



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE POSTGRADO EN QUÍMICA

EVALUACIÓN DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES  
COMPUESTOS, OBTENIDOS A PARTIR DEL BIOPOLÍMERO  
POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) CON ACRILAMIDA (AAm),  
ADITIVADOS CON GRAFITO

Lcdo. José Augusto Bucarito Gamardo

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE *MAGISTER SCIENTIARUM* EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2021



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE POSTGRADO EN QUÍMICA

Núcleo: SUCRE  
Postgrado en: QUÍMICA

N° 007-2021

**ACTA DE DEFENSA DE TRABAJO DE GRADO**

Nosotros, **Dra. Blanca Rojas de Gascue, Dr. Euclides Velazco y Dr. Arnaldo Ramírez**, integrantes del jurado designado por la Comisión Coordinadora del Postgrado en Química, para examinar el Trabajo de Grado intitulado: **“EVALUACIÓN DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES COMPUESTOS, OBTENIDOS A PARTIR DEL BIOPOLÍMERO POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) CON ACRILAMIDA (AAm), ADITIVADOS CON GRAFITO”**, presentado por el Lcdo. José Augusto Bucarito Gamardo, portador de la C.I. N° 15.743.379, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de *MAGISTER SCIENTIARUM EN QUÍMICA*, hacemos constar que hemos evaluado el mismo y debatido la exposición pública del postulante, celebrada hoy a las 9:00 am en el AULA DE USOS MÚLTIPLES DE LA ASOCIACIÓN DE PROFESORES DEL NÚCLEO DE SUCRE UBICADA EN EL CENTRO COMERCIAL DE VILLA VENEZIA”.

Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió APROBADO CON MENCIÓN HONORÍFICA por considerar que el mismo se ajusta a lo dispuesto y exigido por el Reglamento de Estudios de Postgrado de la institución. En fe de lo anterior, se levanta la presente Acta, que firmamos junto con el Coordinador del Postgrado en Química.

En la ciudad de Cumaná a los veintiocho días del mes de enero de dos mil veintiuno.

Jurado Examinador:

Dra. Blanca Rojas de Gascue (tutor) (C.I. N° 6.524.681)

*Blanca Rojas de Gascue*

Dr. Euclides J. Velazco (C.I. N° 9.975.901)

*Euclides J. Velazco*

Dr. Arnaldo Ramírez (C.I. N° 15.288.043)

*Arnaldo Ramírez*

Coordinador del Programa de Postgrado

Dr. Euclides J. Velazco R.

*Euclides J. Velazco R.*



## DEDICATORIA

A Dios, por ser mi guía todos los días de mi vida.

A mi madre, Carmen Gamardo, por haberme enseñado que a pesar de las circunstancias no hay que rendirse jamás.

A mi esposa, Andreina Serrada, por su paciencia y apoyo incondicional. ¡Te amo mi amor!

## AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, por haber contribuido en mi formación académica a lo largo de todos estos años. ¡Viva la casa más alta!

A la profesora Blanca Rojas de Gáscue por su dedicación y asesoría en este proyecto de investigación.

Al Profesor Arnaldo Ramírez por su ayuda, buenos consejos y colaboración en todo lo relacionado con la sonicación de los materiales.

A la profesora Caribay Urbina de Navarro por su ayuda y tiempo dedicado para la realización de este proyecto de investigación.

Al profesor Euclides Velazco por ser promotor y parte fundamental de la Maestría en Química. ¡Muchísimas Gracias!

A mis amigos Alexander García, Johnny Ramos, Javier Santaella, Andreina Maita por todo su apoyo y colaboración.

A todos los que de alguna y otra manera aportaron su granito de arena.

## ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA .....	III
AGRADECIMIENTOS .....	IV
ÍNDICE GENERAL .....	V
ÍNDICE DE TABLAS .....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XII
RESUMEN .....	XIII
CAPÍTULO 1. CONSIDERACIONES GENERALES .....	1
1.1 INTRODUCCIÓN .....	1
<b>1.2 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	16
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS .....	24
2.1 General .....	24
2.2 Específicos .....	24
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO experimental .....	25
3.1 REACTIVOS .....	25
<b>3.2 SÍNTESIS DE LOS HIDROGELES</b> .....	25
3.1.1 Síntesis de los hidrogeles de poliacrilamida .....	25
3.1.2 Síntesis de los hidrogeles compuestos poliacrilamida/grafito .....	25
3.1.3 Síntesis de los hidrogeles semi-IPN poliacrilamida/polihidroxibutirato .....	26
3.1.4 Síntesis de los hidrogeles compuestos PAAm/PHB/grafito .....	27
3.1.5 Regeneración de los hidrogeles de poliacrilamida/grafito .....	28
3.1.6 Determinación de la capacidad de absorción mediante el grado de hidratación o hinchamiento de los hidrogeles .....	28
3.1.7 Caracterización mediante Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR) .....	28
3.1.8 Evaluación por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) la morfología de los hidrogeles .....	28
3.1.9 Caracterización de los polímeros mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) .....	29
3.1.10 Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX) .....	29
3.1.11 Biodegradación enzimática .....	29
CAPÍTULO 4. Resultados y DISCUSIÓN .....	31
4.1 Síntesis de los hidrogeles físicos .....	31
<b>4.2 Regeneración de los hidrogeles de poliacrilamida/grafito</b> .....	33

4.3 Grado de hidratación de los hidrogeles en agua desionizada .....	34
4.4 Parámetros cinéticos de difusión de los hidrogeles.....	41
4.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF).....	46
4.6 Morfología mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	52
4.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).....	54
4.7.1 <b>Análisis calorimétrico de los hidrogeles semi-IPN con PHB</b> .....	54
4.7.2 <b>Análisis calorimétrico de los hidrogeles compuestos poliacrilamida/Grafito</b> .....	58
4.8 Difracción de rayos x.....	59
<b>4.9 Biodegradación enzimática</b> .....	62
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....	66
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
APÉNDICE.....	73
HOJAS DE METADATOS.....	98

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos utilizados para la obtención los hidrogeles compuestos de Acrilamida (AAm) y grafito a una temperatura de 60°C. ....	26
Tabla 2. Reactivos utilizados para la obtención los hidrogeles compuestos de PAAm/PHB/Grafito a una temperatura de 60°C.....	27
Tabla 3. Parámetros cinéticos de hidrogeles compuestos de PAAm a 25°C. .....	43
Tabla 4. Parámetros cinéticos de hidrogeles compuestos semi-IPN de PAAm/PHB a 25°C.....	45
Tabla 5. Principales bandas de absorción en el IR para el monómero de acrilamida.....	47
Tabla 6. Principales bandas de absorción en el IR para el hidrogel de poliacrilamida sintetizada. ....	48

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ilustración de la microestructura relacionada con un polímero híbrido de poliacrilamida y láminas de óxido de grafeno (Shen <i>et al.</i> , 2012)...	3
Figura 2. El grafito es un apilamiento de capas de grafeno. Las capas de grafeno se mantienen unidas débilmente por fuerzas de atracción de corto alcance.....	5
Figura 3. Estructura del grafito: a-b) apilamiento de tipo bernal ó <i>aba</i> ( <i>a</i> =rojo, azul); c) apilamiento <i>ABC</i> ó romboédrico (Solís, 2011).....	6
Figura 4. Imagen MEB de las partículas de grafito (Liu <i>et al.</i> , 2009).....	7
Figura 5. Formas alotrópicas del carbono (Ocampo, 2010). ....	8
Figura 6. Geles físicamente reticulados. (a) Pueden ser comprimidos con un portaobjetos de vidrio, doblado y extendido, (b) al cortarse se auto-regeneran (Das <i>et al.</i> , 2013). ....	11
Figura 7. Conductividad con la variación de la cantidad de grafito (Buruah <i>et al.</i> , 2014). ....	12
Figura 8. Estructura de hidrogeles: (a) semi-IPN; (b) full IPN. ....	13
Figura 9. Estructura química del polihidroxibutirato .....	14
Figura 10. Gránulos de poli(3-hidroxibutirato) acumulados en la bacteria <i>Azotobacter chroococcum</i> .....	14
Figura 11. Modelo de estructura de red adsorbida del hidrogel conductor de poliacrilamida/Grafito (Tang <i>et al.</i> , 2008). ....	16
Figura 12. Modelo esquemático del método de síntesis. ....	27
Figura 13. Apariencia física de los hidrogeles compuestos PAAm/PHB/Grafito físicamente reticulados. ....	32
Figura 14. Estructura propuesta de los hidrogeles de PAAm/PHB/Grafito físicamente reticulados (Das <i>et al.</i> , 2013).....	32
Figura 15. Posible estructura polímero-grafeno (Martínez <i>et al.</i> , 2011). ....	33
Figura 16. Regeneración de los hidrogeles de poliacrilamida/grafito .....	34
Figura 17. Proceso de regeneración de los hidrogeles semi-IPN compuestos PAAm/grafito (Liu <i>et al.</i> , 2013). ....	34
Figura 18. Isoterma de hidratación de los hidrogeles de PAAm.....	36



Figura 19. Isotermas de hidratación de los hidrogeles de PAAm/PHB/Grafito. .....	37
Figura 20. Isotermas de hidratación de los hidrogeles de PAAm/Grafito. ....	37
Figura 21. Isotermas de hidratación de los hidrogeles de PAAm/PHB. ....	38
Figura 22. Formación del hidrogel semi-IPN simultaneo AAm y PHB (Villarroel <i>et al.</i> , 2010). ....	38
Figura 23. Reacción de hidrólisis del PHB. (Rojas de Gascue <i>et al.</i> , 2011) .....	38
Figura 24. Efecto de la adición de grafito en los hidrogeles de PAAm/PHB.. .....	39
Figura 25. Isotermas de hidratación de los hidrogeles de PAAm reticulado con NNMBA (químico) y PAAm/Grafito sin agente entrecruzante (físico)....	40
Figura 26. Isotermas de hidratación de los hidrogeles de PAAm/PHB/Grafito 80/20/2 físicamente reticulados (solo con Grafito sin NNMBA) y químicamente reticulados. ....	40
Figura 27. Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación de los hidrogeles de PAAm y PAAm Físico (sintetizados en ausencia de NNMBA).....	41
Figura 28. Comportamiento de $m_{\infty}$ respecto al aumento del contenido de grafito en los hidrogeles de PAAm. ....	43
Figura 29. Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación de los hidrogeles semi- IPN de PAAm/PHB. ....	44
Figura 30. Comportamiento de $m_{\infty}$ respecto en los hidrogeles compuestos de PAAm/PHB/grafito.....	45
Figura 31. Espectro FT-IR del monómero de acrilamida utilizada para la síntesis. ....	46
Figura 32. Espectro IR-TF del monómero acrilamida teórico. ....	47
Figura 33. Espectro IR-TF del monómero acrilamida sintetizado.....	48
Figura 34. Espectros IR-TF de los hidrogeles PAAm química y físicamente reticulados (en ausencia de NNMBA). ....	49
Figura 35. Posibles interacciones entre la nube electrónica del grafito con la poliacrilamida, Dougherty (2013).....	50

Figura 36. Espectro IR-ATR de los hidrogeles de AAm/PHB 90/10 y los hidrogeles compuestos AAm/PHB/Grafito 90/10/1.....	51
Figura 37. Esquema de síntesis de los hidrogeles compuestos PAAm/PHB/Grafito (Basada en la estructura propuesta por Zhang <i>et al.</i> , 2015.....	52
Figura 38. Micrografía MEB del grafito utilizado para la síntesis de los hidrogeles compuestos. ....	53
Figura 39. Micrografías MEB de hidrogeles a) PAAm/Grafito (100/2), b) PAAm/PHB/Grafito (80/20/2) sin NNMBA.....	53
Figura 40. Micrografías MEB de: (a) Grafito, (b) hidrogel de poliacrilamida/grafito (100/2), (c) hidrogel semi-IPN de poliacrilamida/ PHB/ grafito (80/20/2).....	54
Figura 41. Barrido de calentamiento en el DSC de los hidrogeles: a) Semi-IPN PAAm/PHB 90/10, b) PAAm. ....	55
Figura 42. Barrido de calentamiento en el DSC del hidrogel Semi-IPN PAAm/PHB 90/10 (segundo calentamiento). ....	55
Figura 43. Barrido de calentamiento en el DSC a) hidrogel semi-IPN PAAm/PHB (90/10), b) hidrogel semi-IPN PAAm/PHB (80/20), c) hidrogel semi-IPN PAAm/PHB (70/30).....	56
Figura 44. Barrido de calentamiento en el DSC a) hidrogel poliacrilamida/PHB (90/10), b) hidrogelpoliacrilamida/PHB .....	57
Figura 45. Barrido de calentamiento en el DSC a) hidrogel poliacrilamida/PHB (80/20), b) hidrogel poliacrilamida/PHB (80/20) con 2% grafito.....	58
Figura 46. Barrido de calentamiento en el DSC a) de los hidrogeles de PAAm/Grafito 1%, b) DSC de los hidrogeles de PAAm/Grafito 2%, c) DSC de los hidrogeles de PAAm/Grafito 3%.....	59
Figura 47. Difractograma de rayos x del grafito utilizado para la síntesis de materiales compuestos. ....	60
Figura 48. Difractograma de rayos x del grafito de Osumita utilizando una radiación de (K $\alpha$ Cu) Martínez <i>et al.</i> , 2003.....	60
Figura 49. Difractogramas de los hidrogeles compuestos PAAm/Grafito.....	61

Figura 50. Difractogramas de RX de los hidrogeles (a) HG AAm/PHB (negro), (b) HG AAm/PHB/Grafito (rojo).....	62
Figura 51. Reacción de hidrólisis de una amida con la papaína .....	63
Figura 52. Espectros FTIR de: a) Hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito 90/10/1 (original), b) Hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito 90/10/1 con papaina a 40 °C. ....	64
Figura 53. Espectros FTIR de: a) Hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito 70/30/3 en agua a 40 °C, b) Hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito 70/30/3 con papaína a temperatura ambiente.....	65
Figura 54. Reacción de hidrólisis del polihidroxitirato con papaína.....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAm	Acrilamida
DES	Descarga electrostática
DRX	Difracción de rayos X
GPF:	Grafito pristino funcionalizado
IEM:	Interferencia electromagnética
IPN	Interpenetrada
IR-TF	Infrarrojo con transformada de Fourier
MEB	Microscopia electrónica de barrido
MEB-EC	Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo
MET	Microscopia electrónica de transmisión
NMP	N-metil-2-pirrolidinona
NNMBA	N,N-metilenbisacrilamida
OG	Óxido de grafeno
PA	Polianilina
PAAm	Poliacrilamida
PHB	Polihidroxibutirato
PVA	Polivinil alcohol
VC	Voltametría cíclica

## RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis vía radicales libres de los hidrogeles compuestos de poliacrilamida/polihidroxitirato/grafito mediante sonicación a 60 °C en presencia y ausencia de agentes de reticulación química. Se comprobó que la sonicación conduce a la dispersión uniforme de las láminas de grafito en el hidrogel. Se determinó la capacidad de absorción (mediante el grado de hidratación o hinchamiento) a todos los hidrogeles. Las propiedades de los hidrogeles compuestos fueron caracterizadas a través de espectroscopia infrarroja acoplado con accesorio de Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X (DRX), además se realizaron pruebas de biodegradación enzimática utilizando papaína. Los resultados obtenidos sobre la capacidad de absorción muestran que la masa en el equilibrio de hinchamiento disminuyó con el aumento del contenido de grafito. Los parámetros cinéticos obtenidos indicaron que la presencia del grafito dificulta la difusión del agua hacia la matriz polimérica y ocupa el volumen libre del hidrogel. En los análisis de los espectros IR obtenidos se apreciaron nuevas bandas en el hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito respecto al HG PAAm/PHB, provenientes del grafito agregado: a los 1697  $\text{cm}^{-1}$  el estiramiento correspondiente al C ( $\text{Sp}^2$ ) del grafito; entre 1100 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  varias bandas correspondientes a las vibraciones C-C del grafito y una banda en estudio a 990  $\text{cm}^{-1}$ . Los análisis por DRX de los hidrogeles compuestos revelaron un pico a un ángulo  $2\theta$  de 39,8 °, el cual pertenece al plano cristalográfico (002), relacionado al sistema hexagonal de la estructura del grafito para una radiación de Cr, mientras que los resultados obtenidos por DSC indicaron que la adición de grafito generó cambios significativos en las propiedades térmicas del material. Por último las pruebas de biodegradación muestran una disminución significativa de las bandas N-H y C=O de la acrilamida, lo que confirma que ocurre una degradación al estar los hidrogeles expuestos a la enzima. A partir de estos análisis se concluye que los resultados obtenidos en la polimerización indican la efectiva incorporación del grafito en la matriz polimérica con carácter biodegradable.

Palabras Claves: hidrogeles compuestos, grafito, sonicación.

# CAPÍTULO 1. CONSIDERACIONES GENERALES

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Entre los componentes empleados con frecuencia en aplicaciones técnicas se encuentran los polímeros, los cuales son macromoléculas formadas por la unión de varias moléculas más pequeñas llamadas monómeros (Dávila *et al.*, 2013). Independientemente de las características poliméricas que son únicas, sus aplicaciones pueden verse obstaculizadas debido a sus pobres propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas. Dichas propiedades débiles pueden modificarse mediante refuerzo con una segunda fase. Por lo tanto, los compuestos poliméricos ofrecen un comportamiento superior del material en comparación con los materiales puros de matriz polimérica o compuestos tradicionales a base de polímeros. Los materiales compuestos a base de polímeros se han empleado extensamente en cosméticos, materiales automotrices, electrónica, biomedicina y otras industrias. Recientemente, la amalgama de polímeros y cargas conductoras, incluyendo polvos de metal, carbón y grafito natural en escamas, ha atraído mucha atención para la obtención de hidrogeles híbridos (Nasir *et al.*, 2015).

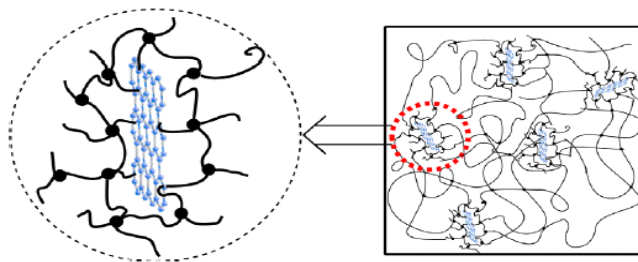
Los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales de cadenas reticuladas que incrementan su volumen hinchándose al ponerse en contacto con el agua. La reticulación de la red puede llevarse a cabo químicamente a través de enlaces covalentes o físicamente mediante interacciones iónicas físicas, micro cristalitos, o vinculación con el hidrógeno (Das *et al.*, 2013). Los geles reticulados al entrar en contacto con el agua se transforman en redes expandibles reteniendo una fracción significativa de líquido en su estructura sin disolverse. El contenido de agua en la matriz polimérica juega un papel muy importante para las propiedades de permeabilidad, biocompatibilidad y difusión (Rojas de Gáscue *et al.*, 2011). Su conformación tridimensional ocurre en soluciones acuosas cuando el polímero inicial es capaz de gelificar con la consecuente formación de redes

espaciales no covalentes. El carácter hidrófilo se debe a la presencia de grupos funcionales como: OH, COOH, CONH, entre otros (Arredondo y Londoño, 2009).

Algunas de las propiedades que hacen útiles a los hidrogeles son: capacidad de absorción, cinética de hinchamiento, permeabilidad para disolver solutos, propiedades superficiales y características mecánicas (Bucarito *et al.*, 2014). Durante el hinchamiento del gel que genera la absorción, las cadenas que conforman la red tridimensional asumen un arreglo elongado y esta dilatación va acompañada de la aparición de una fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento, actuando como una presión que las cadenas de la malla o red ejercen sobre el fluido contenido en ella. A medida que la malla o red se hincha, aumenta dicha presión elástica y el hinchamiento alcanza su valor máximo o de equilibrio cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas (Rojas de Gáscue *et al.*, 2016).

Los materiales poliméricos tanto de origen natural como sintético han sido utilizados con eficacia en el desarrollo de diferentes formulaciones. Siendo estos ampliamente utilizados por sus características de difusión y absorción de sustancias activas de interés en diferentes áreas (biomédico, agrícola, de remediación industrial entre otras) (Villarroel *et al.*, 2010).

Los hidrogeles preparados utilizando reticulantes convencionales han mostrado serias desventajas en cuanto a sus propiedades mecánicas, estructurales y de absorción. Para mejorar ciertas propiedades en los hidrogeles han sido utilizados tratamientos tales como: capas finas o partículas pequeñas, tratamiento en frío, estructuras macro o nanoporosas, reticulantes hidrófobos, sílice hidrófila o medios de mezcla de nanocompuestos de polímero/arcilla donde las cadenas del polímero se intercalan entre los estratos de los silicatos. Recientemente se han reportados compuestos de poliacrilamida y óxido de grafeno (Figura 1) (Shen *et al.*, 2012).



**Figura 1.** Ilustración de la microestructura relacionada con un polímero híbrido de poliacrilamida y láminas de óxido de grafeno (Shen *et al.*, 2012).

Una de las temáticas emergentes dentro de la ciencia de materiales en los últimos años son los materiales híbridos (orgánico-inorgánicos), que constituyen su entramado estructural, conjugándose las propiedades que cada uno de ellos exhibe de manera individual e, incluso, mejorándolas (García, 2012). Estos sistemas han tenido, posteriormente, gran aceptación debido a las sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas respecto a los polímeros puros y a otros compuestos con cargas convencionales (Puca *et al.*, 2017).

El término material híbrido es muy amplio y engloba a un elevado número de sólidos, tan diferentes entre sí como polímeros de coordinación de alta cristalinidad o compuestos amorfos obtenidos a través de procesos sol-gel. En su sentido más general, un material híbrido se define como aquel que incluye en su composición al menos dos tipos de fracciones o unidades de diferente naturaleza, siendo, normalmente, una orgánica y otra inorgánica, las cuales se combinan a escala nanométrica (García, 2012). En los materiales híbridos se combinan las ventajas de los materiales inorgánicos, como son su elevada estabilidad mecánica, térmica y estructural, sin perder las características de las moléculas orgánicas; es decir, flexibilidad y funcionalidad. Investigaciones más recientes de los materiales híbridos se pueden realizar atendiendo a la naturaleza química de las interacciones que se establecen entre los fragmentos orgánicos e inorgánicos que conforman su estructura (Ávila, 2017).

En el diseño de materiales híbridos el grafito es un material sumamente



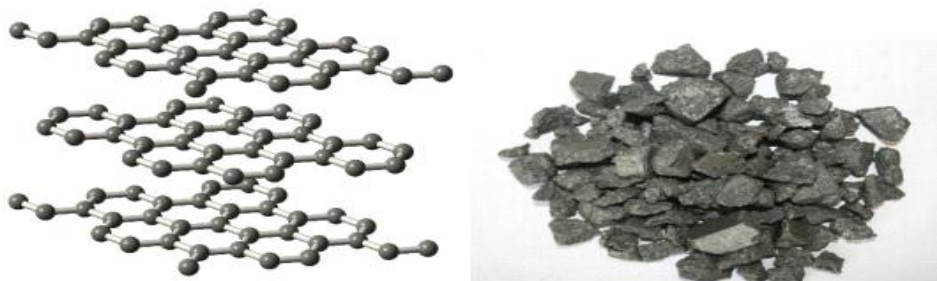
importante, debido a su área interfacial. Éste tiene una gran demanda a nivel mundial, a causa de las numerosas aplicaciones que presenta que van desde la fabricación de lápices hasta un posible sustituto del silicio para la fabricación de chip. Sin embargo, son relativamente pocos los países productores de este recurso (Corea, México y Madagascar mantienen casi el 90% de las reservas de grafito a nivel mundial) (Martínez *et al.*, 2003).

El grafito es el alótropo más estable del elemento carbono en condiciones estándar de presión y temperatura. Su estructura está formada por una enorme pila de capas de grafeno superpuestas una a continuación de otra, dentro de las cuales los átomos forman celdas hexagonales a través de enlaces covalentes de 1,42 Å (Figura 2) y una separación entre capas de 3,35 Å (Martínez y Salavagione, 2011). La estructura del grafito presenta una hibridación  $sp^2$  y tres de cada cuatro electrones de valencia de los átomos de carbono unidos hexagonalmente, están vinculados a los electrones de valencia de sus átomos de carbono adyacentes por enlaces sigma ( $\sigma$ ). El cuarto electrón (electrón  $\pi$ ) se ubica libremente en las capas de la estructura de grafito, pero ya no interactúa con un átomo de carbono específico. Sin embargo, no hay contacto directo entre los electrones deslocalizados de las diferentes láminas. Como resultado, fuertes fuerzas químicas están presentes dentro de los planos en capas. Además, la deslocalización de electrones  $\pi$  en la estructura de las capas de carbono da como resultado fuerzas de Vander Waals entre los planos de grafeno adyacentes y provoca el transporte de carga (Sheppard *et al.*, 2017).

La interacción entre capas adyacentes es 75 veces más débil que las interacciones interatómicas presentes en una sola capa. La diferencia entre las fuerzas de interacción perpendicular y paralela a los planos en la estructura de grafito se explica por la propensión de la estructura gráfitica a romperse a lo largo de los planos. Esta diferencia es responsable de las características anisotrópicas e industrialmente diversas del grafito, por ejemplo, la dureza, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, la

porosidad, la reactividad química y los efectos de superficie (Nasir *et al.*, 2015). Tanto la estructura como las propiedades del grafito son una consecuencia directa de la hibridación  $sp^2$  del átomo de carbono.

El grafito presenta una estructura laminar en la cual cada una de las láminas es conocida como grafeno (Figura 2). Éste está compuesto por átomos de carbono formando una red hexagonal plana. El grafeno es un material bidimensional que puede ser considerado como el constituyente básico de los materiales de carbono grafiticos (basados en su hibridación  $sp^2$ ).

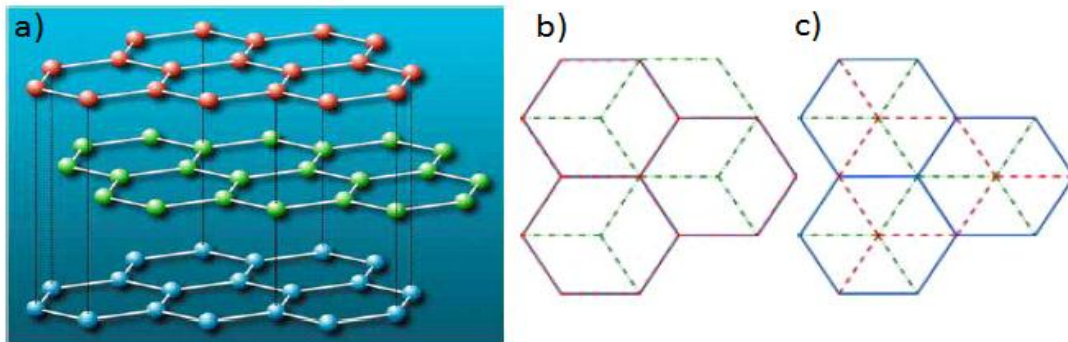


**Figura 2.** El grafito es un apilamiento de capas de grafeno. Las capas de grafeno se mantienen unidas débilmente por fuerzas de atracción de corto alcance.

Debido a las excelentes propiedades que exhibe, el grafito es considerado como un material muy prometedor en gran número de aplicaciones (Solís, 2011). La secuencia de empaquetamientos de capas de átomos de carbono permite diferenciar varios tipos de grafito: grafito hexagonal o bernal, grafito rombohedral, y grafito hexagonal simple (Figura 3):

- Grafito hexagonal o bernal, con una secuencia de capas de la forma ABABAB...., siendo esta la estructura más estable, con cuatro átomos de carbono por celda unitaria.
- Grafito rombohedral, con una secuencia ABCABC...., entre capas y dos átomos por celda unitaria o seis por celda convencional, y es dentro del punto de vista termodinámico metaestable.

- Grafito hexagonal simple, el cual es una estructura de monocapas de átomos de carbono arregladas en dos dimensiones y cuyo empaquetamiento de capas es de la forma AAAAAA, con dos átomos por celda unitaria (Villaquirán *et al.*, 2002).



**Figura 3.** Estructura del grafito: a-b) apilamiento de tipo bernal ó *aba* (*a*=rojo, azul); c) apilamiento *ABC* ó romboédrico (Solís, 2011).

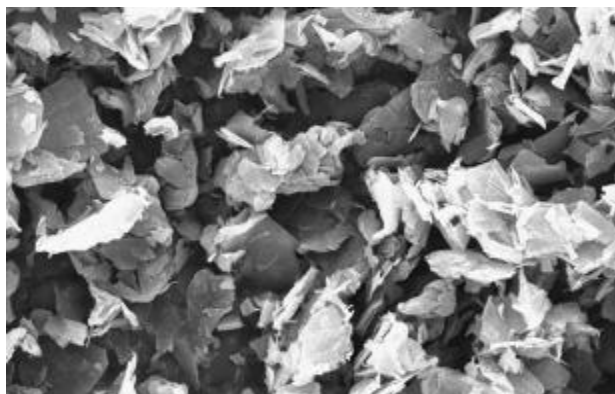
Generalmente, el grafito está clasificado como grafito natural y grafito sintético. El grafito natural, un material abundante en diversas regiones del mundo, se ha venido empleando desde tiempos remotos, aunque hasta 1855 no fue identificado como una de las formas alotrópicas del carbono. Sin embargo, este grafito contiene numerosas imperfecciones e impurezas, por lo que, a pesar de su abundancia, para ciertas aplicaciones se hace necesario la producción de grafito de origen sintético de mayor cristalinidad (Solís, 2011).

El grafito natural se categoriza como: amorfo; escama; y altamente cristalino, dependiendo de su ocurrencia en el entorno geológico. Las diferencias en la morfología, las restricciones de procesamiento (cribado y esmerilado, entre otros.) y la pureza marcan la idoneidad de ciertas formas de grafito para aplicaciones específicas en relación con otras (Nasir *et al.*, 2015).

El grafito sintético tiene una tendencia a tener menor densidad, mayor resistencia eléctrica y mayor porosidad, por ello las partículas de grafito (Figura 4) están desempeñando un papel importante en baterías, escobillas de carbón, electrodos a base de grafito y aplicaciones aeroespaciales (Nasir

*et al.*, 2015). Además, diversos materiales de grafito se han utilizado como materiales de implantes en ingeniería biomédica, como articulaciones, válvulas cardíacas y electrodos de biosensores debido a su buena biocompatibilidad (Liu *et al.*, 2009).

