



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA**
Unidad Iztapalapa



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

División de Ciencias Biológicas y de la Salud

T E S I S

**“ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS
POROSAS FORMADAS A PARTIR DE CELULOSA
EXTRAÍDA DE RESIDUOS DE ALGAS”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN BIOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A:

M. en C. Roxana López Simeon

Matrícula: 209381706
roxanasimeon@gmail.com

DIRECTORES

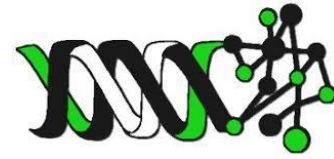
Dr. José Campos Terán
Dra. Maribel Hernández Guerrero

JURADO

Presidenta: Dra. Concepción Keiko Shirai Matsumoto
Secretario: Dr. Ernesto Rivera Becerril
Vocal: Dra. Izlía Jazheel Arroyo Maya
Vocal: Dra. Gabriela Mariana Rodríguez Serrano

Ciudad de México, a 17 de Julio, 2019

“El Doctorado en Biotecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana está incluido en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT, con la referencia 001466”.



El H. Jurado designado por la División de Ciencias Biológicas y de la Salud de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa aprobó la tesis:

“ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POROSAS FORMADAS A PARTIR DE CELULOSA EXTRAÍDA DE RESIDUOS DE ALGAS”

Que presenta: M. en C. Roxana López Simeon

Comité tutorial:

Directores de tesis:

Dr. José Campos Terán.

Dra. Maribel Hernández Guerrero.

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, Departamento de Procesos y Tecnología.

Asesora de tesis

Dra. Concepción Keiko Shirai Matsumoto.

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Departamento de Biotecnología.

H. Jurado:

Presidente: Dra. Concepción Keiko Shirai Matsumoto _____

Secretario: Dr. Ernesto Rivera Becerril _____

Vocal: Dra. Izlia Jazheel Arroyo Maya _____

Vocal: Dra. Gabriela Mariana Rodríguez Serrano _____



Índice

Dedicatoria	9
Agradecimientos	10
Abreviaturas	11
Resumen	15

Sección 1

1. Introducción	17
1.1.- Literatura Citada	19

Sección 2

2. Marco Teórico	21
2.1- Antecedentes	21
2.1.1- Membranas porosas con ordenamiento hexagonal	21
a.- Ordenamiento Hexagonal	21
b.- Características	22
c.- Tipos de construcción	23
d.- Formación	25
e.- Técnica de condensación de agua	26
f.- Variables relacionadas con el ambiente	30
g.- Variables relacionadas con la solución	32
2.1.2- Celulosa (Cel)	37
a.- Estructura	38
b.- Características fisicoquímicas	42
c.- Propiedades	44
d.- Extracción de celulosa	45
e.- Extracción de celulosa en algas	49
2.1.3- Residuos de algas	52
a.- Algas rojas	52
b.- Residuos de la producción de agar	54
2.2.- Justificación	55



2.3.- Hipótesis	56
2.4.- Objetivos	57
2.4.1.- Objetivo General	57
2.4.2.-Objetivos Particulares	57
2.5.- Literatura Citada	58

Sección 3

3. Materiales y Métodos	66
3.1. Diseño Experimental	66
3.2. Muestras	68
3.2.1. Obtención y características	68
a.- Estándares	68
b.- Experimentales: Algas y desechos residuales	70
3.2.2. Optimización de las muestras experimentales	71
a.- Lavado	71
b.- Secado	72
c.- Molido y tamizado	72
3.2.3. Caracterización de muestras obtenidas	72
3.3. Extracción de Cel	73
3.3.1. Extracción de celulosa con el sistema tradicional (ST)	73
a.-Desgrasado	73
b.-Blanqueamiento	74
c.-Lavado básico	74
d.-Lavado ácido	74
e.-Secado	75
3.3.2. Extracción de celulosa con el sistema líquido – líquido (SL)	75
a.-Desgrasado	76
b.-Blanqueamiento	77
c.-Lavado básico	77
d.-Lavado ácido	77
e.-Secado	78
3.3.3. Caracterización de muestras extraídas	79



3.4. Formación de Membranas Porosas	79
3.4.1. Variables relacionadas con la solución	79
a.- Solventes	80
b.- Suspensiones	80
c.- Concentración	80
3.4.2. Variables relacionadas con el polímero	81
a.- Poliestireno	81
b.- Mezclas de soluciones poliméricas	82
c.- Copolimerización estireno–celulosa (Polimerización de S en presencia de Cel)	82
3.4.3. Variables relacionadas con el ambiente	82
a.- Temperatura	82
b.- Humedad	83
c.- Flujo de Aire	83
3.4.4. Caracterización de membranas porosas	83
3.5. Técnicas de Caracterización	84
3.5.1. Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT - IR)	84
3.5.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	85
3.5.3. Difracción de Rayos X (DRX)	86
3.5.4. Índice de Cristalinidad (IC)	87
a.- Método gravimétrico de substracción de la zona amorfa por DRX (IC_{DRX})	88
b.- Método de altura de pico por DRX ($IC_{DRX-PMA}$)	89
c.- Método de separación de picos por RMN (IC_{RMN})	89
3.5.5. Tamaño de la celda unitaria (Cristalito)	90
3.5.6. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	91
3.5.7. Análisis Elemental (CHNS)	92
3.5.8. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	93
3.5.9. Microscopía Óptica	94
3.5.10. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	94
3.5.11. Microscopía de Fluorescencia	96
3.5.12. Tensiometría	97
3.5.13. Estabilidad térmica	97
3.6. Literatura Citada	99

**Sección 4**

4. Resultados y Discusión	103
4.1.- Muestras	103
4.1.1.- Optimización de muestras experimentales	103
a.- Lavado	103
4.1.2.- Caracterización y composición de las muestras	104
a. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT - IR)	105
b. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	110
c. Difracción de Rayos X (DRX)	114
d. Análisis Elemental	115
4.2.- Extracción de Celulosa	118
4.2.1.- Extracción de celulosa, sistema tradicional (ST)	118
a. Lavado metanólico (MeOH)	118
b. Blanqueamiento	118
c. Lavado básico (NaOH)	120
d. Lavado ácido (HCl)	121
4.2.2.- Sistema de extracción líquido – líquido (SL)	121
a. Lavado metanólico	121
b. Blanqueamiento	122
c. Lavado Básico	123
d. Lavado Ácido	123
e. Secado	124
4.3.- Caracterización de celulosas obtenidas (Cel)	126
4.3.1.- Rendimiento	126
4.3.2.- Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)	127
4.3.3.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹³ C en estado sólido	131
4.3.4.- Difracción de Rayos X	132
a.- Índice de Cristalinidad (IC)	134
b.- Tamaño del Cristalito	135
4.3.5.- Cromatografía de permeación de gel (GPC)	136
4.3.6.- Análisis Elemental	137
4.3.7.- Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)	138



4.3.8.- Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	140
4.4.- Formación de Membranas Porosas	143
4.4.1.- Variables Relacionadas con la solución	143
a. Pruebas de solubilidad	143
b. Concentración	144
c. Depósitos de las Cel disueltas en los solventes	146
4.4.2.- Variables Relacionadas con el polímero	148
a. Polimerización de Estireno	148
b. Mezclas poliméricas	152
c. Compósitos de PS-Cel	155
4.4.3.- Variables Relacionadas con factores físicos	160
a. Humedad	160
b. Flujo de Aire	162
c. Superficie	164
4.5.- Caracterización de membranas porosas	165
4.5.1.- Homogeneidad, ordenamiento y tamaño de poro	165
a. Poliestireno (PS)	165
b. Poliestireno - Celulosa Microcristalina (PS-MCC)	166
c. Poliestireno – Acetato de celulosa (PS-Acel)	167
d. Poliestireno – Celulosa tratamiento básico (PS-Cel _{TB})	168
e. Compósito de Poliestireno con Celulosa microcristalina (Co1)	169
f. Copolímero de Poliestireno y Celulosa tratamiento básico (Co2)	170
4.5.2.- Estructuración de los polímeros en la membrana	172
4.5.3.- Hidrofobicidad	175
4.5.4.- Termoestabilidad	178
4.6.- Comparativo de membranas	181
4.7.- Literatura citada	184
Sección 5	
5. Conclusiones y perspectivas	194
5.1.- Conclusiones	194
5.2.- Perspectivas	196



5.3.- Alcances	197
----------------	-----

Sección 6

Anexo 1: Espectroscopía de Infrarrojo	199
Anexo 2: Resonancia Magnética Nuclear	226
Anexo 3: Difracción de Rayos X	238
Anexo 4: Calorimetría de Barrido Diferencial	248
Anexo 5: Microscopía Óptica	257
Anexo 6: Microscopía Electrónica de Barrido	284
Anexo 7: Análisis de imagen	314
Anexo 8: Microscopía de Fluorescencia	322
Anexo 9: Termoestabilidad	329
Anexo 10: Publicaciones	336
Acta de disertación pública	338



Dedicatoria

A **Edur** por ser mi apoyo incondicional por casi 20 años, eres lo que mueve mi universo y por ello te dedico este trabajo, aunque ciertamente cada día de mi vida es tuyo, mi amor, mi trabajo, mi respeto y mi admiración son todas para ti.

KGT eres aire...gracias.



Agradecimientos

Agradezco a todas las personas involucradas en este proyecto, sé que ha sido una carrera larga, pero con mucho aprendizaje.

Edur, gracias por permitirme vivir este largo viaje a tu lado, por ser mi brazo izquierdo y a veces el derecho también, por todo tu amor, valor, paciencia, fortaleza y entereza, eres la base de todo esto.

A mis niñas, por siempre ponerme de buen humor, tranquilizarme y acompañarme en las madrugadas.

A mi familia, mis padres y mis hermanos, por estar presentes en los momentos importantes y apoyarme.

Hiram (my brother from another mother), por ser mi maestro, jefe y ahora amigo, gracias por todas las enseñanzas, experiencias y vivencias.

Maribel (Jefecita), gracias por el aprendizaje, la paciencia, la experiencia y los grandes momentos. Hasta que la tesis nos separe...o no.

José, agradezco haber compartido todos estos años, con toda tu experiencia, apoyo y particular punto de vista que me hacía replantear las cosas y sacarlas adelante.

Ana (my sister from another mister), gracias por todo el tiempo compartido, los asilos en Texcoco, las pláticas, el apoyo y la complicidad.



Abreviaturas

\varnothing	Diámetro
ν	Longitud de onda
A	Peso
ACel	Acetato de celulosa
AIBN	2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo)
ATRP	Polimerización por transferencia atómica
B-PS	Mezcla Cel _b y poliestireno
REA	Muestra de residuo de alga
CA	Celulosa amorfa
CE	Conductividad eléctrica
Cel	Celulosa
Cel_{TA}	Celulosa tratamiento ácido por extracción líquido-líquido
Cel_{TB}	Celulosa tratamiento básico por extracción líquido-líquido
Cel_{TN}	Celulosa tratamiento neutro por extracción líquido-líquido
CHNS	Análisis elemental
CMC	Carboximetil celulosa
Co1	Compósito PS-MCC
Co2	Compósito PS- Cel_{TB}
DP	Grado de polimerización
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
FT-IR	Espectroscopía infrarrojo
GEL	Muestra del alga <i>Gelidium sp.</i>
GPC	Cromatografía de permeación en gel
IC	Índice de cristalinidad



Abreviaturas

IC_{DRX}	Índice de cristalinidad por difracción de rayos X
IC_{DRX-PMA}	Índice de cristalinidad método pico más alto
IC_{DRX-RMN}	Índice de cristalinidad por resonancia magnética nuclear
LA	Lignina alkali
MCC	Celulosa microcristalina
M_w	Peso molecular
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
PS - ACel	Mezcla de acetato de celulosa y poliestireno
PS - Cel_{TB}	Mezcla de Cel _{TB} y poliestireno
PS - MCC	Mezcla de celulosa microcristalina y poliestireno
PDI	Polidispersidad
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
RAFT	Polimerización por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible
RMN	Resonancia magnética nuclear
SL	Sistema de extracción líquido -líquido
SL_{TA}	Sistema de extracción líquido -líquido tratamiento ácido
SL_{TB}	Sistema de extracción líquido -líquido tratamiento básico
SL_{TN}	Sistema de extracción líquido -líquido tratamiento neutro
ST	Sistema de extracción tradicional
ST_{TA}	Sistema de extracción tradicional tratamiento ácido
ST_{TB}	Sistema de extracción tradicional tratamiento básico
ST_{TN}	Sistema de extracción tradicional tratamiento neutro
TDS	Sólidos totales disueltos
TA	Tratamiento ácido



Abreviaturas

TB	Tratamiento básico
-----------	--------------------

TN	Tratamiento neutro
-----------	--------------------

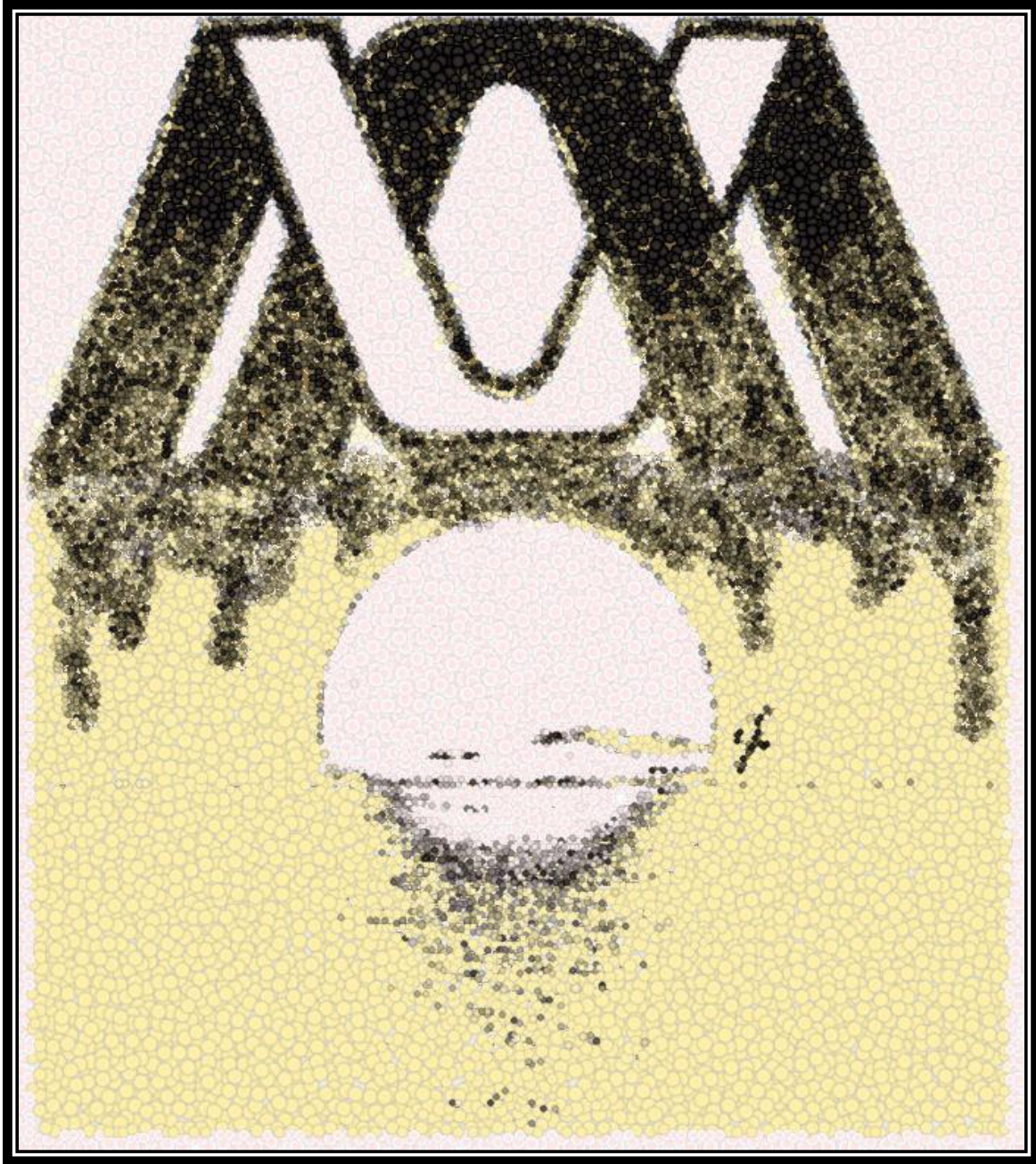
UV	Ultravioleta
-----------	--------------



Resumen

Se obtuvo celulosa de alta pureza a partir de residuos de *Gelidium sp.* en tres distintos tratamientos (ácido, básico y neutro), cada una de las celulosas obtenidas se caracterizó por FT-IR, RMN. DRX, GPC, CHNS, DSC y MEB, obteniendo evidencias de la pureza, estructuración, conformación, entre otros. Cada una de las celulosas extraídas mostró características particulares relacionadas con el proceso de extracción incluyendo el rendimiento, la cristalinidad, el peso molecular, la polidispersidad, etc. De las tres celulosas extraídas se utilizó la obtenida por el tratamiento básico para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal acoplada ya sea en mezcla o en compósito a poliestireno, debido a las particularidades que presentó, tales como un peso molecular de $112\ 615\ \text{g mol}^{-1}$, una PDI de 8.37 y un DP de 695, estas características la colocan en un punto intermedio entre las celulosas que se lograron extraer lo que permite que se pueda analizar el comportamiento de la celulosa extraída de residuos de algas en un punto medio, adicionalmente tiene un IC de 55.3 %, el más bajo con respecto a las demás celulosas estudiadas en éste trabajo otorgándole una mayor disponibilidad para interactuar junto con el PS. Se encontraron las mejores condiciones para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal hechas con celulosa extraída a partir de residuos de *Gelidium sp.*; para la mezcla de Celulosa tratamiento básico (17.29 %) y poliestireno las condiciones fueron 90 % de RH, superficie húmeda y sin flujo de aire, dando como resultado una membrana con homogeneidad y distribución de los poros de 0.09 y 5.81 respectivamente; para el compósito hecho con Celulosa tratamiento básico (63.13 %) y poliestireno las condiciones fueron 95 % de RH, superficie húmeda y sin flujo de aire, dando como resultado una membrana con homogeneidad y distribución de los poros de 0.11 y 4.52 respectivamente.

Sección 1



INTRODUCCIÓN



1. Introducción

Las membranas porosas con ordenamiento hexagonal son superficies no planas de estructura regular, la mayor relevancia que tienen estas estructuras reside directamente en su geometría, que consiste en grupos con un poro central rodeado de seis poros, mismos que deben de contar con un tamaño y espacio inter e intra poro regular.^[1]

Dichas membranas se forman a partir de una técnica de autoensamblado de material polimérico disuelto en un solvente no-polar altamente volátil, que se precipita alrededor de gotas de agua provenientes de la condensación en un ambiente húmedo.^[2]

Estas membranas tienen amplia versatilidad, por lo que se pueden utilizar en una gran variedad de aplicaciones, entre ellas, filtración, cultivo de células, recubrimientos, moldes litográficos, micro y nanocontenedores, filtros ópticos, vehículos para inmovilizar fármacos, entre otros.^[3]

Para su formación se deben de conjugar y optimizar en un espacio y tiempo determinados una serie de factores fisicoquímicos que coadyuven a la formación y estabilización de dichas membranas, ya que al utilizarse una técnica de autoensamblado, cualquier modificación, ya sea la variación de la temperatura, presión o incluso la concentración de la solución o la mala selección del polímero, provocan una mala precipitación del polímero y por ende una deficiente formación de las superficies.^[4]

Por lo anterior, para llevar a cabo una adecuada fabricación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal, es de suma importancia que se realice la apropiada selección del polímero, del solvente y la concentración de la solución, así mismo se debe cuidar la estabilización de la temperatura, humedad, flujo de aire y presión.^[1]

Con respecto a la selección del polímero, en este trabajo hemos elegido a la celulosa debido a que es el principal componente estructural de las plantas terrestres, acuáticas y algas, por lo tanto una de las biomoléculas orgánicas renovables más abundantes que conforma la mayor proporción de la biomasa terrestre.^[5] Es un polímero con las características adecuadas para formar membranas porosas con ordenamiento hexagonal, ya que estructuralmente es una red, su peso molecular aunque variable es alto y tiene hidrofobicidad.

Sin embargo, pese a ser un compuesto tan abundante su aprovechamiento es limitado por lo que en la actualidad se requiere de más estudios enfocados al desarrollo de nuevas técnicas para su uso y en especial para la utilización de los residuos celulósicos de las industrias extractivas.



Éstas industrias tienen la capacidad de transformar productos de origen natural a productos procesados, por ejemplo, el azúcar es el producto procesado de la caña de azúcar, produciendo gran cantidad de residuos lignocelulósicos (lignina, hemicelulosa y celulosa) sin aprovechar; esto se debe a que la lignina es un polímero complejo que no se degrada fácilmente; este compuesto recubre a la celulosa y a la hemicelulosa formando redes complejas y de difícil acceso para su uso como compuestos aislados.

Sin embargo, algunos organismos utilizados en las industrias extractivas no son de origen vegetal, por lo que no están condicionados a la presencia del complejo lignocelulósico, este es el caso de las algas que son utilizadas en la industria y que dentro de su estructura contienen celulosa, pero no lignina (la barrera principal en los procesos de extracción) facilitando así su aislamiento.

Las algas son ampliamente utilizadas por la industria, debido a la gran variedad de propiedades que se encuentran en ellas, algunas de estas propiedades son medicinales, nutrimentales, cosméticas y de aportación de polisacáridos,^[6] adicionalmente tienen la factibilidad de ser organismos susceptibles a cultivo, debido a su reproducción sexual (conceptáculos) con alternancia de generaciones;^[7,8] entre los principales usos que actualmente se les da a las algas están: alimento, antibióticos, cosméticos, fertilizantes y ficocoloides como carragenina, agar y alginato.^[8]

A pesar de que México es un país que cuenta con más de 11 000 Km de litoral la producción de algas se limita únicamente a las rodófitas o algas rojas, constituidas por polisacáridos en sus paredes celulares, principalmente celulosa, xilanos, mananos y galactanos sulfatados.^[8-11] Las especies de uso industrial en México son: *Gelidium robustum*, *Gracilariopsis lameliformes* y *Chondracanthus canaliculatus* que se utilizan para la extracción del agar y carragenanos desde 1945, con producciones anuales aproximadas de 5000 a 6000 toneladas de alga húmeda al año.^[12] Es importante mencionar que en la extracción del agar y carragenanos, las algas no se degradan en su totalidad, ya que los componentes que conforman el agar se encuentran en la pared celular interna por lo que la pared celular externa no se utiliza y queda como producto de desecho.

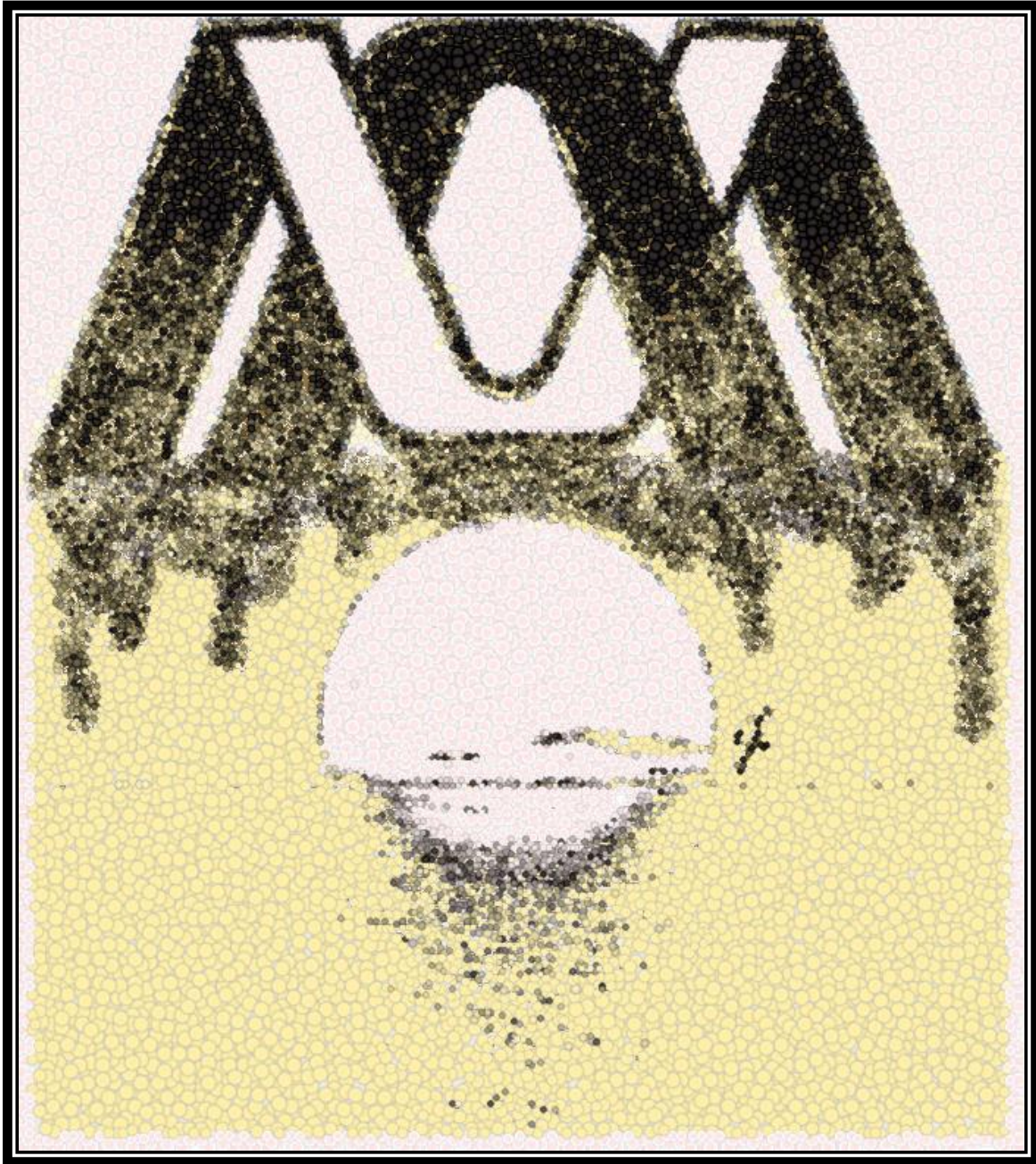
Por lo antes mencionado en esta investigación utilizamos los residuos provenientes de algas procesadas en la industria del agar para extraer celulosa y con ella formar membranas porosas con ordenamiento hexagonal con la finalidad de ocupar un residuo polimérico para generar un material novedoso.



1.1. Literatura Citada

1. Bunz, U.H.F., *Breath Figures as a Dynamic Templating Method for Polymers and Nanomaterials*. **Advanced Materials**, 2006. **18**(8): p. 973-989.
2. Widawski, G., M. Rawiso, and B. François, *Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films*. **Nature**, 1994. **369**(6479): p. 387-389.
3. Connal, L.A. and G.G. Qiao, *Honeycomb coated particles: porous doughnuts, golf balls and hollow porous pockets*. **Soft Matter**, 2007. **3**(7): p. 837-839.
4. Stenzel, M.H. and C. Barner-Kowollik, *Practical Polymer Chemistry Poly3012 Lab Course Notes*. Vol. 1. 2003, Sydney, Australia: School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry. University of New South Wales.
5. C Wilbraham, A. and M. S Matta, *Introducción a la química orgánica y biológica / Antony C. Wilbraham, Michael S. Matta*. 2019.
6. Okuda, K., K. Oka, A. Onda, K. Kajiyoshi, M. Hiraoka, and K. Yanagisawa, *Hydrothermal fractional pretreatment of sea algae and its enhanced enzymatic hydrolysis*. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 2008. **83**(6): p. 836-841.
7. Tye, A., M. Fullen, and T. Hocking, *Mode Of Action Of Calcified Seaweed On Grassland*. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 2001. **32**(3-4): p. 311-329.
8. Dawes, C.J., *Botanica Marina*. 1991, México: Editorial Limusa.
9. Vian Ortuño, A., *Introducción a la química industrial / A. Vian Ortuño*. 2019.
10. Vian Ortuño, Á. and J.M. Brusi García-Amado, *Introducción a la química industrial*. 2014, Barcelona: Reverté.
11. Hurtado, M.Á., M. Manzano-Sarabia, E. Hernández-Garibay, I. Pacheco-Ruíz, and J.A. Zertuche-González, *Latitudinal variations of the yield and quality of agar from Gelidium robustum (Gelidiales, Rhodophyta) from the main commercial harvest beds along the western coast of the Baja California Peninsula, Mexico*. **Journal of Applied Phycology**, 2011. **23**(4): p. 727-734.
12. Conapesca, C.N.D.A.y.P., *Anuario Estadístico de Acuicultura y Pesca 2013*. 2013: p. 295.

Sección 2



MARCO TEÓRICO



2. Marco Teórico

2.1. Antecedentes

2.1.1. Membranas porosas con ordenamiento hexagonal

Las membranas porosas con ordenamiento hexagonal son materiales con gran homogeneidad estructural, novedosos y muy versátiles por lo que en los últimos años se han convertido en productos de interés tanto científico como comercial.

Este tipo de membranas puede ser formado por diversos materiales, entre los que se encuentran nanotubos de carbono,^[1, 2] óxidos metálicos^[3, 4] gran cantidad de polímeros^[5-7] y biopolímeros,^[8, 9] algunos de ellos copolimerizados y/o funcionalizados para mejorar la estructuración de las membranas^[10, 11] o inducir determinadas actividades para aplicaciones específicas.

Entre las aplicaciones de las membranas porosas con ordenamiento hexagonal encontramos la hechas de polivinilidenofluorado funcionalizadas con óxido de titanio, que son utilizadas para la fabricación de celdas solares;^[12] además existen otras membranas poliméricas funcionalizadas con diversos óxidos metálicos como cesio o lantano que también son utilizadas para aplicaciones de fotocatalisis, óptica, fotoluminiscencia y conductividad.^[13-15] Las membranas formadas con el copolímero en bloque de poliestireno-*b*-poli (ácido acrílico-ácido acrilamidofenilborónico) y funcionalizadas con ácido fenilborónico se fabricaron con la finalidad de formar sensores de glucosa,^[16] adicionalmente existen otros trabajos en donde se han fabricado membranas para ser utilizadas como sensores a través de la inmovilización de enzimas dentro de su estructura.^[17, 18]

Las membranas porosas además de las aplicaciones anteriormente mencionadas también tienen aplicaciones potenciales para filtración y separación,^[19] cultivo celular y de tejidos,^[20, 21] moldes para litografía,^[22] electrónica,^[23] barreras para prevenir adhesión después de procedimientos quirúrgicos,^[24, 25] en reactores de membrana,^[26] captación de diversas moléculas (fármacos, nanopartículas), entre otras aplicaciones potenciales; por lo que pueden llegar a ser productos con alto valor comercial.^[27]

a.- Ordenamiento Hexagonal

La característica estructural fundamental de este tipo de membranas reside en su arquitectura, que consiste en un arreglo hexagonal (Figura 2. 1) en donde:

- * El tamaño de poro es uniforme.



- * Cada poro está rodeado de seis poros.
- * La distancia entre cada centro del poro debe ser igual con cada uno de los centros de los poros vecinos por lo que están ordenados isométricamente.
- * Cada tripleta de poros que se encuentra en la membrana debe tener un ángulo de 60° .

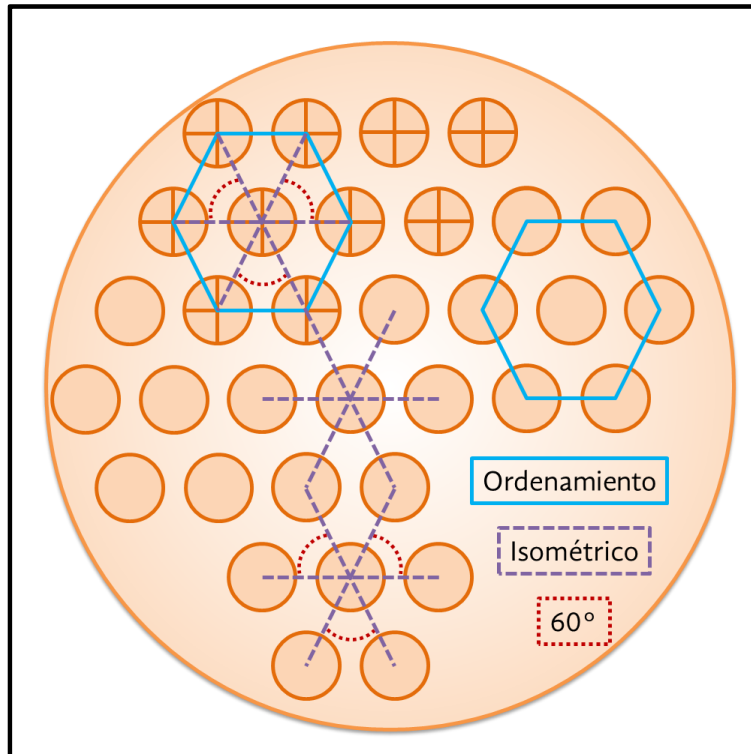


Figura 2. 1: Arquitectura del ordenamiento hexagonal

Este tipo de ordenamiento le permite a las membranas tener cualidades y características únicas como son: gran área superficial, estabilidad estructural, elevada fuerza mecánica, baja densidad, hidrofobicidad controlable, así como aislamiento térmico y acústico.^[7]

b.- Características

Adicionalmente a las características descritas, las membranas tienen algunas otras que han sido estudiadas y desarrolladas para ser utilizadas en diversas aplicaciones.

Propiedades ópticas

Cuando las membranas porosas con ordenamiento hexagonal son hechas con materiales que contienen marcadores fluorescentes o luminiscentes, es posible observar que; tanto la emisión



como la intensidad que presentan son proporcionales al grado de ordenamiento y tamaño del poro, por lo que a mayor ordenamiento mejores cualidades ópticas tendrán las membranas. En cuanto al tamaño de poro, mientras más pequeño sea el poro, la membrana será un mejor emisor.^[28, 29] Así mismo la estructuración de las membranas en muchos casos causa múltiples reflexiones de luz provocando que las membranas tengan iridiscencia.

Súperhidrofobicidad

Esta característica física está relacionada con la rugosidad en las superficies. En el caso particular de las membranas, la porosidad provoca rugosidad en la superficie. Mientras mayor sea el número de poros en la superficie, mayor será la rugosidad y por ende el grado de hidrofobicidad también aumentará. Se han fabricado membranas porosas de poliestireno (**PS**) cuyo ángulo de contacto medido con agua ha alcanzado hasta 160 °, cuando el **PS** sin estructurar tiene un ángulo promedio de 90 °.^[6, 30]

Conductividad

La capacidad de conducción en estas membranas se ha desarrollado en dos áreas principales; la primera es la basada en la formación de membranas porosas con materiales conductivos (nanotubos de carbono, nanocables de silicón, polipirrol) y la conductividad propiciada por membranas hechas con polímero y que posteriormente son dopadas con electrolitos líquidos. En el primer caso, la estructuración ordenada permite que la conductividad sea homogénea y por ende controlable con respecto a la energía aplicada. En el segundo caso, al igual que en el anterior la conductividad es homogénea, sin embargo, adicionalmente a la estructuración de las membranas el tamaño de poro, permite integrar una mayor cantidad de electrolitos líquidos, potenciando así su capacidad.^[31]

Permeabilidad controlable

Esta característica está relacionada con tamaño de poro y el tipo de construcción de las membranas, es decir que la permeabilidad de una membrana con ordenamiento hexagonal se puede modular de acuerdo con el uso que se le quiera dar. Tanto el tamaño de poro como el tipo de construcción están relacionados con los materiales con los que se forman las membranas y las técnicas de construcción.^[30]

c.- Tipos de construcción

Adicionalmente a la estructura del arreglo hexagonal de las membranas, existen diferentes formas en los que se pueden construir, esto depende del material con el que está hecho y el tipo de técnica utilizada para la construcción de estas (Figura 2. 2).

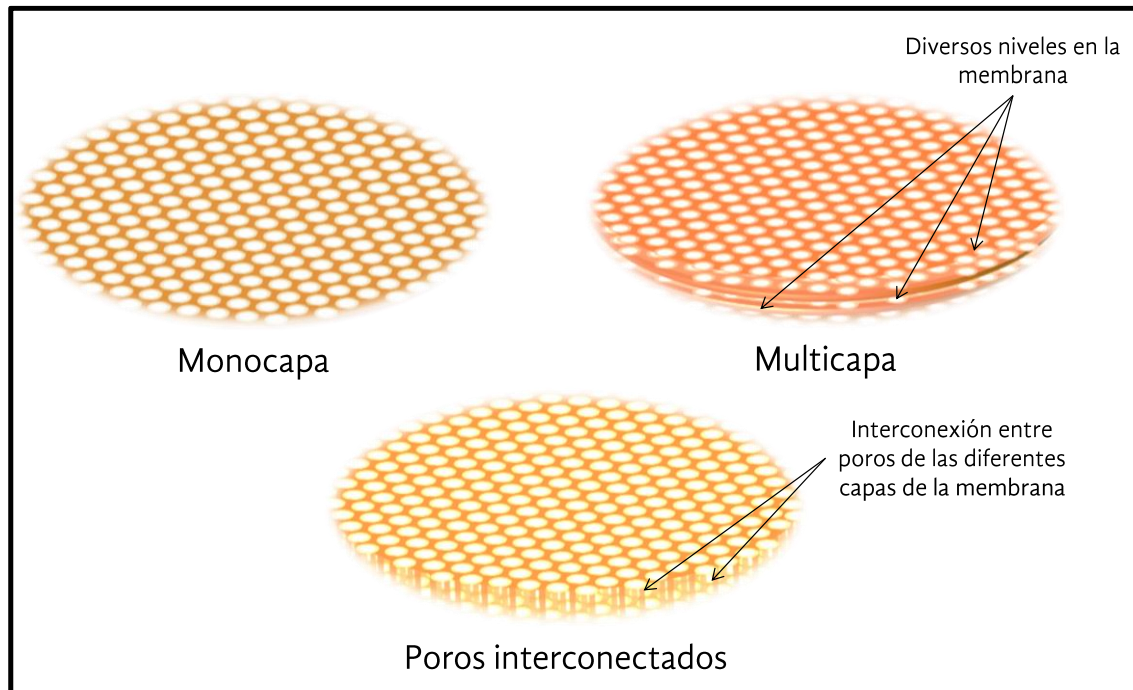


Figura 2. 2: Tipos de construcción de membranas porosas con ordenamiento hexagonal

Monocapas

Como su nombre lo dice este tipo de membranas tienen únicamente una capa con poros ordenados hexagonalmente.

Multicapas

A diferencia de las monocapas, las membranas multicapas tienen más de una capa acoplada una sobre otra, los poros de estas se pueden presentar ordenados exactamente igual que las capas anteriores y/o posteriores, sin embargo, generalmente los poros se presentan de forma intercalada entre una capa y otra por lo tanto la capa anterior de la membrana queda limitada por la capa siguiente, produciendo una reducción en el ancho de malla de las membranas.

Poros interconectados

Este tipo de membranas pueden ser tanto monocapas como multicapas, la diferencia con las anteriores radica en la parte interna de la membrana, ya que los poros forman una especie de red debido a la interconexión de los poros, que puede ser en un solo sentido o ambos, de forma axial, longitudinal o ambos.



d.- Formación

La formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal se puede hacer por medio de distintos métodos, algunos pertenecientes a las técnicas “top down” o técnicas descendentes, que son todas aquellas técnicas que se basan en la síntesis de materiales a partir del modelado, corte o tallado de componentes de mayor tamaño,^[32] y otras pertenecientes a las técnicas “bottom up” o técnicas ascendentes que consisten en la formación de materiales a partir de nanopartículas autoensamblado, formando sólidos organizados con estructuras complejas.^[33]

Ambos grupos de técnicas tienen ventajas y desventajas particulares, sin embargo, al final ambas cumplen con el propósito de formación de materiales porosos ordenados.

Técnicas descendentes (top down)

Existen diversas técnicas descendentes para la formación de materiales, particularmente las litográficas las cuales se dividen en técnicas tradicionales, híbridas, litografía suave y litografía de barrido^[34], sin embargo para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal solo algunas de éstas técnicas son funcionales.

La nanolitografía por haz de electrones de alta energía es una técnica tradicional utilizada para la formación de láminas de cristales fotónicos se fabrican con ordenamiento hexagonal para propiciar una mejor conductividad y resonancia de los fotones.^[35, 36]

Dentro de las técnicas litográficas híbridas se encuentra la nanolitografía electroquímica; con esta técnica se han formado membranas depositando sobre un molde previamente formado un polímero que va siendo degradado por la acción de agentes oxidantes o silanizantes, obteniendo membranas funcionalizadas al interior de los poros.^[37, 38]

Entre las ventajas que se tienen al producir materiales a partir de estas técnicas están: gran control, no hay necesidad de una fase de ensamblado, es posible depositar o remover películas delgadas, existe una gran cantidad de materiales con los que se puede trabajar, incluso superficies curvas. Sin embargo, existen varias desventajas entre las cuales está la gran cantidad de energía que se requiere para formar los materiales, así como una gran producción de residuos de materia prima. De igual manera, estas técnicas están generalmente limitadas a diseños bidimensionales.^[32]

Técnicas ascendentes (Bottom up)

Entre las técnicas ascendentes existen dos tipos de ensamblado para la formación de materiales; el ensamblado químico y el ensamblado físico.^[39]



Existen membranas porosas formadas por ensamblado químico, a través del autoensamblado de materiales por la unión de “colas” de copolímeros en bloque.^[40]

Otra técnica de autoensamblado para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal fue desarrollada por Kumacheva y col. Esta técnica se basa en un ensamblado físico basado en la fabricación de capas delgadas de partículas de látex que se someten a precipitación, centrifugación, o electrodeposición seguida por un secado, formando así el material tridimensional.^[41, 42]

La formación de membranas porosas por sol-gel es una de las técnicas físicas más utilizadas, ya que permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo, finalmente el material se somete a un tratamiento térmico.^[43] Se han utilizado polímeros y partículas como $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$,^[12] $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$,^[13] para fabricar estas membranas.^[44]

Las técnicas ascendentes, en general, tienen como ventajas la posibilidad de elegir el tamaño de partícula que se va a utilizar, además de requerir menor cantidad de material, sin producción de desechos, por lo que son más económicas que las técnicas descendentes.^[45]

Todas estas técnicas de estructuración han sido ampliamente utilizadas, sin embargo, la demanda de nuevos materiales ha derivado en el desarrollo de técnicas más versátiles. Una de ellas, es la técnica de formación de membranas porosas por condensación de agua. Esta es una técnica ascendente de autoensamblado que presenta ventajas ante las técnicas convencionales para estructurar materiales porosos.

e.- Técnica de condensación de agua

La técnica de condensación de agua para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal se fundamenta en la rápida condensación de pequeñas gotas de agua y su nucleación formando un autoensamblado ordenado hexagonalmente que simula un panal de abejas. Éste ordenamiento de pequeñas gotas de agua sirve de molde para un polímero que adopta la estructura hexagonal, por lo que es evidente que los poros se derivan, a partir de las gotas de agua estabilizadas por una capa de polímero que precipita en la interfase agua-solución de polímero.^[6, 46] Comparada con otros métodos, la técnica de condensación de agua es un



método simple de un solo paso, sin el uso de moldes para la organización y formación de estructuras porosas ordenadas hexagonalmente.^[7]

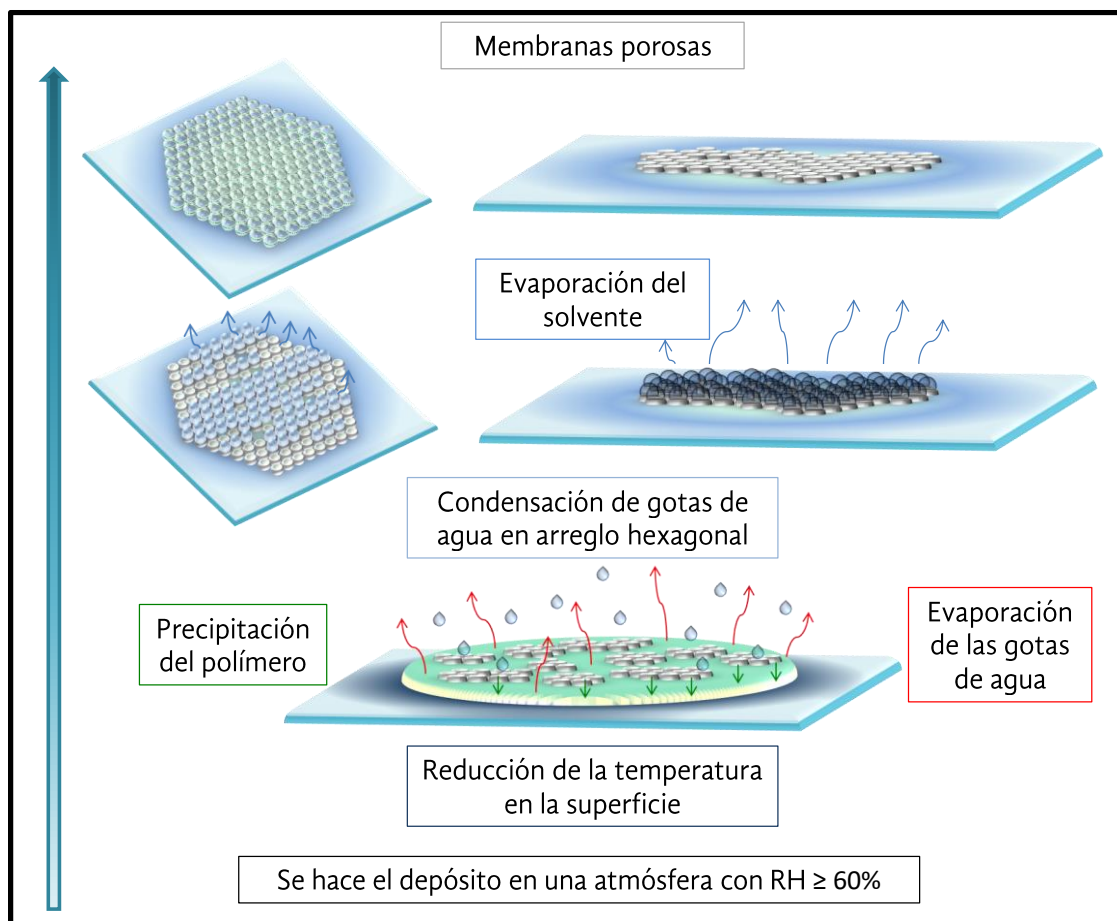


Figura 2. 3: Mecanismo de formación de una membrana tipo panal: Una solución polimérica es expuesta a un ambiente de alta humedad en donde gotas de agua condensadas generan una membrana porosa.

Ésta técnica relativamente sencilla, tiene su origen en el estudio de Aitken y Rayleigh en 1911 sobre la formación de gotas de agua condensadas en superficies sólidas.^[47, 48] Posteriormente Knobler y Beysens observaron que la formación de gotas de agua no sólo ocurre en superficies sólidas, sino que también en interfases; aire-agua, aire-aceite y aire-disolvente.^[49] Sin embargo, no fue sino hasta 1994 que Widawski y col. descubrieron que a través de la formación de gotas de agua, el **PS** en estrella y un copolímero en bloque formado por poli(*para*-fenileno) y **PS** se autoensamblaban y formaban membranas porosas con estructura similar a la de un panal de abeja. Dichas membranas se obtuvieron cuando una alícuota de una solución de polímero en



disulfuro de carbono se expuso a un flujo de aire húmedo.^[50] A partir de estos estudios, la técnica de estructuración de membranas a partir de condensación de agua se ha ido desarrollando y aplicando para obtener membranas porosas con estructura regular en tres vertientes principales; la primera con respecto al proceso de formación de las membranas, la segunda relacionada con los materiales que tienen la capacidad de formar membranas y la tercera con las aplicaciones potenciales que estos materiales pueden tener.

Hoy en día no es posible describir el mecanismo exacto de la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal a través de la técnica de condensación de agua. A pesar de ello, se ha propuesto un mecanismo general de formación que hasta ahora es aceptado por los investigadores del área. El proceso de formación de membranas requiere de la disolución de un polímero en un solvente altamente volátil. Una alícuota de la solución polimérica es depositada en un sustrato (superficie de depósito sólida o interfase) bajo condiciones controladas de alta humedad relativa ($\geq 50\%$). El mecanismo propuesto puede entonces dividirse en tres etapas principales: la condensación de agua, precipitación del polímero en la interfase agua-solución y finalmente en la evaporación del disolvente y del agua (Figura 2. 3). Es importante mencionar que estas etapas suceden casi simultáneamente durante el proceso, es decir, que no es necesario que termine una para iniciar la otra, de hecho, es necesario que éstas converjan, en particular las primeras dos etapas, para obtener membranas de mejor calidad. Cada una de las etapas del mecanismo se detalla a continuación:

Condensación de agua

La condensación de gotas de agua sucede cuando superficies o interfases frías entran en contacto con un ambiente húmedo, el agua se condensa formando pequeñas gotas que se depositan en la superficie fría, inicialmente de forma heterogénea.^[51] Sin embargo, conforme aumenta el número de gotas en la superficie, éstas se van organizando “espontáneamente” en una retícula hexagonal debido a que éste es el acomodo más eficiente para ocupar toda la superficie. Una vez formada la retícula, las gotas de agua crecen hasta el punto de saturación de la superficie, lo que provoca la coalescencia de las gotas de agua perdiendo el orden.^[7, 52] Éste fenómeno es comúnmente observado y conocido como empañamiento.

En lo referente a la técnica de estructuración de membranas, la condensación ocurre en la interfase aire-solvente ya que esta funge como una superficie fría. Esto sucede debido al proceso de disminución de temperatura que se produce al evaporarse el solvente, provocando un cambio endotérmico que secuestra el calor contenido en la superficie,^[53] de hecho, esta interfase puede



disminuir su temperatura hasta $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$.^[5, 6, 54] Una vez iniciado el proceso de condensación, el ordenamiento de las gotas de agua que se depositan en la interfase aire-solvente es favorecida por la convección de Bénard-Maragoni, debido a que la tensión interfacial difiere de la producida por las gotas condensadas provocando que estas últimas emerjan en la interfase y coexistan de manera aislada hasta lograr un equilibrio en el gradiente.^[55, 56]

Después de un corto período de tiempo, más y más gotas de agua se forman y flotan en la superficie del disolvente en evaporación. La interacción entre las gotas de agua es limitada y, en esta etapa, tienen un orden hexagonal y un tamaño uniforme,^[50] mismo que es propiciado principalmente por las corrientes superficiales, causadas por convección, por variaciones locales de la tensión superficial o por variables de proceso como una corriente de aire que las obligan a formar un empaquetamiento hexagonal compacto.^[49] Una vez formado el arreglo en la superficie, las gotas entran en un proceso de maduración (Ostwald Ripening), en el cual, éstas van adquiriendo minúsculas gotas condensadas en el ambiente que les permite aumentar su volumen sin perder el orden, sin embargo, estas pueden llegar a coalescer, por lo que en este punto es importante la segunda etapa del método de formación de membranas.^[52] En la etapa final de la condensación de agua, la temperatura aumenta ligeramente hasta que el sistema alcanza el equilibrio entre la evaporación del disolvente y la condensación de las gotas. Se cree que el proceso clave para un tamaño de gota uniforme es una nucleación rápida de las gotas en la superficie junto con un crecimiento muy lento de su tamaño ^[50, 57]

Precipitación del polímero

En esta etapa, sí el disolvente contiene un polímero que se precipita al contacto con agua, la coalescencia de las gotas de agua condensadas se puede evitar, esto debido a que el polímero ayudado por el carácter anfífilico y/o hidrofóbico que éste posea, crea una capa envolvente alrededor de éstas. De esta manera, las gotas de agua se estabilizan y mantienen su tamaño, incluso después de ser presionadas una contra la otra. A pesar de inhibir la fusión de las gotas, esta capa envolvente permite su crecimiento por condensación posterior. Las gotas son influenciadas por fuerzas tales como la tensión superficial y, por tanto, asumen la forma de una lente convergente.^[57-59] El crecimiento de estas es finalmente detenido por restricción de espacio debido a la cobertura de toda la superficie disponible y probablemente por la formación completa de la película de polímero en la superficie de la gota.^[50] Sin embargo, es posible que una nueva capa de gotas sea formada, si se produce condensación de agua, con su respectivo



ordenamiento hexagonal, sobre la primera cubierta polimérica y existe polímero suficiente para recubrirla por medio del proceso de precipitación, dando así lugar a membranas con multicapas.

Evaporación del disolvente y del agua

Durante la evaporación del disolvente, el volumen de la solución se reduce, dejando atrás las gotas de agua ordenadas recubiertas de polímero. La evaporación sucede desde la línea de tres fases hacia el centro de la película líquida.^[60] Una vez que se ha evaporado la mayoría del solvente, la temperatura de las gotas de agua y polímero se eleva a la del ambiente, generando dilatación térmica que conduce a un aumento de volumen de las gotas de agua, que a su vez lleva al rompimiento de la superficie de la película polimérica y la consecuente formación de poros. De esta manera, se obtiene una membrana con distribución de tamaño de poro uniforme y una alta regularidad.

Se ha observado que este método de preparación de membranas no sólo conduce a una monocapa ordenada de poros, sino también a la formación de multicapas con una matriz porosa de tres dimensiones, e incluso es posible fabricarlas sobre superficies tridimensionales (partículas esféricas de caolín y sílica) y no solamente en superficies planas.^[61]

Cabe mencionar que con la técnica de condensación de agua se tiene un amplio control en las membranas producidas en lo que respecta a su hidrofobicidad, tamaño de poro, entre otros. El control de cada uno de los aspectos anteriormente mencionados está íntimamente relacionado con las variables de proceso. Estas variables se pueden dividir en dos grandes rubros: las variables relacionadas con el ambiente entre las cuales están humedad, temperatura, presión y las variables relacionadas con la solución como solventes, concentración, tipo de polímero, arquitectura del polímero y su peso molecular. Estas variables se han identificado como determinantes de la calidad y propiedades de las membranas.^[62] Además de estas variables, el sustrato o superficie de depósito juega también un papel crítico. Mediante el control de estas variables se puede ajustar el orden en los poros, su tamaño, el espacio entre ellos, la obtención de monocapas o multicapas y el grosor de las membranas. A continuación, se describen los aspectos más relevantes de cada variable.

f.- Variables relacionadas con el ambiente

Estas variables como su nombre lo indica están íntimamente relacionadas con el ambiente que se forma al momento de fabricar las membranas porosas, que como se ha mencionado anteriormente, la variación de las condiciones ambientales influye dramáticamente sobre la construcción de las membranas porosas por el método de condensación de agua. Sin embargo,



todas estas variables se pueden controlar por medio de la fabricación de un sistema que las controle.

Humedad

Una de las variables más importantes de la técnica de condensación de agua, es el nivel de humedad relativa al momento del depósito, ya que se requiere al menos un 50 % de humedad relativa para que la condensación sea favorecida.^[46, 58, 59] El control del tamaño de los poros se puede lograr mediante la regulación de la humedad durante la formación de las membranas. En general, el tamaño de los poros en las membranas aumenta casi en forma lineal con la humedad.^[58, 59] Sin embargo, una alta humedad puede ocasionar la coalescencia de las gotas de agua antes de que sean fijadas por el polímero dando como resultado una distribución desordenada y con poros irregulares.^[63]

Temperatura

El control de la temperatura durante el proceso de formación de las membranas afecta a la evaporación del solvente, la tensión superficial, la condensación en la superficie, la viscosidad de la solución del polímero, la solubilidad, la conformación del polímero y su precipitación en la interfase agua-solución. Por lo tanto su estudio y control en la fabricación de membranas porosas por condensación de agua es vital y por ello varios autores se han centrado en el estudio de la temperatura, su influencia y control.^[64] La temperatura se ha controlado mediante la utilización de celdas frías o soluciones acuosas con temperatura controlada.^[65] Una vez controlada la temperatura es posible controlar el tamaño de poro a través de variaciones en temperatura, siguiendo el principio de que a menor temperatura se forman poros de mayor tamaño.^[66]

Presión

El vacío es otra variable que al igual que la temperatura ha sido controlada con el fin de obtener membranas porosas regulares. Li y col. (2009) formaron membranas porosas mediante el control de la presión dentro de una cámara con ambiente controlado. La presión reducida dentro de la cámara de control de humedad favoreció la evaporación del disolvente y la condensación de gotas de agua para la formación de poros.^[21]

Del sustrato o superficie de depósito

Las membranas con estructura de panal se pueden obtener utilizando una amplia gama de superficies tanto hidrofílicas como hidrofóbicas. Estas superficies incluyen: vidrio, láminas de silicio, cuarzo, mica, agua, carbón vítreo, PVC, polimetilmetacrilato y otros sustratos no planos como caolín.^[58, 59, 67-69] Se ha observado que el sustrato tiene una gran importancia en la calidad



de la matriz final de los poros de las membranas. Connal y col. (2005; 2008) observaron una fuerte dependencia entre el tipo de sustrato y la morfología de las membranas obtenidas a partir de polidimetilsiloxano (PDMS), el cual parece ser un material muy versátil para la formación de membranas regulares no solo en sustratos planos sino también en el caolín y partículas de sílice.^[70, 71] La interfase aire-agua también ha sido utilizada como un sustrato. La ventaja de utilizar el agua como superficie radica en que las membranas producidas se pueden recuperar y ser utilizadas directamente en aplicaciones al no estar unidas a una superficie sólida. Cheng y col. (2005) observaron que las membranas fabricadas en la interfase aire-agua, poseen un diámetro de poro de menor tamaño en comparación con membranas generadas en las mismas condiciones, pero utilizando mica como sustrato. Sin embargo, la regularidad de las membranas sobre el sustrato sólido fue superior en comparación con las membranas producidas en la superficie del agua.^[72]

g.- Variables relacionadas con la solución

La solución polimérica, es un factor de gran importancia ya que es la encargada de formar la membrana en un tiempo muy corto y si ésta no cumple con las condiciones ideales, las membranas simplemente no se forman.

Solvente

Los solventes que pueden ser usados para la formación de membranas deben preferentemente cumplir con las siguientes características: presión de vapor alta, punto de ebullición bajo, poca solubilidad en agua y mayor densidad que el agua.^[55] Existen diversos solventes con estas características, mismos que son los más comúnmente utilizados en esta técnica e incluyen el disulfuro de carbono (CS_2), diclorometano (DCM), cloroformo ($CHCl_3$), benceno (C_6H_6), tolueno, tetrahidrofurano (THF), pentano, freón entre otros.^[55, 73] Sin embargo, es importante mencionar que no todos los solventes que cumplen con las características necesarias para la formación de membranas porosas tienen la capacidad de disolver a todos los polímeros que pueden formar membranas, por lo que en algunos casos es necesario utilizar mezclas de solventes para permitir y/o eficientar la solubilización de algunos polímeros o la formación de las membranas.

Por las características anteriormente mencionadas la velocidad de evaporación del disolvente es diferente en cada uno de ellos, así como en las mezclas de estos, esto influye directamente en el proceso de condensación y por ende en la construcción de las membranas. Billon y col. notaron que la velocidad de evaporación del solvente es determinante para la obtención de monocapas



o multicapas. Estos autores observaron que una evaporación lenta permite el hundimiento de una primera capa de gotas condensadas dando lugar a la condensación de otras capas en la parte superior de la solución.^[74]

Concentración

La concentración de polímero en la solución y el tamaño del poro se relacionan por la ecuación 2.1, en donde: **PT** es el tamaño de los poros de la membrana, **k** es una constante que depende del tipo de material polimérico utilizado y **c** es la concentración de la solución del polímero. (Ecuación 2. 1).^[46]

$$PT = k/c$$

Ecuación 2. 1: Ecuación de la concentración

Una disminución en el tamaño de poro es la tendencia general de un incremento de concentración de polímero en solución.^[5] Se observó esta relación entre el tamaño del poro y la concentración en la solución cuando se utilizaron polímeros anfifílicos, mientras que al utilizar varias concentraciones de polímeros en estrella se observó una influencia menor de la concentración. La concentración del polímero en la solución también afecta la formación de membranas porosas mono o multicapas.^[75]

Por lo general la concentración más comúnmente utilizada para la formación de membranas porosas es de 10 mg/mL, esto claro si el polímero permite su disolución, sin embargo se han formado membranas porosas con soluciones mayores 0.1 mg/mL ya que se ha comprobado que a menor concentración del polímero las membranas por lo general pierden regularidad.^[27] Es importante mencionar, que en lo que respecta a la concentración del polímero en solución, la mayoría de los estudios se basan en concentraciones de peso y no en concentración molar. Debido a ello aquí resaltamos la importancia de realizar estudios en base molar para determinar el verdadero efecto de la concentración de polímeros con diferentes pesos moleculares.

Viscosidad

La viscosidad está íntimamente relacionada con la concentración de la solución y ésta depende de la estructura química, el peso molecular del polímero y de la interacción con el solvente. Generalmente una mayor concentración de polímero incrementa la viscosidad de la solución.^[76, 77]



Tomando en cuenta que una vez depositada, la solución, cambia durante el crecimiento de las gotas de agua y la precipitación del polímero debido a que pasa de una solución diluida a una semidiluida, aumentando su viscosidad hasta en tres órdenes de magnitud debido a la evaporación del solvente, por lo tanto el incremento en la viscosidad de la solución propicia el retraso en el proceso de la coalescencia de las gotas de agua y permite que el solvente se drene completamente fijando así el arreglo. Para que las gotas crezcan y se empaqueten hexagonalmente, la viscosidad necesita variar hasta el punto en el que permita la movilidad de las gotas para formar el arreglo y al mismo tiempo el polímero las envuelva formando la membrana.^[78]

Por lo anterior, la viscosidad influye en el tamaño del poro y el tipo de construcción de las membranas

Polímero

El polímero utilizado es un factor importante en el proceso de formación de membranas ya que si éste no se precipita justo en el momento en donde existe la condensación de gotas de agua en un plano ordenado hexagonalmente, para hacer la función de envolverlas, estabilizarlas y así fijar el molde, la membrana simplemente no se formaría o no tendría la regularidad esperada. Sin embargo para que esto suceda, existen factores que influyen en el polímero y como consecuencia en la calidad de las membranas porosas; entre esto están, la arquitectura, el peso molecular promedio, la polidispersidad, el grado de ramificación, los grupos funcionales, las impurezas derivadas del mismo monómero o disolventes utilizados durante la síntesis y las fracciones de bajo peso molecular.^[79] De esta manera, el polímero determina el tamaño y distribución de poros.^[80] Si el polímero precipita en fases tardías del proceso de formación de las membranas, se observarán poros más grandes e irregularidades o defectos en la membrana debido al crecimiento y coalescencia de gotas de agua.

En cuanto al tamaño de poro, se han hecho estudios bajo las mismas condiciones de humedad y temperatura se han obtenido membranas con poros de entre 150 nm y 6 μ m utilizando como materia prima polímeros con estructura aleatoria y polímeros estructurados ordenadamente, indicando que la naturaleza y grupos funcionales del material a utilizar juegan un papel importante en el diseño de membranas porosas.^[58, 59]

La arquitectura de un polímero influye directamente en la estabilización y la regularidad de las membranas. Existen diversas arquitecturas de polímeros entre los que se encuentran, los lineales, ramificados y entrecruzados (Figura 2. 4).



De estas diferentes arquitecturas, se consideraba que no era posible formar membranas porosas con ordenamiento hexagonal con polímeros lineales, sino únicamente con polímeros ramificados o entrecruzados, sin embargo, Peng y col. en el 2003 formaron membranas porosas con ordenamiento hexagonal con **PS** lineal, contraponiéndose a todo lo obtenido hasta ese momento.^[81] A partir de ese trabajo y hasta el día de hoy, se han desarrollado diversas investigaciones con **PS** lineal usado como un polímero estándar, en el estudio de diversas superficies, solventes, temperaturas y/o humedad relativa, con la finalidad de entender más acerca del proceso de formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal.^[54, 82-84]

Adicionalmente se han hecho diversos estudios con el **PS** sintetizado de forma ramificada para poder observar la influencia de la estructura del polímero con respecto al orden de los poros, un ejemplo fue el estudiado por Hernández-Guerrero y col. en 2005 que observaron una fuerte influencia del tamaño de cadenas laterales de un polímero basado en PS y el ordenamiento de los poros en membranas. Estos autores observaron que en general, mientras más grande la cadena lateral la cual variaron de 3000 a 32000 g mol⁻¹, el ordenamiento en los poros era mejor. El comportamiento observado se atribuyó a una conformación más esférica en solución en los polímeros con cadenas lineales más largas.

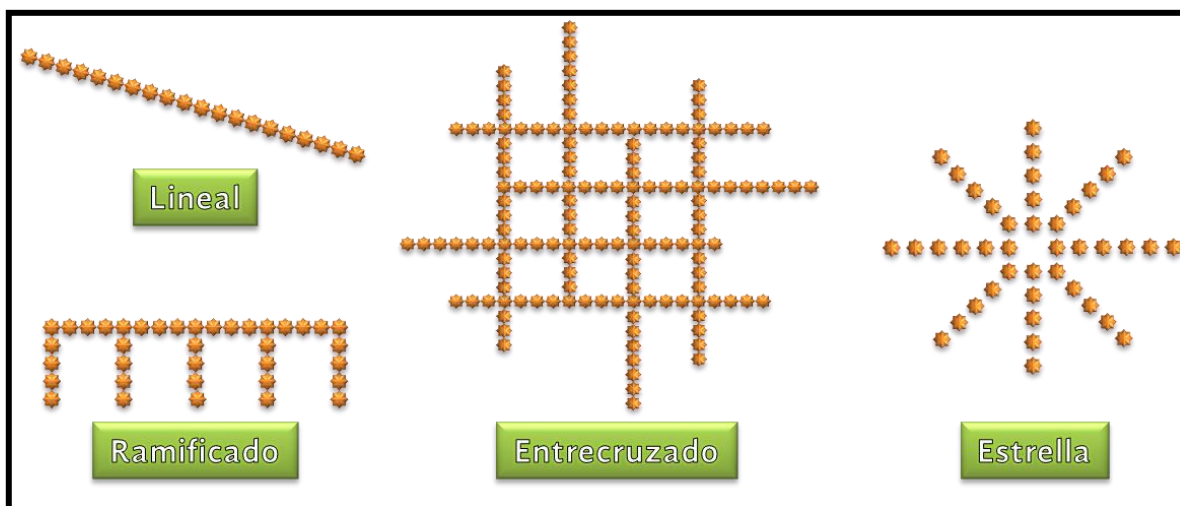


Figura 2. 4: Tipos de arquitectura en polímeros.

Es importante mencionar que también se ha logrado la formación de membranas porosas de alta regularidad obtenidas a partir de **PS** en estrella de 5 brazos sintetizado por medio de



polimerización por transferencia atómica (ATRP), los autores concluyen que el comportamiento del **PS** en estrella tiene un comportamiento similar al **PS** ramificado en la formación de membranas porosas por medio de la técnica de condensación de agua.^[62]

Sin embargo, un gran número de trabajos se ha enfocado en la formación de estas membranas a través del uso de diversos tipos de copolímeros variando su arquitectura, (Figura 2.5) así como las unidades monoméricas que los conforman; tomando en cuenta que en el copolímero resultante prevalezca cierto carácter anfifílico ya que se ha observado que esto propicia una mejor formación y estructuración de las membranas,^[5, 6, 85] debido a que el fragmento hidrofílico del copolímero anfifílico rodea rápidamente a las gotas de agua evitando su coalescencia y el hidrofóbico se precipita en las zonas interespaciales fijando el arreglo.

Dentro de los copolímeros, por ejemplo, el copolímero anfifílico poli (*n*-butil acrilato)-*b*-**PS**, con el cual se prepararon membranas y se utilizaron como superficies de cultivo de *Psychrobacter sp.* y *Vibrio sp.*, el polímero anfifílico generó membranas con carácter selectivo y subestructuración debido a que la parte hidrofílica se ordenó al interior de los poros. Por lo anterior, los microorganismos pertenecientes al género *Psychrobacter sp.* que habitan principalmente en el sustrato marino, por lo que tienen un carácter hidrofóbico, se desarrollan adhiriéndose a la parte hidrofóbica de la membrana. Por otra parte, las bacterias *Vibrio sp.*, que se desarrollan libremente en los cuerpos de agua, prefieren sustratos más hidrofílicos, por ello su crecimiento en las membranas porosas se observó en la parte más hidrofílica, es decir el interior de los poros.^[86]

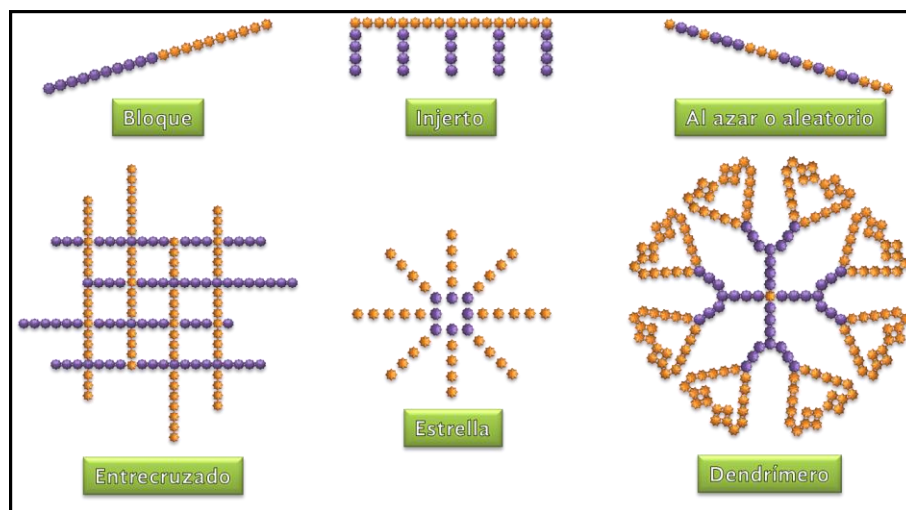


Figura 2. 5: Tipos de copolímeros.



Otra serie de trabajos están enfocados en la formación de membranas porosas con base en polímeros con cierto grado de funcionalización, esto dependiendo de las características de estos, pero al igual que en las membranas formadas con base en copolímeros las funcionalizaciones están diseñadas para propiciar o potenciar el carácter anfífilo del polímero.

Entre este tipo de trabajos podemos encontrar polímeros que por su estructura, diseño o arquitectura no tienen la capacidad de formar membranas porosas por el método de condensación de agua. Entre las principales características que impiden la formación de membranas porosas se encuentran baja solubilidad en solventes altamente volátiles, alta afinidad al agua y alto grado de polidispersidad. Uno de los polímeros que tiene este tipo de características es la celulosa (**Cel**) (Ver. 2.1.2). Por ello se han estudiado diversas funcionalizaciones para propiciar la formación de membranas porosas. Las primeras membranas hechas con **Cel** se hicieron en el 2001 con acetato de celulosa (**ACel**),^[87] en 2004 Kasai y Kondo utilizaron celulosa triacetilada dispersándola en una emulsión agua/aceite para posteriormente hacer depósitos y formar membranas porosas. En ese mismo año Park y col., utilizaron acetato butirato de celulosa disuelto en cloroformo y tetrahidrofurano y depositado a 95 % RH obteniendo membranas con ordenamiento hexagonal.^[88] Al siguiente año Hernández-Guerrero y col. utilizaron la celulosa como sustrato para la inserción de **PS** vía RAFT formando membranas porosas con ordenamiento hexagonal.^[79] En los años más recientes Kadla y col. han trabajado con funcionalizaciones regioespecíficas vía “click chemistry” para la formación de membranas porosas por el método de condensación de agua obteniendo materiales altamente ordenados.^[9]

Poco a poco, esta técnica ha ido encontrando un lugar en el área de materiales hasta llegar a ser considerada una alternativa versátil y sencilla a las técnicas litográficas convencionales para obtener materiales micro o nanoporosos, teniendo varias ventajas con respecto a otras técnicas, ya que es posible elegir el tamaño del poro, el tipo de construcción, requiere menor cantidad de material para su formación, además al ser una técnica de autoensamblado no produce desechos, lo que la hace más económica que otro tipo de técnicas.^[89]

2.1.2. Celulosa (Cel)

La **Cel** es un polímero de origen natural ya que se encuentra contenida en las paredes celulares de plantas y algas o como producto del metabolismo de algunas bacterias. Esta característica hace de la **Cel** un polímero particular, ya que la variación del origen deriva principalmente en la



variación de la estructuración y ordenamiento de esta, debido principalmente a la interacción de la **Cel** con los componentes estructurales acompañantes de la pared celular de cada una de las diversas fuentes. Es decir, en el caso de las plantas superiores la **Cel** está acompañada de lignina, hemicelulosa y pectina, formando el complejo lignocelulósico (Figura 2. 6), pero la cantidad de cada uno de estos componentes difiere en cuanto a la especie, tamaño, edad e incluso en los tejidos del organismo.

Adicionalmente, a la estructura de origen, sus características también están determinadas por la modificación que ésta sufre con respecto al método de obtención y/o extracción que se lleve a cabo; ya que tanto en las plantas como en las algas es necesario el uso de métodos físicos y/o químicos. Teniendo como consecuencia la deformación, rompimiento, modificación e incluso degradación parcial del biopolímero.

Sin embargo, es posible definir una serie de características generales con respecto a la **Cel**.

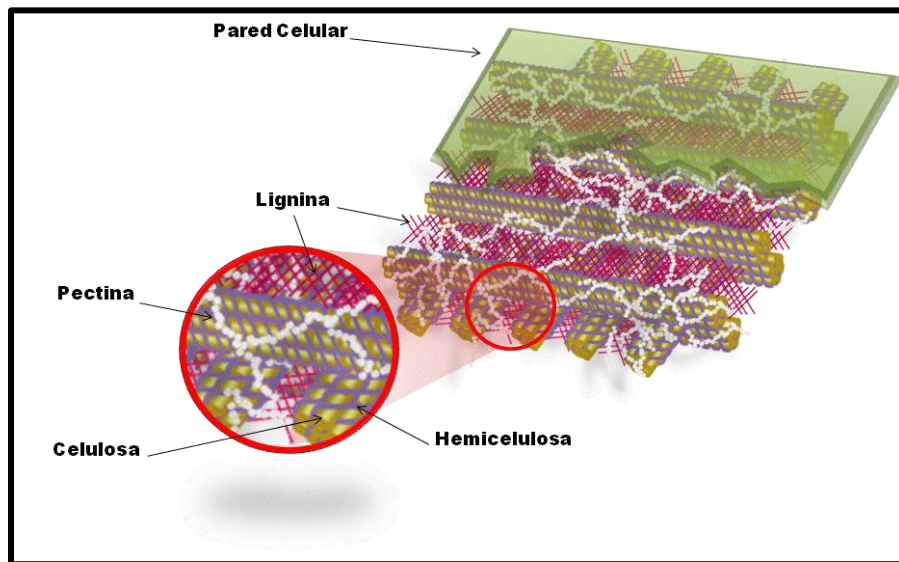


Figura 2. 6: Pared celular de plantas superiores.

a.- Estructura

Consiste en un homopolímero lineal formado exclusivamente por moléculas de β -anhidrogucosa. Este se forma por la hidrólisis de moléculas de glucosa formando enlaces β -1,4-O-glucosídicos, formando largas cadenas lineales que van desde 200 unidades monoméricas (n)



llegando a tener hasta varios miles. Por lo tanto, su fórmula empírica es $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Figura 2. 7).
[90]

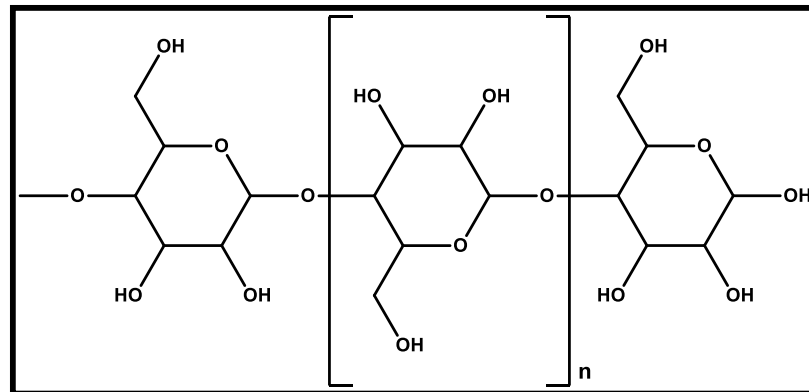


Figura 2. 7: Estructura de la Cel.

La enumeración convencional de los átomos de carbono en el anillo comienza con el carbono anomérico (C1) al que están unidas dos moléculas de oxígeno, los carbonos C2 y C3 tienen como sustituyentes a grupos hidroxilo, Los carbonos 1 y 4 están involucrados en los enlaces interunidades, el O1 es el átomo de oxígeno del enlace glicosídico, el O5 es el que se encuentra en el anillo, el O2 y O3 son los que componen los alcoholes secundarios y el O6 el alcohol primario. C1 es un centro acetal a lo largo de toda la cadena, excepto en la unidad final en donde se forma un centro hemiacetal con las propiedades reductoras inherentes a su conformación (Figura 2. 8).^[91]

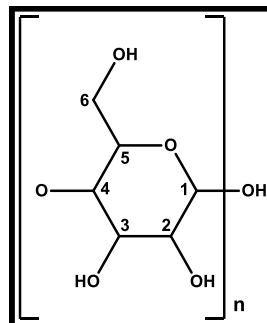


Figura 2. 8: Numeración de los carbonos en la unidad monomérica de la Cel.



La linealidad de la estructura de las cadenas de anhidroglucosa permite que las cadenas se aproximen unas a otras de tal forma que la energía de cohesión es muy alta.^[92] Aunado a esto los grupos hidroxilo que forman puentes de hidrógeno intermoleculares o intramoleculares, incrementando aún más la energía de cohesión y la conformación de una red con estructuras amorfas y cristalinas dependiendo de su grado de ordenamiento (Figura 2. 9).

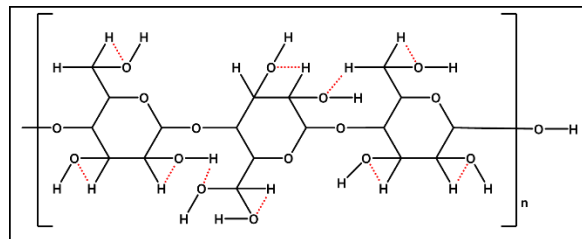


Figura 2. 9: Puentes de hidrógeno intramoleculares.

Estructura amorfa

Se ha comprobado que este tipo de estructuración presenta algunos dominios particularmente de tipo intramolecular.^[93] Sin embargo, en general las cadenas de anhidroglucosa no tienen un orden definido ni entre las secuencias de las unidades monoméricas ni entre los grupos hidroxilos (Figura 2. 10).

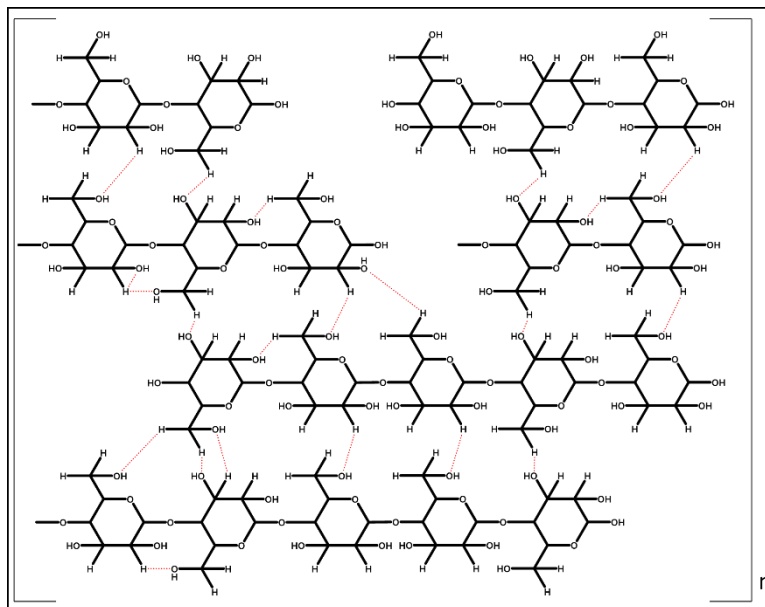


Figura 2. 10: Estructura amorfa de la Cel.



Estructura cristalina

En la mayoría de las estructuras cristalinas de la **Cel** se observa una conformación de doble hélice (dos monómeros por turno de la hélice) lo que significa que las unidades adyacentes están orientadas con los planos medios en un ángulo de 180° entre ellos. La longitud de cada cadena lineal acomodada es de 10.3 \AA aproximadamente. Sin embargo, la estructura helicoidal alcanza hasta 15 \AA .^[91] Por lo anterior se puede decir que la **Cel** está conformada por unidades de glucosa y ésta unidad fundamental se repite como un dímero con una o dos series conformacionales, dependiendo de su estructura.

Esta conformación le da a cada molécula una estructura planar en forma de red que es estabilizada por puentes de hidrógeno intramoleculares que aunado a la gran energía de cohesión que la estructuración lineal tiene, son los responsables de la agregación de las moléculas en cristalitas o microfibras cristalinas (Figura 2. 11).^[91]

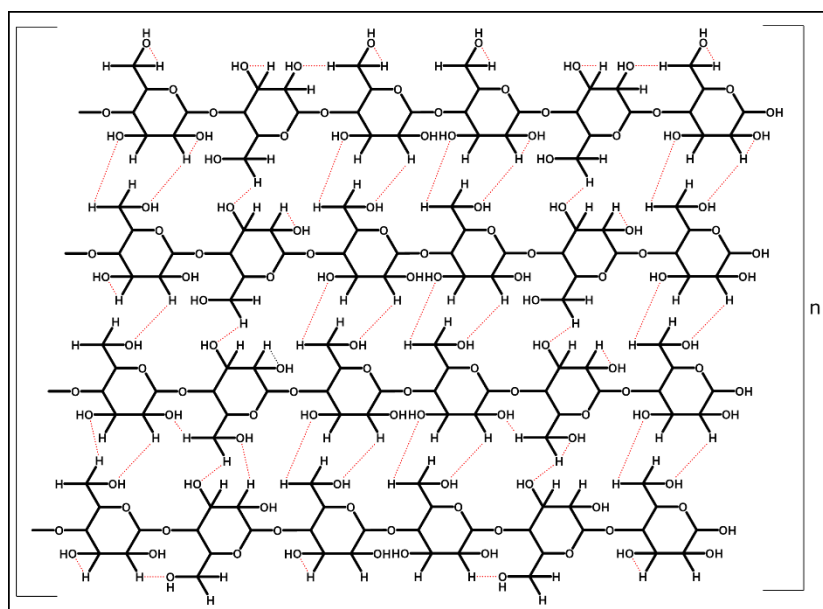


Figura 2. 11: Estructura cristalina en forma de red estabilizada por enlaces de hidrógeno intramoleculares.

Como ya se mencionó anteriormente la **Cel** puede organizarse en un sinnúmero de posibilidades, sin embargo, las estructuras cristalinas que puede formar son por un lado fibras muy delgadas y cristalinas llamadas microfibras, pueden tener un ancho de ~ 2 hasta 60 nm y longitudes de varios micrómetros. Por otro lado, se encuentran los cristalitas compuestos por



Cel altamente estructurada con un ancho de 30 y hasta 50 Å y una longitud de hasta 300 Å. Ambas estructuras son dependientes del organismo que las haya sintetizado. Estas estructuras cristalinas se logran ver con la ayuda de la microscopía electrónica.

b.- Características fisicoquímicas

Como se mencionó anteriormente la **Cel** al ser un polímero natural no tiene características definidas debido a la influencia de la fuente de obtención y al método de extracción y purificación, sin embargo, existen rangos en los que pueden fluctuar ciertas características como las que a continuación se describen:

Índice de Cristalinidad (IC %)

En 1913 se obtuvo el primer patrón de difracción de rayos X de la **Cel**, demostrando la existencia de zonas cristalinas.

Las reflexiones de Bragg varían en lo ancho, la intensidad y la definición, logrando observar diferencias en el índice de cristalinidad de las diversas **Cel**. En teoría, mientras más anchas, menos intensas y menos definidas sean las reflexiones, significa que el tamaño de los cristalitas son más pequeños o existe una gran cantidad de defectos dentro de la malla de la **Cel**.^[91]

El índice de cristalinidad de la **Cel** está presente en un rango de 25-95 % dependiendo de la fuente, siendo el más bajo el de las fibras fabricadas vía síntesis química y el más alto el de las algas verdes *Valonia sp.*^[91]

Grado de Polimerización (DP)

Los grados polimerización de la **Cel** varían en un rango de 100-300 unidades, para la celulosa microcristalina (**MCC**) (celulosa obtenida a partir de pulpa de celulosa por molido y tamizado). En el caso de las **Cel** extraídas directamente de una fuente natural el rango se incrementa de 200-500, sin embargo se ha encontrado que la **Cel** obtenida a partir de la pared celular secundaria del algodón alcanza valores de hasta 20 000 y en el caso de las algas verdes como la *Valonia sp.*, las cadenas de **Cel** tienen DP de hasta 44 000 siendo las mayores.^[91]

Peso Molecular

La unidad monomérica de la **Cel** tiene un peso molecular teórico de 162.14 g/mol, sin embargo, para que se considere una **Cel** se requiere de al menos 200 de estas unidades. Por ello es importante aclarar que el peso molecular de los polímeros se calcula de forma diferente que el de las moléculas pequeñas debido a que un polímero está constituido por una gran cantidad de cadenas poliméricas de distintas longitudes y por ende con diferentes pesos moleculares. Por



ello solo se puede obtener el peso molecular promedio de un peso relativo estadístico que contemple a todas las moléculas de la muestra.^[94]

Se considera que las cadenas de los polímeros naturales tienen la misma longitud, es decir, que todas sus cadenas tienen la misma cantidad de unidades monoméricas, sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, para la obtención y purificación de estos se utilizan diversos métodos y mecanismos que provocan el rompimiento irregular de las cadenas provocando la variación del peso molecular.

La **Cel** no es la excepción y por ello existe un amplio margen de pesos moleculares dependiendo de la fuente y el método de extracción. En 1953 Immergut y col. hicieron un amplio estudio de cálculo de pesos moleculares por viscosimetría, utilizando diversas fuentes, solventes y métodos de rompimiento obteniendo pesos moleculares que van desde $\sim 14\,000\text{ g mol}^{-1}$ para la **Cel** alkali obtenida del proceso de pulpeo para la fabricación de papel, hasta $\sim 541\,000\text{ g mol}^{-1}$ del algodón sin procesamiento.^[95] En 1994 Rouselle estimó el peso molecular de **Cel** de algodón con diferentes tratamientos utilizando Dimetildimidazolidinona y cloruro de litio como solvente y fase móvil para su procesamiento por GPC obteniendo el valor de $\sim 313\,000\text{ g mol}^{-1}$ para fibras naturales de algodón.^[96] En 1998 esta misma autora y col. calcularon la variación del peso molecular de la **Cel** extraída a partir del algodón cuando es sometida a tratamientos industriales de degradación enzimática, concluyendo que los pesos moleculares calculados hasta en $\sim 800\,000\text{ g mol}^{-1}$ no varían después de 180 h con tratamiento enzimático.^[97]

Adicional al algodón existen gran diversidad de trabajos con **Cel** obtenida de otras plantas superiores nativas, procesadas y/o sus residuos, por ejemplo, en 1994 se evaluó por medio de la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) el peso molecular de pulpas de **Cel** para la fabricación de papel con diversos tratamientos obteniendo pesos moleculares de $\sim 118\,000\text{ g mol}^{-1}$.^[98]

Polidispersidad

Los polímeros naturales son considerados monodispersos, es decir, que tienen un solo peso molecular por lo que su polidispersidad es de uno. Sin embargo, debido a que estos polímeros naturales son obtenidos por diversos métodos de extracción que conllevan al rompimiento desigual de las cadenas poliméricas y su posterior purificación la polidispersidad se incrementa considerablemente. Particularmente para la **Cel** los métodos de extracción consisten en diversas etapas en condiciones ácidas o básicas que aunado con la purificación van incrementando el índice de polidispersidad hasta valores de $\sim 3 - 3.6$.^[99]



c.- Propiedades

La **Cel** es un biopolímero que cuenta con diversas propiedades tanto físicas, químicas y biológicas que han sido, son y serán estudiadas y utilizadas debido a la gran versatilidad de aplicaciones con las que actualmente cuenta este polímero y por ende las múltiples posibilidades aún por descubrir y explotar de este compuesto. A continuación, se describen algunas de sus propiedades más representativas.

Propiedades Físicas

La **Cel** es un biopolímero biodegradable, no tóxico. Su punto de fusión está muy cercano a su temperatura de descomposición. Es insoluble en agua, así como en la mayoría de los solventes orgánicos. Sin embargo, se puede hinchar y suspender en muchos líquidos polares incluyendo el agua. Este biopolímero es considerado un sustrato higroscópico que absorbe de ~8 a 14 % de agua a 20 °C y 60 % de RH.

Propiedades Térmicas

Es un biopolímero semicristalino, no tiene punto de fusión y no es termoplástico. La degradación térmica inicia a ~180 °C, arriba de esa temperatura las regiones de la **Cel** se encuentran en estado cristalino sin grandes arreglos a escala molecular, sin embargo, sus propiedades mecánicas se mantienen.^[100, 101]

Tabla 2. 1: Propiedades térmicas de la celulosa.

Propiedad	Valor o Rango
Descomposición térmica	> 180 °C
Temperatura de transición vítrea (T _g)	230-245 °C
Punto de ignición	> 290 °C
Calor de cristalización	17.46 J g ⁻¹
Calor específico	18.7-21.8 K J mol ⁻¹ glucosa
Calor de transición Cel I a Cel II	1.00-1.21 J g ⁻¹ K
Coefficiente de conductividad térmica	0.255 – 0.920 K J m ⁻¹ h ⁻¹ K ⁻¹



Propiedades Químicas

La **Cel** tiene la capacidad de ser funcionalizada, e incluso copolimerizada para formar una gran gama de compuestos y derivados que son utilizados por un sinnúmero de industrias que van desde la textil hasta la alimentaria. Esto se debe a que químicamente la **Cel** tiene una estructura que permite modificaciones en tres de los seis carbonos de su unidad monomérica (C2, C3 y C6). Estos grupos pueden someterse a la mayoría de las reacciones características de los alcoholes.

Para funcionalizar la **Cel**, las reacciones de esterificación y eterificación son de particular importancia. Las reacciones de esterificación generalmente se llevan a cabo con ácidos y un agente deshidratante o por la reacción de un ácido clorado o ácido anhídrido. La **Cel** en general es éterificada por las reacciones de síntesis de éteres de Williamson o por la adición de Michael.^[102, 103]

La **Cel** se puede copolimerizar por radicales libres, por copolimerización aniónica o catiónica, por medio de la apertura del anillo, por poliadición, policondensación o por técnicas de polimerización controlada como el proceso de adición, fragmentación, y transferencia de cadena reversibles (RAFT) y ATRP.^[104, 105]

Propiedades Ambientales

La **Cel** es biodegradable y no tóxica para los organismos vivos, esto permite la utilización de este biopolímero en múltiples aplicaciones incluyendo las de función clínica. Su degradación es un paso esencial en el ciclo del carbono ya que al ser el polímero natural más abundante sobre la biósfera es el encargado de mantener el balance de éste elemento.^[91]

Con lo anterior es posible obtener **Cel** con diversas características dependiendo de la fuente y el método de extracción. Por lo tanto, puede ser utilizada para la formación de diversos materiales, por lo que resulta un compuesto de interés para la estabilización de las gotas de agua condensadas en la técnica de condensación para estructuración de membranas porosas.

d.- Extracción de celulosa

La obtención de **Cel** de forma rápida, practica y económica ha sido y es uno de los principales tópicos en la comunidad científica en los últimos años, ya que, aunque este polímero es uno de los más abundantes sobre la biósfera, este no se encuentra en un estado puro. Así mismo la disponibilidad y estructuración de éste depende de la fuente que la produce ya sean plantas superiores, algas o bacterias.



Extracción de celulosa en plantas superiores

La extracción de **Cel** en plantas superiores se concentra principalmente en encontrar el pretratamiento adecuado para facilitar la disolución del complejo lignocelulósico, hidrólisis enzimática de los componentes residuales. Existen cuatro tipos de pretratamientos: los pretratamientos físicos, los químicos, los fisicoquímicos y los biológicos.^[106, 107]

Pretratamientos físicos

Estos pretratamientos consisten, como su nombre lo indica en alteraciones físicas sobre el material lignocelulósico. Dentro de los pretratamientos físicos se encuentran los mecánicos.^[106]

i. Pretratamientos mecánicos

Se basan en el rompimiento, molido, macerado y tamizado del material lignocelulósico con la finalidad de reducir el tamaño de partícula y la cristalinidad de la **Cel**.^[108] La explosión de vapor es el pretratamiento físico más eficiente en la actualidad, consiste en aplicarle al material lignocelulósico vapor de agua con temperaturas de 160 a 260 °C y a presiones de 0.69 a 4.83 MPa, consiguiendo con ello la descompresión de la red, es decir, la apertura de la malla lignocelulósica facilitando la separación de sus componentes.^[106, 109]

ii. Pretratamientos químicos:

Los pretratamientos químicos consisten en la adición de algún compuesto químico que reaccione ya sea secuestrando, disolviendo o degradando componentes del complejo lignocelulósico o intercalándose dentro de la red.^[106, 110] Existen tres tipos principales de pretratamientos químicos:

La **hidrólisis ácida** consiste en la adición de soluciones de ácido al material lignocelulósico, causando la degradación la **Cel** y la hemicelulosa dejando intacta la lignina. Los ácidos más comúnmente utilizados son el ácido clorhídrico (HCl), sulfúrico (H₂SO₄) y nítrico (HNO₃) en concentraciones de 1 a 5 % y con variaciones en la temperatura desde 60 hasta 200°C con variación tiempo de duración del tratamiento y concentración de sustrato.^[107, 110]

La **hidrólisis alcalina** consiste en la saponificación de los enlaces éster que atraviesan los xilanos en la hemicelulosa, celulosa y lignina, aumentando el área superficial y disminuyendo el grado de polimerización y cristalinidad para la remoción de los enlaces entre la lignina y los carbohidratos. La hidrólisis alcalina se efectúa colocando a la materia en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) en concentraciones de 2 al 5 % (p/v) a 120 °C por 90 min.^[107, 111]

Los líquidos iónicos son sales que permanecen en estado líquido en un amplio rango de temperaturas. Están formadas por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos, su



característica particular es que presentan bajo punto de fusión, generalmente menor que 100 °C, lo que los convierte en solventes muy eficientes.^[112] En la **Cel**, la función de estos líquidos es formar el par electrón-dador, electrón-aceptor por la interacción de los grupos -OH de la **Cel** y el líquido iónico, en donde los átomos de oxígeno e hidrógeno forman grupos hidroxilos por separado, rompiendo los enlaces de puentes de hidrógeno, disolviendo a la **Cel**. Sin embargo, en el complejo lignocelulósico, estos líquidos son utilizados para romper la pared de lignina y provocar hinchamiento en la red de celulosa y hemicelulosa. Entre los líquidos iónicos probados en el complejo lignocelulósico se encuentran: N,N-dimetilacetamida/cloruro de litio (DMAc/LiCl), dimetil formamida/tetróxido de nitrógeno, hidroximetilfurfural, entre otros.^[112, 113]

Existen algunos otros pretratamientos químicos que han probado ser eficientes, sin embargo, la mayoría aún están en etapas experimentales, a continuación, se describen algunos de éstos:

En la Ozonólisis se aplica ozono directamente en los residuos lignocelulósicos para degradar la hemicelulosa y la lignina sin dejar residuos tóxicos.^[106, 108]

La deslignificación oxidativa se basa en la aplicación de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para oxidar la lignina y proveer a las enzimas peroxidasa un ambiente más favorable, aumentando la disponibilidad de la celulosa.^[106, 108]

iii. Pretratamientos físicoquímicos

Este tipo de pretratamientos se basan en la aplicación de tratamientos físicos y químicos combinados, estos suelen ser más eficientes con respecto a los anteriores debido a la sinergia entre la interacción química de los compuestos adicionados y la modificación física.

La explosión de vapor o autohidrólisis es uno de los métodos más comunes utilizados actualmente y consiste inicialmente en someter al material lignocelulósico a presión de vapor de hasta 4.8 MPa y temperaturas de hasta 260 °C, posteriormente ambos parámetros se reducen drásticamente, provocando que el material tenga una descompresión explosiva rompiendo así la malla lignocelulósica y degradando parcialmente la hemicelulosa y la transformación de la lignina.^[108] Posteriormente, el material resultante del proceso anterior es tratado con ácidos, para propiciar la completa degradación de la hemicelulosa.

En la explosión de fibras con amonio (AFEX) el material lignocelulósico es aditivado con amoniaco en una proporción de 1 – 1 con respecto a la masa seca; ésta se somete, al igual que en la explosión de vapor, a presión y temperatura elevadas (~90 °C), por un determinado lapso (~30 min), para posteriormente bajar drásticamente ambos parámetros. Por ésta vía el material



degradado en la etapa inicial es mínimo, sin embargo, cuando la mezcla pretratada se mezcla con agua tanto la celulosa como la hemicelulosa se degradan casi en su totalidad.^[108]

Otro pretratamiento fisicoquímico utilizado para la extracción de celulosa es la explosión de dióxido de carbono, éste pretratamiento se considera supercrítico debido a la alta reactividad del CO₂, sin embargo, energéticamente es más económico que los otros pretratamientos fisicoquímicos anteriormente descritos, debido a que las condiciones químicas supercríticas a las que se somete el material lignocelulósico compensan la gran cantidad de energía que requiere incrementar y mantener la temperatura y presión que exigen tanto la explosión de vapor como el AFEX. La solución de CO₂ en forma gaseosa es introducida en la muestra lignocelulósica, que al reaccionar con el agua forma ácido carbónico que hidroliza fácilmente a la hemicelulosa.^[108]

iv. Pretratamientos biológicos

Los pretratamientos biológicos se basan principalmente en el uso de enzimas que tengan la facultad de romper los enlaces característicos de los biopolímeros que conforman el complejo lignocelulósico, es decir en el caso de la celulosa, los enlaces 1-4 β glucosídicos son degradados por amilasas y glucosidasas; las xilanasas, manasas y galactasas hacen la función de degradación de las distintas unidades monoméricas que conforman la hemicelulosa; por último las peroxidasas y lacasas son las encargadas de degradar a los enlaces que tienen algunos componentes de la lignina.

Existe gran cantidad de investigaciones en este tema, principalmente enfocadas a encontrar, la enzima, enzimas o combinación de estas que permitan una degradación más eficiente en cuanto a costo, tiempo y material a obtener. Entre estas investigaciones se encuentran las de Pearson y col., 2002; Galbe y Zacchi, 2007; Okuda y col., 2008; Zhu y col., 2009 y Zautsen y col., 2009; en estos documentos se toman diferentes productos con componentes lignocelulósicos de plantas superiores y se les aplican diversos pretratamientos utilizando variables como molido, temperatura, tiempo, solventes y diferentes enzimas, obteniendo extracciones de compuestos lignocelulósicos para cada producto (lignina, celulosa, hemicelulosa).^[114-118]

Posterior al pretratamiento, el material es sometido a distintos pasos de extracción de la celulosa en los que se le somete a distintas condiciones ácidas y básicas con la finalidad de degradar componentes como proteínas, lípidos, carbohidratos de bajo peso molecular, pigmentos, entre otros.



Es importante recalcar que la extracción de **Cel** en plantas superiores presenta dificultades debido a la presencia del complejo lignocelulósico conformado por lignina, hemicelulosa y celulosa, por lo que se requiere de varios métodos de extracción para poder aislar cada uno de los compuestos, particularmente para la eliminación de la lignina, una de las barreras naturales para la actividad enzimática en la extracción de **Cel**.^[117-119]

e.- Extracción de celulosa en algas

No obstante las algas en general (a excepción del caso de algas rojas *Calliarthron cheilosporioides* pertenecientes a la familia de las coralinas)^[119] no contienen lignina por lo que los métodos de extracción de **Cel** en algas resultan más simples y menos agresivos que los métodos anteriormente mencionados para su extracción en plantas superiores. La diferencia más importante entre los métodos de extracción de plantas superiores y las algas, radica principalmente en que las algas no requieren ningún tipo de pretratamiento previo al proceso de extracción.

Como se mencionó anteriormente los procesos de extracción consisten en combinaciones de distintos pasos en los que se somete al material a condiciones ácidas, básicas, o con algunos compuestos que secuestran ciertos componentes ajenos a la **Cel**. Entre los principales pasos de la extracción se encuentran los lavados orgánicos, blanqueamientos, lavados básicos y lavados ácidos.

Lavado Orgánico

Los lavados orgánicos se pueden hacer, como su nombre lo dice, con solventes orgánicos como acetona, etanol, metanol, cloroformo, entre otros. La función principal que tienen estos solventes sobre los materiales que contienen celulosa (plantas o algas) es la de disolver los lípidos contenidos en las células, particularmente los de la membrana plasmática, provocando la degradación de esta y por ende la liberación de todo el contenido citoplasmático.

Los lípidos en general, son altamente solubles en solventes orgánicos con cierto carácter apolar, debido a que al ser en su mayoría apolares tienen afinidad por estos solventes, la apolaridad de los lípidos es causada principalmente por la falta de grupos OH dentro de sus moléculas.^[120]

Blanqueamiento

El blanqueamiento consiste en la despigmentación de las muestras que contienen **Cel**, es decir, en este paso se eliminan todos los pigmentos contenidos en las células vegetales, como la clorofila, ficocianina, carotenos, entre otros. En general los pigmentos se pueden dividir en tres



grandes grupos, las cromoproteínas (ficobilinas, ficocianinas, clorofilas), los carotenos (carotenos, xantofilas) y las antocianinas (cianidina, rosinidina).

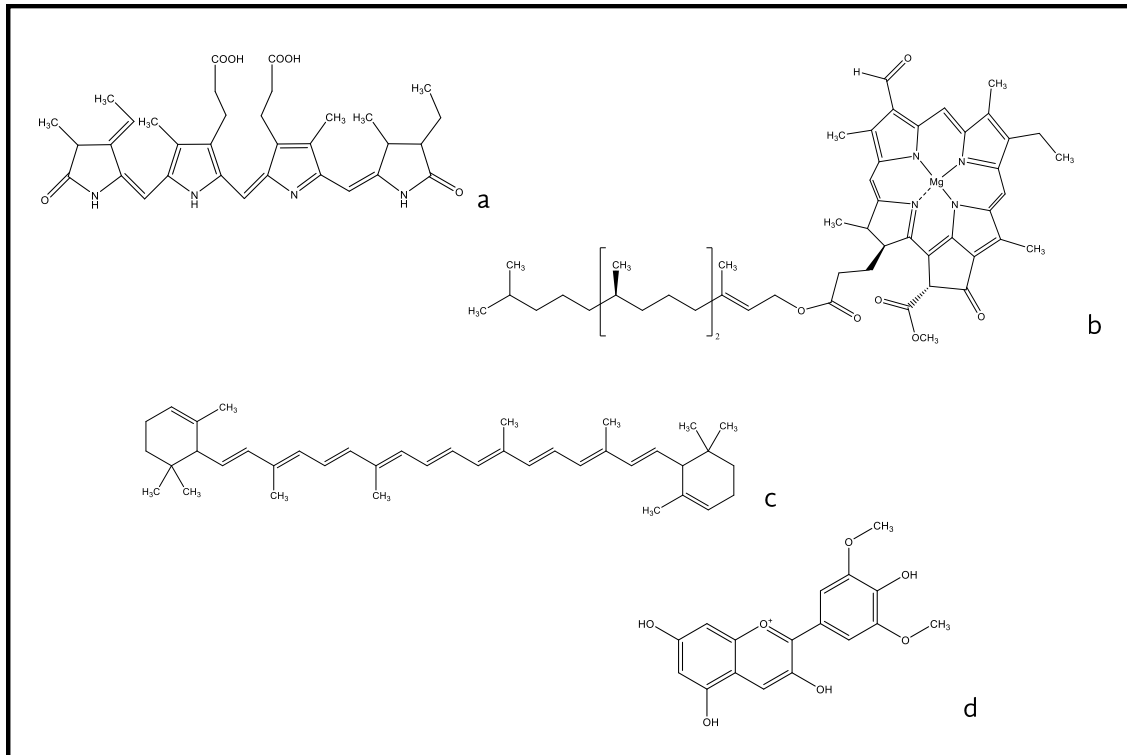


Figura 2. 12: Pigmentos fotosintéticos; a. Ficocianina; b. Clorofila; c. Caroteno; d. antocianina.

