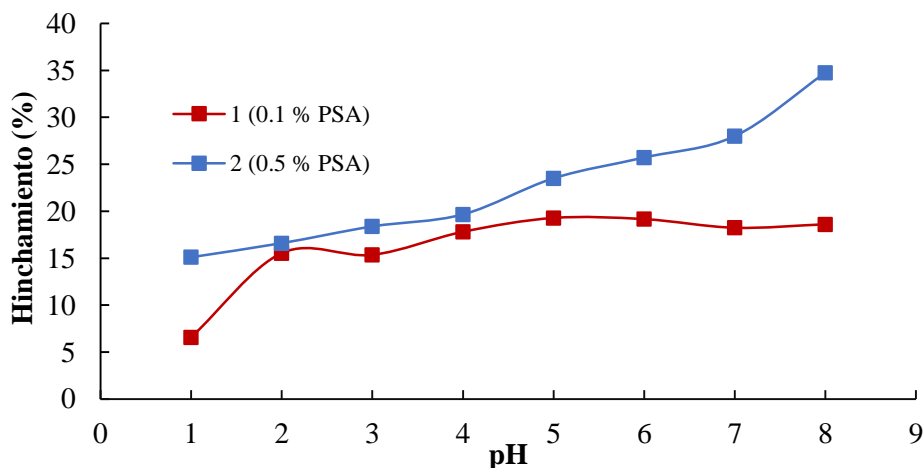
En la **Gráfica 7** se muestran las curvas obtenidas de los estudios de porcentaje de hinchamiento con respecto al pH de los nanomateriales híbridos derivados de OG-g-PAMA obtenidos al utilizar 0.5 % de iniciador. En ellos se observa que la capacidad de hinchamiento

fue mayor cuando los nanomateriales se sometieron a valores altos de pH, causado principalmente por las mismas interacciones presentes en los nanomateriales derivados de OG-g-PAMA obtenidos al 0.1 % de iniciador. Este tipo de comportamiento muestra que al variar la cantidad de agente entrecruzante se generan cambios importantes en el grado de hinchamiento de estos nanomateriales, siendo el nanomaterial **VIII**, el que muestra un mayor porcentaje de hinchamiento.



Gráfica 7. Curvas de % Hinchamiento vs pH los nanomateriales derivados de OG-g-PAMA obtenidos al 0.5 % de iniciador.

En la **Gráfica 8** se observa el efecto del pH sobre el hinchamiento de los nanocompósitos **1** y **2** derivados del OG/PAMA. En donde se observa que a valores altos de pH, los nanocompósitos presentan un mayor hinchamiento, como resultado de la desprotonación de los grupos ácidos carboxílicos presentes en la cadena de PAMA. Asimismo, se observa que el nanocompósito **2** presenta mayor grado de hinchamiento con respecto al nanocompósito **1**, y a su vez estos nanocompósitos presentan mayor grado de hinchamiento que los nanomateriales derivados de OG-g-PAMA.



Gráfica 8. Curvas de % Hinchamiento vs pH los nanocompósitos derivados de OG/PAMA.

6.10. Estudios de Microscopia Electrónica de Barrido

En la **Figura 3** se presentan las micrografías a diferentes magnificaciones (de 100 μm a 2000 μm) de los nanomateriales híbridos derivados de OG-g-PAMA sintetizados al utilizar 0.1 % de iniciador. En las imágenes de la primera columna, se observa en todos los casos, la formación de una superficie rugosa formada por elementos de la misma naturaleza estructural.