El grafito es un importante reforzante de materiales compuestos por ser uno de los materiales más duros conocidos por unidad de masa y presenta un valor teórico del módulo de Young de 1.600 GPa (Martínez y Salvavagione, 2011).

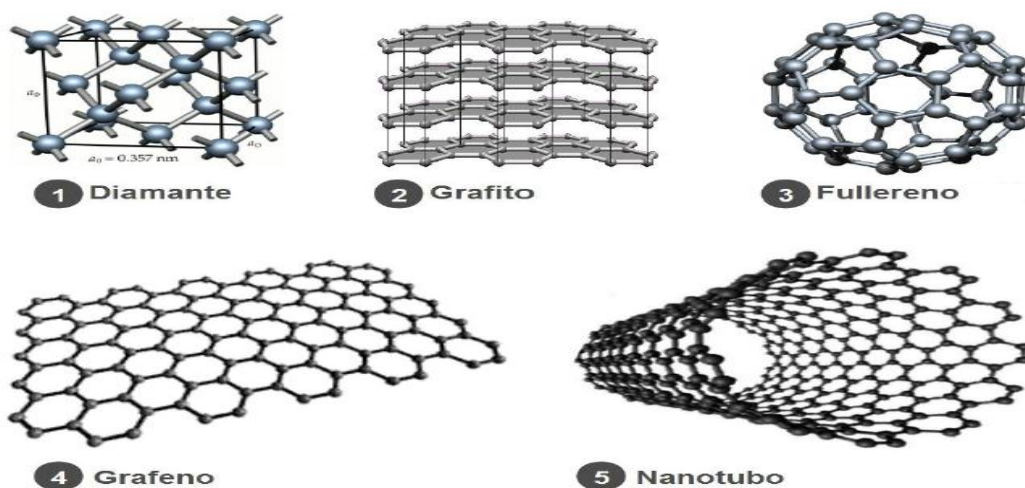


**Figura 4.** Imagen MEB de las partículas de grafito (Liu *et al.*, 2009).

Los polímeros, debido a su gran versatilidad y a la amplia gama de propiedades que ofrecen, son usados para la obtención de materiales híbridos. Éstos se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. La naturaleza química de los monómeros, su masa molecular y otras propiedades físicas, así como la estructura que presentan, determinan diferentes características y aplicaciones para cada polímero (Lárez *et al.*, 2004). Dichos materiales son empleados en un amplio número de aplicaciones que van desde las más convencionales como catálisis, adsorción o separación, hasta las novedades más nanotecnológicas, al ser empleados en microelectrónica, fotoluminiscencia óptica no lineal y como sensores.

La preparación más simple de materiales híbridos viene dada por la incorporación de pequeñas moléculas orgánicas en las cavidades de matrices inorgánicas porosas. No obstante, se han empleado moléculas más complejas, tales como oligómeros, polímeros o, incluso, enzimas como componentes de materiales híbridos. Entre las principales unidades estructurales de naturaleza orgánica se encuentran moléculas de reducidas dimensiones, macromoléculas y otro tipo de unidades discretas, tales como nanotubos de carbono, fullerenos o láminas de grafito (Figura 5) para la preparación de compositos (García, 2012). Estos sistemas han tenido, posteriormente, gran aceptación debido a las sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas respecto a los polímeros puros y a otros compuestos con cargas convencionales

Actualmente los compositos poliméricos han sido ampliamente estudiados buscando una mejora en las propiedades de los materiales. La técnica de polimerización *in situ* de compositos poliméricos consiste en agregar una carga orgánica o inorgánica al polímero durante el crecimiento de las cadenas. Los materiales preparados según esta estrategia generalmente, resultan en materiales híbridos más homogéneos (Silva de Morales *et al.*, 2015).



**Figura 5.** Formas alotrópicas del carbono (Ocampo, 2010).

Los compositos son materiales formados por la unión de dos o más

materiales con características distintas bien definidas, que busca obtener una combinación de propiedades que no es posible alcanzar en los materiales individuales (Ramírez *et al.*, 2014).

Uno de los mayores retos en el desarrollo de los materiales compuestos es la definición de modelos estructura–propiedades. Actualmente, se han llevado a cabo algunos avances en esta área de la ciencia, aunque aún es necesaria la investigación que permita construir una correlación proceso-estructura para predecir las propiedades finales del compuesto. Las propiedades de los compositos dependen primordialmente de su morfología y de sus características interfaciales (Covarrubias *et al.*, 2013).

Así, se denominan materiales híbridos de Clase I a aquellos en los que la conexión entre las diferentes unidades estructurales se realiza a través de uniones débiles, tales como enlaces de *Vander Waals*, enlaces por puente de hidrógeno o interacciones electrostáticas. Tradicionalmente, los materiales híbridos de Clase I han sido los más estudiados debido a sus simples metodologías de preparación. Sería el caso de moléculas orgánicas ocluidas en el seno de matrices inorgánicas como la sílice, la combinación de partículas metálicas con polímeros orgánicos, así como la mezcla de dos o más redes poliméricas interpenetradas entre sí (García, 2012).

Los materiales híbridos de Clase II serían aquellos constituidos por unidades estructurales, orgánicas e inorgánicas, que se unen covalentemente o por enlaces de coordinación para generar materiales estructurados. Dentro de este grupo, se encuentran, por ejemplo, aquellos sólidos formados por clusters metálicos conectados a polímeros orgánicos, redes poliméricas orgánicas e inorgánicas unidas entre sí, o láminas inorgánicas separadas por pilares orgánicos insertados en la región interlaminar (Ávila, 2017).

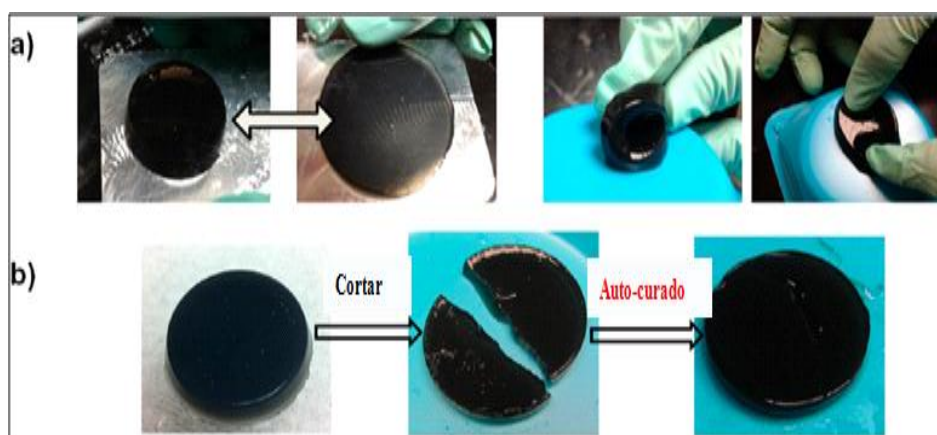
En este mismo sentido Mauritz (1990) clasificó a los materiales híbridos en cuatro grupos:

- Monómeros orgánico-inorgánico
- Polímeros telequéticos orgánico-inorgánicos
- Polímeros orgánico-inorgánicos asociados, en estos existen sistemas asociados de polímeros orgánicos-inorgánicos, en los cuales no existen enlaces covalentes entre el polímero orgánico y la red inorgánica, sin embargo, el sistema presenta propiedades similares a los sistemas enlazados covalentemente
- Redes interpenetradas (*interpenetrating polymer networks, IPNs*) orgánico-inorgánicas. Estos materiales surgieron como un nuevo campo de investigación en un esfuerzo por mejorar las propiedades de los materiales existentes. Existen varios tipos de materiales IPN que difieren principalmente en el tipo y número de puntos de entrecruzamientos (Carrillo *et al.*, 2010)

Generalmente los hidrogeles presentan un gran volumen libre lo que les confiere una alta elasticidad y un mayor nivel de hidratación, pero a su vez, esta elasticidad les genera pobres propiedades mecánicas, por lo tanto a altos grados de hinchamiento son más frágiles. Como una alternativa a esta deficiencia están siendo activamente estudiadas sílice y arcillas para reforzarlos y mejorar las propiedades de los hidrogeles (Das *et al.*, 2013). Especialmente rellenos basados en carbono, como el grafito, fibras de carbono, nanotubos de carbono, el grafeno, entre otros. El grafito es un material conductor y su conductividad proviene de la movilidad de los electrones en el orbital "p" deslocalizado, que es diferente de la conductividad de las sales inorgánicas y la polianilina. El micropolvo de grafito se puede agregar a la matriz de hidrogel para formar un hidrogel con una buena conductividad. Científicos de todo el mundo han realizado varios intentos exitosos para preparar hidrogeles electrorresistentes basados en rellenos de carbono (Boruah *et al.*, 2014)

Das y colaboradores en el año 2013 sintetizaron y caracterizaron hidrogeles compuestos de poliacrilamida-grafito física y químicamente reticulados. Se

observó que los geles reticulados físicamente de PAAm/grafito podrían ser aplastados o doblados libremente (Figura 6a); de hecho, estos geles poseen propiedades de auto-regeneración. Como se muestra en la figura 6b, el hidrogel fue cortado en partes iguales. Estas fueron colocadas juntas para crear una superficie de contacto y se calentaron a 70 °C en el aire durante una hora. Los hidrogeles cargados con grafito auto-regenerados se hincharon al equilibrio en agua destilada sin agrietarse. Este experimento demuestra que en el hinchamiento los geles son verdaderamente auto-regenerados, ya que la grieta en el corte de la superficie fue completamente reparada.

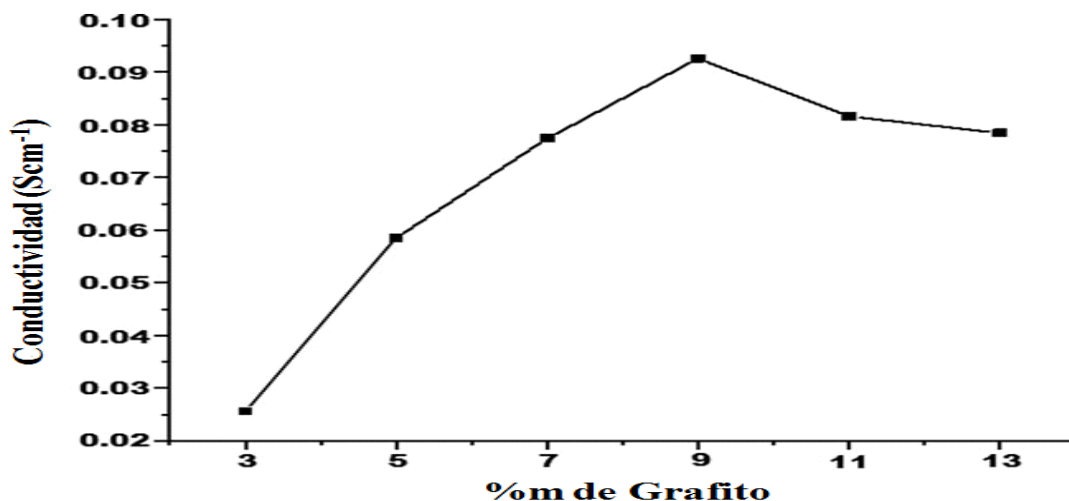


**Figura 6.** Geles físicamente reticulados. (a) Pueden ser comprimidos con un portaobjetos de vidrio, doblado y extendido, (b) al cortarse se auto-regeneran (Das *et al.*, 2013).

En el mismo orden de ideas Boruah y colaboradores en el año 2014 sintetizaron y caracterizaron hidrogeles híbridos de poliacrilamida-co-acido acrílico/grafito. En la Figura 7 se muestra la conductividad de los hidrogeles preparados con respecto a la variación del contenido de grafito. Se observó que los valores de conductividad aumentaron, con el incremento de la cantidad de grafito del 3 al 9% en masa. Esto se debe a que al incrementar la cantidad en el contenido de grafito, el contacto entre las partículas de grafito aumenta, lo que conduce a una mejora de la conductividad. Por otra parte la conductividad tendió a disminuir cuando la cantidad de grafito excedió el 9% en masa, esto podría explicarse porque las partículas de grafito tienden a formar aglomerados, restringiendo la distribución uniforme



de las partículas dentro de la matriz del hidrogel, disminuyendo a partir de ese valor los valores de conductividad.

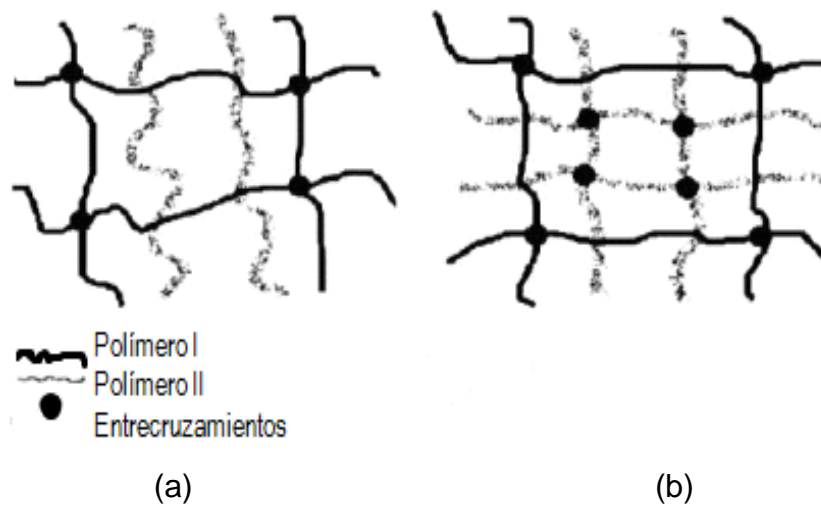


**Figura 7.** Conductividad con la variación de la cantidad de grafito (Buruah *et al.*, 2014).

Por otra parte, los materiales poliméricos sintetizados por vías convencionales pierden ventaja por su baja resistencia a la tracción y ruptura cuando incrementa la capacidad de absorción, lo que aporta privilegios interesantes a las redes de polímeros interpenetradas (Figura 8). Los IPN también llamados "aleaciones de polímeros" tienen propiedades mejoradas dependiendo de la composición y el grado de reticulación. La estructura de los IPN y los semi-IPN aporta resistencia adicional al gel y nuevas propiedades que superan las desventajas de la red polimérica individual (Laya *et al.*, 2017).

Los semi-IPN están constituidos por una mezcla de polímeros donde uno de ellos es entrecruzado en la presencia de un polímero lineal. Son llamados de redes semi-interpenetradas (semi-IPN), porque el polímero incorporado queda ocluido dentro de la red polimérica (Villarroel, 2010). Los hidrogeles IPN, en la actualidad, están siendo estudiados activamente en el campo de la biomedicina y, especialmente, en la fabricación de implantes como cartílagos y como materiales óptimos en la liberación controlada de

fármacos, debido a la versatilidad de su porosidad (Rojas de Gascue *et al.*, 2011).



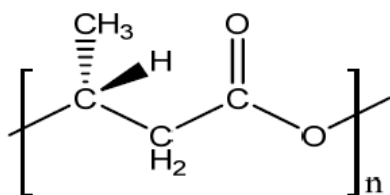
**Figura 8.** Estructura de hidrogel: (a) semi-IPN; (b) full IPN.

En comparación con las mezclas poliméricas, constituidas por los componentes del hidrogel, estos materiales poseen propiedades mejoradas, como por ejemplo, la unión en un mismo material de polímeros que tengan propiedades diferentes: uno de los componentes puede poseer sensibilidad al pH, mientras que el otro puede ser sensible a los cambios de temperatura. Se suelen utilizar dos tipos de clasificaciones para describir a los IPN: por vía química y por vía estructural. Se ha reportado que la estructura de los IPN y de los semi-IPN suministra resistencia adicional a los hidrogel y nuevas propiedades de absorción (González *et al.*, 2018). Con el fin de obtener hidrogel híbridos semi-IPN, en este trabajo se utilizó como biomaterial el poli-3-hidroxibutirato (PHB) que es un poliéster de origen bacteriano.

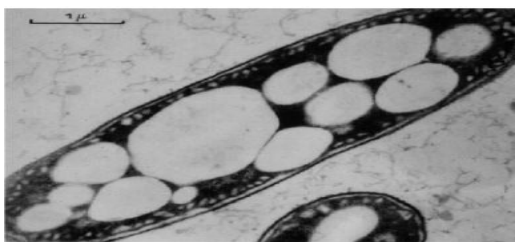
Durante las últimas décadas el PHB ha llamado la atención de varios grupos de investigación por ser un material biocompatible y biodegradable obtenido por bacterias. Este material polimérico es un termoplástico con propiedades físicas similares al polipropileno, y resulta muy atractivo para numerosas aplicaciones. El poliéster biodegradable PHB, desde que fuera descubierto por Lemoigne (1923) y caracterizado posteriormente por Barham

(1984) ha generado interés en la comunidad científica e industrial (González Torres *et al.*, 2011).

La estéreoregularidad del PHB (Figura 9) lo hace ser un polímero termoplástico altamente cristalino con características físicas comparables a las de una poliolefina semicristalina comercial como el polipropileno. El PHB es obtenido bajo condiciones de estrés nutricional en el medio de cultivo, como por ejemplo deficiencia de nutrientes tales como nitrógeno, fósforo u oxígeno en presencia de una fuente en exceso de carbono y energía. El biopolímero se acumula en el citoplasma dentro de gránulos y representa para el microorganismo una reserva de carbono (Figura 10) (Lenz y Marchessault, 2005).



**Figura 9.** Estructura química del polihidroxibutirato (PHB).



**Figura 10.** Gránulos de poli(3-hidroxibutirato) acumulados en la bacteria *Azotobacter chroococcum*.

Por tal motivo este trabajo de investigación propone la obtención y caracterización de hidrogeles compuestos a partir de acrilamida, polihidroxibutirato y grafito.

En la actualidad los polímeros híbridos (orgánico-inorgánicos) son considerablemente atractivos ya que presentan propiedades como homogeneidad molecular, transparencia, flexibilidad y durabilidad. Debido a este tipo de propiedades estos materiales encuentran aplicaciones en óptica, microelectrónica, mecánica y biología.

Los hidrogeles tienen una amplia gama de aplicaciones, incluyendo,

biosensores de liberación sostenida de fármacos. Sin embargo, como las propiedades mecánicas de los hidrogeles tales como: dureza y resistencia al agrietamiento, son a menudo deficientes, lo que limita su rendimiento en algunas aplicaciones. Geles duros y altamente dúctiles han sido fabricados en el pasado utilizando el concepto de doble red. Hay una serie de informes recientes sobre la adición de nanocargas tales como sílice, arcilla, y nanotubos de carbono que han sido utilizadas para mejorar la resistencia mecánica de la red del hidrogel (Das *et al.*, 2013).

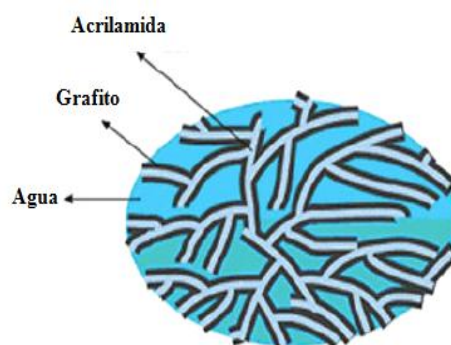
Sin embargo, el grafito dispersado en disolventes o polímeros es un desafío, debido al reapilado y agregación de las láminas, que es causada por las fuerzas de las interacciones de *Van der Waals*. En este sentido el presente trabajo de investigación propone la obtención de nuevos materiales híbridos a partir de polímeros hidrogeles y grafito.

## 1.2 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

En esta sección se hace referencia a trabajos de investigación en ámbitos académicos que de alguna manera representan un aporte al tema específico del presente trabajo.

Recientemente, los materiales compuestos a base de grafito ha atraído el interés académico e industrial, ya que puede producir una mejora dramática en las propiedades del material con tan solo agregar un bajo contenido de relleno.

Los polímeros superabsorbentes tienen una estructura de red con un grado de reticulación adecuado. Se han sintetizado compuestos superabsorbentes de poliacrilamida/grafito mediante polimerización por radicales libres del monómero de acrilamida, utilizando N,N-metilen-bis-acrilamida como agente de reticulación, persulfato de potasio como iniciador y grafito como carga funcional. Sobre la base del material compuesto superabsorbente, obtuvieron un hidrogel con una conductividad de 0,86 mS/cm. Estudiaron la influencia del reticulante, iniciador, monómero, grafito, absorción de agua y temperatura en la conductividad del hidrogel, y propusieron un modelo (Figura 11) de estructura de red adsorbida para el hidrogel conductor de poliacrilamida/grafito (Tang *et al.*, 2008).



**Figura 11.** Modelo de estructura de red adsorbida del hidrogel conductor de poliacrilamida/Grafito (Tang *et al.*, 2008).

En un trabajo realizado por Das y Prusty (2013), los autores exploran la utilización de materiales a base de grafeno en la fabricación de

nanocompósitos con diferentes matrices poliméricas. En este artículo los autores presentan una revisión, donde analizan el desarrollo de compuestos de polímeros a base de materiales grafitosos y sus aplicaciones en diferentes campos, como dispositivos electrónicos, almacenamiento de energía, sensores, descarga electrostática (DES), blindaje de interferencia electromagnética (IEM) y aplicaciones biomédicas.

La mejora de las propiedades de los hidrogeles basados en nanomateriales es una estrategia fundamental para muchas aplicaciones en la ingeniería. Das *et al.* (2013) sintetizaron hidrogeles en una dispersión estabilizada de PAAm-grafito. La polimerización *in-situ* condujo a la dispersión uniforme de las láminas de grafeno en el hidrogel. Las láminas de grafeno interactuaron con las cadenas elásticas del hidrogel a través de fisisorción y permitieron la gelificación en ausencia de agente de reticulación química. Este estudio reportó al grafito virgen como un agente de reticulación física en hidrogeles. Las propiedades del hidrogel grafito-polímero se caracterizaron por mediciones reológicas y ensayos de compresión, lo que permitió revelar un aumento en el módulo de almacenamiento y dureza de los hidrogeles en comparación con la PAAm reticulada químicamente. Los hidrogeles físicamente reticulados con grafito también exhibieron propiedades auto-regenerativas. Estos hidrogeles demostraron ser precursores eficientes para aerogeles de PAAm-grafito permitiendo mejoras en la conductividad eléctrica y estabilidad térmica.

Covarrubias *et al.* (2013) estudiaron nanomateriales a base de matrices poliméricas, reforzados con nanoestructuras de carbono, por medio de tecnología látex. Estos materiales han demostrado ser de sumo interés al contar con una mejora en las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, pensando en las necesidades de la industria actual. Describieron diversos estudios en cuanto a la generación de estos nanomateriales; sin embargo, aún queda mucho por estudiar como los efectos producidos por la concentración de las nanoestructuras, así como el tamaño y distribución de las partículas poliméricas.

En un trabajo realizado por Shen *et al.* (2012) agregaron óxido de grafeno (OG) a los hidrogeles de poli(acrilamida) (PAAm) para modificar sus propiedades mecánicas y térmicas. Los hidrogeles de PAAm originales, que comúnmente están reticulados por N, N-metilenbisacrilamida (NNMBA), generalmente presentan una pronunciada debilidad y fragilidad. Después de agregar el OG en los hidrogeles (geles-NNMBA), los geles OG-NNMBA presentaron una mayor resistencia a la tracción. Las propiedades mecánicas y térmicas de los geles OG-NNMBA variaron enormemente al cambiar el contenido de OG o NNMBA. Este fenómeno probablemente fue causado por la microestructura, que se relaciona con la combinación específica de láminas de OG y NNMBA, que actuaron como agentes de reticulación multifuncionales en los geles GO-NNMBA. Sin embargo, los geles NNMBA presentaron una relación de hinchamiento en el equilibrio más alta que la de los geles OG-NNMBA correspondientes. Los autores concluyeron que el contenido de OG y NNMBA se puede ajustar para preparar hidrogeles con diferentes aplicaciones.

Das *et al.* (2011) demostraron una nueva polimerización *in situ*, basada en una técnica para desarrollar recubrimientos de polímeros localizados en la superficie de láminas de grafeno prístinas dispersas. Las láminas de grafeno son muy prometedoras como rellenos fuertes y conductores en nanocompuestos de polímeros; sin embargo, las dificultades en la calidad de la dispersión y la resistencia interfacial entre el relleno y la matriz han sido un problema persistente para los nanocompuestos basados en grafeno, particularmente para el grafeno prístino. Teniendo esto en cuenta, utilizaron una capa de polímero fisisorbido para estabilizar las láminas de grafeno en solución. Para crear esta capa protectora, las láminas de grafeno se dispersaron en soluciones de surfactante y crearon un recubrimiento de nylon 6,10 o nylon 6,6 mediante polimerización interfacial. Estas dispersiones de grafeno recubiertas son resistentes a la agregación y pueden redispersarse reversiblemente en agua incluso después de la liofilización. El grafeno recubierto es promisorio para una serie de

aplicaciones, incluidos los nanocompuestos multifuncionales de polímero de grafeno.

Boruah *et al.* (2014) prepararon hidrogeles compuestos sensibles al pH utilizando poli (ácido acrilamida-co-acrílico)/grafito mediante un proceso de polimerización en solución en presencia de un iniciador redox de persulfato de potasio/N,N,N',N'-tetrametilendiamina y un reticulante (dimetilacrilato de etilenglicol). Las estructuras de los hidrogeles se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB). La resistencia a la tracción de los hidrogeles se determinó utilizando una máquina de tracción universal, mientras que las conductividades eléctricas se evaluaron utilizando el método de cuatro sondas. También se investigó la influencia del reticulante, el contenido de grafito y la temperatura en la conductividad del hidrogel. Al estudiar la relación de hinchamiento del polímero sintetizado en diferentes condiciones, se encontró condiciones de optimización para un polímero con la relación de hinchamiento más alta. Además, la prueba de potencialidad hemolítica reveló que los hidrogeles preparados son de naturaleza biocompatibles.

Konwer *et al.* (2010) caracterizaron los compuestos poliméricos mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis), difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, un método de cuatro sondas para determinar la conductividad del material, y voltametría cíclica (CV). La espectroscopía FTIR y UV-vis reveló interacción entre el grafito y los grupos de imina de la poli anilina (PA). Los compuestos de polímero mostraron una naturaleza cristalina con una estructura primitiva hexagonal. Se observó una distribución uniforme de las partículas de grafito dentro de la matriz del polímero. Se encontró que los materiales compuestos tenían una buena estabilidad térmica hasta 573 K. La conductividad de los materiales compuestos estaba en el rango de 4,53-238,08 S/cm, y la



conductividad varió con la temperatura. El intervalo de banda de los compuestos se encontró en el rango de 1,2 a 1,6 eV. Los compuestos de PA/Grafito también mostraron una respuesta electroquímica reversible, como lo reveló el estudio de CV.

Liu *et al.* (2009) sintetizaron hidrogeles de grafito/poli alcohol vinílico (PVA) utilizando el proceso de congelación/descongelación y la técnica de lixiviación de partículas. Investigaron las propiedades de los compuestos, incluido el contenido de agua, la resistencia mecánica, la arquitectura porosa y las interacciones entre el grafito y el PVA. Las respuestas del tejido al compuesto y el hidrogel de PVA puro se estudiaron mediante implantación *in vivo* en los músculos dorsales de ratones. Los resultados mostraron que las interacciones químicas estaban presentes entre el grafito y el PVA, lo que benefició a la combinación de las dos fases y mejoró la distribución uniforme de las partículas de grafito en la matriz de PVA. Sin embargo, la presencia de grafito en los hidrogeles de PVA redujo la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y el contenido de agua del material compuesto. Además, el compuesto poroso de hidrogel/grafito de PVA tenía una estructura de poro interconectada con alta porosidad y suficiente resistencia mecánica. De acuerdo con el análisis histológico entre 1 semana y 12 semanas de la implantación, los compuestos de hidrogel de PVA/grafito mostraron menos reacciones inflamatorias que los hidrogeles de PVA en la semana posterior a la implantación. Además, comparado con el hidrogel de PVA puro, el hidrogel compuesto PVA/grafito mostró una migración e infiltración mejoradas de las células, y más neo vascularización y crecimiento del tejido. Estas características *in vivo* son beneficiosas para la biofijación a largo plazo de la córnea artificial. Por lo tanto, el compuesto poroso de hidrogel de PVA tiene el potencial para ser usado como una nueva córnea artificial.

En un trabajo reciente Deepaka *et al.* (2016) pudieron mejorar las propiedades de los nanocompuestos basados en polímeros utilizando

grafeno funcionalizado (grafeno-f). En este sentido, los autores prepararon películas de nanocompuestos de fluoruro de polivinilideno (PVDF)/grafeno funcionalizado, mezclando grafeno funcionalizado con fluoruro PVDF utilizando un método de fusión con solvente. Prepararon películas utilizando diferentes porcentajes en masa de grafeno, las cuales fueron analizadas utilizando Difracción de Rayos X (DRX), FTIR, Ultravioleta-Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-DRS) y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (MEB-EC) para conocer su tamaño de grano, transmitancia, morfología óptica y de superficie. Las películas también fueron examinadas para conocer sus características I-V, resistividad y comportamiento de la conductividad. Las propiedades electrónicas de las películas de PVDF/grafeno-f se estudiaron a diferentes temperaturas para conocer la estabilidad de la película. Los resultados mostraron que los nanocompuestos basados en polímeros pueden ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones, incluida la electrónica, como sensores en industrias y como sensores de presión en el campo de la biomedicina.

Potts *et al.* (2011) realizaron un estudio sobre nanocompuestos de polímeros con rellenos a base de materiales grafitosos. Revisan una variedad de rutas utilizadas para producir materiales a base de grafeno, junto con métodos para dispersar estos materiales en varias matrices de polímeros. En ese artículo hacen una exploración de las propiedades reológicas, eléctricas, mecánicas, térmicas y de barrera de estos compuestos, y cómo cada una de estas propiedades depende de las propiedades intrínsecas de los materiales a base de materiales grafitosos como el grafeno y su estado de dispersión en la matriz. Los autores proporcionan una descripción general de las aplicaciones potenciales para estos compuestos y los desafíos actuales en el campo para tener una mejor perspectiva y, posiblemente, para guiar el progreso futuro en el desarrollo de estos prometedores materiales.