Las cromoproteínas son proteínas conjugadas con un grupo prostético pigmentado; El ejemplo por excelencia es la clorofila, que está compuesta por una dihidroporfirina acoplada a un magnesio central; contiene una cadena de ácido propiónico esterificada con un alcohol diterpénico, el fitol (Figura 2. 12b); esta conformación le da la cualidad de absorber la luz roja y la azul, reflejando el característico color verde.^[121] Sin embargo, en el caso de las algas rojas las cromoproteínas más abundantes son las ficobilinas, que están conformadas por un grupo prostético terrapirrol de cadena abierta unido covalentemente a una proteína (Figura 2. 12a); dependiendo de la conformación de grupo terrapirrol las ficobilinas pueden reflejar el color azul (ficocianinas) o rojo (ficoeritrinas), mismos que dan origen al color característico de las algas verde-azules y rojas respectivamente.^[122, 123]

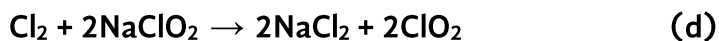
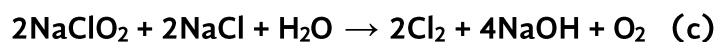
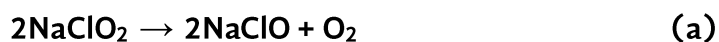
Los carotenos son pigmentos fotosintéticos formados por tetraterpenos constituidos por múltiples unidades isoprenoides con un ciclohexano sustituido e insaturado en cada extremo de



la molécula. En general los carotenos tienen la capacidad de absorber la luz azul por lo que refleja el amarillo y el naranja, colores característicos de vegetales como la zanahoria y algunos cítricos (Figura 2. 12c). Por último, las antocianinas son glúcidos conformados por polifenoles derivados del catión flavilio, es decir, pertenecen al grupo de los flavonoides; la gama de colores que estas moléculas pueden reflejar es más amplia que cualquiera de los pigmentos anteriormente descritos, ya que puede reflejar cualquier tonalidad de la luz visible (Figura 2. 12).^[122]

Los pigmentos anteriormente descritos tienen la capacidad de oxidarse con mucha facilidad por ello se utilizan compuestos clorados que son de fácil reducción provocando la oxidación rápida de los pigmentos, consumiendo todos sus radicales libres hasta desnaturalizarlos y por ende causar la pérdida de la coloración.

Uno de esos compuestos clorados es el Clorito de sodio (NaClO_2), éste compuesto tiene mayor capacidad oxidativa que el peróxido, por lo que en este trabajo se decidió ocupar. La capacidad oxidativa que tiene el clorito de sodio se debe a que éste compuesto al interactuar con un medio acuoso y preferentemente ácido, se llevan a cabo diversas reacciones aleatorias en donde se forman diversos compuestos intermedios liberando una gran cantidad de O_2 , particularmente el NaClO , mismo que al llegar al equilibrio molar con el NaClO_2 , obtienen un efecto sinérgico eficientando el proceso de despigmentación. Otro de los compuestos que se obtienen de la descomposición del NaClO_2 es el ClO_2 que es uno de los agentes oxidantes más utilizado para procesos de despigmentación de la pulpa de celulosa. Por último, el Cl_2 se forma como remanente de todos los procesos de oxidación que se llevan a cabo, (ver **Ecuación 4. 1**).^[124]



Ecuación 2. 2: Reacciones del Clorito de sodio.^[124]



Lavado básico

El lavado básico consiste en someter al material a soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) que pueden llegar a tener un pH de 12 y hasta 14. En el proceso de extracción de celulosa el NaOH es un compuesto que es comúnmente utilizado para expandir la red polimérica en medios acuosos, esto debido a que el hidróxido de sodio tiene la capacidad de intercalarse en la red de celulosa abriéndola, permitiendo que los carbohidratos de bajo peso molecular y ácidos carboxílicos retenidos en la malla puedan ser arrastrados en el medio acuosos.^[125]

Adicionalmente el NaOH cumple una segunda función, que es la de degradar parcialmente las cadenas que forman la red de celulosa lo que permite liberar monómeros o dímeros que son fácilmente solubilizados en agua, provocando la extracción de celulosa microcristalina y/o amorfa dependiendo de las condiciones que acompañen a la solución básica.^[91, 126]

Lavado ácido

El último paso de la extracción de celulosa generalmente es el lavado ácido, mismo que por su condición debe cumplir con dos funciones, la primera es una función de arrastre de moléculas y compuestos recalcitrantes que aún estén adheridos a la red de celulosa, particularmente pigmentos y proteínas.^[127-129] En segundo lugar éste lavado tiene una función “cierre” de la malla de celulosa debido a la reconstitución de los puentes de hidrogeno por la acción de los iones hidronio que se liberan por la acción del HCl, logrando así recuperar parcialmente la cristalinidad de la celulosa.^[130]

2.1.3. Residuos de algas

Para hablar de los residuos de alga, es importante conocer el origen y composición de las algas que se utilizan en la industria extractiva del agar, así como el método de extracción al que son sometidas para así dejar un residuo con características únicas en cuanto a composición y posibles usos.

a.- Algas rojas (Gelidium sp.)

Pertenecen a la división Rodophyta, este grupo filogenético se caracteriza por su inmovilidad debido a la carencia de flagelos en todas las etapas de su ciclo vital. Sus plastos presentan dos membranas, clorofila *a* y pigmentos accesorios (ficobiliproteínas y carotenoides), los cuales enmascaran a la clorofila y le dan su particular color rojo.^[131] En éste grupo se encuentran alrededor de 7000 especies diferentes divididas en siete clases, Cyanidophyceae, Bangiophyceae, Cosmopogonophyceae, Porphyridiophyceae, Rhodellophyceae,



Stylonematophyceae y Florideophyceae,^[132] ésta última de interés para éste trabajo ya que es la clase en la que están contenidas las algas rojas pluricelulares, mismas que cuentan con un ciclo de vida trigénico (carposporofito, gametofito y tetrasporofito), conectividad entre células adyacentes y mecanismos de fusión postfertilización.^[133] En ésta clase existen alrededor de 30 órdenes diferentes entre los cuales están las Gelidiales, algas de suma importancia económica debido a su particular morfología ya que son ricas en su contenido de polisacáridos como el agar o los carragenanos. Esto se debe su particular estructura en la pared celular ya que contiene una cantidad de celulosa que no está estructurada de forma lamelar, sino que está distribuida de forma azarosa mezclada entre una buena cantidad de galactanos sulfatados que conforman el agar lo que le confiere una estructura gelatinosa con cierta firmeza; sin embargo, la dureza estructural de las Gelidiales se debe a la calcificación que poseen debido a la acumulación de carbonato de calcio en forma de aragonita.^[123, 134]

Importancia comercial de *Gelidium sp.*

Las algas *Gelidium sp.* son organismos ampliamente utilizados industrialmente debido a que su ciclo reproductivo es conocido y por ende su cultivo está muy desarrollado en países como Corea, Japón, Noruega, Francia, Canadá, Chile entre otros.^[135] En México la producción de algas se reduce únicamente a las regiones de Baja California Norte y Baja California Sur, que durante el 2013 tuvieron una producción de 7,842 ton de peso vivo, mismo que resulta en un total de producción de 2,863 ton/año; esta variación es debido a la pérdida de peso en agua que tienen las algas rojas ya que su procesamiento final se da en condiciones de deshidratación. Es importante mencionar que la totalidad de la producción de algas en México se utiliza en la industria, principalmente para la producción de ficocoloides como agar y carragenina.^[123, 136]

Con respecto a lo anterior, la producción de agar fue del 25 % del peso total extraído con un valor comercial de más de 177 millones de pesos.^[136, 137]

Existen dos formas básicas de extracción de agar, la japonesa (natural) o la estadounidense (tecnificada), ambas técnicas se basan en un método común de limpieza, desecación, ebullición en relación 1/10 alga/agua durante al menos tres ciclos, posteriormente se le agrega H₂SO₄ al 1% o ácido acético al 10% manteniendo un pH de 4, finalmente se filtra, se congela y se pulveriza, cabe mencionar que el desecho de la extracción es rico en **Cel.**^[138-140]

No obstante, aunque la extracción de agar es uno de sus usos son los principales no es el único, ya que las algas tienen gran cantidad y diversidad de polisacáridos, pigmentos, aceites y



biopolímeros en su organismo lo que les permite tener una amplia variedad de usos, como antibióticos, fertilizantes, abonos, aglutinantes y forraje.^[123, 141, 142]

b.- Residuos de la producción de agar

Los residuos de la producción de agar componen alrededor del 75 % del organismo una vez que los galactanos sulfatados han sido retirados.^[137] En general este tipo de residuos no tiene un tratamiento establecido y el aprovechamiento posterior consiste en el uso para quema, como abono de viñedos o forraje, por lo que en éste trabajo consideramos a los residuos de la industria del agar como una ventana de oportunidad para la formación de materiales de valor agregado como son las membranas porosas con ordenamiento hexagonal a partir de la celulosa extraída de los residuos del agar.



2.2. Justificación

En la actualidad, a nivel mundial existe la necesidad creciente de utilizar productos de origen natural de abundancia en la biosfera sin romper con el equilibrio del ecosistema. La utilización de productos de desecho de industrias extractivas asegura precisamente un desarrollo sustentable y un gran beneficio a la humanidad. Las algas tienen diferentes usos, desde alimento, antibióticos, hasta fuente de agar, esto debido a su fácil producción en sistemas de cultivo. Sin embargo, el uso de los componentes que tienen las algas no es integral ya que no se utilizan los compuestos de desecho por lo que se desperdicia una gran fuente de polímeros naturales que se pueden reintegrar al sistema de distintas formas.

Al reutilizar celulosa de algas para la preparación de materiales estructurados (membranas porosas con estructura hexagonal) se asegura la obtención de un producto de tecnología nano/micrométrica ya que las membranas conformadas tendrían usos potenciales como filtros o como redes para la absorción o retención de diversos compuestos activos de interés (fármacos) o incluso de otros subproductos de algas como antibióticos, o compuestos ficocoloides.



2.3. Hipótesis

- * Es factible usar celulosa de residuos de algas para formar un producto biotecnológico: membranas porosas en forma de panal.



2.4. Objetivos

2.4.1. Objetivo General

- * Estudiar y caracterizar el uso de la celulosa proveniente de residuos de algas en la formación de membranas porosas.

2.4.2. Objetivos Particulares

- * Determinar la composición de los residuos algales del proceso de extracción de ficocoloides.
- * Extraer celulosa proveniente del residuo de las algas posterior a la extracción de ficocoloides.
- * Caracterizar fisicoquímicamente las celulosas extraídas tanto de los desechos de la producción de agar, como de las algas sin remoción de ficocoloides y comparar dichas celulosas con celulosa comercial.
- * Definir las condiciones específicas idóneas (temperatura, humedad, concentración, solvente, arquitectura) para el diseño de membranas porosas con distribución de poros tipo panal, a partir de celulosa.
- * Caracterizar las membranas porosas (morfología, estabilidad, propiedades térmicas/mecánicas) con distribución de poros tipo panal formadas con cada una de las celulosas de estudio.



2.5. Literatura Citada

1. Takamori, H., et al., *Simple Preparation of Self-Organized Single-Walled Carbon Nanotubes with Honeycomb Structures*. *Advanced Materials*, 2007. **19**(18): p. 2535-2539.
2. Baskin, A. and P. Král, *Electronic structures of porous nanocarbons*. *Scientific Reports*, 2011. **1**(36): p. 7.
3. Tsuchiya, M., B.-K. Lai, and S. Ramanathan, *Scalable nanostructured membranes for solid-oxide fuel cells*. *Nat Nano*, 2011. **6**(5): p. 282-286.
4. Shukla, P., et al., *Conformal coating of nanoscale features of microporous Anodisc[trade mark sign] membranes with zirconium and titanium oxides*. *Chemical Communications*, 2006(8): p. 847-849.
5. Stenzel, M.H., C. Barner-Kowollik, and T.P. Davis, *Formation of honeycomb-structured, porous films via breath figures with different polymer architectures*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006. **44**(8): p. 2363-2375.
6. Bunz, U.H.F., *Breath Figures as a Dynamic Templating Method for Polymers and Nanomaterials*. *Advanced Materials*, 2006. **18**(8): p. 973-989.
7. Heng, L., et al., *Advances in Fabrication Materials of Honeycomb Structure Films by the Breath-Figure Method*. *Materials*, 2013. **6**(2).
8. Kasai, W. and T. Kondo, *Fabrication of Honeycomb-Patterned Cellulose Films*. *Macromolecular Bioscience*, 2004. **4**(1): p. 17-21.
9. Xu, W.Z., X. Zhang, and J.F. Kadla, *Design of Functionalized Cellulosic Honeycomb Films: Site-Specific Biomolecule Modification via "Click Chemistry"*. *Biomacromolecules*, 2012. **13**(2): p. 350-357.
10. Xu, W.Z. and J.F. Kadla, *Honeycomb Films of Cellulose Azide: Molecular Structure and Formation of Porous Films*. *Langmuir*, 2013. **29**(2): p. 727-733.
11. Sivakumar, M., et al., *Preparation and performance of cellulose acetate-polyurethane blend membranes and their applications – II*. *Journal of Membrane Science*, 2000. **169**(2): p. 215-228.
12. Park, J.H., Y.-C. Nho, and M.G. Kang, *Dye-sensitized solar cells containing polymer film with honey-comb like morphology*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009. **203**(2-3): p. 151-154.
13. Verma, A. and A.G. Joshi, *Structural, optical, photoluminescence and photocatalytic characteristics of sol-gel derived CeO₂-TiO₂ films*. *Indian Journal of Chemistry* 2009. **48**(2): p. 7.
14. Cedeño-Caero, L., D. Hernández-Vega, and J. Ramírez-Solís, *Caracterización De Catalizadores Para HDT Soportados En Materiales Mesoporosos Modificados Con Ce, La y Sm*. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 2002. **1**(3): p. 7.
15. Hirai, Y., et al., *Biomimetic bi-functional silicon nanospire-array structures prepared by using self-organized honeycomb templates and reactive ion etching*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(48): p. 10804-10808.
16. Chen, P.-C., et al., *Honeycomb-Patterned Film Segregated with Phenylboronic Acid for Glucose Sensing*. *Langmuir*, 2011. **27**(20): p. 12597-12605.
17. Connal, L.A., G.V. Franks, and G.G. Qiao, *Photochromic, Metal-Absorbing Honeycomb Structures*. *Langmuir*, 2010. **26**(13): p. 10397-10400.
18. Rajesh, T. Ahuja, and D. Kumar, *Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009. **136**(1): p. 275-286.



19. Hoa, M.L.K., M. Lu, and Y. Zhang, *Preparation of porous materials with ordered hole structure*. Advances in colloid and interface science, 2006. **121**(1-3): p. 9-23.
20. Hernandez-Guerrero, M., et al., *Grafting thermoresponsive polymers onto honeycomb structured porous films using the RAFT process*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(39): p. 4718-4730.
21. Li, J., et al., *Influence of vacuum on the formation of porous polymer films via water droplets templating*. Colloid and Polymer Science, 2009. **287**(1): p. 29-36.
22. Bolognesi, A., et al., *Self-Organization of Polystyrenes into Ordered Microstructured Films and Their Replication by Soft Lithography*. Langmuir, 2005. **21**(8): p. 3480-3485.
23. Yabu, H., K. Akagi, and M. Shimomura, *Micropatterning of liquid crystalline polyacetylene derivative by using self-organization processes*. Synthetic Metals, 2009. **159**(9-10): p. 762-764.
24. Okuda, T., et al., *A Thin Honeycomb-patterned Film as an Adhesion Barrier in an Animal Model of Glaucoma Filtration Surgery*. Journal of Glaucoma, 2009. **18**(3).
25. Fukuhira, Y., et al., *Prevention of postoperative adhesions by a novel honeycomb-patterned poly(lactide) film in a rat experimental model*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2008. **86B**(2): p. 353-359.
26. González-Brambila, M. and F. López-Isunza, *Comportamiento de un Reactor de Biopelícula para Tratamiento De Agua Residual*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 2008. **7**(3): p. 10.
27. Hernandez-Guerrero, M. and M.H. Stenzel, *Honeycomb structured polymer films via breath figures*. Polymer Chemistry, 2012. **3**(3): p. 563-577.
28. Barner-Kowollik, C., et al., *Nano- and Micro-Engineering of Ordered Porous Blue-Light-Emitting Films by Templating Well-Defined Organic Polymers Around Condensing Water Droplets*. Angewandte Chemie International Edition, 2003. **42**(31): p. 3664-3668.
29. Wan, L.-S., et al., *Ordered Microporous Membranes Templated by Breath Figures for Size-Selective Separation*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(1): p. 95-98.
30. Cong, H., et al., *Preparation of a highly permeable ordered porous microfiltration membrane of brominated poly(phenylene oxide) on an ice substrate by the breath figure method*. Soft Matter, 2012. **8**(34): p. 8835-8839.
31. Zhang, J., et al., *Honeycomb-like porous gel polymer electrolyte membrane for lithium ion batteries with enhanced safety*. 2014. **4**: p. 6007.
32. Suryanarayana, C. and B. Prabhu, *Synthesis of Nanostructured Materials by Inert-Gas Condensation Methods*, in *Nanostructured Materials*, C. Koch, Editor. 2007, William Anderw Publishing: New York, USA. p. 784.
33. Shimomura, M. and T. Sawadaishi, *Bottom-up strategy of materials fabrication: a new trend in nanotechnology of soft materials*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2001. **6**(1): p. 11-16.
34. Héctor, M.S., et al., *Hybrid strategies in nanolithography*. Reports on Progress in Physics, 2010. **73**(3): p. 036501.
35. Zhang, Z. and M. Qiu, *Compact in-plane channel drop filter design using a single cavity with two degenerate modes in 2D photonic crystal slabs*. Optics Express, 2005. **13**(7): p. 2596-2604.
36. Cen Shawn Wu, Yoshiyuki Makiuchi, and C. Chen, *High-energy Electron Beam Lithography for Nanoscale Fabrication*, in *Lithography*, M. Wang, Editor. 2010, INTECH: Croacia. p. 656.
37. Duan, X., et al., *Bifunctional, Chemically Patterned Flat Stamps for Microcontact Printing of Polar Inks*. Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3621-3627.



38. Ferguson, G.S., et al., *Monolayers on disordered substrates: self-assembly of alkyltrichlorosilanes on surface-modified polyethylene and poly(dimethylsiloxane)*. *Macromolecules*, 1993. **26**(22): p. 5870-5875.
39. Holister, P., C. Román, and T. Harper, *Bottom up Production Techniques*. Technology White Papers, 2003. **15**: p. 9.
40. Dai, L., *Polymer Nanostructures*, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H.S. Nalwa, Editor. 2004: USA. p. 27.
41. Kumacheva, E., O. Kalinina, and L. Lilje, *Three-Dimensional Arrays in Polymer Nanocomposites*. *Advanced Materials*, 1999. **11**(3): p. 231-234.
42. Xu, S., et al., *Surface textures induced by convection in thin films of polymeric and polymerizable fluids*. *Progress in Organic Coatings*, 2003. **48**(2-4): p. 227-235.
43. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990, San Diego, USA: Academic Press Inc. 462.
44. Xia, Y., et al., *Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures*. *Chemical Reviews*, 1999. **99**(7): p. 1823-1848.
45. Alexe, M., C. Harnagea, and D. Hesse, *Non-Conventional Micro- and Nanopatterning Techniques for Electroceramics*. *Journal of Electroceramics*, 2004. **12**(1): p. 69-88.
46. Stenzel, M.H., *Formation of Regular Honeycomb-Patterned Porous Film by Self-Organization*. *Australian Journal of Chemistry*, 2002. **55**(4): p. 239-243.
47. Aitkek, J., *Breath Figures*. *Nature*, 1911. **86**: p. 2.
48. Rayleigh, L., *Breath Figures*. *Nature*, 1911. **86**: p. 2.
49. Knobler, C.M. and D. Beysens, *Growth of Breath Figures on Fluid Surfaces*. *EPL (Europhysics Letters)*, 1988. **6**(8): p. 707.
50. Widawski, G., M. Rawiso, and B. Francois, *Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films*. *Nature*, 1994. **369**(6479): p. 387-389.
51. Kuz, V.A., *Dynamics of the condensation of a saturated vapor into droplets*. *Physical Review E*, 1994. **49**(2): p. 1246-1250.
52. Gau, H. and S. Herminghaus, *Ripening of Ordered Breath Figures*. *Physical Review Letters*, 2000. **84**(18): p. 4156-4159.
53. Masschelin-Kleiner, L., *Los Solventes*. Vol. 1. 2004, Santiago de Chile, Chile: Dirección de Bibliotecas Archivos y Museos, Centro Nacional de Conservación y Restauración.
54. Kuo, C.-T., et al., *Dynamics of single-layer polymer breath figures*. *Optics express*, 2010. **18**(17): p. 18464-18470.
55. Escalé, P., et al., *Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures*. *European Polymer Journal*, 2012. **48**(6): p. 1001-1025.
56. Norde, W., *Colloids and Interfaces in Life Sciences*. 2nd ed. 2011, New York, USA: CRC Press
57. Barrow, M.S., et al., *STUDIES OF THE FORMATION OF MICROPOROUS POLYMER FILMS IN "BREATH FIGURE" CONDENSATION PROCESSES*. *Modern Physics Letters B*, 2008. **22**(21): p. 1989-1996.
58. Maruyama, N., et al., *Mesoscopic pattern formation of nanostructured polymer assemblies*. *Supramolecular Science*, 1998. **5**(3): p. 331-336.
59. Maruyama, N., et al., *Mesoscopic patterns of molecular aggregates on solid substrates*. *Thin Solid Films*, 1998. **327**: p. 854-856.
60. Schatz, M.F. and G.P. Neitzel, *Experiments on Thermocapillary Instabilities*. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2001. **33**(1): p. 93-127.
61. Connal, L.A. and G.G. Qiao, *Honeycomb coated particles: porous doughnuts, golf balls and hollow porous pockets*. *Soft Matter*, 2007. **3**(7): p. 837-839.



62. Wong, K.H., et al., *Water-assisted formation of honeycomb structured porous films*. Journal of Porous Materials, 2006. **13**(3): p. 213-223.
63. Wong, K.H., et al., *Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization*. Polymer, 2007. **48**(17): p. 4950-4965.
64. Zhao, B., et al., *Fabrication of honeycomb ordered polycarbonate films using water droplets as template*. Thin Solid Films, 2007. **515**(7-8): p. 3629-3634.
65. Angus, S.D. and T.P. Davis, *Polymer Surface Design and Infomatics: Facile Microscopy/Image Analysis Techniques for Self-Organizing Microporous Polymer Film Characterization*. Langmuir, 2002. **18**(24): p. 9547-9553.
66. Yabu, H., et al., *Preparation of Honeycomb-Patterned Polyimide Films by Self-Organization*. Langmuir, 2003. **19**(15): p. 6297-6300.
67. Connal, L.A. and G.G. Qiao, *Preparation of Porous Poly(dimethylsiloxane)-Based Honeycomb Materials with Hierarchical Surface Features and Their Use as Soft-Lithography Templates*. Advanced Materials, 2006. **18**(22): p. 3024-3028.
68. Muhammad Hanafiah, N.B., M. Vetrichevan, and S. Valiyaveetil, *Morphological investigations of self-assembled films from a pyridine -incorporated poly (p -phenylene)*. Journal of Porous Materials, 2006. **13**(3): p. 315-317.
69. Wang, C., et al., *One step fabrication of nanoelectrode ensembles formed via amphiphilic block copolymers self-assembly and selective voltammetric detection of uric acid in the presence of high ascorbic acid content*. Talanta, 2007. **71**(1): p. 178-185.
70. Connal, L.A., et al., *From well defined star-microgels to highly ordered honeycomb films*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(12): p. 1286-1292.
71. Connal, L.A., et al., *Dramatic Morphology Control in the Fabrication of Porous Polymer Films*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**(22): p. 3706-3714.
72. Cheng, C., et al., *Ordered Honeycomb-Structured Films from Dendronized PMA-b-PEO Rod-Coil Block Copolymers*. Macromolecular Rapid Communications, 2005. **26**(15): p. 1266-1272.
73. Saunders, A.E., et al., *Breath figure templated self-assembly of porous diblock copolymer films*. Physical Review E, 2006. **73**(3): p. 031608.
74. Billon, L., et al., *Tailoring Highly Ordered Honeycomb Films Based on Ionomer Macromolecules by the Bottom-Up Approach*. Macromolecules, 2009. **42**(1): p. 345-356.
75. Tian, Y., et al., *Formation of honeycomb films from poly(L-lactide)-block-poly(ethylene glycol) via water-droplet templating*. Polymer International, 2007. **56**(7): p. 834-839.
76. Baojiao Gao, L.J., Delun Kong, *Studies on rheological behaviour of hydrophobically associating polyacrylamide with strong positive salinity sensitivity*. Colloid and Polymer Science, 2007. **285**(8): p. 8.
77. Billmeyer, F.W., *Ciencia de los polímeros*. 1975: Reverté.
78. Vivek, S., et al., *Effect of solvent choice on breath-figure-templated assembly of "holey" polymer films*. EPL (Europhysics Letters), 2010. **91**(3): p. 38001.
79. Hernández-Guerrero, M., et al., *Polystyrene comb polymers built on cellulose or poly(styrene-co-2-hydroxyethylmethacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films*. European Polymer Journal, 2005. **41**(10): p. 2264-2277.
80. Karaky, K., et al., *Effect of the synthetic methodology on molecular architecture: from statistical to gradient copolymers*. Soft Matter, 2006. **2**(9): p. 770-778.
81. Peng, J., et al., *Formation of Regular Hole Pattern in Polymer Films*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2003. **204**(1): p. 125-130.



82. Zheng, Y., et al., *Process optimization of preparing honeycomb-patterned polystyrene films by breath figure method*. Journal of Mechanical Science and Technology, 2011. **25**(1): p. 33-36.
83. Ferrari, E., P. Fabbri, and F. Pilati, *Solvent and Substrate Contributions to the Formation of Breath Figure Patterns in Polystyrene Films*. Langmuir, 2011. **27**(5): p. 1874-1881.
84. Pihosh, Y., et al., *Fabrication of nanostructures by self-organization of functional metal oxides*. Nanotech Japan Bulletin, 2011. **4**(3): p. 11.
85. Nygard, A., et al., *A Simple Approach to Micro-Patterned Surfaces by Breath Figures with Internal Structure Using Thermoresponsive Amphiphilic Block Copolymers*. Australian Journal of Chemistry, 2005. **58**(8): p. 595-599.
86. Dalton, H.M., J. Stein, and P.E. March, *A biological assay for detection of heterogeneities in the surface hydrophobicity of polymer coatings exposed to the marine environment*. Biofouling, 2000. **15**(1-3): p. 83-94.
87. Srinivasarao, M., et al., *Three-Dimensionally Ordered Array of Air Bubbles in a Polymer Film*. Science, 2001. **292**(5514): p. 79.
88. Park, M.S. and J.K. Kim, *Breath Figure Patterns Prepared by Spin Coating in a Dry Environment*. Langmuir, 2004. **20**(13): p. 5347-5352.
89. Alexe, M. and A. Gruverman, *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials: Scanning Probe Microscopy Approach*. 1 ed. 2004: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
90. Wilbraham, A.C. and M.S. Matta, *Introducción a la química orgánica y biológica*. 1 ed. 1989, México: Addison – Wesley Iberoamericana. 540.
91. Wertz, J.L., O. Bédoué, and J.P. Mercier, *Cellulose Science and Technology*. Vol. 1. 2010, Italy: EPFL Press.
92. Roy, D., J.T. Guthrie, and S. Perrier, *Graft Polymerization: Grafting Poly(styrene) from Cellulose via Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization*. Macromolecules, 2005. **38**(25): p. 10363-10372.
93. Hishikawa, Y., et al., *Characterization of amorphous domains in cellulosic materials using a FTIR deuteration monitoring analysis*. Polymer, 1999. **40**(25): p. 7117-7124.
94. López Carrasqueño, F., *Fundamentos de Polímeros*. 2004, Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.
95. Immergut, E.H., B.G. Ranby, and H.F. Mark, *Recent Work on Molecular Weight of Cellulose*. Industrial & Engineering Chemistry, 1953. **45**(11): p. 2483-2490.
96. Rousselle, M.-A. and P.S. Howley, *Molecular Weight of Cotton Cellulose: Effect of Treatment with a Total Cellulase*. Textile Research Journal, 1998. **68**(8): p. 606-610.
97. Rousselle, M.-A., *Determining the Molecular Weight Distribution of Cotton Cellulose: A New GPC Solvent*. Textile Research Journal, 2002. **72**(2): p. 131-134.
98. Westermarck, U. and K. Gustafsson, *Molecular Size Distribution of Wood Polymers in Birch Kraft Pulps*, in *Holzforschung – International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*. 1994. p. 146.
99. Wong, S.-S., S. Kasapis, and Y.M. Tan, *Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation*. Carbohydrate Polymers, 2009. **77**(2): p. 280-287.
100. Chen, X., et al., *Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw*. Carbohydrate Polymers, 2011. **85**(1): p. 245-250.
101. Xiao, B., X.F. Sun, and R. Sun, *Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **74**(2): p. 307-319.
102. Heinze, T. and T. Liebert, *Unconventional methods in cellulose functionalization*. Progress in Polymer Science, 2001. **26**(9): p. 1689-1762.

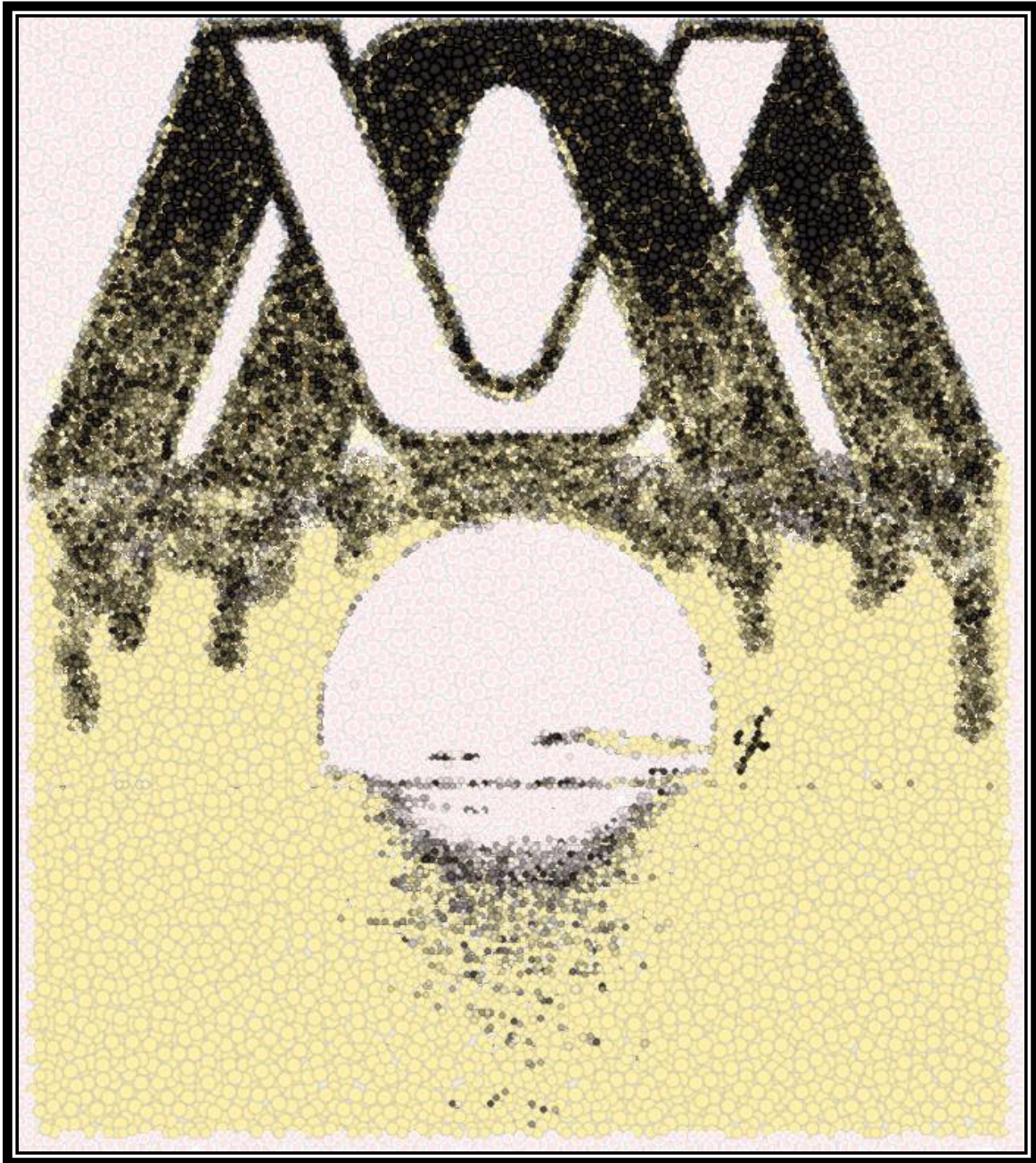


103. Liebert, T.F. and T. Heinze, *Tailored Cellulose Esters: Synthesis and Structure Determination*. *Biomacromolecules*, 2005. **6**(1): p. 333-340.
104. Hufendiek, A., et al., *Temperature Responsive Cellulose-graft-Copolymers via Cellulose Functionalization in an Ionic Liquid and RAFT Polymerization*. *Biomacromolecules*, 2014. **15**(7): p. 2563-2572.
105. Carlmark, A. and E.E. Malmström, *ATRP Grafting from Cellulose Fibers to Create Block-Copolymer Grafts*. *Biomacromolecules*, 2003. **4**(6): p. 1740-1745.
106. Sun, Y. and J. Cheng, *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. *Bioresource Technology*, 2002. **83**(1): p. 1-11.
107. Lee, Y.Y., P. Iyer, and R.W. Torget, *Dilute-Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass*, in *Recent Progress in Bioconversion of Lignocellulosics*, G.T. Tsao, et al., Editors. 1999, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 93-115.
108. Kumar, P., et al., *Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. **48**(8): p. 3713-3729.
109. Sun, X.F., et al., *Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw*. *Carbohydrate Research*, 2005. **340**(1): p. 97-106.
110. Mosier, N., et al., *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*. *Bioresource Technology*, 2005. **96**(6): p. 673-686.
111. Bjerre, A.B., et al., *Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose*. *Biotechnology and Bioengineering*, 1996. **49**(5): p. 568-577.
112. Dopico-Ramírez, D., et al., *Líquidos iónicos para la transformación de biomasa lignocelulósica*. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA). *Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 2014. **47**(1): p. 9.
113. Cortínez Villalobos, V.A., *Comparación de pretratamientos en residuos forestales para la producción de bioetanol de segunda generación: hidrólisis ácida y líquidos iónicos*, in *Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas*. 2010, Universidad de Chile: Santiago de Chile. p. 133.
114. Persson, P., et al., *Supercritical fluid extraction of a lignocellulosic hydrolysate of spruce for detoxification and to facilitate analysis of inhibitors*. *Biotechnology and Bioengineering*, 2002. **79**(6): p. 694-700.
115. Galbe, M. and G. Zacchi, *Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production*, in *Biofuels*, L. Olsson, Editor. 2007, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 41-65.
116. Okuda, K., et al., *Hydrothermal fractional pretreatment of sea algae and its enhanced enzymatic hydrolysis*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2008. **83**(6): p. 836-841.
117. Zhu, Z., et al., *Comparative study of corn stover pretreated by dilute acid and cellulose solvent-based lignocellulose fractionation: Enzymatic hydrolysis, supramolecular structure, and substrate accessibility*. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009. **103**(4): p. 715-724.
118. Zautsen, R.R.M., et al., *Liquid-liquid extraction of fermentation inhibiting compounds in lignocellulose hydrolysate*. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009. **102**(5): p. 1354-1360.
119. Martone, P.T., et al., *Discovery of Lignin in Seaweed Reveals Convergent Evolution of Cell-Wall Architecture*. *Current Biology*, 2009. **19**(2): p. 169-175.



120. Dembitsky, V.M., S. Abu-Lafi, and H.L. O., *Separation of Sulfur-Containing Fatty Acids from Garlic, Allium sativum, Using Serially Coupled Capillary Columns with Consecutive Nonpolar, Semipolar and Polar Stationary Phases*. Acta Chromatographica, 2007. **18**: p. 10.
121. Allinger, N.L., *Química orgánica*. 1978: Reverté.
122. Emerson, R. and E. Rabinowitch, *Red Drop and Role of Auxiliary Pigments in Photosynthesis*. Plant physiology, 1960. **35**(4): p. 477-485.
123. Dawes, C.J., *Botánica Marina*. 1991, México: Editorial Limusa.
124. Taylor, M.C., et al., *Sodium Chlorite Properties And Reactions*. Industrial & Engineering Chemistry, 1940. **32**(7): p. 899-903.
125. Angiolani, A., *Introducción a la química industrial: fundamentos químicos y tecnológicos*. 1960: Editorial Andrés Bello.
126. Borysiak, S. and B. Doczekalska, *X-Ray Diffraction Study of Pine Wood Treated with NaOH*. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2005. **13**(5): p. 3.
127. Rico, J.M. and C. Fernández, *Seasonal nitrogen metabolism in an intertidal population of Gelidium latifolium (Gelidiaceae, Rhodophyta)*. European Journal of Phycology, 1996. **31**(2): p. 149-155.
128. Coury, D.A., et al. *Protoplasts of Gelidium robustum (Rhodophyta)*. in *Fourteenth International Seaweed Symposium*. 1993. Dordrecht: Springer Netherlands.
129. Santelices, B., *Production ecology of Gelidium*. Hydrobiologia, 1991. **221**(1): p. 31-44.
130. Segal, L. and M.L. Nelson, *The Effect of Aqueous Hydrochloric Acid on the Cotton Cellulose III Lattice and Its Implications Concerning the Determinations of Crystallinity and Leveling-off Degree of Polymerization*. Journal of the American Chemical Society, 1954. **76**(18): p. 4626-4630.
131. Adl, S.M., et al., *The Revised Classification of Eukaryotes*. Journal of Eukaryotic Microbiology, 2012. **59**(5): p. 429-514.
132. Lee, J., et al., *Parallel evolution of highly conserved plastid genome architecture in red seaweeds and seed plants*. BMC Biology, 2016. **14**(1): p. 75.
133. Yang, E.C., et al., *Divergence time estimates and the evolution of major lineages in the florideophyte red algae*. Scientific Reports, 2016. **6**: p. 21361.
134. Fragoso, D., et al., *Characterization of the CaCO₃ biomineral in coralline red algae (Corallinales) from the Pacific coast of Mexico* Ciencias Marinas, 2010. **36**(1): p. 18.
135. Melo, R., *Gelidium commercial exploitation: Natural resources and cultivation*. Vol. 10. 1998. 303-314.
136. Conapesca, C.N.D.A.y.P., *Anuario Estadístico de Acuicultura y Pesca 2013*. 2013: p. 295.
137. Freile-Pelegri, Y., D. Robledo, and G. García-Reina, *Seasonal agar yield and quality in Gelidium canariensis (Grunow) Seoane-Camba (Gelidiales, Rhodophyta) from Gran Canaria, Spain*. Vol. 7. 1995. 141-144.
138. Morán, J.I., et al., *Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers*. Cellulose, 2008. **15**(1): p. 149-159.
139. Cubillos, R.M., *El Agar - Agar Chileno*. Revista de Biología Marina, 1950. **3**(1 y 2): p. 18.
140. Rodríguez, M.C., et al., *Agar from Gracilaria gracilis (Gracilariales, Rhodophyta) of the Patagonic coast of Argentina – Content, structure and physical properties*. Bioresource Technology, 2009. **100**(3): p. 1435-1441.
141. Tye, A., M. Fullen, and T. Hocking, *Mode Of Action Of Calcified Seaweed On Grassland*. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2001. **32**(3-4): p. 311-329.
142. Simeon, R.L., J.R. Jarero, and P.N. Redondo, *Comprobación in vivo de la capacidad antibacteriana de Oedogonium capillare contra Vibrio fluvialis en pez Dorado Carassius auratus*. 2007-12. v. **38**.

Sección 3



MATERIALES Y MÉTODOS



3. Materiales y Métodos

3.1. Diseño Experimental

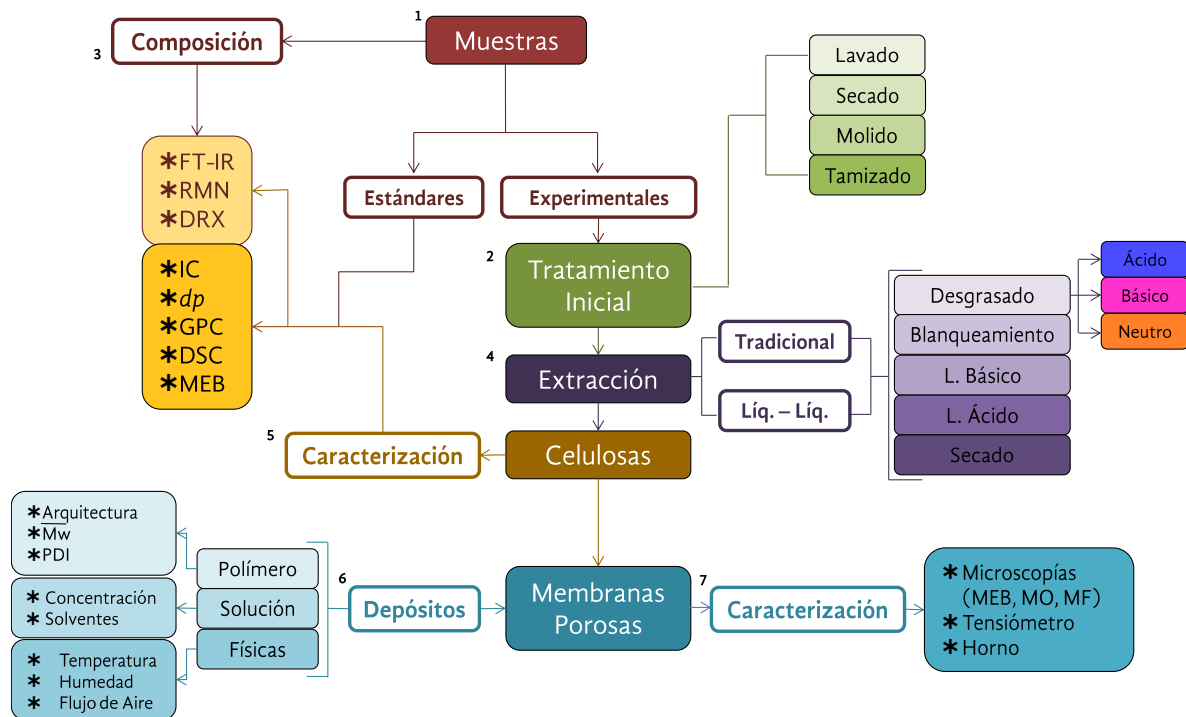


Figura 3. 1: Diseño experimental del proyecto: “Estudio y caracterización de membranas porosas formadas a partir de celulosa (Cel) extraída de residuos de algas”. En la figura se encuentran marcados los siete pasos principales del experimento. (Consultar Abreviaturas).

Este trabajo se realizó siguiendo un diseño experimental que consiste en siete pasos principales: 1. Obtención de muestras tanto estándares como experimentales (sección 3.2.1); 2. Tratamiento inicial de las muestras en el cual las muestras experimentales se lavan, secan, muelen y tamizan, preparándolas así para los pasos siguientes (sección 3.2.2); 3. Determinación de la composición de las muestras obtenidas por medio de técnicas espectroscópicas (sección 3.2.3); 4. Extracción de celulosa (Cel) con un sistema tradicional y con un sistema líquido-líquido, aplicando en ambos sistemas tres métodos de extracción (sección 3.3); 5. Caracterización de las muestras extraídas con distintas técnicas espectroscópicas, cromatográficas y microscopías (sección 3.3.3); 6. Formación de membranas porosas a partir de la técnica de condensación de agua controlando variables referidas al polímero, la solución y las físicas inherentes a la técnica de formación de membranas porosas (sección 3.4) y 7. Caracterización de las membranas por



medio de técnicas de termoestabilidad, microscopía (óptica, electrónica y fluorescencia) y de ángulo de contacto (sección 3.4.4) (Figura 3. 1).



3.2. Muestras

Definir el tipo de muestra con la que se va a trabajar es fundamental para la viabilidad de un proyecto desde diversos puntos de vista, como el social, económico, tecnológico, ecológico, etc. Por ello se decidió utilizar un residuo proveniente de un proceso industrial (extracción de agar) al que no se le da un uso final convirtiéndolo en desecho. De este residuo se extrajo una materia prima versátil (**Cel**) y se le dio un valor agregado convirtiéndolo en material con posibles usos tecnológicos (membranas porosas con ordenamiento hexagonal), y con ello cubrir diversos aspectos que afectan a nuestra sociedad hoy en día.

3.2.1. Obtención y características

En este proyecto se contó con dos tipos de fuentes de origen, las muestras experimentales que son las algas rojas *Gelidium sp.* y los residuos de estas después de que se les extrajo el agar; por otra parte, se tuvieron las muestras estándar que son reactivos comerciales de los componentes que se van a identificar, extraer o disolver en las muestras experimentales. A continuación, se dará una descripción general de cada una de ellas.

a.- Estándares

Todas las muestras estándar fueron adquiridas a la empresa Sigma-Aldrich.

Lignina Alkali (LA)

La lignina es un polímero vegetal construido a base de unidades de fenilpropanoides, estas unidades monoméricas son de tres tipos principalmente: alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico que se copolímerizan

aleatoriamente. La lignina alkali (471003), proviene de fibras no madereras tales como paja, bagazo de caña de azúcar, etc. es un polvo de color café con una elevada pureza y un porcentaje de humedad menor al 5%, tiene un bajo contenido de sulfonatos (4 %) y un pH aproximado de 6 a 8 bajo peso molecular ~10 000. Tiene bajos niveles de contaminantes (Por ej. azúcares) y su bajo contenido en azufre permite considerarlas como las más próximas a las naturales (Figura 3. 2b).^[1]

Celulosa Microcristalina (MCC)

Se adquirió como α -Celulosa Powder (310697). Es un derivado de la α -Celulosa que fue depolimerizado y purificado a partir de plantas fibrosas. Ésta constituye la fracción sólida de bajo peso molecular de la totalidad de una muestra de **Cel**. Es un polvo blanco, inodoro, libre de contaminantes orgánicos e inorgánicos, insoluble en agua, solventes orgánicos y ácidos diluidos,



pero parcialmente soluble en álcalis diluidos. Contiene ca. 97 % de **Cel** de alta cristalinidad, con un tamaño de partícula ≤ 500 micra (Figura 3. 2a).^[2]

Acetato de Celulosa (ACel)

El acetato de celulosa (180955, **ACel**), está formado por la esterificación de los grupos hidroxilos primarios y secundarios que forman parte de la estructura de la unidad monomérica de la **Cel**. La esterificación se hace por medio de la reacción de la **Cel** con ácido acético para formar triacetato de celulosa y posteriormente hacer una hidrólisis parcial de éste con ácido acético y agua, para finalmente obtener el **ACel**, que consiste en un polvo blanco, amorfo, no tóxico, inodoro, insípido y menos inflamable que la nitrocelulosa. Es resistente a los ácidos débiles y es estable con los aceites minerales, los ácidos grasos y el petróleo. Tiene un peso molecular de $\sim 30\,000$ y 39.8 % de grado de acetilación (Figura 3. 2c).

Poliestireno (PS)

El poliestireno es polímero cuya unidad monomérica es el estireno. El estireno es un hidrocarburo aromático que consta de un anillo de benceno con un sustituyente etileno por lo que su fórmula química es C_8H_8 . Es un líquido incoloro de consistencia oleosa y aroma dulce. La presión de vapor de este compuesto es de 37.7 °C. Es posible polimerizar al estireno por diversas técnicas, sin embargo, en este trabajo la técnica de polimerización utilizada para la formación del poliestireno fue la denominada polimerización por radicales libres.

Polimerización del estireno

Se recristalizó el iniciador 2-2' Azo-*bis*-isobutironitrilo (AIBN) (Aldrich-768385), disolviéndolo en la mínima cantidad de metanol a 50 °C, posteriormente se filtró y se refrigeró a 4 °C para favorecer la formación de cristales.^[3] Los cristales se filtraron nuevamente y se secaron a peso constante. Este procedimiento se hizo dos veces, es decir, una doble recristalización. La pureza del AIBN se verificó por RMN tanto en 1H como en ^{13}C (ver 3.2.2).

El estireno ≥ 99.9 % (Sigma-Aldrich-S4972) se purificó, haciéndolo pasar por una columna de alúmina (Fluka-06285) para retirarle el estabilizador y se mantuvo en refrigeración. Posteriormente a 5 mL de estireno se le agregaron 12.5 mg de AIBN, la mezcla se colocó en un matraz de 50 mL, el matraz se selló con una septa cubierta con cinta de teflón y se le colocó parafilm alrededor, por último se selló y se aseguró con un alambre de cobre, a continuación se le eliminó el oxígeno del sistema por medio de desplazamiento de gas con nitrógeno.^[4] El matraz se colocó en un cristizador con etilenglicol a 60 °C y se mantuvo en agitación por dos horas. Al término se colocó en hielo durante diez minutos con el fin de detener la reacción. Pasado el



tiempo el matraz se abrió y la mezcla se depositó en una charola de aluminio, la solución se dejó secar en vacío, hasta evaporar todo el monómero.

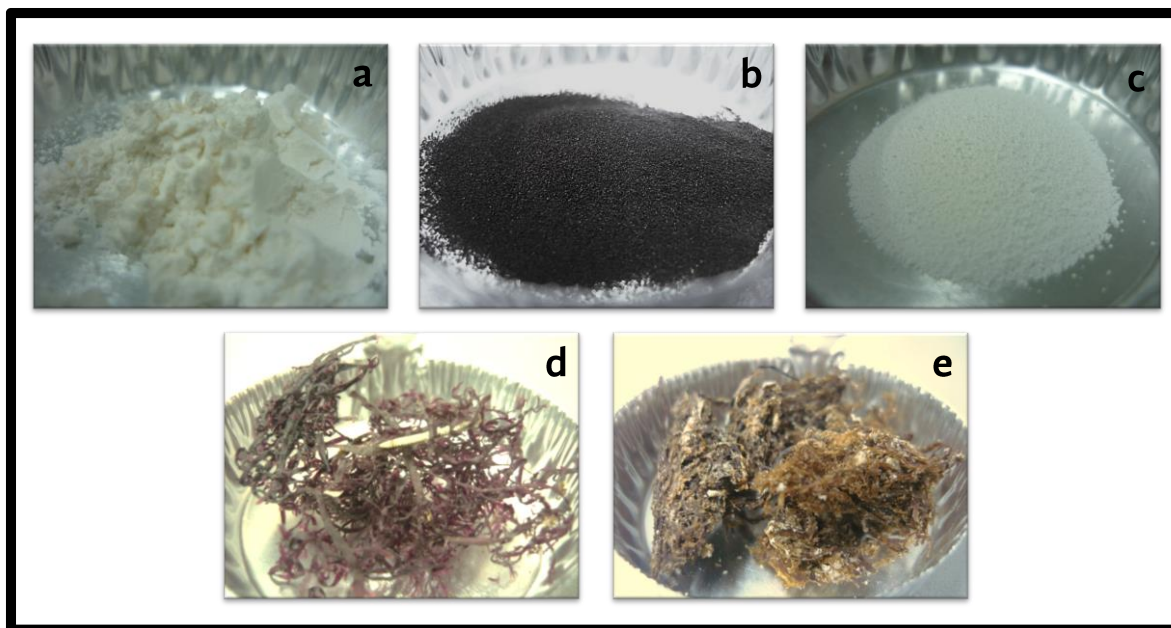


Figura 3. 2: Muestras: a. celulosa microcristalina (MCC); b. lignina alkali (LA); c. Acetato de celulosa (ACel); d. *Gelidium sp* (GEL); e. residuos de la extracción de agar (REA).

b.- Experimentales: Algas y desechos residuales

Gelidium sp. (GEL)

Son algas rojas pertenecientes a la familia rodófitas, tienen la cualidad de contener dentro de sus paredes internas agar que es utilizado a nivel industrial. Estas algas se colectaron en las costas de Baja California, México, en mantos concesionados a la empresa Agarmex S.A. de C.V. Estas áreas de colecta están caracterizadas por tener un sustrato rocoso, con un gran movimiento del agua producto de corrientes, hábitat ideal para estos organismos. Una vez extraídas del mar, se dejaron secar al sol. Ya secas las algas presentaron un color rojo amoratado, con una textura rígida quebradiza, sales adheridas provenientes del agua marina, un exoesqueleto calcáreo parcial, ya que debido a la cosecha y manipulación éste se rompe; esta muestra también tenía organismos ajenos a ella como son pequeños crustáceos y peces que se quedaron atrapados en el alga durante la extracción; así mismo la muestra contenía arena ya que el secado de las mismas se hizo sobre esta superficie, lo que provoca que ésta se adhiriera a las muestras (Figura 3. 2d).



Residuos de la extracción del agar (REA)

Los residuos de algas son el material resultante del proceso de extracción del agar. Las algas una vez secas se colocaron en una cesta y se sometieron a un tratamiento de temperatura - alcalino, a uno ácido y por último a uno de presión de vapor para extraer todo el agar que sea posible. Como resultado obtuvimos una muestra fibrosa de color pardo muy aglomerada producto del agar residual contenido en la muestra, al igual que **GEL** ésta muestra contenía organismos ajenos, restos de exoesqueleto calcáreo, arena y sales ya que a las algas no se le somete a ningún tratamiento de lavado previo a la extracción del agar. Así mismo esta muestra contenía residuos de los químicos utilizados durante el proceso de extracción (Figura 3. 2e).

Se contactó a la empresa Agarmex por medio del director general, el Oceanógrafo David Lora, el cual nos proporcionó muestras tanto de algas sin procesar como del residuo de las algas después del proceso de extracción de los ficocoloides.

La donación consistió en aproximadamente 1000 g de Alga roja *Gelidium sp.* (**GEL**) sin extracción de agar y 750 g de residuo de alga *Gelidium sp.* después de que el agar fue extraído convirtiéndose en residuo de la extracción del agar (**REA**).

3.2.2. Optimización de las muestras experimentales

Para su manejo adecuado tanto las algas *Gelidium sp.* como los desechos residuales de la extracción de ficocoloides se separaron y colocaron en bolsas selladas de 250 g aproximadamente y éstas se guardaron en cajas al abrigo de la luz y humedad.

a.- Lavado

El proceso de lavado se aplicó esencialmente para eliminar la mayor cantidad de sales contenidas en las muestras experimentales y así hacer la adecuada caracterización.

En primera instancia se limpiaron manualmente de los componentes ajenos a los residuos de algas como crustáceos, piedras, plantas, material calcáreo entre otros, posteriormente, la estandarización de lavado se realizó colocando 1 g de muestra en un recipiente de plástico al cual se le agregaron 100 mL de agua ultrapura (por triplicado). Al agua de lavado se le midieron los siguientes parámetros: pH, temperatura, conductividad eléctrica y sólidos totales disueltos, con un medidor multiparamétrico HI 3810 de Hanna Instruments. Posteriormente los recipientes se cerraron herméticamente y se colocaron en un agitador Labnet a 110 rpm, haciéndose recambios de agua inicialmente cada 2 y 4 h. Posteriormente los recambios se hicieron cada 2 y 4 días respectivamente, para permitir la solubilización de iones en el agua.



Los recambios de agua se detuvieron una vez que el multiparámetro registró una conductividad eléctrica de 0.0 mS y un pH de 7 ± 0.5 , ya que se considera que en ese punto las muestras ya no presentaban sales en su contenido.

b.- Secado

Una vez que se eliminaron las sales a las muestras, se les retiró el excedente de agua, éstas se trasladaron a vasos de precipitados que fueron tapados con papel aluminio previamente horadado. Posteriormente los vasos fueron colocados en un horno a 65 °C y pesados cada 4 h aproximadamente hasta llegar a peso constante.

c.- Molido y tamizado

Las muestras secas, se colocaron en un procesador de alimentos y se sometieron a molido hasta lograr reducir el tamaño de partícula. Posteriormente la muestra se pulverizó en un mortero metálico para una segunda reducción de tamaño de partícula hasta pasarlo por un tamiz de 70 mesh para obtener partículas de al menos 0.21 mm.

Con todo lo anterior se logró eliminar la mayor cantidad de sales, material calcáreo y organismos ajenos a la muestra, por lo que se consideró que las muestras experimentales estaban optimizadas para su consecuente caracterización.

3.2.3. Caracterización de muestras obtenidas

Las muestras optimizadas se caracterizaron por medio de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) (Ver Sección 3.5.1), resonancia magnética nuclear (RMN) ¹³C en sólidos (Ver Sección 3.5.2) y difracción de rayos X (DRX) en polvos (Ver Sección 3.5.3). Estas técnicas se aplicaron para conocer la composición de las muestras y descartar la presencia de lignina.



3.3. Extracción de Celulosa

La extracción de **Cel** a partir de *Gelidium sp.* y de los desechos residuales de algas se hizo con dos sistemas diferentes, el primero al que llamaremos “sistema de extracción tradicional” (**ST**) se realizó con base en la literatura descrita por Ek y colaboradores en 1998;^[5] cabe mencionar que esta técnica de extracción de **Cel** únicamente se ha realizado con organismos íntegros y no con residuos. El segundo sistema se hizo tomando la base del anterior, pero eficientando algunos pasos y escalando la masa de muestra a tratar, por medio del uso de un sistema de extracción líquido – líquido (**SL**).

Adicionalmente con ambos sistemas se hicieron modificaciones en algunos pasos del **ST**,^[5] obteniendo así tres métodos distintos: ácido (**TA**), básico (**TB**) y neutro (**TN**), mismos que se evaluaron al término de la extracción para así definir el método de extracción de **Cel** más eficiente, los cuales generaron tres tipos de muestras. A continuación, se describen ambos sistemas.

3.3.1. Extracción de celulosa con el sistema tradicional (ST)

La extracción de **Cel** de las muestras experimentales con el **ST**, basado en lo descrito por Ek y col. en 1998, se hizo colocando 1 g de muestra seca en viales de vidrio con tapa de teflón de 15 mL de capacidad por duplicado. Con las muestras colocadas en los viales se procedió a la extracción basada en cinco pasos fundamentales: desgrasado, blanqueamiento, lavado básico, lavado ácido y secado (Figura 3. 3).^[5]

a.- Desgrasado

El desgrasado de las muestras se hizo adicionando 10 mL de metanol (MeOH) (J.T. Baker - 9070) por cada gramo de muestra (alga o desecho residual). En esta etapa es donde se diferencian los tres métodos (ácido, básico y neutro); al ácido se le adicionaron 10 µL de ácido clorhídrico (HCl) (37%) (J.T. Baker -6011) por cada gramo de muestra; al básico 0.04 g de hidróxido de sodio (NaOH) (Sigma-Aldrich- 221465) por cada gramo de muestra; al método neutro no se le hizo ninguna adición. Las muestras se colocaron por duplicado en viales con tapa de teflón, se sellaron con parafilm, se agitaron en una incubadora a 35 °C y 200 rpm. Cada 48 h se efectuó un recambio de solvente hasta completar cuatro recambios.^[5, 6]



b.- Blanqueamiento

Las muestras ya desgrasadas se sometieron al proceso de blanqueamiento para lo cual se retiró el metanol y se colocaron en un horno a 65 °C durante 2 h. Posterior a esto a cada frasco se le agregaron 10 mL de buffer acetato (pH5), compuesto por acetato de sodio anhidro (Fermont - 11922) y ácido acético (J.T. Baker - 6052), al buffer se le adicionaron 0.35 g de clorito de sodio (NaClO_2) (Sigma–Aldrich - 244155).^[7, 8] Los frascos sin tapar se calentaron a 30 °C durante 12 h. Al término de este tiempo las muestras fueron lavadas con agua ultrapura hasta su neutralización.

c.- Lavado básico

A las muestras neutralizadas se les agregaron 10 mL de una solución de NaOH 0.5 M por cada gramo. Las muestras se calentaron a 60 °C durante 12 h, posteriormente se les retiró la solución NaOH y se hicieron lavados con agua ultrapura hasta llegar a la neutralidad, después se colocaron en un horno seco a 65 °C hasta que llegaron a un peso constante.^[5-7]

d.- Lavado ácido (HCl)

El lavado ácido se hizo adicionando 10 mL de HCl 5 % v/v por gramo de muestra, las muestras con el ácido se calentaron hasta ebullición. Al igual que en las etapas anteriores las muestras se neutralizaron y se conservaron en agua ultrapura.^[5, 7]

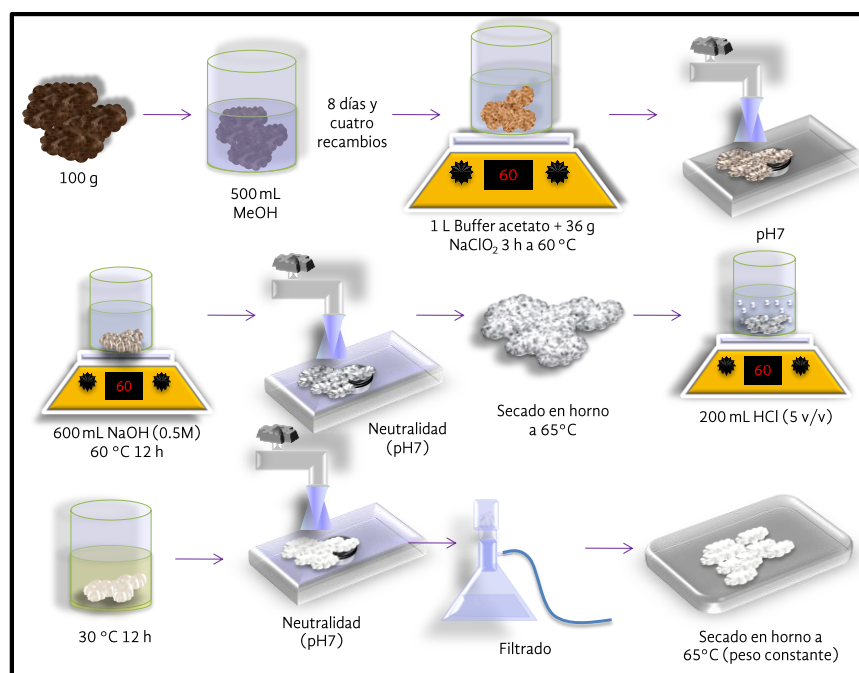


Figura 3. 3: Método de extracción de Cel por el ST.



e.- Secado

A las muestras se les retiró de los frascos y se colocaron en charolas metálicas, se pesaron y taparon con papel aluminio previamente horadado, se dejaron en un horno de secado con vacío a 65 °C hasta lograr su peso constante.

3.3.2. Extracción de celulosa con el sistema líquido – líquido (SL)

La extracción con el **SL** se hizo con un sistema continuo de extracción, que consta de un cuerpo de extracción, un matraz de fondo redondo para intercambio de soluciones y un condensador que permite el reflujo de solvente (Figura 3. 4).

El **SL** funciona colocando la muestra sólida en el fondo del cuerpo de extracción y adicionando la cantidad de solvente necesaria para cubrirlo con un excedente, al mismo tiempo en el matraz para recambio de soluciones se coloca un tanto de solvente puro y se deposita en una mantilla de calentamiento hasta llegar a la temperatura de reflujo del solvente, una vez que el solvente de recambio se evapora, ingresa al condensador, condensándose en el cuerpo de extracción, permitiendo un intercambio continuo de solvente puro y el arrastre de los compuestos no requeridos que son colectados en el matraz.^[9]

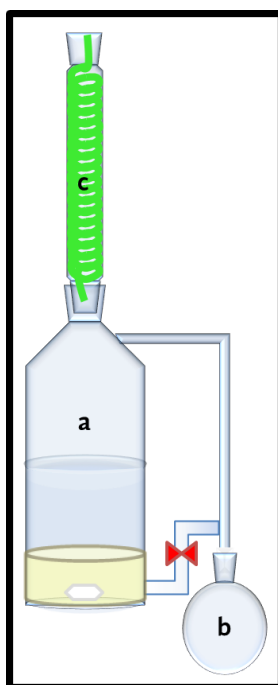


Figura 3. 4: Sistema de extracción líquido – líquido: a. Cuerpo de extracción; b. Matraz para recambio de soluciones; c. Condensador.



Este tipo de extracción se hizo con la finalidad de aumentar la eficiencia del proceso tanto en el tiempo de extracción, disminuir la cantidad de reactivos así como aumentar el rendimiento.^[10] Por lo que se implementó para los métodos ácido, básico y neutro.

En el **SL** únicamente se ocuparon como materia prima para la extracción de **Cel** los residuos de algas, colocando 5 g de residuo en 100 mL del solvente y 100 mL de solvente en el matraz para recambio (Figura 3. 5).

a.- Desgrasado

El desgrasado en el **SL**, se llevó a cabo colocando MeOH tanto en el cuerpo de extracción como en el matraz de recambio, este se dejó a reflujo durante 4 días sin cambio de solvente. En el caso de los tratamientos ácido y básico se agregó HCl y NaOH respectivamente, en las concentraciones mencionadas anteriormente para el **ST** (Sección 3.3.1).

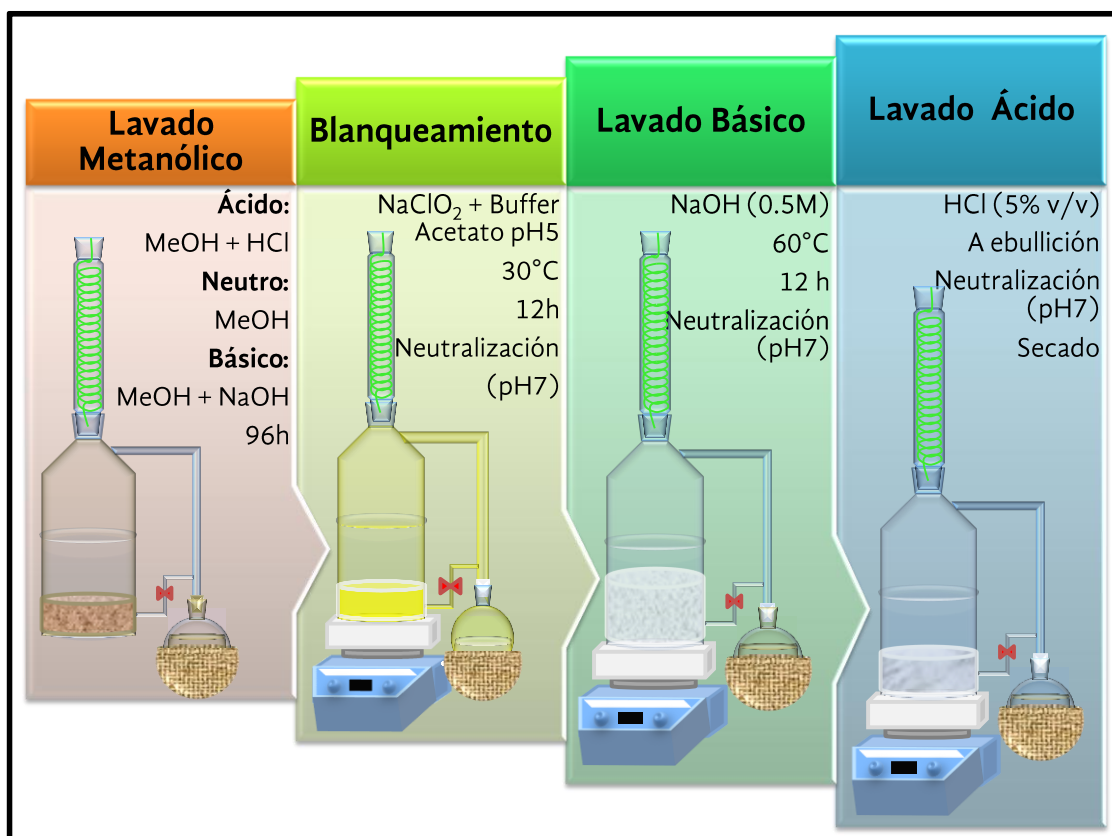


Figura 3. 5: Método de extracción de Cel por el SL.



b.- Blanqueamiento

Posterior al desgrasado se intercambió el MeOH por una solución de buffer acetato a pH5 y NaClO₂ en las mismas proporciones y condiciones que en el ST. Al término la muestra de blanqueamiento se neutralizó con agua ultrapura durante 48 h con recambios cada 24 h.

c.- Lavado Básico

El lavado básico se logró adicionando una solución de NaOH 0.5 M, siguiendo la técnica de Ek *et al.*, 1998. Posterior al lavado básico se hizo una segunda neutralización con agua ultrapura durante 48 h y con cambios de solvente cada 24 h.

d.- Lavado Ácido

La muestra neutralizada (pH7) se sometió a un último lavado con solución de HCl 5% (v/v) calentando hasta llegar a ebullición. Posteriormente, la muestra extraída se sometió a una última neutralización, durante 72 h con cambios de agua cada 24 h.

e.- Secado

Los productos resultantes de la extracción se secaron en un horno a 65 °C hasta alcanzar un peso constante.

3.3.3. Caracterización de muestras extraídas

A los productos obtenidos a partir de las muestras experimentales (*Gelidium sp.* y residuos de extracción del agar) se les caracterizó espectroscópicamente por FT-IR (ver 3.5.1) y por DRX (ver 3.5.3). Adicionalmente se obtuvo el rendimiento de cada uno de los dos sistemas de extracción.

En cuanto se denotó una diferencia (relacionada con la eficiencia (Sección 4.3) entre los sistemas de extracción, se optó por completar la caracterización de las **Cel** obtenidas únicamente por el sistema de extracción líquido – líquido. Esta caracterización consistió en el análisis del material obtenido por medio de las técnicas de RMN (ver 3.5.2), DRX (ver 3.5.3), cromatografía de permeación en gel (GPC) (ver 3.5.6), análisis elemental (CHNS) (ver 3.5.7), calorimetría diferencial de barrido (DSC) (ver 3.5.8) y microscopía electrónica de barrido (MEB) (ver 3.5.10). Así mismo, se hicieron los cálculos para obtener el índice de cristalinidad por DRX (IC_{DRX}), el índice de cristalinidad por DRX por el método de altura media de pico ($IC_{DRX-PMA}$), el índice de cristalinidad por RMN (IC_{RMN}), (ver 3.5.4) y el tamaño de cristalito (dp) (ver 3.5.5). Es importante mencionar que todas las técnicas de caracterización aplicadas a los productos



extraídos, también se le hicieron a la **MCC** que fue utilizada como muestra estándar para fines comparativos.



3.4. Formación de Membranas Porosas

El proceso de formación de membranas requirió de la suspensión de la **Cel** en un solvente altamente volátil. Posteriormente, en una caja de acrílico acoplada a un sistema de control de humedad y temperatura, se depositó una alícuota de 20 μL de la solución polimérica en un cubreobjetos de vidrio con un diámetro (\varnothing) de cinco milímetros bajo condiciones controladas de alta humedad relativa (Figura 3.6).

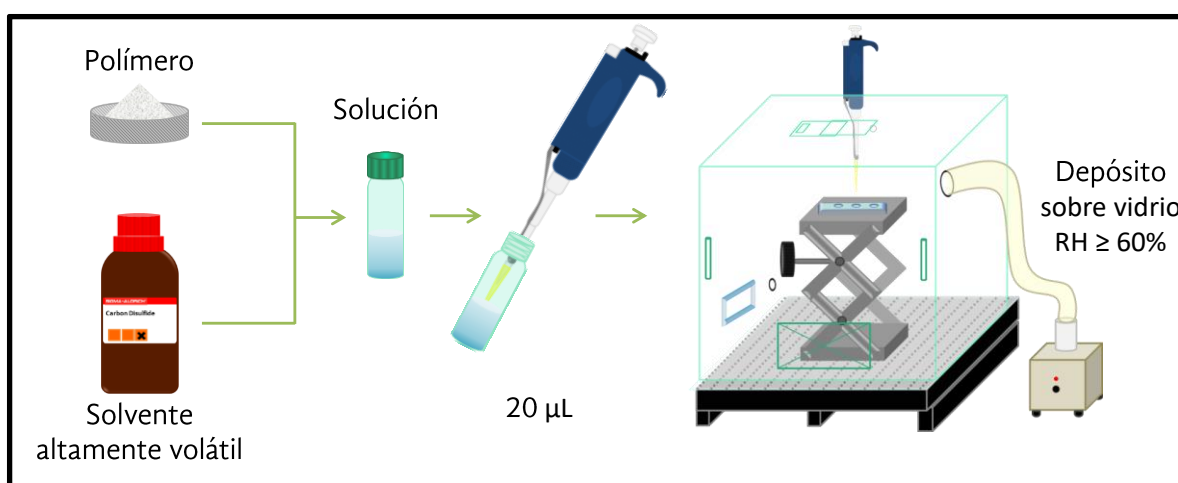


Figura 3. 6: Método para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal.

A partir de ahí la formación de las membranas porosas puede dividirse en tres etapas principales: la condensación de agua, precipitación del polímero en la interfase agua-solución y finalmente en la evaporación del disolvente y del agua.

A continuación, se describirán los mecanismos utilizados para el control de las variables que rigen o afectan la formación de las membranas porosas con ordenamiento hexagonal a partir de **Cel** extraída de residuos de algas utilizando la técnica de condensación de agua.

3.4.1. Variables relacionadas con la solución

Algunas de las variables relacionadas con las soluciones que son utilizadas para la formación de membranas porosas por condensación de agua, son el tipo de solvente y la concentración de la solución entre otros.^[11]



a.- Solventes

En la formación de membranas porosas por la técnica de condensación de agua, es de suma importancia él o los solventes que se utilicen, ya que deben cumplir con algunas características fundamentales para el uso de la técnica (Ver Sección 2.1.1d),^[11] por lo que se seleccionaron los solventes descritos a continuación.

Disulfuro de carbono (CS₂)

Se adquirió en Sigma – Aldrich (180173), es un líquido incoloro, casi sin olor, con tiempo de evaporación de 1.8 s con respecto al éter y una miscibilidad con el agua de 0.005 %. Adicionalmente este solvente se eligió debido a que se ha comprobado que es un excelente formador de membranas porosas por la técnica de condensación de agua.^[12, 13]

Tetrahidrofurano (THF)

Se adquirió en Sigma – Aldrich (401757), es un líquido transparente de olor característico, con tiempo de evaporación de 2.3 s con respecto al éter y una miscibilidad con el agua del 100%. A pesar de su amplia miscibilidad con el agua, se ha probado por medio de experimentos previos, que tiene la capacidad de solubilizar **Cel**.^[12, 13]

b.- Suspensiones

Se prepararon suspensiones por duplicado con la **Cel** previamente secada en un horno a 65 °C hasta alcanzar peso constante. Se pesaron 100 mg de la **Cel** (ácida, básica, neutra o estándar) y se colocaron en viales de vidrio con tapón de rosca. A la **Cel** se le añadieron 7 mL de solvente, ya sea THF o CS₂, también se preparó una solución con mezcla 50-50 % de cada solvente.

Los viales cerrados y sellados con parafilm, se agitaron a temperatura ambiente durante 144 h y el sólido sedimentado se removió a través de filtración con filtro de jeringa de PTFE de 45 µm de abertura de malla.

c.- Concentración

La concentración se midió por gravimetría; con las suspensiones previamente filtradas se hicieron depósitos por triplicado de 100 µL sobre cubreobjetos redondos de 16 mm Ø previamente pesados con una microbalanza XP6 de Mettler Toledo. Posteriormente los depósitos se dejaron secar y se volvieron a pesar; la concentración de las suspensiones en mg/mL se obtuvieron por diferencia de peso. Este método fue validado por medio de la medición de soluciones estándar de poliestireno en CS₂ con concentración conocida de 10 mg/mL.



La concentración típica para la fabricación de membranas porosas es de 10 mg/mL,^[14] sin embargo en el caso particular de la **Cel**, las concentraciones típicas oscilan desde 0.5 hasta 1.5 mg/mL.^[15, 16]

3.4.2. Variables relacionadas con el polímero

Las características estructurales y químicas del polímero son muy importantes en la construcción de membranas porosas por lo que se eligió el poliestireno como polímero estándar. Por otro lado la **Cel** es un biopolímero que cuenta con ciertas características necesarias para formar membranas, como son: la arquitectura no lineal y poca afinidad al agua,^[17] sin embargo los retos a vencer con respecto a este biopolímero están relacionados con el peso molecular y la polidispersidad, que en general son amplias.

a.- Poliestireno

El poliestireno obtenido a través de la técnica de polimerización de radicales libres, es un polímero lineal, con amplia polidispersidad, soluble en CS₂ y THF, lo que permite hacer soluciones con una concentración de 10 mg/mL. Es un material rígido, quebradizo y transparente. El poliestireno (**PS**) sintetizado se caracterizó con espectroscopía FT-IR (ver 3.5.1) y calorimetría DSC (ver 3.5.8).

b.- Mezclas de soluciones poliméricas

Se hicieron mezclas de las **Cel** extraídas con el **PS** tomando la concentración máxima obtenida en las suspensiones de **Cel** con los diferentes solventes y ajustándolas con la solución **PS** hasta lograr una concentración de 10 mg/mL.

c.- Copolimerización estireno–celulosa (Polimerización de S en presencia de Cel)

La copolimerización de estireno y **Cel** (**MCC** y extraídas) se llevó a cabo colocando en un matraz redondo, 3.5 mL de estireno, 500 mg de **MCC** y 7.5 mg de AIBN, se siguió el mismo procedimiento de sellado, degasado, calentamiento y agitación, así como el enfriado y secado que se describió anteriormente con la polimerización del estireno (3.2.1a). Una vez seco el compuesto, se disolvió en CS₂ y se filtró con una membrana de PTFE de 0.45 μm para eliminar el excedente de **Cel** sin reaccionar que existía. El compuesto **PS-MCC** se caracterizó con FT-IR (ver 3.5.1), DSC (ver 3.5.8) y GPC.



3.4.3. Variables relacionadas con el ambiente

Al hablar de una técnica de formación de membranas por condensación de agua, es evidente que los factores físicos juegan un factor importante en la construcción de estas membranas, principalmente la temperatura, la humedad y el flujo de aire, mismos que se controlaron y evaluaron con el fin de obtener membranas de mejor calidad.

Se diseñó y construyó un sistema de control de condiciones ambientales para la fabricación de membranas porosas que consistió en una caja de acrílico de 39 x 49 x 40 cm, con una puerta central de 40 x 30 cm colocada en la parte frontal de la caja, y un orificio en la parte superior para el depósito de las muestras (Figura 3. 7).

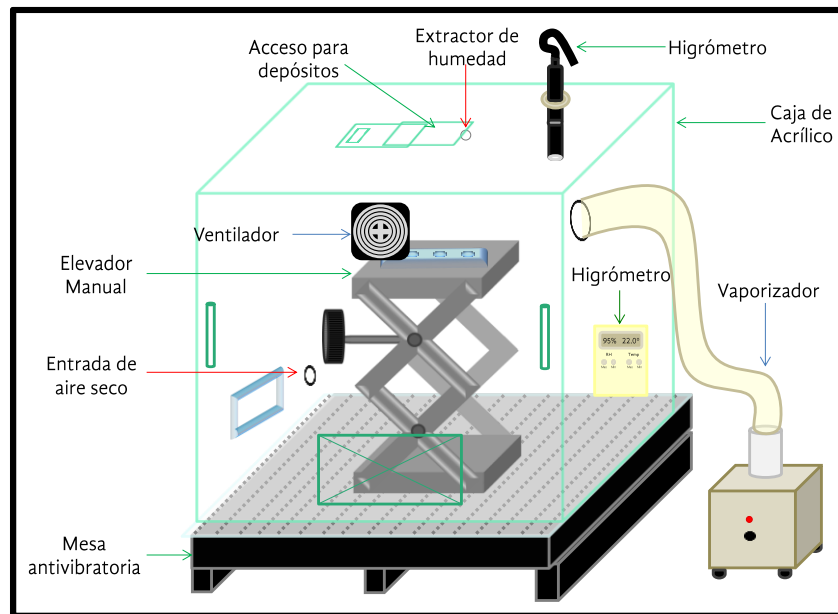


Figura 3. 7: Diseño de caja para control de humedad y temperatura

Dentro de la caja se colocó un elevador manual para el soporte y manejo de los cubreobjetos, que fueron las superficies utilizadas para la formación de membranas porosas.

A esta caja se le acopló un sistema de control de humedad Park Systems con un rango de 2 al 90 % de humedad, con lo que es factible el control de la humedad con un error de $\pm 3\%$.

a.- Temperatura

Los depósitos fueron hechos dentro de una caja de acrílico en una habitación con temperatura controlada a 18 °C por lo que la variación de temperatura al interior de la caja fue de 19 ± 1 °C.



b.- Humedad

Los depósitos de las soluciones o mezclas poliméricas se hicieron en cuatro diferentes porcentajes de humedad; 10, 30, 60 y 90 % HR, esto con la finalidad de encontrar el porcentaje de humedad óptimo para la formación de membranas a partir de **Cel** (Figura 3.7).

c.- Flujo de Aire

En algunos casos y para evaporar de forma más homogénea el solvente, inmediatamente después de que se hicieron los depósitos, se sometieron a un ligero flujo de aire por encima del depósito, a una distancia de 15 cm en un ángulo de 90 °.

El aire provino del desecador del sistema de control de humedad, y fue dirigido con una manguera y esparcido con una regadera recubierta, para disminuir la potencia del flujo de aire.

3.4.4. Caracterización de membranas porosas

A las membranas formadas por la técnica de condensación de agua se les observó en primera instancia con un microscopio óptico (ver 3.5.9). Las que mostraron mayor ordenamiento, se les observó con MEB (ver 3.5.10), así mismo, a éstas últimas se evaluó el ángulo de contacto (ver 3.5.12) y la termoestabilidad (ver 3.5.13).

Las membranas hechas con los diversos polímeros, además de aplicarles las técnicas de caracterización antes mencionadas, también se les observó en microscopio de fluorescencia con la finalidad de observar la **Cel** contenida en las membranas (ver 3.5.11).



3.5. Técnicas de Caracterización

A lo largo de este proyecto se utilizaron numerosas técnicas de caracterización, con diversas finalidades, las técnicas de caracterización fueron aplicadas para:

- * Determinación de la composición y caracterización de los estándares para la comparación adecuada con las muestras experimentales.
- * Análisis de la composición de las muestras experimentales, con la finalidad de comprobar los siguientes aspectos: 1. Ausencia de lignina en las muestras; 2. Presencia de **Cel** en los residuos; 3. Composición general de la muestra, es decir, el tipo de componentes presentes y con ello definir el mejor método para la extracción de la **Cel**.
- * Caracterización de los productos obtenidos por los sistemas de extracción a partir de las muestras experimentales (**GEL** y **REA**).
- * Comprobación de la formación de polímeros y mezclas poliméricas.
- * Evaluación de las membranas porosas formadas con respecto a su estructura, espesor, área superficial, orden y estructura de los poros, estabilidad estructural y mojabilidad.

Las técnicas de caracterización que se desarrollaron a lo largo de este proyecto fueron:

3.5.1. Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) permite la identificación de estructuras químicas a través de la caracterización de sus grupos funcionales. Se basa en la irradiación de luz infrarroja en una longitud de onda (ν) entre 12 500 y 200 cm^{-1} para provocar movimientos vibracionales o rotacionales en los enlaces de las moléculas orgánicas con cierto momento dipolar.^[18-20]

Con esta técnica fue posible identificar las interacciones características de determinados compuestos pertenecientes a los materiales que se utilizaron en este trabajo, así mismo se logró tener un seguimiento de las reacciones de extracción y una aproximación cualitativa de la pureza de los materiales extraídos, adicionalmente, se observó la formación o acoplamiento de nuevos componentes en una muestra dada.

Las espectroscopías FT-IR se hicieron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR, con el accesorio ATR – Presurizado, trabajando así con las muestras sin diluir.

Las muestras se colocaron directamente sobre el cristal y se fijaron con la ayuda de un presurizador micrométrico. Dependiendo de las características de cada muestra se le hicieron



los barridos necesarios desde 128 hasta 1024 barridos (Figura 3. 8). Los espectros obtenidos se analizaron con el software OPUS 2.1.



Figura 3. 8: Preparación de muestras para FT-IR

Las bandas de absorción de FT-IR características de la **Cel** y esperadas en las muestras extraídas corresponden a las vibraciones simétricas de los enlaces químicos O-H (3345 cm^{-1})^[21], las vibraciones tanto simétricas como asimétricas de los enlaces C-H (2960 y 2850 cm^{-1})^[22] y C-O (1055 y 1030 cm^{-1})^[22] pertenecientes a la naturaleza química de éste biopolímero.

3.5.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se utiliza para determinar la conformación estructural de los compuestos orgánicos. Puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con número impar de protones o neutrones (^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P), ya que son núcleos magnéticamente activos, es decir, poseen espín electromagnético. El espín es un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como pequeños imanes. Esta técnica se basa en la irradiación de los núcleos que poseen espín con la radiofrecuencia (200 a 600 MHz) con la finalidad de excitarlos y que emitan señales de resonancia dependiendo de su ubicación dentro de la molécula.^[18, 20, 23]

Las muestras obtenidas no se lograron solubilizar, por lo tanto, éstas se analizaron en sólido; se colocaron en tubos de resonancia y se analizaron con una secuencia de pulsos para la adquisición de ^{13}C por polarización cruzada y rotación de ángulo mágico (CP-MAS) con la ayuda de un espectrómetro ASX300 Bruker, 300 MHz y la sonda CP-MAS a 75.435 MHz (Figura 3. 9).^[24]

Con esta técnica fue posible identificar las señales pertenecientes a los carbonos que conforman las moléculas analizadas, en el caso particular de éste proyecto, los seis carbonos que conforman la unidad monomérica de la **Cel** (anhidroglucosa), y que para esta molécula se



encuentran de la siguiente forma: entre 108 - 102 ppm se localiza una señal simple que pertenece al C1 (carbono anomérico), entre 90 – 80 ppm se manifiesta un doblete que es característico del C4, los carbonos C2, C3 y C5 se localizan entre 78 – 68 ppm con una doble señal y por último se observa otro doblete perteneciente al C6 se ubicado entre 67 – 60 ppm.^[25, 26] Adicionalmente, con esta técnica es posible obtener el índice de cristalinidad por medio del análisis de los multipletes obtenidos en C4 y C6 (ver sección 3.2.4c).

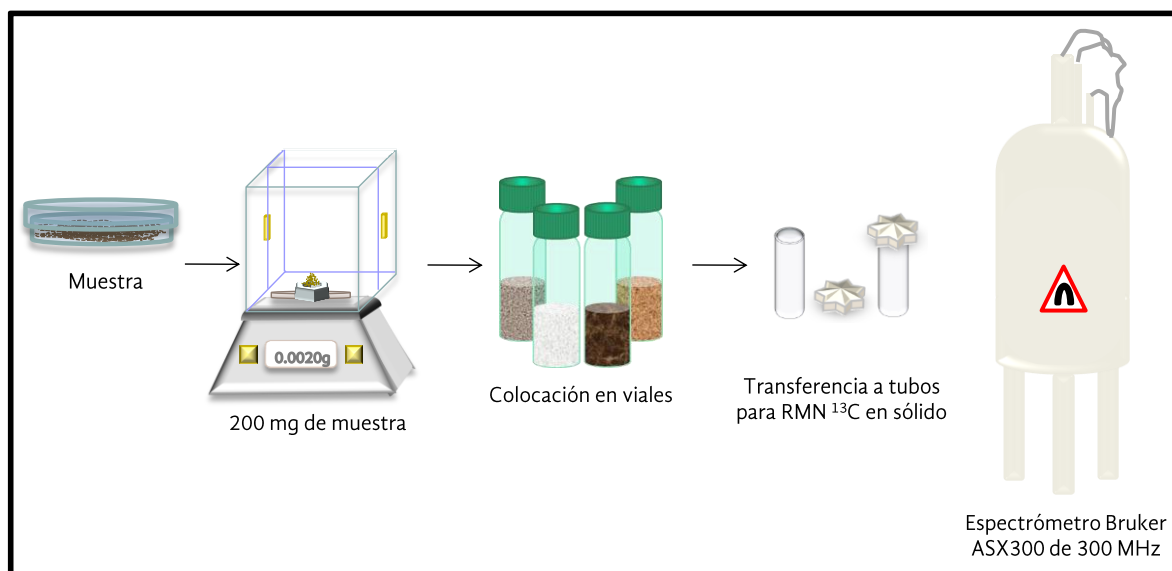


Figura 3. 9: Preparación de muestras para el análisis de RMN

Por otra parte, se utilizó un equipo Varian Anaspect EM360 con 60 MHz. Para análisis de ¹H, particularmente para verificar la pureza del iniciador de polimerización 2-2´Azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), el cual se disolvió en dimetilsulfóxido-d₆ 99.9% átomos (Aldrich-151874) con una concentración de 1 mg/mL (ver sección 3.2.1a).

3.5.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La aplicación fundamental de esta técnica es la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina. Adicionalmente permite obtener las dimensiones de la celda unitaria, el número de moléculas en la celda unitaria, el índice de cristalinidad, el o los grupos espaciales y la estructura cristalina.^[18, 20] La técnica se basa en la transición de los electrones en el interior de los átomos promoviendo en algunos el aumento de sus energías, y que cuando regresan a su



estado de baja energía, emiten radiaciones en la región de los rayos X, la cual es característica para cada elemento.^[27]

Los patrones de difracción de las muestras experimentales y de la **MCC** fueron obtenidos por la técnica de polvos en un difractómetro Bruker D8 Advance de geometría Bragg Brentano, configuración θ - θ , radiación Cu $K\alpha$ y un detector Lynxeye Bruker (de bandas de silicio), a temperatura ambiente, en atmósfera de aire y presión atmosférica. La intensidad de difracción en función del ángulo 2θ fue medida entre 6.5° y 110° con un paso 2θ de 0.039° a 52.8 segundos por punto (Figura 3. 10).

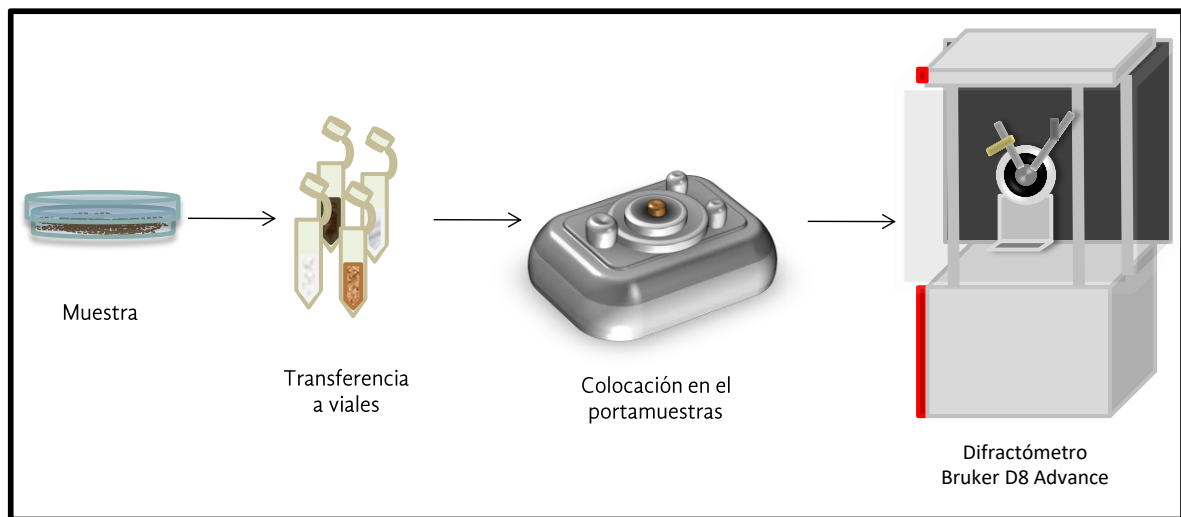


Figura 3. 10: Preparación de muestras para DRX

Por este método es posible identificar la parte cristalina de un material dado y en este trabajo, esta técnica permitió ubicar cuatro planos de difracción característicos de la **Cel** microcristalina que son $[101]$ y $[10\bar{1}]$ ubicados alrededor de los 15° , $[002]$ situado cerca de los 23° y por último en los 34° se distingue el plano $[040]$. Así mismo, con los planos de difracción obtenidos fue posible calcular el índice de cristalinidad y el tamaño de la celda unitaria de las muestras de **Cel** (ver secciones 3.5.4a-b y 3.5.5).

3.5.4. Índice de Cristalinidad (IC)

El índice de cristalinidad (IC) es una magnitud que indica la cantidad de materia cristalina contenida en una muestra polimérica semicristalina.^[28] En este proyecto se obtuvo el IC de las



muestras extraídas y del estándar de **Cel** por tres diferentes métodos. Los métodos de IC utilizados fueron:

a.- Método gravimétrico de sustracción de la zona amorfa por DRX (IC_{DRX})

Para obtener el IC_{DRX} por el método gravimétrico se tomó un difractograma impreso en papel, se pesó el total de área del difractograma obtenido de cada muestra. Se identificó la zona amorfa de cada difractograma trazando una línea que tocara en su punto más alto el espacio entre los picos localizados entre los 15 y 23 ° y que su punto más bajo fuera el último punto localizado en el difractograma, en los 40 °. Posteriormente se separó la zona amorfa (I_{am}) recortándola de la zona cristalina. Cada una de las zonas se pesó (A) por separado ambas zonas.

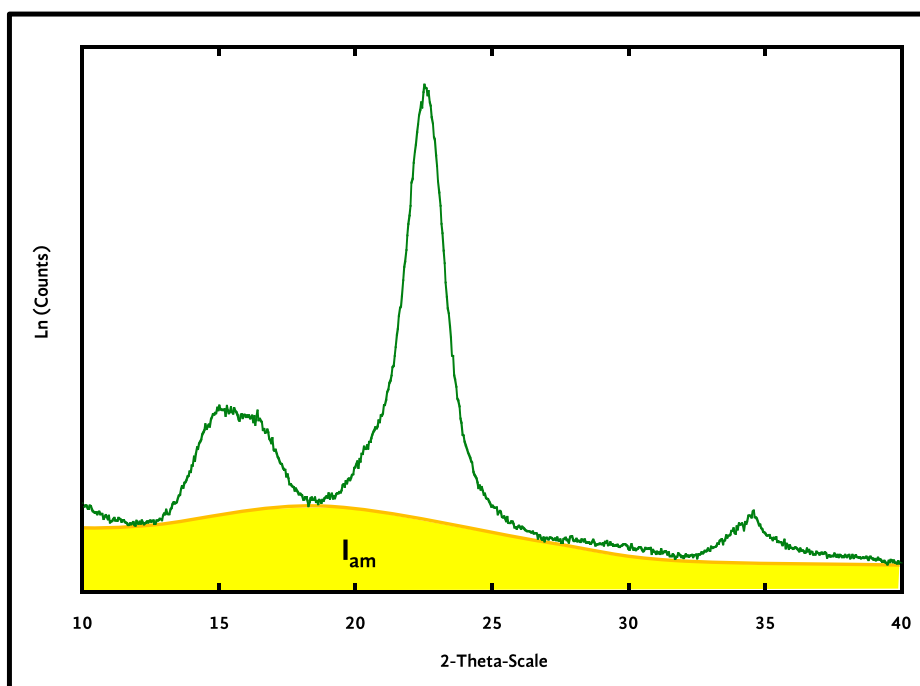


Figura 3. 11: Diferenciación de la zona amorfa (I_{am}) y la zona cristalina en un difractograma de **Cel** microcristalina.

El índice de cristalinidad se calculó sustrayendo el peso de la zona amorfa (A^{lam}) al total del peso del difractograma (A^{total}), considerando que el área de éste es el 100% (Ecuación. 3. 1 y Figura 3. 11). [29, 30]

$$IC_{DRX} = (A^{total} - A^{lam}) * 100$$

Ecuación. 3. 1: Cálculo del índice de cristalinidad por difracción de rayos X por sustracción de zona amorfa.



b.- Método de altura de pico por DRX ($IC_{DRX-PMA}$)

En éste método se calcula la altura del pico que representa el mayor grado de cristalinidad en un difractograma de **Cel** (I_{002}), a éste valor se le resta la altura de la zona amorfa (I_{am}), misma que se calcula midiendo la altura desde la línea base dada por el equipo de difracción (zona roja) hasta el punto más bajo existente entre los planos $[10\bar{1}]$ y $[002]$ del difractograma, obteniendo así el IC de las muestras de **Cel**.^[30] (Ecuación. 3. 2 y Figura 3. 12)

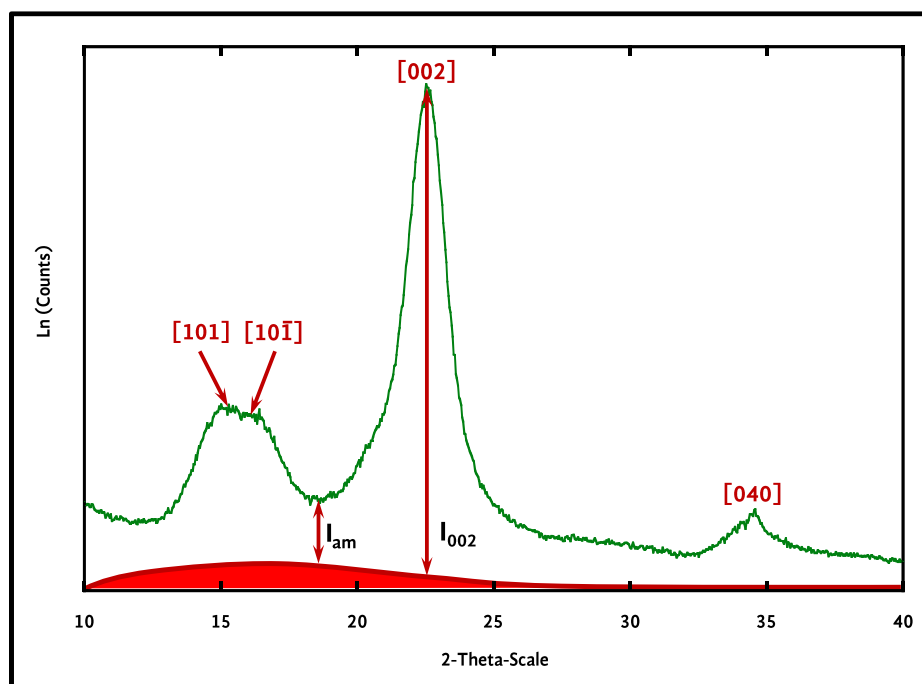


Figura 3. 12: Pico representativo de la zona cristalina (I_{002}) y de la altura de la zona amorfa (I_{AM}) en un difractograma de **Cel** microcristalina.³⁰

$$IC_{DRX-PMA} = (I_{002} - I_{am}) * 100$$

Ecuación. 3. 2: Cálculo del índice de cristalinidad por difracción de rayos X con el método del pico más alto.

c.- Método de separación de picos por RMN (IC_{RMN})

Para calcular el IC_{RMN} , se obtuvieron los espectros de resonancia ^{13}C de la **Cel** en sólido. De los espectros obtenidos, se tomaron las señales de los carbonos C4 y C6, (Ver Sección 3.5.2) debido a que en estas se forman multipletes superpuestos diferenciando claramente la zona amorfa de la cristalina (Figura 3. 13). Estos multipletes surgen por las señales de los carbonos fuera de orden que se encuentran al interior de las celdas unitarias, provocando un reflejo al interior y por ende propiciando la heterogeneidad de la celda comunitaria.^[31] La zona cristalina de C4 y C6 son



las señales que se encuentran del lado izquierdo del multiplete, las zonas amorfas están a la derecha. Tanto de la región C4 como de la C6, se obtiene el área de la zona cristalina (X) y de la zona amorfa (Y) (Ver Ecuación. 3. 3).^[30, 32, 33]

$$I_{\text{RMN}} = \left(\left[\frac{X_{C4}}{X_{C4} + Y_{C4}} \right] + \left[\frac{X_{C6}}{X_{C6} + Y_{C6}} \right] \right) / 2 * 100$$

Ecuación. 3. 3: Cálculo del índice de cristalinidad por RMN.

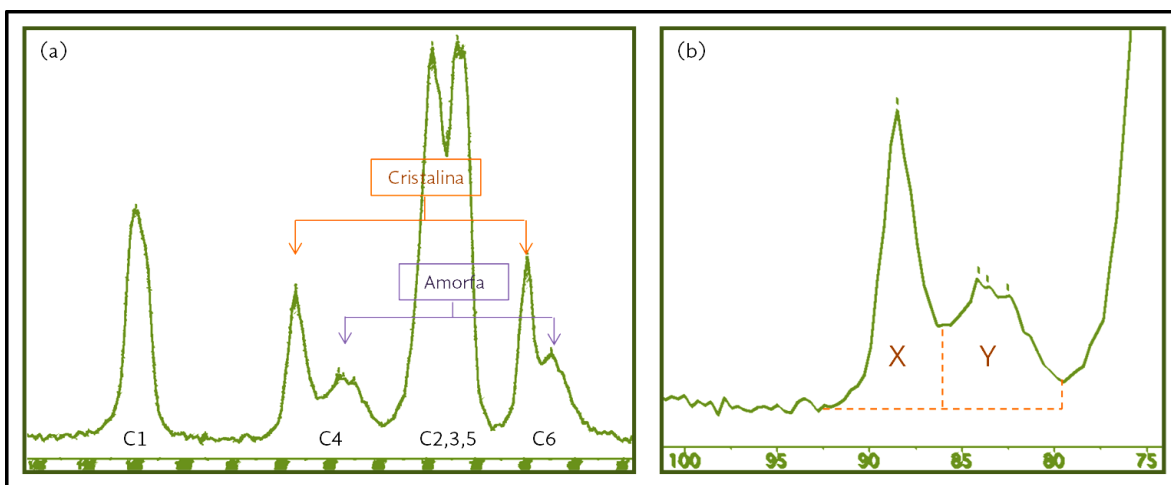


Figura 3. 13: Señales de la **Cel** microcristalina (a) y separación de picos (b) en el espectro de RMN.^{iError!}
Marcador no definido.

3.5.5. Tamaño de la celda unitaria (Cristalito)

La celda unitaria es la mínima unidad que al repetirse muestra la simetría completa de la estructura cristalina de una molécula.^[34, 35] Con base en los difractogramas obtenidos de cada muestra de **Cel**, se calculó el tamaño de cristalito (dp) por medio de la ecuación de Sherrer (Ver Ecuación. 3.4):

$$dp = 0.94\lambda / \Delta 2\theta \cos\theta$$

Ecuación. 3. 4: Ecuación de Sherrer

En donde la longitud de onda de la fuente (λ) es 1.542 Å y $\Delta 2\theta$ es el ancho del medio del pico de la reflexión empleada en los planos [0 4 0] y [0 0 2], medida en radianes.^[36]



3.5.6. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La GPC como toda técnica cromatográfica permite separar, identificar y cuantificar compuestos; así mismo mide el peso molecular (\bar{M}_w), el grado de polimerización (DP) y la polidispersidad (PDI) de un polímero dado. Se basa en una cromatografía de líquidos en donde la fase estacionaria es un material poroso que retiene las moléculas en función de su tamaño, sin interactuar con la fase móvil.^[37, 38]

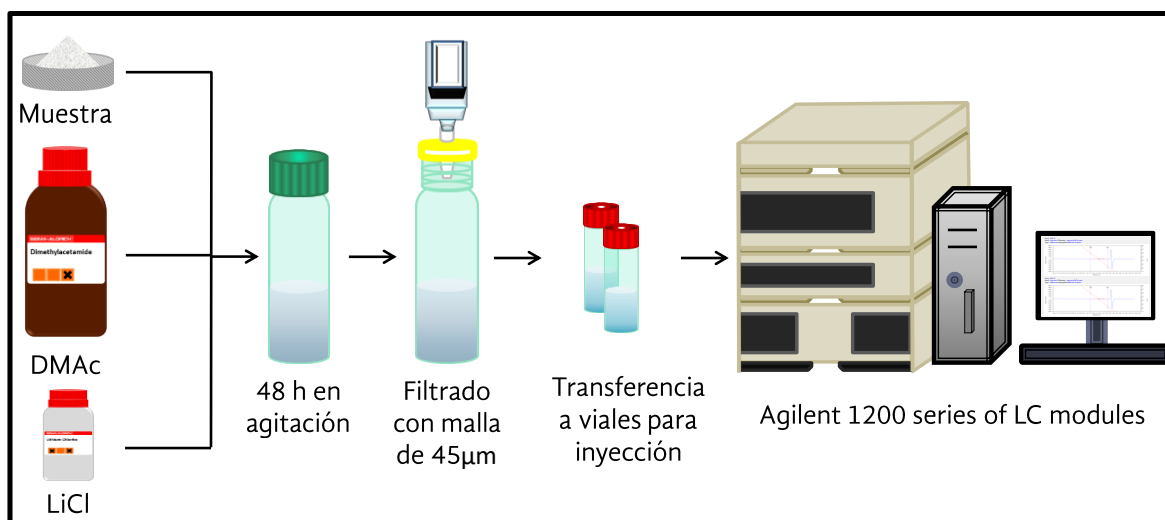


Figura 3. 14: Preparación de muestras para su análisis en GPC

Para realizar el análisis de GPC, fue necesario disolver cada una de las **Cel** en dimetilacetamida (DMAC) (Sigma-Aldrich–270555) y cloruro de litio (LiCl) (Sigma-Aldrich - 62478),^[39] en la siguiente proporción: **Cel** 6 %, LiCl 8 % y DMAC 86 %. Estas proporciones se usaron con la finalidad de que la **Cel** se disolviera sin fragmentarse conservando así su estructura supramolecular (grado de cristalinidad, orientación de las cadenas y estructura cristalina) y su peso molecular propiciando una adecuada medición por medio de GPC. La mezcla de los tres componentes se agitó durante 48 h, posteriormente se filtró con membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) de 45 µm de apertura de malla. Adicionalmente y con la finalidad de obtener un valor estándar del peso molecular para compararlo con las muestras de **Cel**, se prepararon cuatro soluciones con una concentración de 1 mg/mL de los estándares de pululano con polidispersidad (PDI) de 1 (Polymer Laboratories); se hicieron con las siguientes combinaciones de pesos moleculares: Estándar 1: 180, 11 100 y 107 000 g mol⁻¹; Estándar 2:



667, 21 000 y 200 000 g mol⁻¹; Estándar 3: 5 900, 47 100 y 375 000 g mol⁻¹; Estándar 4: 708 000 g mol⁻¹.

