



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

**Obtención De Nanocrisales De Celulosa Mediante
Líquidos Eutécticos Usando Conceptos De Química
Verde Para La Síntesis De Polímeros Macroporosos**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADA EN TECNOLOGÍA**

P R E S E N T A

Ana Laura Ruiz Deance

Director de Tesis

Dr. Josué David Mota Morales

UNAM Campus Juriquilla, Querétaro, 2020





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Este trabajo fue realizado en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM dentro del Laboratorio de Polímeros.

Contenido

I.	Introducción	5
II.	Marco teórico y Estado Del Arte	6
i.	Química Verde	6
ii.	Celulosa nano-cristalina	7
iii.	Obtención de nanocristales y microfibras por métodos tradicionales	11
a.	Método mecánico	12
b.	Método de hidrólisis ácida.....	13
c.	Método de hidrólisis enzimática	14
iv.	Disolventes Altamente Eutécticos.....	14
a.	Estructura líquida del DES ChCl:AO	16
v.	Obtención de nanocristales y microfibras usando DES	18
vi.	Emulsiones Altamente Concentradas Pickering usando CNC.....	20
vii.	Polímeros macroporosos a Partir de Emulsiones Altamente Concentradas	22
III.	Objetivos	25
i.	Objetivo principal	25
ii.	Objetivos secundarios.....	25
iii.	Hipótesis	25
IV.	Metodología.....	26
i.	Reactivos	26
ii.	Preparación de DES	26
iii.	Obtención de celulosa nanocristalina.....	26
iv.	Purificación y Caracterización de celulosa nanocristalina	27
a.	Caracterización por TEM.....	27
b.	Caracterización por SEM	27
c.	Caracterización por XRD.....	28
d.	Caracterización por FT-IR.....	28
v.	Preparación de HIPE	28
vi.	Obtención de poly-HIPES	29
vii.	Caracterización de poly-HIPES.....	29
a.	Caracterización por SEM	29
b.	Ángulo de contacto.....	29
c.	Ensayo de compresión	30

V.	Resultados y discusión.....	31
i.	DES ChCl /AO.....	31
ii.	Nanocristales de celulosa	33
iii.	Poly-HIPEs	44
VI.	Conclusiones.....	57
VII.	Anexo 1	59
i.	Distribuciones de poros de poly-HIPEs sintetizadas en ChCl:AOD 0.5, 1, 2 y 3wt% surfactante	59
ii.	Distribuciones de poros de poly-HIPEs sintetizadas en ChCl:AOA 3wt% surfactante 61	
iii.	Distribuciones de poros de poly-HIPEs sintetizadas en ChCl:AOA con CNC distintas concentraciones de surfactante	62
VIII.	Anexo 2	65
IX.	Glosario.....	67
X.	Agradecimientos	67
XI.	Referencias	68

I. Introducción

La creciente preocupación ambiental en varios ámbitos de la sociedad ha generado el desarrollo de una ciencia enfocada en resolver los problemas relacionados con el efecto de la actividad humana sobre la naturaleza, y ha llevado a la búsqueda de tecnologías que causen un menor deterioro al ambiente, dentro de lo cual, también se busca desarrollar materiales más seguros y con un menor impacto ecológico. En la actualidad, uno de los principales objetivos, es disminuir nuestra dependencia de los polímeros derivados del petróleo. Razón por la cual una vía que se está abordando es el uso y la transformación de biomasa proveniente de fuentes renovables.

Los nanocristales de celulosa (Cellulose Nano Crystals (CNCs), por sus siglas en inglés) son una de las fuentes de biomasa que ha cobrado importancia dentro del ámbito científico y tecnológico en los últimos años. En la ciencia de materiales estos cristales nanométricos pueden ser usados como bloques de construcción de nanocompositos y como una alternativa para estabilizar emulsiones acuosas y basadas en sistemas oleosos. Sin embargo, la producción de CNCs representa un reto tecnológico especialmente si se desean obtener por medio de procesos que involucren los principios de la química verde.

Hace poco más de una década los disolventes altamente eutécticos (Deep Eutectic Solvents (DESs), por sus siglas en inglés) surgieron como una alternativa a los líquidos iónicos (LI) tradicionales. En años recientes se han propuesto (Sirviö et al., 2016; Yang et al., 2019) como una opción menos agresiva con el ambiente para la obtención de CNCs usando como fuente de celulosa distintos subproductos lignocelulósicos de las industrias del papel, madera, etc.

En este trabajo, se describe la obtención de CNCs por medio de DES para la formación de un composito polimérico macroporoso usando emulsiones altamente concentradas como molde en condiciones anhidras y en ausencia de disolventes orgánicos volátiles.

II. Marco teórico y Estado Del Arte

i. Química Verde

La búsqueda de una química menos dañina hacia el ser humano y al entorno ha sido un tema de gran interés desde hace varias décadas. En la década de los 90's en Estados Unidos se acuñó el término “química verde” en el ámbito académico, gubernamental e industrial. Posteriormente se definió como una filosofía cuando se establecieron los doce principios en 1998 en el libro “Green Chemistry: Theory and Practice” de Paul T. Anastas y John C. Warner (ACS, 2019).

La química verde se define como “El diseño de productos y procesos químicos económicamente y tecnológicamente viables con el propósito de eliminar o reducir el uso y la generación de sustancias peligrosas” (Anastas y Eghbali, 2010; Anastas y Williamson, 1996). Estos doce principios que la conforman son el punto de partida para el diseño sostenible de productos y procesos dentro del área de la química y los cuáles se enlistan en la Tabla 1., junto con los que conforman este trabajo:

Tabla 1. Doce principios de la química verde

*En el presente trabajo

No.	Principio	Aplicación *
1	Prevenir desperdicio	--
2	Economía atómica	Se espera un porcentaje de economía atómica alto, alrededor de 90%
3	Síntesis menos peligrosa	Uso de alrededor del 90% de sustancias no tóxicas y generación mínima de sustancias tóxicas
4	Diseñar químicos más seguros	Alrededor del 90% de los reactivos utilizados son eficaces y no tóxicos
5	Disolventes y auxiliares más seguros	El disolvente utilizado es seguro, no tóxico y no contaminante
6	Diseñar con el propósito de eficiencia energética	Se trabaja a temperaturas entre 60° C y 100° C para realizar los procesos adecuadamente
7	Usar materia prima renovable	Se utiliza biomasa como parte de la materia prima
8	Reducir derivados	--
9	Catálisis (vs. Estequiometría)	--
10	Diseñar con el propósito de degradación	--
11	Analizar en tiempo real para la prevención de contaminación	--
12	Químicos inherentemente más seguros para la prevención de accidentes	Se utilizan reactivos seguros, el 10% se deben manejar con precaución para no causar daños a la salud

ii. Celulosa nano-cristalina

El biopolímero más abundante en el mundo es la celulosa. Su utilización en la industria tiene casi 150 años aunque ha formado parte de productos manufacturados desde hace miles de años (Habibi, 2014).

La celulosa se obtiene directamente de fuentes naturales como plantas, bacterias, algas y hongos. En la naturaleza, se encuentra compuesta por subestructuras micrométricas fibrilares (Figura 1.) que contienen fragmentos altamente cristalinos de tamaño nanométrico en forma de rodillos o fibras y fragmentos amorfos. Esto es consecuencia de su biosíntesis jerárquica que si no es perturbada da lugar a las zonas cristalinas. Químicamente, la celulosa se define como un homopolisacárido de alto peso molecular compuesto de unidades β -1,4-anhidro-D-glucopiranosas (Figura 2.), las cuales poseen una conformación tipo silla. Esto ocasiona que los átomos de hidrógeno que posee se encuentren en un plano axial y los grupos hidroxilo en un plano ecuatorial.

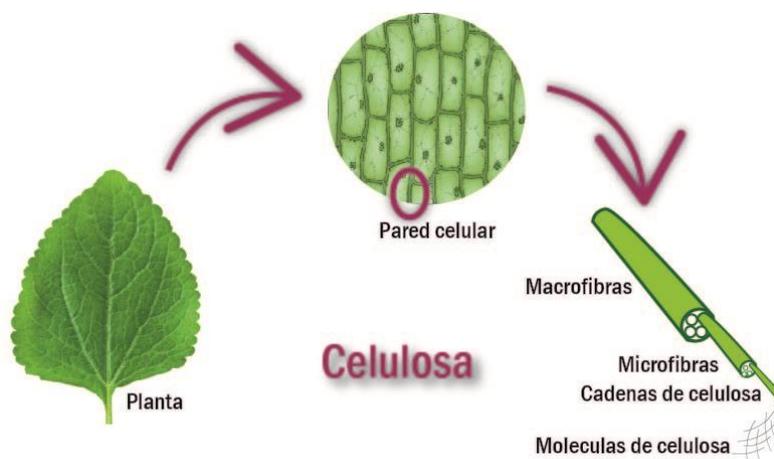


Figura 1. Celulosa como estructura fundamental

Los términos nanocristales de celulosa (CNCs), nanocelulosa, nanofibras de celulosa, celulosa microfibrilada (NFC) o celulosa nanocristalina (NCC), hacen referencia a las fibras de celulosa que poseen dimensiones nanométricas (1-100 nm) de ancho y algunos nanómetros o micrómetros de largo (Tabla 2). Se obtienen al desintegrar las fibras de celulosa de manera longitudinal por medio de métodos químicos o mecánicos y algunas veces se les puede someter a un pretratamiento químico (Sección IV.iii.). El tamaño promedio de las fibras depende de la fuente de celulosa y del tratamiento utilizado (Tabla 2). Su morfología se caracteriza

tradicionalmente por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), de barrido (SEM por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM por sus siglas en inglés), microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS por sus siglas en inglés) y por espectroscopia infrarroja (FT-IR por sus siglas en inglés) (Plackett, 2010).

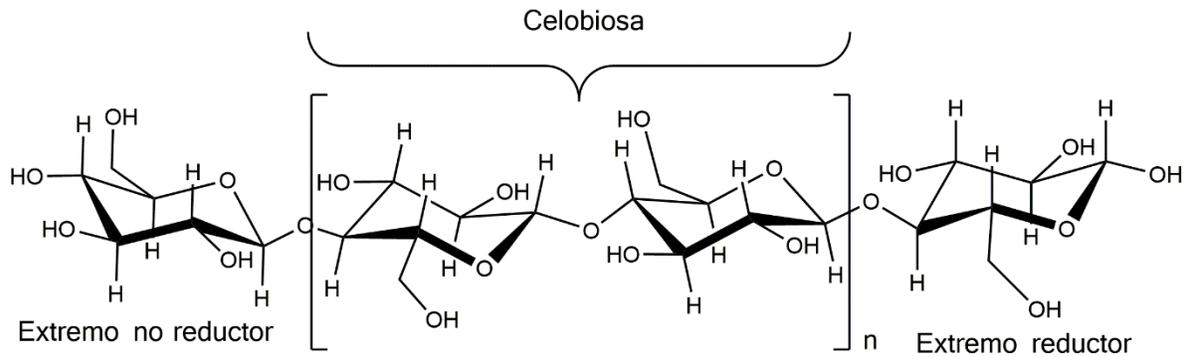


Figura 2. Estructura química de la celulosa

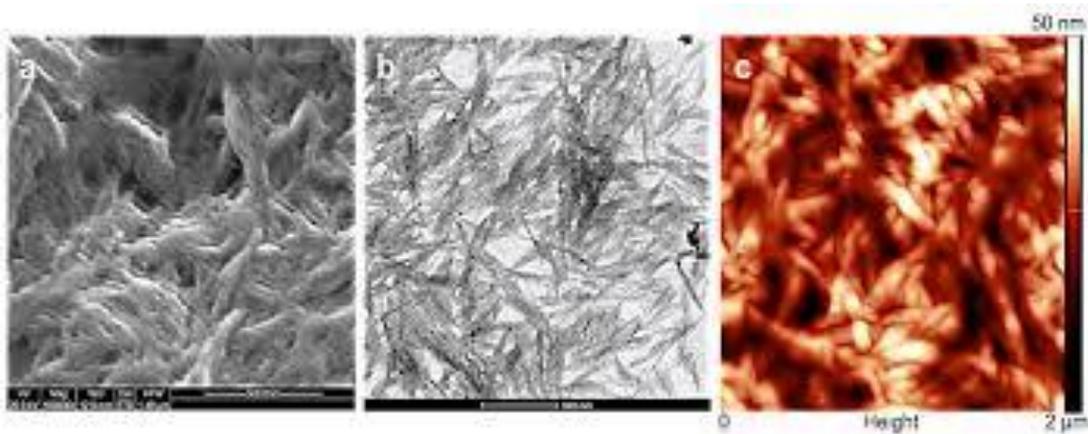


Figura 3. CNC observados por SEM (izquierda), TEM (centro) y AFM (derecha) (De Kumar, Negi, Choudhary, & Bhardwaj, 2014)

Tabla 2. Nanocelulosa (De Sharma et al., 2019, modificada)

Tipo de nanocelulosa	Sinónimos	Fuentes comunes	Formación (Más común)	Tamaño promedio
Nano y Micro fibras de celulosa (NFC/MFC)	Celulosa nanofibrilada y microfibrilada, o nanofibras y microfibras de celulosa	Madera, remolacha azucarera, papa, cáñamo, linaza	Extraída por tratamientos mecánicos para subdividir las fibras y obtenerlas de diámetros nanométricos	Diámetro: 5-60 nm Longitud: Varios micrómetros
Celulosa nanocristalina (CNC/NCC)	Nanocristales de celulosa, cristalitos, "whiskers", celulosa tipo rod, microcristales	Madera, algodón, cáñamo, linaza, trigo, árbol de mora, ramio, Avicel ©, tunicados, celulosa de algas o bacterias	Extraída por medio de hidrólisis ácida	Diámetro: 5-70 nm Longitud: 100-250 nm (plantas)
Nanocelulosa bacteriana (BNC)	Celulosa bacteriana, celulosa microbiana, biocelulosa	Azúcares y alcoholes de bajo peso molecular	Síntesis bacteriana	Diámetro: 20-100 nm Diferentes tipos de redes de nanofibras

En particular, los nanocristales de celulosa poseen gran área superficial, alta resistencia mecánica, baja densidad, son biodegradables, biocompatibles, son capaces de formar geles o espumas y se pueden funcionalizar fácilmente debido a los grupos aldehído al final de la cadena y a los alcoholes secundarios en el anillo de glucopiranososa. Estas propiedades características los hacen aplicables dentro de la ciencia de materiales (Bethke et al., 2018; Habibi et al., 2010). Los CNCs funcionalizados mejoran sus propiedades por lo que se ha estudiado su aplicación para purificación de agua, para formación de composites con actividad antibacteriana y antifúngica, y como sustituto de estabilizantes en la síntesis de nanopartículas y coloides (Bethke et al., 2018). Por esta razón, se ha intentado encontrar un método eficaz y sustentable para la obtención de las fibras que la conforman. Sin embargo, un reto que se enfrenta es la limitada solubilidad de la celulosa en agua y en disolventes no polares comunes.

Actualmente, se cree que su insolubilidad y alta resiliencia se debe a los abundantes puentes de hidrógeno intra e inter moleculares presentes, a la poca flexibilidad del biopolímero dada por su conformación β -glucopiranososa que estabiliza la estructura tipo silla, a su alto peso molecular y a su carácter anfifílico dado por los anillos de piranososa de carácter hidrofóbico y los donadores de hidrógeno de carácter hidrofílico (Lindman et al., 2010).

En la década de los 50's, se separó por primera vez la parte cristalina por medio de hidrólisis ácida y se obtuvieron dispersiones acuosas de celulosa (Habibi et al., 2010). Desde entonces, el uso de tratamientos químicos agresivos y en décadas posteriores (80's) tratamientos mecánicos (al producir microfibras con un homogeneizador de alta presión (Andresen et al., 2006; Plackett, 2010)) que demandan alta energía, han sido los métodos más populares para la obtención de CNCs.

Las fuentes de celulosa utilizadas para la obtención de CNCs se pueden agrupar en tres categorías: Madera, celulosa bacteriana y cultivos o subproductos (Plackett, 2010). La madera es la fuente más importante de celulosa a nivel industrial especialmente en las industrias del papel, muebles, material de construcción y material de combustión, por lo que su uso para la obtención de fibras (a nivel industrial) ocasionaría una excesiva demanda difícil de suplir.

La celulosa bacteriana es biosintetizada y secretada de manera extracelular por algunas bacterias de los géneros *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* y *Sarcina* (El-Saied et al., 2004; Plackett, 2010). Se caracteriza por poseer nanofibras finas (2-4 nm) sin lignina ni hemicelulosa y un alto grado de cristalinidad.

Los cultivos y los subproductos son una fuente de fibras de celulosa importante debido a que son potencialmente capaces (por su abundancia) de satisfacer la demanda, además de poseer un carácter renovable. También, ofrecen ventajas sobre la madera debido a que contienen menos lignina, en consecuencia, la celulosa no se encuentra tan fuertemente unida a la pared celular y algunos subproductos se pueden usar directamente como materia prima (sin algún pretratamiento), por lo que los procesos necesarios para la obtención de fibras requieren una menor energía. Las fuentes de celulosa de cultivo más utilizadas son algodón, ortiga blanca (ramio), cáñamo, linaza, henequén, trigo y palma (Bruce et al., 2005; Habibi et al., 2010; Plackett, 2010).

Comúnmente, a nivel industrial se utiliza pulpa blanqueada por el proceso Kraft (bleached Kraft pulp, donde se obtiene celulosa prácticamente pura a partir de la madera) para la producción de microfibras de celulosa (CMF) (Bhatnagar y Sain 2005; Iwamoto et al. 2005; Janardhnan y Sain 2006; Saito y Isogai 2006, 2007; Saito et al. 2006, 2007, 2009; Plackett, 2010). Sin embargo, actualmente se está explorando la obtención de materiales micro y nano celulósicos desde un punto de vista enfocado a la química e industria verde, por lo que las publicaciones recientes

se enfocan a la extracción proveniente solamente de los subproductos (Sharma et al., 2019).

iii. Obtención de nanocristales y microfibras por métodos tradicionales

Para la obtención de CNCs tradicionalmente, se realizan tratamientos previos a la obtención de las fibras de celulosa para separarlas de la lignina y la hemicelulosa. Los más comunes son el tratamiento alcalino y el ácido-clorito. El primero es realizado con hidróxido de sodio o hidróxido de potasio como medio de remoción de la parte amorfa, el cual se calienta junto con la biomasa entre 90° C y 120° C de 1-2 horas hasta que se extrae el sólido para obtener su neutralización. El segundo (también se conoce como blanqueado o deslignificación) consiste en tratar la biomasa con clorito de sodio acidificado con ácido acético anhidro y calentar entre 60° C y 80° C de 4-12 horas, para finalmente lavar hasta obtener la neutralización del sólido.

La obtención de los CNCs típicamente se puede realizar por medio de tres métodos distintos: mecánico, hidrólisis ácida e hidrólisis enzimática (Figura 4).

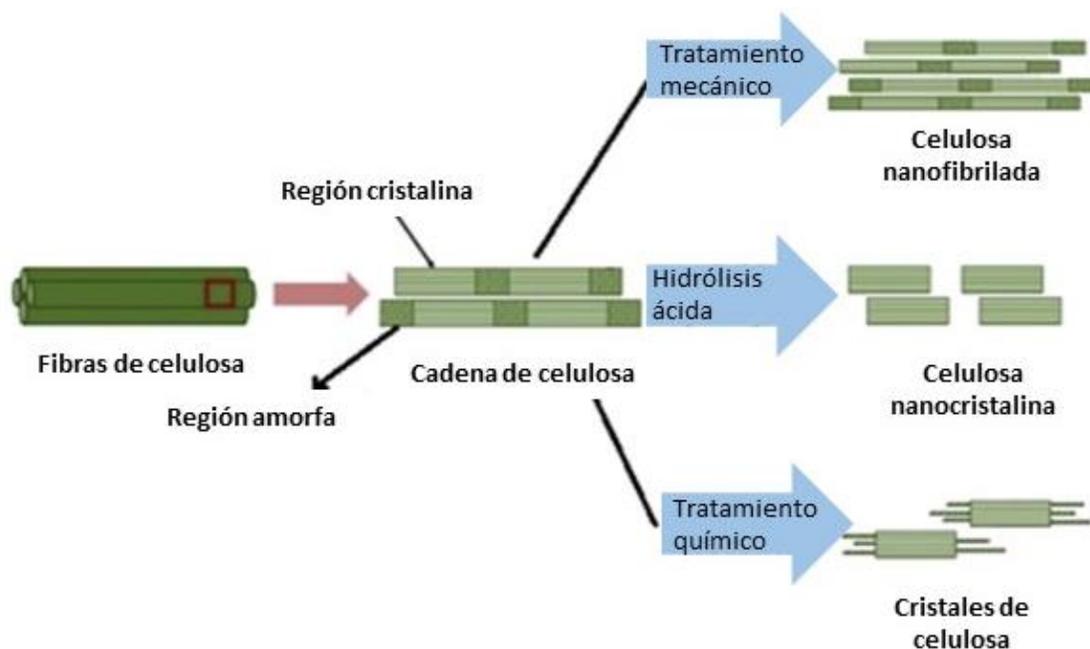


Figura 4. Métodos de obtención de CNC (De Sharma et al., 2019, modificado)

a. Método mecánico

El tratamiento mecánico de obtención de nanofibras de celulosa consiste en aplicar un esfuerzo de corte y longitudinal en las fibras con el objetivo de separarlas. Generalmente, conlleva una gran demanda energética. Los tres métodos más utilizados son: homogeneización de alta presión (High Pressure Homogenization (HPH), por sus siglas en inglés), ultrasonido y molienda de esferas (Ball milling (BM), por sus siglas en inglés) (Phanthong et al., 2018). El primer método consiste en pasar una mezcla de las fibras por un tubo a alta presión y velocidad para que la fuerza de impacto y el esfuerzo de corte separen las fibras.

El segundo método (ultrasonido), consiste en la desfibrilación de la celulosa por medio de la fuerza hidrodinámica producida por ultrasonido. Las ondas sonoras viajan a través del agua provocando una variación de presión que resulta en la formación, crecimiento e implosión de burbujas de vapor microscópicas cuando las moléculas de agua absorben la energía ultrasónica (Abdul Khalil et al., 2014; Phanthong et al., 2018).

El tercer método (molienda de esferas) consiste en una cámara con esferas de molienda de varios tamaños (Figura 5). Se empezó a estudiar aplicado a la obtención de nanofibras de celulosa desde los 40's, sin embargo, los dominios cristalinos se perdían por la potencia del proceso obteniéndose así una celulosa amorfa. Hasta casi 50 años después (Ago et al., 2004) se trabajó agregando 30 wt% de agua a la celulosa durante el proceso y se determinó que aún mantenía una estructura cristalina estable después del mismo. Posteriormente se estudió con mezclas entre agua y otros disolventes, así como con los disolventes por sí mismos (Ago et al., 2007). Se concluyó que el tipo de disolvente influye directamente en la morfología, tamaño y agregación de las fibras, así como también influye el número y tamaño de las esferas, la velocidad de molienda, la relación del peso entre las esferas y el material y el tiempo de molienda.