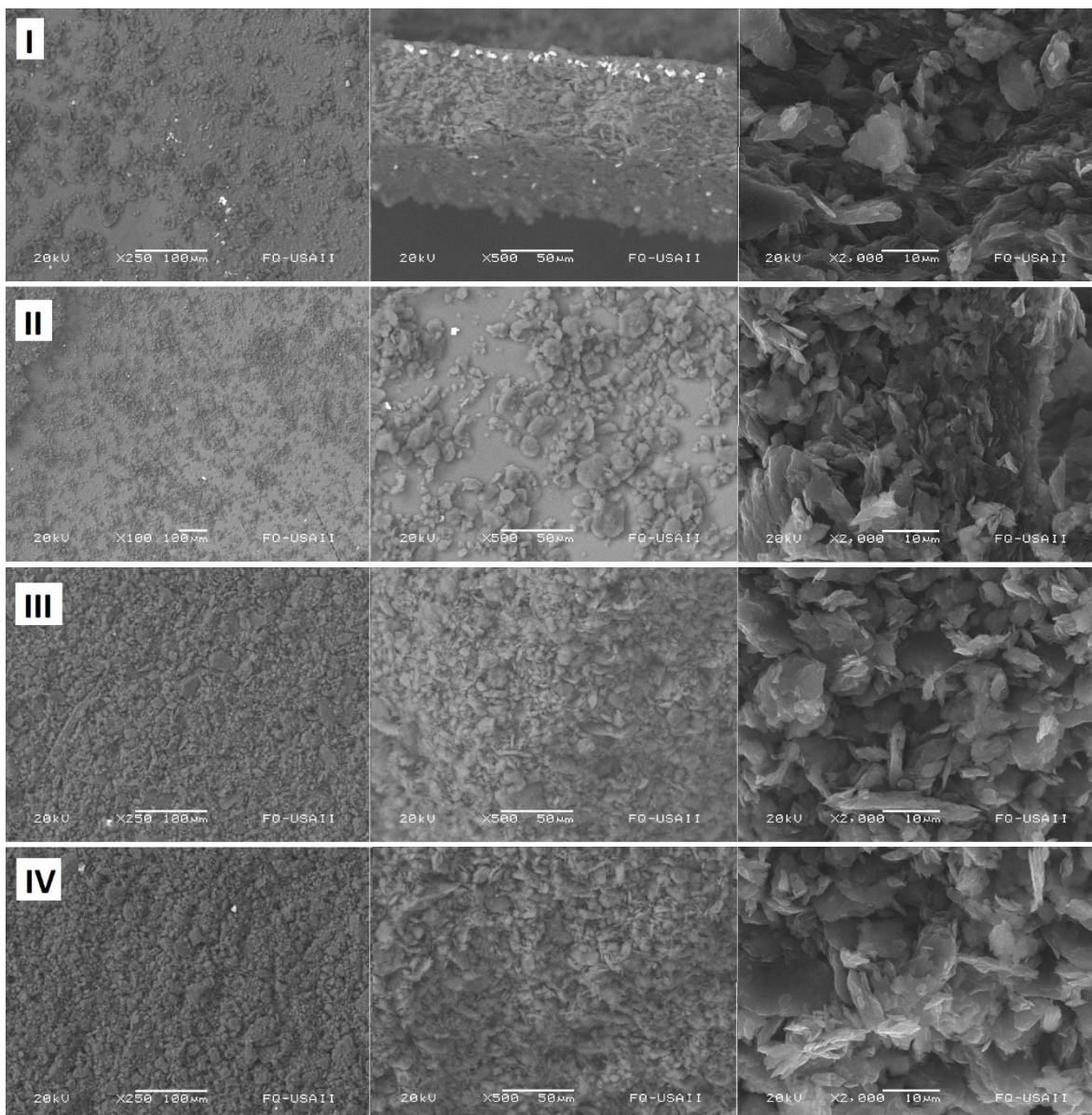


Figura 3. Imágenes SEM de los nanomateriales híbridos derivados de OG-g-PAMA, obtenidos al utilizar 0.1 % de iniciador.

Al analizar distintos campos de la muestra, a una mayor magnificación, se puede comprobar la presencia de agregados, los cuales presentan cierto grado de adhesión mutua. Estos siguen un patrón aparentemente laminar con amplias regiones de vacío; dichos autoensamblados

presentan una distribución de tamaños que van desde 5 μm hasta 30 μm , lo cual nos indica que no existe semejanza en cuanto al tamaño de los autoensamblados.

En la **Figura 4**, se presentan las micrografías a diferentes magnificaciones de los nanomateriales híbridos derivados del OG-g-PAMA que se obtuvieron al utilizar 0.5 % de iniciador. En la primera columna, se muestran las imágenes a magnificaciones que van de 100X hasta 250X, en las que se observa un comportamiento repetitivo, aparentemente constituida por aglomerados los cuales se encuentran adheridos entre sí.