Las soluciones fueron analizadas con un equipo Agilent 1200 series de módulos LC el cual cuenta con un automuestreador, termostato, detector UV-Vis de longitud multivariable, y un detector de índice de refracción diferencial (IRD). Las condiciones de análisis fueron las siguientes: Se utilizaron un par de columnas PL-Gel 10 µm Mixed B LS, con una fase móvil de DMAc (92 %) – LiCl (8 %), a una temperatura de 40 °C y un flujo de 1 mL/min; con un tiempo de corrida de 30 min (Figura 3. 14).

3.5.7. Análisis Elemental (CHNS)

El análisis elemental es una técnica de detección cualitativa y determinación cuantitativa de los elementos pertenecientes a una muestra determinada.^[40] Ésta técnica consiste en la descomposición oxidativa y la subsecuente reducción de los óxidos de azufre y nitrógeno, formando dióxido de carbono, agua, nitrógeno elemental y dióxido de azufre como productos finales.^[41]

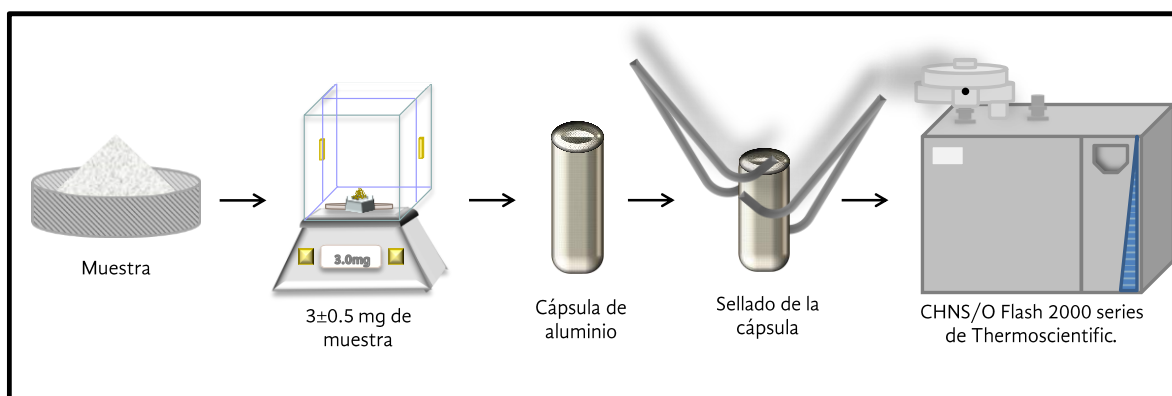


Figura 3. 15: Preparación de muestras para el análisis elemental.

Se analizó la composición de las muestras de C, H, C/N y C/S usando un Analizador de CHNS/O Flash 2000 series de Thermoscientific. Este es un análisis cualitativo de la pureza de los materiales extraídos en este trabajo.

En lo general se pesaron alrededor de 3 ± 0.5 mg de cada una de las **Cel** extraídas (neutra, ácida y básica) y la estándar y se colocaron en cápsulas de aluminio; antes de sellarlas se les agregó 10 ± 0.5 mg de pentóxido de vanadio como desecante. Los cromatogramas se calibraron



con un estándar de metionina con pentóxido de vanadio, los resultados fueron calculados en porcentaje de cada elemento con la ayuda del software Egaer 300 (Figura 3. 15).

3.5.8. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica permite el estudio de los procesos en los cuales exista variación entálpica, caracterizadas por propiedades como el calor específico, puntos de ebullición, temperatura de fusión (T_m) y transición vítrea (T_g). Consiste en el monitoreo del calor absorbido o dispersado durante el calentamiento de una muestra y una referencia en ambientes equivalentes.^[27]

En este trabajo se logró obtener la huella calorimétrica de cada material extraído o polimerizado y con ello su pureza, sus similitudes y diferencias, así como la comprobación de la formación de compósitos.^[18]

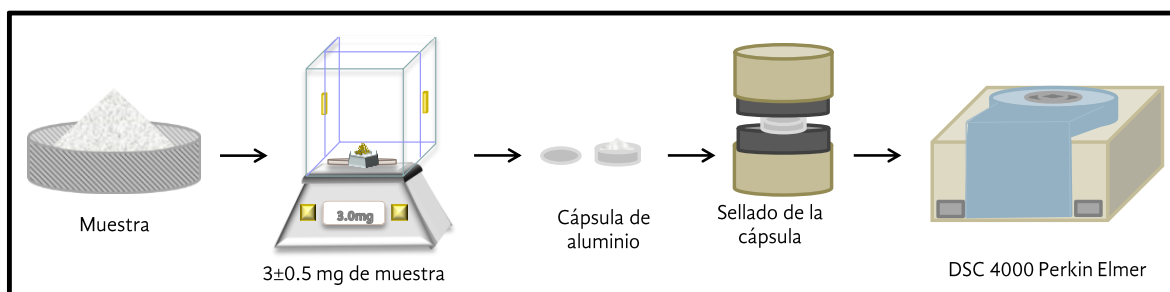


Figura 3. 16: Preparación de muestras para el DSC

Para esta técnica es necesario tener las muestras secas, por lo que, en el caso de la **MCC**, así como cada una de las **Cel** extraídas en los diferentes tratamientos se colocaron en un horno a 80 °C durante 72 h. Posteriormente cada una de las muestras se depositaron por duplicado en cápsulas de aluminio cerca de 3 ± 0.5 mg de muestra, se taparon y se sellaron. La cápsulas se colocaron dentro de un Calorímetro Diferencial de Barrido Perkin Elmer DSC 4000 (Figura 3. 16). Como referencia se utilizó una cápsula de aluminio vacía y sellada. La calibración del equipo se llevó a cabo con los materiales de referencia zinc (Perkin Elmer – 03190036), indio y plomo (Perkin Elmer – 02190045) con 99.999% de pureza. A cada muestra se le aplicaron barridos desde 0 a 430 °C, con incrementos de 10 °C por minuto. El análisis de resultados se realizó con el software Pyris 10.1 Perkin Elmer.



3.5.9. Microscopía Óptica

La microscopía en general consiste en la obtención de una magnificación ya sea de una imagen o de un objeto. La microscopía óptica se sustenta en el uso de la radiación electromagnética que se encuentra en el intervalo de la longitud de onda de luz visible o ultravioleta (UV) acoplada a lentes objetivo y a lentes oculares. [18, 42, 43]

Las muestras se observaron en un microscopio óptico Primo Star de Carl Zeiss con una cámara Axio Cam ErC5s, este microscopio cuenta con objetivos de 10x, 40x, 50x y 100x (Figura 3. 17). Esto permitió tener una descripción visual sobre la estructura de los materiales formados en este trabajo (membranas porosas).

Las imágenes de los depósitos de material polimérico que se hicieron durante este trabajo se observaron con el objetivo de 100x y se capturaron con la cámara instalada en el microscopio y el software Zen 1.0.0.0. Carl Zeiss MicroImaging GmbH.

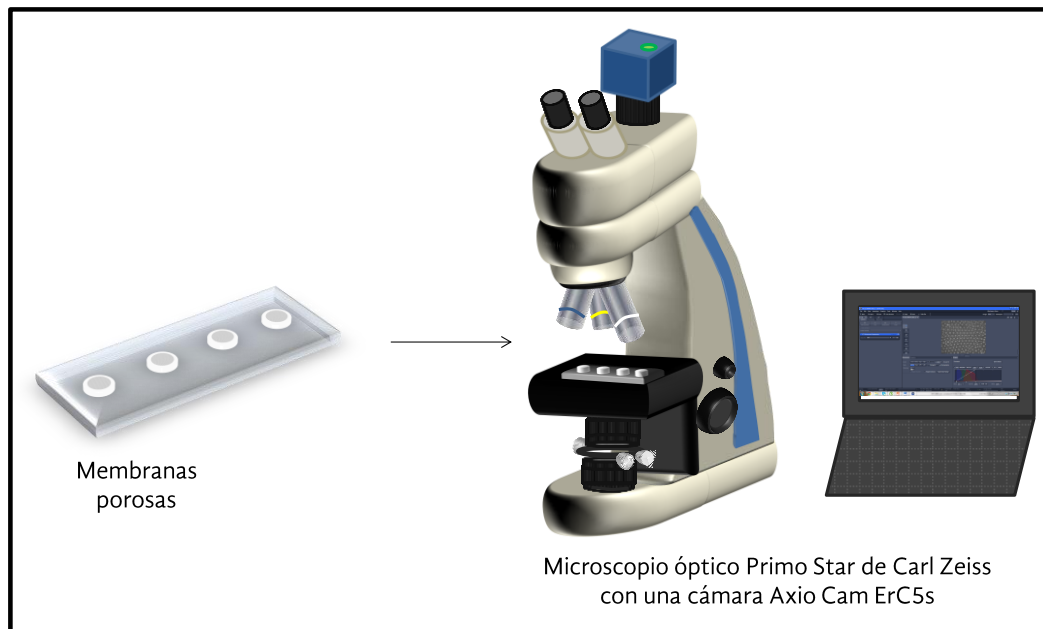


Figura 3. 17: Microscopio óptico

3.5.10. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica utiliza un haz de electrones para la obtención de imágenes amplificadas de la superficie de un objeto. La longitud de onda de los electrones es menor a la de



la luz visible por lo tanto los efectos de difracción ocurren en menores dimensiones y la amplificación obtenida es mayor que con la microscopía óptica. [18, 42, 44]

Se utilizaron trozos de cada una de las muestras de **Cel** extraídas, de la **MCC**, así como, la membrana formada o el cubreobjetos (en donde se encuentra la membrana adherida). Las muestras se colocaron sobre un portamuestras de aluminio al que se le adicionó un pedazo de cinta adhesiva conductiva de carbono para las muestras sin cubreobjetos o una gota de grafito coloidal en el caso de que la muestra estuviera adherida al cubreobjetos procurando cubrir toda la parte inferior del cubreobjetos con el fin de propiciar una mayor conductividad (Figura 3. 18).

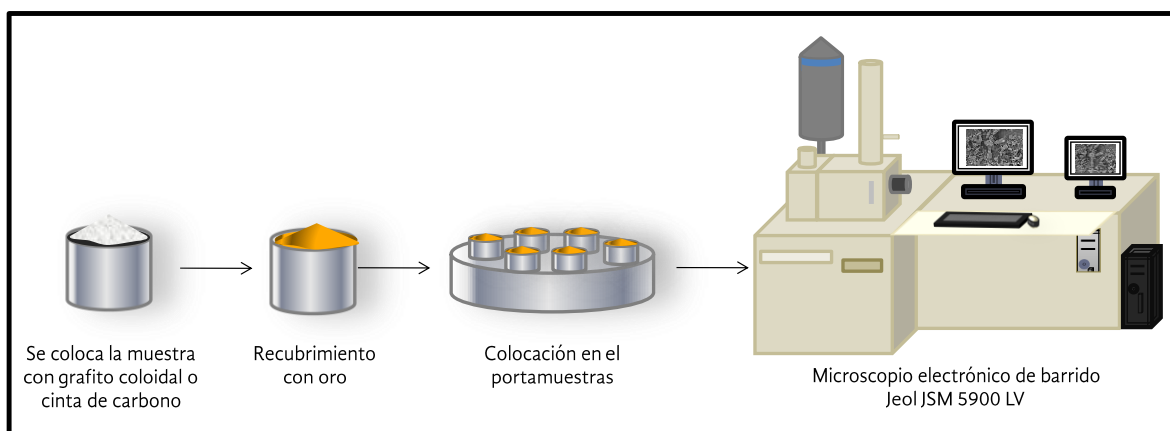


Figura 3. 18: Preparación de muestras para su observación en MEB.

Las muestras adheridas a los portamuestras fueron colocadas en un equipo para formar recubrimientos de iones al vacío Denton Vacuum LLC sputter coater, donde se recubrieron con oro para propiciar la conductividad del material a observar. Las muestras ya preparadas se colocaron en un Microscopio JSM 5900 LV (Jeol) donde se produjeron imágenes de alta definición utilizando un voltaje de 13-15kV y se observaron a 500x, 1000x, 2500x y 5000x (Figura 3.18).

Las imágenes de las membranas obtenidas se analizaron con el software Image J y posteriormente con el software MatLab, con la finalidad de evaluar el grado de ordenamiento por medio del coeficiente Gini.^[45-47]



3.5.11. Microscopía de Fluorescencia

La microscopía de fluorescencia se basa en la emisión de luz con una lámpara de una longitud de onda determinada, que sea capaz de excitar los fluorocromos ya sean naturales o impregnados por medio de tinciones en un organismo u objeto.^[43, 48]

Para la observación de la distribución de la **Cel** contenida en las membranas formadas por las mezclas poliméricas, fue necesario teñirlas con una solución de blanco de calcoflúor en agua con una concentración 0.5 mg/mL, la tinción se hizo sumergiendo la totalidad de la membrana en la solución durante 5 min (Figura 3. 19).^[49, 50]

Las membranas teñidas se observaron en un microscopio óptico invertido Axiovert 200 de Carl Zeiss con lámpara de fluorescencia y filtros 49 DAPI shift free EX G365, BSFT 395, EMBP 445/50, que cuenta con objetivos de 20x, 40x, 50x y 100x y una cámara AxioCam ICm1. Las imágenes se obtuvieron tanto con luz natural como con fluorescencia con el objetivo 20x y 40x mismas que se capturaron con la cámara y el software Axiovision Rel 4.8 (Figura 3. 19).

La cuantificación de las zonas con presencia de celulosa se hizo a través del análisis de imágenes binarias en el software Image J.

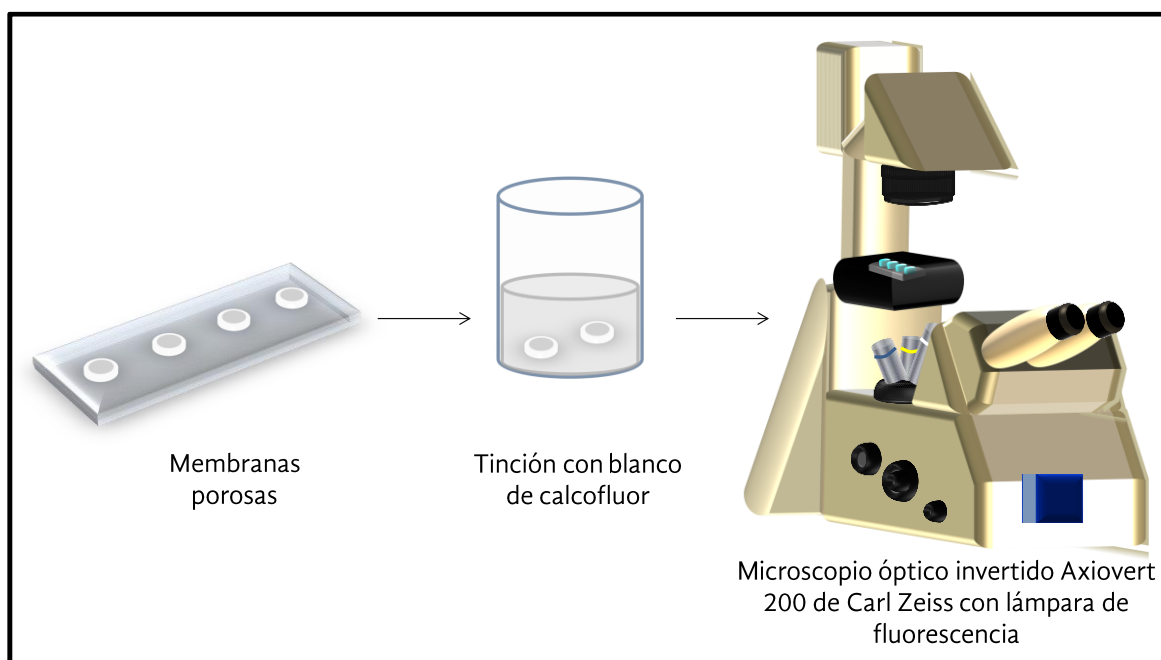


Figura 3. 19: Preparación de muestras para observación en microscopio de fluorescencia



3.5.12. Tensiometría

El análisis de la forma de una gota permite la medición del ángulo de contacto, así como la determinación de la energía superficial. El ángulo de contacto nos indica si la superficie a evaluar es hidrofóbica o hidrofílica.^[51] En el caso particular de las membranas porosas esto está directamente relacionado con su estructura.^[52]

Para la medición del ángulo de contacto estático de las membranas se utilizó un tensiómetro óptico Theta KSV (KSV Instruments) calibrado con una esfera de carburo de tungsteno grado 25 de 4.00025 mm. Las imágenes se analizaron a partir de un modelo de Young-Laplace con el software – Atenssion Theta software V. 4.1.0 (Copyright Biolin Scientific). Se colocó una membrana sobre el soporte del equipo y se ajustó la imagen, posteriormente se le hizo un depósito de 4 μL de agua sobre su superficie (Figura 3. 20), inmediatamente después se tomaron 20 fotografías, una por segundo. Estas mediciones se hicieron por triplicado.

Para analizar si la hidrofobicidad que presentaban las membranas era afín al modelo Wenzel o Cassie-Baxter, cada membrana se colocó a un ángulo de 20° , posteriormente se les depositaron 10 μL de agua sobre la superficie, posteriormente se les midió el ángulo de contacto como se mencionó anteriormente y se calculó la histéresis.^[53]

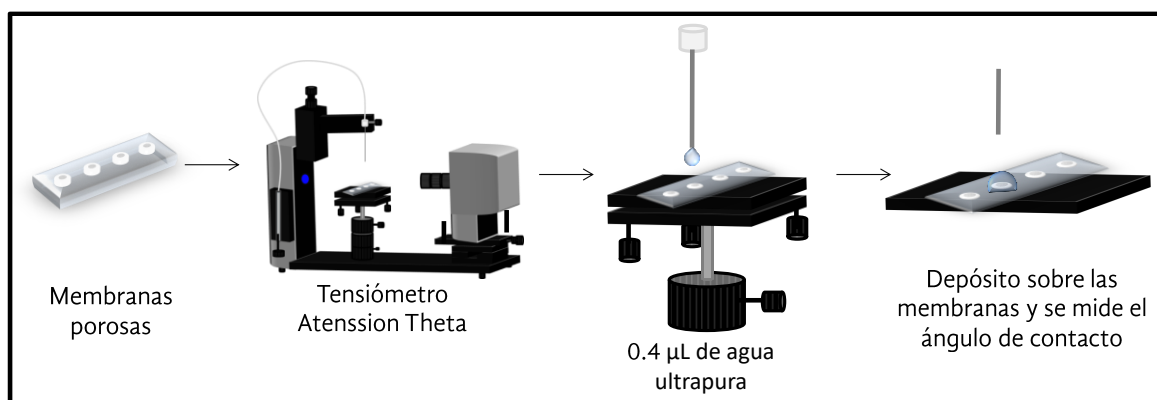


Figura 3. 20: Método de medición del ángulo de contacto en las membranas porosas.

3.5.13. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de los materiales se evalúa con la finalidad de conocer el efecto de la temperatura en el material y las posibles aplicaciones que este pueda tener.^[54]

Para evaluar la estabilidad térmica de las membranas porosas formadas en este trabajo, se colocaron dos membranas formadas con cada una de las mezclas y la de **PS** en un horno Thermo



durante una hora a 50 °C, 100 °C y 150 °C (Figura 3. 21), posteriormente se observaron los cambios estructurales en el MEB siguiendo la técnica descrita en el punto 3.5k.^[55]

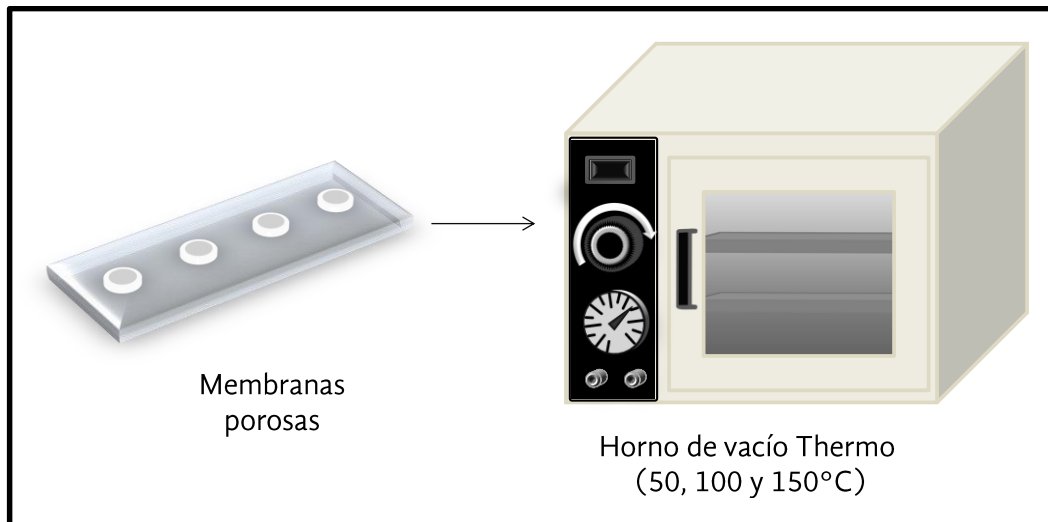


Figura 3. 21: Método de evaluación de la termoestabilidad de las membranas porosas



3.6. Literatura Citada

1. Chávez-Sifontes, M. and E.M. Domine, *Lignina, Estructura y Aplicaciones: Métodos de Despolimerización para la Obtención de Derivados Aromáticos de Interés Industrial*. Avances en Ciencias e Ingeniería, 2013. **4**(4): p. 31.
2. García-García, L., et al., *Obtención de celulosa microcristalina a partir del bagazo de la caña de azúcar*. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 2013. **4**(1): p. 8.
3. Sotzing, G., *Laboratory Manual: Polymer Characterization II. Polymer Program*. 2009, Storrs: University of Connecticut.
4. Stenzel, M.H. and C. Barner-Kowollik, *Practical Polymer Chemistry Poly3012 Lab Course Notes*. Vol. 1. 2003, Sydney, Australia: School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry. University of New South Wales.
5. Ek, R., et al., *Cellulose powder from Cladophora sp. algae*. Journal of Molecular Recognition, 1998. **11**(1-6): p. 263--265.
6. Siddhanta, A.K., et al., *Profiling of cellulose content in Indian seaweed species*. Bioresource Technology, 2009. **100**(24): p. 6669-6673.
7. Mihranyan, A., et al., *Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity*. International Journal of Pharmaceutics, 2004. **269**(2): p. 433-442.
8. Sun, X.F., et al., *Isolation and characterisation of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw*. Carbohydrate Polymers, 2004. **55**(4): p. 379-391.
9. Curvers, J., et al., *A continuous preconcentration/extraction method for organic trace analysis by capillary gas chromatography*. Chromatographia, 1984. **19**(1): p. 225-230.
10. Slayton, J., et al., *Solvent Minimization in the Continuous Liquid/Liquid Extraction of Aqueous Samples for Semivolatile Organics*, C.R. Laboratory, Editor. 1993, U.S. Environmental Protection Agency: EUA.
11. Billon, L., et al., *Tailoring Highly Ordered Honeycomb Films Based on Ionomer Macromolecules by the Bottom-Up Approach*. Macromolecules, 2009. **42**(1): p. 345-356.
12. Smallwood, I.M., *Handbook of Organic Solvent Properties*. 1, ed. 1. Vol. 1. 1996, Great Britain: Arnold. 362.
13. Masschelin-Kleiner, L., *Los Solventes*. Vol. 1. 2004, Santiago de Chile, Chile: Dirección de Bibliotecas Archivos y Museos, Centro Nacional de Conservación y Restauración.
14. Stenzel, M.H., *Formation of Regular Honeycomb-Patterned Porous Film by Self-Organization*. Australian Journal of Chemistry, 2002. **55**(4): p. 239-243.
15. Kasai, W. and T. Kondo, *Fabrication of Honeycomb-Patterned Cellulose Films*. Macromolecular Bioscience, 2004. **4**(1): p. 17-21.
16. Uraki, Y., et al., *Fabrication of honeycomb-patterned cellulose material that mimics wood cell wall formation processes*. Materials Science and Engineering: C, 2011. **31**(6): p. 1201-1208.
17. Hernández-Guerrero, M., et al., *Polystyrene comb polymers built on cellulose or poly(styrene-co-2-hydroxyethylmethacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films*. European Polymer Journal, 2005. **41**(10): p. 2264-2277.
18. McMahon, G., *Portable Instruments in the Laboratory*, in *Analytical Instrumentation*. 2007, John Wiley & Sons, Ltd. p. 177-197.
19. Silverstein, R.M., W. F.X., and K. D.J., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Vol. 1. 2005, New Jersey. USA: John Wiley & Sons.

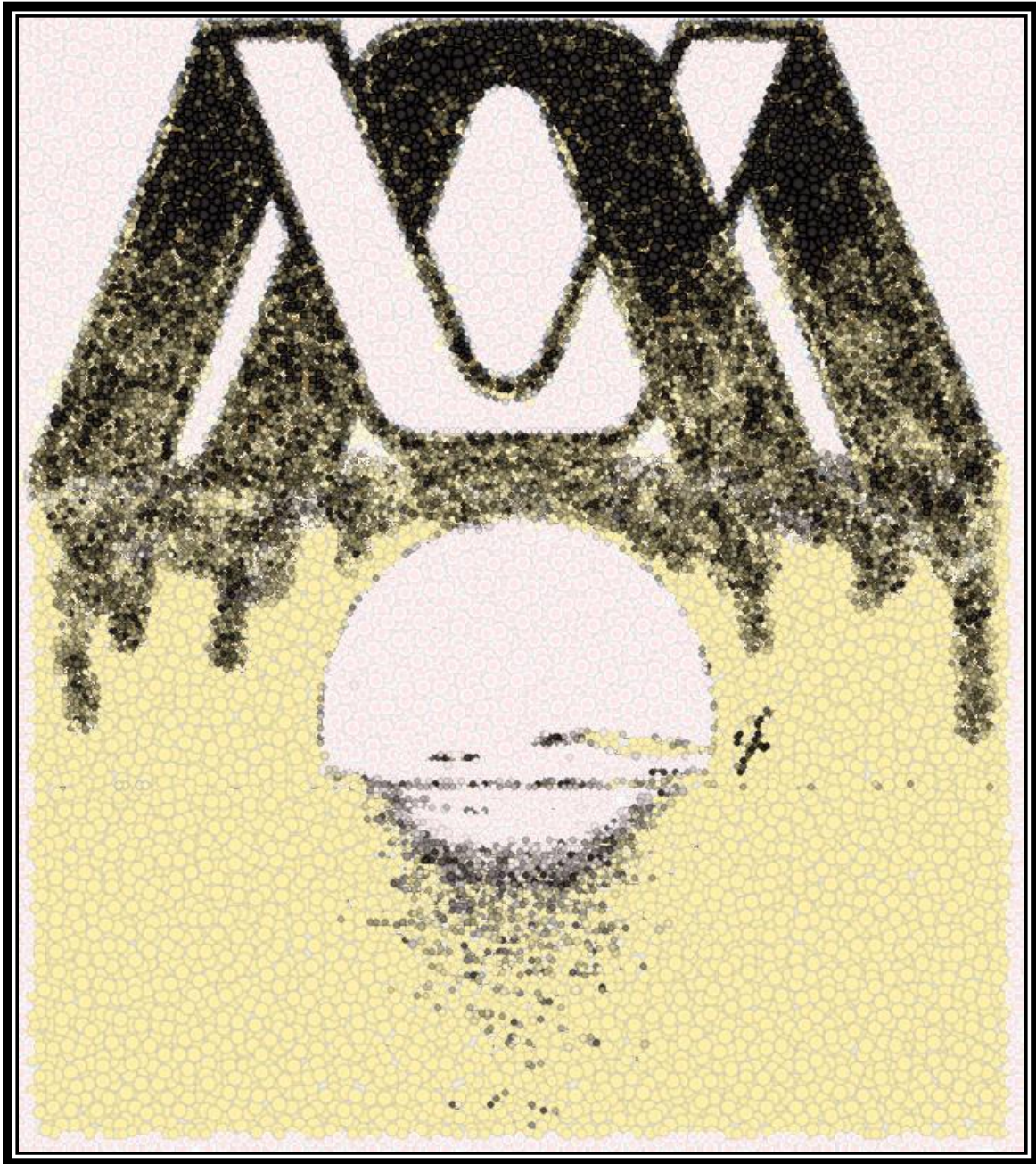


20. McMahon, G., *Spectrometric Instruments*, in *Analytical Instrumentation*. 2007, John Wiley & Sons, Ltd. p. 7-64.
21. Ciolacu, D., F. Ciolacu, and V.I. Popa, *Amorphous Cellulose – Structure and Characterization*. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2011. **45**(1-2): p. 9.
22. Chung, C., M. Lee, and E.K. Choe, *Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy*. *Carbohydrate Polymers*, 2004. **58**(4): p. 417-420.
23. Wade, L.G., *Organic Chemistry*. 2013, Boston: Pearson.
24. Andrew, E.R., *Magic Angle Spinning in Solid State n.m.r. Spectroscopy*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1981. **299**(1452): p. 505-520.
25. Vignon, M.R., et al., *Gelidium sesquipedale (Gelidiales, Rhodophyta). II. An Ultrastructural and Morphological Study*, in *Botanica Marina*. 1994. p. 331.
26. Maunu, S., et al., *13C CPMAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps*. *Cellulose*, 2000. **7**(2): p. 147-159.
27. Kealey, D. and P.J. Haines, *BIOS Instant Notes in Analytical Chemistry*. 2002: Taylor & Francis.
28. Ruland, W., *X-Ray Determination of Crystallinity and Diffuse Disorder Scattering*. *Acta Crystallographica*, 1961. **14**(11): p. 6.
29. Goikhman, A.S., et al., *X-ray diffraction determination of the degree of crystallinity of cellulose using a computer*. *Fibre Chemistry*, 1992. **24**(1): p. 80-85.
30. Park, S., et al., *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. *Biotechnology for Biofuels*, 2010. **3**(1): p. 1-10.
31. VanderHart, D.L. and R.H. Atalla, *Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR*. *Macromolecules*, 1984. **17**(8): p. 1465-1472.
32. Park, S., et al., *Measuring the crystallinity index of cellulose by solid state 13C nuclear magnetic resonance*. *Cellulose*, 2009. **16**(4): p. 641-647.
33. Teeäär, R., R. Serimaa, and T. Paakkari, *Crystallinity of cellulose, as determined by CP/MAS NMR and XRD methods*. *Polymer Bulletin*, 1987. **17**(3): p. 231-237.
34. James, R.W., *X-Ray Crystallography*. Vol. 1. 1961, New York, USA: John Wiley & Sons.
35. González Szwacki, N., Swacka T. , *Basic Elements of Crystallography*. Vol. 1. 2016, Massachusetts, USA: Pan Stanford Publishing.
36. Nieduszynski, I. and R.D. Preston, *Crystallite Size in Natural Cellulose*. *Nature*, 1970. **225**(5229): p. 273-274.
37. Lloyd, R.S., Joseph J. Kirkland, John W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. 3rd Ed. ed. Vol. 1. 2010, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.
38. Scott, R.P.W., *Principles and Practice of Chromatography*. Chrom-Ed Books Series, ed. R.P.W. Scott. 2003, USA: Reese-Scott Partnership.
39. Yanagisawa, M., I. Shibata, and A. Isogai, *SEC-MALLS analysis of cellulose using LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone as an eluent*. *Cellulose*, 2004. **11**(2): p. 169-176.
40. Shekhovtsova, T.N., Fadeeva V.I. , *Elemental Analysis*, in *Main Branches of Chemistry, Encyclopedia of Life Support Systems*. 2002, UNESCO: USA.
41. Fadeeva, V.P., V.D. Tikhova, and O.N. Nikulicheva, *Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers*. *Journal of Analytical Chemistry*, 2008. **63**(11): p. 1094-1106.
42. McMahon, G., *Imaging Instruments*, in *Analytical Instrumentation*. 2007, John Wiley & Sons, Ltd. p. 125-146.
43. Murphy, D.B., *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*. 2001, New York, USA: John Wiley & Sons.



44. Zhou, W., Wang L. Z., *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. 1 ed. 2007, New York, USA: Springer-Verlag New York. 522.
45. Demarco, G.C., *Manual de Economía*. 2004, Córdoba, Argentina: Asociación Cooperadora Facultad de Ciencias Económicas, Universidad Nacional de Córdoba.
46. Gau, H. and S. Herminghaus, *Ripening of Ordered Breath Figures*. Vol. 84. 2000. 4156-9.
47. Angus, S. and T. Davis, *Polymer Surface Design and Infomatics: Facile Microscopy/Image Analysis Techniques for Self-Organizing Microporous Polymer Film Characterization*. Vol. 18. 2002.
48. Organization, W.H., *The Microscope a Practical Guide*. Vol. 1. 1980, New Delhi, India: Regional office of South-East Asia.
49. Herth, W. and E. Schnepf, *The fluorochrome, calcofluor white, binds oriented to structural polysaccharide fibrils*. *Protoplasma*, 1980. **105**(1): p. 129-133.
50. Webster, J. and B.A. Stone, *Isolation, histochemistry and monosaccharide composition of the walls of root hairs from *Heterozostera tasmanica* (Martens ex Aschers.) den Hartog*. *Aquatic Botany*, 1994. **47**(1): p. 29-37.
51. Kwok, D.Y. and A.W. Neumann, *Contact angle measurement and contact angle interpretation*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999. **81**(3): p. 167-249.
52. Meiron, T.S., A. Marmur, and I.S. Saguy, *Contact angle measurement on rough surfaces*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. **274**(2): p. 637-644.
53. Amabili, M., et al., *Collapse of superhydrophobicity on nanopillared surfaces*. Vol. 2. 2017.
54. Merion, T.S., Marmur A., Saguy S.I. , *Thermal Decomposition of Polymers*. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, in *SFPE handbook of fire protection engineering.*, N.F.P. Association, Editor. 2002, National Fire Protection Association Boston, Mass.
55. Yabu, H., et al., *Preparation of Honeycomb-Patterned Polyimide Films by Self-Organization*. *Langmuir*, 2003. **19**(15): p. 6297-6300.

Sección 4



RESULTADOS Y DISCUSIONES



4. Resultados y Discusión

4.1. Muestras

4.1.1. Optimización de muestras experimentales

La limpieza de las algas y del **REA** es el primer paso para la adecuada extracción de la celulosa ya que es de gran ayuda eliminar los sólidos totales disueltos (TDS) de la muestra y así evitar interacciones poco favorables entre los iones impregnados en las muestras y los solventes u otros compuestos utilizados durante el proceso de extracción del agar.

a. Lavado

Durante el lavado de las algas **GEL**, se notó un incremento del pH en el agua, llegando a su punto máximo de 7.7 a las 24 h, así mismo, los TDS llegaron a su punto máximo de disolución con valores de 1.9 ppt. A partir de ese punto ambos parámetros fueron disminuyendo de forma acelerada durante las siguientes 50 h; sin embargo, no fue sino hasta la hora 120 que el sistema se empezó a estabilizar y en el caso de los TDS a mostrar lecturas cercanas a 0.0 ppt y por ende de conductividad eléctrica (CE) cercana a 0 mS ya que ambos parámetros están correlacionados (Figura 4. 1).

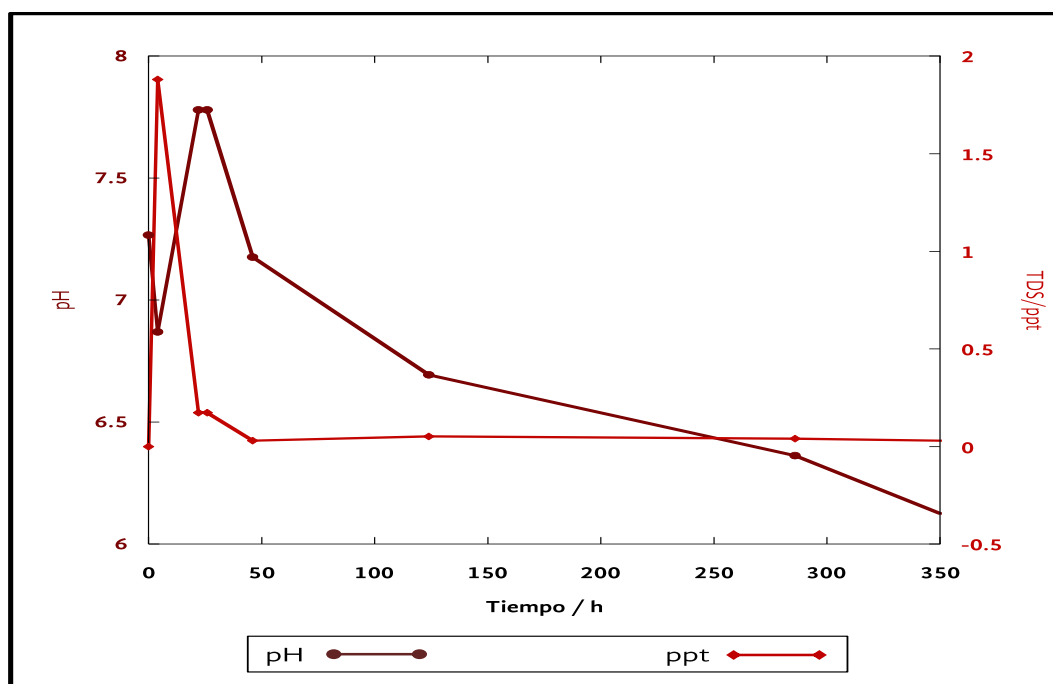


Figura 4. 1: Valores de pH y TDS medidos en las muestras de *Gelidium sp.* (GEL).



En cuanto a los residuos **REA**, los tiempos de lavado fueron más largos ya que durante el proceso de extracción de ficocoloides, las muestras adquieren una mayor cantidad de componentes provenientes del mismo, éstos se adhieren a los desechos por la acción del agar residual y su liberación comienza después de las 250 h, donde se observa que el pH se neutraliza y los TDS llegan al punto máximo de saturación (0.5 ppt). A partir de ese punto ambos parámetros van disminuyendo hasta estabilizarse en pH 7, 0.1 ppt (Figura 4. 2) y de 0.05 mS de CE.

Al colocar el **REA** en agua ultradesionizada, ésta comienza a penetrar dentro de la malla del residuo, suavizando el material y secuestrando componentes como sales y calcitas de este, que afectarían el proceso de análisis de la composición de las muestras, así como la extracción de celulosa.

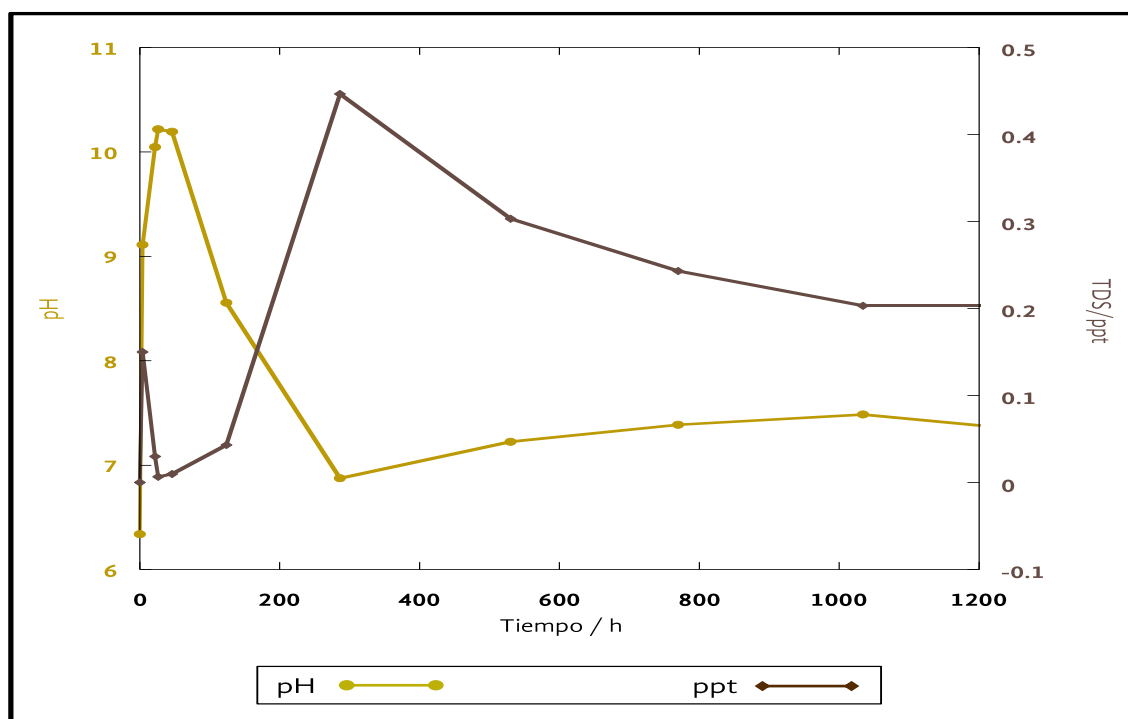


Figura 4. 2: Valores de pH y TDS medidos en las muestras de residuos de la extracción del agar (**REA**).

4.1.2. Caracterización y composición de las muestras

Se logró determinar la estructura y composición de **GEL** y **REA** por medio de tres técnicas espectroscópicas; espectroscopía por infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN)



en sólido ^{13}C y difracción de rayos X (DRX). Adicionalmente se hizo el análisis elemental para conocer la constitución de cada una de las muestras experimentales. Estas pruebas también se aplicaron a los estándares **MCC**, **ACel** y **LA** para comprobar la presencia de la primera y la ausencia de la segunda en las muestras experimentales.

a.- Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT - IR)

En el espectro de la muestra de lignina alcalina (**LA**) es posible identificar la banda característica del estiramiento del enlace O-H en la región de 3373 cm^{-1} ; las bandas ubicadas en 2939 y 2844 cm^{-1} pertenecen al estiramiento de los enlaces C-H de los metilos y metileno; los estiramientos del anillo aromático de los fenilos se observan en 1588 y 1504 cm^{-1} ; las vibraciones producidas por el anillo aromático del metilo se distinguen en 1459 y 1420 cm^{-1} , en 1358 cm^{-1} se identifica la señal de estiramiento del fragmento que incluye al carbono anomérico del siringilo; por último se identifican las señales de vibración de los enlaces C-O del siringilo en 1207 , 1133 cm^{-1} , mientras que en 1038 y 847 cm^{-1} se observan las vibraciones de C-O de otros alcoholes y éteres alifáticos (Figura 4. 3).^[1-3]

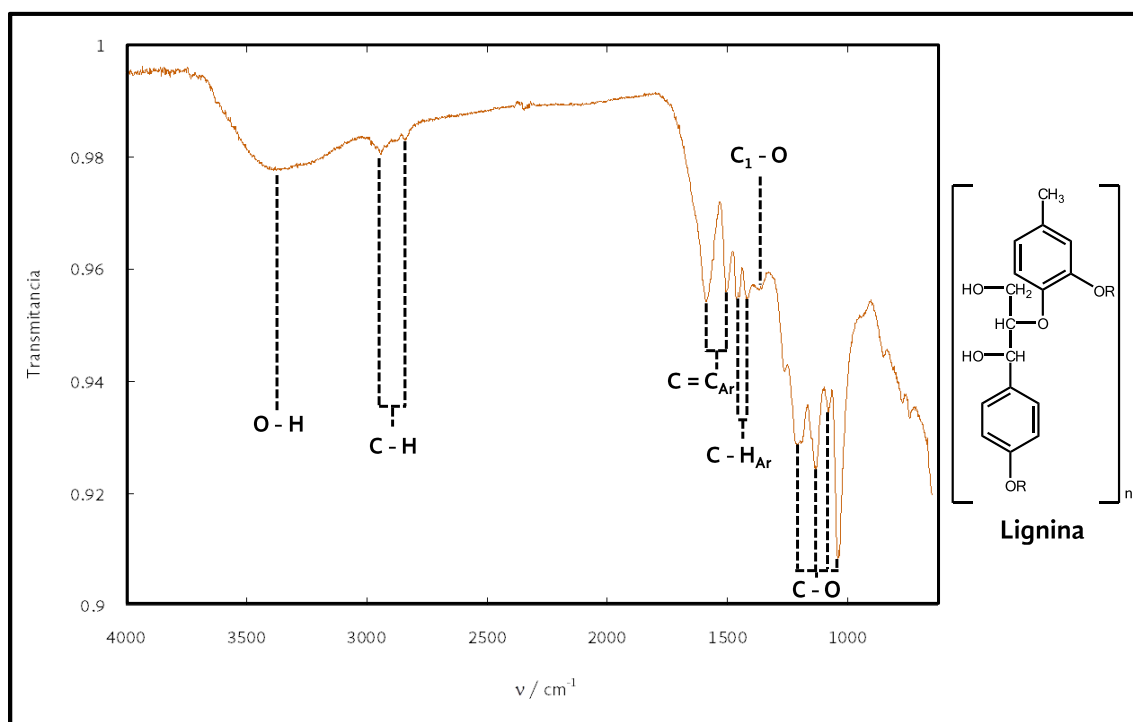


Figura 4. 3: Espectro de FT – IR con ATR-P, 128 barridos de Lignina alcalina (**LA**).



El espectro de FT-IR obtenido de la celulosa microcristalina (**MCC**) presenta la banda relacionada con el estiramiento de los grupos hidroxilo en 3341 cm^{-1} .^[4, 5] Los enlaces C-H se observan en los 2941 y 2887 cm^{-1} , de manera análoga a lo observado para la anhidroglucosa;^[5-7] el agua adsorbida por la celulosa se observa a través de la deformación en el plano de los enlaces O-H en los 1639 cm^{-1} ; ^[4, 8] la vibración de los sobretonos de los enlaces del grupo metileno en los 1423 y en 1314 cm^{-1} ; en 1367 cm^{-1} se encuentra la deformación en el plano de los enlaces C-H;^[5-7] así mismo el sobretono de los enlaces O-H se puede ver en el espectro por la deformación en el plano de sus enlaces en los 1335 y en 1203 cm^{-1} ;^[9] también en el espectro se identifica el puente del grupo éter (C-O-C) por medio del movimiento de estiramiento asimétrico de sus enlaces en los 1161 y 1107 cm^{-1} ; ^[5-7] adicionalmente, el espectro muestra las vibraciones simétricas de los enlaces C-O pertenecientes a los alcoholes primarios en los 1056 cm^{-1} ; ^[4, 6-9] el enlace del carbono anomérico de la anhidroglucosa presenta una deformación fuera del plano asimétrico que está relacionada con la unión 1-4 β glucosídico y se observa en los 898 cm^{-1} (Figura 4.4).^[4, 5, 7]

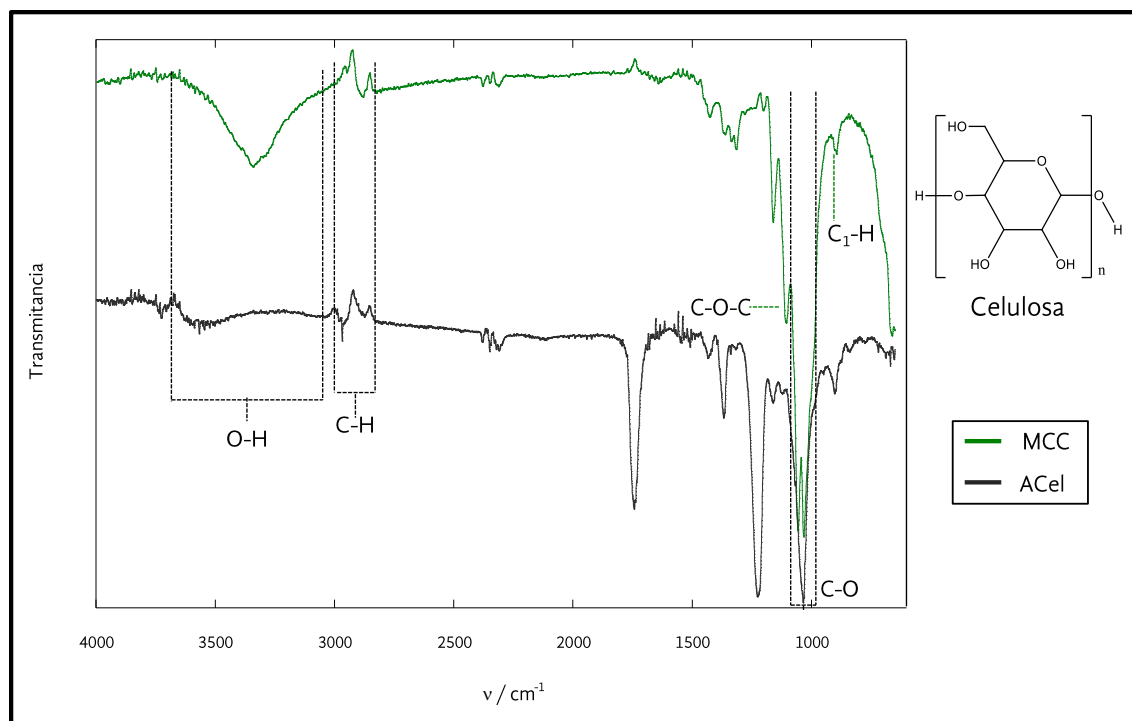


Figura 4. 4: Espectros de FT – IR con ATR-P, 128 barridos de celulosa microcristalina (**MCC**) y acetato de celulosa (**ACel**).



El espectro de FT-IR del acetato de celulosa (**ACel**) muestra en los 3557 cm^{-1} el estiramiento de los enlaces O-H remanentes y probablemente de un poco de humedad del medio;^[6, 9] los enlaces de las cadenas alifáticas y del grupo metileno se observan en los 2963 y 2877 cm^{-1} ;^[5-7] el carbonilo del grupo éster (C=O) se observa en 1742 cm^{-1} debido al movimiento de estiramiento;^[4, 6] los movimientos de deformación en el plano de los enlaces O-H pertenecientes al agua adsorbida y a los O-H residuales se observan en los 1645 cm^{-1} ;^[4, 8] la vibración de los enlaces del grupo metileno se manifiesta con un sobretono en los 1430 cm^{-1} , adicionalmente se tiene la flexión del grupo $\text{CH}_3\text{-COO-Cel}$ en 1368 cm^{-1} .^[7] En 1224 cm^{-1} los enlaces de C-O pertenecientes al grupo acetilo presentan un estiramiento evidenciado por una banda pronunciada; el fragmento de éter (C-O-C) muestra dos estiramientos en 1161 y 1126 cm^{-1} ;^[5-9] los enlaces de alcoholes primarios tienen un estiramiento en los 1069 cm^{-1} ;^[4, 6-9] los estiramientos asimétricos de los enlaces C-O pertenecientes al pirano se observan en los 1033 cm^{-1} y la flexión del fragmento del carbono anomérico relacionado con el enlace 1-4 β glucosídico se observa en los 901 cm^{-1} (Figura 4. 4).^[6, 7]

En cuanto al espectro del alga *Gelidium sp.* (**GEL**), centrada en 3363 cm^{-1} se presenta la banda ancha de estiramiento de enlaces O-H, estos enlaces están directamente relacionados con la presencia de celulosa, agarosa, almidón floridiano (polisacárido de reserva en las algas rojas)^[10-12] además de la posibilidad de humedad. En 2979 y 2882 cm^{-1} se encuentran las bandas de estiramiento de los enlaces C-H relacionadas principalmente con los grupos CH_2 de cadenas alifáticas y CH de los azúcares presentes;^[13] las bandas de 1774 cm^{-1} aparecen debido al estiramiento de C=O de los enlaces éster del ácido D-glucarónico y del ácido pirúvico constituyentes de la agarpectina;^[14] en 1684 cm^{-1} se ubica la banda relacionada con el estiramiento simétrico de los grupos alquenos que conforman a las ficocianinas;^[15] los grupos carboxilo pertenecientes a los ácidos D-glucarónico y pirúvico que se encuentran en la agarpectina se pueden identificar en FT-IR, por sus movimientos de estiramiento en las bandas de 1645 cm^{-1} .^[13] La banda de 1635 cm^{-1} pertenece a las flexiones de las moléculas de agua adsorbidas en la muestra y de grupos O-H de alcoholes;^[14] en los 1559 y 1540 cm^{-1} se observan las flexiones de los grupos amino correspondientes a las ficobiliproteínas;^[16, 17] los enlaces aromáticos que tienen las moléculas de celulosa, agar, almidón floridiano, etc. vibran en los 1525 cm^{-1} ;^[18] las flexiones de los grupos C-H alifáticos, así como los enlaces éster sulfato pertenecientes a los sulfolípidos se manifiestan con flexiones cerca de los 1443 cm^{-1} ;^[18, 19] los movimientos vibracionales en 1426 cm^{-1} corresponden a las flexiones de los grupos CH_2 ;^[5, 7] en



los 1406 cm^{-1} se observan los movimientos vibracionales de los enlaces C-N relacionados con los compuestos nitrogenados correspondientes a proteínas; ^[16, 17] en los 1153 cm^{-1} se proyecta la banda correspondiente con las vibraciones de los grupos éster sulfonato (S=O) que forman parte de los sulfolípidos y de los galactanos sulfonatados (C-S-O) y sulfatados del agar (O-S-O); ^[13, 19] el éster sulfatado (S-O) del sulfolípidos vibra en los 1048 cm^{-1} . ^[19] La flexión del grupo C-O-C de la 3,6 anhidrogalactosa del agar se observa en la banda que se encuentra a los 931 cm^{-1} ; así mismo el esqueleto aromático, particularmente los enlaces β -D galactosa vibran en los 892 cm^{-1} ; ^[14] en los 878 cm^{-1} los enlaces C-O presentan movimientos vibracionales, estos enlaces corresponden a los carbonatos (CO_3) que son parte del exoesqueleto del alga; ^[11] en los 788 cm^{-1} se puede observar la banda perteneciente al estiramiento de los enlaces Si-C pertenecientes a los silicatos que contienen las diatomeas y otros organismos ajenos a **GEL**; ^[13] por último en los 739 y 712 cm^{-1} se ve la banda de flexión del fragmento glicosídico del agar y del almidón floridiano (C-O-C) (Figura 4. 5). ^[12, 17]

En el **REA**, al igual que en **GEL** se observa en 3357 cm^{-1} la banda relacionada con los estiramientos de los enlaces de los grupos hidroxilo de moléculas como celulosa, agar y almidón floridiano y agua presente en la muestra; ^[12] en 2979 y 2887 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento de los enlaces C-H de las cadenas alifáticas. ^[12, 15] En los 1684 cm^{-1} se distinguen los grupos C=O presentes en las ficobiliproteínas, mientras que en los 1669 y 1662 cm^{-1} se identifican las bandas relacionadas con los enlaces C=C de los alquenos que componen a las ficocianinas pero también se ven los grupos C=N que son parte de los compuestos nitrogenados de las ficobiliproteínas. ^[16] La banda del estiramiento de los enlaces del grupo carboxilo (C=O) de amida se observa en los 1645 y 1617 cm^{-1} , este grupo funcional forma parte de los ácidos D-glucarónico y pirúvico, que son constituyentes de la agaropectina; al igual que en el **REA** el agua se observa por la flexión de los enlaces O-H en los 1635 cm^{-1} ; ^[14] las vibraciones de los enlaces amino y amida (N-H) de las ficobiliproteínas se observan en los 1540 cm^{-1} ; así como los estiramientos en los enlaces C-N en 1416 cm^{-1} , que confirman la presencia de compuestos nitrogenados correspondientes a proteínas. ^[15-17] los sobretonos de los grupos hidroxilo se observan a través de las flexiones en 1333 y 1204 cm^{-1} ; ^[5, 7, 17, 18] en los 1155 cm^{-1} se observan las bandas de la vibración de los ésteres sulfonatos de los galactanos sulfatados que se encuentran en el agar y en los sulfolípidos; ^[13, 19] los enlaces C-O relacionados con el anillo del pirano presentan estiramientos en los 1054 cm^{-1} ; ^[5, 7] los estiramientos registrados en los 1035 y 1024 cm^{-1} pertenecen a los enlaces C-O presentes en todos los carbohidratos. ^[17] La banda relacionada



con el puente C-O-C del enlace 1-4 β glucosídico, es decir, el fragmento del carbono anomérico presenta una flexión en 905 cm^{-1} ;^[18] los carbonatos tienen un movimiento de flexión que se identifica con una banda en los 873 cm^{-1} ; existe una banda en los 798 cm^{-1} que se relaciona con el estiramiento de los enlaces relacionados con los silicatos (Si-C) que pertenecen a organismos ajenos a la muestra, por ejemplo, diatomeas.^[13] Por último en los 712 cm^{-1} se observa la banda relacionada con las flexiones del puente del enlace glucosídico del agar y del almidón floridiano (Figura 4.5).^[17]

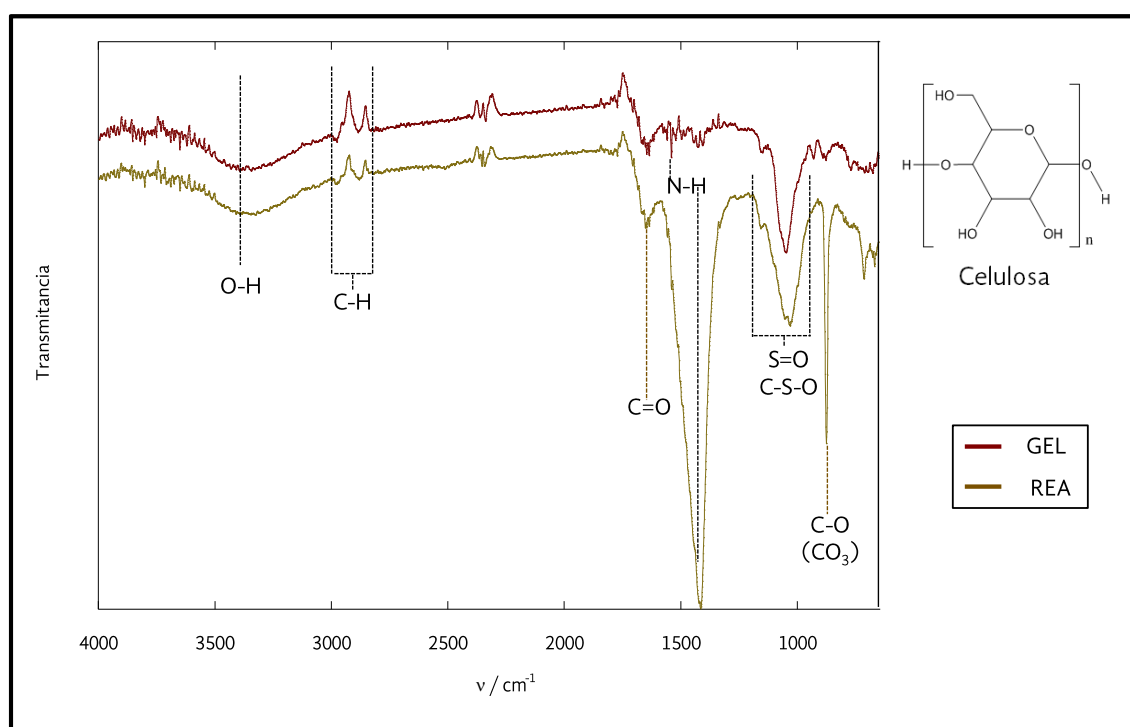


Figura 4. 5: Espectros de FT – IR con ATR-P, 128 barridos de *Gelidium sp.* (**GEL**) y residuos de extracción de agar (**REA**).

En la muestra de **REA** se puede identificar al carbono anomérico, así como a las bandas características de la celulosa, sin embargo, adicional a estas bandas, existen otras que evidencian la presencia de otros productos e impurezas. Entre ellos, se encuentran las bandas que corresponden a aminos de los grupos proteicos contenidos,^[20] así como carbonatos (calcita) y silicatos. La presencia de calcita en el **REA** es atribuida al exoesqueleto calcáreo que protege al talo de las algas rojas en su hábitat natural.^[11, 21]



b.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En el espectro CP-MAS RMN ^{13}C de **LA**, se pueden apreciar las señales pertenecientes a los carbonos de anillo del guaiacil-propano, que es la unidad repetitiva de la lignina, que al numerarlos de la forma tradicional se observa que los desplazamientos químicos (δ , ppm) ubicados en 149 ppm pertenecen al carbono cuaternario C3 que va enlazado con un grupo éter ligado a otra cadena de carbonos (OR).^[22-25] En 146 ppm está la señal del carbono cuaternario C4, que se enlaza con un OR,^[23, 24] el otro carbono cuaternario que se encuentra en el anillo aromático, es decir, el C1 tiene su desplazamiento en 131 ppm,^[23-26] los carbonos terciarios C6, C5 y C2 del anillo del guaiacil se ubican en 121, 119 y 111 ppm respectivamente.^[22, 23, 25] Adicionalmente se puede observar la señal del carbono terciario ligado al anillo y a un grupo hidroxilo (C7) en 71 ppm,^[26-28] éste a su vez está unido al carbono terciario (C8) que conecta con el grupo éter y que se desplaza hasta 87 ppm,^[22, 23, 26] por último está el carbono secundario ligado a un hidroxilo (C9) en 60 ppm (Figura 4. 6).^[24, 25]

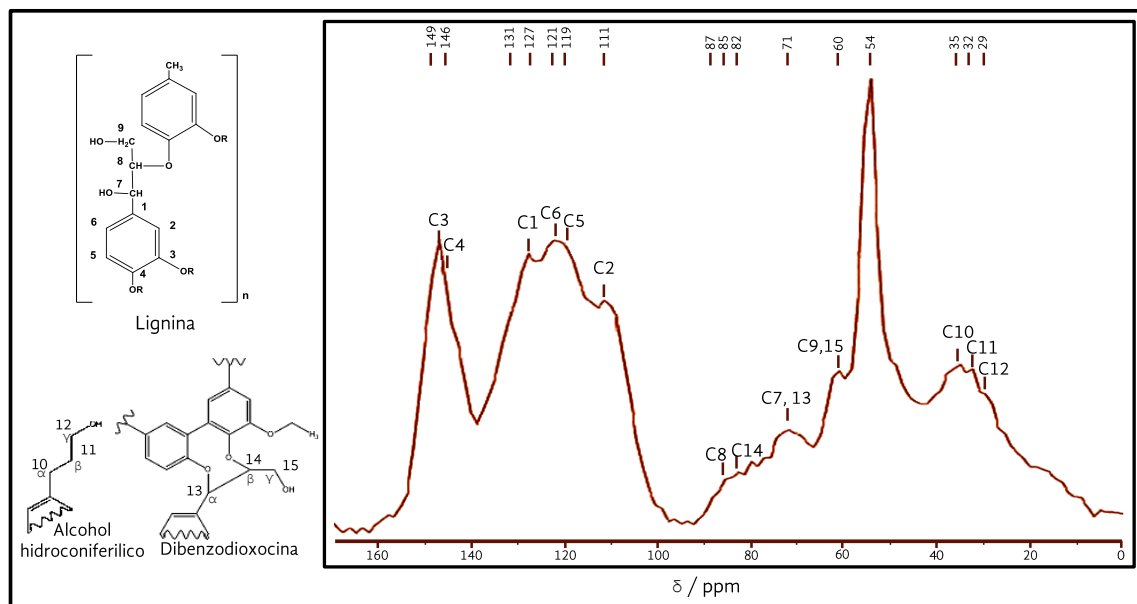


Figura 4. 6: Espectro de CP-MAS RMN ^{13}C de **LA**.

En la muestra de **LA** también existen fracciones derivadas de su extracción de los cuales, se pueden identificar algunos de los carbonos pertenecientes a estas. Entre los carbonos identificados en el espectro para las fracciones de la **LA** se encuentran C10, C11 y C12, que



pertencen a los carbonos secundarios α , β y γ del alcohol coniferílico con desplazamientos en 35, 32, 29 ppm respectivamente,^[22, 23, 27, 29] asimismo los carbonos terciarios α , β y el carbono secundario γ de la dibenzodioxocina (C13, C14 y C15) que denotan sus señales en 71, 82 y 60 ppm respectivamente (Figura 4. 6).^[24, 26] También se encuentran algunas señales de los carbonos α , β y γ pertenecientes al β -aril-éter (β -O-4) en 85, 54 y 71 ppm^[24, 27, 28] y los carbonos α , β y γ de la fracción β -1 en 77, 71 y 48 ppm respectivamente (Ver anexo 2).^[22, 24, 29, 30]

El espectro de ^{13}C CP-MAS RMN de la **MCC** muestra las señales correspondientes a los seis átomos de carbono de la anhidroglucosa, unidad repetitiva de la celulosa en los desplazamientos químicos (δ , ppm) entre 110 y 60 ppm. Siguiendo la numeración convencional de los átomos de carbono, las señales asignadas son las siguientes: en 110-100 ppm el C1 es el que aparece a campo más bajo, debido a el acoplamiento de éste con dos átomos de oxígeno como grupos –OR, la señales de 90-80 ppm se asignaron al C4 (carbón terciario con un –OR), el conjunto de resonancias en 78 – 70 ppm se atribuyó al C5, carbono terciario con un –CH₂OH y un –OR, C2 y C3 ambos carbonos terciarios con un hidroxilo como sustituyente y finalmente en 68 – 60 ppm la señal correspondiente al C6 (Figura 4. 7).^[31-33]

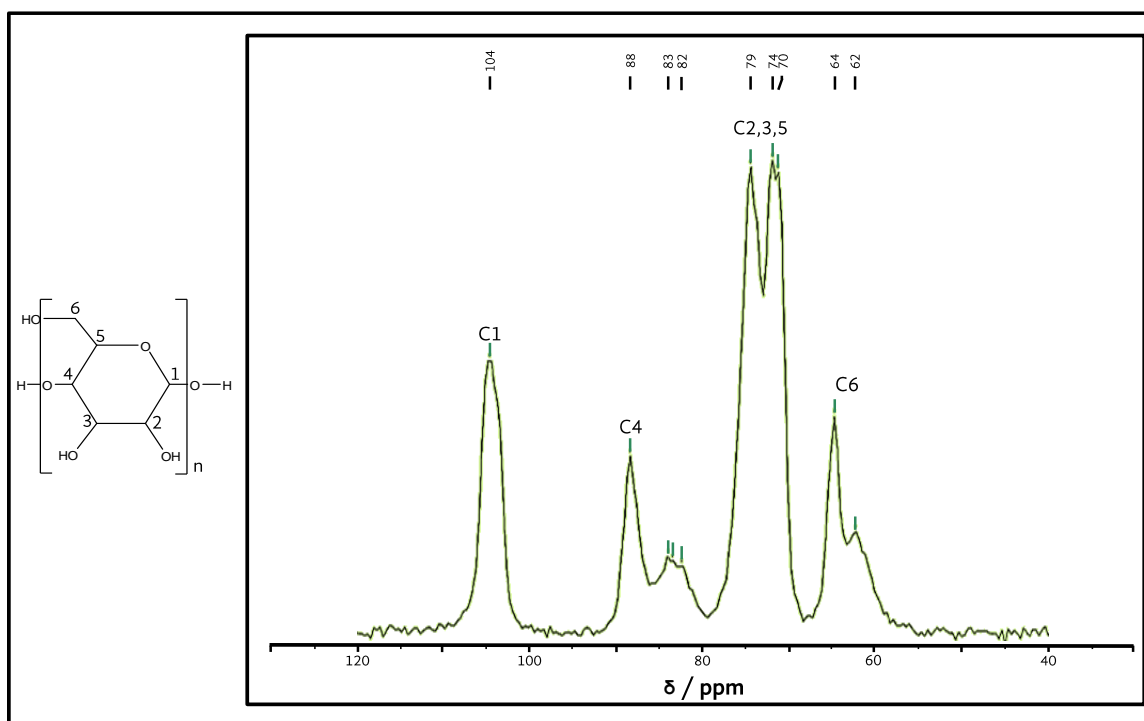


Figura 4. 7: Espectro de CP-MAS RMN ^{13}C de la **MCC**.



Por medio de esta técnica es posible observar las contribuciones tanto cristalina (α) como amorfa (β) de la celulosa que se encuentra en la muestra dependiendo de los desplazamientos de los carbonos. En el caso de la **MCC** se observan desplazamientos en 82.5, 71.9, 71.3 y 64 ppm que corresponden a los carbonos de la celulosa α ;^[14, 34] adicionalmente los desplazamientos 104.9, 88.5, 71.9, 71.3 y 64.7 ppm han sido ampliamente estudiados y corresponden a la celulosa β .^[18, 35-38] También fue posible identificar algunas fracciones de celulosa II y celobiosa contenidas en la muestra de **MCC** debido a que presentan sus desplazamientos en 88.5 y 62.3 ppm para la celulosa II^[18, 34] y 104.9 y 83.6 ppm para la celobiosa^[14] (ver anexo 2).

En el espectro de **GEL** son claramente identificadas las señales anteriormente descritas para la unidad monomérica de la celulosa (anhidroglucosa),^[36] esto debido a que parte de la pared celular del alga contiene celulosa, adicionalmente, esta alga tiene una gran cantidad de agar en su pared celular interna.^[11] El agar es un biopolímero constituido por la unidad monomérica anhidrogalactosa y en un espectro de RMN muestra sus señales en zonas muy cercanas a las de la anhidroglucosa debido al gran parecido en sus estructuras. Sin embargo, se pueden observar las siguientes diferencias: la más notoria la observamos en el carbono anomérico de la anhidrogalactosa (C1_c) ya que el desplazamiento da origen a una señal adicional a la del C1_a de la anhidroglucosa, misma que se puede distinguir entre las 102 y 101 ppm.^[33, 39] También se puede identificar un desplazamiento adicional entre las 100 - 94 ppm, que nos indica la presencia del carbono anomérico del almidón floridiano (C1_d). Particularmente las señales en **GEL** de los carbonos 2, 3 y 5 por su ubicación en los 74.4 y 70.4 ppm están más relacionadas con la presencia de agar y carragenanos que con la celulosa debido a las grandes cantidades de compuestos gelificantes que posee el organismo en su estado natural; esto mismo sucede con el C6 ubicado en 62.4 ppm (Ver anexo 2).^[33, 39, 40] Adicionalmente a las señales de la celulosa, el agar y los carragenanos se encuentran las siguientes señales: en 180-165 ppm (C7) se observa una señal, la cual se atribuye al grupo éster carbonilo que es un constituyente de los lípidos del alga, pero también se encuentran los carbonilos terminales e intermedios de los fragmentos proteicos.^[31, 33] Las señales de baja intensidad entre 160 – 110 ppm se atribuyen a los carbonos aromáticos que forman el material proteico de las algas, C8-C9.^[41] Otras señales características de la sustitución del carbono *alfa* con cadenas laterales en fragmentos proteicos están traslapadas dentro de la región de 70 – 45 ppm, sin embargo, es posible ver algunas señales alrededor de las 55 ppm (C10).^[31, 33] Por último las señales que se observan entre 45-8 ppm (C9) pertenecen a carbonos alifáticos primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios (Figura 4. 8_a).^[31, 41, 42]



Como se mencionó anteriormente, las señales descritas con respecto a las proteínas conforman el 25% del material contenido en las algas.^[17, 31, 42]

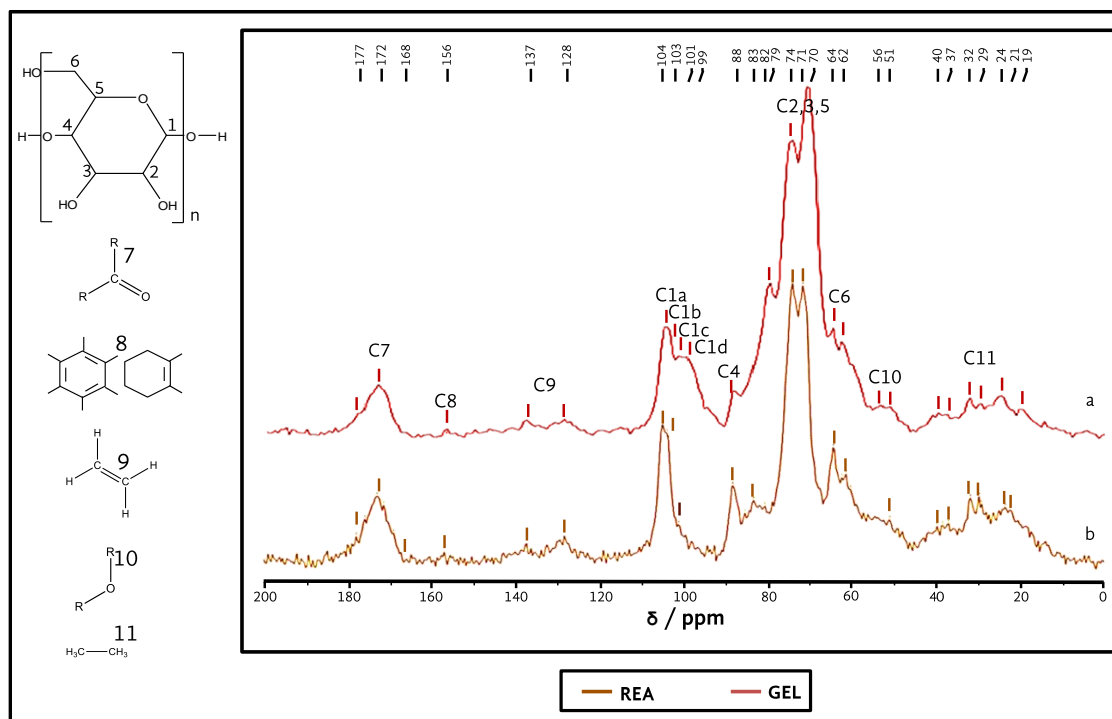


Figura 4. 8: Espectros de RMN de ^{13}C de a) **GEL** (rojo) y b) **REA** (café).

En cuanto al **REA** podemos observar que el espectro de RMN obtenido tiene desplazamientos similares a los de la muestra de **GEL** con la excepción del carbono anomérico perteneciente al agar (C1a), además, aparece una pequeña señal en las 103 ppm que está relacionada con el carbono anomérico del galactopirano evidenciando la presencia de trazas de agarosa (Ver Anexo 2). Así mismo al solo tener trazas de agarosa se puede corroborar fácilmente la presencia de celulosa en los carbonos C2 al C6 y algunas proteínas (Figura 4. 8).^[31, 33, 41]

Podemos destacar que en los espectros obtenidos de todas las muestras estándar existe un contraste evidente entre las señales de lignina (150 – 100 ppm) y las de las demás muestras en donde sus principales desplazamientos están entre 120 – 60 ppm, con ello podemos descartar la presencia de lignina en las muestras tanto de algas, como del **REA**.



c.- Difracción de Rayos X (DRX)

Con el apoyo de los difractogramas obtenidos tanto para **MCC**, así como del residuo **REA**, se determinaron las fases cristalinas de las muestras, evidenciando, en el caso del **REA** la presencia de materiales compuestos por CaCO_3 contenidos en la muestra.

El difractograma presentado en la Figura 4. 9 muestra los patrones de difracción correspondientes a la **MCC** con los picos localizados en 15.2 , 16.4 , 22.6 y 34.6° de 2θ , estos picos se observan debido a la mayor reflexión obtenida en los planos de la **MCC** dada por los índices de Miller $[h k l]$, $[1 0 1]$, $[1 0 \bar{1}]$, $[0 0 2]$,^[43-46] y el plano diatrópico $[0 4 0]$ (Ver anexo 3).^[47, 48] El plano paratrópico $[0 0 2]$ típico de la celulosa cristalina, es el pico más prominente debido a que es el plano que más se repite en la estructura cristalina. Adicionalmente se pueden identificar los picos fusionados $[1 0 1]$ y $[1 0 \bar{1}]$ junto con el pico $[0 4 0]$.^[49, 50]

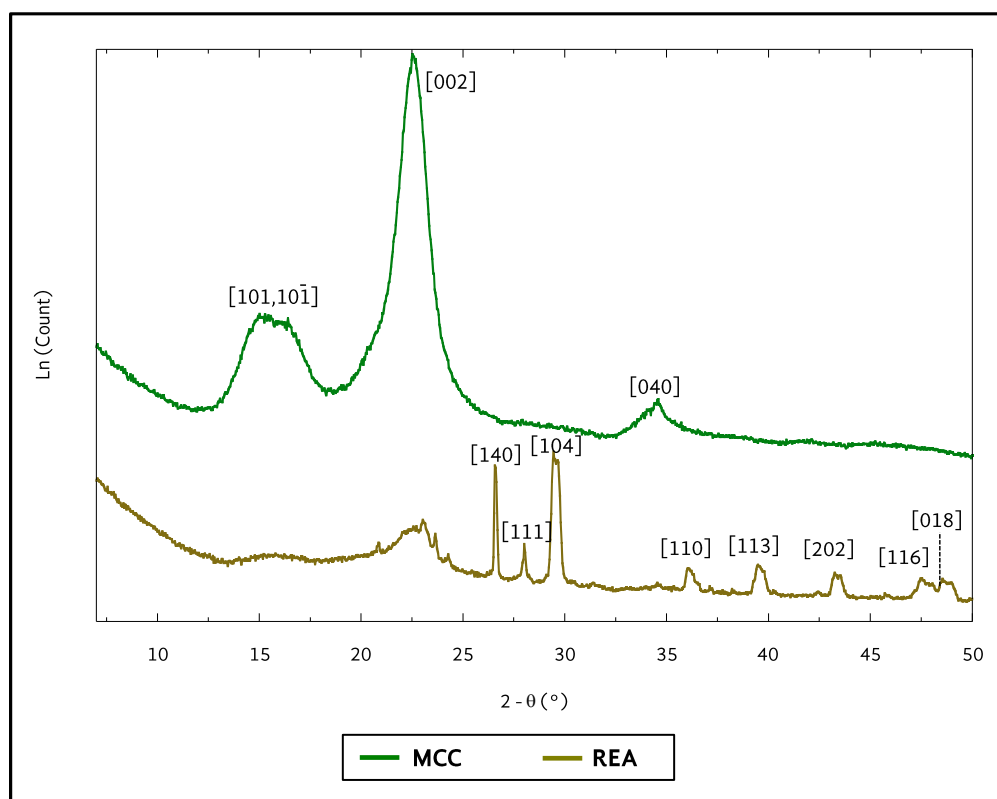


Figura 4. 9: Difractograma de **MCC** y **REA** obtenidos por DRX.

En la Figura 4. 9 del difractograma de **REA** adicionalmente a los planos $[1 0 1]$, $[1 0 \bar{1}]$ y un pico débil en el plano $[0 4 0]$ descritos para la **MCC** ^[47, 49, 50] también es posible observar picos en



23.0, 29.4, 31.5, 36.0, 39.4, 43.2, 47.5 y 48.5° de 2θ , mismos que corresponden a los planos [0 1 2], [1 0 4], [0 0 6], [1 1 0], [1 1 3], [2 0 2], [0 1 8] y [1 1 6], característicos de las calcitas, que son minerales formados por carbonato de calcio.^[12, 51, 52] En el difractograma de **REA** se ubican picos en 21.0, 23.4, 26.2, 31.2, 36.2, 37.3, 41.2 y 45.9° de 2θ con sus respectivos planos en [1 1 0], [0 2 0], [1 1 1], [0 1 2], [1 0 2], [0 3 1], [2 1 1] y [2 2 1], identificados como aragonita, que es un polimorfo del CaCO_3 .^[12, 20, 51, 52] Por último es posible observar la presencia de vaterita, que al igual que la aragonita y la calcita es un mineral formado por carbonato de calcio, pero su cristalización es diferente a las dos anteriores por lo que los planos de ésta última se observan en [0 0 6], [1 1 0], [1 1 3] y [3 0 6] (Ver anexo 3).^[52, 53] Todos estos planos son atribuidos al material calcáreo provienen del exoesqueleto de **GEL**, arena, residuos coralinos, diatomeas, entre otros que va adquiriendo en el proceso de cosecha y secado por parte de los recolectores. Las evidencias experimentales de DRX de estos polimorfos del CaCO_3 confirman la presencia de las impurezas que previamente fueron identificadas en los análisis de FT-IR.

d.- Análisis Elemental

Se realizó el análisis elemental para **GEL** obteniendo el porcentaje de C, H, N y S con valores de 40.72, 6.10, 2.56 y 0.52 % respectivamente (Tabla 4. 1). Cuando se comparan estos valores con los obtenidos en otras algas como *Ulva prolifera* y *Gracilaria dominigensis*, observamos una diferencia de aproximadamente 5-8 % del contenido de carbono. Esto probablemente se debe a un menor contenido de celulosa en las paredes celulares de estas últimas como lo reportado en 2010 por Siddhanta y col. quienes llevaron a cabo un estudio sobre el contenido de celulosa en diversas algas. Los cuales determinaron que las de la familia de las Ulvales contenían alrededor de 6.50 % de celulosa en su organismo y las gracilarias alrededor de 3.80 %, sin embargo, las algas de la familia Gelidae contienen alrededor del 12.00 % de celulosa.^[54-56] Es importante aclarar que en la actualidad no existe ningún reporte sobre análisis elemental de *Gelidium sp.* Por lo que los datos que ofrecemos en este trabajo son pioneros al respecto.

Al comparar los valores obtenidos de C e H, de 40.72 y 6.10 % para **GEL** con los de C 42.00 % e H 6.00 % en **MCC**, podemos notar que en cuanto al contenido de carbono e hidrógeno no existe una diferencia significativa. Esto en parte se debe a que alrededor del 43 % del peso total de **GEL** está conformado por agar y como se mencionó anteriormente, éste tiene una base monomérica elementalmente equivalente a la de la celulosa.^[57]

**Tabla 4. 1:** Análisis elemental de diversos residuos lignocelulósicos y de algas de éste y otros trabajos.

Muestra	Elemento	%C	%H	%N	%S
Organismos					
<i>Ulva prolifera</i> (alga verde) ^[54]		35.70	6.50	2.00	2.20
<i>Gracilaria domingensis</i> (Alga roja) ^[55]		32.60	---	2.20	---
Algodón Blanco ^[58]		41.80	6.40	0.10	---
GEL		40.72	6.10	2.56	0.52
Residuos					
Residuo de <i>Sargassum patens</i> (alga café) ^[59]		18.64	2.03	0.73	1.42
Hojas de <i>Casuarina esquisetifolia</i> ^[60]		46.10	6.90	1.20	---
Bagazo de caña ^[60]		44.60	6.20	0.20	---
Residuos de jardín ^[61]		47.80	6.00	3.40	0.30
Cáscara de naranja ^[62]		43.80	6.20	1.70	---
Papel ^[61]		43.50	6.00	0.30	---
REA		61.66	8.51	6.09	0.27
Referencia de celulosa					
MCC		42.00	6.00	---	---
Celulosa bacteriana ^[63]		44.20	6.30	0.39	---
Agar ^[41]		41.50	7.00	---	0.70
Proteínas ^[64]		49	8	13.5	3
Sulfolípidos ^[65]		42.56	7.90	---	10.51

(---) no presenta. Las filas sombreadas son datos obtenidos en este trabajo.

Sin embargo al hacer una comparación con los resultados de C, H, N y S obtenidos para el **REA**, 61.66, 8.51, 6.09 y 0.27 % respectivamente, se puede observar que la cantidad de azufre disminuye en 0.97 %, comparado con el valor teórico de 1.24 % que tiene el alga *Gelidium sp.*, la pérdida de S se debe en gran medida a la pérdida de sulfatos en el proceso de extracción del agar, ya que este biopolímero tiende a formar cadenas sulfatadas que le permiten tener mayor capacidad gelificante.^[66] Por otro lado es notable el aumento en la composición de los otros tres elementos, esto sucede debido a que posterior a la extracción de los ficocoloides, los residuos quedan constituidos por celulosa (42 % C, 6 % H), sulfolípidos (43 % C, 8 % H y 11 % S) y proteínas (49 % C, 8 % H y 13 % N), mismas que se han identificado previamente en los espectros de RMN y FT – IR (Tabla 4. 1).^[16, 67]

Al comparar el contenido de C, H, N y S del **REA** con otros residuos de algas y lignocelulósicos como hojas, bagazo de caña, residuos de jardín e incluso papel, se puede observar en primera instancia que los residuos obtenidos del alga café posterior a la extracción de aceites son inferiores en el porcentaje de C, H y N. Esto puede ser debido a que durante el proceso de



obtención de los aceites, los organismos son sometidos a una licuefacción y posteriormente a una extracción con ácido clorhídrico, teniendo como consecuencia la pérdida de los carbohidratos del alga.^[59] En cuanto a los residuos provenientes de plantas superiores como la cáscara de naranja, hojas, bagazo de caña, etc., se observa que los valores de cada uno de los elementos anteriormente mencionados, están cercanos a los valores obtenidos para la **MCC**.^[60, 61] El **REA** tiene un mayor contenido de C debido a la suma de carbohidratos (40 % de C) y proteínas (20-30 % de C), comparado con las otras muestras estándares, así como con otras algas rojas y verdes en donde su contenido de C es cercano al 30 %, debido principalmente a la presencia de contenido proteico.^[68, 69]



4.2. Extracción de Celulosa

A continuación, se resume la información y los acrónimos correspondientes a los sistemas y tratamientos para la extracción de celulosa a partir de las fuentes **GEL** y **REA**.

Tabla 4. 2: Abreviaturas relacionadas con los sistemas y tratamientos para la extracción de celulosa de las fuentes **GEL** y **REA**.

Sistema (S)	Tratamiento		
	Ácido (TA)	Neutro (TN)	Básico (TB)
Tradicional (ST)	ST _{TA}	ST _{TN}	ST _{TB}
Liq-Liq (SL)	SL _{TA}	SL _{TN}	SL _{TB}

4.2.1. Extracción de celulosa, sistema tradicional (ST)

En el sistema tradicional (ST), se observó que los tres diferentes tratamientos aplicados tanto a las muestras **GEL** como **REA** denotaron diferencias morfológicas desde el término de la primera fase de la extracción. Es decir, el lavado metanólico, por lo tanto, los productos obtenidos al final de todo el proceso de extracción varían en estructura, color, composición y rendimiento.

a.- Lavado metanólico (MeOH)

En este paso inicial la diferencia entre los tres tratamientos; ácido (TA), neutro (TN) y básico (TB) que se aplicaron a las muestras **GEL** y **REA** es muy notoria. El cambio más evidente se vio en el ST_{TA} ya que como se observa en la Figura 4. 10 y la Figura 4. 11, el metanol (MeOH) junto con el HCl, produjeron una mayor solubilización de los ácidos grasos ya que el HCl en combinación con el MeOH actúa como agente esterificante de las cadenas de ácidos grasos contenidos en ambas muestras, propiciando una mayor solubilidad en MeOH.^[70, 71] Lo anterior es evidente por el color del solvente que se genera después de los 4 recambios,^[72] particularmente en la muestra **GEL** el color del solvente es más oscuro que en **REA**. Esto se debe a que las algas al encontrarse íntegras tienen una mayor cantidad de ácidos grasos que remover comparado con las muestras de **REA** que llevan un tratamiento de extracción de ficocoloides previo. En el ST_{TN} solo se logra observar una ligera alteración de color en la superficie de la muestra **GEL** durante este paso. En el ST_{TB} también hay una pigmentación del solvente, aunque esta es en menor cantidad que la del ST_{TA}.

b.- Blanqueamiento

En este proceso, como su nombre lo dice se llevó a cabo la despigmentación de las muestras, por medio de la generación de dióxido de cloro a partir del clorito de sodio. En general las



muestras sufren un hinchamiento que le permite al clorito de sodio tener una mejor actividad debido a que se interna en las muestras teniendo así una mayor superficie de contacto. En el tratamiento ST_{TA} de las muestras **GEL** y **REA** la acción del clorito de sodio logra despigmentar de forma eficiente. Sin embargo, en el tratamiento ST_{TN} de la muestra **GEL** se nota una ligera coloración amarillenta que indica que la despigmentación no se completó, pero en la muestra **REA** se denota que la despigmentación no se llevó a cabo. Esto debido a que, aunque la muestra se hinchó de forma considerable, esta no se decoloró, quedando en un color similar al del inicio. Por último, en el tratamiento ST_{TB} las dos muestras tuvieron un efecto contrario al esperado, es decir, se oscurecieron de forma considerable con respecto al inicio de la extracción. Adicionalmente en las muestras **GEL** con ST_{TN} y ST_{TB} se formó un gel, debido a que en este paso se extrajo el agar contenido en el alga, es posible que la poca eficiencia en el blanqueamiento se haya debido a que el agar se solidificó y atrapó una gran cantidad de pigmentos. En el ST_{TA} de **GEL** no se formó el gel, posiblemente porque el HCl junto con el MeOH degradaron los componentes que conforman los ficocoloides (Figura 4. 10 y Figura 4. 11).^[73, 74]



Figura 4. 10: Extracción de Cel a partir de GEL en los ST_{TA} , ST_{TN} y ST_{TB} .



c.- Lavado básico (NaOH)

En este paso las muestras de **GEL** y **REA** extraídas con el ST_{TA} se hincharon aún más que en el blanqueamiento provocando que las muestras, que originalmente eran polvos, se transformaran en pulpas. La muestra **GEL** en el ST_{TN} perdió la estructura de gel y se transformó en una pasta densa, así mismo la muestra perdió el color amarillento que obtuvo durante el blanqueamiento, quedando de color blanco. Por otra parte, la muestra **GEL** del ST_{TB} estructuralmente tuvo el mismo cambio que la **GEL** ST_{TN} , sin embargo, aunque si hubo un ligero aclaramiento, las muestras quedaron de un color café intenso al término de este paso.

A pesar de que las muestras de **REA** también tuvieron un proceso de hinchamiento debido a la acción del NaOH sobre la red de celulosa, éstas se mantuvieron como polvos. Así mismo, ambas muestras sufrieron una decoloración con respecto al paso anterior quedando de color sepia (Figura 4. 10 y Figura 4. 11).

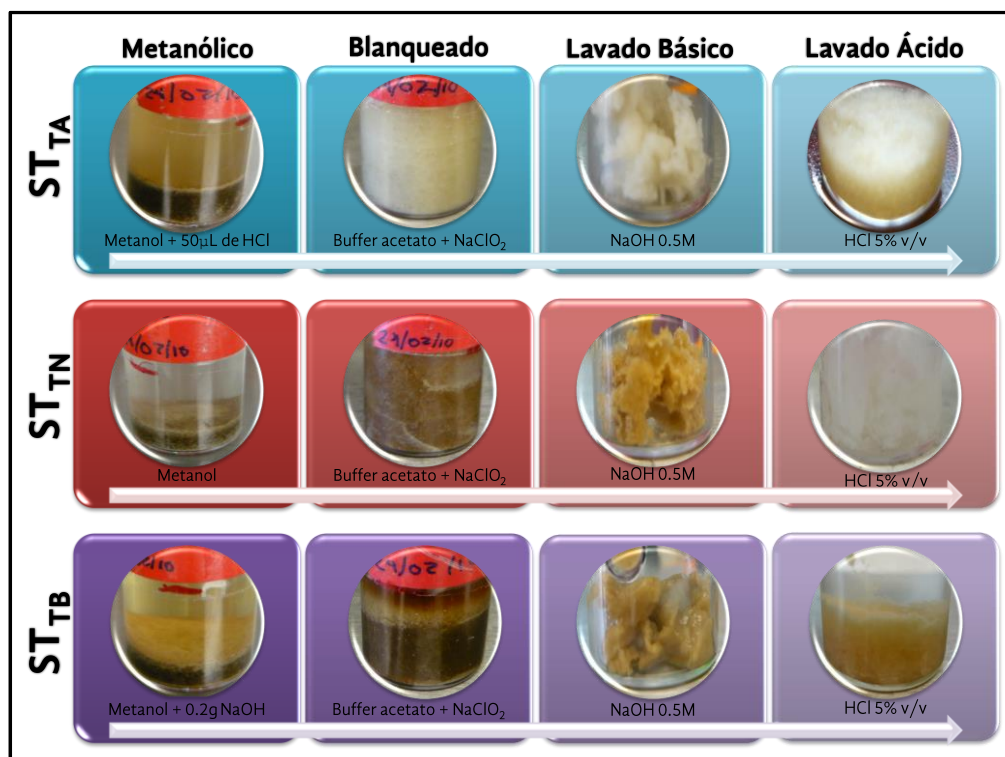


Figura 4. 11: Extracción de **Cel** a partir de **REA** en ST_{TA} , ST_{TN} y ST_{TB} respectivamente.



d.- Lavado ácido (HCl)

Posterior al lavado ácido, en el ST_{TA} el material obtenido en ambas muestras fue una pulpa color blanco, ya que en este paso se liberaron algunos compuestos que contenían pigmentos como ficobilinas, ficoeritrina, clorofila y carotenos, particularmente en el **REA**.^[75-77] En el caso de **GEL** es importante mencionar que el material sobrante después de este paso fue mínimo. En el ST_{TN} el material resultante se acomodó en películas totalmente blancas muy semejantes a hojas de papel delgadas. Tanto en la muestra de **GEL**, así como de **REA**, el material derivado de los cuatro pasos anteriores fue una pulpa color sepia (Figura 4. 10 y Figura 4. 11).

4.2.2. Sistema de extracción líquido – líquido (SL)

Con el SL únicamente se trabajó con las muestras de **REA**, esto debido a que la finalidad primordial de utilizar este sistema era eficientar la cantidad y tiempos de extracción de la **Cel**.

Por otra parte, este proyecto tuvo como objetivo primordial utilizar los residuos de la industria del agar y no el organismo íntegro (Figura 4. 12).^[78]

Es importante mencionar que con este sistema al igual que con el ST se probaron los tres tratamientos, ácido (TA), básico (TB) y neutro (TN), con la finalidad de hacer una caracterización más extensa de las tres muestras de **Cel** obtenidas.

a.- Lavado metanólico

Con el SL existe un arrastre de material disuelto constante, lo que eficientiza el proceso, reduciendo el tiempo de este paso de extracción al 50 %, es decir, de ocho a cuatro días en reflujo. Por otro lado en cuanto al solvente, con el ST es necesario hacer cuatro recambios de solvente, mientras que en el SL no es necesario hacer cambios de solvente, ya que al estar en reflujo constante el material disuelto es arrastrado hacia el matraz de recambio de solventes donde nuevamente se evapora y condensa reingresando al cuerpo del extractor para disolver más material.^[79]

Posterior al lavado metanólico las muestras en los tres tipos de tratamiento no evidenciaron cambios en su apariencia estructural, ni en su color, únicamente en el tratamiento básico se notó una apertura en el material dado por un ligero hinchamiento de esa fracción de la muestra, lo que causó que esa fracción migrara hacia la superficie del cuerpo de extracción (Figura 4. 13).

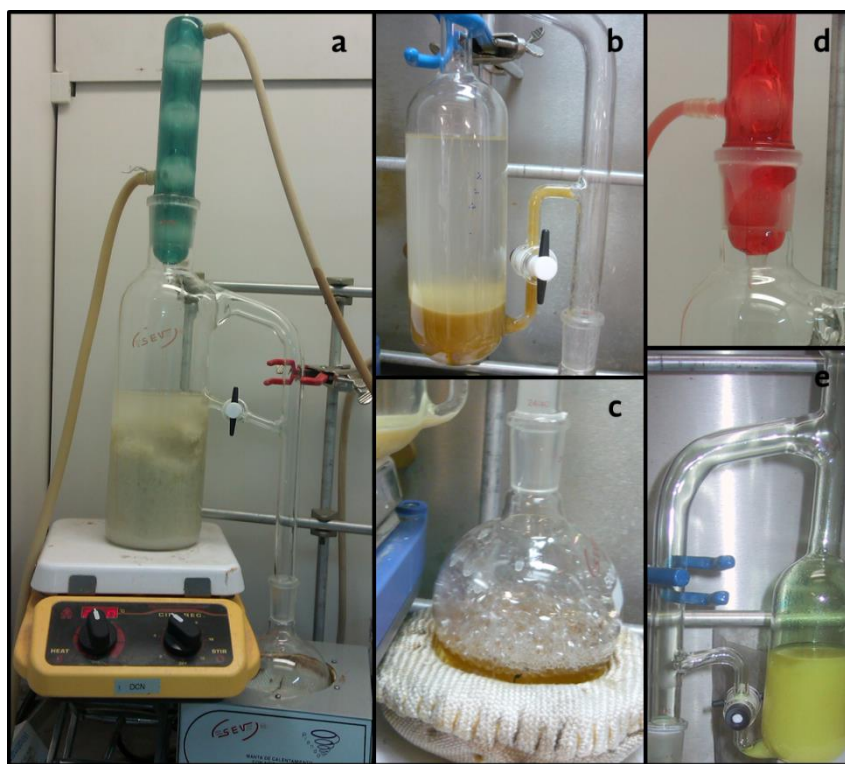


Figura 4. 12: a) Sistema de extracción Líquido – Líquido (SL), b) Cuerpo de extracción, c) Matraz para recambio de solventes, d) Condensador y e) Conectores para flujo de solvente y gases.

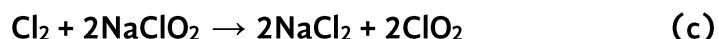
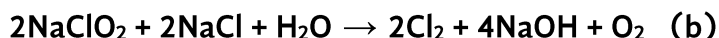
b.- Blanqueamiento

Durante el blanqueamiento en los tres tratamientos se logró la despigmentación de la muestra, cabe mencionar que en el SL_{TA} y SL_{TN} el material se hinchó aproximadamente un 100 % con respecto a su volumen original. En el caso del SL_{TB} la muestra creció hasta un 200 %, este proceso sucede durante las primeras 4 h, una vez hinchadas las muestras, en las horas posteriores del blanqueamiento comenzó a notarse el decoloramiento.

Es evidente que el proceso de blanqueamiento fue más eficiente en el SL comparado con el ST ya que en este último, en el ST_{TN} y particularmente en el ST_{TB} no se logra una despigmentación adecuada. Esto posiblemente fue a causa del contenedor en donde se realizó el procedimiento, ya que, en el SL al ser un sistema semicerrado, propicia que se lleven a cabo diversas reacciones aleatorias con el $NaClO_2$ que derivan en la formación de ClO_2 , adicionalmente también se obtiene Cl_2 mismo que se queda parcialmente atrapado dentro del sistema, propiciando su reacción con el $NaClO_2$ para formar una mayor cantidad de ClO_2 (ver Ecuación 4.



1), independientemente de la capacidad que tiene el Cl_2 como despigmentador por lo que se tiene una mayor eficiencia (Figura 4. 13).^[80]



Ecuación 4. 1: Reacciones en las que interviene el clorito de sodio para la formación de dióxido de cloro.

c.- Lavado Básico

Al igual que en el ST, en el SL hubo un cambio evidente en la macromorfología de las muestras después de este paso, transformándose de polvo a pulpa, en los tres casos. Esto está directamente relacionado con el proceso de hinchamiento ya que todas las muestras aumentaron aún más su volumen, es decir, el proceso de hinchamiento se siguió propiciando con la adición del NaOH. Debido a que una de las finalidades de hacer este lavado es precisamente la de abrir la red de celulosa permitiendo el arrastre de carbohidratos de bajo peso molecular, así como de ácidos carboxílicos.^[81]

La muestra SL_{TA} prácticamente se hinchó al doble con respecto al paso anterior. La muestra SL_{TN} , también ocupó el doble de tamaño comparándolo con el tamaño que adquirió durante el blanqueamiento. Adicionalmente esta muestra liberó un poco de pigmentos ya que dicha muestra aún estaba un tanto amarillenta después de la neutralización del paso anterior. Sin embargo, con el lavado básico y su posterior neutralización (por lavados con agua) esta se volvió completamente blanca. En SL_{TB} se pudo observar nuevamente una separación en la muestra (similar al lavado metanólico) dejando una gran cantidad de partículas pequeñas suspendidas por toda la solución y un conglomerado de material flotando en la superficie. Esto posiblemente sucedió por la acción de degradación que el NaOH puede llegar a tener cuando la solución se calienta arrastrando los monosacáridos que va separando del polímero

d.- Lavado Ácido

En este último paso se lleva a cabo el arrastre de proteínas con la ayuda del HCl así mismo este ácido también realiza un mecanismo de “cierre” de malla causando un reacomodo de las



fibras, mismo que se puede observar en la Figura 4. 13, en donde las muestras de todos los tratamientos redujeron su tamaño aproximadamente en un 50 % con respecto al paso previo.^[82]

[73]



Figura 4. 13: Etapas de extracción con SL_{TA}, SL_{TN} y SL_{TB}.

e.- Secado

Al igual que en el ST, en el SL las muestras alcanzaron su peso constante después de 24h, obteniendo en los tres tratamientos materiales muy similares a papel color blanco.

En general el SL fue más eficiente que el ST en cuanto al proceso de extracción. Con respecto al tiempo que duró la extracción en el SL fue 50% menor, ya que ésta se hizo en 12 días comparado con el ST que tardó 24 días en completarse la extracción (Tabla 4. 3). El material obtenido en general y haciendo observaciones macroscópicas (textura y color) con el SL fue de color y textura más parecida a la celulosa. En el ST_{TB} el material obtenido no responde a los requerimientos macroscópicos esperados en la extracción de celulosa.



Por último, la cantidad de solvente también se minimiza, ya que aunque al SL se adiciona en un principio mayor cantidad de solventes, éstos al reintegrarse por medio de condensación al cuerpo de extracción evita hacer recambios e incluso existe la posibilidad de utilizarlos con más de una muestra ya que en cada ciclo se purifican debido a la evaporación-condensación que sufren y por lo tanto su agotamiento es mínimo.^[79]

Tabla 4. 3: Diferencias entre los sistemas de extracción ST y SL.

Característica	ST		SL	
	Solvente por g de muestra (mL)	Tiempo (h)	Solvente por g de muestra (mL)	Tiempo (h)
Lavado MeOH	40	192	20	96
Blanqueamiento	10	12	10	12
Neutralización	100	120	40	48
Lavado básico	10	12	10	12
Neutralización	100	120	40	48
Lavado ácido	10	1	10	1
Neutralización	150	120	60	72
TOTAL	470	577 (24 días)	190	289 (12 días)
Rendimiento máximo	120 mg por g de residuo 20.8%		433 mg por g de residuo 74.6%	



4.3. Caracterización de celulosas obtenidas (Cel)

De acuerdo con las observaciones experimentales encontradas en las técnicas de caracterización de esta sección resulta necesario definir las abreviaturas para las muestras obtenidas en los diferentes procesos de extracción, de acuerdo con lo estipulado en la Tabla 4.2.

En este punto cabe aclarar que a las muestras obtenidas con el ST únicamente se midió el rendimiento y se hicieron las caracterizaciones espectroscópicas empleando FT-IR. A las muestras de **REA** obtenidas posterior a la extracción vía ST también se les analizó por DRX.

Las **Cel** obtenidas con el método SL, el cual mostró ser más eficiente en rendimiento y tiempo de extracción, se les hizo una caracterización más completa que abarca técnicas de FT-IR, RMN, DRX, MEB, DSC y GPC.

4.3.1. Rendimiento

En general el rendimiento de las **Cel** de **GEL** en los tres tratamientos fue menor comparado con las **Cel** de **REA**, esto como era de esperarse se debe a que las muestras de **GEL** aún contienen los ficocoloides, aproximadamente un 40% de su peso total. Por lo tanto, la cantidad de **Cel** total promedio del alga es menor que en el residuo, sin embargo, cuando se hace el cálculo sobre el porcentaje de glucosa en cada una de las muestras observamos que en las **Cel** obtenidas por ST_{TN} y ST_{TB} de **GEL** la recuperación es mayor que en **REA** (Figura 4.14).

En el caso del SL, en todos los tratamientos se obtuvo un rendimiento igual o mayor al 50% del porcentaje de glucosa contenido en el residuo comparado con el ST.^[41] (Figura 4.14)

El ST_{TA} fue el que menor rendimiento de **Cel** tuvo de los tres procesos tradicionales, sin importar el tipo de muestra o sistema de extracción, esto se debe a que el HCl añadido durante el lavado metanólico, además de propiciar la esterificación en las muestras, interactúa dentro de la red de celulosa protonando el enlace glicosídico. Esta carga se transfiere al C1 formando un ion carbonio que favorece la ruptura del enlace glucosídico, propiciando la degradación de la celulosa y los oligómeros de anhidroglucosa obteniendo un menor rendimiento en la extracción (Figura 4.14).^[73]

El TB de **REA** es en comparación con los demás casos el que alcanzó el mayor rendimiento de extracción de **Cel** con un máximo de 74.6% en el SL, con el mismo sistema el TN tuvo un rendimiento máximo de 72.4%. Los rendimientos de **Cel** obtenidos se pueden comparar con los obtenidos para otros residuos provenientes de plantas superiores como el tronco de palmera



(45.3%)^[83], bagazo de caña de azúcar (45.9%)^[18]. Cuando lo comparamos con otras algas agarofíticas como *Gelidiella acerosa* (13.65% ± 0.5%), *Gelidium pusillum* (9.3% ± 0.4%), *Gracilaria edulis* (5.3% ± 0.2%)^[32] el rendimiento obtenido por el SL es al menos 500% más eficiente.