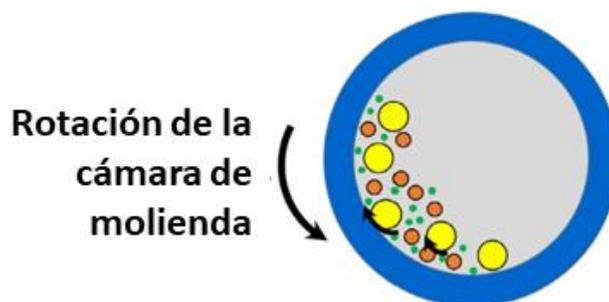


Figura 5. Molienda de esferas tipo planetario, tipo más utilizado (De Phanthong et al., 2018, modificado)

b. Método de hidrólisis ácida

El método de hidrólisis ácida es uno de los más utilizados. Consiste en hidrolizar la parte amorfa de la celulosa para que sólo quede la parte cristalina. Generalmente, se utiliza ácido sulfúrico ya que el ion sulfato ocasiona la esterificación de los grupos hidroxilo por lo que las regiones amorfas son sometidas a una hidrólisis sencilla (Figura 6.). Posteriormente se hacen lavados en centrífuga con agua fría o se utiliza hidróxido de sodio hasta alcanzar la neutralidad. Finalmente, las regiones cristalinas forman una dispersión coloidal estable. También se pueden utilizar ácidos más débiles si se varían los parámetros de reacción, tales como los ácidos fórmico, acético, fosfórico y óxido de cloro. Las características de los nanocristales son influenciadas por el tiempo de reacción, la temperatura y la concentración del ácido (Sharma et al., 2019).

Los contras más grandes de este método son el manejo ambiental del ácido presente en el agua residual, el mantenimiento de equipos a nivel industrial que sufren desgaste prematuro debido a las condiciones ácidas del medio y el alto costo de producción.

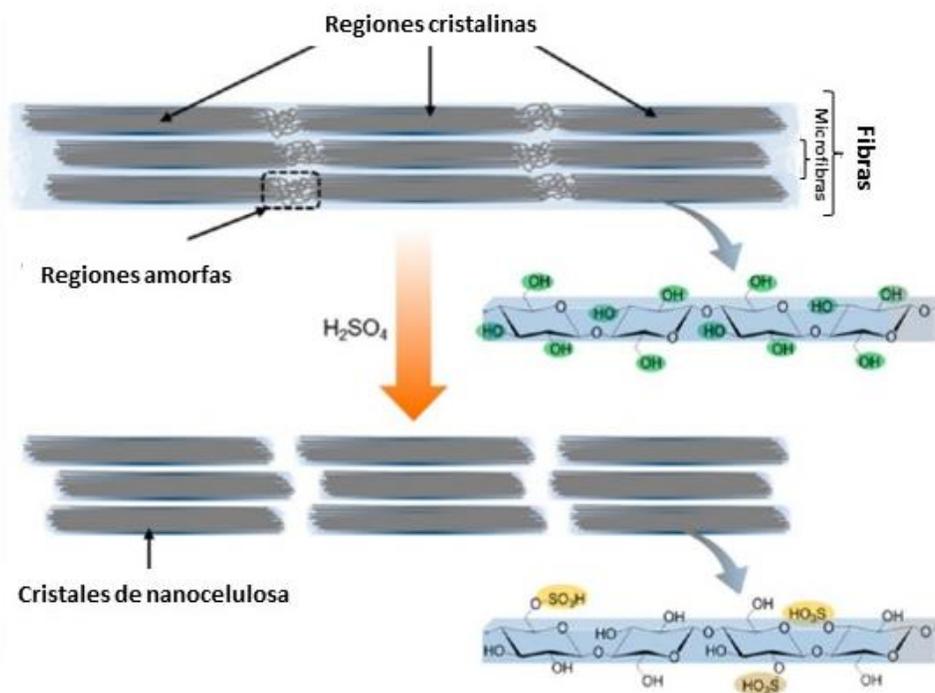


Figura 6. CNC vía hidrólisis ácida (De Domingues et al., 2014)

c. Método de hidrólisis enzimática

El método de hidrólisis enzimática es un tratamiento biológico y consiste en el uso de enzimas de digestión para modificar o digerir las fibras de celulosa al catalizar el rompimiento de los enlaces de hidrógeno presentes entre las microfibras. Ofrece ventajas sobre la hidrólisis ácida debido a que hay menos formación de subproductos, no se necesita equipo especial y se presentan conversiones muy altas. Sin embargo, este tratamiento posee un gran tiempo de operación por lo que normalmente se incorpora con otros métodos.

iv. Disolventes Altamente Eutécticos

Dentro de la búsqueda de la práctica de la química verde, poco hace más de una década se empezó a hablar de los disolventes altamente eutécticos (Deep Eutectic Solvents (DESs), por sus siglas en inglés). Un DES es una mezcla entre dos o más compuestos que posee un punto eutéctico, es decir, la mezcla se caracteriza por tener un punto de fusión mucho menor al de sus componentes individuales y funciona como disolvente (Figura 7.). Los DESs están conformados generalmente por un donador de enlaces de hidrógeno (Hydrogen Bond Donor (HBD), por sus siglas en inglés) y un aceptor de enlaces de hidrógeno (Hydrogen Bond Acceptor (HBA), por sus siglas en inglés) (Figura 8.). Se han comparado con la familia de los líquidos iónicos (LI) (sales fundidas) debido a que comparten muchas características físicoquímicas con ellos como baja presión de vapor, alta viscosidad, alta estabilidad térmica, alta estabilidad química y poseen la capacidad de disolver compuestos iónicos y no iónicos (Smith et al. 2014). Son considerados, en su mayoría, disolventes verdes debido a que pueden estar conformados por componentes biodegradables, baratos, a que se pueden preparar fácilmente y a que se pueden diseñar sus características físicoquímicas al variar la naturaleza química y la proporción de sus componentes (Smith et al., 2014). Fueron definidos por primera vez por Abbott et al. (2004); en su trabajo se describen los DESs formados por ácidos carboxílicos que actúan como HBD y cloruro de colina (ChCl, una sal cuaternaria de amonio) que actúa como HBA. En el presente trabajo se utilizan DESs de este tipo, formados entre Ácido Oxálico (AO) y Cloruro de Colina (ChCl). Sin embargo, los autores (Abbott et al., 2003) reportaron previamente la mezcla eutéctica compuesta por cloruro de colina (ChCl) y urea (U) que es el DES más estudiado actualmente y que comercialmente se conoce como “reline”.

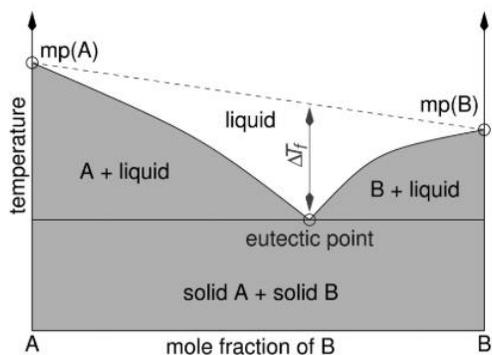


Figura 7. Diagrama de fases de dos componentes con un punto eutéctico (de Smith E. L. et al, 2014)

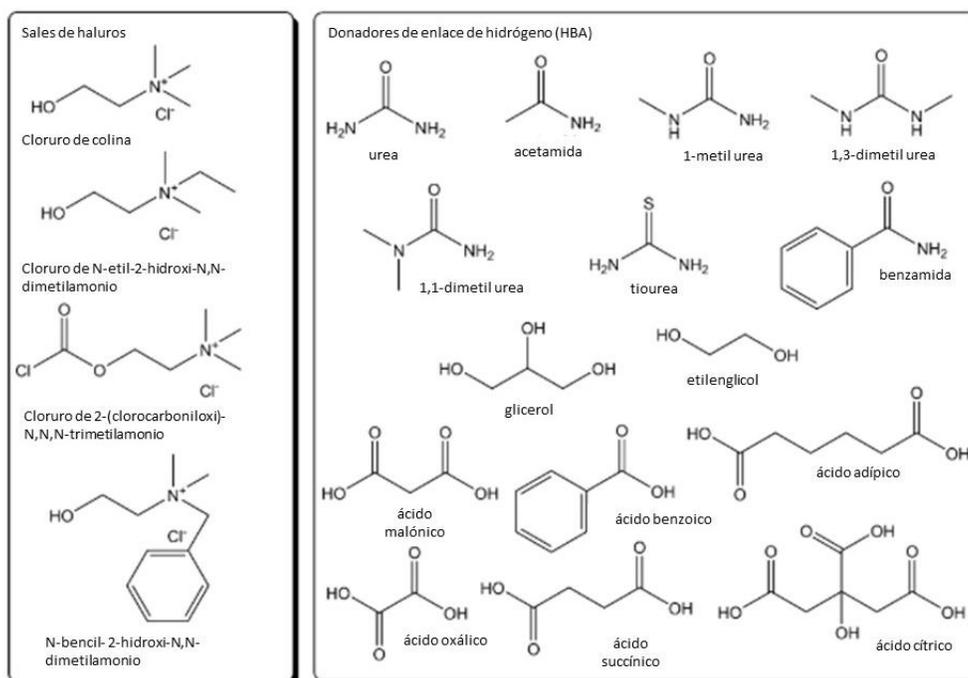


Figura 8. Estructuras de algunas sales de haluro y HBA usadas en la formación de DESs (de Smith et al., 2014)

a. Estructura líquida del DES ChCl:AO

El reciente interés de la comunidad científica por los DESs y su gran versatilidad demuestran las múltiples incógnitas que hay dentro del área. Se han propuesto algunas teorías para entender el comportamiento de estos disolventes, no obstante, aún hay un campo de estudio muy grande. En los últimos 15 años dentro de la literatura se ha afirmado que un DES presenta un punto eutéctico debido a la formación de complejos entre un HBA (normalmente una sal: Cat^+Cl^-) y un HBD, por ejemplo complejos del tipo $[(\text{HBD})_x \text{Cl}^-]\text{Cat}^+$, a través de la formación de enlaces de hidrógeno entre sus componentes (Abbott et al., 2011; D'Agostino et al., 2011). Sin embargo, en trabajos realizados con dispersión de neutrones y métodos computacionales de simulación se han registrado las primeras evidencias de que en algunos DESs las estructuras formadas son el resultado de las múltiples interacciones entre sus componentes al formar varios tipos de enlaces de hidrógeno y al existir también interacciones coulombianas entre ellos (Hammond et al., 2016; Hammond et al., 2017; Smith et al., 2014; Stefanovic et al., 2017).

En el trabajo de Gilmore et. al (Gilmore et al., 2018) se estudiaron las estructuras de los DESs formados por cloruro de colina (ChCl):Urea (1:2 mol, respectivamente) y ChCl:AOA (ácido oxálico anhidro) (1:1 mol) a 65°C (338 K) (este último sistema es utilizado en el presente trabajo). Se obtuvieron las estructuras por medio de experimentos realizados con difracción de neutrones (Neutron diffraction (ND)) y por medio de la técnica de simulación EPSR (Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) por sus siglas en inglés) que permite construir estructuras tridimensionales a través de la información obtenida por medio de ND (Figura 9.). Para el DES ChCl:AO (1:1) anhidro en la función de densidad espacial (FDE) alrededor del catión colina (c) (Figura 9.), se observó que la banda de correlación del anión cloruro (Cl^- , (verde)) presenta la interacción más cercana especialmente con el grupo hidroxietil del catión colina, seguido por los grupos metilo cerca del catión con interacciones catión-anión. Por otro lado, la FDE alrededor del ácido oxálico muestra los enlaces de hidrógeno formados entre:

1. Los átomos de hidrógeno ácidos en los extremos del AO y el ion cloruro que dan como resultado los lóbulos asimétricos en la banda de correlación del Cl^- (verde) (Figuras 9 y 11).
2. Los pares del AO (cada ácido como un donador y un aceptor) que forman los sitios de correlación lineales (cian) (Figura 9, 10 y 11).

La deslocalización y la transferencia de carga del ion cloruro al ácido oxálico provoca la competencia de enlaces de hidrógeno entre $\text{AO} \cdots \text{Cl}^-$ y $\text{AO} \cdots \text{AO}$, resultando en la formación del DES entre AO y ChCl.

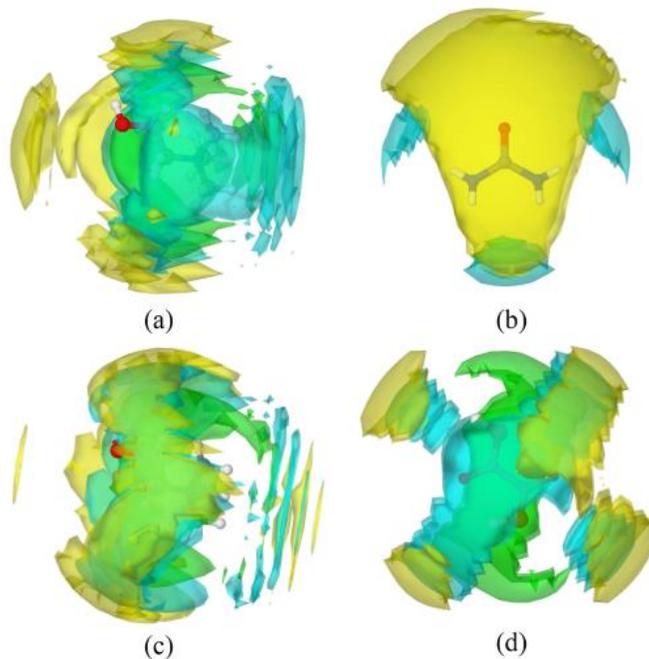


Figura 9. Mapas espaciales de probabilidad SHARM para ChCl:Urea (fila superior (a) y (b)) y ChCl:AO (fila inferior (c) y (d)). Se muestran las distribuciones alrededor del catión Colina en (a) y (c), alrededor de la Urea (b) y alrededor del Ácido Oxálico (d). Colina (amarillo), Cloruro (verde) y Urea o Ácido Oxálico (cian) (De Gilmore et al., 2018)

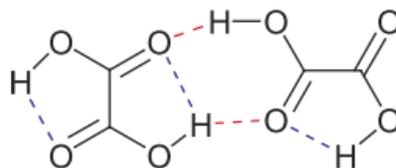


Figura 10. Dímero de ácido oxálico. Se muestran los enlaces de hidrógeno presentes en líneas punteadas. (De Gilmore et al., 2018).

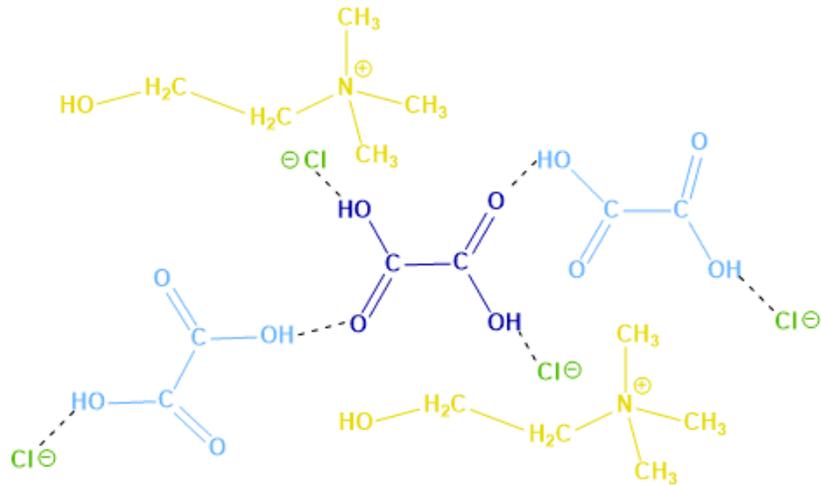


Figura 11. Esquema propuesto de las interacciones moleculares en el DES ChCl:AOA, con base en el trabajo de Gilmore et al. 2018

v. Obtención de nanocristales y microfibras usando DES

En años recientes, se han buscado alternativas a los métodos acuosos tradicionales (usando ácidos y bases fuertes) para la obtención de CNCs como el uso de líquidos iónicos, hidrólisis ácida y la hidrólisis enzimática (Yang et al., 2019). Sin embargo, estos métodos poseen desventajas tales como el uso de altas temperaturas, alto costo y posible toxicidad de los procesos y de los subproductos de la reacción, incluidos los disolventes residuales. Una alternativa barata y no tóxica que también ha sido foco de atención en años recientes es el uso de DESs (Sirviö et al., 2016; Yang et al., 2019).

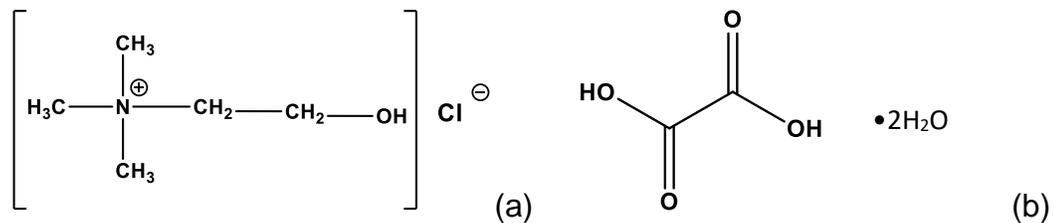


Figura 12. (a)Cloruro de colina (b)Ácido oxálico dihidratado

El DES formado por cloruro de colina y ácido oxálico dihidratado (Figura 12.) en proporción 1:1 mol ha demostrado ser un disolvente hidrolítico efectivo para la producción de CNCs junto con tratamientos mecánicos posteriores con un homogeneizador y un microfluidizador (Sirviö et al., 2016) (Figura 13 y 14). Posteriormente, Yang et al. (Yang et al., 2019) basándose en este DES modificaron la metodología al agregar el catalizador FeCl_3 al sistema (F-DES) y lograron obtener CNCs sin necesidad de algún tratamiento mecánico.

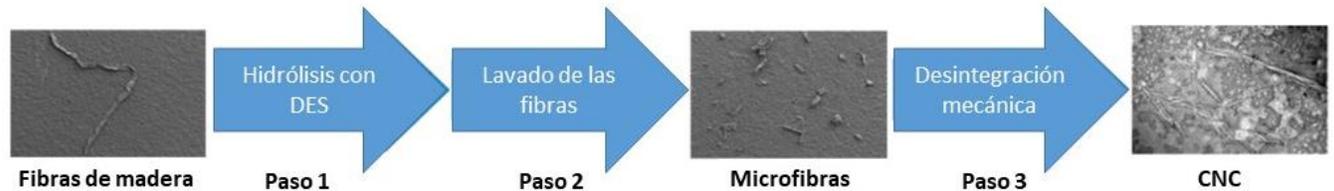


Figura 13. Metodología utilizada por Sirviö et al. (2016, modificado)

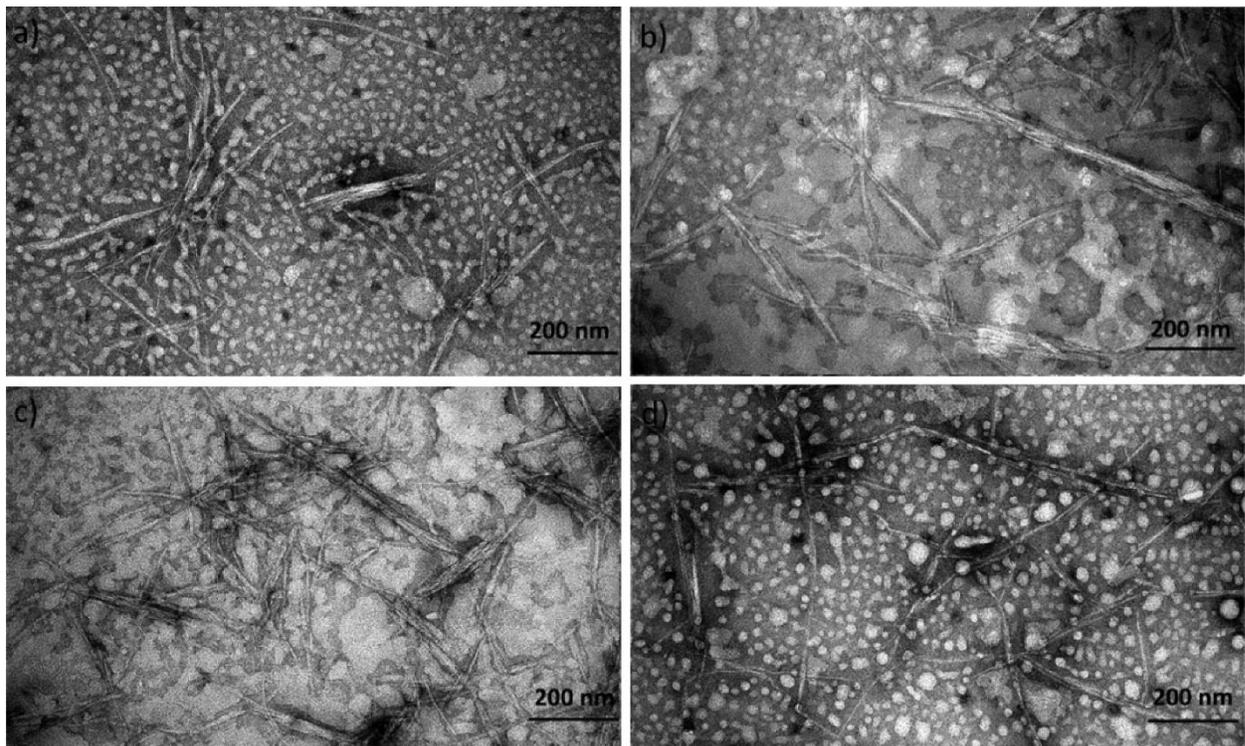


Figura 14. Micrografías por TEM de CNCs pretratadas con DES. a) 2 hr. de pretratamiento (100°C), b) 4 hr. de pretratamiento (100°C), c) 6 hr. de pretratamiento (100°C) y d) 2hr de pretratamiento (120°C) (De Sirviö et al., 2016).

La disolución de las distintas fuentes de celulosa para obtener CNCs se realizó a temperaturas entre 80°C y 100°C. Cabe mencionar que durante la disolución de la parte amorfa de la celulosa y posterior aislamiento de CNC, el ácido oxálico que forma parte del disolvente (DES) funcionaliza parcialmente los CNCs resultantes según el esquema propuesto en la Figura 15.

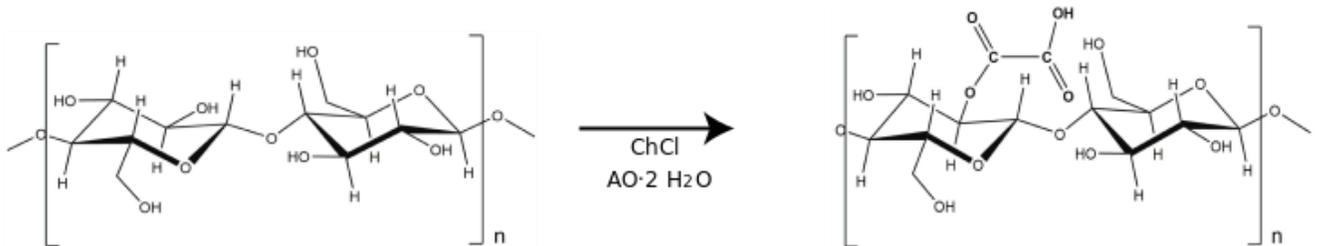


Figura 15. Funcionalización de cadenas de celulosa

vi. Emulsiones Altamente Concentradas Pickering usando CNC

Las emulsiones son mezclas heterogéneas de un líquido inmisible dispersado en otro. Pueden estar conformadas por una fase oleosa suspendida en agua (o/w) o una fase acuosa suspendida en aceite (w/o).

