



SEP

SES

TecNM

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS  
CON NANOCELULOSA OBTENIDOS A TRAVÉS DE  
POLIMERIZACIÓN FRONTAL Y ESTUDIO DE SUS  
PROPIEDADES”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERIA AMBIENTAL**

**PRESENTA:**

**I. A. DULCE CRISTEL ARELLANO CRUZ**

**No. CONTROL**

**1928M1235**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTINEZ**

Vo.Bo.  
*[Signature]*  
F. Javier Illescas Mtz

Vo.Bo.

*[Signature]*  
M. S. M. Reyes Martinez G.

Vo.Bo.

*[Signature]*  
avocado

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO DE 2021.

Vo.Bo.

*[Signature]*  
G. Cardenas D.



Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. De México., 25/agosto/2021  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-3200-288/2021.

**C. DULCE CRISTEL ARELLANO CRUZ  
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **“Síntesis y caracterización de nanocompositos con nanocelulosa obtenidos a través de polimerización frontal y estudio de sus propiedades”**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en educación tecnológica*

*Educación, integridad y ciencia*

**JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN**



ccp. Archivo

JLGR/NTG

Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.  
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,  
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;  
Subd. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 208 72 00.  
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México, 23/agosto/2021

**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**PRESENTE**

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS CON NANOCELULOSA OBTENIDOS A TRAVÉS DE POLIMERIZACIÓN FRONTAL Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la **C DULCE CRISTEL ARELLANO CRUZ** con número de control **1928M1235** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

**ATENTAMENTE**

**Francisco Javier Illescas Martínez**  
**DIRECTOR DE TESIS**

**María del Carmen Díaz Nava**  
**REVISOR DE TESIS**

**Yolanda Alvarado Pérez**  
**REVISOR DE TESIS**

**María Sonia Mireya Martínez Gallegos**  
**REVISOR DE TESIS**

ccp. Archivo  
NTG

Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.  
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,  
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;  
Subd. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 208 72 00.  
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



## DEDICATORIAS

Primero que nada, a mi padre celestial, Dios, quien siempre me ha acompañado y me levanta a pesar de mis continuos tropiezos en la vida. Muchas gracias por tu amor y por permitirme llegar a este momento.

A mis queridos padres, a quienes amo con todo mi corazón y que siempre me han apoyado y motivado a seguir adelante. Muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluye este. Muchas gracias por todo su amor y cariño.

A mis hermanos, Jorge y Armando, por estar siempre a mi lado y ser mis cómplices. Muchas gracias por esa confianza depositada en mí como su hermana mayor. Este trabajo también se los dedico a ustedes con mucho amor.

A mi amado perro capitán, porque fue el quien me enseñó que la vida de cualquier ser vivo tiene también mucho valor; por estar acompañándome desde muy lejos, por su lealtad y gran amor sin importarle mi forma de ser.

A mis amadas blanquita y negrita, gracias por ese amor y cariño incondicional que solo los perros de la calle que han sido rechazados saben brindar.

A todos mis amigos, por darme apoyo, lealtad y amistad todo este tiempo. Gracias por que he aprendido mucho de ustedes y me han ayudado a ser una mejor persona.

## AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento con mucho respeto para el Dr. Javier Illescas por darme un espacio y la oportunidad de trabajar con él, por su apoyo y motivación, por confiar y creer en mí.

Gracias a la Dra., por sus para enriquecer el presente trabajo de investigación.

Agradezco a las Dras. María del Carmen Díaz Nava y Sonia Martínez Gallegos por los comentarios aportaciones, correcciones y consejos realizados para enriquecer esta tesis.

Agradezco a la I.Q. Eriseth Reyes Morales del IIM-UNAM por su asistencia y ayuda en la determinación de las propiedades térmicas de los materiales, al I.Q. Enrique Aguirre Miranda del Instituto Tecnológico de Toluca por su apoyo en la caracterización SEM.

Agradezco al Tecnológico Nacional de México (TecNM), por el apoyo para materiales y reactivos proporcionado a través del proyecto TecNM 8225.20-P.

A CONACYT por el apoyo económico brindado durante dos años (agosto 2019 a Julio 2021) a través de la beca No.1010822 para la realización de esta tesis.

**RESUMEN**

En este trabajo se sintetizó un nanocomposito a base de poli(N-vinilcaprolactama), pNVCL, poli(ácido acrílico), pAAc, y nanocelulosa cristalina (NCC/p(NVCL-co-AAc) mediante la técnica de polimerización frontal térmica (PFT). El material obtenido se sometió a pruebas fisicoquímicas de hinchamiento límite y, pH crítico y se caracterizó mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (EITF), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía por difracción de rayos X (EDX), análisis termogravimétrico (ATG) y análisis por calorimetría diferencial de barrido (CDB). A través del EITF se observó que las bandas de absorción de las vibraciones C=C y =CH<sub>2</sub> desaparecieron, lo que confirmó que el proceso de PFT se llevó a cabo.

Por otro lado, mediante el análisis MEB se pudo apreciar el cambio que ocurre en la morfología de la matriz polimérica de pNVCL y pAAc al incorporar la NCC, en donde se observó el cambio de una superficie rugosa a una textura lisa con tendencia a crear poros sobre la superficie. Con la técnica de EDX se comprobó el predominio de las bandas de pNVCL por sobre las del pAAc y NCC ( $2\theta = 5.2^\circ$  y  $22.8^\circ$ ). Para el análisis térmico del nanocomposito, el ATG mostró la pérdida del 10% del material a una temperatura de 227.34 °C, demostrando que el material es estable térmicamente, mientras que en la segunda etapa que corresponde a una pérdida de 50% se lleva a cabo a una temperatura de 395.13 °C. Finalmente, con la incorporación de la NCC en la estructura de los copolímeros y su posterior caracterización, a través de las técnicas antes mencionadas, se pudo comprobar que las propiedades de los materiales se modificaron, lo que fue uno de los principales objetivos del presente proyecto de investigación y que permite pensar en estos materiales en futuras aplicaciones para la remoción de contaminantes orgánicos emergentes.

**ABSTRACT**

In this work, a series of nanocomposites based on two copolymers: poly(N-vinylcaprolactam), pNVCL, and poly(acrylic acid), pAAc, as the polymer matrix and crystalline nanocellulose (CNC) as the reinforcement were synthesized employing the thermal frontal polymerization technique (TFP). The obtained copolymers, p(NVCL-co-AAc) and their nanocomposites, [CNC/p(NVCL-co-AAc)], were characterized through their physicochemical properties, such as their swelling behavior and their critical pH value. Besides, some other characterization techniques employed to determine the structural, morphological, and thermal properties of the synthesized nanocomposites were Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

Firstly, through FTIR spectroscopy, it was observed that the absorption bands corresponding to the vibrations of the C=C and =CH<sub>2</sub> bonds disappeared, which was a confirmation that the TFP process was carried out successfully. In the case of SEM micrographs, it was observed the change of morphology in the p(NVCL-co-AAc) matrix when the CNC was incorporated, from a rough surface to a smooth texture with a tendency to create pores on the surface. Meanwhile, EDS technique demonstrated the predominance of the pNVCL bands over those of pAAc and CNC, which were found at 2θ value of 5.2° and 22.8°, respectively. At the same time, the TGA analysis of the nanocomposites exhibited a T<sub>10</sub> value at 227.34 °C, demonstrating that these materials were more thermally stable than their respective copolymers, which T<sub>10</sub> was found at 259.63 °C. Finally, with the incorporation of CNC into the structure of the copolymers and their characterization, by means of the above-mentioned techniques, it was probed that most of the properties of these materials were modified. It is important to note that this was one of the main purposes of this research project which allows us to think in some future applications, such as the removal of heavy-metals or organic pollutants from aqueous solutions.

---

**CONTENIDO**

<b>1. FUNDAMENTOS .....</b>	<b>3</b>
1.1 Polímeros .....	3
1.2 Clasificación de los polímeros por origen .....	3
1.2.1 Polímeros naturales.....	3
1.2.2 Celulosa .....	4
1.2.2.1 Nanocelulosa.....	5
1.2.3 Polímeros sintéticos .....	8
1.2.3.1 Poli(N-vinilcaprolactama).....	8
1.2.3.2 Poli(ácido acrílico) .....	9
1.3 Clasificación de los polímeros por composición .....	10
1.4 Nanocompositos.....	11
1.4.1 Constituyentes de los nanocompositos .....	11
1.4.1.1 Nanorellenos .....	11
1.4.1.2 Matrices .....	12
1.5 Polimerización frontal .....	13
1.5.1 Polimerización frontal térmica (PFT) .....	14
1.5.2 Polimerización frontal fotoinducida (PFF).....	14
1.5.3 Polimerización frontal isotérmica (PFI).....	14
1.6 Técnicas de caracterización para polímeros y nanocompositos.....	15
1.6.1 Hinchamiento límite en hidrogeles .....	15
1.6.2 pH crítico en hidrogeles sensibles al pH .....	15
1.6.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	15

---

1.6.4 Difracción de rayos X (DRX) .....	16
1.6.5 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF) .....	17
1.6.6 Análisis termogravimétrico (ATG) .....	17
1.6.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	18
<b>2. METODOLOGÍA .....</b>	<b>19</b>
2.1 Síntesis de los nanocristales de celulosa (NCC) .....	19
2.2 Síntesis del líquido iónico persulfato de trihexiltetradecilfosfonio (TETDPPS) utilizado en la PFT .....	19
2.3 Obtención de los copolímeros de N-vinilcaprolactama y de ácido acrílico p(NVCL-co-AAc) por PFT .....	20
2.4 Obtención de los nanocompositos de NCC/p(NVCL-co-AAc) por PFT .....	21
2.5 Caracterización de los copolímeros de p(NVCL-co-AAc) .....	21
2.5.1 Determinación del hinchamiento límite.....	21
2.5.2 Determinación del pH crítico .....	22
2.5.3 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF).....	24
2.5.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	24
2.5.5 Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	25
2.5.6 Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	25
2.6 Caracterización de los nanocompositos de NCC/p(NVCL-co-AAc) por PFT .....	25
2.6.1 Determinación del hinchamiento límite.....	25
2.6.2 Determinación del pH crítico .....	26
2.6.3 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IRTF).....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
2.6.4 Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB).....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
2.6.5 Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

2.6.6 Análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... ¡Error!  
**Marcador no definido.**

<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>29</b>
3.1 Iniciadores térmicos.....	29
3.1.1 Persulfato Amonio (AmPs).....	29
3.1.2 Peróxido de benzoilo (BPO).....	30
3.1.3 Persulfato de tetrabutilfosfonio (TBPPS) y persulfato de trihexiltetradecilfosfonio (TETDPPS). .....	30
3.2 Síntesis de copolímeros con TETDPPS .....	31
3.3 Caracterización de los copolímeros p(NVCL-co-AAc) y nanocompositos NCC/p(NVCL-co-AAc). .....	33
3.3.1 Hinchamiento límite en agua de p(NVCL-co-AAc).....	33
3.3.2 Hinchamiento límite de NCC/p(NVCL-co-AAc) en agua.....	34
3.3.3 pH crítico del p(NVCL-co-AAc) en agua.....	36
3.3.4 pH crítico del NCC/p(NVCL-co-AAc) en agua .....	37
3.3.5 Espectroscopia de infrarrojo (IRTF) del copolímero de p(NVCL-co-AAc).....	39
3.3.6 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	40
3.3.6.1 Morfología y composición química elemental EDS de los copolímeros p(NVCL-co-AAc) .....	40
3.3.6.2 Morfología y composición química elemental EDS del nanocomposito 50:50 de NCC/p(NVCL-co-AAc).....	41
3.3.6.3 Morfología y composición química elemental EDS del nanocomposito 80:20 de NCC/p(NVCL-co-AAc).....	42
3.3.7 Caracterización por Espectroscopía por Difracción de Rayos X (EDX) .....	43
3.3.7.1 Análisis del patrón de difracción del NVCL.....	43

---

3.3.7.2 Análisis del patrón de difracción del copolímero 50:50 p(NVCL-co-AAc) y del nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc).....	45
3.3.7.3 Análisis del patrón de difracción del copolímero 80:20 p(NVCL-co-AAc) y del nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc).....	46
3.3.8 Caracterización por Análisis Termogravimétrico (ATG).....	48
3.3.8.1 Análisis térmico TGA del copolímero p(NVCL-co-AAc) y nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc).....	48
3.3.9 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc) .....	50

---

**INDICE DE FIGURAS**

Figura 1.1 Celobiosa (Santos et al., 2018).	4
Figura 1.2 Imagen de MEB de los NCC (Shankaran, 2018).	6
Figura 1.3 Nanocelulosa cristalina (NCC) (Blanco et al., 2018).	6
Figura 1.4 Esquema de las microfibrillas de celulosa (Rohan et al., 2018).	7
Figura 1.5 (a) PLA, (b) PGA y (c) PLGA (Feng et al, 2017).	8
Figura 1.6 Estructuras de la NVCL y la pNVCL (Srivastava y Kumar, 2014).	9
Figura 1.7 Estructura del pAAc (Daly et al., 2019).	10
Figura 1.8 Relación-área superficial-volumen de una partícula nanométrica (Cabrera 2014).	12
Figura 1.9 Esquema del proceso de polimerización frontal térmica.	14
Figura 3.1 Variación del porcentaje de hinchamiento (%) en agua a 25 °C con respecto al tiempo en el p(NVCL-co-AAc).	33
Figura 3.2 Variación del porcentaje de hinchamiento (%) en agua a 25 °C con respecto al tiempo en el p(NVCL-co-AAc).	34
Figura 3.3 Determinación del pH crítico en el copolímero de p(NVCL-co-AAc).	36
Figura 3.4 Determinación del pH crítico en el copolímero de p(NVCL-co-AAc).	37
Figura 3.5 Espectro IRTF del NVCL, AAc y de los copolímeros p(NVCL-co-AAc).	39
Figura 3.6 Micrografías MEB de la pNVCL (a) y p(NVCL-co-AAc) con relación de monómeros de (b) 50:50 y (c) 80:20.	40
Figura 3.7 Micrografía MEB del p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50 (a) y del NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50 a (b) 500x y (c) 20000x	42
Figura 3.8 Micrografías MEB del (a) p(NVCL-co-AAc) 80:20 y del NCC/p(NVCL-co-AAc) 80:20; (b) 500x y (c) 20000x	42
Figura 3.9 Difractograma de la NVCL.	43
Figura 3.10 Difractograma del copolímero (a) y nanocomposito (b) con relación 50:50.	45
Figura 3.11 Difractograma del copolímero (a) y nanocomposito (b) con relación 80:20.	47

---

Figura 3.12 Termograma ATG del p(NVCL-co-AAc) y del NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50.....	48
Figura 3.13 Termograma ATG del p(NVCL-co-AAc) y del NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 80:20.....	49

## INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Volúmenes de soluciones amortiguadoras de pH. ....	23
Tabla 2.2 Volúmenes de soluciones amortiguadoras de pH. ....	27
Tabla 3.1 Resultados de $V_f$ y $T_{max}$ en la PFT del NVCL30	
Tabla 3.2 Resultados de $V_f$ y $T_{max}$ en la PFT del NVCL. ....	31
Tabla 3.3 Resultados de $V_f$ y $T_{max}$ en la PFT del copolímero de p(NVCL-co-AAc).....	32
Tabla 3.4 Distancias interplanares y tamaños de cristalita.....	44
Tabla 3.5 Temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros y nanocompositos .....	50

### INTRODUCCIÓN

La celulosa es el polímero natural más abundante que hay en la Tierra; posee propiedades físicas y químicas que le permiten ser empleada en diferentes formas (materiales y productos). Actualmente su uso se ha incrementado debido a la importancia que tiene como nanomaterial, en forma de nanocelulosa. La nanocelulosa se puede encontrar en forma de nanopartículas que son extraídas químicamente (nanocelulosa cristalina), mecánicamente (nanofibras) o sintetizada por bacterias (nanocelulosa bacteriana).

Los materiales que contienen nanocelulosa en su estructura (nanomateriales), presentan diversas propiedades como mayor resistencia mecánica, sustentabilidad, reciclabilidad y su no toxicidad. Entre los campos de interés más importantes que han dirigido su atención a las ventajas que ofrece la nanocelulosa, se encuentran la ciencia de materiales y la ingeniería biomédica debido a su naturaleza renovable, propiedades mecánicas, biocompatibilidad, química de su superficie y propiedades ópticas. Algunos de los materiales en los que se ha empleado el uso de la nanocelulosa son materiales modificadores de superficie, dispositivos médicos, andamios para regeneración de tejidos, materiales optoelectrónicos, nanocompositos poliméricos, entre otros.