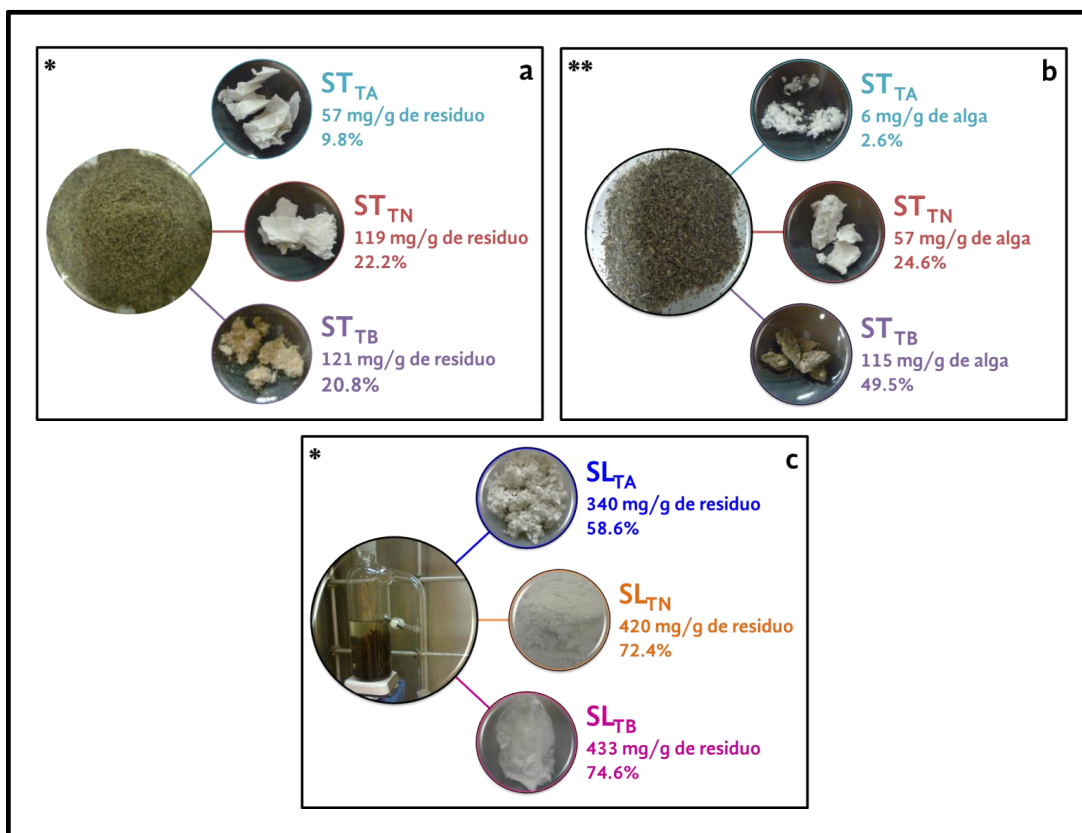


Figura 4. 14: Cel obtenidas en los tres distintos tratamientos por los sistemas (a) ST de GEL, (b) ST y SL de REA (c). * porcentaje basado en el 58.1% de glucosa contenida en el residuo de *Gelidium sesquipedale*; ** porcentaje basado en el 23.2% de glucosa contenida en *Gelidium sesquipedale*.^[41]

4.3.2. Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

En los espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras de Cel provenientes de GEL y REA generadas con ST, presentan las bandas de las interacciones O-H entre los 3500 y 3100 cm⁻¹, que junto con las bandas ubicadas en 2950 y 2850 cm⁻¹, correspondientes a las interacciones C-H y las interacciones C-O (1050 y 1025 cm⁻¹) son las características de la Cel (Figura 4. 15).



Sin embargo, en las muestras de **Cel** obtenidas con ST_{TN} de **REA** y ST_{TB} de **REA** y **GEL** se pueden identificar un par de bandas dobles en los 3700 y 3600cm^{-1} que son características de interacciones N-H de los grupos amino pertenecientes a proteínas. Estas impurezas, en el caso de ST_{TB} son evidentes a simple vista debido a la coloración café que tomaron las muestras, esta coloración se debe a que durante el proceso ocurrió un pardeamiento no enzimático por la reacción de Maillard a causa de las condiciones básicas a las que fue sometida la muestra (Figura 4. 15 y Figura 4. 16).^[84, 85]

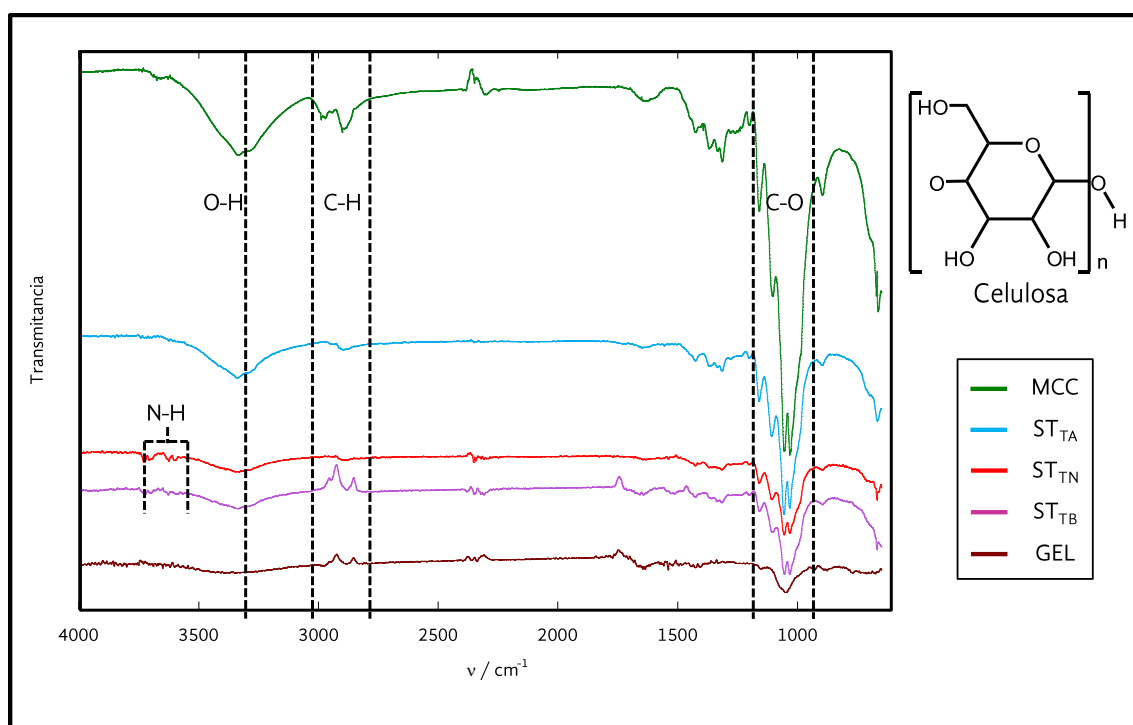


Figura 4. 15: Espectros de FT-IR en sólido con ATR-P de las **Cel** obtenidas con ST_{TA} , ST_{TN} y ST_{TB} para **GEL**.

A las muestras obtenidas por medio de SL, se analizaron en cada paso de extracción para identificar cada uno de los cambios que sufrió el **REA**.

Posterior al paso final de la extracción en el SL, los espectros de FT-IR de las muestras de **Cel** provenientes de los tres diferentes tratamientos son características, mostrando las bandas de la macromolécula en frecuencias (ν , cm^{-1}) a 3500 , 2900 y 1500 para O-H, C-H y C-O respectivamente.^[4, 5, 50] Adicionalmente, en la Figura 4. 17 los espectros muestran los efectos de



cada uno de los pasos de la extracción (lavado metanólico, blanqueamiento, lavado básico y lavado ácido) para cada uno de los pasos del proceso, evidenciados en las imágenes: a) SL_{TN} , b) SL_{TA} , y c) SL_{TB} respectivamente.

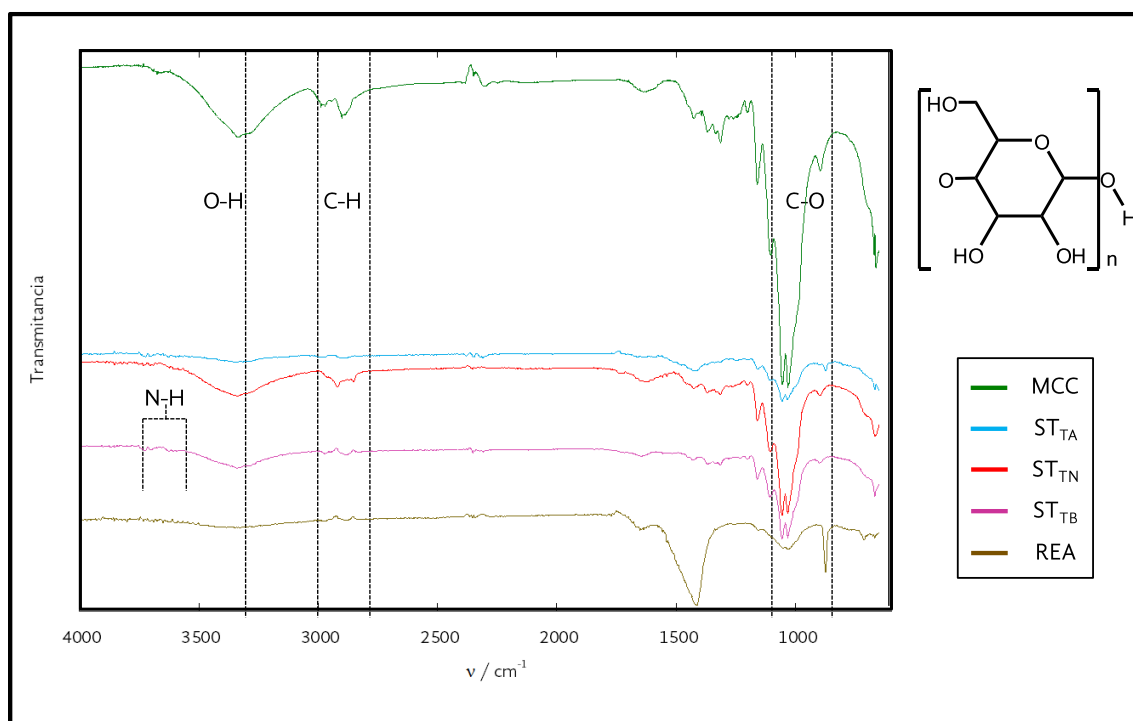


Figura 4. 16: Espectros de FT-IR en sólido con ATR-P de las **Cel** obtenidas con ST_{TA} , ST_{TN} y ST_{TB} para **REA**.

Los espectros de todos los polímeros muestran que el lavado metanólico elimina los silicatos y las calcitas (1428 , 870 y 712 cm^{-1}). Es después de este paso que las señales de los sulfolípidos que se encuentran en el **REA** (enlace C-O del sulfoéster en las bandas 980 y 935 cm^{-1}) se evidencian en las muestras **Cel_{TB}** y **Cel_{TA}**, ambas obtenidas por el SL.^[86] Estas bandas no aparecen en **Cel_{TN}**.

Durante el blanqueamiento con clorito de sodio y buffer acetato en el SL, se observó el cambio de color en las muestras, como era de esperarse, al llevarse a cabo la remoción de los pigmentos residuales que permanecían presentes en **REA**,^[80] a través de la formación de dióxido de cloro (Ver. Ecuación 2.2).

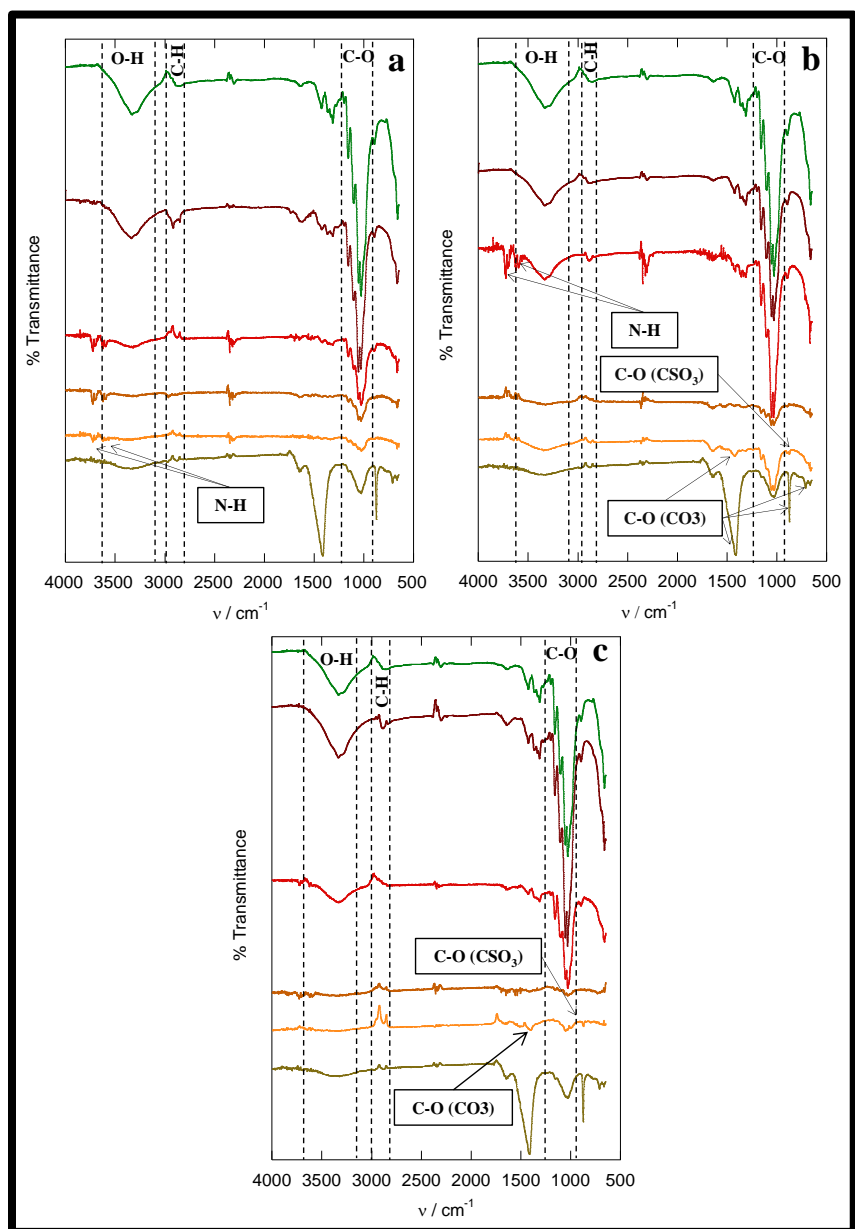


Figura 4. 17: Espectros de FT-IR de las etapas del proceso de extracción a) SL_{TN} , b) SL_{TA} , c) SL_{TB} ; de abajo hacia arriba, **REA**, muestras después del lavado metanólico, muestras después del blanqueamiento, muestras después del lavado básico, muestras después del lavado ácido y **MCC**.

Éste último es un agente altamente oxidante que causa una menor degradación de la **Cel** bajo las condiciones de baja acidez controladas por la solución de acetato.^[87] El lavado básico provoca que el material se hinche con lo que incrementa su volumen y por lo tanto se crea una mayor área superficial expuesta para la remoción de las especies de bajo peso molecular.^[86, 88] Las



bandas asociadas con los sulfolípidos (C-O) son eliminadas después del lavado básico.^[69] Después del lavado metanólico dos bandas dobles en 3600 y 3750 cm^{-1} se identifican en los espectros FT-IR de todos los polímeros, estas bandas N-H están relacionadas con las proteínas del **REA**, esto concuerda con los análisis de RMN del **REA**.^[15] Durante el último paso, es decir el lavado ácido, ocurre el lavado y remoción de las proteínas residuales presentes en las muestras de **REA**, obteniendo **Cel** de alta pureza en todos los tratamientos de acuerdo a las evidencias experimentales plasmadas en esta sección.^[89, 90]

4.3.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C en estado sólido

Los espectros de RMN de ^{13}C de los polímeros extraídos por el SL **Cel_{TN}**, **Cel_{TA}** y **Cel_{TB}** fueron obtenidos en estado sólido, dichos espectros muestran las señales correspondientes a los seis carbonos relacionados con la unidad monomérica de **Cel** (anhidroglucosa) en los desplazamientos químicos (δ , ppm) 105-103 para el carbono anomérico C1, 90-78 para C4, 74-71 para C2, C5 y C3, y finalmente 64-62 para la señal correspondiente con C6 (Figura 4. 18).^[32, 35]

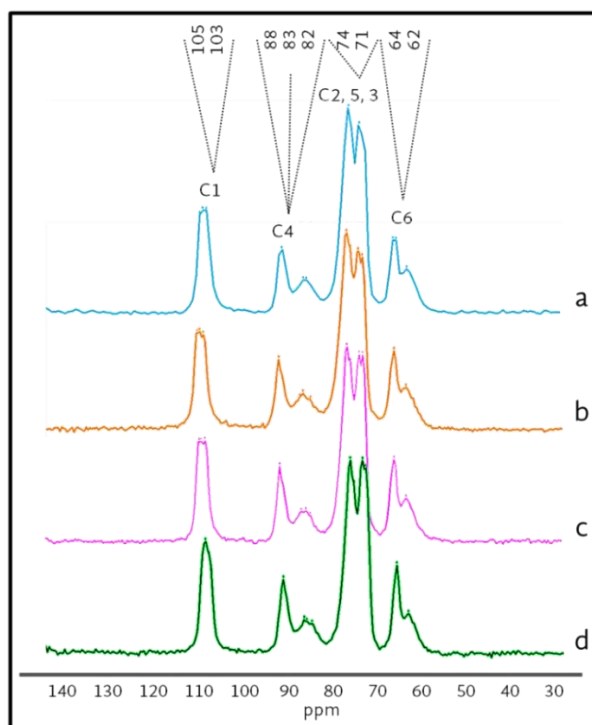


Figura 4. 18: Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS de **Cel** para: SL_{TN} (a); SL_{TA} (b); SL_{TB} (c), **MCC** (d). La asignación de los seis carbonos se estableció en la Figura 4. 7.



Al comparar estos espectros de RMN con de los residuos de agar, podemos observar que no hay señales adicionales, proporcionando suficiente evidencia de que el empleo del sistema de reacción/extracción SL nos provee polímeros de **Cel** puros.^[36, 49] Tanto la fase cristalina como la amorfa del material se pueden distinguir de forma bien definida con las señales de los carbonos 4 y 6 ubicadas en 90-85 y 85-78 ppm respectivamente. Estas resonancias se discutirán con mayor detalle en la sección de índice de cristalinidad ya que fueron imprescindibles para esta determinación.

4.3.4. Difracción de Rayos X

En los difractogramas de la Figura 4. 19, de los polímeros obtenidos por medio del ST se pueden observar los planos de difracción típicos de la **Cel** [101], [10 $\bar{1}$], [002] y [040] en los tres diferentes tratamientos. Sin embargo, es evidente que la extracción de celulosa por éste método deja una serie de trazas de otros materiales, en este caso se pueden observar claramente señales en los 26, 27 y 29 ° de 2 θ , mismos que están relacionados con los planos [140], [111] y [104] referidos a aragonitas y calcitas, estas últimas parte del exoesqueleto de las algas rojas.^[12]

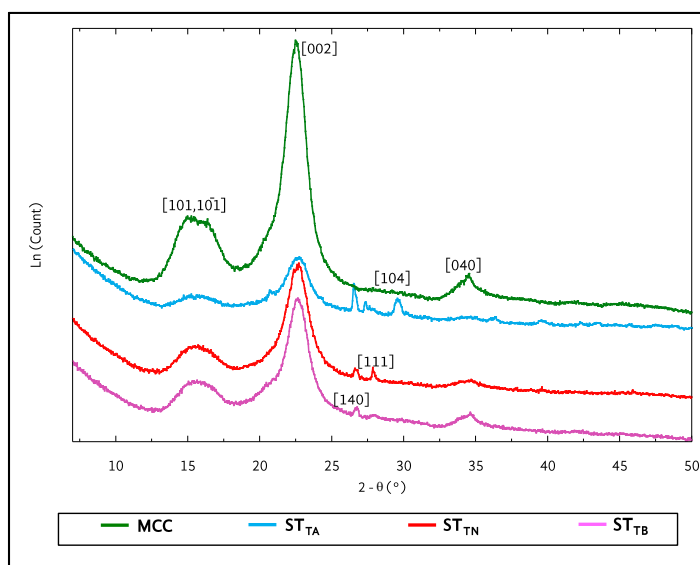


Figura 4. 19: Difractogramas de polímeros a) **MCC** y extraídos por: b) ST_{TA}, c) ST_{TN} y d) ST_{TB}.



Los perfiles de DRX para la **MCC** y las muestras extraídas por el SL se muestran en la Figura 4.20. Los difractogramas de las muestras extraídas evidencian en todos los casos los planos de mayor reflexión característicos para la **Cel**.

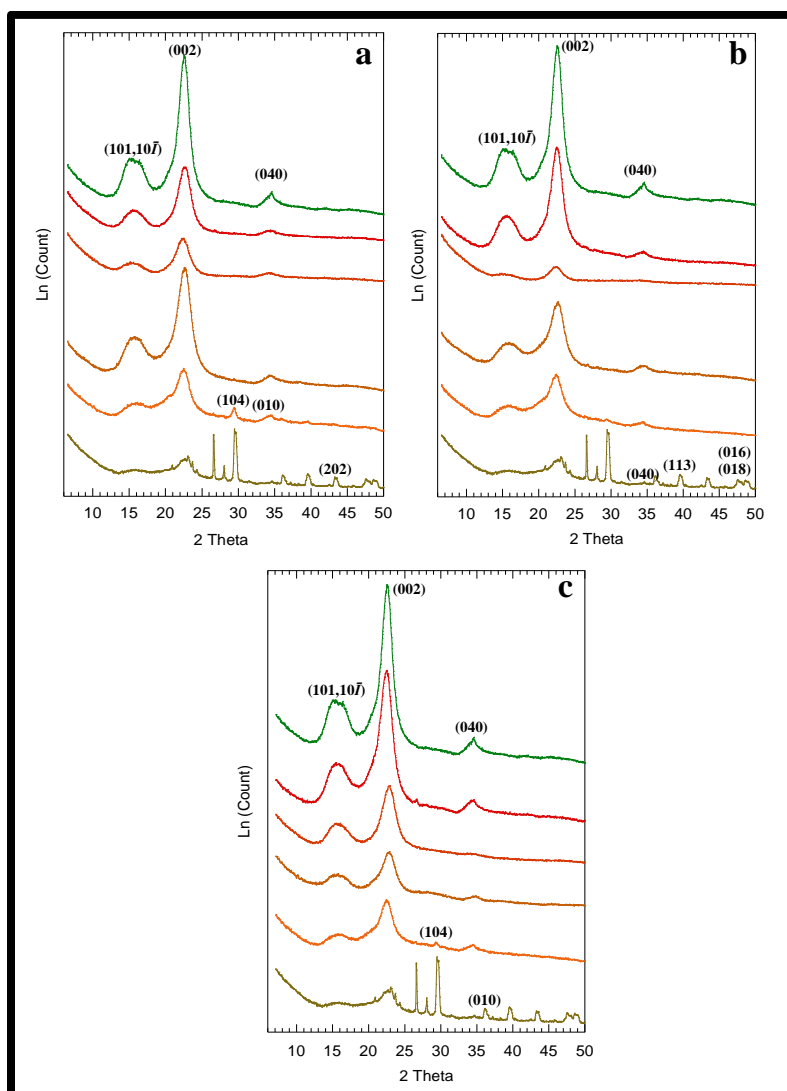


Figura 4. 20: Perfiles representativos de **Cel** extraída por: a) SL_{TA} , b) SL_{TN} y c) SL_{TB} en cada uno de los pasos de extracción (de abajo hacia arriba: **REA**, muestras después del lavado metanólico, muestras después del blanqueamiento, muestras después del lavado básico, muestras después del lavado ácido y **MCC**). En todos los casos, los picos característicos de las **Cel** extraídas fueron 15° (plano $[1\ 0\ 1]$), 17.3° (plano $[1\ 0\ \bar{1}]$), 20.1° (plano $[0\ 2\ 1]$), 23° (plano $[0\ 0\ 2]$) y 34.5° (plano $[0\ 4\ 0]$).



El pico más estrecho del plano paratrópico $23^\circ [0\ 0\ 2]$ es el que representa la zona cristalina de la **Cel**, debido a que es la reflexión más prominente, existe también un pico difuso entre los 13 y 18° que corresponde a los planos diatrópicos $[1\ 0\ 1]$ y $[1\ 0\ \bar{1}]$ respectivamente, y la reflexión el plano diatrópico $[0\ 4\ 0]$. Las impurezas que contribuyen a las señales entre 23 y 30° y arriba de los 35° en el **REA** fueron eliminadas a través del procedimiento de extracción durante el lavado metanólico.^[45, 49]

Adicionalmente, las muestras de los polímeros **Cel_{SLTA}** y **Cel_{SLTN}** muestran un cambio en la cristalinidad por la acción del NaOH durante el lavado básico, este fenómeno anteriormente ha sido descrito para otras muestras de **Cel**.^[91] Sin embargo, la mercerización durante el lavado básico es descartada, debido al hecho de que en los difractogramas no se muestran los picos característicos (12.5° , 20° y 22°) para **Cel II**.^[44, 92] Después del lavado ácido los picos en los difractogramas de los polímeros extraídos por los tres diferentes tratamientos corresponden al obtenido del estándar de **Cel** que es **MCC**.^[73]

a- Índice de Cristalinidad (IC)

El índice de cristalinidad (IC) fue determinado por los métodos de: integración de picos en DRX (IC_{DRX}), determinando el ancho a media altura del pico más alto en DRX ($IC_{DRX-PMA}$) e integración de picos en RMN (IC_{RMN}) de las celulosas extraídas por los distintos métodos. El $IC_{DRX-PMA}$ de las muestras obtenidas en el SL, incluyendo el estándar de **MCC** fue aproximadamente 15% más alto que el calculado por los otros dos métodos. Éste método es el más extensamente usado para el cálculo del IC de **Cel**.^[49] $IC_{DRX-PMA}$ ($> 70\%$) de las celulosas obtenidas a partir de los residuos de agar fueron más altos comparados con los valores descritos para polímeros de **Cel** extraídos de otras algas rojas como *Gelidacerosa* (66%), *Gracilaria textoria* (64%) o *Gracilaria debilis* (0.66%).^[32] Sin embargo, es bajo comparado con *Cladophora sp.* (95.7%).^[45] La sobreestimación en el cálculo del $IC_{DRX-PMA}$ comparado con el de IC_{DRX} , es debido a que el primer método solo considera un pico, en este caso el $[0\ 0\ 2]$, comparado con el segundo método (IC_{DRX}) en el cual se lleva a cabo la integración de todos los picos (amorfo y cristalino) para la estimación.^[49] Con éste último método, **Cel_{TA}** tuvo el mayor índice de cristalinidad, de 51.2% (Tabla 4. 4).

El IC de los diversos polímeros de **Cel** extraídos también fueron calculados por RMN (IC_{RMN}) (Tabla 4. 4) donde, en todos los casos fue mayor que el calculado por DRX (IC_{DRX}). Tanto la fase cristalina como la amorfa del material se pueden distinguir de forma bien definida con las señales de los carbonos 4 y 6 ubicadas en 90-85 y 85-78 ppm respectivamente, tal cual se citó con



anterioridad. En ambos casos la contribución cristalina aparece desprotegida en comparación con la contribución amorfa (Figura 4.20). Esto se amplifica para el caso del C4 en comparación con C6, cuya diferencia de desplazamientos químicos ($\Delta\delta$, ppm) es de 5.0 para la primera y de 2.0 para la segunda, resultando en una integración más sencilla para la primera señal. El IC_{RMN} de las muestras se encuentra en un rango de 55 a 59 % y alrededor de 47 a 51 % para IC_{DRX} . Para el método IC_{RMN} **Cel_{TN}** y **Cel_{TB}** tienen cristalinidad equivalente. Sin embargo, para **Cel_{TA}** se muestra la mayor cristalinidad de todas las celulosas extraídas incluso un poco más alta que la **MCC**. La elevada cristalinidad de **Cel_{TA}** se puede atribuir a la acción del HCl con el agua a bajas temperaturas, que causa una regeneración parcial de la cristalinidad del biopolímero, debido a que la solución, al protonar la intrincada red de puentes de hidrógeno provoca un proceso de recristalización del biopolímero.^[73, 93]

Tabla 4. 4: IC calculados por los métodos de: integración en DRX (IC_{DRX}), pico más alto en DRX ($IC_{DRX-PMA}$) e integración de picos en RMN (IC_{RMN}) de las celulosas extraídas por los distintos métodos.

Muestra	$IC_{DRX-PMA}$	IC_{DRX}	IC_{RMN}
MCC	77.7	55.6	58.6
Cel_{TA}	72.6	51.2	59.3
Cel_{TN}	72.8	47.4	55.7
Cel_{TB}	70.9	48.8	55.3

b- Tamaño del Cristalito

Para la **Cel_{TA}** el tamaño de cristalito (dp) tanto en ancho $[0\ 0\ 2]$ como en largo $[0\ 4\ 0]$ fue de 45.1 y 53.1 Å respectivamente. Estos cristalitos pueden ser considerados nanoestructuras altamente cristalinas,^[94] con forma cuboide. **Cel_{TN}** y **Cel_{TB}** tienen casi el mismo IC_{DRX} 47.4 y 48.8 %, el dp de **Cel_{TN}** indica que los cristalitos tienen una forma muy cercana a la cubica con un ancho de 40.1 y un largo de 38 Å. Finalmente, **Cel_{TB}** es ligeramente más larga con 45.5 Å de ancho y 41.9 Å de largo (Tabla 4. 5).

El ancho de todos los polímeros extraídos estuvo en el orden de 43 ± 2 Å. En contraste el dp de las **Cel** extraída de madera esta alrededor de 32 ± 0.6 Å, *Chaetmorpha melagonium* 35 Å y el algodón 40 ± 10 Å. Sin embargo, el largo de los cristalitos en estas especies es de 280, 170 y 70



Å respectivamente.^[95-97] Por lo tanto, la **Cel** extraída de los residuos de agar tiene una forma cuboide con respecto a las demás.

Tabla 4. 5: Tamaño de cristalito de las **Cel** extraídas por el **SEL-L** en cada uno de los tratamientos.

Muestra	Tamaño de cristalito [Å]	
	[0 0 2]	[0 4 0]
MCC	50.3	48.8
Cel_{TA}	45.1	53.1
Cel_{TN}	40.1	38.0
Cel_{TB}	41.9	45.2

4.3.5. Cromatografía de permeación de gel (GPC)

Cel_{TN} tiene el peso molecular más alto, de 148 528, casi el doble de la **Cel_{TA}**, de 78 857, y de la **MCC**, de 61 673. Esto es atribuido a las condiciones más suaves (neutras) durante el proceso de extracción (Tabla 4. 6). La **Cel_{TB}** tiene un peso molecular de 112 615, lo que implica que a través de este proceso la longitud del polímero se ve menos afectada que con el tratamiento ácido. A nivel industrial, la degradación alcalina de **Cel** ocurre a través del rompimiento de los enlaces glicosídicos a temperaturas alrededor de los 140°C.^[73] Sin embargo, las condiciones usadas en este trabajo para **Cel_{TB}**, no son tan agresivas, por lo que es poco probable que la hidrólisis alcalina de **Cel** ocurra debido a lo estipulado en el trabajo de Wertz. La reducción del largo de la cadena en **Cel_{TB}** comparado con la **Cel_{TN}**, es atribuido a un proceso de “peeling” o erosión de unidades monoméricas.^[73] **Cel_{TA}** tiene tanto el peso molecular más bajo como el índice de polidispersidad. Esto puede ser debido a que la combinación del HCl con metanol durante el lavado básico se introduce dentro de los enlaces glicosídicos de la estructura amorfa de la matriz polimérica causando la ruptura de las cadenas y como consecuencia un bajo peso molecular.^[82, 98]

En la Tabla 4. 6 se muestra que todas las muestras obtenidas tienen índices de polidispersidad (PDI) de 11.82, 7.22 y 8.37 para **Cel_{TN}**, **Cel_{TA}** y **Cel_{TB}** respectivamente, por ende, todas son mayores que la obtenida para **MCC** que fue de 5.33. Esto es debido a que durante los diferentes procesos que sufren las muestras en la extracción, es decir, el lavado metanólico, el blanqueamiento y los lavados ácido y básico, se producen una serie de alteraciones en la celulosa



contenida en el **REA** que causan el rompimiento de un sinnúmero de enlaces en la molécula de la celulosa provocando la formación de cadenas con distintos pesos moleculares lo que a su vez incrementa la polidispersidad.

Tabla 4. 6: Pesos moleculares calculados por GPC de las Cel extraídas por el SL.

Muestra	\bar{M}_w [g mol ⁻¹]	PDI	DP
MCC	61673	5.33	381
Cel_{TA}	78857	7.22	487
Cel_{TN}	148528	11.82	917
Cel_{TB}	112615	8.37	695

El grado de polimerización (DP) de las **Cel** extraídas fue de 917, 487 y 695 para **Cel_{TN}**, **Cel_{TA}** y **Cel_{TB}** respectivamente, todos mayores que el DP para la **MCC** (381); algodón purificado (250), cáñamo (350) y diferentes fibras de **Cel** tanto comerciales como extraídas (270).^[99, 100] La diferencia en el grado de polimerización en los distintos tratamientos está directamente relacionada con las variaciones de los mismos, es decir en el caso del **Cel_{TA}**, la acidez de medio durante el lavado metanólico y el blanqueamiento causaron un mayor rompimiento de la red de **Cel** contenida en la pared celular del BDA, por ello al hacer el análisis del DP esta es la muestra que menor grado tiene, comparándolo con los otros dos tratamientos en donde es evidente que al utilizar condiciones más suaves durante la extracción el DP es mayor. Cuando comparamos el DP de la celulosa obtenida del BDA se observa que son mayores comparándolos con **Cel** obtenidas de otras fuentes lo que nos indica que nuestro método es menos agresivo con la celulosa y obtenemos porciones mayores y más complejas de la molécula a partir de la fuente natural o que la celulosa proveniente de las algas forma cadenas de mayor longitud que las formadas por las plantas superiores. Esto último es difícil de comprobar debido a la complejidad que implica el estudio de la celulosa en la fuente original sin alteración alguna.

4.3.6. Análisis Elemental

De acuerdo con el análisis elemental (CHNS), el contenido de C e H (%) en **Cel_{TN}**, **Cel_{TA}** y **Cel_{TB}** se encuentra alrededor de 41 y 5.85 mientras para **MCC** el contenido de C e H (%) estuvo alrededor de 42 y 6 respectivamente. Por otra parte, el porcentaje calculado para la



anhidroglucosa ($C_6H_{10}O_5$) % es C, 44.45; H, 6.22; y para glucosa ($C_6H_{12}O_6$) %: C, 40.00; H, 6.71 (Tabla 4. 7). Es evidente que las muestras de **Cel** obtenidas a partir del **REA** tienen una composición elemental más parecida a la glucosa esto se debe a que, aunque la unidad monomérica de la **Cel** es la anhidroglucosa durante el proceso de extracción las muestras están en contacto con agua una y otra vez por lo que se les ocluye modificando así los valores de la composición elemental incrementando los valores de H % y disminuyendo los de C %. La ausencia de N y S, de acuerdo a los límites de detección del equipo, confirma que los residuos de proteínas, sulfolípidos y pigmentos presentes en el **REA** fueron prácticamente removidos en las muestras **Cel_{TN}**, **Cel_{TA}** y **Cel_{TB}**, así mismo se complementa y confirma la información obtenida por la RMN, DRX y FT-IR con respecto a la pureza de la celulosa extraída.^[101]

Tabla 4. 7: Análisis elemental de **Cel** extraídas por el SL en los tres tratamientos.

Muestra	Análisis Elemental (%)			
	C	H	N	S
MCC	42.01	6.01	0	0
Cel_{TA}	41.27	5.93	0	0
Cel_{TN}	41.43	5.93	0	0
Cel_{TB}	41.31	5.90	0	0

4.3.7. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Los termogramas de la Figura 4. 21 fueron obtenidos a partir de las muestras resultantes de la extracción de **Cel** a partir del **REA** en los diferentes tratamientos. En ellos se observa claramente la presencia de dos picos, el primero entre los 80 y 90 °C, está referido al agua fisisorbida que se encuentra en la celulosa,^[102, 103] acorde también con lo descrito en la sección de análisis elemental. La cantidad de agua contenida en las muestras de **Cel** extraídas a partir de **REA** es mayor con respecto a la **MCC**, esto se comprueba con la entalpía (ΔH , J/g) obtenido del pico1 (Tabla 4. 8). En este caso particular, la cantidad de agua en la muestra es proporcional al valor de ΔH presente en el pico 1, lo que implica un proceso de deshidratación del biopolímero, siendo éste de 108.36 para **MCC**, 146.17 para **Cel_{TA}**, 149.92 para **Cel_{TN}** y de 158.49 para **Cel_{TB}**, siendo esta última la que está más hidratada.



En cuanto al pico dos de cada una de las muestras, localizado entre los 300-350 °C, éste señala la degradación de la celulosa, ya que este polímero no funde. Es en este pico en donde se puede ver que la diferencia más evidente entre las muestras poliméricas dadas por el ancho del pico (Figura 4. 21), mismo que puede relacionarse con las diferencias en la polidispersidad (PDI) y el índice de cristalinidad (IC). Ya que este tipo de picos son resultantes de la distribución de pesos y tamaños del polímero obtenido, pero también de la manera en que se encuentran estructuralmente ya sea amorfos o cristalinos, los cuales van liberando energía paulatinamente conforme se van calcinando. Ambos procesos generan que el ΔH de MCC sea de 600.92, de Cel_{TA} de 583.65, de Cel_{TN} de 523.32 y finalmente, de Cel_{TB} de 549.06. Lo anterior es evidencia de que el ΔH y T_g del pico dos son menores cuando el PDI de la muestra aumenta mientras que la cristalinidad disminuye.^[104]

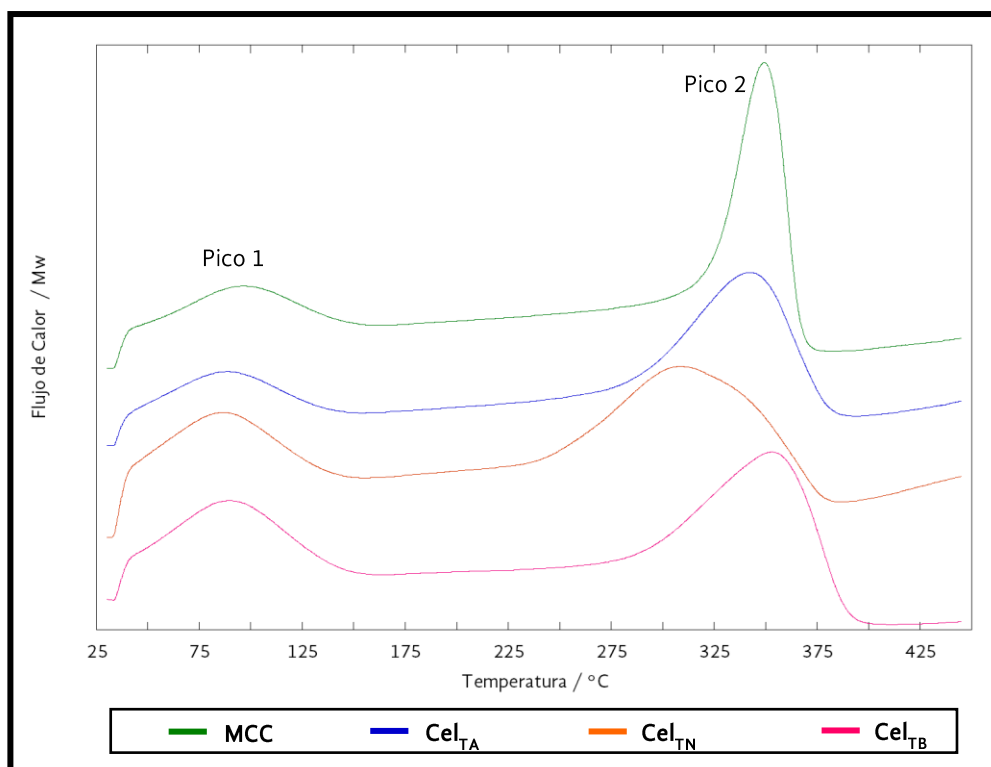


Figura 4. 21: Termogramas de DSC obtenidos de las muestras **Cel** generadas por el SL. Los valores cada uno están referido en la Tabla 4. 8.

La **Cel** dependiendo la fuente o el tipo de extracción puede capturar agua en un mayor o menor grado dentro de su red polimérica, lo anterior se puede corroborar por medio de la



medición de la transición vítrea (T_g) del pico dos en los termogramas, ya que esta es inversamente proporcional al contenido de agua.^[105] De acuerdo a los termogramas se puede decir que las **Cel** extraídas con el **TN** y **TB** tienen una mayor cantidad de agua en el interior de las redes poliméricas que la conforman y la **MCC** es la que tiene menor cantidad de agua atrapada. Adicionalmente estos mismos valores de transición vítrea del pico dos, nos hablan de la cristalinidad de las **Cel** extraídas, siendo la más cristalina la que tiene la T_g mayor, observando la Tabla 4. 8 corroboramos que al igual que los métodos IC_{DRX} e IC_{RMN} , la celulosa más cristalina es la obtenida por el tratamiento ácido y la menor es la neutra.^[106]

Tabla 4. 8: T_m , ΔH y T_g obtenidos de los análisis de DSC de las **Cel** extraídas con el SL.

Muestra	Pico 1		Pico 2		
	$T_m / ^\circ C$	$\Delta H / J/g$	$T_m / ^\circ C$	$\Delta H / J/g$	$T_g / ^\circ C$
MCC	92.48	108.36	342.40	600.92	294.06
Cel_{TA}	87.39	146.17	335.22	583.65	265.45
Cel_{TN}	88.90	149.92	306.62	523.32	235.86
Cel_{TB}	84.91	158.49	348.11	549.06	256.10

Por último, la T_m del pico dos está relacionada con la fuerza de cohesión intramolecular, que produce una mayor resistencia térmica a la degradación de la **Cel**, en este caso la **Cel_{TB}** es la que tiene la mayor T_m . Esto nos habla de la alta estructuración que tiene esta **Cel**, posiblemente relacionada con la combinación de un alto peso molecular, una baja PDI, un mayor grado de deshidratación y una cristalinidad alta, todos en conjunto para crear una mayor resistencia térmica a la descomposición.^[107]

4.3.8. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las imágenes de MEB (Figura 4. 22) muestran que la **MCC** tiene morfología conformada por agregados desde 50 μm y algunos mayores a 100 μm , formados con partículas de **Cel** que miden entre 5 y 10 μm . Estos agregados tienen las puntas redondeadas y en algunos casos las partículas se encuentran expuestas en alguno de los lados. Este tipo de celulosa en particular, tiene un índice de cristalinidad alrededor del 58 % y coincide con la morfología de la **Cel** comercial Avicel PH 101 y la obtenida a partir del alga *Cladophora sp.*^[72, 105] Las imágenes de **Cel_{TA}** muestran dos estructuras principales, la primera son aglomerados microcristalinos similares a los observados



en la celulosa estándar, por otro lado también se pueden observar microfibras de celulosa de 1 μm de ancho y de longitudes mayores a los 100 μm .

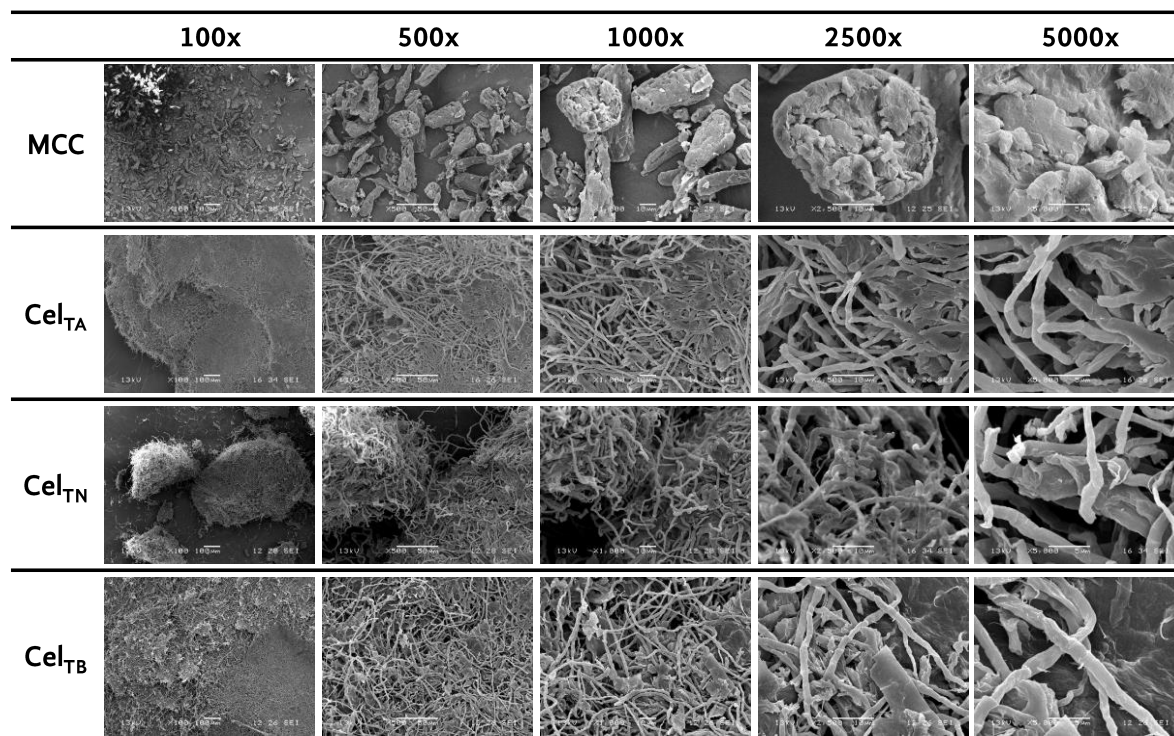


Figura 4. 22: Microscopías (MEB) de las **Cel** extraídas por el **SEL-L** de los tres tratamientos

La **Cel_{TN}** muestra la presencia de microfibras de más de 10 μm de largo y hasta 1 μm de ancho, esta no tiene agregados bien formados como las otras dos muestras extraídas. Por último, la **Cel_{TB}**, al igual que la celulosa ácida presenta aglomerados microcristalinos y fibras microcristalinas, sin embargo, estas últimas son 0.5 μm más anchas que las obtenidas por los otros dos tratamientos.

Los aglomerados presentes tanto en **Cel_{TA}** como en **Cel_{TB}** son similares en estructura a la celulosa obtenida del algodón, trigo y *V. unguiculata*,^[50, 98, 108] Las estructuras fibrosas están relacionadas a la pureza de la **Cel** en residuos como el del banano,^[109] sin embargo, en el caso de la celulosa de algas esta es la estructura general de la **Cel** de **REA**, obtenida por el SL.

Con el sistema de reacción/extracción (**SL**) es posible obtener **Cel** pura a partir de **REA** en un corto tiempo y usando pequeñas cantidades de solventes, con ello es posible considerar este



sistema como un método de extracción no solamente eficiente sino también amigable con el medio ambiente.



4.4. Formación de Membranas Porosas

Como ya se mencionó anteriormente existen una gran cantidad de factores que intervienen en la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal, mismas que se les puede clasificar en; variables relacionadas con la solución, variables relacionadas con el polímero y variables relacionadas con el ambiente. Estas variables se estudiaron con el fin de obtener membranas porosas con ordenamiento hexagonal de las celulosas extraídas a partir de residuos de algas.

4.4.1. Variables Relacionadas con la solución

a.- Pruebas de solubilidad

Para la solubilización de la **Cel** el método de agitación a 144 h fue el más eficiente de los evaluados en este trabajo en ambos solventes. Ya que, comparado con la sonicación, la agitación logró disolver hasta cuatro veces más celulosa.

En el caso de las soluciones hechas con CS₂, la **Cel_{TA}** fue la que se disolvió en mayor cantidad, alcanzando una concentración de 0.062 mg/mL, esto se debió posiblemente a que el peso molecular de esta celulosa es menor que las otras dos (Tabla 4. 9).

CS ₂	mg/mL		
	Sonicación	Agitación 72h	Agitación 144h
MCC	0.010	0.018	0.050
Cel_{TA}	0.010	0.014	0.062
Cel_{TN}	0.017	0.009	0.055
Cel_{TB}	0.011	0.010	0.053

Con el THF la **Cel_{TN}** fue la que se disolvió en mayor proporción alcanzando una concentración de 0.112 mg/mL después de 144 h en agitación, que comparado con lo disuelto en CS₂ es casi el doble (Tabla 4.11).

Sin embargo, ninguna de las concentraciones alcanzadas con los métodos de disolución sirven para formar membranas porosas con ordenamiento hexagonal, ya que para ello se ha



encontrado que se requieren concentraciones de al menos 1.5 mg/ mL de celulosa para formarlas.^[110] Por lo que fue necesario aumentar la concentración de las muestras.

Tabla 4. 10: Concentraciones de las Cel disueltas en Tetrahidrofurano

THF	mg/mL		
	Sonicación	Agitación 72h	Agitación 144h
MCC	0.033	0.0078	0.083
Cel _{TA}	0.019	0.019	0.4
Cel _{TN}	0.016	0.010	0.112
Cel _{TB}	0.042	0.101	0.085

b.- Concentración

Para incrementar la concentración de la celulosa en las muestras se evaporó el solvente hasta reducirlo a un 25 % de la cantidad original. Con ello se logró aumentar la concentración de cada una de las **Cel** sin llegar a observar precipitados.

Así mismo se probó aumentar la concentración de las diferentes **Cel** haciendo una mezcla con los solventes previamente utilizados.

Tabla 4. 11: Concentración de las suspensiones de celulosa por medio de la evaporación del CS₂

CS ₂	Concentración [mg/mL]			
	100%	75%	50%	25%
MCC	0.050	0.062	0.095	0.108
Cel _{TA}	0.062	0.075	0.095	0.128
Cel _{TN}	0.055	0.073	0.097	0.158
Cel _{TB}	0.053	0.068	0.092	0.128
ACel	0.066	0.072	0.100	0.167

En el caso del CS₂ la celulosa que alcanzó mayor concentración posterior a la reducción del solvente fue la **Cel_{TB}**, alcanzando una concentración máxima de 0.16 mg/mL (Tabla 4. 11). Con la concentración alcanzada después de la evaporación del solvente teóricamente es posible



hacer depósitos para formar membranas con ordenamiento hexagonal ya que existen trabajos en donde se han fabricado estas con concentraciones de polímeros similares a las obtenidas, sin embargo, no con **Cel**.^[110]

Tabla 4. 12: Concentración de las suspensiones de celulosa por medio de la evaporación del THF

THF	mg/mL			
	100%	75%	50%	25%
MCC	0.083	0.173	0.243	0.327
Cel_a	0.04	0.133	0.983	0.993
Cel_n	0.112	0.368	0.785	1.13
Cel_b	0.085	0.303	0.353	2.22
ACel	16.52	39.046	39.399	58.31

El incremento de la concentración de las muestras de **Cel** en THF fue mayor comparado con las de CS₂, éstas alcanzaron concentraciones de hasta 2.2 mg/mL con la **Cel_{TB}** (Tabla 4. 12). Estos valores son casi 20 veces superiores a los obtenidos en CS₂ y con ello alcanzamos concentraciones que han utilizado otros investigadores para la formación de membranas porosas ordenadas.^[110, 111]

Tabla 4. 13: Concentración de las suspensiones de celulosa por medio de la evaporación de la mezcla de solventes CS₂/THF.

THF/CS2	mg/mL			
	100%	75%	50%	25%
MCC	0.131	0.251	0.390	0.723
Cel_a	0.33	0.468	0.333	1.482
Cel_n	0.183	0.883	1.310	3.062
Cel_b	0.283	0.437	0.678	1.557
ACel	0.268	0.444	0.940	2.520

La sinergia de los dos solventes tuvo efecto logrando suspender la mayor cantidad de cada celulosa obtenida, particularmente la **Cel_{TN}** llegó a una concentración final de 3 mg/mL. Con



estas concentraciones alcanzadas de las distintas **Cel** es posible hacer depósitos con la finalidad de formar membranas porosas.

c.- Depósitos de las Cel disueltas en los solventes

Se hicieron los depósitos al 10, 30, 60 y 90% de RH de las **Cel** suspendidas y concentradas previamente en los solventes como en la mezcla de estos.

Los resultados obtenidos demuestran la falta de material en todos los depósitos, particularmente en los hechos con las suspensiones de CS₂ comparado con las de THF y la mezcla de solventes.

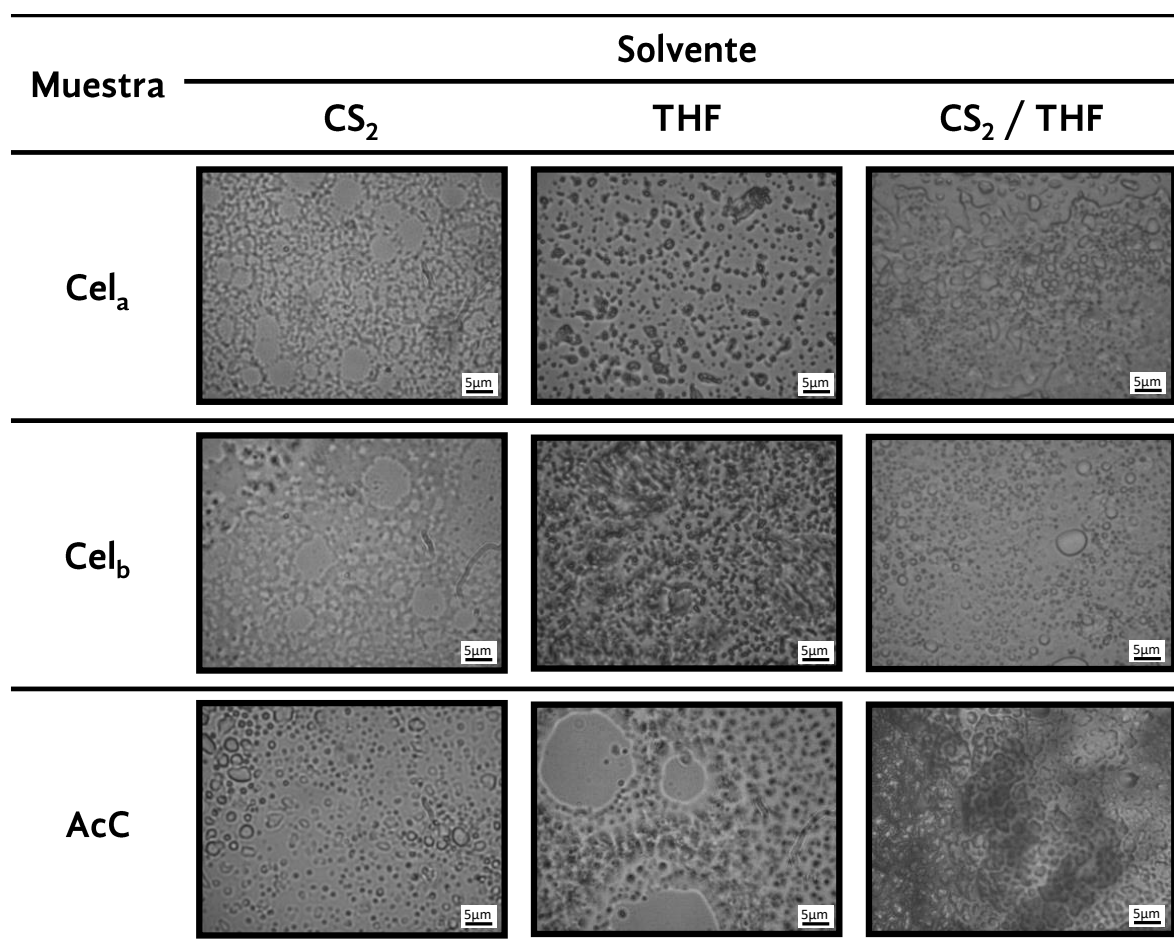


Figura 4. 23: Imágenes de microscopía óptica de membranas formadas con depósitos de celulosa a 90% de RH en CS₂, THF y mezcla de solventes.



En las imágenes obtenidas por microscopía óptica se observa que la celulosa si tiene capacidad de formar membranas porosas a pesar de la falta de material, ya que se puede observar la formación de poros irregulares dentro de las zonas con mayor cantidad de material (Figura 4.23).

Depósitos al 90% de RH

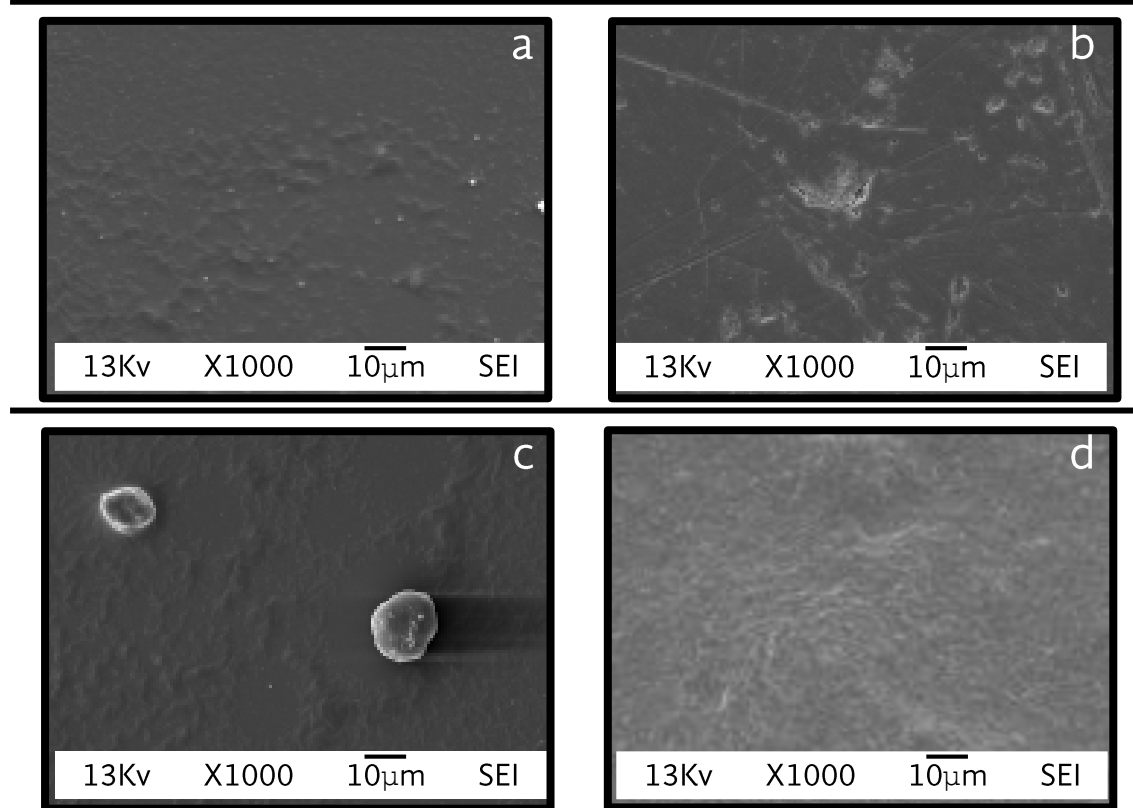


Figura 4. 24: Imágenes de MEB de celulosa suspendida en CS_2 y depositada a 90% de RH. a. Cel_{TA} ; b. Cel_{TN} ; c. Cel_{TB} ; d. MCC.

En las membranas formadas con el CS_2 se puede observar la formación de poros con cierto ordenamiento en las zonas donde se depositó la mayor cantidad de material, por ello se observaron con el MEB para corroborar lo observado en el microscopio óptico, sin embargo lo observado es completamente diferente a lo esperado, ya con el MEB se evidencia de forma contundente la falta de material debido a que en estas imágenes solo se observa el material



depositado de forma aislada e incluso se observan partículas de material de hasta $10\mu\text{m}$ de diámetro. Así mismo no se observan poros en las superficies, por lo que los poros observados se atribuyen a la falta de material y no a un ordenamiento provocado por la técnica de depósito (Figura 4. 24).

Debido a la falta de material existente en las muestras de celulosa se decidió hacer mezclas poliméricas de las celulosas obtenidas con poliestireno (**PS**).

Se eligió el **PS** debido a que es un polímero estándar para la formación de membranas porosas y que ha tenido resultados positivos en cuanto a la formación de membranas porosas hechas con soluciones de CS_2 y THF.^[112-116]

4.4.2. Variables Relacionadas con el polímero

Para poder aumentar la concentración de las soluciones poliméricas fue necesario polimerizar estireno, una vez formado el **PS** se hizo su caracterización por medio de FT-IR, DSC y GPC.

a.- *Polimerización de Estireno*

El compuesto resultante de la polimerización por radicales libres, fue un sólido transparente quebradizo de olor penetrante y fácilmente soluble en THF y CS_2 (Figura 4. 25).

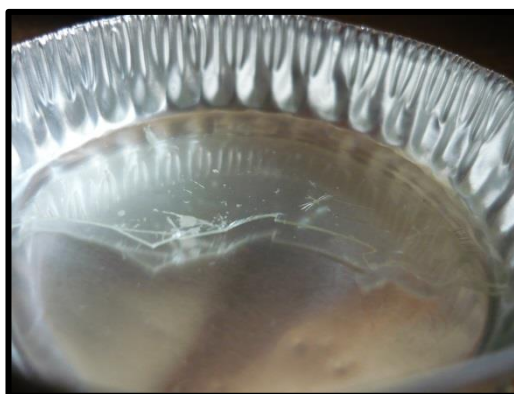


Figura 4. 25: Poliestireno

FT-IR

El espectro de infrarrojo obtenido de la polimerización del estireno presenta bandas en 3082, 3060, 3022 y 2995 cm^{-1} atribuibles a los movimientos de estiramiento simétrico de los enlaces C-H pertenecientes al anillo bencénico.^[117] En 2925 cm^{-1} se observan los movimientos de estiramiento simétrico de los enlaces CH_2 de los metilos. Los enlaces CH de los metilos también



presentan estiramientos simétricos a los 2850 cm^{-1} . En 1942 y 1737 cm^{-1} se observan los estiramientos simétricos de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ del anillo bencénico. En 1597 cm^{-1} se observa el movimiento vibracional de los enlaces $\text{C}=\text{C}$. Los sobretonos de los enlaces del anillo aromático $\text{C}-\text{H}$ y $\text{C}=\text{C}$ se observan en las bandas 1494 y 1451 cm^{-1} respectivamente. En los 1370 cm^{-1} se observa la banda que corresponde al movimiento de deformación en el plano producido por los enlaces $\text{C}-\text{H}$ del anillo.^[106, 118] La vibración del esqueleto aromático del poliestireno se observa en la banda ubicada en los 1069 cm^{-1} .^[106, 107, 119] En 1025 cm^{-1} se identifican el sobretono de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ del anillo bencénico. Las interacciones de los enlaces de H pertenecientes al anillo bencénico en 905 cm^{-1} . Por último en los 840 , 749 y 694 cm^{-1} se observan los movimientos de torsión de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ pertenecientes al anillo del fenilo.^[108] (Figura 4. 26)

Todas las bandas anteriormente mencionadas son representativas del poliestireno por lo que en este trabajo fue posible obtener este polímero, así como analizarlo por medio de esta técnica para su identificación.

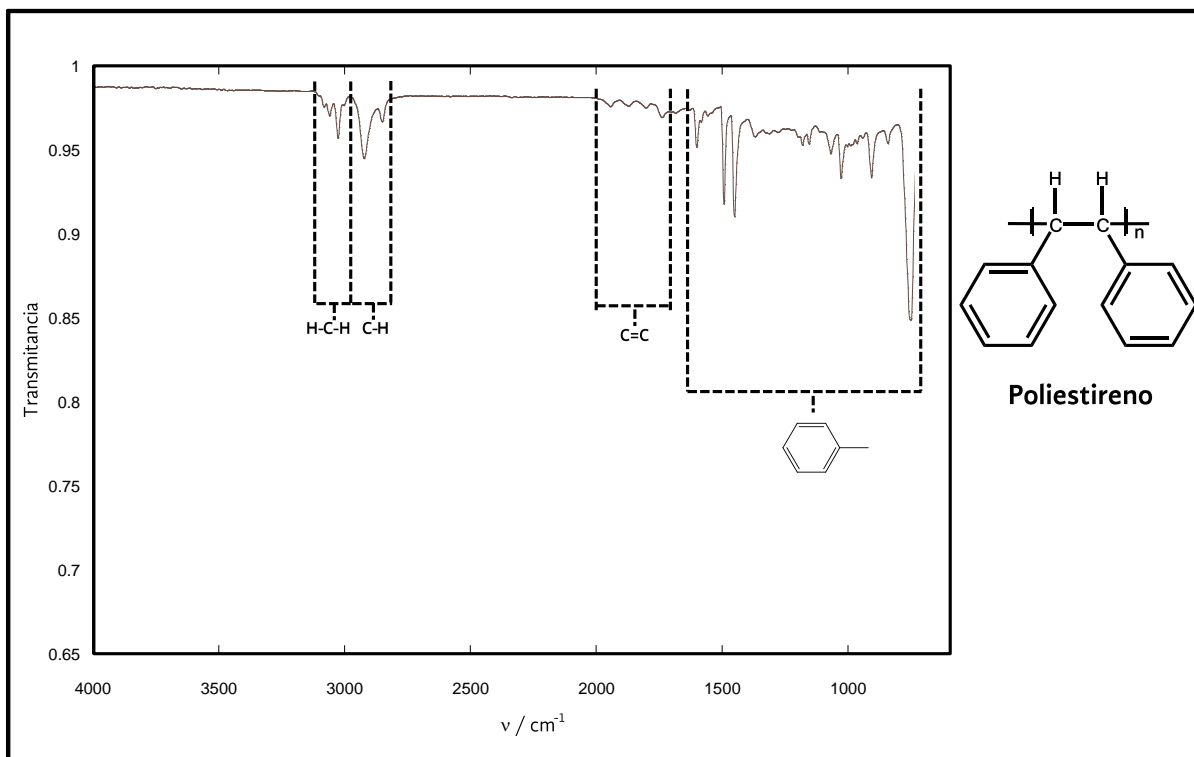


Figura 4. 26: Espectro de FT-IR del poliestireno.



GPC

El M_w obtenido para este material fue de $59\,910\text{ g mol}^{-1}$ y su polidispersidad de 2.098 esta última tiende a ser amplia debido al poco control que se tuvo sobre la reacción. Se han construido membranas porosas con ordenamiento hexagonal a partir de PS con un M_w 50,000 y alrededor de $200\,000\text{ g mol}^{-1}$,^[115] por lo que se espera que al hacer depósitos con éste polímero se obtengan membranas con poros ordenados.

DSC

El termograma obtenido del material resultante de la polimerización del estireno muestra tres curvas (Figura 4. 27), la primera con su T_m en los $64.37\text{ }^\circ\text{C}$, este pico está relacionado con la presencia de estireno monomérico ocluido en las láminas de poliestireno. La T_m del segundo pico se encuentra en los $113\text{ }^\circ\text{C}$; en este pico se localiza la transición vítrea del poliestireno que es de $102.7\text{ }^\circ\text{C}$ que concuerda con lo estudiado anteriormente ya que la T_m del poliestireno se encuentra alrededor de los $100\text{ }^\circ\text{C}$, con variaciones relacionadas con su peso molecular.^[120, 121] El tercer pico es el que marca el inicio de la degradación del poliestireno que oscila entre los 340 y $430\text{ }^\circ\text{C}$, ésta degradación por lo general termina alrededor de los $600\text{ }^\circ\text{C}$.^[122, 123]

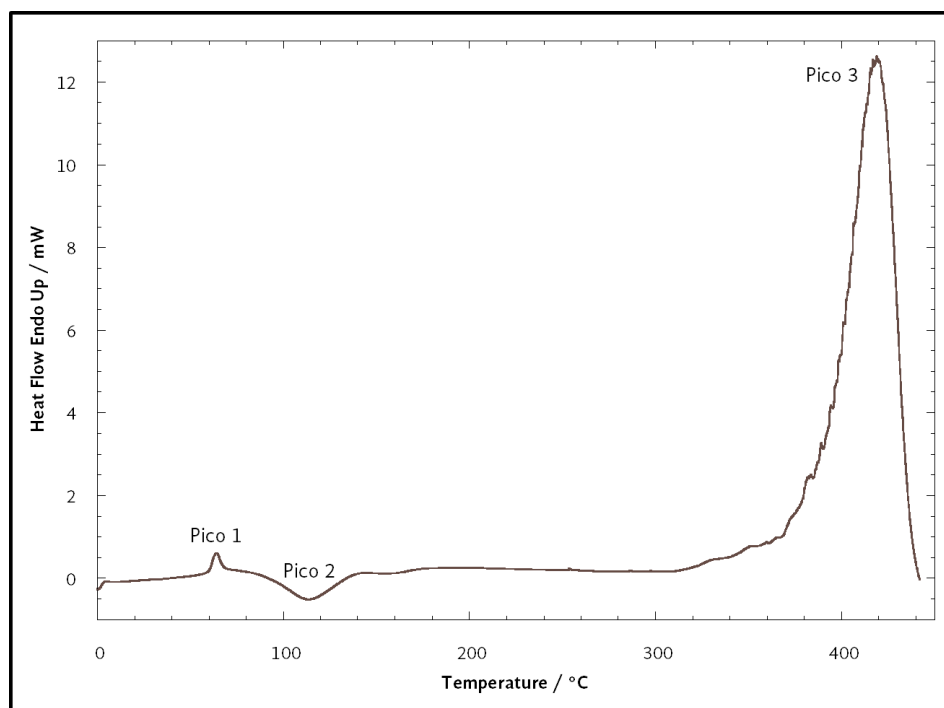


Figura 4. 27: Difractograma del poliestireno obtenido por polimerización de radicales libres.



El pico de degradación del poliestireno es el más pronunciado ya que es en donde existe una mayor liberación de energía calórica, así mismo se puede observar que es un pico angosto comparado con las muestras de **Cel**, lo que nos indica que su polidispersidad es menor, mismo que se comprueba con el análisis de GPC previamente mencionado.

Tabla 4. 14: Valores obtenidos del DSC del poliestireno

Pico	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{j/g}$	$T_g / ^\circ\text{C}$
1	64.37	5.23	-
2	113.30	35.04	102.73
3	419.07	765.97	412.34

Depósitos de PS disuelto en los solventes

Al igual que con las celulosas extraídas se hicieron soluciones de poliestireno con una concentración de 10 mg/mL en CS_2 , THF y mezcla 1:1 de ambos solventes. Posteriormente se hicieron depósitos a 10, 30, 60 y 90 % de RH con la finalidad de observar si el poliestireno por sí solo tenía la capacidad de formar membranas porosas con ordenamiento hexagonal.

Como se observa en la Figura 4.28 el **PS** disuelto en CS_2 y depositado a 90 % de RH tiene la capacidad de formar membranas porosas con cierto ordenamiento hexagonal. El **PS** disuelto en THF y posteriormente depositado forma esferas de material polimérico que van desde una hasta 5 micra de diámetro.

En cuanto a la mezcla de los dos solventes, resulta evidente la formación de dos fases en el depósito. La primera en la que se nota una superficie lisa con algunos esbozos de poros cerrados y la segunda en donde se observan arreglos hexagonales de poros menores a una micra. Es posible que estas dos fases se dieran por la diferencia en la presión de vapor que tienen ambos solventes, misma que propicia que el CS_2 se evapore más rápido que el THF dando como resultado la precipitación del polímero durante la evaporación del CS_2 , sin embargo, el arreglo hexagonal no se logra fijar completamente en las zonas en donde quedó el THF.

La formación de membranas con ordenamiento hexagonal a partir de **PS** lineal, ha sido tema recurrente entre los investigadores afines a ésta área, debido a que aún no existe una explicación clara al respecto a cuales características son las que le permiten al **PS** formar membranas porosas con ordenamiento hexagonal, entre las más populares se encuentra el peso molecular ya que según Peng y col., consideran que para que un **PS** lineal de alto peso molecular tenga la capacidad de formar membranas porosas con alta regularidad, es necesario que este tenga un peso



molecular elevado.^[112] Por otro lado la polidispersidad también puede ser un factor determinante ya que al tener cadenas de diversos tamaños es posible que la precipitación del polímero se dé en distintos tiempos provocando que las cadenas de menor tamaño rodeen a las pequeñas gotas de agua, fijando así el arreglo, para posteriormente las cadenas más largas completar la membrana.

Depósitos al 90% de RH

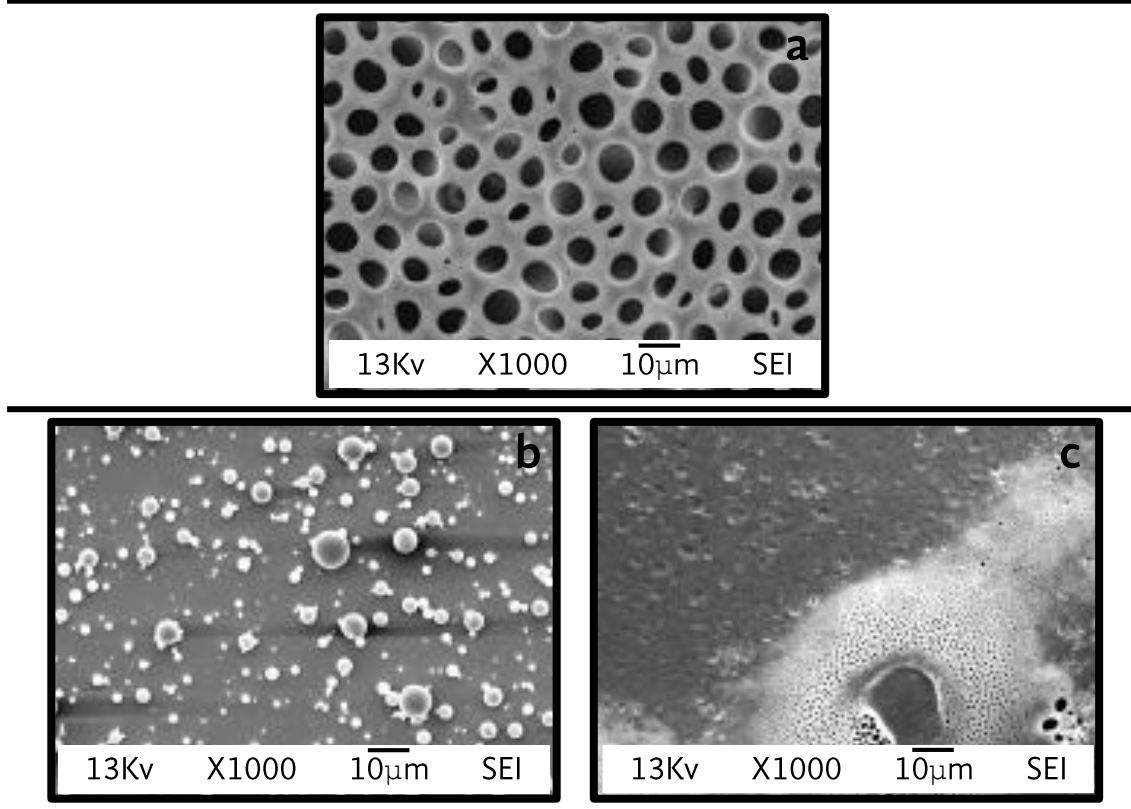


Figura 4. 28: Imágenes de MEB de PS disuelto en CS₂, THF y mezcla CS₂-THF y depositadas a 90 % de RH.

b.- Mezclas poliméricas

Se mezclaron las suspensiones de la MCC, ACel, así como del Cel_{TB} con la solución de PS tomando la concentración máxima obtenida en las suspensiones de Cel con los diferentes solventes y ajustándolas con la solución PS hasta lograr una concentración de 10 mg/mL. Cabe mencionar que únicamente se usó la Cel_{TB} de las tres celulosas extraídas, esto debido a que la



Cel_{TB} tiene características particulares comparadas con las otras dos celulosas extraídas; la **Cel_{TB}** tiene un peso molecular de $112\ 615\ \text{g mol}^{-1}$, un PDI de 8.37 y un DP de 695, estas características la colocan en un punto intermedio entre las celulosas que se lograron extraer lo que permite que se pueda analizar el comportamiento de la celulosa extraída de residuos de algas en un punto medio, adicionalmente se tiene un IC de 55.3, el más bajo con respecto a las demás **Cel** estudiadas en éste trabajo por lo que probablemente la **Cel_{TB}** tenga una mayor disponibilidad para interactuar junto con el PS, ya que al tener mayor cantidad de áreas amorfas, es posible que el PS al ser un polímero lineal se intercale dentro de la red de **Cel_{TB}**. Así mismo se aprovechó una de las características principales que la **Cel_{TB}** tiene, que es la disponibilidad de interacción que tienen sus fibras favorecido por el “peeling” que hace el NaOH durante el tratamiento de extracción^[73]

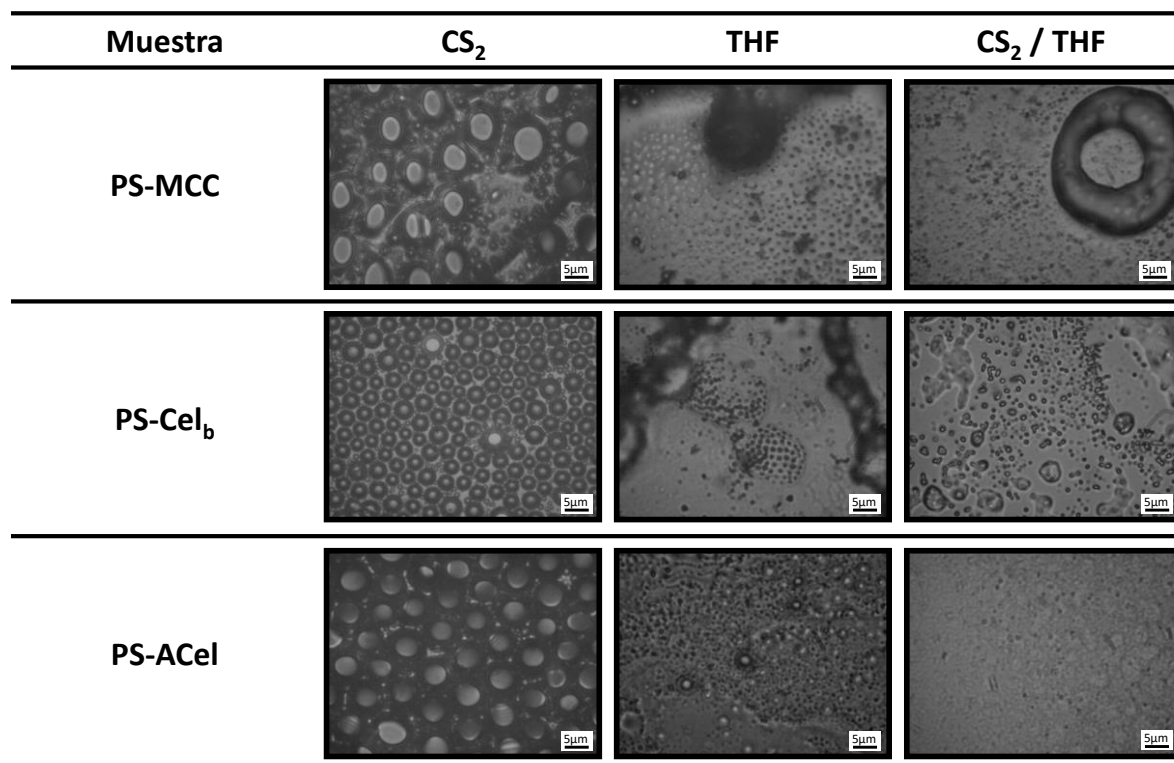


Figura 4. 29: Imágenes de microscopía óptica de membranas formadas con depósitos de **PS-Cel** a 90 % de RH en CS₂, THF y mezcla de solventes.

Posterior a 24 h de agitación, para permitir la integración de las **Cel** y el **PS** se hicieron depósitos en superficies de vidrio a diferentes %RH, esperando que el **PS** propiciara la



precipitación de la **Cel**, sin embargo, los resultados obtenidos muestran que existe una variación en el comportamiento de la mezcla al ser depositada con respecto a las suspensiones de **Cel** y de **PS** depositadas individualmente. En el caso de las mezclas disueltas en CS_2 , podemos observar que en la mezcla formada por **PS-MCC** se logró la precipitación de la mezcla de polímeros, obteniendo membranas con tres distintas áreas, la primera cuneta con poros con cierto orden hexagonal y un tamaño entre tres y cinco micras; la segunda se identifica por la presencia de poros menores o iguales a un micrómetro sin orden aparente; la tercera y última área es la zona lisa de la membrana, es decir que no presenta poros, el desarrollo de estas tres áreas posiblemente se debió a que los polímeros colocados en la mezcla se precipitaron a distintos tiempos. Los depósitos hechos con la mezcla en THF mostraron un comportamiento más uniforme al formar membranas con poros menores a un micrómetro y sin orden aparente. El depósito de la mezcla de solventes muestra la precipitación de los dos polímeros a diferentes tiempos adicionalmente debemos tomar en cuenta que la presión de vapor del CS_2 es mayor que la del THF, por lo que se evaporan a destiempo, propiciando una disparidad en las superficies formadas. (Figura 4. 29)

La mezcla de **PS-Cel_b**, al ser depositada en CS_2 forma una membrana con poros más homogéneos y un diámetro de 2 μm aproximadamente, así mismo se puede observar un ordenamiento hexagonal más claro comparada con la mezcla de **PS-MCC**, sin embargo, también es posible observar que alrededor de los poros existen poros de aproximadamente 1 μm de \varnothing que en general no mantienen un orden, esto posiblemente sucedió debido a que al estar los polímeros únicamente mezclados uno puede precipitar antes que el otro formando así poros de distintos tamaños. El depósito de la mezcla hecha en THF solo muestra una pequeña área central de poros con ordenamiento hexagonal, por lo que se dedujo que la mezcla de los polímeros al ser depositados en la superficie de vidrio no precipitó adecuadamente, salvo una pequeña parte por lo que la membrana formada es irregular. Por último, cuando se hizo el depósito de **PS-Cel_b** suspendida en la mezcla de solventes se observa una superficie irregular con zonas porosas y lisas, sin ningún orden (Figura 4. 29).

Al mezclar el **ACel** con el **PS** y hacer los depósitos respectivos, se observa que con el CS_2 se forman membranas porosas con ordenamiento hexagonal. Los poros tienen alrededor de 4 μm de \varnothing , sin embargo, es posible observar que al igual que en las mezclas de **PS-MCC** y **PS-Cel_b**, existe la formación de una serie de poros más pequeños que se ordenan alrededor de los más grandes. Comparada con las mezclas anteriores esta es la membrana que tiene mayor homogeneidad. Con respecto a los depósitos hechos con THF y la mezcla de solventes, se observa que, aunque



en algunas zonas existe la formación de poros, estos no tienen ordenamiento hexagonal por lo tanto son membranas irregulares. Con esto y los experimentos anteriores podemos decir que ni el THF ni la mezcla de solventes son viables para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal a partir de **Cel**, **PS** o la mezcla de los anteriores. Por lo que a partir de este punto únicamente se utilizó al CS_2 como solvente para la formación de membranas.

c.- Compósitos de PS-Cel

Después de observar el comportamiento de las mezclas de **PS** y los distintos tipos de **Cel** en la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal, se optó por la formación de materiales compósitos para probar su comportamiento como formadores de membranas porosas y compararlas con las hechas a partir de las mezclas previamente utilizadas, con la finalidad de que éstos materiales compósitos tuvieran características particulares que mejoraran la calidad de las membranas porosas.

Se hicieron dos compósitos distintos, el primero con **PS** y **MCC** y el segundo con **PS** y **Cel_b**, para poder comparar las mezclas previamente formadas, éstos compósitos se caracterizaron se caracterizaron por FT-IR y DSC.

FT-IR

El espectro obtenido de la fabricación del compósito de **PS** y **MCC (Co1)** contiene bandas características de ambos compuestos. En 3481 cm^{-1} se observa la banda ancha producida por los movimientos de vibración simétrica de los enlaces O-H.^[124] El movimiento vibracional del anillo bencénico del **PS** lo podemos identificar en las bandas $3081, 3060, 3027$ y 3000 cm^{-1} ,^[117, 124] Los metilos se observan en los 2925 y 2850 cm^{-1} ; El movimiento de sobretono provocado por la flexión fuera del planos de los enlaces C=C del benceno que forma parte del **PS**, se puede observar en las bandas entre 1850 y 1700 cm^{-1} ,^[125] El sobretono del movimiento de vibración del anillo aromático del **PS**, se observa también en las bandas ubicadas en los 1600 y 1450 cm^{-1} ; ^[117] La deformación en el plano de los enlaces C-H de los anillos de la **Cel**, se observa con la banda de los 1375 cm^{-1} ; Los sobretonos de los enlaces O-H de la molécula de la **Cel** se observan debido al movimiento de deformación en el plano que estos tienen se puede en los 1321 cm^{-1} ,^[9, 125] el estiramiento asimétrico del puente C-O-C se observa en los 1161 cm^{-1} ; así como los estiramientos simétrico y asimétrico de las interacciones entre los enlaces C-O se observan en las bandas 1066 y 1027 cm^{-1} respectivamente.^[6, 9, 118, 124, 125] El enlace del carbono anomérico de la **Cel** de identifica en los 980 cm^{-1} ,^[126] por último las interacciones del fenilo se observan entre los 900 y 700 cm^{-1} (Figura 4.30).^[117, 119]

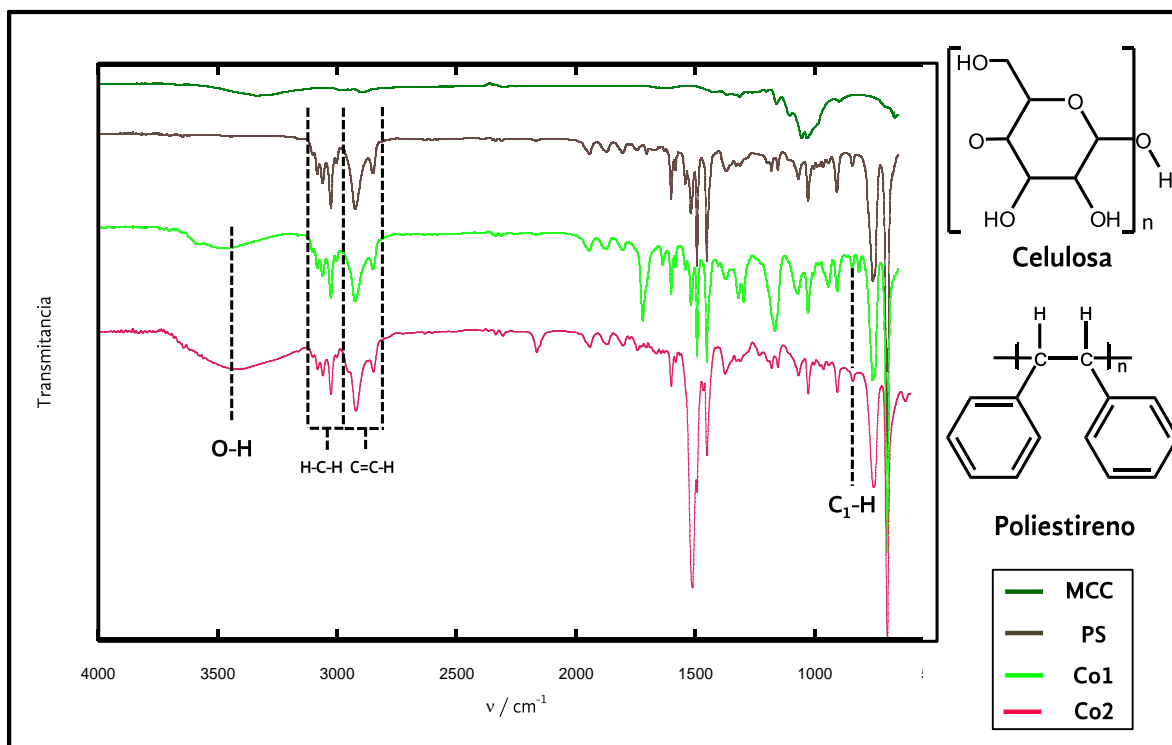


Figura 4. 30: Espectro FT-IR posterior a la formación de los compósitos **Co1** y **Co2**.

Del compósito formado a partir del **PS** y la **Cel_b** (**Co2**) al igual que con el **Co1**, el espectro muestra las bandas características de ambos compuestos. En 3435 cm^{-1} se observan los movimientos de vibración simétrica de los enlaces O-H a través de una banda ancha. El estiramiento de los enlaces C-H se observa con una pequeña banda en los 3103 cm^{-1} [124]. El movimiento vibracional del anillo bencénico del **PS** lo podemos identificar en las bandas 3083 , 3060 , 3024 y 3000 cm^{-1} [117, 124]; La vibración simétrica de los enlaces de los metilos se observa en los 2923 y 2850 cm^{-1} ; El sobretono provocado por la flexión fuera del plano de los enlaces C=C del benceno que forma parte del **PS**, se puede observar en las bandas entre 1850 y 1700 cm^{-1} ; [125] El sobretono de la vibración del anillo aromático del **PS**, se observa también en las bandas ubicadas en los 1600 y 1450 cm^{-1} ; [117] La deformación en el plano de los enlaces C-H de los anillos de la celulosa, se observa con la banda de los 1360 cm^{-1} ; Los sobretonos de los enlaces O-H de la molécula de la celulosa se observan debido al movimiento de deformación en el plano que estos tienen se puede observar en los 1330 , 1202 y 1181 cm^{-1} ; [9, 125] el estiramiento asimétrico del puente C-O-C se observa en los 1159 cm^{-1} ; así como los estiramientos simétrico



y asimétrico de las interacciones entre los enlaces C-O se observan en las bandas 1067 y 1029 cm^{-1} respectivamente.^[6, 9, 118, 124, 125] El enlace del carbono anomérico de la celulosa se identifica en los 969cm^{-1} ;^[127] por último las interacciones del fenilo se observan entre los 900 y 700 cm^{-1} .^[117, 119]

Al observar los espectros de FT-IR obtenido del **Co1** y **Co2**, es notable resaltar la presencia de ambos polímeros y de la existencia de bandas nuevas que evidencian la vinculación de ambos polímeros. Por lo que es probable que estos compósitos tengan características particulares que permitan la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal, debido a la interacción de ambos polímeros.

DSC

El termograma obtenido a partir del **Co1** (Figura 4. 31; Tabla 4. 15) muestra tres picos, el primero es un pico endotérmico con una T_g de $108.9\text{ }^\circ\text{C}$, este pico se puede relacionar con la transición vítrea del poliestireno que no está interactuando con la celulosa, el segundo pico también es del poliestireno que se reacomoda en su fase cristalina, pero éste último está en contacto con la celulosa por lo que la T_m se presenta a una temperatura mayor. Por último, el tercer pico nos muestra que el punto de degradación del **Co1** está prácticamente a la misma temperatura que el **PS**.^[105]

Tabla 4. 15: Valores obtenidos del DSC de los compósitos

	Co1			Co2	
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2
$T_m/^\circ\text{C}$	108.9	157.24	418.72	128.29	418.90
$\Delta H / \text{j/g}$	-13.3	-4.40	837.41	17.32	781.65
$T_g/^\circ\text{C}$	95.38/118.16	145.86/164.34	398.35	137.97	410.88

En el **Co2** únicamente se pueden observar dos picos a partir del termograma obtenido (Figura 4. 31; Tabla 4. 15), el primero con una T_m de 128.29, es importante mencionar que en éste compósito no se observa la presencia de **PS** "puro", es decir el que no interactúa con la celulosa ya que la T_m se dio a una temperatura mayor por lo que es muy probable que ambos polímeros estén interactuando de forma cercana, también es probable que por las características de menor



crystalinity and higher polydispersity than **Celb**, with respect to **MCC**, the interaction with styrene at the moment of polymerization was better. With respect to the second peak it is possible to observe the same behavior in both composites, as it is not observed the degradation peak of cellulose at approximately 320 °C, only the decomposition peak of polystyrene at 418 °C, which indicates that polystyrene protects cellulose from its degradation and increases to some extent its thermostability.

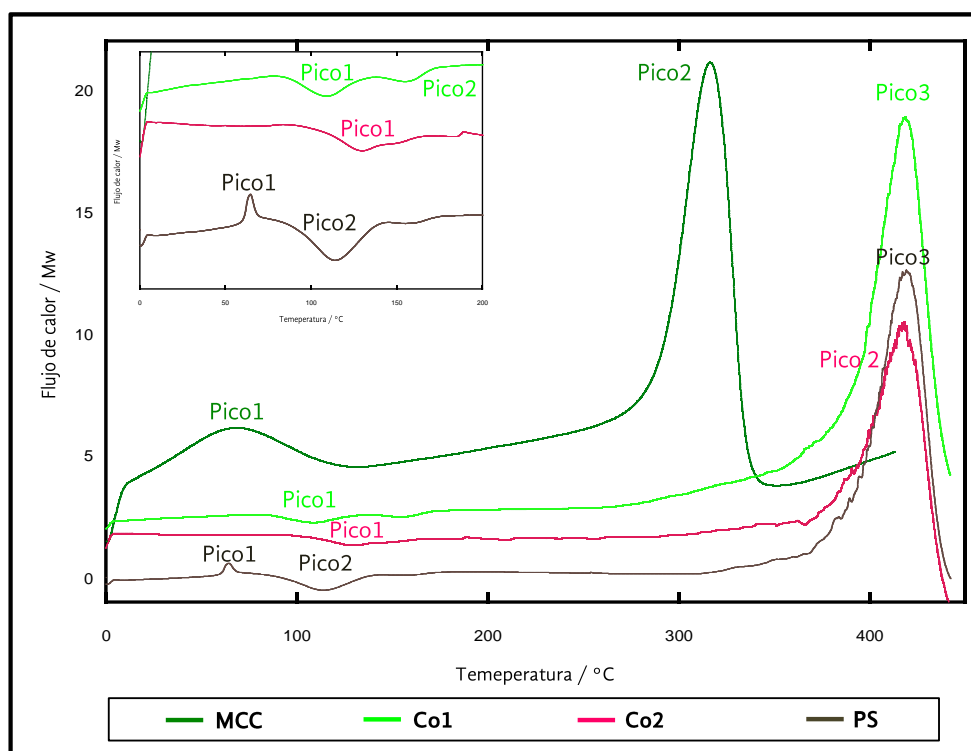


Figura 4. 31: Termogramas de DSC de los compósitos.

Membranas porosas

Con los compósitos previamente formados y caracterizados, se fabricaron membranas porosas en distintas condiciones de depósito, ya sea a 60 o 90 % de humedad relativa y/o adicionando o no flujo de aire; es importante mencionar que ambos compósitos formaron membranas porosas con ordenamiento hexagonal en mayor o menor grado dependiendo de las condiciones en las que fue hecho el depósito, por ejemplo, el **PS** como lo mencionamos anteriormente forma membranas porosas con un alto ordenamiento al depositarse la solución



tanto con 60 % como 90 % de humedad relativa, pero sin aire, al adicionarle corrientes de aire, se pierde completamente el orden y la estructuración de la membrana. (Figura 4. 32)

El **Co1** a pesar de que uno de sus componentes es el **PS**, tiene el comportamiento opuesto, es decir, al hacer los depósitos al 60 y 90 % de RH se logran formar membranas con ordenamiento hexagonal, sin embargo, en el que alcanza mayor grado de ordenamiento es en las condiciones con alta humedad (90 %RH) y flujo de aire. Éste compuesto es bastante sensible al flujo de aire ya que cuando no está presente el compuesto polimérico se deposita de forma irregular formando secciones con dos tipos diferentes de poros y por lo tanto la estructuración homogénea se pierde. (Figura 4. 32)

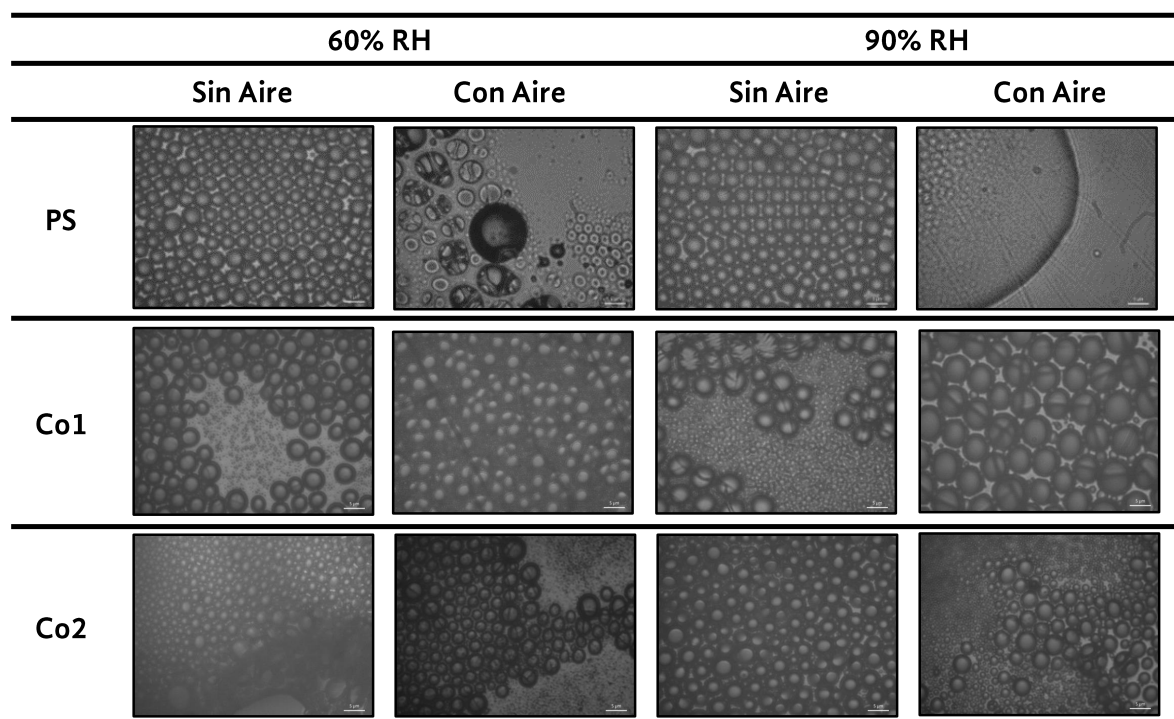


Figura 4. 32: Microscopías ópticas de membranas porosas formadas a partir del **Co1** y **Co2**.

El **Co2** presenta cierta sensibilidad tanto a la humedad relativa, así como al flujo de aire ya que a 60 % de RH con o sin flujo de aire, a pesar de que se forman membranas, los poros son irregulares en cuanto a su tamaño por lo que el ordenamiento se pierde. Cuando los depósitos se hicieron a 90 % RH observamos un ordenamiento hexagonal bastante homogéneo, sin



embargo, si le aplicamos flujo de aire el ordenamiento se desfavorece al formarse claramente distintos tipos de poros

La interacción de la **Cel** con el **PS** en ambos compósitos le confiere características únicas que se ven claramente reflejadas en la fabricación de membranas porosas ya que cada uno de los mismos requiere condiciones distintas para la obtención de membranas de mejor calidad.

4.4.3. Variables Relacionadas con factores físicos

La caja ya con el sistema de control de ambiental tiene la capacidad de mantener la temperatura requerida ± 1 °C, adicionalmente la humedad relativa también es controlada con una variación de ± 2 %, por lo que permite un buen control de humedad para realizar los depósitos del polímero para la formación de las membranas porosas a distintos porcentajes de humedad. Así mismo la caja contaba con un sistema de ventilación que permitía la adición de flujo de aire al interior de la caja para provocar que las pequeñas gotas de agua tuvieran mayor movimiento y provocar variaciones en la interacción de éstas con los polímeros, modificando así otra característica en la formación de membranas.

La última modificación física que se hizo fue la de permitir que las superficies de vidrio en la que se hicieron los depósitos se humedecieran previamente o no, con la finalidad de propiciar algunas variaciones en la precipitación del polímero y por lo tanto en la formación de las membranas y sus características.

a.- Humedad

El porcentaje de humedad relativa (%RH) es uno de los factores físicos que más influyen en la técnica de formación de membranas por condensación de agua, debido a que dependiendo de la cantidad de agua que se encuentre en el ambiente, la precipitación de gotas de agua se hará en menor o mayor medida y esto relacionado con la velocidad de precipitación del polímero dará como resultado una membrana porosa ordenada o no.

En estudios previos se ha demostrado que se requiere al menos un 50% de humedad relativa para que la condensación sea favorecida.^[128, 129] Esto claramente se puede observar en la Figura 4. 33, en donde al hacer depósitos a %RH de 10 y 30 % respectivamente, en ninguna de las muestras se formaron poros. Sin embargo, al hacer depósitos al 60 y 90 %RH en el PS se observan claramente la formación de poros debido a la precipitación del polímero sobre las pequeñas gotas de agua que se formaron en la superficie del depósito dando como resultado membranas porosas con ordenamiento hexagonal. Por otro lado, tanto la **MCC** y la **Cel_{TB}** a pesar de tener %RH altos



no lograron formar membranas porosas, este comportamiento está más relacionado con la concentración del polímero, que resulta muy baja con respecto a la del **PS**.

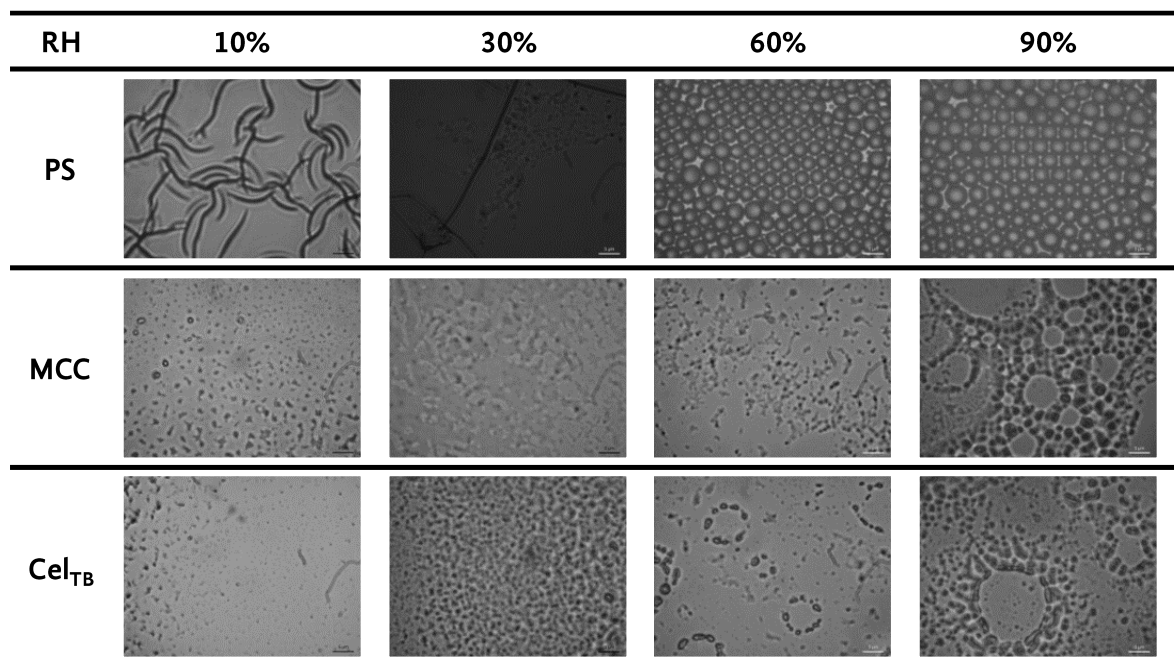


Figura 4. 33: Depósitos poliméricos hechos a distintas humedades relativas.

Otra de las atribuciones de las membranas que se pueden controlar mediante la regulación de la humedad es el tamaño de los poros. En general, el tamaño de los poros en las membranas aumenta casi en forma lineal con la humedad.^[128] Esto se puede observar claramente en la Figura 4.34, en las muestras **PS-MCC** y **Co2**, es claramente visible el incremento del tamaño de poro por efecto del incremento en un 30 % de la humedad relativa. Sin embargo, una alta humedad también puede ocasionar la coalescencia de las gotas de agua dando como resultado una distribución polidispersa de poros,^[130] que es el caso de las membranas hechas con **PS- Cel_{TB}**, en donde se puede observar una gran cantidad de poros de distintos tamaños, evidenciando así el mínimo ordenamiento y regularidad en la membrana.