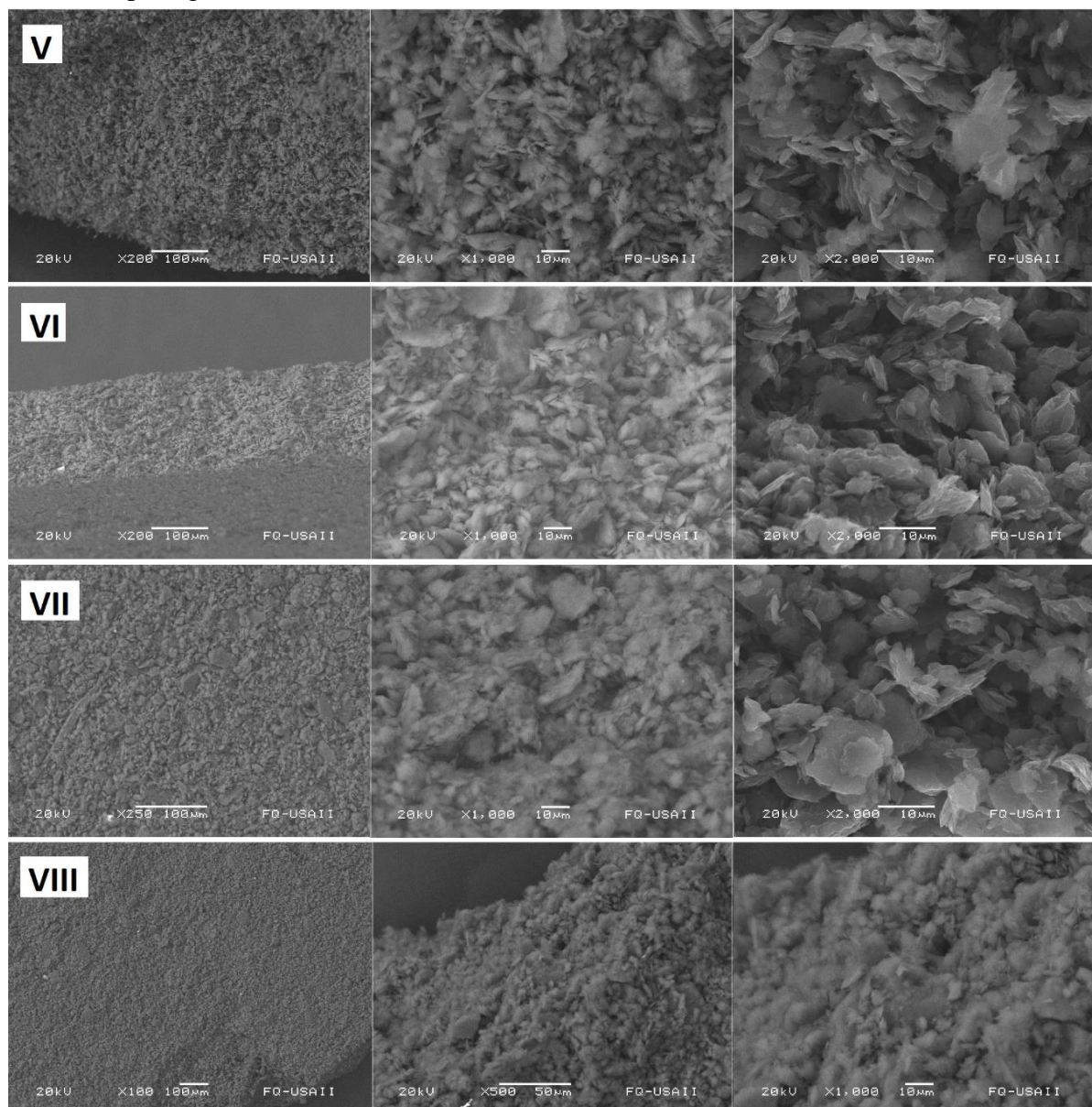


Figura 4. Imágenes de SEM de los nanomateriales híbridos derivados de OG-g-PAMA, obtenidos al utilizar 0.5 % de iniciador.

Al analizar otro campo de las muestras, a una mayor magnificación (500X y 1000X), se corrobora lo anteriormente observado, dicho aglomerados se encuentran agrupados y distribuidos de manera equitativa en la superficie del material. En la última columna se

muestran las imágenes de SEM a una magnificación de 1000X y 2000X. En estas micrografías se observa que dichos autoensamblados se encuentran distribuidos de manera equitativa, los cuales presentan tamaños desde 5 nm hasta 25 nm. Al igual que las micrografías de la **Figura 3**, se pueden observar aglomerados formados aparentemente por la superposición de las láminas de OG-g-PAMA.

En la **Figura 5**, en la primera imagen de cada columna se puede apreciar que ambos materiales presentan una superficie plana, en la cual no se observa ningún otro tipo de material autoensamblado. A una mayor magnificación (500X y 1000X), se puede apreciar una interfaz que se encuentra separada, lo cual es un indicativo de la falta de compatibilidad que existe entre el OG y el PAMA.