Las emulsiones altamente concentradas (High Internal Phase Emulsions (HIPEs) por sus siglas en inglés) son emulsiones viscosas que constan de dos fases inmiscibles, una fase continua (FC) y una fase dispersa (FD) (Figura 16.), la última de volumen mayor al 74% del volumen total de la emulsión. Este porcentaje representa el máximo volumen de empaquetamiento de esferas uniformes, no deformables acomodadas de la manera óptima (Wong et al., 2013). Otros autores (Pulko & Krajnc, 2017) han sugerido el uso de la FD mayor al 64% debido a que es el máximo volumen de empaquetamiento de esferas al azar. Sin embargo, la definición más usada es la primera.

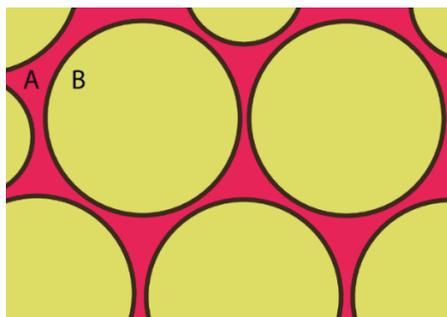


Figura 16. Representación de una HIPEs. Fase continua A, fase dispersa B

Para estabilizar las HIPEs se utilizan emulsificantes, comúnmente surfactantes no iónicos con un balance hidrófilo lipófilo (hydrophilic lipophilic balance (HLB), por sus siglas en inglés) entre 2 y 6 (considerados valores bajos). El HLB es una escala propuesta por Griffin (1949) (Zheng et al., 2012) para indicar en surfactantes no iónicos el grado de hidrofiliidad o lipofiliidad; su rango se encuentra entre 0 y 20 (Figura 17.). Los surfactantes más lipófilos (con más cadenas de ácidos grasos) se encuentran en valores bajos. Convencionalmente se utilizan surfactantes dentro del rango 3.5-6 para estabilizar emulsiones w/o mientras que se utilizan en el rango de 8-18 para estabilizar emulsiones o/w.

Generalmente se utiliza el 20 wt% de surfactante con respecto a la FC, no obstante, desde hace algunos años se ha explorado una alternativa para prescindir o disminuir su uso por medio de la incorporación de partículas en la emulsión. A este fenómeno en el cual las partículas se adsorben cuasi-irreversiblemente en la interfaz de un sistema bifásico se le denomina Pickering.

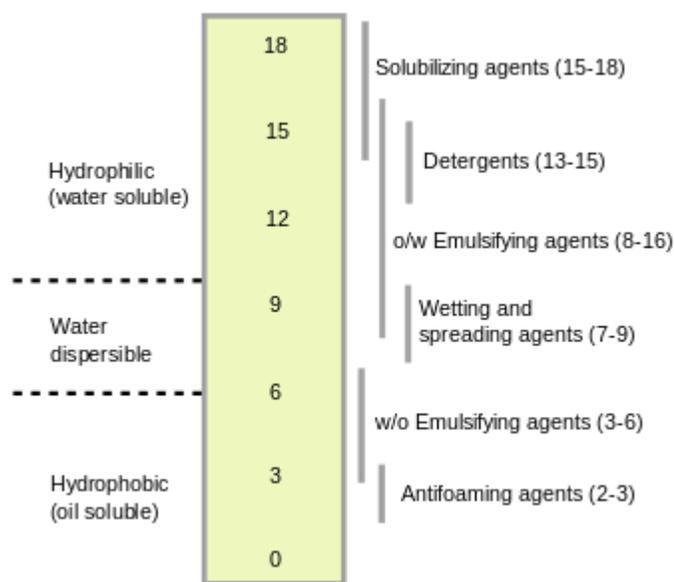


Figura 17. Escala de HLB (De Aulton M. E., Livingstone C., 2002)

La estabilización Pickering puede fomentar la práctica de la química verde (como se mencionó anteriormente, se reduce o evita el uso de surfactantes que tienen un potencial efecto contaminante y alto precio de producción), por esta razón, las partículas utilizadas deben poseer características específicas para causar el menor daño posible al medio ambiente. El uso de CNCs para la estabilización de

HIPes es por tanto una alternativa biodegradable y renovable a los surfactantes usados tradicionalmente para estabilizar emulsiones (Figura 18.).

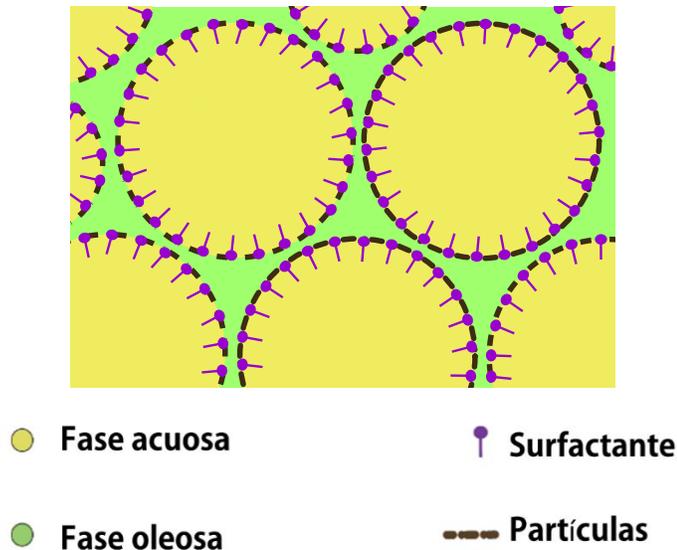


Figura 18. Representación de estabilización Pickering de HIPE con surfactante y partículas

vii. Polímeros macroporosos a Partir de Emulsiones Altamente Concentradas

Una aplicación muy utilizada de las HIPes dentro de la ciencia de materiales es la creación de estructuras altamente porosas e interconectadas (Cameron y Sherrington, 1996). Para la formación de estas estructuras se realiza una emulsión en la cual la fase continua (FC) contiene un monómero que es posteriormente sujeto a algún proceso de polimerización con remoción final de la fase interna. A esto se le conoce como moldeado por emulsión (emulsion templating) y al monolito generado se le denomina poly-HIPE (Figura 19.).

El sistema más estudiado para la generación de poly-HIPes es el formado por estireno/agua (Cameron & Sherrington, 1996) estabilizado por surfactantes no iónicos de tipo tribloque. En años recientes, se ha explorado la posibilidad de sintetizar poly-HIPes en un sistema estireno/DES (Carranza et al., 2017; M. G. Pérez-García et al., 2015; Mota-Morales et al., 2018) en ausencia de agua. En el presente trabajo se realizaron experimentos utilizando este último sistema junto con partículas de celulosa y el surfactante Span 60 (monoestearato de sorbitán, un surfactante no iónico con HLB = 4.7). La fase continua está formada por la mezcla homogénea del estireno, divinilbenceno (DVB) que actúa como entrecruzante, el

iniciador de la polimerización por radicales libres 2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN) y el surfactante Span60 (Figura 20.). La fase dispersa está compuesta por la dispersión de CNC en el DES ácido oxálico dihidratado (AOD): ChCl, AOD:ChCl sin CNCs o ácido oxálico anhidro (AOA): ChCl sin CNC.

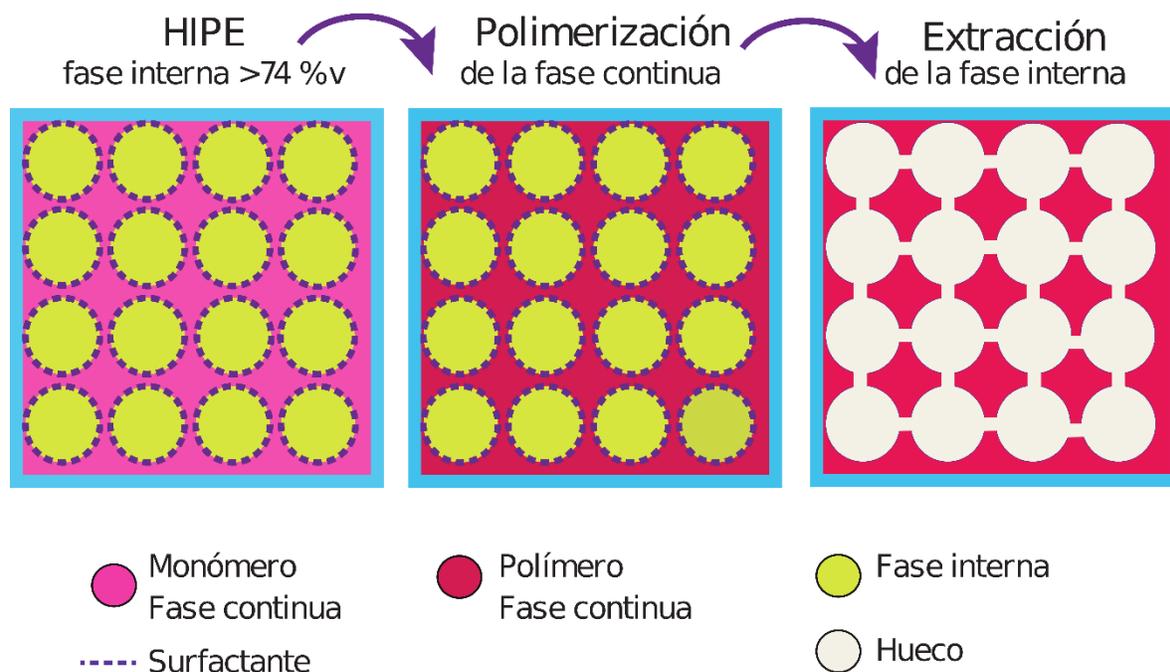


Figura 19. Representación de la obtención de poly-HIPE a partir de HIPE

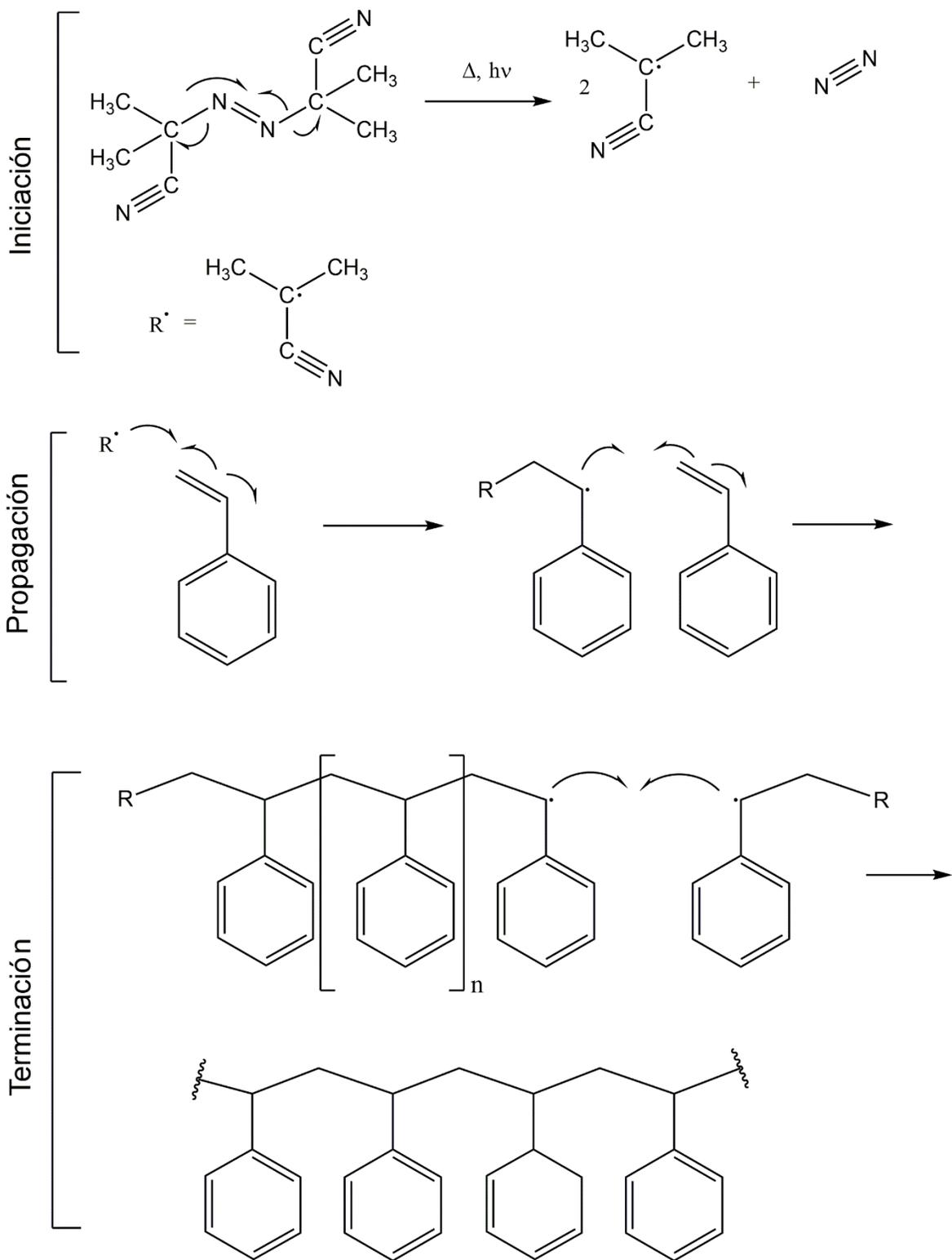


Figura 20. Polimerización de estireno por radicales libres

III. Objetivos

i. Objetivo principal

Obtener nano-cristales de celulosa usando líquidos eutécticos para la funcionalización superficial de polímeros macroporosos 3D usando HIPEs no acuosas como moldes.

ii. Objetivos secundarios

- Obtener nanocristales de celulosa (CNCs) provenientes de distintas fuentes (algodón mercerizado, papel filtro de alta pureza marca Whatman® y celulosa microcristalina marca Avicel®) usando el líquido eutéctico formado entre cloruro de colina y ácido oxálico dihidratado (proporción molar 1:1 respectivamente) como disolvente.
- Caracterizar los CNCs obtenidos por medio de SEM, TEM, FT-IR y XRD.
- Estudiar la formación de emulsiones altamente concentradas (HIPEs) con el líquido eutéctico formado entre cloruro de colina y ácido oxálico dihidratado y una mezcla de estireno y divinilbenceno (DVB) usando un surfactante no iónico (Span 60) para posteriormente formar un poly-HIPE polimerizando la fase continua y extrayendo la fase interna.
- Estudiar la formación de emulsiones altamente concentradas (HIPEs) con el líquido eutéctico formado entre cloruro de colina y ácido oxálico anhidro y una mezcla de estireno y divinilbenceno (DVB) usando un surfactante no iónico para posteriormente formar un poly-HIPE polimerizando la fase continua y extrayendo la fase interna.
- Formar una HIPE con el líquido eutéctico formado entre cloruro de colina y ácido oxálico dihidratado co-estabilizada con nanocristales de celulosa y un surfactante no iónico para posteriormente formar un poly-HIPE funcionalizado con CNC tras la polimerización por radicales libres de la fase continua y extracción de la fase interna.
- Caracterizar los materiales macroporosos 3D (poly-HIPEs) mediante SEM, análisis de esfuerzo-deformación, prueba de ángulo de contacto.

iii. Hipótesis

Las emulsiones altamente concentradas pueden ser co-estabilizadas con mezclas de nanocristales de celulosa y surfactantes; tras la polimerización de la fase continua y la extracción de la fase interna, los nanocristales de celulosa

permanecerán funcionalizando las paredes superficiales internas del polímero macroporoso 3D resultante.

IV. Metodología

i. Reactivos

- Cloruro de colina pureza $\geq 99\%$ Sigma Aldrich
- Ácido oxálico dihidratado pureza $\geq 99\%$ Sigma Aldrich
- Ácido oxálico anhidro pureza $\geq 99\%$ Sigma Aldrich
- Papel Filtro marca Whatman® grado 40
- Avicel PH-101 Sigma Aldrich
- Algodón comercial Medimart
- Estireno, monómero, $\geq 99.5\%$ (GC) Sigma Aldrich
- 2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN) pureza $\geq 98.0\%$ (GC) Sigma Aldrich
- Divinilbenceno (DVB) grado técnico 80% Sigma Aldrich
- Etanol grado reactivo (96% vol.) Sigma Aldrich
- Agua miliQ

ii. Preparación de DES

- DES ácido oxálico dihidratado y cloruro de colina

Se forma el DES mezclando ácido oxálico dihidratado (AOD) y cloruro de colina (ChCl) en una relación 1:1 molar, ambos sólidos, en un frasco de vidrio Pyrex® en agitación y se calienta a 60° C por 1h o hasta la formación de un líquido transparente.

- DES ácido oxálico anhidro y cloruro de colina

Se forma el DES mezclando ácido oxálico anhidro (AOA) y cloruro de colina (ChCl) en una relación 1:1 molar, respectivamente, ambos sólidos, en un frasco de vidrio Pyrex® en agitación y se calienta a 90° C por 1h o hasta la formación de un líquido transparente.

iii. Obtención de celulosa nanocristalina

Se agrega 0.5 % en peso de la fuente de celulosa (algodón mercerizado, papel filtro de alta pureza marca Whatman® o celulosa microcristalina marca Avicel®) al DES

y se mantiene en agitación a diferentes temperaturas (RT-100°C) por tiempos que van desde 6 horas hasta 60 días. Para el caso del papel filtro, se cortó previamente en trozos de aproximadamente 7 x 2 mm.

iv. Purificación y Caracterización de celulosa nanocrystalina

A la solución/dispersión de celulosa en el DES, se le agrega agua destilada o etanol (10 veces el volumen de la solución de DES original) como antisolvente de la celulosa y disolvente de los componentes del DES: AO y ChCl. Posteriormente se centrifuga a 3000 rpm a temperatura ambiente o 4° C, reemplazando el sobrenadante con agua 4 veces. El precipitado resultante de las centrifugaciones se liofiliza para su posterior caracterización por TEM, SEM, XRD y FT-IR.

a. Caracterización por TEM

- Equipo

El microscopio electrónico de transmisión utilizado para la caracterización es marca JEOL, modelo JEM-1010, trabaja en un rango de 60-80 Kv con resolución de 0.25 nm aproximadamente. El TEM tiene una cámara Gatan Bioscan acoplada de 1Kx1K que utiliza el programa Digital Micrograph 3.1 para adquisición de imágenes.

- Preparación de muestra

Se realiza una dispersión de CNC de 1mg/ml y se coloca una gota en una rejilla para TEM del modelo FF300-Cu-25. Se deja evaporar el líquido y se realiza una tinción con acetato de uranilo al 2% y se seca a temperatura ambiente para su observación.

b. Caracterización por SEM

- Equipo

El microscopio electrónico de barrido utilizado para la caracterización es marca JEOL, modelo JSM- 6060LV, trabaja en un rango de 0.5 a 30 kV y tiene una capacidad de amplificación de 8x a 300,000x.

- Preparación de muestra

Se realiza una dispersión de 1mg/ml y se coloca en el porta muestras metálico, posteriormente la muestra se recubre con una película de oro por medio de erosión

catódica (sputtering) para volver a la muestra conductora y se deja secar al vacío. El tamaño de partícula se midió con el software ImageJ.

c. Caracterización por XRD

- Equipo

El difractómetro utilizado para la caracterización es marca Rigaku, modelo Ultima IV. Posee tubos de rayos X con blanco de cobre. Se utiliza el detector de centelleo.

- Preparación de muestra

Sin preparación previa.

d. Caracterización por FT-IR

- Equipo

El espectrómetro utilizado para la caracterización es marca Bruker, modelo Vector 33. Cuenta con espectrómetro de IR mediano y cercano con transformada de Fourier (FTIR). Las pruebas se realizaron con la configuración de reflexión total atenuada (ATR), con 32 repeticiones y con una resolución de 1 cm^{-1} .

- Preparación de muestra

Sin preparación previa.

v. Preparación de HIPE

La HIPE está formada por la fase interna que consiste en la dispersión de celulosa procesada (conteniendo CNC) en el DES, y la fase continua que consiste en una mezcla homogénea de los monómeros, el surfactante Span 60 y el iniciador térmico de la polimerización por radicales libres AIBN. La HIPE se forma mezclando ambas fases en una proporción 80:20 en volumen de la fase interna y la fase continua respectivamente. Se coloca en un homogeneizador de alto corte marca Ultraturrax® durante 1 minuto a 11000 rpm hasta que se obtiene un gel blanco que no fluye al invertir el vial que contiene la emulsión.

vi. Obtención de poly-HIPES

Se inicia la polimerización del material al someter la HIPE que contiene el iniciador térmico a una temperatura de 60°C en un horno de convección por 24 horas.

vii. Caracterización de poly-HIPES

La HIPE polimerizada (poly-HIPE) conteniendo aún el DES como fase interna, se lava con etanol en un aparato soxhlet por 24 horas, después se seca a temperatura ambiente por 12 horas para su posterior caracterización por SEM, FT-IR y XRD.

a. Caracterización por SEM

- Equipo

El microscopio electrónico de barrido utilizado para la caracterización es marca JEOL, modelo JSM- 6060LV, trabaja en un rango de 0.5 a 30 kV y tiene una capacidad de amplificación de 8x a 300,000x.

- Preparación de muestra

Se toma una muestra fracturada del monolito a caracterizar y se coloca en un portamuestras metálico, posteriormente las muestras se recubren con una película de oro por medio de erosión catódica (sputtering) para volver a la muestra conductora y se deja secar al vacío. El tamaño de poro se midió con el software ImageJ y se tomaron 100 poros salvo la muestra presentara muy poca porosidad donde se tomaron todos los poros existentes.

b. Ángulo de contacto

- Equipo

Equipo Oca50 marca Dataphysics, empleando la técnica de gota pendiente, usando una gota de entre 8 y 10 μl a una velocidad de dispensado de 5 $\mu\text{l/s}$. Se analizaron los datos usando el software de análisis sca20. Se tomó la medición en un tiempo menor a 30 segundos.

- Preparación de muestra

Se toma una muestra del monolito a caracterizar y se coloca en el equipo.

c. Ensayo de compresión

- Equipo

Máquina Universal Zwick/Roell modelo Z005, equipada con celda de carga con capacidad máxima de 200 N y velocidad de 1mm/min. Se analizaron los datos en el software TestXPert. Se siguió la norma ASTM D1621.

- Preparación de la muestra

Monolitos cilíndricos de 28 mm de diámetro y 13 o 17 mm de alto.

V. Resultados y discusión

i. DES ChCl /AO

Acorde a lo esperado, tras calentar los componentes de los DESs, cloruro de colina y ácido oxálico dihidratado (AOD) o anhidro (AOA) a 60°C y 90°C, respectivamente, las mezclas resultantes permanecieron líquidas a temperatura ambiente por un periodo de cuatro horas para el sistema con AOD y minutos para AOA. Cabe mencionar que, el punto eutéctico reportado para el sistema ChCl-AOD es de 60°C y el correspondiente para el sistema es ChCl-AOA es de 90°C, razón por la cual todos los experimentos posteriores se realizaron a temperaturas que excedieron los puntos de fusión de los eutécticos del AOD y AOA.