Nawaz (2015) incorporó láminas de grafeno prístino/funcionalizadas (GPF) en una gama de polímeros, el grafeno fue obtenido mediante exfoliación de

grafito utilizando N-metil-2-pirrolidinona (NMP) y agua como disolvente. La mezcla obtenida se le añadió mayor cantidad de solvente para una mejor dispersión de las láminas de grafeno (GPF). El grafeno se agregó a polímeros seleccionados como poliuretano (PU), poli (cloruro de vinilo) (PVC), poli (acrilonitrilo) (PAN), poli (alcohol vinílico) (PVA) y poli (acetato de vinilo) (PVAc) para mejorar el rendimiento mecánico de estos materiales. El autor dedujo que los nanocompuestos de polímeros pueden ser un nuevo material blando versátil con numerosas ventajas.

Delbecd *et al.* (2013) Prepararon hidrogeles compuestos químicamente reticulados con grafito exfoliado. La exfoliación del grafito fue lograda de manera directa en agua, utilizando poli (vinilpirrolidona) soluble en agua (PVP) y poli (alcohol vinílico) (PVA), la dispersión de grafeno fue empleada para la síntesis de hidrogeles compuestos químicamente reticulados de PVP/PVA/grafito exfoliado. El comportamiento de hinchamiento de estos hidrogeles se estudió en agua. La dispersión acuosa de grafeno PVP/PVA la analizaron mediante espectroscopia UV-Visible y Raman. La morfología de los hidrogeles compuestos fue observada mediante (MEB-EC). Las modificaciones sucesivas de los hidrogeles compuestos, en particular la incorporación de nanopartículas de estaño (SnNPs) fueron controladas mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF). El tamaño y la forma de los SnNP incorporados se registraron mediante (MET). Los autores demostraron con éxito que una proporción inusual de los hidrogeles de PVP/PVA químicamente reticulados, podría reforzarse cargando el material con una baja concentración de grafito dispersado. Además, utilizando un procedimiento similar, se pudiera producir un nuevo tipo de polímero antibiótico que reemplace los SnNP reales por pequeñas nanopartículas de plata AgNPs.

Qu *et al.* (2015) sintetizaron hidrogeles compuestos conductivos basados en alginato de sodio (SA) y grafito. Los materiales fueron preparados mediante la dispersión de grafito conductor homogéneo en la matriz de hidrogel SA. El

hidrogel se formó mediante la liberación *in situ* de  $\text{Ca}^{2+}$  de Ca-EDTA, eliminando así las reacciones de múltiples etapas y la tediosa purificación. Para caracterizar los hidrogeles compuestos de grafito/SA utilizaron Espectroscopia Raman, MEB, DRX, y TGA. Los hidrogeles compuestos de grafito/SA exhibieron una estructura de tipo de capa y red mejorada. La estabilidad térmica del hidrogel disminuyó ligeramente después de que el grafito se incorporó a la matriz de hidrogel SA independientemente del contenido de grafito. La resistencia mecánica mejorada del hidrogel compuesto de SA/grafito logró al aumentar el valor de  $f$  (es decir,  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{COO}^- \text{ en alginato}]$ ) y reducir el contenido de grafito. Los autores dedujeron que la conductividad de los hidrogeles compuestos podría variarse en un amplio rango, alcanzando hasta 1023 S/cm, principalmente dependiendo del contenido de grafito y el valor de  $f$ .

## CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

### 2.1 General

Caracterizar hidrogeles compuestos, obtenidos a partir del biopolímero polihidroxibutirato (PHB) con acrilamida (AAM), aditivados con grafito.

### 2.2 Específicos

- Sintetizar hidrogeles semi-IPN de acrilamida (AAM) con polihidroxibutirato (PHB) e hidrogeles híbridos de acrilamida (AAM) con el biopolímero polihidroxibutirato (PHB) aditivado con grafito.
- Determinar la capacidad de absorción mediante el grado de hidratación o hinchamiento de los hidrogeles
- Identificar mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF), los grupos funcionales presentes en los hidrogeles sintetizados.
- Determinar mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) la morfología de los hidrogeles sintetizados.
- Caracterizar los polímeros obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) y difracción de rayos-X (DRX).
- Realizar ensayos de biodegradabilidad utilizando papaína, y monitoreando posteriormente a través de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF)

## CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 REACTIVOS

Acrilamida (AAM) (Merck, Mr=71,08 g/mol), polihidroxitirato (PHB) (Cia. Capersucar, Brasil), grafito de Madagascar, N,N- metilenbisacrilamida (Merck, Mr= 154,17 g/mol al 98%), persulfato de sodio (PSNa) (Laboratorio Reagent Hopkins & Williams), bromuro de potasio.

### 3.2 SÍNTESIS DE LOS HIDROGELES

#### 3.1.1 Síntesis de los hidrogeles de poliacrilamida

Se pesaron 2,0000 g de acrilamida (AAM) y se disolvieron en 2 ml de agua destilada a temperatura ambiente (25°C). Luego, se pesaron 0,0400 g de N,N- metilenbisacrilamida para preparar los hidrogeles con 2% de agente entrecruzante y 0,0100 g de persulfato de amonio como iniciador. La mezcla se calentó por espacio de 3 horas a 60°C, hasta que se garantizó la formación de los polímeros. El hidrogel obtenido se cortó en forma de pastillas, las cuales se colocaron en agua desionizada durante 8 días, aproximadamente, cambiándose el agua cada 48 horas hasta que el pH del agua del lavado fuera aproximadamente 7,00 para comprobar la eliminación del monómeros residual que no hubiera reaccionado durante la síntesis. Posteriormente, las pastillas se dejaron secar en una estufa a 40 °C hasta llevarlas al estado de xerogel.

#### 3.1.2 Síntesis de los hidrogeles compuestos poliacrilamida/grafito

Para la preparación de los hidrogeles compuestos se utilizaron las diferentes proporciones de reactivos mostradas en la Tabla 1, para ello se procedió así: Se pesó en la balanza la cantidad establecida de grafito, la cual se agregó a 2 ml de agua desionizada. Luego la mezcla se sometió a sonicación durante 1 hora para asegurar una buena dispersión del grafito. Posteriormente, se agregó de 2,0000 g de AAM y 2,0 ml de agua desionizada. Seguidamente se le adicionaron 0,0200 g de agente entrecruzante (NNMBA) y a continuación

se agregó 0,0100 g de iniciador (PSNa).

La mezcla obtenida se calentó por espacio de 3 horas, a 60 °C, hasta que se garantizó la formación de los polímeros. El hidrogel obtenido se cortó en forma de pastillas y se dejó secar hasta alcanzar su estado xerogel. Con el hidrogel físicamente reticulado se procedió de manera similar, pero sin utilizar agente entrecruzante (NNMBA) y la mezcla fue calentada por espacio de 8 horas hasta obtener la formación de los polímeros hidrogeles.

**Tabla 1.** Reactivos utilizados para la obtención los hidrogeles compuestos de Acrilamida (AAm) y grafito a una temperatura de 60°C

AAm/Grafito (%m/m)	AAm (g)	Grafito (g)	PSNa (g)	NNMBA (g)
100/1	2,0002	0,0201	0,0102	0,0402
100/2	2,0003	0,0403	0,0105	0,0403
100/3	2,0001	0,0602	0,0102	0,0402
100/2 (Físico)	2,0004	0,0401	0,0101	0,0000

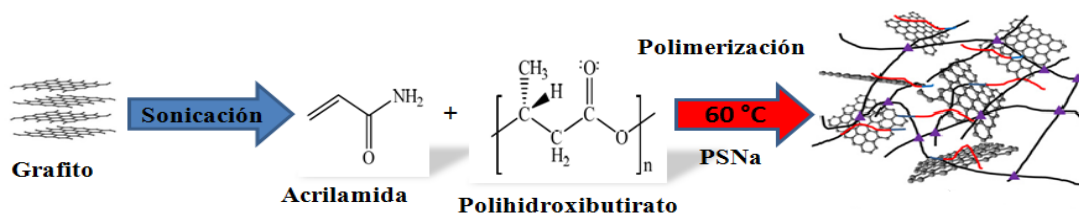
### 3.1.3 Síntesis de los hidrogeles semi-IPN poliacrilamida/polihidroxibutirato

Para la obtención de los hidrogeles semi-IPN, la AAm y el agente entrecruzante (2% de N,N-metilenbisacrilamida) se disolvieron en agua. Mientras que el biopolímero (PHB) se disolvió en 6 ml de ácido acético a 90 °C. Una vez disuelto el PHB se agregó a la solución acuosa de monómeros. Posteriormente, se colocó la mezcla a 60°C con la adición del iniciador previamente disuelto en agua. El tiempo de síntesis fue de 3 horas en tubos de ensayo. Se sintetizaron y caracterizaron hidrogeles obtenidos a partir de proporciones alimentadas de AAm/PHB, desde 90/10 hasta 70/30 (%m/m).

### 3.1.4 Síntesis de los hidrogeles compuestos PAAm/PHB/grafito

Para la preparación de los hidrogeles compuestos se utilizaron las diferentes proporciones de reactivos mostradas en la Tabla 2. Para ello se procedió de la siguiente manera: el grafito se dispersó en 2 ml de agua mediante sonicación durante 1 hora. Para la obtención de los hidrogeles, la AAm y el agente entrecruzante (2% de N,N-metilenbisacrilamida) se agregaron a la dispersión de grafito. Mientras que el biopolímero (PHB) se disolvió en 6 ml de ácido acético a 90 °C. Una vez disuelto el PHB se agregó a la solución acuosa de monómeros y grafito. Posteriormente, se colocó la mezcla a 60°C con la adición del iniciador previamente disuelto en agua (Figura 12).

El tiempo de síntesis fue de 3 horas en tubos de ensayo. Se sintetizaron y caracterizaron hidrogeles obtenidos a partir de proporciones alimentadas de AAm/PHB, desde 90/10 hasta 70/30, variando el contenido de grafito de 1% hasta 3%. El hidrogel físicamente reticulado se procedió de manera similar, pero sin utilizar agente entrecruzante (NNMBA) y la mezcla fue calentada por espacio de 24 horas hasta obtener la formación de los polímeros.



**Figura 12.** Modelo esquemático del método de síntesis.

**Tabla 2.** Reactivos utilizados para la obtención los hidrogeles compuestos de PAAm/PHB/Grafito a una temperatura de 60°C.

AAm/PHB/grafito (%m/m)	AAm (g)	PHB (g)	Grafito (g)	PSNa (g)	NNMBA (g)
90/10/1	1,8002	0,2001	0,0203	0,0101	0,0403
80/20/2	1,6001	0,4002	0,0402	0,0103	0,0402
70/30/3	1,4003	0,6004	0,0602	0,0102	0,0401
80/20/2 (Físico)	1,6004	0,4002	0,0401	0,0101	0,0000



### **3.1.5 Regeneración de los hidrogeles de poliacrilamida/grafito**

Para demostrar las propiedades de regeneración de los hidrogeles se utilizó una adaptación del método propuesto por Das *et al.* (2013) el cual consistió de siguiente manera: el hidrogel físicamente reticulado poliacrilamida/grafito se cortó en dos mitades. Estas se colocaron en agua desionizada durante una hora, luego ambas mitades se juntaron para crear una superficie de contacto, se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h, y posteriormente se colocaron en la estufa a 45° C durante 24 h. Transcurrido este tiempo los hidrogeles regenerados cargados con grafito se colocaron en 50 ml de agua desionizada, haciendo seguimiento de su comportamiento hasta alcanzar el equilibrio termodinámico de hinchamiento.

### **3.1.6 Determinación de la capacidad de absorción mediante el grado de hidratación o hinchamiento de los hidrogeles**

Se colocaron pastillas secas (xerogel) de 0,1 g en un vaso de precipitado que contenía 10 ml de agua desionizada. A intervalos fijos de tiempo fue extraída la pastilla, se secó cuidadosamente su superficie con papel de filtro, se pesó y se volvió a colocar en agua desionizada. Este procedimiento se repitió hasta que no se registraron variaciones de la masa con el tiempo.

### **3.1.7 Caracterización mediante Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR)**

Se colocaron pastillas de 0,1 de los hidrogeles en un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer, modelo Frontier, con un dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR). En el IR-ATR los hidrogeles fueron analizados, después de fijar el brazo del ATR, y acumular 24 barridos a una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ , entre 700 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.1.8 Evaluación por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) la morfología de los hidrogeles**

Para estudiar la morfología de los materiales, los hidrogeles fueron fracturados y luego hidratados en agua desionizada hasta que alcanzaron el

equilibrio fisicoquímico, las muestra fueron colocadas en portamuestras y analizadas en un microscopio electrónico de barrido marca Quanta FEG 250, operado en bajo vacío.

### **3.1.9 Caracterización de los polímeros mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)**

Los polímeros fueron caracterizados mediante un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC-Q2, el cual fue calibrado con indio previo a los análisis. A tal efecto, se prepararon láminas de hidrogeles de 0,5 mm de espesor. Posteriormente, se troquelaron discos de 2 mm de diámetro y 2 mm de espesor, los cuales fueron colocados en cápsulas de aluminio. Se realizó un primer calentamiento desde 25 °C a 200 °C a una rapidez de 20 °C/min y manteniendo los polímeros a la temperatura final por 3 min para borrar la historia térmica. Posteriormente, se enfrió la cápsula desde 200 °C a 25°C a la misma rapidez y, finalmente, el polímero se sometió a un segundo calentamiento bajo las mismas condiciones operativas. El área bajo la curva de cada transición fue analizada.

### **3.1.10 Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX)**

Se utilizó un difractómetro de rayos X (método de polvo) Siemens D5000 operando a 40 KeV, 25 mA y fuente de radiación monocromática ( $\lambda_{CrK\alpha} = 0,2291$  nm). Los hidrogeles seleccionados fueron colocados en un portamuestras, y se le realizó un barrido desde 5 hasta 80 °, lo cual permitió obtener la información cristalográfica requerida.

### **3.1.11 Biodegradación enzimática**

Para el proceso de biodegradación se realizó el siguiente procedimiento:

Se pesaron 2,0006 g de semillas secas de lechosa (*carica papaya*) previamente trituradas, la cual y se agregó en 500 ml de agua desionizada para preparar una infusión de papaína (0,3 g/ 75 ml de agua), al hervir se apagó inmediatamente la plancha de calentamiento, se dejó enfriar la

mezcla y se filtró para obtener el extracto. Posteriormente se colocaron discos de 0,1 g de xerogel en 30 ml de extracto contenidos en un vaso de precipitado y luego fueron introducidos en un horno al vacío a 40 °C durante 10 días. Este procedimiento se validó utilizando como réplicas de control: (a) 0,1 g de xerogel en 30 ml de agua (sin papaína) a 40 °C y (b) 0,1 g de xerogel en 30 ml de extracto a temperatura ambiente. Transcurridos los 10 días las muestras se dejaron secar y fueron analizadas mediante espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (IR-ATR), utilizando un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer, modelo Frontier, con un dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR) para observar los posibles cambios en las diferentes bandas obtenidas.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Síntesis de los hidrogeles físicos

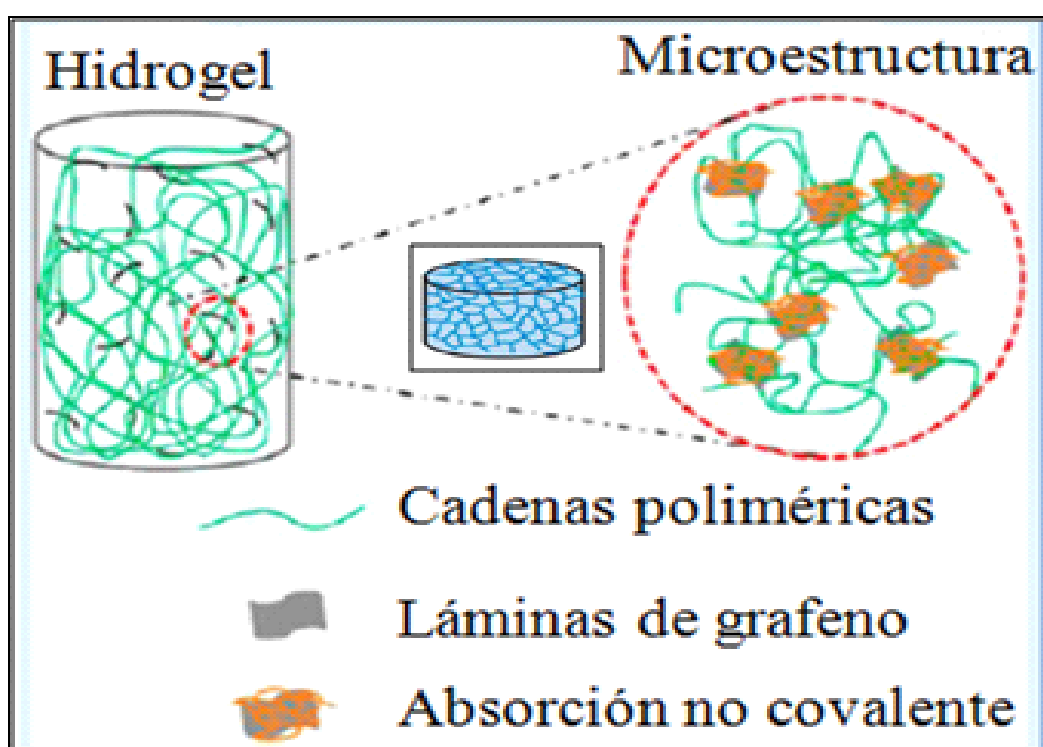
Los hidrogeles compuestos PAAm/grafito y PAAm/PHB/grafito tal como se describió en la metodología, se sintetizaron en presencia y en ausencia de agente de reticulación. La formación de los hidrogeles compuestos en ausencia de un agente de entrecruzamiento químico requirió más tiempo para que se llevara a cabo la formación de los geles poliméricos. Esto se debe a las interacciones que se establecen entre las láminas de grafeno provenientes del grafito con los grupos funcionales del polímero, lo que requiere mayores tiempos de reacción que la formación de los reticulados con NNMBA.

Los hidrogeles físicamente reticulados presentaron cualitativamente propiedades gomosas y mayor flexibilidad que los hidrogeles químicamente reticulados, como se evidencia en la Figura 13 al comprimir la pastilla. Se propone que las cadenas de PAAm/PHB y PAAm interactúan con las láminas de grafeno mediante fisisorción o absorción no covalente, que llevan a la formación de la red (Figura 14), resultados similares fueron reportados por Das *et al.* (2013).

Cuando un hidrogel es colocado en contacto con el agua u otro fluido, éste sufre una transformación de un estado seco a uno más flexible, favoreciendo la movilidad de las cadenas y el hinchamiento del sistema. Sí las cadenas del polímero son muy flexibles, la penetración del líquido es más fácil, sin embargo, sí las cadenas del hidrogel no son suficientemente móviles, la penetración del fluido en el polímero disminuye (Fan *et al.*, 2013).

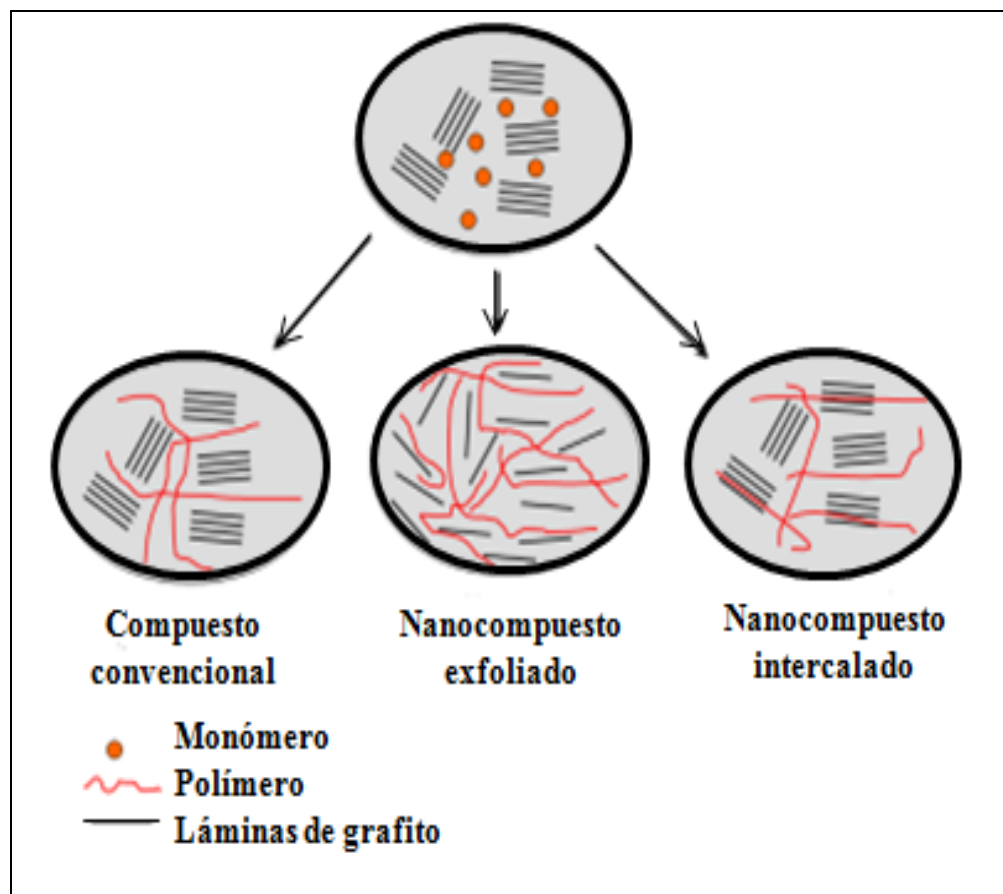


**Figura 13.** Apariencia física de los hidrogeles compuestos PAAm/PHB/Grafito físicamente reticulados.



**Figura 14.** Estructura propuesta de los hidrogeles de PAAm/PHB/Grafito físicamente reticulados (Das *et al.*, 2013).

Hay que resaltar que el grafito utilizado fue sometido a sonicación antes y durante la síntesis, para mejorar la dispersión de las partículas dentro de la red polimérica, ya que cuando las láminas de grafito están uniformemente distribuidas en la matriz polimérica, se promueve una nanoestructura exfoliada o intercalada (Figura 15) como lo reportan (Martínez *et al.*, 2011).



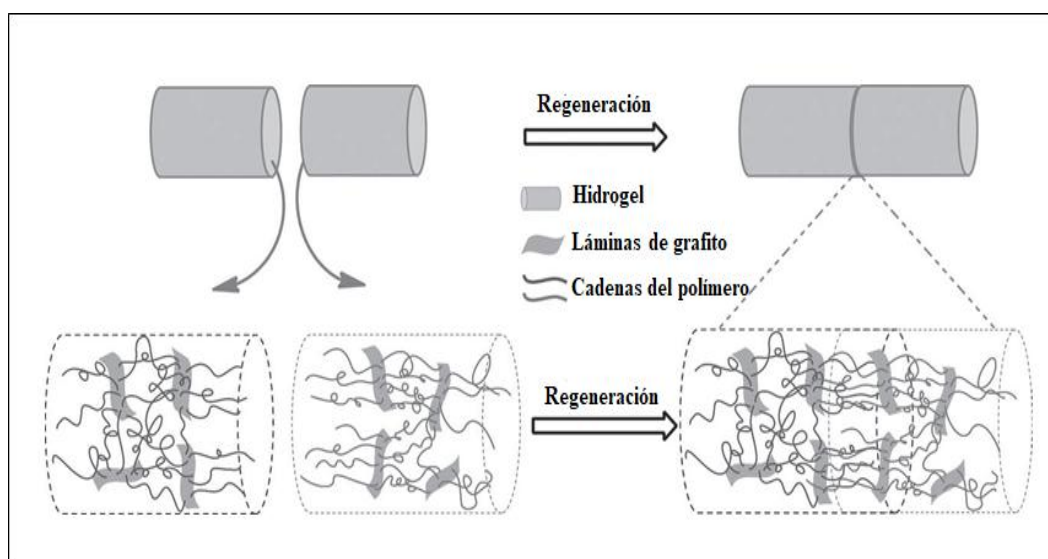
**Figura 15.** Posible estructura polímero-grafeno (Martínez *et al.*, 2011).

#### 4.2 Regeneración de los hidrogeles de poliacrilamida/grafito

Los hidrogeles poliacrilamida/grafito presentaron propiedades de regeneración, ya que el corte realizado quedó completamente reparado durante el proceso de hinchamiento y no se observa la ruptura en la superficie del corte (Figura 16). Hay que tener en cuenta que los hidrogeles de poliacrilamida químicamente reticulados tienen presentes enlaces químicos que son destruidos por el corte y no se pueden reformar; por lo tanto, estos hidrogeles no exhibieron regeneración. El mecanismo para la regeneración de los hidrogeles físicos podría ser adsorción reversible, por lo que se propone que las cadenas del polímero quedan fisisorbidas en láminas de grafito, formando interacciones que son lo suficientemente fuertes como para resistir las fuerzas de expansión durante el hinchamiento (Figura 17).



**Figura 16.** Regeneración de los hidrogeles de poliacrilamida/grafito



**Figura 17.** Proceso de regeneración de los hidrogeles semi-IPN compuestos PAAm/grafito (Liu *et al.*, 2013).

#### 4.3 Grado de hidratación de los hidrogeles en agua desionizada

La propiedad más importantes que tienen los hidrogeles es el grado de hinchamiento (*swelling degree*), el cual es una medida de la cantidad de fluido que puede absorber el hidrogel en su interior (Ramírez *et al.*, 2016).

En la Figura 18 puede observarse la isoterma de hinchamiento a 25°C obtenida con el hidrogel de poliacrilamida sintetizado con 2% de agente entrecruzante después de haber estado 72 horas sumergido en agua desionizada. En esta isoterma se pueden apreciar dos etapas: en la primera etapa (antes de los 480 minutos) la absorción del agua es acelerada, ya que los hidrogeles tienen mayor volumen libre; a continuación una segunda etapa, en la que la absorción se hace más lenta, debido a que el volumen libre disminuye hasta alcanzar el equilibrio termodinámico de hinchamiento. La cantidad de fluido absorbido en estado de equilibrio es un balance entre las fuerzas osmóticas originadas por el agua al entrar en la red macromolecular y las fuerzas cohesivas ejercidas por las cadenas macromoleculares que se oponen a esa expansión (Ramírez *et al.*, 2016).

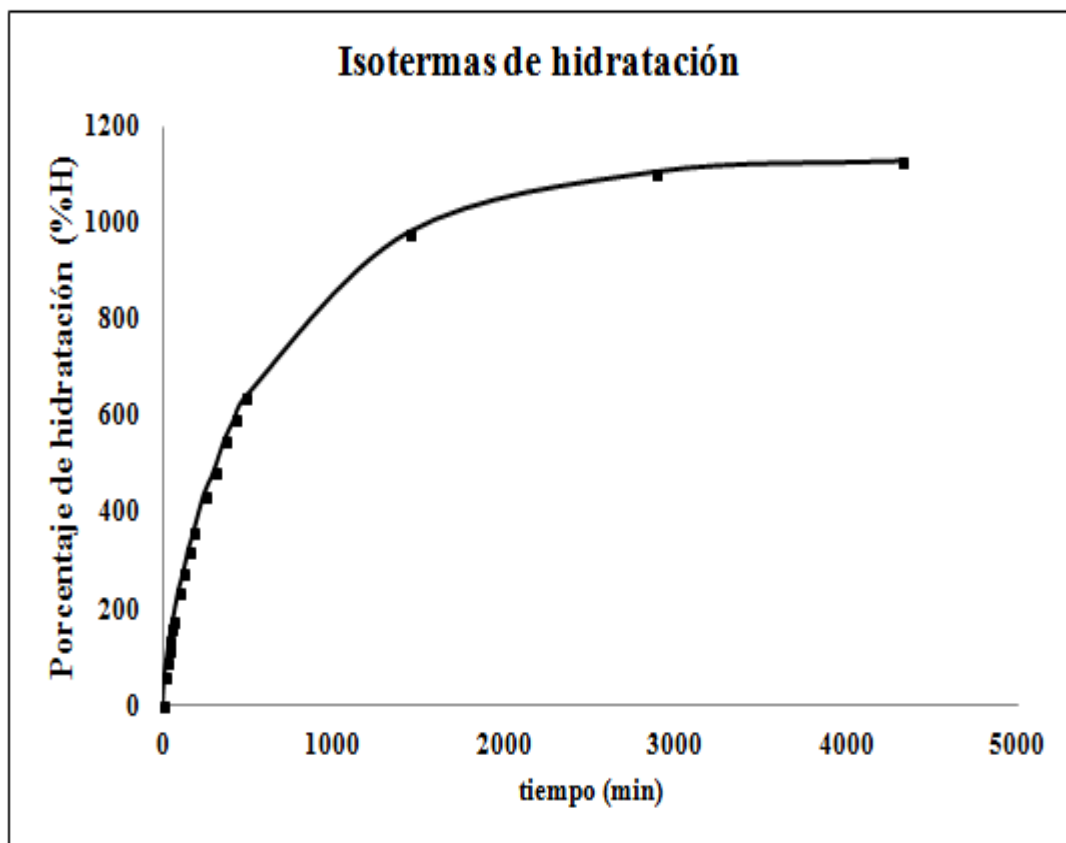
Cuando las cargas fijadas en la red están confinadas en la fase del hidrogel, con un número igual de contraiones, estas cargas producen una distribución desigual de los iones móviles en el hidrogel y la disolución externa, produciendo una diferencia de presión osmótica entre las dos fases. Esta diferencia introduce una contribución adicional a la presión de hinchamiento llamado efecto Donnan (Sáez, *et al.*, 2003).

