



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNO-
LOGÍA Y MATERIALES

EFFECTO DEL PROCESAMIENTO DE HIDROGELES DE ALGINATO SOBRE SU
RESPUESTA ELECTROMECAÁNICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERA CIVIL QUÍMICA

TANIA VICTORIA CORTEZ CUEVAS

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
JUAN QUIJADA ABARCA
FRANCK QUERO

SANTIAGO DE CHILE
2021

EFFECTO DEL PROCESAMIENTO DE HIDROGELES DE ALGINATO SOBRE SU RESPUESTA ELECTROMECAÁNICA

Un material se define como músculo artificial cuando este es capaz de contraerse, expandirse o rotar de forma reversible mediante un estímulo externo como puede ser presión, temperatura, voltaje, entre otras variables.

Los primeros músculos artificiales fueron mecanismos con estructura metálica y con movimientos hidráulicos, lo cual se encuentra muy alejado de lo que es un músculo natural. Es por ello, que en los últimos años se han estado estudiado materiales que se asemejen a los tejidos naturales, entre ellos los hidrogeles presentan una gran cantidad de agua en su estructura, al igual que la composición de los seres humanos, lo que contribuye a su biocompatibilidad. Además, son materiales de bajo costo que pueden tomar distintas formas según la aplicación que se requiera.

Se proponen tres métodos de procesamiento distintos para la obtención de láminas de alginato entrecruzadas químicamente con ácido adípico dihidrazida e iónicamente con cloruro de calcio respectivamente, estos son: hidrogel, hidrogel liofilizado, hidrogel impreso y liofilizado. También se estudia la incorporación de nanofibras de celulosa oxidada mediante TEMPO y óxido de grafeno. De esta manera se busca obtener una rápida respuesta del hidrogel ante un campo eléctrico.

Se estudió la capacidad de absorción sobre una solución de cloruro de sodio al 0,9% p/v, encontrándose que mientras el hidrogel solo tiene 25 g/g, la presencia de nanofibras de celulosa aumentó este valor a 40 g/g. En cuanto a la incorporación de óxido de grafeno se obtuvo un 40 g/g al utilizar una concentración de 0,1% v/v y luego disminuyó a 15 g/g al aumentar la concentración a 1% v/v.

En las pruebas de flexión con campo eléctrico, se observó que liofilizar las muestras de alginato no afecta en su respuesta. Con respecto al uso de impresión 3D presentó resultados que no son concluyentes debido a la diferencia de espesor de las muestras impresas con respecto a las no impresas. El uso de nanofibras de celulosa oxidada mediante TEMPO aceleraron el tiempo necesario para alcanzar su máxima flexión a solo 20 m, además de obtener un ángulo máximo de 105 grados a diferencia de los 93 grados del alginato. Por último, se observó que la incorporación de óxido de grafeno en bajas concentraciones aumenta el ángulo máximo a 113 grados.

Se concluye que todos las muestras presentaron un comportamiento electroactivo, además el uso de nanofibras de celulosa oxidada mediante TEMPO y el óxido de grafeno en bajas concentraciones aumenta la respuesta del hidrogel en un campo eléctrico.

“No puedes volver atrás y cambiar el principio, pero puedes comenzar donde estas y cambiar el final.”
C. S. Lewis

Agradecimientos

Primero que todo agradezco a mi familia por todo el amor y apoyo que me han brindado durante toda mi vida, pero sobretodo estos últimos años donde perdí el horizonte y no sabía si mi existencia era necesaria. Aun no tengo idea de que hacer, pero esta vez creo que puedo creer en mi misma y descubrirlo poco a poco.

Agradecer a mi familia elegida que son mis amigos más cercanos, mis casi-hermanos: Ann y Cris. Realmente han sido mis soportes en los momentos más hondos y oscuros, creo que jamás podré devolverles todo el amor que me han entregado. Así que prometo estar con ustedes todo el tiempo que pueda para ayudarlos con sus metas y proyectos. Los amo chicos.

Sonará raro para muchos pero quiero agradecer profundamente a Bangtan Sonyeondan (BTS), aunque ellos no sepan siquiera de mi existencia han hecho de mi una mejor persona. Gracias a ellos descubrí lo que era el amor propio, apreciar cada momento de la vida y más aun los momentos simples y cotidianos. Me han mostrado que el trabajo duro tiene su recompensa, y más que luchar por obtener la meta es disfrutar y aprender el camino recorrido.

Debo agradecerle al profesor Humberto, junto con todas las personas del Laboratorio de Polímeros que me apoyaron durante este larguísimo y accidentado viaje. En especial, mi eterno agradecimiento a Son Juanito que siempre estuvo día tras día acompañándome y solucionando todos los problemas. Gracias por abrirme las puertas e integrarme en la familia.

Debo mencionar a todas las personas que he conocido a lo largo de mi vida y me han enseñado lecciones importantes o simplemente me han permitido conocerlos. En particular Ceci, Pablo, Pablito, Rodrigo, Nico, Rodriguez y Blopa, han sido personas que me permitieron entrar profundamente en sus vidas y realmente lo agradezco. También a todo el DIQBM por ser mi segunda casa, especialmente a Gina por estar allí siempre, realmente lo voy a extrañar.

Finalmente quiero agradecerme a mi misma, no quiero ser ególatra ni nada similar, sino que me obligo a felicitarme por llegar hasta este punto que creía imposible.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Músculos Artificiales	1
1.1.1. Polímeros Conductores	2
1.1.2. Compósitos Iónicos de Polímero/Metal	3
1.1.3. Elastómeros Dieléctricos	4
1.1.4. Geles que Responden a Estímulos	5
1.2. Hidrogeles Electroactivos	6
1.2.1. Factores que Influyen en la Respuesta de los Hidrogeles	7
1.3. Alginato como Hidrogel Inteligente	16
1.4. Hidrogeles con Nanopartículas Provenientes de la Celulosa	19
1.4.1. Nanofibras de Celulosa oxidada mediante TEMPO	21
1.5. Hidrogeles con Nanopartículas de Óxido de Grafeno	23
2. Objetivos	25
2.1. Objetivo General	25
2.2. Objetivos Específicos	25
3. Materiales y Metodología	26
3.1. Materiales y Equipos	26
3.1.1. Materiales	26
3.1.2. Equipos e Instrumentación	27
3.2. Metodología	30
3.2.1. Preparación de Alginato Entrecruzado Químicamente	30
3.2.2. Preparación de Alginato/Nanofibras de Celulosa Oxidada por TEMPO	32
3.2.3. Preparación de Alginato/Óxido de Grafeno	33
3.2.4. Caracterización	34
3.2.5. Estudio de la Cinética de Hinchamiento	34
3.2.6. Estudio de Flexión bajo un Campo Eléctrico	35
4. Resultados y Discusiones	36
4.1. Preparación de las Muestras	36
4.2. Implementación del Montaje Experimental	38
4.3. Caracterización	41
4.3.1. Espectroscopía FTIR	41
4.3.2. Curva de Hinchamiento	42
4.4. Estudio de Flexión sometido a Campo Eléctrico	45

4.4.1.	Efecto del Tiempo de Entrecruzamiento Iónico en Láminas de Alginato Entrecruzado Químicamente	45
4.4.2.	Efecto del Tiempo de Entrecruzamiento Iónico en Láminas de Alginato Entrecruzado Químicamente y Liofilizado	47
4.4.3.	Efecto del Procesamiento de las Láminas de Alginato	50
4.4.4.	Efecto de la Incorporación de Nanofibras de Celulosa Oxidada por TEMPO	53
4.4.5.	Efecto de la Incorporación de Óxido de Grafeno	55
4.4.6.	Comparación entre los Compósitos	56
	Conclusión	57
	Bibliografía	58
5.	Anexos	62
5.1.	Espectros FTIR	62
5.2.	Datos Experimentales Curva de Absorción	66

Índice de Tablas

3.1. Reactivos utilizados en la preparación de los hidrogeles.	26
3.2. Parámetros utilizados para la impresión de los hidrogeles.	28
4.1. Parámetros utilizados para la impresión de los hidrogeles.	45
5.1. Datos experimentales lámina de alginato.	66
5.2. Datos experimentales lámina de 1 % nanofibras de celulosa TEMPO-alginato.	66
5.3. Datos experimentales lámina de 5 % nanofibras de celulosa-alginato.	66
5.4. Datos experimentales lámina de 0,1 % óxido de grafeno-alginato.	67
5.5. Datos experimentales lámina de 1 % óxido de grafeno- alginato.	67

Capítulo 1

Introducción

1.1. Músculos Artificiales

Una de las grandes fuentes de inspiración para el avance tecnológico siempre ha sido la naturaleza, donde se puede observar que todos los sistemas vivos son capaces de adaptarse a su entorno tanto a micro como macro-escala [?], [?]. Esto mismo se utiliza de inspiración en el área médica, específicamente en los músculos artificiales. Estos se pueden definir como materiales y/o mecanismos que son capaces de contraerse, expandirse o rotar de manera reversible debido a un estímulo externo como puede ser diferencia de presión, temperatura, voltaje, pH, incidencia de luz, entre otras variables [?].

Los primeros músculos artificiales que se fabricaron fueron los músculos neumáticos, que consisten en una estructura generalmente metálica a la cual se le adiciona un cilindro con aire comprimido, lo que permite el movimiento de la estructura. Obteniendo así un músculo artificial con propiedades mecánicas muy superiores a las humanas. En la actualidad, se descarta su uso como prótesis en humanos ya que generalmente es utilizado como exo-esqueleto [?].

La tecnología en los últimos años ha avanzado a pasos agigantados, desarrollando nuevos materiales que caen dentro de la categoría de músculos artificiales, siendo utilizados principalmente como sensores, exo-esqueleto, soft-robot, liberación de drogas, entre otras funciones.

Entre la gran familia de materiales que pertenecen a la categoría de músculos artificiales, se destacan aquellos que utilizan como estímulo externo el uso de la electricidad. Esto se debe a la facilidad de controlar con alta precisión todas las variables, en este caso el voltaje y composición de los electrodos [?].

A continuación, se presentan diferentes tipos de músculos artificiales que utilizan la electricidad para provocar una respuesta en ellos.

1.1.1. Polímeros Conductores

Los polímeros conductores o polímeros intrínsecamente conductores (ICP debido a sus siglas en inglés '*intrinsically conductive polymer*') son materiales iónica o electrónicamente conductores que se expanden y contraen debido a un proceso de oxidación y reducción, ya que poseen monómeros del tipo aromático, como por ejemplo pirrol, anilina, fureno, tiofeno o similares, en su estructura como se presenta en la figura 1.1 [?].

En general los polímeros conductores cuando no están en presencia de electricidad presentan un comportamiento similar a los semiconductores cuando no están dopados. En cambio, cuando se aplica un estímulo eléctrico, el material es capaz de conducir la electricidad debido a los doble enlaces de los grupos aromáticos al igual que un semiconductor cuando está dopado [?].

Los polímeros conductores son capaces de almacenar la carga eléctrica como una batería, provocando que el material se expanda o comprima durante el proceso de carga o descarga eléctrica. Sus dimensiones afecta directamente en su capacidad de conducir iones a través de su estructura, así como la fuerza que este genera al expandirse o contraerse, reportando que el espesor es la dimensión que más influye [?].

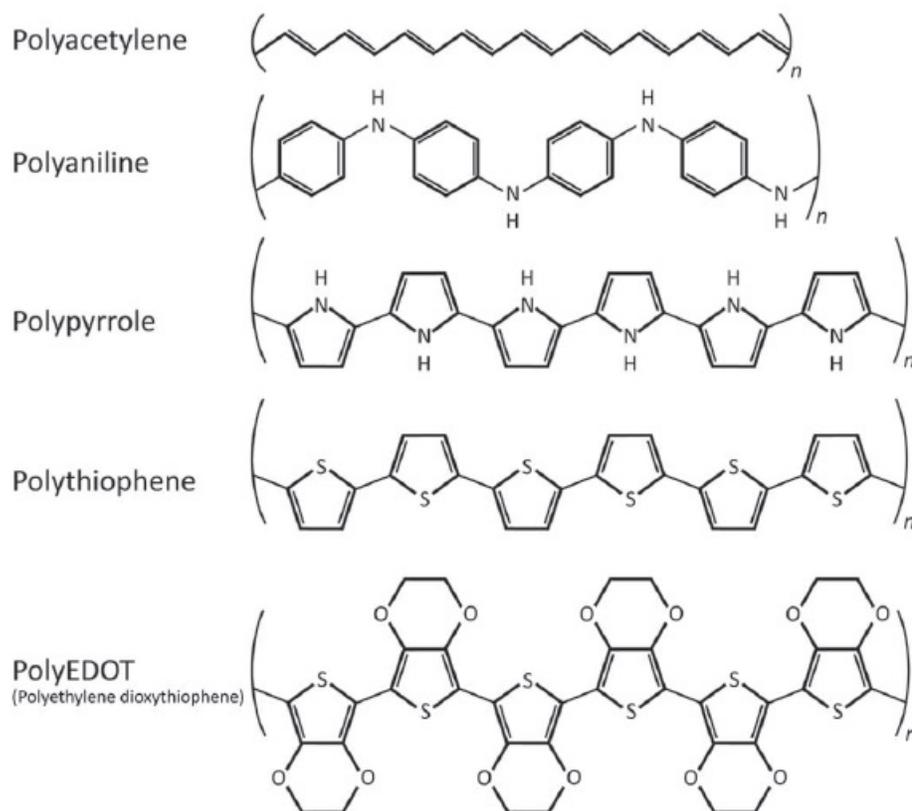


Figura 1.1: Estructura química de algunos polímeros conductores, adaptado de [?].

1.1.2. Compósitos Iónicos de Polímero/Metal

Los compósitos iónicos de polímeros/metal (IPMC debido a sus siglas en inglés '*ionic polymer metal composite*') están compuestos por una lámina de un material iónicamente conductor que está entre dos electrodos. Este polímero usualmente tiene grupos carboxilatos y sulfonados que permiten la conducción iónica. En cambio, los electrodos están confeccionados de oro o platino, aunque existen estudios que utilizan electrodos con nanotubos de carbono o grafeno, como se observa en la figura 1.2 [?].

Al aplicar un voltaje (entre 1-5 V) se produce un movimiento de los cationes y aniones del polímero, que resulta en un hinchamiento en el cátodo y una compresión en el ánodo, provocando una flexión del material como se aprecia en la figura 1.2. Al igual que los polímeros conductores, la velocidad de reacción dependerá de la conductividad de los electrodos y del polímero iónico en su interior [?].

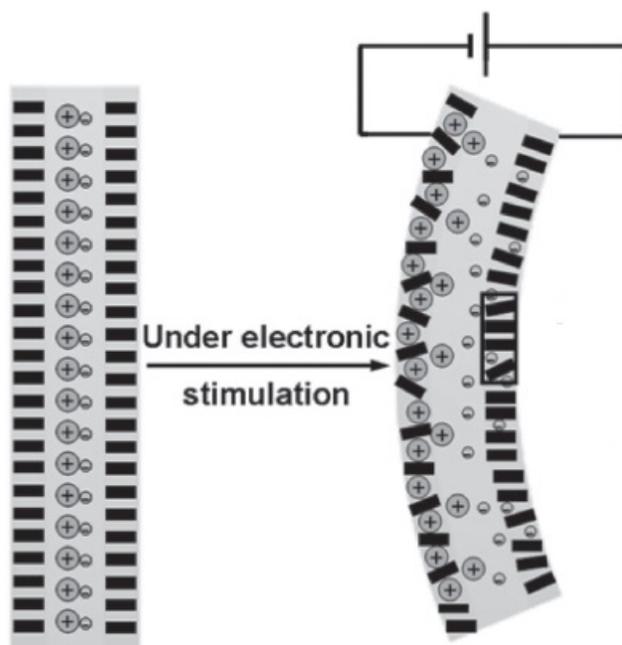


Figura 1.2: Esquema de un IPMC con electrodos basados en carbono, adaptado de [?].

1.1.3. Elastómeros Dieléctricos

Estos actuadores consisten en un elastómero basado en siliconas, poliuretano o polímeros termoestables que se encuentran entre dos electrodos. Usualmente se utilizan electrodos hechos de oro, como también compósitos con materiales basados en carbono.

Al aplicar un impulso eléctrico entre los dos electrodos se provoca una fuerza de atracción entre ellos que comprime el elastómero en su interior. De esta manera se pueden combinar distintas geometrías del material, para obtener diferentes combinaciones de movimientos. Una de sus grandes limitaciones es la necesidad de altos voltajes (>1000 V), por lo que requiere un convertidor DC-DC que aumenta los costos de operación [?].

Una ventaja de utilizar estos materiales es la facilidad para crear distintos movimientos según la geometría con la cual se disponga. Peline et al. estudió la deformación lineal y circular de tres siliconas al exponerlas a un campo eléctrico. En la figura 1.3 se puede observar una deformación circular de la silicona HS₃ que alcanza a aumentar su área un 68 % al estimularla con 350 MV/m. Además, este mismo material puede estirarse un 215 % cuando su deformación es lineal [?].

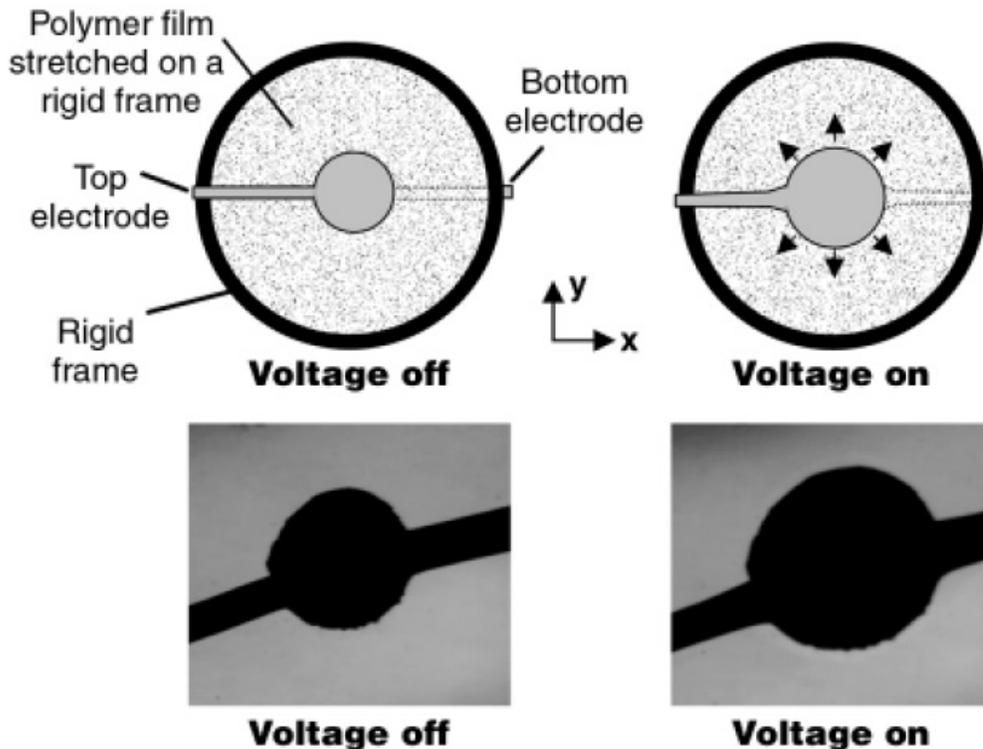


Figura 1.3: Prueba de deformación circular, se muestra una expansión del 68 % de su área inicial [?].

1.1.4. Geles que Responden a Estímulos

Los geles que responden a estímulos o también llamados hidrogeles inteligentes son una red tridimensional de cadenas que permiten el ingreso/salida de agua en su interior, manteniendo su estructura. Por lo que pueden cambiar de forma y/o tamaño de manera reversible mediante estímulos externos como pH, temperatura, luz, campo eléctrico y sales [?, ?].

Su síntesis dependerá completamente del polímero y de las propiedades que se deseen del mismo, ya que por ejemplo, la gelatina se prepara con agua caliente (90°C) y gelatiniza al disminuir la temperatura de la solución [?], la acrilamida (AAM) polimeriza utilizando radiación UV [?] y el alginato de sodio en agua, se entrecruza iónicamente con cloruro de calcio o cloruro de cobre [?] y/o químicamente con ácido cítrico [?].

Los hidrogeles poseen grupos funcionales hidrófilos, tales como hidróxidos (OH), carboxilos (COOH), amidas (CONH₂) o sulfuros (SO₃H) que les permiten interactuar con el agua en su entorno [?]. Estos grupos funcionales además se consideran ionizables, ya que permiten el desplazamiento de iones por la estructura del hidrogel cuando este se encuentra bajo un estímulo externo. Por consiguiente, estos hidrogeles pueden cambiar de forma y/o tamaño ante un estímulo que permita la circulación de iones como lo es la utilización de campo eléctrico o cambio de pH [?, ?].

Estos hidrogeles pueden dividirse en aniónicos y catiónicos, ya que su respuesta cambiará según los grupos ionizables dominantes que se encuentren en la estructura. Esta división es importante ya que en el caso de cambio de pH, los hidrogeles aniónicos se hincharán cuando el pK_a sea mayor que el pH del medio, a diferencia de los hidrogeles catiónicos que se hincharán cuando el pK_b sea menor que el pH del medio [?].

Por otro lado, cuando se utiliza un campo eléctrico como estímulo externo, el hidrogel intenta mantener una neutralidad eléctrica. Para ello, los iones en su interior se mueven permitiendo así que la estructura se contraiga, expanda, rote o flecte [?].

Estos hidrogeles que reaccionan a un campo eléctrico, se les conoce como hidrogeles electroactivos, además de su alta variedad de movimientos posibles, existen otros factores que determinan su respuesta: como la variación de la presión osmótica, pH, concentración de sales en el medio, la posición relativa de los electrodos con respecto al hidrogel, la geometría del mismo y el voltaje aplicado [?]. Es por ello, que se considera de interés de estudio.

1.2. Hidrogeles Electroactivos

Los hidrogeles electroactivos cada vez son más estudiados no solo por la precisión de la variable eléctrica, sino que también debido a su posible utilización como biomaterial. Los hidrogeles poseen una gran cantidad de agua en el interior de su estructura, por lo que es posible insertar fluidos biológicos polares en este y liberarlos utilizando como estímulo un débil campo eléctrico (voltajes inferiores a 15 V). Además de caracterizarse por su no toxicidad, no irritabilidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad y fácil fabricación [?].

En la figura 1.4 se puede observar la estructura química de tres hidrogeles polielectrolitos. La gelatina y la poliacrilamida poseen grupos amidas en su estructura, mientras que el quitosano posee grupos aminos, convirtiéndose en hidrogeles catiónicos que pueden formar/deshacer enlaces iónicos y puentes de hidrógeno con la solución que los rodea al estar expuestos a un campo eléctrico.