Los resultados de FT-IR de los componentes del DES ChCl-AOD; cloruro de colina y ácido oxálico dihidratado, así como del DES se muestran en la Figura 21. Las bandas características del ChCl se identificaron como se muestra en la Tabla 3. (espectro verde) con base en trabajos publicados previamente (Du et al., 2016). También se observan las bandas características del ácido oxálico dihidratado en la Tabla 4. (espectro rosa) (Kacso et al., 2012). El espectro del DES ChCl:Ácido Oxálico Dihidratado (AOD) (anaranjado) muestra las bandas en 1481 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} , 951 cm^{-1} y 864 cm^{-1} correspondientes al cloruro de colina y también se observa una superposición con las bandas del ácido oxálico (como se observa en la banda 1220 cm^{-1}). Esto indica que no ocurrió ninguna reacción química entre ambos componentes debido que no se identificó la formación de bandas nuevas relacionadas con nuevos enlaces químicos. Se observa un corrimiento de la banda relacionada con el carbonilo en el DES ChCl-AOD a 1724 cm^{-1} en comparación con la banda en el espectro de AOD a 1660 cm^{-1} , esto es debido a la transición del carbonilo del ácido oxálico en estado puro, el cual forma dímeros (Figura 10.) a un complejo supramolecular con el ChCl (Figura.11). También se encuentran las bandas características al O-H stretching de ChCl en la región 3395-3060 cm^{-1} y del ácido oxálico en la región 3639-3163 cm^{-1} . El espectro del DES muestra la superposición, deformación y corrimiento de las bandas a 3330 cm^{-1} , lo cual indica la formación de enlaces de hidrógeno entre los componentes del DES como se discutió en la sección II.iv.a.

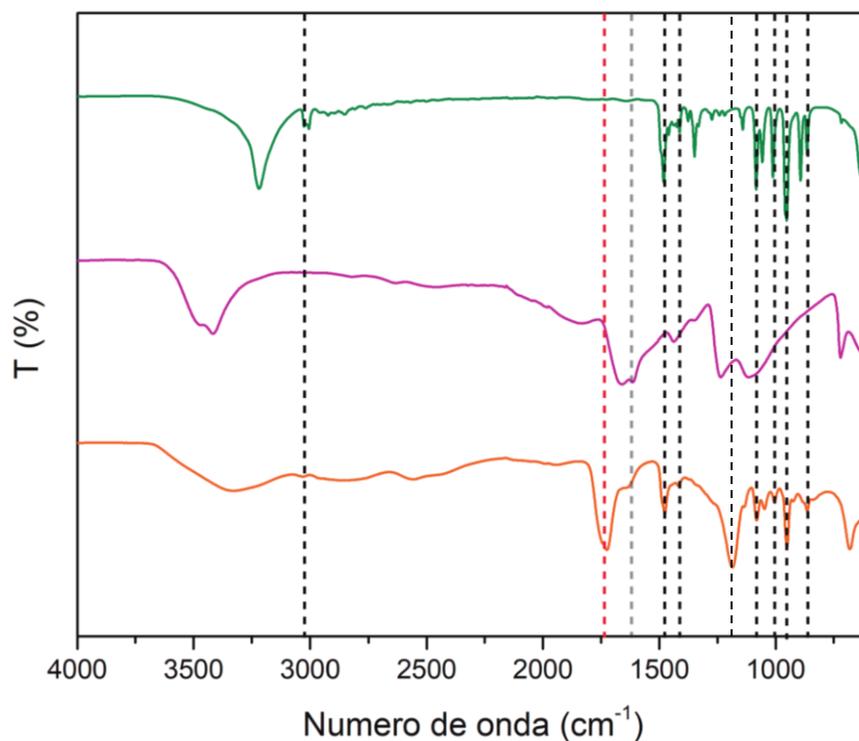


Figura 21. Espectro FT-IR de Cloruro de Colina (verde), Ácido Oxálico Dihidratado (rosa), y DES ChCl:AOD (anaranjado)

Tabla 3. Bandas características de ChCl (Du et al., 2016)

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional asociado/ Vibración asociada
3395-3060	O-H stretching
3027-3007	C-H stretching
1481	C-H ₃ rocking
1344	C-H deformation
1083	C-H ₂ deformation
1012	C-O stretching
951	C-CO stretching
864	N-CH ₃ stretching

Tabla 4. Bandas características de AO (Kacso et al., 2012)

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional asociado/ Vibración asociada
3639-3163	O-H stretching
1660	C-O stretching
1236	C-O stretching
1437, 1116	COOH

ii. Nanocristales de celulosa

Los nanocristales de celulosa pueden ser una alternativa para la estabilización de emulsiones Pickering. Algunos trabajos (Isabelle Capron, 2013; Kalashnikova et al., 2012) reportan la estabilización de emulsiones aceite/agua (30/70 volumen) con nanocristales de ca. 200 nm de largo y ca. 13 nm de ancho obtenidos por métodos tradicionales siendo la fuente utilizada algodón. Recientemente, se reportó (Ojala et al., 2018) la estabilización de emulsiones aceite/agua (75/25 volumen) con nanocristales (largo de 50-350 nm y ancho de 3-5 nm) provenientes de madera blanda obtenidos al someter la muestra a un tratamiento en un DES compuesto por AOD/ChCl. Asimismo, los CNCs han sido considerados en años recientes (Sharma et al., 2019) como agentes de refuerzo para la preparación de bio nano compositos verdes debido a sus características (baja densidad, no toxicidad, ser biodegradables, poseer una alta relación área superficial/volumen, fuerza y dureza).

Se obtuvieron CNCs a través de una nueva metodología basada en los principios de la química verde propuesta en el presente trabajo (Figura 28.), utilizando el DES descrito en el trabajo de Ojala (Ojala et al., 2018). Se utilizaron tres distintas fuentes de celulosa, las cuales se eligieron debido a su composición con celulosa de alta pureza: algodón comercial, celulosa microcristalina marca Avicel® y papel filtro marca Whatman ® grado 4.

En la Figura 22. se muestran las micrográficas por TEM de los CNCs de las tres fuentes con el acetato de uranilo como medio de contraste. En la Figura 22-A se aprecian los cristales obtenidos de la celulosa microcristalina marca Avicel®. Estos cristales poseen el tamaño más grande comparados con las otras dos fuentes de celulosa, y, en consecuencia, hay menos ejemplares. La muestra presenta una gran cantidad de materia amorfa, posiblemente proveniente de la misma fuente de celulosa precipitada y teñida por el medio de contraste.

La Figura 22-B corresponde a la celulosa proveniente del algodón, se distinguen nanocristales mayoritariamente entre 50-1500 nm de largo con menor cantidad de materia amorfa. Sin embargo, en la Figura 22-C correspondiente al papel filtro la población de nanocristales se encuentra en un intervalo aún más pequeño alrededor de 50-800 nm de largo, por tanto, presenta la mayor cantidad de ejemplares distinguibles. También, en el último caso, la calidad de la imagen es superior en comparación con las otras dos muestras, es decir, con una cantidad prácticamente nula de materia amorfa. Por estas razones, el papel filtro se escogió como fuente principal para la obtención de CNCs mediante tratamiento térmico en el DES ChCl-AOD.

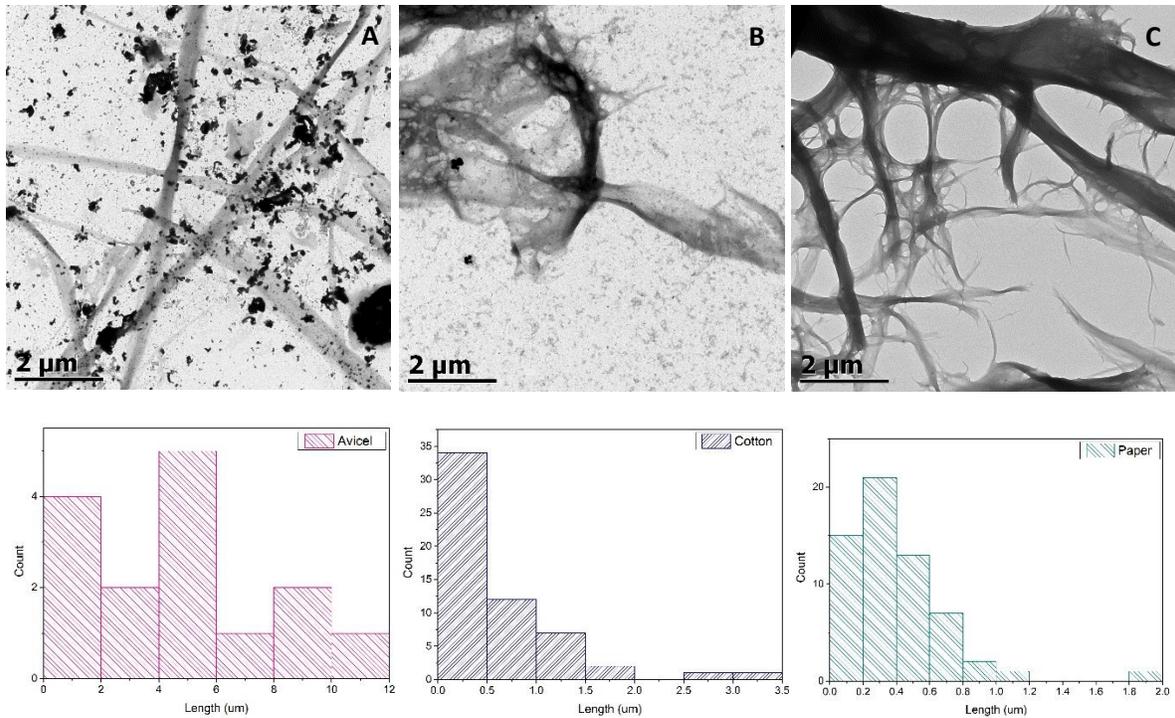


Figura 22. Micrografías por TEM e histogramas de CNC de distintas fuentes después del tratamiento con DES. A algodón comercial, B Avicel®, C, papel filtro marca Whatman®

Como parte de la caracterización morfológica, se realizó una micrografía por SEM (Figura 23.) de los CNC precipitados, tras su purificación mediante centrifugación, sobre una superficie metálica. Es posible observar material fibrilar en el rango variable desde 300 μm hasta fibras finas de menos de 1 μm. Sin embargo, al ser difícil la visualización de CNCs individuales, se determinó que la técnica de caracterización por SEM no es la óptima para su visualización.

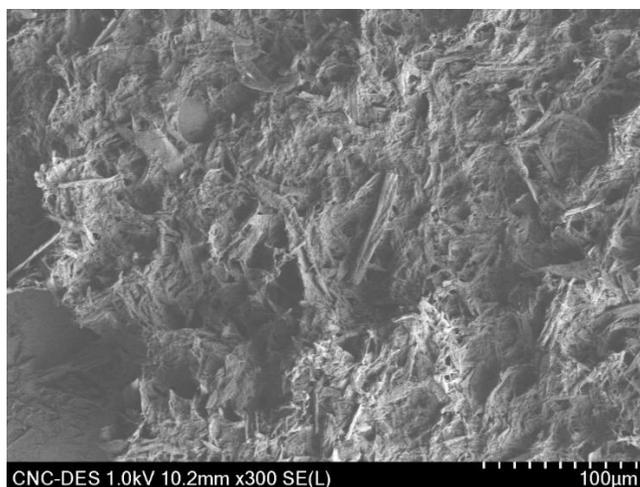


Figura 23. Micrografía SEM de CNC proveniente de papel filtro

Se estudiaron las condiciones presentadas en la (Tabla 5) para determinar su efecto en los CNCs.

Tabla 5. Condiciones estudiadas en este trabajo para la obtención de CNC en DES ChCl/AOD (1:1)

Nombre	Fuente de Celulosa	Temperatura	Tiempo
E1	Papel filtro Whatman ® grado 4	80°C	2h,3h, 4h
E2	Papel filtro Whatman ® grado 4	90°C	2h,3h, 4h
E3	Papel filtro Whatman ® grado 4	100°C	2h,3h, 4h

Los resultados de espectroscopia FT-IR de los CNCs obtenidos bajo las condiciones experimentales detalladas en la Tabla 5. se muestran en las Figuras 26, 27, 28 y 30. Todos los espectros presentan las dos regiones de bandas características de la celulosa; la primera, alrededor de $3600-2900\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los grupos OH y la segunda alrededor de $1650-600\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al anillo de las unidades glucosídicas (Tabla 6) (Fan et al., 2012; Hospodarova et al., 2018; Tashiro y Kobayashi, 1991; Xu et al., 2013). En ellos también se observan bandas características de C=O en 1618 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} . La primera (1618 cm^{-1}) corresponde al carbonilo característico del ion oxalato (Sekkoum et al., 2016) (Figura 25.) por lo que sugiere su presencia en la muestra

junto con las bandas 1312 cm^{-1} y 777 cm^{-1} , correspondientes a C-O y C-H bending respectivamente. La segunda (1730 cm^{-1}) corresponde al carbonilo del éster de ácido oxálico reportado por Ojala et al. (Ojala et al., 2018), debido a la funcionalización de la celulosa mediante la esterificación de un grupo OH pendiente de la celulosa con ácido oxálico presente en el medio de reacción (Figura 15, sección II.v.).

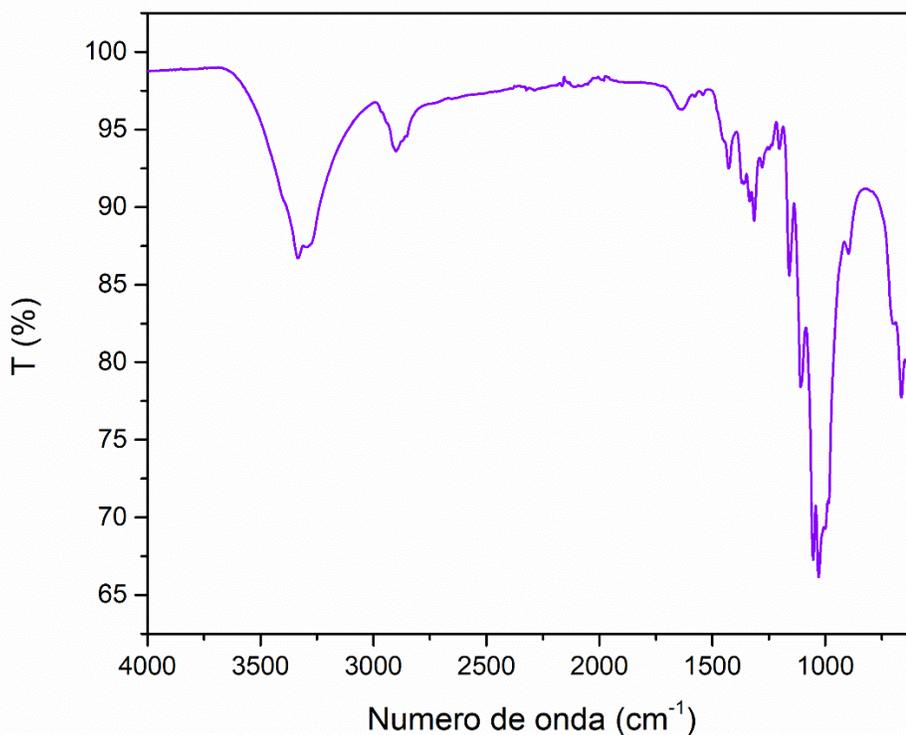


Figura 24. FT-IR de papel filtro Whatman ® grado 4

Tabla 6. Bandas características de la celulosa

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional asociado/Vibración asociada
Región 1 (OH)	
3100-3600	O-H stretching
2900	C-H stretching
Región 2 (anillo glucosídico)	
1428	C-H ₂ bending
1371	C-H vending
1280	C-H vending
1204	O-H bending
1161	C-C+C-O stretching +C-H bending
1109	C-C+C-O stretching + bending estructura
1055	C-C+C-O stretching +C-H bending
1031	C-O stretching

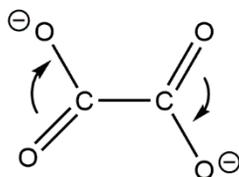


Figura 25. Ion oxalato

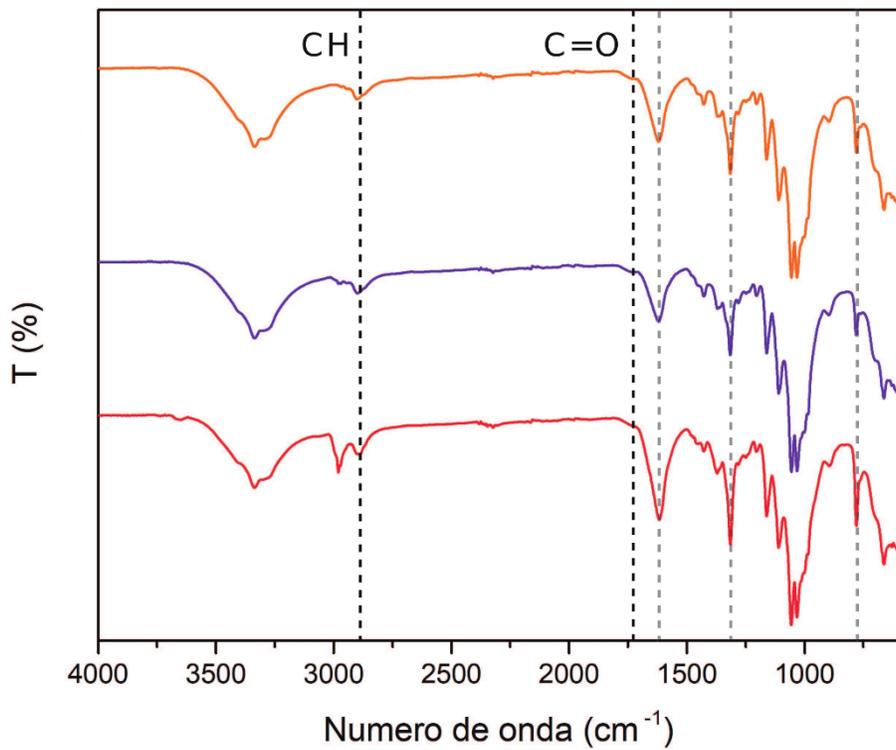


Figura 26. Resultados de espectroscopia FT-IR de E1 (Papel filtro Whatman® grado 4, a 80°C). Anaranjado 2h, Morado 3h, Rojo 4h (gris, oxalatos, negro, grupos presentes en la estructura de celulosa)

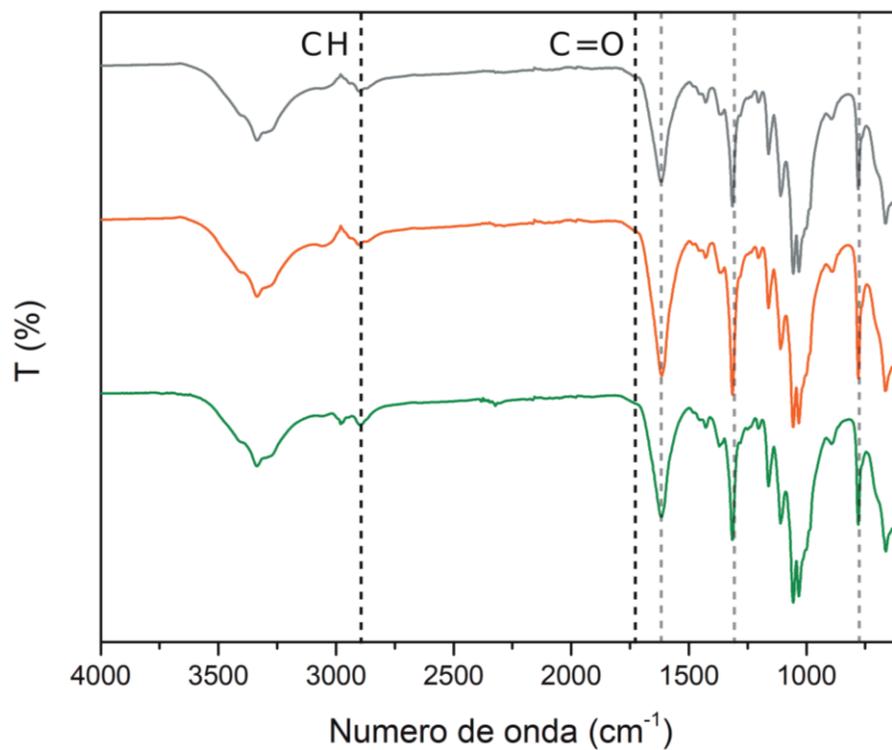


Figura 27. Resultados de espectroscopia FT-IR de E2 (Papel filtro Whatman® grado 4, a 90°C). Gris 4h, Anaranjado 3h, Verde 2h (gris, oxalatos, negro, grupos presentes en la estructura de celulosa)

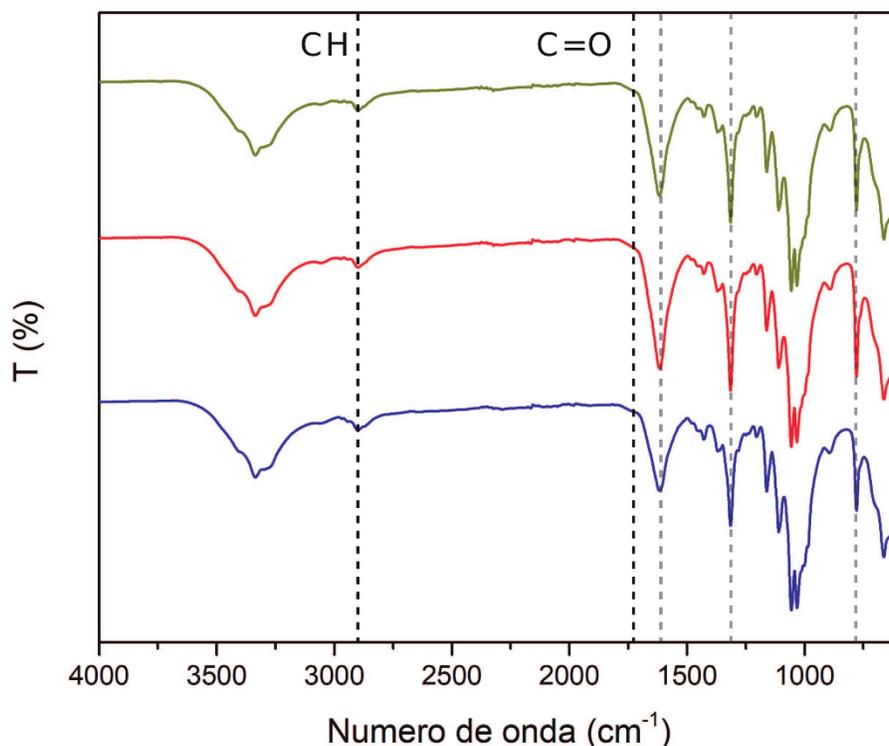


Figura 28. Resultados de espectroscopia FT-IR de E3 (Papel filtro Whatman ® grado 4, a 100°C). Verde 2h, Rojo 3h, Azul 4h (gris, oxalatos, negro, grupos presentes en la estructura de celulosa)

Siguiendo la asignación de grupos funcionales descrita por Sekkoum et al. (2016) es evidente la presencia de oxalatos en las muestras de CNCs purificadas mediante ciclos de lavado con etanol/centrifugación. La aparición de oxalatos se puede deber a reacciones ácido-base y/o precipitación entre el ácido oxálico con algunos otros componentes del medio de reacción (por ejemplo, el ion colina⁺). Por lo que se necesita realizar un lavado exhaustivo de las muestras.

Se realizó un segundo experimento a las mismas condiciones de temperatura utilizadas en E3 (100°C) durante 4h (Figura 29) debido a que E3 generó HIPEs estables tras su homogeneización con estireno y Span 60 como fase continua. En este nuevo experimento, se realizó un lavado por centrifugación con agua manteniendo el sistema a 15°C a diferencia de los anteriores realizados a temperatura ambiente. Los resultados de FT-IR se muestran en la Figura 30. Se observan las bandas características de la celulosa previamente mencionadas, además de la banda a 1743 cm⁻¹ correspondiente al carbonilo del éster. Las muestras 1 (verde) y 2 (negro) poseen un espectro más limpio, sin oxalatos en el caso de la muestra 1 y con mucho menor cantidad de oxalatos en la muestra 2 (la única muestra que presenta las bandas características del oxalato). En la muestra

1 se observa también la banda característica de la estructura de celulosa de deformación de O-H a 1630 cm^{-1} , igualmente presente en el espectro del papel filtro (anaranjado). Cabe mencionar que Ojala (Ojala et al., 2018) reporta la realización de un lavado y filtrado (posterior al pre-tratamiento) del papel pre tratado con DES además de un ajuste de pH con NaOH (0.25M) para llegar a la neutralidad.