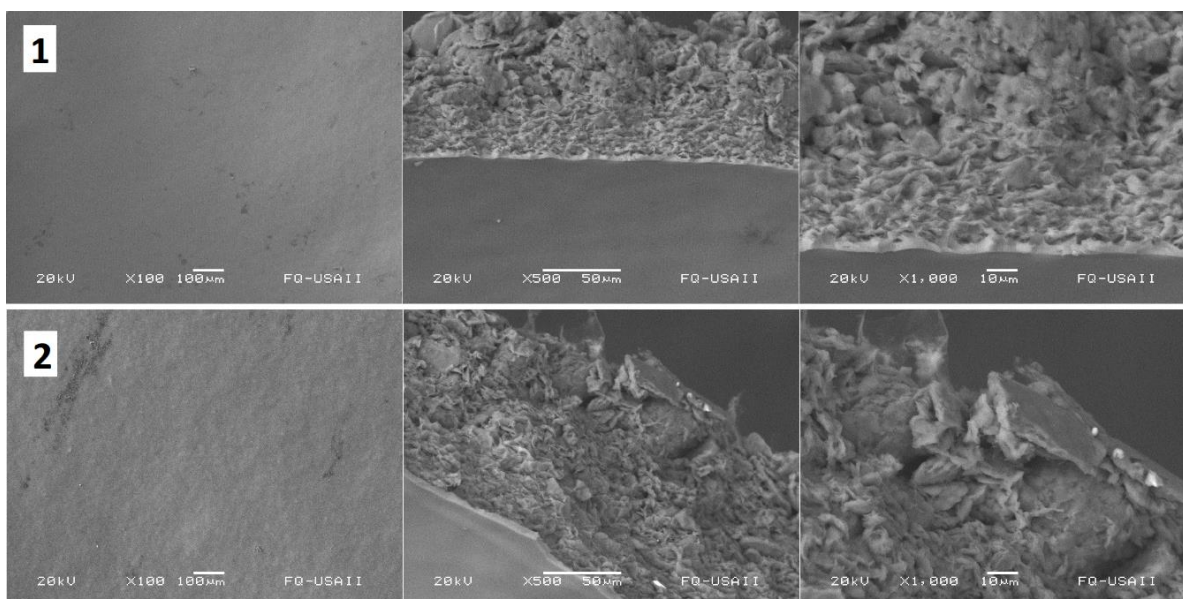


Figura 5. Imágenes de SEM de los nanocompuestos derivados de OG/PAMA, obtenidos al utilizar **1)** 0.1 % y **2)** 0.5 % de iniciador.

Recapitulando, tras comparar las tendencias entre aquellos sistemas de tipo nanomaterial híbrido (OG-g-PAMA) con los nanocompuestos (OG/PAMA), se puede ver que existen diferencias significativas entre ambos, por un lado, los materiales injertados poseen una mayor homogeneidad en morfología, sin presencia de separación de fases, mientras que por otro lado, los nanocompuestos demostraron baja compatibilidad en sus componentes

7. Conclusiones

Se logró la síntesis de los polímeros derivados de PAMA variando la cantidad de iniciador. Estos polímeros se obtuvieron con 99 % de rendimiento.

Se caracterizaron los polímeros derivados de PAMA mediante IR, TGA y ^1H RMN.

Mediante la comparación de su espectro de ^1H RMN con los datos descritos en la literatura, se logró verificar la identidad de los polímeros **a** y **b** derivados de PAMA.

A partir del acoplamiento EDC/NHS se logró sintetizar el nanomaterial híbrido OG-g-NHS.

Se sintetizó el nanomaterial híbrido OG-g-MAE a partir de OG-g-NHS.

Se sintetizaron los nanomateriales híbridos derivados de OG-g-PAMA, en los que se varió la cantidad de iniciador, así como la cantidad de agente entrecruzante. Todos estos nanomateriales se obtuvieron con altas purzas. Se caracterizaron mediante IR, TGA y SEM.

El comportamiento térmico de los materiales derivados de OG-g-PAMA, están asociados a la cantidad de iniciador, ya que, a concentraciones de 0.1 %, aumenta la temperatura de descomposición. En contraste, al aumentar la cantidad a 0.5 %, las temperaturas de descomposición disminuye.

La funcionalización de los materiales derivados de OG-g-PAMA, es menor al utilizar bajas concentraciones de iniciador. En contraste, al aumentar la cantidad de iniciador, la funcionalización aumenta.

El comportamiento térmico de los nanocompuestos derivados de OG/PAMA, están asociados a la síntesis de los polímeros derivados de PAMA. Ya que a 0.1 % de iniciador, aumenta la temperatura de descomposición. En contraste, al aumentar la cantidad a 0.5 %, las temperaturas de descomposición disminuyen.

Los materiales derivados de OG-g-PAMA y OG/PAMA presentan un grado de hinchamiento máximo a valores altos de pH.