En el caso de **Co1** se puede observar que tanto a 60 como a 90 % de humedad relativa las membranas que se forman presentan un fenómeno de ordenamiento en dos fases, es decir tienen la formación de poros de dos tamaños distintos y a pesar de que esta condición se mantiene en las distintas humedades relativas los tamaños de los poros si varían y por lo tanto



siguen la misma tendencia propuesta por Maruyama y col. en 1998;^[128] en el caso de la membrana hecha con el **Co1** a 60 % RH los poros miden ~ 3.6 y $0.4 \mu\text{m}$ respectivamente. Al incrementar la humedad relativa a 90 % el tamaño de los poros incrementa a 4 y $1 \mu\text{m}$ aproximadamente. (Figura 4. 34)

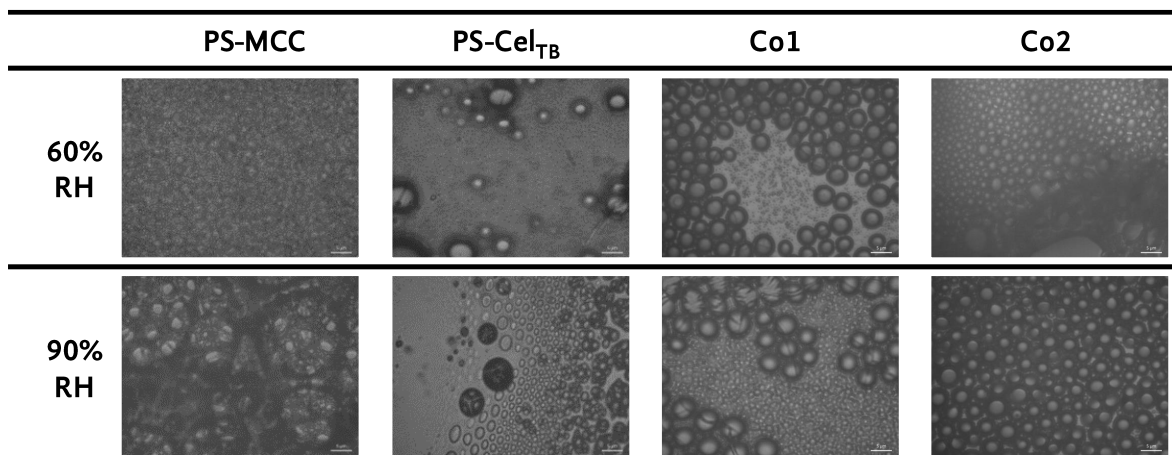


Figura 4. 34: Efecto de la humedad en la construcción de membranas porosas con ordenamiento hexagonal.

b.- Flujo de Aire

Al adicionar un flujo de aire al sistema se propician tres fenómenos que pueden afectar a la construcción de las membranas; la primera, la dispersión y movimiento de las pequeñas gotas de agua que existen en el ambiente propiciando, en algunas ocasiones que no se forme el arreglo hexagonal, la segunda, la aceleración en la evaporación de las gotas de agua sobre la superficie provocando de forma general la precipitación acelerada del polímero y por lo tanto la disminución del tamaño de poro y la tercera la direccionalidad del flujo de aire que provoca la deformación de los poros.^[131, 132] El flujo de aire está íntimamente relacionado con los factores que hemos mencionado anteriormente, como el polímero, la humedad, entre otros, por lo que es de esperarse que si se tienen distintas mezclas poliméricas, el comportamiento con respecto al flujo de aire será variable. Por ejemplo, en la Figura 4. 35 se pueden observar cuatro ejemplos de cómo el flujo de aire afecta la construcción de las membranas porosas.

En el caso de la mezcla polimérica **PS-MCC**, el flujo de aire afecta directamente al tamaño del poro, así como al ordenamiento hexagonal en general, lo que nos indica que la condensación de gotas de agua se hizo de forma desordenada y el polímero precipitó de forma acelerada. La



mezcla de **PS-ACel** tuvo un comportamiento particular ya que no se perdió el ordenamiento hexagonal de los poros, sin embargo, el tamaño de poro fue incrementando de forma radical, es decir, poros más pequeños al centro de la membrana y poros más grandes hacia las orillas. En el caso de la mezcla **PS-Cel_{TB}**, la velocidad de la evaporación se incrementa y por lo tanto la precipitación del polímero se da de forma tal que las gotas de agua no alcanzan a depositarse en la superficie por lo que los poros no se forman y por lo tanto no fabrica una membrana porosa como tal, se pueden observar marcas de algunas gotas de agua que se condensaron en la superficie de la membrana, pero esto fue después de que el polímero ya había precipitado. Es importante denotar que en la superficie a la que no se le aplicó el flujo de aire existe la formación de poros, sin embargo, no hay un ordenamiento ni un tamaño de poro homogéneo. Por último en el **CO1**, el ordenamiento hexagonal se pierde en cierta medida, adicionalmente se pueden observar dos fenómenos, el primero es la deformación de los poros en los que se puede observar un alargamiento de los mismos; el segundo fenómeno es la formación de dos tipos de poros en la membrana, los primeros de un diámetro aproximado de 5 μm y otros más pequeños que están colocados alrededor de los poros grandes con un diámetro de $\sim 1 \mu\text{m}$, esto da a la membrana características particulares como un sistema doble de filtración.

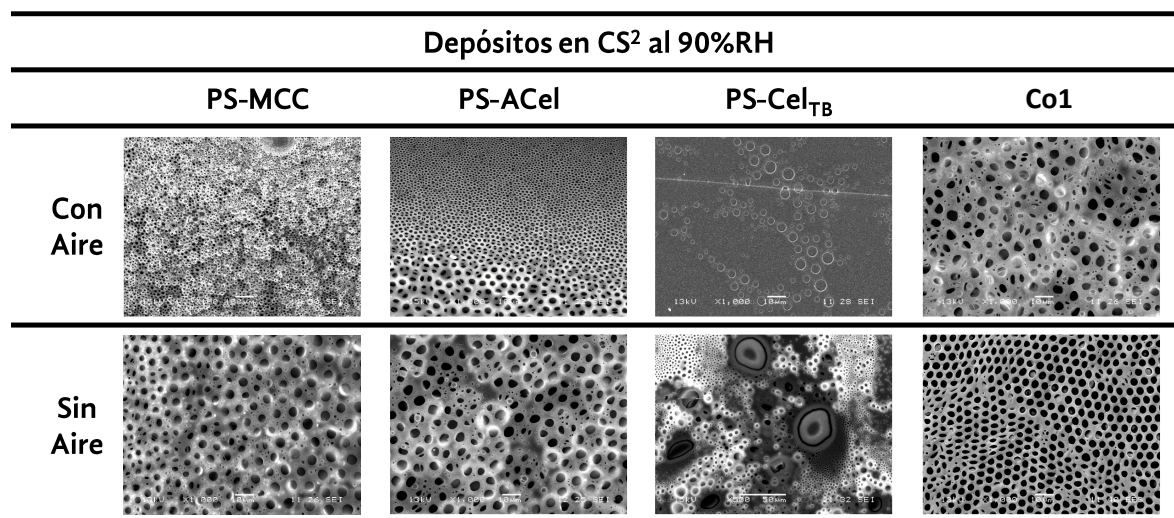


Figura 4. 35: Membranas porosas fabricadas con distintos polímeros con o sin flujo de aire respectivamente.



c.- Superficie

La modificación de la superficie consistió principalmente en dejar las superficies de vidrio entraran en contacto con el ambiente de la caja, provocando que se humedecieran y que se formara el arreglo de gotas de agua previo al depósito de la mezcla polimérica, esto se hizo con la finalidad de ver el comportamiento de los polímeros cuando hay un “molde” preformado. En este sentido se buscaban dos tipos de reacciones; la primera que el polímero al ser depositado sobre la superficie húmeda se precipitara de forma inmediata fijando así el arreglo preformado obteniendo membranas con mayor grado de ordenamiento, la segunda consiste en la capacidad de organización de los polímeros, debido a su hidrofobicidad, ya que al tener mezclas de dos polímeros y ponerlas en contacto con el agua, el polímero menos hidrofóbico se acomodaría en la parte interna de la membrana es decir en los poros y el más hidrofóbico sobre la red, en donde tenga un menor contacto con el agua.

En la figura 4.36, se puede observar que el efecto de la humedad en las superficies varía dependiendo del material depositado, por ejemplo el **PS** al ser depositado en superficies húmedas pierde completamente el arreglo hexagonal esto se debe a que probablemente el material al entrar en contacto con el agua aumenta su hidrofobicidad y se mantiene en el solvente por lo que permite que las pequeñas gotas de agua adheridas a la superficie de vidrio coalescan provocando la formación de poros de mayor tamaño y la pérdida del arreglo hexagonal previo a la fijación del arreglo.^[130]

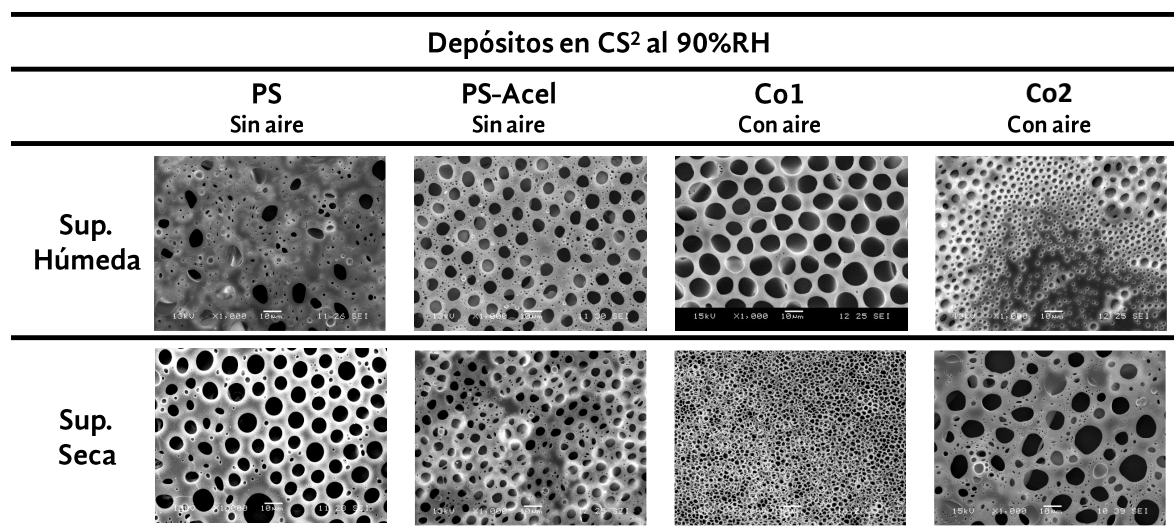


Figura 4. 36: Membranas porosas depositadas en superficies de vidrio húmedo y seco.



4.5. Caracterización de membranas porosas

Las membranas porosas se pueden caracterizar evaluando su homogeneidad, ordenamiento y tamaño de los poros ya que para la finalidad de este trabajo éstas tres características son de gran importancia para determinar la calidad de las membranas construidas. Así mismo al intervenir dos polímeros distintos en la formación de las membranas es importante observar el papel de estos al incorporarse en un nuevo material para así lograr entender un poco acerca del proceso de formación de las membranas porosas con ordenamiento hexagonal y también si estos influyen en el mejoramiento de las características de las membranas tales como hidrofobicidad o termoestabilidad, esperando sean útiles para diversas aplicaciones.

4.5.1. Homogeneidad, ordenamiento y tamaño de poro

El Coeficiente de Gini es un método de análisis estadístico que sirve para analizar el nivel de desigualdad y por lo tanto el ordenamiento de un sistema, en este caso el de las membranas porosas con ordenamiento hexagonal. Se calcula midiendo la distancia que existe de un poro hacia el primer poro vecino obteniendo un valor de área, al ser un ordenamiento de tipo hexagonal se requieren medir siete áreas (una por vecino más el centro) formando un círculo al cual se le puede calcular el radio limitante.^[133] De éstas mediciones se pueden obtener tres valores que son: el tamaño de poro (**d**), la homogeneidad de los poros (**s**) y la distancia entre los mismos (**T**). Con estos tres valores es posible establecer el grado de ordenamiento que tiene una membrana porosa.^[133, 134]

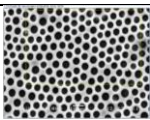
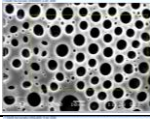
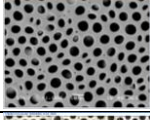
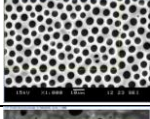
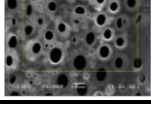
a.- Poliestireno (PS)

El ordenamiento hexagonal en las membranas formadas con poliestireno es favorecido por dos distintas condiciones, la primera con una humedad relativa del 60 % la superficie seca y sin flujo de aire en donde se puede observar un tamaño de poro promedio de 5.66 μm y una homogeneidad en la distribución de los poros de 0.09, lo que se puede considerar un ordenamiento bueno, comparado con el ordenamiento teórico que es 0. La segunda condición que favorece al ordenamiento hexagonal es cuando se somete al polímero a una humedad relativa del 90 % con la superficie de depósito húmeda y sin adicionarle flujo de aire. Estas condiciones permiten la formación de membranas porosas con una distribución de poros de 0.08, es decir ligeramente más ordenada que la anterior, sin embargo, al hacer el depósito de la solución polimérica en una superficie húmeda y aumentar el porcentaje de RH, se propicia un incremento en el tamaño de poro quedando éstos de 6.27 μm .^[135] En cuanto a la distancia entre



los poros es notable que la variación sea mínima a pesar de que las condiciones son bastante diferentes. El peso molecular del PS fue de $59\,910\text{ g mol}^{-1}$, lo que permitió la formación de membranas porosas por la técnica de condensación de agua, ya que el peso molecular mínimo reportado para la formación de estas membranas es de $50\,000\text{ g mol}^{-1}$. (Tabla 4.17)^[115]

Tabla 4. 16: Valores del análisis por coeficiente de Gini para las membranas hechas con PS^[133]

Muestra	Imagen	Tamaño de poro (d) μm	Homogeneidad del poro (s)	Distancia entre poros (T)
PS 60 %RH Seco, sin aire		5.66	0.09	7.39
PS 90 %RH Seco, sin aire		7.39	0.13	6.84
PS 90 %RH Seco, con aire		5.57	0.14	6.35
PS 90 % Húmedo, sin aire		6.27	0.08	7.32
PS 95 %RH Húmedo, sin aire		5.64	0.23	5.77

b.- Poliestireno - Celulosa Microcristalina (PS-MCC)


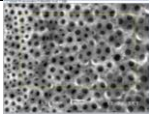
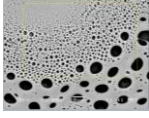
Las membranas formadas por la mezcla de **MCC** y **PS** en general no presentan un ordenamiento hexagonal satisfactorio a pesar de que se forman poros en un cierto arreglo hexagonal, sin embargo, al calcular que tan homogénea era la distribución de los poros se observó que éstas difieren del 0 teórico reportado.^[133] Las condiciones más favorables para obtener membranas ordenadas con ésta mezcla son: 95 %RH ambiental, superficie húmeda y sin aplicación de aire, mismas condiciones que permitieron la obtención de poros más grandes ($3.90\ \mu\text{m}$) y ordenados (s 0.15). Es importante denotar que al agregarle un flujo de aire a las mismas condiciones de %RH y humedad superficial, los poros adquieren una formación radial en donde es evidente el decremento de los poros conforme se acercan hacia el centro de la membrana,



este fenómeno está relacionado con la rápida evaporación que tiene el solvente con respecto al polímero. (Tabla 4. 17)^[136]

Los tamaños de poro de las membranas producidos por la mezcla PS-MCC son variables, pero predominan los poros de menor tamaño por lo que se puede considerar que esta mezcla polimérica tiende a precipitar de forma apresurada impidiendo el crecimiento y mejor ordenamiento de las gotas de agua por lo que resultan membranas con un bajo desempeño en el ordenamiento, pero con tamaños de poro en algunos casos menores a un micrómetro.

Tabla 4. 17: Valores del análisis por coeficiente de Gini para las membranas hechas con **PS-MCC**.^[133]

Muestra	Imagen	Tamaño de poro (d) μm	Homogeneidad del poro (s)	Distancia entre poros (T)
PS 90 %RH Seco, sin aire		0.90	0.20	6.74
PS-MCC 95 %RH Húmedo, sin aire		3.90	0.15	7.38
PS-MCC 95 %RH Húmedo, con aire		1.68	0.24	8.32

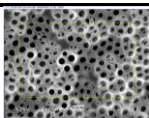
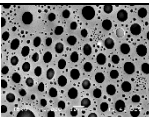
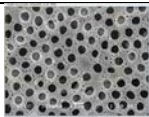
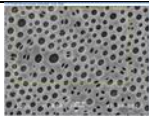
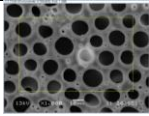
c.- Poliestireno – Acetato de celulosa (PS-Acel)

En la Tabla 4. 18 se observa que la mezcla de Acetato de celulosa y poliestireno produjo membranas con ordenamiento hexagonal en prácticamente todas las variantes que se probaron en éste trabajo, sin embargo, cuando se depositó la mezcla PS-Ac a 90 % de humedad, con la superficie húmeda y sin flujo de aire la distribución homogénea de los poros se propició dando como resultado un valor 0.06 y una distancia angular de los poros de 0 lo que según Angus y Davis (2002) nos da una membrana altamente ordenada, casi perfecta.^[133] Es importante mencionar que los depósitos hechos al 90 % de RH presentan poros de dos tamaños los grandes y en donde se midió el ordenamiento de las membranas oscilan entre los 4 y 7.5 μm , y los pequeños miden menos de un micrómetro aproximadamente. Estas membranas se pueden comparar con algunas reportadas que fueron fabricadas con triacetato de celulosa



copolimerizada con otros polímeros como el poliuretano y presentan menor nivel de ordenamiento que las presentadas en este trabajo, en donde es importante recalcar que únicamente se hizo una mezcla de los polímeros sin llevar a cabo ninguna reacción de polimerización.^[137, 138]

Tabla 4. 18: Valores del análisis por coeficiente de Gini para las membranas hechas con PS-ACel^[133]

Muestra	Imagen	Tamaño de poro (d) μm	Homogeneidad del poro (s)	Distancia entre poros (T)
PS-Ac 90 %RH Seco, sin aire		4.62	0.16	6.53
PS-Ac 90 %RH Seco, con aire		7.65	0.13	5.85
PS-Ac 90 %RH Húmedo, sin aire		6.34	0.06	0
PS-Ac 90 %RH Húmedo, con aire		3.99	0.18	7.89
PS-Ac 95 %RH Húmedo, sin aire		11.52	0.14	5.58

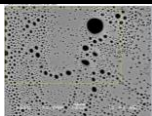
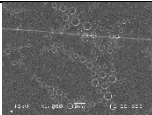
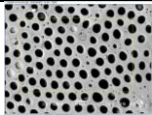
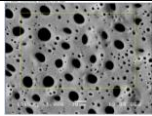
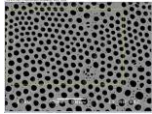
d.- Poliestireno – Celulosa tratamiento básico (PS-Cel_{TB})

La mezcla de celulosa extraída a partir de residuos de algas rojas por el tratamiento básico y poliestireno resultó ser la más sensible a la modificación de variables para la formación de membranas porosas, ya que como se observa en la Tabla 4. 19, si se varía el flujo de aire podemos obtener membranas porosas o sin poros; así mismo al modificar únicamente la humedad de la superficie, esto nos habla de que a pesar de que la celulosa es un biopolímero de alto peso molecular, las condiciones de extracción permiten que las interacciones con otros polímeros y con solventes se lleven a cabo de manera tal, que influye directamente en la fabricación de las



membranas. Las condiciones que favorecieron la formación de membranas porosas con la mezcla **PS-Cel_{TB}** fue la de 90 %RH, superficie húmeda sin flujo de aire, ya que se obtuvieron membranas con un grado de ordenamiento alto al registrar valores de 0.09 y 6.81 para homogeneidad y base angular respectivamente.^[133]

Tabla 4. 19: Valores del análisis por coeficiente de Gini para las membranas hechas con **PS-Cel_{TB}**^[133]

Muestra	Imagen	Tamaño de poro	Homogeneidad del poro (s)	Distancia entre poros (T)
PS-Cel _{TB} 90 %RH Seco sin aire		2.26	0.30	7.86
PS- Cel _{TB} 90 %RH Seco con aire		No aplica	No aplica	No aplica
PS- Cel _{TB} 90 %RH Húmedo sin aire		6.15	0.09	5.81
PS- Cel _{TB} 90 %RH Húmedo con aire		4.52	0.28	6.57
PS- Cel _{TB} 95 %RH Húmedo sin aire		7.89	0.12	7.59

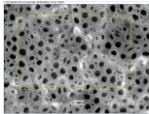
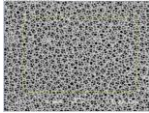
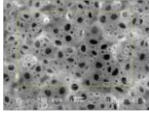
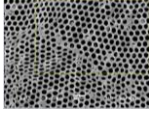
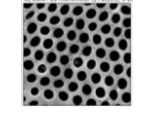
e.- Compósito de Poliestireno con Celulosa microcristalina (Co1)

Al someter al **Co1** a diferentes condiciones para propiciar la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal, se pudo observar que el tamaño de poro se ve afectado por la intervención de un flujo de aire durante la construcción de las membranas siendo que éste se reduce 1.5 μm , al 90 %RH,^[135, 139] a ésta misma RH los valores de ordenamiento no varían a pesar de cambiar las variables de flujo de aire y/o de humedad de superficie. Sin embargo, cuando la variable modificada es la humedad relativa en el ambiente a 95 % el ordenamiento se favorece llegando a valores muy cercanos al teórico.^[133] La polimerización del estireno en presencia de



celulosa forman un compósito con características tales que le permiten tener una alta estructuración al ser sometido a la técnica de condensación de agua dando como resultado membranas altamente ordenadas lo que nos dice que no es necesario copolimerizar a la celulosa para tener resultados favorables en la formación de materiales de valor agregado.

Tabla 4. 20: Valores del análisis por coeficiente de Gini para las membranas hechas con **Co1**^[133]

Muestra	Imagen	Tamaño de poro	Homogeneidad del poro (s)	Distancia entre poros (T)
Co1 90 %RH Seco s/a		3.56	0.21	7.80
Co1 90 %RH Seco c/a		2.09	0.22	8.40
Co1 90 %RH Húmedo s/a		3.30	0.26	7.10
Co1 95 %RH Húmedo s/a		3.41	0.11	6.74
Co1 95 %RH Húmedo s/a		3.67	0.07	0

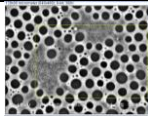
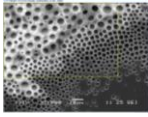
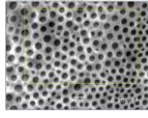

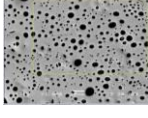
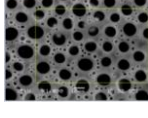
f. Copolímero de Poliestireno y Celulosa tratamiento básico (Co2)

El **Co2** resultó ser un compósito con buenas facultades para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal, ya que al evaluar distintas condiciones para su construcción se observó que en tres de ellas se obtuvieron valores de ordenamiento aceptables



para confirmar que son membranas altamente ordenadas, la primera membrana hecha a 60 % de RH mostró valores de homogeneidad de poro de 0.11, sin embargo, es evidente la formación de dos distintas zonas una con poros de aproximadamente 7 μm y la otra con poros de menos de 1 μm , éste tipo de membranas con áreas tan definidas pueden tener distintas aplicaciones como la filtración, por poner un ejemplo.

Tabla 4. 21: Valores del análisis por coeficiente de Gini para las membranas hechas con Co_2 ^[133]

Muestra	Imagen	Tamaño de poro	Homogeneidad del poro (s)	Distancia entre poros (T)
Co2 60 %RH Seco s/a		6.96	0.11	7.39
Co2 90 %RH Seco s/a		3.29	0.21	7.76
Co2 90 %RH Seco c/a		4.41	0.12	4.85
Co2 90 %RH Húmedo s/a		2.82	0.25	8.06
Co2 90 %RH Húmedo c/a		2.22	0.21	7.99
Co2 95 %RH Húmedo s/a		9.16	0.11	4.52

La segunda membrana con alto grado de ordenamiento fue la depositada a 90 %RH en una superficie seca y con flujo de aire, con éstas condiciones se forman membranas altamente ordenadas y homogéneas, con una mínima cantidad de defectos y poros pequeños formados en las zonas de conexión entre los poros, el adicionar un flujo de aire ayudo a que la solución de



evaporara de forma más homogénea permitiendo que el polímero se precipitara en el momento en el que el arreglo hexagonal hecho por la gotas de agua se formó, lo que nos deja una membrana porosa de alta calidad.

Por último la tercera condición con la que se pueden fabricar membranas porosas con ordenamiento hexagonal de alta calidad utilizando el **Co2** fue a humedad de 95% con la superficie húmeda y sin flujo de aire, éstas mismas condiciones funcionaron también con el **Co1** dando como resultado membranas con un alto nivel de ordenamiento, pero al comparar el tamaño de poro con las condiciones mencionadas anteriormente para éste compósito, se puede observar que es del doble, por lo que se puede inferir que al tener mayor cantidad de agua en el ambiente y la superficie le polímero precipita lentamente permitiendo el crecimiento de las gotas de agua sin llegar a la coalescencia y por ende perder el arreglo.^[129, 140] En esta última condición también se observa la formación de pequeños poros alrededor de los poros más grandes lo que nos indica que el **Co1** precipito en dos tiempos distintos, el primero atrapando las gotas más grandes y el segundo atrapando las pequeñas que se depositan justo antes de que la malla polimérica se cierre. (Tabla 4. 21)

Al igual que con el **Co1** la formación de membranas porosas altamente ordenadas es posible con el **Co2**, por lo que nuevamente se corrobora la posibilidad de utilizar un compósito fabricado de forma simple y económica, adicionalmente la obtención de la celulosa a partir de residuos hace que este producto sea de valor agregado y hasta cierto punto amigable con el ambiente.

4.5.2. Estructuración de los polímeros en la membrana

La presencia y el acomodo de la **Cel** en las membranas se lograron observar por medio de la microscopía de fluorescencia, ya que el **PS** es un polímero lineal que no fluoresce y la celulosa sí lo hace con la adición de blanco de calcoflúor (Figura 4.37).^[141]

Con respecto a la presencia de celulosa en las membranas, ésta se puede calcular por medio de la cuantificación de las áreas fluorescentes presentes en las microscopías de cada una de las muestras,^[142] en donde claramente se ve que, en el caso del **PS**, el área fluorescente es del 1.11 %; lo que en realidad se observa son algunos cristales de blanco de calcoflúor que quedaron impregnados en la membrana, pero el **PS** no fluoresce. En el caso de las mezclas podemos observar la presencia de la celulosa (color azul) debido a que el blanco de calcoflúor interacciona con el enlace β 1-4 glucosídico de la celulosa provocando la fluorescencia de la misma.^[141, 143]



En las mezclas de las distintas **Cel** con **PS** es evidente que los polímeros se agregaron por secciones ya que existen claros oscuros en las micrografías. La mezcla **PS-MCC** tiene un 16.88 % de presencia de celulosa en la membrana; en la micrografía se observa un cúmulo de celulosa en la parte superior de la membrana, pero el resto está hecho de poliestireno, ya que no hay fluorescencia en el resto de la membrana. En cuanto al ordenamiento de los polímeros no es posible definir si alguno de los mismos tiene afinidad por el agua en mayor o menor grado debido a que ambos polímeros al estar inmersos en el CS_2 y entrar en contacto con el H_2O mantienen su hidrofobicidad al permanecer aislados un polímero del otro.^[73,144] La mezcla de **PS-ACel** es en la que menor cantidad de celulosa se integró, solo el 9.77 %, en éstas membranas la **ACel** se ve de forma más dispersa comparada con la **MCC**, pero en menor cantidad, es evidente que existen zonas en donde la **ACel** se precipita en mayor proporción formando áreas porosas ordenadas y perfectamente identificables; en este caso, tampoco es posible identificar si alguno de los polímeros tuvo mayor afinidad por el solvente o el medio acuoso ya que la construcción de la membrana fue homogénea en cuanto a los tiempos de precipitado por lo que al tener zonas con los polímeros aislados, podemos deducir que éstos precipitaron al mismo tiempo y en las mismas condiciones.^[144] La última de las mezclas (**PS-Cel_{TB}**), fue en la que se depositó la mayor cantidad de **Cel** (17.27 %); en la micrografía se observa que la **Cel_{TB}** se encuentra distribuida en distintas áreas, sin embargo, también es notable la ausencia de la misma en algunas otras zonas en la que la micrografía está completamente negra. En cuanto a la distribución de los polímeros en la membrana nuevamente se observa que no hay una tendencia o comportamiento definido de los polímeros al momento de la construcción de la membrana.

Los compósitos tienen un comportamiento distinto al de las mezclas, debido a que la cantidad de celulosa depositada en las membranas de los compósitos es mayor, por lo que es posible que, al polimerizar el **PS** en presencia de **Cel**, ésta última permitiera que el **PS** se intercalara dentro de su red polimérica provocando así una mejor dispersión en el solvente y por ello una mayor cantidad de **Cel** depositada en las membranas. La distribución del **Co1** en la micrografía muestra una distribución más amplia de la celulosa en la membrana porosa, sin embargo, la presencia de la misma no es mayor al 24.33 % esto se puede observar ya que a pesar de que prácticamente en toda la micrografía hay presencia de tonalidad azul, la intensidad de la misma es muy baja, por lo que se puede deducir que la **MCC** se intercaló con el **PS** en una proporción menor con respecto a la **Cel_{TB}**, ya que es evidente una mayor presencia de **Cel_{TB}** en la membrana hecha con el **Co2** como se muestra en la Figura 4.37.

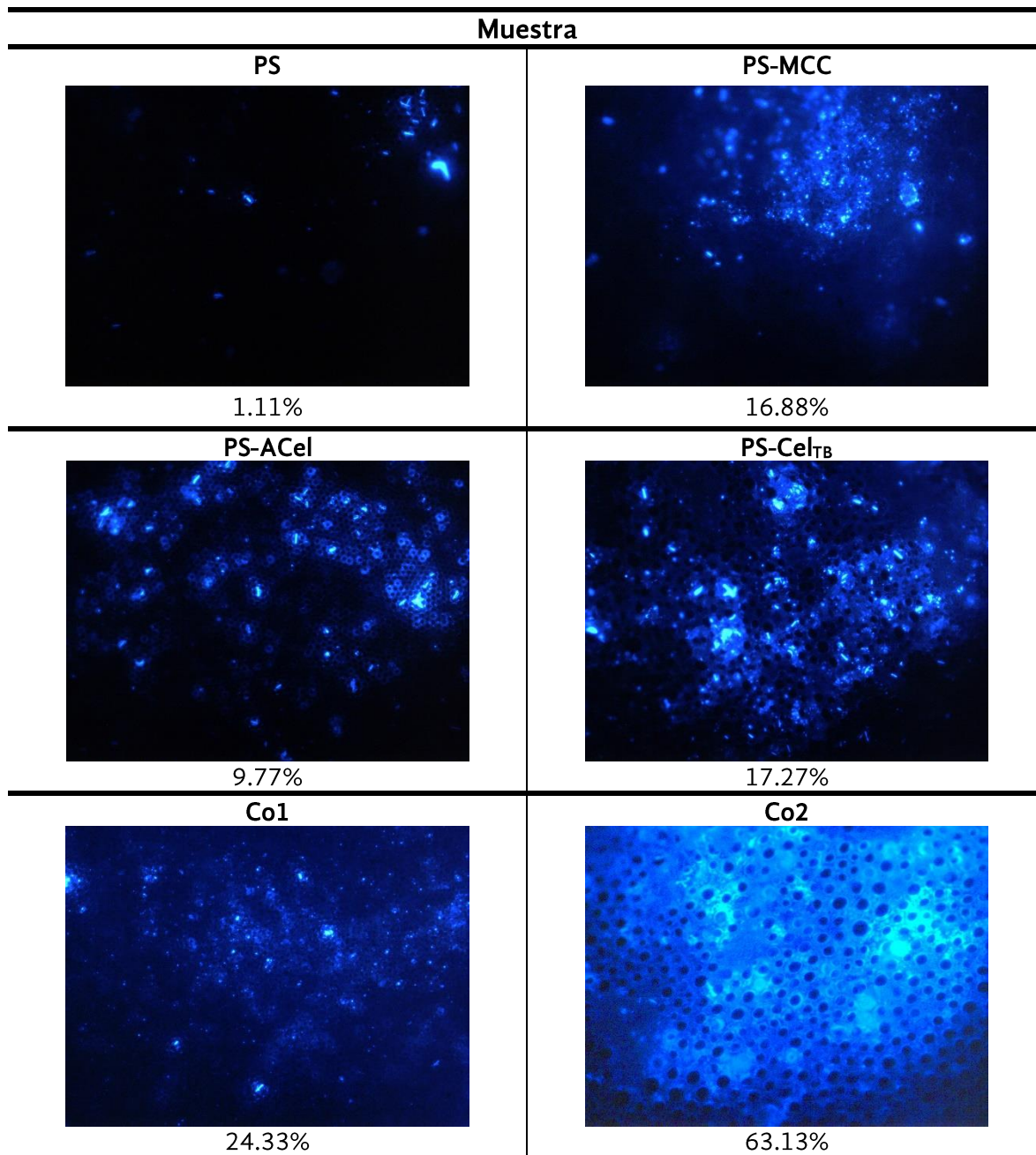


Figura 4. 37: Micrografías de fluorescencia de las membranas porosas con ordenamiento hexagonal.

La membrana hecha con **Co2** es la que mayor celulosa tiene, alcanzando un 63.13 % del área total (Figura 4.37), el hecho de que ésta membrana tenga tanta **Cel** depositada se puede deber como en el **Co1** a la fabricación del mismo en donde el estireno se polimerizó en presencia de la



Cel_{TB}, misma que cuenta con características particulares, comparada con la **MCC** como el peso molecular y la PDI, que le permitieron interactuar de forma más efectiva y a su vez formar membranas con un mayor porcentaje de **Cel** que de **PS**. Como ya se mencionó anteriormente una de las características por las que se eligió a la **Cel_{TB}** de las otras dos celulosas extraídas a partir de residuos de algas es la disposición que tiene para la formación de interacciones debido al "peeling" que el NaOH le hace a sus fibras, lo que propicia que en éste caso se promovieran las interacciones con el estireno al momento de que éste se polimerizó.^[73]

4.5.3. Hidrofobicidad

La hidrofobicidad de un material puede variar dependiendo de su estructuración, no solo de su conformación, éste es el caso de las membranas porosas con ordenamiento hexagonal, ya que, debido a su estructuración son capaces de incrementar el ángulo de contacto del material con el que están fabricadas. Para comprobar lo anterior se hicieron estudios de ángulo de contacto de membranas depositadas con 10 % de RH y con 90 % y/o 95 % de RH, como lo mencionamos anteriormente la membranas depositadas al 10 % de RH son membranas lisas, por lo que en éstas observaremos el ángulo de contacto que tiene el material; las membranas depositadas a 90 y 95 % de RH, son membranas porosas con ordenamiento hexagonal por lo que se evaluó claramente el efecto de la estructura con respecto al incremento de la hidrofobicidad. (Tabla 4. 22)

Como se puede apreciar todas las muestras presentan hidrofobicidad, en el caso del **PS**, la diferencia del ángulo entre la membrana sin poros y con ordenamiento hexagonal es de 12.39 ° lo que indica un incremento en la hidrofobicidad dada por la estructuración,^[130, 145] de todas las membranas producidas en este trabajo, la de **PS** fue la que presentó menor variación del ángulo de contacto con respecto a su estructuración en membrana porosa. Las mezclas de **PS** y **Cel** tuvieron comportamientos particulares dependiendo el tipo de celulosa con el que se mezcló el **PS**. La mezcla **PS-MCC** tiene una variación de 15.55 °, la de **PS-ACel** de 28.71 ° y la de **PS-Cel_{TB}** de 17.87 °, es evidente que la **PS-Acel** es la que tiene una mayor variación en el ángulo de contacto con respecto a su estructuración y se denota que el alto nivel de ordenamiento es un factor determinante para el incremento de la hidrofobicidad ya que de las tres mezclas estudiadas la de **PS-Acel** es la que tiene el índice de desigualdad de 0, dado por el coeficiente de Gini. (Tabla 4. 22)

**Tabla 4. 22:** Ángulo de contacto de membranas hechas con PS y Cel a distintas humedades relativas.

Muestra	γ (mN/m)	Vol. (μL)	Ángulo ($^{\circ}$)	Imagen
PS 10 %RH	98.41	3.91	90.58	
PS 90 %RH	148.01	4.14	102.97	
PS-MCC 10 %RH	83.39	3.60	91.78	
PS-MCC 95 %RH	90.73	3.79	107.33	
PS-ACel 10 %RH	116.60	3.85	90.92	
PS-ACel 90 %RH	86.54	3.82	119.63	
PS-Cel _{TB} 10 %RH	78.13	3.89	89.15	
PS-Cel _{TB} 90 %RH	83.02	4.07	107.02	
Co1 10 %RH	90.32	4.95	95.41	
Co1 95 %RH	164.49	3.97	110.75	
Co2 10 %RH	106.49	4.05	94.50	
Co2 95 %RH	83.02	4.07	115.86	



En los compósitos de primera instancia debemos mencionar que el ángulo de contacto de las superficies lisas en $\sim 5^\circ$ mayor que el de las mezclas anteriormente descritas, esto es posible que se deba a un efecto sinérgico de los polímeros que conforman la membrana aunado a la distribución más homogénea de los mismos, sin embargo, llama la atención que a pesar de que el nivel de desigualdad de la membrana porosa de **Co1** es menor que la del **Co2**, la variación del ángulo de contacto es mayor en el **Co2**, esto puede estar relacionado con el tamaño de poro ya que de todas las membranas con ordenamiento hexagonal, las hechas con **Co2** son las que tienen el tamaño de poro mayor. (Tabla 4. 21)^[135]

Tabla 4. 23: Histéresis de membranas porosas colocadas a un ángulo de 20°

Muestra	Volumen (μL)	Ángulo Izquierdo	Ángulo Derecho	Histéresis	Imagen
PS 90 % RH	7.04	103.28	88.38	14.89	
	10.36	93.02	108.61	15.59	
PS-MCC 95 %RH	9.76	111.96	103.04	8.92	
	11.13	93.28	106.75	13.47	
PS-Acel 90 %RH	5.52	115.01	101.40	13.61	
	10.27	97.71	116.21	18.50	
PS-Cel_{TB} 90 %RH	8.82	106.85	116.81	9.97	
	9.24	111.00	97.75	13.25	
Co1 95 %RH	8.75	109.64	122.64	13.01	
	8.50	106.53	95.19	11.35	
Co2 95 %RH	11.21	105.69	97.18	8.51	
	10.85	97.74	107.37	9.63	



El ángulo de contacto se basa en el modelo de mojado establecido por la ecuación de Young que aplica para cualquier tipo de superficie, sin embargo, existen dos modelos de mojado establecidos para superficies con cierta rugosidad, estos son los modelos de Wenzel y de Cassie-Baxter, para conocer a que modelo están más apegadas las membranas porosas es necesario calcular la histéresis por medio de la diferencia entre el ángulo de avance y el de retroceso, si ésta es mayor a 10° significa que la gota de agua está muy arraigada a la superficie y por lo tanto, se ajusta al modelo de Wenzel.^[146-148]

Lo que se puede observar en general es que las membranas obtenidas en este trabajo cumplen con el modelo de mojado de Wenzel ya que la histéresis obtenida en general es mayor a 10° , ninguna de las membranas tiene ángulo de contacto mayor a 130° y por lo tanto se deduce que el agua penetra en los poros de las membranas, generando un arraigo mayor en la superficie.^[147, 148] De todas las membranas hechas en este trabajo la que menor histéresis tiene es la hecha con el Co_2 , la histéresis no supera los 10° , el ángulo de contacto se elevó más de 21° debido a la estructuración. Lo que podría pasar en este sistema en particular es que tenemos una combinación entre los modelos de Wenzel y Cassie-Baxter ya que si observamos la membrana (Tabla 4. 21), existen una gran cantidad de pequeñas porosidades alrededor de los poros más grandes generando una mayor rugosidad en la superficie provocando un incremento en el ángulo de contacto, así mismo es posible que el agua penetre en los poros de mayor tamaño, pero no lo haga en los menores, causando así una disminución en la histéresis.

4.5.4. Termoestabilidad

La termoestabilidad de las membranas se evaluó por medio de microscopía con la finalidad de probar si alguna de las mezclas o compósitos hechos con celulosa proveían una mayor estabilidad al someterlas a temperaturas de hasta 150°C .

Lo observado en todas las membranas es que a 50°C éstas no sufren ninguna deformación, sin embargo al aumentar la temperatura a 100°C se puede observar que las membranas comienzan a colapsar en mayor o menor medida, (Anexo 9) por ejemplo la membrana hecha con PS pierde de forma considerable su estructuración, así mismo las hechas con las mezclas en donde se observan áreas degradadas, así mismo las hechas con las mezclas en donde se observan áreas degradadas.(Figura 4. 38) En el caso de los compósitos se observa mayor estabilidad en las membranas, particularmente las del Co_2 que se observa un ligero movimiento en los poros, sin embargo, no tiene áreas degradadas en toda la membrana. (Anexo 9)

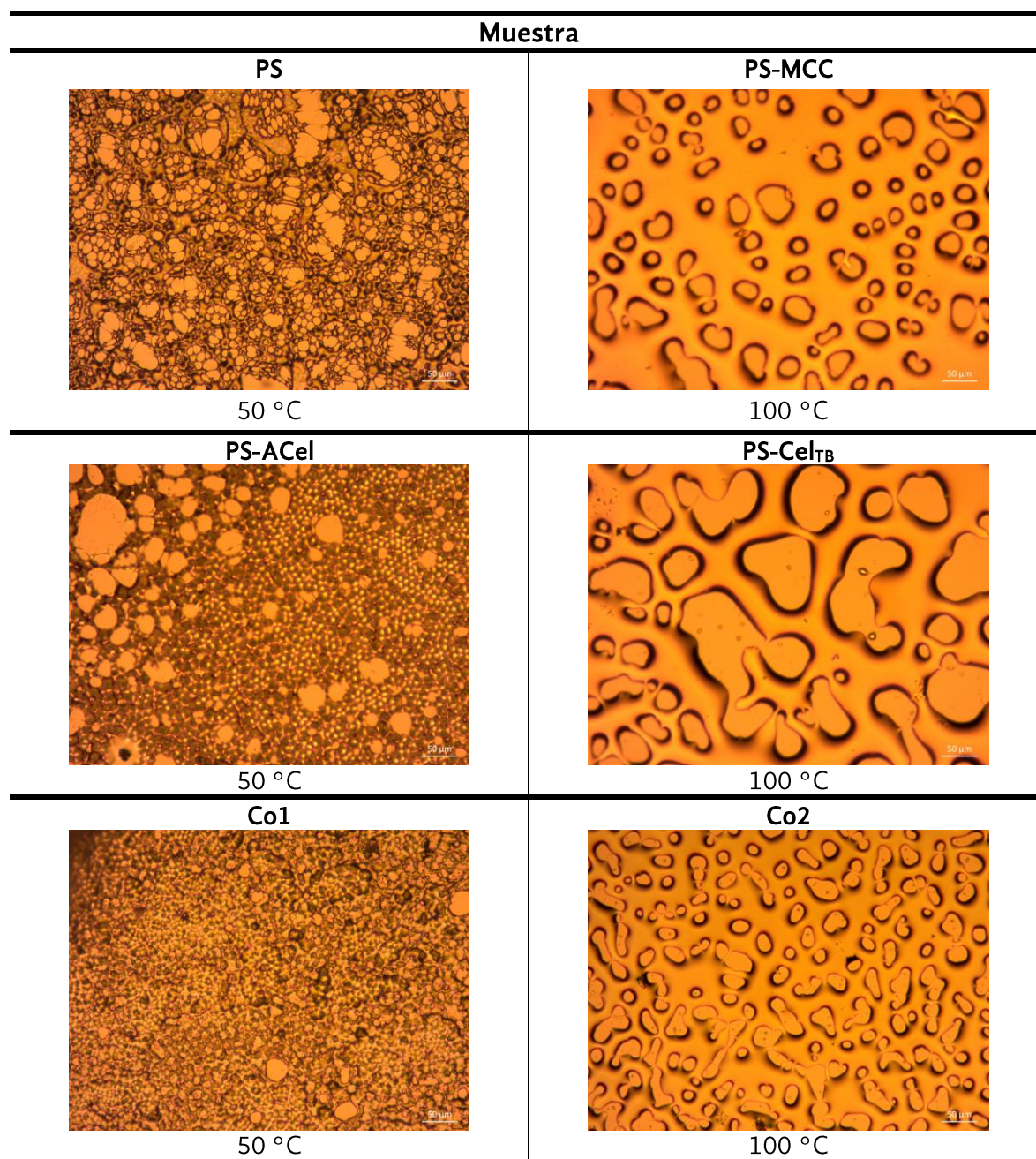


Figura 4. 38: Microscopía óptica de la Termoestabilidad de las membranas porosas a 50 y 100 °C

Al elevar la temperatura a 150 °C se observa que hay una mayor degradación en todas las membranas ya que la transición vítrea del poliestireno es de ~100 °C, [120] por lo que es entendible que las membranas colapsen a una temperatura mayor.



Es importante recalcar que la presencia de la celulosa en las membranas porosas permite mantener cierta estabilidad, como se pudo observar en el **Co2** que tiene un contenido de **Cel** de más del 50 % y que, aunque estuvo sometida a 100 °C no perdió del todo el ordenamiento hexagonal.

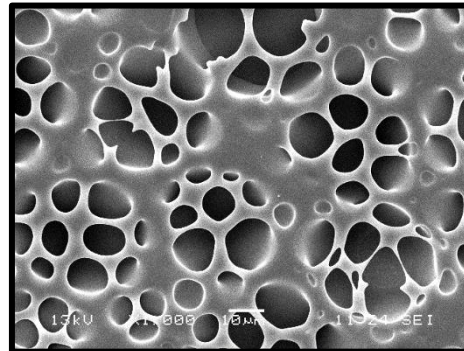


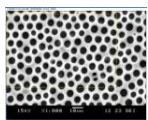
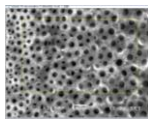
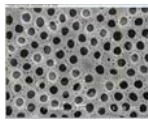

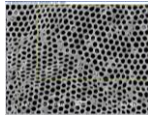
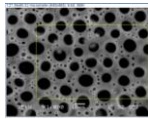
Figura 4. 39: Micrografía de membrana hecha con **Co2** después de ser sometida a 100 °C



4.6. Comparativo de membranas

La celulosa extraída a partir de residuos de algas es un biopolímero que cuenta con características particulares debido tanto a la fuente de la que se obtuvo como al sistema de extracción, esto permitió tener un polímero de alta pureza capaz de interactuar con otro polímero como es el PS y formar membranas porosas con ordenamiento hexagonal.

Tabla 4. 24:Comparativo de membranas porosas con ordenamiento hexagonal.

Muestra	Imagen	Tamaño de poro	Homogeneidad de los poros (s)	Distribución entre los poros (T)	Presencia de Cel (%)	Ángulo de contacto
PS 90 % Sup. Húmeda Sin aire		6.27	0.08	7.32	1.11	102.97
PS-MCC 95 % Sup. Húmeda Sin aire		3.90	0.15	7.38	16.88	107.33
PS-Acel 90 % Sup. Húmeda Sin aire		6.34	0.06	0	9.77	119.63
PS-Cel _{TB} 90 % Sup. Húmeda Sin aire		6.15	0.09	5.81	17.29	107.02
Co1 95 % Sup. Húmeda Sin aire		3.67	0.07	0	24.33	110.75
Co2 95 % Sup. Húmeda Sin aire		9.16	0.11	4.52	63.13	115.86

En este sentido también se fabricaron membranas con celulosa comercial microcristalina y acetilada. Las membranas resultantes en todos los casos mostraron un cierto ordenamiento hexagonal.



De las membranas fabricadas con la mezcla de polímeros en el CS_2 es remarcable la fabricada con **PS-ACel** que prácticamente no presenta desorden en su superficie, comparado con la hecha con **PS-MCC** que resultó ser la más desordenada de las tres. La membrana hecha con la mezcla **PS-Cel_{TB}** presentó buena homogeneidad en el tamaño del poro, sin embargo, la distribución de estos no fue la mejor, aunque si fue superior a la de la mezcla de **PS-MCC**. Es importante mencionar que, aunque la mezcla de **PS-ACel** fue la que tuvo mejores valores de ordenamiento, ésta fue en la que menos presencia de celulosa se cuantificó con la microscopía de fluorescencia (9.77 %), por lo que la interacción de **ACel** en la construcción de las membranas se vio disminuida comparada con la **Cel_{TB}** que tuvo una presencia del 17.29 %.

En todas las membranas formadas a partir de las mezclas de **PS** con las distintas **Cel** se eleva el ángulo de contacto debido a la presencia de poros en la superficie; las membranas que elevaron más su ángulo de contacto fueron las hechas con **PS-Acel** que alcanzaron un ángulo de contacto de 119.63, lo que nos habla de un gran nivel de ordenamiento corroborado por el coeficiente de Gini. Lo más importante a resaltar con respecto a las membranas hechas con mezclas poliméricas es justo eso, ya que no se llevó a cabo ningún tipo de reacción por lo que resulta muy conveniente y económico que únicamente con la disolución de la **Cel** y el **PS** se puedan formar membranas de alta regularidad.

En cuanto a los compósitos podemos observar que ambos presentan alta regularidad de poros en la superficie, sin embargo, el **Co1** supera al **Co2** en cuanto al ordenamiento, no así en la presencia de celulosa ya que el **Co2** supera por mucho tanto al **Co1** como a cualquiera de las mezclas con un 63.13 %, más del doble que lo cuantificado para **Co1**, lo que nos muestra la predisposición que tiene la celulosa extraída a partir de residuos de algas *via* tratamiento básico, para intercalarse con el poliestireno, siempre y cuando se haga la polimerización del estireno en presencia de la **Cel_{TB}**. Algunos de los motivos por los que posiblemente esta interacción se dé, es debido a que al tratar la **Cel** con una base suceden dos fenómenos principalmente; el primero es la apertura de la red de **Cel**, ya que la base, en éste caso el NaOH funge como un separador entre los puentes de hidrógeno de la red por lo que ésta se abre y el segundo es que el NaOH también sirve como un rastrillo en las terminaciones fibrilares de la **Cel**, retirando puentes de hidrogeno dejando a la celulosa con cierta disponibilidad química, lo que posiblemente el estireno al momento de polimerizarse aprovecha para intercalarse de forma más eficiente.

Con respecto al ángulo de contacto de los compósitos se puede observar que ambos compósitos elevaron su ángulo de contacto debido a la estructuración superficial, pero resalta



que a pesar de que el **Co2** no tiene la más alta regularidad entre los compósitos, si tiene el mayor ángulo de contacto, posiblemente dado por la presencia de pequeños poros menores a 1 μm alrededor de los poros más grandes que fomenta el modelo de mojabilidad de Cassie-Baxter fomentando el incremento del ángulo de contacto.

Por último, debemos decir que los compósitos resultan mejores para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal y de estos dos consideramos que el **Co2** es un mejor compósito debido a que se intercala mejor con el **PS** y por lo tanto hay más biopolímero en la superficie y por lo tanto más y mejores probabilidades de que éste sea viable para diversos usos incluyendo los biológicos.



4.7. Literatura citada

1. Guo, X., S. Zhang, and X.-q. Shan, *Adsorption of metal ions on lignin*. **Journal of Hazardous Materials**, 2008. **151**(1): p. 134-142.
2. Zhang, M., F.L.P. Resende, A. Moutsoglou, and D.E. Raynie, *Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2012. **98**: p. 65-71.
3. Pastore, T.C.M., C.C.K.d. Oliveira, J.C. Rubim, and K.d.O. Santos, *Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT)*. **Química Nova**, 2008. **31**: p. 2071-2075.
4. Ciolacu, D., F. Ciolacu, and V.I. Popa, *Amorphous Cellulose – Structure and Characterization*. **Cellulose Chemistry and Technology**, 2011. **45**(1-2): p. 9.
5. Baldinger, T., M. J., and S. H, *Supermolecular Structure of Cellulosic Materials by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) Calibrated by WAXS and 13C NMR*. **Lenzinger Berichte**, 2000. **79**: p. 3.
6. Barud, H.S., A.M. de Araújo Júnior, D.B. Santos, R.M.N. de Assunção, C.S. Meireles, D.A. Cerqueira, G. Rodrigues Filho, C.A. Ribeiro, Y. Messaddeq, and S.J.L. Ribeiro, *Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose*. **Thermochimica Acta**, 2008. **471**(1–2): p. 61-69.
7. Chung, C., M. Lee, and E.K. Choe, *Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy*. **Carbohydrate Polymers**, 2004. **58**(4): p. 417-420.
8. Chordiya, M., H. Gangurde, K. Senthilkumaran, and L. Kothari, *Formulation development and <i>in vitro</i> evaluation of gastroretentive hollow microspheres of famotidine*. Vol. 1. 2011. 105-111.
9. Li, J., L.-P. Zhang, F. Peng, J. Bian, T.-Q. Yuan, F. Xu, and R.-C. Sun, *Microwave-Assisted Solvent-Free Acetylation of Cellulose with Acetic Anhydride in the Presence of Iodine as a Catalyst*. **Molecules**, 2009. **14**(9).
10. Jiménez-Escrig, A. and F.J. Sánchez-Muniz, *Dietary fibre from edible seaweeds: Chemical structure, physicochemical properties and effects on cholesterol metabolism*. **Nutrition Research**, 2000. **20**(4): p. 585-598.
11. Dawes, C.J., *Botánica Marina*. 1991, México: Editorial Limusa.
12. Fragoso, D., F. Ramírez-Cahero, A. Rodríguez-Galván, R. Hernández-Reyes, A. Heredia, D. Rodríguez, M. Aguilar-Franco, and L.B. Bucio, *Characterization of the CaCO₃ biomineral in coralline red algae (Corallinales) from the Pacific coast of Mexico* **Ciencias Marinas**, 2010. **36**(1): p. 18.
13. Vilar, V.J.P., C.M.S. Botelho, J.P.S. Pinheiro, R.F. Domingos, and R.A.R. Boaventura, *Copper removal by algal biomass: Biosorbents characterization and equilibrium modelling*. **Journal of Hazardous Materials**, 2009. **163**(2–3): p. 1113-1122.
14. Sun, X.F., R.C. Sun, P. Fowler, and M.S. Baird, *Isolation and characterisation of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw*. **Carbohydrate Polymers**, 2004. **55**(4): p. 379-391.
15. Enciso, P., L. Minini, B. Álvarez, and M.F. Cerdá Bresciano, *Ensamblado de ficocianina sobre TiO₂ nanoestructurado para celdas fotovoltaicas*. **INNOTEK; No 7 (2012)**: INNOTEK, 2012.
16. Talarico, L., *Phycobiliproteins and Phycobilisomes in Red Algae: Adaptive Responses to Light*. **Scientia Marina**, 1996. **60**(1): p. 17.



17. Sekkal, M., H. J.P., L. P., S. B., M. J.C., M.-G. A., and M.C. Verdus, *Direct Structural Identification of Polysaccharides from Red Algae by FTIR Microspectrometry I: Localization of Agar in Gracilaria verrucosa Sections*. **Mikroquimica Acta**, 1993. **112**: p. 10.
18. Sun, J.X., X.F. Sun, H. Zhao, and R.C. Sun, *Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse*. **Polymer Degradation and Stability**, 2004. **84**(2): p. 331-339.
19. Haines, T.H., *The chemistry of the sulfolipids*. **Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids**, 1971. **11**: p. 297-345.
20. Kong, J. and S. Yu, *Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Protein Secondary Structures*. **Acta Biochimica et Biophysica Sinica**, 2007. **39**(8): p. 549-559.
21. Borowitzka, M.A., *Photosynthesis and calcification in the articulated coralline red algae Amphiroa anceps and A. foliacea*. **Marine Biology**, 1981. **62**(1): p. 17-23.
22. Capanema, E.A., M.Y. Balakshin, and J.F. Kadla, *Quantitative Characterization of a Hardwood Milled Wood Lignin by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2005. **53**(25): p. 9639-9649.
23. Sun, X.-F., R. Sun, P. Fowler, and M.S. Baird, *Physicochemical Characterization of Lignin Isolated with High Yield and Purity from Wheat Straw*. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, 2004. **9**(5-6): p. 317-337.
24. Holtman, K.M., H.m. Chang, H. Jameel, and J.F. Kadla, *Quantitative ¹³C NMR Characterization of Milled Wood Lignins Isolated by Different Milling Techniques*. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 2006. **26**(1): p. 21-34.
25. Rutherford, D.W., W. R.L., and C. L.G., *Changes in Composition and Porosity occurring During the Thermal Degradation of Wood and Wood Components*, in *Scientific Investigation Reports*. 2004, **U.S. Geological Survey. Reston Virginia**. p. 88.
26. Terashima, N., R.H. Atalla, and D.L. Vanderhart, *Solid state NMR spectroscopy of specifically ¹³C-enriched lignin in wheat straw from coniferin*. **Phytochemistry**, 1997. **46**(5): p. 863-870.
27. Hiltunen, E., L. Alvila, and T.T. Pakkanen, *Characterization of Brauns' lignin from fresh and vacuum-dried birch (Betula pendula) wood*. **Wood Science and Technology**, 2006. **40**(7): p. 575-584.
28. Pranovich, A.V., M. Reunanen, R. Sjöholm, and B. Holmbom, *Dissolved Lignin and Other Aromatic Substances in Thermomechanical Pulp Waters*. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 2005. **25**(3): p. 109-132.
29. Capanema, E.A., M.Y. Balakshin, and J.F. Kadla, *A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2004. **52**(7): p. 1850-1860.
30. Raghuraman, A., V. Tiwari, J.N. Thakkar, G.T. Gunnarsson, D. Shukla, M. Hindle, and U.R. Desai, *Structural Characterization of a Serendipitously Discovered Bioactive Macromolecule, Lignin Sulfate*. **Biomacromolecules**, 2005. **6**(5): p. 2822-2832.
31. Vignon, M.R., C. Rochas, R. Vuong, P. Tekely, and H. Chanzy, *Gelidium sesquipedale (Gelidiales, Rhodophyta). II. An Ultrastructural and Morphological Study*, in *Botanica Marina*. 1994. p. 331.
32. Siddhanta, A.K., K. Prasad, R. Meena, G. Prasad, G.K. Mehta, M.U. Chhatbar, M.D. Oza, S. Kumar, and N.D. Sanandiya, *Profiling of cellulose content in Indian seaweed species*. **Bioresource Technology**, 2009. **100**(24): p. 6669-6673.



33. Gordon-Mills, E., M. Tate, and A. Hounslow, *Use of solid and gel state ¹³C NMR spectroscopy for differentiation between agarophytes and carrageenophytes*. **Hydrobiologia**, 1990. **204**(1): p. 629-636.
34. Koch, F.-T., W. Prieß, R. Witter, and U. Sternberg, *Calculation of solid-state ¹³C NMR spectra of cellulose I α , I β and II using a semi-empirical approach and molecular dynamics*. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 2000. **201**(15): p. 1930-1939.
35. Dudley, R.L., C.A. Fyfe, P.J. Stephenson, Y. Deslandes, G.K. Hamer, and R.H. Marchessault, *High-resolution carbon-13 CP/MAS NMR spectra of solid cellulose oligomers and the structure of cellulose II*. **Journal of the American Chemical Society**, 1983. **105**(8): p. 2469-2472.
36. Maunu, S., T. Liitiä, S. Kauliomäki, B.O. Hortling, and J. Sundquist, *¹³C CPMAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps*. **Cellulose**, 2000. **7**(2): p. 147-159.
37. Lennholm, H., T. Larsson, and T. Iversen, *Determination of cellulose I α and I β in lignocellulosic materials*. **Carbohydrate Research**, 1994. **261**(1): p. 119-131.
38. VanderHart, D.L. and R.H. Atalla, *Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR*. **Macromolecules**, 1984. **17**(8): p. 1465-1472.
39. Lahaye, M., J.F. Revol, C. Rochas, J. McLachlan, and W. Yaphe, *The Chemical Structure of Gracilaria crassissima (P. et H. Crouan in Schramm et Mazé) P. et H. Crouan in Schramm et Mazé and G. tikvahiae McLachlan (Gigartinales, Rhodophyta) Cell-Wall Polysaccharides*, in *Botanica Marina*. 1988. p. 491.
40. Rodríguez, M.C., M.C. Matulewicz, M.D. Nosedá, D.R.B. Ducatti, and P.I. Leonardi, *Agar from Gracilaria gracilis (Gracilariales, Rhodophyta) of the Patagonic coast of Argentina – Content, structure and physical properties*. **Bioresource Technology**, 2009. **100**(3): p. 1435-1441.
41. Vignon, M.R., E. Morgan, and C. Rochas, *Gelidium sesquipedale (Gelidiales, Rhodophyta) I. Soluble Polymers*, in *Botanica Marina*. 1994. p. 325.
42. Hurtado, M.Á., M. Manzano-Sarabia, E. Hernández-Garibay, I. Pacheco-Ruiz, and J.A. Zertuche-González, *Latitudinal variations of the yield and quality of agar from Gelidium robustum (Gelidiales, Rhodophyta) from the main commercial harvest beds along the western coast of the Baja California Peninsula, Mexico*. **Journal of Applied Phycology**, 2011. **23**(4): p. 727-734.
43. Cave, I.D., *Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood*. **Wood Science and Technology**, 1997. **31**(4): p. 225-234.
44. Borysiak, S., Doczekalska B., *X-Ray Diffraction Study of Pine Wood Treated with NaOH*. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, 2005. **53**(5): p. 3.
45. Mihranyan, A., A.P. Llagostera, R. Karmhag, M. Strømme, and R. Ek, *Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity*. **International Journal of Pharmaceutics**, 2004. **269**(2): p. 433-442.
46. Wong, S.-S., S. Kasapis, and Y.M. Tan, *Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation*. **Carbohydrate Polymers**, 2009. **77**(2): p. 280-287.
47. Khusha, I.B. and V.V. Praveen, *Solid State Fermentation of Soybean Hulls for Cellulolytic Enzymes Production*, in **Soybean - Applications and Technology**, T.-B. Ng, Editor. 2011.
48. Xiao-Juan, J. and K. P., *Chemical Composition, Crystallinity and Crystallite Cellulose Size in Populus Hybrids and Aspen*. **Cellulose Chemistry and Technology**, 2009. **43**(78): p. 5.
49. Park, S., J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, and D.K. Johnson, *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. **Biotechnology for Biofuels**, 2010. **3**(1): p. 1-10.



50. Liu, R., H. Yu, and Y. Huang, *Structure and morphology of cellulose in wheat straw*. **Cellulose**, 2005. **12**(1): p. 25-34.
51. Medaković, D., S. Popović, N. Zavodnik, B. Gržeta, and M. Plazonic, *X-ray diffraction study of mineral components in calcareous algae (Corallinaceae, Rhodophyta)*. **Marine Biology**, 1995. **122**(3): p. 479-485.
52. Yao, C.-L., C.-X. Qi, J.-M. Zhu, and W.-H. Xu, *Unusual Morphology Of Calcium Carbonate Controlled By Amino Acids In Agarose Gel*. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 2010. **55**: p. 270-273.
53. Wang, J. and U. Becker, *Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO₃)*. **American Mineralogist**, 2009. **94**(2-3): p. 380-386.
54. Zhuang, Y., J. Guo, L. Chen, D. Li, J. Liu, and N. Ye, *Microwave-assisted direct liquefaction of Ulva prolifera for bio-oil production by acid catalysis*. **Bioresource Technology**, 2012. **116**: p. 133-139.
55. Andersson, M., H. Schubert, M. Pedersén, and P. Snoeijs, *Different patterns of carotenoid composition and photosynthesis acclimation in two tropical red algae*. **Marine Biology**, 2006. **149**(3): p. 653-665.
56. Siddhanta, A.K., M.U. Chhatbar, G.K. Mehta, N.D. Sanandiya, S. Kumar, M.D. Oza, K. Prasad, and R. Meena, *The cellulose contents of Indian seaweeds*. **Journal of Applied Phycology**, 2011. **23**(5): p. 919-923.
57. Pascaline Rahelivao, M., H. Andriamanantoanina, A. Heyraud, and M. Rinaudo, *Structure and Rheological Behaviour of Agar Extracted From Madagascar Sea Coast Algae*. Vol. 7. 2014. 1-6.
58. de Morais Teixeira, E., A.C. Corrêa, A. Manzoli, F. de Lima Leite, C.R. de Oliveira, and L.H.C. Mattoso, *Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers*. **Cellulose**, 2010. **17**(3): p. 595-606.
59. Li, D., L. Chen, D. Xu, X. Zhang, N. Ye, F. Chen, and S. Chen, *Preparation and characteristics of bio-oil from the marine brown alga Sargassum patens C. Agardh*. **Bioresource Technology**, 2012. **104**: p. 737-742.
60. Sugumaran, P. and S. S., *Evaluation of Selected Biomass for Charcoal Production*. **Journal of Scientific & Industrial Research**, 2009. **68**(8): p. 5.
61. Tchobanoglous, G., T. H., and V. S.A., *Gestión Integral de Residuos Sólidos*. 1998, Madrid, España: McGraw Hill.
62. Bicu, I. and F. Mustata, *Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents*. **Bioresource Technology**, 2011. **102**(21): p. 10013-10019.
63. Castro, C., R. Zuluaga, C. Álvarez, J.-L. Putaux, G. Caro, O.J. Rojas, I. Mondragon, and P. Gañán, *Bacterial cellulose produced by a new acid-resistant strain of Gluconacetobacter genus*. **Carbohydrate Polymers**, 2012. **89**(4): p. 1033-1037.
64. Ananadagopu, P., *Analysis of Thymine Content in MRNAS and Carbon Content in Proteins: A Computational Approach*, in *Biotechnología*. 2012, **Universidad de Periyar Maniammai**: India.
65. Mayers, G.L. and T.H. Haines, *A Microbial Sulfolipid. II. Structural Studies**. **Biochemistry**, 1967. **6**(6): p. 1665-1671.
66. Cubillos, R.M., *El Agar - Agar Chileno*. **Revista de Biología Marina**, 1950. **3**(1 y 2): p. 18.
67. McCandless, E.L. and J.S. Craigie, *Sulfated Polysaccharides in Red and Brown Algae*. **Annual Review of Plant Physiology**, 1979. **30**(1): p. 41-53.



68. Vaher, M., K. Truus, I. Taurus, I. Leito, L. Lahe, U. Kallavus, and T. Pehk, *Composition and Structure of Summary Polysaccharide from the Red Alga Furcellaria lumbriicalis*. **Proceedings of Estonian Academy of Science. Chemistry**, 1998. **47**(2): p. 9.
69. Shanmugam, M., B.K. Ramavat, K.H. Mody, R.M. Oza, and A. Tewan, *Distribution of Heparinoid – Active Sulphated Polysaccharides in Some Indian Marine Green Algae*. **Indian Journal of Marine Sciences**, 2001. **30**(4): p. 5.
70. Martins, A.P., N.S. Yokoya, and P. Colepicolo, *Comparison of extraction and transesterification methods on the determination of the fatty acid contents of three Brazilian seaweed species*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 2012. **22**: p. 854-860.
71. Laurens, L.M.L., M. Quinn, S. Van Wychen, D.W. Templeton, and E.J. Wolfrum, *Accurate and reliable quantification of total microalgal fuel potential as fatty acid methyl esters by in situ transesterification*. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2012. **403**(1): p. 167-178.
72. Ek, R., C. Gustafsson, A. Nutt, T. Iversen, and C. Nyström, *Cellulose powder from Cladophora sp. algae*. **Journal of Molecular Recognition**, 1998. **11**(1-6): p. 263--265.
73. Wertz, J.L., O. Bédué, and J.P. Mercier, *Cellulose Science and Technology*. Vol. 1. 2010, Italy: EPFL Press.
74. Hendriks, A.T.W.M. and G. Zeeman, *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass*. **Bioresource Technology**, 2009. **100**(1): p. 10-18.
75. Rico, J.M. and C. Fernández, *Seasonal Nitrogen Metabolism in an Intertidal Population of Gelidium latifolium (Gelidiaceae, Rhodophyta)*. **European Journal of Phycology**, 1996. **31**: p. 6.
76. Coury, D.A., T. Naganuma, M. Polne-Fuller, and A. Gibor, *Protoplasts of Gelidium robustum (Rhodophyta)*. **Hydrobiologia**, 1993. **260**(1): p. 421-427.
77. Santelices, B., *Production ecology of Gelidium*. **Hydrobiologia**, 1991. **221**(1): p. 31-44.
78. Slayton, J., W. S., S. P., T. C., and M. E., *Solvent Minimization in the Continuous Liquid/Liquid Extraction of Aqueous Samples for Semivolatile Organics*, C.R. Laboratory, Editor. 1993, **U.S. Environmental Protection Agency**: EUA.
79. Curvers, J., T. Noij, C. Cramers, and J. Rijks, *A continuous preconcentration/extraction method for organic trace analysis by capillary gas chromatography*. **Chromatographia**, 1984. **19**(1): p. 225-230.
80. Taylor, M.C., J.F. Whitte, G.P. Vincent, and G.I. Cunningham, *Sodium Chlorite Properties And Reactions*. **Industrial & Engineering Chemistry**, 1940. **32**(7): p. 899-903.
81. Angiolani, A., *Introducción al Estudio de la Química Industrial: Fundamentos Científico-Técnicos*. Vol. 1. 1960, Santiago de Chile, Chile: Editorial Andrés Bello.
82. Segal, L. and M.L. Nelson, *The Effect of Aqueous Hydrochloric Acid on the Cotton Cellulose III Lattice and Its Implications Concerning the Determinations of Crystallinity and Leveling-off Degree of Polymerization*. **Journal of the American Chemical Society**, 1954. **76**(18): p. 4626-4630.
83. Sun, R., J.M. Fang, L. Mott, and J. Bolton, *Extraction and Characterization of Hemicelluloses and Cellulose from Oil Palm Trunk and Empty Fruit Bunch Fibres*. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 1999. **19**(1-2): p. 167-185.
84. Su, J.-F., Z. Huang, X.-Y. Yuan, X.-Y. Wang, and M. Li, *Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions*. **Carbohydrate Polymers**, 2010. **79**(1): p. 145-153.
85. Umemura, K. and S. Kawai, *Modification of chitosan by the Maillard reaction using cellulose model compounds*. **Carbohydrate Polymers**, 2007. **68**(2): p. 242-248.



86. Mayers, G.L., M. Pousada, and T.H. Haines, *Microbial sulfolipids. III. Disulfate of (+)-1,14-docosanediol in Ochromonas danica*. **Biochemistry**, 1969. **8**(7): p. 2981-2986.
87. Richter, G.A. and K.E. Glidden, *Cellulose Sheet Swelling*. **Industrial & Engineering Chemistry**, 1940. **32**(8): p. 1122-1128.
88. Horton, D., *Alva Thompson*, in **Advances in Carbohydrate Chemistry**, L.W. Melville, Editor. 1964, Academic Press. p. 1-6.
89. Whyte, J.N.C. and J.R. Englar, *The agar component of the red seaweed Gelidium purpurascens*. **Phytochemistry**, 1981. **20**(2): p. 237-240.
90. Viera Oramas, D.R., R. Zhurbenko, and C. Rodríguez Martínez, *Caracterización de un hidrolizado ácido de caseína*. **Revista Cubana de Medicina Tropical**, 2009. **61**: p. 0-0.
91. Yamamoto, H., F. Horii, and H. Odani, *Structural changes of native cellulose crystals induced by annealing in aqueous alkaline and acidic solutions at high temperatures*. **Macromolecules**, 1989. **22**(10): p. 4130-4132.
92. Isogai, A. and R.H. Atalla, *Dissolution of Cellulose in Aqueous NaOH Solutions*. **Cellulose**, 1998. **5**(4): p. 309-319.
93. Yan, L. and Z. Gao, *Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution*. **Cellulose**, 2008. **15**(6): p. 789-796.
94. Cirtiu, C.M., A.F. Dunlop-Briere, and A. Moores, *Cellulose nanocrystallites as an efficient support for nanoparticles of palladium: application for catalytic hydrogenation and Heck coupling under mild conditions*. **Green Chemistry**, 2011. **13**(2): p. 288-291.
95. Andersson, S., R. Serimaa, T. Paakkari, P. Saranpää, and E. Pesonen, *Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (Picea abies)*. **Journal of Wood Science**, 2003. **49**(6): p. 531-537.
96. Nieduszynski, I. and R.D. Preston, *Crystallite Size in Natural Cellulose*. **Nature**, 1970. **225**(5229): p. 273-274.
97. Moharir, A.V. and P. Kiekens, *Cellulose crystallite sizes in diploid and tetraploid native cotton*. **Journal of Applied Polymer Science**, 1998. **68**(13): p. 2107-2112.
98. Lin, J.-H., Y.-H. Chang, and Y.-H. Hsu, *Degradation of cotton cellulose treated with hydrochloric acid either in water or in ethanol*. **Food Hydrocolloids**, 2009. **23**(6): p. 1548-1553.
99. Battista, O.A., S. Coppick, J.A. Howsmon, F.F. Morehead, and W.A. Sisson, *Level-Off Degree of Polymerization*. **Industrial & Engineering Chemistry**, 1956. **48**(2): p. 333-335.
100. Zhang, Y.H.P. and L.R. Lynd, *Determination of the Number-Average Degree of Polymerization of Cellodextrins and Cellulose with Application to Enzymatic Hydrolysis*. **Biomacromolecules**, 2005. **6**(3): p. 1510-1515.
101. Seifert, M., S. Hesse, V. Kabrelian, and D. Klemm, *Controlling the water content of never dried and reswollen bacterial cellulose by the addition of water-soluble polymers to the culture medium*. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 2004. **42**(3): p. 463-470.
102. Morán, J.I., V.A. Alvarez, V.P. Cyras, and A. Vázquez, *Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers*. **Cellulose**, 2008. **15**(1): p. 149-159.
103. Szcześniak, L., A. Rachocki, and J. Tritt-Goc, *Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder*. **Cellulose**, 2008. **15**(3): p. 445-451.
104. Mahato, D.N., B.K. Mathur, and S. Bhattacharjee, *DSC and IR methods for determination of accessibility of cellulosic coir fibre and thermal degradation under mercerization*. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, 2013. **38**: p. 5.



105. Picker, K.M. and S.W. Hoag, *Characterization of the thermal properties of microcrystalline cellulose by modulated temperature differential scanning calorimetry*. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, 2002. **91**(2): p. 342-349.
106. Kimura, M., T. Hatakeyama, and J. Nakano, *DSC study on recrystallization of amorphous cellulose with water*. **Journal of Applied Polymer Science**, 1974. **18**(10): p. 3069-3076.
107. Pedersoli Júnior, J.L., *Effect of cellulose crystallinity on the progress of thermal oxidative degradation of paper*. **Journal of Applied Polymer Science**, 2000. **78**(1): p. 61-66.
108. Cruz Leyva, M.C., Pérez Flores V., Domínguez Espinoza R., Madera S. T. , *Extracción y caracterización fisicoquímica de celulosa extraída de la vaina del frijol pelón (Vigna unguiculata l. Walp)*, in *Memorias de la semana de la divulgación y video científico UJAT 2006*, H.M. Misael, Editor. 2000: Tabasco, México.
109. Canché-Escamilla, G., J.M. De los Santos-Hernández, S. Andrade-Canto, and R. Gómez-Cruz, *Obtención de Celulosa a Partir de los Desechos Agrícolas del Banano*. **Información tecnológica**, 2005. **16**: p. 83-88.
110. Tian, Y., C. Dai, H. Ding, Q. Jiao, L. Wang, Y. Shi, and B. Liu, *Formation of honeycomb films from poly(L-lactide)-block-poly(ethylene glycol) via water-droplet templating*. **Polymer International**, 2007. **56**(7): p. 834-839.
111. Stenzel, M.H., C. Barner-Kowollik, and T.P. Davis, *Formation of honeycomb-structured, porous films via breath figures with different polymer architectures*. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 2006. **44**(8): p. 2363-2375.
112. Peng, J., Y. Han, J. Fu, Y. Yang, and B. Li, *Formation of Regular Hole Pattern in Polymer Films*. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 2003. **204**(1): p. 125-130.
113. Kuo, C.-T., Y.-S. Lin, T.-K. Liu, H.-C. Liu, W.-C. Hung, I.M. Jiang, M.-S. Tsai, C.-C. Hsu, and C.-Y. Wu, *Dynamics of single-layer polymer breath figures*. **Optics express**, 2010. **18**(17): p. 18464-18470.
114. Zheng, Y., Y. Kubowaki, M. Kashiwagi, and K. Miyazaki, *Process optimization of preparing honeycomb-patterned polystyrene films by breath figure method*. **Journal of Mechanical Science and Technology**, 2011. **25**(1): p. 33-36.
115. Ferrari, E., P. Fabbri, and F. Pilati, *Solvent and Substrate Contributions to the Formation of Breath Figure Patterns in Polystyrene Films*. **Langmuir**, 2011. **27**(5): p. 1874-1881.
116. Pihosh, Y., I. Turkevych, C. Brauer, O. Karthaus, K. Hidaka, and Y. Kiyono, *Fabrication of nanostructures by self-organization of functional metal oxides*. **Nanotech Japan Bulletin**, 2011. **4**(3): p. 11.
117. Jabbari, E. and N.A. Peppas, *Use of ATR-FTIR to study interdiffusion in polystyrene and poly(vinyl methyl ether)*. **Macromolecules**, 1993. **26**(9): p. 2175-2186.
118. Tan, W.T., M.Z. Radhi, A.B. Rahman, and A.B. Kassim, *Synthesis and Characterization of Grafted Polystyrene with Acrylonitrile using Gamma-Irradiation*. **Journal of Applied Sciences**, 2010. **10**(2): p. 6.
119. Weizhen, L. and W. Peiyi, *Study on the Crystalline Structure Transition of Syndiotactic Polystyrene Film During Heat Treatment by Two-Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy*. **Applied Spectroscopy**, 2009. **63**(8): p. 6.
120. Liu, T., *Melting behavior of isotactic polystyrene revealed by differential scanning calorimetry and transmission electron microscopy*. **European Polymer Journal**, 2003. **39**(7): p. 1311-1317.

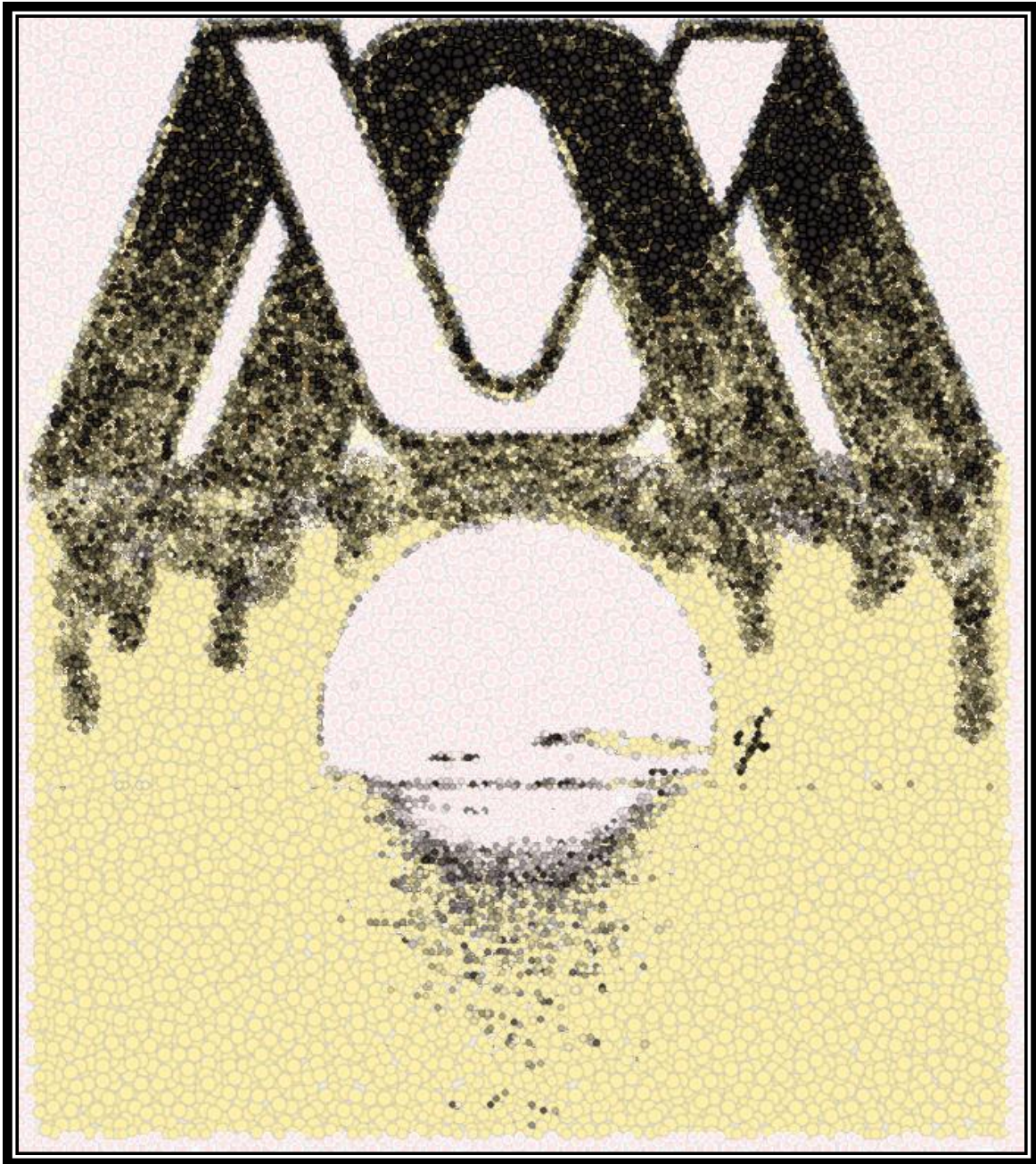


121. Pineda Gómez, P., N. Prieto, H.M. Gómez, A. Rosales Rivera, and D.L. Quintero Castro, *Estudio de la Transición Vítreá en el Poliestireno por DSC y MDSC*. **Revista de la Sociedad Colombiana de Física**, 2006. **38**(3): p. 4.
122. Peterson, J.D., S. Vyazovkin, and C.A. Wight, *Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)*. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 2001. **202**(6): p. 775-784.
123. Mehta, S., S. Biederman, and S. Shivkumar, *Thermal degradation of foamed polystyrene*. **Journal of Materials Science**, 1995. **30**(11): p. 2944-2949.
124. Morandi, G., L. Heath, and W. Thielemans, *Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP)*. **Langmuir**, 2009. **25**(14): p. 8280-8286.
125. Schellenberg, J., *Syndiotactic Polystyrene: Synthesis, Characterization, Processing, and Applications*. 2009, New Jersey, EUA: John Wiley & Sons. 484.
126. Kačuráková, M. and M. Mathlouthi, *FTIR and laser-Raman spectra of oligosaccharides in water: characterization of the glycosidic bond*. **Carbohydrate Research**, 1996. **284**(2): p. 145-157.
127. Nikonenko, N.A., D.K. Buslov, N.I. Sushko, and R.G. Zhbakov, *Investigation of stretching vibrations of glycosidic linkages in disaccharides and polysaccharides with use of IR spectra deconvolution*. **Biopolymers**, 2000. **57**(4): p. 257-262.
128. Maruyama, N., O. Karthaus, K. Ijiro, M. Shimomura, T. Koito, S. Nishimura, T. Sawadaishi, N. Nishi, and S. Tokura, *Mesoscopic pattern formation of nanostructured polymer assemblies*. **Supramolecular Science**, 1998. **5**(3): p. 331-336.
129. Stenzel, M.H., *Formation of Regular Honeycomb-Patterned Porous Film by Self-Organization*. **Australian Journal of Chemistry**, 2002. **55**(4): p. 239-243.
130. Wong, K.H., T.P. Davis, C. Barner-Kowollik, and M.H. Stenzel, *Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization*. **Polymer**, 2007. **48**(17): p. 4950-4965.
131. Wu, X. and S. Wang, *Integration of photo-crosslinking and breath figures to fabricate biodegradable polymer substrates with tunable pores that regulate cellular behavior*. **Polymer**, 2014. **55**(7): p. 1756-1762.
132. Li, J., J. Peng, W. Huang, Y. Wu, J. Fu, Y. Cong, L. Xue, and Y. Han, *Ordered Honeycomb-Structured Gold Nanoparticle Films with Changeable Pore Morphology: From Circle to Ellipse*. **Langmuir**, 2005. **21**(5): p. 2017-2021.
133. Angus, S. and T. Davis, *Polymer Surface Design and Infomatics: Facile Microscopy/Image Analysis Techniques for Self-Organizing Microporous Polymer Film Characterization*. Vol. 18. 2002.
134. Gau, H. and S. Herminghaus, *Ripening of Ordered Breath Figures*. Vol. 84. 2000. 4156-9.
135. Escalé, P., L. Rubatat, L. Billon, and M. Save, *Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures*. **European Polymer Journal**, 2012. **48**(6): p. 1001-1025.
136. Muñoz-Bonilla, A., M. Fernández-García, and J. Rodríguez-Hernández, *Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach*. **Progress in Polymer Science**, 2014. **39**(3): p. 510-554.



137. Zhao, B., C. Li, Y. Lu, X. Wang, Z. Liu, and J. Zhang, *Formation of ordered macroporous membranes from random copolymers by the breath figure method*. **Polymer**, 2005. **46**(22): p. 9508-9513.
138. Sivakumar, M., R. Malaisamy, C.J. Sajitha, D. Mohan, V. Mohan, and R. Rangarajan, *Preparation and performance of cellulose acetate–polyurethane blend membranes and their applications – II*. **Journal of Membrane Science**, 2000. **169**(2): p. 215-228.
139. López-Simeon, R., M.G. Abonce-Vázquez, and M. Hernández-Guerrero, *Membranas porosas con estructura de panal formadas a partir de condensación de agua*. **Revista mexicana de ingeniería química**, 2014. **13**: p. 291-310.
140. Hernandez-Guerrero, M. and M.H. Stenzel, *Honeycomb structured polymer films via breath figures*. **Polymer Chemistry**, 2012. **3**(3): p. 563-577.
141. Herth, W. and E. Schnepf, *The fluorochrome, calcofluor white, binds oriented to structural polysaccharide fibrils*. **Protoplasma**, 1980. **105**(1): p. 129-133.
142. Baudrier, É., F. Nicolier, G. Millon, and S. Ruan, *Binary-image comparison with local-dissimilarity quantification*. **Pattern Recognition**, 2008. **41**(5): p. 1461-1478.
143. Webster, J. and B.A. Stone, *Isolation, histochemistry and monosaccharide composition of the walls of root hairs from *Heterozostera tasmanica* (Martens ex Aschers.) den Hartog*. **Aquatic Botany**, 1994. **47**(1): p. 29-37.
144. Bao, Y., H.-j. Qian, Z.-y. Lu, and S. Cui, *Revealing the Hydrophobicity of Natural Cellulose by Single-Molecule Experiments*. **Macromolecules**, 2015. **48**(11): p. 3685-3690.
145. Amabili, M., A. Giacomello, S. Meloni, and C. Casciola, *Collapse of superhydrophobicity on nanopillared surfaces*. Vol. 2. 2017.
146. Giacomello, A., M. Chinappi, S. Meloni, and C.M. Casciola. *Superhydrophobicity lost : the Cassie-Baxter to Wenzel phase transition*. 2013.
147. Jo, H., K.W. Hwang, D. Kim, M. Kiyofumi, H.S. Park, M.H. Kim, and H.S. Ahn, *Loss of superhydrophobicity of hydrophobic micro/nano structures during condensation*. **Scientific Reports**, 2015. **5**: p. 9901.
148. Song, J. and O. Rojas, *Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: A Review*. Vol. 28. 2013. 216-238.

Sección 5



CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS



5. Conclusiones y Perspectivas

5.1. Conclusiones

- * Se caracterizaron los residuos de algas por medio de: FT-IR, RMN y DRX: En todos los casos se identificó a la celulosa con aditivos, particularmente relacionados con la presencia de calcitas y proteínas.
- * La celulosa se extrajo con éxito de los residuos de la industria del agar con los tres diferentes tratamientos propuestos.
- * El sistema de extracción Líquido-Líquido fue el mejor método de extracción de celulosa obteniendo rendimientos 300 % mejores y en la mitad del tiempo que el sistema tradicional.
- * Se caracterizaron todas las celulosas extraídas con las técnicas espectroscópicas (FT-IR DRX y RMN), obteniendo espectros similares a los del estándar.
- * La cristalinidad de los tres tratamientos es “media” entre el 50-60 %.
- * De los tres diferentes tratamientos probados, se denota que existen diferencias, particularmente en relación con el rendimiento, la cristalinidad, el peso molecular y la polidispersidad.
- * La cantidad de celulosa que se disolvió en CS₂ fue suficiente para formar membranas con algunos poros, pero sin ordenamiento.
- * Se requirió la utilización de un polímero de apoyo para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal, el poliestireno.
- * El poliestireno obtenido tuvo un Mw de 59 910 g mol⁻¹ y se caracterizó por FT-IR y DSC, contaba con la capacidad de formar membranas porosas con ordenamiento hexagonal a partir de depósitos realizados a 60 %RH y hasta 95 %.
- * Se hicieron mezclas de distintas celulosas con el poliestireno para la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal.
- * Únicamente se utilizó la celulosa extraída por el tratamiento básico para la formación de membranas porosas debido a que cuenta con características de Mw, PDI y DP que la colocan en la zona intermedia entre las tres distintas celulosas extraídas, adicionalmente tiene el IC más bajo y por el tipo de tratamiento una predisposición a las interacciones químicas.



- * Las membranas obtenidas a partir de las mezclas de celulosa comercial contaron con ordenamiento hexagonal en distintas condiciones, sin embargo, la presencia de la celulosa en ellas no supero el 17.5 %.
- * Se formaron dos compósitos de celulosa y poliestireno con la finalidad de agregar una mayor cantidad de celulosa a las membranas porosas con ordenamiento hexagonal.
- * Los compósitos fueron caracterizados por FT-IR y DSC
- * Las membranas porosas hechas con los compósitos mostraron altos niveles de ordenamiento evaluados por el coeficiente de Gini.
- * La presencia de la celulosa en las membranas hechas con los compósitos fue mayor que el de las mezclas.
- * El compósito hecho con la celulosa extraída a partir de residuos de algas por el tratamiento básico fue el que formó las membranas con ordenamiento hexagonal con mayor presencia de celulosa, más del 60 %.
- * Las membranas se caracterizaron por microscopía óptica, electrónica de barrido, fluorescencia, ángulo de contacto y termoestabilidad.
- * Se evaluó el nivel de desorden de las membranas porosas por medio del coeficiente de Gini obteniendo que las membranas hechas con el compósito fabricado con celulosa comercial prácticamente no presentó desorden.
- * La hidrofobicidad del material fue favorecida en todos los casos por la presencia de poros en la superficie de estas.
- * Las membranas hechas con celulosa y poliestireno pueden soportar el arreglo hexagonal a 50 °C, sin embargo, a 100 °C, sólo la membrana hecha con el compósito de la celulosa básica (Co2) soporta el arreglo parcialmente.
- * Es posible la formación de membranas porosas con alto nivel de ordenamiento con celulosa aditivada con poliestireno ya sea en mezcla o en compósito.



5.2. Perspectivas

- * La utilización de residuos de distintas fuentes agrícolas es relevante para la reducción de la huella del carbono.
- * Los residuos de la industria del agar son viables para la obtención de materiales con valor agregado, por lo que su utilización debe ser considerada una alternativa de postproducción.
- * La extracción de celulosa a partir de residuos ficológicos es una opción para la obtención de este biopolímero de forma simple y económica.
- * Se abre la posibilidad para el uso de otros residuos y macroalgas (Sargazo), para la extracción y utilización de la celulosa como fuente para materiales de alto valor agregado.
- * El sistema de extracción Líquido- Líquido es un método eficiente, económico y poco contaminante, para la extracción de biopolímeros y otros compuestos.
- * Rediseñar el sistema de extracción para mejoramiento de la eficiencia en el rendimiento de la extracción es una posibilidad que puede ser explorada.
- * Se deben hacer más y mejores pruebas de disolución de la celulosa con la finalidad de obtener mayor cantidad de material y con ello depender en menor grado de otros polímeros para la formación de las membranas porosas con ordenamiento hexagonal.
- * Ampliar los estudios del material compuesto permitiría conocer a fondo sus funciones y posibles usos adicionalmente al de este trabajo.
- * Desarrollar mayor cantidad estudios de las membranas porosas con ordenamiento hexagonal hechas en este trabajo para conocer su resistencia, elasticidad y demás pruebas físicas.
- * Hacer estudios de toxicidad y de biocompatibilidad de las membranas producidas en este trabajo con la finalidad de encontrar un nicho para su uso.



5.3. Alcances

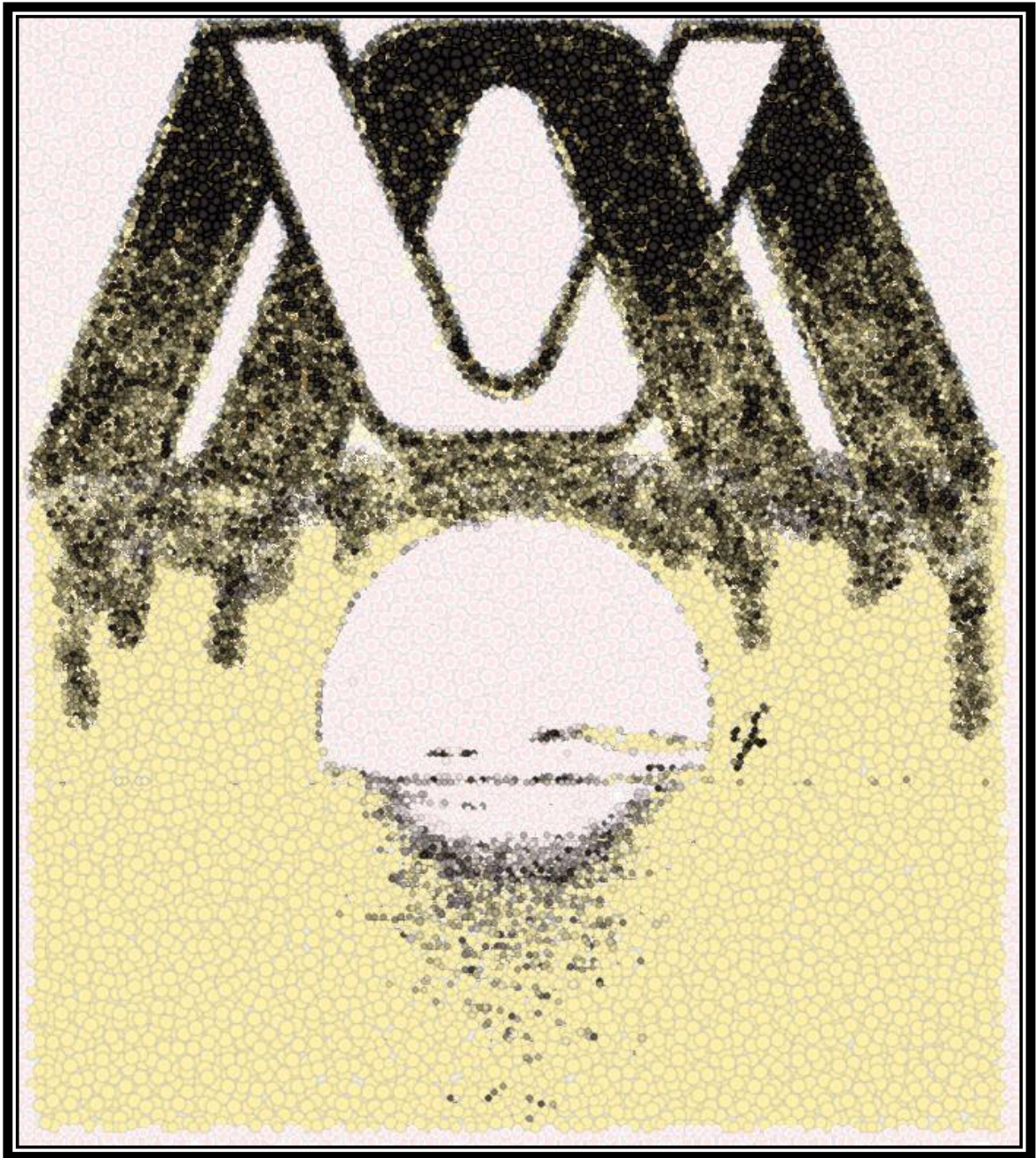
La utilización del residuo proveniente de la extracción del agar no tiene un uso definido, por lo que este trabajo es pionero en tomar dicho residuo para obtener biopolímeros de forma eficiente y fabricar materiales con valor agregado, generando plusvalía para un producto de desecho.

El sistema de extracción líquido-líquido es una alternativa eficiente para la extracción de celulosa y otros componentes ya que se puede realizar en menor tiempo, con mayor rendimiento y con un mínimo desperdicio de solventes, lo que ofrece una nueva alternativa en los procesos extractivos económica y amigable con el ambiente.

La formación de material compuesto consistió en un método simple de polimerización por radicales libres en presencia de un biopolímero (celulosa), este procedimiento permitió el intercalamiento del polímero en formación dentro de la celulosa dando al nuevo material características particulares que permitieron la formación de membranas porosas con ordenamiento hexagonal a través del método por condensación de agua.

La formación de membranas porosas a partir de celulosa sin modificaciones químicas fue el punto eje de este trabajo ya que al utilizar un biopolímero tan abundante como es la celulosa, se apuesta a la biocompatibilidad y baja toxicidad del material, esto con la finalidad de diversificar sus usos sin el impedimento de posibles daños a la salud. Así mismo la formación de membranas porosas, son materiales versátiles, económicos, de fácil producción y poco contaminantes que pueden ser utilizados en diversos campos como la medicina, el cultivo celular, ingeniería de fluidos, farmacología, entre otros.

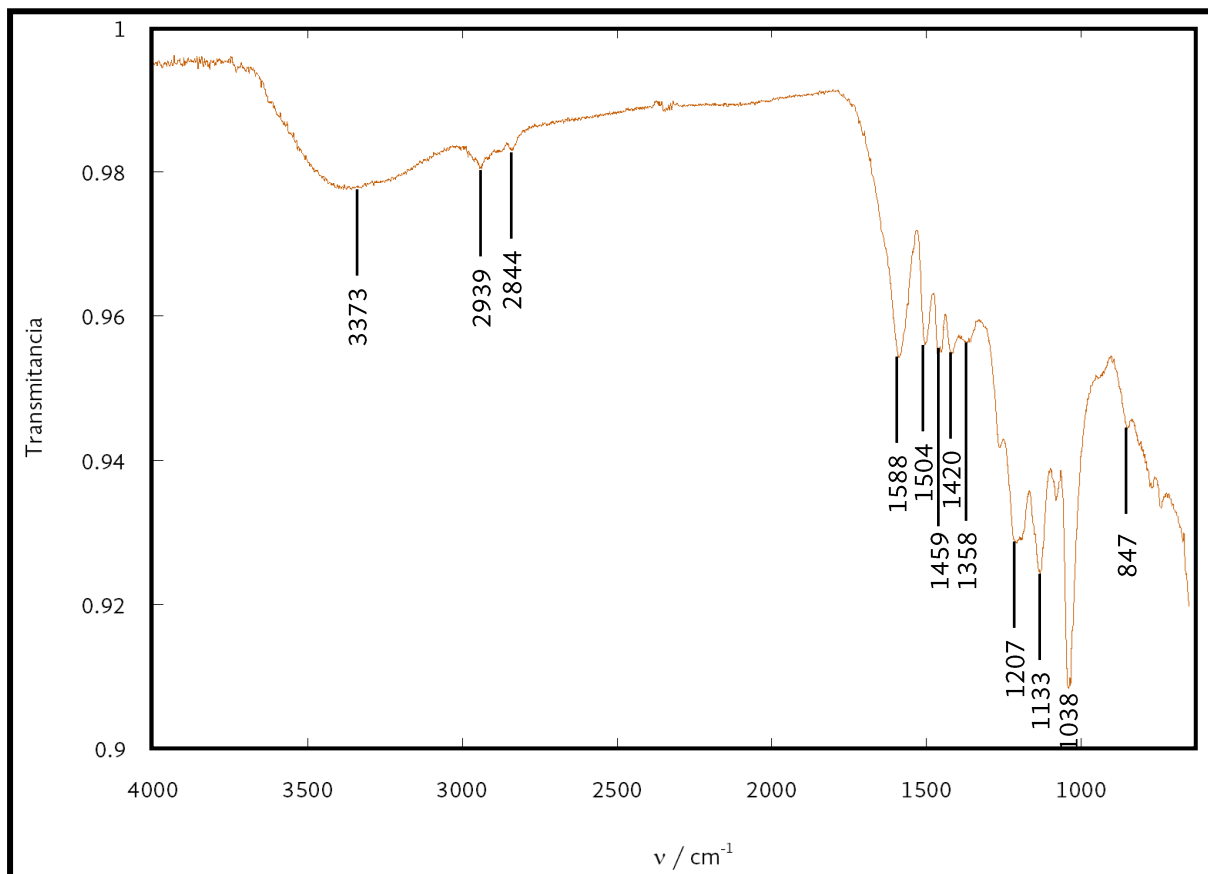
Anexo 1



FT-IR



1. Lignina Alkali (LA)



ν / cm^{-1}		Asignación	Componente
Experimental	Referencia		
3373	3007 ^[1-3]	O - H (ν_s)	Fenilos
2939	2933 ^[1, 2]	C - H (ν_s)	Metilos, metileno y metoxilos de los grupos aromáticos
2844	2849 ^[1, 2]		
1588	1600 ^[1-3]	C = C _{Ar} (ν_s)	Fenilos
1504	1508 ^[2, 3]		
1459	1463 ^[1]	C - H _{Ar} (ν)	Grupos aromáticos del metilo
1420	1425 ^[1]		
1358	1329 ^[1, 3]	C ₁ - O (ν_s)	Carbono anomérico del siringilo

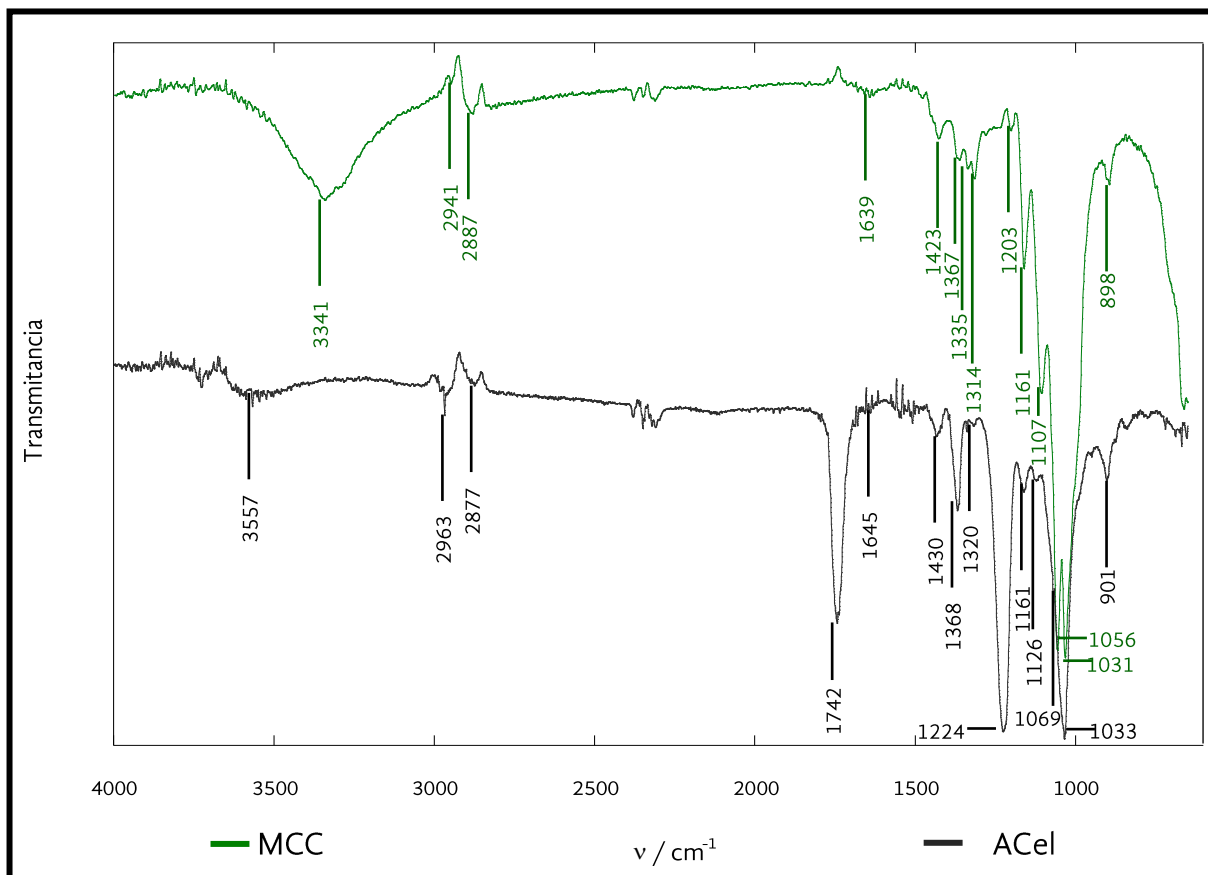


ν / cm^{-1}		Asignación	Componente
Experimental	Referencia		
1207	1217 ^[1]	C – O (ν)	siringilo
1133	1114 ^[1]		
1038	1042 ^[2]		
847	827 ^[1]		

ν_s : Estiramiento simétrico; ν : Vibración.