Los nanocompositos poliméricos son materiales emergentes que se componen de una matriz de naturaleza polimérica que funciona como soporte y que se encuentra reforzada con nanopartículas naturales o sintéticas de tamaño nanométrico (al menos una dimensión en el rango de 10 a 100 nm). A diferencia de los polímeros sin reforzar, estos materiales presentan propiedades mecánicas superiores y mayor estabilidad térmica. Actualmente la nanocelulosa se ha convertido en un material de refuerzo recurrente para la síntesis de nanocompositos poliméricos, esto con el fin de mejorar el rendimiento de forma general en estos materiales (Mondal, 2017).

Entre las técnicas que se han utilizado para la síntesis de nanocompositos poliméricos se encuentra la polimerización “in situ”, melt blending y solution mixing (Chen *et al.*, 2020). No obstante, estas técnicas presentan algunas desventajas como el uso de grandes cantidades de solventes y el requerimiento de un mayor tiempo de síntesis

(Septiani *et al.*, 2017). Entre las alternativas para la síntesis de estos materiales, se encuentra la polimerización frontal térmica (PFT) que aprovecha la exotermicidad de la propia reacción para la rápida conversión de monómero en polímero. El calor liberado durante la reacción genera un frente de polimerización capaz de auto sustentarse y propagarse a lo largo del reactor (Sanna *et al.*, 2013).

Este trabajo consistió en utilizar nanocelulosa cristalina (NCC) y los monómeros de pNVCL y AAc para sintetizar el nanocomposito polimérico NCC/p(NVCL-co-AAc mediante la técnica de PFT. Posteriormente, los materiales obtenidos fueron sometidos a pruebas de hinchamiento, de pH crítico y caracterizado mediante las técnicas de EITF, MEB, EDX, ATG y CDB para el estudio de sus propiedades.

## 1. FUNDAMENTOS

### 1.1 Polímeros

Son compuestos formados por moléculas de gran tamaño, llamadas macromoléculas, con un alto peso molecular, a diferencia de los productos químicos finos o compuestos moleculares pequeños. Estas macromoléculas están constituidas por enlaces covalentes de un gran número de unidades repetitivas simples llamadas monómeros, donde la suma o resta de algunas de esas unidades no cambia las propiedades del polímero (Milić *et al.*, 2017).

Los monómeros normalmente reaccionan en presencia de un catalizador o iniciador para formar un polímero (Monroe *et al.*, 2019). El número de unidades repetitivas presentes en cada cadena de polímero es conocido como el "grado de polimerización" (DP por sus siglas en inglés) y se utiliza para determinar el peso molecular del polímero.

El proceso químico utilizado para la síntesis de polímeros se denomina proceso de polimerización. La mayor parte de las macrocadenas obtenidas en las reacciones de polimerización, son polímeros lineales formados por las reacciones de los monómeros que contienen enlaces C=C (Areizaga *et al.*, 2003), y algunos tienen al menos dos grupos funcionales activos. Muchos monómeros contienen diferentes grupos activos en la misma molécula como, por ejemplo, en un extremo se puede encontrar un grupo de ácido carboxílico y en el otro un grupo alcohol, y la reacción del ácido con el alcohol por condensación une a los monómeros formando poliésteres (Hill *et al.*, 2018).

### 1.2 Clasificación de los polímeros por origen

#### 1.2.1 Polímeros naturales

Los polímeros naturales son las principales formas de biomasa renovable, que proviene de la materia macromolecular orgánica de animales, plantas y microbios. Incluyen polisacáridos (como celulosa, quitina/quitosano, almidón y ácidos hialurónicos), proteínas (proteínas vegetales como la soja, proteínas animales como

la seda natural y diferentes enzimas), lignina, caucho y poliésteres naturales (Kokschny y Seeberger, 2017).

Estos polímeros se pueden usar directamente para preparar nuevos materiales funcionales o materias primas en la industria química, bioquímicos, oligómeros y biodiesel a través de métodos químicos o físicos. Los polímeros naturales también incluyen los derivados de polímeros sintetizados bio- o químicamente con polímeros naturales como materias primas (tales como ácido poliláctico, polihidroalcanoato y bioelastómeros) y compuestos a base de polímeros naturales. Estos polímeros naturales son amigables con el medio ambiente debido a que sus desechos se pueden degradar fácilmente y sin daño por los microbios presentes en el suelo (Soares *et al.*, 2018).

### 1.2.2 Celulosa

La celulosa es el recurso renovable más abundante del planeta, sus principales fuentes son las plantas y las bacterias. En las paredes de las plantas se encuentra como el principal componente estructura (Rohan *et al.*, 2018).

La celulosa  $(C_6H_{10}O_5)_n$  se clasifica como un polímero de condensación lineal que se forma a partir de la conexión de unidades de D-glucosa condensadas a través de los enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos (Penjumras *et al.*, 2014). La unidad de repetición resultante formada se llama celobiosa (Figura 1.1).

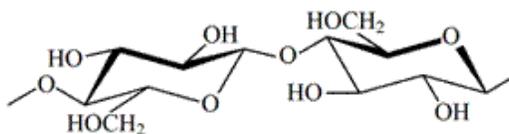


Figura 1.1 Celobiosa (Santos *et al.*, 2018).

La celobiosa presenta seis grupos hidroxilo, que forman enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares. Los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las unidades

de glucósidos adyacentes de la misma molécula de celulosa son intramoleculares y son responsables de una cierta rigidez de las cadenas unitarias (Bethke *et al.*, 2018). El enlace de hidrógeno intramolecular formado entre los grupos hidroxilo y los oxígenos de las moléculas anulares adyacentes estabiliza el enlace y da como resultado la configuración lineal de la cadena de celulosa (Santos *et al.*, 2018).

### 1.2.2.1 Nanocelulosa

La nanocelulosa (NC) es un biopolímero de dimensiones nanométricas. Al estar en esta escala, la NC posee características únicas como alta resistencia, dispersión, área superficial, y rigidez, y estabilidad en medios agresivos y a temperaturas elevadas. La NC dependiendo de su materia prima y método de extracción puede tener características específicas, por ejemplo, la preparación mediante hidrólisis ácida fuerte introduce cargas negativas de las sustancias ácidas a la estructura de celulosa nativa e hidroliza la parte amorfa en fibras nanométricas (Thomas *et al.*, 2018).

La combinación de alta resistencia, inercia química, química de superficies hidrófilas y la alta área de superficie hace que la nanocelulosa sea un material muy prometedor para membranas y filtros de alto rendimiento, con el fin de eliminar selectivamente los contaminantes de las aguas industriales y de agua potable (Voisin *et al.*, 2014).

La nanocelulosa se puede subdividir en tres clases: (a) nanocristales de celulosa (NCC), también conocidos como celulosa nanocristalina (CNN), (b) nanofibras de celulosa (NFC) y (c) celulosa bacteriana (CB) (Abitbol *et al.*, 2016).

#### a) Nanocelulosa cristalina (NCC)

La NCC es un nanomaterial renovable y biodegradable que posee una estructura cristalina en forma de aguja que se extrae principalmente por hidrólisis ácida de celulosa (Parker *et al.*, 2017). Mientras que las regiones amorfas en las microfibrillas son destruidas por hidrólisis ácida, dejando intactos los segmentos cristalinos. Cabe mencionar que la NCC posee diámetros en un rango de 3-20 nm con longitud que

oscila de 100-600 nm las cuales dependen de las fuentes de celulosa, tal y como se puede observar en la Figura 1.2, la cual muestra la imagen de MEB de la NCC.

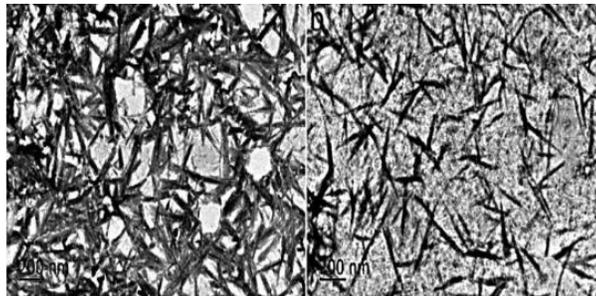


Figura 1.2 Imagen de MEB de los NCC (Shankaran, 2018).

Las propiedades ópticas de la NCC son fuertemente afectadas por el método de preparación debido a la microestructura resultante; por ejemplo las películas de NCC preparadas por filtración lenta, secado y compresión son mucho más densas, y no son ópticamente transparentes, pero si translúcidas probablemente debido a la dispersión de la luz superficial.



Figura 1.3 Nanocelulosa cristalina (NCC) (Blanco *et al.*, 2018).

Debido a su nanoestructura y propiedades intrínsecas (como dimensiones a nanoescala, área de superficie específica alta ( $150\text{--}250\text{ g/m}^2$ ), alta relación longitud-ancho (hasta varios miles), baja densidad ( $1.6\text{ g/cm}^3$ ) y de abastecimiento sostenible, la NCC es considerada un nanomaterial prometedor (Li *et al.*, 2015). La Figura 1.4 muestra la estructura de las microfibrillas de celulosa donde se observan regiones cristalinas y amorfas.

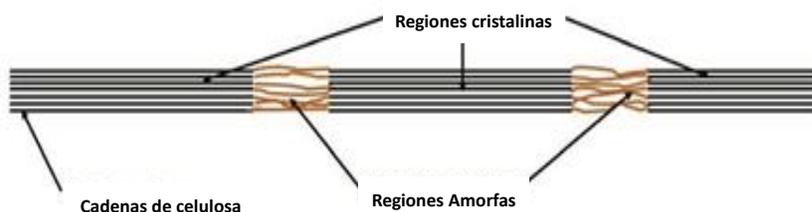


Figura 1.4 Esquema de las microfibrillas de celulosa (Rohan *et al.*, 2018).

#### b) Nanofibras de nanocelulosa (NFC)

Las NFC poseen diámetros de 3 nm y longitudes en la escala de micras; pueden contener tanto secciones cristalinas como amorfas (Abitbol *et al.*, 2016). Las NFC se obtienen mediante fibrilación mecánica (homogeneización, microfluidización o molienda ultrafina) de biomasa de celulosa, según la fuente y los pretratamientos.

#### c) Nanocelulosa bacteriana

Es producida a partir de la acumulación de azúcares de bajo peso molecular por algunas bacterias, principalmente por la *Gluconacetobacter xylinus*. Como tal, la nanocelulosa bacteriana siempre está en forma pura sin otros componentes de la biomasa lignocelulósica como la lignina, la hemicelulosa y la pectina (Phanthong *et al.*, 2018). Posee diámetros de 20–100 nm, longitudes en micrómetros y se encuentran en forma de cintas retorcidas (Jozala *et al.*, 2016).

### 1.2.3 Polímeros sintéticos

Los polímeros sintéticos son aquellos obtenidos a partir de componentes artificiales a través de una serie de reacciones químicas, a menudo en un laboratorio (Yusoff, 2019). Algunos ejemplos de polímeros sintéticos son polietileno (PE), poliestireno (PS), poliamidas (nylon), poli(cloruro de vinilo) (PVC), caucho sintético y teflón (Shrivastava, 2018). Estos son sintetizados para funciones específicas y poseen características para cumplir estas mismas.

En contraste con los polímeros naturales, los polímeros sintéticos son producidos químicamente y exhiben un alto grado de pureza ya que se producen de manera controlada. Esta pureza es un factor importante para los polímeros ya que pueden usarse en formulaciones farmacéuticas. Otros ejemplos de polímeros sintéticos son: a) el poli(ácido láctico), PLA y b) el PGA poli(ácido glicólico), PGA, los cuales consisten en unidades repetitivas de un solo monómero. Por otra parte, el (c) [poli(ácido láctico-co-glicólico)], PLGA, es un ejemplo de un polímero que consiste en más de un tipo de monómero y que tiene por nombre copolímero (Feng *et al.*, 2017).

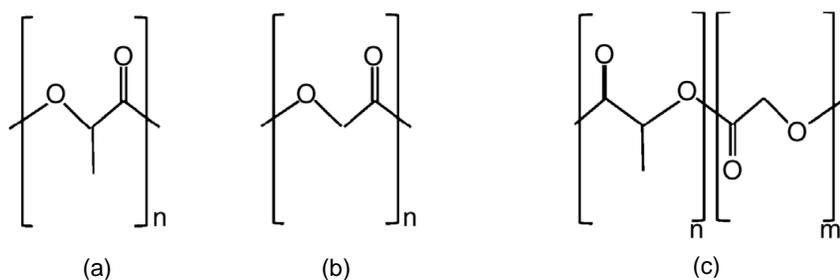


Figura 1.5 (a) PLA, (b) PGA y (c) PLGA (Feng *et al.*, 2017).

#### 1.2.3.1 Poli(N-vinilcaprolactama)

La poli(N-vinilcaprolactama), pNVCL, es un polímero no iónico, soluble en agua, no tóxico, termosensible y biocompatible que pertenece al grupo de polímeros de poli(N-vinilamida). La pNVCL tiene una temperatura crítica de solución más baja (por sus siglas en inglés LCST) en medio acuoso (Srivastava y Kumar, 2014). La LCST es la

temperatura a la cual el polímero pasa de una estructura extendida (e hidrofílica) a una estructura globular colapsada (e hidrofóbica). Dentro del grupo de polímeros que presentan esta sensibilidad térmica se encuentran, entre otros, la poli(N-isopropilacrilamida), poli(ciclopropiloxazolona), polietiloxazolona, y sus respectivos copolímeros (Pasparakis y Tsitsilianis, 2020).

Dentro de la estructura del pNVCL se encuentran grupos hidrofílicos carboxílicos, amidas cíclicas y una cadena principal de carbono-carbono hidrofóbica. El grupo amida está directamente conectado a la cadena principal de carbono-carbono hidrofóbico, por lo que la hidrólisis de pNVCL no producirá un pequeño compuesto de amida, que es no deseable para aplicaciones biomédicas como la implantación de órganos y tejidos artificiales, purificación de enzimas, proteínas y células vivas.

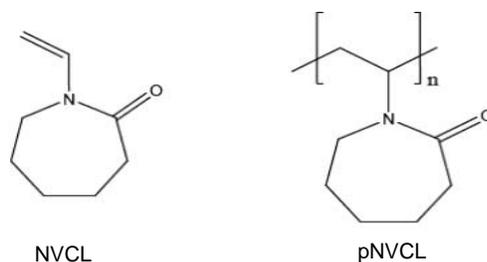


Figura 1.6 Estructuras de la NVCL y la pNVCL (Srivastava y Kumar, 2014).

### 1.2.3.2 Poli(ácido acrílico)

El poli(ácido acrílico), pAAc, es un compuesto de alto peso molecular soluble en agua, derivado de la polimerización del monómero de ácido acrílico. Entre sus características se encuentra su naturaleza biodegradable, comportamiento no tóxico y biocompatibilidad (Pandey *et al.*, 2019). El pAAc se sintetiza mediante polimerización por radicales libres de monómeros acrílicos, en presencia de un peróxido o azo compuesto (iniciador) y un entrecruzante. En una disolución de agua a pH neutro, el pAAc es un polímero aniónico, es decir, muchas de las cadenas laterales del pAAc perderán sus protones y adquirirán una carga negativa. Esto le confiere capacidad de

retener agua, así como de hincharse hasta muchas veces su tamaño original, por lo que actúa como un hidrogel (Daly *et al.*, 2019).

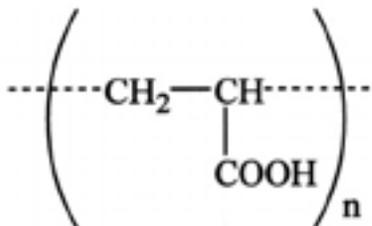


Figura 1.7 Estructura del pAAc (Daly *et al.*, 2019).

### 1.3 Clasificación de los polímeros por composición

Cuando un polímero se forma por medio de uniones entre sí de un solo tipo monómero, se le conoce como homopolímero. En cambio, si se utilizan dos tipos diferentes de monómeros, el polímero formado se denominó copolímero (McKeen, 2009). De acuerdo a la disposición de los monómeros en la cadena polimérica, los copolímeros pueden ser:

- a) **Copolímero alternado:** se presenta cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado.

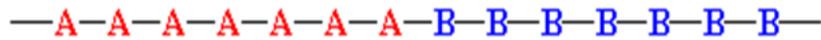


- b) **Copolímero al azar:** los monómeros pueden seguir cualquier orden.