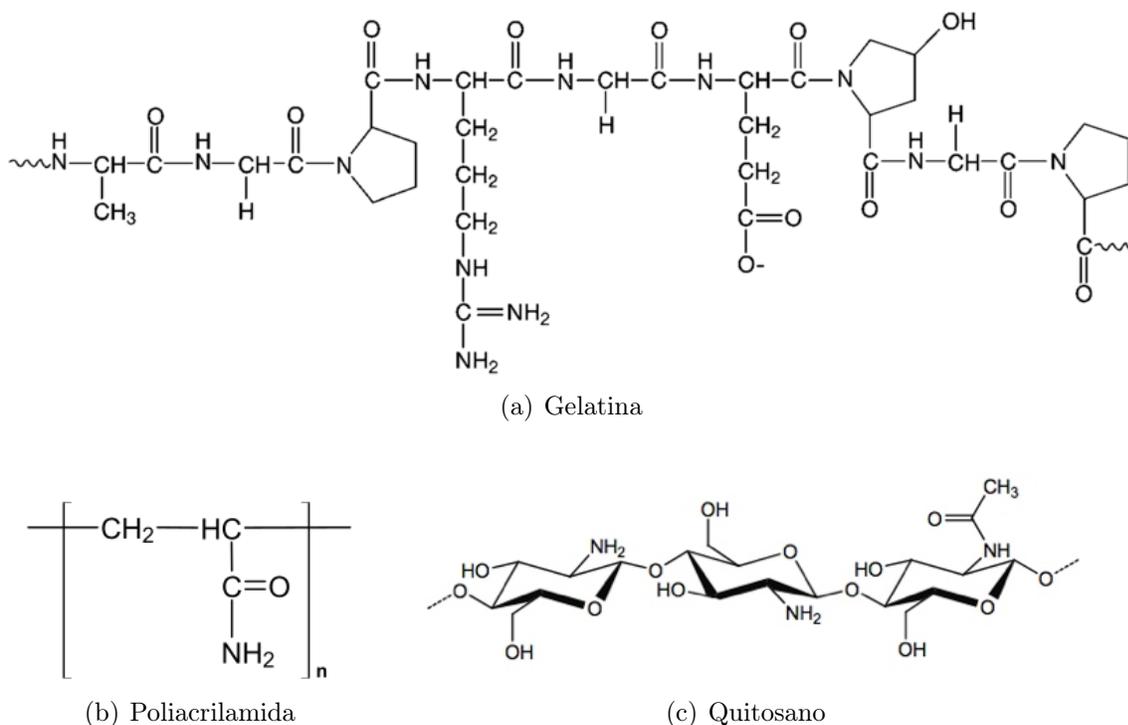


Figura 1.4: Estructura química de algunos hidrogeles polielectrolitos, a) gelatina, b) poliacrilamida, c) quitosano.

En la naturaleza existen geles inteligentes como por ejemplo: alginato de sodio, goma xantán, quitosano, ácido hialurónico o agarosa. Aunque también se pueden sintetizar polímeros derivados de acrilatos y metacrilatos, vinil alcohol, alilamina o anilina [?]. Además, en los últimos años se han empleado combinaciones de materiales naturales y sintéticos para obtener respuestas más rápidas y a mayor escala [?].

1.2.1. Factores que Influyen en la Respuesta de los Hidrogeles

Antes de explicar los factores que impactan en la respuesta electromecánica del hidrogel, es necesario aclarar sus mecanismos. El primer mecanismo por el cual se mueven es la electrostricción que ocurre en su interior, en el cual los grupos ionizables del hidrogel se desplazan dentro de la estructura debido al campo eléctrico que se le ejerce para mantener la neutralidad eléctrica. W. Sangwan [?] estudio la electrorespuesta de laminas de alginato de calcio con policarbozol al estar bajo un campo eléctrico y sugiere que los grupos carboxilos e iones se mueven dentro de la estructura del hidrogel como se muestra en la Figura 1.5. Se puede apreciar como los iones calcio e hidrógeno se mueven al cátodo y los iones cloro hacia el ánodo.

El segundo mecanismo del hidrogel es la dielectroforesis, en el cual los grupos ionizables e iones se desplazan por el hidrogel debido al campo no uniforme presente. Como se observa en la Figura 1.6, W.Sangwan explica que el movimiento de los iones provoca una pequeña deformación en el hidrogel, de manera que se flecta dirigiéndose a uno de los electrodos [?].

Ambos mecanismos dependen de la cantidad de grupos ionizables e iones que posea el hidrogel, ya que es necesario que los iones puedan moverse en la estructura del hidrogel. Además se debe considerar que los grupos ionizables pueden interactuar con la estructura creando o destruyendo enlaces para poder moverse cuando está bajo el efecto de un campo eléctrico.

En cuanto al movimiento de flexión del hidrogel, su dirección suele ser determinada por la cantidad de grupos aniónicos o catiónicos. En el caso de la Figura 1.6, el policarbozol incorpora grupos aminos al alginato de sodio que es un hidrogel aniónico, de manera que el extremo libre del hidrogel se dirige al ánodo.

1.2.1.1 Montaje Experimental

Los investigadores han usado distintos montajes experimentales para estudiar la respuesta de los hidrogeles. En la figura 1.7 se presentan cinco montajes experimentales, donde se puede apreciar que dependiendo del gel a estudiar se puede utilizar un medio conductor, como también las diferentes ubicaciones de los electrodos con respecto al hidrogel. El agua purificada se suele utilizar como medio no conductor, por otro lado las sales o aceites se utilizan en el caso de las soluciones conductoras, siendo la preferida por la mayoría de los científicos el cloruro de sodio. En cuanto a los electrodos se prefiere el uso de platino o grafito debido a su buena conducción eléctrica, así como la poca o nula interacción con el material a estudiar y el medio circundante [?].

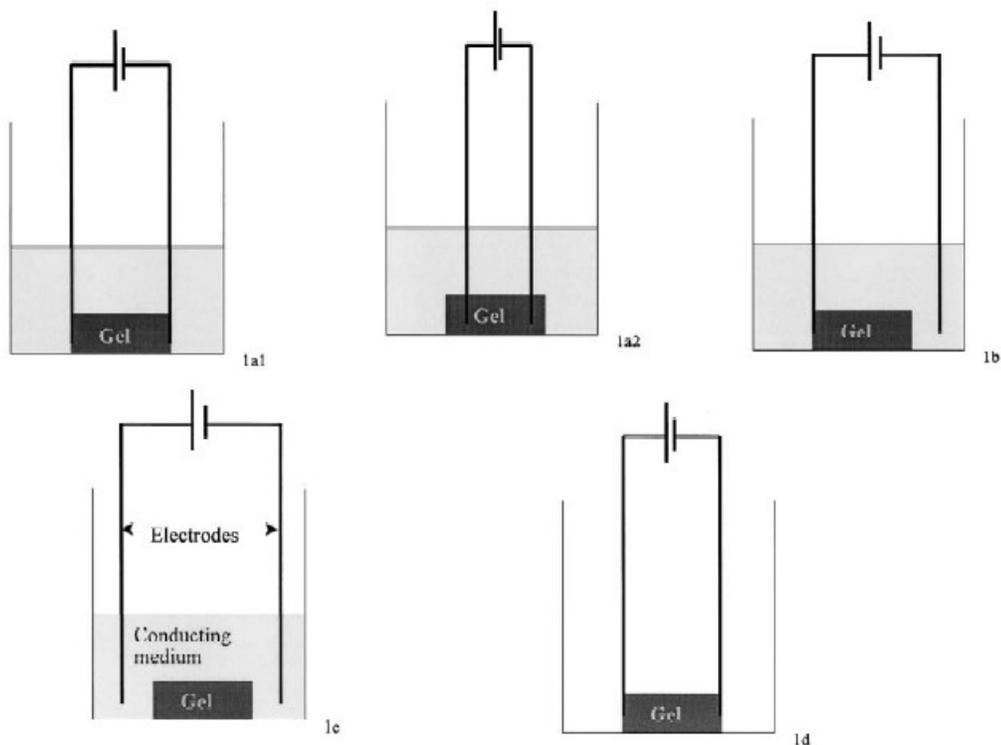


Figura 1.7: Esquemas de diferentes montajes experimentales que se utilizan para estudiar la respuesta de los hidrogeles electroactivos [?].

1.2.1.2 Homogeneidad del Material

La homogeneidad del material es otra variable en el tipo de respuesta que presentará el hidrogel. En este tipo de hidrogeles se pueden presentar dos tipos de deformaciones: homogéneas o heterogéneas. En las deformaciones homogéneas, el hidrogel aumenta o disminuye su volumen en todas las direcciones como se puede observar en la figura 1.8 a), donde se observa un hidrogel de N,N-dimetilacrilamida aumentando su volumen [?]. Por otro lado, en las deformaciones heterogéneas cada dimensión del hidrogel cambia al estar bajo un estímulo externo, tal como se muestra en la Figura 1.8 b) con un hidrogel de poliacrilato de sodio que presenta un hinchamiento/compresión localizado [?].

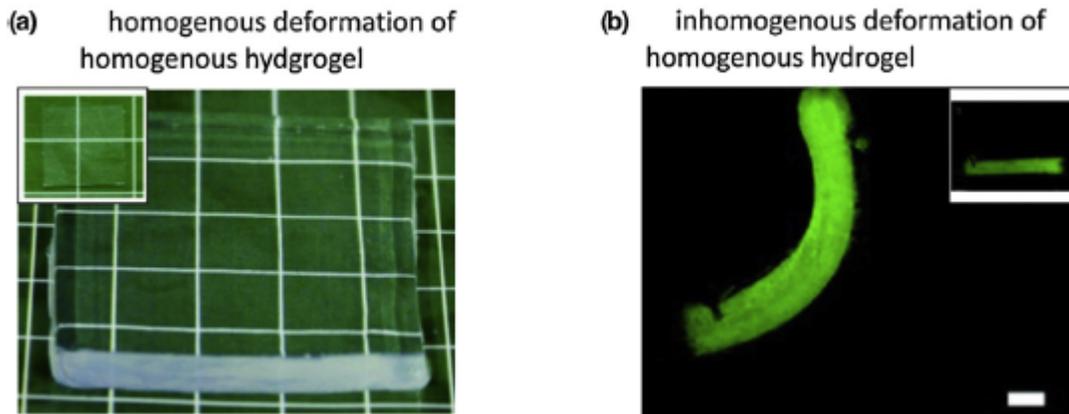


Figura 1.8: Tipos de deformación de los hidrogeles homogéneos sumergidos en una solución conductora bajo un campo eléctrico, a) deformación homogénea y b) deformación heterogénea [?].

La respuesta homogénea o heterogénea del hidrogel difícilmente logrará un movimiento complejo, a menos que se utilicen materiales diferentes en su estructura, como lo hizo Liu et al. al alternar secciones de quitosano con quitosano/carboximetilcelulosa. El quitosano posee grupos amidas que lo convierten en un hidrogel catiónico, pero al añadir carboximetilcelulosa los grupos carboxilos predominan en la red polimérica, transformándolo en un hidrogel aniónico. De esta forma se pueden conseguir desplazamientos complejos como se muestran en la figura 1.9 [?].

Otro ejemplo de este método, es el empleado por Dickey y Velev et al. [?] al unir en un extremo dos arcos, uno catiónico y otro aniónico. En la figura 1.10 a) se puede observar en la parte superior una barra de acrilamida/acrilato de sodio (NaAc) el cual es un hidrogel aniónico por lo que se flexa hacia el cátodo, en la parte inferior se encuentra el esquema de una barra de acrilamida/metacrilato de dimetilaminoetil cuartenizado (DMAEMA-Q) que es un hidrogel catiónico y por ende se flexa hacia el ánodo. En la figura 1.10 b) se aprecia un gráfico con la curvatura de la flexión en función del tiempo para ambos hidrogeles al aplicar un campo eléctrico, así se puede observar fácilmente que poseen comportamientos opuestos.

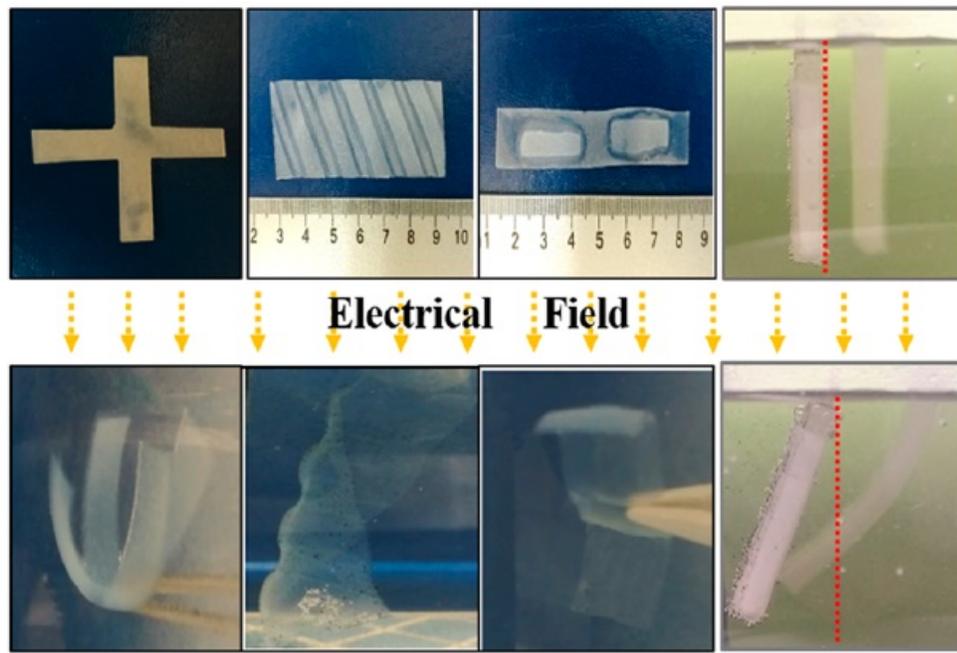


Figura 1.9: Respuesta compleja de hidrogeles heterogéneos bajo un campo eléctrico [?].

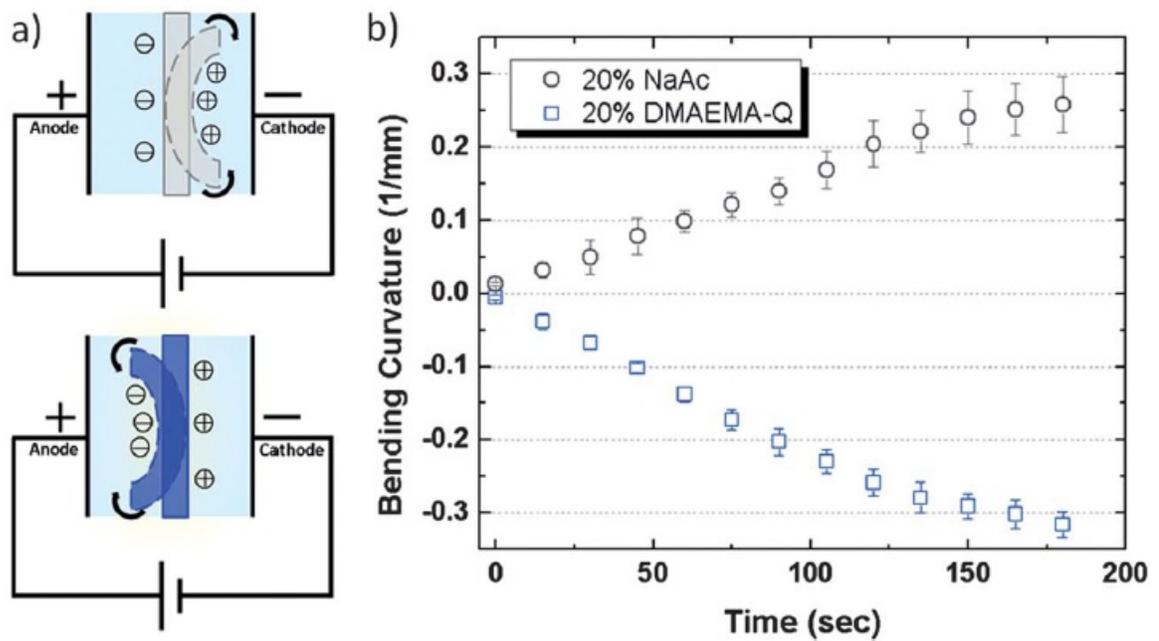


Figura 1.10: Esquema de la respuesta de dos hidrogeles: a) Dirección a la reflexión en soluciones de NaCl bajo un campo eléctrico en la parte superior acrilamida/acrilato de sodio (aniónico), en la parte inferior acrilamida/metacrilato de dimetilaminoetil cuaternizado (catiónico), b) Gráfico de la flexión de los hidrogeles en el tiempo cuando están bajo un campo eléctrico [?].

1.2.1.3. Procesamiento del Hidrogel

Muchos hidrogeles son realizados disolviendo homogéneamente una solución acuosa o son sintetizados mediante polimerización, por lo que se obtiene una estructura isotrópica, es decir, presentan el mismo comportamiento independiente de la dirección del material. Sin embargo, en la naturaleza la anisotropía tiene un rol esencial sobretodo en los sistemas biológicos, como por ejemplo la contracción muscular [?].

En la figura 1.11 se presentan tres tipos de hidrogeles anisotrópicos. El primero se obtiene incorporando nanofibras en la estructura del hidrogel y luego ordenándolas utilizando fuerza mecánica, campo eléctrico o campo magnético. En la segunda, las cadenas poliméricas se pueden ordenar al aplicar compresión o tensión en el material. Y por último, se pueden crear canales o agujeros en la estructura del material mediante gradientes de temperatura o solventes volátiles durante la preparación del hidrogel [?, ?, ?].

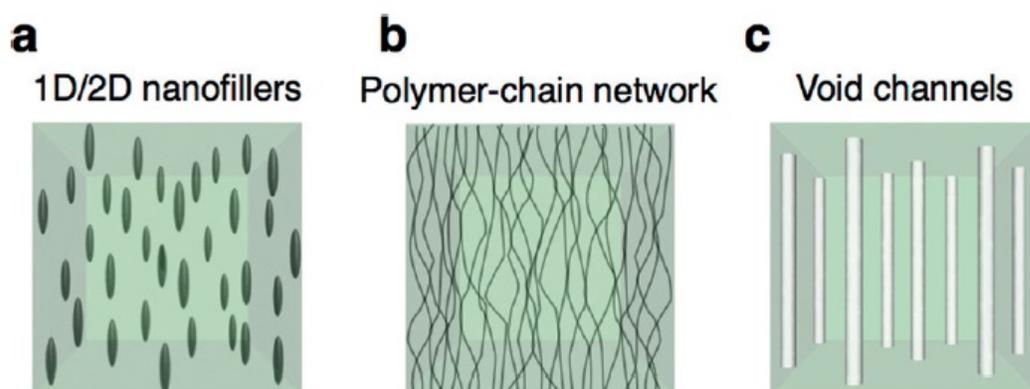


Figura 1.11: Clasificación de hidrogeles anisotrópicos: a) orientados por nanofibras 1D o 2D, b) cadenas poliméricas orientadas, y c) orientado por canales vacíos [?].

La impresión 3D ha ayudado a realizar estructuras complejas con bastante sencillez, permitiendo crear materiales que incluso pueden simular comportamientos similares a los observados en la naturaleza. L. Mahadevan et al. estudió el hinchamiento de dimetilacrilamida con nanofibras de celulosa orientadas mediante la fuerza mecánica empleada en la impresión 3D, así logró obtener comportamientos similares a las flores en el proceso de florecimiento, mediante la absorción/liberación de líquido en los hidrogeles [?].

El equipo de A. Kaynak et al. [?] realizó láminas de quitosano vertiéndolo en una placa petri y utilizando una impresora 3D, reportando que la lámina impresa posee una respuesta más rápida y con casi 10 grados de diferencia entre ambas láminas, tal como se puede observar en la figura 1.12. Concluyendo que el uso de la impresión le permitió que el área de la sección transversal del hidrogel requiera una menor fuerza del campo eléctrico para flectarse 1.12.

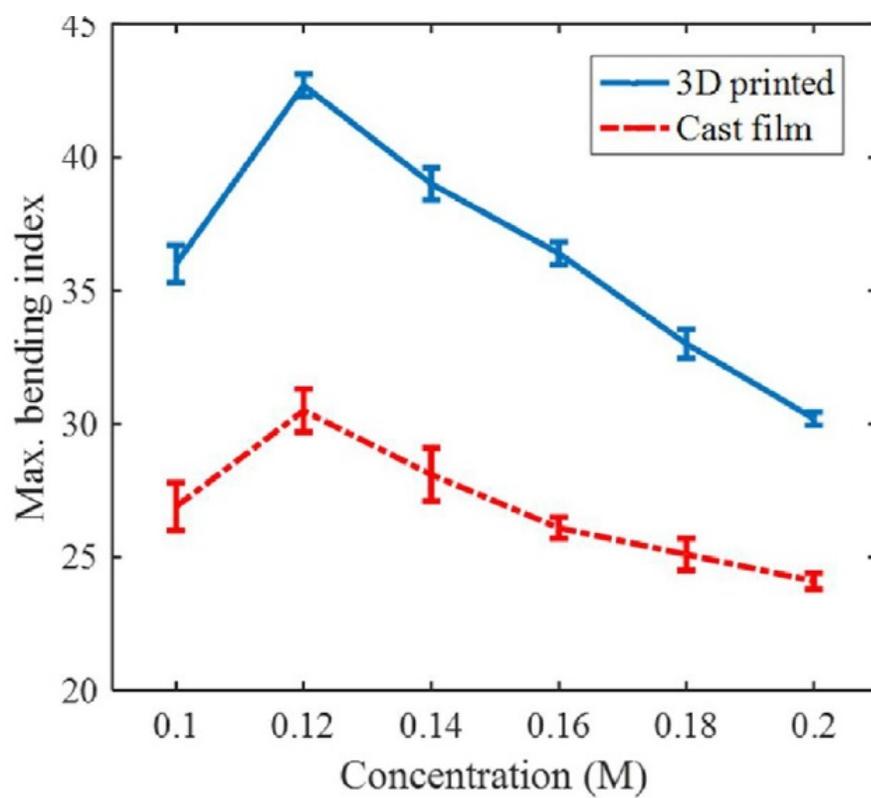


Figura 1.12: Máximo ngulo de flexión de láminas de quitosano bajo un campo eléctrico a diferentes concentraciones de cloruro de sodio como medio acuoso conductor [?].