Los análisis de SEM, muestran que los nanomateriales híbridos derivados de OG-g-PAMA presentan homogeneidad morfológica, mientras que por otro lado los nanocompuestos derivados de OG/PAMA, demostraron baja compatibilidad en sus componentes.

8. Bibliografía

- (1) Zhang, S.; Shi, Z.; Xu, H.; Ma, X.; Yin, J.; Tian, M. Revisiting the Mechanism of Redox-Polymerization to Build the Hydrogel with Excellent Properties Using a Novel Initiator. *Soft Matter* **2016**, *12* (9), 2575–2582.
- (2) Sadeghi, M.; Hosseinzadeh, H. Synthesis and Properties of Collagen-g-Poly(Sodium Acrylate-Co-2-Hydroxyethylacrylate) Superabsorbent Hydrogels. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2013**, *30* (2), 379–389.
- (3) Puoci, F.; Curcio, M. Smart Materials for Drug Delivery. *Smart Mater. Drug Deliv. Vol. 2* **2013**, *2*, 153–179.
- (4) Park, S. Y.; Bae, Y. H. Novel PH-Sensitive Polymers Containing Sulfonamide Groups. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20* (5), 269–273.
- (5) Ahmed, E. M. Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review. *J. Adv. Res.* **2015**, *6* (2), 105–121.
- (6) Kumar, R.; Griffin, M.; Butler, P. E. A Review of Current Regenerative Medicine Strategies That Utilize Nanotechnology to Treat Cartilage Damage. *Open Orthop. J.* **2016**, *10* (Suppl-3, M6), 862–876.
- (7) Cui, Z.; Milani, A. H.; Greensmith, P. J.; Yan, J.; Adlam, D. J.; Hoyland, J. A.;

- Kinloch, I. A.; Freemont, A. J.; Saunders, B. R. A Study of Physical and Covalent Hydrogels Containing Ph-Responsive Microgel Particles and Graphene Oxide. *Langmuir* **2014**, *30* (44), 13384–13393.
- (8) Oliveira, E. Y. S.; Bode, R.; Escárcega-Bobadilla, M. V.; Zelada-Guillén, G. A.; Maier, G. Polymer Nanocomposites from Self-Assembled Polystyrene-Grafted Carbon Nanotubes. *New J. Chem.* **2016**, *40* (5), 4625–4634.
- (9) Liu, J.; Song, G.; He, C.; Wang, H. Self-Healing in Tough Graphene Oxide Composite Hydrogels. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (12), 1002–1007.
- (10) Silva, M.; Alves, N. M.; Paiva, M. C. Graphene-Polymer Nanocomposites for Biomedical Applications. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29* (2), 687–700.
- (11) Neto, A. H. C.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. **2007**, *81* (March).
- (12) Rao, C. N. R.; Biswas, K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A. Graphene, the New Nanocarbon. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (17), 2457–2469.
- (13) Chua, C. K.; Pumera, M. Chemical Reduction of Graphene Oxide: A Synthetic Chemistry Viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 291–312.
- (14) Gao, W. The Chemistry of Graphene Oxide. Editorial Springer. **2015**.
- (15) Xiong, K.; Fan, Q.; Wu, T.; Shi, H.; Chen, L.; Yan, M. Enhanced Bovine Serum Albumin Absorption on the N-Hydroxysuccinimide Activated Graphene Oxide and Its Corresponding Cell Affinity. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *81* (June), 386–392.
- (16) Zhang, Q.; Wu, Z.; Li, N.; Pu, Y.; Wang, B.; Zhang, T.; Tao, J. Advanced Review of Graphene-Based Nanomaterials in Drug Delivery Systems: Synthesis, Modification, Toxicity and Application. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *77* (1200), 1363–1375.
- (17) Zheng, W.; Shen, B.; Zhai, W. Surface Functionalization of Graphene with Polymers for Enhanced Properties. Editorial IntechOpen. **2013**.
- (18) Noppakundilokrat, S.; Choopromkaw, S.; Kiatkamjornwong, S. Hydrolyzed Collagen-Grafted-Poly[(Acrylic Acid)-Co-(Methacrylic Acid)] Hydrogel for Drug Delivery. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135* (1), 1–11.