2. Celulosa Microcristalina (MCC) y Acetato de Celulosa (ACel)



ν / cm^{-1}			Asignación	Componente
Experimentales	Referencia			
MCC	ACel			
-	3557	3561 ^[4, 5]	O - H (ν_s)	Enlaces de Hidrógeno y OH
3341	-	3345±1 ^[6, 7]		
2941	2963	2961 ^[4, 8]	C - H (ν_{as})	CH ₂ de la anhidroglucosa y cadenas alifáticas
2887	2877	2850±1 ^[6, 8]		
-	1742	1752±2 ^[4, 7]	C=O (ν)	Enlace del grupo éster
1639	1645	1642±2 ^[7, 9]	O - H (δ)	Agua adsorbida

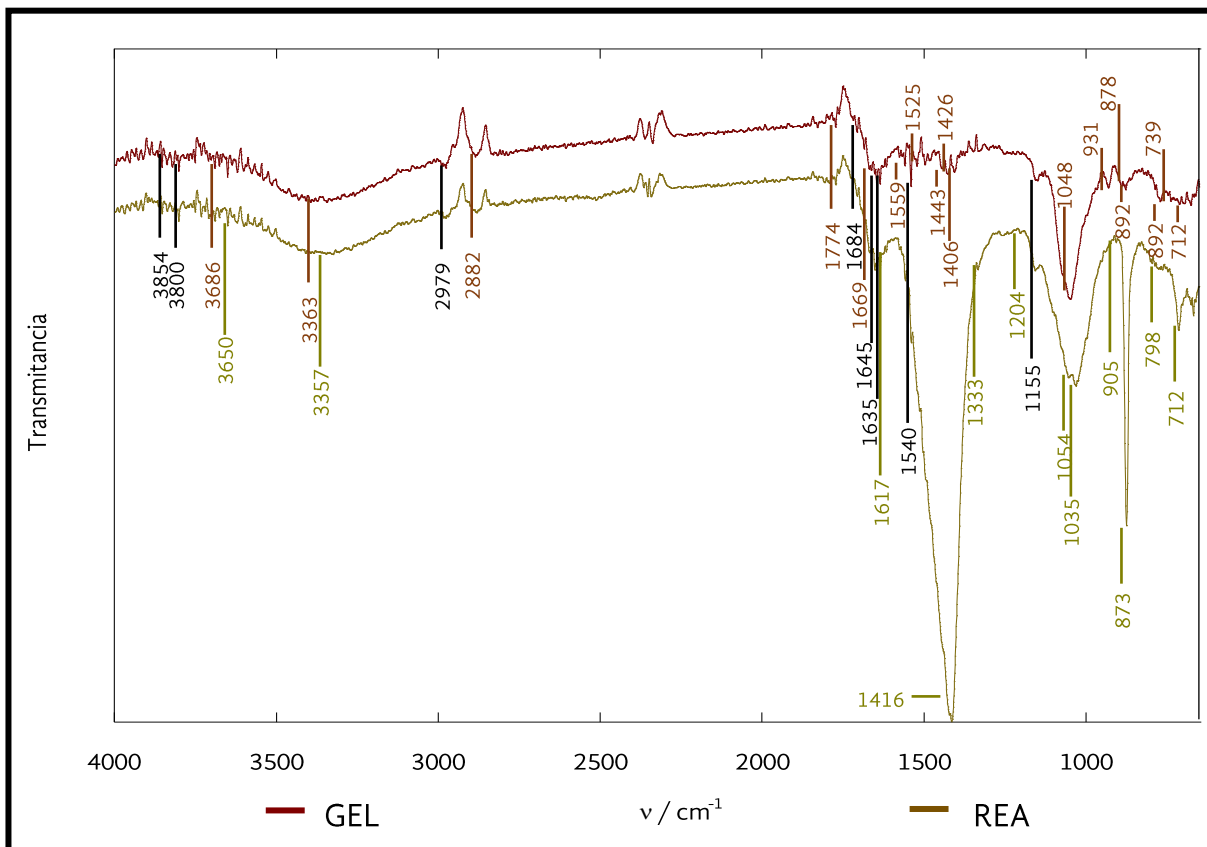


v / cm ⁻¹		Referencia	Asignación	Componente
Experimentales				
MCC	ACel			
1423	1430	1428±1 ^[4, 6, 8]	C - H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
1367	1368	1368 ^[8]	C - H (δ)	Sobretono del enlace CH
1335	-	1336±1 ^[6, 8]	O - H (δ)	Sobretono de los enlaces OH
-	1320	1322 ^[5]	C - O (ν)	Enlaces CO pertenecientes al pirano (anillo)
1314	-	1315±1 ^[6, 8]	C - H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
-	1224	1235±1 ^[4, 5]	C = O (ν _s)	Enlace del grupo acetilo
1203	-	1204±1 ^[6, 8]	O - H (δ)	Sobretono de los enlaces OH
1161	1161	1160 ^[4-6, 8, 9]		
-	1126	1125 ^[9]	C - O - C (ν _{as})	Puente del grupo éter (COC)
1107	-	1108 ^[8]		
1056	1069	1054±2 ^[4-9]	C - O (ν _s)	Enlaces CO de alcoholes primarios
1031	1033	1030 ^[8]	C - O (ν _{as})	Enlaces CO pertenecientes al pirano (anillo)
-	901	915 ^[4]		Enlace del carbono anomérico (C ₁) relacionado con la unión 1-4 β glucosídico
898	-	899±1 ^[6-8]	C ₁ - O - C ₄ (τ)	

ν_s: Estiramiento simétrico; ν_{as}: Estiramiento asimétrico; ν: Vibración; δ: Deformación en el plano (tijeras); τ: Deformación asimétrica fuera del plano (torsión).



3. *Gelidium* sp. (GEL) y Residuo de alga (REA)



v / cm ⁻¹		Referencia	Asignación	Componente
Experimental GEL	REA			
3854	3854	3850 ^[10]	N-H (v _s)	Grupos amino pertenecientes a proteínas
3801	3800	3800 ^[10]		
3686	3683	3680 ^[10]		
3648	3650	3650 ^[10]		
3363	3357	3388±10 ^[11]	O - H (v _s)	Enlaces de Hidrógeno y OH (celulosa, agar, almidón floridiano, etc.)
2979	2979	2940±5 ^[10-12]	C - H (v _{as})	CH ₂ de cadenas alifáticas



ν / cm^{-1}		Referencia	Asignación	Componente
Experimental GEL	REA			
2882	2877	2889 ^[10, 11]	C – H (ν_s)	CH ₂ de cadenas alifáticas
1774	-	1745 ^[13]	C = O (ν)	Enlace estérico de D-glucurónico y ácido pirúvico contenidos en la agarpectina
1684	1684	1680 ^[10]	C = C (ν_s)	Grupos alqueno de las ficocianinas
-	1669	1670 ^[14]	C = N (ν_s)	Compuestos nitrogenados de las ficobiliproteínas
-	1662			
1645	1645	1655 ^[12]	C = O (ν_s)	Grupo carboxilo perteneciente a los ácidos D-glucurónico y pirúvico de la agarpectina
1635	1635	1639 ^[13]	O - H (δ)	Agua adsorbida
-	1617	1620 ^[10]		
1559	1540	1540 ^[12, 14, 15]	N - H (δ)	Grupos amino correspondientes a las ficobiliproteínas
1540				
1525	-	1520 ^[16]	Esqueleto Aromático (ν)	Enlaces aromáticos (Celulosa, agar, almidón floridiano, etc.)
1443	-	1440 ^[16, 17]	C - H / S - O (δ)	Sobretono de los enlaces CH ₂ alifáticos. Éster sulfatado del sulfolípidos
1426	-	1428±1 ^[6, 8]	C - H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
-	1416	1417 ^[14, 15]	C – N (ν)	Compuestos nitrogenados correspondientes a proteínas
1406	-			
-	1333	1334 ^[16]		
-	1204	1203 ^[6, 8]	O – H (δ_s)	Sobretono de los enlaces OH
1153	1155	1160 ^[12, 17]	S = O / C – S – O (ν)	Éster sulfonato de los galactanos sulfatados del agar y sulfolípidos
-	1054	1056±1 ^[6, 8]	C - O (ν_{as})	Enlaces CO pertenecientes al pirano (anillo)
1048	-	1040 ^[17]	S – O (ν)	Éster sulfatado del sulfolípidos



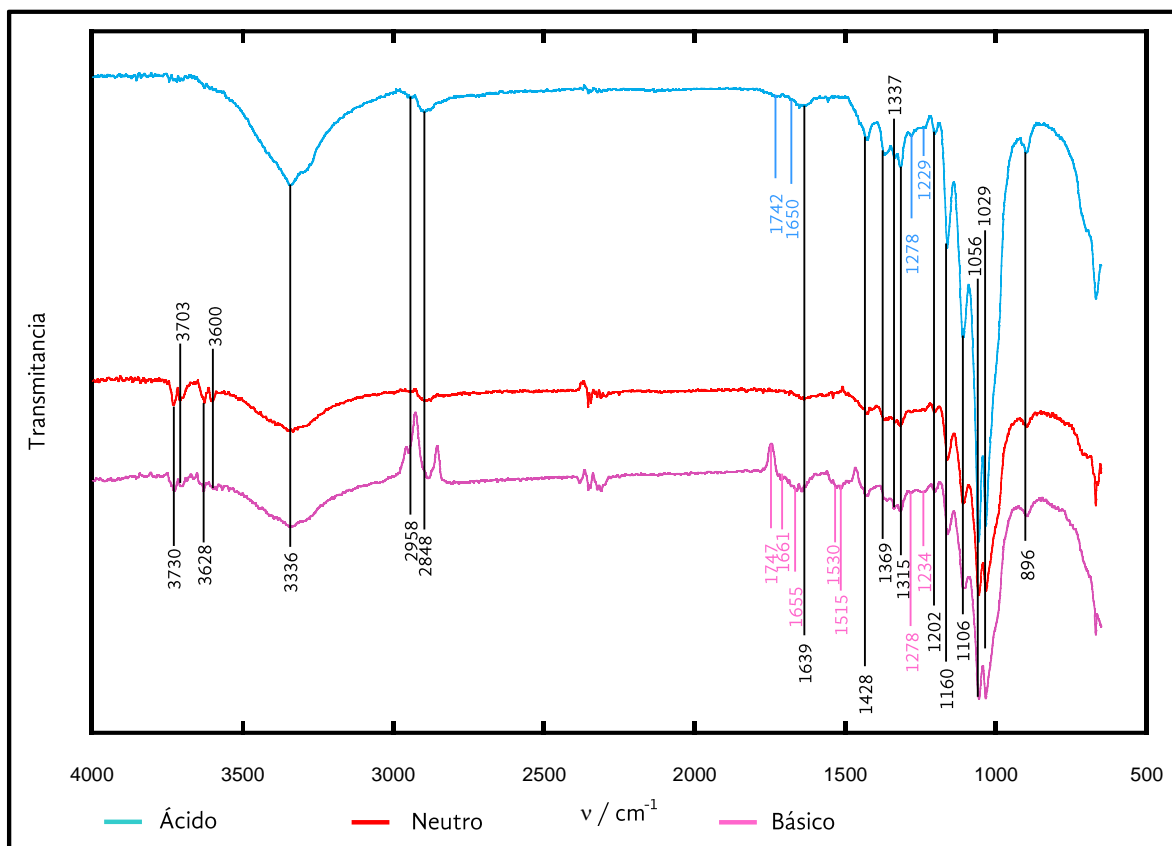
Anexo 1

ν / cm^{-1}			Asignación	Componente
Experimental		Referencia		
GEL	REA			
-	1035	1034 ^[15]	C – O / C – C (ν)	Enlaces de grupos funcionales presentes en todos los carbohidratos
-	1024	1020 ^[15]	C – O – H (δ)	
931	-	932 ^[15]	C – O – C (ν)	Puente COC del 3,6 anhidrogalactosa del agar
-	905	903 ^[16]	C ₁ – O – C ₄ (τ)	Enlace del carbono anomérico (C ₁) relacionado con la unión 1-4 β glucosídico
892	-	891 ^[16]	Esqueleto Aromático (vibración)	Vibración del anillo β -D galactosa, unidad monomérica del agar
878	873	870 ^[11]	C – O (δ)	Enlaces del grupo CO ₃
788	798	790 ^[12]	Si – C (ν)	Silicatos pertenecientes a diatomeas y otros organismos ajenos a la muestra
739	-	738 ^[15]	C – O – C (ν_{as})	Puente del enlace glucosídico del agar y almidón floridiano
712	712	716 ^[11, 15]		

ν_s : Estiramiento simétrico; ν_{as} : Estiramiento asimétrico; ν : Vibración; δ_s : Deformación en el plano (tijeras); τ : Deformación asimétrica fuera del plano (torsión).



4. Celulosas extraídas por el sistema Tradicional (ST) en muestras de GEL



ν / cm^{-1}			Referencia	Asignación	Componente
Experimentales					
ST_{TA}	ST_{TN}	ST_{TB}			
-	3730	3730	3850 ^[10]	N-H (ν_s)	Grupos amino pertenecientes a proteínas
-	3704	3702	3800 ^[10]		
-	3627	3629	3680 ^[10]		
-	3600	3594	3650 ^[10]		
3336	3336	3336	3345±1 ^[6,7]	O - H (ν_s)	Enlaces de Hidrógeno y OH

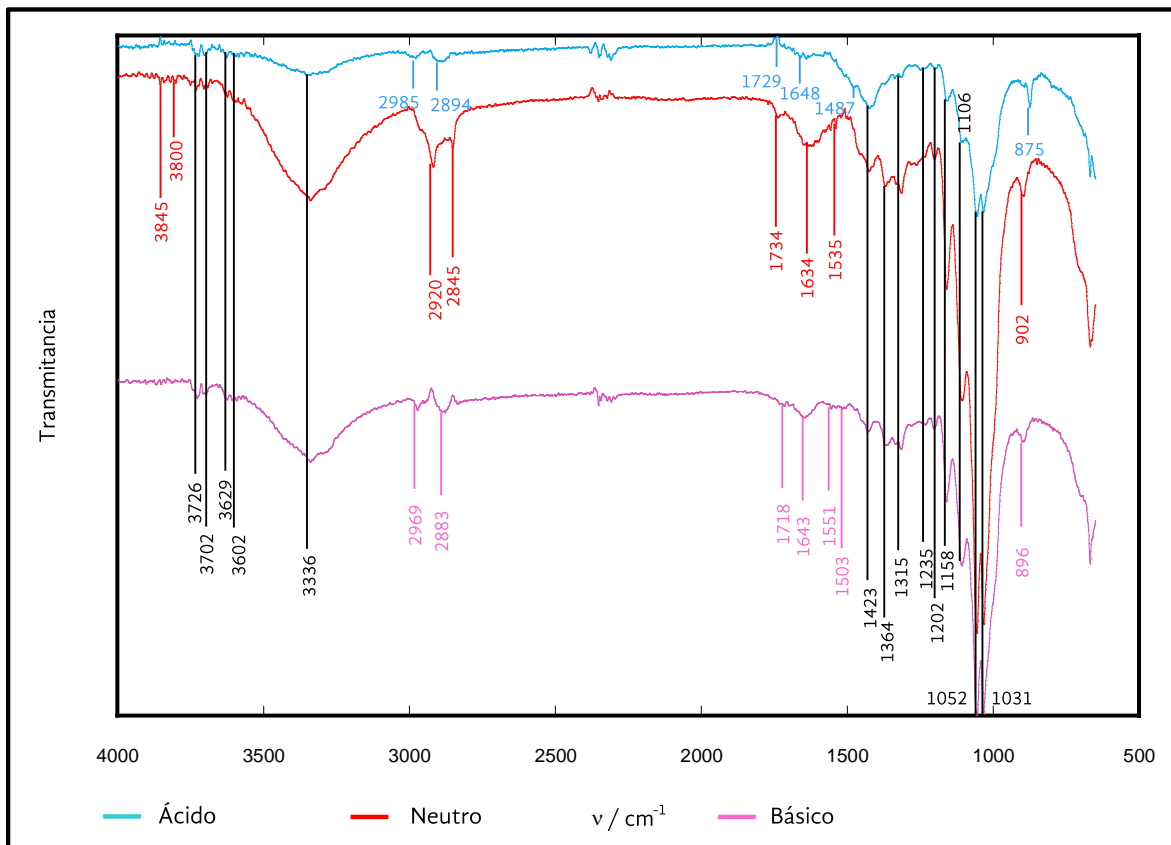


ν / cm^{-1}			Referencia	Asignación	Componente
Experimentales					
ST_{TA}	ST_{TN}	ST_{TB}			
2958	2946	2947	2961 ^[7, 8]	C – H (ν_{as})	CH ₂ de cadenas alifáticas
2848	2887	2883	2850±1 ^[8, 14]	C – H (ν_s)	CH ₂ de cadenas alifáticas
1742	-	1747	1752±2 ^[6, 7]	C=O (ν)	Enlace del grupo éster
-	-	1661	1670 ^[14]	C = N (ν_s)	Compuestos nitrogenados de las ficobiliproteínas
1650	-	-	1655 ^[6]	C = O (ν_s)	Grupo carboxilo perteneciente a los ácidos D-glucurónico y pirúvico de la agarpectina
1629	1639	1643	1639 ^[8]	O - H (δ)	Agua adsorbida
-	-	1530	1540 ^[6, 14, 15]	N - H (δ)	Grupos amino correspondientes a las ficobiliproteínas
-	-	1515	1520 ^[13]	Esqueleto Aromático (ν)	Enlaces aromáticos (Celulosa)
1429	1428	1433	1428±1 ^[7, 8, 14]	C - H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
1369	1369	1364	1368 ^[14]	C – H (δ_s)	Sobretono del enlace CH
1337	1337	1337	1336±1 ^[8, 14]	O – H (δ)	Sobretono de los enlaces OH
1315	1315	1315	1315±1 ^[8, 14]	C - H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
1278	-	1278	1278 ^[18]	C – H y O - H (δ)	Sobretono de los enlaces CH y OH
1229	-	1234	1235±1 ^[7, 10]	C - O (ν_s)	Enlace del grupo acetilo
1202	1202	1202	1204±1 ^[8, 14]	O – H (δ_s)	Sobretono de los enlaces OH
1160	1160	1160	1160 ^[7, 10, 14, 15]	C - O - C (ν_{as})	Puente del grupo éter (COC)
1110	1106	1106	1108 ^[14]		
1056	1052	1056	1054±2 ^[10, 14, 15]	C – O (ν_s)	Enlaces CO de alcoholes primarios
1029	1029	1029	1030 ^[14]	C - O (ν_{as})	Enlaces CO pertenecientes al pirano (anillo)
900	896	896	899±1 ^[6, 8, 14]	C ₁ – O – C ₄ (τ)	Enlace del carbono anomérico (C ₁) relacionado con la unión 1-4 β glucosídico

ν_s : Estiramiento simétrico; ν_{as} : Estiramiento asimétrico; ν : Vibración; δ_s : Deformación en el plano (tijeras); τ : Deformación asimétrica fuera del plano (torsión).



5. Celulosas extraídas por el ST en muestras de REA



ν / cm^{-1}				Asignación	Componente
Experimentales			Referencia		
ST_{TA}	ST_{TN}	ST_{T}			
3724	3845	3731	3850 ^[10]	N-H (ν_s)	Grupos amino pertenecientes a proteínas
3702	3800	3693	3800 ^[10]		
3627	3729	3629	3680 ^[10]		
3595	3697	3602	3650 ^[10]		
3330	3341	3341	3345±1 ^[6,7]	O - H (ν_s)	Enlaces de Hidrógeno y OH
2985	2920	2969	2961 ^[7,8]	C - H (ν_{as})	CH ₂ de cadenas alifáticas
2894	2845	2883	2850±1 ^[8,15]	C - H (ν_s)	CH ₂ de cadenas alifáticas
-	1734	1718	1752±2 ^[6,7]	C=O (ν)	Enlace del grupo éster

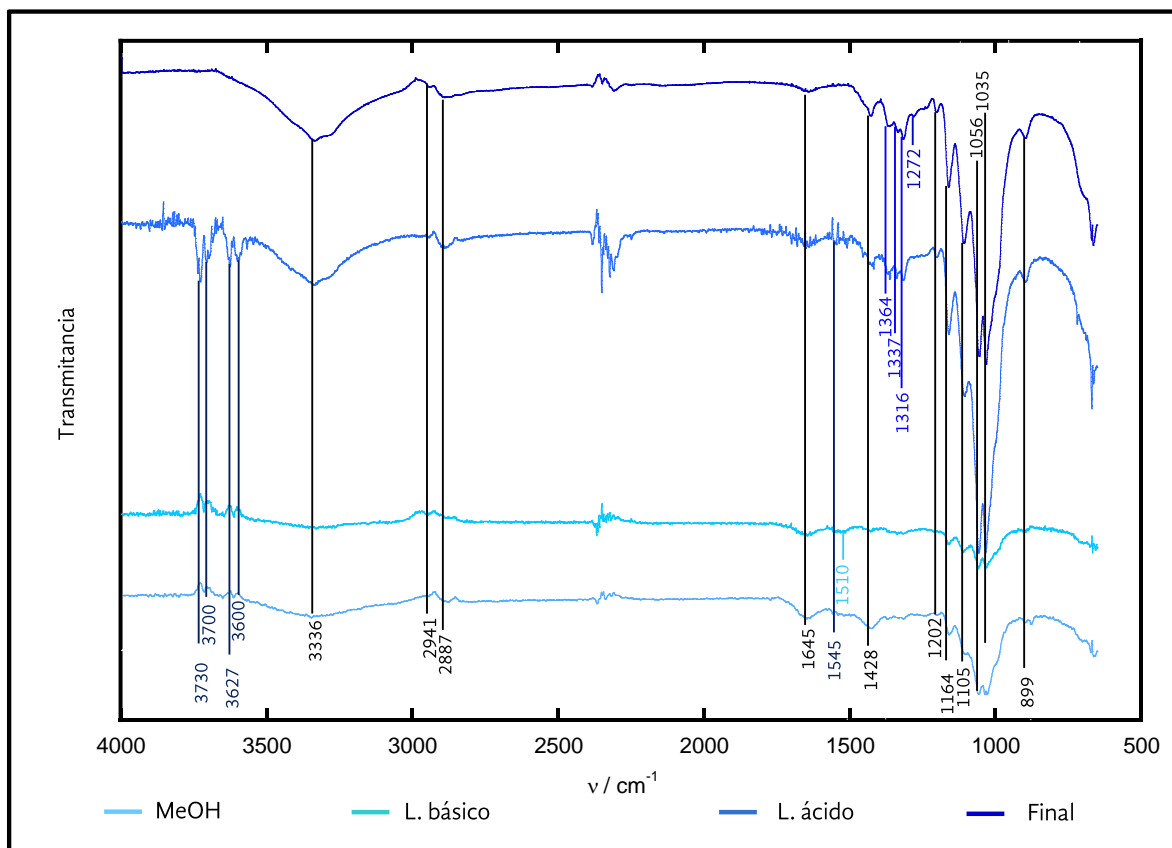


ν / cm^{-1}			Referencia	Asignación	Componente
Experimentales					
ST_{TA}	ST_{TN}	ST_T			
1648	1634	1643	1655 ^[6]	C = O (ν_s)	Grupo carboxilo perteneciente a los ácidos D-glucurónico y pirúvico de la agaropectina
-	1535	1551	1540 ^[6, 8, 15]	N - H (δ)	Grupos amino correspondientes a las ficobiliproteínas
1487	-	1503	1506 ^[19]	C = C _{Ar} (ν_s)	Enlaces de los anillos de las ficobiliproteínas
1428	1423	1433	1428±1 ^[7, 8, 15]	C - H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
-	1364	1364	1368 ^[15]	C - H (δ_s)	Sobretono del enlace CH
1321	1315	1315	1315±1 ^[8, 15]	C - H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
1245	1234	1235	1235±1 ^[7, 10]	C - O (ν_s)	Enlace del grupo acetilo
1202	1197	1202	1204±1 ^[8, 15]	O - H (δ_s)	Sobretono de los enlaces OH
1158	1158	1158	1160 ^[6, 7, 10, 15, 19]	C - O - C (ν_{as})	Puente del grupo éter (COC)
1111	1106	1106	1108 ^[15]		
1052	1058	1052	1054±2 ^[6, 7, 10, 15, 19]	C - O (ν_s)	Enlaces CO de alcoholes primarios
1031	1036	1031	1030 ^[15]	C - O _{Ar} (ν_{as})	Enlaces CO pertenecientes al pirano (anillo)
875	902	896	899±1 ^[6, 8, 15]	C ₁ - O - C ₄ (τ)	Enlace del carbono anomérico (C ₁) relacionado con la unión 1-4 β glucosídico

ν_s : Estiramiento simétrico; ν_{as} : Estiramiento asimétrico; ν : Vibración; δ_s : Deformación en el plano (tijeras); τ : Deformación asimétrica fuera del plano (torsión).



6. Celulosa extraída por el sistema líquido-líquido (SL) tratamiento ácido (TA)



				ν / cm^{-1}		
Experimentales				Referencia	Asignación	Componente
MeOH	Blanq	L. Bas	Final			
3730	3730	3730	-	3850 ^[10]	N-H (ν_s)	Grupos amino pertenecientes a proteínas
3698	3703	3703	-	3800 ^[10]		
3627	3627	3627	-	3680 ^[10]		
3600	3600	3600	-	3650 ^[10]		
3346	3325	3336	3325	3345±1 ^[6,7]	O - H (ν_s)	Enlaces de Hidrógeno y OH
2952	2952	2941	2941	2961 ^[7,8]	C - H (ν_{as})	CH ₂ de cadenas alifáticas



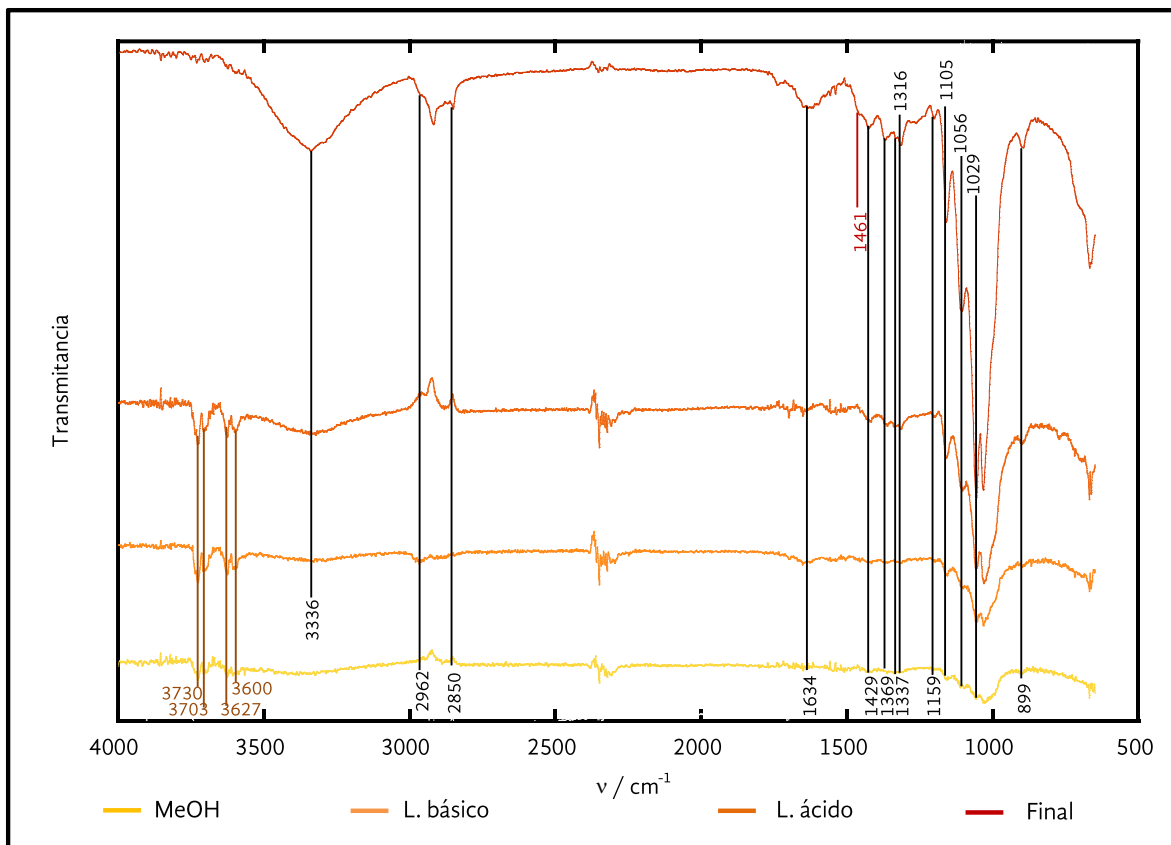
Anexo 1

v / cm ⁻¹				Referencia	Asignación	Componente
MeOH	Blanq	L. Bas	Final			
2877	2882	2887	2887	2850±1 ^[8, 15]	C – H (v _s)	CH ₂ de cadenas alifáticas
1645	1645	1640	1645	1639 ^[8]	O - H (δ)	Agua adsorbida
1542	1532	1548	-	1540 ^[6, 15]	N - H (δ)	Grupos amino correspondientes a las ficobiliproteínas
-	-	1510	-	1520 ^[16]	Esqueleto Aromático (v)	Enlaces aromáticos (Celulosa, agar, almidón floridiano, etc.)
-	-	1456	-	1460 ^[18]	O – C – H (δ)	Interacción del C ligado por un lado a un H y por otro a un O
1424	1424	1418	1429	1428±1 ^[7, 8, 15]	C - H (v)	Sobretono de los enlaces CH ₂
-	-	1364	1364	1368 ^[15]	C – H (δ _s)	Sobretono del enlace CH
-	-	1337	1337	1336±1 ^[8, 15]	O – H (δ)	Sobretono de los enlaces OH
1316	-	1316	1316	1315±1 ^[8, 15]	C - H (v)	Sobretono de los enlaces CH ₂
-	-	-	1272	1278 ^[18]	C – H y O - H (δ)	Sobretono de los enlaces CH y OH
1197	-	1202	1202	1204±1 ^[8, 15]	O – H (δ _s)	Sobretono de los enlaces OH
1160	1164	1164	1164	1160 ^[7, 10, 15, 16]	C - O – C (v _{as})	Puente del grupo éter (COC)
1105	1100	1110	1110	1108 ^[15]		
1056	1062	1056	1056	1054±2 ^[10, 15, 16]	C – O (v _s)	Enlaces CO de alcoholes primarios
1035	1029	1029	1029	1030 ^[15]	C - O (v _{as})	Enlaces CO pertenecientes al pirano (anillo)
899	899	899	899	899±1 ^[6, 8, 15]	C ₁ – O – C ₄ (τ)	Enlace del carbono anomérico (C ₁) relacionado con la unión 1-4 β glucosídico

v_s: Estiramiento simétrico; v_{as}: Estiramiento asimétrico; v: Vibración; δ_s: Deformación en el plano (tijeras); τ: Deformación asimétrica fuera del plano (torsión).



7. Celulosa extraída por SL tratamiento neutro (TN)



ν / cm^{-1}				Referencia	Asignación	Componente
MeOH	Experimentales		Final			
	Blanq	L. Bas				
3730	3725	3730	-	3850 ^[10]	N-H (ν_s)	Grupos amino pertenecientes a proteínas
3703	3703	3703	-	3800 ^[10]		
3627	3622	3627	-	3680 ^[10]		
3368	3600	3595	-	3650 ^[10]		
1424	1424	1424	1429	1428±1 ^[7, 8, 16]	C - H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
-	3336	3325	3336	3345±1 ^[6, 7]	O - H (ν_s)	Enlaces de Hidrógeno y OH
2925	2968	2947	2914	2961 ^[7, 8]	C - H (ν_{as})	CH ₂ de cadenas alifáticas

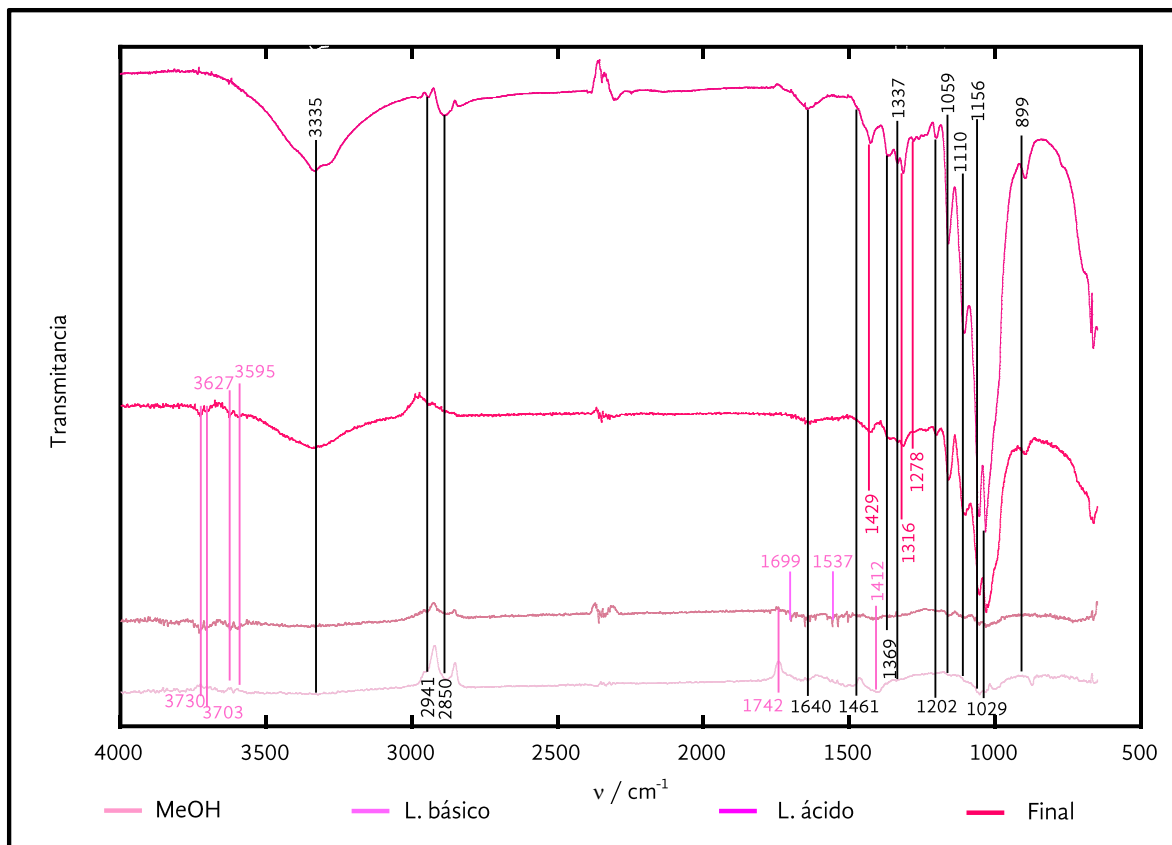


ν / cm^{-1}				Referencia	Asignación	Componente
MeOH	Blanq	L. Bas	Final			
2882	2893	2882	2850	$2850 \pm 1^{[8, 16]}$	C – H (ν_s)	CH ₂ de cadenas alifáticas
-	1456	-	1461	$1460^{[18]}$	O – C – H (δ)	Interacción del C ligado por un lado a un H y por otro a un O
1359	1364	1359	1369	$1368^{[16]}$	C – H (δ_s)	Sobretono del enlace CH
1326	-	1332	1337	$1336 \pm 1^{[8, 16]}$	O – H (δ)	Sobretono de los enlaces OH
-	1315	1316	1316	$1315 \pm 1^{[8, 16]}$	C – H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
1202	1197	1202	1202	$1204 \pm 1^{[8, 16]}$	O – H (δ_s)	Sobretono de los enlaces OH
1159	1159	1159	1159	$1160^{[7, 10, 15, 16]}$	C – O – C (ν_{as})	Puente del grupo éter (COC)
1105	1100	1100	1105	$1108^{[16]}$		
1056	1056	1051	1056	$1054 \pm 2^{[10, 15, 16]}$	C – O (ν_s)	Enlaces CO de alcoholes primarios
1024	1029	1029	1029	$1030^{[16]}$	C – O (ν_{as})	Enlaces CO pertenecientes al pirano (anillo)
899	899	899	899	$899 \pm 1^{[6, 8, 16]}$	C ₁ – O – C ₄ (τ)	Enlace del carbono anomérico (C ₁) relacionado con la unión 1-4 β glucosídico

ν_s : Estiramiento simétrico; ν_{as} : Estiramiento asimétrico; ν : Vibración; δ_s : Deformación en el plano (tijeras); τ : Deformación asimétrica fuera del plano (torsión).



8. Celulosa extraída por SL tratamiento básico (TB)



ν / cm^{-1}				Referencia	Asignación	Componente
MeOH	Blanq	L. Bas	Final			
3784	3730	3723	-	3850 ^[10]	N-H (ν_s)	Grupos amino pertenecientes a proteínas
3752	3708	3703	-	3800 ^[10]		
3638	3622	3627	-	3680 ^[10]		
3606	3595	3595	-	3650 ^[10]		
3319	3357	3330	3335	3345±1 ^[6,7]	O - H (ν_s)	Enlaces de Hidrógeno y OH
2931	2931	2941	2941	2940±5 ^[7,10,12]	C - H (ν_{as})	CH ₂ de cadenas alifáticas
2850	2855	-	2887	2850±1 ^[12,13]	C - H (ν_s)	CH ₂ de cadenas alifáticas

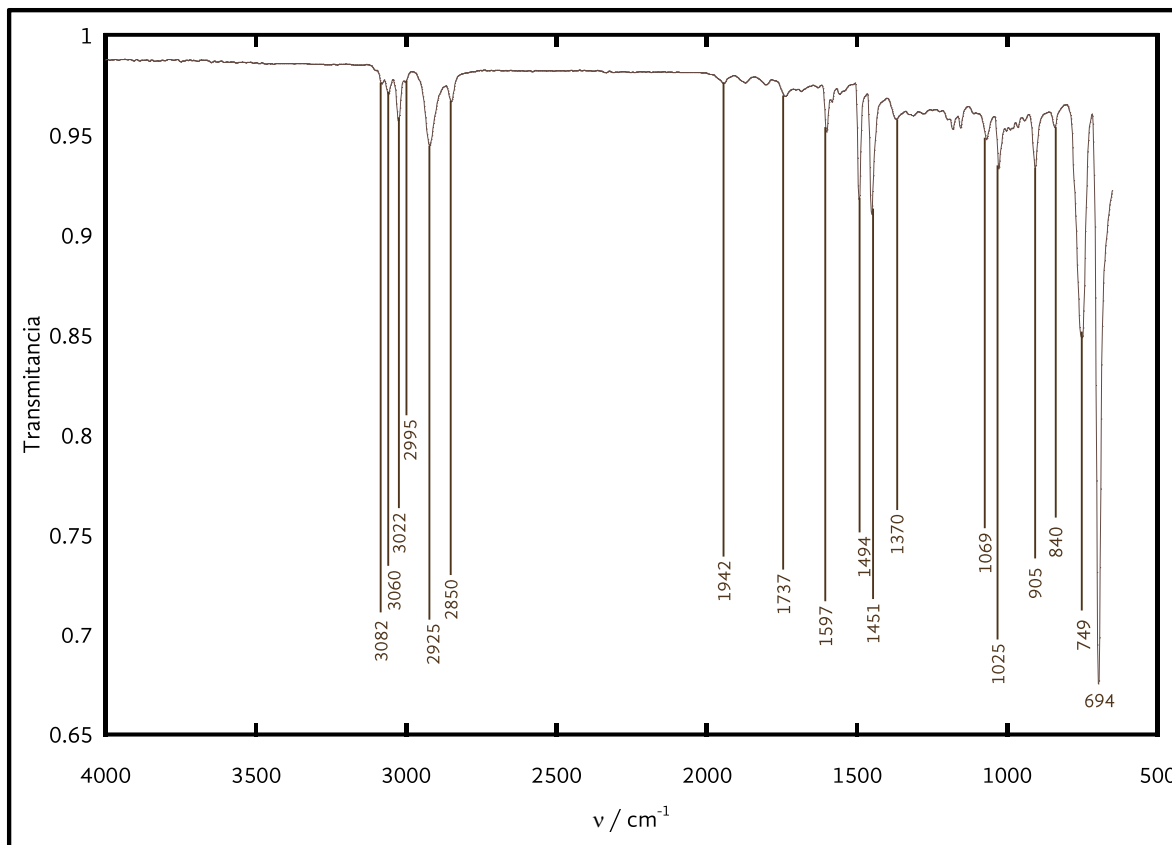


v / cm ⁻¹				Referencia	Asignación	Componente
MeOH	Blanq	L. Bas	Final			
1742	1742	-	-	1745 ^[13]	C = O (v)	Enlace estérico de D-glucurónico y ácido pirúvico contenidos en la agarpectina
-	1699	-	-	1680 ^[10]	C = C (v _s)	Grupos alqueno de las ficocianinas
1607	1650	1640	1640	1639 ^[12]	O - H (δ)	Agua adsorbida
-	1537	-	-	1540 ^[6, 13, 15]	N - H (δ)	Grupos amino correspondientes a las ficobiliproteínas
1520	-	-	-	1520 ^[16]	Esqueleto Aromático (v)	Enlaces aromáticos (Celulosa, agar, almidón floridiano, etc.)
1488	1499	1456	1461	1460 ^[18]	O - C - H (δ)	Interacción del C ligado por un lado a un H y por otro a un O
-	-	1429	1424	1428±1 ^[7, 12, 13]	C - H (v)	Sobretono de los enlaces CH ₂
1402	1413	-	-	1417 ^[13, 15]	C - N (v)	Compuestos nitrogenados correspondientes a proteínas
-	1370	1364	1369	1368 ^[13]	C - H (δ _s)	Sobretono del enlace CH
1343	1326	1332	1337	1336±1 ^[12, 13]	O - H (δ)	Sobretono de los enlaces OH
-	-	1316	1316	1315±1 ^[12, 13]	C - H (v)	Sobretono de los enlaces CH ₂
-	-	1240	1278	1278 ^[16]	C - H y O - H (δ)	Sobretono de los enlaces CH y OH
1213	-	1197	1202	1204±1 ^[12, 13]	O - H (δ _s)	Sobretono de los enlaces OH
1154	1159	1159	1159	1160 ^[7, 10, 13, 15]	C - O - C (v _{as})	Puente del grupo éter (COC)
-	1104	1105	1110	1108 ^[13]		
-	1056	1056	1056	1054±2 ^[10, 13, 15]	C - O (v _s)	Enlaces CO de alcoholes primarios
1029	1024	1035	1029	1030 ^[13]	C - O (v _{as})	Enlaces CO pertenecientes al pirano (anillo)
997	965	900	899	899±1 ^[6, 12, 13]	C ₁ - O - C ₄ (τ)	Enlace del carbono anomérico (C ₁) relacionado con la unión 1-4 β glucosídico

v_s: Estiramiento simétrico; v_{as}: Estiramiento asimétrico; v: Vibración; δ_s: Deformación en el plano (tijeras); τ: Deformación asimétrica fuera del plano (torsión).



9. Poliestireno (PS)



ν / cm^{-1}		Asignación	Componente
Experimental	Referencia		
3082	3085 ^[20]	C – H (ν_s)	Anillo bencénico
3060	3060 ^[20]		
3022	3025 ^[1, 21]		
2995	3000 ^[20]		
2925	2925 ± 5 ^[20, 21]	C – H (ν_s)	CH ₂ de los metilos
2850	2850 ^[20]	C – H (ν_s)	CH de los metilos
1942	1945 ^[21]	C = C (ν_s)	Dobles enlaces del anillo bencénico
1737	1740 ^[21]		



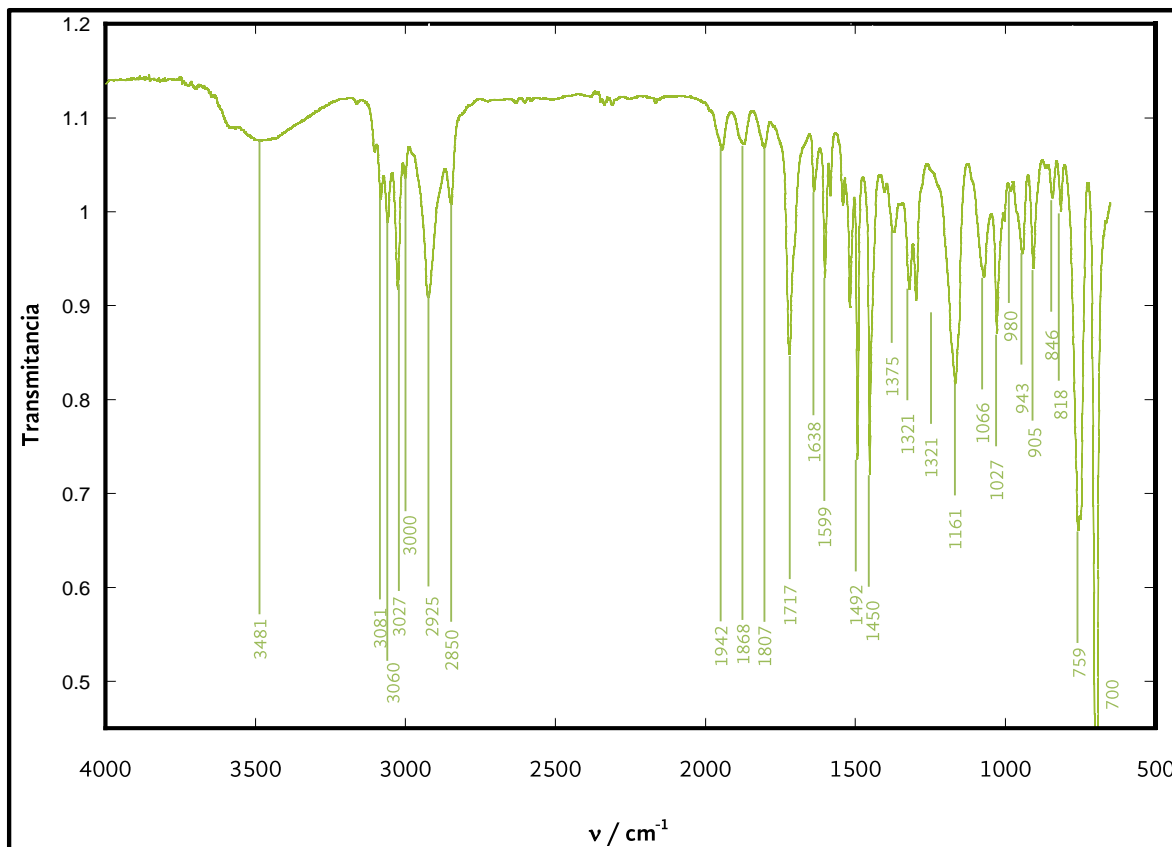
Anexo 1

ν / cm^{-1}		Asignación	Componente
Experimental	Referencia		
1597	1600±1 ^[21]	C = C (ν)	
1494	1490±3 ^[21]	C - H _{Ar} (ν)	Sobretono de la vibración de respiración en el anillo aromático
1451	1450±2 ^[21]	C = C _{Ar} (ν)	
1370	1360 ^[21]	C - H _{Ar} (δ_s)	Sobretono de los enlaces CH que forman el anillo aromático
1069	1069 ± 1 ^[21, 22]	C - H _{Ar} (ν)	Interacción en el esqueleto aromático
1025	1030 ^[21]	C = C _{Ar}	Sobretono de los dobles enlaces del anillo bencénico
905	910 ^[21]	C = C - H	Interacciones de los H del anillo bencénico
840	750 ^[21, 22]	C - H _{Ar} (τ)	Interacciones en el anillo del fenilo
749			
694	695±5 ^[21]		

ν_s : Estiramiento simétrico; ν_{as} : Estiramiento asimétrico; ν : Vibración; δ_s : Deformación en el plano (tijeras); τ : Deformación asimétrica fuera del plano (torsión).



10. Mezcla MCC con PS



ν / cm^{-1}		Asignación	Componente
Experimental	Referencia		
3481	3350 ^[23]	O - H (ν_s)	Enlaces de Hidrógeno y OH (MCC)
3081	3085 ^[20]	C - H (ν_s)	Anillo bencénico (PS)
3060	3060 ^[23]		
3027	3025 ^[20]		
3000	3000 ^[20]		
2925	2925 ± 5 ^[20, 23]	C - H (ν_s)	CH ₂ de los metilos (MCC y PS)
2850	2850 ^[20]	C - H (ν_s)	CH de los metilos (MCC y PS)



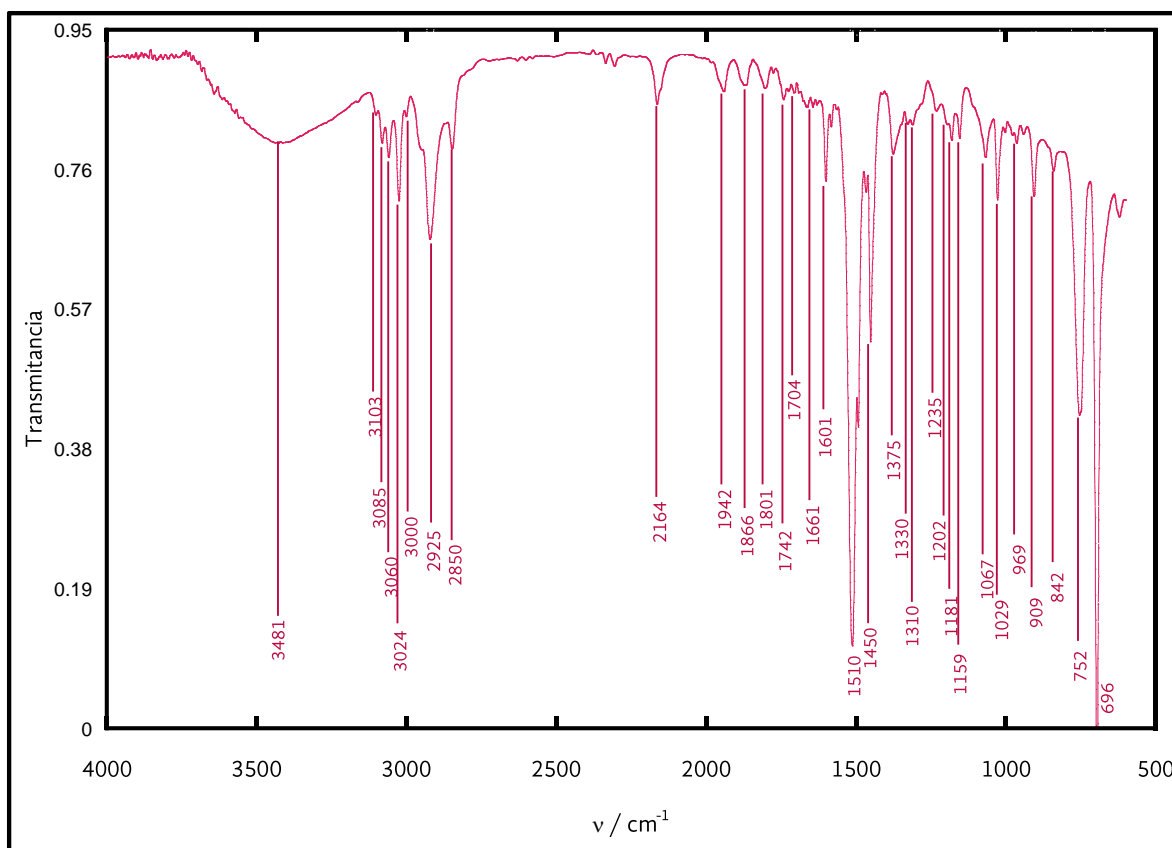
Anexo 1

ν / cm^{-1}		Asignación	Componente
Experimental	Referencia		
1942	1945 ^[23]	C = C (ν_s)	
1868			
1807	1860-1700 ^[24]	C=C (δ)	Sobretono de la flexión fuera del plano de los enlaces C=C del benceno
1721			
1717			
1638	1642±2 ^[9, 21]	O - H (δ)	Agua adsorbida
1599	1600±1 ^[20]	C = C (ν)	
1492	1490±3 ^[20]	C - H _{Ar} (ν)	Vibración de respiración en el anillo aromático
1450	1450±2 ^[20]	C = C _{Ar} (ν)	
1375	1360 ^[20]	C - H _{Ar} (δ_s)	Sobretono de los enlaces CH que forman el anillo aromático
1321	1336±1 ^[5, 9, 24]	O - H (δ_s)	Sobretono de los enlaces OH
1297	1315±1 ^[5, 9, 24]	C - H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
1161	1160 ^[5, 9, 20, 23]	C - O - C (ν_{as})	Puente del grupo éter (COC)
1066	1054±2 ^[5, 21]	C - O (ν_s)	Enlaces CO de alcoholes primarios
1027	1030 ^[5, 24]	C - O (ν_{as})	Enlaces CO pertenecientes al pirano (anillo)
980	998 ^[25]	C ₁ - O - C ₄ (τ)	Enlace del carbono anomérico (C ₁) relacionado con la unión 1-4 β glucosídico
943	945 ^[26]	C - O - H (δ_s)	Deformación del enlace CHO
905	910 ^[20]	C = C - H	Interacciones de los H del anillo bencénico
846			
818	750 ^[20, 22]	C - H _{Ar} (τ)	Interacciones en el anillo del fenilo
759			
700	695±5 ^[20]		

ν_s : Estiramiento simétrico; ν_{as} : Estiramiento asimétrico; ν : Vibración; δ_s : Deformación en el plano (tijeras); τ : Deformación asimétrica fuera del plano (torsión).



11. Mezcla Cel_{TB} con PS



ν / cm^{-1}		Asignación	Componente
Experimental	Referencia		
3435	3350 ^[23]	O - H (ν_s)	Enlaces de Hidrógeno y OH (Cel _{TB})
3103	3100 ^[5]	C-H (ν_s)	Movimiento de estiramiento de los enlaces CH ₂
3083	3085 ^[20]		
3060	3060 ^[23]		
3024	3025 ^[9, 21]	C - H (ν_s)	Anillo bencénico (PS)
3000	3000 ^[23]		



ν / cm^{-1}		Asignación	Componente
Experimental	Referencia		
2923	2925 \pm 5 ^[20, 23]	C – H (ν_s)	CH ₂ de los metilos (Cel_{TB} y PS)
2850	2850 ^[23]	C – H (ν_s)	CH de los metilos (Cel_{TB} y PS)
2164	2164 ^[27]	C – O (ν_s)	C – O de la unión entre la capa superficial de la Cel_{TB} y el PS
1942	1945 ^[20]	C = C (ν_s)	Dobles enlaces del anillo bencénico (PS)
1866			
1801	1860-1700 ^[20, 23]	C=C (δ)	Sobretono de la flexión fuera del plano de los enlaces C=C del benceno
1742			
1704			
1661	1642 \pm 2 ^[9, 21]	O - H (δ)	Agua adsorbida
1601	1600 \pm 1 ^[20]	C = C (ν)	Vibración de respiración en el anillo aromático
1583			
1510	1520 ^[16]	Esqueleto Aromático (ν)	Enlaces aromáticos
1450	1450 \pm 2 ^[20]	C = C _{Ar} (ν)	Vibración de respiración en el anillo aromático
1375	1360 ^[20]	C - H _{Ar} (δ_s)	Sobretono de los enlaces CH que forman el anillo aromático
1330	1336 \pm 1 ^[5, 9, 24]	O – H (δ_s)	Sobretono de los enlaces OH
1310	1315 \pm 1 ^[16]	C - H (ν)	Sobretono de los enlaces CH ₂
1235	1235 \pm 1 ^[10, 22]	C - O (ν_s)	Enlace del grupo acetilo



ν / cm^{-1}		Asignación	Componente
Experimental	Referencia		
1202	1204±1 ^[9, 16]	O – H (δ_s)	Sobretono de los enlaces OH
1181			
1159	1160 ^[5, 16, 22, 23]	C – O – C (ν_{as})	Puente del grupo éter (COC)
1067	1054±2 ^[16, 20-23]	C – O (ν_s)	Enlaces CO de alcoholes primarios
1029	1030 ^[16]	C – O (ν_{as})	Enlaces CO pertenecientes al pirano (anillo)
969	998 ^[26]	C ₁ – O – C ₄ (τ)	Enlace del carbono anomérico (C ₁) relacionado con la unión 1-4 β glucosídico
909	910 ^[20]	C = C – H	Interacciones de los H del anillo bencénico
842	899 ^[6-8]	C ₁ – O – C ₄ (τ)	Enlace del carbono anomérico (C ₁) relacionado con la unión 1-4 β glucosídico
752	750 ^[20, 22]	C – H _{Ar} (τ)	Interacciones en el anillo del fenilo
696	695±5 ^[20]		

ν_s : Estiramiento simétrico; ν_{as} : Estiramiento asimétrico; ν : Vibración; δ_s : Deformación en el plano (tijeras); τ : Deformación asimétrica fuera del plano (torsión).



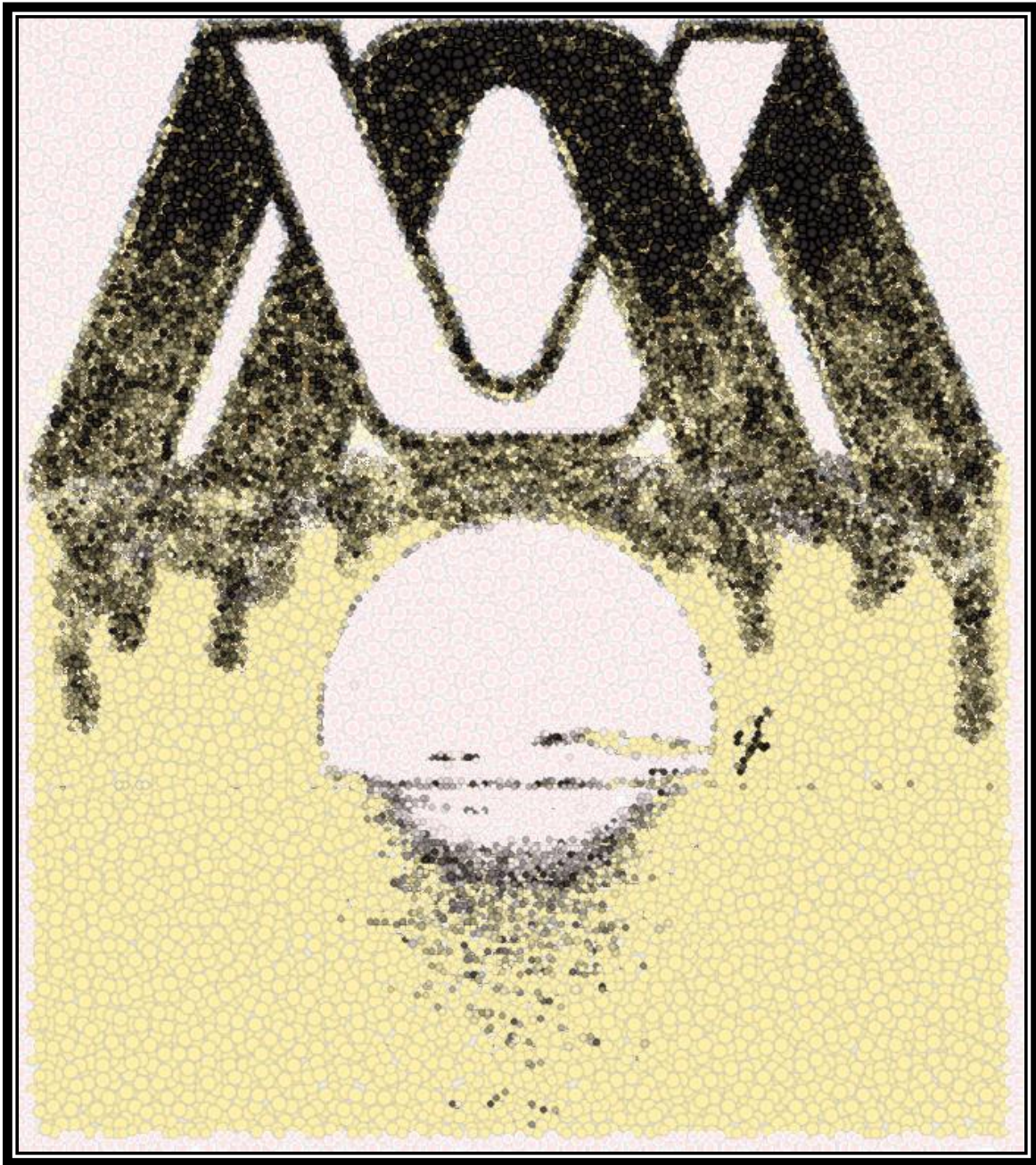
Referencias Bibliográficas

1. Guo, X., S. Zhang, and X.-q. Shan, *Adsorption of metal ions on lignin*. **Journal of Hazardous Materials**, 2008. **151**(1): p. 134-142.
2. Zhang, M., F.L.P. Resende, A. Moutsoglou, and D.E. Raynie, *Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2012. **98**: p. 65-71.
3. Pastore, T.C.M., C.C.K.d. Oliveira, J.C. Rubim, and K.d.O. Santos, *Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT)*. **Química Nova**, 2008. **31**: p. 2071-2075.
4. Barud, H.S., A.M. de Araújo Júnior, D.B. Santos, R.M.N. de Assunção, C.S. Meireles, D.A. Cerqueira, G. Rodrigues Filho, C.A. Ribeiro, Y. Messaddeq, and S.J.L. Ribeiro, *Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose*. **Thermochimica Acta**, 2008. **471**(1-2): p. 61-69.
5. Li, J., L.-P. Zhang, F. Peng, J. Bian, T.-Q. Yuan, F. Xu, and R.-C. Sun, *Microwave-Assisted Solvent-Free Acetylation of Cellulose with Acetic Anhydride in the Presence of Iodine as a Catalyst*. **Molecules**, 2009. **14**(9).
6. Baldinger, T., M. J., and S. H, *Supermolecular Structure of Cellulosic Materials by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) Calibrated by WAXS and ¹³C NMR*. **Lenzinger Berichte**, 2000. **79**: p. 3.
7. Ciolacu, D., F. Ciolacu, and V.I. Popa, *Amorphous Cellulose – Structure and Characterization*. **Cellulose Chemistry and Technology**, 2011. **45**(1-2): p. 9.
8. Chung, C., M. Lee, and E.K. Choe, *Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy*. **Carbohydrate Polymers**, 2004. **58**(4): p. 417-420.
9. Chordiya, M., H. Gangurde, K. Senthilkumaran, and L. Kothari, *Formulation development and *in vitro* evaluation of gastroretentive hollow microspheres of famotidine*. Vol. 1. 2011. 105-111.
10. Enciso, P., L. Minini, B. Álvarez, and M.F. Cerdá Bresciano, *Ensamblado de ficocianina sobre TiO₂ nanoestructurado para celdas fotovoltaicas*. **INNOTECH; No 7 (2012): INNOTECH**, 2012.
11. Fragoso, D., F. Ramírez-Cahero, A. Rodríguez-Galván, R. Hernández-Reyes, A. Heredia, D. Rodríguez, M. Aguilar-Franco, and L.B. Bucio, *Characterization of the CaCO₃ biomineral in coralline red algae (Corallinales) from the Pacific coast of Mexico* **Ciencias Marinas**, 2010. **36**(1): p. 18.
12. Vilar, V.J.P., C.M.S. Botelho, J.P.S. Pinheiro, R.F. Domingos, and R.A.R. Boaventura, *Copper removal by algal biomass: Biosorbents characterization and equilibrium modelling*. **Journal of Hazardous Materials**, 2009. **163**(2-3): p. 1113-1122.
13. Sun, X.F., R.C. Sun, P. Fowler, and M.S. Baird, *Isolation and characterization of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw*. **Carbohydrate Polymers**, 2004. **55**(4): p. 379-391.
14. Talarico, L., *Phycobiliproteins and Phycobilisomes in Red Algae: Adaptive Responses to Light*. **Scientia Marina**, 1996. **60**(1): p. 17.
15. Sekkal, M., H. J.P., L. P., S. B., M. J.C., M.-G. A., and M.C. Verdu, *Direct Structural Identification of Polysaccharides from Red Algae by FTIR Microspectrometry I: Localization of Agar in Gracilaria verrucosa Sections*. **Mikroquímica Acta**, 1993. **112**: p. 10.
16. Sun, J.X., X.F. Sun, H. Zhao, and R.C. Sun, *Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse*. **Polymer Degradation and Stability**, 2004. **84**(2): p. 331-339.



17. Haines, T.H., *The chemistry of the sulfolipids*. **Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids**, 1971. **11**: p. 297-345.
18. Ibrahim, M., M. Alaam, H. El-Haes, A.F. Jalbout, and A.d. Leon, *Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose*. **Eclética Química**, 2006. **31**: p. 15-21.
19. Ataka, K., P. Hegemann, and J. Heberle, *Vibrational Spectroscopy of an Algal Phot-LOV1 Domain Probes the Molecular Changes Associated with Blue-Light Reception*. **Biophysical Journal**, 2003. **84**(1): p. 466-474.
20. Jabbari, E. and N.A. Peppas, *Use of ATR-FTIR to study interdiffusion in polystyrene and poly(vinyl methyl ether)*. **Macromolecules**, 1993. **26**(9): p. 2175-2186.
21. Tan, W.T., M.Z. Radhi, A.B. Rahman, and A.B. Kassim, *Synthesis and Characterization of Grafted Polystyrene with Acrylonitrile using Gamma-Irradiation*. **Journal of Applied Sciences**, 2010. **10**(2): p. 6.
22. Weizhen, L. and W. Peiyi, *Study on the Crystalline Structure Transition of Syndiotactic Polystyrene Film During Heat Treatment by Two-Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy*. **Applied Spectroscopy**, 2009. **63**(8): p. 6.
23. Morandi, G., L. Heath, and W. Thielemans, *Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP)*. **Langmuir**, 2009. **25**(14): p. 8280-8286.
24. Schellenberg, J., *Syndiotactic Polystyrene: Synthesis, Characterization, Processing, and Applications*. 2009, New Jersey, EUA: John Wiley & Sons. 484.
25. Nikonenko, N.A., D.K. Buslov, N.I. Sushko, and R.G. Zhibankov, *Investigation of stretching vibrations of glycosidic linkages in disaccharides and polysaccharides with use of IR spectra deconvolution*. **Biopolymers**, 2000. **57**(4): p. 257-262.
26. Kačuráková, M. and M. Mathlouthi, *FTIR and laser-Raman spectra of oligosaccharides in water: characterization of the glycosidic bond*. **Carbohydrate Research**, 1996. **284**(2): p. 145-157.
27. Ania, V., G. Alberto, C. Deiana, Y. Sakhno, A. Damin, and G. Martra, *Surface Sites of Nanomaterials: Investigation of Local Structures by In Situ IR Spectroscopy in Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications*, O. Fesenko, L. Yatsenko, and M. Brodin, Editors. 2013, Springer-Verlag: Nueva York, EUA. p. XX, 372.

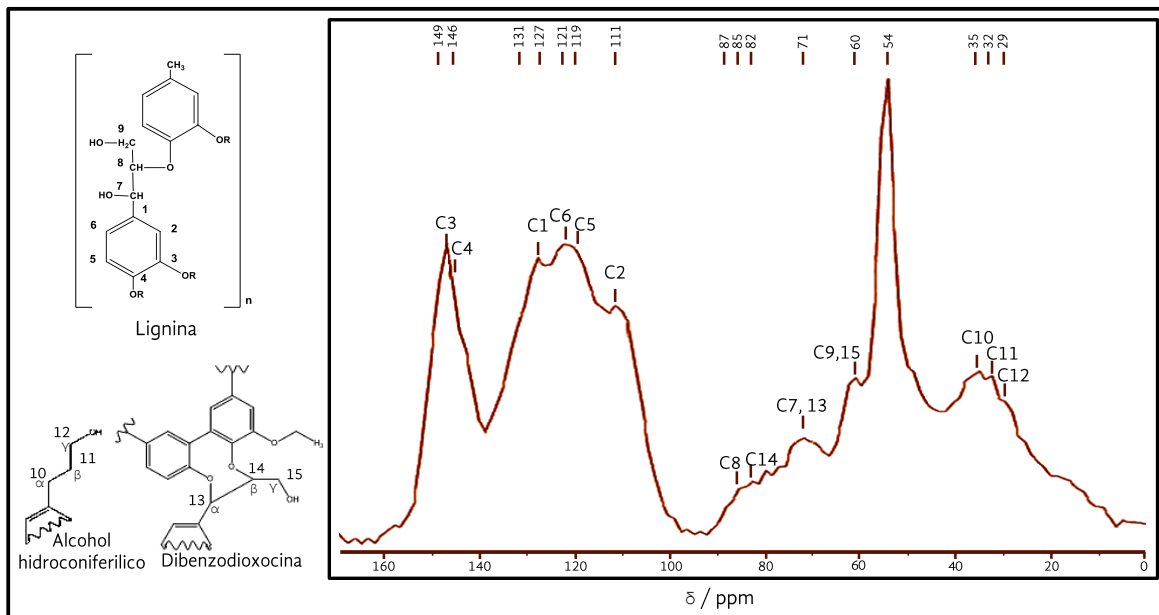
Anexo 2



RMN



1. Lignina Alkali (LA)



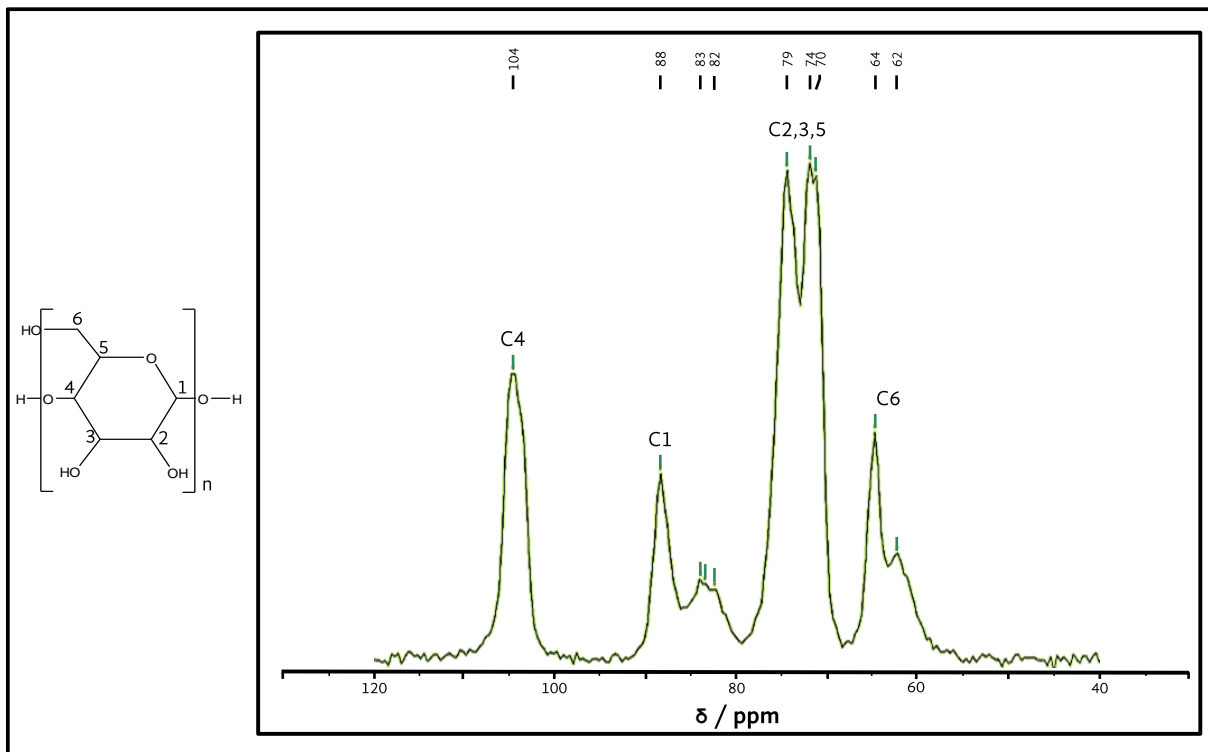
Desplazamiento químico / ppm			
Experimentales	Referencia	Asignación	Componente
LA			
149	149 ^[1-4]	C3	
146	146 ^[2, 3]	C4	Guaiacil propanoide
131	130 ^[2-5]	C1	
127	127 ^[2, 3]	C5/C5 no éterificada	Fenilcumarán
121	121 ^[2, 4]	C6	
119	119 ^[2]	C5	Guaiacil propanoide
111	111 ^[1, 2, 4]	C2	
87	87 ^[1, 2, 5]	C8	



Desplazamiento químico / ppm		Asignación	Componente
Experimentales	Referencia		
LA			
85	85 ^[2, 3, 6]	-	C α del Alcohol coniferílico C α del β -aril-éter (β -O-4)
82	82 ^[1, 5, 7]	C14	C β Dibenzodioxocina
77	77 ^[2, 5, 6]	-	C γ del siringilresinol C α del β -1
71	72 ^[5, 6, 8]	C7, C13	Guaiacil propanoide C γ del β -aril-éter (β -O-4) C α Dibenzodioxocina C γ del β -1
60	60 ^[3, 4]	C9, C15	Guaiacil propanoide C γ Dibenzodioxocina
54	54 ^[1, 3, 6]	-	Bifenil (5-5') C β del β -aril-éter (β -O-4)
48	48 ^[3, 8, 9]	-	C β del fenilcumarán C β del β -1
35	35 ^[1, 6, 7]	C10	
32	32 ^[2, 6]	C11	Alcohol hidroconiferílico
29	29 ^[2]	C12	
18	19 ^[2, 9]	-	CH ₂ , CH ₃ y O-CH ₃
16	15 ^[2, 6]	-	Cadenas largas de ácidos grasos (CH, CH ₂ y CH ₃)



2. Celulosa Microcristalina (MCC)



Desplazamiento químico / ppm		Asignación	Componente	IC (MCC) (X/X+Y) *100	
Experimental	Referencia			X	Y
MCC					
104.9	105-104 ^[10-15]	C1 (Carbono anomérico)	Celulosa I _β Celobiosa	No aplica	
88.5	89-88 ^[10, 11, 16-18]		Celulosa I _β Celulosa II		
84.1	85-83 ^[11, 13]	C4	Celobiosa	1	0.711
83.6					
82.5	81-82.5 ^[15, 18]		Celulosa I _α		
74.5	78 – 68 ^[10, 11, 13, 14, 16, 18]	C2, C3, C5	Celulosa I _α	No aplica	

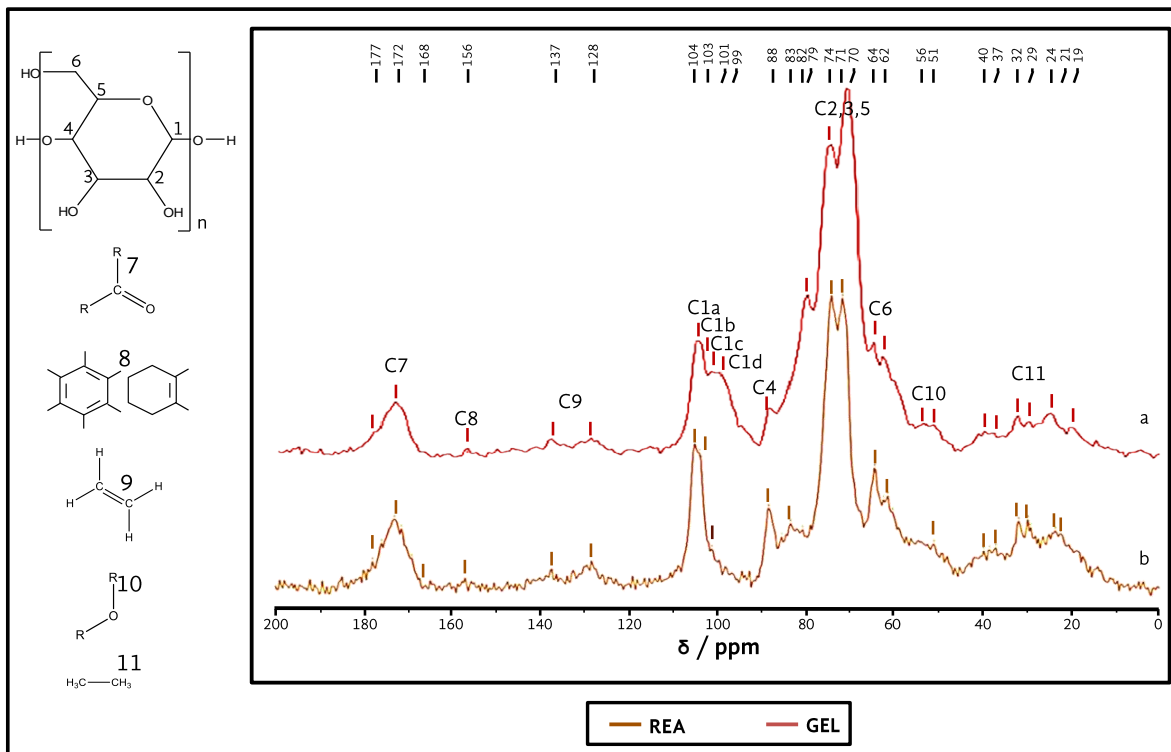


Anexo 2

Desplazamiento químico / ppm		Asignación	Componente	IC (MCC)	
Experimental	Referencia			(X/X+Y) *100	
MCC				X	Y
71.9	72.5-71.7 ^[14-16, 18]		Celulosa I α y I β		
71.3	71.3 ^[14]		Celulosa I β		
64.7	64.8-64.2 ^[10, 11, 13, 14, 16, 18]	C6	Celulosa I β Celulosa I α	1.16	0.817
62.3	62.2-62.5 ^[15, 17, 18]		Celulosa II		



3. *Gelidium* sp. (GEL) y Residuo de alga (REA)



Desplazamiento químico / ppm		Referencia	Asignación	Componente
Experimentales	REA			
GEL	REA			
177.3	177.1			
-	175.0			
172.8	172.2	180 – 165 ^[10, 12]	C7 (Éster Carbonilo)	Lípidos
-	170.6			
-	168.3			
156.6	-	160 – 150 ^[10]	C8 (Carbonos aromáticos)	Proteínas
141.1	-	140 – 110 ^[10]	C9 (Carbonos vinílicos)	Proteínas



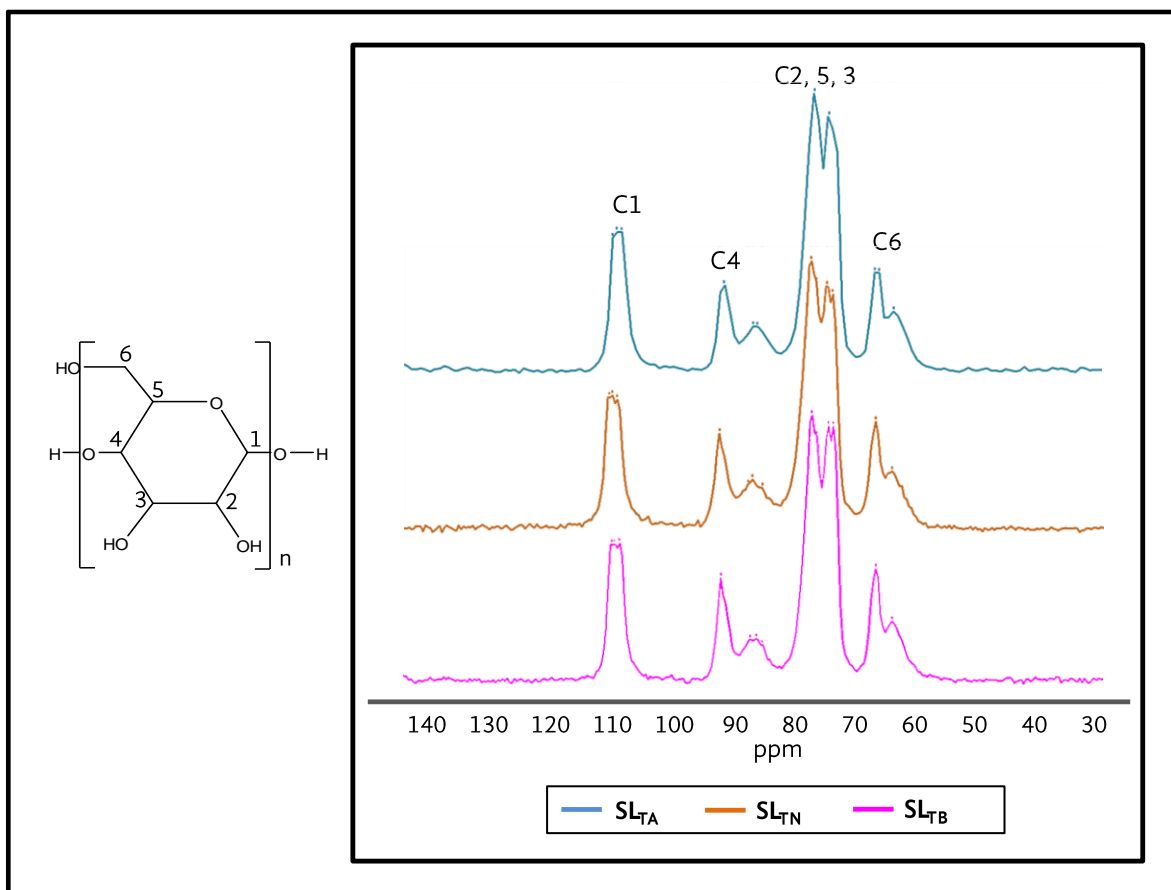
Desplazamiento químico / ppm		Referencia	Asignación	Componente
Experimentales				
GEL	REA			
137.5	-			
130.8	-	120-130 ^[12]	Carbonos con enlaces alquenos	Pigmentos
128.5	-			
127.2	-			
104.5	104.9	108 – 104 ^[10-12]	C1a (Carbono anomérico de la anhidroglucosa)	Celulosa
-	103.9	103.7-102.5 ^[12, 19]	C1b (Carbono anomérico del Galactopirano)	Agarosa
-	103.6			
101.1	101.2	102 – 101 ^[12, 20]	C1c (Carbono anomérico de la anhidogalactosa)	Agar
99.6	-	100-95 ^[12, 20, 21]	C1d (Carbono anomérico)	Almidón floridiano
94.7	-			
88.1	88.4	90 – 80 ^[10, 12, 22]	C4	Celulosa y Agar
-	85.5			
-	83.5			
79.7	80.1			
74.4	74.3	74 – 73 ^[10, 12]	C2, C3, C5	Agar
-	71.9	72-71 ^[11, 17, 21]		Celulosa
70.4	-	69-70.5 ^[12, 20, 21]		Carragenanos
64.7	64.6	67 – 64 ^[10, 12]		Celulosa
62.4	62.7	63-61 ^[20, 21]	C6	Carragenanos
-	61.8			



Desplazamiento químico / ppm		Referencia	Asignación	Componente
Experimentales				
GEL	REA			
-	60.7	61-58 ^[20, 21]		Agar
56.0	-			
53.1	-	60 – 48 ^[10, 12]	C10 (Carbono del enlace éter)	Proteínas
51.2	51.4			
49.6	-			
40.7	40.3			
39.3	39.0			
37.6	37.6			
35.2	-	47 -27 ^[10, 12]	C11(Carbonos alifáticos)	Proteínas
32.0	32.4			
-	30.4			
29.4	29.8			
27.1	-			
24.5	23.1			
19.9	21.2	26 – 10 ^[12]	Metilos y metilenos	Diversos componentes
14.2	-			



4. Celulosas extraídas por el SL en los tratamientos ácido (TA), neutro (TN) y básico (TB)



Desplazamiento químico / ppm			Referencia	Asignación	Componente
Experimental					
Cel _{TA}	Cel _{TN}	Cel _{TB}			
105.223	-	105.233	105-104 ^[10-15]	C1 (Carbono anomérico)	Celulosa I _β Celobiosa
104.049	104.837	104.063			
88.457	88.205	88.475	89-88 ^[10, 12]		Celulosa I _β Celulosa II
84.005	-	-	85-83 ^[11, 13]	C4	Celobiosa
83.095	83.333	83.468			



Desplazamiento químico / ppm			Referencia	Asignación	Componente
Experimental					
Cel _{TA}	Cel _{TN}	Cel _{TB}			
-	-	81.908	81-82.5 ^[15, 18]		Celulosa I _α
74.561	74.171	74.554	78 - 68 ^[10, 11, 13, 14, 16, 18]		Celulosa I _α
71.969	-	72.136	72.5-71.7 ^[14-16, 18]	C2, C3, C5	Celulosa I _α y I _β
71.281	71.903	71.326	71.3 ^[14]		Celulosa I _β
64.721	64.567	64.762	64.8-64.2 ^[10, 11, 13, 14, 16, 18]		Celulosa I _β Celulosa I _α
62.226	62.003	62.300	62.2-62.5 ^[15, 17, 18]	C6	Celulosa II
-	-	60.961	60.9 ^[13]		Celobiosa

Integrales correspondientes a los valores de ancho de pico de los desplazamientos del C4 y C6 de cada una de las celulosas extraídas

No. De Carbono	IC (MCC) (X/X+Y) *100					
	Cel _{TA}		Cel _{TN}		Cel _{TB}	
	X	Y	X	Y	X	Y
C1						
C2						
C3						
C4	1	0.692	1	0.772	1	0.924
C5						
C6	0.981	0.666	1.06	0.868	1.04	0.732



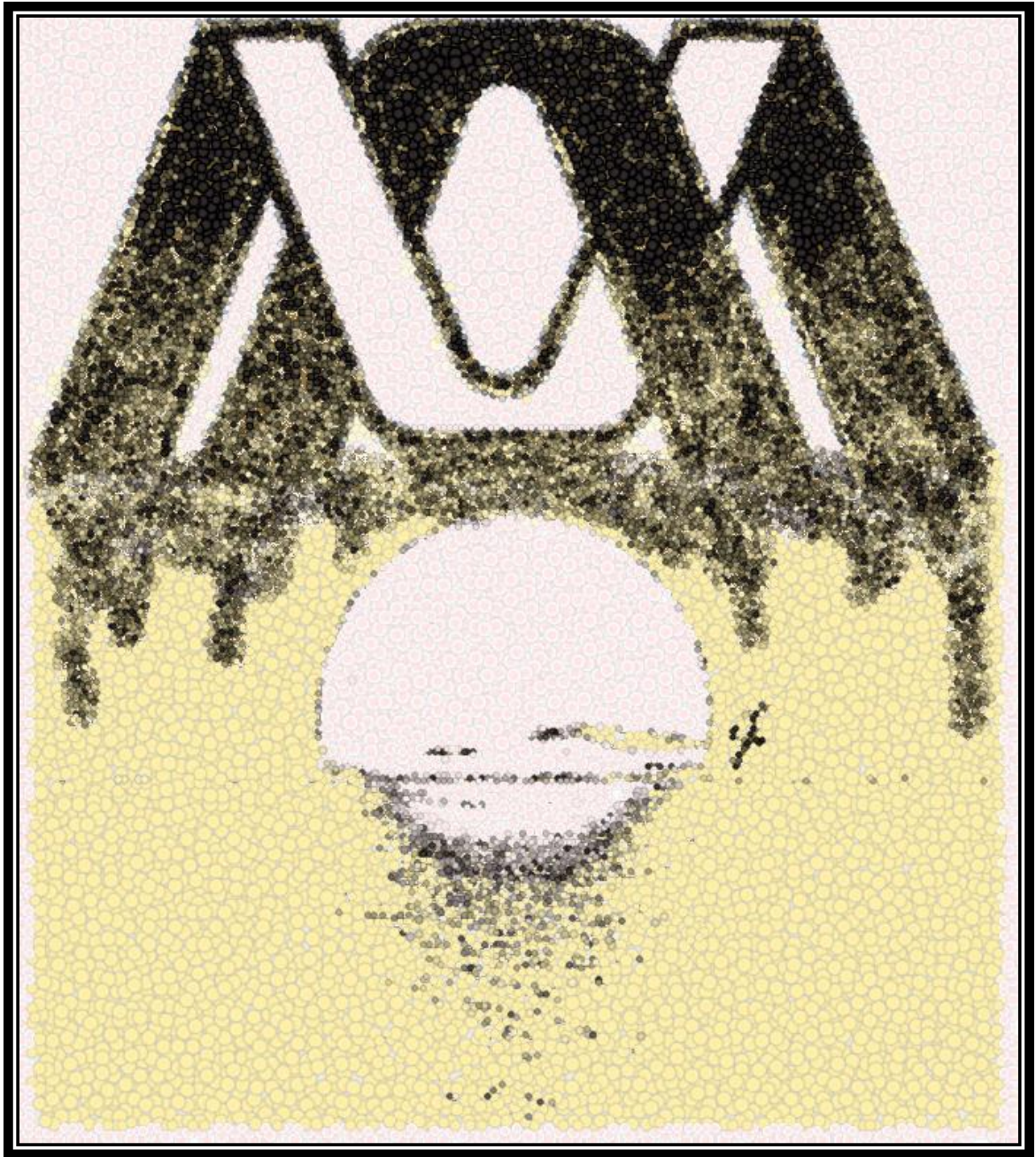
Referencias Bibliográficas

1. Capanema, E.A., M.Y. Balakshin, and J.F. Kadla, *Quantitative Characterization of a Hardwood Milled Wood Lignin by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2005. **53**(25): p. 9639-9649.
2. Sun, X.-F., R. Sun, P. Fowler, and M.S. Baird, *Physicochemical Characterization of Lignin Isolated with High Yield and Purity from Wheat Straw*. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, 2004. **9**(5-6): p. 317-337.
3. Holtman, K.M., H.m. Chang, H. Jameel, and J.F. Kadla, *Quantitative ¹³C NMR Characterization of Milled Wood Lignins Isolated by Different Milling Techniques*. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 2006. **26**(1): p. 21-34.
4. Rutherford, D.W., W. R.L., and C. L.G., *Changes in Composition and Porosity occurring During the Thermal Degradation of Wood and Wood Components*, in *Scientific Investigation Reports*. 2004, **U.S. Geological Survey. Reston Virginia**. p. 88.
5. Terashima, N., R.H. Atalla, and D.L. Vanderhart, *Solid state NMR spectroscopy of specifically ¹³C-enriched lignin in wheat straw from coniferin*. **Phytochemistry**, 1997. **46**(5): p. 863-870.
6. Hiltunen, E., L. Alvila, and T.T. Pakkanen, *Characterization of Brauns' lignin from fresh and vacuum-dried birch (*Betula pendula*) wood*. **Wood Science and Technology**, 2006. **40**(7): p. 575-584.
7. Capanema, E.A., M.Y. Balakshin, and J.F. Kadla, *A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2004. **52**(7): p. 1850-1860.
8. Pranovich, A.V., M. Reunanen, R. Sjöholm, and B. Holmbom, *Dissolved Lignin and Other Aromatic Substances in Thermomechanical Pulp Waters*. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 2005. **25**(3): p. 109-132.
9. Raghuraman, A., V. Tiwari, J.N. Thakkar, G.T. Gunnarsson, D. Shukla, M. Hindle, and U.R. Desai, *Structural Characterization of a Serendipitously Discovered Bioactive Macromolecule, Lignin Sulfate*. **Biomacromolecules**, 2005. **6**(5): p. 2822-2832.
10. Vignon, M.R., C. Rochas, R. Vuong, P. Tekely, and H. Chanzy, *Gelidium sesquipedale (Gelidiales, Rhodophyta). II. An Ultrastructural and Morphological Study*, in *Botanica Marina*. 1994. p. 331.
11. Maunu, S., T. Liitiä, S. Kauliomäki, B.O. Hortling, and J. Sundquist, *¹³C CP/MAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps*. **Cellulose**, 2000. **7**(2): p. 147-159.
12. Gordon-Mills, E., M. Tate, and A. Hounslow, *Use of solid and gel state ¹³C NMR spectroscopy for differentiation between agarophytes and carrageenophytes*. **Hydrobiologia**, 1990. **204**(1): p. 629-636.
13. Dudley, R.L., C.A. Fyfe, P.J. Stephenson, Y. Deslandes, G.K. Hamer, and R.H. Marchessault, *High-resolution carbon-13 CP/MAS NMR spectra of solid cellulose oligomers and the structure of cellulose II*. **Journal of the American Chemical Society**, 1983. **105**(8): p. 2469-2472.
14. Lennholm, H., T. Larsson, and T. Iversen, *Determination of cellulose I α and I β in lignocellulosic materials*. **Carbohydrate Research**, 1994. **261**(1): p. 119-131.
15. Koch, F.-T., W. Prieß, R. Witter, and U. Sternberg, *Calculation of solid-state ¹³C NMR spectra of cellulose I α , I β and II using a semi-empirical approach and molecular dynamics*. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 2000. **201**(15): p. 1930-1939.
16. VanderHart, D.L. and R.H. Atalla, *Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR*. **Macromolecules**, 1984. **17**(8): p. 1465-1472.



17. Siddhanta, A.K., K. Prasad, R. Meena, G. Prasad, G.K. Mehta, M.U. Chhatbar, M.D. Oza, S. Kumar, and N.D. Sanandiya, *Profiling of cellulose content in Indian seaweed species. Bioresource Technology*, 2009. **100**(24): p. 6669-6673.
18. Sun, X.F., R.C. Sun, P. Fowler, and M.S. Baird, *Isolation and characterization of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw. Carbohydrate Polymers*, 2004. **55**(4): p. 379-391.
19. Vignon, M.R., E. Morgan, and C. Rochas, *Gelidium sesquipedale (Gelidiales, Rhodophyta) I. Soluble Polymers*, in *Botanica Marina*. 1994. p. 325.
20. Lahaye, M., J.F. Revol, C. Rochas, J. McLachlan, and W. Yaphe, *The Chemical Structure of Gracilaria crassissima (P. et H. Crouan in Schramm et Mazé) P. et H. Crouan in Schramm et Mazé and G. tikvahiae McLachlan (Gigartinales, Rhodophyta) Cell-Wall Polysaccharides*, in *Botanica Marina*. 1988. p. 491.
21. Rodriguez, M.C., M.C. Matulewicz, M.D. Nosedá, D.R. Ducatti, and P.I. Leonardi, *Agar from Gracilaria gracilis (Gracilariales, Rhodophyta) of the Patagonic coast of Argentina--content, structure and physical properties. Bioresour Technol*, 2009. **100**(3): p. 1435-41.
22. Newman Roger, H. and C. Davidson Tony, *Crystalline forms and cross-sectional dimensions of cellulose microfibrils in the Florideophyceae (Rhodophyta)*, in *Botanica Marina*. 2004. p. 490.