1.2.1.4. Geometría del Hidrogel

Por último, es necesario mencionar que la geometría del hidrogel afectará directamente en la respuesta de este bajo un campo eléctrico, ya que los enlaces dentro de la estructura del hidrogel, restringen el movimiento de este cuando se encuentra bajo el estímulo de un campo eléctrico. Por otro lado, A. Sirivat explica que la fuerza de flexión del hidrogel está determinada por la fuerza elástica que realiza el hidrogel debido al campo eléctrico, el peso del hidrogel y la resistencia del sistema acuoso en el cual se encuentra, como se muestra en la ecuación 1.1 [?].

$$F_d = F_e + mg(\sin\theta) - \rho Vg(\sin\theta) \quad (1.1)$$

Donde F_d es la fuerza de flexión del hidrogel (N), m es la masa del hidrogel (kg), g es la constante gravitacional (9.8 m/s^2), θ es el ángulo de flexión del hidrogel, ρ es la densidad del fluido acuoso (kg/m^3) y V es el volumen del fluido desplazado (m^3). Además la fuerza elástica se puede calcular utilizando la ecuación 1.2.

$$F_e = \frac{dEI}{l^3} \quad (1.2)$$

Donde F_e es la fuerza elástica (N), d es la distancia de la flexión, I es el momento de inercia que es calculado utilizando la ecuación 1.2 y l es el largo del hidrogel.

$$I = \frac{t^3w}{12} \quad (1.3)$$

Donde t es el espesor del hidrogel y w es el ancho del hidrogel.

Suponiendo que las masas de las muestras son similares y que el volumen del fluido desplazado es despreciable, observamos que la fuerza elástica del hidrogel es preponderante con respecto a las otras fuerzas, por lo que a mayor fuerza elástica tendremos un desplazamiento mayor del hidrogel ante un campo eléctrico.

De esta forma se puede comprender cuales son los factores que tienen mayor influencia en la respuesta del hidrogel, como lo son el largo y espesor del mismo. A. Kaynak [?] lo comprobó al imprimir láminas de quitosano con diferentes dimensiones y exponiéndolas a un mismo campo eléctrico (v) como se observa en la figura 1.13. Se puede apreciar que la muestra S4 (verde) presenta una respuesta menor en comparación a la muestra S1 (azul), la cual posee el doble del largo que la muestra S4.

Cabe mencionar, que la dimensión que posee más impacto en la respuesta del hidrogel es el espesor, tal como se puede apreciar viendo la diferencia entre la respuesta de S1 (azul) y S2 (rojo), pues esta última posee la mitad del espesor y presenta una respuesta de 40 grados aproximadamente.

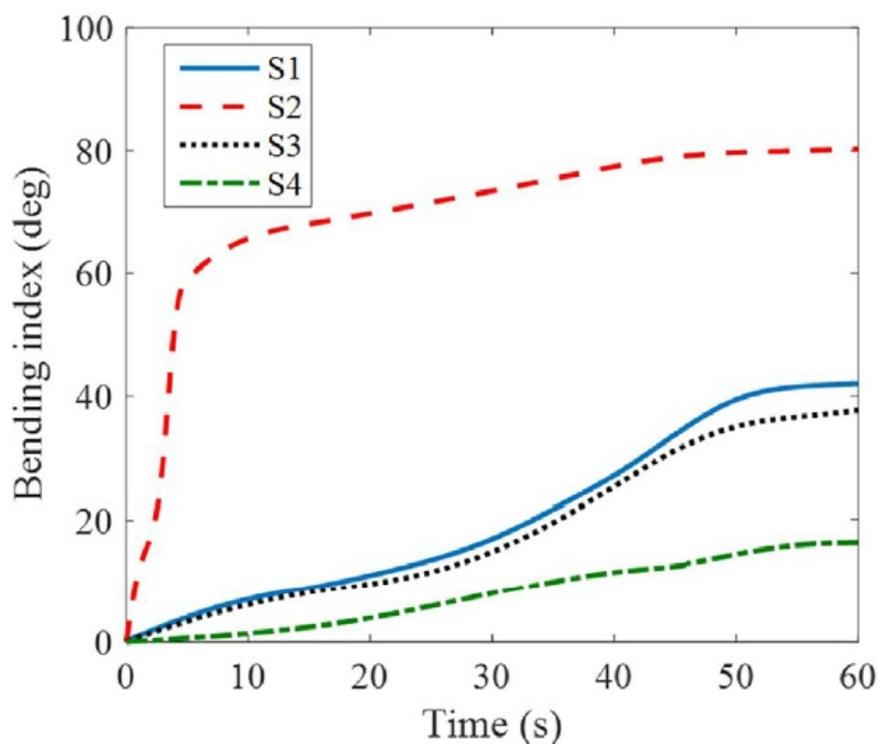


Figura 1.13: Ángulo de flexión en el tiempo para muestras de quitosano de diferente tamaño bajo el estímulo de un campo eléctrico de 10 V, S1: 64 mm x 16 mm x 4 mm, S2: 64 mm x 16 mm x 2 mm, S3: 64 mm x 8 mm x 4 mm, y S4: 32 mm x 16 mm x 4 mm [?].

1.3. Alginato como Hidrogel Inteligente

El alginato es un polisacárido lineal aniónico que se encuentra en la pared celular y material intracelular de las algas marinas pardas, siendo bastante abundante en la naturaleza. Esta constituido por los monosacáridos α -L-gulurónico (G) y β -D-munurónico (M) como se muestra en la figura 1.14, estos monómeros se encuentran de manera alternada en la cadena polimérica [?].

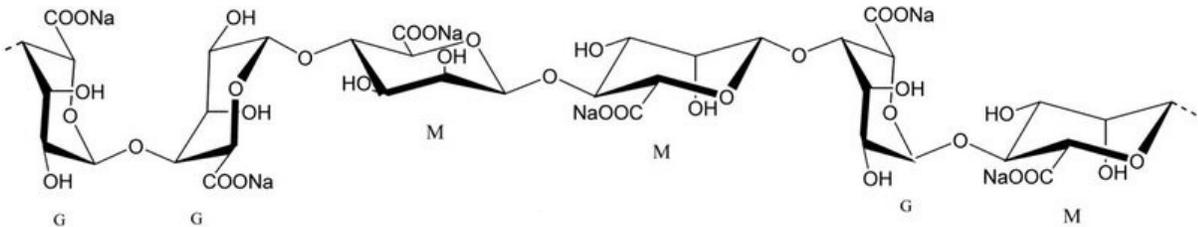


Figura 1.14: Esquemas de la estructura del alginato [?].

Este material posee la capacidad de formar enlaces con cationes divalentes debido a sus grupos funcionales, así que para entrecruzar el alginato se utilizan soluciones con calcio o cobre, también se pueden utilizar agentes reticuladores como el ácido cítrico y ácido adípico dihidrazida. Cualquiera sea el caso, los tramos gulurónicos (G) de la cadena son los que poseen una mayor afinidad a la generación de enlaces debido a la disposición estérica de sus átomos [?].

El alginato de sodio ha sido ampliamente estudiado como hidrogel inteligente en bioaplicaciones como lo son los músculos artificiales, debido a su baja toxicidad, biocompatibilidad, bajo costo y ser capaz de gelatificar a temperatura ambiente tanto con entrecruzantes iónicos como covalentes. Sin mencionar que los grupos carboxi e hidroxilo presentes en su estructura química les otorgan la capacidad de interactuar con soluciones polares para retenerlas dentro de su estructura, además de permitir el paso de iones en su interior cuando se ejerce un campo eléctrico [?]. De hecho J. Kim [?] estudio el efecto de incorporar alginato de sodio a papeles estimulados por un campo eléctrico, presentando una mejoría del 300 % en el desplazamiento al incorporar 5 % v/v alginato de sodio y una mejoría del 640 % al incorporar 10 % v/v alginato de sodio en los papeles.

Por otro lado, Y. Wu [?] estudio el efecto del grado de entrecruzamiento iónico del alginato de sodio utilizando concentraciones de cloruro de calcio entre 0,75 a 1 mg/mL en 30 mg/mL de alginato de sodio durante su fabricación. Así creó láminas 35 mm x 5 mm que luego estimuló en un campo eléctrico utilizando 3 V, obteniendo los resultados presentados en la figura 1.15. Allí se puede apreciar que desde 0,75 a 0,9 mg/mL la fuerza ejercida aumenta hasta llegar a su máximo en 0,9 mg/mL, y esta comienza a decrecer con 0,95 y 1 mg/mL. El

autor explica que a medida que la concentración de entrecruzante aumenta la estructura se vuelve más compacta y que con 0,9 mg/mL el hidrogel se encuentra completamente entrecruzado haciendo que el movimiento de los iones mejore dentro de la estructura al exponerlo al mismo voltaje. En cambio cuando la concentración supera los 0,9 mg/mL el exceso de iones calcio bloquea el movimiento de los iones de la estructura[?].

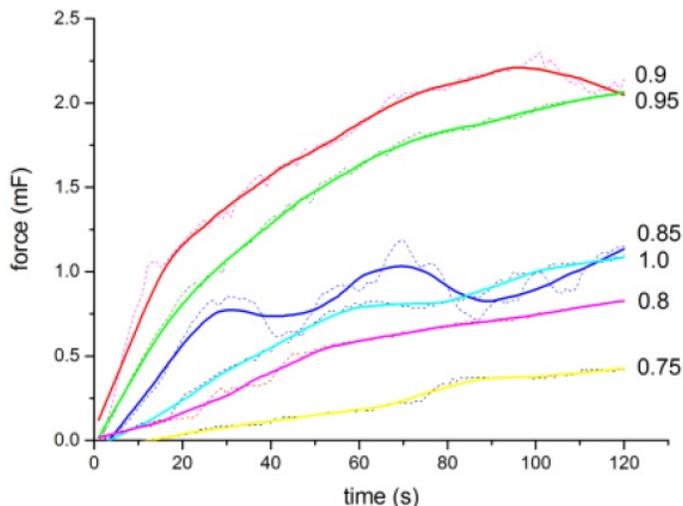


Figura 1.15: Gráfico de la fuerza elástica del hidrogel bajo un campo eléctrico en función del tiempo, para distintas concentraciones de cloruro de calcio [?].

Además A. Sirivat et al. comprobaron que no solo el porcentaje de entrecruzamiento afecta a la respuesta del hidrogel, sino que también el tipo de entrecruzamiento que se utilice, ya sea iónico o covalente. Utilizó cloruro de calcio como entrecruzante iónico variando su concentración entre 0,005 a 0,02 %v/v, y ácido cítrico con una concentración ente 0,25 a 1 %v/v como entrecruzante covalente.

Como se puede observar en el gráfico de la figura 1.16 cuando el alginato de sodio es entrecruzado iónicamente con cloruro de calcio posee un módulo de cizalla mayor que cuando es entrecruzado covalentemente con ácido cítrico al estar expuestos a un campo eléctrico. Según el autor esto se debe a que el entrecruzamiento iónico es una interacción física por lo que los iones permiten el movimiento dentro de su estructura, en cambio al utilizar un entrecruzamiento covalente, la interacción es química entre los grupos carboxi del alginato con los grupos carboxi del ácido cítrico impidiendo el movimiento del hidrogel [?]. En otra publicación, el autor afirma que el módulo de cizalla de los hidrogeles electroactivos dependen del campo eléctrico aplicado al cuadrado [?].

Además, estudia la flexión de los hidrogeles al exponerlos en un campo eléctrico de 500 V/m, observando que el alginato entrecruzado con cloruro de calcio alcanza aproximadamente 56 grados, en comparación el hidrogel entrecruzado con ácido cítrico solo alcanza 46 grados. Concluyendo que el ácido cítrico aumenta el grado de entrecruzamiento, ya que los grupos carboxilos del ácido pueden reaccionar permanente con los grupos carboxilos del alginato mediante enlaces covalentes, mientras que los iones calcio solo forman enlaces iónicos con el alginato que permiten el movimiento de los iones en la estructura [?].

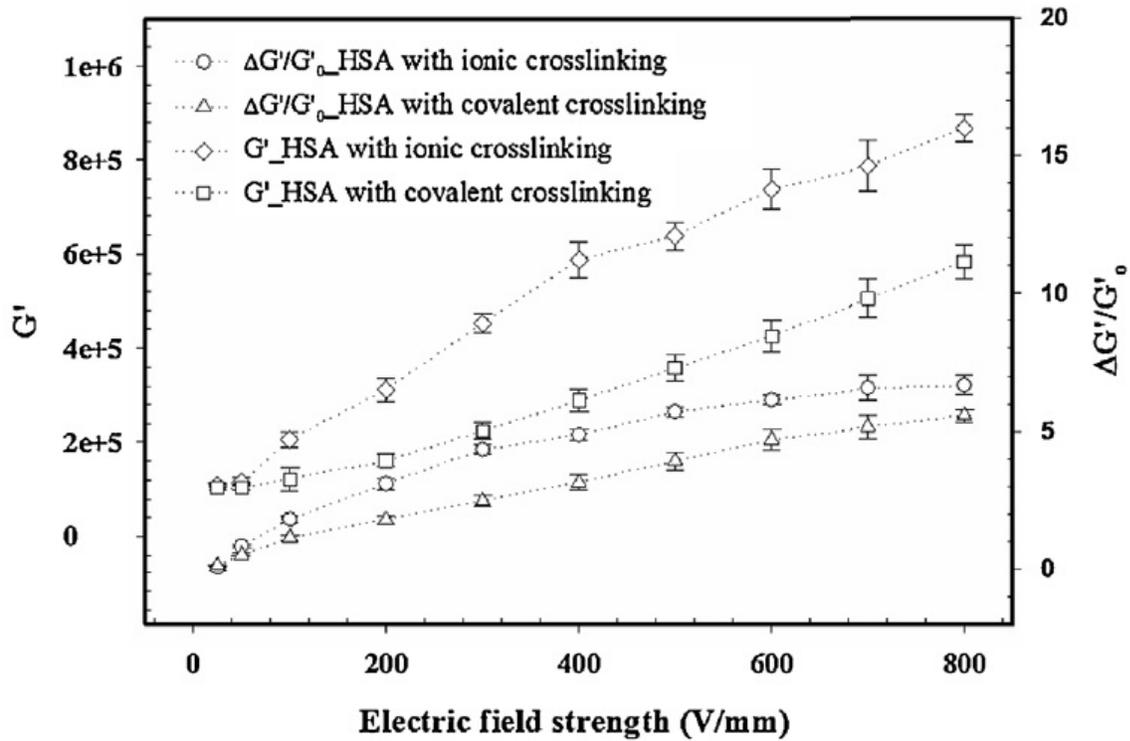


Figura 1.16: Módulo de cizalla y percepción del módulo de cizalla según diferentes magnitudes de campo eléctrico para los hidrogeles entrecruzados iónica y covalentemente [?].

1.4. Hidrogeles con Nanopartículas Provenientes de la Celulosa

La celulosa es uno de los materiales más abundantes en el planeta, además de ser biodegradable, biocompatible y renovable naturalmente. Es un polímero lineal compuesto por β -glucosa como se muestra en la figura 1.17, con un valor mínimo de $n=2000$. Este se encuentra principalmente en los tejidos de las plantas, siendo la madera posee aproximadamente 50% de celulosa, a diferencia del algodón que posee un 90% de celulosa en su estructura [?].

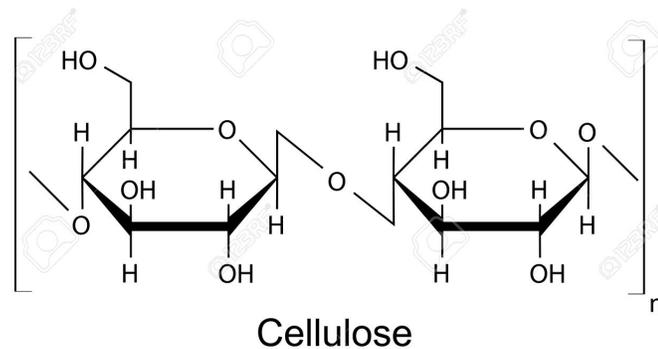


Figura 1.17: Estructura química de la celulosa [?].

Se han realizado varios estudios para posibles aplicaciones médicas de la celulosa por su biocompatibilidad, entre ellos en la década del 60' se descubrieron los primeros datos de efectos electromecánicos de este material. Así se demostró que la orientación de los cristales de celulosa eran responsables de comportamientos piezoelectricos. En los últimos años se ha estudiado la celulosa como un material inteligente que puede ser utilizado en dispositivos que actúen como sensor o sistemas microelectromecánicos [?].

J. Kim et al. estudió el comportamiento electromecánico de láminas de alginato de sodio y celulosa que recubrió con electrodos de oro y luego estimuló con un campo eléctrico utilizando 7 V. Así logró observar que la lámina de celulosa pura presentaba un desplazamiento aproximado de 0,28 mm hacia el ánodo, en cambio las láminas con alginato presentaron valores mayores: 5% Alginato/Celulosa se desplazó 0,84 mm y la muestra de 10% Alginato/Celulosa lo hizo 1,8 mm. Por lo cual, concluyó que al aumentar el porcentaje de alginato de sodio en el material, se aumentan los grupos ionizables que facilitan el movimiento de los iones [?].

También se ha estudiado el uso de celulosa en láminas de quitosano, X. Chen et al. realizaron láminas de quitosano con carboximetilcelulosa (CS/CMC) y quitosano con carboximetilquitosano (CS/CMCS) que expuso a un campo eléctrico de 3000 (V/m), logrando que ambos hidrogeles se flectaran como se muestra en la figura 1.18, con una diferencia de aproximada de 20 grados entre los máximos de cada material. Esta diferencia se explica por los grupos aminos del carboximetilquitosano, que aumenta la interacción con los iones de la solución circundante. Por otro lado, el hidrogel con celulosa presenta mejores propiedades mecánicas tanto su módulo de Young, resistencia a la rotura y elongación de rotura, en comparación a las muestras mezcladas con carboximetilquitosano debido a que es una estructura más rígida. Por lo que el autor señala que ambos hidrogeles presentan un gran potencial para su uso en músculos artificiales principalmente en el área médica, debido a la rápida respuesta presentada ante el campo eléctrico así como sus propiedades mecánicas [?].

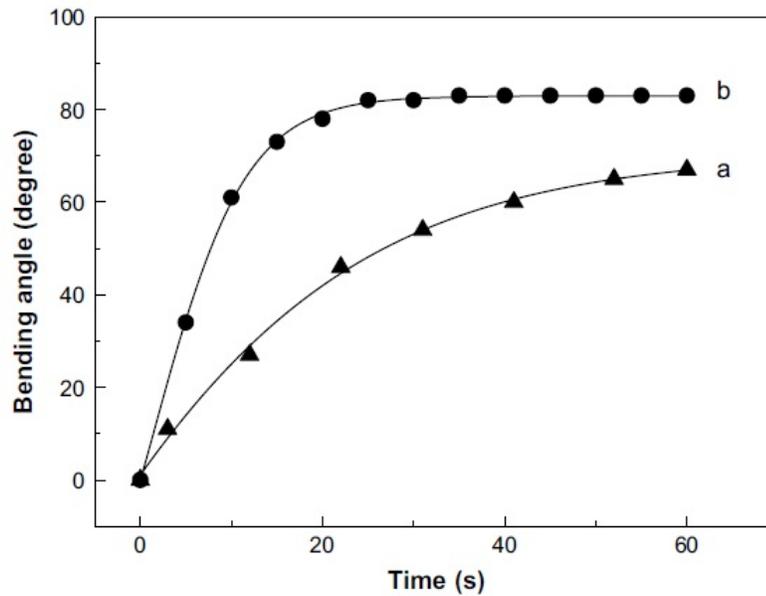


Figura 1.18: Ángulo de flexión en función del tiempo al estimular los hidrogeles con 15 V, a) CS/CMC y b) CS/CMCS [?].

1.4.1. Nanofibras de Celulosa oxidada mediante TEMPO

Como se explicó anteriormente, en los últimos años se han realizado investigaciones con celulosa como material inteligente, por lo que también se han sintetizado nuevos materiales a partir de este. Un ejemplo de ello son las nanofibras de celulosa (CNF), las cuales poseen un diámetro entre 1-100 nm. A las nanofibras se le puede aplicar un pretratamiento y/o posttratamiento que permiten realizar modificaciones químicas superficiales entregándoles nuevas propiedades [?].

En la fibrilación de las nanofibras de celulosa se utilizan procesos varios métodos, entre ellos se destacan: la hidrólisis enzimática, la carboxilametilación y la oxidación mediada por tetrametilpiperidina-N-oxilo (TEMPO) detallada en la figura 1.19 donde se puede observar su estructura química) con su posterior homogeneización. Esto es importante ya que se ha demostrado que el origen de la materia prima y el proceso que se emplea para las nanofibras, influyen en las características del material como en su reactividad superficial, cristalinidad y grado de polimerización [?]. En particular el pretratamiento por oxidación mediada por TEMPO se caracteriza por obtener una alta eficiencia y selectividad en los grupos hidróxilos de la celulosa, transformándolos en aldehídos, cetonas y grupos carboxilos [?]. Para producir la reacción se utiliza hipoclorito de sodio (NaClO) y bromuro de sodio (NaBr) además de TEMPO, la cual oxida el carbono 6 de la glucosa. Los grupos hidróxilos se convierten en grupos carboxilos, y debido a la repulsión eléctrica de estos grupos se genera una desestructuración de la fibra de celulosa facilitando así el proceso de fibrilación [?].

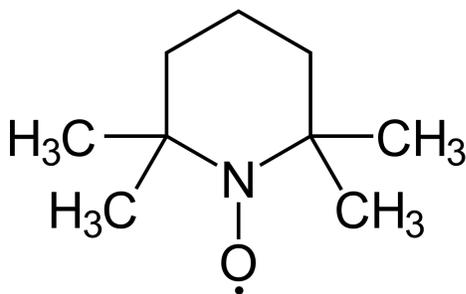


Figura 1.19: Estructura química de TEMPO [?].

Las nanofibras de celulosa se caracterizan por entregarle rigidez a los materiales debido a la gran cantidad de grupos carboxi que interactúan en este caso con los hidrogeles. Los enlaces formados entre la estructura y las nanofibras le otorgan al hidrogel un módulo de Young y cizalla mayor al que posee el hidrogel sin aditivos, además le aumenta la cantidad de grupos ionizables en su estructura, lo cual significaría que el hidrogel con nanofibras obtenga respuestas más rápidas o de mayor magnitud ante un campo eléctrico. Cabe destacar que su uso posee una proporción óptima en el cual se obtiene la máxima respuesta antes que la rigidez del hidrogel afecte su movimiento [?].

Dado lo recién explicado, las nanofibras de celulosa oxidadas mediante TEMPO se vuelven una buena opción para modificar a los hidrogeles electroactivos, ya que no solo se obtendrá una estructura más rígida y estable, si no que también le otorgará una gran cantidad de grupos carboxi que pueden interactuar con el medio acuoso cuando es estimulado por un campo eléctrico.