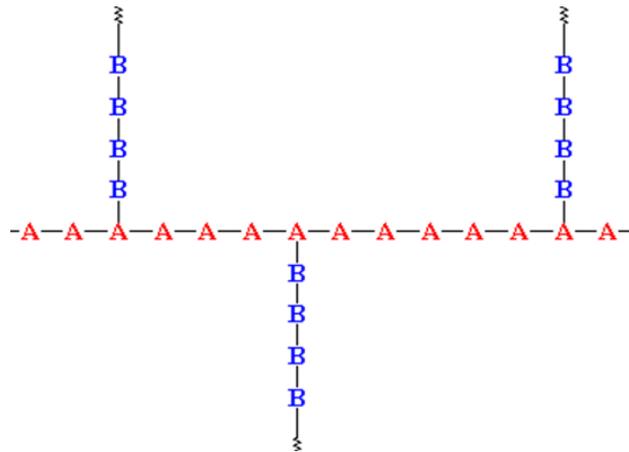


- c) **Copolímero en bloque:** en un copolímero en bloque, todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de

monómeros. Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.



**d) Copolímero por injerto:** Son copolímeros segmentados con una cadena lineal principal de un tipo de polímero y distribuidos al azar injertos o ramas de otro.



## 1.4 Nanocompositos

Son una combinación formada por dos o más materiales diferentes y cuya interacción permite alcanzar propiedades superiores a las que poseen los materiales de partida por separado. En este tipo de material, se identifican dos fases: una dispersa conocida como refuerzo y una continua, conocida como matriz. Cuando al menos una de las dimensiones del refuerzo dispersado tiene tamaño nanométrico, es decir entre 10 y 100 nm, entonces son conocidos como nanocompuestos o nanocompositos (Okpala, 2013).

### 1.4.1 Constituyentes de los nanocompositos

#### 1.4.1.1 Nanorellenos

Los nanorellenos, como se le conoce a la fase dispersa de un nanocomposito, añaden diferentes funcionalidades al material como lo son la conductividad, propiedades

antibacterianas, retardación a la flama, entre otros (Khan *et al.*, 2017). Estas dependen del tipo de nanorelleno que se utilice y del tamaño. Al estar en una escala de nanómetros, éstas poseen una gran área superficial total en relación a su volumen, por lo que se requiere de bajas cantidades para mejorar sus propiedades, en comparación a cuando se utilizan partículas de mayor tamaño, las cuales requerirían mayor cantidad para lograr el mismo efecto.

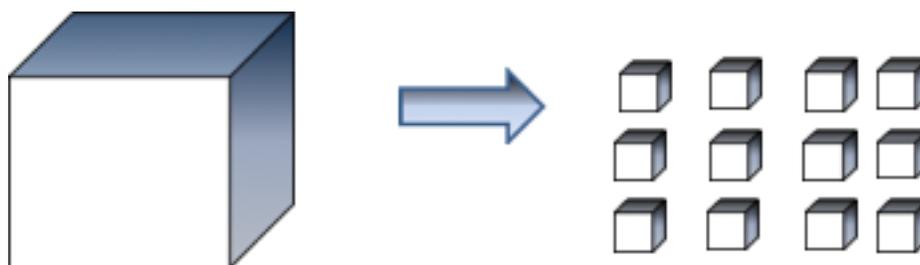


Figura 1.8 Relación-área superficial-volumen de una partícula nanométrica (Cabrera 2014).

#### 1.4.1.2 Matrices

Las matrices de los nanocompositos pueden ser del tipo cerámica, metálica o polimérica (Prasad *et al.*, 2017).

##### a. Matrices cerámicas

En matrices cerámicas la mayor parte del volumen está ocupado por un cerámico, es decir, un compuesto del grupo de los óxidos, nitruros, boruros y siliciuros, etc. Entre algunas de sus características destacan una gran resistencia a los esfuerzos mecánicos, incluso a altas temperaturas sin modificar su capacidad resistente. Por el contrario, su tenacidad es muy baja, al igual que sus conductividades térmicas y eléctricas.

##### b. Matrices metálicas

Las matrices metálicas consisten en una matriz de metal/aleación que muestran propiedades físicas, químicas y mecánicas completamente diferentes de las del

material de la matriz (Sharma *et al.*, 2019). Uno de los nanocompositos más importantes de este tipo son aquellos reforzados con nanotubos de carbono.

### **c. Matrices poliméricas**

Cuando la matriz utilizada es un polímero, el material se llama nanocompuesto polimérico o nanocomposito polimérico (NCP) y siempre posee propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas mejoradas (Liu *et al.*, 2011). Algunos ejemplos de nanopartículas utilizadas en nanocompuestos poliméricos son nanoarcillas, nanotubos de carbón y nanopartículas de óxidos e hidróxidos metálicos, entre otras.

## **1.5 Polimerización frontal**

La polimerización frontal (PF) es un proceso para convertir monómeros en polímeros mediante la propagación de un frente de reacción localizado. Una mezcla de monómeros e iniciador es colocada en un reactor de polimerización y mediante un estímulo térmico o fotoquímico ( $h\nu$ ) en uno de los extremos del reactor, se desarrolla una onda térmica autosostenible que se propaga frontalmente a través del reactor (Urdiales y Volpert, 2009).

Sin embargo, el frente sólo puede mantenerse si la pérdida de calor es lo suficientemente baja, de tal manera que haya suficiente energía disponible para escindir más iniciadores. Este efecto fue descrito por primera vez por Chechilo y Enikolopyan en 1974; a partir de esa época, se han llevado a cabo múltiples investigaciones en el campo de la PF que incluyen diferentes tipos de monómeros, iniciadores y polímeros (Bomze *et al.*, 2015). Existen tres tipos de PF: la polimerización frontal térmica (PFT), que utiliza calor como fuente de energía externa, la polimerización frontal fotoinducida (PFF) la cual utiliza la luz en lugar de calor como fuente de energía, siendo la luz ultravioleta la más empleada y la polimerización frontal isotérmica (PFI) que se basa en el efecto Norrish-Trommsdorff.

### 1.5.1 Polimerización frontal térmica (PFT)

La PFT es un proceso que implica la conversión espontánea de unidades monoméricas en un polímero a través de una reacción radical exotérmica localizada, iniciada por una fuente de calor externa que se auto propaga en un reactor sin necesidad de agitación. La estabilidad del frente de propagación se ve afectada por factores como la temperatura de inicio, concentración de iniciador y concentración de monómero en la disolución (Mariani *et al.*, 2017).

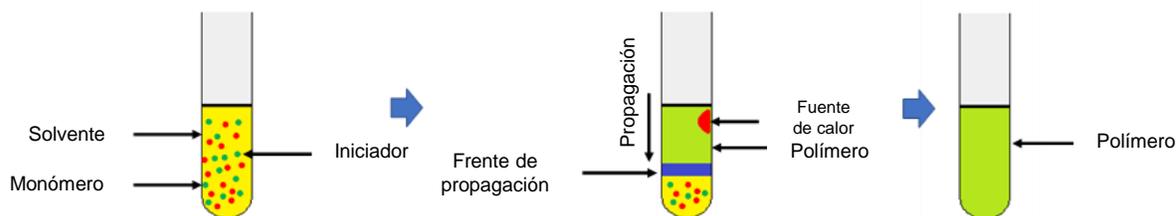


Figura 1.9 Esquema del proceso de polimerización frontal térmica.

### 1.5.2 Polimerización frontal fotoinducida (PFF)

La polimerización foto-frontal permite su iniciación remota sin contacto y requiere un aporte continuo de radiación, generalmente luz UV, para crear un frente de propagación. Las polimerizaciones fotoinducidas proceden de un mecanismo de reacción en cadena que implica la propagación de un centro activo mediante la interacción con un monómero (Noreen *et al.*, 2020). El centro activo puede ser un radical, un catión o, más raramente, un anión.

### 1.5.3 Polimerización frontal isotérmica (PFI)

Es un proceso lento en el que una polimerización localizada se propaga desde una pieza de polímero sólido a una solución de su monómero y de un iniciador de radicales térmicos. La PFI está basada en el efecto Norrish-Trommsdorff, la cual ocurre cuando el monómero e iniciador se difunden dentro de la matriz polimérica. La PFI ocurre con un monómero que puede polimerizarse a través de radicales libres y un iniciador

térmico que se difunde dentro del polímero correspondiente y lo disuelven, formando una región viscosa (Ayre, 2018).

## **1.6 Técnicas de caracterización para polímeros y nanocompositos**

Las siguientes técnicas de caracterización han permitido el estudio de la morfología y estructura de materiales copolímeros y nanocompositos poliméricos, y con ello evaluar las propiedades de estos materiales.

### **1.6.1 Hinchamiento límite en hidrogeles**

Los hidrogeles son polímeros capaces de retener y liberar agua, aumentando su volumen varias veces al absorberla, al mismo tiempo que conservan su forma hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico. El grado de hinchamiento es la propiedad más importante que presentan los hidrogeles ya que controla muchas de sus propiedades. Este proceso de hinchamiento tiene un límite que se alcanza cuando el hidrogel absorbe la mayor cantidad de agua que puede dentro de su estructura de red en un tiempo determinado (Tanan *et al.*, 2018).

### **1.6.2 pH crítico en hidrogeles sensibles al pH**

Los hidrogeles sensibles al pH son polímeros que contienen en la cadena macromolecular grupos ácidos (ácido carboxílico o sulfónico) o básicos (sales de amonio) capaces de aceptar o liberar protones como respuesta a variaciones del pH del medio circundante. La ionización de estos grupos produce interacciones electrostáticas que provocan un hinchamiento o colapso en el hidrogel. Esta transición de contracción–hinchamiento a un determinado valor de pH del medio en que se encuentran se conoce como pH crítico (Gupta *et al.*, 2018).

### **1.6.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)**

Estas técnicas permiten la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, obteniendo información morfológica y de composición

química rápida, eficiente y simultánea del material analizado. Además es posible obtener la composición química de cada una de las fases presentes en una muestra (Webb y Holgate, 2003).

Existen dos modos de funcionamiento en el MEB: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son de menor poder de penetración y se producen al colisionar el haz incidente con los átomos de la muestra (los más cercanos a la superficie) obteniéndose una imagen topográfica de la superficie de la muestra 3D. Sin embargo, los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados, pueden penetrar con mas profundidad en la muestra y se recomiendan para realizar el análisis puntual EDS.

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), a veces denominada microanálisis de rayos X con dispersión de energía, es una técnica analítica utilizada para la identificación de las composiciones de diferentes elementos en una muestra específica. El análisis EDS puede utilizarse para determinar qué elementos químicos están presentes en una muestra (análisis cualitativo), y también para estimar su abundancia relativa (análisis semi-cuantitativo). En el análisis cuantitativo, la concentración de un elemento específico presente en una muestra se mide por las intensidades de las bandas (Nasrollahzadeh *et al.*, 2019). En el análisis cualitativo, las diferentes bandas de rayos X con posiciones específicas en un espectro se pueden identificar para los elementos presentes en la muestra.

#### **1.6.4 Difracción de rayos X (DRX)**

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas producidas por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos cuya longitud de onda va desde unos 10 nm hasta 0.001 nm. Cuanto menor es la longitud de onda de los rayos X, mayor es su

energía y poder de penetración. La difracción de rayos X es una técnica física a través de la cual se determina la estructura de materiales sólidos ordenados repetidamente en forma tridimensional (Kohli, 2012).

#### **1.6.5 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF)**

La espectroscopia de infrarrojo es un tipo de espectroscopia de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra. Se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula (Chevali y Kandare, 2016). Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional (Nandiyanto *et al.*, 2019).

#### **1.6.6 Análisis termogravimétrico (ATG)**

El análisis termogravimétrico (ATG) consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Es una técnica termoanalítica en la que una termobalanza mide los cambios en la masa de la muestra en función de la temperatura. Puede ser utilizada para estudiar la pérdida de peso del material debido a reacciones químicas que suceden en el material por ejemplo, descomposición, oxidación o pérdida de compuestos volátiles, como la humedad en un rango de temperatura determinado, registrando la información en un gráfico de temperatura (o tiempo)/masa o porcentaje de masa (Polini y Yang, 2017).

En una curva ATG, la primera descomposición comienza a una temperatura baja y continúa hasta una temperatura alta, con un cambio en el porcentaje en peso. La uniformidad de las curvas en la última porción corresponde a la cristalización del

material y la temperatura desde donde el material conduce a la cristalización es diferente para cada material con una composición distinta (Ijaz *et al.*, 2020).

### **1.6.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) consiste en el cálculo de la energía necesaria para aumentar la temperatura de la muestra en comparación con un material de referencia. Las temperaturas de la muestra y del material de referencia se mantienen casi iguales, compensadas por el flujo de calor durante el análisis. Las muestras endotérmicas necesitarán más flujo de calor durante el análisis para aumentar la temperatura a la misma velocidad que el material de referencia. De lo contrario, los materiales exotérmicos requerirán menos flujo de calor para elevar la temperatura. La curva DSC indica picos exotérmicos hacia arriba y picos endotérmicos hacia abajo (Badri *et al.*, 2017).

Las curvas del análisis DSC se trazan basándose en el flujo de calor frente a la temperatura o el tiempo (Sindhu *et al.*, 2015). El análisis DSC permite la determinación, entre otras, de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual es una temperatura que indica la transición reversible en materiales amorfos de un estado de sólido amorfo a líquido viscoelástico.

## **2. METODOLOGÍA**

### **2.1 Síntesis de los nanocristales de celulosa (NCC)**

Para la síntesis de los NCC se preparó una solución ácida que consistía en 46 mL de ácido sulfúrico (70% p/p de ácido) y 42 mL de agua desionizada. Luego se pesaron 10 g de celulosa microcristalina que fue depositada en un vaso de precipitado de 500 mL en donde poco a poco se fue agregando la solución ácida y con la ayuda de un agitador magnético se mezclaron vigorosamente a 45 °C durante 10 min. Después de realizada la hidrólisis ácida, la suspensión se diluyó 20 veces con agua desionizada en un vaso de precipitado de 2 L para disminuir el efecto ácido y se dejó decantar durante 24 h. Posterior a este tiempo se eliminó manualmente una parte del agua y lo restante fue llevado a una centrifugadora OHAUS modelo FC5714, por 15 min a 3500 rpm para eliminar el exceso de ácido contenido en la celulosa. El precipitado resultante se dializó con ayuda de una membrana de celulosa, sometiéndola a un flujo constante de agua desionizada durante 5 días. Una vez finalizado este tiempo la suspensión fue colocada en un vaso de precipitados de 250 mL donde se le añadieron 10 g de resina de intercambio iónico (forma de hidrógeno e hidróxido, Dowex Marathon MR-3) y se dejó en agitación por 24 h. Terminado este período la resina de intercambio fue eliminada a través de filtración utilizando papel Whatman 540 y el pH del filtrado se ajustó a un valor de pH=9 mediante el uso de una solución acuosa de NaOH 1% p/p. Posteriormente la suspensión se mantuvo en agitación constante a 60 °C para evaporar el disolvente restante. Por último, la suspensión fue colocada en el congelador a una temperatura de -80 °C durante 24 h; una vez congelada se liofilizó mediante el uso de un liofilizador Virtis Freezemobile 25 SL a una temperatura de -45 °C y al vacío (0.8 bar) durante 3 días.

### **2.2 Síntesis del líquido iónico persulfato de trihexiltetradecilfosfonio (TETDPPS) utilizado en la PFT**

Se disolvió la cantidad de 1.8 g de cloruro de trihexiltetradecil fosfonio (TETDPPCL) en 20 mL de éter etílico y se introdujeron en un embudo de separación de 1 L.

Posteriormente, se mezclaron con 30 mL de agua desionizada que contenía 5 g de persulfato de amonio (AmPs). Se llevó a cabo la formación de 2 fases y se agitó el embudo para hacer el intercambio de iones, luego la fase orgánica se separó y se lavó varias veces con agua desionizada. Por último, se añadió cloruro de sodio (NaCl) para secarla; la solución restante se colocó en un rotavapor para eliminar el éter etílico. El producto final fue un líquido transparente viscoso que resultó ser el iniciador TETDPPS.