La cantidad de agua retenida (%H<sub>agua</sub>) en el equilibrio, fue calculada por la ecuación (1).

$$\%H = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

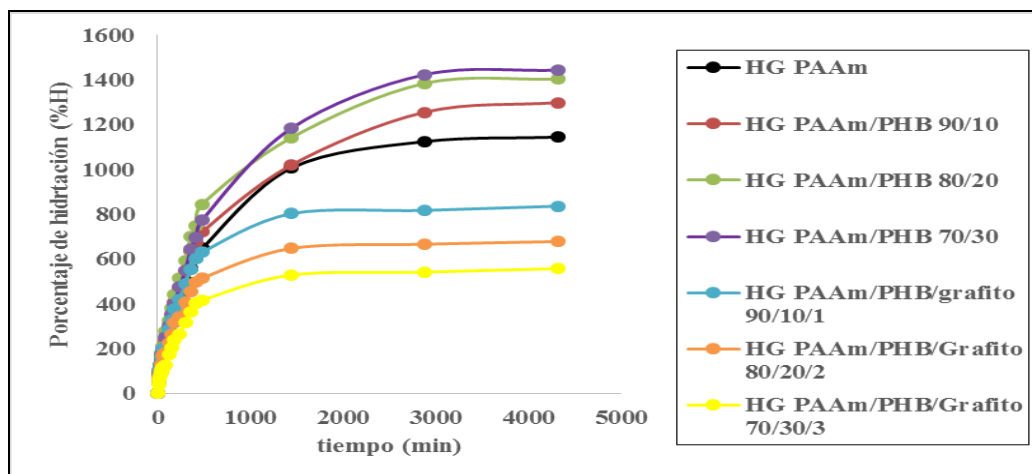
Donde  $m_0$  y  $m$  denotan la masa del hidrogel seco (xerogel) y del hidrogel húmedo, en función del tiempo. Se puede apreciar que para esta pastilla el %H<sub>agua</sub> alcanzó un valor en el equilibrio de 1144%, este valor corresponde a un volumen de 1,15 ml de agua en 0,1003 g de hidrogel (que fue la masa inicial) lo que indica que el incremento de la masa en un 1144% corresponde a un material superabsorbente según la clasificación reportada por Katime *et al.* (2002).



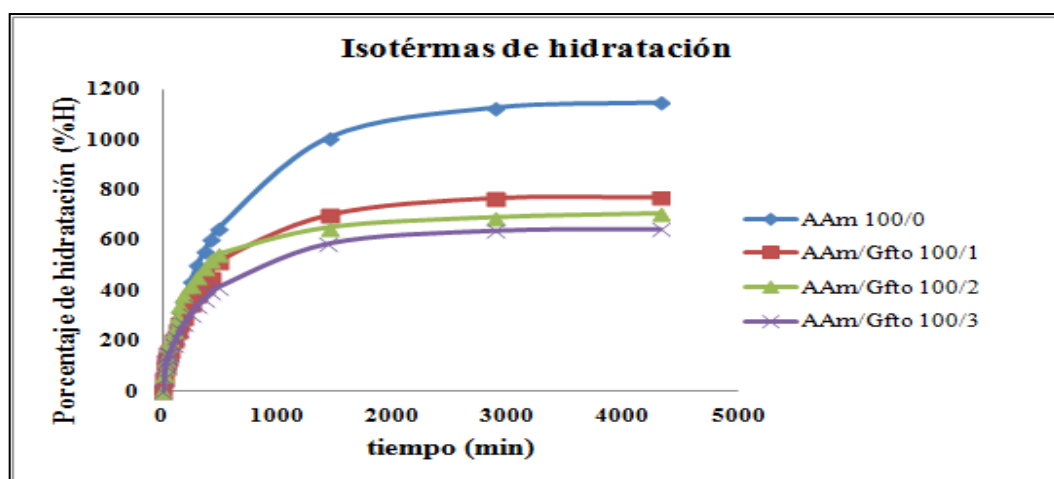


**Figura 18.** Isoterma de hidratación de los hidrogeles de PAAm.

En las isotermas de absorción de los hidrogeles semi-IPN, se pudo observar el grado de hidratación o hinchamiento alcanzado por los hidrogeles en agua desionizada a 25 °C. La masa máxima en el equilibrio de hinchamiento disminuyó con el aumento del contenido de grafito para todos los hidrogeles de PAAm/PHB/Grafito (Figura 19) como en los hidrogeles PAAm/grafito (Figura 19). Las propiedades de hinchamiento de los hidrogeles dependen principalmente de la concentración efectiva de las cadenas elásticas de los hidrogeles, por lo que los resultados obtenidos indican que la presencia del grafito rigidizó la matriz polimérica dificultando la difusión del agua hacia el gel. Resultados similares han sido reportados en el pasado para otros hidrogeles cargados con otros rellenos (Fan *et al.*, 2013). No obstante, en la Figura 20 se puede apreciar que al incrementar la cantidad de grafito desde 1 a 3% no hubo diferencias considerables en sus Grados de hinchamiento, de lo cual se infiere que con una proporción de 1% de Grafito, ya se saturó el volumen libre del hidrogel de PAAm.



**Figura 19.** Isotermas de hidratación de los hidrogeles de PAAm/PHB/Grafito.



**Figura 20.** Isotermas de hidratación de los hidrogeles de PAAm/Grafito.

En las isotermas de los hidrogeles semi-IPN (Figura 21) se pudo apreciar que la masa máxima en el equilibrio de hinchamiento aumentó con el incremento de la cantidad de polihidroxibutirato (PHB). Los resultados obtenidos indicaron que a medida que se aumentó la proporción de alimentación del biopolímero en el hidrogel, este se incorporó a la red de poli (AAm) de una forma efectiva (Figura 22) generando una mayor capacidad de absorción de agua, la cual se ha reportado que es facilitada por efectos estéricos que expanden la red (Rojas de Gascue *et al*, 2012). En estos hidrogeles esta expansión es efectiva hasta una adición del 20% del biopolímero, ya que no hubo diferencias significativas entre los hidrogeles con 20 y 30% de PHB (Figura 21).

También se ha reportado que este aumento es posible ya que la hidrólisis del PHB (Figura 23) provoca una disminución en el tamaño de las cadenas macromoleculares del biopolímero, por lo que al ser más pequeñas originan una mayor cantidad de grupos finales hidrófilos en el biopolímero (González *et al.*, 2018).

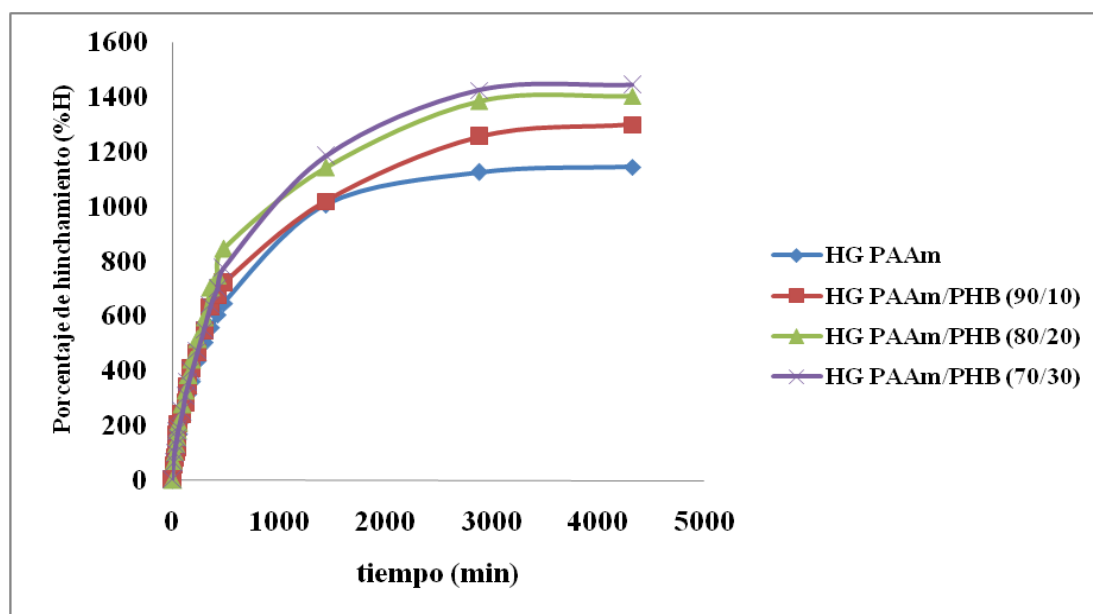


Figura 21. Isotermas de hidratación de los hidrogeles de PAAm/PHB.

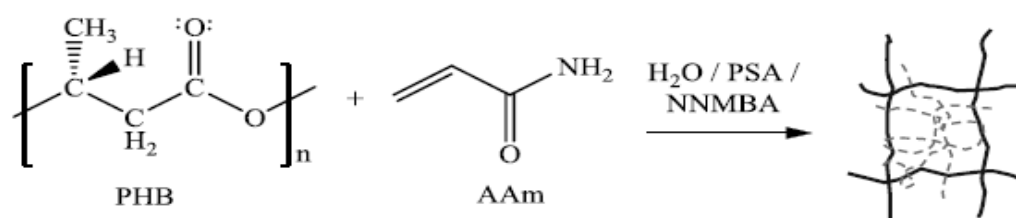


Figura 22. Formación del hidrogel semi-IPN simultáneo AAm y PHB (Villarrol *et al.*, 2010).

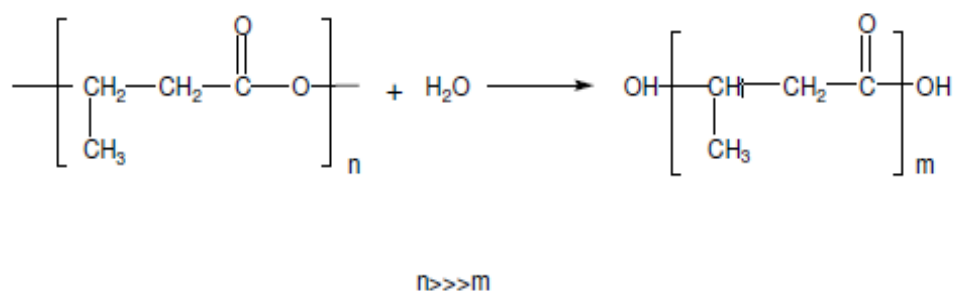
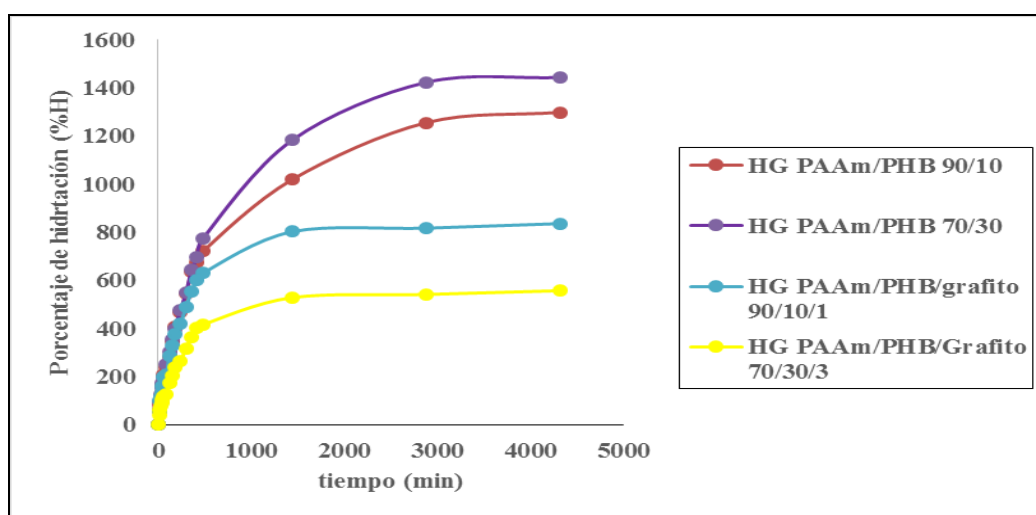


Figura 23. Reacción de hidrólisis del PHB. (Rojas de Gascue *et al.*, 2011).

Las cadenas poliméricas del hidrogel al adherirse a la superficie de las láminas de grafito, mejoran las propiedades de rigidez del nuevo material compuesto PAAm/PHB/Grafito. Esto se puede deducir al observar el cambio en el porcentaje de hinchamiento desde 1443% para el hidrogel PAAm/PHB (70/30) y el valor de 500 % obtenido para el hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito (70/30/3) (Figura 24). Estos resultados son importantes ya que este nuevo material puede ser utilizado para múltiples aplicaciones biomédicas como sensores de bajo costo, así como en un futuro también ser utilizado como electrodos en una gama de aplicaciones electrónicas donde se requiera menor absorción de agua y mayor rigidez como lo reporta Das *et al.* (2013).



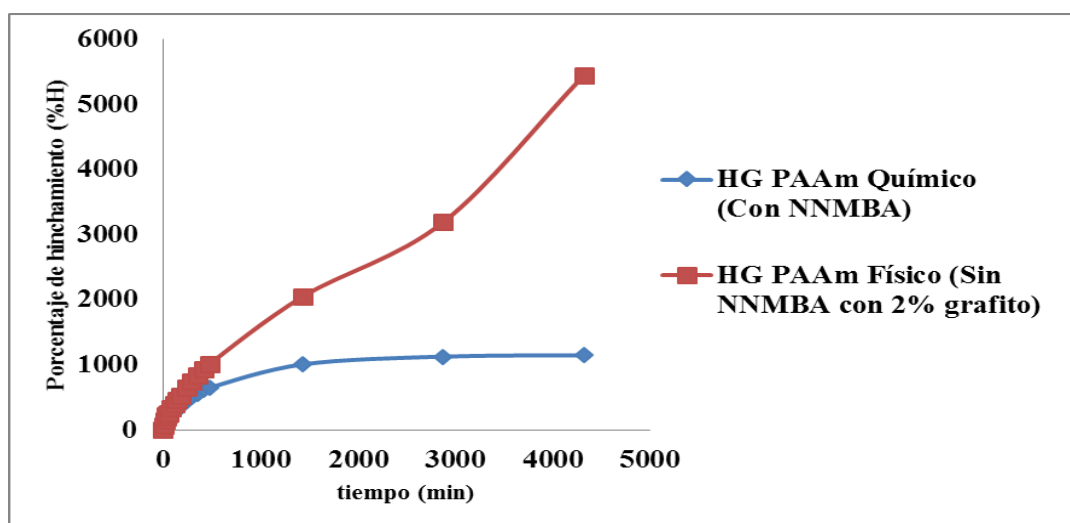
**Figura 24.** Efecto de la adición de grafito en los hidrogeles de PAAm/PHB.

A continuación se discuten los resultados obtenidos con los hidrogeles físicamente reticulados sólo con grafito, es decir sintetizados en ausencia del agente entrecruzante químico (NNMBA), todos en general presentaron una relación de hinchamiento más alta en comparación con los hidrogeles químicamente reticulados de PAAm (Figura 25).

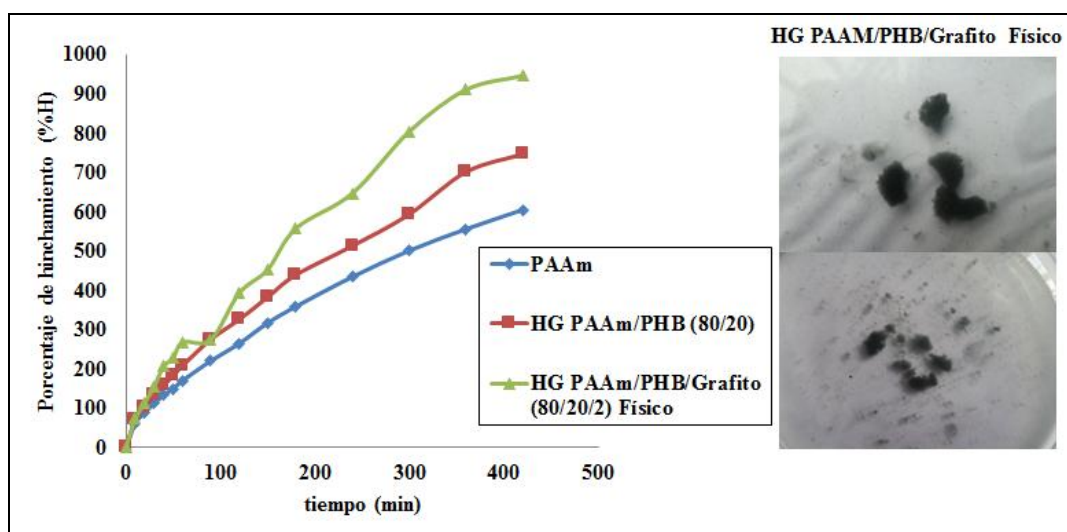
De igual forma, los hidrogeles semi-IPN, al ser reticulados sólo con grafito, PAAm/PHB/grafito presentaron una relación de hinchamiento más alta y estable en comparación de los hidrogeles químicamente reticulados de PAAm/PHB. La incorporación del PHB adelantó la solvatación a los 420 min,

demonstrando que tiempos largos de estos hidrogeles físicos en fluidos favorecerían la solvatación del material aumentando su capacidad para disolverse (Figura 26).

Este tipo de geles físicos son potencialmente ideales para dispositivos que se requieran ser funcionales en cortos periodos de tiempo (entre 7 y 24 horas) y que posteriormente se disuelvan en el fluido para la eliminación posterior.



**Figura 25.** Isotermas de hidratación de los hidrogeles de PAAm reticulado con NNMBA (químico) y PAAm/Grafito sin agente entrecruzante (físico).



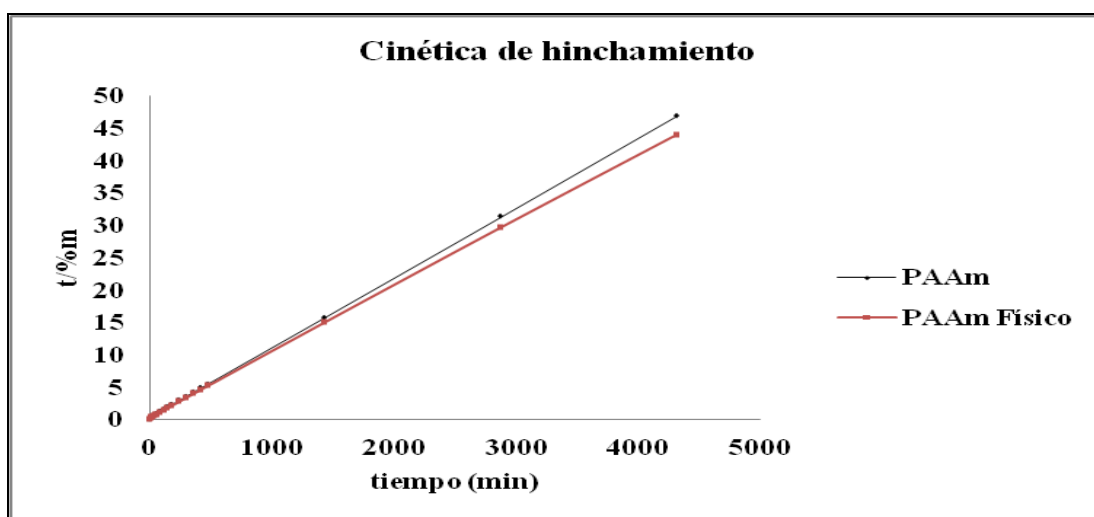
**Figura 26.** Isotermas de hidratación de los hidrogeles de PAAm/PHB/Grafito 80/20/2 físicamente reticulados (solo con Grafito sin NNMBA) y químicamente reticulados.

#### 4.4 Parámetros cinéticos de difusión de los hidrogeles

El hinchamiento de los hidrogeles implica movimientos segmentales de gran escala, que generan una separación entre las cadenas poliméricas. Por eso en estos sistemas a medida que se difunde el solvente dentro del hidrogel, la respuesta del material no es inmediata, siendo una función de la estructura de la red (González *et al.*, 2018).

Dentro de los aspectos importantes de caracterización de los polímeros hidrogeles se encuentra su rapidez de absorción. Para tiempos de hidratación mayores de 24 horas Schott (1992) propuso un modelo en este tipo de hidrogeles donde ocurren grandes hinchamientos que varían sus dimensiones (Escobar *et al.*, 2003). A partir de la ecuación de hinchamiento (ecuación 2) se graficaron los valores de  $t/\%m$  en función del tiempo (Figura 27) y, en todos los casos, se obtuvieron líneas rectas con excelentes coeficientes de correlación que permitió analizar y obtener constante de rapidez ( $k$ ) y el contenido de agua en equilibrio ( $m_{\infty}$ ).

$$\frac{t}{\%m} = \frac{1}{Km_{\infty}^2} + \frac{1}{m_{\infty}} t \quad \text{Ecuación (2)}$$



**Figura 27.** Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación de los hidrogeles de PAAm y PAAm Físico (sintetizados en ausencia de NNMBA).

Haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$F = \frac{m_t}{m_\infty} = kt^n \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde F se expresa como una fracción relacionada con la cantidad de agua acumulada por el hidrogel en un momento dado, k es la constante característica del sistema red del polímero/solvente, n es el exponente difusional que rige el modo de transporte del agua,  $m_t$  es la masa de agua absorbida a un tiempo t y  $m_\infty$  se refiere a la absorción lograda en el equilibrio. La Ecuación 3 se aplica generalmente a las etapas iniciales del hinchamiento, es decir, hasta casi el 60% de aumento en la masa del hidrogel graficándose  $\ln(m_t/m_\infty)$  en función de  $\ln(t)$ , se determinó el exponente difusional (**n**) (Tabla 3) para los hidrogeles de poliacrilamida con diferentes porciones de grafito.

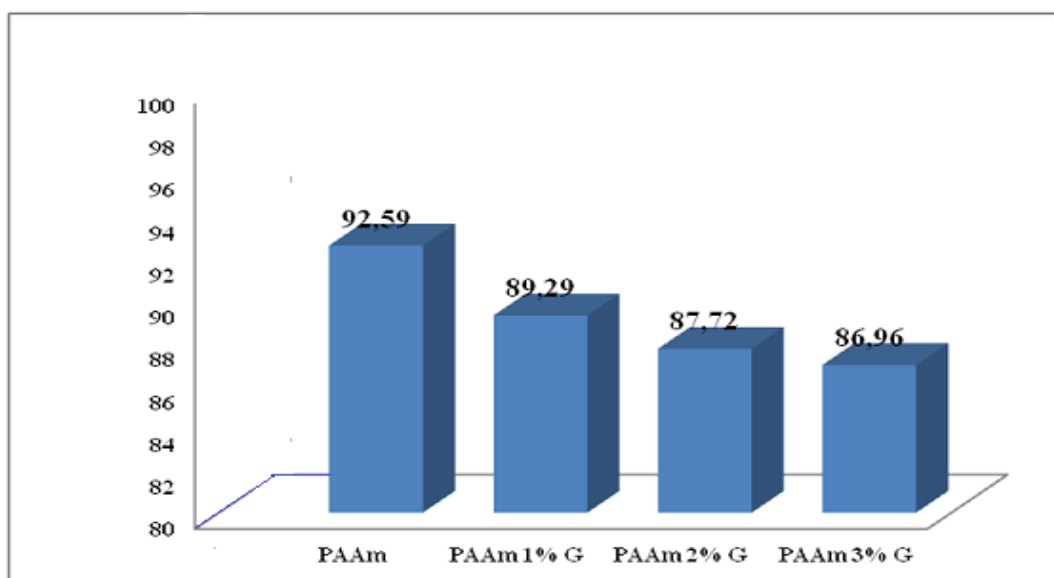
Un valor de **n** cercano a 0,50 es indicativo de un mecanismo de transporte controlado por la difusión de Fick o caso I (la velocidad de difusión es mucho menor que la de relajación). Cuando  $n = 1$ , el mecanismo de transporte es controlado por una difusión caso II (la difusión es muy rápida en comparación con los procesos de relajación). Sin embargo, un valor de n entre 0,50 y 1,00 implica que el mecanismo de transporte presenta un comportamiento no Fickiano o anómalo, que surge de la contribución de los dos procesos concomitantes: el fenómeno de difusión simultáneamente acompañado por la relajación viscoelástica de las cadenas del polímero (Benitez *et al.*, 20015).

En la Tabla 3 se muestran los valores obtenidos a partir de rectas análogas para todos los hidrogeles de PAAm, donde se observar que el contenido de agua en equilibrio disminuyó a medida que aumentaba el contenido de grafito incorporado durante la síntesis de los hidrogeles (Figura 28). Los resultados obtenidos corroboran lo que se observó físicamente, que la presencia del grafito rigidizó el gel reduciendo su capacidad de albergar agua (ver  $m_\infty$  Tabla 3). Este efecto fue reportado por trabajos anteriores

(Das *et al.*, 2013) y se explica porque el grafito redujo las interacciones intramoleculares presentes en el xerogel de PAAm.

**Tabla 3.** Parámetros cinéticos de hidrogeles compuestos de PAAm a 25°C.

Hidrogel	$k \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$m_{\infty}$	N
PAAm	4,08	92,59	0,63
PAAm/1% grafito	4,26	89,29	0,55
PAAm/2% grafito	6,42	87,72	0,55
PAAm/3% grafito	4,24	86,96	0,49
PAAm Físico	3,95	98,03	0,67



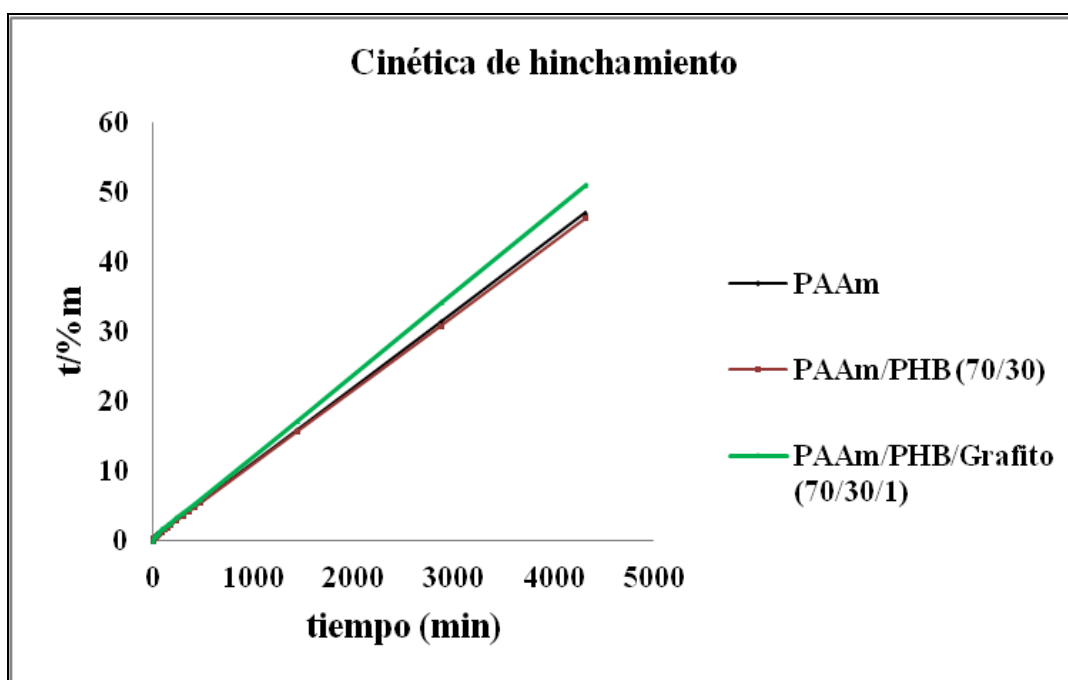
**Figura 28.** Comportamiento de  $m_{\infty}$  respecto al aumento del contenido de grafito en los hidrogeles de PAAm.

Se puede observar que el valor de  $n$  disminuyó desde 0,63 a 0,49 (Tabla 3) con el aumento en el contenido de grafito, indicando que el mecanismo de transporte del fluido fue modificado de no Fickiano a transporte Fickiano. Lo que implica que el proceso de absorción de agua a medida que se aumenta el contenido de grafito se comporta de manera similar a cuando se aumenta el número de entrecruzamientos como han sido reportados en estudios anteriores (González *et al.*, 2012).



Resumiendo los resultados obtenidos indican que al incrementar el contenido de grafito en la estructura del hidrogel, disminuye el volumen libre entre las cadenas, modificando la felexibilidad del gel, y por consiguiente su capacidad para deformarse (y en consecuencia a hincharse). Resultados similares fueron reportados por Fan *et al.* (2013) utilizando grafeno exfoliado en hidrogeles de poli (ácido acrílico).

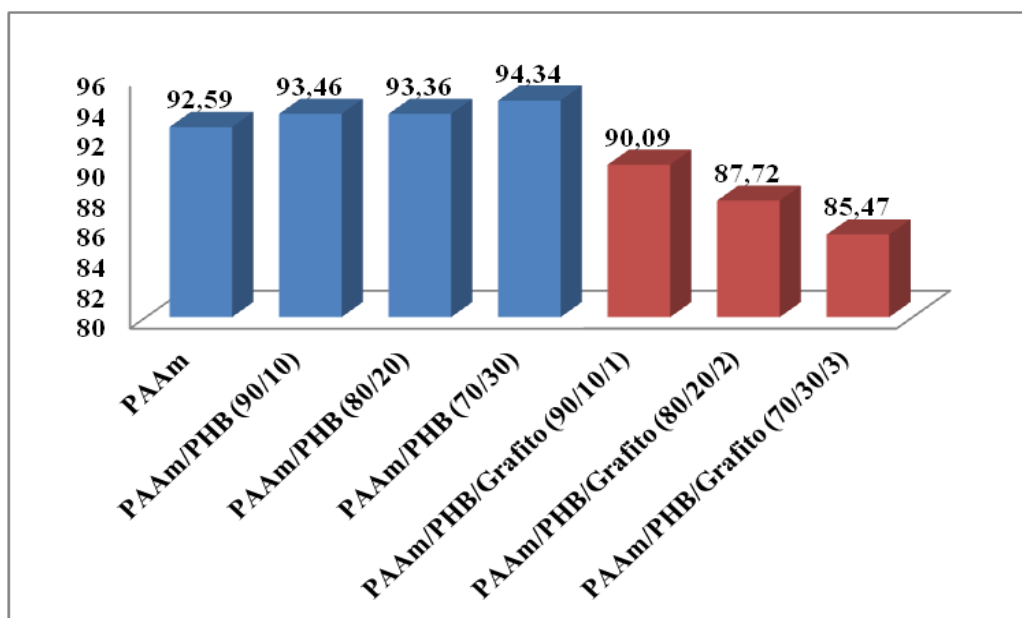
Para los hidrogeles semi-IPN PAAm/PHB también se obtuvieron líneas rectas con excelentes coeficientes de correlación lo cual permitió analizar los parámetros cinéticos de estos hidrogeles (Figura 29).