Recientemente E. Tang et al. realizaron una nueva metodología para mezclar quitosano con nanofibras de celulosa oxidadas por TEMPO, estudiando así las propiedades mecánicas de este compuesto junto con láminas de quitosano puro y nanofibras puras. Se observó que el módulo de Young del compuesto es 48 % mayor que el módulo de la lámina de quitosano y 17 % mayor que la lámina de nanofibras de celulosa TEMPO. También obtuvo valores más elevados en la resistencia a la tracción, aunque su porcentaje de elongación fue la mitad de lo que se elongó la lámina de quitosano. El autor señala que se debe a los enlaces iónicos del quitosano y las nanofibras que permiten una mayor estabilidad en las cadenas de la estructura [?].

1.5. Hidrogeles con Nanopartículas de Óxido de Grafeno

En los últimos años se ha puesto gran interés en los materiales derivados del carbono como los nanotubos de carbono, fulereno, grafeno y óxido de grafeno, entre otros. Esto se debe a sus buenas propiedades mecánicas, alta conductividad, gran área superficial y ligereza, sin mencionar su capacidad de modificar las propiedades de otros materiales cuando estos forman compósitos, de ahí el interés de los investigadores [?].

Entre estos derivados del carbono se destaca el óxido de grafeno (GO por sus siglas en inglés *graphene oxide*) por poseer las características anteriores sin ser conductor eléctrico, además de ser sintetizado más fácilmente y tener bajo costo en comparación a los nanotubos de carbono [?].

El óxido de grafeno es un nanomaterial bidimensional compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno en proporciones variables dependiendo de su nivel de oxidación. Su síntesis consiste en oxidar grafito y posteriormente exfoliarlo, aunque la metodología varía según las necesidades que se requieran del material, ya que los reactivos a utilizar y la metodología cambian las condiciones de reacción y por ende sus propiedades finales [?].

El primero en sintetizar óxido de grafeno fue el químico Benjamin C. Brodie en 1859, casi un siglo después Hummers y Offerman realizaron una metodología más eficiente, segura y de bajo costo. Por lo que, hasta el día de hoy es uno de los métodos más utilizados, aunque con algunas modificaciones [?].

El óxido de grafeno en su superficie posee grupos epoxi, carbonilo, carboxilo, hidróxilo, además de defectos como vacancias en su estructura, por lo que es un material anfifílico dependiendo de los grupos funcionales que se encuentren a nivel local y el pH de la solución circundante. Al sumergirlo en agua las láminas de óxido de grafeno se dispersan en la solución, aunque la exfoliación a bajas temperaturas le permite obtener coloides estables en el agua sin perder su estructura [?].

Se han realizado variados estudios de hidrogeles electroactivos con nanopartículas derivadas del carbono. A. Sirivat et al. analizó la respuesta de los compósitos de grafeno con gelatina bajo la influencia de un campo eléctrico, en el pudo apreciar que el compósito con 0,1 % v/v grafeno/gelatina poseía una mayor distancia de flexión en comparación al compósito con 1 %v/v grafeno/gelatina como se puede apreciar en la figura 1.20.

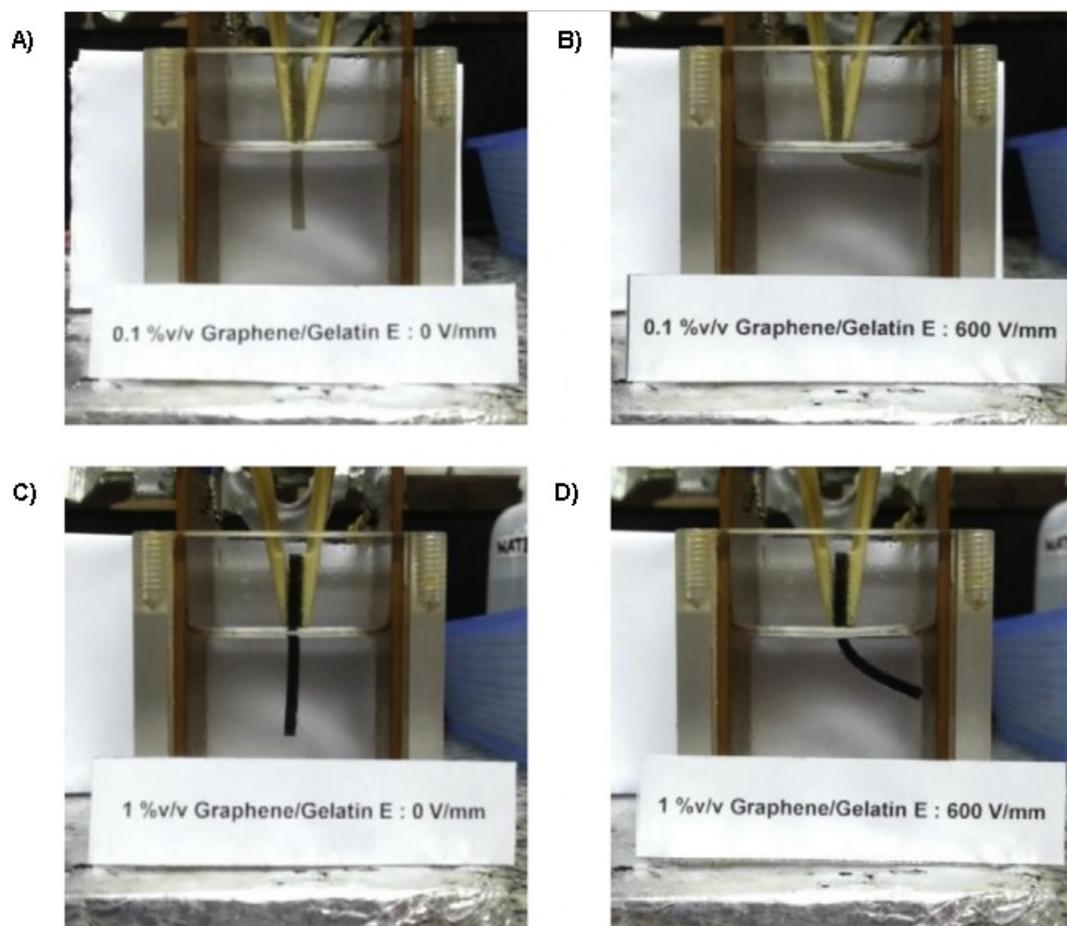


Figura 1.20: Flexión de hidrogeles de grafeno/gelatina en un campo eléctrico de 0 y 600 V/mm: a) 0,1 % grafeno/gelatina a 0 V/mm, b) 0,1 % grafeno/gelatina a 600 V/mm, c) 1 % grafeno/gelatina a 0 V/mm, d) 1 % grafeno/gelatina a 600 V/mm, adaptado de [?].

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo General

Estudiar el efecto del procesamiento y la presencia de nanopartículas distintos tipos de procesamiento de alginato, además de la incorporación de nanofibras de celulosa oxidada mediante TEMPO y óxido de grafeno sobre la respuesta ante un campo eléctrico en un medio acuoso conductor.

2.2. Objetivos Específicos

- Implementar el montaje experimental.
- Estudiar el movimiento de flexión en láminas de alginato entrecruzado química e iónicamente en estado hidrogel, liofilizado e impreso, ante un campo eléctrico en un medio acuoso conductor.
- Estudiar el efecto de la incorporación de nanofibras de celulosa oxidada mediante TEMPO en el movimiento de flexión del hidrogel ante un campo eléctrico en un medio acuoso conductor.
- Estudiar el efecto de la incorporación de óxido de grafeno en el movimiento de flexión del hidrogel ante un campo eléctrico en un medio acuoso conductor.
- Caracterizar los hidrogeles mediante Espectrometría Infrarroja (FTIR) y curva de hinchamiento.

Capítulo 3

Materiales y Metodología

3.1. Materiales y Equipos

3.1.1. Materiales

Los materiales utilizados para la producción de los hidrogeles corresponden a reactivos en grado analítico, los cuales no fueron purificados, ver Tabla 3.1

Reactivo	Marca
Alginic acid sodium salt from brown algae (viscosidad media)	Sigma Aldrich
Calcio Cloruro ($CaCl_2$)	Merck
MES ($C_6H_13NO_4S$)	Sigma Aldrich
Cloruro de Sodio ($NaCl$)	Merck
Hidróxido de Sodio ($NaOH$)	Macron
N-Hydroxysuccinimida ($C_4H_5NO_3$)	Sigma Aldrich
Ácido Adipídico Dihidrazida ($C_6H_{14}N_4O_2$)	Santa Cruz
EDAC HCl ($C_8H_{17}N_3HCl$)	Sigma Aldrich

Tabla 3.1: Reactivos utilizados en la preparación de los hidrogeles.

Adicionalmente, se utilizó Óxido de Grafeno de alta oxidación producido mediante el Método de Hummers Modificado [?] sintetizado en el laboratorio de Polímeros; y Celulosa TEMPO sintetizada en el laboratorio de Celulosa, ambos laboratorios pertenecen a la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.1.2. Equipos e Instrumentación

Balanza

Todos los reactivos que se ocuparon para la preparación de los hidrogeles se pesaron utilizando una balanza analítica marca Precisa 100A-300M con una precisión de $\pm 0,1$ mg, la cual se muestra en la figura.

Sonicador de Cañón

La preparación de compósitos de GO se realizó utilizando un sonicador de cañón Sonics Vibracell. El cual posee una frecuencia de ultrasonido de $20 \text{ kHz} \pm 5 \text{ Hz}$ y una potencia de 500 W.

Agitador Magnético

Las mezclas se agitaron utilizaron un agitador magnético Velp AREC.X con placa calefactora. Su velocidad máxima es de 1500 rpm.

Unidad de Generación / Medición de Voltaje y Corriente

Los estudios de ángulo de flexión se realizaron utilizando la unidad de generación / medición de voltaje y corriente marca Keysight B2901A. La cual posee un canal de configuración, una generación mínima de 1 pA y $1 \mu\text{V}$; una generación máxima de 210 V, 3 A en corriente continua, 10,5 A en corriente alterna o pulso. Una resolución de mediciones mínimas de 100 fA y $100 \eta\text{V}$.

Sistema de Purificación de Agua

El agua utilizada se purificó con el sistema de purificación Simplicity de Merck, el cual posee una lámpara UV de 185/254 nm, entregando agua con una resistencia de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.

Impresora 3D

Se utilizó la 3D-biplotter de EnvisionTEC, con los parámetros que se presentan en la tabla 3.2.

Parámetros	Valores
Temperatura del hidrogel	25 °C
Presión	5 bar
Velocidad	40 mm/s
Temperatura de la plataforma	0 °C
Diámetro de la aguja	0,4 mm

Tabla 3.2: Parámetros utilizados para la impresión de los hidrogeles.

Liofilizador

Se utilizó el liofilizador marca Christ modelo Alpha 1-2 LDplus con una temperatura de -55°C. Junto con una bomba de vacío marca vacubrand modelo RZ 2.5, creando un vacío de 0,05 mbar.

Sistema de actuación

Se utilizó un recipiente de vidrio de 100 mm x 150 mm x 50 mm, en la zona superior se fijó una pinza de madera en el centro para sujetar las muestras de hidrogel. Además se colocaron dos electrodos de grafito de 80 mm x 40 mm x 5 mm separados entre si por 50 mm rodeando la pinza de madera. Los electrodos de grafito se conectaron a la unidad de generación y medición de voltaje mediante conectores con pinza de oro. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del sistema de actuación.

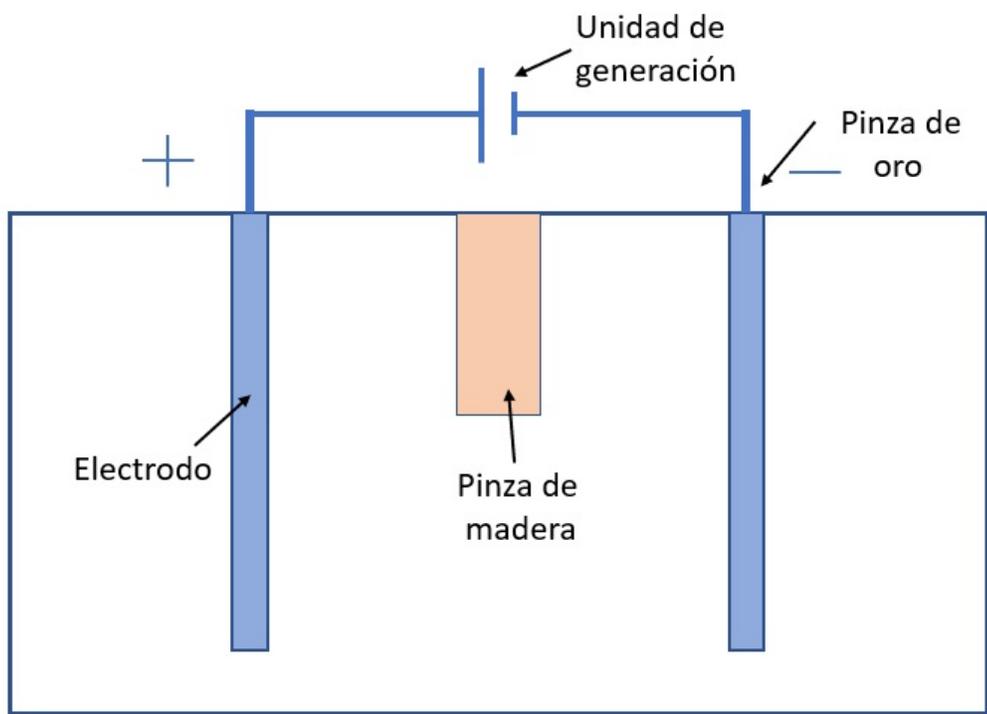


Figura 3.1: Esquema del sistema de actuación.

3.2. Metodología

3.2.1. Preparación de Alginato Entrecruzado Químicamente

3.2.1.1. Láminas de Alginato de Sodio Entrecruzado Químicamente

a) Solución de Alginato de Sodio

La preparación de láminas de alginato se realiza utilizando 40 mL de agua desionizada que se agita magnéticamente a 1000 rpm, a la cual se le agrega 1,16 g de cloruro de sodio y 0,36 g de MES para mantener el pH de la solución. Esta se modifica de pH 4 a pH 6 utilizando 0,1 g de hidróxido de sodio, luego se añade 0,4 g de alginato de sodio, obteniendo así una solución al 1 %p/v de alginato de sodio.

b) Entrecruzamiento Químico

Una vez que el alginato se ha disuelto completamente se añade 0,35 g de EDAC HCl y 0,1 g de NHS, la solución se agita por 30 minutos o hasta que todos los reactivos se disuelvan. Materiales necesarios para inmovilizar las moléculas de gran tamaño y aumentar la reactividad de los grupos carboxilos.

Finalmente, se agregan 0,11 g de AAD el cual es el entrecruzante químico.

c) Láminas de Alginato Entrecruzado Químicamente

La solución es vertida en una placa petri de 14 cm de diámetro y se deja a temperatura ambiente por 24 horas, luego se congela a -18°C por 24 horas para finalmente ser liofilizada y almacenada.

3.2.1.2. Impresión 3D de Alginato

a) Tinta de Alginato de Sodio Entrecruzado Químicamente

La preparación de la tinta de alginato de sodio entrecruzado químicamente es similar a la metodología anteriormente explicada, con la diferencia de la cantidad de alginato de sodio.

Se agita magnéticamente a 1000 rpm una solución de 40 mL de agua desionizada, 0,36 g de MES y 1,16 g de cloruro de sodio. Luego se agrega 0,1 g de hidróxido de sodio y una vez disuelto se añade 1,2 g de alginato de sodio.

Una vez disuelto el alginato, se procesa a añadir 0,35 g de EDAC HCl y 0,1 g de NHS. Luego de 30 minutos o hasta que los reactivos sólidos sean disueltos, se agrega 0,11 g de AAD que se deja agitar por 5 minutos.

Una vez preparada la tinta esta se vierte 20 mL en dos tubos de impresión de 40 mL cerrando las dos entradas para evitar el contacto con el aire. Se deja reposar por 1 hora antes de utilizarla en la impresora 3D y se dispone de 3 horas para su utilización antes de que el hidrogel entrecruce imposibilitando el proceso de impresión.

b) Proceso de Impresión

En la figura 3.2 se presenta un esquema del patrón de impresión donde las líneas señalan la ubicación de la tinta de alginato de sodio entrecruzado químicamente. El esquema es impreso en 3 capas superpuestas para aumentar su tamaño.

Las muestras son impresas sobre papel de aluminio que se encuentran ligeramente humectado con una solución de cloruro de calcio 0,1 M, de manera de curar la primera capa de impresión y mantener la estructura durante el proceso. Posteriormente, las muestras son congeladas, liofilizadas y almacenadas.

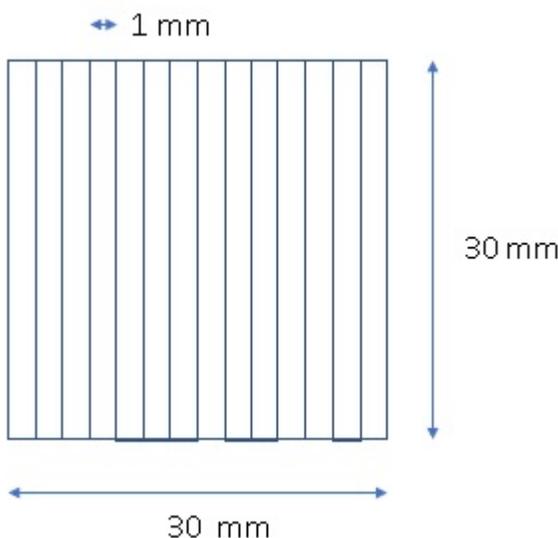


Figura 3.2: Esquema del patrón de impresión utilizado para las láminas de alginato.

3.2.2. Preparación de Alginato/Nanofibras de Celulosa Oxidada por TEMPO

3.2.2.1. Láminas de 1 % v/v Alginato/Nanofibras de Celulosa Oxidada por TEMPO

a) Solución de 1 % v/v Alginato de Sodio/Nanofibras

La preparación de láminas de alginato/nanofibras de celulosa oxidada por TEMPO se realiza vertiendo 0,4 mL de la solución con nanofibras de celulosa y aforando con agua desionizada hasta 40 mL para obtener la concentración deseada.

A esta solución se le agrega 0,36 g de MES y 1,16 g de cloruro de sodio. Esta solución pH 4 se modifica utilizando 0,1 g de hidróxido de sodio, luego se añade 0,4 g de alginato de sodio, obteniendo así una solución al 1 % p/v de alginato de sodio.

b) Entrecruzamiento Químico

Una vez que el alginato se ha disuelto completamente se añade 0,35 g de EDAC HCl y 0,1 g de NHS, la solución se agita por 30 minutos o hasta que todos los reactivos se disuelvan. Finalmente, se agregan 0,11 g de AAD el cual es el entrecruzante químico.

c) Láminas de Alginato de Sodio/Nanofibras

La solución es vertida en una placa petri de 14 cm de diámetro y se deja a temperatura ambiente por 24 horas, luego se congela a -18°C por 24 horas para finalmente ser liofilizada.

3.2.2.2. Láminas de 5 % v/v Alginato/Nanofibras de Celulosa Oxidada por TEMPO

a) Solución de 5 % v/v Alginato de Sodio/Nanofibras

La preparación de láminas de alginato/nanofibras de celulosa oxidada por TEMPO se realiza vertiendo 2 mL de la solución con nanofibras de celulosa y aforando con agua desionizada hasta 40 mL para obtener la concentración deseada.

A esta solución se le agrega 0,36 g de MES y 1,16 g de cloruro de sodio. Esta solución pH 4 se modifica utilizando 0,1 g de hidróxido de sodio, luego se añade 0,4 g de alginato de sodio, obteniendo así una solución al 1 % p/v de alginato de sodio.

b) Entrecruzamiento Químico

Una vez que el alginato se ha disuelto completamente se añade 0,35 g de EDAC HCl y 0,1 g de NHS, la solución se agita por 30 minutos o hasta que todos los reactivos se disuelvan. Finalmente, se agregan 0,11 g de AAD el cual es el entrecruzante químico.

c) Láminas de Alginato de Sodio/Nanofibras

La solución es vertida en una placa petri de 14 cm de diámetro y se deja a temperatura ambiente por 24 horas, luego se congela a -18°C por 24 horas para finalmente ser liofilizada.

3.2.3. Preparación de Alginato/Óxido de Grafeno

3.2.3.1. Láminas de 0,1 % p/v Alginato/Óxido de Grafeno

a) Solución de 0,1 % p/v Alginato de Sodio/Óxido de Grafeno

La preparación de láminas de alginato/óxido de grafeno se realiza colocando 0,04 mg de óxido de grafeno en 40 mL de agua desionizada, para luego utilizar el sonicador de cañón por 5 minutos. De esta manera se obtiene una solución 0,1 % p/v de alginato/óxido de grafeno.

b) Entrecruzamiento Químico

A esta solución se le agrega 0,36 g de MES y 1,16 g de cloruro de sodio. Esta solución pH 4 se modifica utilizando 0,1 g de hidróxido de sodio, para luego añadir 0,4 g de alginato de sodio, obteniendo así una solución al 1 % p/v de alginato de sodio.

Una vez que el alginato se ha disuelto completamente se añade 0,35 g de EDAC HCl y 0,1 g de NHS, la solución se agita por 30 minutos o hasta que todos los reactivos se disuelvan. Finalmente, se agregan 0,11 g de AAD el cual es el entrecruzante químico.

c) Láminas de Alginato de Sodio/Óxido de Grafeno

La solución es vertida en una placa petri de 14 cm de diámetro y se deja a temperatura ambiente por 24 horas, luego se congela a -18°C por 24 horas para finalmente ser liofilizada.

3.2.3.2. Láminas de 1 % p/v Alginato/Óxido de Grafeno

a) Solución de 0,1 % p/v Alginato de Sodio/Óxido de Grafeno

La preparación de láminas de alginato/óxido de grafeno se realiza colocando 0,4 mg de óxido de grafeno en 40 mL de agua desionizada, para luego utilizar el sonicador de cañón por 5 minutos. De esta manera se obtiene una solución 0,1 % p/v de alginato/óxido de grafeno.

b) Entrecruzamiento Químico

A esta solución se le agrega 0,36 g de MES y 1,16 g de cloruro de sodio. Esta solución pH 4 se modifica utilizando 0,1 g de hidróxido de sodio, para luego añadir 0,4 g de alginato de sodio, obteniendo así una solución al 1 % p/v de alginato de sodio.

Una vez que el alginato se ha disuelto completamente se añade 0,35 g de EDAC HCl y 0,1 g de NHS, la solución se agita por 30 minutos o hasta que todos los reactivos se disuelvan. Finalmente, se agregan 0,11 g de AAD el cual es el entrecruzante químico.

c) Láminas de Alginato de Sodio/Óxido de Grafeno

La solución es vertida en una placa petri de 14 cm de diámetro y se deja a temperatura ambiente por 24 horas, luego se congela a -18°C por 24 horas para finalmente ser liofilizada.