### **2.3 Obtención de los copolímeros de N-vinilcaprolactama y de ácido acrílico p(NVCL-co-AAc) por PFT**

El procedimiento para la obtención de los copolímeros fue el siguiente: en reactores de polimerización, un tubo de ensaye de aproximadamente 15 cm de longitud y 12 mm de diámetro interno se mezclaron diferentes porcentajes de monómeros de NVCL y de AAc (50:50, 60:40, 70:30, 80:20 y 90:10), respectivamente. Posteriormente, se añadió una cantidad de entrecruzante (*N,N*-metilen-*bis*-acrilamida) al 2.5% (referido a la NVCL) en mol y fueron disueltos en una solución de 1 mL de dimetil sulfóxido (DMSO) que contenía 0.75% en mol del iniciador TETDPPS. Posteriormente, una vez mezclados los monómeros, el entrecruzante y el iniciador, el reactor se calentó en una zona localizada, en su parte superior hasta el nivel de la solución monómero-iniciador, con la ayuda de la punta caliente de un cautín, hasta que se observó la formación de un frente propagativo iniciando así la polimerización del copolímero.

Los copolímeros obtenidos se retiraron del tubo de ensaye y se pusieron en agua para lavarlos durante aproximadamente 3 semanas y eliminar todos los subproductos que se pudieron formar durante el proceso de polimerización. Una vez transcurrido el tiempo de lavado, los copolímeros se retiraron del agua y se cortaron en varias partes de las mismas dimensiones aproximadamente para secarlos a temperatura ambiente durante 3 días. Finalmente, las diferentes partes se pusieron a secar en la estufa de vacío durante 24 h a una temperatura de 60 °C para eliminar residuos de agua absorbida y así utilizarlos en los experimentos posteriores.

## **2.4 Obtención de los nanocompositos de NCC/p(NVCL-co-AAc) por PFT**

El procedimiento para la obtención de los nanocompositos poliméricos fue el siguiente: en reactores de polimerización, un tubo de ensaye de aproximadamente de 15 cm de longitud y 12 mm de diámetro interno, se mezclaron diferentes porcentajes de monómeros de NVCL y de AAc (50:50, 60:40, 70:30, 80:20 y 90:10) con 1% en peso de CNC (referido a la cantidad de los monómeros de NVCL y AAc). Después, se añadió una cantidad de entrecruzante (*N,N'*-metilen-*bis*-acrilamida) al 2.5% (referido a la cantidad de NVCL y AAc) en mol y fueron disueltos en una solución de 1 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) que contenía 0.75% en mol de iniciador de TETDPPS. Una vez mezclados los monómeros, los NCC, el entrecruzante y el iniciador, cada tubo de ensaye se calentó en una zona localizada (parte superior del reactor en el nivel de la solución monómero-iniciador) con la ayuda de la punta caliente de un caudín, hasta que se observó la formación de un frente propagativo, iniciando así la polimerización del nanocomposito.

Los nanocompositos obtenidos se retiraron del tubo de ensaye y se pusieron en agua para lavarlos durante aproximadamente 4 semanas y eliminar todos los subproductos que se pudieron formar durante el proceso de polimerización. Una vez transcurrido el tiempo de lavado, los nanocompositos se retiraron del agua y se cortaron en varias partes de dimensiones aproximadamente iguales para secarlos a temperatura ambiente. Finalmente, las diferentes partes se pusieron a secar en la estufa de vacío para eliminar residuos de agua absorbida y así utilizarlos en los experimentos posteriores.

## **2.5 Caracterización de los copolímeros de p(NVCL-co-AAc)**

### **2.5.1 Determinación del hinchamiento límite**

Para conocer el tiempo que tarda el copolímero en absorber la mayor cantidad de agua dentro de su estructura, se llevó a cabo la determinación de su máxima capacidad de

hinchamiento, también conocida como hinchamiento límite, a través de los siguientes pasos:

1. Se tomó una pequeña porción de cada una de las muestras de copolímeros p(NVCL-co-AAc), aproximadamente de los mismos tamaños, con los siguientes porcentajes de monómeros: 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 y 90:10.
2. Posteriormente, se pesaron y se colocaron en frascos con agua desionizada.
3. Sus respectivos pesos fueron medidos en diferentes tiempos. Se comenzó con tiempos cortos de 5 o 10 min y finalizando con un tiempo de 48 h.
4. Una vez terminando el tiempo de contacto establecido, las muestras de copolímeros se retiraron del agua y se registraron sus pesos para calcular el porcentaje de hinchamiento (%) de la muestra de acuerdo con a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

Donde:

$W_f$  = Peso del copolímero hinchado

$W_i$  = Peso del gel seco

5. Por último, se trazó una gráfica del porcentaje de hinchamiento (%) vs. tiempo (min) para determinar el momento en que el copolímero alcanza el hinchamiento límite.

### 2.5.2 Determinación del pH crítico

La segunda prueba realizada a los copolímeros sintetizados fue la del comportamiento que presentaba ante estímulos externos, en este caso la variación del pH del medio en los que se puso a hinchar. Para realizar esta prueba, primero se prepararon las soluciones amortiguadoras de pH conocidos mediante los siguientes pasos:

Se preparó 1 L de solución 0.2 M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (fosfato de sodio) utilizando 28.392 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y un matraz aforado de 1 L.

Se prepararon 0.5 L de solución 0.1 M de  $C_6H_8O_7$  (ácido cítrico) utilizando 10.5113 gr de  $C_6H_8O_7$  y un matraz aforado de 0.5 L. Para obtener las soluciones amortiguadoras, dichas soluciones se mezclaron en distintas proporciones, las cuales se muestran en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Volúmenes de soluciones amortiguadoras de pH.

pH	$Na_2HPO_4$ (mL)	$C_6H_8O_7$ (mL)
2.2	2	98
3.0	20.55	79.45
3.8	35.5	64.5
4.6	46.75	53.25
5.0	51.5	48.5
5.4	55.75	44.25
5.8	60.45	39.55
6.2	66.1	33.9
7.0	82.35	17.65
8.0	97.95	2.75

Estas soluciones amortiguadoras fueron utilizadas para la determinación del pH crítico de las diferentes muestras del copolímero de p(NVCL-co-AAc) mediante los siguientes pasos:

1. Se tomó una pequeña porción de cada una de las muestras del copolímero p(NVCL-co-AAc) aproximadamente de los mismos tamaños con los siguientes porcentajes de monómeros: 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 y 90:10.
2. Después, cada una de las muestras fueron colocadas en frascos con las soluciones buffer, comenzando por el pH más ácido (2.0), a una temperatura de 25 °C y por un tiempo de 24 h que corresponde al tiempo de hinchamiento máximo del copolímero.
3. Una vez transcurrido este tiempo se sacaron las muestras de la solución, se secaron cuidadosamente y se pesaron.

4. Enseguida, cada una de las muestras se colocaron en una solución con un nuevo pH que va aumentado poco a poco en su basicidad por un tiempo de 24 h y a una temperatura de 25 °C.
5. Los pasos 3 y 4 se repiten sucesivamente hasta terminar con la solución que tuviera el pH más básico.
6. Se calculó el porcentaje de hinchamiento (%) que tuvieron las muestras durante el experimento mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

Donde:

$W_f$  = Peso del copolímero hinchado

$W_i$  = Peso del gel seco

7. Finalmente, se trazó la gráfica del porcentaje de hinchamiento del gel (%) vs. el pH para obtener el valor de pH crítico de cada una de las muestras.

### **2.5.3 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF)**

Los copolímeros con las proporciones de monómeros de 50:50 y 80:20 se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier en el modo de reflexión total atenuada (ATR-IRTF) en un espectrómetro modelo Varian 640-IR marca AGILENT. La muestra se analizó a temperatura ambiente con un número de 16 barridos ("scans"), utilizando una resolución estándar de 4  $\text{cm}^{-1}$ , un rango de número de onda entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$  y se utilizaron las unidades de porcentaje de transmitancia (%).

### **2.5.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Se llevó a cabo el análisis de la morfología de los copolímeros con las proporciones 50:50 y 80:20 mediante microscopía electrónica de barrido; para ello los materiales se

dejaron secar a temperatura ambiente. Posteriormente, se colocaron en pequeñas cantidades sobre un portamuestras para realizar las observaciones en un microscopio electrónico marca JEOL JSM ®, modelo 6100 LV y con una sonda acoplada marca OXFORD ® para el análisis químico elemental semicuantitativo por espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDS).

### **2.5.5 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)**

Se obtuvieron difractogramas de los copolímeros con proporciones de monómeros 50:50 y 80:20, empleando un difractómetro Bruker Discover D8 (Cu  $\alpha$   $\lambda$ = 1.54 Å), con una intensidad de 20 mA, un voltaje de 35 kV, a una velocidad de barrido de 10° (2 $\theta$ /min y en un intervalo de 10° a 70°).

### **2.5.6 Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

El análisis ATG de los materiales se realizaron en el analizador termogravimétrico TA Instruments modelo Q5000 en una atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en un rango de temperatura de 20 hasta 800 °C. Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido, DSC, fueron realizados en un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments modelo 2910 TA, con una rampa de calentamiento de -80 a 250 °C a una tasa de 10 °C/min.

## **2.6 Caracterización de los nanocompositos de NCC/p(NVCL-co-AAc) por PFT**

### **2.6.1 Determinación del hinchamiento límite**

Para conocer el tiempo que tardan los nanocompositos en absorber la mayor cantidad de agua dentro de su estructura, se llevó a cabo la determinación de su hinchamiento límite a través de los siguientes pasos:

1. Se tomó una pequeña porción de cada una de las muestras de nanocompositos NCC/p(NVCL-co-AAc) aproximadamente de los mismos tamaños con los

siguientes porcentajes de monómeros: 50:50 y 80:20 con 1% en peso de CNC (referido a la cantidad de los monómeros de NVCL y AAc).

2. Posteriormente se pesaron y se colocaron en frascos con agua desionizada.
3. Sus respectivos pesos fueron medidos en diferentes tiempos. Se comenzó con tiempos cortos de 5 o 10 min y finalizando con un tiempo de 48 h.
4. Una vez terminando el tiempo de contacto establecido, las muestras de nanocompositos se retiraron del agua y se registraron sus pesos para calcular el porcentaje de hinchamiento (%) de la muestra acorde a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

Donde:

$W_f$  = Peso del copolímero hinchado

$W_i$  = Peso del gel seco

5. Por último, se trazó una gráfica del porcentaje de hinchamiento (%) vs. tiempo (min) para determinar el momento en que los nanocompositos alcanzan el hinchamiento límite.

### 2.6.2 Determinación del pH crítico

La segunda prueba realizada a los nanocompositos sintetizados fue la del comportamiento que presentaba ante estímulos externos, en este caso la variación del pH del medio en los que se puso a hinchar. Para realizar esta prueba, primero se prepararon las soluciones amortiguadoras de pH conocidas mediante los siguientes pasos:

Se preparó un 1 L de solución 0.2 M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  utilizando 28.392 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y un matraz aforado de 1 L.

Se prepararon 0.5 L de solución 0.1 M de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  utilizando 10.5113 gr de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  y un matraz aforado de 0.5 L.

Una vez preparadas ambas soluciones, se mezclaron en las proporciones de volúmenes que se encuentran en la Tabla 2.2 y finalmente obtener las soluciones amortiguadoras.

Tabla 2.2 Volúmenes de soluciones amortiguadoras de pH.

pH	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (mL)
2.2	2	98
3.0	20.55	79.45
3.8	35.5	64.5
4.6	46.75	53.25
5.0	51.5	48.5
5.4	55.75	44.25
5.8	60.45	39.55
6.2	66.1	33.9
7.0	82.35	17.65
8.0	97.95	2.75

Estas soluciones amortiguadoras fueron utilizadas para la determinación del pH crítico de las diferentes muestras de los nanocompositos de NCC/p(NVCL-co-AAc) mediante los siguientes pasos:

1. Se tomó una pequeña porción de cada una de las muestras de los nanocompositos de NCC/p(NVCL-co-AAc), aproximadamente de los mismos tamaños con los siguientes porcentajes de monómeros: 50:50 y 80:20 con 1% en peso de CNC (referido a la cantidad de los monómeros de NVCL y AAc).
2. Después, cada una de las muestras fue colocada en frascos con las soluciones buffer, comenzando por la del pH más ácido (2.0), a una temperatura de 25 °C y por un tiempo de 24 h que corresponde al tiempo de hinchamiento límite de los nanocompositos.
3. Una vez transcurrido este tiempo se sacaron las muestras de la solución, se secaron cuidadosamente y se pesaron.

4. Posteriormente, cada una de las muestras se colocaron en una solución con un nuevo pH que va aumentado poco a poco en su basicidad por un tiempo de 24 h y a una temperatura de 25 °C.
5. Los pasos 3 y 4 se repiten sucesivamente hasta terminar con la solución que tenga el pH más básico.
6. Se calculó el porcentaje de hinchamiento (%) que tuvieron las muestras durante el experimento mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

Donde:

$W_f$  = Peso del copolímero hinchado

$W_i$  = Peso del gel seco

7. Finalmente, se trazó la gráfica del porcentaje de hinchamiento del gel (%) vs. el pH para obtener el valor de pH crítico de cada una de las muestras.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Iniciadores térmicos

##### 3.1.1 Persulfato Amonio (AmPs)

Para poder llevar a cabo la PFT de la NVCL, y posteriormente la de los copolímeros y nanocompositos, fue necesario realizar pruebas experimentales utilizando diferentes tipos y cantidades de iniciadores para determinar las condiciones óptimas a las que ocurría la PFT. Para las primeras pruebas se eligieron dos iniciadores, el primero de ellos fue el persulfato de amonio (AmPs) el cual pertenece a un grupo de iniciadores que son muy utilizados en la polimerización por radicales libres.

Una vez establecido el primer iniciador se procedió a realizar la PFT empleando la cantidad de 0.5% peso de AmPs y el agente entrecruzante N,N'-metilen-*bis*-acrilamida (BIS) al 2.5%. El uso de este iniciador para la primera prueba la PFT de NVCL no produjo ningún frente de polimerización. Aproximadamente después de 3 min de aplicar temperatura con la punta caliente del caudín al reactor, se observó el inicio de la polimerización de la NVCL pero sin ningún frente de propagación formado. La aplicación de la temperatura se mantuvo durante otros 4 min para tratar de lograr la formación del frente sin éxito. En su lugar se llevó a cabo una polimerización en masa dando como resultado un polímero gelatinoso y quemado producto del calor prolongado. El frente de polimerización depende de la cantidad de iniciador por lo que sí es muy poco no se llega a formar, por lo que se asume que era muy poca la cantidad de iniciador para comenzar la polimerización.

Se repitió nuevamente el experimento manteniendo constante la cantidad de entrecruzante y aumentando el porcentaje de iniciador al 1% mol. Al utilizar esta cantidad de iniciador tampoco se observó la formación del frente de propagación y no llevó a cabo ningún tipo de polimerización como en el caso anterior, el iniciador no reaccionó con el monómero ni con el calor, lo que posiblemente se deba a que la cantidad de iniciador utilizado era demasiada.

### 3.1.2 Peróxido de benzoilo (BPO)

El segundo iniciador utilizado fue el peróxido de benzoilo (BPO) empleando los mismos porcentajes utilizados con el AmPs, 0.5 y 1% mol mientras que el agente entrecruzante se mantuvo constante (2.5% mol). Con este iniciador tampoco fue posible la formación de un frente de propagación con ninguna de las cantidades utilizadas. Se observó una polimerización en masa de la NVCL al usar 0.5% mol del iniciador. Con el 1% mol de iniciador se observó un ligero burbujeo en la parte superior de la mezcla de monómero y se obtuvo un polímero por polimerización en masa.

### 3.1.3 Persulfato de tetrabutilfosfonio (TBPPS) y persulfato de trihexiltetradecilfosfonio (TETDPPS).

Debido a los resultados obtenidos con las pruebas preliminares, se buscaron alternativas de iniciadores al AmPs y al BPO que pudieran llevar a cabo la PFT de la NVCL. En esta segunda etapa se eligieron dos líquidos iónicos como iniciadores para llevar a cabo la polimerización: el persulfato de tetrabutilfosfonio (TBPPS) y el persulfato de trihexiltetradecilfosfonio (TETDPPS). Se iniciaron los experimentos utilizando primero al TBPPS utilizando 0.5% y 0.75% mol. Los resultados obtenidos al hacer la prueba con este iniciador fueron mejores que con los iniciadores anteriores: se pudo observar la formación del frente de propagación característico de la PF y, por lo tanto, se llevó a cabo la polimerización de la NVCL. De esta manera se determinó la  $V_f$  y  $T_{max}$  de polimerización que se muestran en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Resultados de  $V_f$  y  $T_{max}$  en la PFT del NVCL.