**Figura 29.** Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación de los hidrogeles semi- IPN de PAAm/PHB.

En la Figura 30 se comparan todos los hidrogeles sintetizados, y en ella se puede apreciar como el contenido del agua en equilibrio aumenta a medida que se alimentó un mayor contenido solo de PHB durante la síntesis de los hidrogeles (ver Tabla 4). Los valores calculados (Tabla 4) permitieron comprobar que el hidrogel semi-IPN, incorporó el PHB, aumentando la capacidad de absorción de agua de la poli(acrilamida) evidenciando que la participación del biopolímero, amplió las redes dando cabida a una mayor

cantidad de agua. Sin embargo, cuando simultáneamente se aumentó el contenido de grafito disminuyeron los valores de  $m_{\infty}$ , indicando que la presencia del grafito ocupa el volumen libre del hidrogel (Tabla 4).



**Figura 30.** Comportamiento de  $m_{\infty}$  respecto en los hidrogeles compuestos de PAAm/PHB/grafito.

Respecto a los valores de  $n$  obtenidos con la ecuación 3 todos están en el orden de 0,6 que corresponde a un comportamiento no Fickiano o anómalo.

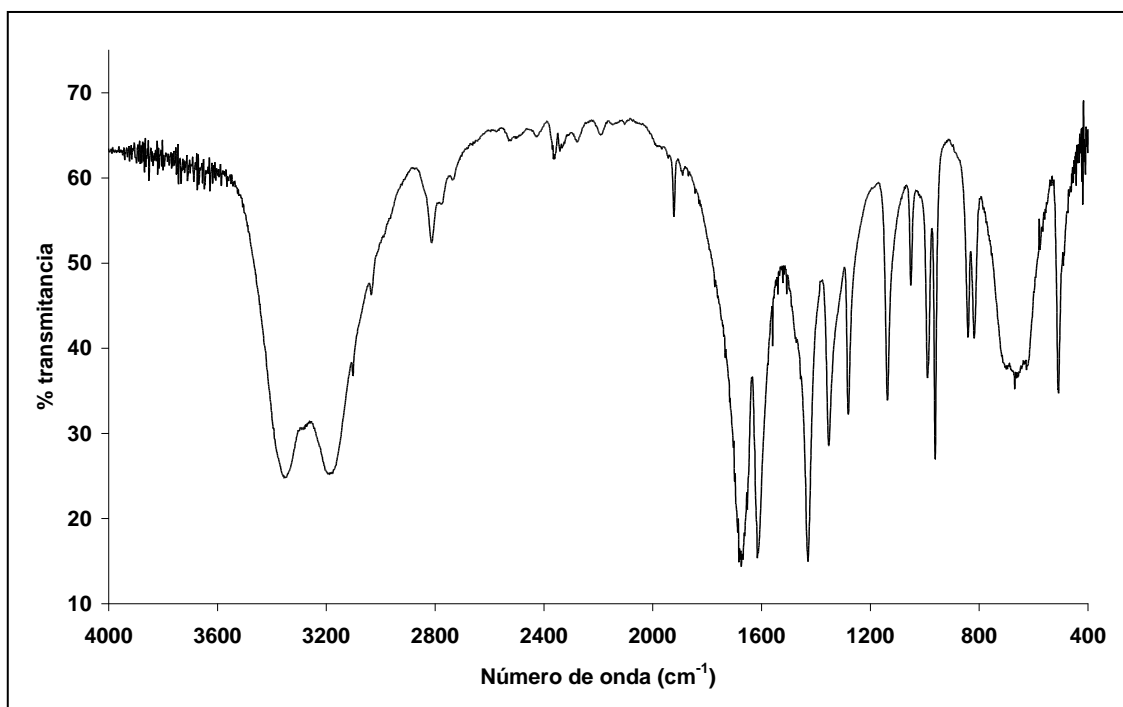
**Tabla 4.** Parámetros cinéticos de hidrogeles compuestos semi-IPN de PAAm/PHB a 25°C.

Hidrogel	$k \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$	$m_{\infty}$	$N$
PAAm	4,08	92,59	0,63
PAAm/PHB (90/10)	4,31	93,46	0,61
PAAm/PHB (80/20)	4,90	93,36	0,64
PAAm/PHB (70/30)	4,21	94,97	0,65
PAAm/PHB/Grafito (90/10/1)	5,42	90,09	0,61
PAAm/PHB/Grafito (80/20/2)	4,75	87,72	0,61
PAAm/PHB/Grafito (70/30/3)	3,76	85,47	0,61

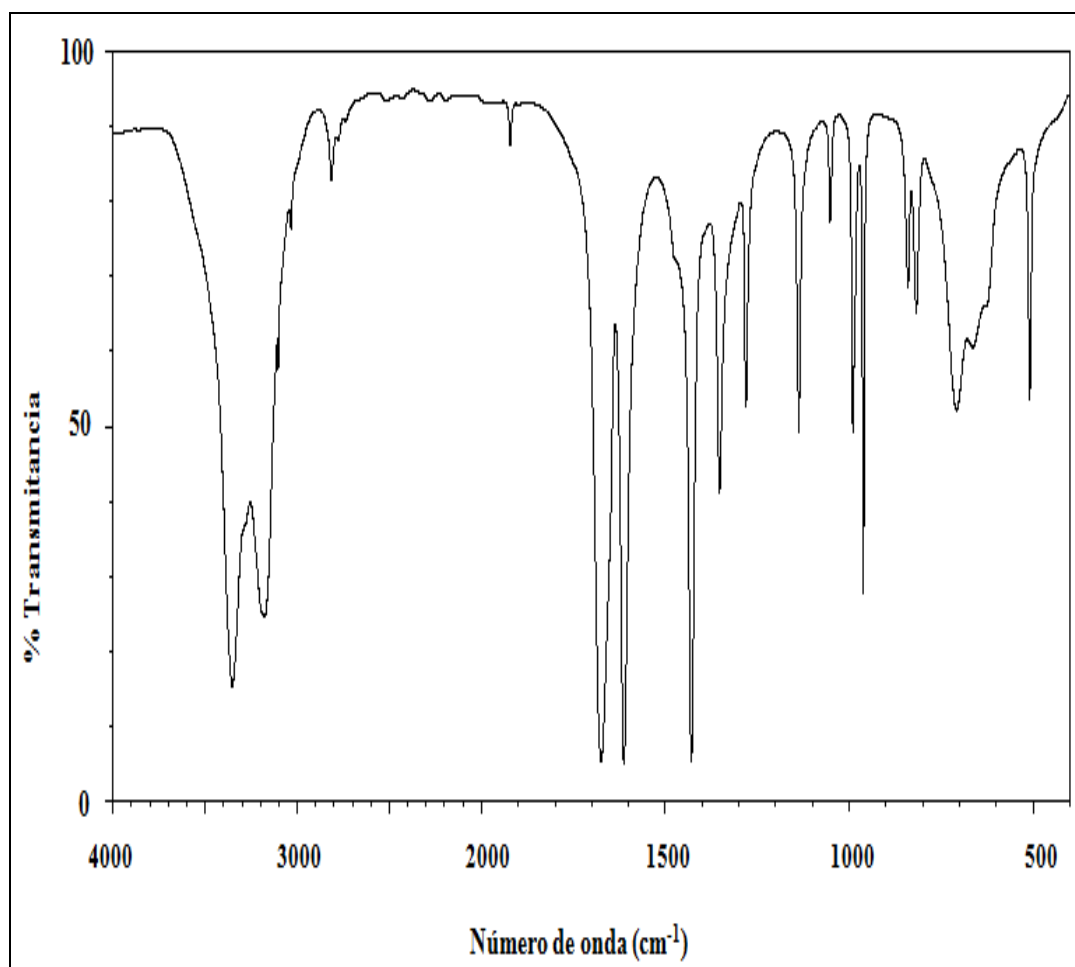
#### 4.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF)

En la Tabla 5, se presentan las bandas de absorción en el IR para el monómero de acrilamida. Al comparar la Figura 31 con el espectro teórico de la acrilamida (Figura 32), se observan bandas a  $3350\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a las vibraciones de los grupos N-H asimétrico y a  $3170\text{ cm}^{-1}$  del N-H simétrico característicos del alargamiento acoplado de las amidas primarias, mientras que las bandas que aparecen a  $2800\text{ cm}^{-1}$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  son características de los modos vibracionales de los enlaces C-H alifático. En cuanto a la banda que aparece a  $1640\text{ cm}^{-1}$  esta se atribuyen a vibraciones del grupo carbonilo (C=O) en amidas primarias, además, un pico a los  $1620\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al alargamiento del enlace C=C, y una banda a los  $1425\text{ cm}^{-1}$  atribuida a los modos vibracionales del alargamiento del enlace C-N.

Por último se puede notar una banda entre  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la flexión amplia fuera del plano del enlace N-H. Al analizar el espectro obtenido, se pudo comprobar que el monómero presenta una alta pureza.



**Figura 31.** Espectro FT-IR del monómero de acrilamida utilizada para la síntesis.



**Figura 32.** Espectro IR-TF del monómero acrilamida teórico.

**Tabla 5.** Principales bandas de absorción en el IR para el monómero de acrilamida.

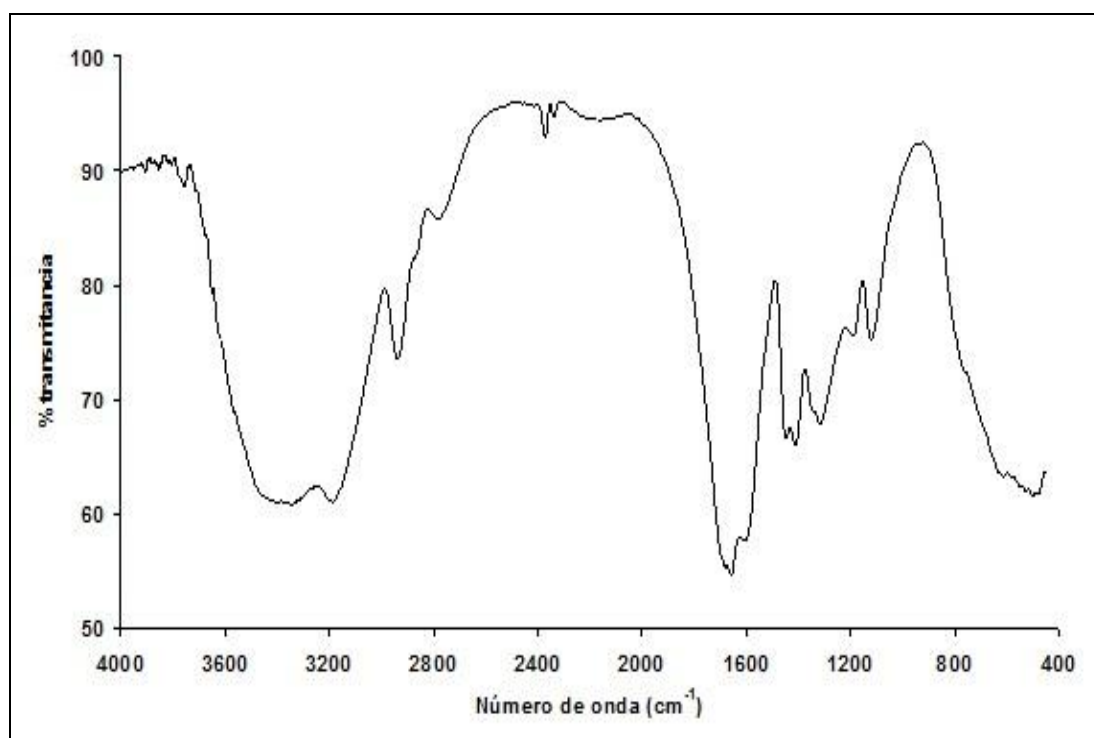
Asignación	Acrlamida		Frecuencias de las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )				
		3350	3170	2800	1640	1620	1425
			3000				700
	N-H asimétrico	N-H simétrico	C-H alifático	C=O	C=C	C-N	N-H amplia

En la Tabla 6, se presentan las bandas de absorción en el IR para el hidrogel de poli(acrilamida) sintetizada. La Figura 33 representa el espectro correspondiente al análisis FT-IR, realizado al hidrogel de poli(acrilamida) sintetizado, donde se observan bandas similares a las obtenidas para el FT-IR del monómero mostrado en la Figura 31, pero ligeramente desplazadas y más

amplias, debido a que con la formación del polímero aumentó la concentración de los grupos funcionales, indicando que la formación de los polímeros fue realizada de manera efectiva.

**Tabla 6.** Principales bandas de absorción en el IR para el hidrogel de poli(acrilamida) sintetizada.

Poli(acrilamida)	Frecuencias de las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	3350	3170	2800	1640	1425	600
			3000			700
Asignación	N-H asimétrico	N-H simétrico	C-H alifático	C=O	C-N	N-H amplia

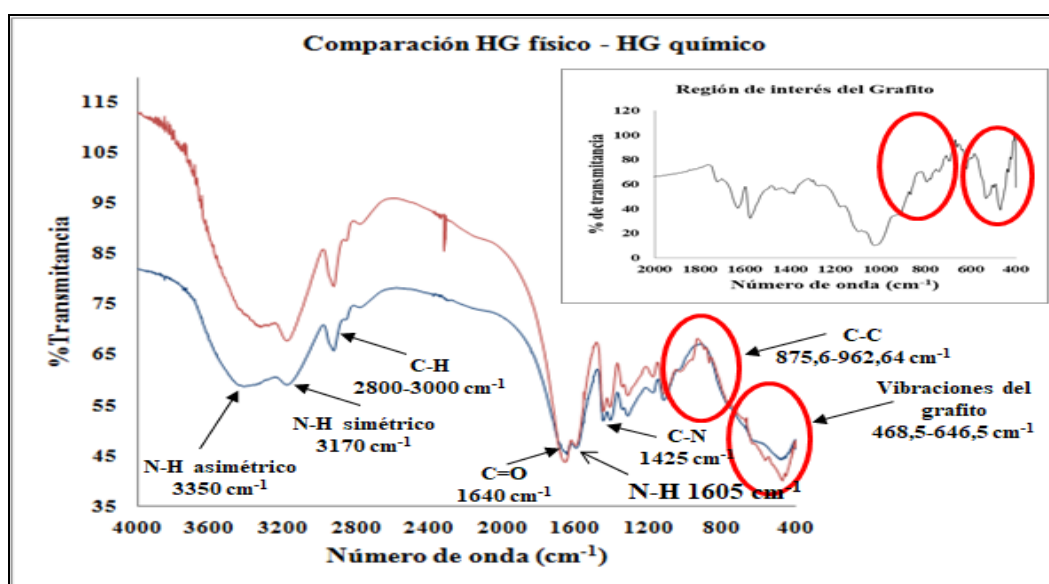


**Figura 33.** Espectro IR-TF del monómero acrilamida sintetizado.

En la Figura 34 se observan los análisis de los espectros IR-TF de los hidrogeles sintetizados, donde se pueden apreciar bandas similares en ambos espectros: entre  $2800 \text{ cm}^{-1}$  y  $3000 \text{ cm}^{-1}$  las cuales son características de los modos vibracionales de los enlaces C-H alifático, una banda a los  $1640 \text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuyen a vibraciones del grupo carbonilo (C=O) en amidas primarias, además, un pico a los  $1605 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al

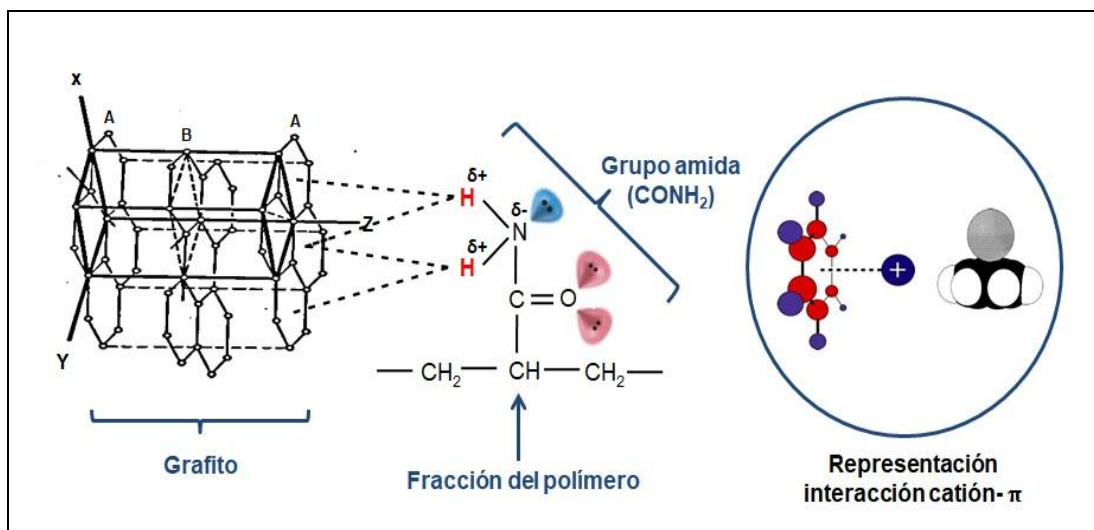
alargamiento del enlace N-H, y una banda a los  $1425\text{ cm}^{-1}$  atribuida a los modos vibracionales del alargamiento del enlace C-N.

También se pueden observar nuevas bandas en el HG compuestos PAAm/Grafito (rojo) en comparación al hidrogel PAAm (azul), estas bandas se atribuyen a la incorporación del grafito agregado a la red polimérica: entre  $875,6$  y  $962,64\text{ cm}^{-1}$  varias bandas correspondientes a las vibraciones C-C del grafito y otros picos entre  $468,5$  y  $646,5\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones del grafito, resultados comparables a los obtenidos por Tan *et al.* (2008) en hidrogeles compuestos de poliacrilamida/grafito. Hay que resaltar el desplazamiento de la banda correspondiente al grupo N-H de la poliacrilamida en los hidrogeles compuestos PAAm/grafito físicamente reticulados, lo que indica que efectivamente las vibraciones del grupo amida se ven afectadas por las posibles interacciones tipo “puente de hidrógeno” (catión- $\pi$ ) con la nube electrónica presente en el grafito (Figura 35), este tipo de interacciones ya fueron reportadas por Dougherty (2013). Estos resultados demuestran que el grafito había sido incorporado de forma efectiva en la red polimérica.



HG PAAm (azul) HG PAAm/Grafito (Físico) (rojo)

**Figura 34.** Espectros IR-TF de los hidrogeles PAAm química y físicamente reticulados (en ausencia de NNMBA).

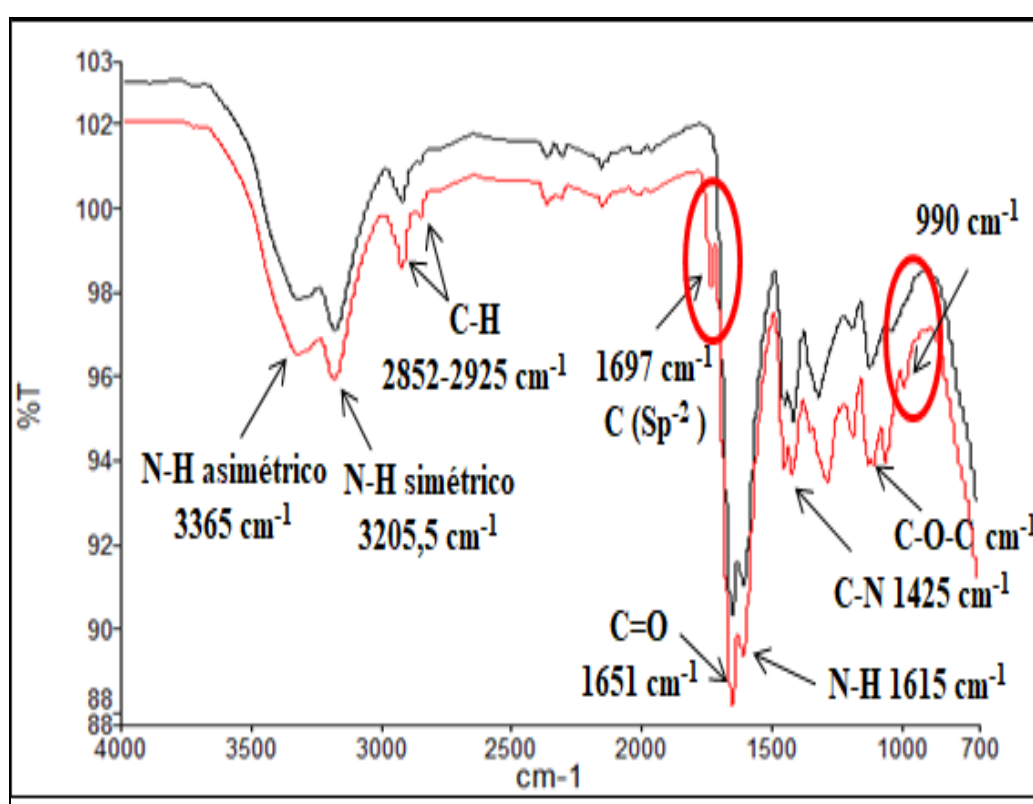


**Figura 35.** Posibles interacciones entre la nube electrónica del grafito con la poliacrilamida, Dougherty (2013).

En la Figura 36 se observan los análisis de los espectros IR-TF de los hidrogeles semi-IPN sintetizados, donde se pueden apreciar bandas similares en ambos espectros: entre 2852-2925  $\text{cm}^{-1}$  las cuales son características de los modos vibracionales de los enlaces C-H alifático, una banda a los 1651  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyen a vibraciones del grupo carbonilo (C=O), la cual se encuentra ligeramente desplazada en comparación a la banda observada en los hidrogeles de PAAm (1640  $\text{cm}^{-1}$ ) este cambio se atribuye a la presencia del poliéster en la red polimérica, además, un pico a los 1615  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al alargamiento del enlace N-H perteneciente a las amidas primarias, una banda a los 1425  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a los modos vibracionales del alargamiento del enlace C-N y una banda a los 1020  $\text{cm}^{-1}$  perteneciente al enlace C-O-C característico de los ésteres, debido a la presencia del PHB dentro de la red polimérica de la poliacrilamida.

También se puede apreciar nuevas bandas respecto al HG compuesto PAAm/PHB/Grafito (rojo) en comparación al hidrogel PAAm/PHB (negro), estas bandas se atribuyen a la incorporación del grafito agregado a la red polimérica: a los 1697  $\text{cm}^{-1}$  el estiramiento correspondiente a las vibraciones del C ( $\text{Sp}^2$ ) del grafito; entre 1100 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  varias bandas

correspondientes a las vibraciones C-C del grafito, y una banda en estudio a  $990\text{ cm}^{-1}$  la cual puede atribuirse a las vibraciones del grafito. Hay que resaltar el desplazamiento de la banda correspondiente al grupo N-H de la poliacrilamida en los hidrogeles compuestos PAAm/PHB/grafito, indicando lo que se mencionó anteriormente que efectivamente las vibraciones del grupo amida se ven afectadas por las posibles interacciones tipo “puente de hidrógeno” (catión- $\pi$ ) con la nube electrónica presente en el grafito. Resultados similares a los reportados por Konwer *et al.* (2010).

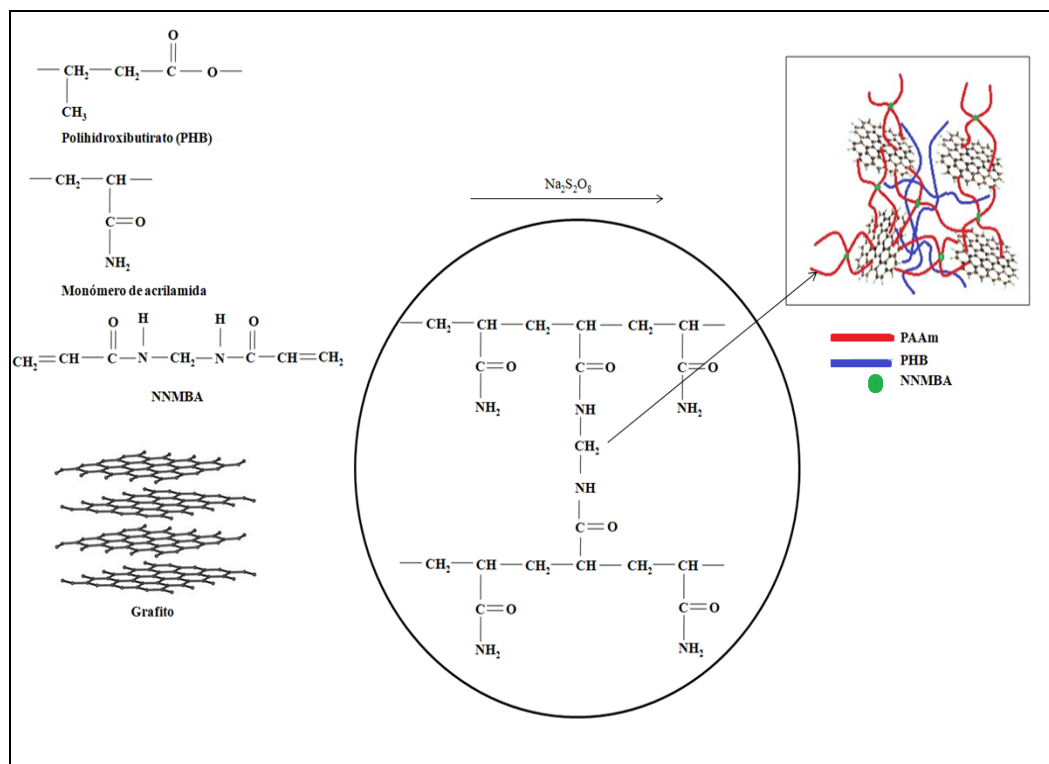


AAm/PHB 90/10 (negro) AAm/PHB/Grafito 90/10/1 (rojo)

**Figura 36.** Espectro IR-ATR de los hidrogeles de AAm/PHB 90/10 y los hidrogeles compuestos AAm/PHB/Grafito 90/10/1.

En base a estas condiciones se propone una estructura idealizada del hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito (Figura 37) ilustrando posibles interacciones que podrían ocurrir entre las cadenas del polímero con las láminas de grafito.



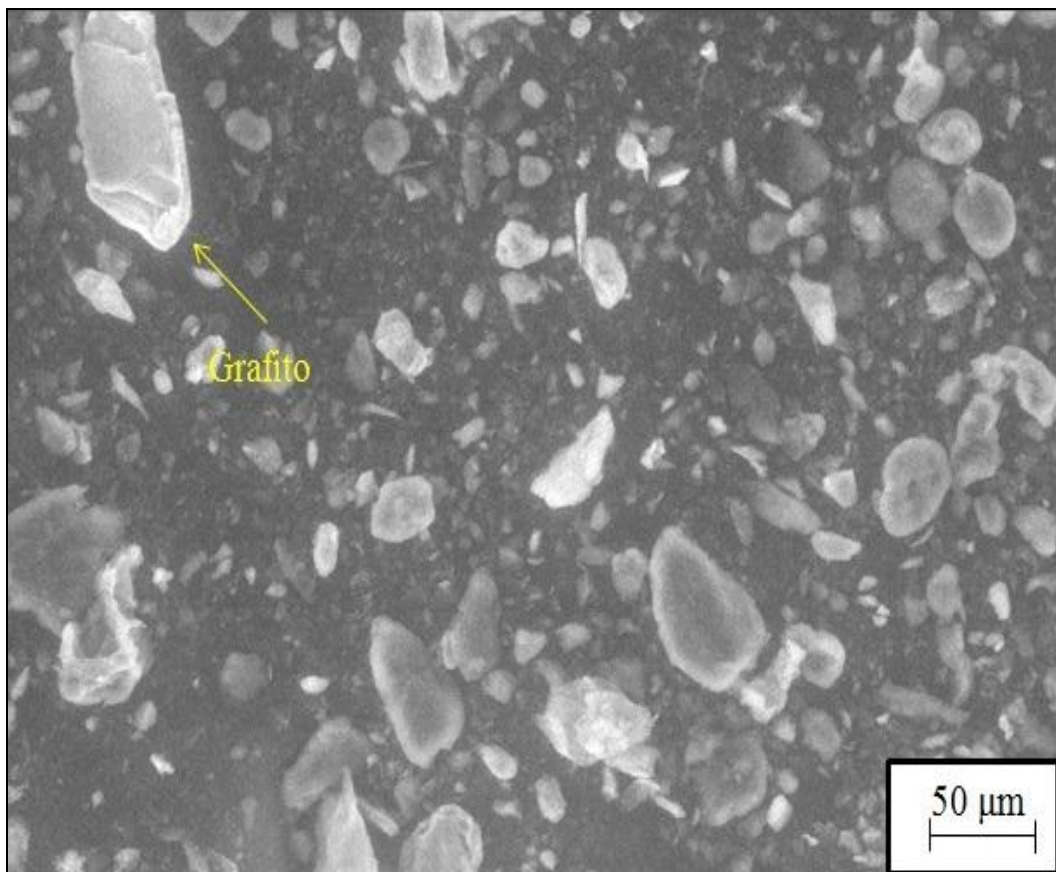


**Figura 37.** Esquema de síntesis de los hidrogeles compuestos PAAm/PHB/Grafito (Basada en la estructura propuesta por Zhang *et al.*, 2015).

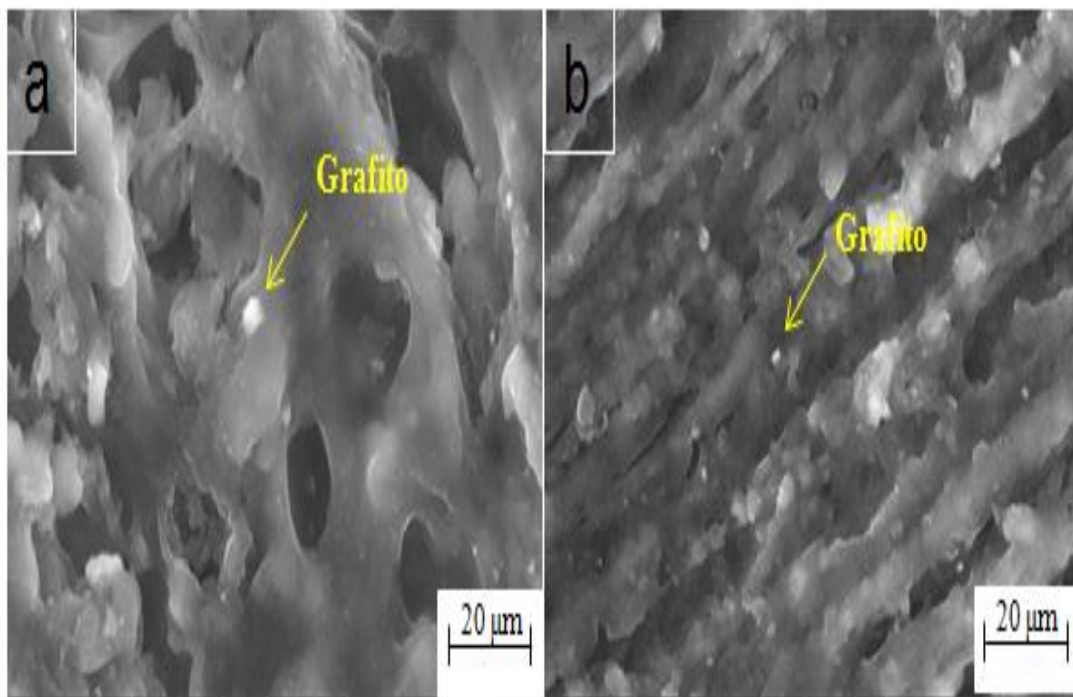
#### 4.6 Morfología mediante microscopia electrónica de barrido (MEB)

La Figura 38 muestra que las partículas de grafito presentaron formas irregulares y contienen en algunos casos bordes afilados tal como los reportados por Krupa *et al.* (2001).