3.2.4. Caracterización

Para estudiar los enlaces presentes en los hidrogeles se realizó una espectroscopia FT-IR, marca ThermoFisher modelo Nicolet iS10. Las muestras se midieron entre las longitudes de onda de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 3 cm^{-1} .

3.2.5. Estudio de la Cinética de Hinchamiento

Se agita magnéticamente 1,11 g de cloruro de calcio en 100 mL de agua desionizada, cada hidrogel se sumerge en esta solución durante 60 minutos para su entrecruzamiento iónico, asegurándose de utilizar una solución recién preparada para cada muestra. Luego los hidrogeles son lavados con agua desionizada para quitar el exceso de cloruro de calcio en la superficie. Finalmente, son congeladas por 24 horas y liofilizadas.

Por otro lado, se disuelven 0,9 g de cloruro de sodio en 100 mL de agua desionizada, esta será la solución que se utilizará para el estudio de hinchamiento.

Para comenzar el estudio se pesan 0,1 g del hidrogel liofilizado el cual corresponderá a su peso seco (W_d), este se sumerge en la solución de cloruro de sodio a temperatura ambiente. Las muestras se pesan en diferentes intervalos de tiempo (W_t), procurando remover el agua superficial de la muestra para no alterar los resultados.

La capacidad de hinchamiento de los hidrogeles se determina utilizando la ecuación 3.1

$$SR(\%) = \frac{W_t - W_d}{W_d} \quad (3.1)$$

Donde $SR(\%)$ es la capacidad de hinchamiento definida como los gramos de agua absorbida por gramo de hidrogel seco; W_t es el peso del hidrogel (g) en el tiempo t (min) y W_d es el peso del hidrogel seco (g).

3.2.6. Estudio de Flexión bajo un Campo Eléctrico

Los hidrogeles entrecruzados químicamente se sumergieron en una solución de cloruro de calcio 0,1 M durante un tiempo variable, de esta manera se obtienen distintos grados de entrecruzamiento iónico. Luego se cortaron rectángulos de 20 mm de largo y 5 mm de ancho de los hidrogeles.

Se sujeta un extremo del hidrogel con una pinza y se sumerge en 300 mL de una solución de cloruro de sodio 0,9 % p/v, tal como se aprecia en el rectángulo de color azul oscuro en la figura 3.3.

Se utilizaron electrodos de grafito de 80 mm x 40 mm x 5 mm, separados entre si por 50 mm. Circulando una corriente continua de 5 V y una amplitud máxima de 1 A. El movimiento fue registrado con una cámara semiprofesional Nikon.

El hidrogel se flexiona hacia uno de los electrodos, como se observa en la imagen achurada. El ángulo de flexión de los hidrogeles corresponderá a la secante que se forma entre el eje perpendicular y el extremo del hidrogel, se puede observar como la línea punteada de la figura 3.3.

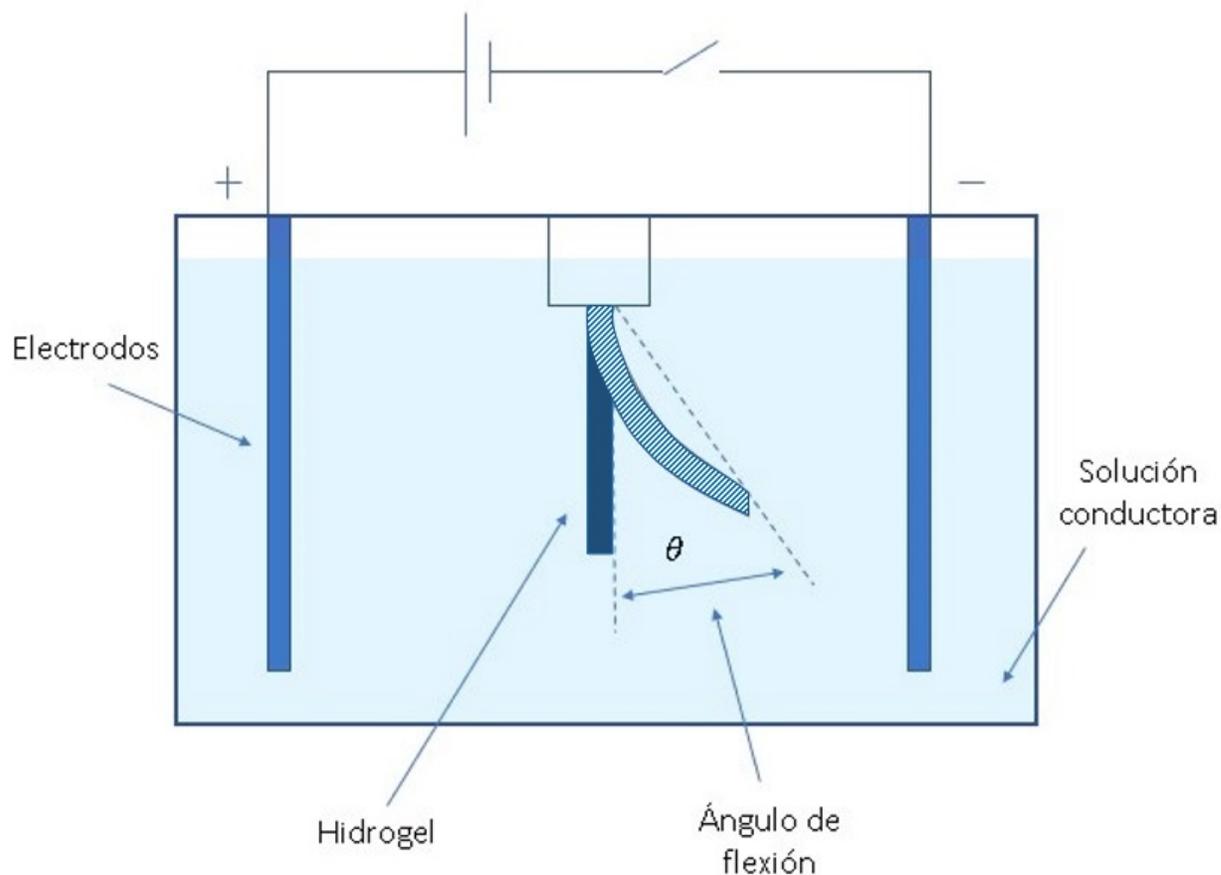


Figura 3.3: Esquema del montaje experimental para estudiar la flexión de los hidrogeles.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

4.1. Preparación de las Muestras

Se preparó 100 mL de alginato con su entrecruzante químico (ácido adípico dihidrazida), dejándolo en reposo por 24 horas en una placa petri de 9 cm de diámetro a temperatura ambiente, cubierta de papel aluminio agujereado. Sin embargo, se observó que la mezcla no gelificaba, por lo que se dejó reposar por 48 horas más en igual condiciones. Así se obtuvo un hidrogel maleable, aunque con un espesor que superaba los 10 mm, lo cual excedía las dimensiones utilizadas en los estudios [?, ?, ?, ?].

En tales estudios se ha reportado que el espesor del hidrogel es inversamente proporcional a su respuesta electromecánica [?, ?], por lo cual, se decidió disminuir la cantidad de solución de 100 mL a 40 mL, además de utilizar una placa petri de 14 cm de diámetro en vez de 9 cm, obteniendo un espesor de 3 mm aproximadamente.

La mezcla de 40 mL de alginato se dejó gelificar por 72 horas a temperatura ambiente cubierta de papel aluminio con ventilación. Al observar la muestra, presentaba sectores con deshidratación, tal como se puede observar en la figura 4.1. Esta vez, para evitar la pérdida de humedad del hidrogel se decidió cubrir completamente las muestras con papel aluminio, ya que la reacción del entrecruzante químico no se ve afectada por la falta de oxígeno en el medio [?], obteniendo así un hidrogel de 3 mm de espesor.

Lamentablemente este hidrogel era poco maleable y se rompía con facilidad debido a su espesor, por lo que se realizó un segundo entrecruzamiento. Se escogió utilizar una solución de cloruro de calcio 0,1 M como entrecruzante iónico para obtener un hidrogel con una estructura más rígida y capaz de resistir las pruebas posteriores.

Una vez obtenidas las láminas de alginato de sodio modificado química e ionicamente, se procedió a realizar las pruebas de flexión bajo un campo eléctrico.

El primer problema presentado fue la falta de control en la humedad de las muestras, ya que al dejarlas a temperatura ambiente estas se deshidrataban, modificando su espesor y por ende su respuesta ante el mando eléctrico. Además, los hidrogeles no podían mantenerse refrigeradas por tiempos prolongados, ya que presentaban presencia de hongos, generando una pérdida de material importante, sobretodo considerando los recursos del laboratorio.

En vista de estos problemas, se decidió liofilizar los hidrogeles tras el entrecruzamiento químico. De esta manera, se pueden almacenar las muestras por mayor tiempo, además de resolver el problema de cambio de espesor por deshidratación.

Por último, las láminas de hidrogel liofilizado se sumergen en una solución 0,1 M de cloruro de calcio para su re-hidratación y entrecruzamiento iónico, por distintos periodos de tiempo para variar así el porcentaje de entrecruzamiento de los hidrogeles. En cuanto a este último punto, se observó que la consistencia del hidrogel al momento de re-hidratar cambió, siendo más similar al de una esponja hidratada que a la de un hidrogel, aunque esto no afectó su respuesta electromecánica.

Así finalmente se definió el procedimiento de las muestras como detalla en el capítulo 3.2. donde las láminas de hidrogel luego de ser entrecruzadas químicamente, se liofilizan y solo antes de ser utilizadas se hidratan y entrecruzan iónicamente con cloruro de calcio.



Figura 4.1: Deshidratación del hidrogel por exposición al medio ambiente por 72 horas.

4.2. Implementación del Montaje Experimental

Uno de los principales factores a considerar en el estudio de la respuesta electromecánica además del propio material, es el montaje experimental que se utiliza para ello. Como se mencionó en la introducción, existen variados sistemas.

Se utilizaron los materiales presentes en el Laboratorio de Polímeros, el cual cuenta con una unidad de generación/medición de voltaje y corriente, aunque no poseía electrodos y recipientes adecuados, por lo que en primera instancia se realizaron pruebas preliminares con electrodos de cobre y un vaso precipitado como recipiente.

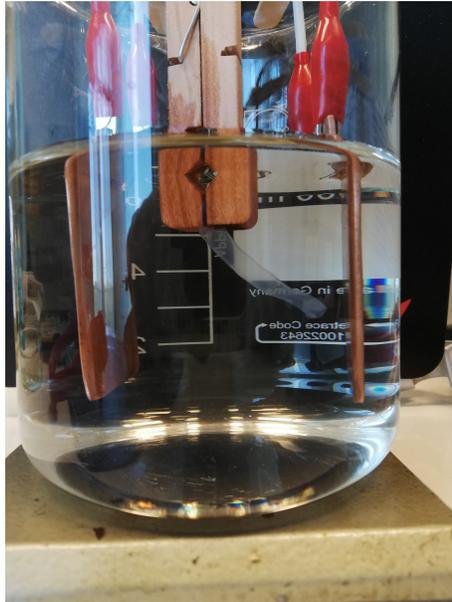
Con este sistema se estudió aplicar el voltaje directamente en el interior del hidrogel. Como resultado, uno de los electrodos de cobre se oxidó completamente y la muestra de hidrogel se desintegró, tal como se había reportado en [?, ?], por lo que este montaje se descartó.

El siguiente montaje a experimentar, es alejar los electrodos de la muestra de hidrogel y utilizar una solución conductora en su entorno, como se muestra en la Figura 1.6 c). De esta forma, el hidrogel no se desintegraría por el voltaje recibido. La solución conductora sería cloruro de sodio al 0,9% p/v ya que es una de las soluciones más utilizadas en este tipo de estudio, además de su fácil acceso y bajo costo [?, ?, ?, ?, ?].

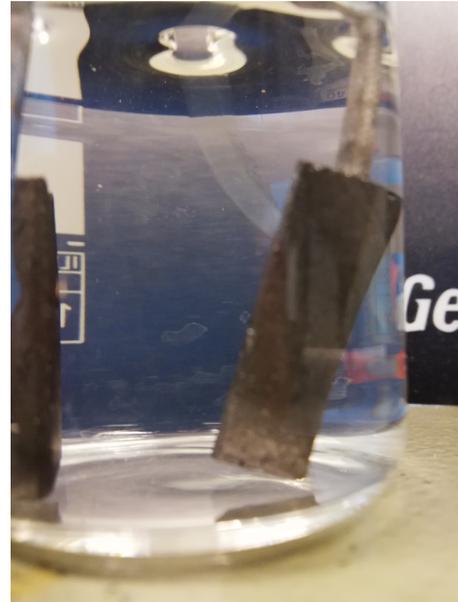
En la figura 4.2 (a), se puede apreciar el primer montaje exitoso, en el cual el hidrogel se dirige a uno de los electrodos de cobre al aplicar un voltaje de 5 V. Sin embargo, los electrodos de cobre se oxidaron con rapidez, contaminando la solución conductora y afectando negativamente en la reproducibilidad de los ensayos.

Se compraron electrodos de grafito para evitar la oxidación, los cuales se pueden ver en la figura 4.2 (c). Luego de aplicar el voltaje, los electrodos se mantuvieron inertes aunque se observó que sus dimensiones eran significativamente menores a la muestra de hidrogel y a los electrodos utilizados en los distintos estudios reportados [?, ?, ?, ?, ?].

Se le solicitó al mismo distribuidor, realizar dos electrodos con el mismo material de dimensiones 70 mm x 40 mm x 20 mm, los cuales se observan en la figura 4.2 (b). Se realizaron pruebas preliminares con ellos, observando la liberación de una sustancia de color verde y amarilla en el ánodo mientras se realizaban los ensayos. Luego de consultar con el proveedor se confirmó la presencia de cobre en los electrodos. Finalmente, se conversó con otro proveedor, el cual nos entregó electrodos de grafito de 70 mm x 40 mm x 5 mm, con los cuales se realizaron todos los ensayos, sin inconvenientes.



(a) Cobre



(b) Grafito-Cobre



(c) Grafito

Figura 4.2: Montaje experimental para estudiar la flexión de los hidrogeles, a) con electrodos de cobre, b) con electrodos de grafito/cobre, c) con electrodos de grafito.

Una vez solucionado el problema de los electrodos, se procedió a realizar las pruebas de flexión. Presentándose otro problema, el recipiente. Tal como se puede apreciar en las tres imágenes de la figura 4.2, se utilizaron vasos precipitados de diferentes volúmenes, ya que se buscó mantener una distancia aproximada de 50 mm entre los electrodos, basado en distintos estudios reportados [?, ?, ?, ?], pues cada autor establece sus propias medidas. En este caso en particular, se utilizó un voltaje de 5 V para evitar que la liberación de hidrógeno y cloro en los electrodos, afectara en el movimiento del hidrogel.

En cuanto al recipiente, se comenzó utilizando un vaso precipitado de 600 mL, donde se depositó 300 mL de solución conductora. Tras ver las imágenes del hidrogel a través del vidrio, se captaba claramente una deformación en el movimiento del hidrogel debido a la curvatura del vaso precipitado que afectaba el registro. Por lo que se diseñó un recipiente de vidrio rectangular de 100 mm x 150 mm x 5 mm, donde los electrodos encajan perfectamente y la visión del hidrogel es nítida. Obteniendo así finalmente el montaje experimental empleado en los ensayos, el cual se puede observar en la figura 4.3.

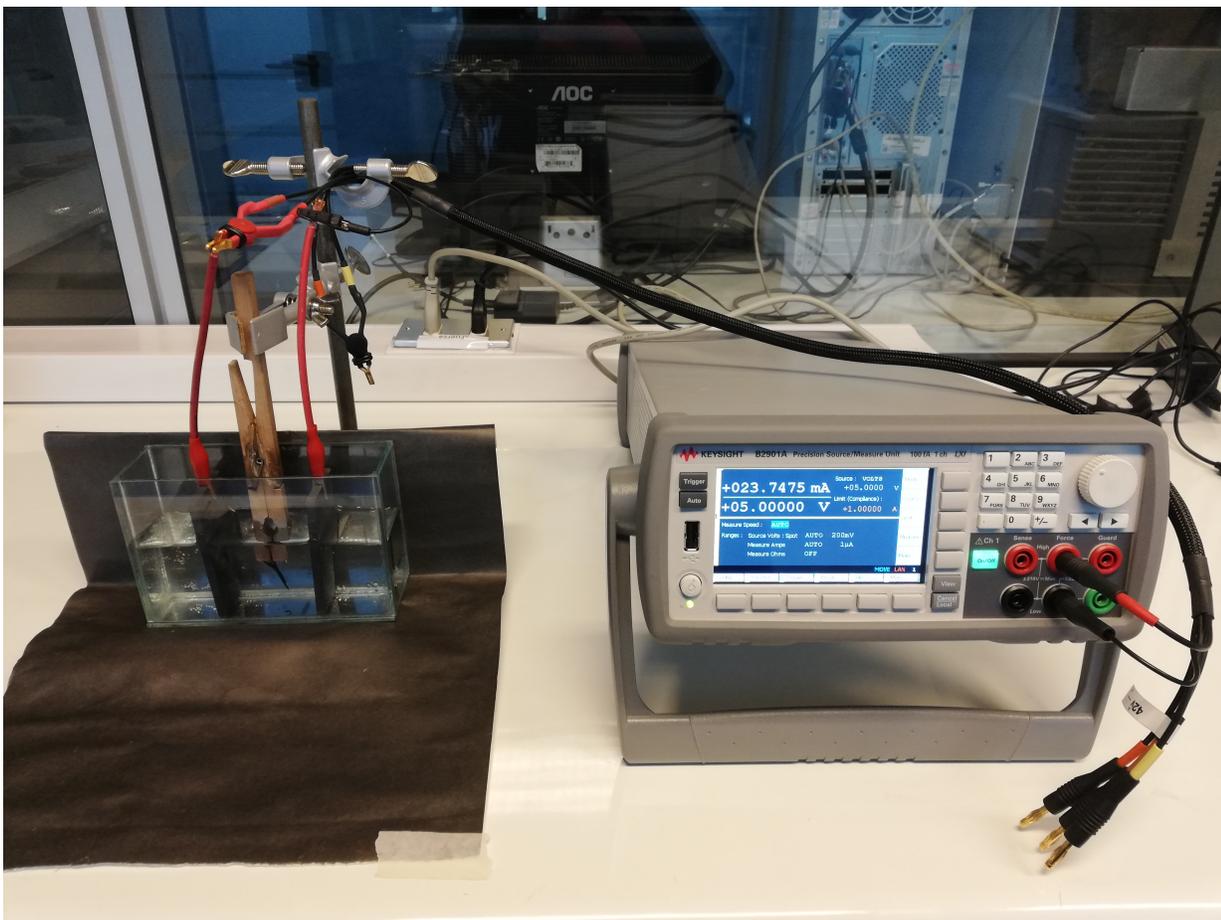


Figura 4.3: Montaje experimental para estudiar la flexión de los hidrogeles.

4.3. Caracterización

4.3.1. Espectroscopía FTIR

En la figura 4.4 se presentan los espectros de las láminas de alginato y sus compósitos con óxido de grafeno entre 400 y 3500 cm^{-1} .

Al observar el espectro del alginato entrecruzado con AAD, se puede apreciar la banda del grupo hidroxilo en 3346 cm^{-1} y los grupos carboxilos en 1623 cm^{-1} y 1436 cm^{-1} que corresponden a la expansión asimétrica y simétrica del enlace (-COO) respectivamente. Además se pueden observar la presencia de grupos aminos en 1252 cm^{-1} y 872 cm^{-1} , (C-N) y (N-H) [?, ?, ?] provenientes del entrecruzante químico.

Por otro lado, los espectros de los compósitos de alginato con óxido de grafeno presentan los peaks de varios grupos funcionales. En 1560 cm^{-1} se puede observar claramente la banda que corresponde al enlace (C=C) de los grupos aromáticos, luego en 1037 cm^{-1} se encuentra presente el grupo éter con su enlace (C-OH), en 1636 cm^{-1} se observa el enlace (C=O) de los grupos carboxi. En cuanto al grupo hidroxilo, se puede apreciar una gran banda entre los 3400-3200 cm^{-1} además del peak en 2360 cm^{-1} , que representan la gran cantidad de grupos hidroxilo presentes en el hidrogel [?].

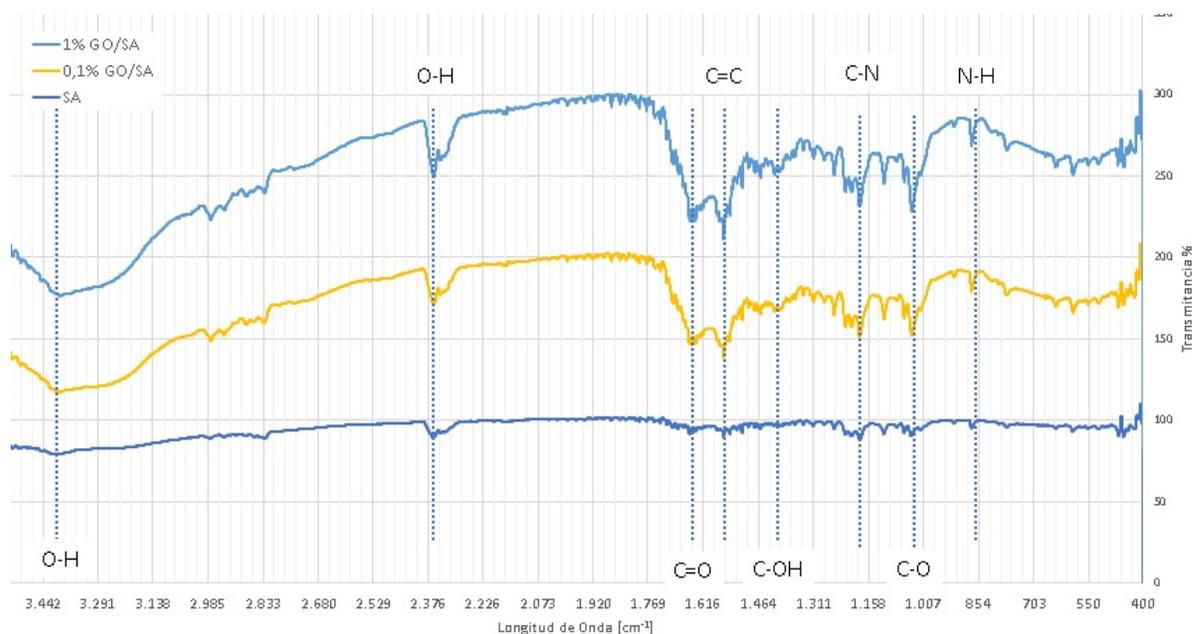


Figura 4.4: Espectro FTIR de las láminas de alginato (SA), 0,1 % óxido de grafeno/Alginato (0,1 % GO-SA), y 1 % óxido de grafeno/alginate (1 % GO-SA) .