9. Apéndice

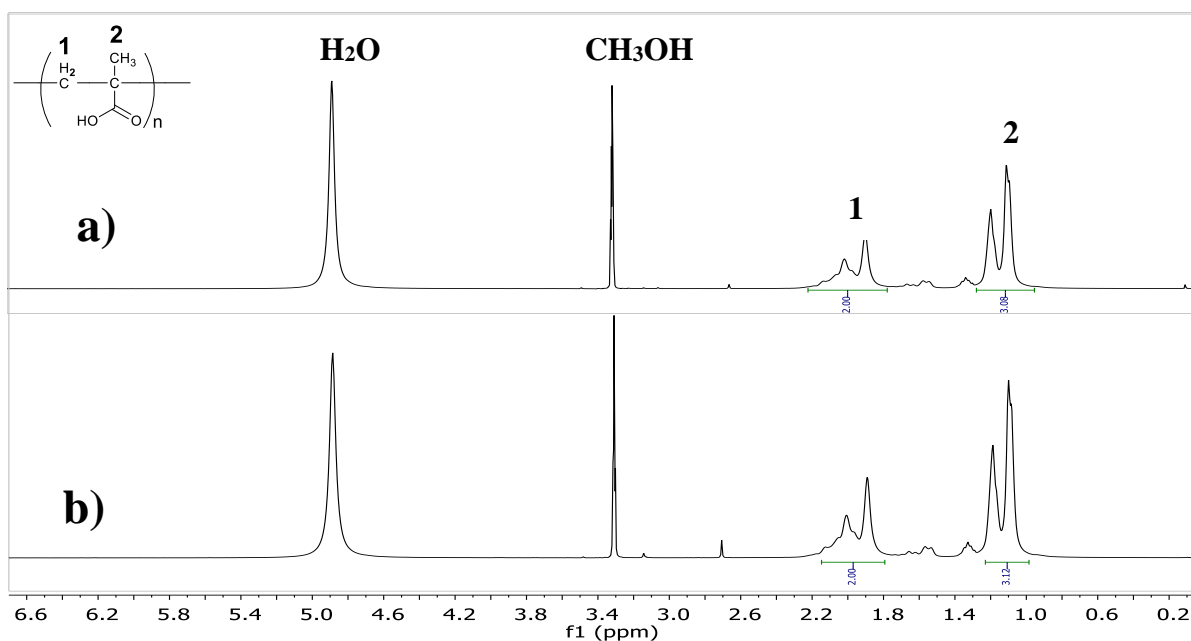


Figura 6. Espectros de ^1H RMN (400 MHz, CD_3OD) de los polímeros **a** y **b** derivados de PAMA

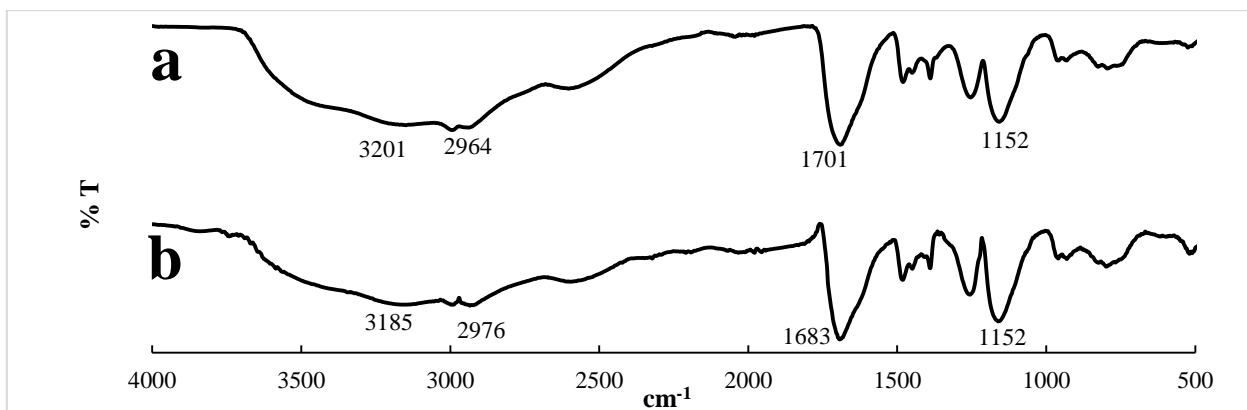


Figura 7. Espectro de infrarrojo de los polímeros **a** y **b** derivados del PAMA