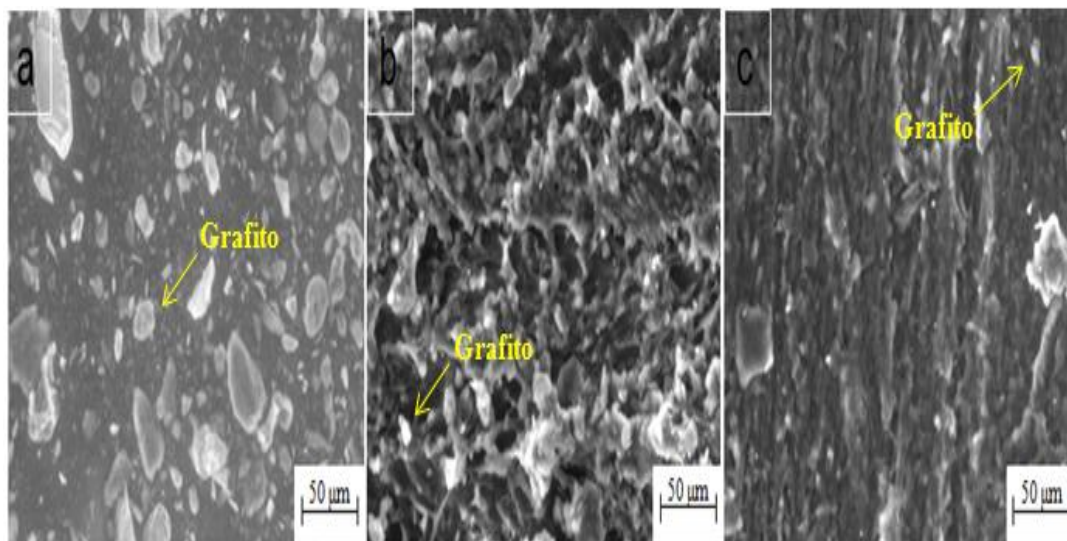
Las micrografías MEB de los hidrogeles (Figura 39) revelaron sus poros de gran tamaño, lo que corroboró las medidas del alto grado de hidratación en los hidrogeles sin agente entrecruzante (NNMBA). Por su parte, los hidrogeles semi-IPN físicamente reticulados tendieron a disolverse después de 420 min de estar sumergidos en agua, evidenciando que en estos hidrogeles físicos el grafito no actúa como un agente de reticulación estable, posiblemente sea debido al ácido acético remanente de la síntesis, utilizado para la disolución del PHB. En la Figura 40 se pueden observar las partículas de grafito incluidas de forma efectiva en el reticulado matriz de todos los hidrogeles sintetizados.



**Figura 38.** Micrografía MEB del grafito utilizado para la síntesis de los hidrogeles compuestos.



**Figura 39.** Micrografías MEB de hidrogeles a) PAAm/Grafito (100/2), b) PAAm/PHB/Grafito (80/20/2) sin NNMBA.



**Figura 40.** Micrografías MEB de: (a) Grafito, (b) hidrogel de poliacrilamida/grafito (100/2), (c) hidrogel semi-IPN de poliacrilamida/ PHB/ grafito (80/20/2).

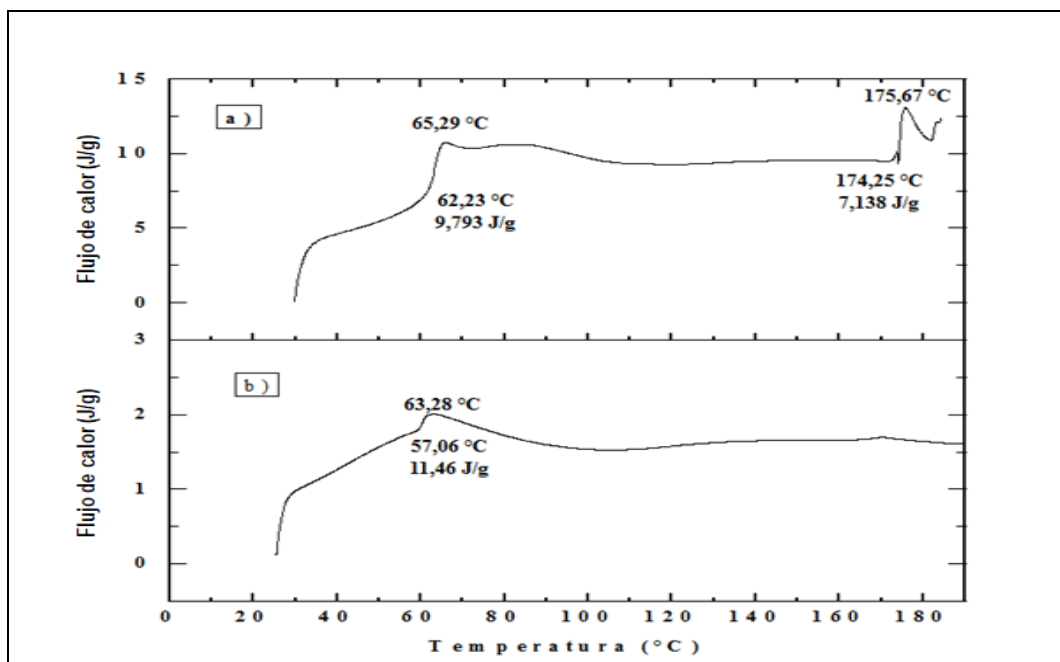
## 4.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

### 4.7.1 Análisis calorimétrico de los hidrogeles semi-IPN con PHB

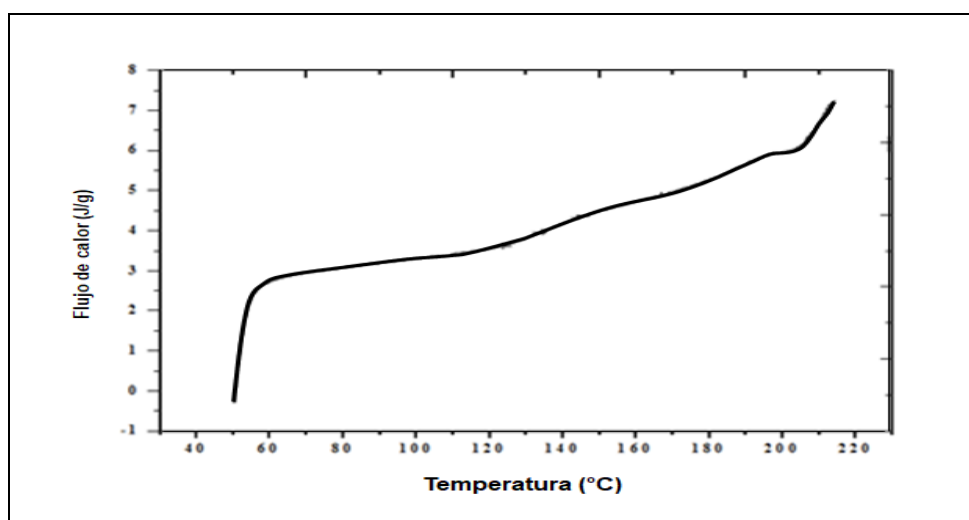
Las propiedades térmicas del Semi-IPN fueron determinadas por la técnica de calorimetría diferencial de barrido, con el objetivo de demostrar la formación del nuevo material. En la Figura 41 se observa el barrido de calentamiento del hidrogel semi-IPN de Poliacrilamida/PHB (90/10); de los resultados se obtuvo que el material mostró un pico a 65,3 °C que representa la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la poliacrilamida, la cual ha sido reportada por otros autores en hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-carboximetil celulosa) entre 30 y 70°C (Zumaya *et al.*, 2009), también se observa otro pico a 176 °C, que pertenece al punto de fusión ( $T_m$ ) del PHB, el cual fue reportado en 175,2 para hidrogeles de poli (3-hidroxibutirato) y acrilamida obtenida por polimerización de injerto radio-inducido (González *et al.*, 2011).

No obstante, esta señal desapareció en los sucesivos calentamientos de la muestra en el DSC (Figura 42). Se podría presumir que el PHB solo puede

cristalizar durante el proceso de síntesis de los hidrogeles y por tanto no exhibe una fusión posterior, por un posible confinamiento de las macromoléculas dentro de la red de poliacrilamida (Villarroel *et al.*, 2010). Estos resultados indican que el biopolímero es capaz de cristalizar dentro de la red polimérica tridimensional del hidrogel, lo que confirma la incorporación del biopolímero dentro de la red del gel de la poliacrilamida.

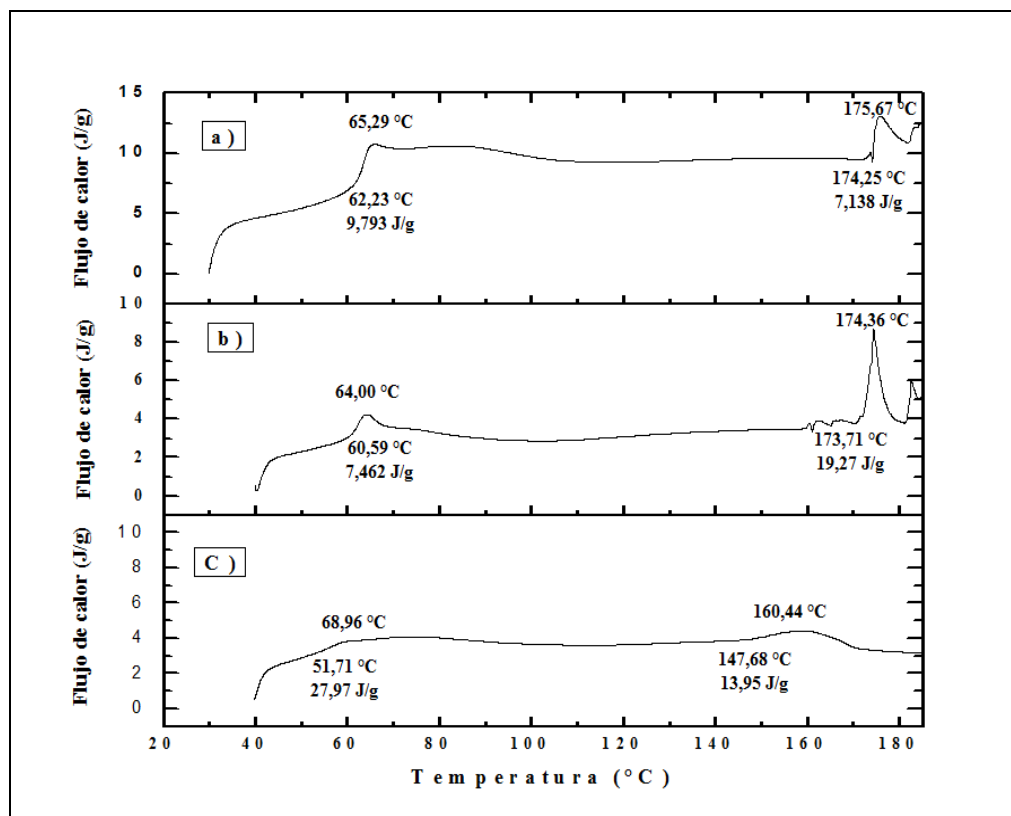


**Figura 41.** Barrido de calentamiento en el DSC de los hidrogeles: a) Semi-IPN PAAm/PHB 90/10, b) PAAm.



**Figura 42.** Barrido de calentamiento en el DSC del hidrogel Semi-IPN PAAm/PHB 90/10 (segundo calentamiento).

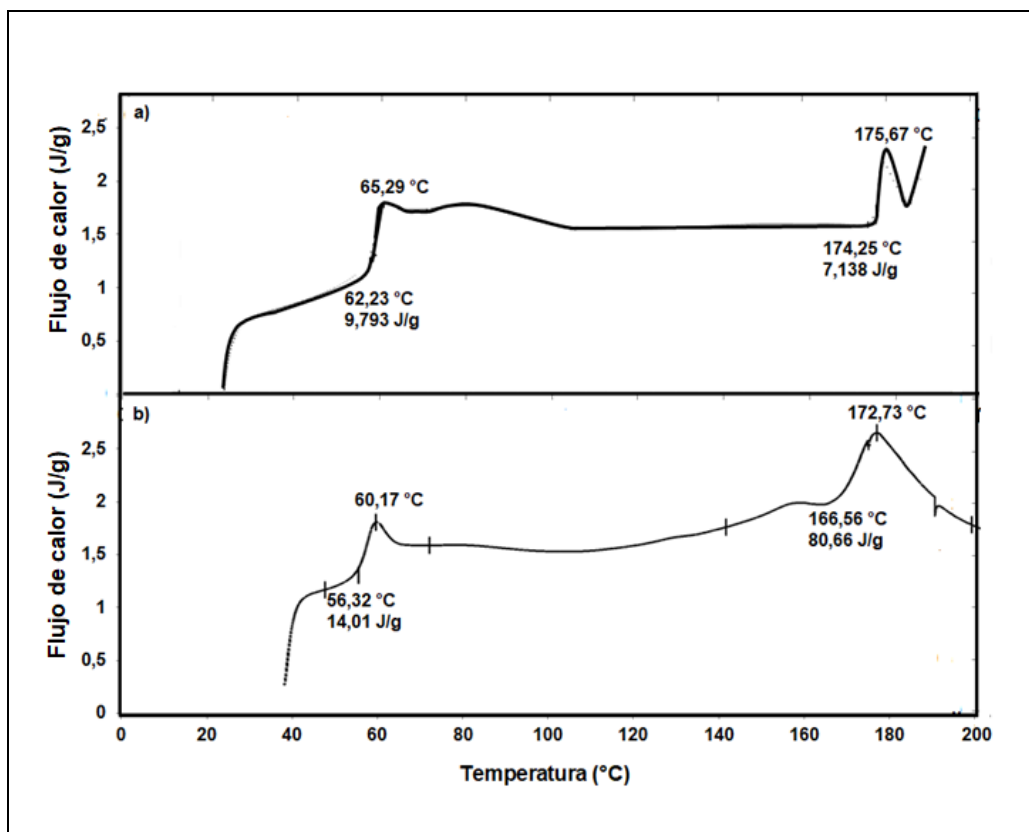
En la Figura 43 se muestran los análisis por calorimetría diferencial de barrido realizado a los hidrogeles de Poliacrilamida/PHB, en ella se puede observar que al aumentar el contenido de PHB hasta el 30% disminuyó la  $T_m$  del PHB, por otra parte las entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ) aumentan, lo que indica que se requiere mayor cantidad de energía en forma de calor para que sus cristales comiencen a fundirse y sus cadenas abandonen los arreglos ordenados. La disminución en el punto de fusión indica que el PHB dentro de la red del gel de poliacrilamida pierde cristalinidad (González *et al.*, 2011). Es posible que el aumento en el contenido de PHB impida el empaquetamiento de las cadenas, generando la formación de un menor número de cristales.



**Figura 43.** Barrido de calentamiento en el DSC a) hidrogel semi-IPN PAAm/PHB (90/10), b) hidrogel semi-IPN PAAm/PHB (80/20), c) hidrogel semi-IPN PAAm/PHB (70/30).

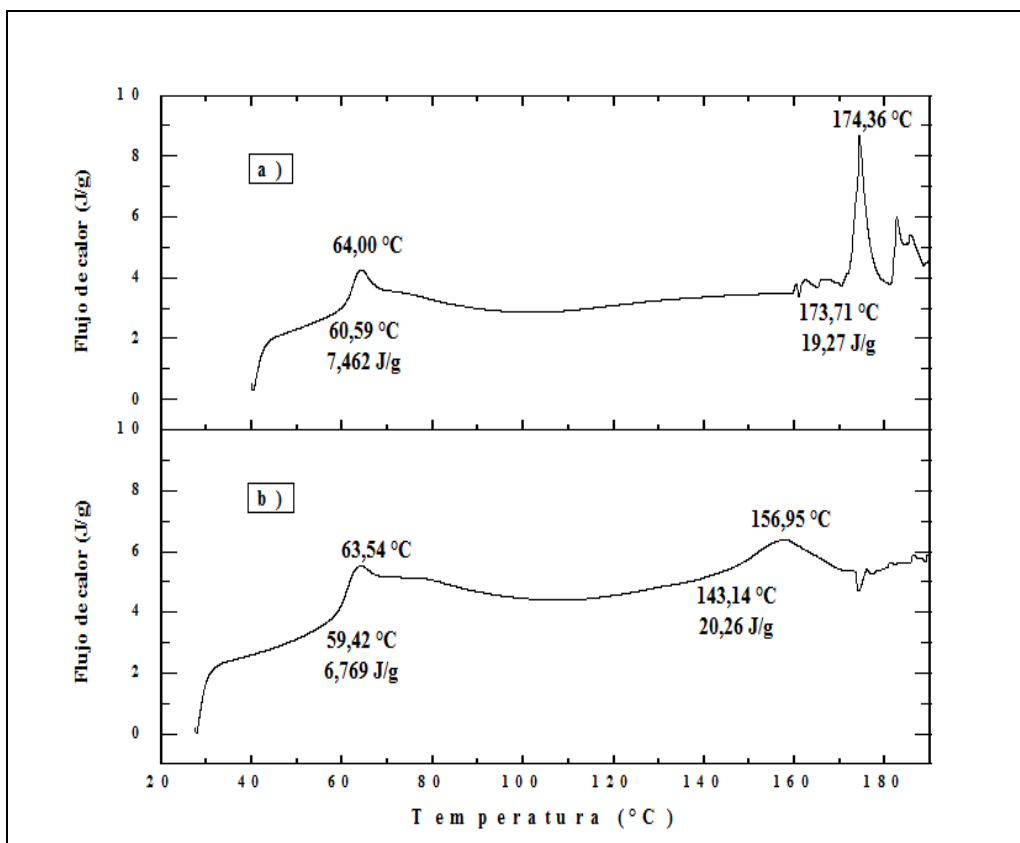
En la Figura 44 se observan los valores de las propiedades térmicas del hidrogel semi-IPN poliacrilamida/PHB (90/10) y el hidrogel compuesto semi-

IPN poliacrilamida/PHB (90/10) cargado con 1% de grafito. Se aprecia un descenso de la  $T_m$  del PHB desde 176 °C hasta 173°C, y además, la  $\Delta H_f$  aumentó desde 7 hasta 81 J/g, lo que indica que se requiere mayor cantidad de energía en forma de calor para que sus cristales comiencen a fundirse y sus cadenas abandonen los arreglos ordenados.



**Figura 44.** Barrido de calentamiento en el DSC a) hidrogel poliacrilamida/PHB (90/10), b) hidrogel poliacrilamida/PHB (90/10) con 1% grafito.

En la Figura 45 al comparar el hidrogel semi-IPN poliacrilamida/PHB (80/20) y el hidrogel compuesto semi-IPN poliacrilamida/PHB (80/20) cargado con 2% de grafito, se puede apreciar, que en este hidrogel el efecto de agregar el grafito generó un descenso significativo de casi 20°C en la  $T_m$  del PHB desde 174°C hasta 157 °C. La disminución de la  $T_m$  indica el incremento de las zonas amorfas en el material, de manera que, al agregar el grafito, impide el empaquetamiento de las cadenas generando la formación de un menor número de cristales. Estos resultados indican que la adición de grafito genera cambios significativos en las propiedades térmicas del material.

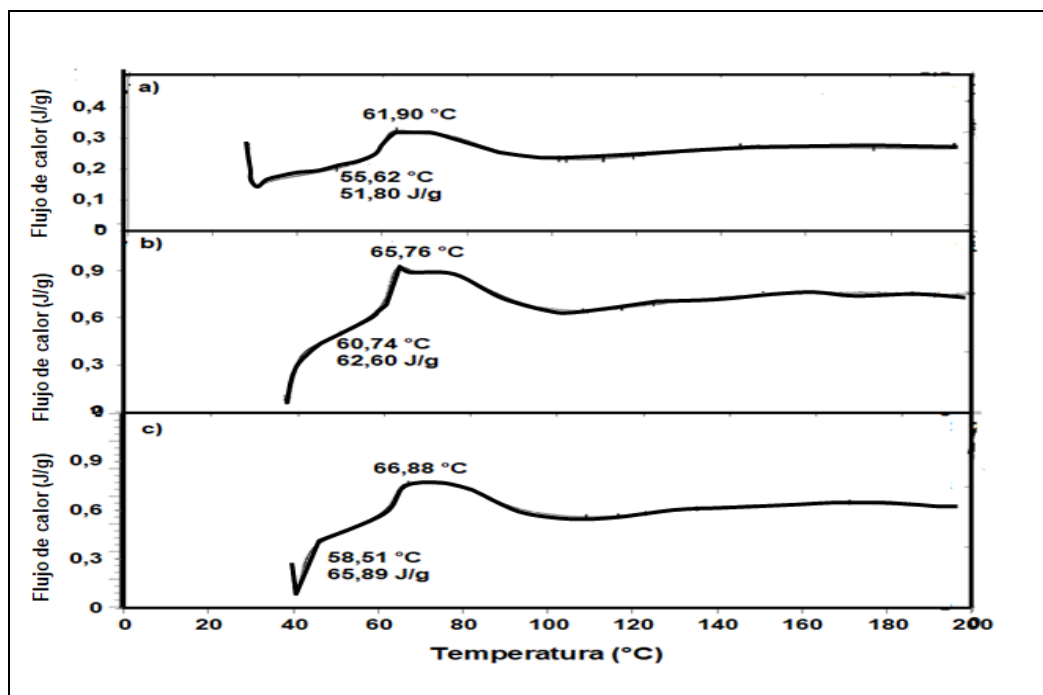


**Figura 45.** Barrido de calentamiento en el DSC a) hidrogel poliacrilamida/PHB (80/20), b) hidrogel poliacrilamida/PHB (80/20) con 2% grafito.

#### 4.7.2 Análisis calorimétrico de los hidrogeles compuestos poliacrilamida/Grafito

En los materiales poliméricos amorfos, una de las transiciones térmicas más importantes que se manifiestan en DSC es la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte, en los polímeros semicristalinos la  $T_g$  es difícil de observar debido a la baja proporción de las zonas amorfas en el polímero (Puca *et al.*, 2017). En la Figura 46. Se muestran los barridos de calentamiento del hidrogel de poliacrilamida, respecto al contenido de grafito, se observa que al aumentar el contenido de grafito la  $T_g$  aumenta, esta variación se atribuye a los cambios en la morfología y corrobora lo mencionado en los análisis IR-TF, que efectivamente los grupos N-H de la poliacrilamida interaccionan con la nube electrónica presente en las láminas de grafito.





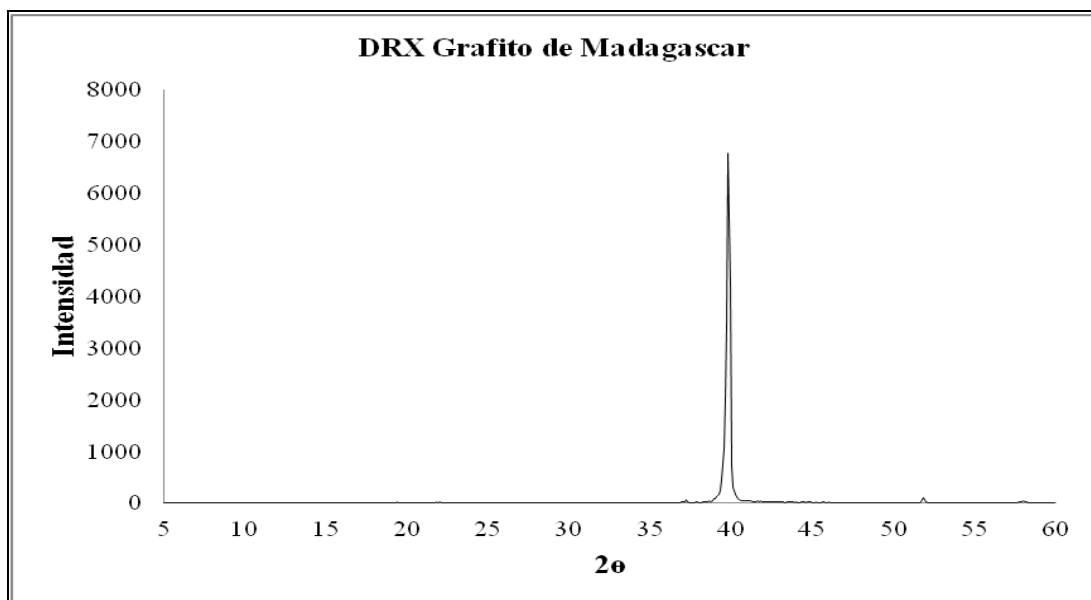
**Figura 46.** Barrido de calentamiento en el DSC a) de los hidrogeles de PAAm/Grafito 1%, b) DSC de los hidrogeles de PAAm/Grafito 2%, c) DSC de los hidrogeles de PAAm/Grafito 3%.

#### 4.8 Difracción de rayos x

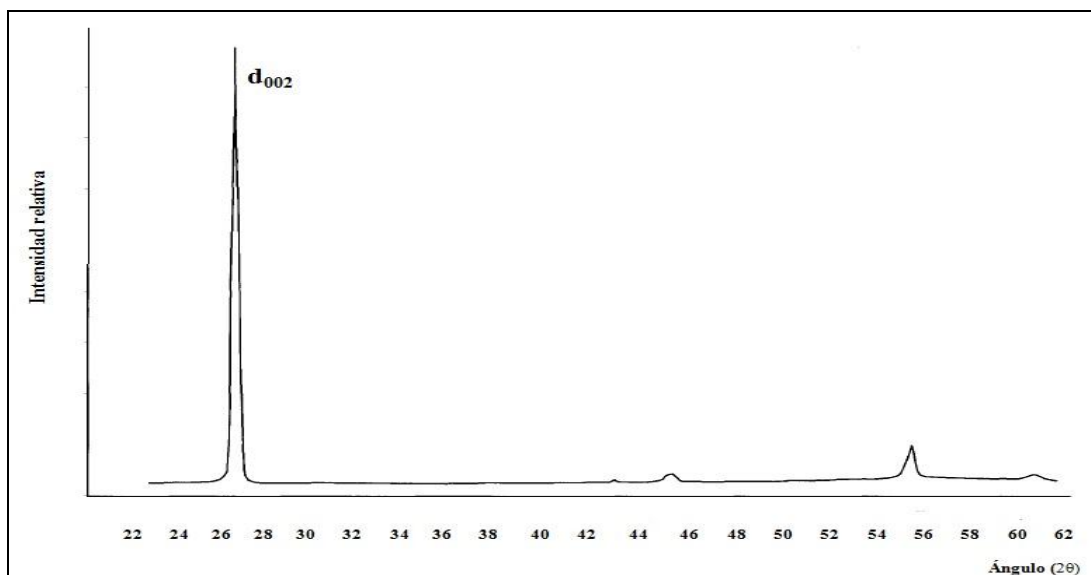
En la Figura 47 se muestra el difractograma de rayos x realizado al grafito utilizado para la síntesis de materiales compuestos (hidrogel-grafito). Se puede observar un pico a un ángulo  $2\theta$  de  $39,8^\circ$ , el cual corresponde a una distancia interatómica ( $d_{002}$ ) de  $3,35 \text{ \AA}$ , perteneciente al plano cristalográfico (002), relacionado al sistema hexagonal de la estructura del grafito. El pico a  $39,8^\circ$  corresponde a la reflexión del plano 002 del carbón debido a la estructura apilada de capas aromáticas; la amplitud de este pico 002 puede ser interpretado en términos de las pequeñas dimensiones de los microcristales perpendiculares a las capas aromáticas, que han sido investigados en otros estudios. Las observaciones apuntan hacia un material grafitoso altamente estructurado y organizado debido a su perfecta definición y la alta resolución del pico de difracción (002), lo que demuestra que el material grafitoso utilizado pertenece a un grafito bien cristalizado, según la clasificación de French (1964) y de Landis (1971), resultados similares fueron reportados para un material grafitoso de Osumita (Venezuela)



(Martínez *et al.*, 2003) donde utilizaron una radiación de (K $\alpha$ Cu) dando como resultado un ángulo de difracción  $2\theta$  de  $26,3^\circ$  y una distancia interatómica ( $d_{002}$ ) de  $3,36 \text{ \AA}$  (Figura 48).