Prueba	N-vinilcaprolactama (g)	TBPPS (%mol)	$V_f$ (cm·min <sup>-1</sup> )	$T_{max}$ (°C)
1	3.0	0.5	0.150	48.9
2	3.0	0.75	0.154	54.7

Como se observa en la Tabla 3.1, la  $T_{\max}$  de polimerización aumentó al incrementar la cantidad de TBPPS mientras que la  $V_f$  aumentó en un rango más pequeño. Esto podría deberse a que al tener una mayor cantidad de iniciador se producirán también una mayor cantidad de radicales libres lo que aumenta el número de cadenas propagantes en el proceso de polimerización y con ello, muy probablemente, la velocidad y la temperatura. Se repitió el experimento bajo las mismas condiciones de monómero, entrecruzante y cantidad de iniciador con el TETDPPS. Los resultados de  $V_f$  y  $T_{\max}$  de polimerización se muestran en la Tabla 3.2

Tabla 3.2 Resultados de  $V_f$  y  $T_{\max}$  en la PFT del NVCL.

Prueba	N-vinilcaprolactama (g)	TETDPPS (%mol)	$V_f$ (cm·s <sup>-1</sup> )	$T_{\max}$ (°C)
3	3.0	0.5	0.0485	97.3
4	3.0	0.75	0.0527	105.1

Como se puede observar en la Tabla 3.2, la  $V_f$  del frente y la  $T_{\max}$  de polimerización son más altas en comparación con las obtenidas en la prueba con el TBPPS, debido a que la cantidad de iniciador utilizada (gramos) es mayor que las empleadas con el TBPPS, esto a pesar de tener el mismo porcentaje en mol. La polimerización se llevó a cabo en menos de un minuto y el polímero resultante obtuvo una forma regular sin ningún tipo de deformación. Más aún, el frente de polimerización fue capaz de autosostenerse y mantenerse estable a lo largo del reactor.

### 3.2 Síntesis de copolímeros con TETDPPS

Al comparar los resultados obtenidos con los diferentes iniciadores que se utilizaron para el proceso de polimerización, se optó por elegir al TETDPPS como iniciador para llevar a cabo la PFT de la matriz de copolímeros p(NVCL-co-AAc), ya que fue el iniciador que mostró mejores resultados con respecto a velocidad de polimerización y

en la formación del frente de polimerización autosostenido. Se realizó la experimentación bajo las mismas condiciones de cantidad de entrecruzante (2.5% mol), 0.75% de iniciador y se variaron las cantidades de NVCL y AAc con respecto a NVCL. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Resultados de  $V_f$  y  $T_{max}$  en la PFT del copolímero de p(NVCL-co-AAc).

Prueba	NVCL	AAc	TETDPPS (%mol)	$V_f$ (cm·s <sup>-1</sup> )	$T_{max}$ (°C)
1	50%	50%	0.75	0.064	199.2
2	60%	40%	0.75	0.06	194.2
3	70%	30%	0.75	0.06	196.0
4	80%	20%	0.75	0.048	177
5	90%	10%	0.75	0.037	159.6

Como se muestra en la Tabla 3.3, al aumentar la cantidad del monómero de NVCL con respecto al monómero de AAc en el copolímero, disminuye la velocidad de propagación del frente así como también la temperatura máxima de polimerización a pesar de mantener constante la concentración de TETDPPS. Esto es debido a que la cantidad de iniciador es muy poca con respecto a la cantidad del monómero de NVCL que se estaba utilizando en las pruebas. Se puede observar también que el copolímero con la velocidad de polimerización más alta fue el de la prueba 1, que tiene una relación 50:50 entre los monómeros. Se escogió la de 0.75 porque fue con la que se sostuvo el frente de polimerización.

### 3.3 Caracterización de los copolímeros p(NVCL-co-AAc) y nanocompositos NCC/p(NVCL-co-AAc).

#### 3.3.1 Hinchamiento límite en agua de p(NVCL-co-AAc)

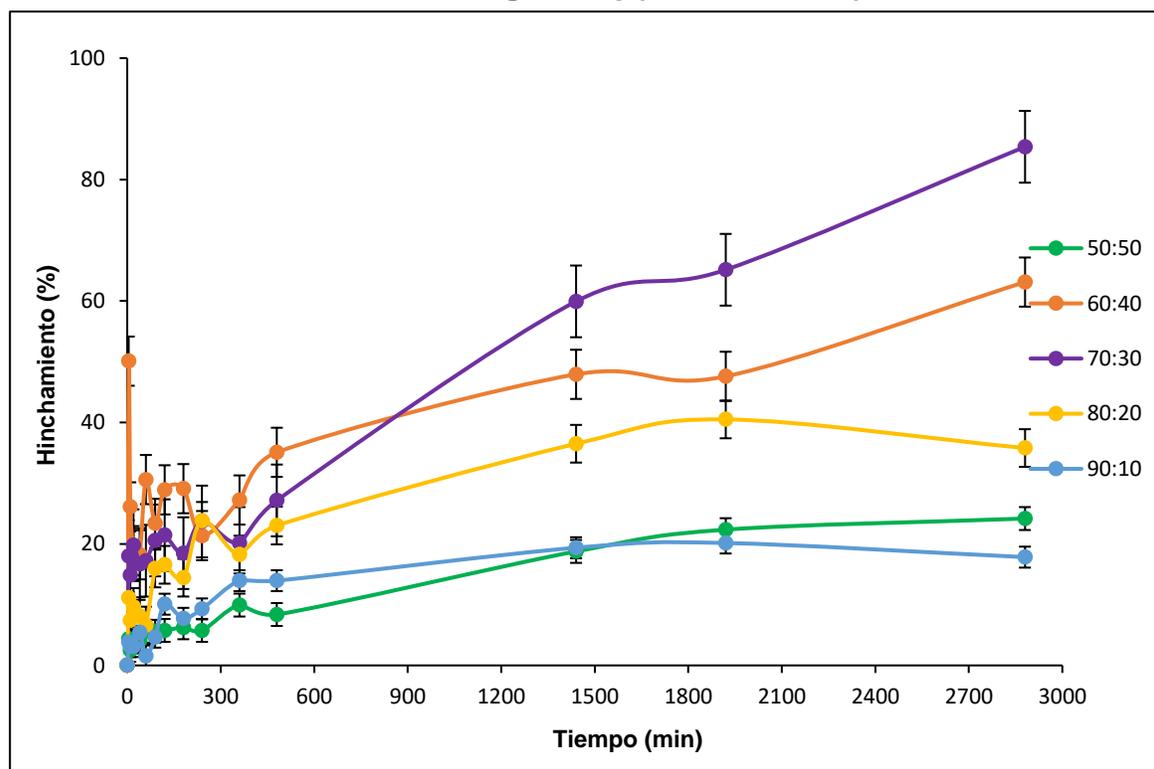


Figura 3.1 Variación del porcentaje de hinchamiento (%) en agua a 25 °C con respecto al tiempo en el p(NVCL-co-AAc).

En la Figura 3.1 se muestran las variaciones en el porcentaje de hinchamiento del copolímero p(NVCL-co-AAc) a diferentes proporciones de monómeros y llevadas a cabo a una temperatura de 25 °C. Como se muestra en la Figura, el hinchamiento para todos los casos ocurre alrededor de las primeras 8 h y se llega al equilibrio a las 24 h aproximadamente. A partir de las 32 h se puede observar un ligero incremento en el % de hinchamiento de las muestras 70:30 y 60:40; sin embargo, estos no fueron representativos de un alto grado de hinchamiento por lo que el experimento se llevó a cabo hasta completar solo las 48 h.

Como se aprecia en la Figura 3.1, el valor máximo del porcentaje de hinchamiento alcanzado es de 85.39% en un tiempo de 48 h, correspondiente a un porcentaje de monómeros de 70:30 mientras que el mínimo corresponde a 17.82% de la muestra 90:10. Se puede observar que al incrementar la cantidad de NVCL en los copolímeros, tanto en la muestra con relación 80:20 como en la muestra 90:10 en la que el porcentaje de hinchamiento se reduce. Esta disminución puede deberse a que se está incrementando la cantidad de NVCL el cual es un monómero menos hidrofílico que el AAc lo que lleva a que se reduzca la capacidad de retención de agua en los copolímeros y por lo tanto el porcentaje de hinchamiento.

### 3.3.2 Hinchamiento límite de NCC/p(NVCL-co-AAc) en agua

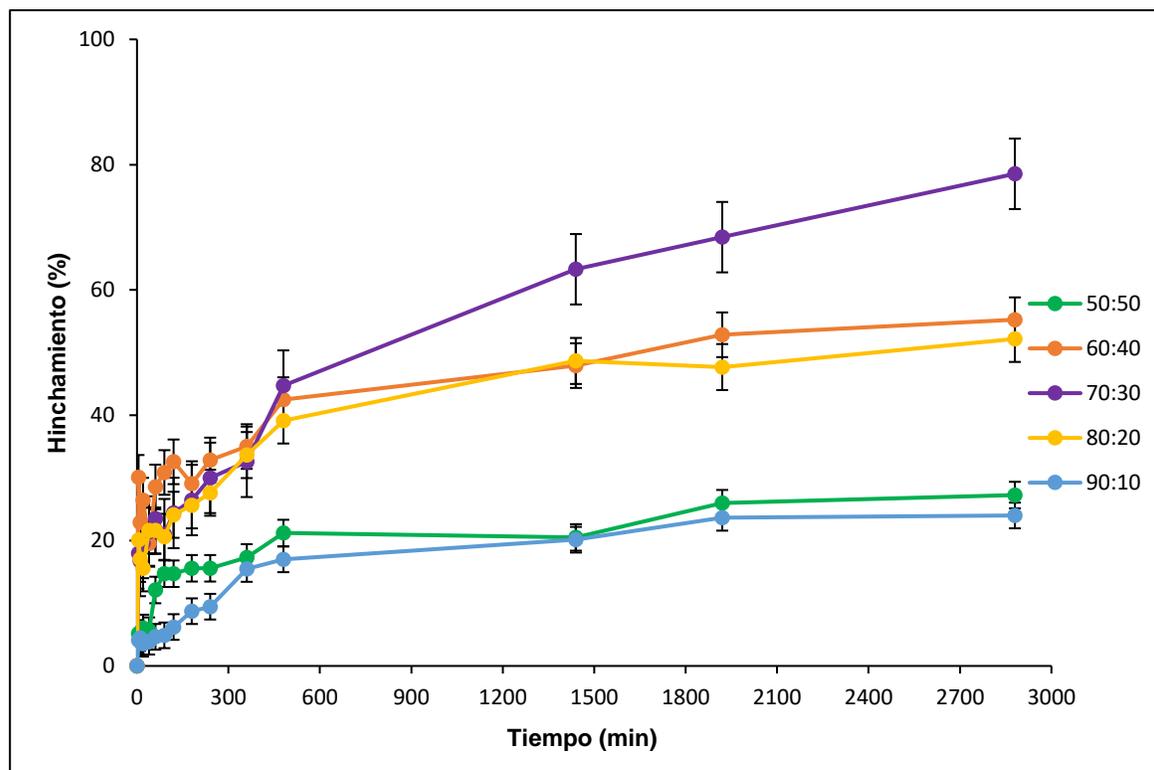


Figura 3.2 Variación del porcentaje de hinchamiento (%) en agua a 25 °C con respecto al tiempo en el p(NVCL-co-AAc).

En la Figura 3.2 se muestran las variaciones en el porcentaje de hinchamiento del nanocompuesto NCC/p(NVCL-co-AAc) a diferentes proporciones de monómeros, con

una cantidad de NCC constante para todas las muestras (1% en peso de CNC referido a la cantidad de los monómeros de NVCL y AAc) y llevadas a cabo a una temperatura de 25 °C. Como se muestra en la Figura, el hinchamiento para todos los casos ocurre alrededor de las primeras 9 h y aumenta a medida que se incrementa el tiempo hasta que finalmente se llega al equilibrio a las 32 h aproximadamente.

Como se aprecia en la gráfica, todos los nanocompositos a excepción de la muestra 70:30, exhibieron un porcentaje de hinchamiento mayor que sus respectivos copolímeros. Esta mayor capacidad de hinchamiento puede deberse a la incorporación de la NCC en los copolímeros, lo que les proporciona una mayor hidrofiliidad. El valor máximo de porcentaje de hinchamiento alcanzado es de 78.54% en un tiempo de 48 h, correspondiente al nanocomposito 70:30. También se observa que al aumentar el porcentaje de NVCL y AAc en los nanocompositos 80:20 y 90:10 la capacidad máxima de hinchamiento de estas muestras disminuye a un 55.19 y 24.04%, respectivamente en un tiempo de 48 h. Esta disminución puede deberse a la presencia de una mayor cantidad de NVCL, la cual es un monómero menos hidrofílico que el AAc que conduce a un menor hinchamiento.

### 3.3.3 pH crítico del p(NVCL-co-AAc) en agua

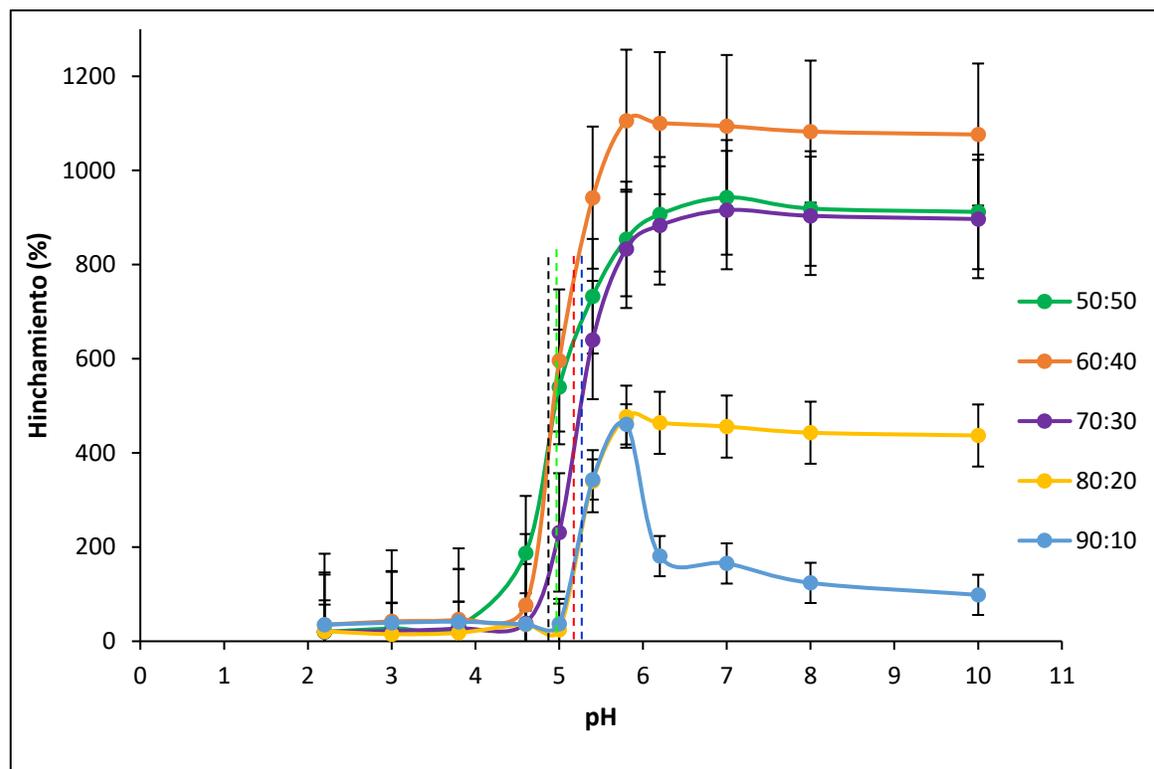


Figura 3.3 Determinación del pH crítico en el copolímero de p(NVCL-co-AAc).

En la Figura 3.3 se muestra el comportamiento del porcentaje de hinchamiento en función del pH de las soluciones amortiguadoras con el objeto de determinar el pH crítico del copolímero de p(NVCL-co-AAc) con diferentes porcentajes de monómeros de NVCL y AAc. El valor del pH crítico de las muestras se encuentra entre 4.9 para 50:50, 5.0 para 60:40, 5.25 para 70:30 y 5.3 para 80:20, valores que son cercanos a los reportados en la bibliografía para el PAAc (Castro-Hernández y Cortez, 2019; Burillo *et al.*, 2006). En la Figura 3.3 se puede observar que el comportamiento de hinchamiento del copolímero muestra una dependencia al pH, en el que, al ir aumentando este valor, y pasar los puntos de pH críticos, los porcentajes de hinchamiento son mayores. Esto es debido a los grupos -COOH que posee el AAc en su estructura, ya que al estar por encima de su valor de pKa (4.25 aproximadamente) se desprotonan y se ionizan causando un aumento en la densidad de carga y la

repulsión electrostática entre las cadenas de polímero permitiendo un incremento en la capacidad de hinchamiento. El porcentaje de hinchamiento máximo alcanzado fue de 1105% correspondiente a la muestra 60:40. Como se observa en la Figura, los porcentajes de hinchamiento obtenidos de los copolímeros en este experimento fueron mayores que los observados en la primera prueba realizada en la que no varió el pH de las soluciones que se sometieron al proceso de hinchamiento. Esto se debe a su propiedad de polímeros inteligentes que responde a las variaciones en el pH y que les permite una mejor expansión de su estructura de red. En este caso es el pAAc que reacciona a estas variaciones y como respuesta puede hinchar o colapsar su estructura.