4.3.2. Curva de Hinchamiento

Una de las características mejor conocidas de los hidrogeles es su alta capacidad de absorción de agua, debido a los grupos hidrófilos en su estructura. Se realizó una curva de hinchamiento con una solución de cloruro de sodio 0,9% p/v tal como lo hicieron los estudios [?, ?, ?]. Como blanco se utilizó 0,1 g de hidrogel liofilizado, el cual consiste en el alginato de sodio entrecruzado químicamente y posteriormente entrecruzado iónicamente con cloruro de calcio 0,1 M durante 60 minutos para luego lavar su superficie con agua desionizada, congelarlo y liofilizarlo (se le llamará 60-SA).

Se realizó el mismo procedimiento para los compósitos de alginato con 1% v/v y 5% v/v de nanofibras de celulosa oxida mediante TEMPO (1% v/v CNF-SA y 5% v/v CNF-SA respectivamente), y con los compósitos de alginato con 0,1% p/v y 1% p/v de óxido de grafeno (0,1% p/v GO-SA y 1% p/v GO-SA respectivamente). El estudio se realizó para con concentraciones diferentes de nanofibras y óxido de grafeno para observar si esos presentan una variación en el comportamiento del hidrogel.

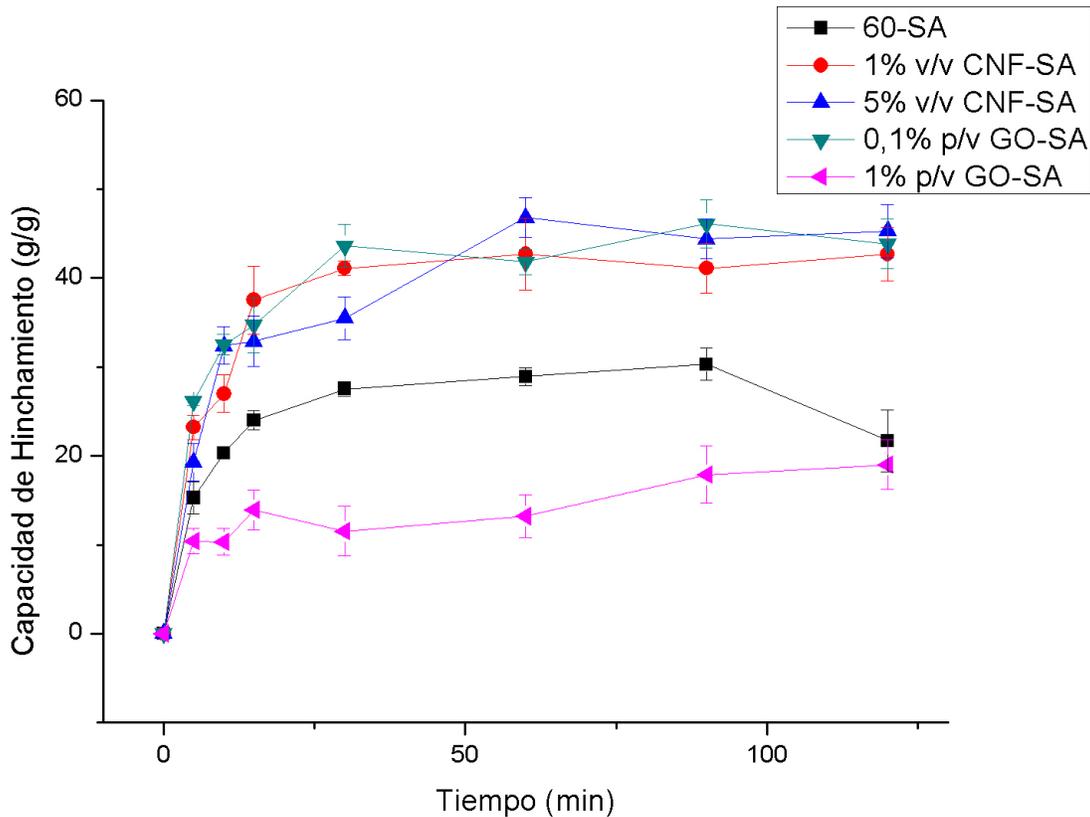


Figura 4.5: Curva de hinchamiento de las láminas de hidrogeles.

En la figura 4.5 se presentan los resultados, en los cuales se observa que la muestra de alginato (60-SA) a los 30 minutos llega a su capacidad máxima (30,3 g/g) y luego a los 120 minutos disminuye su valor debido a que se disolvió durante la realización de la prueba. Esto último, se cree que es debido a que los enlaces iónicos del cloruro de calcio se rompen al sumergir el hidrogel en la solución de cloruro de sodio, tal como lo explicó A. Sirivat [?].

En cuanto a las muestras con nanofibras de celulosa oxidadas mediante TEMPO (1% v/v CNF-SA y 5% v/v CNF-SA), ambas presentan un comportamiento similar entre sí y poseen una capacidad máxima de 40 g/g aproximadamente (42,7 g/g y 45,3 g/g respectivamente), que sobrepasa el valor obtenido utilizando alginato puro. Este comportamiento fue reportado por H. Huang [?], donde observó que al incorporar carboximetil celulosa en sus hidrogeles de alginato y gelatina, la capacidad de hinchamiento aumentó, atribuyendo ese resultado a la incorporación de grupos altamente hidrófilos como lo son los grupos hidroxilo y carboximetil presentes en la carboximetil celulosa. En este caso, se utilizó celulosa oxidada mediante TEMPO, la cual posee abundantes grupos hidroxilo y carboxilo como la carboximetil celulosa, por lo que se sugiere que estos se incorporaron en la estructura del hidrogel de alginato incrementando la interacción entre la matriz y la solución de cloruro de sodio.

Por último, el comportamiento del óxido de grafeno es bastante interesante, ya que la muestra con 0,1% p/v óxido de grafeno (0,1% p/v GO-SA) posee una capacidad de hinchamiento que supera el valor obtenido con la muestra con 1% p/v de óxido de grafeno (1% p/v GO-SA) en 30 puntos promedio. La explicación de este comportamiento la entrega A. Sirivat tras estudiar la incorporación de grafeno [?] y nanotubos de carbono [?], donde obtuvo este mismo comportamiento en todas las pruebas que realizó tanto mecánicas como eléctricomecánicas, explicando que estos materiales derivados del carbono poseen una alta concentración de grupos funcionales tanto hidrófilos como hidrófobos, en bajas concentraciones (0,1% p/v) los grupos predominantes son los hidrófilos otorgándole más interacción con la solución de cloruro de sodio que les rodea, en cambio, en altas concentraciones (1% p/v) los grupos hidrófobos impiden toda interacción con el medio acuoso polar.

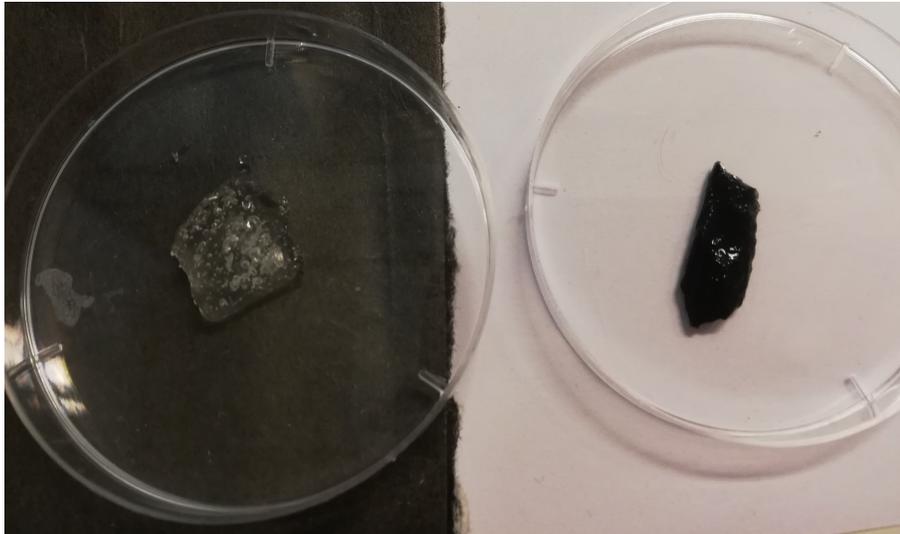
Cabe mencionar que todos los compósitos mantuvieron su estructura durante el estudio de hinchamiento a diferencia del alginato puro que se desintegró, por lo que tanto las nanofibras de celulosa como el óxido de grafeno aportaron rigidez a la estructura. Esto se debe a que los distintos grupos funcionales presentes en las nanofibras de celulosa oxidadas mediante TEMPO y en el óxido de grafeno generan enlaces dentro de la estructura del hidrogel otorgándole más densidad de manera similar a los entrecruzantes iónicos y covalentes.

En la figura 4.6 se puede observar una muestra de alginato de sodio entrecruzado iónica y covalentemente, y un compósito con 0,1% p/v de óxido de grafeno, antes y después del ensayo de hinchamiento. Se puede apreciar claramente que la muestra de alginato se torna transparente debido a la destrucción de los enlaces iónicos en su estructura, liberando el calcio a la solución de cloruro de sodio. También se observa que ambas muestras aumentan sus dimensiones a medida que transcurre el ensayo, debido a la absorción de la solución de cloruro de sodio en la estructura del hidrogel.

Por otro lado, debido a que es necesario liofilizar las muestras antes del ensayo para medir correctamente el cambio de peso debido a la absorción de fluidos, se pudo observar que las muestras presentan una estructura similar a una esponja en vez de un hidrogel.



(a) Antes del Ensayo de Hinchamiento



(b) Después del Ensayo de Hinchamiento

Figura 4.6: A la izquierda se encuentra una muestra de alginato entrecruzado químicamente e iónicamente durante 60 minutos (60-SA) y en la derecha una muestra del compuesto 0,1 % p/v óxido de grafeno y alginato de sodio (0,1 % p/v GO-SA), a) antes del ensayo de hinchamiento, b) después del ensayo de hinchamiento.

4.4. Estudio de Flexión sometido a Campo Eléctrico

4.4.1. Efecto del Tiempo de Entrecruzamiento Iónico en Láminas de Alginato Entrecruzado Químicamente

El primer parámetro a estudiar con el estudio de flexión por campo eléctrico, fue el tiempo de entrecruzamiento iónico de las muestras de hidrogel. Se determinó estudiar láminas de alginato entrecruzado con AAD con un posterior entrecruzamiento iónico con cloruro de calcio 0,1 M por 10, 30 y 60 minutos para determinar el hidrogel con mayor respuesta. Posteriormente, se recortaron rectángulos de 20 mm x 5 mm que se sujetaron con una pinza de madera y se sumergieron en una solución de cloruro de sodio al 0,9 % p/v, para luego hacer circular una corriente de 5 V de manera continua como se explicó en el montaje experimental.

En la figura 4.7 se puede observar la respuesta de los hidrogeles entrecruzados iónicamente con cloruro de calcio 0,1 M a diferentes tiempos, donde el número representa los minutos de entrecruzamiento iónico y la letra H es la condición de la muestra, en este caso hidrogel. Lo primero que se debe mencionar es la poca maleabilidad de las muestras, por lo que se debieron realizar múltiples repeticiones. Sobretodo con las muestras de 10 y 30 minutos de entrecruzamiento iónico, ya que tendían a cortarse con facilidad al momento de manipularlas. Es por ello, que las barras de error en estas muestras son más pronunciadas a diferencia de la muestra con 60 minutos de entrecruzamiento iónico, ya que estas eran más estables y fáciles de manipular.

La respuesta de los hidrogeles se ajustó a una respuesta de primer orden (ecuación 4.1) y se determinaron sus parámetros utilizando el método Cohen-Coon (ecuación 4.2), los cuales se presentan en la tabla 4.1 [?].

$$K = K_{\infty}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.1)$$

Donde K es el ángulo de flexión en el tiempo t, K_{∞} es el ángulo de flexión en el equilibrio, t es el tiempo (min), τ es la constante de tiempo y m es la pendiente en el punto de inflexión de la curva..

$$\tau = \frac{m}{K_{\infty}} \quad (4.2)$$

	Ángulo máximo (deg)	τ (min)
10 SA-H	108	7,7
30 SA-H	64	32
60 SA-H	93	11,6

Tabla 4.1: Parámetros utilizados para la impresión de los hidrogeles.

Se puede observar que la respuesta más rápida se obtiene con el alginato entrecruzado iónicamente durante 10 minutos, además presenta el mayor ángulo de flexión en 108 grados aproximadamente en el minuto 25 de la prueba. Estos resultados eran esperables ya que su estructura es la más flexible y permite que los iones del hidrogel puedan moverse con facilidad dentro de la estructura [?, ?, ?].

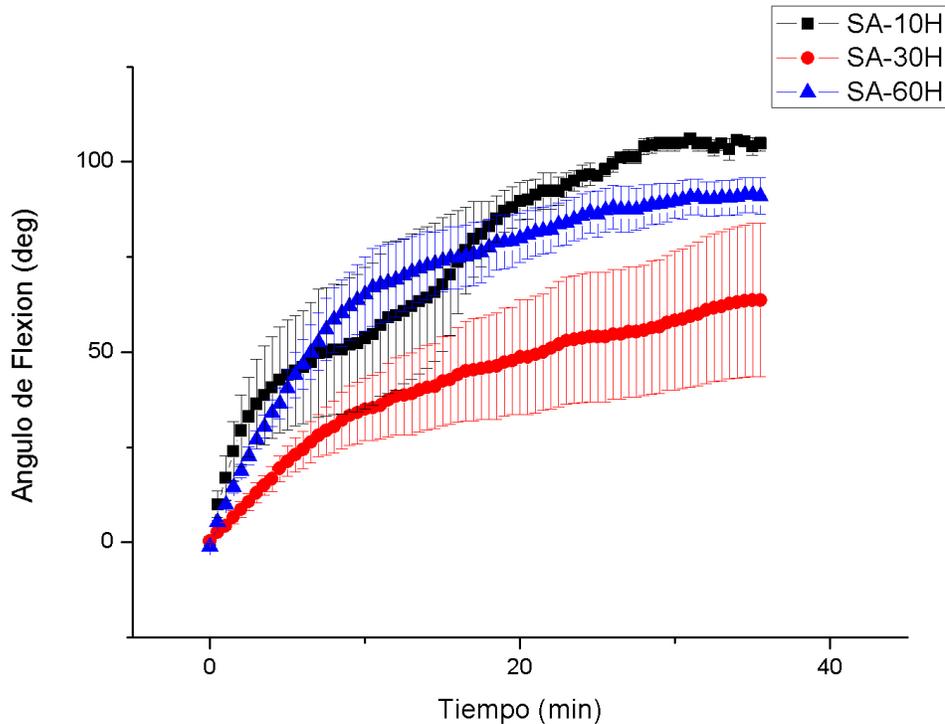


Figura 4.7: Respuesta de hidrogeles de alginato de sodio bajo un campo eléctrico de 5 V, con distintos tiempos de curación con cloruro de calcio 0,1 M.

En cuanto a la muestra de alginato entrecruzado iónicamente durante 30 minutos, posee grandes barras de error ya que esta fue la muestra que tuvo resultados más dispares entre sí, aunque todos ellos siempre se mantuvieron por debajo de las otras dos curvas. Este comportamiento podría deberse a un conjunto de variables que actúan de forma inversa, ya que por un lado el tratamiento con cloruro de calcio aportaría con iones calcio que ayudan al movimiento interno de los iones en la estructura, aunque por otro lado se obtiene un hidrogel más rígido y compacto por lo que disminuye el movimiento de la estructura [?].

En el caso del alginato entrecruzado iónicamente durante 60 minutos se observa que su ángulo de flexión se encuentra en medio de las otras dos curvas como se acaba de mencionar es posible que el tiempo empleado en el entrecruzamiento con cloruro de calcio tenga un óptimo. De hecho, Z. Gang [?] estudio el efecto de la concentración del cloruro de calcio en el entrecruzamiento del alginato de sodio y su efecto en la electrorespuesta del hidrogel, reportando que se obtiene un máximo ángulo al utilizar una concentración de 0,9 mg/mL de cloruro de calcio ya que con esas condiciones se obtiene un entrecruzamiento total del hidrogel. Así que es posible, especular que al aumentar el tiempo de exposición con la solución de cloruro de calcio, se aumente el porcentaje de entrecruzamiento y por ende, los canales iónicos que permiten el desplazamiento de las cargas.

4.4.2. Efecto del Tiempo de Entrecruzamiento Iónico en Láminas de Alginato Entrecruzado Químicamente y Liofilizado

Dados los resultados anteriores, se decide repetir el ensayo cambiando las condiciones. Debido a varios problemas de almacenamiento y manipulación de las muestras, se liofilizaron los hidrogeles luego de su entrecruzamiento químico con AAD. De esta forma, se elimina como variable la deshidratación de los hidrogeles que podría afectar en los resultados. Además de permitir un mayor control con el posterior tratamiento con cloruro de calcio.

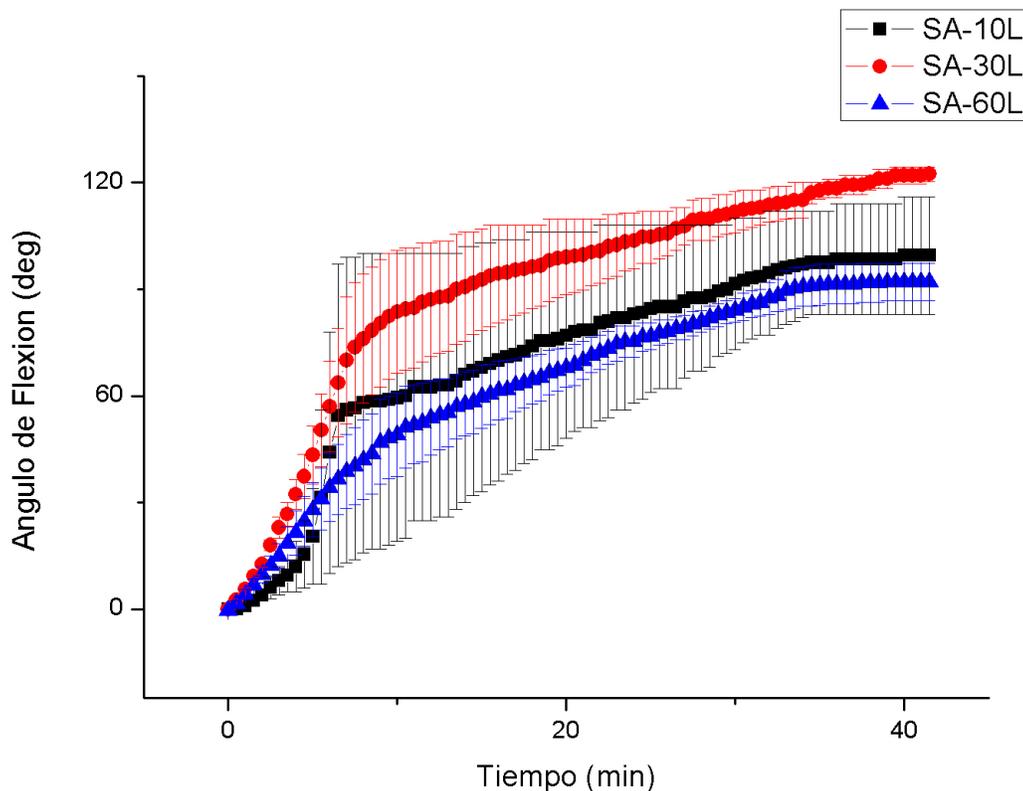


Figura 4.8: Respuesta de hidrogeles de alginato de sodio liofilizados bajo un campo eléctrico de 5 V, con distintos tiempos de curación con cloruro de calcio 0,1 M.

En la figura 4.8 se pueden observar los resultados obtenidos al cambiar el protocolo de las muestras, donde el número representa los minutos de entrecruzamiento iónico y la letra L es la condición de la muestra, en este caso liofilizado. Esta vez la muestra de alginato con curado de 10 minutos presentó un comportamiento errático en las mediciones, obteniendo barras de error de hasta 60 grados de diferencia. Esto puede deberse al hecho de que las muestras de alginato son hidratadas con la solución de cloruro de calcio con el que se está realizando el curado, por lo que las muestras de 10 minutos no alcanzan a absorber su capacidad máxima de agua dentro de la estructura, ya que como se presentó, el alginato alcanza su máxima absorción de agua cerca de los 30 minutos de exposición. Este factor es importante, ya que como se explicó anteriormente el movimiento de flexión del hidrogel está determinado por la

absorción y liberación de líquido en su interior. Al haber una escasez de líquido su flexión es menor al exponerlo bajo un campo eléctrico, es por ello que pasado los 30 minutos de exposición el hidrogel ha absorbido suficiente líquido para presentar un comportamiento más estable.

Por otro lado, al sumergir el alginato solo 10 minutos en la solución con cloruro de calcio, el hidrogel no alcanza a entrecruzar completamente por lo que se obtiene un material poco maleable y bastante frágil. Por este mismo motivo, se observan respuestas dispares del material al exponerlo en un campo eléctrico, ya que cualquier mal manejo del hidrogel provocará que este presente una imperfección que afecte su respuesta.

Es por ello que se presenta la figura 4.9 donde se puede apreciar el gráfico anterior sin la muestra de alginato curado de 10 minutos, ya que sus barras de error dificultan el análisis de los demás datos.