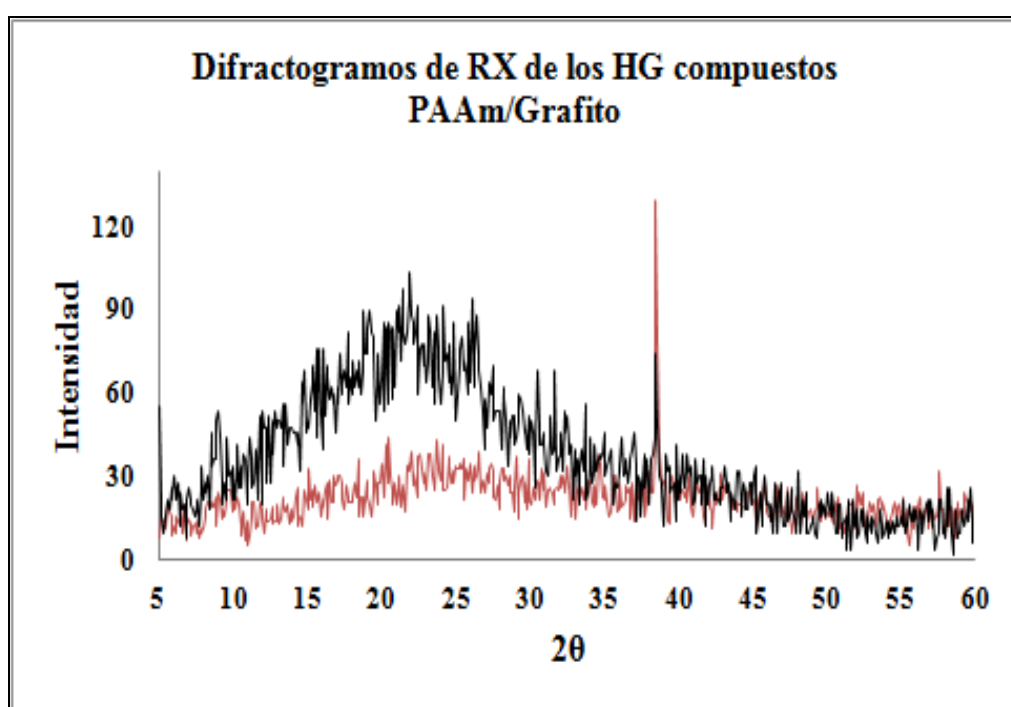
**Figura 47.** Difractograma de rayos x del grafito utilizado para la síntesis de materiales compuestos.



**Figura 48.** Difractograma de rayos x del grafito de Osumita utilizando una radiación de (K $\alpha$ Cu) Martínez *et al.*, 2003.

En la Figura 49 se observan los DRX realizados a los hidrogeles compuestos de PAAm en presencia y ausencia de agente de entrecruzamiento químico (NNMBA), se puede observar el halo amorfo correspondiente a la

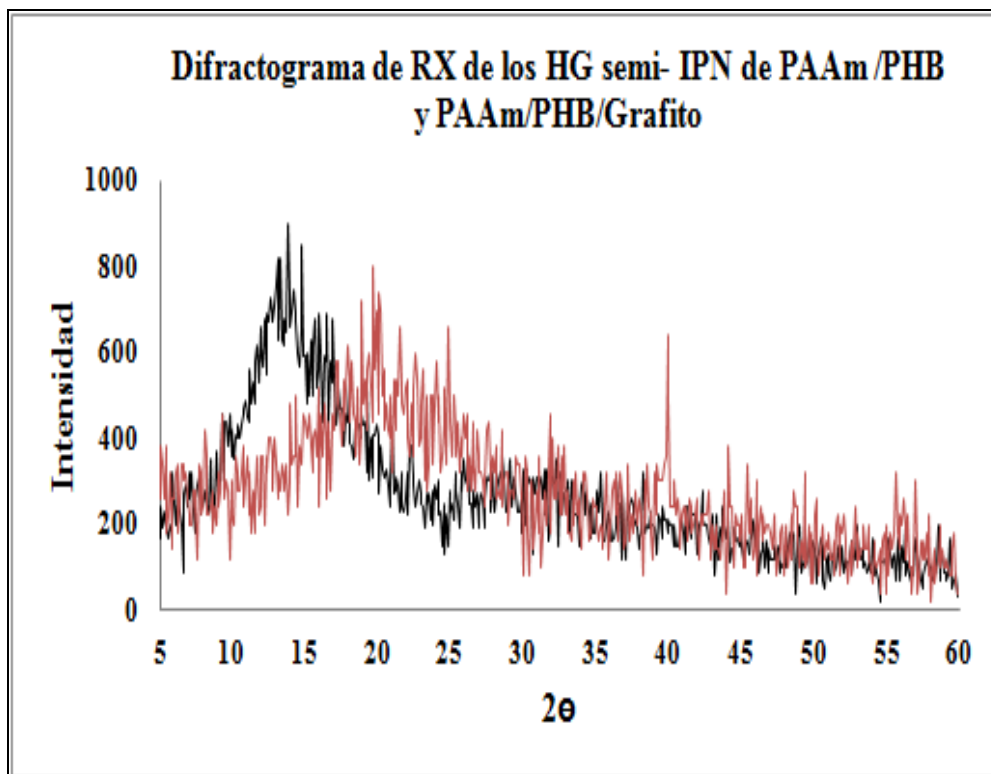
poliacrilamida entre 15 y 30° por tratarse de un material no cristalino, también se puede apreciar un pico a un ángulo  $2\theta$  de 38,5 ° para ambos hidrogeles, este pico se atribuye al plano cristalográfico (002), relacionado al sistema hexagonal de la estructura del grafito, resultados similares fueron reportados por Liu *et al.*, 2009. Esta diferencia con el pico de 39,8 ° mostrado en la Figura 47 puede deberse al hecho que al someter el grafito a sonicación permitió la separación de algunas láminas de grafeno reduciendo así el ángulo de difracción.



**Figura 49.** Difractogramas de los hidrogeles compuestos PAAm/Grafito (a) HG PAAm/Grafito con NNMBA (negro), (b) HG PAAm/Grafito sin NNMBA (rojo).

La Figura 50 muestra los DRX correspondientes a los hidrogeles semi-IPN de PAAm/PHB y PAAm/PHB/ Grafito. Donde se puede apreciar (Figura 50 a) sólo el halo amorfo del hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB por tratarse de una estructura no cristalina, mientras que en la Figura 50 b se observan dos fases, una que se atribuye a la fase amorfa del hidrogel y otra perteneciente a la fase cristalina del grafito. Este pico a un ángulo  $2\theta$  de 39,8 ° es propio del plano cristalográfico (002), relacionado al sistema hexagonal de la

estructura del grafito, este pico estuvo ausente en el hidrogel nativo. Así, los patrones de DRX proporcionan una evidencia de la impregnación del grafito dentro de la matriz polimérica, resultados similares fueron reportados por Boruah *et al.* (2014); Liu *et al.* (2009).



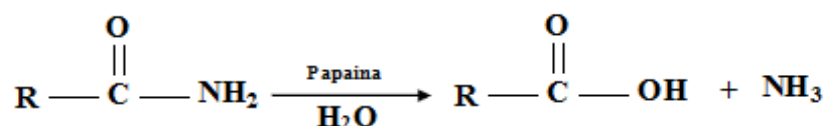
**Figura 50.** Difractogramas de RX de los hidrogeles (a) HG AAm/PHB (negro), (b) HG AAm/PHB/Grafito (rojo).

#### 4.9 Biodegradación enzimática.

En la degradación enzimática de un polímero, cuando se pone en contacto el polímero con la enzima, el sustrato se une a la enzima a través de numerosas interacciones débiles como son: puentes de hidrógeno, electrostáticas, hidrofílicas, entre otras, provocando el hinchamiento y finalmente la ruptura de los enlaces inestables (Gómez *et al.*, 2007). La ruptura por hidrólisis de los grupos funcionales puede ocurrir tanto en los grupos de la cadena principal como en los sustituyentes laterales. Esta degradación tiene lugar en polímeros que poseen grupos funcionales hidrofílicos como los hidroxilo, ésteres, amidas y carbonatos. La

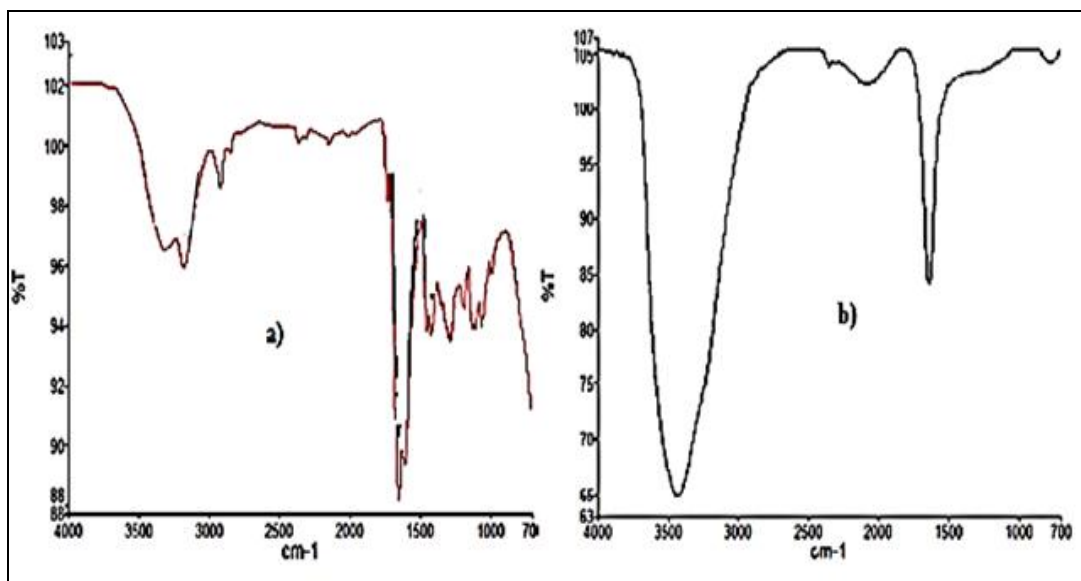
biodegradación de un material puede ser parcial (donde se altera la estructura química y se pierden algunas propiedades físicas del material), o total, donde se produce una mineralización completa del material con la producción de moléculas más simples como agua, sales minerales, CO<sub>2</sub> (en condiciones aerobias) o metano (en condiciones anaerobias) (Labeaga, 2018).

La enzima papaína se relaciona principalmente con las células responsables de la inflamación, y se caracteriza por que actúa en los grupos uretano, urea y grupos amida (Rangel et al., 2009). El mecanismo de acción propuesto de la enzima es mediante la reacción de hidrólisis expresada en el esquema de reacción mostrado en la Figura 51.



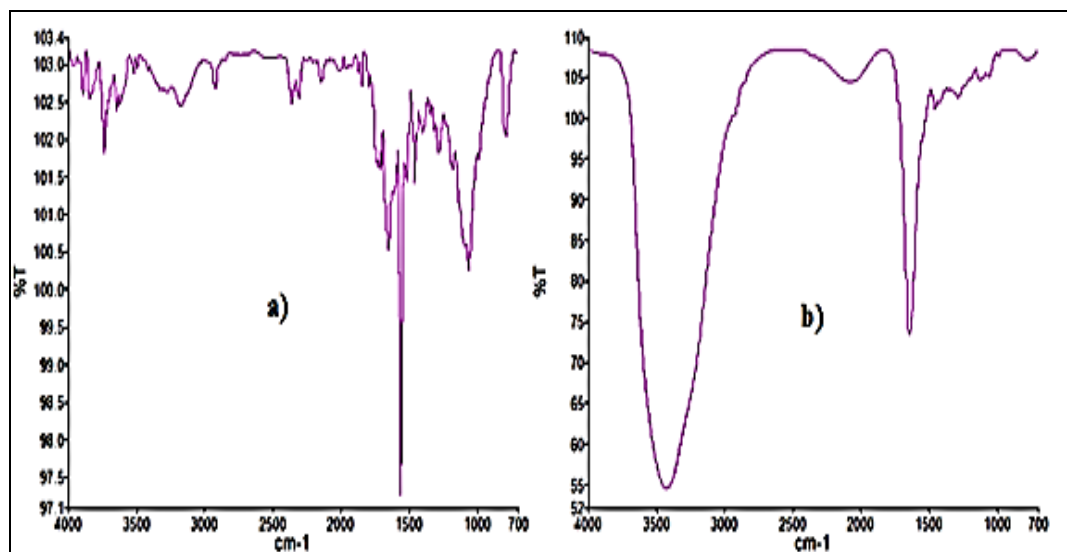
**Figura 51.** Reacción de hidrólisis de una amida con la papaína

En la Figura 52 se presentan los espectros IR-TF del material compuesto sometido a la hidrólisis con la enzima papaína. Se puede observar que la intensidad de la banda correspondiente a los grupos hidroxilos que generalmente se encuentra en el intervalo de 3350 cm<sup>-1</sup> aumenta cuando se compara la (Figura 52a) con el hidrogel que no estuvo en contacto con la papaína (Figura 52b), lo cual es indicativo que existe la presencia de puentes de hidrógeno producto de la hidrólisis y a la formación del grupo COOH. También se puede apreciar una disminución de la banda correspondiente a los grupos N-H (1425 cm<sup>-1</sup>), es probable que esta diferencia se deba a la ruptura de las cadenas del polímero y a la formación de nuevas especies, corroborando así que la reacción propuesta en la Figura 50, se está llevando a cabo, resultados similares fueron reportados por Rangel et al. (2009).

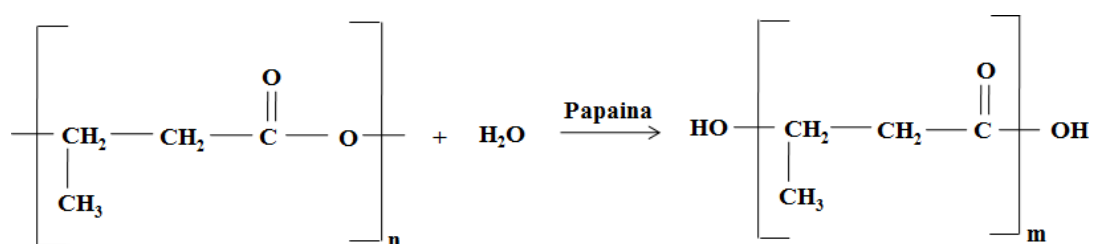


**Figura 52.** Espectros FTIR de: a) Hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito 90/10/1 (original), b) Hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito 90/10/1 con papaina a 40 °C.

Por otra parte, se puede notar que al comparar el hidrogel sintetizado sin tratamiento (Figura 52a) con el hidrogel que fue colocado en agua a 40 °C (Figura 53a), se observan las bandas similares características de los hidrogeles compuesto PAAm/PHB/Grafito, sin para los hidrogeles que estuvieron en presencia con la papaina a temperatura ambiente (Figura 53b) se observó un comportamiento similar a los obtenidos para los hidrogeles que estuvieron en contacto con la papaina a 40 °C (Figura 52b), lo que corrobora que los cambios ocurridos se atribuyen al efecto de la papaina y no a un efecto de la temperatura. También se puede observar en la figura 53b una disminución de la banda C-O-C ( $1016\text{ cm}^{-1}$ ), que implica que la asimilación del hidrogel al medio puede realizarse con mayor rapidez, comprobando que ocurre una degradación al estar expuesto a la enzima, pues, esta actúa de manera efectiva en el hidrogel a través del PHB, corroborando así que la reacción propuesta en la Figura 54 se está llevando a cabo. Estos resultados son importantes ya que permite deducir que estos materiales pueden ser utilizados en múltiples aplicaciones biomédicas en sensores resistentes a la acción enzimática que ocurre en el cuerpo humano y la asimilación de éste polímero al medio también puede realizarse más rápidamente.



**Figura 53.** Espectros FTIR de: a) Hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito 70/30/3 en agua a 40 °C, b) Hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito 70/30/3 con papáina a temperatura ambiente.



**Figura 54.** Reacción de hidrólisis del polihidroxibutirato con papáina.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Los hidrogeles físicamente reticulados presentaron cualitativamente propiedades gomosas y mayor flexibilidad, que los hidrogeles químicamente reticulados PAAm/PHB.

Se evidenció que los hidrogeles poliacrilamida/grafito mostraron propiedades de regeneración, ya que el corte realizado quedó completamente reparado durante el proceso de hinchamiento.

El grado de hinchamiento disminuye con el aumento en carga de grafito, lo que corrobora la fisisorción de las cadenas de PAAm/PPHB en la superficie de las láminas de grafito.

El hinchamiento demostró que el grafito incrementa la rigidez del nuevo material compuesto PAAm/PHB/Grafito, por lo que este material podría ser utilizado para múltiples aplicaciones biomédicas como sensores de bajo costo, así como en un futuro también ser utilizado como electrodos en una gama de aplicaciones electrónicas.

Los estudios cinéticos realizados al hidrogel compuesto de PAAm/PHB/Grafito en agua desionizada indicaron que presentan una cinética de segundo orden propuesto por Schott, presentando un comportamiento no fickiano o anómalo.

Los espectros IR-ATR indican la efectiva incorporación del grafito a la matriz polimérica con carácter biodegradable debido al PHB.

Los análisis de difracción de RX mostraron con la señal del grafito una efectiva incorporación de las partículas de grafito con la matriz del hidrogel, al igual que las micrografías MEB.

Los espectros FTIR realizados a los hidrogeles después de someterlos a las pruebas de biodegradación enzimática indicaron que estos materiales se pueden degradar por hidrólisis enzimática.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andrade, D.; García, D.; Inciarte, H.; González, I.; Soto, D.; y Oliva, H. (2010). Síntesis y caracterización de hidrogeles basados en acrilamida y ácido maleico. *Rev. Iberoam. Polím.*, 11(1): 1-16.

Arredondo, A.; y Londoño, M.E. (2009). Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos. *Rev. Ing. Biom.*, 3 (5): 83-94.

Ávila, Y. (2017). Interacción de moléculas orgánicas en nitroprusiatos de metales de transición. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México.

Benítez, J.L.; Lárez, C.; y Rojas de Gáscue, B. (2015). Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 35 (2): 242-253.

Boruah, M.; Phukon, P.; Saikia, B.; Dolui, S.k. (2014). Electrical Actuation of Electroresponsive Hydrogels Based on Poly(acrylamide-co-acrylic acid)/Graphite Suitable for Biomedical Applications. *Polymer Composites.*, 27-36.

Bucarito, J.; Fuentes, M.V.; Prin, J.L.; García, A.; Rojas de Astudillo, L.; Barrios, E.; Rojas de Gáscue, B. (2014). Síntesis y uso de hidrogeles de poli(acrilamida) para la evaluación de metales biodisponibles en aguas intersticiales de los sedimentos del Golfo de Cariaco (Venezuela). *Rev. Iberoam. Polím.*, 15(1): 7-20.

Carrillo, A.; Osuna, J.G.; y Quevedo, M. (2010). Preparación y caracterización de materiales híbridos de resinas epoxídicas con alcóxidos de silicio y circonio por el proceso sol-gel. *Rev. Iberoam. Polim.*, 11(5): 374-385.

Covarrubias, C.A.; Farías, L.; Pérez, N.; y Hernández, E. (2013). Nanocompuestos a base de polímeros dispersos y nanofibras de carbono. *Rev. Iberoam. Polim.*, 14(2): 108-116.

Dávila, A.J.; Sáenz, A.; y Pérez, C. (2013). Nanocompuestos obtenidos mediante la polimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP). *Rev. Iberoam Polim.*, 14(3): 117–126.

Das, S.; Irin, F.; Ma, L.; Bhattacharia, Sanjoy K.; Hedden, Ronald C.; y Green, Micah J. (2013). Rheology and Morphology of Pristine Graphene/Polyacrylamide Gels. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 5: 8633–8640.

Das, S.; Wajid, A.; Shelburne, J.; Liao, Y-C.; y Green. M.J. (2011). Localized In situ Polymerization on Graphene Surfaces for Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Appl. Mater. Interface.*, 3: 1844–1851.

Das, T., y Prusty, S. (2013). Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering.*, 52: 319–331.

Deepaka, A.; Pooja Shuklab, A.; Ganesanc, V.; y Shankara, P. (2016). Scrutinizing the properties of functionalized graphene based polymer nanocomposites for electronic devices. *Materials Today: Proceedings.*, 3: 2352–2357.

Delbecq, F.; Kono, F.; y Kawai, T. (2013). Preparation of PVP–PVA–exfoliated graphite cross-linked composite hydrogels for the incorporation of small tin nanoparticles. *European Polymer Journal.*, 49: 2654–2659.

Dougherty, D. (2013). The Cation- $\pi$  Interaction. *Accounts of Chemical Research.*, 46(4): 885–893.

Eda, G.; y Chowalla, M. (2010). Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Adv. Mater.*, 22: 2392–2415.

Fan, J.; Shi, Z.; Wang, J.; y Yin, J. (2013). Glycidyl methacrylate-modified gum arabic mediated grapheme exfoliation and its use for enhancing mechanical performance of hidrogel. *Polymer.*, 54: 3921-3930.

García, M. (2012). Materiales híbridos orgánicos- inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales. Tesis doctoral. Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, España.

González, M.; González, M.; y Pérez, A. (2011). Síntesis y caracterización de una red semi-interpenetrada de poli (3-hidroxibutirato) y acrilamida obtenida por polimerización de injerto radio-inducido. *Superficies y Vacío* 24(3): 96-103.

González N.; El-Halah A.; Contreras, J.M.; Rojas de Gascue, B. (2018). Estudio de la capacidad de absorción en hidrogeles semi-interpenetrados de poli(acrilamida)/poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalirato). *Rev. Colomb. Quim.*, 47 (3): 5-12.

González, N.; Prin, J.L.; Benítez, J.L.; Ramírez, A.; García, A.; Ramírez, M.; Sabino, M.; y Rojas de Gascue, B. (2012). Estudio de la cinética de difusión en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida-co-ácido acrílico con turba y almidón vía calentamiento convencional y bajo radiación microondas. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 32 (1): 136-144.

Konwer, S.; Pokhrel, B.; y Dolui, S.K. (2010). Synthesis and Characterization of Polyaniline(PA)/Graphite Composites and Study of Their Electrical and Electrochemical Properties. *Journal of Applied Polymer Science.*, 116: 1138–1145.

Lárez, C.; Urbina, C.; López, P.; Perdomo, G.; Pérez, M.; Ledezma, J.; Martínez, Y. y Hidalgo, B. (2004). Polímeros y otros materiales: conceptos básicos y aplicaciones. Escuela Internacional de Polímeros. Venezuela.

Laya J.; Marfisi, S.; López, G.; Pastrana, J.; De Sousa, M.G.; Peña G.; y Rojas de Gascue1.; B. (2017). Hidrogeles semi-interpenetrados de poli(acrilamida)/poli (vinil alcohol): estudio de su estructura, capacidad de absorción y propiedades mecánicas. *Avances en Química.*, 12 (38 2-3): 37-40.

Lenz, R.W.; y Marchessault, R.H. (2005). Bacterial Polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules.*, 6 (1): 1-8.

Liu, K.; Li ,Y.; Xu, F.; Zuo, Y.; Zhang, L.; Wang, H.; Liao, J. (2009). Graphite/poly (vinyl alcohol) hydrogel composite as porous ringy skirt for artificial cornea. *Materials Science and Engineering C.*, 29: 261–266.

Martínez, G.; y Salavagione, H. (2011). Nanocompuestos poliméricos de grafeno: preparación y propiedades. *Rev. Iberoam. Polím.*, 12(1): 53-63.

Martínez, M.; Vivas, M.; Marrero, S.; Meléndez, W.; Garbán, G. y Benavides, A. (2003). Características morfológicas y cristalográficas del grafito de Osumita, Venezuela, y su uso como geotermómetro. *Estudios Geol.*, 59: 267-276.

Mendoza, T. (1996). Usos de los principales minerales no metálicos:

industriales y de construcción. *Bol.Geol*, Caracas, Venezuela., 110.

Montes, R. (2014). Caracterización de (bio)compositos en función de la proporción de grafito y optimización de la composición para su aplicación en el desarrollo de (bio)sensores amperométricos. Tesis doctoral. Universidad autónoma de Barcelona, España.

Nasira, A.; Kausara. A.; y Younus, A. (2015). Polymer/Graphite Nanocomposites: Physical Features, Fabrication and Current Relevance. *Polymer-Plastics Technology and Engineering.*, 1-73.

Nawaz, K. 2015. Liquid Phase Exfoliation of Graphite to Graphene & its Applications in Polymeric Nanocomposites. Tesis Doctoral. National University of Sciences and Technology (NUST), Pakistan.

Ocampo R, E. (2010). Nanotecnología aplicada a la arquitectura la investigación arquitectónica de nuevos materiales y sistemas constructivos como detonante en la creación de nuevos nichos laborales para el arquitecto. *Rev Elec Nova Sci*, 3 (1): 179-193.

Potts, J.; Dreyer , D.; Bielawski, C.W.; y Ruoff, R. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 52: 5-25.

Puca, M.; Tacuri E.; Pantoja, A.; Neira, M.G.; y Canché Escamilla, G. (2017). Síntesis de nanocompuestos poliméricos con grafeno y su caracterización mecánica. *Rev Soc Quím Perú.* 83(1): 65-77.

Qu,B.; Li,J-R.; Xiao, H-N.; He,G-H.; y Qian, L-Y. (2015). Facile Preparation and Characterization of Sodium Alginate/Graphite Conductive Composite Hydrogel. *Polymer composites* 1: 1-7.

Ramírez, A.; Prin, J.M.; Gómez, L.; Rojas de Gáscue, B.; y Müller, A. (2014). Efecto del contenido de la fase inorgánica sobre las propiedades de hinchamiento de compósitos de lodo rojo y poli(acrilamida). *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, S6: 55-56.

Rojas de Gáscue, B.; Ramírez, M.; García, A.; Aguilera, A.; De Souza, M.G.; Prin, J.L.; Rojas de Astudillo, L.; Murillo, M.; Astudillo, H.; Muñoz, F.; Quintero. L.; y Katime, I. (2016). Efecto de diferentes variables en la síntesis de hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido maleico) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) sobre su capacidad de absorción. *Rev. Iberoam. Polim.*, 17(1): 1-19.

Rojas de Gáscue, B.; Rodríguez, R.; Prin, J.L.; Ramírez, A.; Astudillo, H.; Contreras, D.; Rojas de Astudillo, L.; Figueroa, Y.; Ramírez, M.; y Katime, I. (2011). Hidrogeles semi-IPN sintetizados a partir de quitosano y acrilamida: su aplicación en aguas industriales residuales de una empresa automotriz. *Rev. Iberoam. Polim.*, 12(6), 342-351.

Shen J.; Yan B.; Li T.; Long Y.; Li N.; y Ye M. (2012). Study on graphene-oxide-based polyacrylamide composite hydrogels. *Composites: Part A* 43: 1476–1481.

Sheppard, R.G.; Mathes, D.M.; Bray, D.J. (2017). Properties and Characteristics of Graphite for Industrial Applications. POCO Graphite, Inc. págs. 4-5.

Silva de Moraes, L.; Da Silva, J.; y Bastos, D. (2015). Compósitos de poliacrilonitrila/fibra de bananeira preparados *in sit*. *Rev. Iber. Polímeros*, 16(5): 273-279

Solís, P. (2011). Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno. Tesis doctoral. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, España.

Tang, Q.; Lin, J.; y Wu, J. (2008). The Preparation and Electrical Conductivity of Polyacrylamide/Graphite Conducting Hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science.*, 108: 1490–1495.

Villaquirán, C.; Gómez, M.; y Luiggi, N. (2002). Cálculo de parámetros electrónicos para el grafito Bernal. *Materials Research.*, 5(2): 155-163.

Villarroel, H.; Prin, J.L.; Ramírez, M.; Bolívar, G.; Rojas de Astudillo, L.; Katime, I.; Laredo, E.; y Rojas de Gáscue, B. (2010). Síntesis, absorción de sales, propiedades térmicas y morfología en hidrogeles de tipo semi-IPN obtenidos a partir de poli(acrilamida)/poli(3-hidroxibutirato). *Rev. Iberoam. Polím.*, 11(7): 625-631.

## APÉNDICE

### APÉNDICE A

#### ESTRUCTURA DE LOS COMPONENTES DE SÍNTESIS

##### Monómero

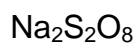
Acrilamida (AAm). E. Merck, 99 % de pureza

Mr= 71,08 g·mol<sup>-1</sup>

CH<sub>2</sub>CHCONH<sub>2</sub>

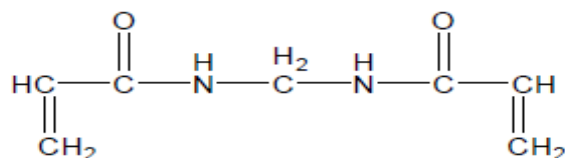
##### Iniciador

Persulfato de Sodio (PSS). Laboratorio Reagent Hopkins & Williams, 98 % de pureza

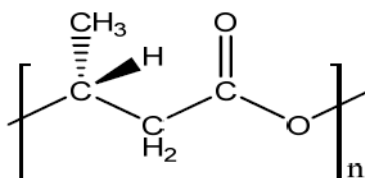


##### Agente entrecruzante

N,N- Metilenbisacrilamida (NNMBA). E. Merck, 98 % de pureza.



##### Polihidroxitirato (PHB)



## APÉNDICE B

### Cálculos del porcentaje de hidratación de los hidrogeles compuestos de PAAm/PHB/Grafito

Para determinar el porcentaje de hidratación se utilizó la siguiente ecuación matemática:

$$\%H = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

Donde  $m_0$  y  $m$  representan la masa del hidrogel seco (xerogel) y del hidrogel húmedo, respectivamente.

Para el hidrogel de poliacrilamida con 2 % de NNMBA se tiene que:

$m$  a 4320 min de hidratación= 1,2482 g

$m_0$ = 0,1003 g

$$\%H = \frac{1,2482 \text{ g} - 0,1003 \text{ g}}{0,1003 \text{ g}} \times 100$$

$$\%H = 1144,47 \%$$

Se procedió de la misma forma para los demás tiempos de hidratación.