### 3.3.4 pH crítico del NCC/p(NVCL-co-AAc) en agua

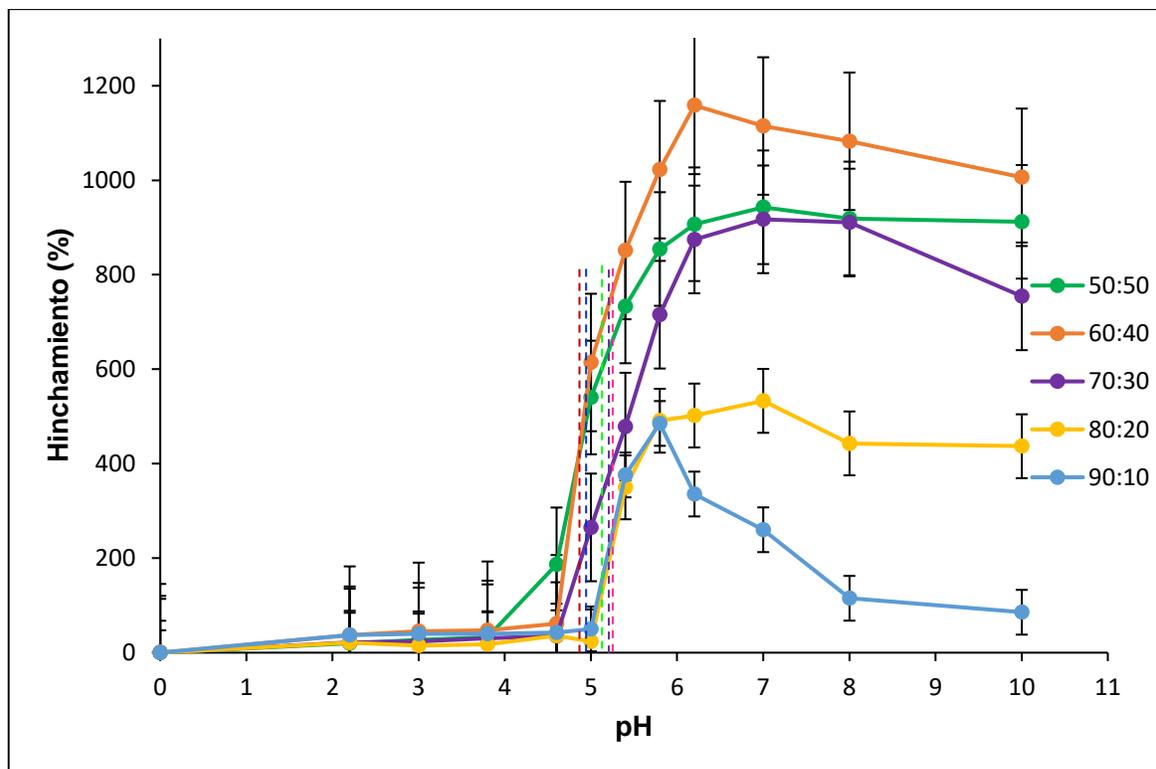


Figura 3.4 Determinación del pH crítico en el copolímero de p(NVCL-co-AAc).

Al igual que la Figura 3.3, la Figura 3.4 muestra la gráfica que representa el porcentaje de hinchamiento en función del pH de las soluciones amortiguadoras para determinar el pH crítico de los nanocompositos de NCC/p(NVCL-co-AAc) con diferentes porcentajes de monómeros de NVCL y AAc y NCC (1% en peso de CNC referido a la cantidad de los monómeros de NVCL y AAc). El valor del pH crítico de las muestras se encuentra entre 4.8 para 50:50, 4.9 para 60:40, 5.25 para 70:30, 5.35 para 80:20 y 5.38 para 90:10, valores que son cercanos a los reportados en la bibliografía para el PAAc (Swift *et al.*, 2016). Como se puede observar en la gráfica, al igual que los copolímeros, el comportamiento de hinchamiento de los nanocompositos muestra una dependencia al pH, en el que, al ir aumentando este valor, y pasar los puntos de pH crítico, los porcentajes de hinchamiento también fueron mayores.

Como se aprecia en la Figura 3.4, los porcentajes de hinchamiento obtenidos de todas las muestras de nanocompositos en este experimento fueron ligeramente mayores que los observados en los copolímeros. Este aumento puede atribuirse a la presencia de la NCC en sus estructuras que les provee de una mayor hidrofiliidad, lo que mejora la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos funcionales del nanocomposito.

### 3.3.5 Espectroscopia de infrarrojo (IRTF) del copolímero de p(NVCL-co-AAc)

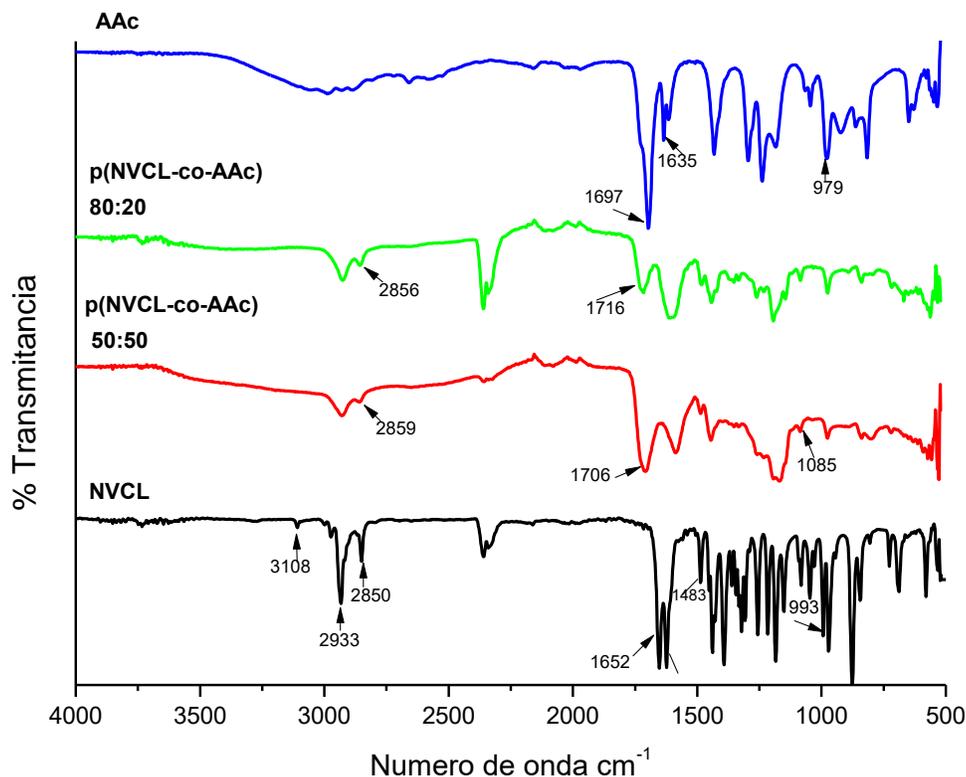


Figura 3.5 Espectro IRTF del NVCL, AAc y de los copolímeros p(NVCL-co-AAc).

La Figura 3.5 presenta el espectro IRTF de los monómeros NVCL y AAc, así como los de los copolímeros p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50 y 80:20. El espectro de AAc presenta vibraciones en 1697, 1635 y 979  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden al estiramiento de C=O, C=C y =CH<sub>2</sub> respectivamente (Ismar y Sarac, 2016). Mientras que la NVCL exhibe una banda en 1652  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del grupo C=O, mientras que en 2850  $\text{cm}^{-1}$  y 2933  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran los estiramientos simétrico y asimétrico del C-H alifático (Medeiros *et al.*, 2017), respectivamente. Por último, se presentan las bandas en 3108 y 993  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a -CH y =CH<sub>2</sub>, respectivamente, al igual que la vibración localizada en 1483  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del C-N (Pérez-Calixto *et al.*, 2017). Sin embargo, para el caso de los copolímeros, se observa un desplazamiento del estiramiento del C=O en 1706 y 1716

$\text{cm}^{-1}$  de las proporciones 50:50 y 80:20, respectivamente. En ambos casos las bandas de absorción de las vibraciones  $\text{C}=\text{C}$  y  $=\text{CH}_2$  desaparecen lo que confirma que el proceso de copolimerización frontal térmica de ambos monómeros se llevó a cabo. Además, se observa que la banda presentada en  $2987 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a los grupos alifáticos  $-\text{CH}_2-$  (Pérez-Gómez *et al.*, 2020) característicos de los monómeros (NVCL, AAc) y copolímeros (pNVCL y pAAc).

### 3.3.6 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)

#### 3.3.6.1 Morfología y composición química elemental EDS de los copolímeros p(NVCL-co-AAc)

La Figura 3.6 presenta la morfología de la pNVCL (Figura 3.6a) así como los copolímeros p(NVCL-co-AAc) con relación de monómeros 50:50 (Figura 3.6b) y 80:20 (Figura 3.6c). La Figura 3.6a muestra la superficie del pNVCL a 20000x, en donde se observa una superficie lisa y con un porcentaje atómico de  $\text{C} = 68.37$ ,  $\text{N} = 13.29$  y  $\text{O} = 18$ . La característica morfológica que presenta puede deberse al método de secado del polímero y al porcentaje de entrecruzante (2.5% mol). Es posible que, a pesar de que el polímero fue secado en una estufa al vacío, aun conservara una pequeña cantidad de humedad dentro de su estructura interna debido a su naturaleza higroscópica y, por lo tanto, al exponerse al alto vacío del equipo MEB, la muestra expulsara la humedad provocando que la red se contrajera y los poros en su estructura se cerraran.

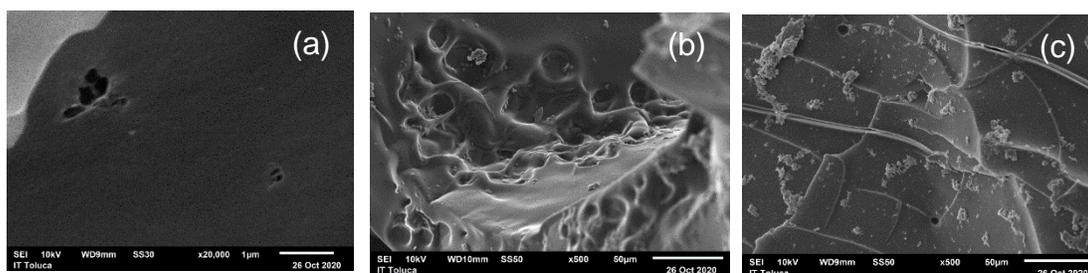


Figura 3.6 Micrografías MEB de la pNVCL (a) y p(NVCL-co-AAc) con relación de monómeros de (b) 50:50 y (c) 80:20. Fijate que le echas la culpa al vacío del

microscopio pero yo creo que tiene que ver mas con el entreczante o no de como se llama, pero se notan cambios entre a, b, y c, los mismos

En la Figura 3.6b que corresponde a la micrografía del copolímero con relación 50:50, a una magnificación de 500x y con un porcentaje atómico de C = 68.37, N = 13.29 y O = 18, se aprecia una superficie con textura rugosa diferente a la micrografía de Figura 3.6c con magnificación 500x que corresponde al copolímero con relación 80:20 y que posee una superficie laminar con presencia de aglomerados de partículas del p(NVCL-co-AAc) y con un porcentaje atómico elemental de C = 74.19 y O = 25.81. Es posible observar también dos grietas que se deben a la naturaleza frágil de los copolímeros. La estructura poco porosa de ambos copolímeros puede deberse al colapso de su estructura y el alto vacío que necesita el equipo para operar de manera adecuada.

### **3.3.6.2 Morfología y composición química elemental EDS del nanocomposito 50:50 de NCC/p(NVCL-co-AAc).**

Por otro lado, la Figura 3.7 presenta la diferencia entre el copolímero p(NVCL-co-AAc) y el nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc). En donde se observa que la Figura 3.7a que corresponde al p(NVCL-co-AAc) a 500x y con porcentaje atómico elemental de C = 73.87 y O = 26.13, esta muestra presenta una superficie rugosa, mientras que la Figura 3.7b que corresponde al NCC/p(NVCL-co-AAc) a 500x, muestra una topología homogénea, con tendencia a crear poros sobre la superficie y que puede atribuirse al estado colapsado del nanocomposito, el alto vacío del equipo MEB y/o el entrecruzante empleado. Posee un porcentaje atómico elemental de C = 72.35 y O = 27.65. Sin embargo, a 20000x se observa superficie rugosa con presencia de cavidades con diámetro de 45  $\mu\text{m}$  (Figura 3.7c). Esto puede ser un indicativo de una mayor presencia de poros en el nanocomposito cuando se encuentra en un estado de hinchamiento, posiblemente por la presencia de NCC en su estructura. Además, en la Figura 3.7c se

pueden observar indicios de poros, los cuales no fueron posibles observar en el copolímero.

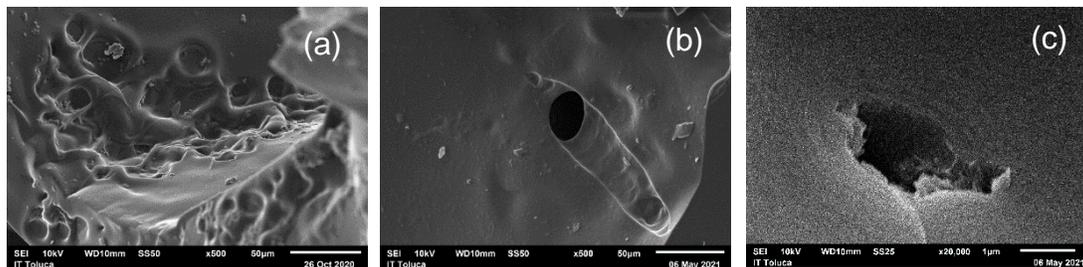


Figura 3.7 Micrografía MEB del p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50 (a) y del NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50 a (b) 500x y (c) 20000x.

### 3.3.6.3 Morfología y composición química elemental EDS del nanocomposito 80:20 de NCC/p(NVCL-co-AAc).

En la Figura 3.8 se aprecia la diferencia entre el copolímero p(NVCL-co-AAc) con relación 80:20 con respecto al nanocomposito NCC/(pNVCL-co-AAc) con relación 80:20. La Figura 3.8a que corresponde al p(NVCL-co-AAc) a 500x, presenta una superficie laminar con porcentaje atómico elemental de C = 74.19 y O = 25.81, mientras que el NCC/p(NVCL-co-AAc) a 500x correspondiente a Figura 3.7b, muestra una superficie heterogénea con aglomerados de partículas del nanocomposito (Figura 3.8b) con porcentaje atómico elemental de C = 73.87 y O = 26.13.