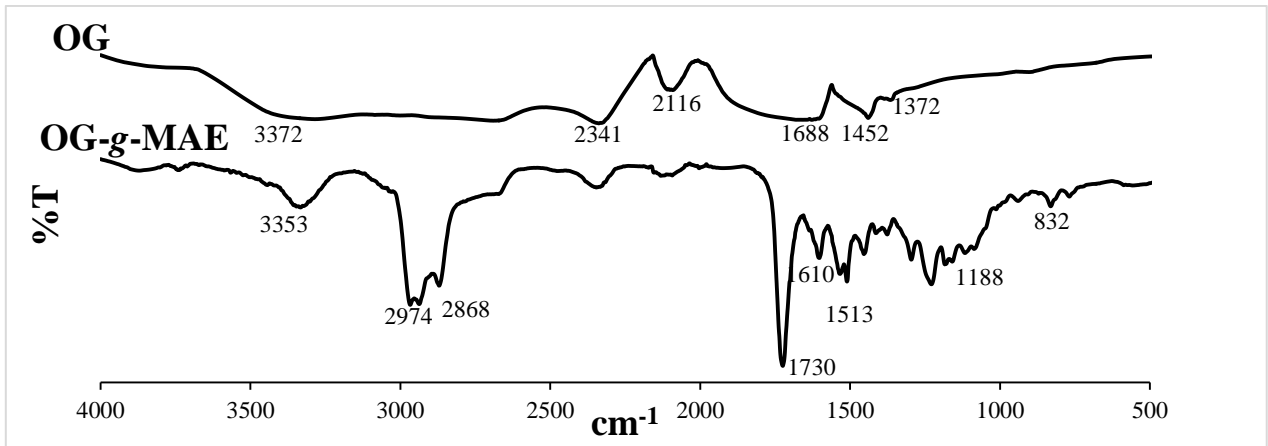


Figura 8. Espectro de infrarrojo del material híbrido OG-g-MAE

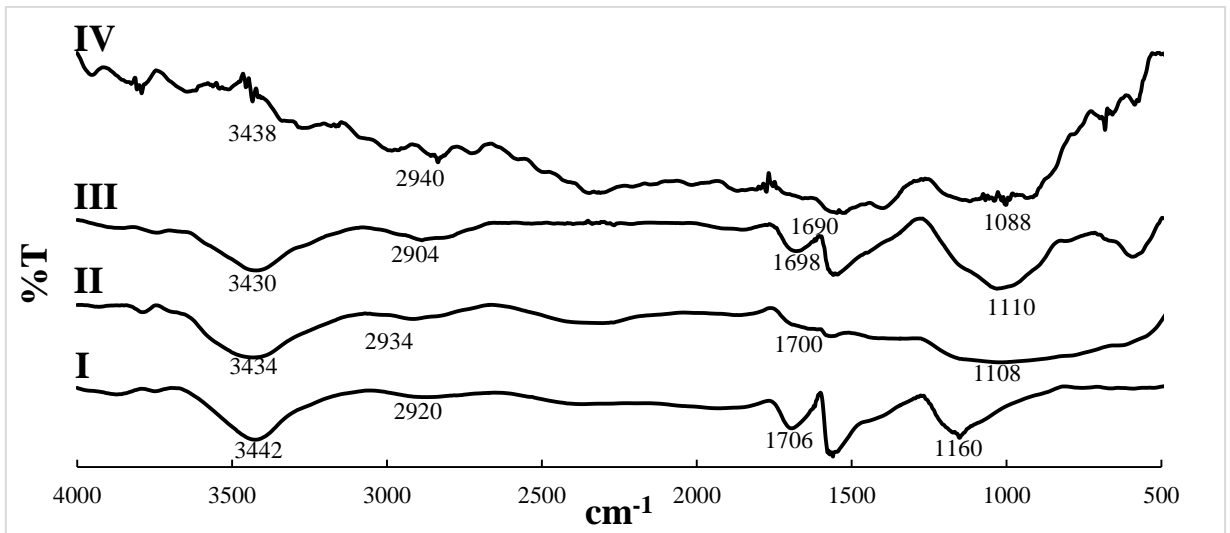


Figura 9. Espectros de infrarrojo de los nanomateriales híbridos OG-g-PAMA al utilizar 0.1 % de iniciador