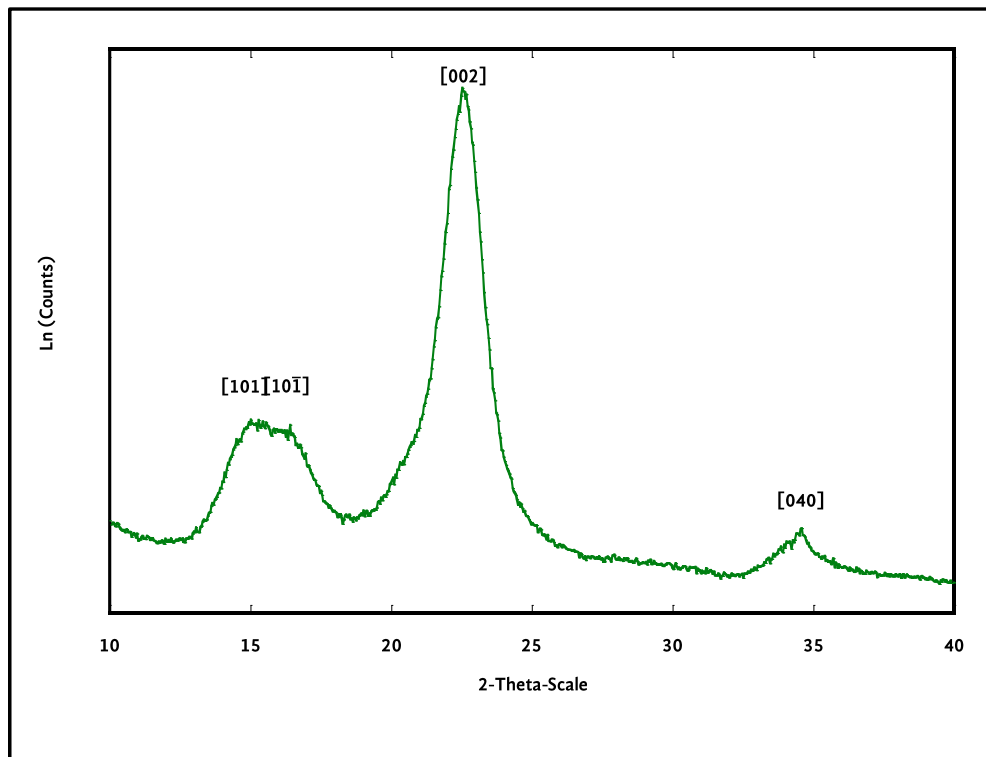
Anexo 3



DRX



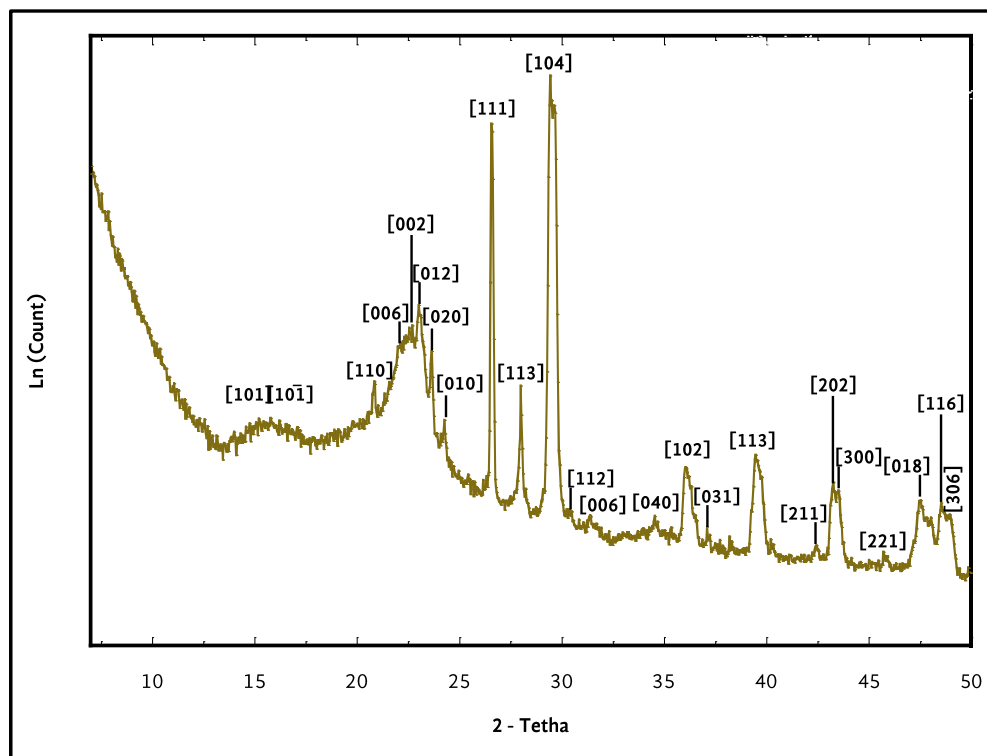
1. Celulosa Microcristalina (MCC)



Ángulo $2\theta^\circ$		Reflexión	Anchoa la altura media del pico	Componente
Experimentales MCC	Referencia			
15.20	15 ^[1-5]	101	-	Celulosa
16.44	16.4 ^[1-3, 5]	10 $\bar{1}$	-	Celulosa
22.47	22.6 ^[1, 2, 6]	002	1.69	Celulosa
34.51	34 ^[4, 7]	040	-	Celulosa



2. Residuo de Alga (REA)



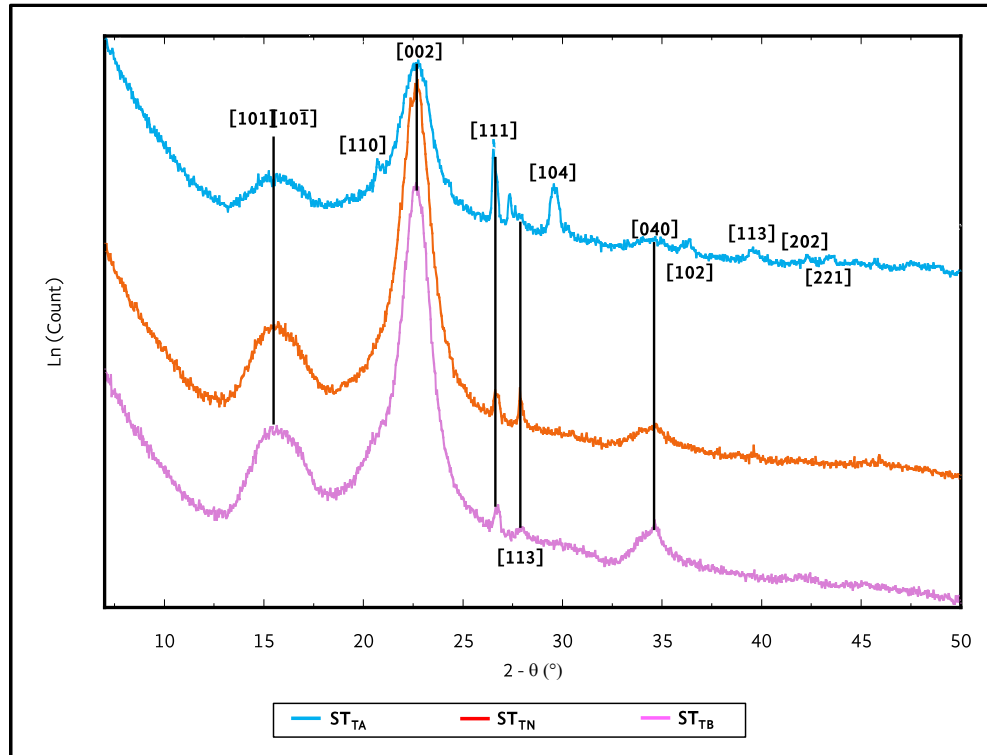
Ángulo $2\theta^\circ$		Reflexión	Componente	Ángulo 2		Reflexión	Componente
Experimentales	Referencia			Experimentales	Referencia		
REA				REA			
15.6	15 ^[1-5]	101	Celulosa	31.39	31.54 ^[6, 7]	006	Calcita
-	16.4 ^[1-5]	$10\bar{1}$	Celulosa	34.63-	34 ^[4, 7]	040	Celulosa
20.8	21.0 ^[8, 9]	110	Calcita	36.21	36.244 ^[6, 7]	102	Aragonita
22.0	21.3 ^[10]	006	Vaterita	37.0	37.34 ^[6, 7]	031	Aragonita
22.6	22.6 ^[1, 2, 6]	002	Celulosa	39.52	39.44 ^[6, 7, 10]	113	Calcita
23.0	23.0 ^[6, 7]	012	Calcita	42.41	41.24 ^[6, 7, 10]	211	Aragonita
23.7	23.4 ^[6, 7]	020	Aragonita	43.24	43.24 ^[6, 7, 10]	202	Calcita
24.22	24.6 ^[8, 11]	110	Vaterita	43.59	44 ^[8, 10]	300	Vaterita



Ángulo $2\theta^\circ$		Reflexión	Componente	Ángulo 2		Reflexión	Componente
Experimentales	Referencia			Experimentales	Referencia		
REA				REA			
26.57	26.24 ^[6, 8, 10]	111	Aragonita	45.79	45.944 ^[6, 7, 10]	221	Aragonita
28.01	27.5 ^[8, 10]	113	Vaterita	47.51	47.54 ^[6, 7, 10]	018	Calcita
29.39	29.4 ^[6, 7, 10]	104	Calcita	48.6	48.54 ^[6, 7, 10]	116	Calcita
30.29	31.174 ^[6, 7]	012	Aragonita	48.9	49 ^[8, 10]	306	Vaterita



3. Polímeros extraídos por el ST en los tratamientos ácido (TA), neutro (TN) y básico (TB).



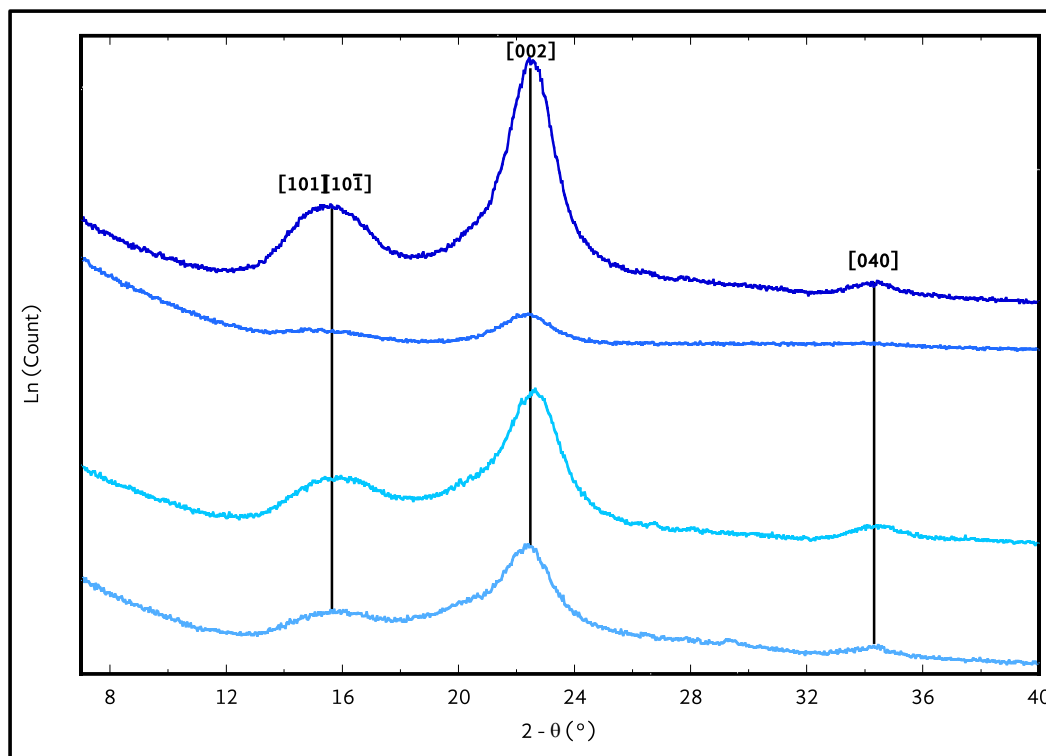
Ángulo 2θ°			Referencia	Reflexión	Componente
ST _{TA}	ST _{TN}	ST _{TB}			
15.22	15.16	15.09	15 ^[1-5]	101	Celulosa
15.95	16.08	16.15	16.4 ^[1-3, 5]	101̄	Celulosa
20.67	-	-	21.0 ^[8, 9]	110	Calcita
22.72	22.72	22.59	22.6 ^[1, 2, 6]	002	Celulosa
26.50	-	26.77	26.24 ^[6, 8, 10]	111	Aragonita
27.38	27.83	28.03	27.5 ^[8, 10]	113	Vaterita
29.62	-	-	29.4 ^[6, 7, 10]	104	Calcita
34.67	34.67	34.67	34 ^[4, 7]	040	Celulosa



Ángulo $2\theta^\circ$			Referencia	Reflexión	Componente
Experimentales					
ST_{TA}	ST_{TN}	ST_{TB}			
36.26	-	-	36.24 ^[6, 7]	102	Aragonita
39.64	-	-	39.44 ^[6, 7, 10]	113	Calcita
42.23	-	-	41.24 ^[6, 7, 10]	211	Aragonita
43.43	-	-	43.24 ^[6, 7, 10]	202	Calcita
45.75	-	-	45.94 ^[6, 7, 10]	221	Aragonita



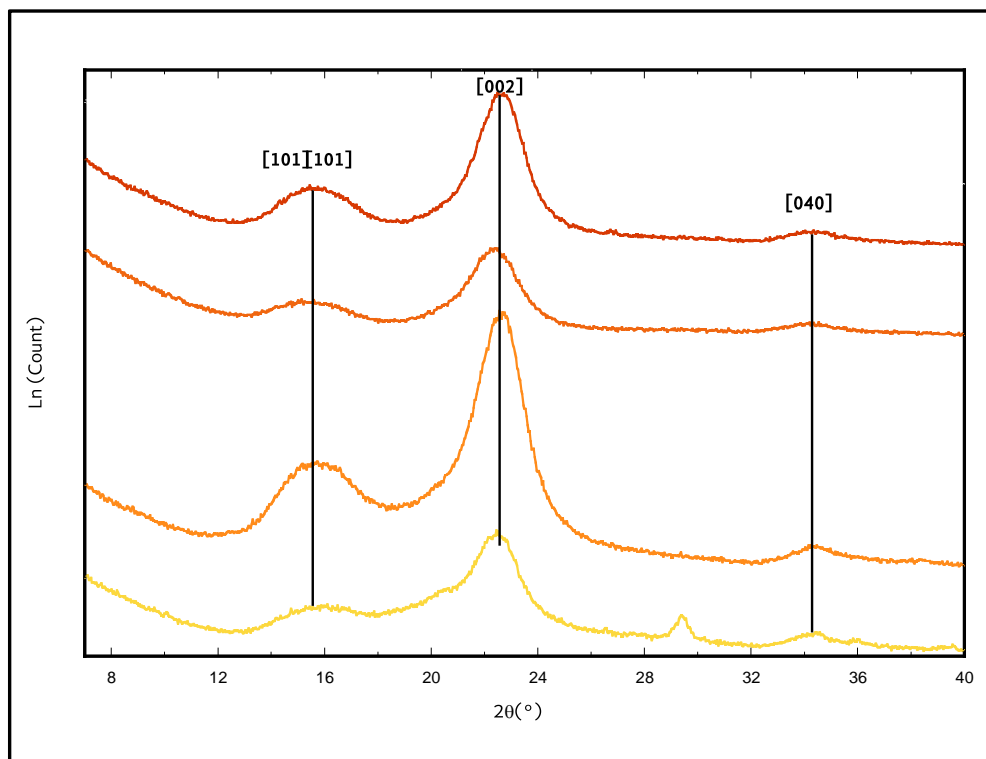
4. Celulosa extraída por el SL tratamiento ácido



Ángulo 2θ°				Referencia	Reflexión	Componente
MeOH	Experimentales					
	Blanq	Lav. Bas	Final			
14.68	14.89	-	14.58	15 ^[1-5]	101	Celulosa
16.42	16.42	-	16.01	16.4 ^[1-3, 5]	101̄	Celulosa
22.43	22.58	22.27	22.53	22.6 ^[1, 2, 6]	002	Celulosa
26.50	26.70	-	-	26.24 ^[6, 8, 10]	111	Aragonita
29.35	-	-	-	29.4 ^[6, 7, 10]	104	Calcita
34.34	34.44	-	34.44	34 ^[4, 7]	040	Celulosa



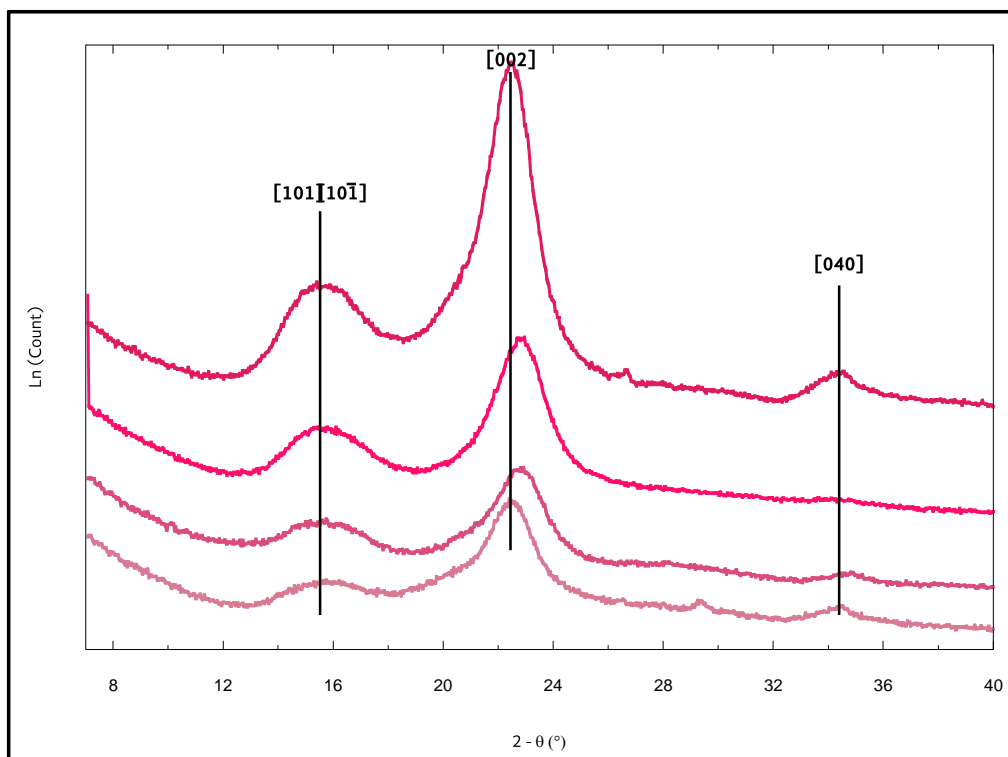
4. Celulosa extraída por el SL tratamiento neutro



Ángulo 2θ°				Referencia	Reflexión	Componente
MeOH	Experimentales					
	Blanq	Lav. Bas	Final			
14.74	15.09	14.84	14.94	15 ^[1-5]	101	Celulosa
16.77	16.32	16.01	16.16	16.4 ^[1-3, 5]	101̄	Celulosa
22.53	22.58	22.43	22.63	22.6 ^[1, 2, 6]	002	Celulosa
26.55	-	-	-	26.24 ^[2, 6, 8, 10]	111	Aragonita
29.40	-	-	-	29.4 ^[6, 7, 10]	104	Calcita
34.55	34.34	34.34	34.29	34 ^[4, 7]	040	Celulosa



5. Celulosa extraída por el SL tratamiento básico



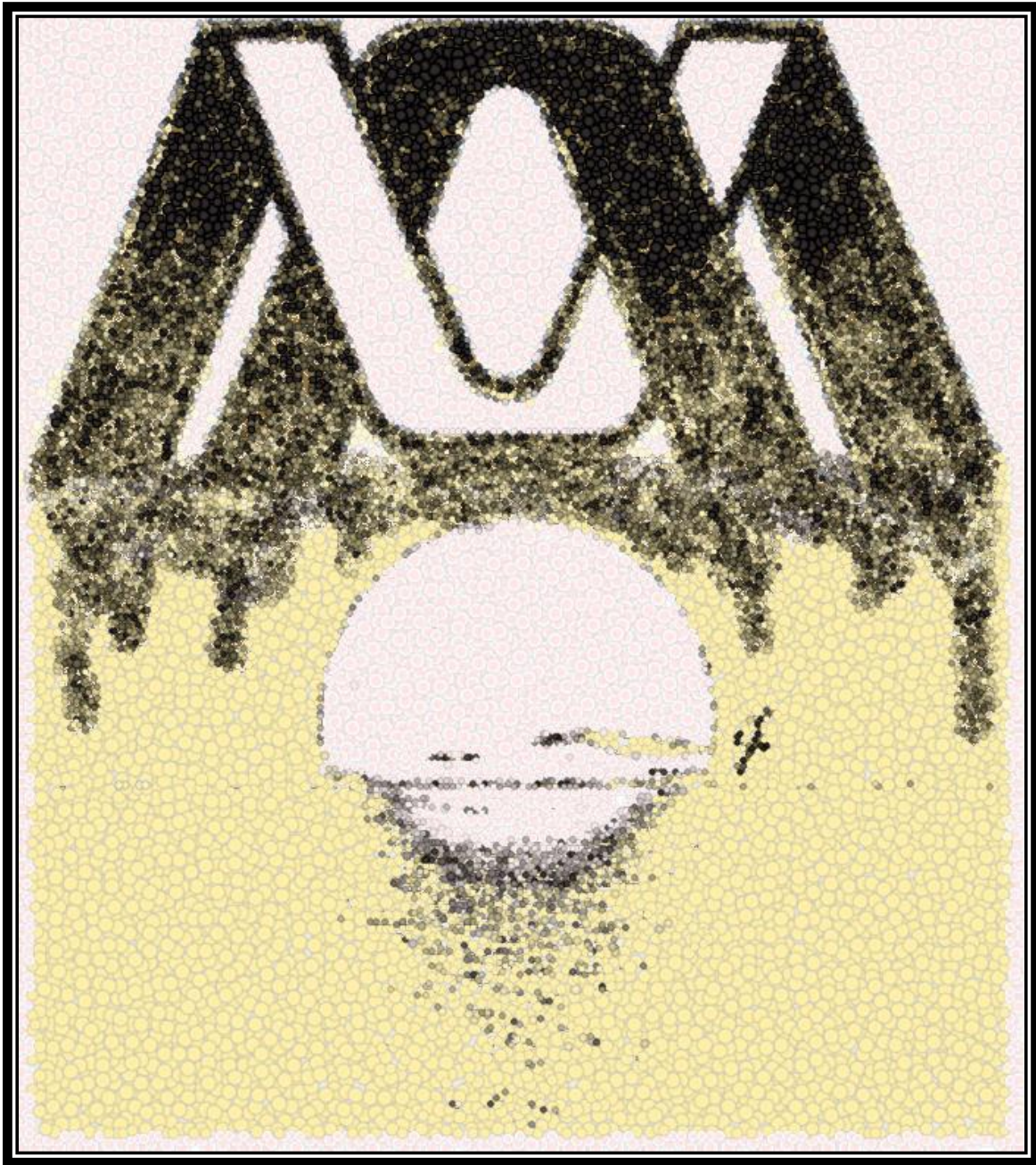
Ángulo 2θ°				Referencia	Reflexión	Componente
MeOH	Blanq	Lav. Bas	Final			
14.43	15.42	15.09	15.09	15 ^[1-5]	101	Celulosa
16.22	16.29	16.15	16.09	16.4 ^[1-3, 5]	10 $\bar{1}$	Celulosa
22.52	22.93	22.86	22.59	22.6 ^[1, 2, 6]	002	Celulosa
26.57	-	-	-	26.24 ^[6, 8, 10]	111	Aragonita
29.49	-	-	-	29.4 ^[6, 7, 10]	104	Calcita
34.76	34.14	-	34.60	34 ^[4, 7]	040	Celulosa



Referencias Bibliográficas

1. Siddhanta, A.K., K. Prasad, R. Meena, G. Prasad, G.K. Mehta, M.U. Chhatbar, M.D. Oza, S. Kumar, and N.D. Sanandiya, *Profiling of cellulose content in Indian seaweed species*. **Bioresource Technology**, 2009. **100**(24): p. 6669-6673.
2. Borysiak, S., Doczekalska B., *X-Ray Diffraction Study of Pine Wood Treated with NaOH*. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, 2005. **53**(5): p. 3.
3. Mihranyan, A., A.P. Llagostera, R. Karmhag, M. Strømme, and R. Ek, *Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity*. **International Journal of Pharmaceutics**, 2004. **269**(2): p. 433-442.
4. Xiao-Juan, J. and K. P., *Chemical Composition, Crystallinity and Crystallite Cellulose Size in Populus Hybrids and Aspen*. **Cellulose Chemistry and Technology**, 2009. **43**(78): p. 5.
5. Wong, S.-S., S. Kasapis, and Y.M. Tan, *Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation*. **Carbohydrate Polymers**, 2009. **77**(2): p. 280-287.
6. Cave, I.D., *Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood*. **Wood Science and Technology**, 1997. **31**(4): p. 225-234.
7. Khusha, I.B. and V.V. Praveen, *Solid State Fermentation of Soybean Hulls for Cellulolytic Enzymes Production*, in **Soybean - Applications and Technology**, T.-B. Ng, Editor. 2011.
8. Fragoso, D., F. Ramírez-Cahero, A. Rodríguez-Galván, R. Hernández-Reyes, A. Heredia, D. Rodríguez, M. Aguilar-Franco, and L.B. Bucio, *Characterization of the CaCO₃ biomineral in coralline red algae (Corallinales) from the Pacific coast of Mexico* **Ciencias Marinas**, 2010. **36**(1): p. 18.
9. Medaković, D., S. Popović, N. Zavodnik, B. Gržeta, and M. Plazonic, *X-ray diffraction study of mineral components in calcareous algae (Corallinaceae, Rhodophyta)*. **Marine Biology**, 1995. **122**(3): p. 479-485.
10. Wang, J. and U. Becker, *Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO₃)*. **American Mineralogist**, 2009. **94**(2-3): p. 380-386.
11. Yao, C.-L., C.-X. Qi, J.-M. Zhu, and W.-H. Xu, *Unusual Morphology of Calcium Carbonate Controlled by Amino Acids in Agarose Gel*. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 2010. **55**: p. 270-273.

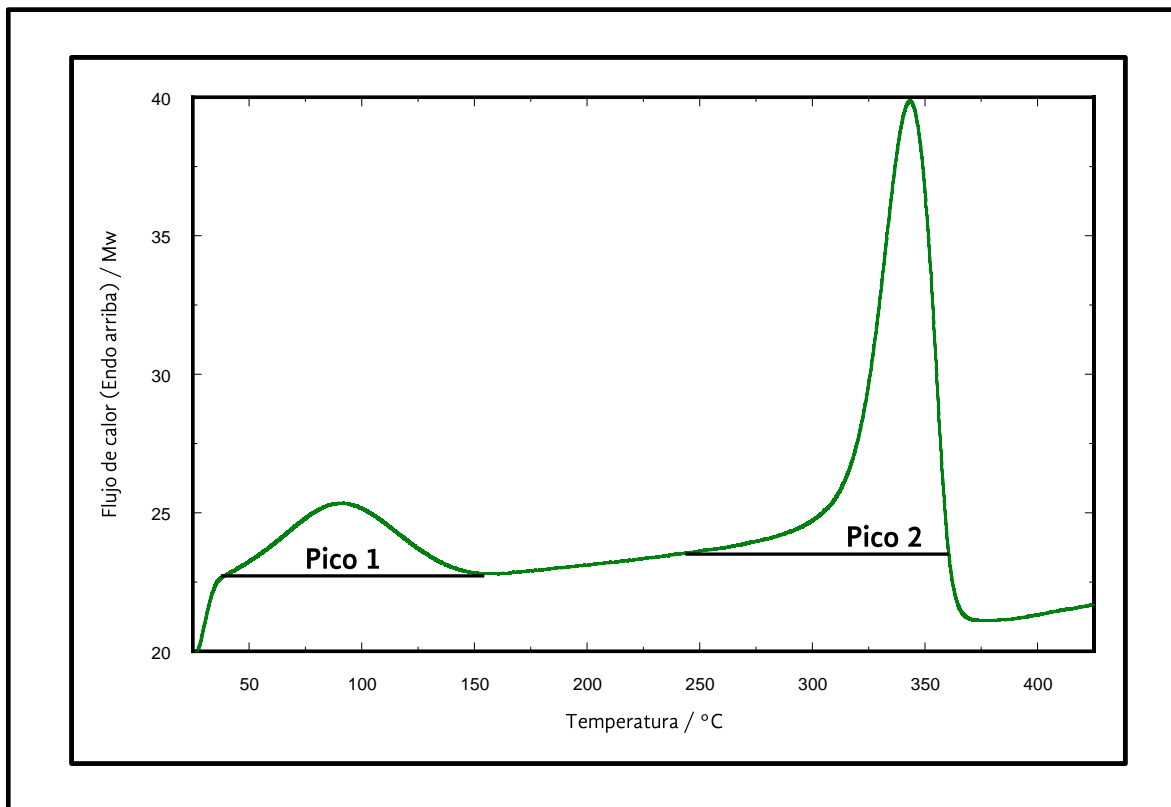
Anexo 4



DSC



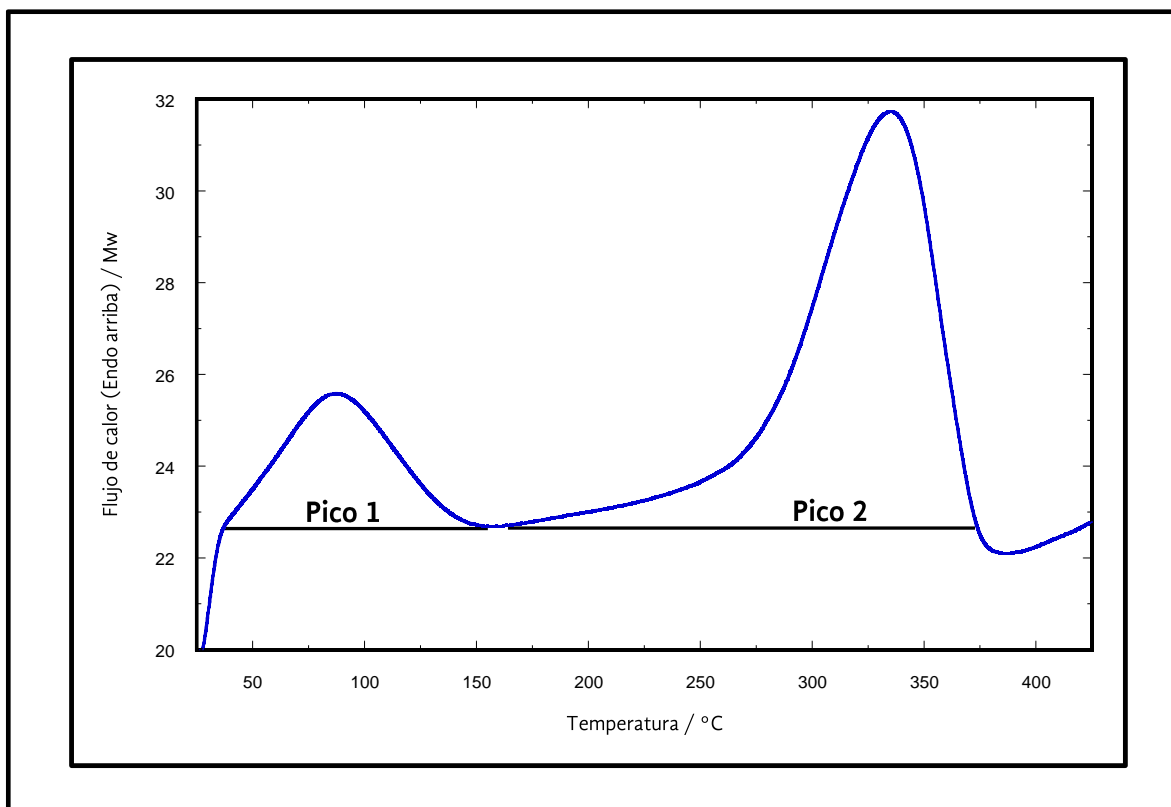
1. Celulosa Microcristalina (MCC)



	Pico 1	Referencia	Pico 2	Referencia
$T_m / ^\circ\text{C}$	92.48	40-140 ^[1-3]	342.40	320-390 ^[1, 2, 4]
$\Delta H / \text{J/g}$	108.36	-	600.92	553 ^[4-6]
$T_g / ^\circ\text{C}$	-	-	294.06	320-390 ^[1, 2, 4]



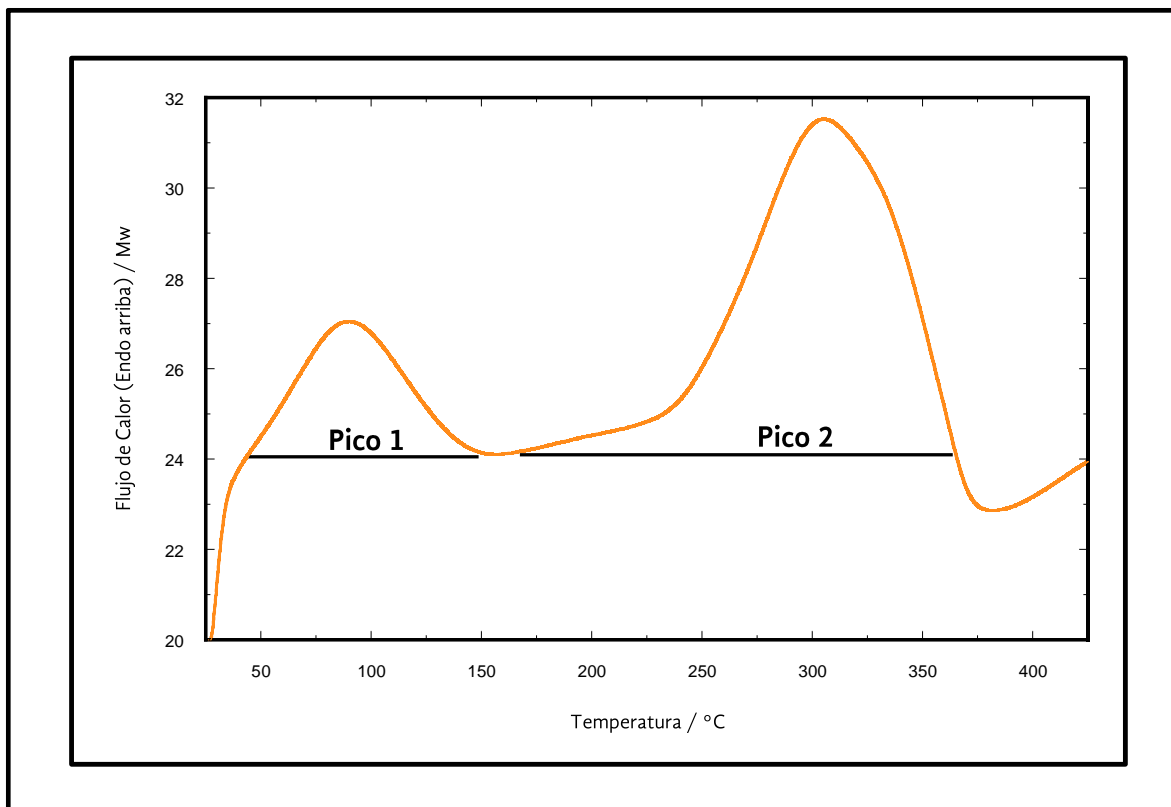
2. Celulosa extraída por el sistema líquido-líquido (SL) tratamiento ácido (TA)



	Pico 1	Referencia	Pico 2	Referencia
$T_m / ^\circ\text{C}$	87.39	40-140 ^[1-3]	335.22	320-390 ^[1, 2, 4]
$\Delta H / \text{J/g}$	146.17	-	583.65	553 ^[4-6]
$T_g / ^\circ\text{C}$	-	-	265.45	320-390 ^[1, 2, 4]



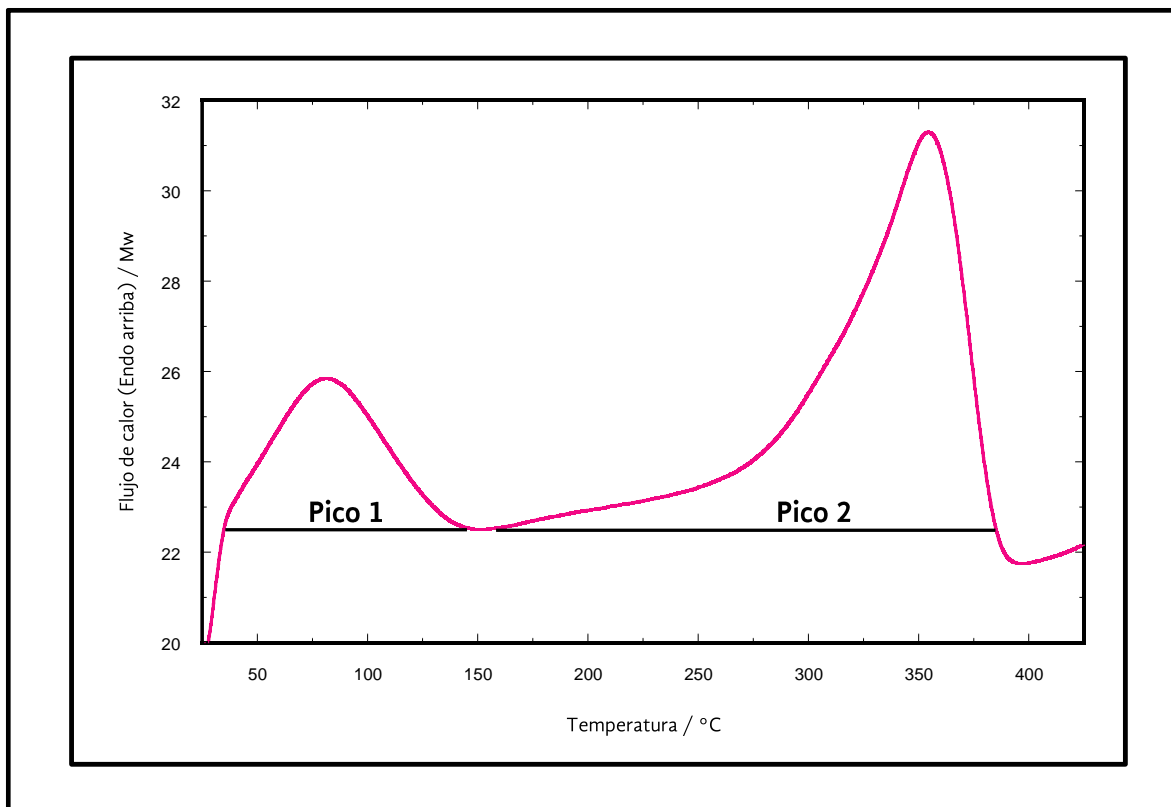
3. Celulosa extraída por SL tratamiento neutro (TN)



	Pico 1	Referencia	Pico 2	Referencia
$T_m / ^\circ\text{C}$	88.90	40-140 ^[1-3]	306.62	320-390 ^[1, 2, 4]
$\Delta H / \text{J/g}$	149.92	-	523.32	553 ^[4-6]
$T_g / ^\circ\text{C}$	-	-	235.86	320-390 ^[1, 2, 4]



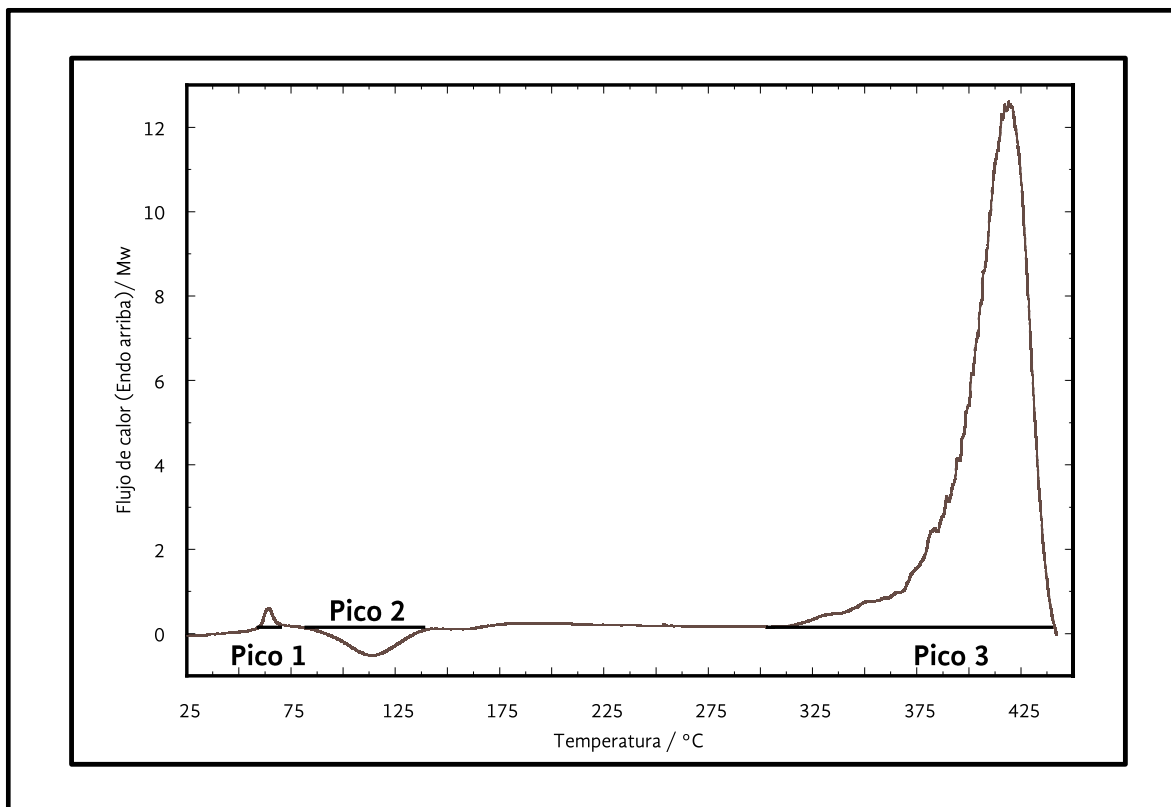
4. Celulosa extraída por SL tratamiento básico (TB)



	Pico 1	Referencia	Pico 2	Referencia
$T_m / ^\circ\text{C}$	84.91	40-140 ^[1-3]	348.11	320-390 ^[1, 2, 4]
$\Delta H / \text{J/g}$	158.49	-	549.06	553 ^[4-6]
$T_g / ^\circ\text{C}$	-	-	256.10	320-390 ^[1, 2, 4]



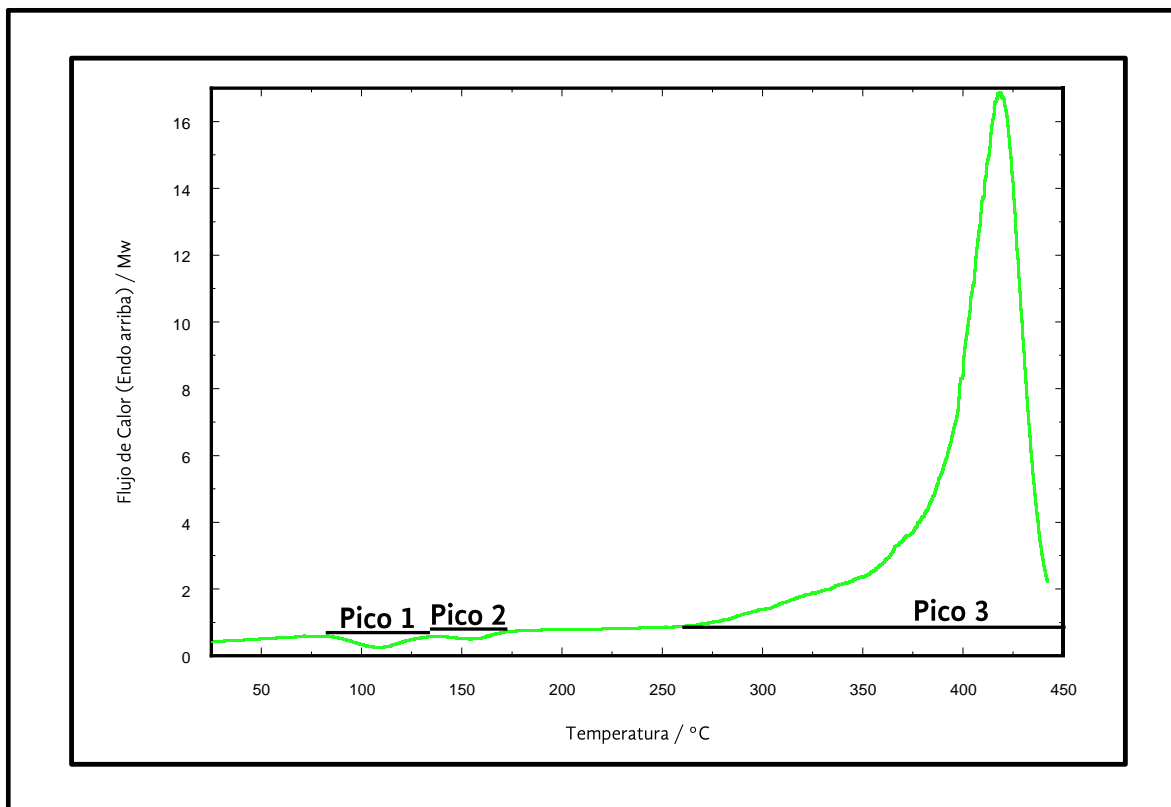
5. Poliestireno (PS)



	Pico 1	Referencia	Pico 2	Referencia	Pico 3	Referencia
$T_m / ^\circ\text{C}$	64.37	> 100 ^[7]	113.30	100-120 ^[7-9]	419.07	395-415 ^[8]
$\Delta H / \text{J/g}$	5.23	-	35.04	-	765.97	912 ^[8]
$T_g / ^\circ\text{C}$	-	-	102.73	102.05 ^[10]	412.34	400-420 ^[8]



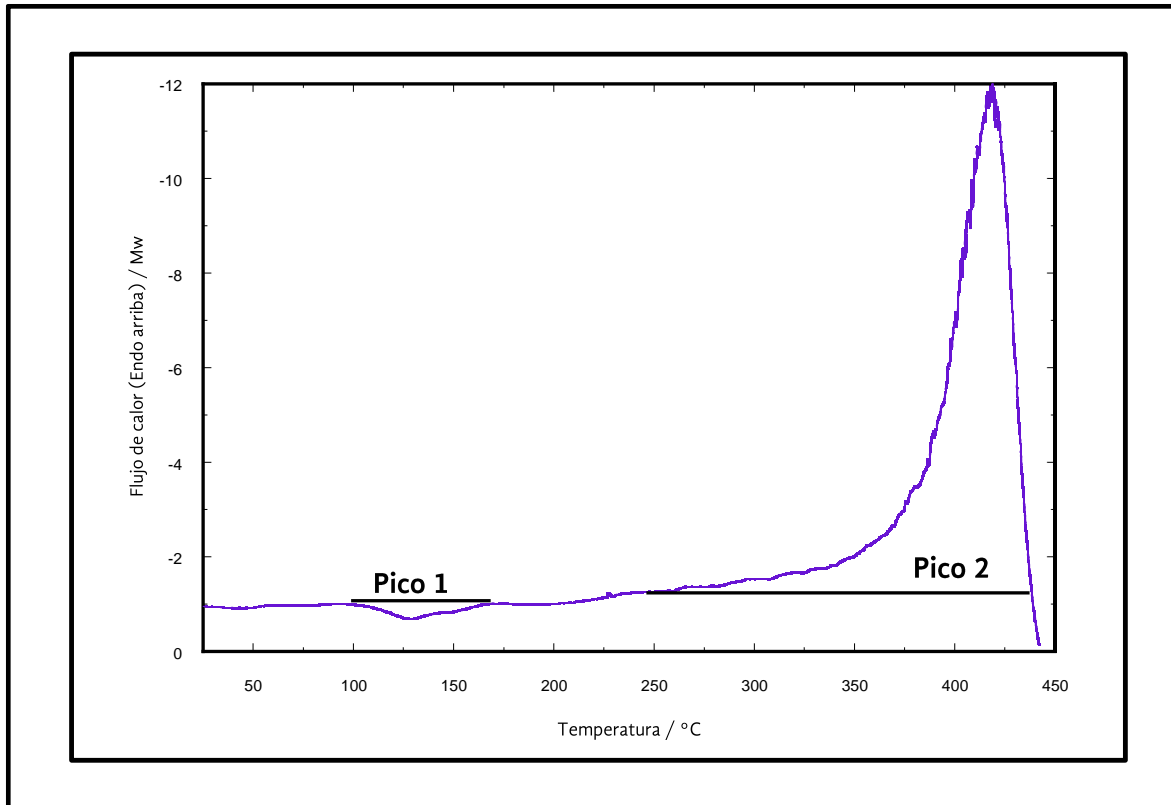
6. Compósito MCC con PS



	Pico 1	Referencia	Pico 2	Referencia	Pico 3	Referencia
$T_m / ^\circ\text{C}$	108.9	100 ^[11]	157.24	115 ^[12]	418.72	-
$\Delta H / \text{J/g}$	-13.3	-	-4.40	-	837.41	-
$T_g / ^\circ\text{C}$	95.38/118.16	100 ^[11]	145.86/164.34	115 ^[12]	398.35	-



7. Compósito Cel_{TB} con PS



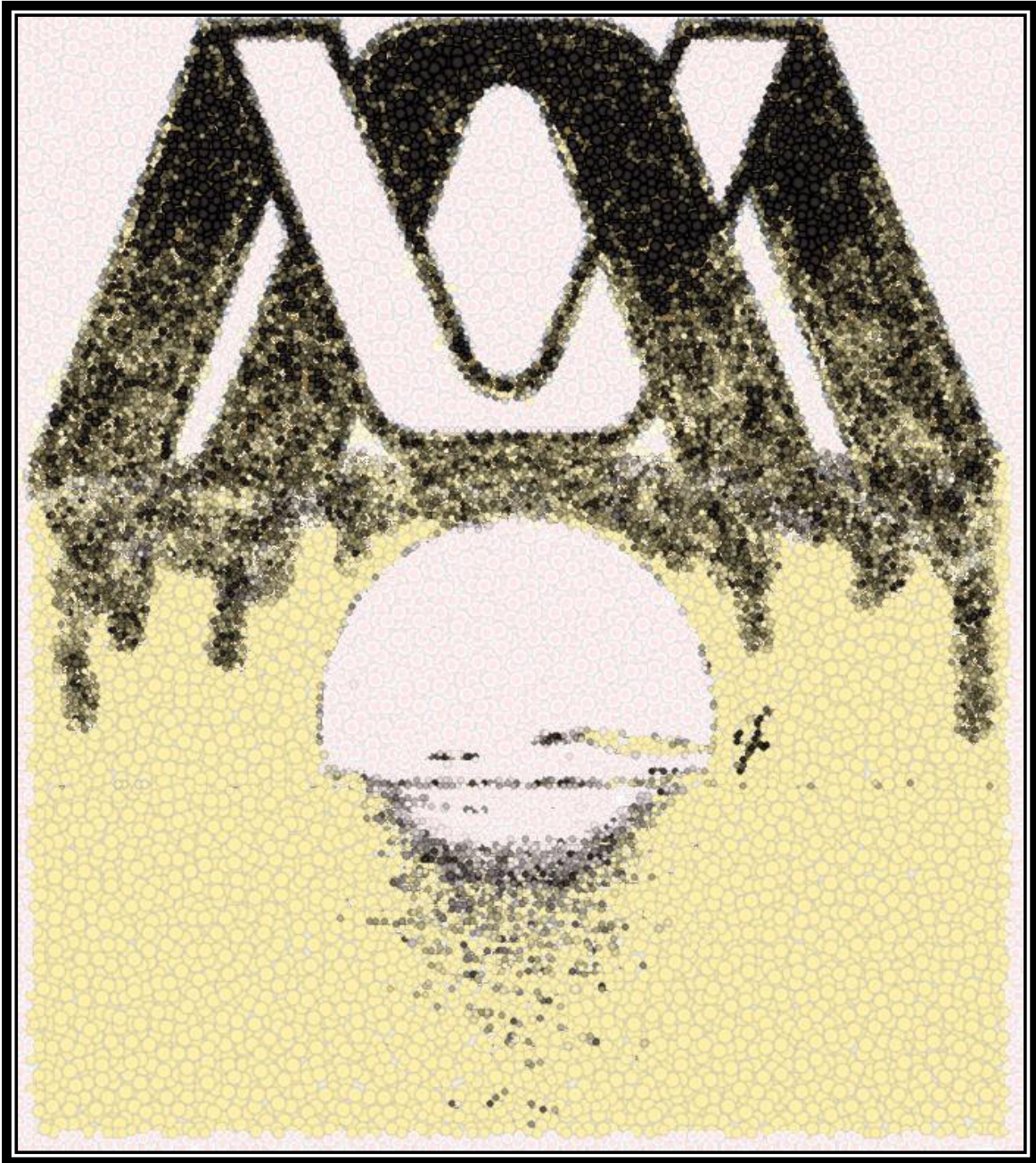
	Pico 1	Referencia	Pico 2	Referencia
$T_m / ^\circ\text{C}$	128.29	115 ^[11, 12]	418.90	-
$\Delta H / \text{J/g}$	17.32	-	781.65	-
$T_g / ^\circ\text{C}$	137.97	115 ^[11, 12]	410.88	-



Referencias Bibliográficas

1. Mahato, D.N., B.K. Mathur, and S. Bhattacharjee, *DSC and IR methods for determination of accessibility of cellulosic coir fibre and thermal degradation under mercerization*. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, 2013. **38**: p. 5.
2. Morán, J.I., V.A. Alvarez, V.P. Cyras, and A. Vázquez, *Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers*. **Cellulose**, 2008. **15**(1): p. 149-159.
3. Haláz, K., L. Csóka, and R. Rákosa, *Application of Nano and Micro Sized Cellulose Crystals in Poly (lactic Acid)*, in *International Scientific Conference on Sustainable Development & Ecological Footprint*. 2012, **University of West Hungary**: Sopron, Hungaria.
4. Pedersoli Júnior, J.L., *Effect of cellulose crystallinity on the progress of thermal oxidative degradation of paper*. **Journal of Applied Polymer Science**, 2000. **78**(1): p. 61-66.
5. Hirata, T. and T. Nishimoto, *DSC, DTA, and TG of cellulose untreated and treated with flame-retardants*. **Thermochimica Acta**, 1991. **193**: p. 99-106.
6. Ibrahim, S.F., E.S. El-Amoudy, and K.E. Shady, *Thermal Analysis and Characterization of Some Cellulosic Fabrics Dyed by a New Natural Dye and Mordanted with Different Mordants*. **2011**, 2011. **3**(2).
7. Liu, T., *Melting behavior of isotactic polystyrene revealed by differential scanning calorimetry and transmission electron microscopy*. **European Polymer Journal**, 2003. **39**(7): p. 1311-1317.
8. Mehta, S., S. Biederman, and S. Shivkumar, *Thermal degradation of foamed polystyrene*. **Journal of Materials Science**, 1995. **30**(11): p. 2944-2949.
9. Peterson, J.D., S. Vyazovkin, and C.A. Wight, *Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)*. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 2001. **202**(6): p. 775-784.
10. Pineda Gómez, P., N. Prieto, H.M. Gómez, A. Rosales Rivera, and D.L. Quintero Castro, *Estudio de la Transición Vítreo en el Poliestireno por DSC y MDSC*. **Revista de la Sociedad Colombiana de Física**, 2006. **38**(3): p. 4.
11. Roy, D., J.T. Guthrie, and S. Perrier, *Graft Polymerization: Grafting Poly(styrene) from Cellulose via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization*. **Macromolecules**, 2005. **38**(25): p. 10363-10372.
12. Barsbay, M., O. Güven, M.H. Stenzel, T.P. Davis, C. Barner-Kowollik, and L. Barner, *Verification of Controlled Grafting of Styrene from Cellulose via Radiation-Induced RAFT Polymerization*. **Macromolecules**, 2007. **40**(20): p. 7140-7147.

Anexo 5

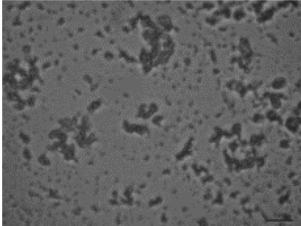
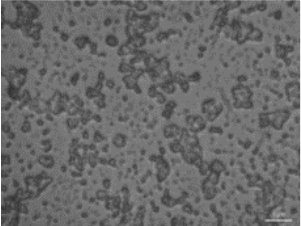
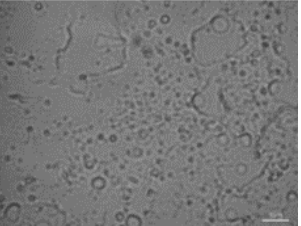
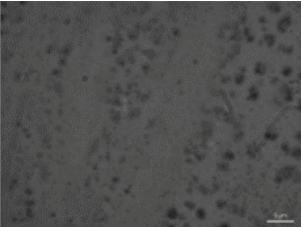
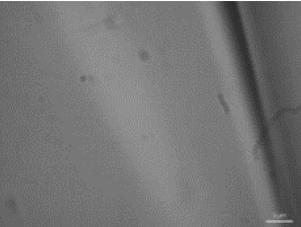
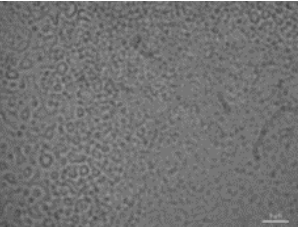
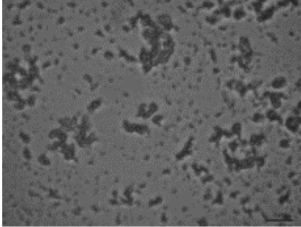
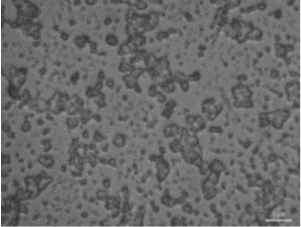
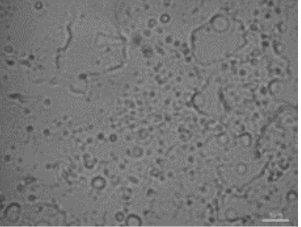
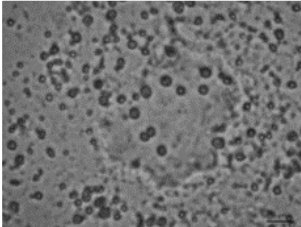
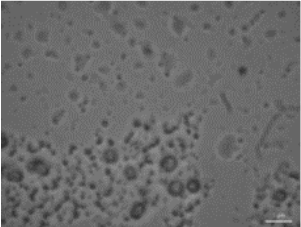
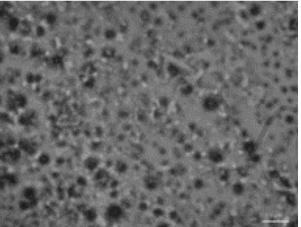
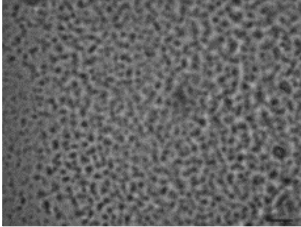
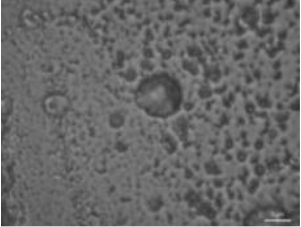
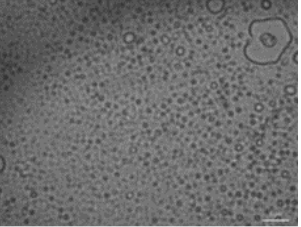


Microscopía Óptica

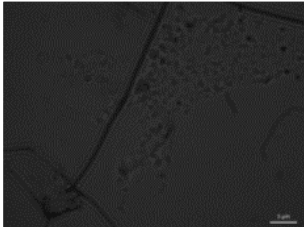
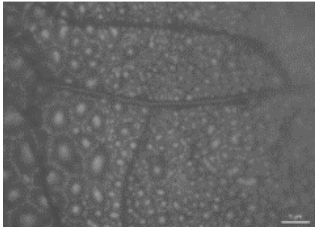


1. Efecto del solvente

1.1. Depósitos al 30 % de humedad relativa

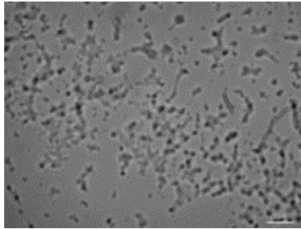
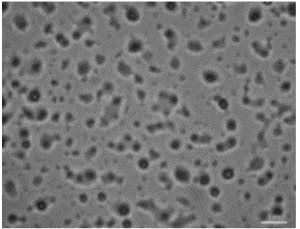
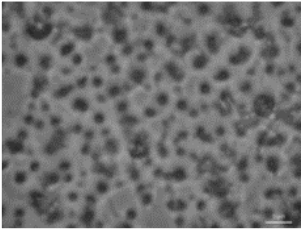
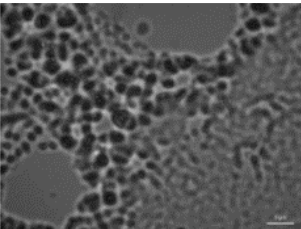
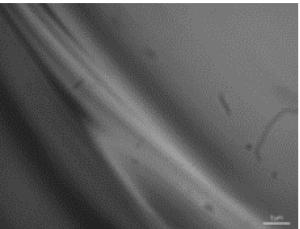
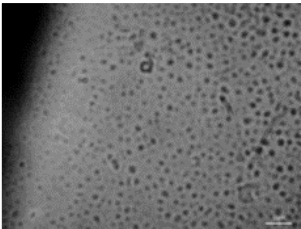
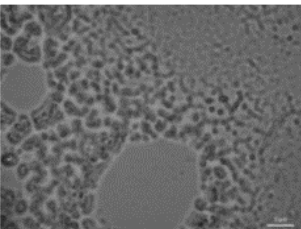
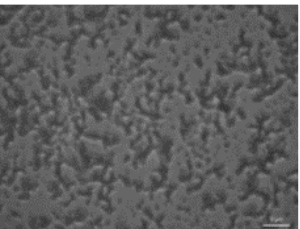
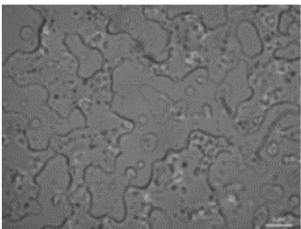
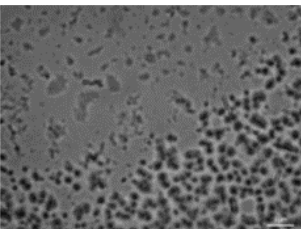
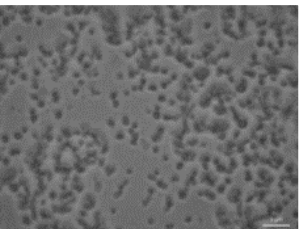
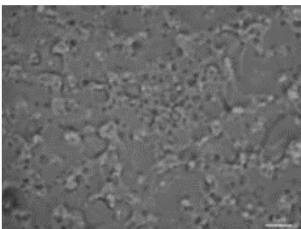
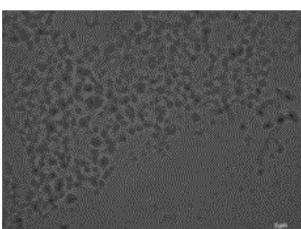
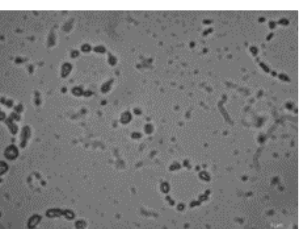
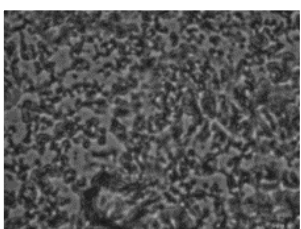
30 % RH	CS ₂	THF	CS ₂ / THF
MCC			
ACel			
Cel _{TA}			
Cel _{TN}			
Cel _{TB}			



30 % RH	CS ₂	THF	CS ₂ / THF
PS			-



1.2. Depósitos al 60 % de humedad relativa

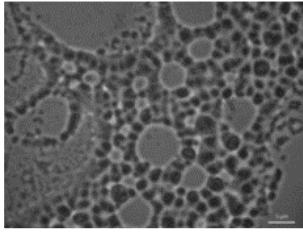
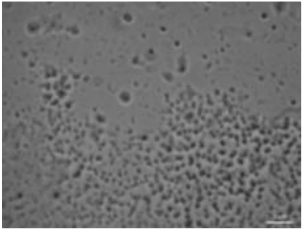
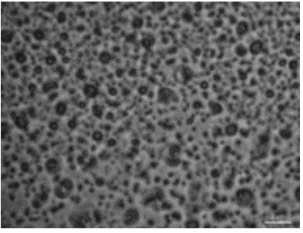
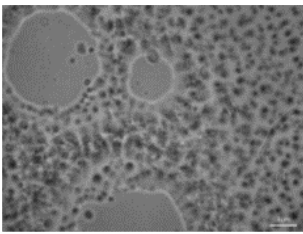
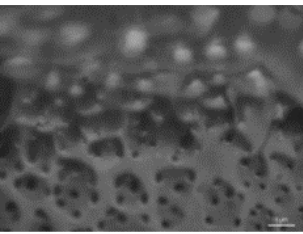
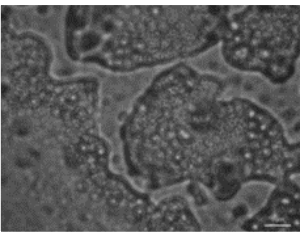
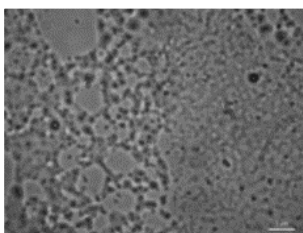
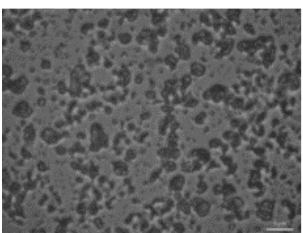
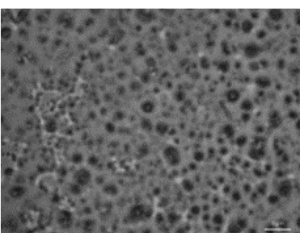
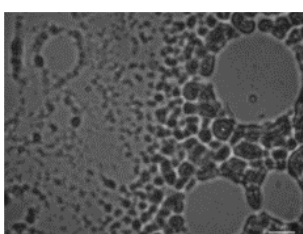
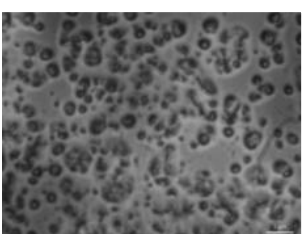
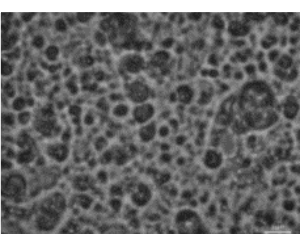
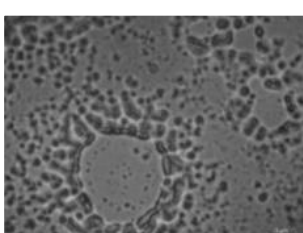
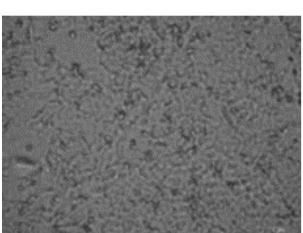
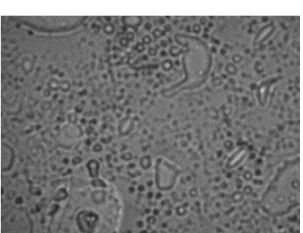
60 % RH	CS ₂	THF	CS ₂ / THF
MCC			
ACel			
Cel _{TA}			
Cel _{TN}			
Cel _{TB}			



60 % RH	CS ₂	THF	CS ₂ / THF
PS			
PS-MCC			
PS-Cel _{TB}			
PS-ACel			



1.3. Depósitos al 90 % de humedad relativa

90 % RH	CS ₂	THF	CS ₂ / THF
MCC			
ACel			
Cel _{TA}			
Cel _{TN}			
Cel _{TB}			

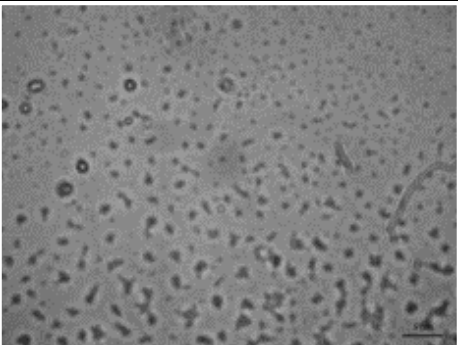
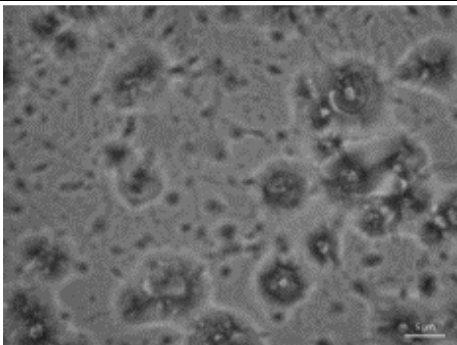
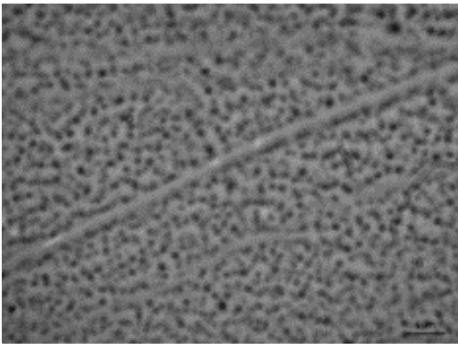
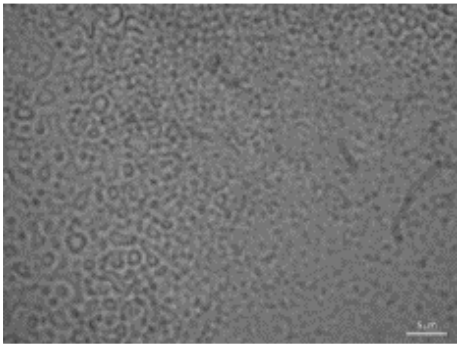
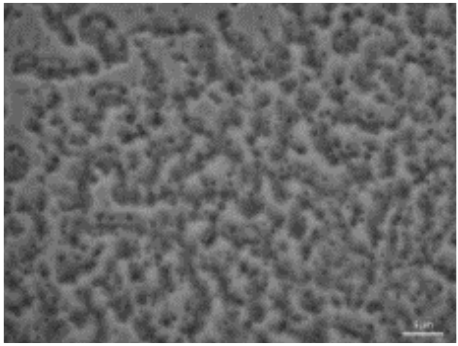
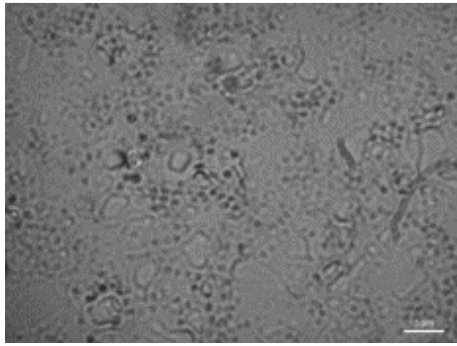
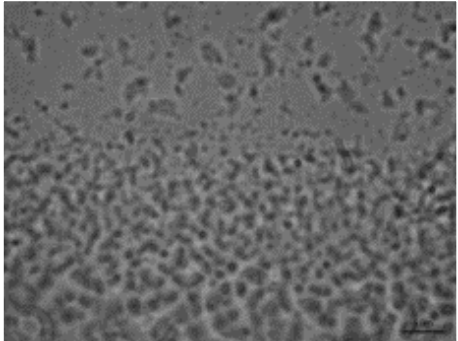
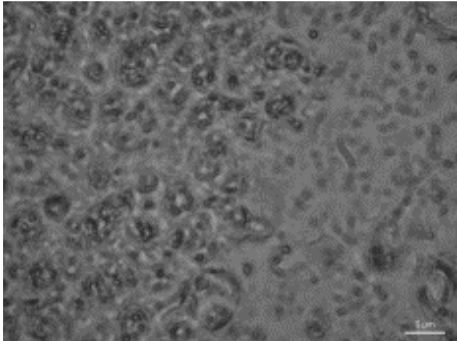


90 % RH	CS ₂	THF	CS ₂ / THF
PS			
PS-MCC			
PS-Cel _{TB}			
PS-ACel			

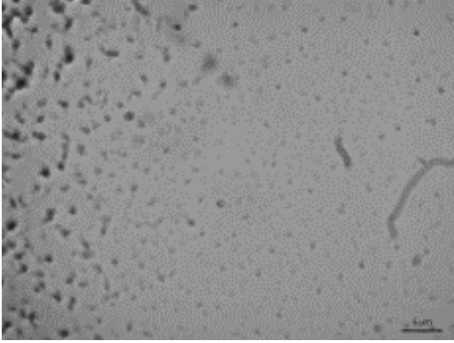
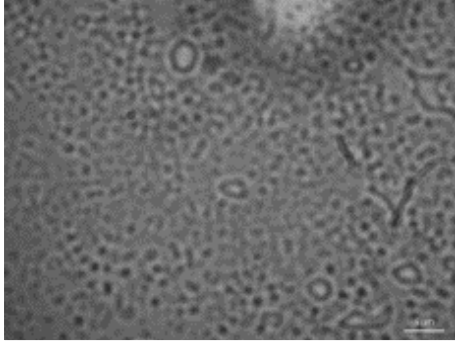
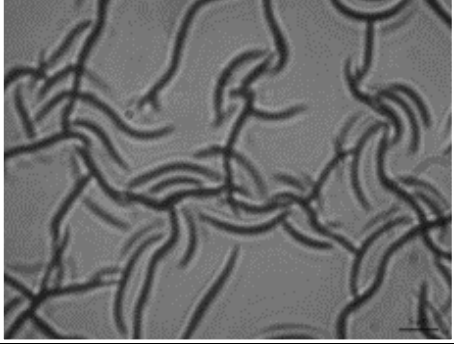


2. Efecto de la humedad relativa (%RH)

2.1. Depósitos al 10 % de humedad relativa

10 % RH	CS ₂	CS ₂ / THF
MCC		
ACel		
Cel _{TA}		
Cel _{TN}		



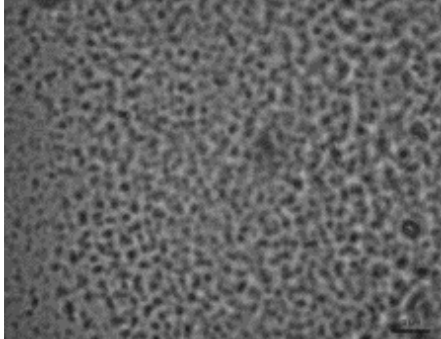
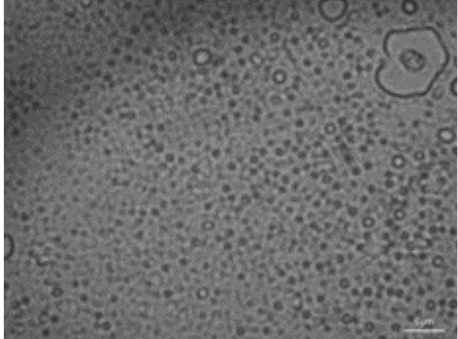
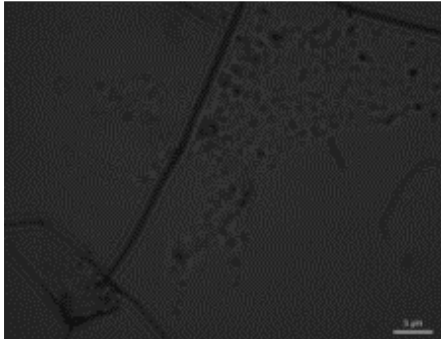
10 % RH	CS ₂	CS ₂ / THF
Cel _{TB}		
PS		-



2.2. Depósitos al 30 % de humedad relativa

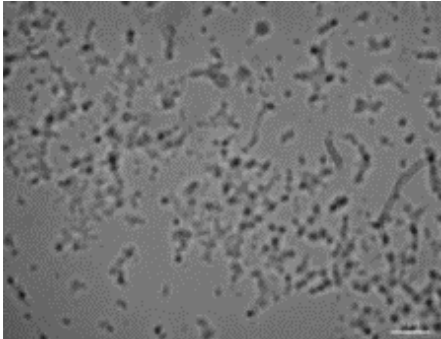
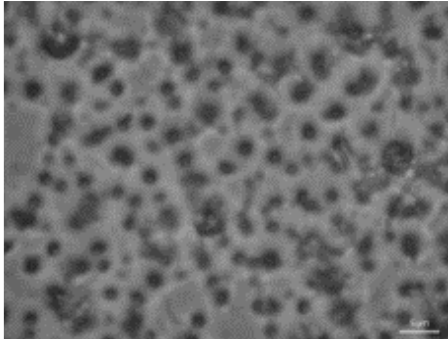
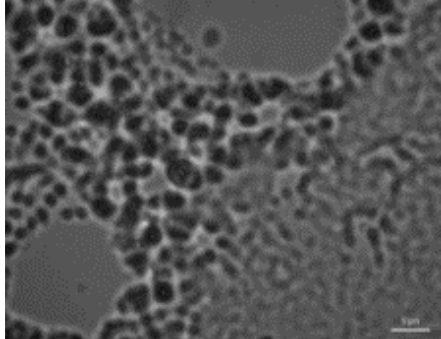
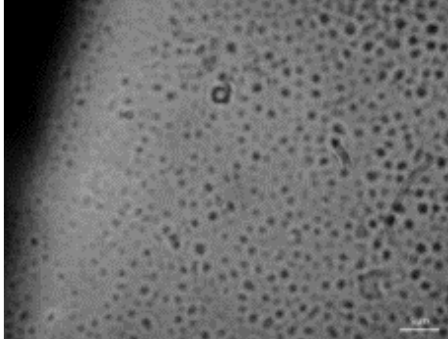
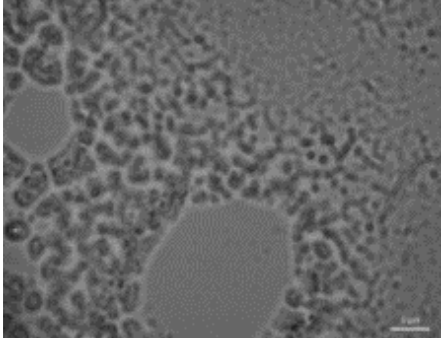
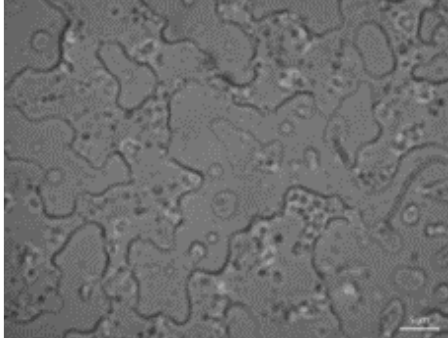
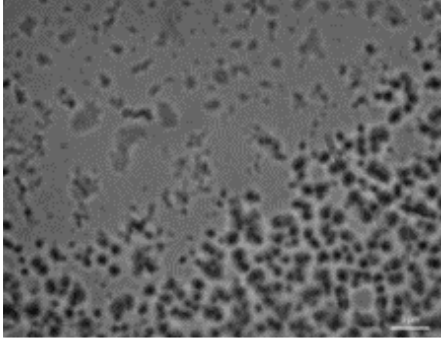
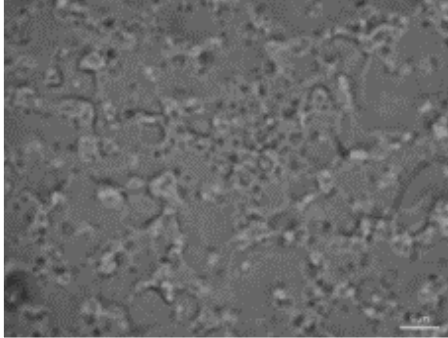
30 % RH	CS ₂	CS ₂ / THF
MCC		
ACel		
Cel _{TA}		
Cel _{TN}		



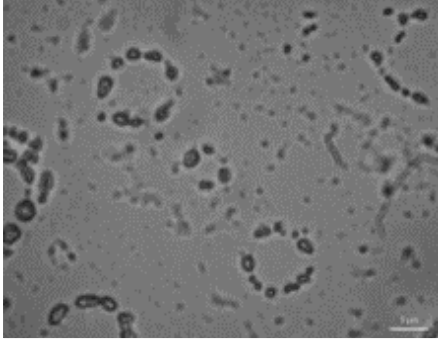
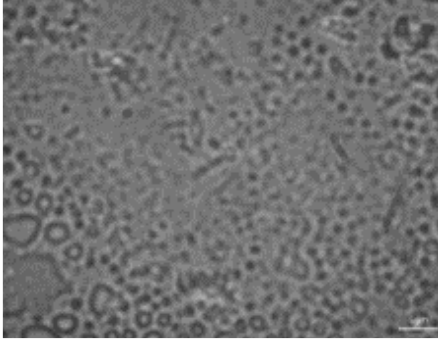
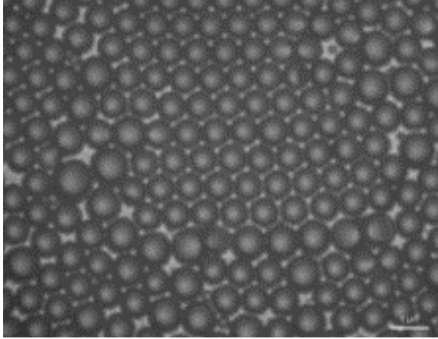
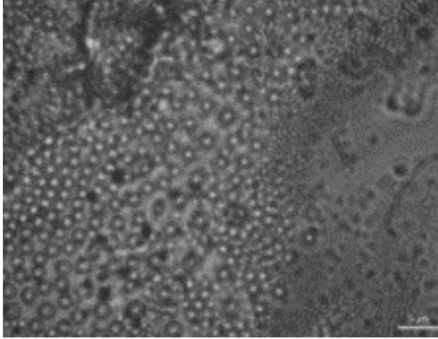
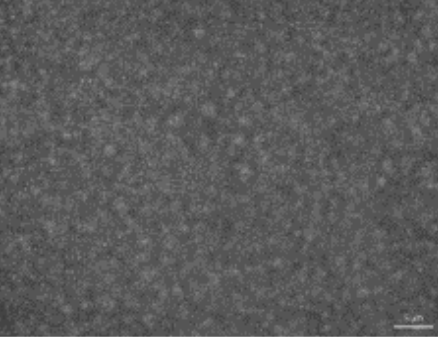
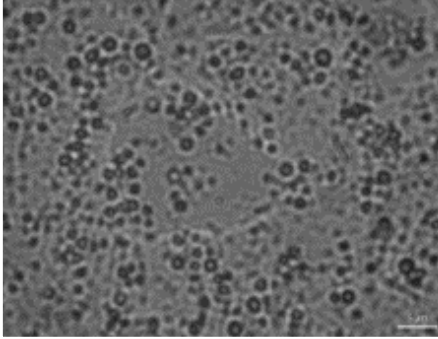
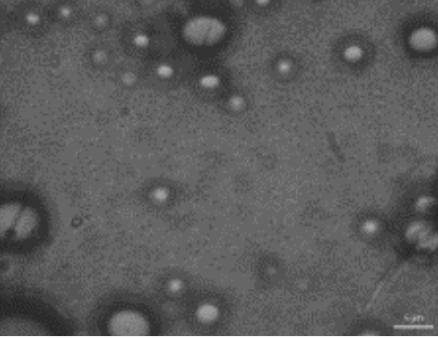
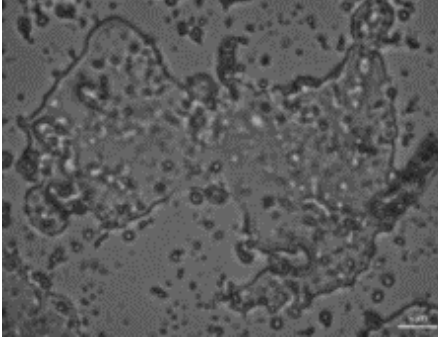
30 % RH	CS ₂	CS ₂ / THF
Cel _{TB}		
PS		-



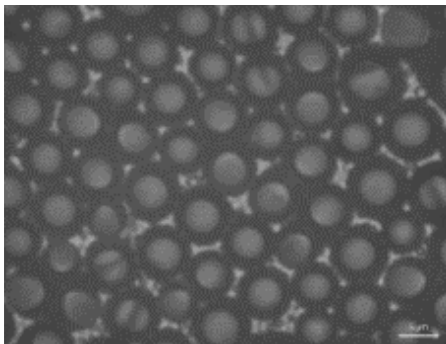
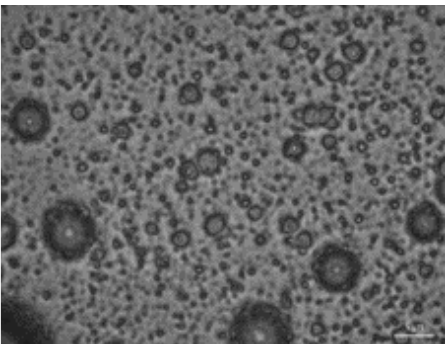
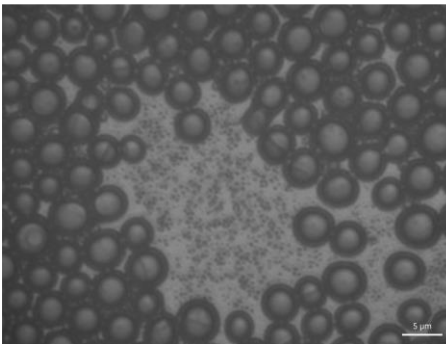
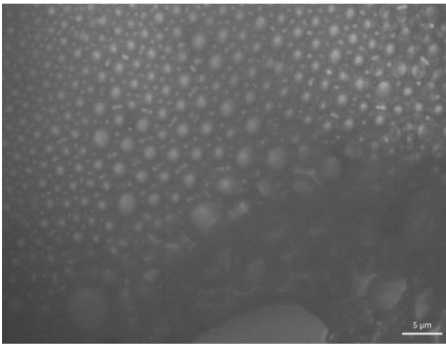
2.3. Depósitos al 60 % de humedad relativa

60 % RH	CS ₂	CS ₂ / THF
MCC		
ACel		
Cel _{TA}		
Cel _{TN}		



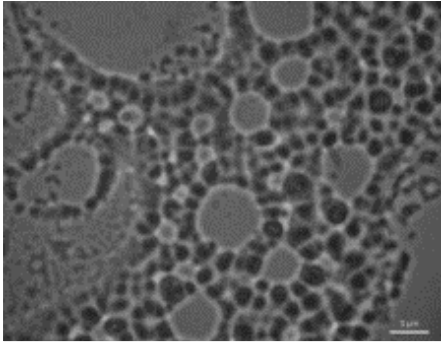
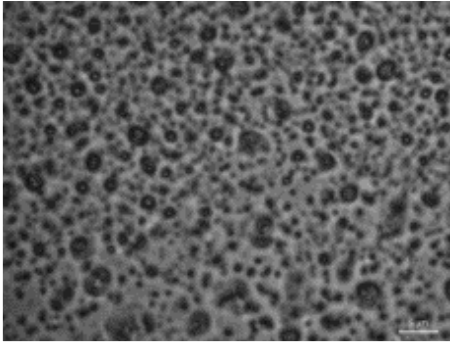
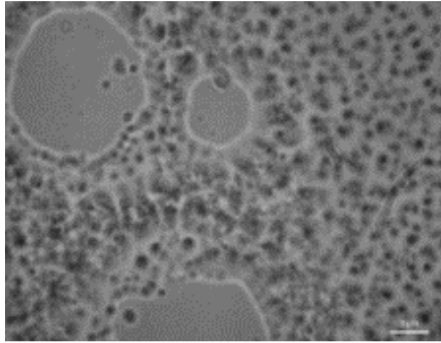
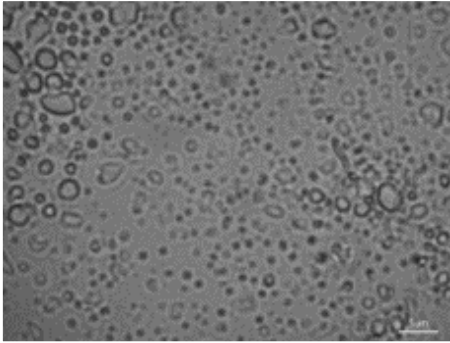
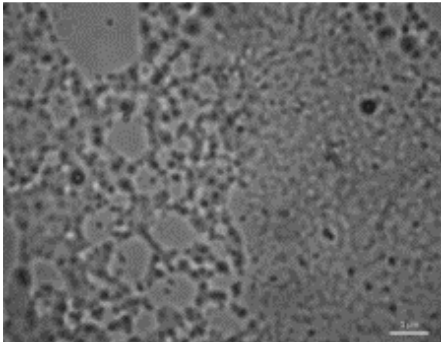
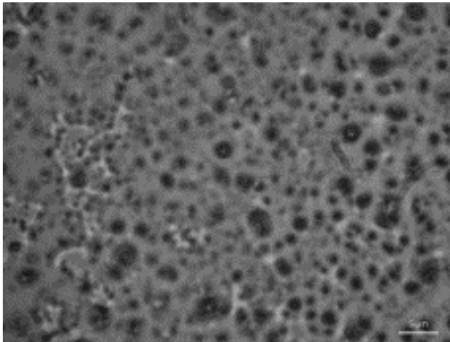
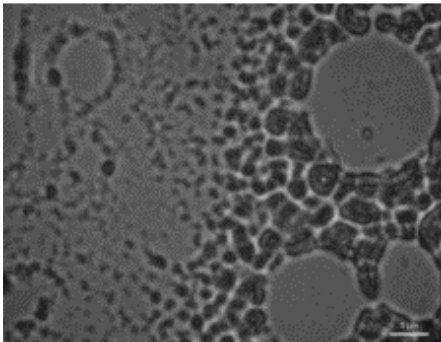
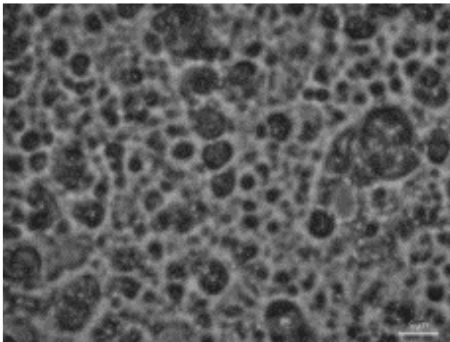
60 % RH	CS ₂	CS ₂ / THF
Cel _{TB}		
PS		
PS-MCC		
PS-Cel _{TB}		



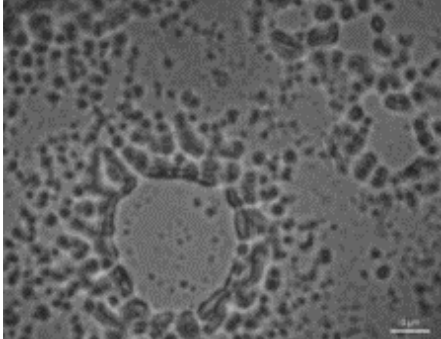
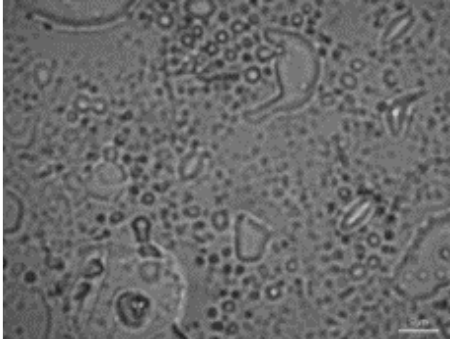
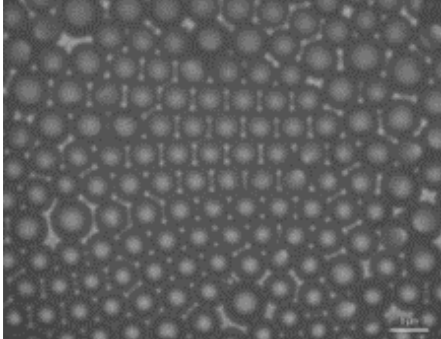
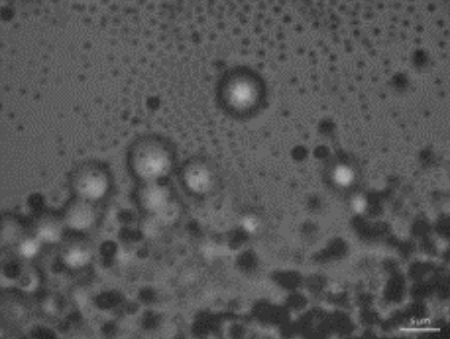
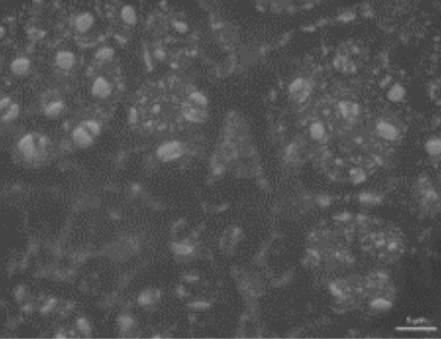
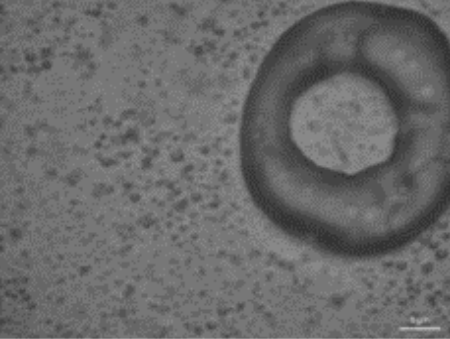
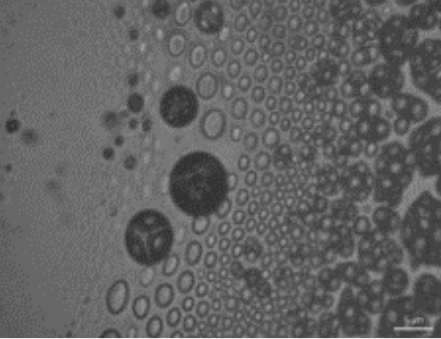
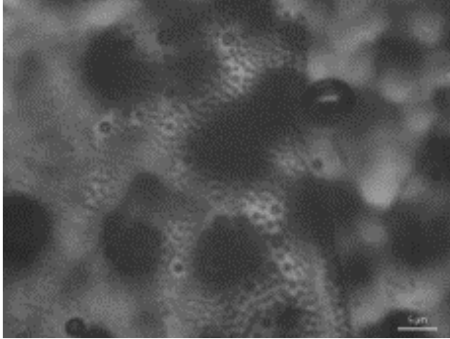
60 % RH	CS ₂	CS ₂ / THF
PS-ACel		
Co1		-
Co2		-



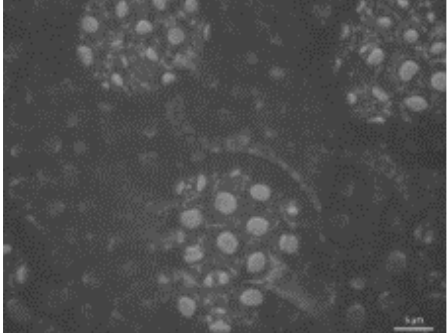
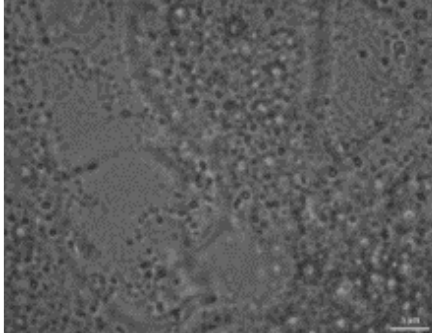
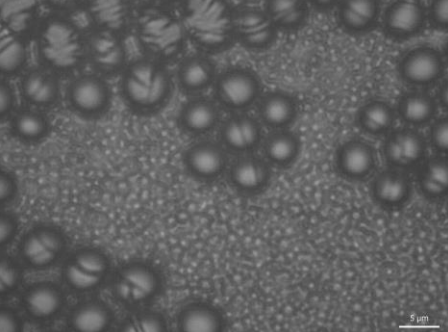
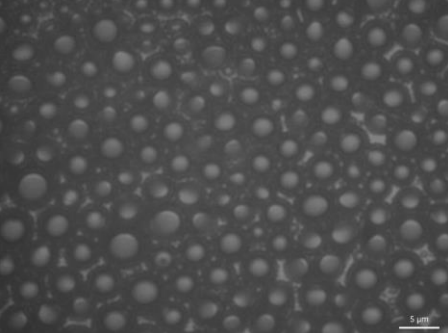
2.4. Depósitos al 90 % de humedad relativa

90 % RH	CS ₂	CS ₂ / THF
MCC		
ACel		
Cel _{TA}		
Cel _{TN}		



90 % RH	CS ₂	CS ₂ / THF
Cel _{TB}		
PS		
PS-MCC		
PS-Cel _{TB}		



90 % RH	CS ₂	CS ₂ / THF
PS-ACel		
Co1		-
Co2		-

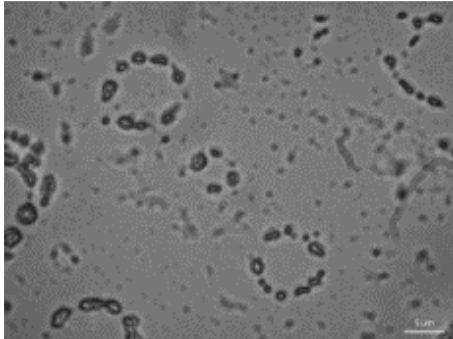
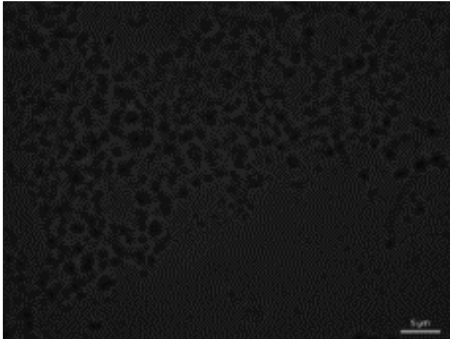
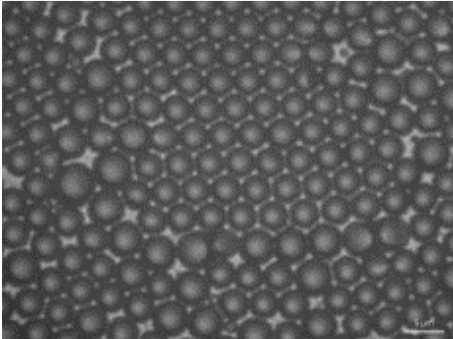
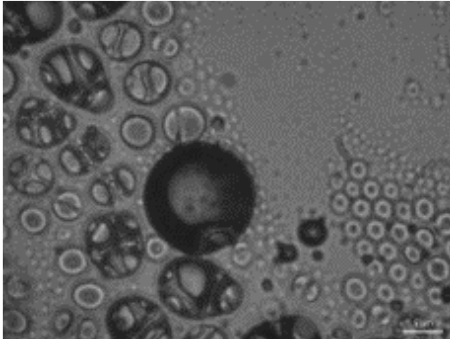
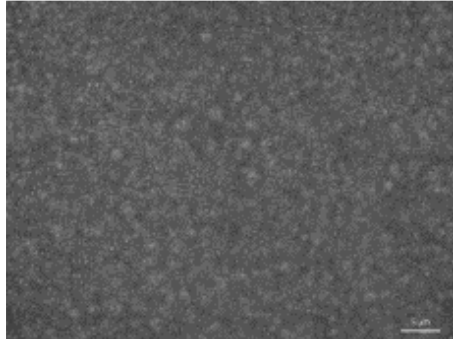
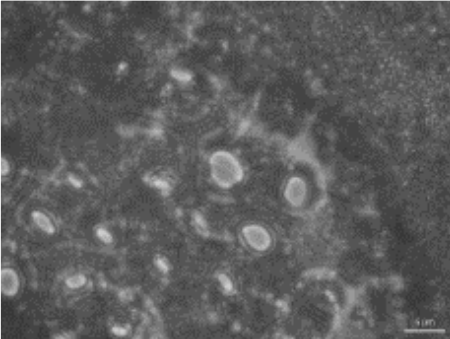
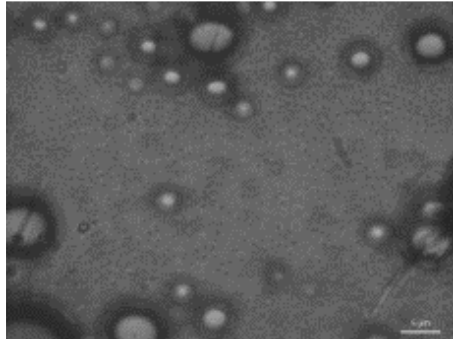
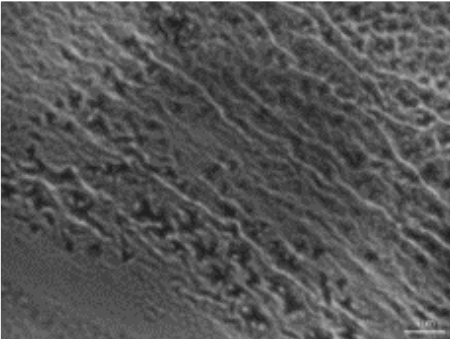


3. Efecto del aire

3.1. Depósitos al 60 % de humedad relativa en CS₂

60 % RH	Sin aire	Con aire
MCC		
ACel		
Cel _{TA}		
Cel _{TN}		



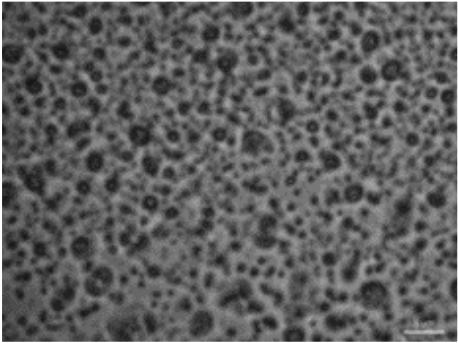
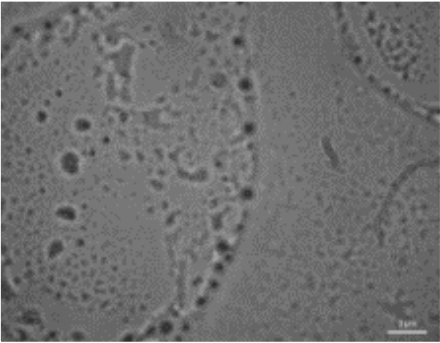
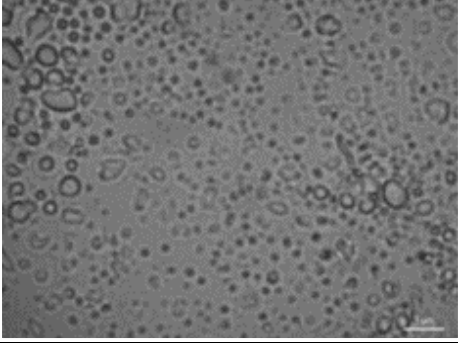
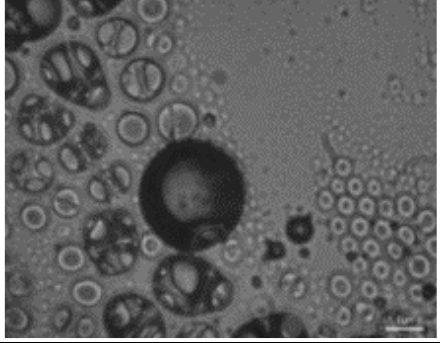
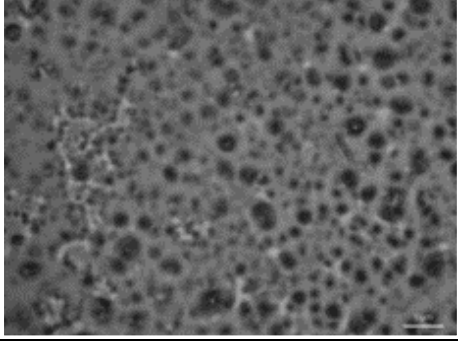
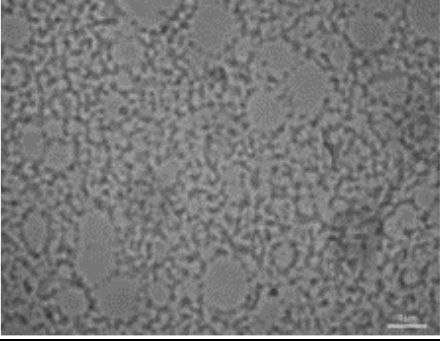
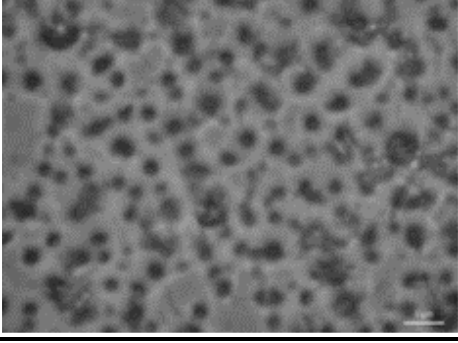
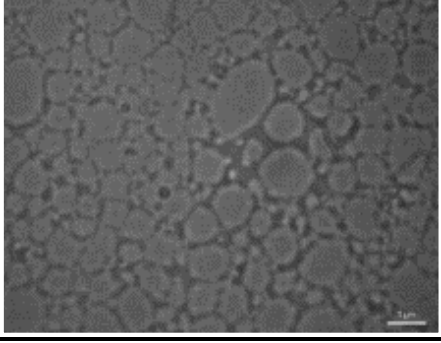
60 % RH	Sin aire	Con aire
Cel _{TB}		
PS		
PS-MCC		
PS-Cel _{TB}		



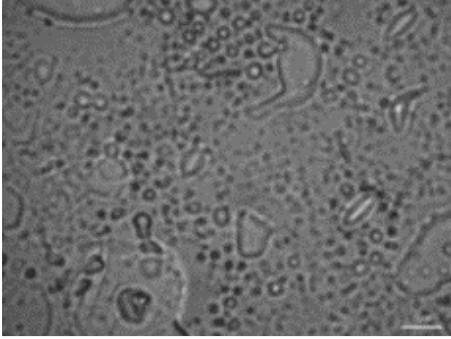
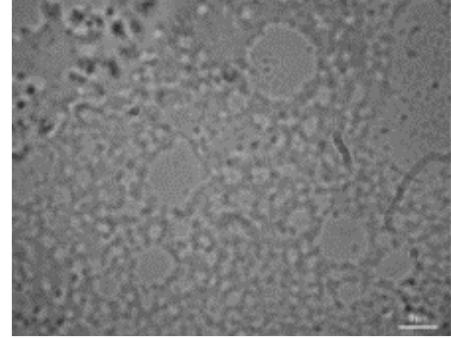
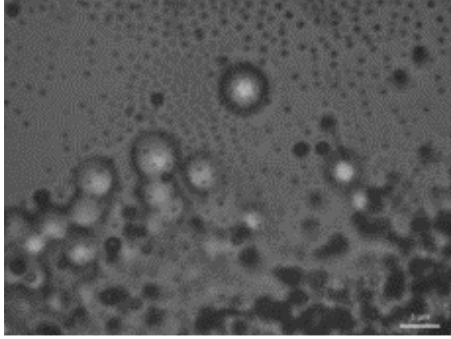
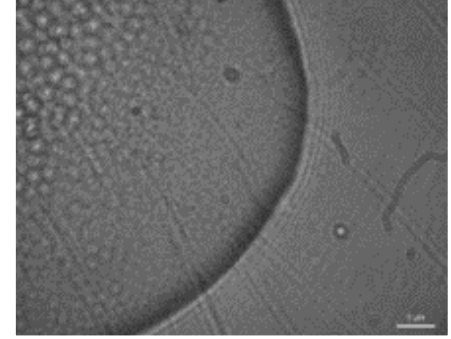
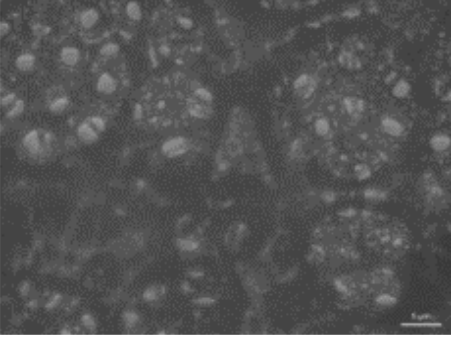
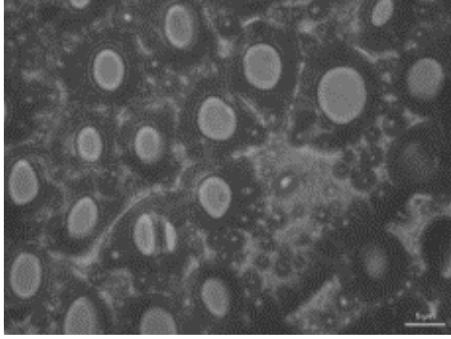
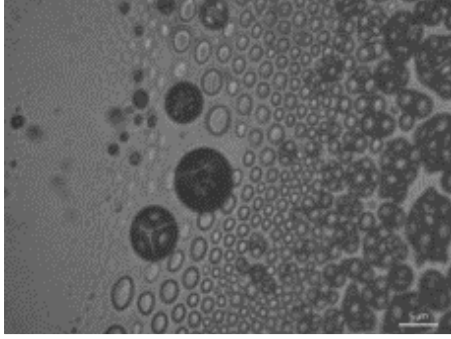
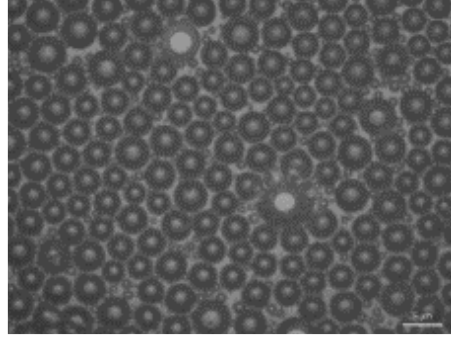
60 % RH	Sin aire	Con aire
PS-ACel		
Co1		
Co2		



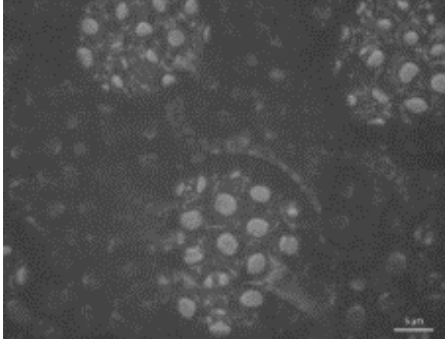
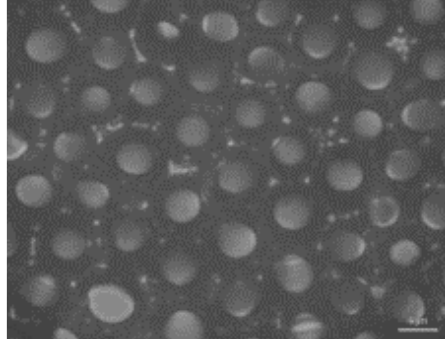
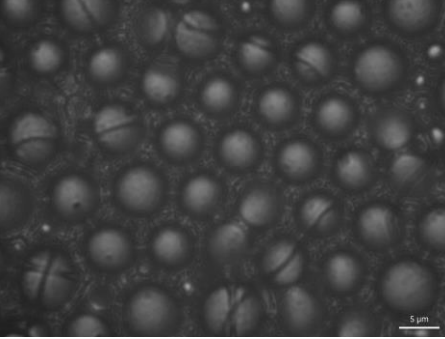
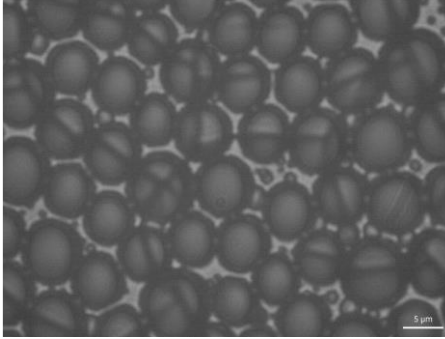
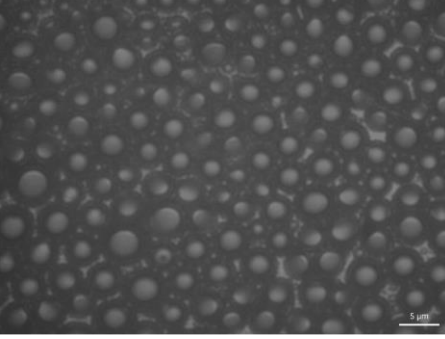
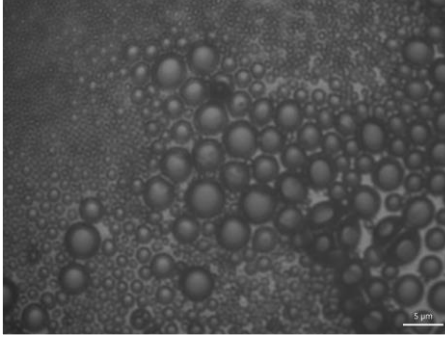
3.2. Depósitos al 90 % de humedad relativa en CS₂

90 % RH	Sin aire	Con aire
MCC		
ACel		
Cel _{TA}		
Cel _{TN}		



90 % RH	Sin aire	Con aire
Cel _{TB}		
PS		
PS-MCC		
PS-Cel _{TB}		

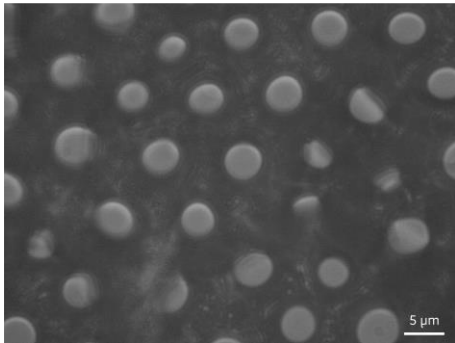
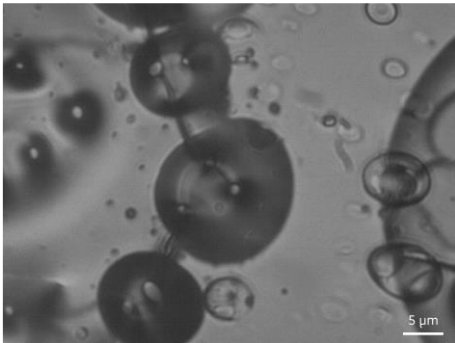
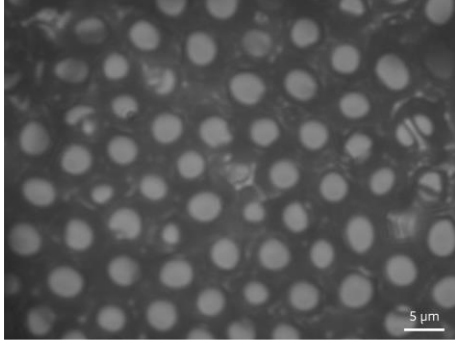
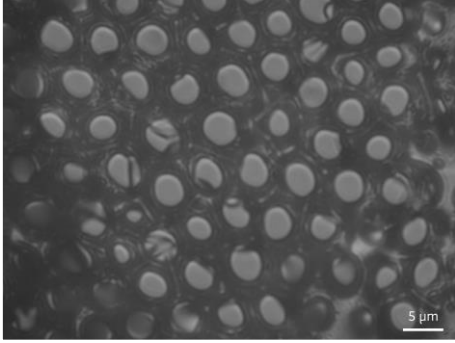
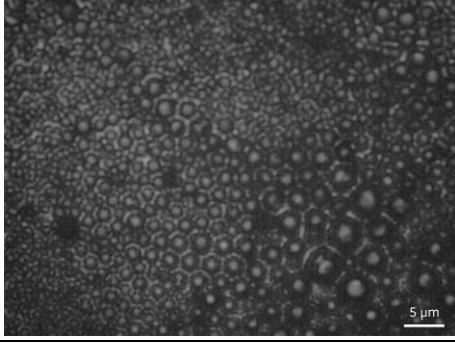
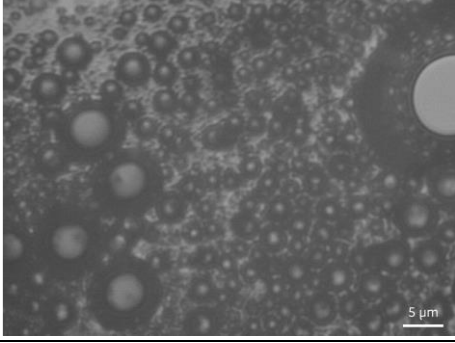
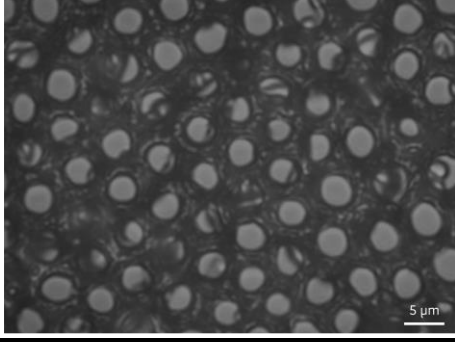
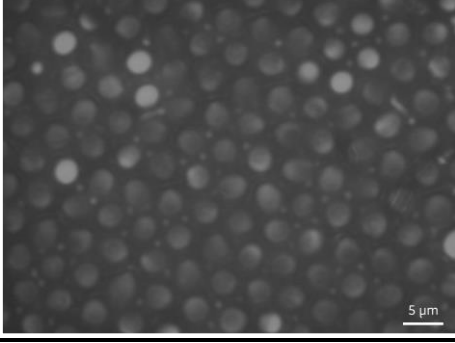