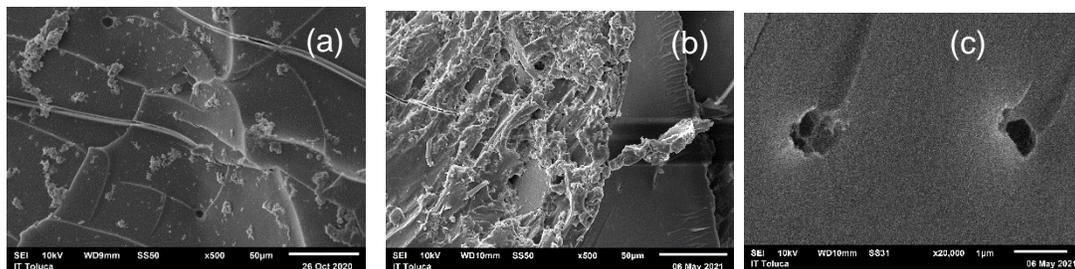


Figura 3.8 Micrografías MEB del (a) p(NVCL-co-AAc) 80:20 y del NCC/p(NVCL-co-AAc) 80:20; (b) 500x y (c) 20000x

Esta morfología puede deberse a la presencia de NCC y a la preparación del nanocomposito mediante PFT. Se puede observar también una grieta que al igual que en el copolímero, se puede atribuir a la naturaleza frágil del material. Por otro lado, la Figura 3.8c a 20,000x muestra al NCC/p(NVCL-co-AAc) con una superficie rugosa con presencia de cavidades con diámetro de 0.56  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.7 Caracterización por Espectroscopía por Difracción de Rayos X (EDX)

#### 3.3.7.1 Análisis del patrón de difracción del NVCL

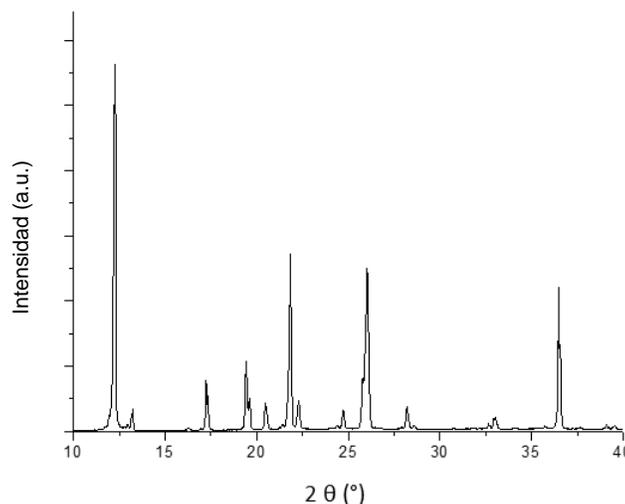


Figura 3. 9 Difractograma de la NVCL.

El patrón de difracción de rayos X del monómero de NVCL se muestra en la Figura 3.9; de acuerdo a lo reportado por Tishchenko *et al.*, 1997, los cristales del compuesto son triclinicos, teniendo los siguientes parámetros de red:  $a = 8.170$ ,  $b = 8.094$  y  $c = 6.799$ ;  $\alpha = 99.92^\circ$  grados,  $\beta = 88.89^\circ$ , y  $\gamma = 115.30$ . Se pueden observar cuatro picos característicos que tienen las intensidades más altas. El más intenso se observó en  $2\theta = 12.27$  (Kozanoğlu *et al.*, 2011), el segundo a  $2\theta = 21.8$ , el tercero en una posición de  $2\theta = 26$  y el último y menos intenso en  $2\theta = 36.47$ .

En la Tabla 3.4 se encuentran las cuatro intensidades más altas observadas en el compuesto, sus distancias interplanares y el tamaño de cristalita.

Tabla 3.4 Distancias interplanares y tamaños de cristalita.

No. de Pico	$2\theta$ (°)	dA	D
1	12.27	7.2091	1.4019
2	21.8	4.0745	14.5335
3	26	3.4243	0.8041
4	36.47	2.4618	1.697

### 3.3.7.2 Análisis del patrón de difracción del copolímero 50:50 p(NVCL-co-AAc) y del nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc).

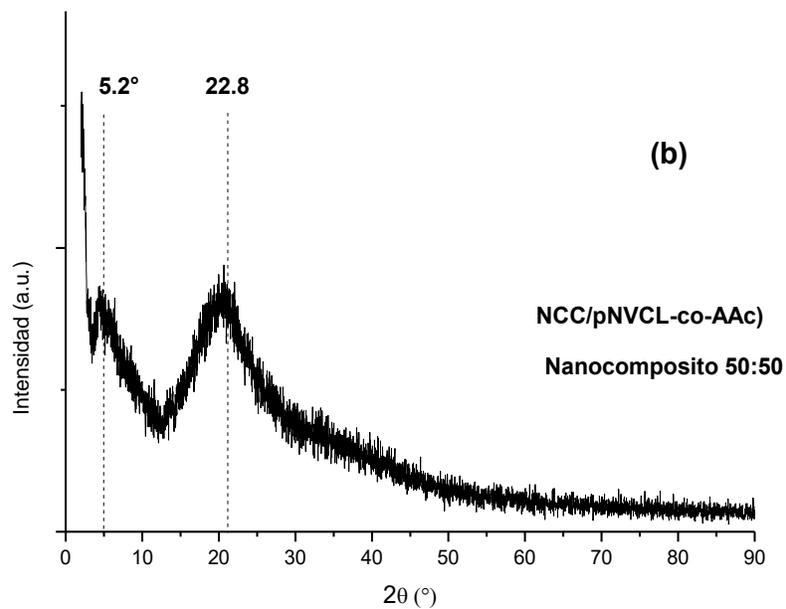
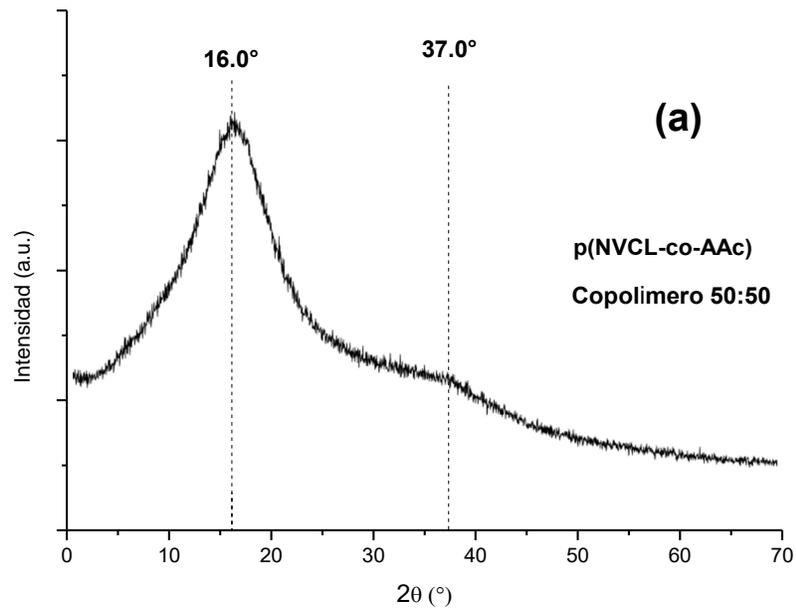
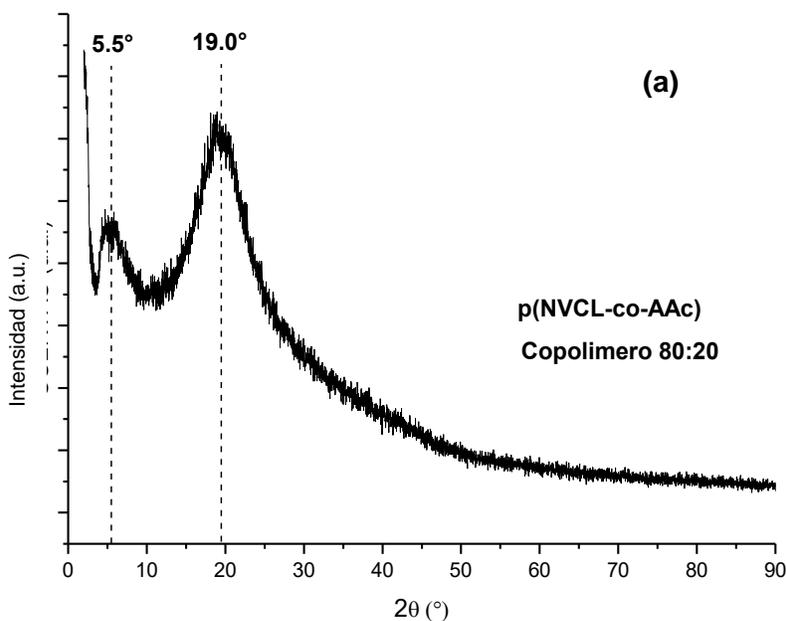


Figura 3.10 Difractograma del copolímero (a) y nanocomposito (b) con relación 50:50.

La Figura 3.10 presenta el patrón de difracción de rayos X del copolímero (a) p(NVCL-co-AAc) así como del nanocomposito (b) NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50. El patrón de difracción de la Figura 3.10) se caracteriza por mostrar un pico intenso en  $2\theta = 16^\circ$  y un pico en  $2\theta = 37^\circ$  indicando un predominio de los picos característicos del pAAc, similar a lo reportado por Todica et al. (2014). Mientras que al compararla con el patrón de difracción mostrado en la Figura 3.10b se puede observar la aparición de dos nuevos picos en  $2\theta = 5.2^\circ$  y  $22.8^\circ$  (220) que son característicos de la pNVCL (Gola et al., 2019) y de la fase cristalina de los NCC (Jahan et al., 2018), respectivamente. Estas estructuras presentadas en el difractograma del copolímero pueden deberse a la incorporación de los NCC.

### 3.3.7.3 Análisis del patrón de difracción del copolímero 80:20 p(NVCL-co-AAc) y del nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc).



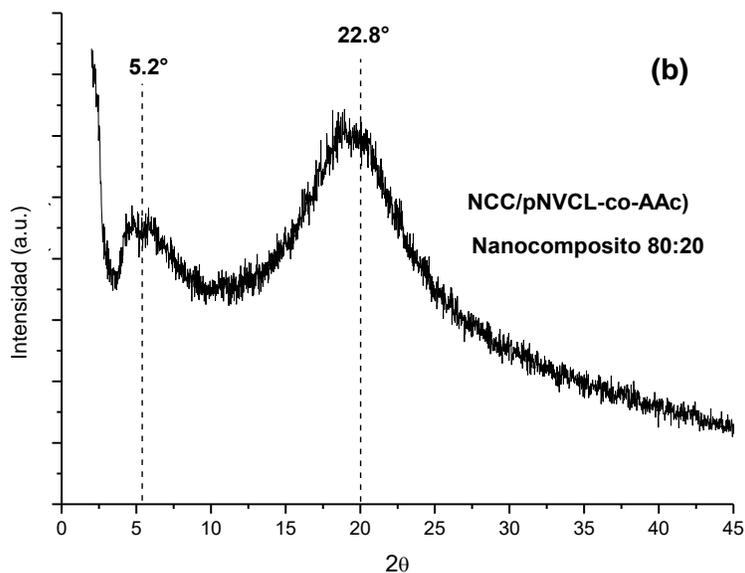


Figura 3.11 Difractograma del copolímero (a) y nanocomposito (b) con relación 80:20.

La Figura 3.11 presenta el patrón de difracción de rayos X del copolímero (a) p(NVCL-co-AAc) así como del nanocomposito (b) NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 80:20. La Figura 3.11a muestra dos picos en  $2\theta = 5.5^\circ$  y  $2\theta = 19^\circ$  similares a las reportadas por Timaeva *et al.*, (2018) y que son características de la pNVCL. A diferencia de la Figura 3.11a, estos picos pueden deberse a que se estén presentando 2 fases de la misma estructura del NVCL. En la Figura 3.11b se observa un desplazamiento de estas bandas a  $2\theta = 5.2^\circ$  y a  $19^\circ$ , posiblemente debido a la incorporación de la NCC al copolímero.

### 3.3.8 Caracterización por Análisis Termogravimétrico (ATG)

#### 3.3.8.1 Análisis térmico TGA del copolímero p(NVCL-co-AAc) y nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc)

La Figura 3.12 presenta el termograma ATG del copolímero p(NVCL-co-AAc) y del nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50. Como se observa en la Figura, la pérdida del 10% del p(NVCL-co-AAc) se lleva a cabo a una temperatura de 233.66 °C mientras que la del NCC/p(NVCL-co-AAc) a una temperatura de 227.34 °C, lo que demuestra que ambos materiales son estables térmicamente; estas variaciones de peso pueden deberse a la pérdida del agua en el material (naturaleza higroscópica). En la segunda etapa que corresponde a una pérdida de 50% de los materiales, se aprecia la degradación a 391.39 °C y 395.13 °C del p(NVCL-co-AAc) y del NCC/p(NVCL-co-AAc) respectivamente. Por último, se aprecia de los residuos que se tiene un 12.47% y 1.435% del p(NVCL-co-AAc) y del NCC/p(NVCL-co-AAc) respectivamente del 100% de las muestras.

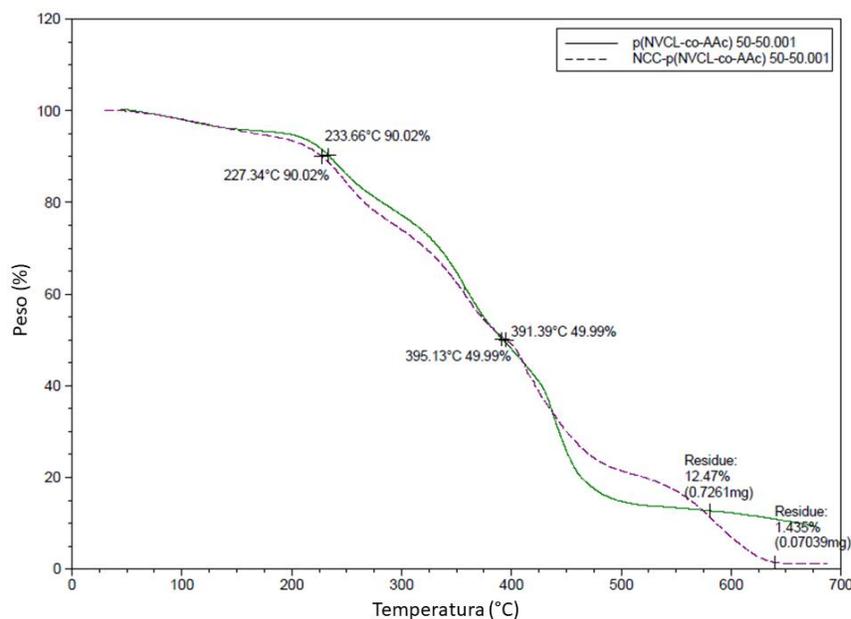


Figura 3.12 Termograma ATG del p(NVCL-co-AAc) y del NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50.

La Figura 3.13 presenta el termograma ATG del copolímero p(NVCL-co-AAc) y del nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 80:20. Como se observa en la Figura, la pérdida del 10% del p(NVCL-co-AAc) se llevó a cabo a una temperatura de 259.63 °C, mientras que la del NCC/p(NVCL-co-AAc) a una temperatura de 317.12 °C lo que demuestra que este fue más estable térmicamente que su respectivo copolímero. La segunda pérdida corresponde al 50% de los materiales, donde se aprecia una degradación a una temperatura de 436.63 °C y 461.28 °C del p(NVCL-co-AAc) y del NCC/p(NVCL-co-AAc), respectivamente.

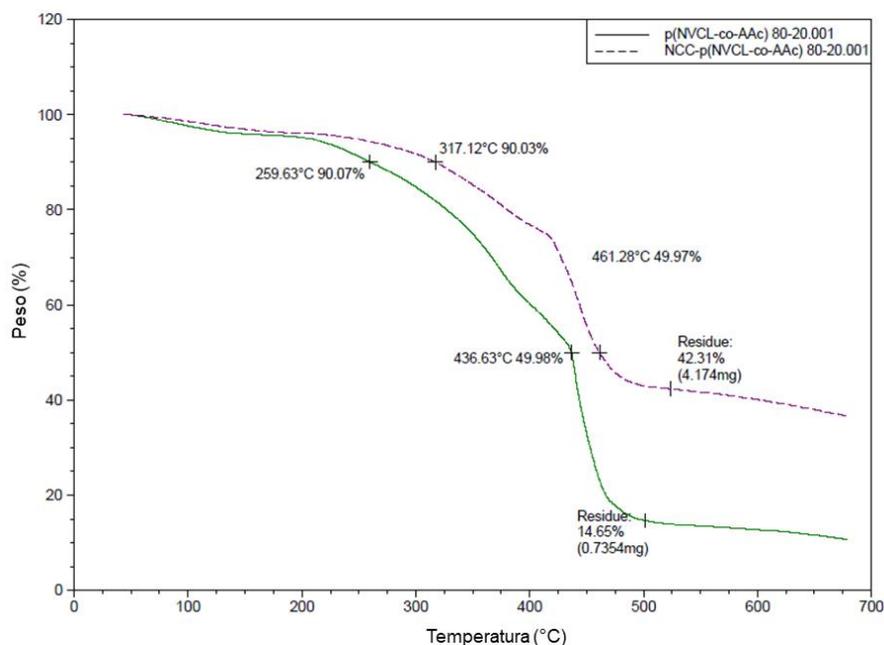


Figura 3.13 Termograma ATG del p(NVCL-co-AAc) y del NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 80:20.