**Tabla B1.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel de PAAm.

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1003	0,0000
10	0,1623	61,8146
20	0,1902	89,6311
30	0,2132	112,5623
40	0,2348	134,0977
50	0,2510	150,2493
60	0,2715	170,6879
90	0,3223	221,3360
120	0,3666	265,5035
150	0,4188	317,5474
180	0,4610	359,6211
240	0,5371	435,4935
300	0,6038	501,9940
360	0,6588	556,8295
420	0,7080	605,8824
480	0,7495	647,2582
1440	1,1092	1005,8824
2880	1,2280	1124,3270
4320	1,2482	1144,4666



**Tabla B2.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel de PAAm/ Grafito 1 %

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1005	0,0000
10	0,1501	49,3532
20	0,2000	99,0050
30	0,2211	120,0000
40	0,2370	135,8209
50	0,2517	150,4478
60	0,2641	162,7861
90	0,3081	206,5672
120	0,3428	241,0945
150	0,3744	272,5373
180	0,3990	297,0149
240	0,4523	350,0498
300	0,4873	384,8756
360	0,5228	420,1990
420	0,5561	453,3333
480	0,6200	516,9154
1440	0,8061	702,0896
2880	0,8733	768,9552
4320	0,8759	771,5423

**Tabla B3.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel de PAAm/ Grafito 2 %

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1000	0,0000
10	0,1653	65,3000
20	0,1962	96,2000
30	0,2266	126,6000
40	0,2499	149,9000
50	0,2875	187,5000
60	0,3074	207,4000
90	0,3386	238,6000
120	0,3938	293,8000
150	0,4433	343,3000
180	0,4955	395,5000
240	0,5217	421,7000
300	0,5590	459,0000
360	0,5897	489,7000
420	0,6235	523,5000
480	0,6335	533,5000
1440	0,6495	549,5000
2880	0,7392	639,2000
4320	0,8395	739,5000

**Tabla B4.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel de PAAm/ Grafito 3 %

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1006	0,0000
10	0,1558	55,3340
20	0,2007	100,0997
30	0,2214	120,7378
40	0,2361	135,3938
50	0,2501	149,3519
60	0,2540	153,2403
90	0,2896	188,7338
120	0,3185	217,5474
150	0,3460	244,9651
180	0,3697	268,5942
240	0,4086	307,3779
300	0,4447	343,3699
360	0,4661	364,7059
420	0,4977	396,2114
480	0,5162	414,6560
1440	0,6901	588,0359
2880	0,7411	638,8833
4320	0,7473	645,0648

**Tabla B5.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel de PAAm (Físico) Sin NNMBA

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1004	0,0000
10	0,1597	59,7000
20	0,2423	142,3000
30	0,2815	181,5000
40	0,3179	217,9000
50	0,3314	231,4000
60	0,3546	254,6000
90	0,4280	328,0000
120	0,4954	395,4000
150	0,5599	459,9000
180	0,6225	522,5000
240	0,7393	639,3000
300	0,8400	740,0000
360	0,9330	833,0000
420	1,0315	931,5000
480	1,1134	1013,4000
1440	2,1501	2050,1000
2880	3,2893	3189,3000
4320	5,5392	5439,2000

**Tabla B6.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel semi-*IPN* de PAAm/PHB (90/10).

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1005	0,0000
10	0,1578	57,0149
20	0,1821	81,1940
30	0,2015	100,4975
40	0,2204	119,3035
50	0,2658	164,4776
60	0,3093	207,7612
90	0,3423	240,5970
120	0,3827	280,7960
150	0,4485	346,2687
180	0,5079	405,3731
240	0,5692	466,3682
300	0,6468	543,5821
360	0,7379	634,2289
420	0,7786	674,7264
480	0,8249	720,7960
1440	1,1248	1019,2040
2880	1,3624	1255,6219
4320	1,4058	1298,8060

**Tabla B7.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel semi-*IPN* de PAAm/PHB (80/20).

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1002	0,0000
10	0,1712	70,8583
20	0,2047	104,2914
30	0,2334	132,9341
40	0,2588	158,2834
50	0,2840	183,4331
60	0,3098	209,1816
90	0,3770	276,2475
120	0,4274	326,5469
150	0,4842	383,2335
180	0,5413	440,2196
240	0,6155	514,2715
300	0,6959	594,5110
360	0,8040	702,3952
420	0,8494	747,7046
480	0,9465	844,6108
1440	1,2436	1141,1178
2880	1,4872	1384,2315
4320	1,5066	1403,5928

**Tabla B8.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel semi-*IPN* de PAAm/PHB (70/30).

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1002	0,0000
10	0,1634	63,0739
20	0,1968	96,4072
30	0,2267	126,2475
40	0,2530	152,4950
50	0,2763	175,7485
60	0,2969	196,3074
90	0,3529	252,1956
120	0,4061	305,2894
150	0,4570	356,0878
180	0,5003	399,3014
240	0,5766	475,4491
300	0,6513	550,0000
360	0,7446	643,1138
420	0,8000	698,4032
480	0,8755	773,7525
1440	1,2856	1183,0339
2880	1,5263	1423,2535
4320	1,5463	1443,2136

**Tabla B9.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel semi-*IPN* de PAAm/PHB/Grafito (90/10/1).

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1000	0,0000
10	0,1591	59,1000
20	0,1995	99,5000
30	0,2160	116,0000
40	0,2366	136,6000
50	0,2602	160,2000
60	0,2999	199,9000
90	0,3082	208,2000
120	0,3873	287,3000
150	0,4293	329,3000
180	0,4759	375,9000
240	0,5199	419,9000
300	0,5905	490,5000
360	0,6557	555,7000
420	0,7017	601,7000
480	0,7307	630,7000
1440	0,9024	802,4000
2880	0,9172	817,2000
4320	0,9361	836,1000



**Tabla B10.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel semi-*IPN* de PAAm/PHB/Grafito (80/20/2).

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1000	0,0000
10	0,1512	50,9453
20	0,1763	75,9204
30	0,1952	94,7264
40	0,2089	108,3582
50	0,2305	129,8507
60	0,2695	168,6567
90	0,2820	181,0945
120	0,3284	227,2637
150	0,3658	264,4776
180	0,4166	315,0249
240	0,4436	341,8905
300	0,5080	405,9701
360	0,5572	454,9254
420	0,6012	498,7065
480	0,6174	514,8259
1440	0,7507	647,4627
2880	0,7696	666,2687
4320	0,7818	678,4080

**Tabla B11.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel semi-*IPN* de PAAm/PHB/Grafito (70/30/3).

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1000	0,0000
10	0,1417	41,7000
20	0,1621	62,1000
30	0,1773	77,3000
40	0,1925	92,5000
50	0,2068	106,8000
60	0,2183	118,3000
90	0,2270	127,0000
120	0,2729	172,9000
150	0,3056	205,6000
180	0,3402	240,2000
240	0,3661	266,1000
300	0,4177	317,7000
360	0,4646	364,6000
420	0,5033	403,3000
480	0,5162	416,2000
1440	0,6287	528,7000
2880	0,6416	541,6000
4320	0,6573	557,3000

**Tabla B12.** Porcentaje de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos del hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito (Físico)

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>	<b>%H</b>
0	0,1001	0,0000
10	0,1735	73,3267
20	0,2148	114,5854
30	0,2565	156,2438
40	0,3076	207,2927
50	0,3281	227,7722
60	0,3690	268,6314
90	0,3758	275,4246
120	0,4945	394,0060
150	0,5537	453,1469
180	0,6593	558,6414
240	0,7491	648,3516
300	0,9061	805,1948
360	1,0128	911,7882
420	1,0484	947,3526

## APÉNDICE C

### Cálculo de la constante de rapidez de hinchamiento (k) y el contenido de agua en el equilibrio $m_{\infty}$ de los hidrogeles compuestos semi-IPN PAAm/PHB/Grafito

Después de estudios preliminares para obtener información sobre el orden o cinética de reacción que siguen este tipo de hidrogeles se determinó que cumplen con una cinética de segundo orden propuesta por Schott, H. en el año 1992, cuya ecuación es la siguiente:

$$\frac{t}{\%m} = K(m_{\infty} - m)^2 \quad (1)$$

Dicha ecuación se integra y se arregla para dar lugar a:

$$\frac{t}{\%m} = \frac{1}{Km_{\infty}^2} + \frac{1}{m_{\infty}} t \quad (2)$$

Donde esta puede escribirse como:

$$\frac{t}{\%m} = A - Bt \quad (3)$$

Siendo:

$$A = \frac{1}{Km_{\infty}^2} \quad y \quad B = \frac{1}{m_{\infty}} \quad (4)$$

Por ejemplo, para el cálculo de la rapidez de hinchamiento K y el contenido de agua en el equilibrio  $m_{\infty}$  del hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada se procedió de la siguiente manera:

$$\frac{t}{\%m} = 0,2859 + 0,0108t$$

Donde

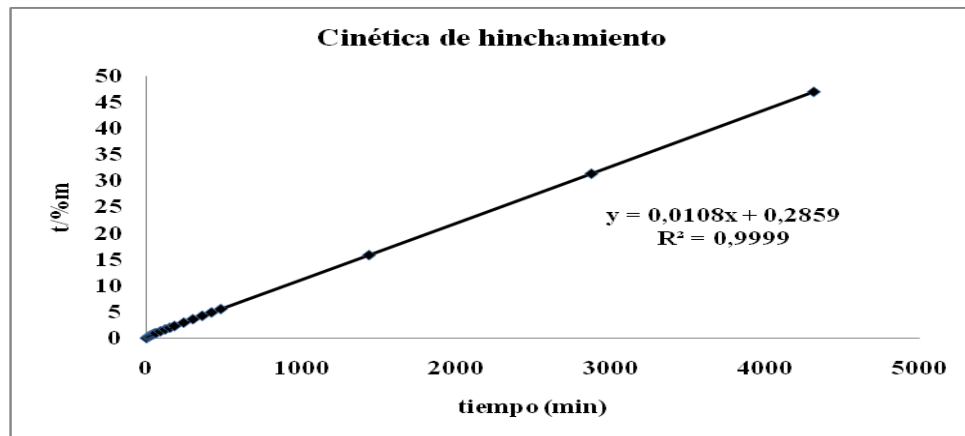
$$A = 0,2859 \quad y \quad B = 0,0108 \text{ de (4) se sabe que } m_{\infty} = \frac{1}{B}$$

$$m_{\infty} = \frac{1}{0,0108} \quad m_{\infty} = 92,59$$

De igual manera

$$K = \frac{1}{Am_{\infty}^2}$$

$$K = \frac{1}{0,2859 \times (92,59)^2} \quad K = 4,08 \times 10^{-4}$$



**Figura C1.** Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación el hidrogel PAAm

**Cálculo de la rapidez de hinchamiento K y el contenido de agua en el equilibrio  $m_{\infty}$  de los hidrogeles compuestos semi-IPN PAAm/PHB/Grafito (80/20/2)**

$$\frac{t}{\%m} = 0,2738 + 0,0114t$$

Donde

$$A = 0,2738 \quad \text{y} \quad B = 0,0114 \quad \text{de (4) se sabe que } m_{\infty} = \frac{1}{B}$$

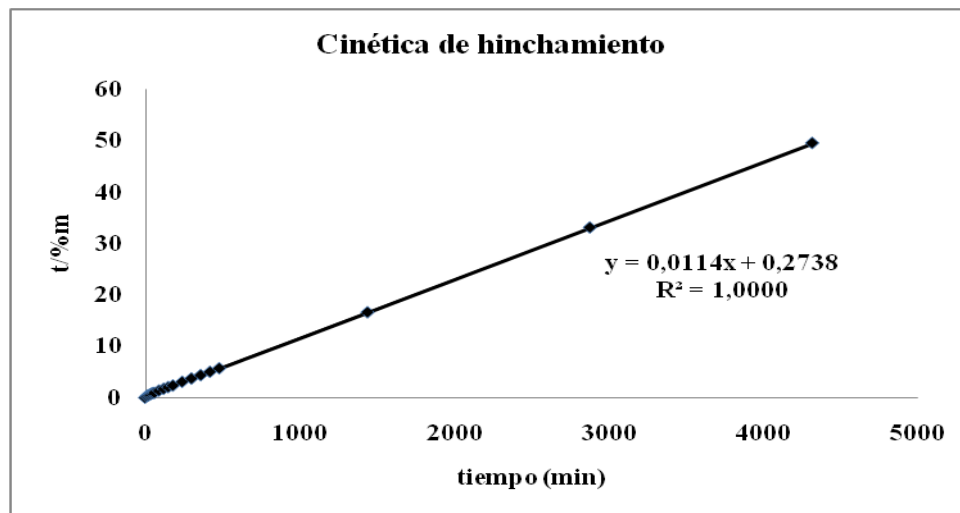
$$m_{\infty} = \frac{1}{0,0114} \quad m_{\infty} = 87,72$$

De igual manera

$$K = \frac{1}{Am_{\infty}^2}$$

$$K = \frac{1}{0,2738 \times (87,72)^2} \quad K = 4,75 \times 10^{-4}$$

Se procedió de la misma forma para los demás tiempos de hidratación.



**Figura C2.** Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación el hidrogel compuesto semi-*IPN* PAAm/PHB/Grafito (80/20/2)

**Tabla C1.** Capacidad de hidratación (%m) a diferentes tiempos y el cociente t/%m del hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada

<b>t (min)</b>	<b>%m</b>	<b>t/%m</b>
0	0,0000	0,0000
10	38,2009	0,2618
20	47,2660	0,4231
30	52,9550	0,5665
40	57,2828	0,6983
50	60,0398	0,8328
60	63,0571	0,9515
90	68,8799	1,3066
120	72,6405	1,6520
150	76,0506	1,9724
180	78,2430	2,3005
240	81,3256	2,9511
300	83,3885	3,5976
360	84,7753	4,2465
420	85,8333	4,8932
480	86,6177	5,5416
1440	90,9574	15,8316
2880	91,8322	31,3615
4320	91,9644	46,9747

**Tabla C2.** Capacidad de hidratación (%m) a diferentes tiempos y el cociente t/%m del hidrogel compuesto semi-IPN de PAAm/PHB/Grafito (80/20/2 en agua desionizada).

<b>t (min)</b>	<b>%m</b>	<b>t/%m</b>
0	0,0000	0,0000
10	33,8624	0,2953
20	43,2785	0,4621
30	48,7705	0,6151
40	52,1302	0,7673
50	56,6161	0,8831
60	62,8942	0,9540
90	64,5390	1,3945
120	69,5493	1,7254
150	72,6627	2,0643
180	75,9962	2,3685
240	77,4572	3,0985
300	80,3150	3,7353
360	82,0531	4,3874
420	83,3666	5,0380
480	83,8030	5,7277
1440	86,6791	16,6130
2880	87,0062	33,1011
4320	87,2090	49,5362



## APÉNDICE D

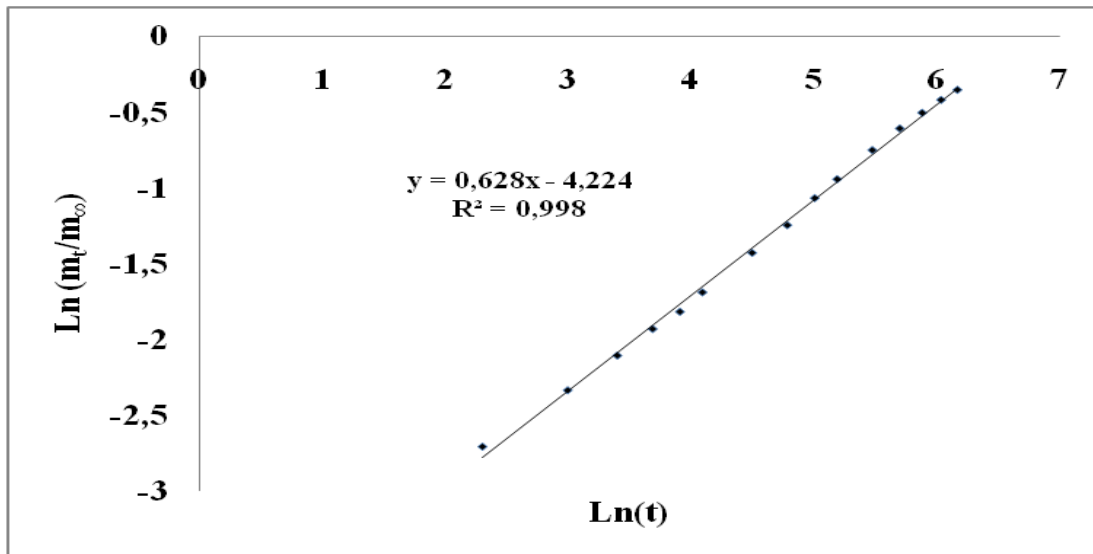
Para determinar la naturaleza de la difusión del agua hacia el interior del hidrogel, se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$F = \frac{m_t}{m_\infty} = Kt^n$$

Donde, K es la constante característica del sistema red del polímero/solvente y n es el exponente difusional que rige el modo de transporte del agua,  $m_t$  es la masa de agua absorbida a un tiempo t y  $m_\infty$  se refiere a la absorción lograda en el equilibrio. Graficándose  $\ln(m_t/m_\infty)$  en función de  $\ln(t)$ , se determinó el exponente difusional (n).

**Tabla D1.** Datos obtenidos para determinar la naturaleza de la difusión del agua hacia el interior de los hidrogeles PAAm.

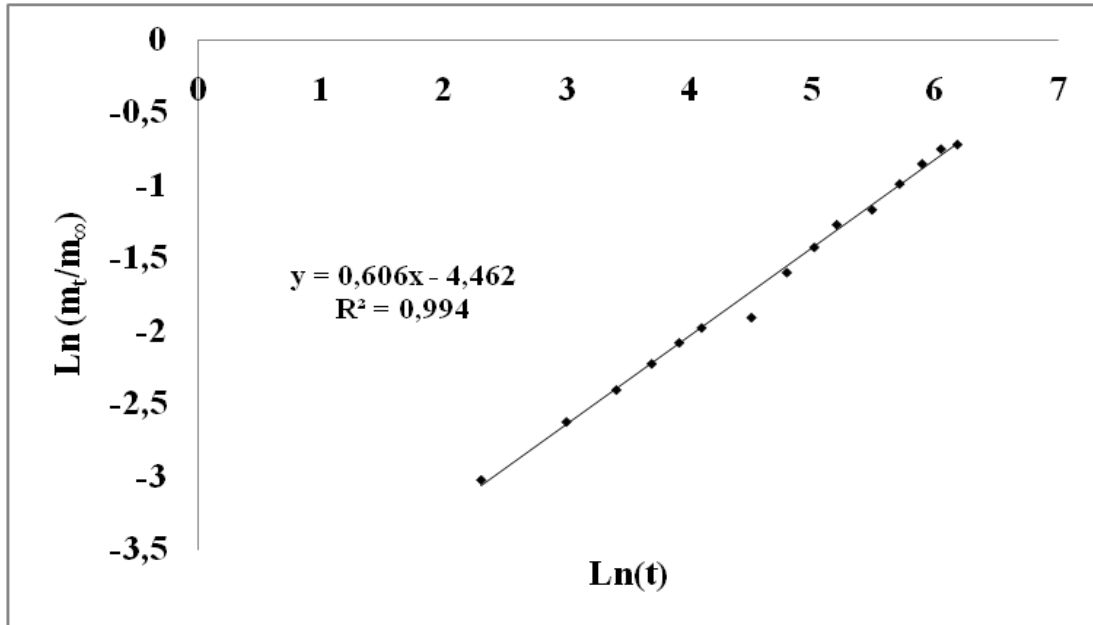
t(min)	m(g)	t (min)	$m_t$	$m_t/m_\infty$	$\ln(t)$	$\ln(m_t/m_\infty)$
0	0,1003	-	-	-	-	-
10	0,1623	10	0,0620	0,0669618	2,3025850	-2,70363185
20	0,1902	20	0,0899	0,0970947	2,9957322	-2,3320683
30	0,2132	30	0,1129	0,1219354	3,4011973	-2,10426377
40	0,2348	40	0,1345	0,1452640	3,6888794	-1,92920204
50	0,2510	50	0,1507	0,1627605	3,9120230	-1,81547513
60	0,2715	60	0,1712	0,1849011	4,0943445	-1,68793377
90	0,3223	90	0,2220	0,2397667	4,4998096	-1,42808886
120	0,3666	120	0,2663	0,2876120	4,7874917	-1,24614274
150	0,4188	150	0,3185	0,3439896	5,0106352	-1,06714376
180	0,4610	180	0,3607	0,3895669	5,1929568	-0,94271965
240	0,5371	240	0,4368	0,4717572	5,4806389	-0,75129081
300	0,6038	300	0,5035	0,5437952	5,7037824	-0,60918253
360	0,6588	360	0,5585	0,6031968	5,8861040	-0,50551162
420	0,7080	420	0,6077	0,6563343	6,0402547	-0,4210849
480	0,7495	480	0,6492	0,7011556	6,1737861	-0,3550254



**Figura D1.** Región lineal para las curvas  $\text{Ln}(m_t/m_\infty)$  vs  $\text{Ln}(t)$  obtenidas de los datos de hinchamiento de los hidrogeles de PAAm

**Tabla D2.** Datos obtenidos para determinar la naturaleza de la difusión del agua hacia el interior de los hidrogeles PAAm/PHB/Grafito (70/30/3)

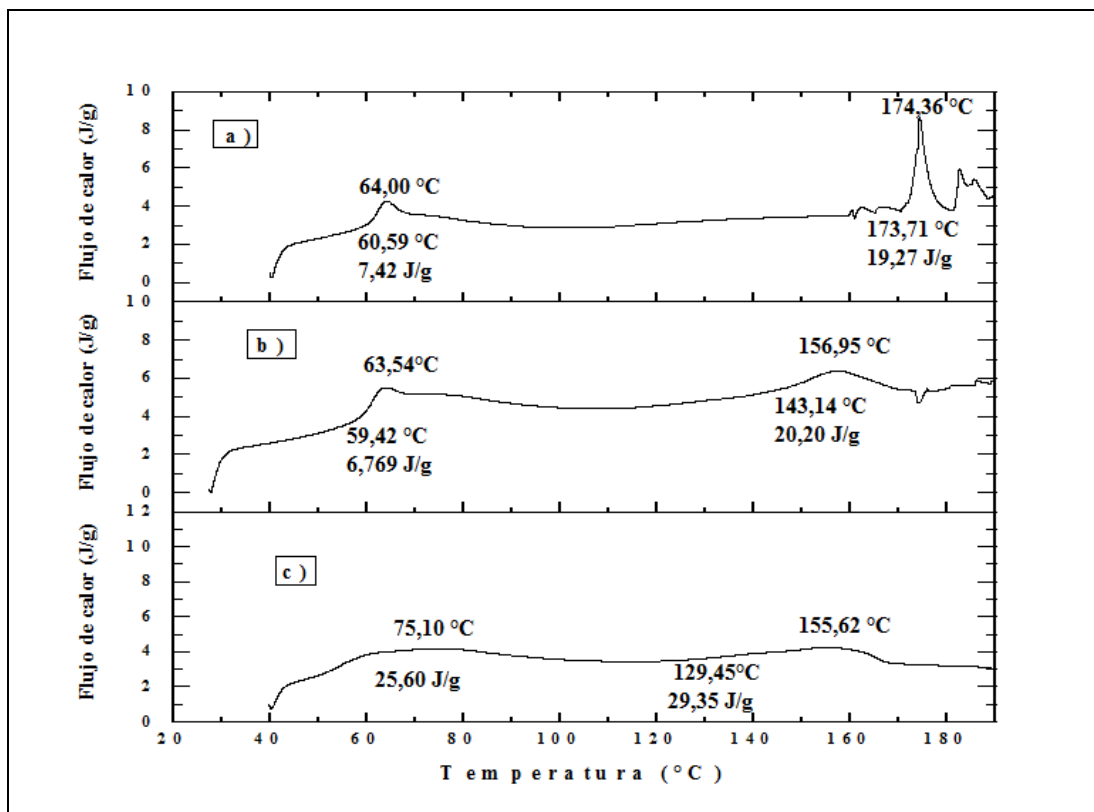
t(min)	m(g)	t (min)	$m_t$	$m_t/m_\infty$	Ln(t)	Ln( $m_t/m_\infty$ )
0	0,1000	-	-	-	-	-
10	0,1417	10	0,0417	0,048789	2,3025850	-3,02024940
20	0,1621	20	0,0621	0,072657	2,9957322	-2,62200454
30	0,1773	30	0,0773	0,090441	3,4011973	-2,40305657
40	0,1925	40	0,0925	0,108225	3,6888794	-2,22354188
50	0,2068	50	0,1068	0,124956	3,9120230	-2,07979260
60	0,2183	60	0,1183	0,138411	4,0943445	-1,97752675
90	0,2270	90	0,1270	0,148590	4,4998096	-1,90656344
120	0,2729	120	0,1729	0,202293	4,7874917	-1,59803713
150	0,3056	150	0,2056	0,240552	5,0106352	-1,42481799
180	0,3402	180	0,2402	0,281034	5,1929568	-1,26927862
240	0,3661	240	0,2661	0,311337	5,4806389	-1,16687835
300	0,4177	300	0,3177	0,371709	5,7037824	-0,98964298
360	0,4646	360	0,3646	0,426582	5,8861040	-0,85194966
420	0,5033	420	0,4033	0,471861	6,0402547	-0,75106982
480	0,5162	480	0,4162	0,486954	6,1737861	-0,71958461



**Figura D2.** Región lineal para las curvas  $\text{Ln}(m_t/m_\infty)$  vs  $\text{Ln}(t)$  obtenidas de los datos de hinchamiento de los hidrogeles de PAAm/PHB/Grafito (70/30/3)

## APÉNDICE E

### Calorimetría diferencial de barrido (CDB)



**Figura E1.** Barrido de calentamiento en el DSC a) hidrogel poliacrilamida/PHB (80/20), b) hidrogel poliacrilamida/PHB (80/20) con 2% grafito con NNMBA, c) hidrogel poliacrilamida/PHB (80/20) con 2% grafito sin NNMBA (Físico)

## APÉNDICE F

### Cálculo de la Ley de Bragg

$$n\lambda = 2d\text{Sen}(\theta)$$

Donde:

n es un número entero

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos x

d es la distancia entre los planos de la red cristalina

$\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

### Valores obtenidos para el grafito de Madagascar con una radiación de Cr

$$\lambda_1 = 2,291 \text{ \AA} \text{ (radiación de Cr)}$$

$$n=1, (d_{002}) = 3,35 \text{ \AA}.$$

$$2\theta_1 = 39,8^\circ \text{ por lo tanto } \theta_1 = 19,9^\circ$$

### Cálculo del ángulo de difracción utilizando Cu como fuente de radiación

$$\lambda_2 = 1,541 \text{ \AA} \text{ (radiación de Cu)}$$

$2\theta_2 =$  ángulo de difracción para una radiación de Cu

$$\frac{\lambda_1}{2\text{Sen}(\theta_1)} = \frac{\lambda_2}{2\text{Sen}(\theta_2)}$$

$$\text{Sen}(\theta_2) = \frac{\lambda_2 \text{Sen}(\theta_1)}{\lambda_1}$$

$$\text{Sen}(\theta_2) = \frac{1,541 \text{Sen}(19,9)}{2,291}$$

$$\text{Sen}(\theta_2) = 0,2290$$

$\theta_2 = 13,24^\circ$  por lo tanto  $2\theta_2 = 26,48^\circ$  (el cuál coincide con los valores reportados del grafito).

## HOJAS DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	EVALUACIÓN DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES COMPUESTOS, OBTENIDOS A PARTIR DEL BIOPOLÍMERO POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) CON ACRILAMIDA (AAm), ADITIVADOS CON GRAFITO.
--------	--

### Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
BUCARITO GAMARDO, JOSÉ AUGUSTO	CVLAC	15743379
	e-mail	<u><a href="mailto:bucaroj@gmail.com">bucaroj@gmail.com</a></u>
	e-mail	

### Palabras o frases claves:

<b>Hidrogeles compuestos, grafito, sonicación.</b>
--

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
QUÍMICA	Departamento de Química

### Resumen (abstract):

En el presente trabajo se realizó la síntesis vía radicales libres de los hidrogeles compuestos de poli(acrilamida/polihidroxibutirato/grafito) mediante sonicación a 60 °C en presencia y ausencia de agentes de reticulación química. Se comprobó que la sonicación conduce a la dispersión uniforme de las láminas de grafito en el hidrogel. Se determinó la capacidad de absorción (mediante el grado de hidratación o hinchamiento) a todos los hidrogeles. Las propiedades de los hidrogeles compuestos fueron caracterizadas a través de espectroscopia infrarroja acoplado con accesorio de Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X (DRX), además se realizaron pruebas de biodegradación enzimática utilizando papaína. Los resultados obtenidos sobre la capacidad de absorción muestran que la masa en el equilibrio de hinchamiento disminuyó con el aumento del contenido de grafito. Los parámetros cinéticos obtenidos indicaron que la presencia del grafito dificulta la difusión del agua hacia la matriz polimérica y ocupa el volumen libre del hidrogel. En los análisis de los espectros IR obtenidos se apreciaron nuevas bandas en el hidrogel compuesto PAAm/PHB/Grafito respecto al HG PAAm/PHB, provenientes del grafito agregado: a los 1697 cm<sup>-1</sup> el estiramiento correspondiente al C (Sp<sup>2</sup>) del grafito; entre 1100 y 1300 cm<sup>-1</sup> varias bandas correspondientes a las vibraciones C-C del grafito y una banda en estudio a 990 cm<sup>-1</sup>. Los análisis por DRX de los hidrogeles compuestos revelaron un pico a un ángulo 2θ de 39,8 °, el cual pertenece al plano cristalográfico (002), relacionado al sistema hexagonal de la estructura del grafito para una radiación de Cr, mientras que los resultados obtenidos por DSC indicaron que la adición de grafito generó cambios significativos en las propiedades térmicas del material. Por último las pruebas de biodegradación muestran una disminución significativa de las bandas N-H y C=O de la acrilamida, lo que confirma que ocurre una degradación al estar los hidrogeles expuestos a la enzima. A partir de estos análisis se concluye que los resultados obtenidos en la polimerización indican la efectiva incorporación del grafito en la matriz polimérica con carácter biodegradable.



## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
<b>Rojas de Gascue, Blanca</b>	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	6524681
	e-mail	blanca_gascue@yahoo.com
	e-mail	
<b>Urbina de Navarro, Caribay</b>	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
<b>Velazco, Euclides</b>	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
<b>Ramírez, Arnaldo</b>	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2021	01	28

Lenguaje: SPA \_\_\_\_\_

**Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6**

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
P.G.-BucaritoG, JoséA.doc	Aplication/word

**Alcance:**

Espacial: Nacional \_\_\_\_\_

Temporal: Temporal \_\_\_\_\_

**Título o Grado asociado con el trabajo:** MAGISTER SCIENTIARUM EN QUÍMICA**Nivel Asociado con el Trabajo:** MAGISTER SCIENTIARUM**Área de Estudio:** QUÍMICA**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:** Universidad de Oriente

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE	
SISTEMA DE BIBLIOTECA	
RECIBIDO POR	<i>[Firma]</i>
FECHA	5/8/09
HORA	5:30

Cordialmente,

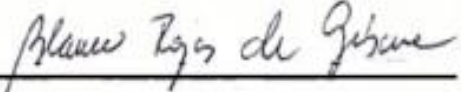
*[Firma]*  
**JUAN A. BOLAÑOS CUNVELO**  
Secretario

C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del ii semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quién deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



---

Dra. Blanca Rojas de Gacue



---

Lcdo. José Bucarito