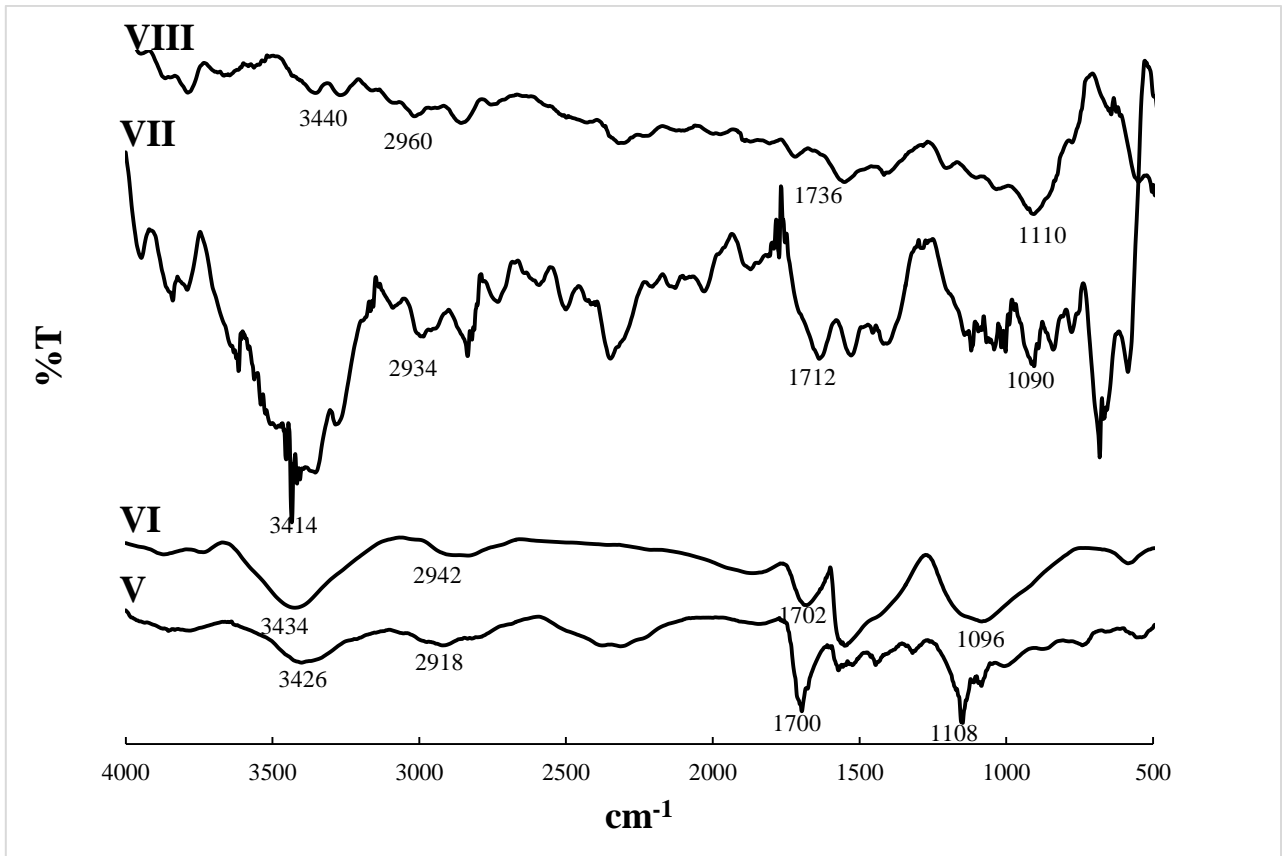


Figura 10. Espectro de infrarrojo de los nanomateriales híbridos OG-g-PAMA al utilizar 0.5 % de iniciador

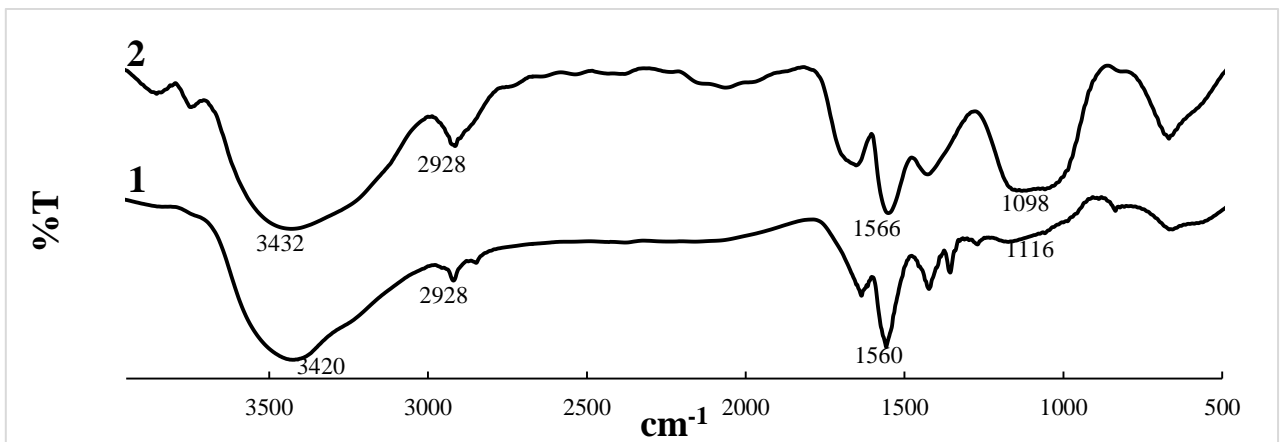


Figura 11. Espectro de infrarrojo de los nanocompuestos OG/PAMA