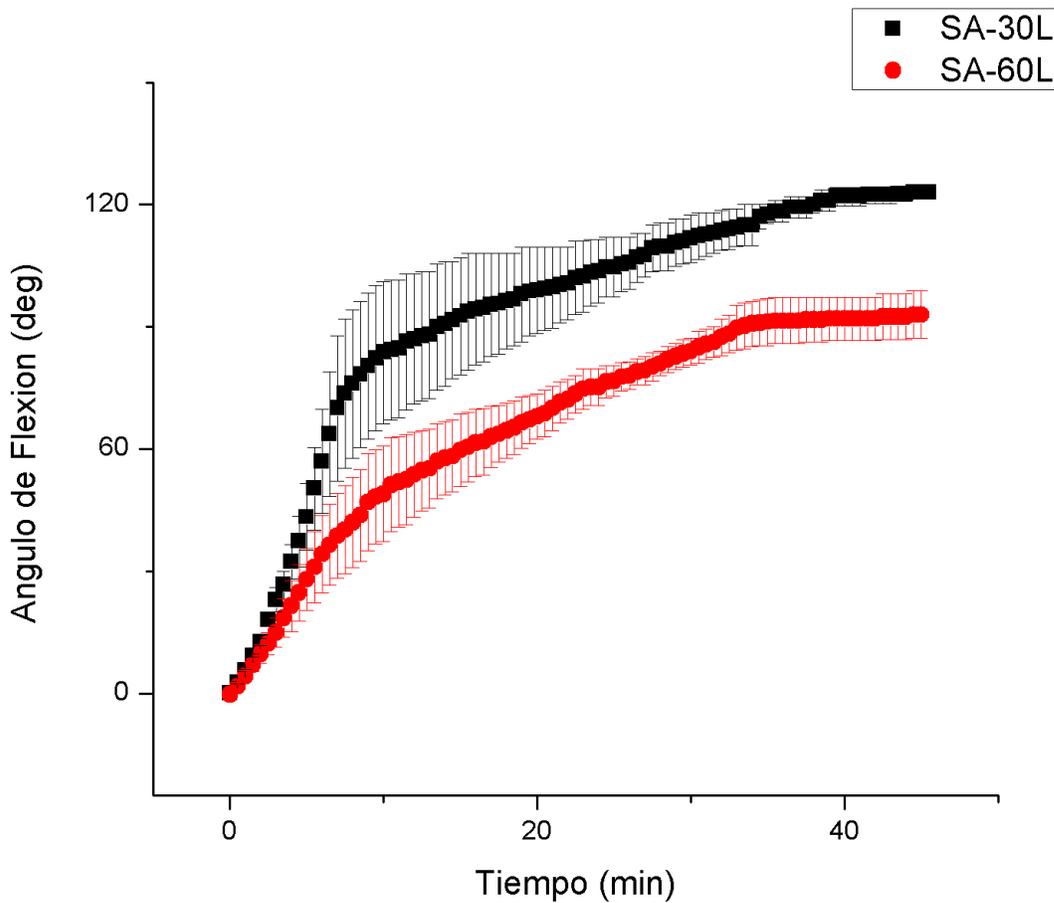


Figura 4.9: Respuesta de hidrogeles de alginato de sodio liofilizados bajo un campo eléctrico de 5 V, con distintos tiempos de curación con cloruro de calcio 0,1 M.

Esta vez se observa que la curva de alginato curado 30 minutos posee una respuesta mayor que el alginato curado durante 60 minutos. Dado que las muestras están liofilizadas y se humectan a medida que se curan con la solución de cloruro de calcio es posible que el proceso de entrecruzamiento iónico sea más rápido utilizando el alginato liofilizado en vez de sumergir las muestras humectadas en la solución entrecruzante, por lo que esta vez el tiempo óptimo estaría más cercano a los 30 minutos de exposición. De esta manera, el alginato curado 60 minutos poseería un exceso de calcio en su estructura, lo cual obstaculiza el movimiento de los iones en presencia de un campo eléctrico, sin mencionar que su estructura es más rígida que el alginato curado durante 30 minutos.

Finalmente, se decide utilizar como metodología para los compósitos el entrecruzamiento iónico de 60 minutos ya que permite un mejor manejo del hidrogel, a pesar de obtener una respuesta menor que la muestra con 30 minutos de entrecruzamiento iónico.

4.4.3. Efecto del Procesamiento de las Láminas de Alginato

Lo siguiente es observar si la respuesta electromecánica del hidrogel cambia si es procesado de una manera diferente, para ello se procedió a imprimir la solución de alginato entrecruzado químicamente con AAD. Se tomaron muestras de 20 mm x 5 mm igual que las muestras anteriores, para luego entrecruzarlo iónicamente con cloruro de calcio 0,1 M durante 60 minutos.

Los resultados se presentan en la figura 4.10. Primeramente, se puede apreciar que la respuesta del alginato sin liofilizar (SA-60H) e hidrogel liofilizado (SA-60L) presentan un comportamiento similar e incluso alcanzan el mismo ángulo máximo a los 30 minutos de exposición a un campo eléctrico de 5 V [?].

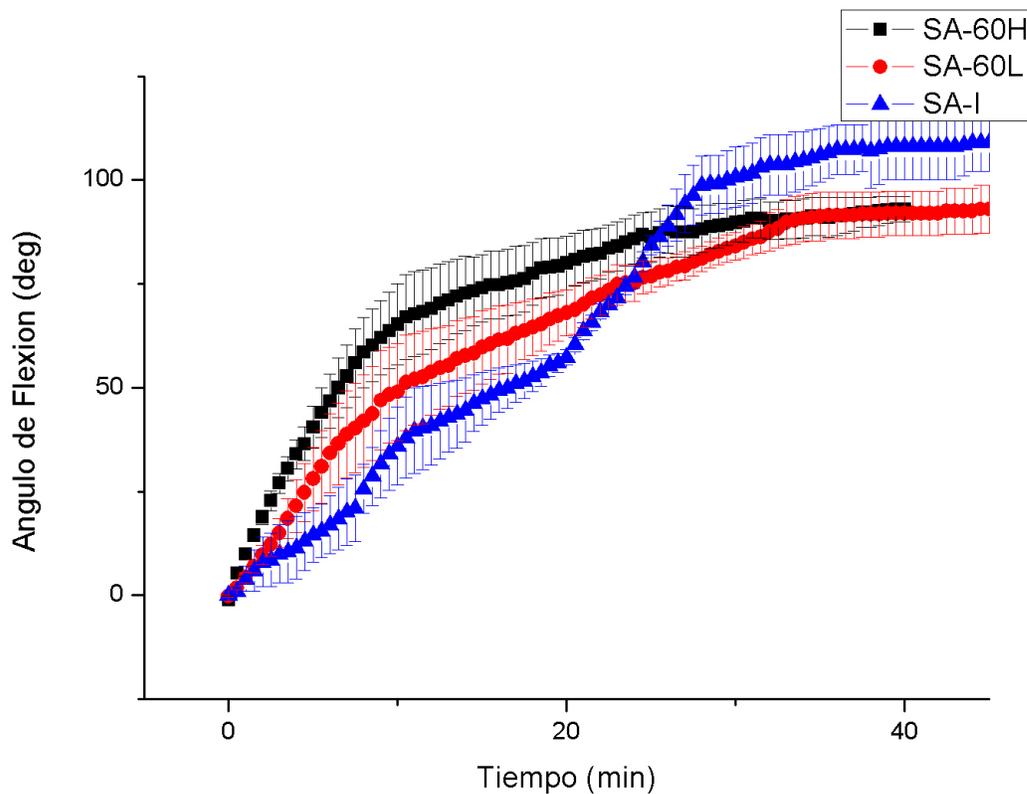


Figura 4.10: Respuesta de hidrogeles de alginato de sodio liofilizados bajo un campo eléctrico de 5 V, con distintos tiempos de curación con cloruro de calcio 0,1 M.

En cuanto a la respuesta del hidrogel impreso se puede observar que posee un comienzo más lento que las otras dos muestras, aunque en el minuto 20 de exposición presenta un punto de inflexión y su respuesta aumenta 18 grados en comparación al máximo de las otras curvas. El hecho de presentar una respuesta máxima de mayor magnitud se puede explicar por la uniformidad de su estructura que le permite una interacción más fluida de los grupos ionizables, tal como reportó A. Kaynak [?].

Por otro lado, los primeros 20 minutos en que la muestra impresa presenta una respuesta más lenta, puede explicarse por el cambio de espesor de las láminas impresas, ya que estas eran entre 0,5 a 1 mm más gruesas que las láminas de hidrogel (SA-60H y SA-60L). Algunos estudios han reportado que las dimensiones del hidrogel afectan directamente la intensidad de su respuesta [?, ?], donde se ha observado que el duplicar el espesor disminuye hasta a la mitad la respuesta obtenida, aunque la relación no es lineal como se puede observar en la ecuación 1.1 presentada anteriormente.

A pesar, de conocer este antecedente no se pudo disminuir el espesor de las muestras impresas, ya que al disminuir las capas de impresión, su posterior manejo de extracción tras realizar la liofilización era dificultoso y el material se destruía.



Figura 4.11: En la parte superior una lámina de alginato entrecruzado con AAD y curado con cloruro de calcio por 60 minutos antes de realizar la prueba de flexión, en la parte inferior la misma muestra posterior al ensayo.

Por otro lado, se observó en todas las muestras utilizadas en este estudio que al terminar de aplicar el campo eléctrico y extraerlas del montaje, sus dimensiones aumentaron visiblemente. Tal como se muestra en la figura 4.11, donde en la parte superior se observa una lámina de alginato de sodio luego de ser tratada con cloruro de calcio y en la parte inferior se encuentra la misma muestra luego del estudio de flexión con campo eléctrico. Se observó que sus dimensiones aumentaron de 20 mm x 5 mm x 1 mm a 25 mm x 7 mm x 2 mm aproximadamente en todas las muestras, lo cual se debe al hinchamiento natural del hidrogel al estar sumergido en una solución de cloruro de sodio, al igual que la prueba de hinchamiento. Además se aprecia que el hidrogel ha cambiado de color, pasando de un color blanco a uno casi traslúcido. Esto último se puede explicar por la liberación de los iones calcio durante el ensayo, ya que al aplicar un campo eléctrico los enlaces iónicos se rompen con mayor facilidad permitiendo que los iones se muevan libremente por la estructura hasta finalmente salir de esta misma. Tal como lo explicó A. Sirivat [?] cuando estudió el efecto de entrecruzar el alginato de manera iónica y covalente.

Otra observación que se realizó durante la realización del ensayo, fue el cambio de pH que presenta la solución conductora debido a la hidrólisis del agua y la electrólisis del cloruro de sodio debido a la corriente ejercida. Ambas reacciones cambian el pH de la solución, en el cátodo se libera hidrógeno y en el ánodo se libera oxígeno y cloro. De esta manera, en el cátodo se obtiene un pH cercano a 9 y en el ánodo uno cercano de 5. Bien es sabido que los hidrogeles que responden al campo eléctrico, lo hacen debido a los grupos funcionales que son ionizables, al igual que los hidrogeles que responden al pH. Por lo que, la respuesta observada en este estudio también se explica por este fenómeno, así las láminas de alginato al ser un hidrogel aniónico, este aumentará su volumen cuando el pH de la solución circundante sea superior a 7 [?]

4.4.4. Efecto de la Incorporación de Nanofibras de Celulosa Oxidada por TEMPO

Una vez determinado el tiempo de entrecruzamiento iónico (60 minutos) para todas las muestras, se procedió a realizar hidrogeles con un porcentaje de nanofibras de celulosa oxidada por TEMPO. Se consideró únicamente incorporar 1 % y 5 % v/v de nanofibras, ya que esos son los porcentajes utilizados en estudios realizados [?].

El estudio de flexión se realizó con el mismo montaje experimental explicado en el punto 3.2 utilizando 5 V, para ambas muestras de hidrogel con nanofibras de celulosa. En la figura 4.12 se puede apreciar que ambas muestras con nanofibras de celulosa alcanzan su ángulo máximo aproximadamente a los 20 minutos de exposición, en comparación a la muestra de alginato que lo logra a los 25 minutos. Este comportamiento también se observó en la curva de absorción, donde las muestras con nanofibras de celulosa alcanzaron su capacidad máxima antes que las láminas de alginato puras. Confirmando que el movimiento de flexión de las láminas está directamente relacionado con la capacidad de absorción de los hidrogeles.

En cuanto a la explicación de que las muestras con nanofibras de celulosa posean un ángulo mayor es debido a el aumento de grupos ionizables en su estructura gracias a las nanofibras oxidadas, ya que como se ha reportado el proceso de oxidación por TEMPO le entrega grupos carboxilos [?].

A pesar que ambas láminas de alginato con nanofibras llegan prácticamente al mismo ángulo máximo, se puede observar que la muestra con 5 % v/v de nanofibras (5 % CNF-SA) de celulosa posee una respuesta más rápida. La explicación de este comportamiento es debido a los grupos ionizables como se acaba de mencionar, ya que al aumentar su cantidad, también aumenta la interacción de ellos con la solución conductora cuando se encuentra bajo un campo eléctrico.

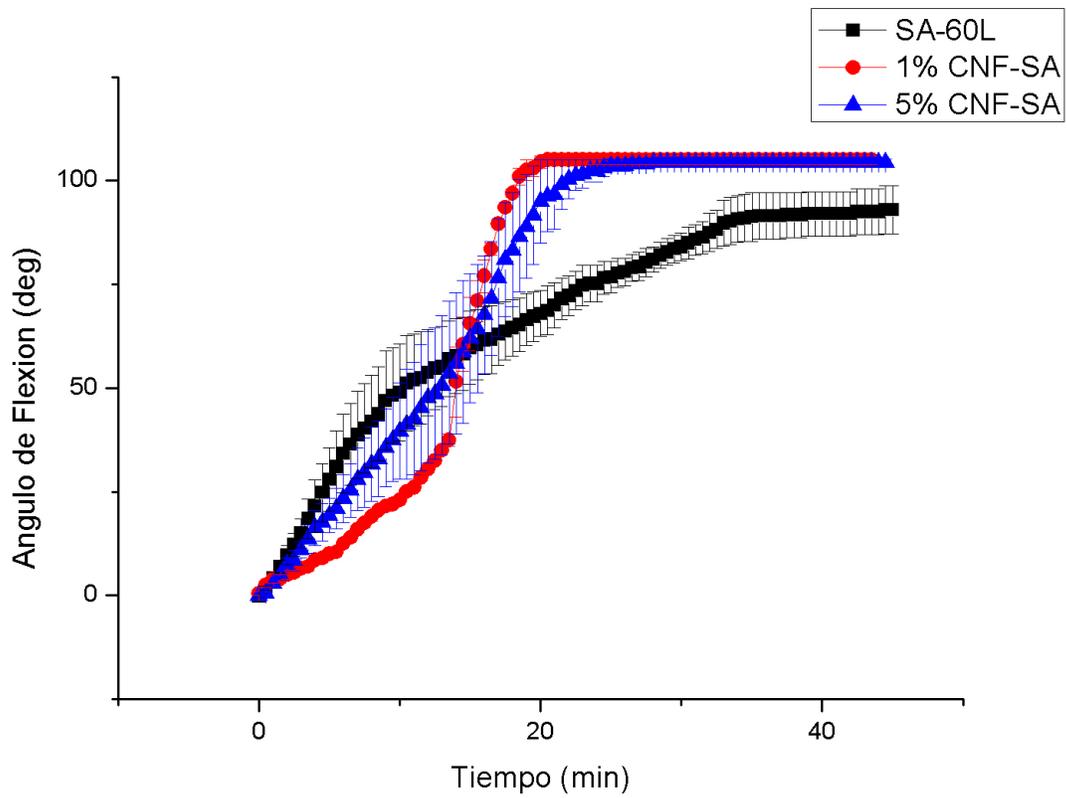


Figura 4.12: Respuesta de hidrogeles de alginato de sodio liofilizados bajo un campo eléctrico de 5 V, con distintos tiempos de curación con cloruro de calcio 0,1 M.

4.4.5. Efecto de la Incorporación de Óxido de Grafeno

Se estudio la respuesta de hidrogeles con óxido de grafeno ante un campo eléctrico utilizando el montaje experimental explicado en el punto 3.2. Los resultados son presentados en la figura 4.13, en el gráfico se observa el mismo comportamiento que en la curva de absorción, nuevamente confirmando la directa relación entre la absorción de líquidos y la respuesta ante el campo eléctrico.

Por otra parte, A. Sirivat reportó el mismo comportamiento utilizando grafeno en láminas de gelatina [?], así como también utilizando nanotubos de carbono en láminas de gelatina [?]. Explicando que en ambos casos al utilizar una concentración de 1% se observa una obstrucción entre los iones del hidrogel y la solución conductora, ya que tanto los nanotubos como el grafeno actúan como un entrecruzante en la estructura del hidrogel aumentando la rigidez y cerrando los canales iónicos.

En cambio, al utilizar una concentración de 0,1% v/v tanto el grafeno como los nanotubos aumentan la polaridad del hidrogel. En el caso del óxido de grafeno este fenómeno es aún más notorio debido a los distintos grupos funcionales que posee, ya que estos aumentan la interacción del hidrogel con el medio conductor.

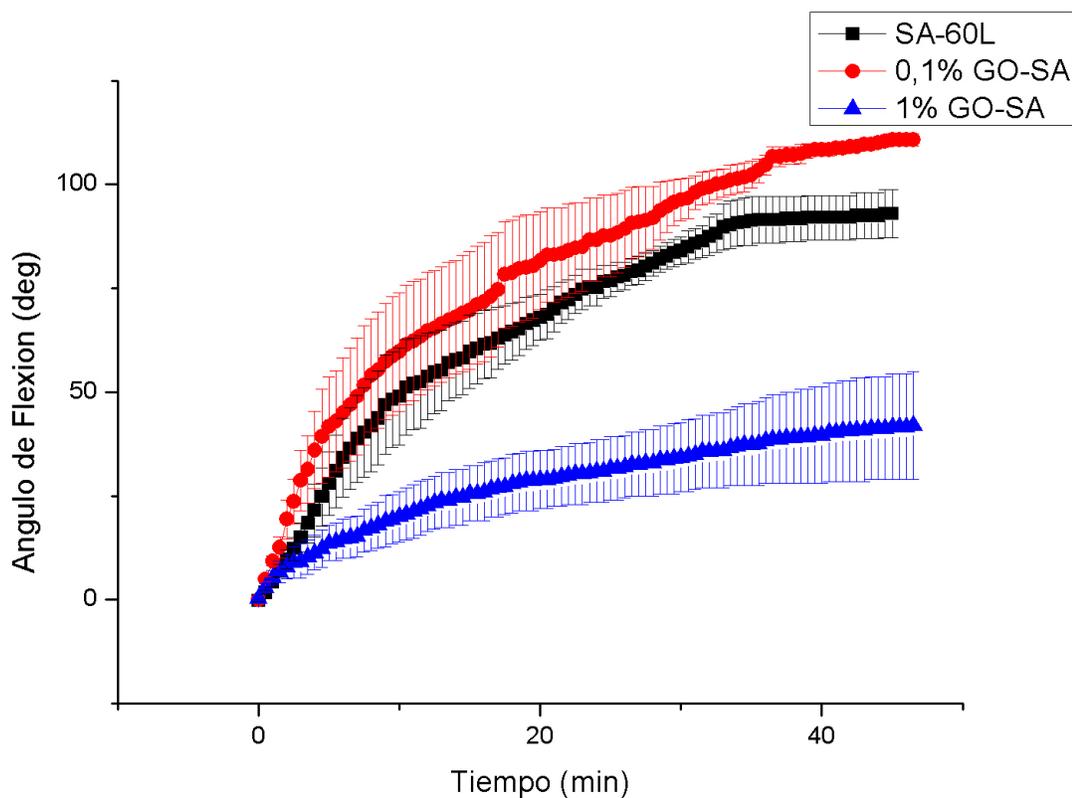


Figura 4.13: Respuesta de hidrogeles de alginato de sodio liofilizados bajo un campo eléctrico de 5 V, con distintos tiempos de curación con cloruro de calcio 0,1 M.

4.4.6. Comparación entre los Compósitos

Por último, en la figura 4.14 se presentan las muestras con mejores resultados. Donde se observa que la incorporación de nanofibras de celulosa y óxido de grafeno aumentan la respuesta del hidrogel ante un campo eléctrico en comparación al hidrogel de alginato puro.

El hecho de que ambos compósitos posean una respuesta más elevada que el alginato puro es debido a los grupos carboxi presentes tanto en las nanofibras oxidadas como en el óxido de grafeno. Por otro lado, el comportamiento de estas muestras es distinto debido a la proporción y ubicación de estos mismos grupos en la estructura del hidrogel.

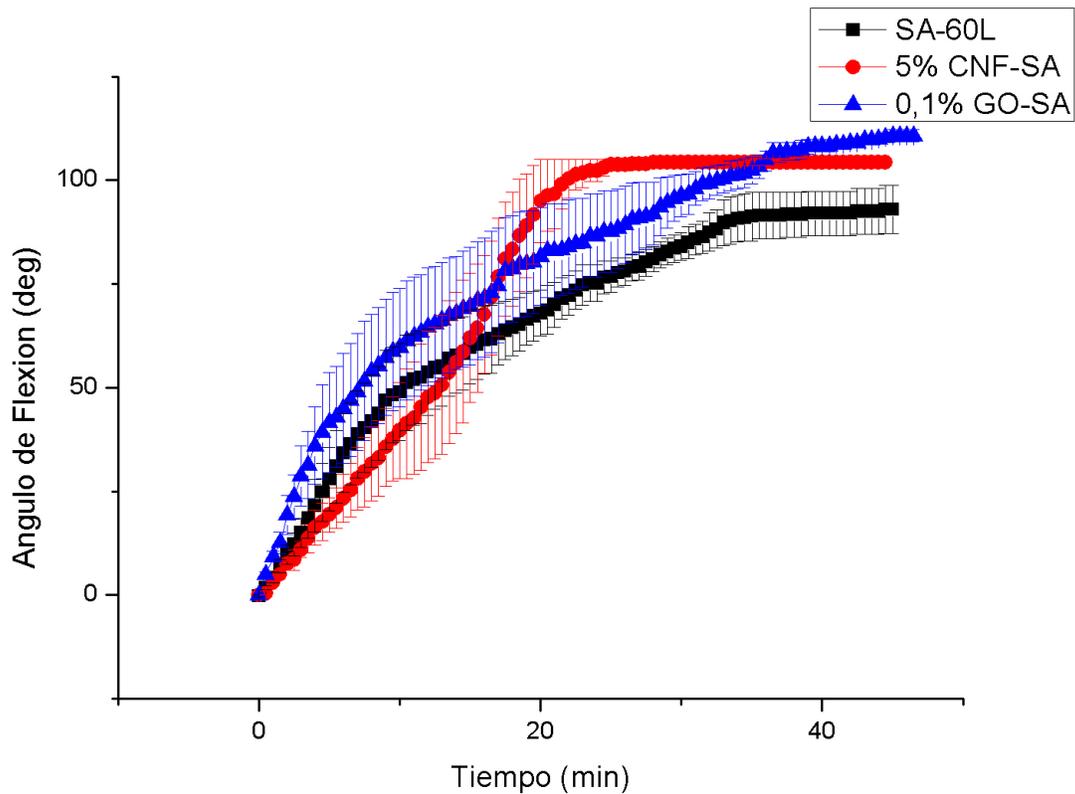


Figura 4.14: Respuesta de hidrogeles de alginato de sodio liofilizados bajo un campo eléctrico de 5 V, con distintos tiempos de curación con cloruro de calcio 0,1 M.