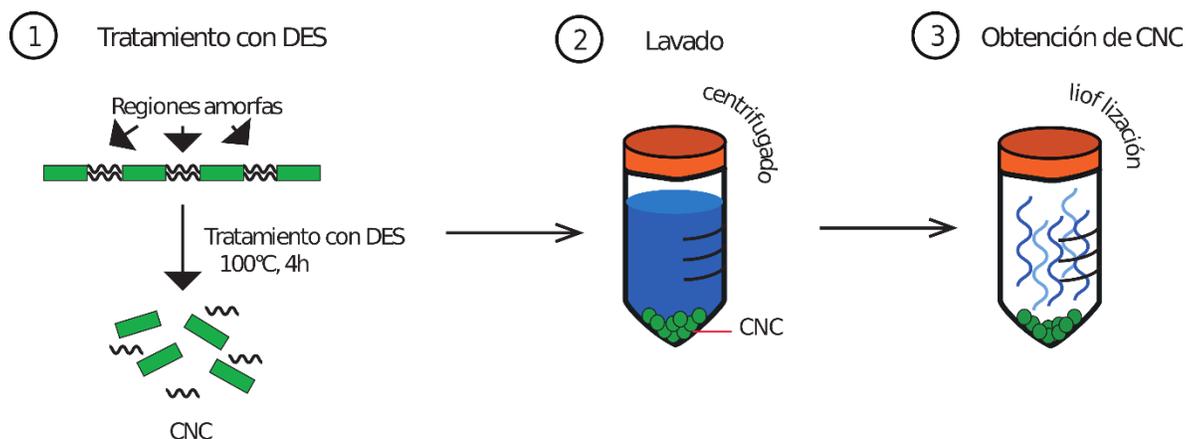


Figura 29. Esquema de nanofibrilación de celulosa tras su disolución /dispersión en AcOx/ChCl DES, posterior precipitación en agua y liofilización.

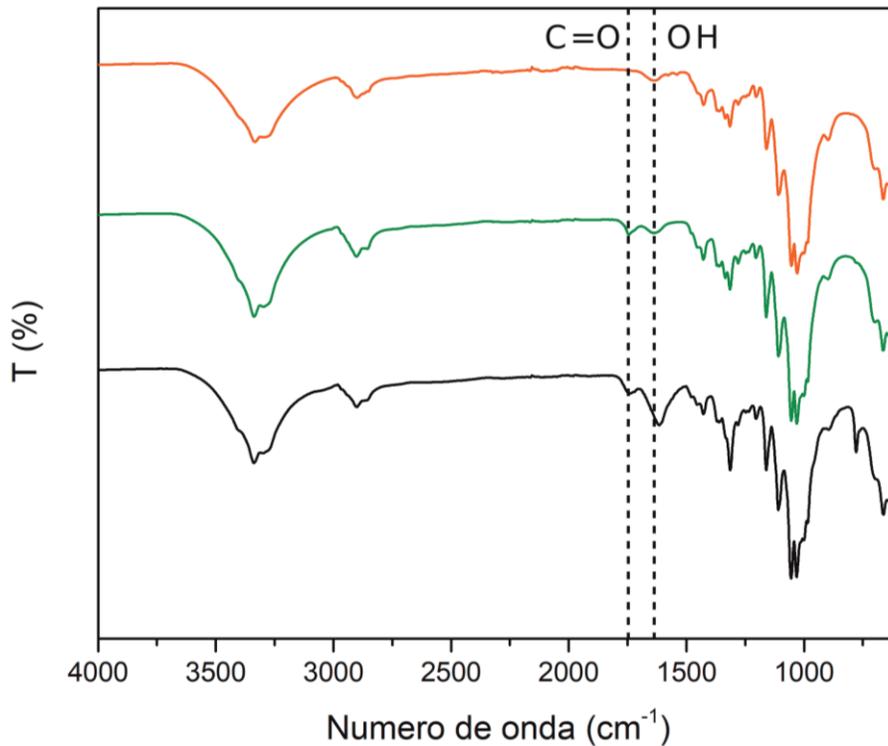


Figura 30. Resultados de FT-IR de CNC obtenida por tratamiento en DES a 100 °C 4h y purificado por centrifugación a 15°C, verde (muestra1, M1) y negro (muestra 2, M2) y papel filtro sin tratamiento (anaranjado)

Los resultados de XRD de E1, E2 y E3 (Figura 31.) demuestran la presencia de oxalatos como se observa en el PDF (Powder Diffraction File, por sus siglas en inglés) (Figuras 32 y 33.) que muestra los picos característicos del oxalato de calcio o whewellita, sin embargo, la concordancia entre ambos (el PDF y el difractograma de la muestra) puede significar la presencia de un oxalato que posea el mismo tipo de sistema cristalino que la whewellita: sistema monoclinico y una distancia interplanar muy similar. Los resultados de las muestras 1 y 2 (M1 y M2) se observan en la Figura 30 y se pueden apreciar los picos característicos del polimorfo celulosa I en $2\theta = 14^\circ, 16^\circ, 22^\circ, 30^\circ$ y 34° . M2 posee algunos picos relacionados con el oxalato, por lo que concuerda con los resultados de FT-IR de la Figura 30.

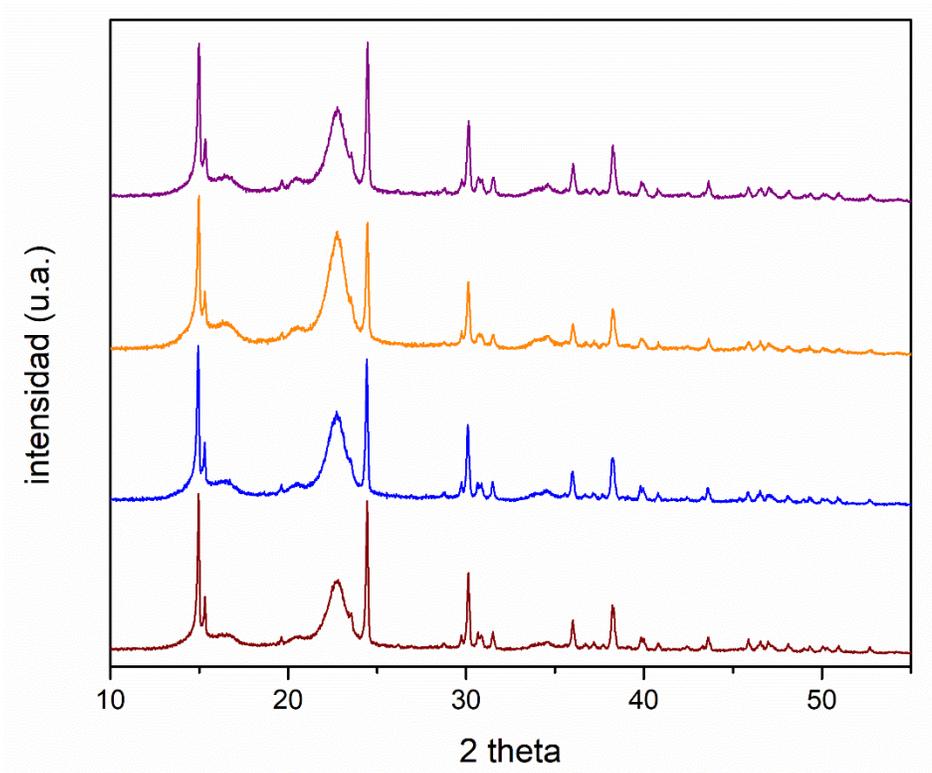


Figura 31. Difractogramas de E1 4h (Vino), E2 2h y 4h (morado y azul), E3 4h (anaranjado)

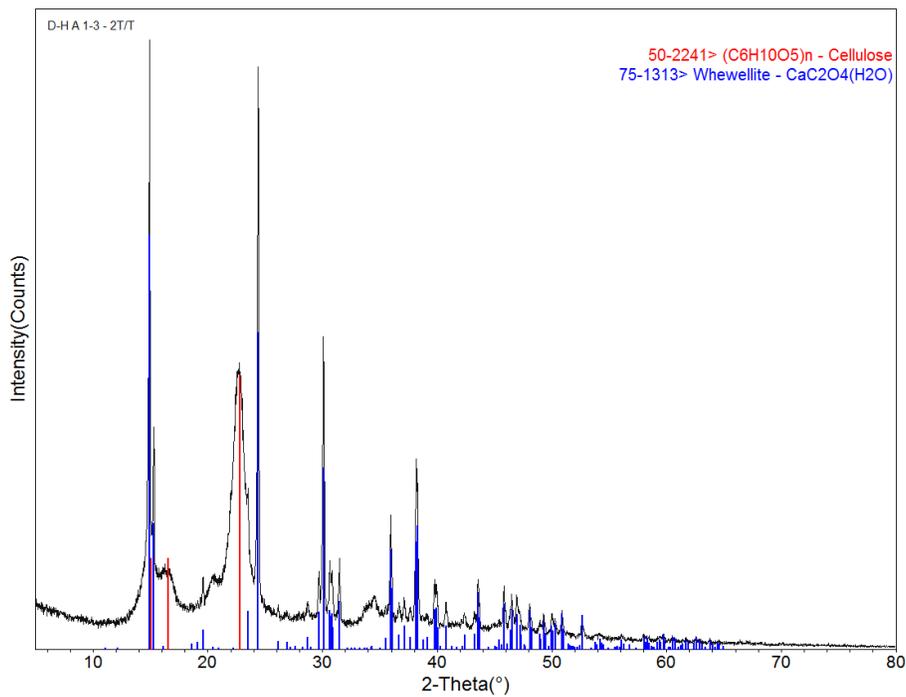


Figura 32. PDF whewellita (azul) y celulosa (rojo) en muestra E1 4h.

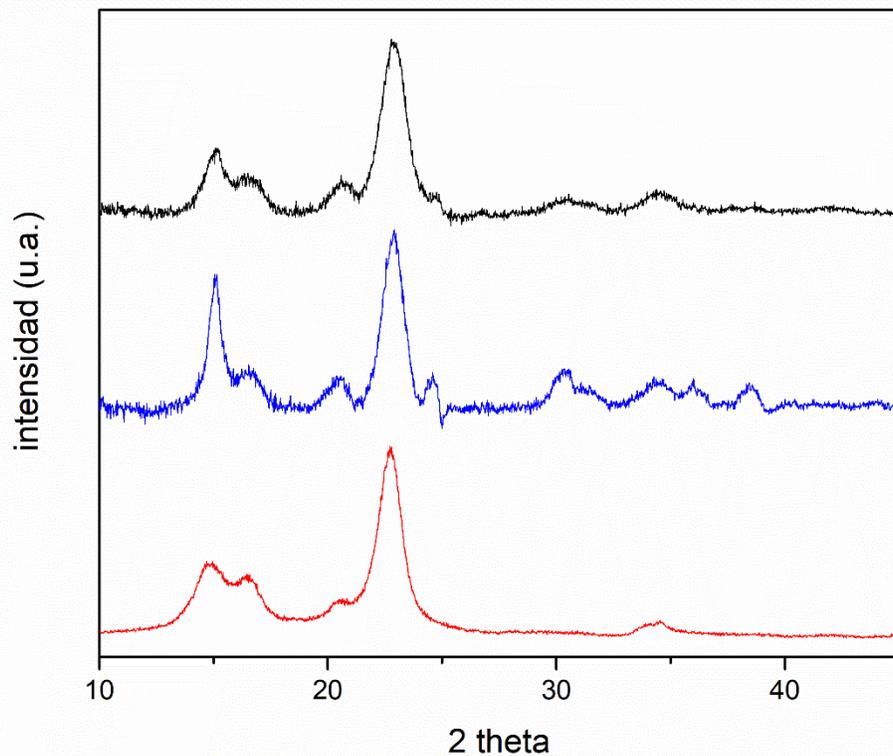


Figura 33. Difractogramas de M1 (negro), M2 (azul) y papel filtro (rojo)

iii. Poly-HIPes

Se obtuvieron poly-HIPes tras la polimerización por radicales libres de la fase continua de HIPes, la cual está compuesta por estireno/divinilbenceno (20% vol) y como fase dispersa se usaron los DES de ChCl:OAD o ChCl:AOA (80% vol) para obtener un polímero macroporoso e interconectado. Posteriormente se observó su morfología por SEM y se realizaron análisis de las micrografías para determinar el diámetro promedio de los poros. Cabe mencionar que este trabajo presenta por primera vez la posibilidad de usar DESs de ácido oxálico (anhidro o dihidratado) para la generación de poly-HIPes. En todos los experimentos se utilizó AIBN como iniciador de la polimerización por radicales libres y Span 60 (monoestearato de sorbitán) como surfactante debido a su valor HLB = 4.7 (como se mencionó en la sección II.vi., se favorece la formación de la HIPE con un surfactante con valor HLB entre 2 y 6) con base en los trabajos reportados por Pérez-García et. al. (2015) y Carranza et. al. (2014). Con el DES ChCl:OAD se realizaron experimentos para determinar la concentración óptima de surfactante para la formación de la HIPE. También en algunos experimentos se agregó papel filtro Whatman® grado 4 como fuente de celulosa a la fase dispersa para la generación de un compuesto (se

utilizaron 3.4wt% y < 3.4wt% del total del monolito) (Figura 39.) y se probaron dos concentraciones de surfactante para determinar la influencia en su microestructura.

Para determinar la concentración óptima de surfactante se experimentó con las cantidades de 0.5 wt%, 1wt% y 2wt% con respecto al peso total de la emulsión. En la Figura 34. se muestran las imágenes por SEM de los monolitos; con la primera concentración 0.5 wt% (Figura 34. A, B y C) en el análisis de imagen se obtuvo un diámetro promedio de poro de $9.66 \pm 0.51 \mu\text{m}$. También se observan varias regiones de coalescencia (C) que demuestran una estructura poco homogénea. Con la segunda concentración 1 wt% (Figura 34. D y E) se obtuvo un diámetro promedio de poro de $10.02 \pm 0.67 \mu\text{m}$ y se observan regiones de coalescencia de menor tamaño (E). Finalmente, para la última concentración 2 wt% se obtuvo un diámetro promedio de poro de $5.36 \pm 0.14 \mu\text{m}$ y las regiones de coalescencia observadas son de tamaño comparable a las de la concentración de 0.5 wt%, pero son más escasas (las distribuciones se muestran en Anexo). El diámetro promedio de poro de esta última concentración 2 wt% es comparable con el de trabajos previamente reportados (Carranza et al., 2014; M. G. Pérez-García et al., 2015), sin embargo, se aumentó la cantidad de surfactante a 3 wt% para obtener una emulsión más estable, con menor coalescencia y por lo tanto un material más homogéneo.

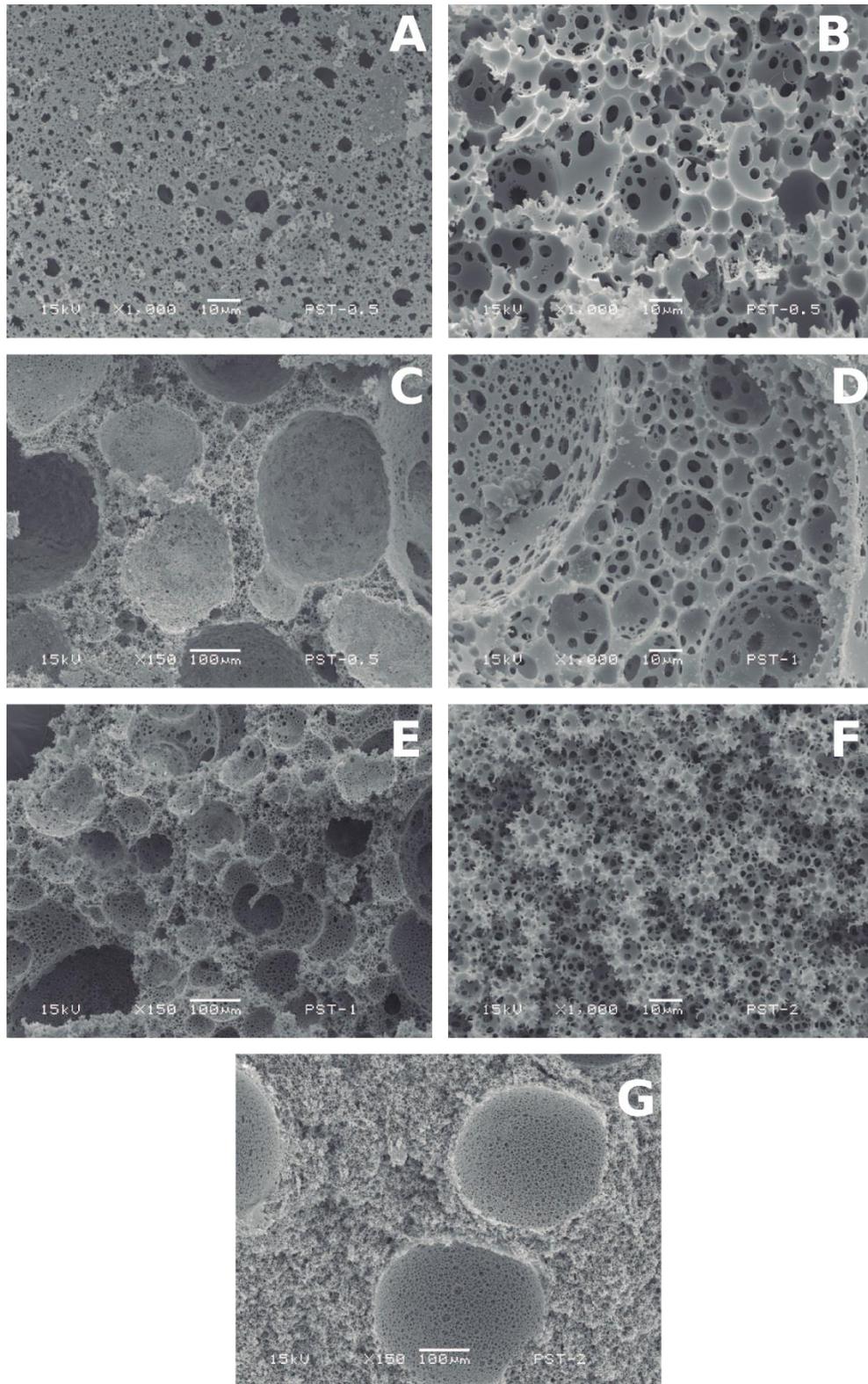


Figura 34. SEM de polyHIPEs generadas con ChCl:AOD 0.5 wt% surfactante (A, B, C), 1wt% surfactante (D, E), 2 wt% surfactante (F, G)

Pérez-García et al. (2015) reportan el uso de distintos DES como fase dispersa (Tabla 7) en HIPEs con fase oleosa compuesta también por estireno/divinilbenceno y estabilizadas con Span 60. En su trabajo, concluyen que el diámetro de poro decrece conforme se aumenta la cantidad de surfactante y/o conforme la viscosidad del DES aumenta (Figura 35).

Tabla 7. Fase dispersa reportada por Pérez-García et. al.

DES (1:2)	HIPE
ChCl:Urea	Estable
ChCl:Urea	Estable
ChCl:Glicerol	Estable
ChCl:Etilenglicol	Inestable
ChCl:Etilenglicol	Inestable

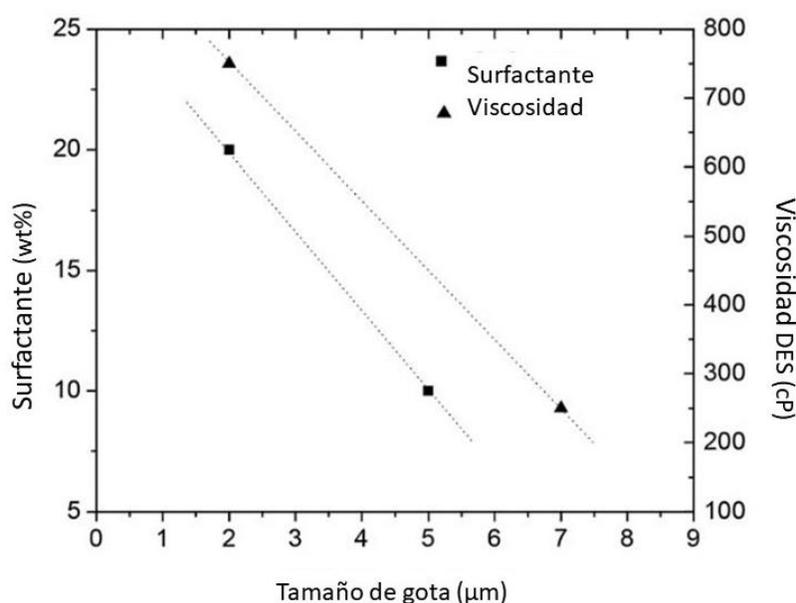


Figura 35. Efecto de la cantidad de surfactante y viscosidad del DES en el tamaño de la gota (De M. G. Pérez-García et. al., 2015, modificada)

En la Figura 36. se muestran las poly-HIPEs generadas con el DES ChCl:OAD (1:1 mol) con 3 wt% de Span60 con respecto al peso total de la emulsión (19wt% con respecto a los monómeros utilizados). Se aprecia una estructura interna homogénea con ventanas de interconexión entre los poros. Se obtuvo un diámetro promedio de poro de $5.48 \pm 1.3 \mu\text{m}$, el cual es similar a los resultados previamente obtenidos y a los reportados por Perez-García et. al.(2015) para el DES de ChCl:Urea (1:2 mol) (Tabla 8.). El DES ChCl:OAD posee una viscosidad menor (a la de los DES utilizados en el trabajo mencionado) de 121.51 cP a 25°C según lo

reportado por Jablonsky et al. (2018). La cantidad de Span 60 utilizado es comparable en ambos trabajos al igual que la temperatura y el tiempo al que se realizó la polimerización (60° C, 24 h), por lo que, aunque la viscosidad es determinante en la formación del poro, también hay una contribución importante de la velocidad de agitación (vortex a ca. 3000 rpm versus ultraturax® a 11000 rpm), así como de la propia naturaleza del DES (las propiedades de sus componentes, polaridad, acidez/basicidad e interacciones entre ellos). Estos factores también repercuten en el valor del módulo de elasticidad en el material, el cual está relacionado con la densidad del monolito, la densidad de las paredes que rodean al poro y el volumen total de los poros. Mientras haya un menor volumen de poro y una mayor densidad en el material el módulo de elasticidad será mayor. En los resultados del ensayo de compresión de los materiales obtenidos con el DES ChCl:AOD (Figura 37.) se observa el comportamiento típico de los materiales tipo espuma (foam materials) (Herman, 2010). A partir de estos resultados se calculó el módulo de elasticidad tomando la pendiente de la región lineal de las curvas. El promedio del módulo de elasticidad (Tabla 8.) es menor al módulo de los materiales sintetizados con otros DES probablemente porque el volumen total de los poros es mayor.