### 3.3.9 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del nanocomposito NCC/p(NVCL-co-AAc)

En la Tabla 3.5 se muestran los valores de las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) para los nanocompositos NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50 y 80:20. En los resultados se aprecian que la  $T_g$  disminuye a medida que aumentó la concentración del NVCL en el nanocomposito. Este comportamiento puede deberse a factores tales como el peso molecular y su distribución en el material (Nesrinne y Djamel, 2017). También se observa que la  $T_g$  de los nanocompositos se encuentran entre el rango de  $T_g$  de ambos polímeros; esta variación puede deberse además de la cantidad de pNVCL, a la incorporación de la NCC y a la cantidad de entrecruzante que se utilizó para sintetizar los materiales (Fallon *et al.*, 2019).

Tabla 3.5 Temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros y nanocompositos.

Polímero	$T_g$ (Literatura)	$T_g$ (Experimental)
PAAc	51 °C (Illescas y Burillo, 2009)	50.65 °C
pNVCL	119.27 °C (Dalton <i>et al.</i> , 2014)	-
NCC/p(NVCL-co-AAc) 50:50	-	74°C
NCC/p(NVCL-co-AAc) 80:20	-	67°C

### CONCLUSIONES

La capacidad de hinchamiento de los copolímeros y nanocompositos se vio afectada por el porcentaje de monómero de NVCL que contenían las muestras, ya que este era menos hidrofílico que el AAc y al incrementar su cantidad disminuía su capacidad de hinchamiento. En las Figuras de hinchamiento de los nanocompositos se pudo observar que dicha capacidad de hinchamiento fue mayor que sus respectivos copolímeros, lo que pudo deberse a la incorporación de la NCC aumentando su hidrofiliidad.

A través de las pruebas de pH crítico se observó el comportamiento de los copolímeros y nanocompositos al variar el pH del medio en que las muestras fueron colocadas. Los valores obtenidos proporcionan información sobre el valor de pH donde se observa el mayor aumento en el % de hinchamiento.

A través de los espectros EIFT de los monómeros y copolímeros de NVCL y AAc se observaron las bandas de los grupos funcionales que caracterizan a estos materiales por lo cual se pudieron identificar correctamente.

En el análisis MEB se pudieron observar los cambios que sufrieron los copolímeros con la incorporación de la NCC. Mientras que en el copolímero se apreció una superficie heterogénea, el nanocomposito presentó una textura lisa con tendencia a crear poros sobre la superficie. A 20000x aumentos se pudieron observar indicios de poros, los cuales no se pudieron ver en el copolímero. Esto es un indicativo de que la incorporación de NCC aumentó la porosidad de los nanocompositos.

En los patrones de difracción de los copolímeros se pudo observar un predominio de los picos característicos del pAAc en  $2\theta = 16^\circ$  y en  $2\theta = 37^\circ$  mientras que el patrón de difracción del nanocomposito mostró dos bandas en  $2\theta = 5.2^\circ$  y  $22.8^\circ$  que son características de la pNVCL y de la fase cristalina de NCC, respectivamente.

Mediante esta técnica se pudo conocer las condiciones a las cuales los materiales comienzan su descomposición. Se pudo observar que hubo pérdidas de peso. A través del termograma de ATG se pudo encontrar que tanto el copolímero como el

nanocomposito de relación 80:20 fueron estables térmicamente ya que a una temperatura de 259.63 °C y 317.12 °C, respectivamente, solo se perdió el 10% de ambos materiales; mientras que la segunda pérdida corresponde al 50% de los materiales, donde se aprecia una degradación a 436.63 °C y 461.28 °C del p(NVCL-co-AAc) y del NCC/p(NVCL-co-AAc), respectivamente.

Por último, se presenta una tabla donde se reúnen las temperaturas de transición vítrea para el homopolímero de pAAc con valor de 50.65°C y los nanocompositos NCC/p(NVCL-co-AAc) con relación 50:50 y 80:20 con valores de 74 °C y 67 °C respectivamente.

**REFERENCIAS**

1. Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E., Ben-Shalom T., Lapidot S. y Shoseyov O. (2016). "Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications." *Current Opinion in Biotechnology*. 39, 76–88.
2. Ayre D. (2018). "Technology advancing polymers and polymer composites towards sustainability: A review". *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 13, 108–112.
3. Bethke K., Palantöken S., Andrei V., Roß M., Raghuwanshi V. S., Kettemann F., ... Rademann K. (2018). "Functionalized Cellulose for Water Purification, Antimicrobial Applications, and Sensors". *Advanced Functional Materials*. 28, 1800409.
4. Bomze, D., Knaack, P., & Liska, R. (2015). Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C–C labile compounds. *Polymer Chemistry*. 6, 47.
5. Chen Y., Shen L., Wang C., Feng S., Zhang N., Xiang S., ... Yang B. (2020). "Utilizing In-situ Polymerization of Pyrrole to Fabricate Compositated Hollow Nanospindles for Boosting Oxygen Evolution Reaction". *Applied Catalysis B: Environmental*. 119112.
6. Chevali V., y Kandare E. (2016). "Rigid biofoam composites as eco-efficient construction materials". *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials*. 12, 275–304.

7. Dalton M., Halligan S., Killion J., Murray K. A. y Geever L. (2014). "Smart thermosensitive poly (N-vinylcaprolactam) based hydrogels for biomedical applications". *Advances in Environmental Biology*. 28,114-117.
8. Daly A. C., Riley L., Segura T., y Burdick J. A. (2019). "Hydrogel microparticles for biomedical applications". *Nature Reviews Materials*. 32, 128-132.
9. Fallon Halligan, Pezzoli Geever, y Higginbotham. (2019). "Synthesis and Characterisation of Novel Temperature and pH Sensitive Physically Cross-Linked Poly (N-vinylcaprolactam-co-itaconic Acid) Hydrogels for Drug Delivery". *Gels*. 5, 41.
10. Feng H., Lu X., Wang W., Kang N.-G., y Mays J. (2017). "Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications". *Polymers*. 9, 494.
11. Gola A., Niżniowska A., y Musiał W. (2019). "The Influence of Initiator Concentration on Selected Properties on Poly-N-Vinylcaprolactam Nanoparticles". *Nanomaterials*. 9, 1577.
12. Gupta V. K., Sood S., Agarwal S., Saini A. K., y Pathania D. (2018). "Antioxidant activity and controlled drug delivery potential of tragacanth gum-cl- poly (lactic acid- co -itaconic acid) hydrogel". *International Journal of Biological Macromolecules*. 107, 2534–2543.
13. Hill M. R., Kubo T., Goodrich S. L., Figg C. A., y Sumerlin B. S. (2018). "Alternating Radical Ring-Opening Polymerization of Cyclic Ketene Acetals: Access to Tunable and Functional Polyester Copolymers". *Macromolecules*. 51, 5079–5084.

- 
14. Ijaz H., Tulain U. R., Minhas M. U., Mahmood A., Sarfraz R. M., Erum A., y Danish Z. (2020). "Design and in vitro evaluation of pH-sensitive crosslinked chitosan-grafted acrylic acid copolymer (CS-co-AA) for targeted drug delivery". *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 11, 1–13.
  15. Illescas J., y Burillo G. (2009). "pH- and Temperature-Responsive Behavior of Comb-Type Graft Hydrogels of Poly(acrylic acid) Synthesized Using Gamma Radiation". *Macromolecular Materials and Engineering*. 294, 414–421.
  16. Ismar E., y Sarac A. S. (2016). "Synthesis and characterization of poly (acrylonitrile-co-acrylic acid) as precursor of carbon nanofibers". *Polymers for Advanced Technologies*. 27, 1383–1388.
  17. Jahan Z., Niaz M. B. K., y Gregersen Ø. W. (2018). "Mechanical, thermal and swelling properties of cellulose nanocrystals/PVA nanocomposites membranes". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 57, 113–124.
  18. Jozala A. F., de Lencastre-Novaes L. C., Lopes A. M., de Carvalho Santos-Ebinuma V., Mazzola P. G., Pessoa-Jr A., ... Chaud M. V. (2016). "Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview". *Applied Microbiology and Biotechnology*. 100, 2063–2072.
  19. Khan I., Saeed K. y Khan I. (2017). "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities". *Arabian Journal of Chemistry*. 12, 908-931.
  20. Kohli R. (2012). "Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces". *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. 15, 107-110.

- 
21. Kokschi B. y Seeberger P. (2017). "Synthetic biomolecules: Biopolymers". *Current Opinion in Chemical Biology*. 40, 4-5.
22. Kozanoglu S., Ozdemir T. y Usanmaz A. (2011). "Polymerization of N-Vinylcaprolactam and Characterization of Poly(N-Vinylcaprolactam)". *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 48, 467–477.
23. Liu J., Gao Y., Cao D., Zhang L., y Guo Z. (2011). "Nanoparticle Dispersion and Aggregation in Polymer Nanocomposites: Insights from Molecular Dynamics Simulation". *Langmuir*. 12, 7926-7933.
24. Mariani A., Nuvoli L., Sanna D., Alzari V., Nuvoli D., Rassa M., y Malucelli G. (2017). "Semi-interpenetrating polymer networks based on crosslinked poly(N - isopropyl acrylamide) and methylcellulose prepared by frontal polymerization". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 56, 437–443.
25. McKeen, L. W. (2009). *Introduction to Plastics and Elastomers. The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*, 1–31.
26. Medeiros S. F., Lopes M. V., Rossi-Bergmann B., Ré M. I., y Santos A. M. (2017). "Synthesis and characterization of poly(N-vinylcaprolactam)-based spray-dried microparticles exhibiting temperature and pH-sensitive properties for controlled release of ketoprofen". *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 43, 1519–1529.
27. Milić J., Čalija B. y Đorđević S. (2017). "Diversity and Functionality of Excipients for Micro/Nanosized Drug Carriers". *Microsized and Nanosized Carriers for Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs*. 4, 95-132.

- 
28. Mondal, S. (2017). "Review on Nanocellulose Polymer Nanocomposites". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 57(13), 1377–1391. doi:10.1080/03602559.2017.1381253
29. Nandiyanto A., Oktiani R., y Ragadhita R. (2019). "How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material". *Indonesian Journal of Science and Technology*. 4, 97-118.
30. Nasrollahzadeh M., Atarod M., Sajjadi M., Sajadi M., y Issaabadi Z. (2019). "Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications". *An Introduction to Green Nanotechnology*, 12, 199–322.
31. Nesrinne S. y Djamel A. (2017). "Synthesis, characterization and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels". *Arabian Journal of Chemistry*. 10, 44-52.
32. Noreen S., Bhatti H. N., Iqbal M., Hussain F., y Sarim F. M. (2020). "Chitosan, starch, polyaniline and polypyrrole biocomposite with sugarcane bagasse for the efficient removal of Acid Black dye". *International Journal of Biological Macromolecules*. 23, 115-125.
33. Okpala C. (2013). "Nanocomposites An Overview". *International Journal of Engineering Research and Development*. 8, 17-23.
34. Pasparakis G., y Tsitsilianis C. (2020). "LCST Polymers: Thermoresponsive Nanostructured Assemblies towards Bioapplications". *Polymer*. 9, 123146.

- 
35. Parker R. M., Guidetti G., Williams C. A., Zhao T., Narkevicius A., Vignolini S., y Frka-Petescic B. (2017). "The Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals: Hierarchical Design of Visual Appearance". *Advanced Materials*. 30, 111-145.
36. Pandey S. P., Shukla T., Dhote V. K., K. Mishra D., Maheshwari R., y Tekade R. K. (2019). "Use of Polymers in Controlled Release of Active Agents". *Basic Fundamentals of Drug Delivery*. 25, 113–172.
37. Pérez-Calixto M. P., Ortega A., Garcia-Uriostegui L., y Burillo G. (2016). "Synthesis and characterization of N-vinylcaprolactam/N,N-dimethylacrylamide grafted onto chitosan networks by gamma radiation". *Radiation Physics and Chemistry*. 119, 228–235.
38. Pérez-Gómez E.O., Cruz G.J. y García-Rosales. (2019). "Synthesis by plasma of potentially biodegradable oxidized polyethylene obtained from ethanol". *Polym. Bull.* 77, 6017–6027.
39. Penjumras P., Abdul Rahman R., Talib R. y Abdan K. (2014). "Extraction and Characterization of Cellulose from Durian Rind". *Agriculture and Agricultural Science Procedia*. 2, 237 – 243.
40. Polini A., y Yang F. (2017). "Physicochemical characterization of nanofiber composites". In *Nanofiber composites for biomedical applications*. 12, 97-115.
41. Prasad Reddy A., Vamsi Krishna P., Narasimha Rao R., y Murthy N. (2017). "Silicon Carbide Reinforced Aluminium Metal Matrix Nano Composites-A Review". *Materials Today: Proceedings*. 4, 3959–3971.
42. Rohan D., Sanjit A. y Nouredine A. (2018). "Biopolymer-Based Materials from Polysaccharides: Properties, Processing, Characterization and Sorption

- 
- Applications". *Advanced Sorption Process Applications*, Serpil Edebali. IntechOpen. 30, 114-117.
43. Septiani N. L. W., Yulianto B., Nugraha y Dipojono H. K. (2017). "Multiwalled carbon nanotubes–zinc oxide nanocomposites as low temperature toluene gas sensor". *Applied Physics A*. 123, 117-118.
44. Sanna R., Fortunati E., Alzari V., Nuvoli D., Terenzi A., Casula M. F., ... Mariani, A. (2013). "Poly(N-vinylcaprolactam) nanocomposites containing nanocrystalline cellulose: a green approach to thermoresponsive hydrogels". *Cellulose*. 20, 2393–2402.
45. Sindhu R., Binod P. y Pandey A. (2015). "Microbial Poly-3-Hydroxybutyrate and Related Copolymers". *Industrial Biorefineries y White Biotechnology*. 12, 575–605.
46. Shankaran D. R. (2018). "Cellulose Nanocrystals for Health Care Applications. Applications of Nanomaterials". *Polymer*. 24, 415–459.
47. Sharma A. K., Priya y Kaith B. S. (2019). "Polymer Nanocomposite Matrices: Classification, Synthesis Methods, and Applications". *Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology*. 6, 1–26.
48. Shrivastava A. (2018). "Introduction to Plastics Engineering". *Introduction to Plastics Engineering*. 10, 1–16.
49. Soares R. M. D., Siqueira N. M., Prabhakaram M. P., y Ramakrishna S. (2018). "Electrospinning and electropray of bio-based and natural polymers for biomaterials development". *Materials Science and Engineering: C*. 112, 1123-1145.

- 
50. Srivastava A. y Kumar A. (2008). "Synthesis and Characterization of a Temperature-Responsive Biocompatible Poly(N-vinylcaprolactam) Cryogel: a Step Towards Designing a Novel Cell Scaffold". *Journal of Biomaterials Science*. 20, 1393–1415.
51. Swift T., Swanson L., Geoghegan, M., y Rimmer S. (2016). "The pH-responsive behaviour of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass". *Soft Matter*. 12, 2542–2549.
52. Tanan W., Panichpakdee J., y Saengsuwan S. (2018). "Novel Biodegradable Hydrogel Based on Natural Polymers: Synthesis, Characterization, Swelling/Reswelling and Biodegradability". *European Polymer Journal*. 29, 56-80.
53. Thakur M., Sharma A., Ahlawat V., Bhattacharya M., y Goswami S. (2020). "Process optimization for the production of cellulose nanocrystals from rice straw derived  $\alpha$ -cellulose. *Materials Science for Energy Technologies*. 45, 325-342.
54. Thomas B., Raj M. C., B A. K., H R. M., Joy J., Moores A., ... Sanchez C. (2018). "Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications". *Chemical Reviews*. 56, 221-252.
55. Timaeva O., Chihacheva I., Kuzmicheva G., Ivanovskaya N., y Dorohov A. (2018). "New mechanochemical effects in the poly(N-vinylcaprolactam)—Nanotitanium oxides(IV) system". *Journal of Materials Research*. 33, 1475–1485.
56. Todica M., Stefan T., Simón S., Balasz I., y Daraban L. (2014). "UV-vis and XRD investigation of graphite-doped poly (acrylic) acid membranes". *Turkish Journal of Physics*. 38, 261-267.

57. Urdiales E. y Volpert A. (2009). "Frontal polymerization with encapsulated initiator". *Journal of Engineering Mathematics*. 67, 329–340.
58. Voisin H., Bergström L., Liu P. y Mathew A. (2017). "Nanocellulose-Based Materials for Water Purification". *Nanomaterials*. 3, 57-62.
59. Webb J. y Holgate J.H. (2003). "MICROSCOPY | Scanning Electron Microscopy". *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. 2, 3922-3928.
60. Yusoff N. (2019). "Graphene–Polymer Modified Electrochemical Sensors". *Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules*. 7, 155-180.