Conclusiones y Proyecciones

Se logran realizar tres procedimientos diferentes para la obtención de láminas de alginato entrecruzado químicamente con ADD e iónicamente con cloruro de calcio, estos son: hidrogel, hidrogel liofilizado, hidrogel impreso y liofilizado. En el primer procedimiento se obtienen láminas de hidrogel inestables, en la segunda se forman aerogeles que luego se humectan, y en la tercera se imprime un patrón que luego es liofilizado y humectado. Además se incorporó óxido de grafeno y nanofibras de celulosa oxidada mediante TEMPO a las láminas de alginato para estudiar su efecto en la respuesta del hidrogel ante un campo eléctrico.

En el espectro FTIR se observó la presencia de los grupos carboxi, éter, aromáticos e hidroxilos en las muestras con óxido de grafeno, confirmando su presencia en la muestra y descartando la posibilidad de tener grafito.

Se realizó un estudio de capacidad de absorción de los hidrogeles, en la cual se observó que los hidrogeles con 1% y 5% de nanofibras de celulosa, junto con el hidrogel con 0,1% de óxido de grafeno presentan una mejora de 10 g/g en comparación al alginato puro.

En cuanto al tipo de procesamiento de las láminas de alginato se pudo observar que el liofilizar las muestras no afecta de manera considerable en la respuesta del hidrogel en un campo eléctrico. Por otro lado, la impresión del material obtuvo resultados que no son concluyentes ya que existieron otras variables que afectaron los resultados, por lo que en estudios posteriores se puede estudiar el efecto de cambiar los patrones de impresión y espesor.

En los estudios de flexión se pudo observar que los hidrogeles con nanofibras de celulosa oxidada mediante TEMPO en el minuto 14 presenta una inflexión en su comportamiento acelerando su respuesta hasta obtener un ángulo de flexión 10 grados superior que el alginato. También se observó que la incorporación de óxido de grafeno en bajas concentraciones aumenta la respuesta del hidrogel entre 5 a 10 grados durante todo el periodo de estudio, presentando así un tiempo de respuesta de al menos 2 minutos menos que el alginato.

Dado los resultados obtenidos, se concluye que la incorporación de nanofibras de celulosa oxidada mediante TEMPO y el óxido de grafeno en bajas concentraciones aumenta la respuesta del hidrogel en un campo eléctrico, por lo que en trabajos posteriores se puede estudiar la proporción máxima de estos materiales para obtener óptimo en la respuesta del hidrogel.

Bibliografía

- [1] Debashish Roy, Jennifer N. Cambre, B. S. S. (2010) Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials, *Progress in Polymer Science*, vol 35 (1-2), .
- [2] V.F. Cardoso, C. R. and Lanceros-Mendez, S. (2017) *Bioinspired Materials for Medical Applications*, Woodhead Publishing, Braga, Portugal 1st edition.
- [3] Seyed M. Mirvakili, I. W. H. (2017) *Artificial Muscles: Mechanisms, Applications, and Challenges*, *Advanced Materials*, vol 30, .
- [4] Tissaphern Mirfakhrai, John D. W. Madden, R. H. B. (2007) Polymer artificial muscles, *Materials Today*, vol 10 (4), .
- [5] Zanardi, R. S. T. (2014) *Intrinsically Conducting Polymers*, Springer, vol 53, .
- [6] Lirong Kong, W. C. (2014) Carbon Nanotube and Graphene-based Bioinspired Electrochemical Actuators, *Advanced Materials*, vol 26, .
- [7] Ron Pelrine, Roy Kornbluh, Q. P. J. J. (2000) High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100, *Science*, vol 287, .
- [8] Chao Yang, Wei Wang, C. Y. R. X. X.-J. J. Z. L. L.-Y. C. (2015) Hydrogel Walkers with Electro-Driven Motility for Cargo Transport, *Scientific Reports*, 5:13622, .
- [9] Hongjie Dai, Shiyi Ou, Y. H. Z. L. H. H. (2017) Enhanced swelling and multiple-responsive properties of gelatin/sodium alginate hydrogels by the addition of carboxy-methyl cellulose isolated from pineapple peel, *Springer*, vol 25 (1), .
- [10] Thawatchai Tungkavet, Nispa Seetapan, D. P. A. S. (2015) Graphene/gelatin hydrogel composites with high storage modulus sensitivity for using as electroactive actuator: Effects of surface area and electric field strength, *Polymer*, vol 70, .
- [11] Yuda Wu, Gang Zhao, C. L. Y. F. X. L. (2017) Effect of calcium chloride concentration on output force in electrical actuator made of sodium alginate gel, *Materials Science and Engineering*, vol 284, .
- [12] Watchara Sangwan, Karat Petcharoen, N. P. W. L. A. S. (2016) Electrically responsive materials based on polycarbazole/sodium alginate hydrogel blend for soft and flexible actuator application, *Carbohydrate Polymers*, vol 151, .58

- [13] Koki Sano, Yasuhiro Ishida, T. A. (2018) Synthesis of Anisotropic Hydrogels and Their Applications, *Angewandte Chemie*, vol 57 (10), .
- [14] Richter, A. (09, 2009) Hydrogels for Actuators, Vol. 6, , .
- [15] Murdan, S. (2003) Electro-responsive drug delivery from hydrogels, *Journal of Controlled Release*, vol 92, .
- [16] K. Haraguchi, K. Murata, T. T. (2011) Stimuli-Responsive Nanocomposite Gels and Soft Nanocomposites Consisting of Inorganic Clays and Copolymers with Different Chemical Affinities, *Macromolecules*, vol 45, 385-391, .
- [17] M.L. O'Grady, P.-L. Kuo, K. P. (2009) Optimization of Electroactive Hydrogel Actuators, *ACS Applied Materials Interfaces*, vol 2, 343-346, .
- [18] Ionov, L. (2014) Hydrogel-based actuators: possibilities and limitations, *Materials Today*, vol 17 (10), .
- [19] Qingye Liu, Ziyue Dong, Z. D. Z. H. D. Y. Y. H. N. A.-W. L. (2018) Electroresponsive Homogeneous Polyelectrolyte Complex Hydrogels from Naturally Derived Polysaccharides, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol 6, .
- [20] Daniel Morales, Etienne Palleau, M. D. D. and Velez, O. D. (2014) Electro-actuated hydrogel walkers with dual responsive legs, *Soft Matter*, vol 10, 1337, .
- [21] Megan L. O'Grady, Po-ling Kuo, K. K. P. (2010) Optimization of Electroactive Hydrogel Actuator, *Applied Materials and Interfaces*, vol 2 (2), .
- [22] A. Sydney Gladman, Elisabetta A. Matsumoto, R. G. N. L. M. J. A. L. (2016) Biomimetic 4D printing, *Nature Materials*, vol 15, .
- [23] Ali Zolfagharian, Abbas Z. Kouzani, S. Y. K. B. N.-N. A. K. (2017) Development and analysis of a 3D printed hydrogel soft actuator, *Sensors and Actuators A*, vol 165, .
- [24] Jaehwan Kim, Nianguai Wang, Y. C. (2007) Electroactive-paper actuator made with cellulose/NaOH/urea and sodium alginate, *Cellulose*, vol 14 (3), .
- [25] Richard E. J. Forster, Frank Thurmer, C. W. A. W. L. W. M. G. J. P. J.-P. B. A. L. L. (2010) Characterisation of physico-mechanical properties and degradation potential of calcium alginate beads for use in embolisation, *Mater Med.*, vol. 21, 2243-2251, .
- [26] P. Hiamtup, A. Sirivat, A. J. (2008) Electromechanical response of a soft and flexible actuator based on polyaniline particles embedded in a cross-linked poly(dimethyl siloxane) network, *Materials Science Engineering*, vol 28, 1044-1051, .
- [27] Giannini, Cristina; Roani, R. (2008) *Diccionario de restauración y diagnóstico*, Editorial NEREA, San Sebastian, España 1st edition.
- [28] Jing Shang, Zhengzhong Shao, X. C. (2008) Chitosan-based electroactive hydrogel,

Polymers, vol 49, .

[29] Palacios, M. G. V. (2018) Producción y caracterización de nanofibras de celulosa desde diferentes especies de Eucalyptus para biomateriales en base de celulosa, Tesis para optar al título de Magister en Ciencias Forestales. Universidad de Concepción. Facultad de Ciencias Forestales, Concepción, Chile, .

[30] Siro, I.; Plackett, D. (2010) Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials, *Cellulose*, vol 17, 459-494, .

[31] Saito, T.; Kimura, S. N. Y. I. A. (2007) Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*, vol 8, 2485-2491, .

[32] Ruilin Tanga, Zhiming Yua, S. R. Y. Z. (2018) Coupling chitosan and TEMPO-oxidized nanofibrillated cellulose by electrostatic attraction and chemical reaction, *Carbohydrate Polymers*, vol 202, 84-90, .

[33] Zhang, L., Wang, Z., Xu, C., Li, Y., Gao, J., Wang, W., and Liu, Y. (2011) High-strength graphene oxide/polyvinyl alcohol composite hydrogels, *Mater. Chem.*, vol 21(28), 10399-10406, .

[34] Hummers W, O. R. (1958) Preparation of graphitic oxide, *Am. Chem. Soc.*, vol 80, 1339-1349, .

[35] Dreyer, D. R.; Todd, D. B. C. W. (2014) Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, vol 43, 5288-5301, .

[36] Hummers, W. S. and Offeman, R. E. (1958) Preparation of Graphitic Oxide, *Am. Chem. Soc.*, vol 80 (6), .

[37] Daehoon Han, Cindy Farino, C. Y. T. S. D. B. W. C. J. W. F. H. L. (2018) Soft Robotic Manipulation and Locomotion with a 3D Printed Electroactive Hydrogel, *Applied Materials and Interfaces*, vol 10, .

[38] ThermoFisher (2018) Carbodiimide Crosslinker Chemistry [en línea] <<https://www.thermofisher.com/science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/pierce-protein-methods/carbodiimide-crosslinker-chemistry.html>>, Consultado: 14 de abril, .

[39] Zengshe Liu, P. C. (2000) Multilayer Hydrogels as Muscle-Like Actuators, *Advanced Materials*, vol 12 (4), .

[40] Lorenzo Migliorini, Tommaso Santaniello, Y. Y. C. L. P. M. (2016) Low-voltage electrically driven homeostatic hydrogel-based actuators for underwater soft robotics, *Sensors and Actuators B*, vol 228, .

[41] Endong Zheng, Qifeng Dang, C. L. B. F. J. Y. Z. Y. H. Z. (2016) Preparation and evaluation of adipic acid dihydrazide cross-linked carboxymethyl chitosan microspheres for copper ion adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 502, 34-43, .

[42] Bindumadhavan, K., Srivastava, S., and Srivastava, I. (2013) Green Synthesis of Graphene, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol 13(6), .

[43] Thawatchai Tungkavet, Nispa Seetapan, D. P. A. S. (2015) Electromechanical properties of multi-walled carbon nanotube/gelatin hydrogel composites: Effects of aspect ratios, electric field, and temperature, *Materials Science and Engineering C*, vol 46, .

[44] Wissawin Kunhornsup, A. S. (2012) Physically cross-linked cellulosic gel via 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid and its electromechanical responses, *Sensors and Actuator A*, vol 175, .

[45] Bin Yang, Meiyun Zhang, Z. L. J. T. J. L. S. S. X. D. L. W. P. L. Q. Z. (2019) Comparative study of aramid nanofiber (ANF) and cellulose nanofiber (CNF), *Carbohydrate Polymers*, vol 208, 372-381, .

Capítulo 5

Anexos

5.1. Espectros FTIR

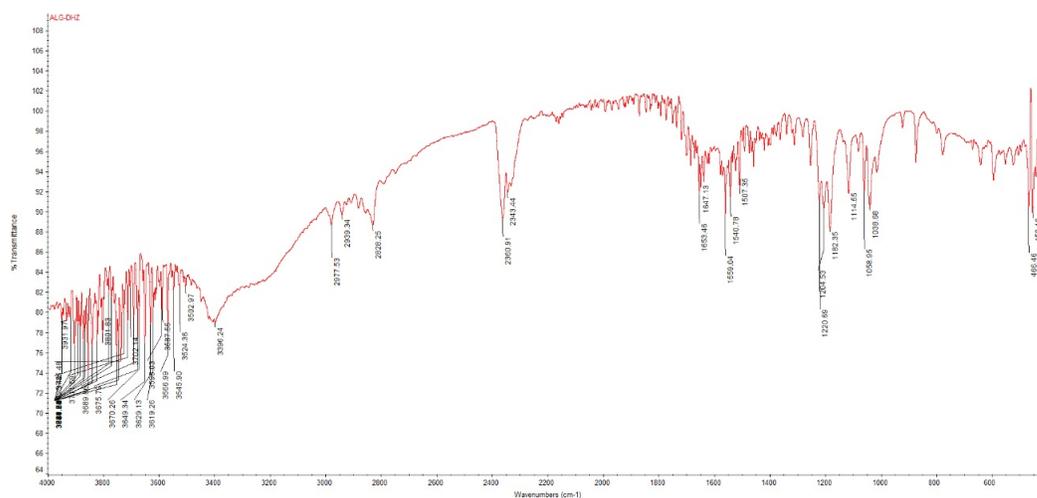


Figura 5.1: Espectro FTIR de una lámina de alginato entrecruzado con ADD.

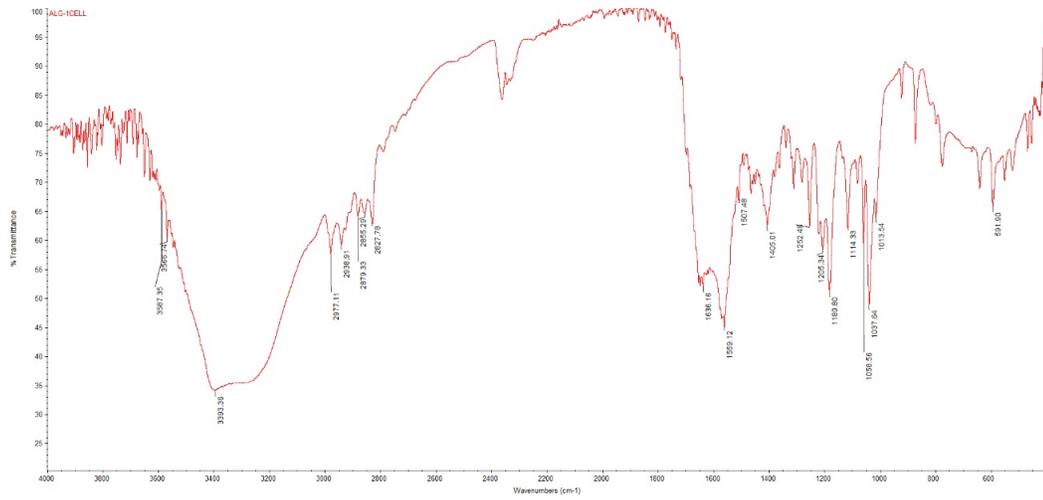


Figura 5.2: Espectro FTIR de una lámina de alginato con 1% de nanofibras de celulosa TEMPO.

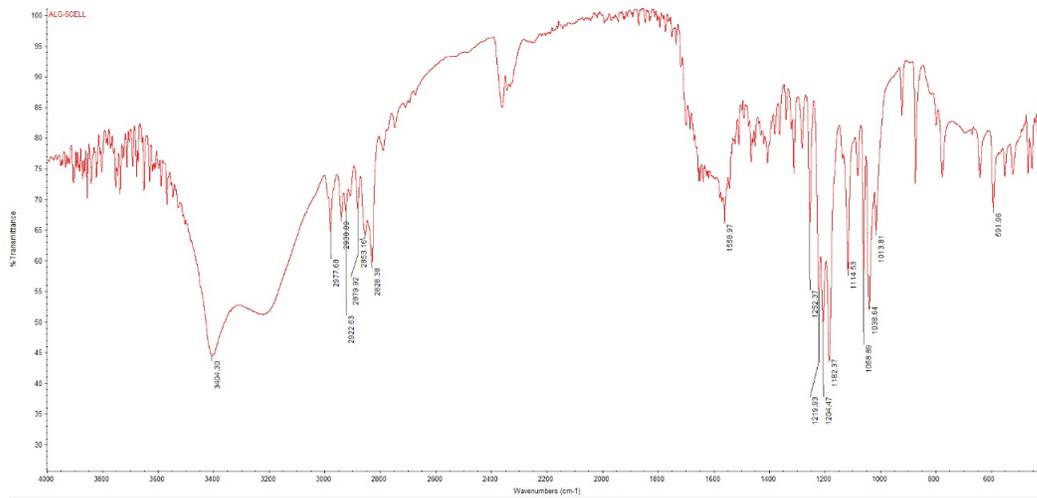


Figura 5.3: Espectro FTIR de una lámina de alginato con 5% de nanofibras de celulosa TEMPO.

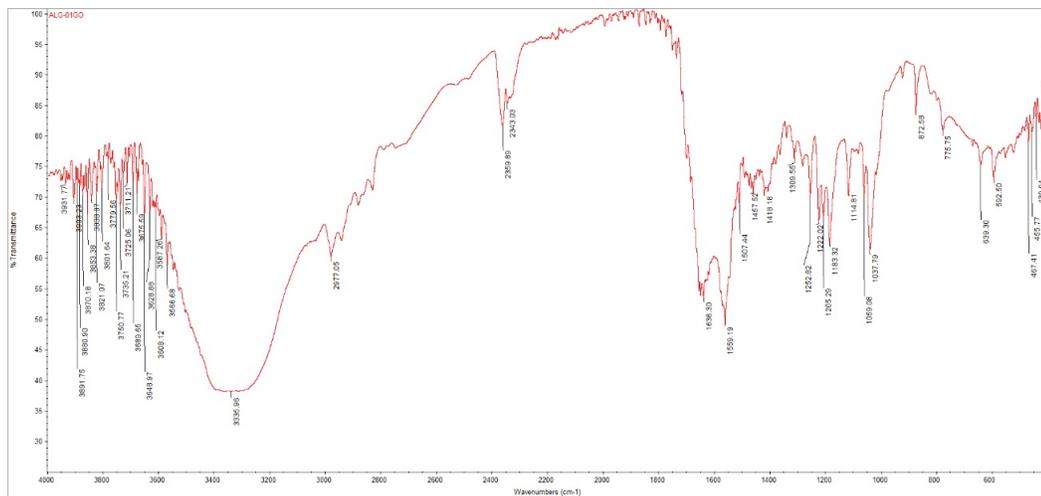


Figura 5.4: Espectro FTIR de una lámina de alginato con 0,1 % de óxido de grafeno.

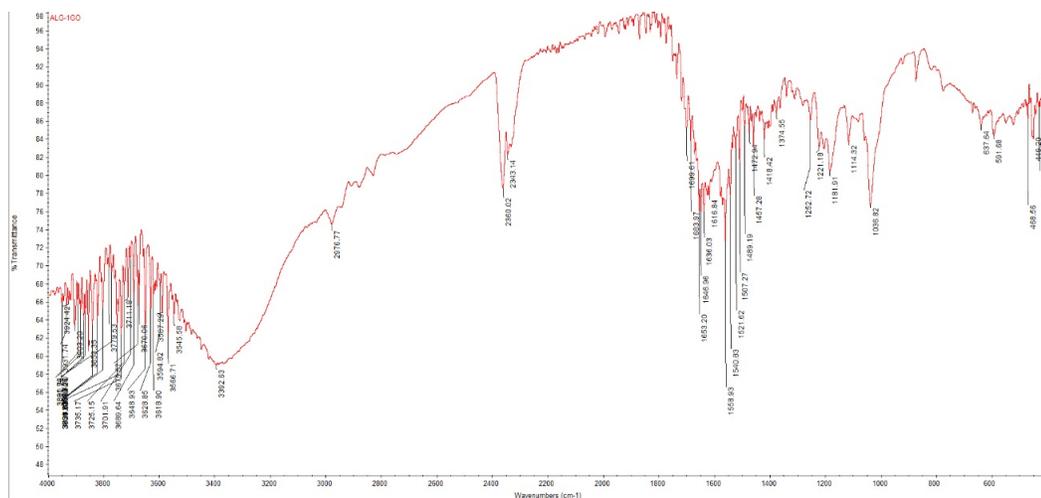


Figura 5.5: Espectro FTIR de una lámina de alginato con 1 % de óxido de grafeno.

5.2. Datos Experimentales Curva de Absorción

Tiempo [min]	Muestra 1 [g]	Muestra 2 [g]	Muestra 3 [g]
0	0,0178	0,0141	0,022
5	0,2283	0,2472	0,407
10	0,3623	0,3071	0,4778
15	0,419	0,3841	0,5342
30	0,4823	0,4192	0,6302
60	0,5136	0,4506	0,6351
90	0,559	0,4842	0,6196
120	0,5235	0,294	0,3916

Tabla 5.1: Datos experimentales lámina de alginato.

Tiempo [min]	Muestra 1 [g]	Muestra 2 [g]	Muestra 3 [g]
0	0,012	0,0063	0,0066
5	0,2348	0,1707	0,1726
10	0,4012	0,1432	0,1837
15	0,2735	0,2895	0,3092
30	0,5011	0,2741	0,2701
60	0,3749	0,3483	0,2946
90	0,3844	0,2938	0,2144
120	0,4158	0,2805	0,3422

Tabla 5.2: Datos experimentales lámina de 1 % nanofibras de celulosa TEMPO-alginato.

Tiempo [min]	Muestra 1 [g]	Muestra 2 [g]	Muestra 3 [g]
0	0,0085	0,0073	0,0097
5	0,176	0,1731	0,1591
10	0,2495	0,269	0,3285
15	0,2701	0,3021	0,2752
30	0,366	0,2288	0,3412
60	0,4852	0,3451	0,378
90	0,3281	0,3882	0,4309
120	0,4369	0,402	0,315

Tabla 5.3: Datos experimentales lámina de 5 % nanofibras de celulosa-alginato.

Tiempo [min]	Muestra 1 [g]	Muestra 2 [g]	Muestra 3 [g]
0	0,0104	0,009	0,0066
5	0,2847	0,2347	0,1814
10	0,3275	0,2965	0,2349
15	0,3065	0,3414	0,2592
30	0,4214	0,396	0,3223
60	0,4168	0,3909	0,2928
90	0,4429	0,4175	0,3426
120	0,4084	0,4156	0,3189

Tabla 5.4: Datos experimentales lámina de 0,1 % óxido de grafeno-alginato.

Tiempo [min]	Muestra 1 [g]	Muestra 2 [g]	Muestra 3 [g]
0	0,126	0,009	0,0186
5	0,128	0,1747	0,2573
10	0,1367	0,1772	0,2438
15	0,1862	0,2334	0,3205
30	0,3487	0,2311	0,1690
60	0,1872	0,1851	0,384
90	0,2045	0,2979	0,4095
120	0,3582	0,4062	0,2234

Tabla 5.5: Datos experimentales lámina de 1 % óxido de grafeno- alginato.