Tabla 8. Resultados reportados por Pérez-García et. al. (2015) y comparación con DES ChCl:AOD

^a DES/St-DvB (20 vol % /80 vol%), ^b % de surfactante utilizado con respecto al peso de los monómeros, ^c Valores reportados por Zhang et. al. (2012) y Jablonsky et al.(2018), ^d Valores obtenidos en el presente trabajo

^a PolyHIPE	DES ChCl:Glicerol	DES ChCl:Urea	DES ChCl:Urea	^d DES ChCl:AOD
Relación mol	1:2	1:2	1:2	1:1
^b Surfactante (wt %)	20	10	20	19
^c Viscosidad (cP, 25°C)	259	750	750	121.51
Velocidad agitación (rpm)	3000	3000	3000	11000
Diámetro promedio de poro (µm)	8 ± 3.2	5 ± 0.3	3 ± 0.8	5.48 ± 1.3
Módulo de elasticidad (MPa)	21.57	25.41	7.29	4.86 ± 0.45

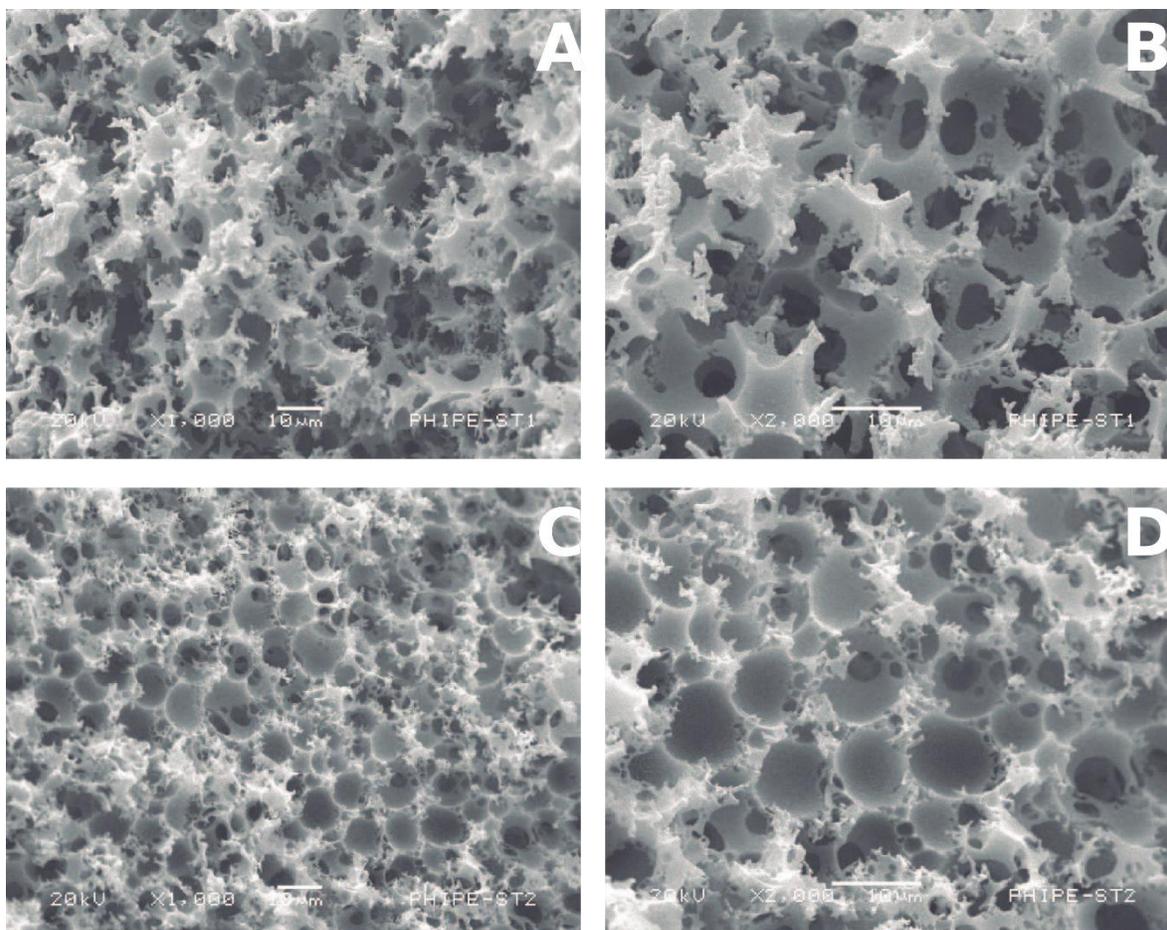
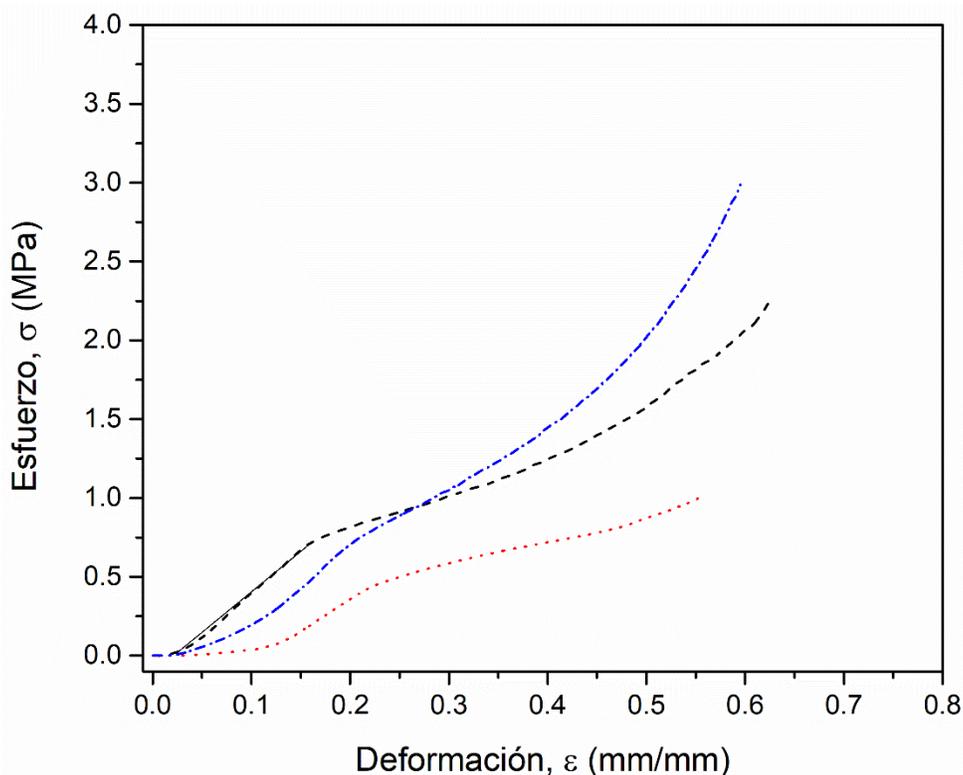


Figura 36. poly-HIPes generadas con el DES ChCl:AOD (1:1 mol) 3wt% surfactante



Poly-HIPE	Módulo elástico (MPa)
1 (Negro)	5.54
2 (Rojo)	4
3 (Azul)	5.06

Figura 37. Resultados del ensayo de compresión de poly-HIPES con ChCl:AOD (1:1)

Los monolitos obtenidos con el DES ChCl:AOA (Figura 38.) presentan regiones similares a las de las poly-HIPES a partir de DES ChCl:AOD, sin embargo, también presentan regiones con muy poca porosidad (A y C) por lo que se tiene una microestructura heterogénea. Las condiciones de síntesis fueron las mismas que las de los monolitos de ChCl:AOD (3wt% Span 60, 60°C, 24h, AIBN como iniciador térmico y 11000 rpm). La viscosidad reportada del DES ChCl:AOA es de 9897 cP (Florindo, Oliveira, Rebelo, Fernandes, & Marrucho, 2014), la cual es mucho mayor a la de los DESs previamente mencionados, por lo que el diámetro promedio de poro obtenido al ser de $2.51 \pm 0.27 \mu\text{m}$ y las regiones con ausencia de poros o poca porosidad demuestran la influencia de la viscosidad y de la velocidad de realización de la HIPE en el tamaño del poro. Se necesitaría utilizar una mayor velocidad para distribuir de una manera más homogénea la fase dispersa altamente viscosa. Así mismo la microestructura obtenida, demuestra que la presencia de algunas moléculas de agua en el ácido oxálico dihidratado influye de gran manera en la

conformación estructural del DES entre ácido oxálico y cloruro de colina y por lo tanto en su comportamiento (Du et al., 2016; Florindo et al., 2014).

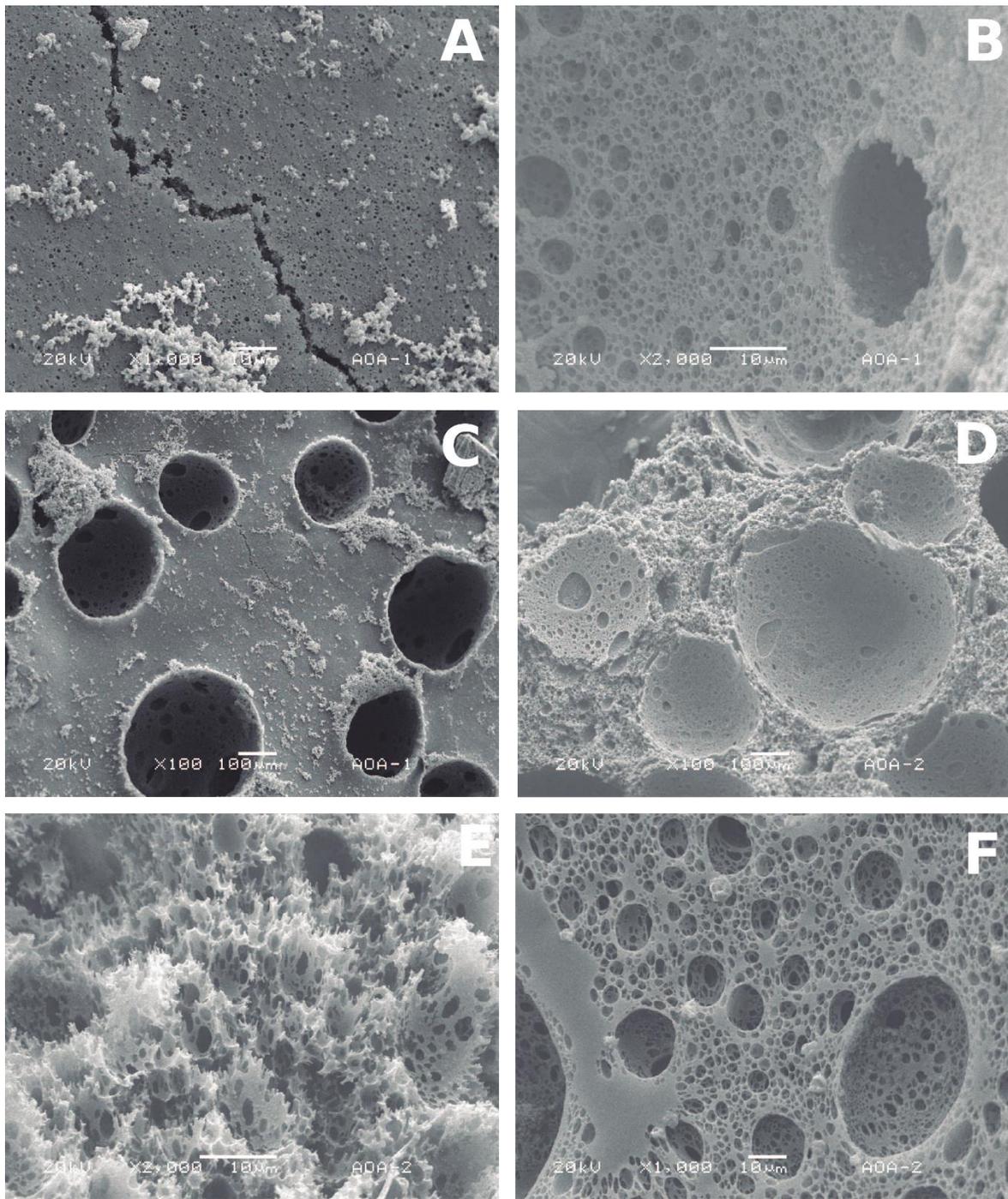


Figura 38. poly-HIPes generadas con el DES ChCl:AOA (1:1 mol) y 3wt % de surfactante

A partir de los resultados anteriores, se utilizó el DES ChCl:AOD para realizar HIPEs y poly-HIPEs con los CNCs previamente obtenidos en este mismo sistema (Figura 39.) por ser un medio propicio para su formación de acuerdo a lo reportado por Sirviö et. al. (Sirviö et al., 2016). Se obtuvieron a 80 °C, 90 °C y 100 °C, a 2 h, 3 h y 4 h (Tabla 9). Se realizaron experimentos para formar una HIPE con 0 wt% de surfactante, 0.5 wt% y 2 wt% para verificar un posible efecto Pickering dando por la incorporación de solo CNCs, sin embargo, no se consiguieron emulsiones estables, por lo que se experimentó con mezclas de CNCs y surfactante en concentraciones de 3wt% y 5wt%. Las micrografías de las poly-HIPEs obtenidas a partir de las HIPEs estables (Figura 40.) muestran las distintas microestructuras obtenidas.

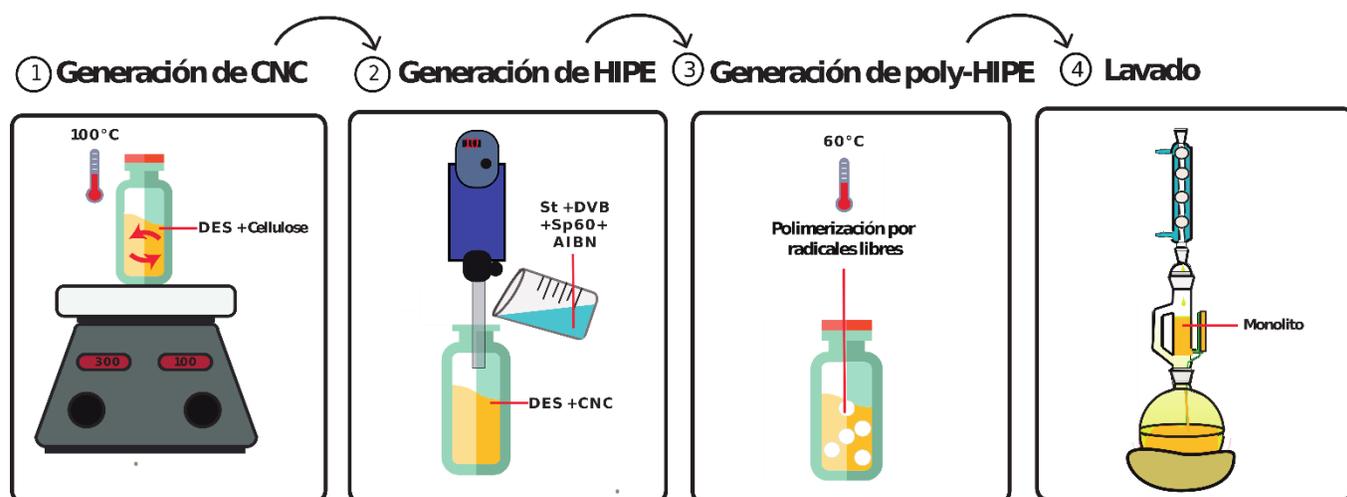


Figura 39. Esquema general de obtención de CNCs, preparación de HIPEs y posterior generación de polyHIPEs

Tabla 9. Condiciones estudiadas para la obtención de monolitos con CNCs en DES ChCl/AOD (1:1)

Temperatura generación CNCs (°C)	80						90						100					
Tiempo generación de CNCs (h)	2		3		4		2		3		4		2		3		4	
Surfactante (wt %)	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5
Estabilidad HIPE	✓	-	-	-	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓

Todas las muestras son heterogéneas ya que presentan regiones con inversión de fase donde se visualizan micro partículas de poliestireno ca. 1 μm . Las HIPEs naturalmente tienden al fenómeno de inversión de fase, en el cual las fases de la emulsión cambian, es decir, una emulsión w/o se vuelve o/w. Las muestras también presentan regiones de coalescencia dadas por la unión de gotas de la fase dispersa que resultan en poros con diámetros de ca. 300 μm . Los monolitos realizados con 5wt% de Span 60 especialmente presentan estos dos tipos de regiones, sin embargo, las poly-HIPEs con menor heterogeneidad y que tuvieron la mayor formación de HIPEs estables fueron las de CNCs con tratamiento de 100 °C durante 4 h y 3 wt% de surfactante (Figura 40.-C). Los monolitos que presentan algunas regiones parecidas a los que no contienen CNCs son las de tratamiento de 90 °C y 80 °C igualmente con 3 wt% de surfactante (Tabla 10.). Los diámetros promedio de poro demuestran lo reportado por Pérez-García et. al.(2015) que, a mayor cantidad de surfactante menor tamaño de poro, al comparar las muestras con la misma temperatura de tratamiento de CNCs. También, se distingue que, los materiales con la misma cantidad de surfactante, a distinto tratamiento térmico de CNCs presentan poros de menor tamaño. En comparación con los monolitos sin CNC se observa una disminución del diámetro de poro a partir del tratamiento con 90 °C y mayor cantidad de surfactante (5 wt%) así como para las muestras de tratamiento a 100 °C con 3 wt% y 5 wt% de surfactante. Es probable que, a mayor temperatura de tratamiento de CNCs se obtenga un menor tamaño de partícula y eso favorezca una HIPE más estable.

El ensayo de compresión realizado con poly-HIPEs sintetizadas en DES ChCl:AOD con 3% surfactante y, las que contienen CNCs, con un tratamiento a 100°C por 4h (Figura 41.) muestra que al adicionar los CNCs a la poly-HIPE no hay un aumento en el módulo de elasticidad, dado que el valor promedio del módulo de elasticidad de los monolitos con 3.4 wt% (con respecto al peso total del monolito) de CNCs es de 4.8 ± 2.8 MPa y el de los monolitos sin partículas de 4.8 ± 0.45 . Por el contrario, en las pruebas de ángulo de contacto con el ensayo de gota pendiente (Figura 42.) se observa un material más hidrófilo cuando la poly-HIPE posee 3.4 wt% de CNCs con un ángulo de contacto promedio de $106.24^\circ \pm 5.22$ en comparación con el material sin celulosa que posee un ángulo promedio de $129.72^\circ \pm 3.05$. El monolito con < 3.4% de CNCs no presenta una reducción de hidrofobicidad por lo que tiene un comportamiento muy similar al de 0% de CNCs.

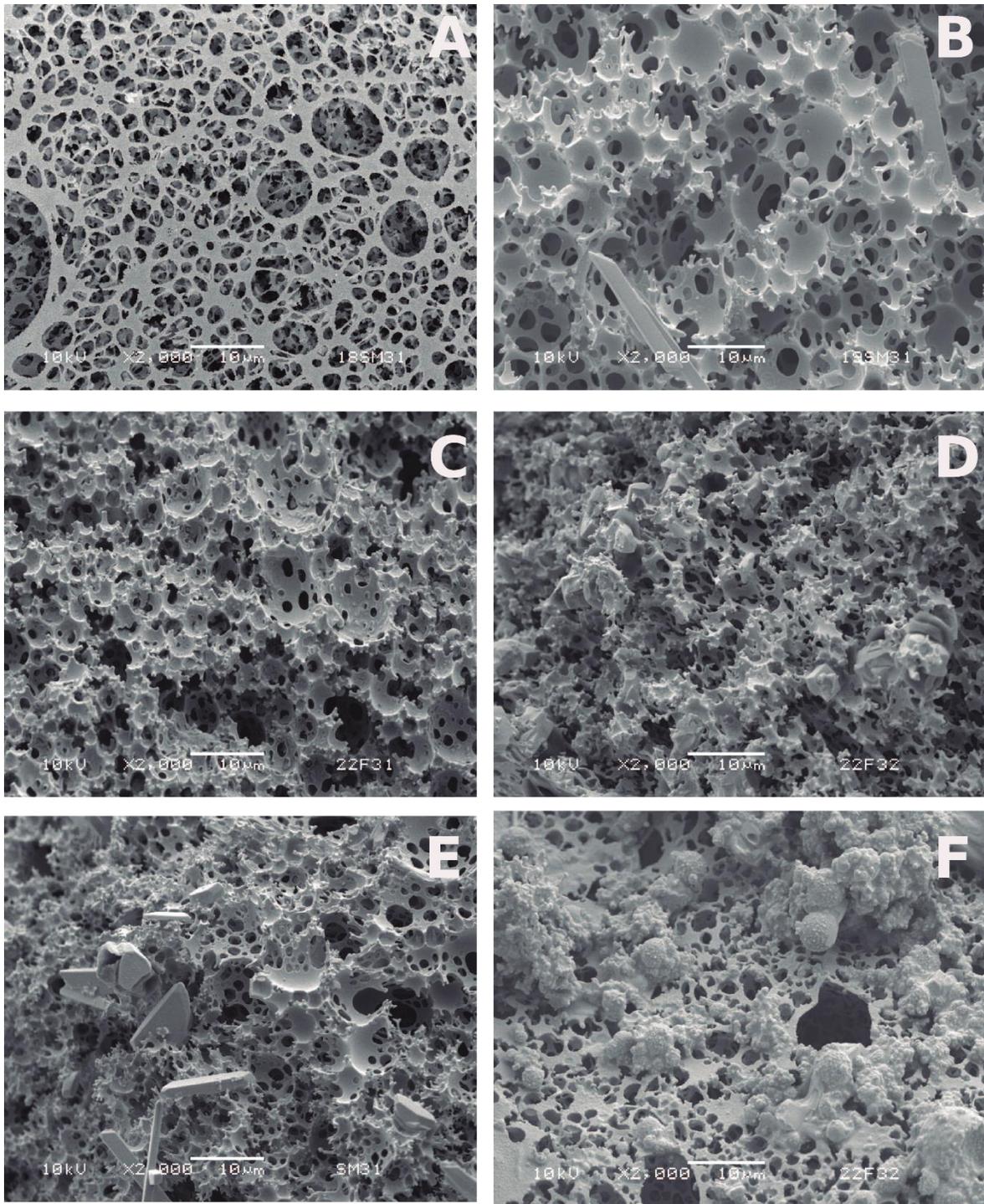
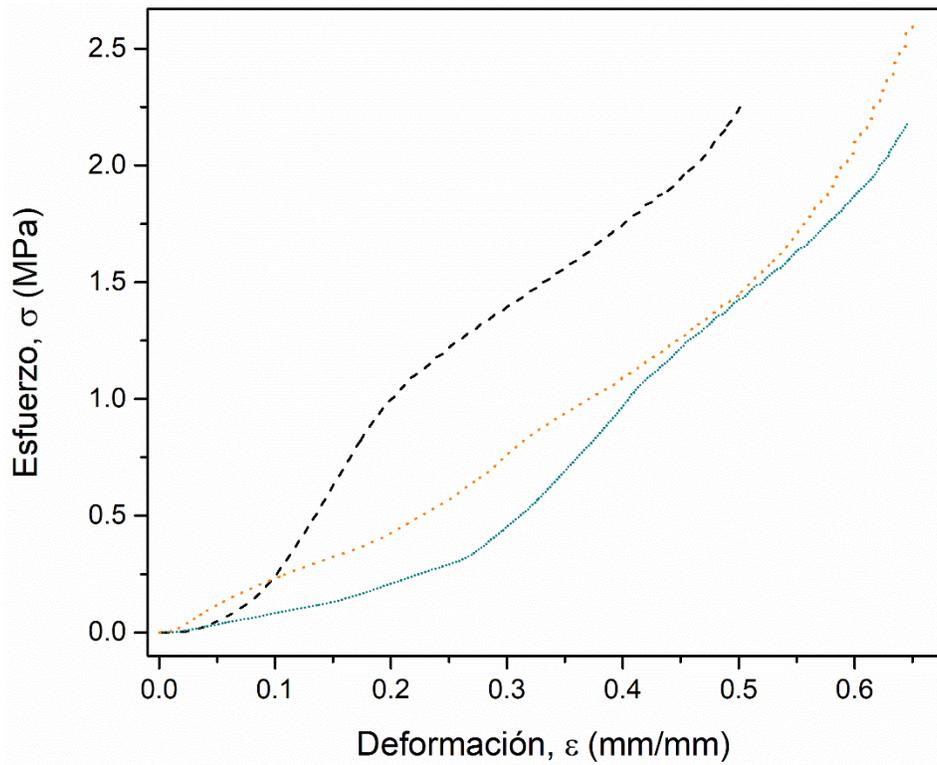


Figura 40. Micrografías por SEM de poly-HIPES con CNCs tras lavado de la fase interna, 90°C, 4h, 3% (A); 90°C, 4h, 5% (B); 100°C, 4h, 3% (C); 100°C, 4h, 5% (D); 80°C, 4h 3% (E); Demostración de inversión de fase (F). Todas poseen 3.4% de CNC

Tabla 10. Diámetro promedio de poro de poly-HIPES con CNCs

Condiciones de tratamiento de CNCs	Diámetro promedio de poro poly-HIPE-CNCs por SEM (μm)
90°C, 4h, 3% (rosa)	5.85 \pm 0.21
90°C, 4h, 5% (verde)	3.10 \pm 0.23
100°C, 4h, 3% (azul)	4.33 \pm 0.23
100°C, 4h, 5% (rojo)	3.81 \pm 0.23
80°C, 4h, 3% (negro)	5.78 \pm 0.35



Poly-HIPE	Módulo elástico (MPa)
(1) (negra) 3.4wt% CNC	7.6
(2) (azul) < 3.4 wt% CNC	1.19
(3) (anaranjado) 3.4wt% CNC	2

Figura 41. Resultados del ensayo de compresión de poly-HIPES con ChCl:AOD (1:1) 3% surfactante y CNC tratados a 100°C 4h

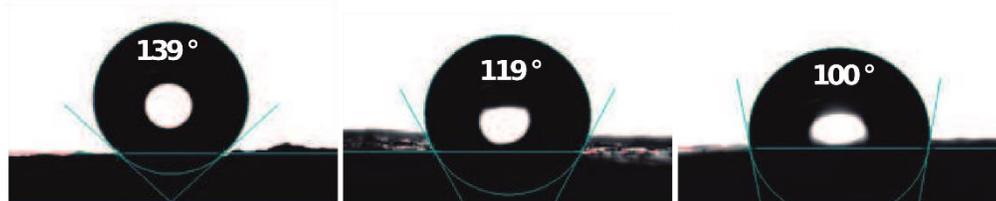
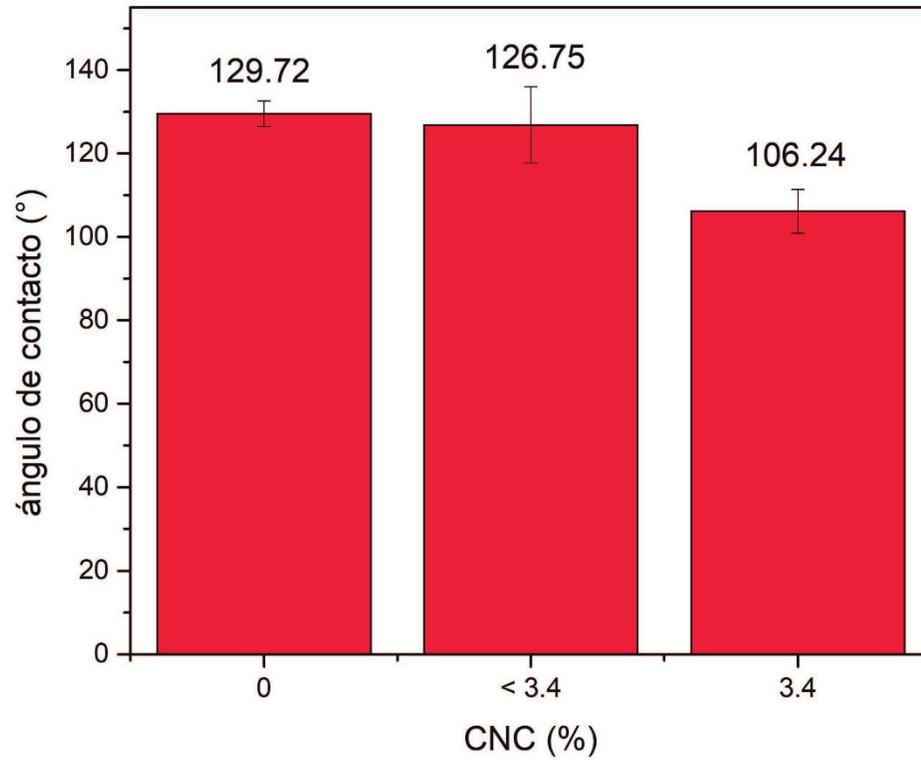


Figura 42. Angulo de contacto de polyHIPES con funcionalización superficial con CNCs sintetizadas en ChCl:AOD (1:1), 3% surfactante y CNCs tratados a 100°C 4h

Tabla 11. Resumen de propiedades de las distintas polyHIPEs

CNC (%)	DES	Muestra	Tamaño promedio de poro (μm)	Módulo de elasticidad (MPa)	Ángulo de contacto ($^\circ$)	Porosidad	Características
0	ChCl: AOD	0.5wt% Sp60	9.66 \pm 0.51	-----	-----	Heterogénea	Coalescencia
		1wt% Sp60	10.02 \pm 0.67	-----	-----	Heterogénea	Coalescencia
		2wt% Sp60	5.36 \pm 0.14	-----	-----	Homogénea	Coalescencia
		3wt% Sp60	5.48 \pm 1.3	4.86 \pm 0.45	129.72 \pm 3.05	Homogénea	-----
	ChCl: AOA	3wt% Sp60	2.51 \pm 0.27	-----	-----	Heterogénea	Inversión de fase
3.4	ChCl: AOD	3wt% (90°C) Sp60	5.85 \pm 0.21	-----	-----	Heterogénea	Inversión de fase
		5wt% (90°C) Sp60	3.10 \pm 0.23	-----	-----	Heterogénea	Inversión de fase
		3wt% (100°C) Sp60	4.33 \pm 0.23	4.86 \pm 2.8	106.24 \pm 5.22	Heterogénea	Inversión de fase
		5wt% (100°C) Sp60	3.81 \pm 0.23	-----	-----	Heterogénea	Inversión de fase
		3wt% (80°C) Sp60	5.78 \pm 0.35	-----	-----	Heterogénea	Inversión de fase

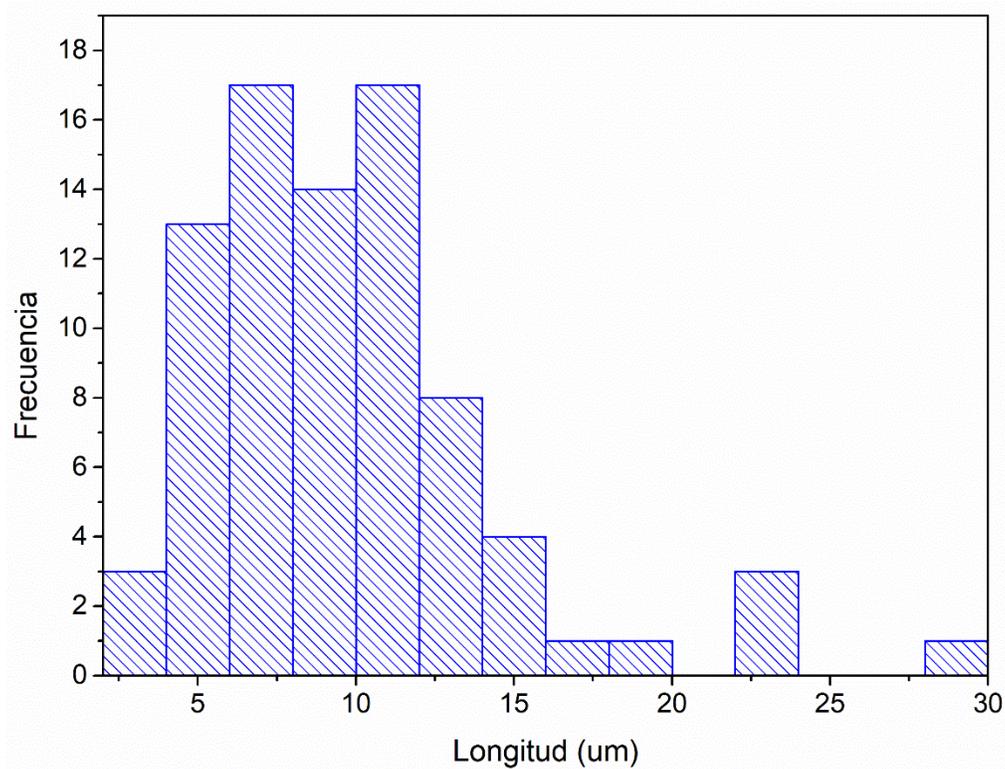
VI. Conclusiones

Los DESs de ChCl:AOA (1:1 mol) y ChCl:OAD (1:1 mol) son mezclas estables a temperatura ambiente y a 100°C (temperatura encima de los puntos eutécticos de ambos) ya que no se observó ningún cambio aparente. Se obtuvieron CNC de papel filtro en el DES ChCl:AOD a distintas temperaturas con una nueva metodología y posteriormente se sintetizaron HIPEs en este mismo sistema tomando en cuenta los principios de la química verde. Los sistemas con CNCs tratados a 100°C resultaron en HIPEs más estables en comparación con los tratamientos realizados a otras temperaturas, indicando que a mayor temperatura de tratamiento se obtienen partículas más homogéneas y de menor tamaño, lo cual debe ser comprobado por experimentos posteriores para determinar las condiciones precisas que afectan el tamaño de partícula, funcionalización en su superficie y carga y su posterior caracterización por dispersión de luz dinámica y TEM. No se observó un efecto co-surfactante entre las partículas y el surfactante no iónico Span

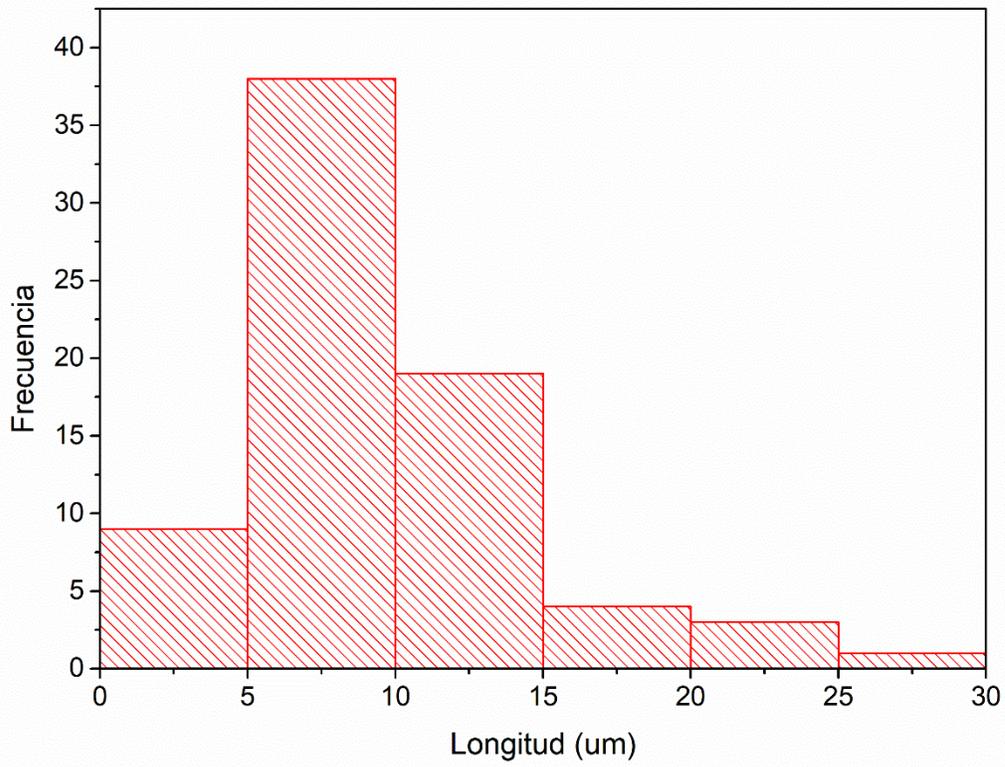
60 contrariamente a lo que se planteó en la hipótesis, probablemente porque las partículas no presentaron características óptimas (tamaño, funcionalización superficial y carga) para que hubiese una asociación efectiva con el surfactante no iónico y así favorecer un efecto Pickering en la interfaz de la HIPE. Las poly-HIPes realizadas en el DES ChCl:AOD con 3% de Span 60 con respecto al peso total de la emulsión presentaron la estructura más homogénea en comparación con las realizadas en los demás experimentos. Los monolitos con CNC presentan regiones de coalescencia e inversión de fase, sin embargo, un menor tamaño promedio de poro. Los resultados del módulo de elasticidad obtenidos a partir de los ensayos de compresión no muestran que haya una diferencia entre los materiales con CNC y los que no los contienen, por otro lado, en los resultados de los ensayos de ángulo de contacto se observa que los materiales con 3.4wt% de CNC son considerablemente más hidrófilos que los que no los contienen indicando que hay una funcionalización superficial en el material.

VII. Anexo 1

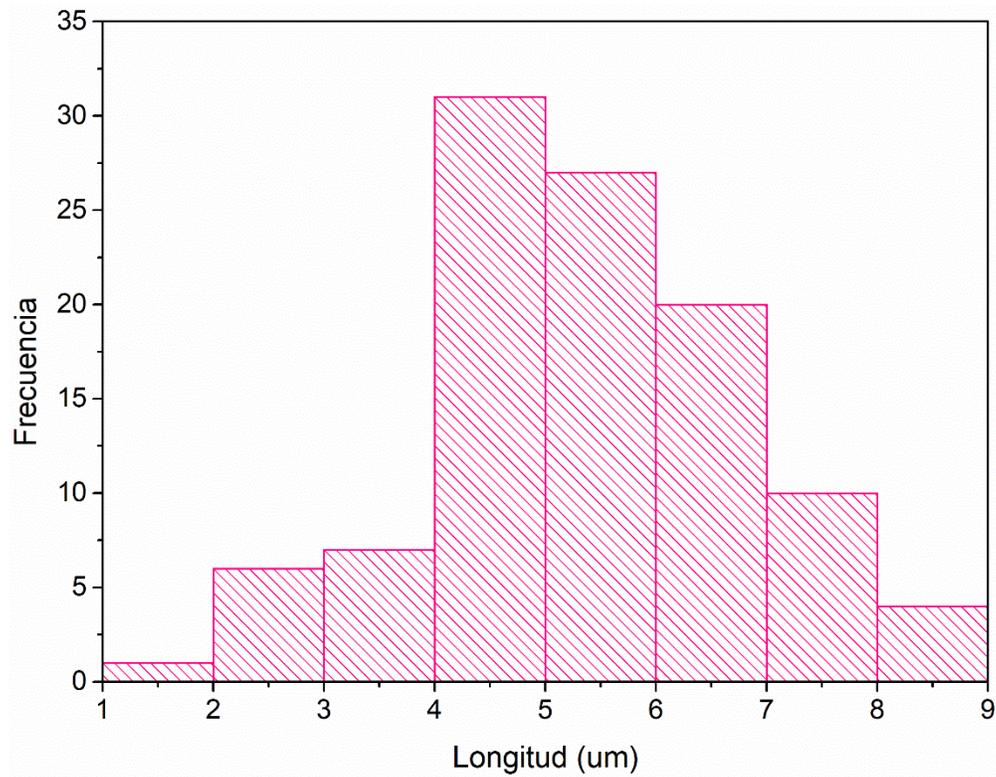
- i. Distribuciones de poros de poly-HIPeS sintetizadas en ChCl:AOD 0.5, 1, 2 y 3wt% surfactante



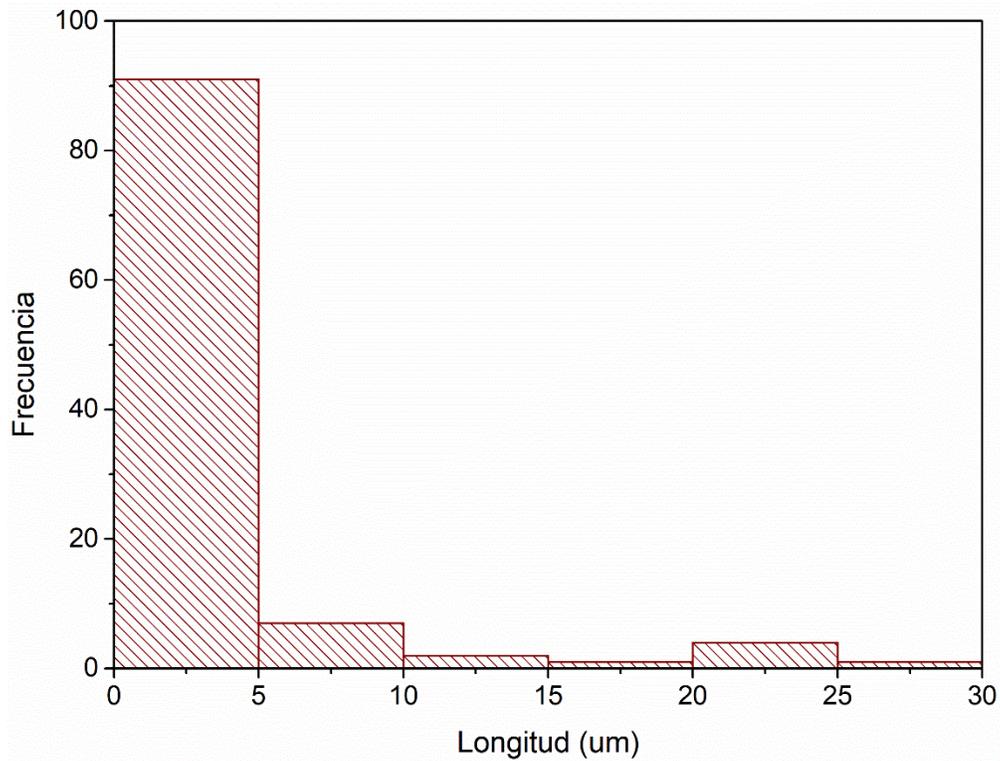
A 1. Distribución de diámetro de poro 0.5wt% surfactante



A 2. Distribución de diámetro de poro 1wt% surfactante

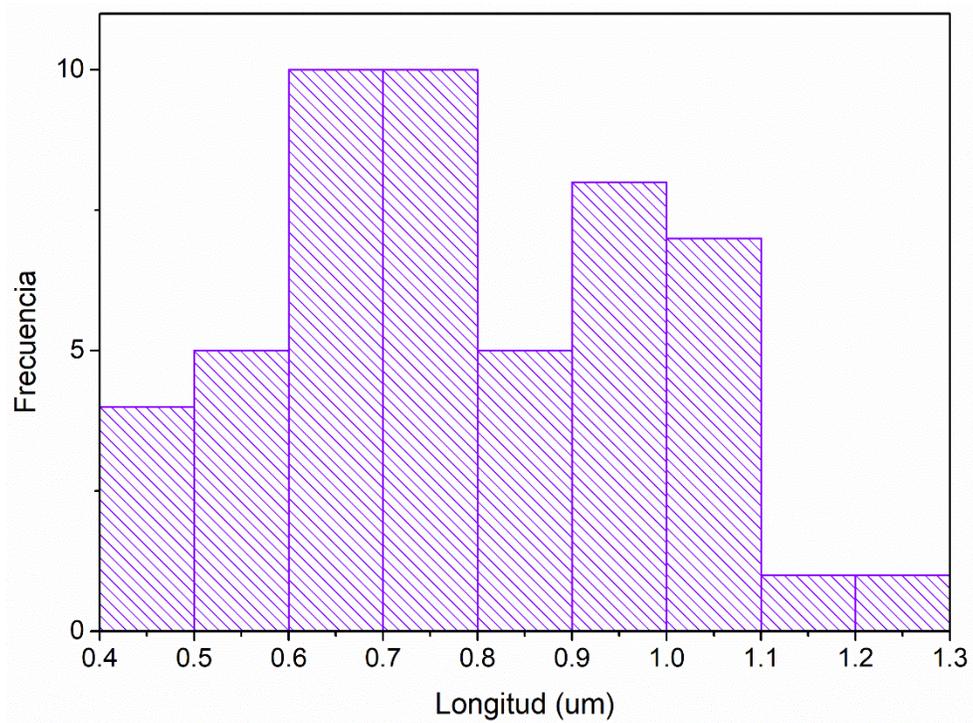


A 3. Distribución de diámetro de poro 2wt% surfactante



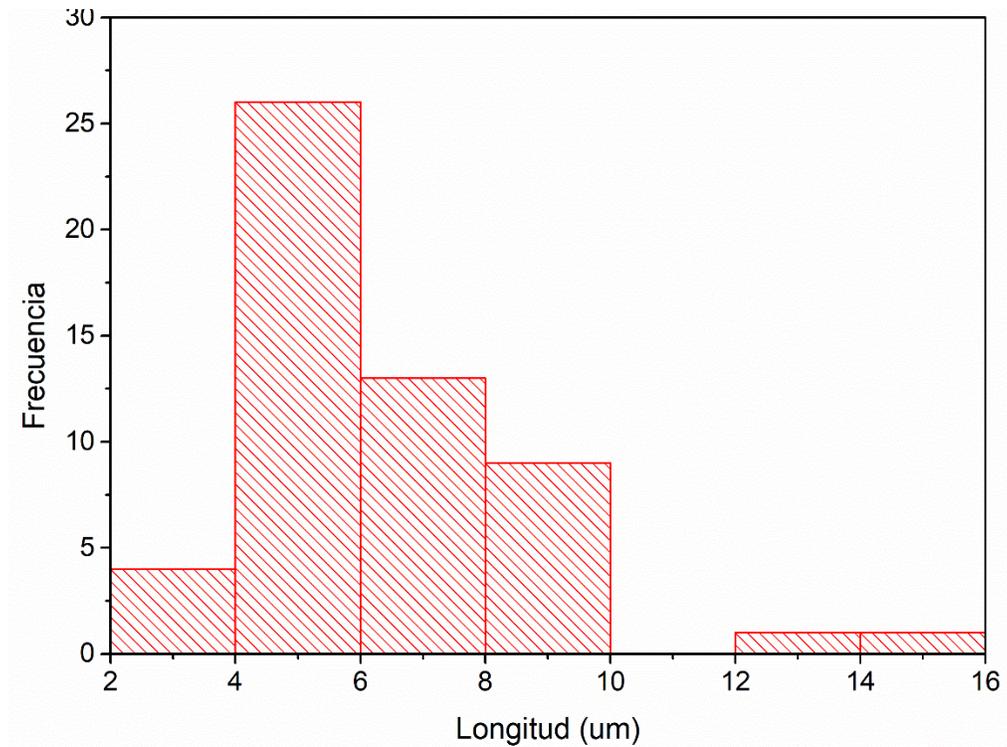
A 4. Distribución de diámetro de poro 3wt% surfactante

ii. Distribuciones de poros de poly-HIPes sintetizadas en ChCl:AOA 3wt% surfactante

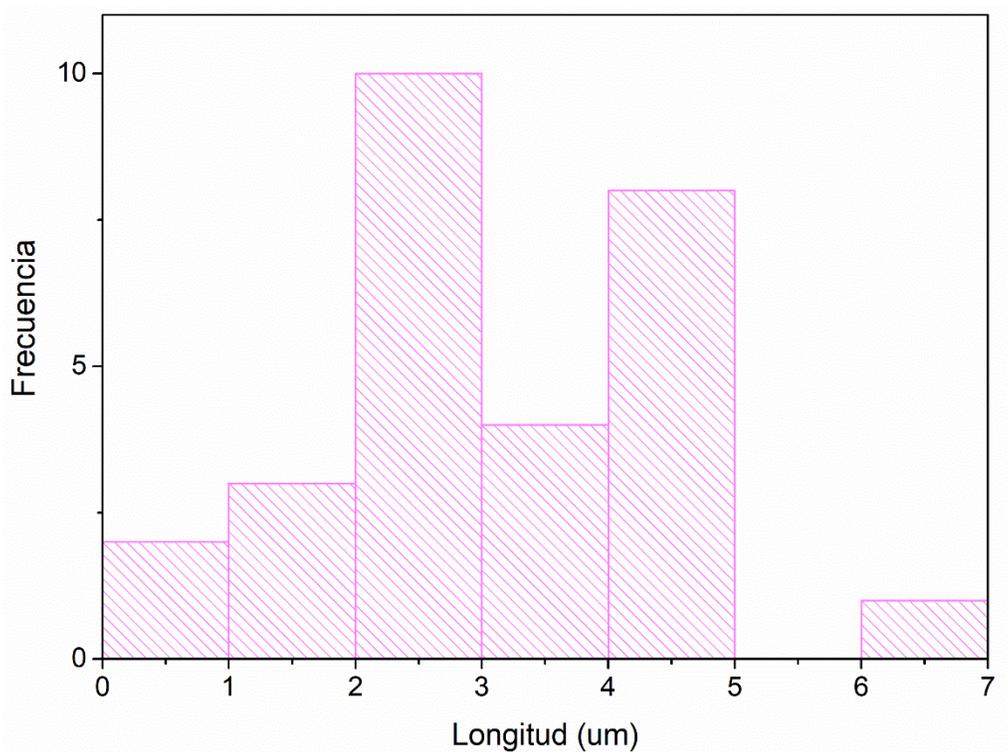


A 5. Distribución de diámetro de poro 3wt% surfactante

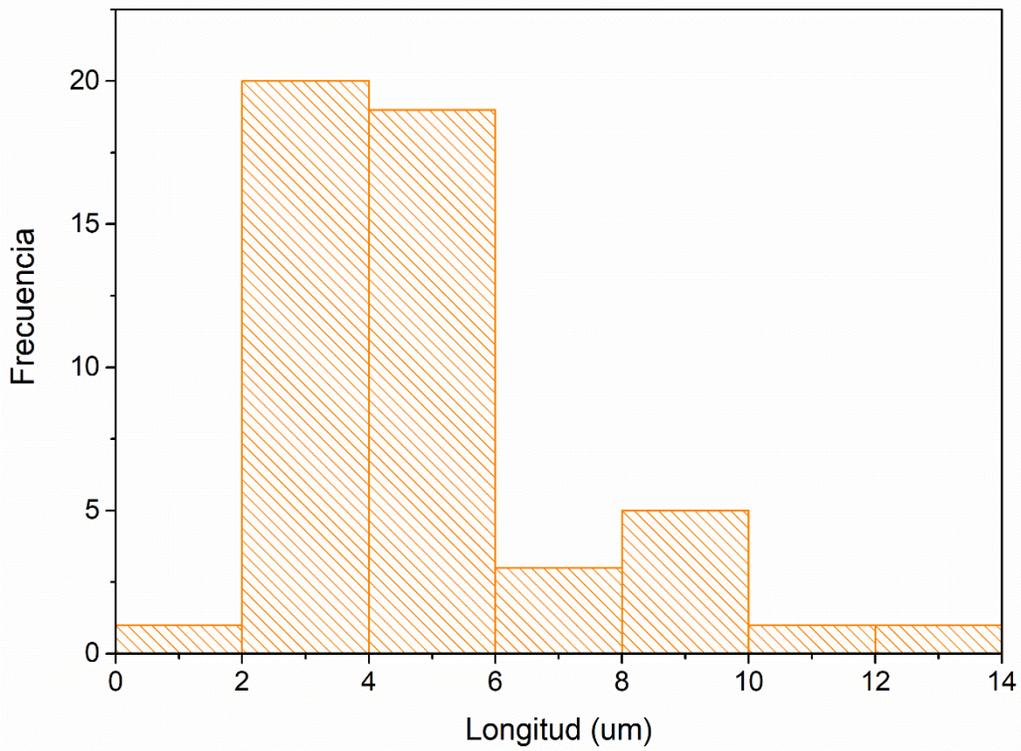
- iii. Distribuciones de poros de poly-HIPe sintetizadas en ChCl:AOA con CNC distintas concentraciones de surfactante



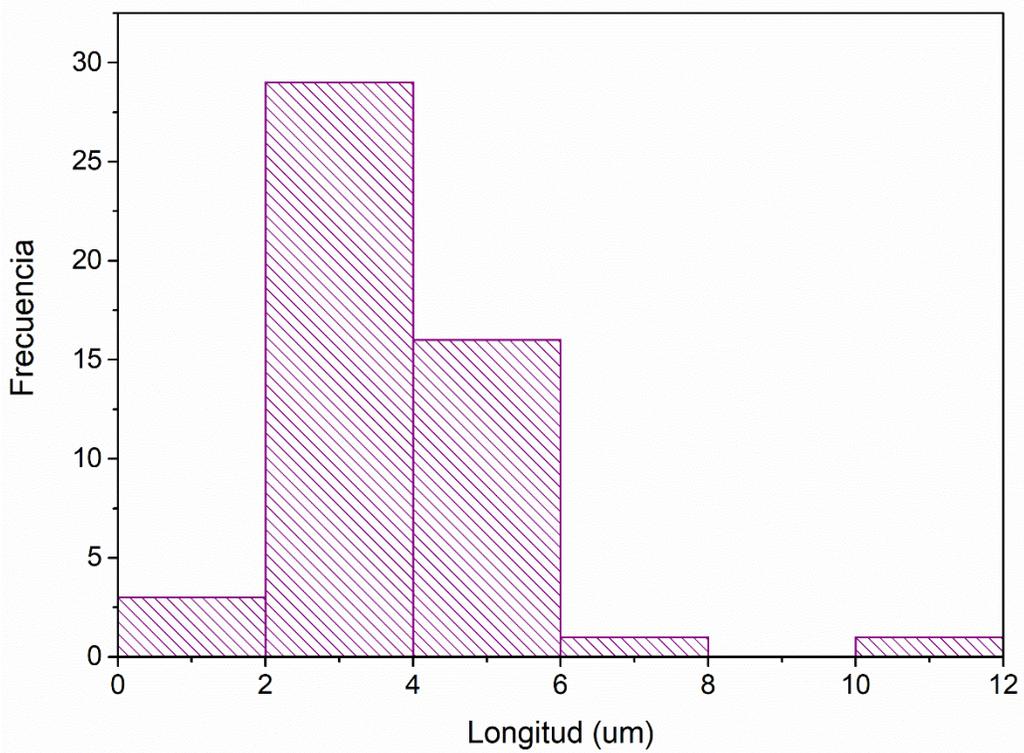
A 6. Distribución de diámetro de poro 3wt% surfactante, CNC 90°C, 4h



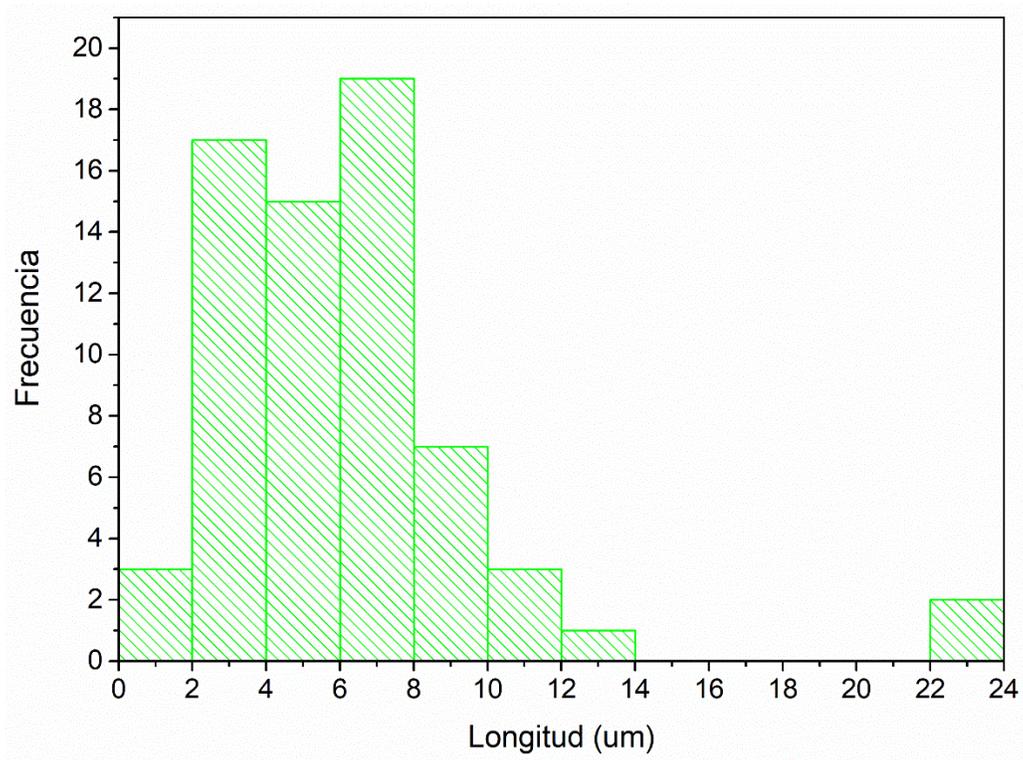
A 7. Distribución de diámetro de poro 5wt% surfactante, CNC 90°C, 4h



A 8. Distribución de diámetro de poro 3wt% surfactante, CNC 100°C, 4h



A 9. Distribución de diámetro de poro 5wt% surfactante, CNC 100°C, 4h



A 10. Distribución de diámetro de poro 3wt% surfactante, CNC 80°C, 4h

VIII. Anexo 2

Parte de este trabajo fue presentado en el XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México (SPM) en el simposio de superficies poliméricas e interfaces y se obtuvo el premio a la mejor presentación en modalidad cartel.



Sociedad
Polimérica de
México A. C.

BUAP®

El Comité del Congreso Nacional SPM 2018

Reconoce como Mejor Presentación en la Modalidad de Cartel
en la sesión Superficies Poliméricas e Interfases

*Nanocompositos poliestireno/nanocelulosa porosos a partir de
emulsiones altamente concentradas en líquidos eutécticos no acuosos*

Presentada por

Ana Laura Ruiz-Deance y Josué David Mota-Morales

Dr. José Bonilla Cruz
Presidente de la SPM

Dra. Judith Percino Zacarías
Co-organizador - BUAP

14-18 de Octubre de 2018, Puebla, Puebla.

XXXI

CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD POLIMERICA DE MEXICO, A.C.

IX. Glosario

- Surfactante

Del ingl. surfactant, y este acrón. de surface 'superficie', active 'activo' y -ant '-ante'. Quím. Tensoactivo (Asale & Rae, 1970).

- Pulpa de celulosa

Materia prima para la manufactura de papel que contiene fibras vegetales, minerales y hechas por el hombre (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2016).

- Método Kraft

Método químico para la producción de pulpa de madera en el que se emplea una solución de soda caustica y sulfuro de sodio para separar las fibras de la pulpa. Es considerado uno de los métodos menos corrosivos (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2015).

X. Agradecimientos

A la Dra. Beatriz Millán Malo del Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales de Difracción de Rayos X del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM-Juriquilla, por su apoyo en la caracterización por DRX.

A la María Lourdes Palma Tirado de la Unidad de Microscopía del Instituto de Neurobiología de la UNAM-Juriquilla, por su apoyo en la caracterización por TEM.

Al Dr. Mario Enrique Rodríguez García del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM-Juriquilla, por su apoyo en la caracterización por FT-IR.

Al M.I Gerardo Antonio Fonseca Hernández del Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales de Pruebas Mecánicas del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM-Juriquilla, por su apoyo en la caracterización de propiedades mecánicas.

A la M.I Alicia del Real López del Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales de Microscopía del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM-Juriquilla por su apoyo en la caracterización por SEM.

A la M.C. Luz María Avilés Arellano del Centro de Investigaciones Avanzadas IPN-Querétaro por su apoyo en la caracterización por ángulo de contacto.

Al Laboratorio de Polímeros del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM-Juriquilla.

Al proyecto SS, IMSS, ISSSTE – CONACYT 2016-2018 “Aplicación de nanobiotecnología en el desarrollo de andamios poliméricos para el cultivo de tejidos” (261425).

Al proyecto SEP-CONACYT Ciencia Básica 2016-2019 “Estudio de la interfaz en emulsiones altamente concentradas no acuosas y su impacto en la síntesis de materiales porosos jerárquicos para biomedicina y separación”.

Al proyecto PAPIIT UNAM 2018-2019 “Nanocompositos macroporosos jerárquicos a partir de emulsiones gel “Pickering” estabilizados por biopolímeros usando disolventes eutécticos no acuosos”.

XI. Referencias

- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel Solvent Properties of Choline Chloride /Urea Mixtures_Supplementaryinfo. *Chemical Communication*, 0(1), 70–71.
- Abbott, A. P., Harris, R. C., Ryder, K. S., D’Agostino, C., Gladden, L. F., & Mantle, M. D. (2011). Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. *Green Chemistry*, 13(1), 82–90. <https://doi.org/10.1039/c0gc00395f>
- Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, M. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., & Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649–665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- Ago, M., Endo, T., & Hirotsu, T. (2004). Crystalline transformation of native cellulose from cellulose I to cellulose II polymorph by a ball-milling method with a specific amount of water. *Cellulose*, 11(2), 163–167. <https://doi.org/10.1023/B:CELL.0000025423.32330.fa>
- Ago, M., Endo, T., & Okajima, K. (2007). Effect of Solvent on Morphological and Structural Change of Cellulose under Ball-Milling. *Polymer Journal*, 39(5), 435–441. <https://doi.org/10.1295/polymj.pj2006096>
- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green chemistry: Principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>
- Andresen, M., Johansson, L., Tanem, B. S., & Stenius, P. (2006). Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose, 665–677. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9072-1>
- Bethke, K., Palantöken, S., Andrei, V., Roß, M., Raghuwanshi, V. S., Kettemann,

- F., ... Rademann, K. (2018). Functionalized Cellulose for Water Purification , Antimicrobial Applications , and Sensors, *1800409*, 1–14. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800409>
- Bruce, D. M., Hobson, R. N., Farrent, J. W., & Hepworth, D. G. (2005). High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *36*(11), 1486–1493. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.03.008>
- Cameron, N. R., & Sherrington, D. C. (1996). High Internal Phase Emulsions (HIPEs)- Structure, Properties and Use in Polymer Preparation. In *Biopolymers Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion. Advances in Polymer Science* (Vol. 126, pp. 163–214). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Carranza, A. ; Pojman, J. A.; Mota-Morales, J. D. (2014). Advances Deep-eutectic solvents as a support in the nonaqueous synthesis of macroporous. *RSC Advances*, *4*, 41584–41587. <https://doi.org/10.1039/C4RA06778A>
- Carranza, A., Romero-Perez, D., Almanza-Reyes, H., Bogdanchikova, N., Juarez-Moreno, K., Pojman, J. A., ... Mota-Morales, J. D. (2017). Nonaqueous Synthesis of Macroporous Nanocomposites Using High Internal Phase Emulsion Stabilized by Nanohydroxyapatite. *Advanced Materials Interfaces*, *4*(16), 1–7. <https://doi.org/10.1002/admi.201700094>
- D'Agostino, C., Harris, R. C., Abbott, A. P., Gladden, L. F., & Mantle, M. D. (2011). Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by 1H pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *13*(48), 21383–21391. <https://doi.org/10.1039/c1cp22554e>
- Domingues, R. M. A., Gomes, M. E., & Reis, R. L. (2014). The Potential of Cellulose Nanocrystals in Tissue Engineering Strategies. <https://doi.org/10.1021/bm500524s>
- Du, C., Zhao, B., Chen, X., Birbilis, N., & Yang, H. (2016). Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. *Nature Publishing Group*, (July), 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep29225>
- El-Saied, H., Basta, A. H., & Gobran, R. H. (2004). Research progress in friendly environmental technology for the production of cellulose products (Bacterial cellulose and its application). *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, *43*(3), 797–820. <https://doi.org/10.1081/PPT-120038065>
- Fan, M., Dai, D., & Huang, B. (2012). Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. *Fourier Transform - Materials Analysis*. <https://doi.org/10.5772/35482>
- Florindo, C., Oliveira, F. S., Rebelo, L. P. N., Fernandes, A. M., & Marrucho, I. M. (2014). Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids. *ACS Sustainable Chemistry*

- and Engineering*, 2(10), 2416–2425. <https://doi.org/10.1021/sc500439w>
- Gilmore, M., Moura, L. M., Turner, A. H., Swadźba-Kwaśny, M., Callear, S. K., McCune, J. A., ... Holbrey, J. D. (2018). A comparison of choline:urea and choline:oxalic acid deep eutectic solvents at 338 K. *Journal of Chemical Physics*, 148(19). <https://doi.org/10.1063/1.5010246>
- Habibi, Y. (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*, 43(5), 1519–1542. <https://doi.org/10.1039/c3cs60204d>
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose Nanocrystals : Chemistry , Self-Assembly , and Applications, d, 3479–3500.
- Hammond, O. S., Bowron, D. T., & Edler, K. J. (2016). Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling. *Green Chemistry*, 18(9), 2736–2744. <https://doi.org/10.1039/c5gc02914g>
- Hammond, O. S., Bowron, D. T., Jackson, A. J., Arnold, T., Sanchez-Fernandez, A., Tsapatsaris, N., ... Edler, K. J. (2017). Resilience of Malic Acid Natural Deep Eutectic Solvent Nanostructure to Solidification and Hydration. *Journal of Physical Chemistry B*, 121(31), 7473–7483. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05454>
- Herman, F. M. (2010). POLYHIPES — POROUS POLYMERS FROM HIGH INTERNAL Introduction. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (pp. 1–24). John Wiley & Sons, Inc.
- Hospodarova, V., Singovszka, E., & Stevulova, N. (2018). Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. *American Journal of Analytical Chemistry*, 09(06), 303–310. <https://doi.org/10.4236/ajac.2018.96023>
- Isabelle Capron, B. C. (2013). Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by.pdf. *American Chemical Society*, 14, 291–296.
- Jablonsky, Michal; Skulcová, Andrea; Ház, Ales; Sima, Jozef; Majová, V. (2018). Long-term Isothermal Stability of Deep Eutectic Solvents. *BioResources*, 13, 7545–7559.
- Kacso, I., Pop, M., Dadarlat, D., & Bratu, I. (2012). Preparation And Characterization Of Urea-Oxalic Acid Solid Form Preparation and characterization of urea-oxalic acid solid form, (February). <https://doi.org/10.1063/1.3681960>
- Kalashnikova, I., Bizot, H., Cathala, B., & Capron, I. (2012). Modulation of cellulose nanocrystals amphiphilic properties to stabilize oil/water interface. *Biomacromolecules*, 13(1), 267–275. <https://doi.org/10.1021/bm201599j>
- Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane

- Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2(1), 1–8. <https://doi.org/10.12691/jmpc-2-1-1>
- Lindman, B., Karlström, G., & Stigsson, L. (2010). On the mechanism of dissolution of cellulose. *Journal of Molecular Liquids*, 156(1), 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.04.016>
- M. G. Pérez-García, A. Carranza, J. E. Puig, J. A. Pojman, F. del Monte, G. Luna-Bárceñas, J. D. M.-M. (2015). Porous monoliths synthesized via polymerization of styrene and divinyl benzene in nonaqueous. *RSC Advances*, 23255–23260. <https://doi.org/10.1039/C5RA02374B>
- Mota-Morales, J. D., Sánchez-Leija, R. J., Carranza, A., Pojman, J. A., del Monte, F., & Luna-Bárceñas, G. (2018). Free-radical polymerizations of and in deep eutectic solvents: Green synthesis of functional materials. *Progress in Polymer Science*, 78, 139–153. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.09.005>
- Ojala, J., Visanko, M., Laitinen, O., Österberg, M., Sirviö, J. A., & Liimatainen, H. (2018). Emulsion stabilization with functionalized cellulose nanoparticles fabricated using deep eutectic solvents. *Molecules*, 23(11). <https://doi.org/10.3390/molecules23112765>
- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>
- Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials : a review, 459–494. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
- Pulko, I., & Krajnc, P. (2017). Porous Polymer Monoliths By Emulsion Templating (pp. 1–28). <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst653>
- Sekkoum, K., Cheriti, A., Taleb, S., & Belboukhari, N. (2016). FTIR spectroscopic study of human urinary stones from El Bayadh district (Algeria). *Arabian Journal of Chemistry*, 9(3), 330–334. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.10.010>
- Sharma, A., Thakur, M., Bhattacharya, M., Mandal, T., & Goswami, S. (2019). Commercial application of cellulose nano-composites – A review. *Biotechnology Reports*, 21(2018), e00316. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00316>
- Sirviö, J. A., Visanko, M., & Liimatainen, H. (2016). Acidic Deep Eutectic Solvents As Hydrolytic Media for Cellulose Nanocrystal Production. *Biomacromolecules*, 17(9), 3025–3032. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00910>
- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- Stefanovic, R., Ludwig, M., Webber, G. B., Atkin, R., & Page, A. J. (2017).

- Nanostructure, hydrogen bonding and rheology in choline chloride deep eutectic solvents as a function of the hydrogen bond donor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(4), 3297–3306.
<https://doi.org/10.1039/c6cp07932f>
- Tashiro, K., & Kobayashi, M. (1991). Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. *Polymer*, 32(8), 1516–1526. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90435-L](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90435-L)
- Wong, L. L. C., Baiz Villafranca, P. M., Menner, A., & Bismarck, A. (2013). Hierarchical polymerized high internal phase emulsions synthesized from surfactant-stabilized emulsion templates. *Langmuir*, 29(20), 5952–5961.
<https://doi.org/10.1021/la3047643>
- Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F., & Wang, D. (2013). Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques : A mini-review. *APPLIED ENERGY*, 104, 801–809.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>
- Yang, X., Xie, H., Du, H., Zhang, X., Zou, Z., Zou, Y., ... Si, C. (2019). Facile extraction of thermally stable and dispersible cellulose nanocrystals with high yield via a green and recyclable FeCl₃-catalyzed deep eutectic solvent system. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, acssuschemeng.9b00209. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00209>
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
- Zheng, Y., Zheng, M., Ma, Z., Xin, B., Guo, R., & Xu, X. (2012). *Sugar Fatty Acid Esters. Polar Lipids: Biology, Chemistry, and Technology*. AOCS Press.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-63067-044-3.50012-1>