90 % RH	Sin aire	Con aire
PS-ACel		
Co1		
Co2		

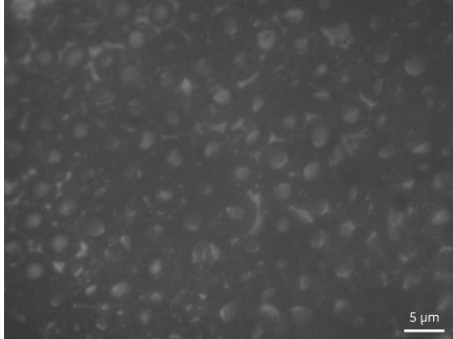
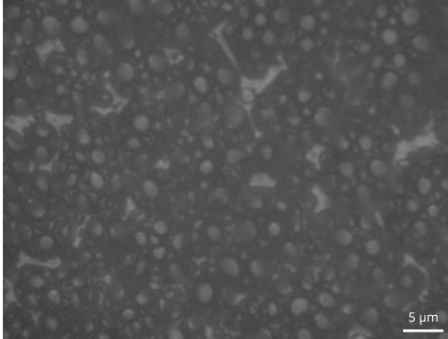
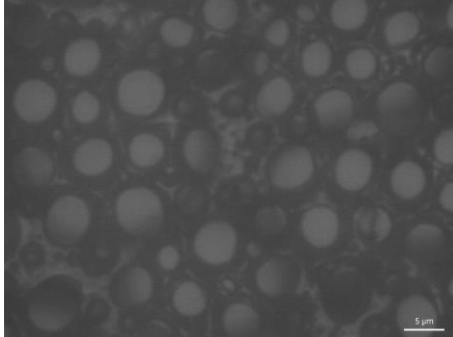
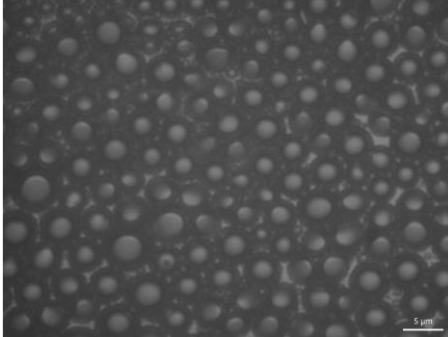


4. Efecto de la superficie

4.1. Depósitos al 90 % de humedad relativa en CS₂ sin aire

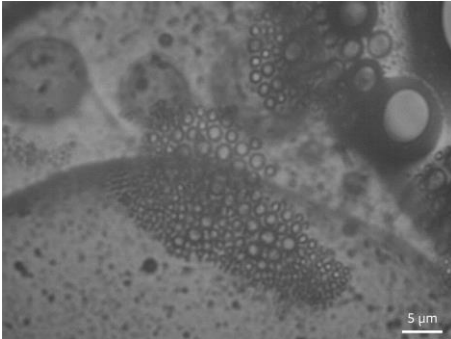
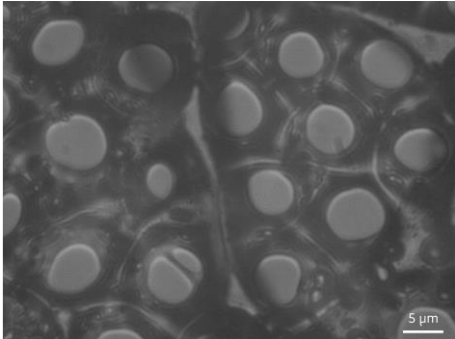
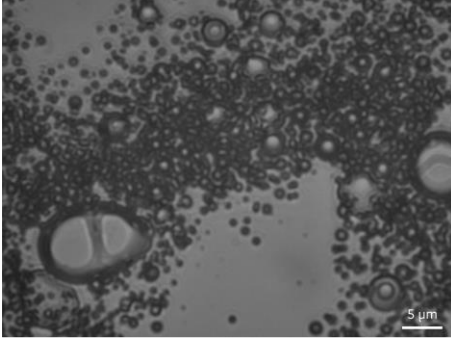
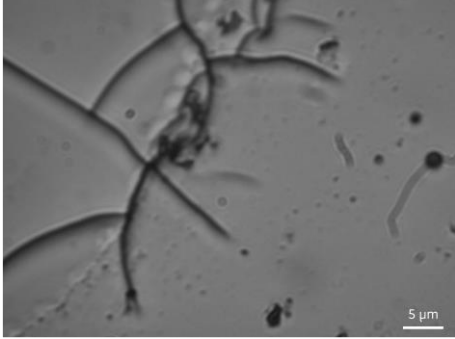
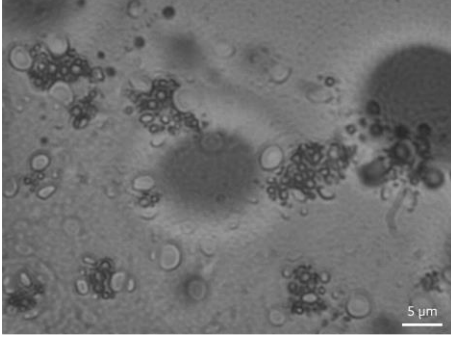
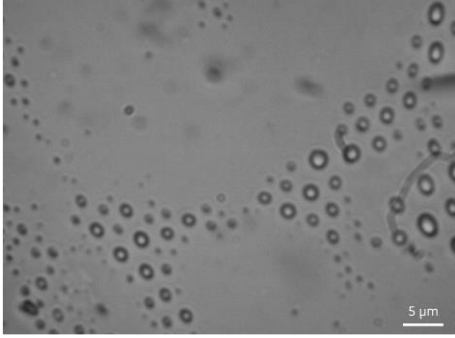
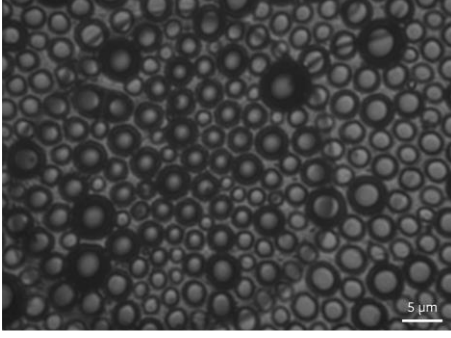
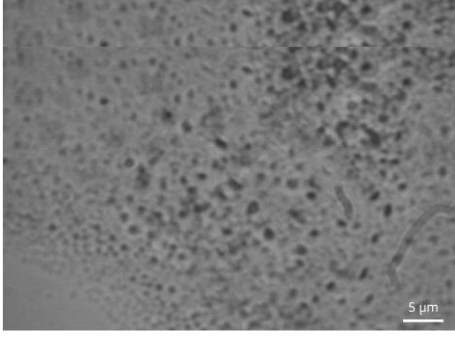
90 % RH	Superficie húmeda	Superficie seca
PS		
PS-MCC		
PS-Cel _{TB}		
PS-ACel		



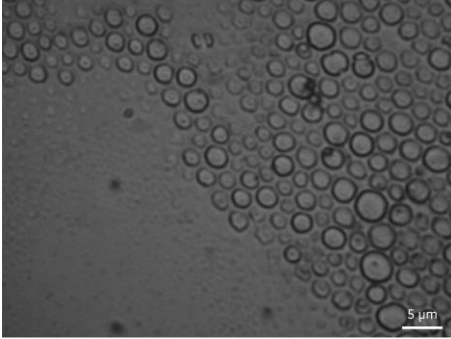
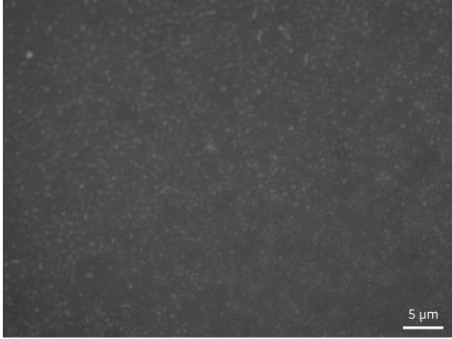
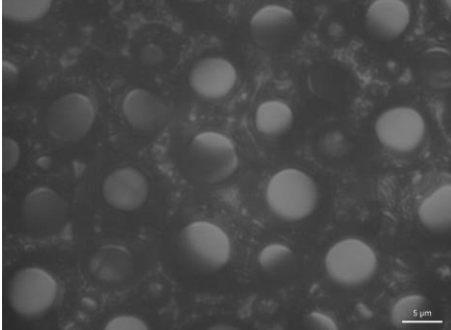
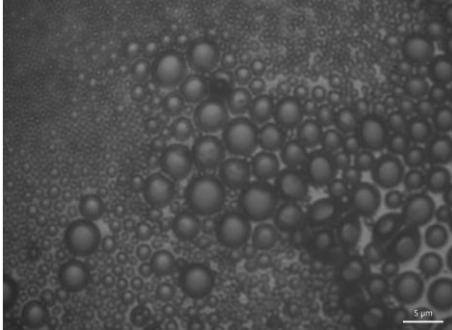
90 % RH	Superficie húmeda	Superficie seca
Co1		
Co2		



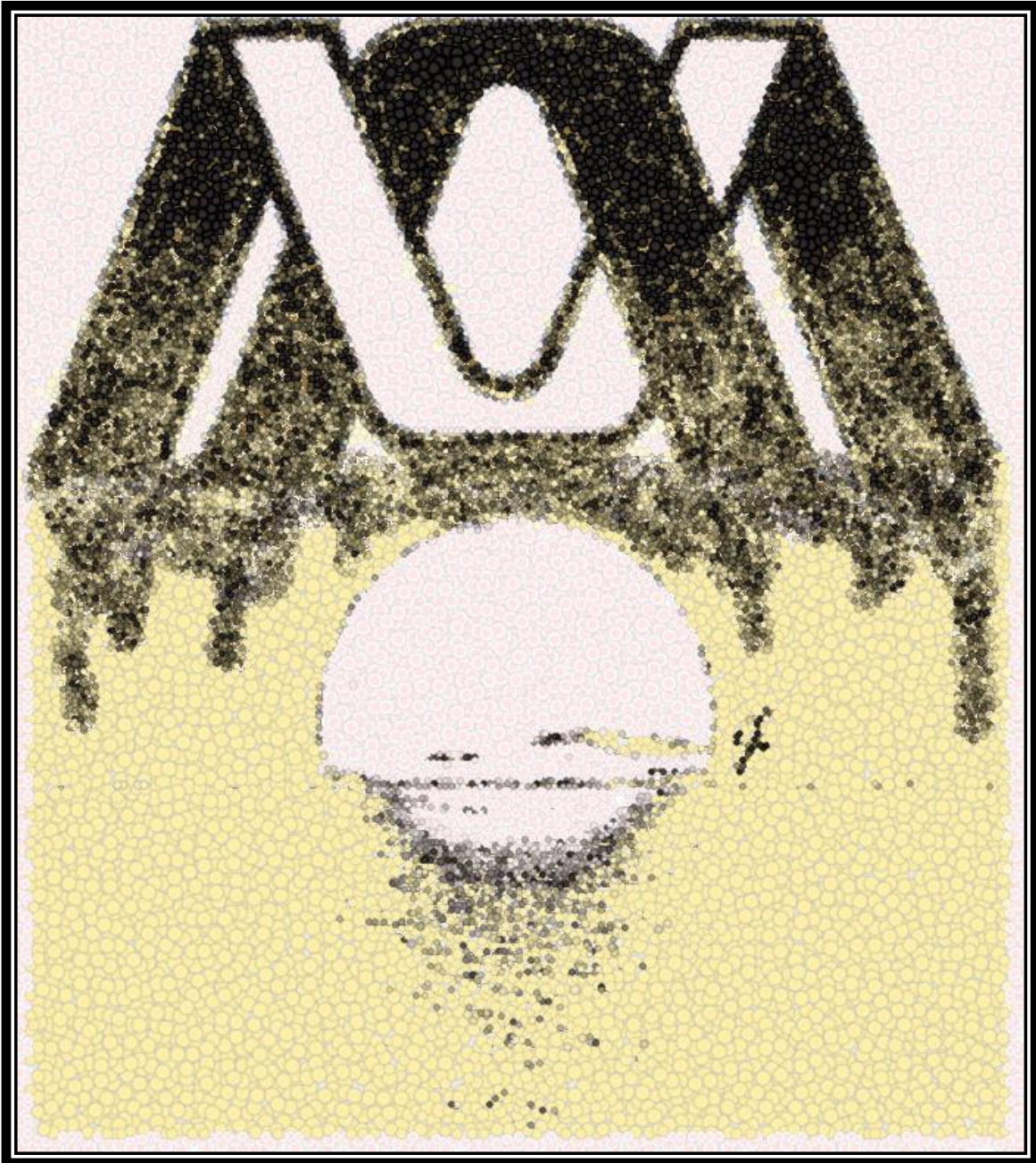
4.2. Depósitos al 90 % de humedad relativa en CS₂ con aire

90 % RH	Superficie húmeda	Superficie seca
PS		
PS-MCC		
PS-Cel _{TB}		
PS-ACel		



90 % RH	Superficie húmeda	Superficie seca
Co1		
Co2		

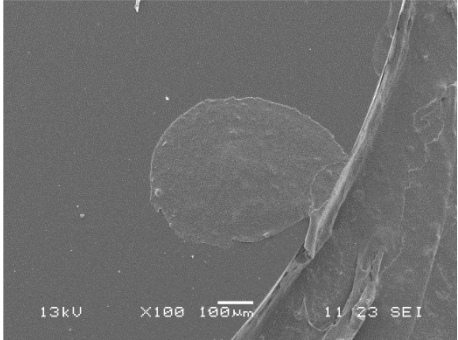
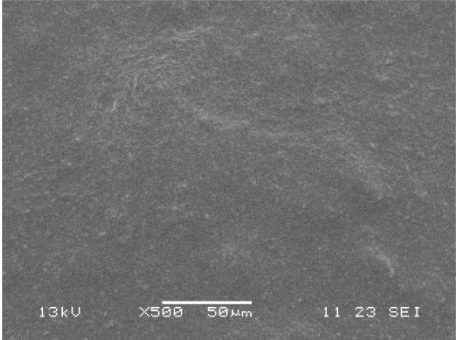
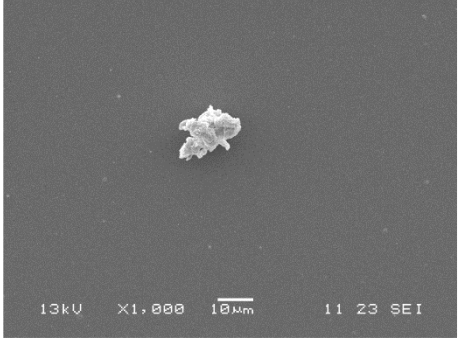
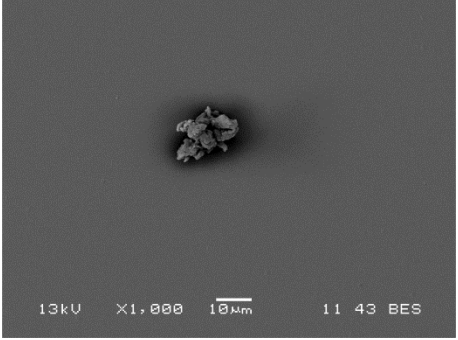
Anexo 6



Microscopía Electrónica de Barrido

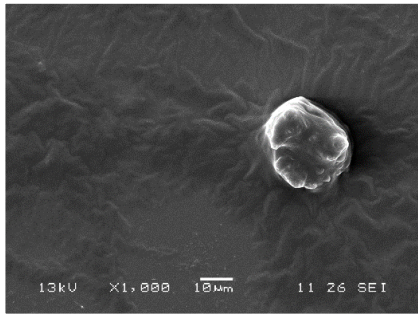
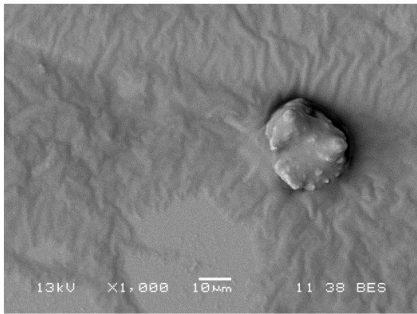
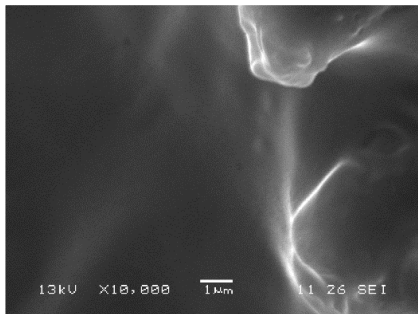
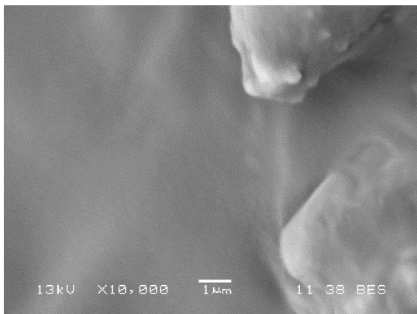


1. Celulosa Microcristalina (MCC)

MCC	100x SEI	500x SEI	
90 % RH CS ₂ Sin aire			
MCC	SEI	1000x	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire			

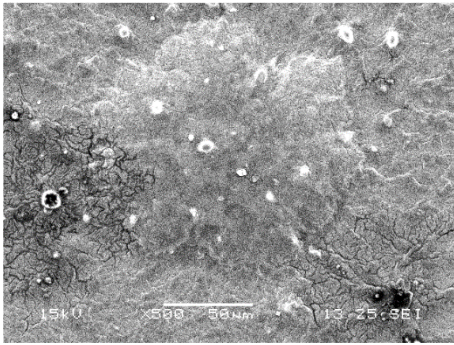
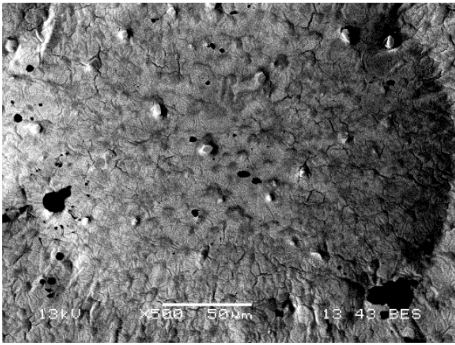
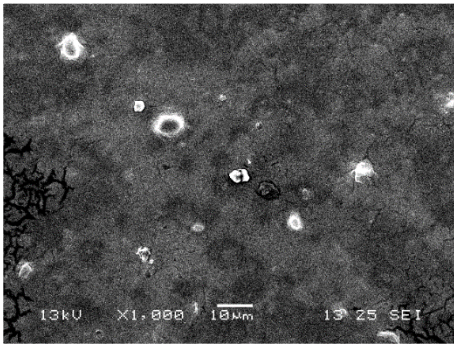
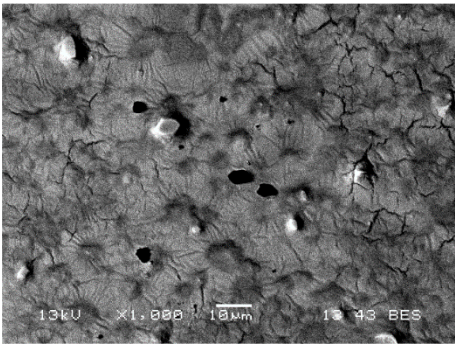
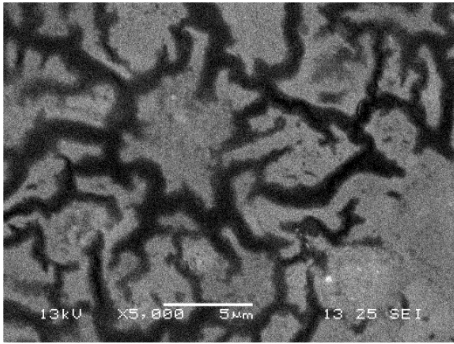
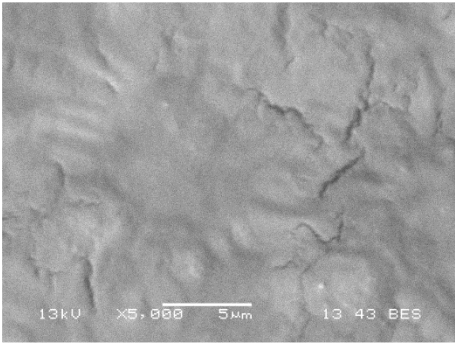


2. Acetato de Celulosa (ACel)

ACel	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire		
ACel	10000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire		



3. Celulosa tratamiento ácido (Cel_{TA})

Cel _{TA}	500x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire		
Cel _{TA}	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire		
Cel _{TA}	5000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire		

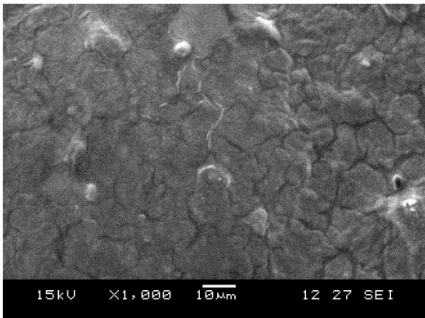
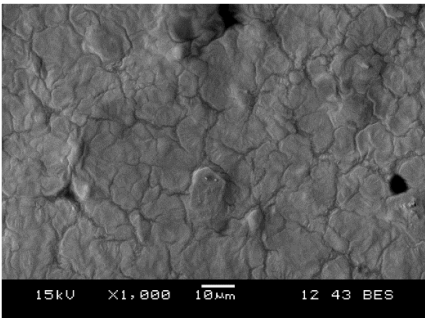
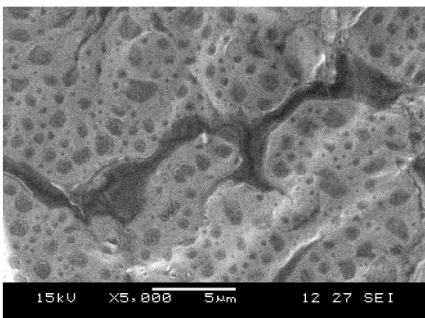
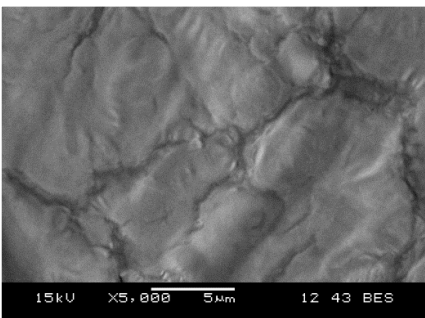
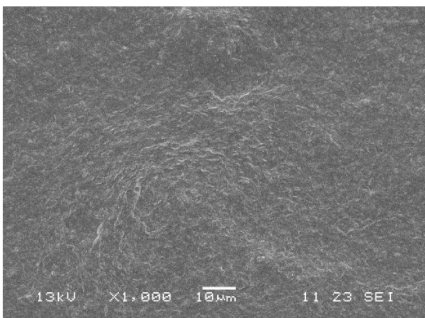
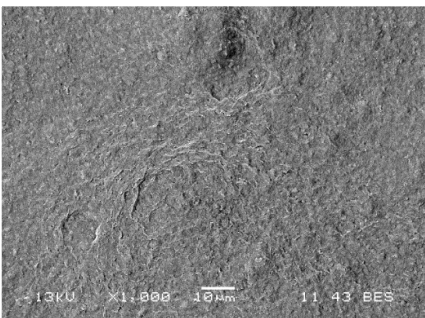


4. Celulosa tratamiento neutro (Cel_{TN})

Cel _{TN}	1000x SEI	
<p>90 % RH CS₂ Sin aire</p>		
Cel _{TN}	10000x SEI	10000x BES
<p>90 % RH CS₂ Sin aire</p>		

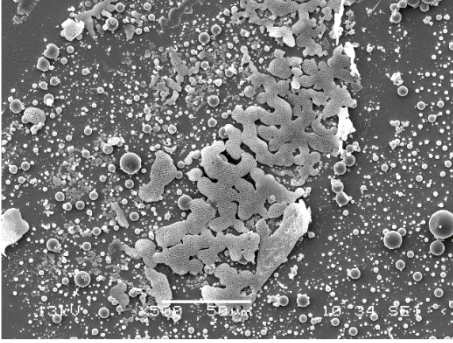
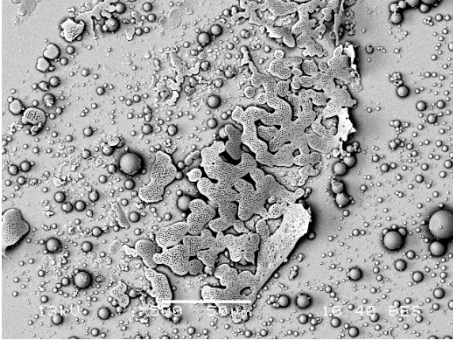
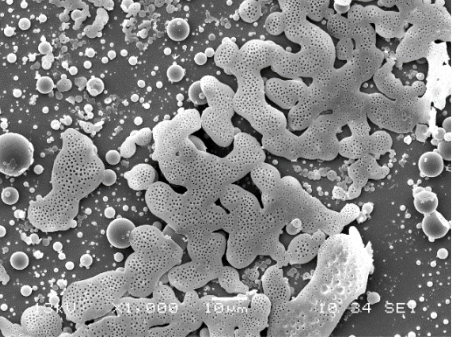
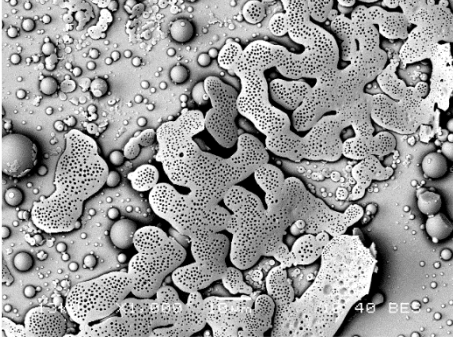
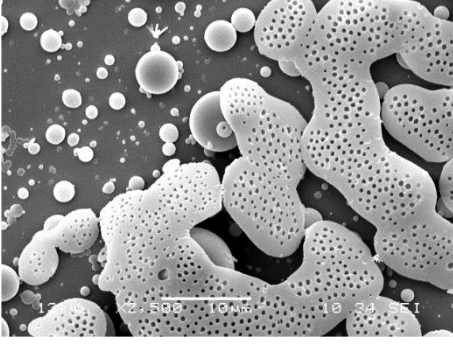
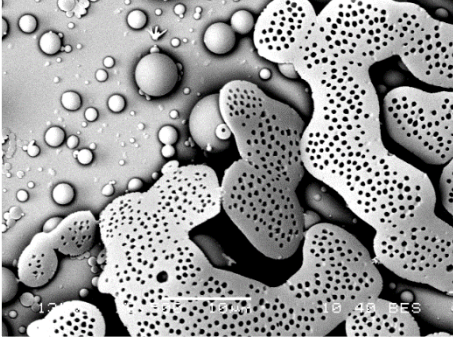


5. Celulosa tratamiento Básico (Cel_{TB})

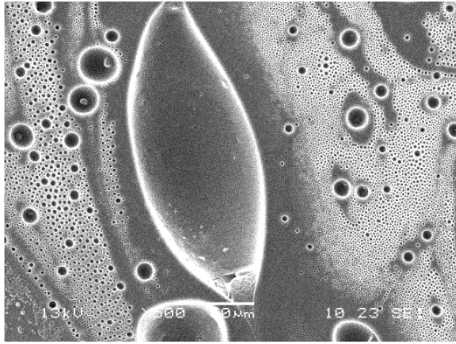
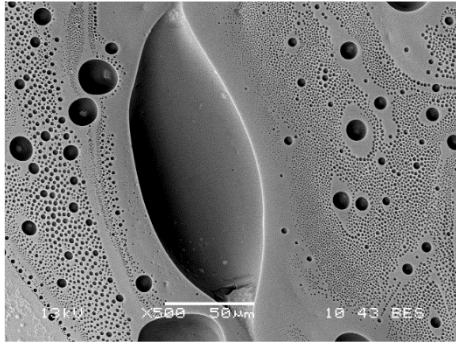
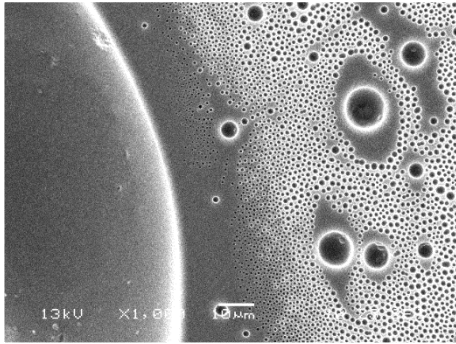
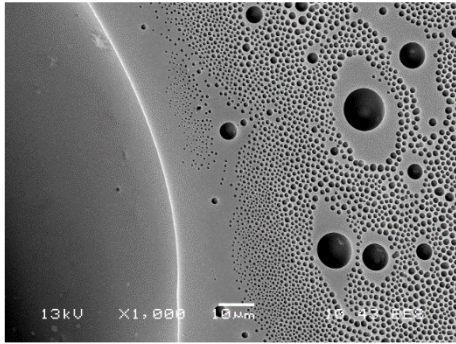
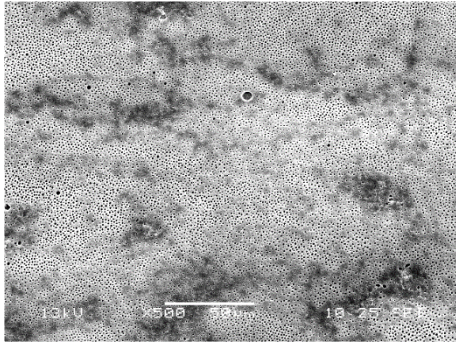
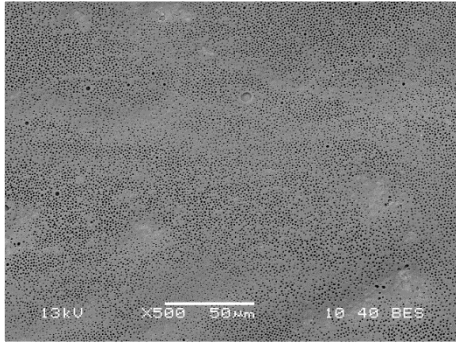
Cel _{TB}	1000x	
	SEI	BES
60 % RH CS ₂ Sin aire		
Cel _{TB}	5000x	
	SEI	BES
60 % RH CS ₂ Sin aire		
Cel _{TB}	500x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire		



6. Poliestireno (PS)

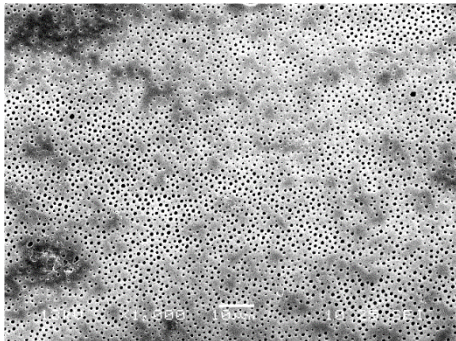
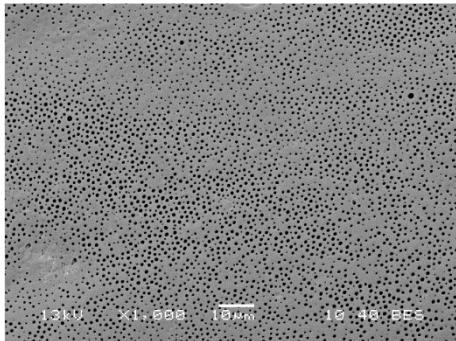
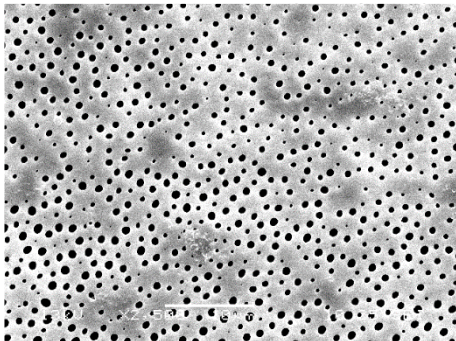
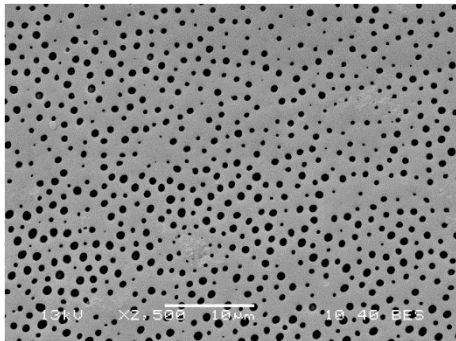
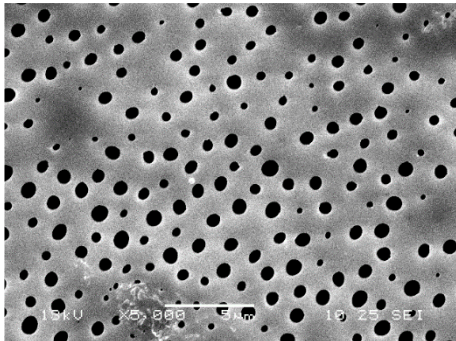
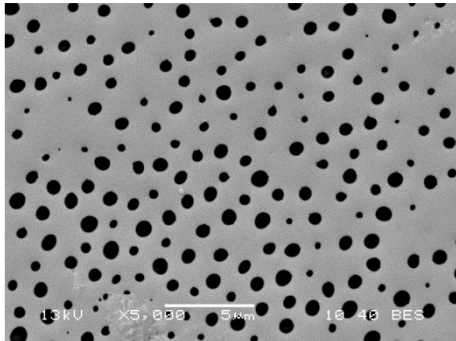
PS	500x	
	SEI	BES
90 % RH THF Sin aire		
PS	1000x	
	SEI	BES
90 % RH THF Sin aire		
PS	2500x	
	SEI	BES
90 % RH THF Sin aire		



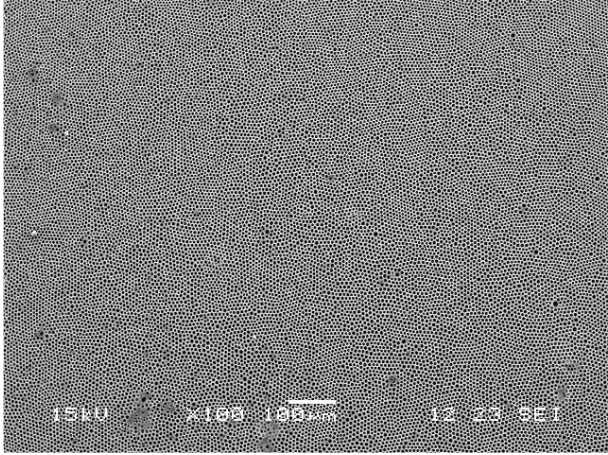
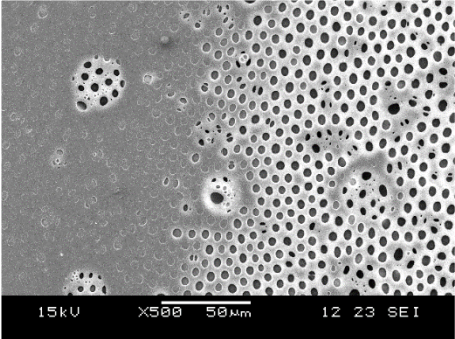
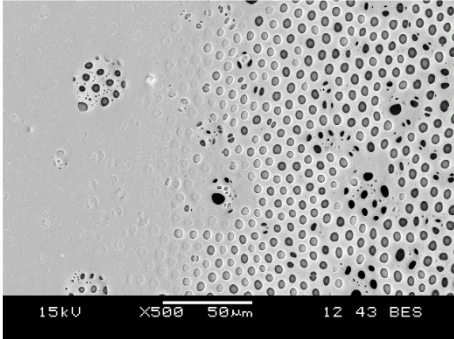
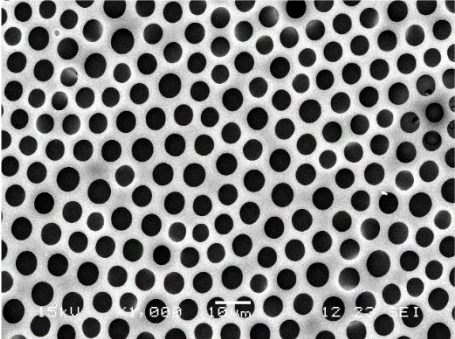
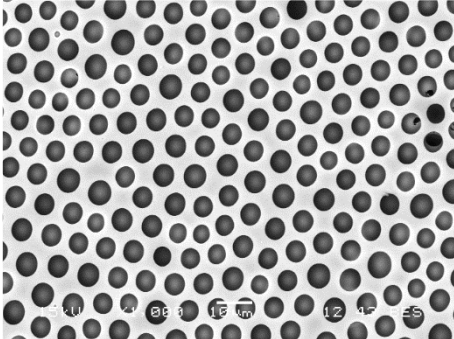
PS	500x	
	SEI	BES
60 % RH CS ₂ /THF Sin aire		
PS	1000x	
	SEI	BES
60 % RH CS ₂ /THF Sin aire		
PS	500x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ /THF Sin aire		



Anexo 6

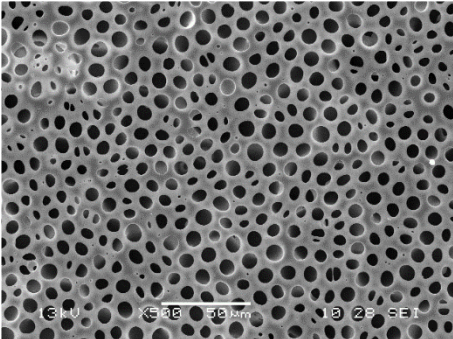
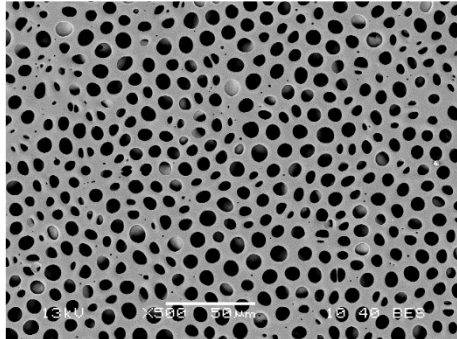
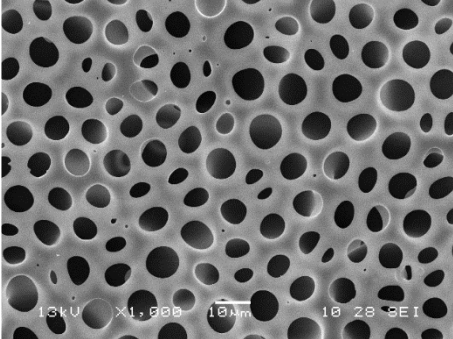
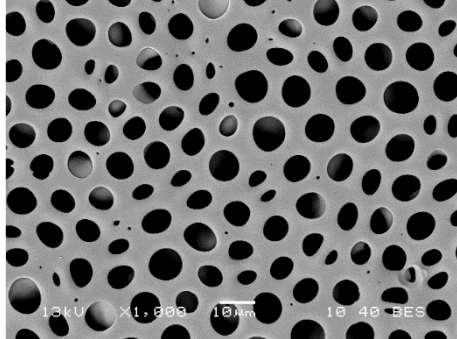
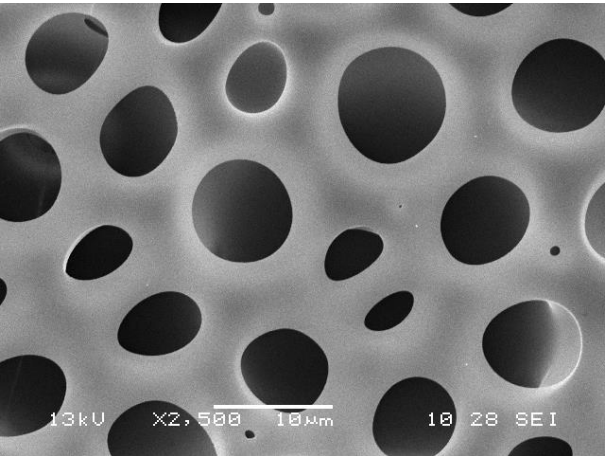
PS	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ /THF Sin aire		
PS	2500x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ /THF Sin aire		
PS	5000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ /THF Sin aire		



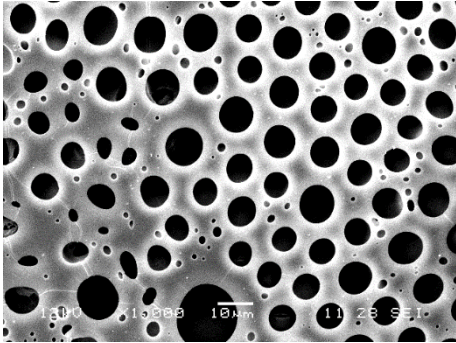
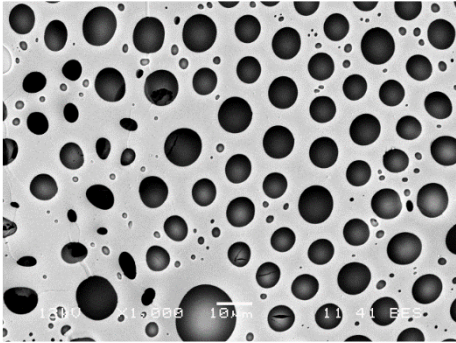
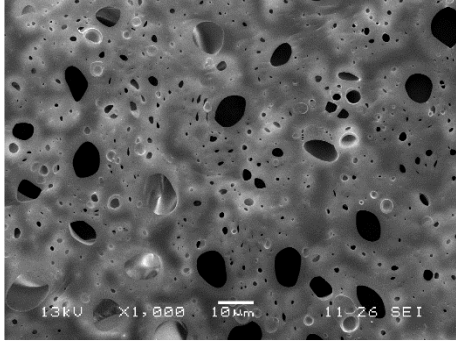
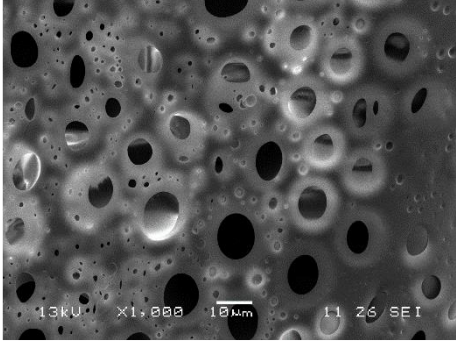
PS	100x SEI	
60 % RH CS ₂ Sin aire		
PS	500x	
60 % RH CS ₂ Sin aire		
PS	1000x	
60 % RH CS ₂ Sin aire		



Anexo 6

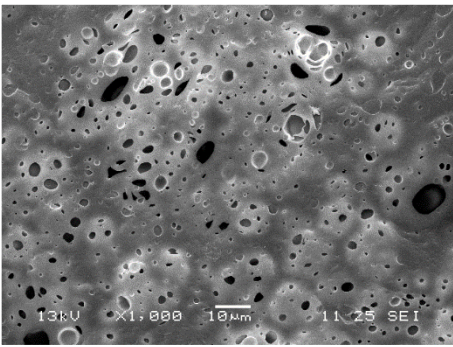
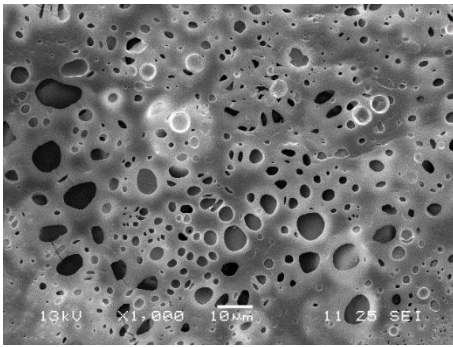
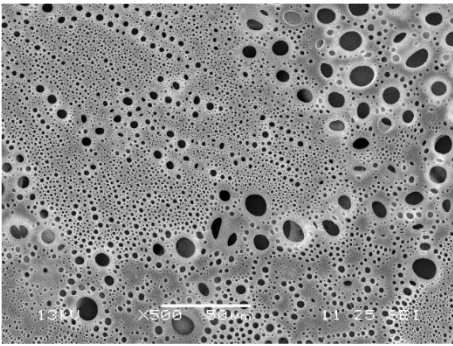
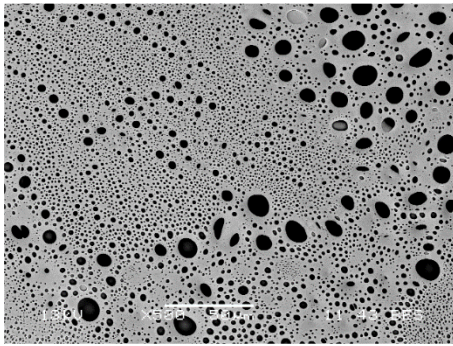
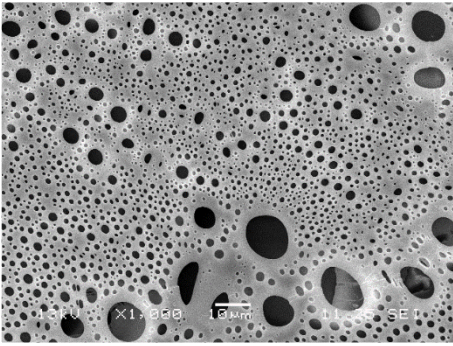
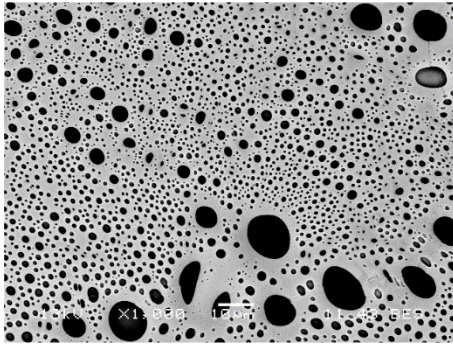
PS	500x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire		
PS	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire		
PS	2500x	
	SEI	
90 % RH CS ₂ Con aire		



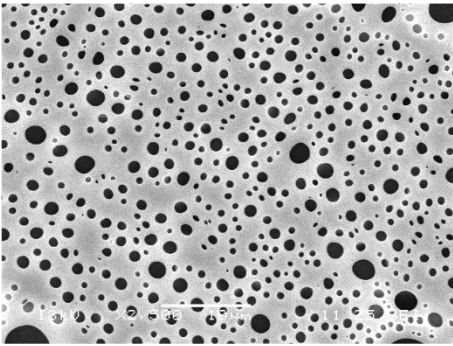
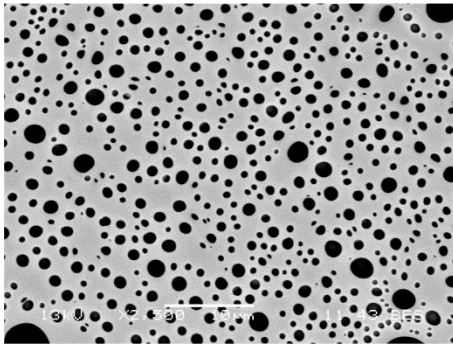
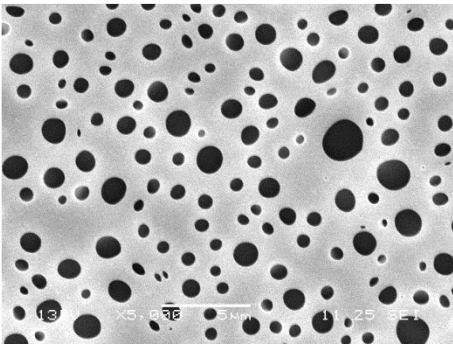
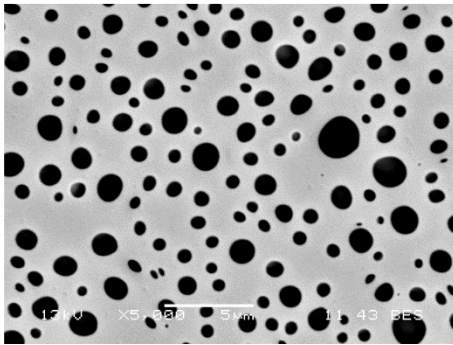
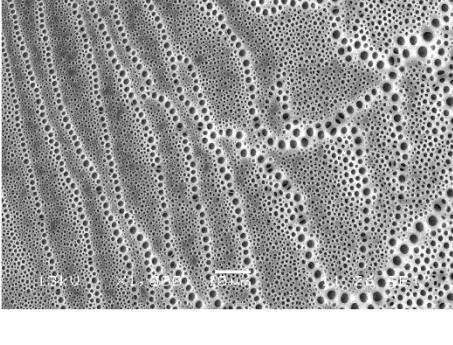
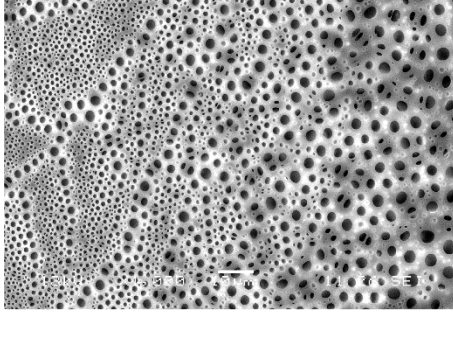
PS	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. Seca		
PS	1000x	
	SEI	SEI
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. hidratada		



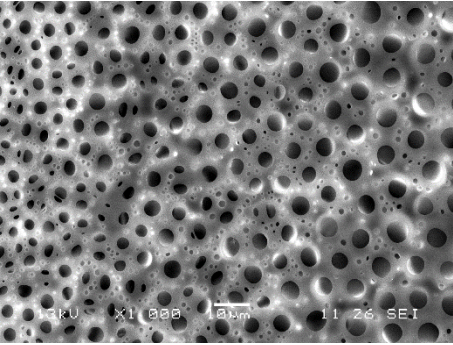
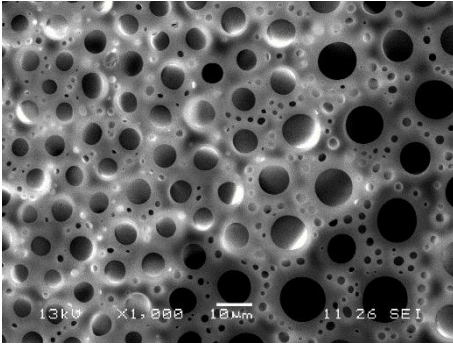
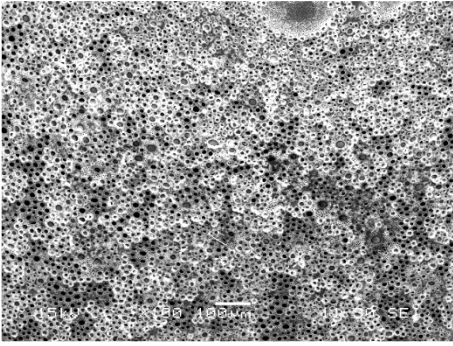
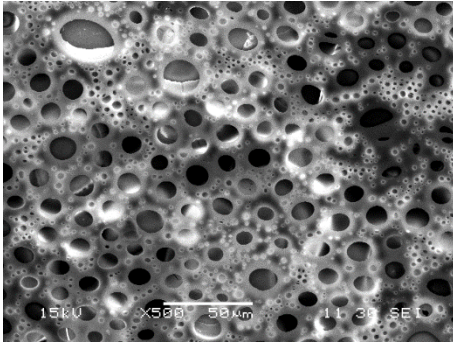
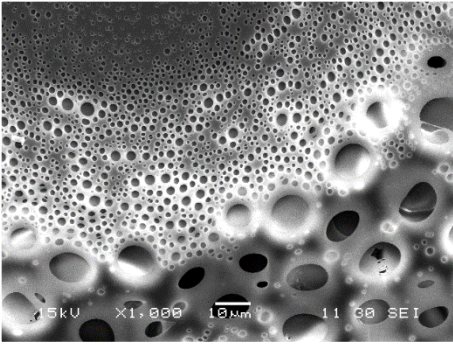
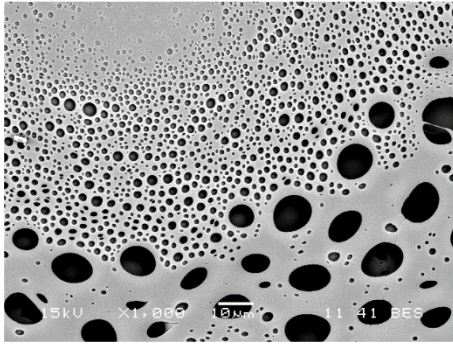
7. Poliestireno - Celulosa Microcristalina (PS-MCC)

PS-MCC	1000x	
	SEI	SEI
60 % RH CS ₂ Con aire		
PS-MCC	500x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		
PS-MCC	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		



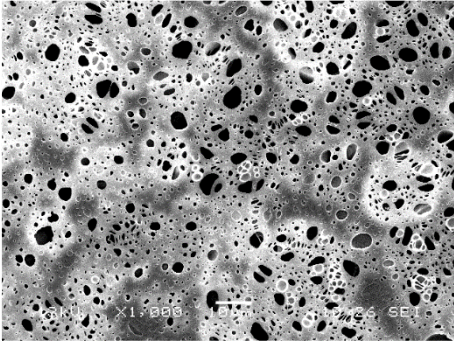
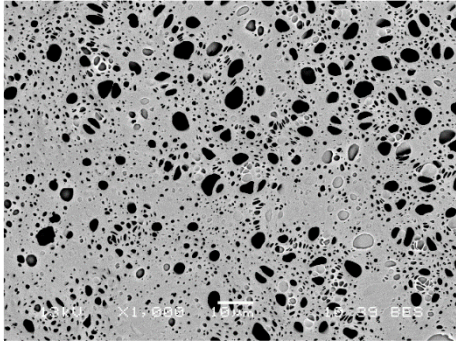
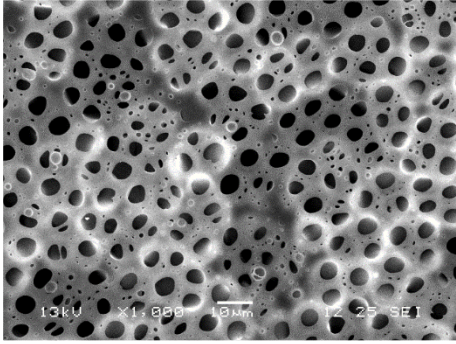
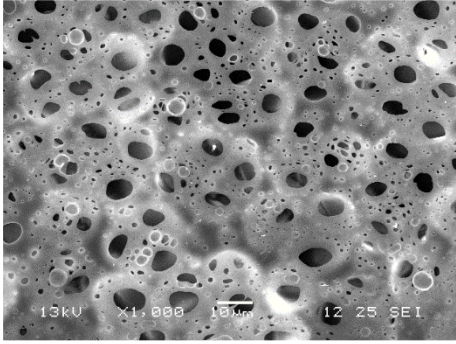
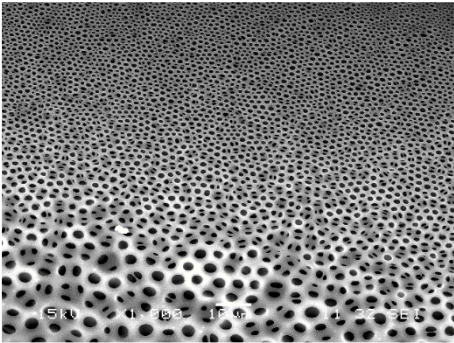
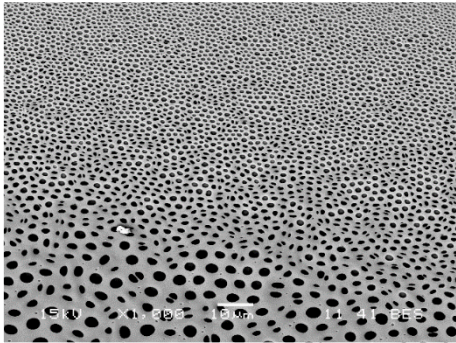
PS-MCC	1000x	
	SEI	SEI
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		
PS-MCC	5000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		
PS-MCC	1000x	
	SEI	SEI
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		



PS-MCC		1000x SEI	
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda			
PS-MCC		100x SEI	500x SEI
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. seca			
PS-MCC		1000x SEI	
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. seca			

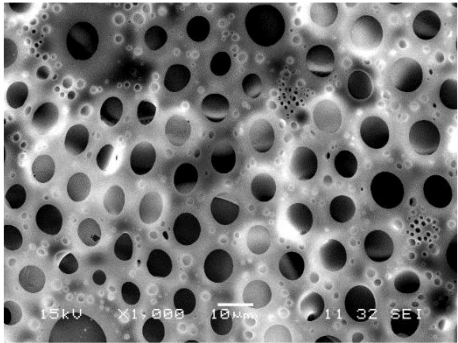
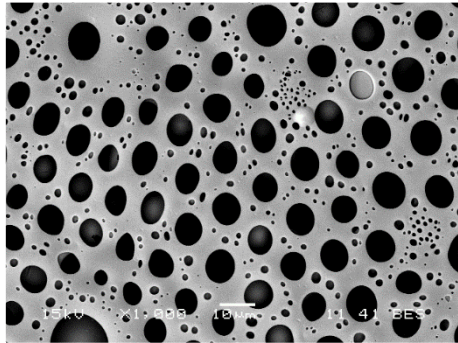
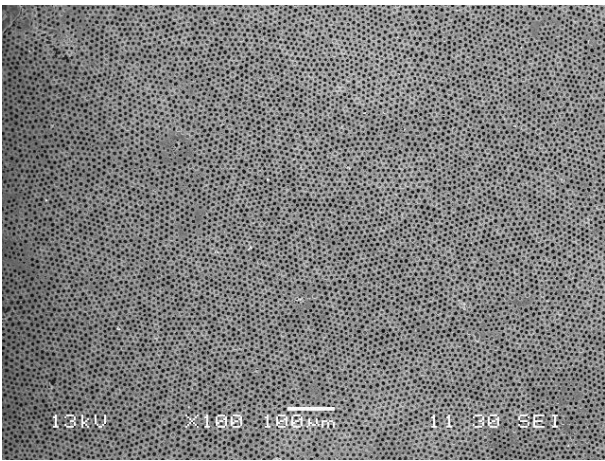
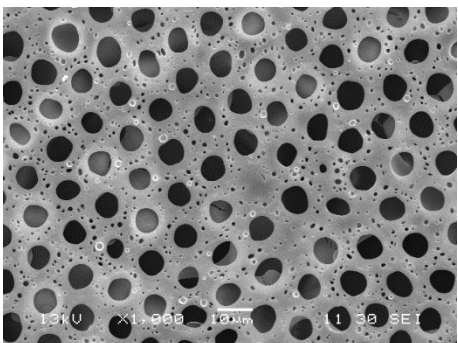
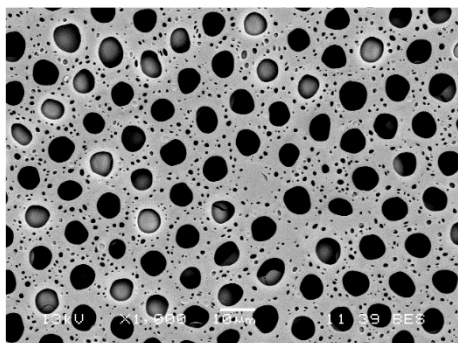


8. Poliestireno – Acetato de celulosa (PS-Acel)

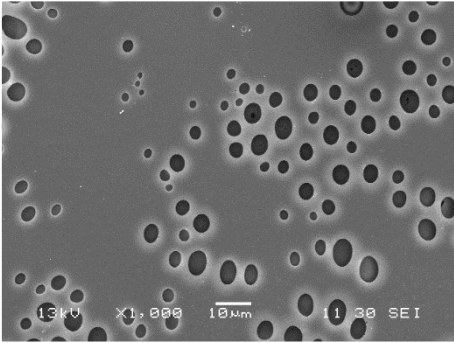
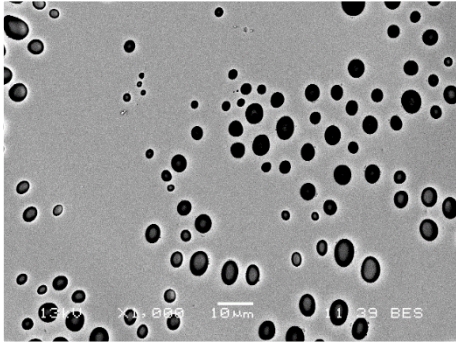
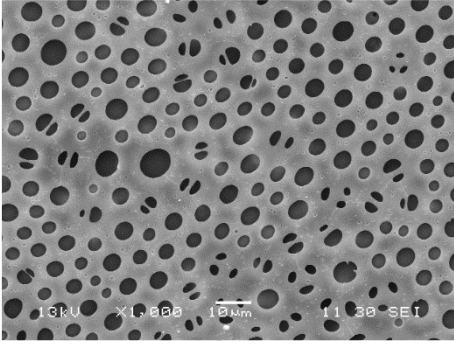
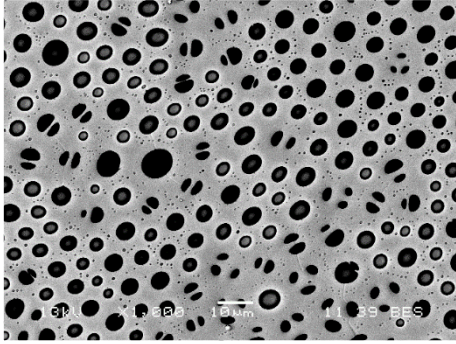
PS-Acel	1000x	
	SEI	BES
60 % RH CS ₂ Sin aire		
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. seca		



Anexo 6

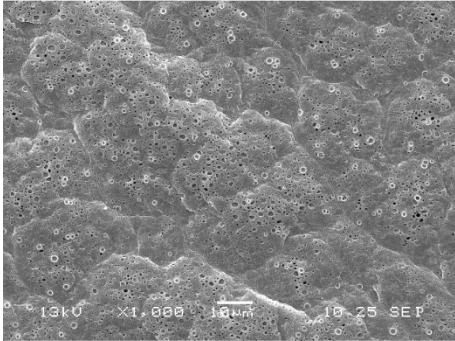
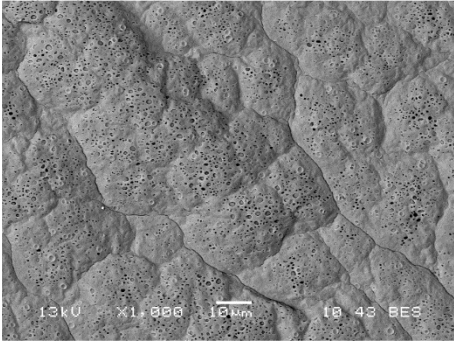
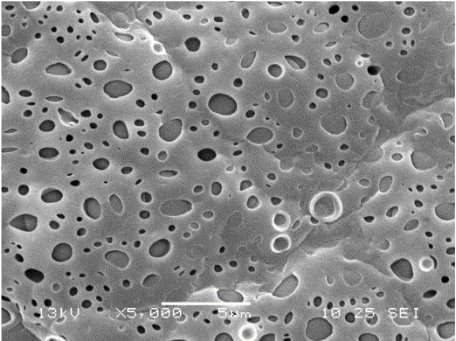
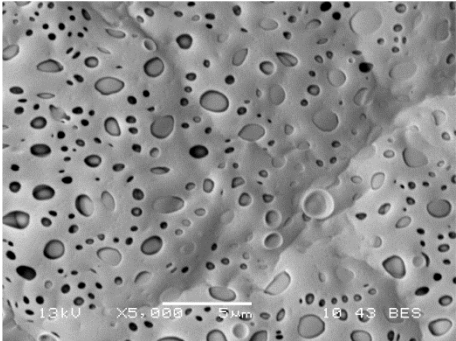
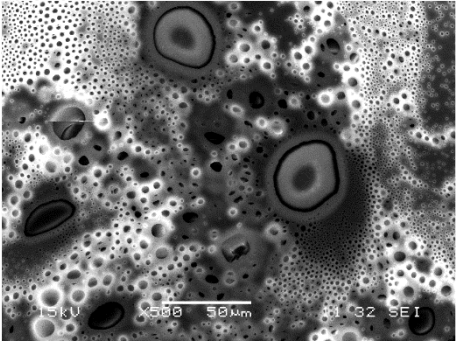
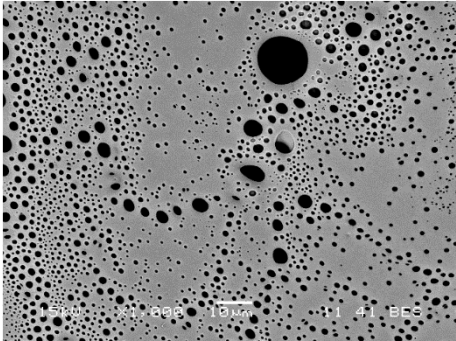
PS-Acel	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. seca		
PS-Acel	100x ^{SEI}	
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		
PS-Acel	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		



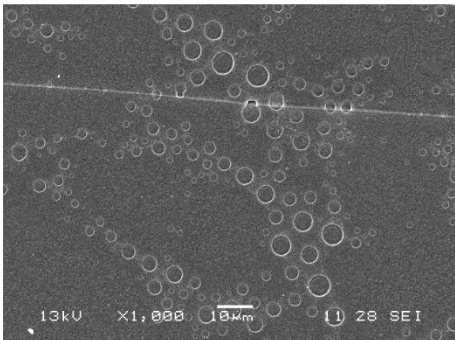
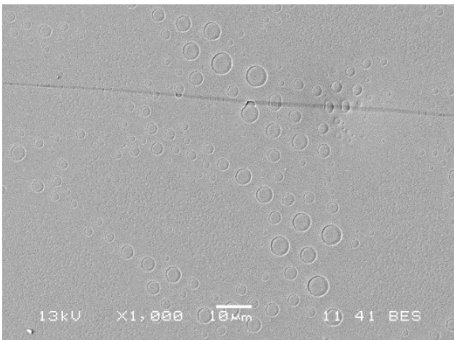
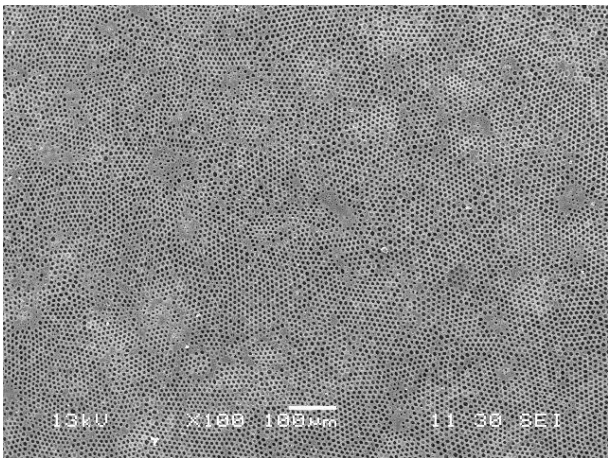
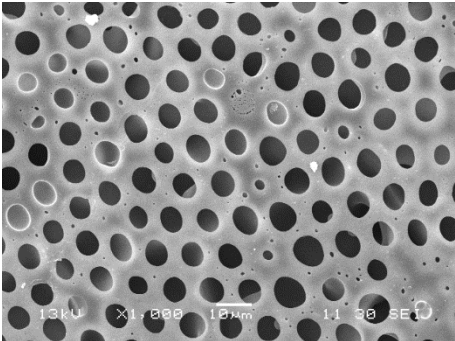
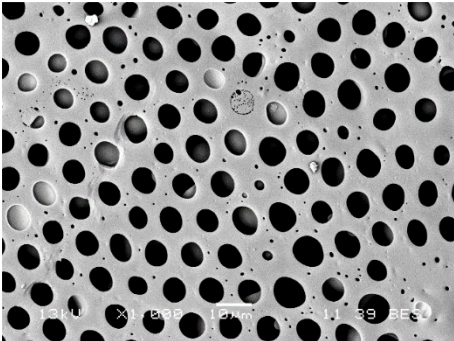
PS-Acel	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		



9. Poliestireno – Celulosa tratamiento básico (PS-Cel_{TB})

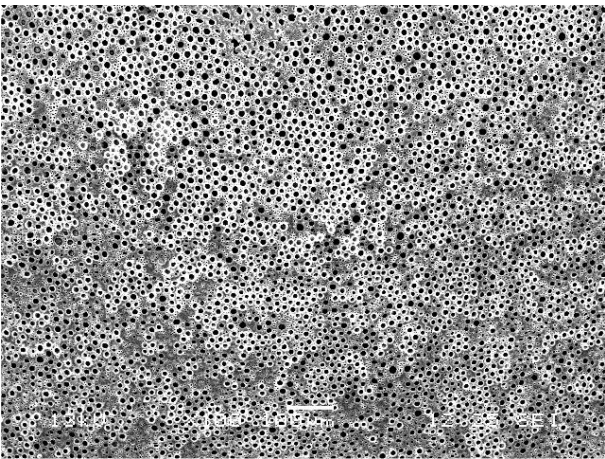
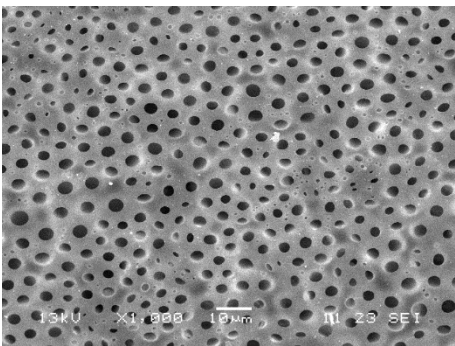
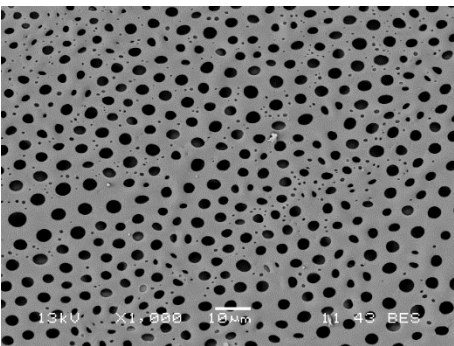
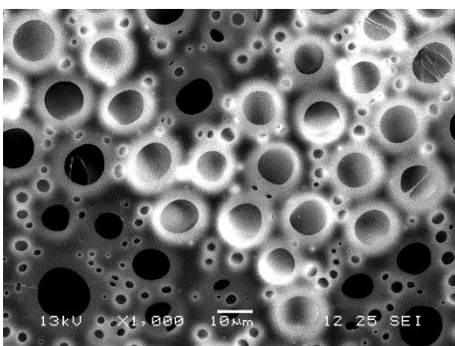
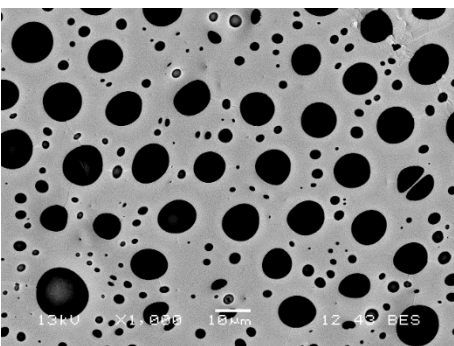
PS-Cel _{TB}	1000x	
	SEI	BES
60 % RH CS ₂ Sin aire		
PS-Cel _{TB}	5000x	
	SEI	SEI
60 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		
PS-Cel _{TB}	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		



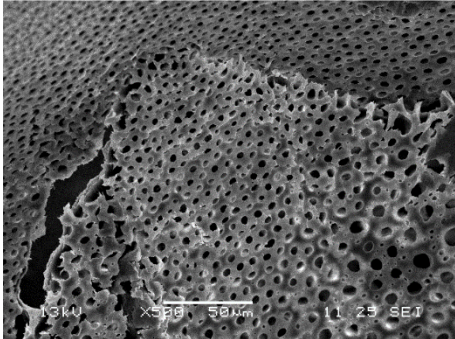
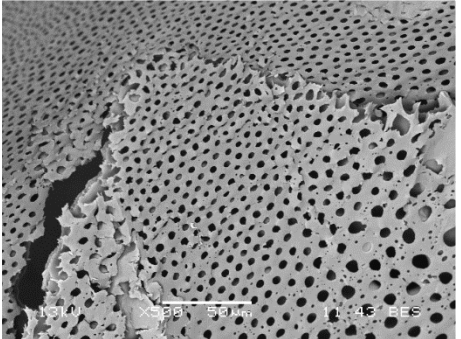
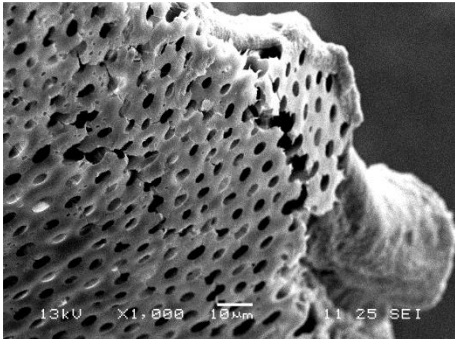
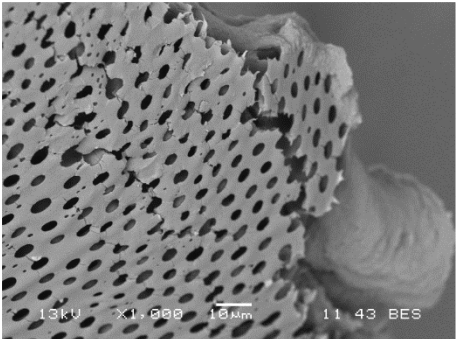
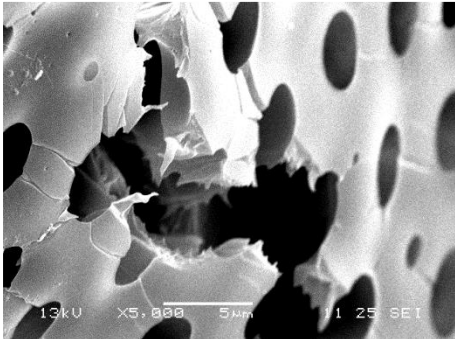
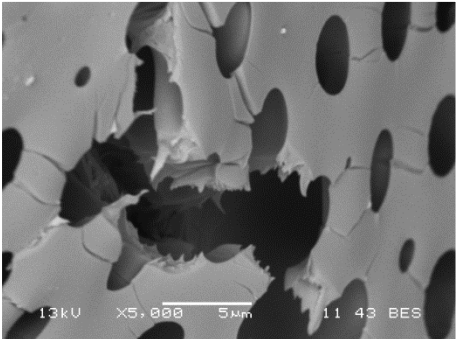
PS-Cel _{TB}	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. seca		
PS-Cel _{TB}	100x SEI	
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		
PS-Cel _{TB}	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		



Anexo 6

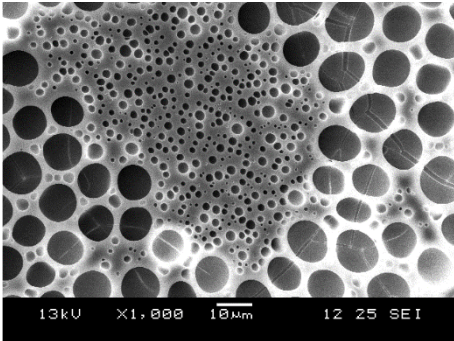
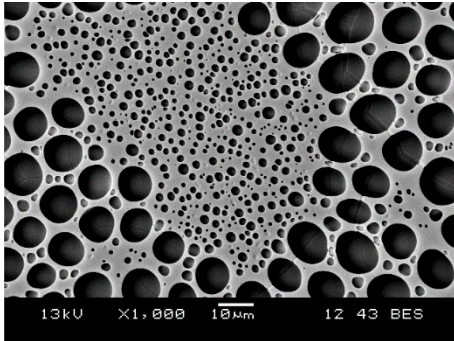
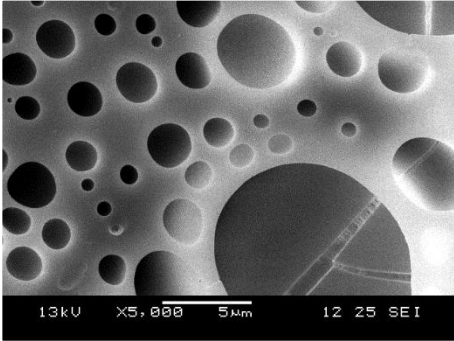
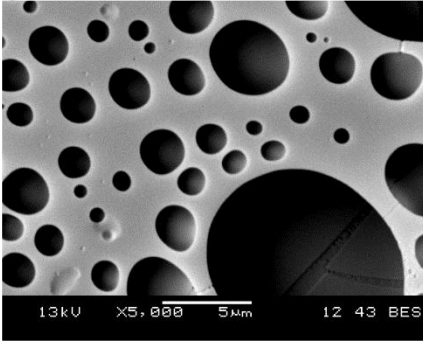
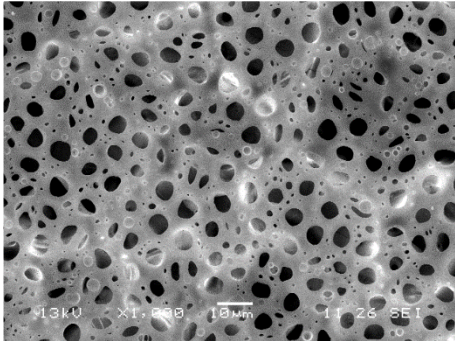
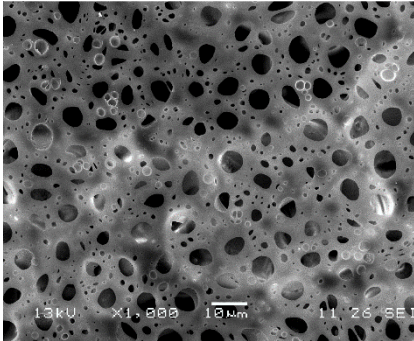
PS-Cel _{TB}	100x SEI	
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
PS-Cel _{TB}	1000x	
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda	SEI 	BES 
PS-Cel _{TB}	1000x	
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda	SEI 	BES 



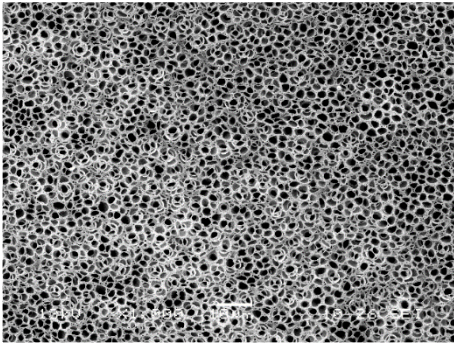
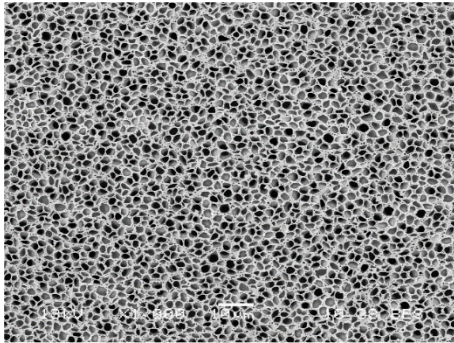
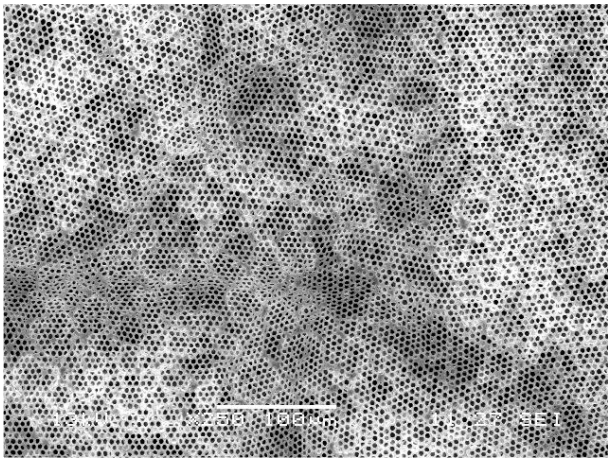
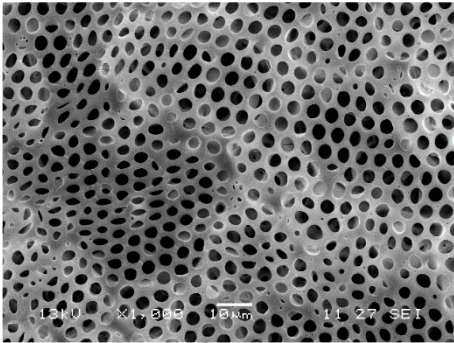
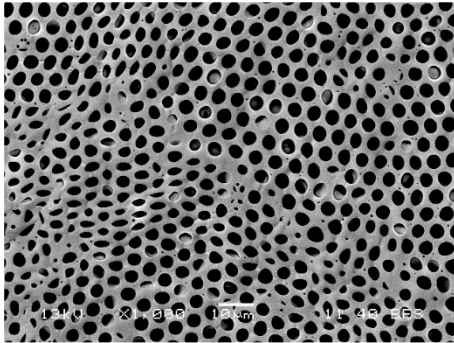
PS-Cel _{TB}	500x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
PS-Cel _{TB}	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
PS-Cel _{TB}	5000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		



10. Compósito de Poliestireno con Celulosa microcristalina (Co1)

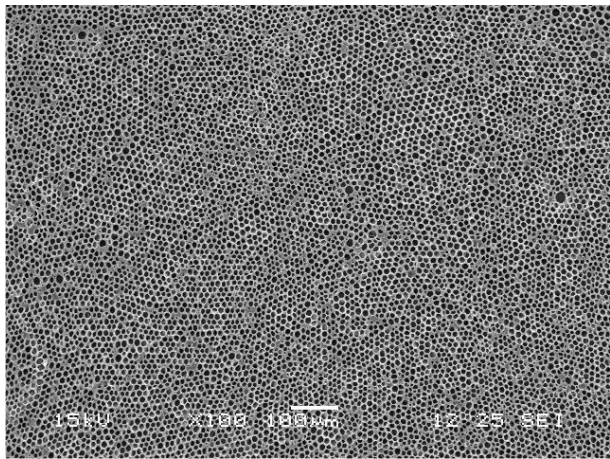
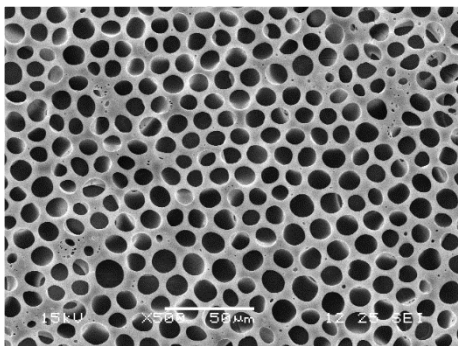
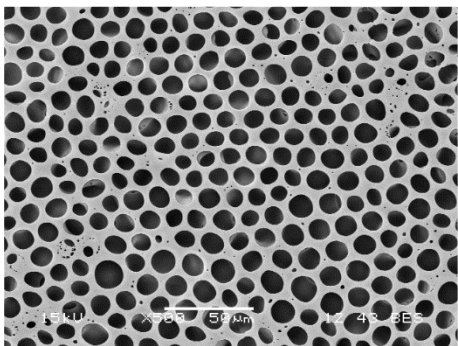
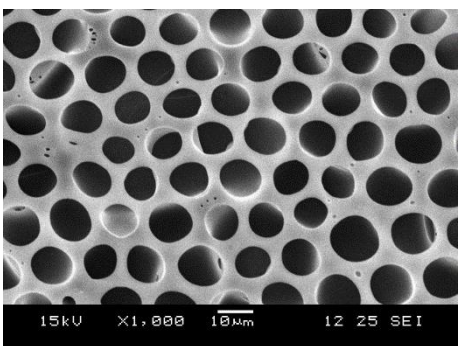
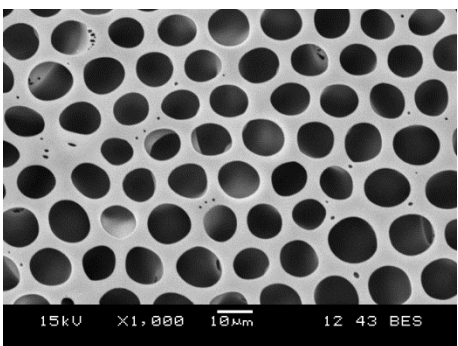
Co1	1000x	
	SEI	BES
60 % RH CS ₂ Sin aire		
Co1	5000x	
	SEI	SEI
60 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		
Co1	1000x	
	SEI	SEI
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		



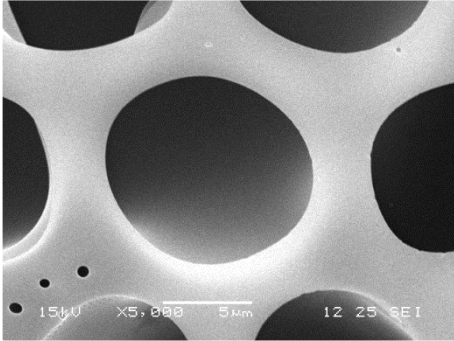
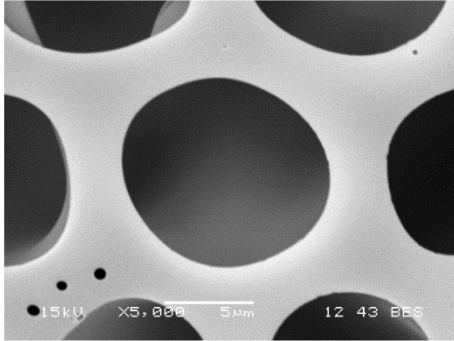
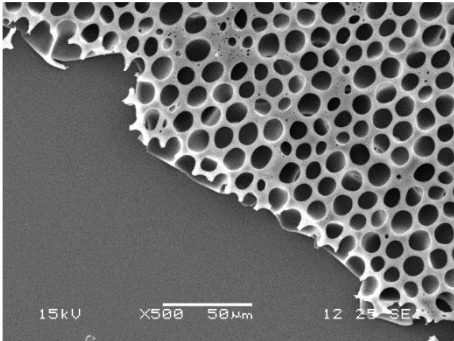
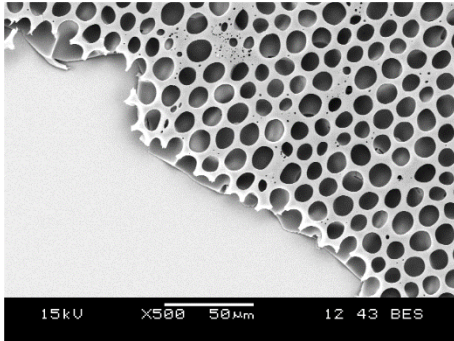
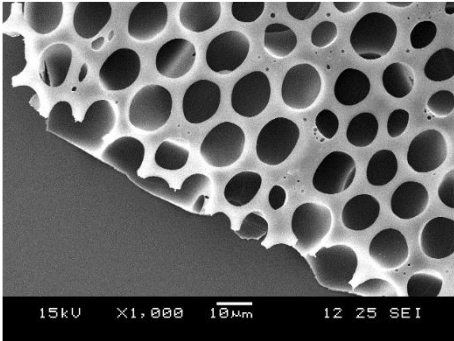
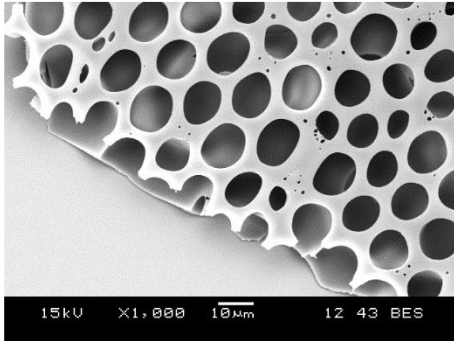
Co1	SEI	1000x	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. seca			
Co1	100x SEI		
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda			
Co1	SEI	1000x	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda			



Anexo 6

Co1	100x SEI	
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
Co1	500x SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
Co1	1000x SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		



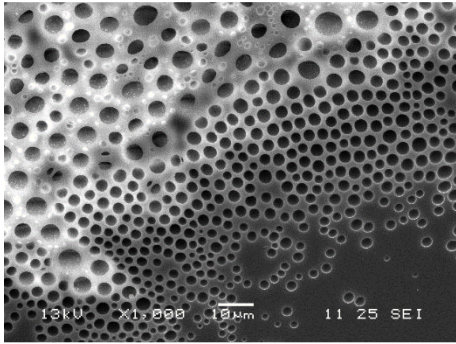
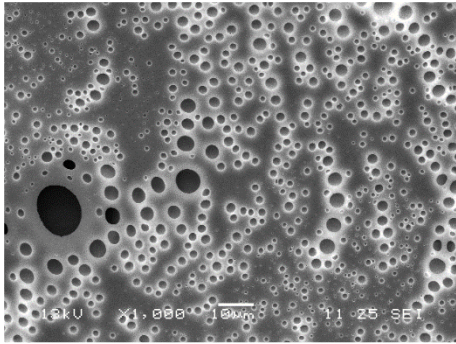
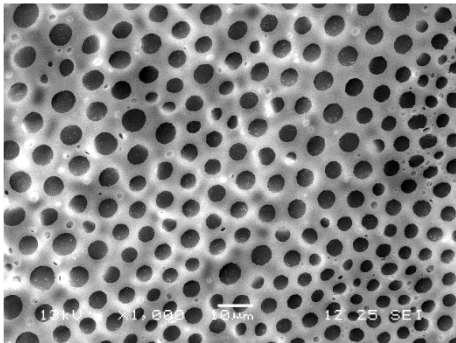
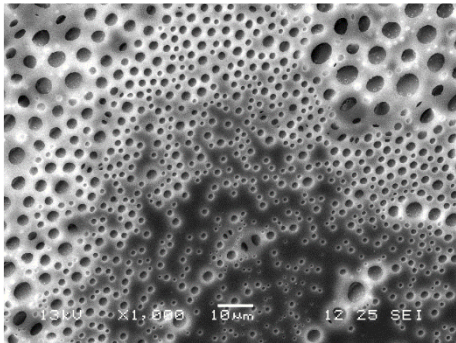
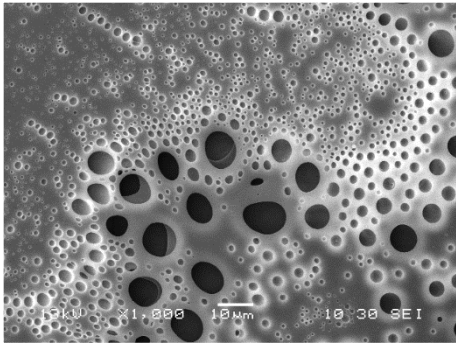
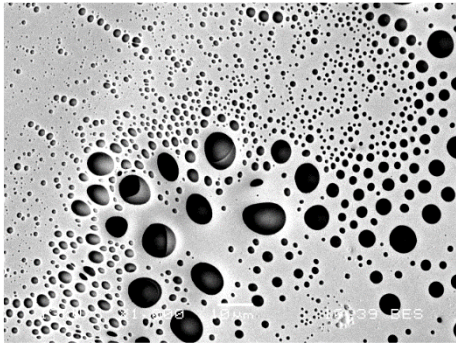
Co1	5000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
Co1	500x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
Co1	5000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		



11. Compósito de Poliestireno y Celulosa tratamiento básico (Co2)

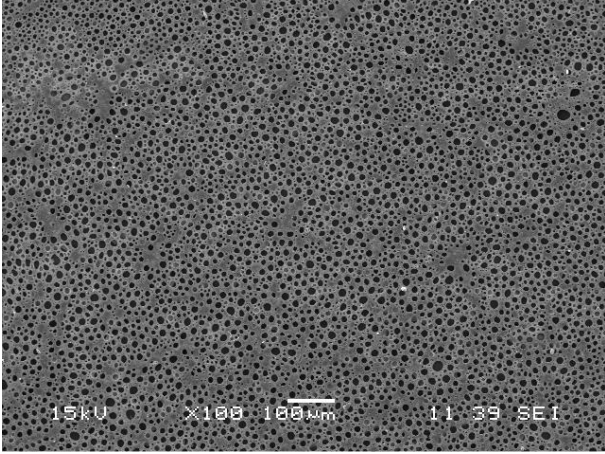
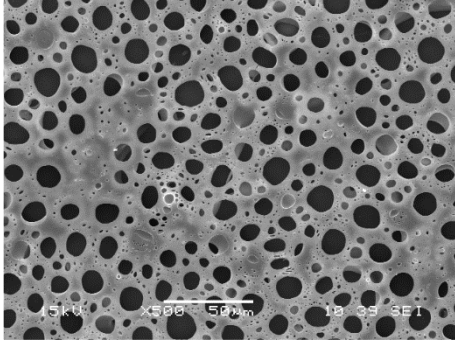
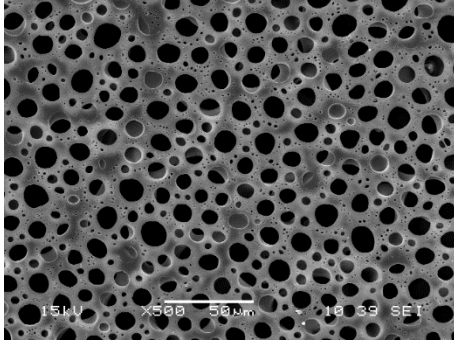
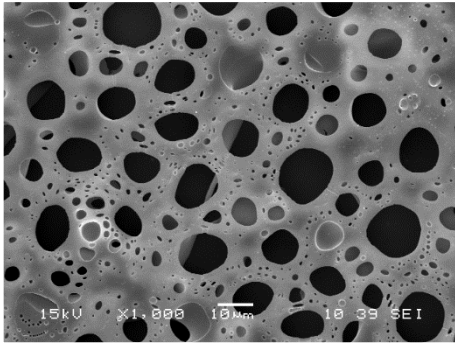
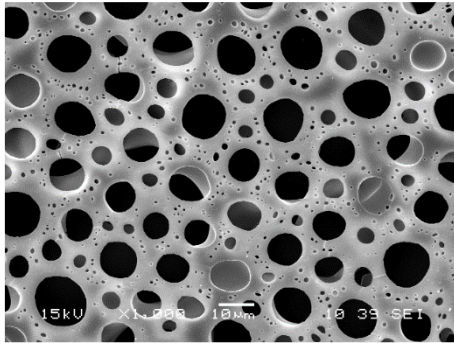
Co2	100x SEI	
60 % RH CS ₂ Sin aire		
Co2	500x SEI	500x SEI
60 % RH CS ₂ Sin aire		
Co2	1000x SEI	1000x SEI
60 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		



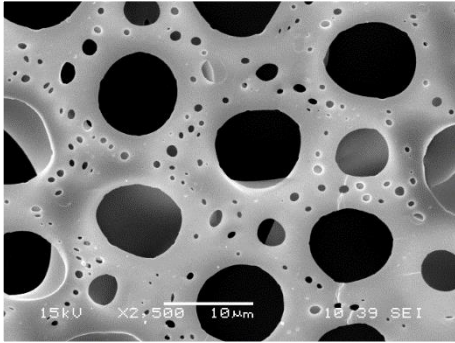
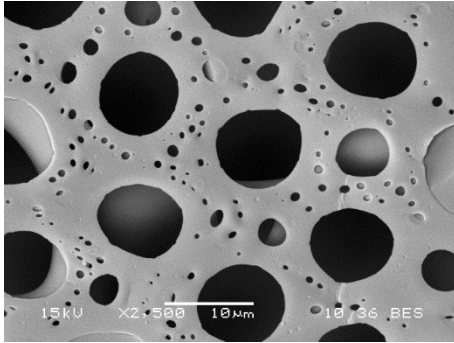
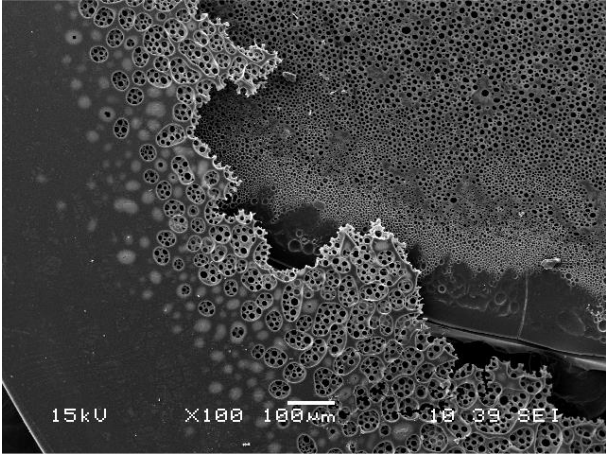
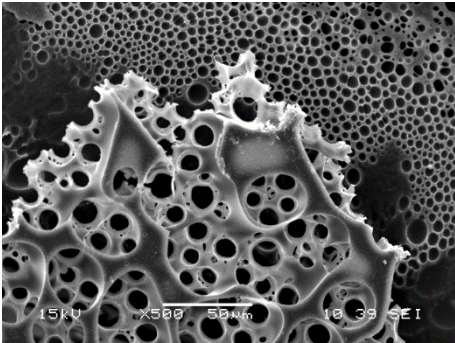
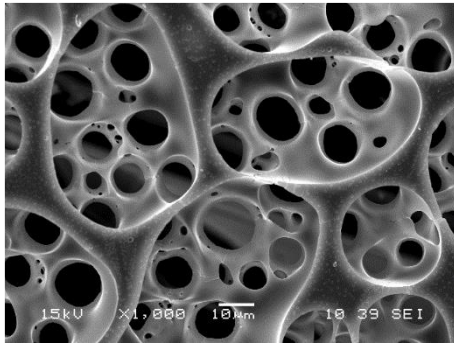
Co2	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		
Co2	1000x	
	SEI	SEI
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. seca		
Co2	1000x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		



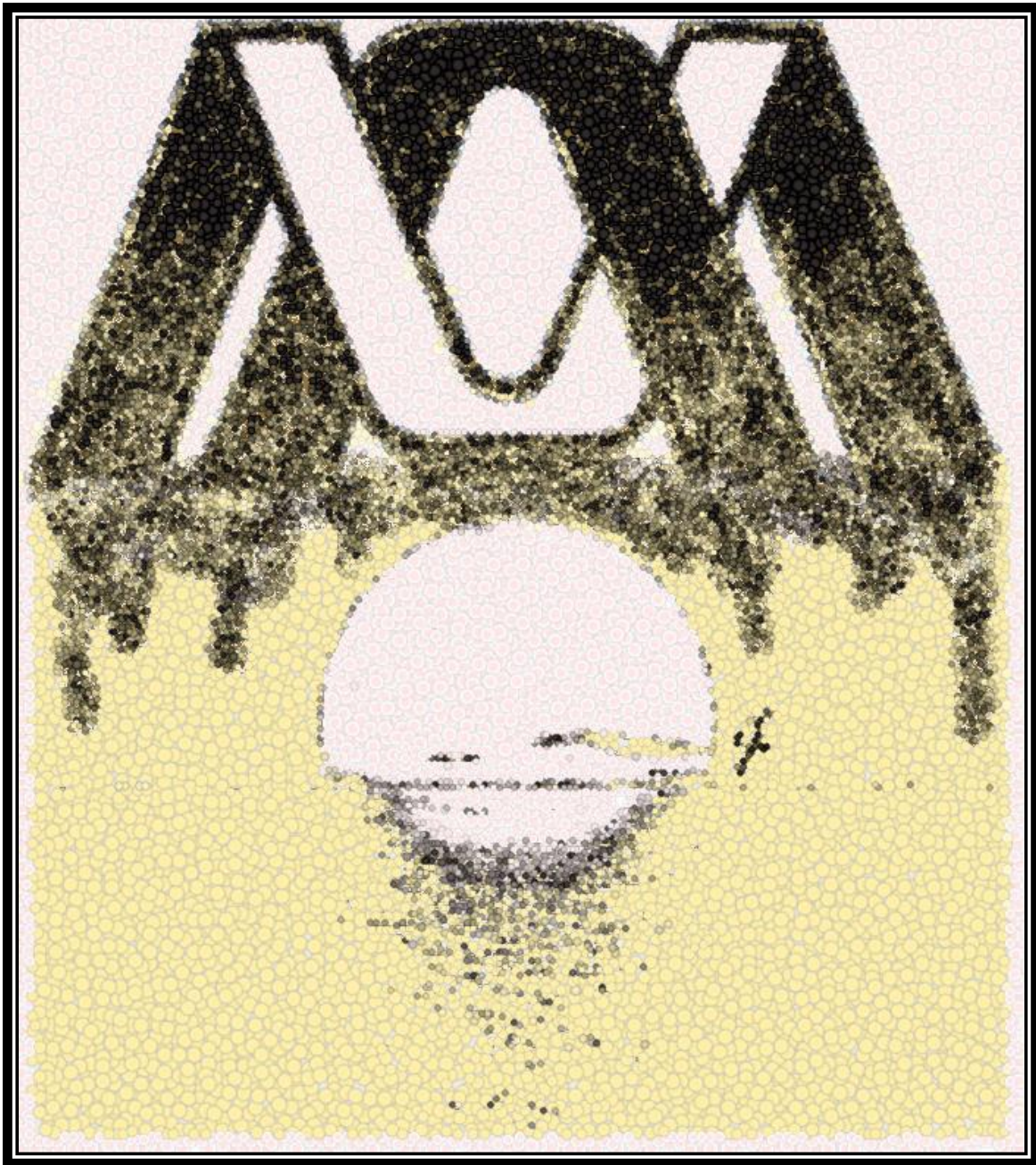
Anexo 6

Co2	100x SEI	
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
Co2	SEI	500x SEI
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
Co2	SEI	1000x BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		



Co2	500x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
Co2	100x	
	SEI	BES
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		
Co2	500x SEI	1000x SEI
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		

Anexo 7



Análisis de imagen



1. Poliestireno (PS)

Muestra	S	T	Imagen original	Imagen limitada	Dibujo de los poros analizados	Análisis de imagen	Gráfico 2D	Gráfico 3D
PS 90% sin aire	0.0881	7.3941						
PS 90%RH Con aire	0.1350	6.3490						
PS 90%RH Seco sin aire	0.1334	6.8399						
PS 95%RH Húmedo sin aire	0.2343	5.7648						



2. Poliestireno - Celulosa Microcristalina (PS-MCC)

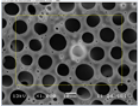
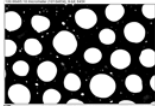
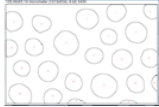
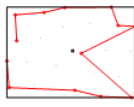
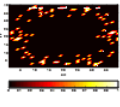
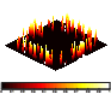
Muestra	S	T	Imagen original	Imagen limitada	Dibujo de los poros analizados	Análisis de imagen	Gráfico 2D	Gráfico 3D
PS 90 %RH Seco sin aire	0.2410	8.3160						
PS-MCC 90 %RH	0.1972	6.7399						
PS-MCC 95 %RH Húmedo sin aire	0.1513	7.3823						



3. Poliestireno – Acetato de celulosa (PS-Acel)

Muestra	S	T	Imagen original	Imagen limitada	Poros analizados	Análisis de imagen	Gráfico 2D	Gráfico 3D
PS-Ac 90 %RH Seco sin aire	0.1615	6.5249						
PS-Ac 90 %RH Seco con aire	0.1259	5.8448						
PS-Ac 90 %RH Húmedo sin aire	0.0577	0						
PS-Ac 90 %RH Húmedo con aire	0.1836	7.8852						



Muestra	S	T	Imagen original	Imagen limitada	Poros analizados	Análisis de imagen	Gráfico 2D	Gráfico 3D
PS-Ac 95 %RH Húmedo sin aire	0.1373	5.5777						



4. Poliestireno – Celulosa tratamiento básico (PS-Cel_{TB})

Muestra	S	T	Imagen original	Imagen limitada	Poros analizados	Análisis de imagen	Gráfico 2D	Gráfico 3D
PS-B 90 %RH	0.2815	.5730						
PS-B 90 %RH S s/a	0.3033	7.8575						
PS-B 90%RH H s/a	0.3033	7.8575						
PS-B 95%RH H s/a	0.1193	7.5927						



5. Compósito de Poliestireno con Celulosa microcristalina (Co1)

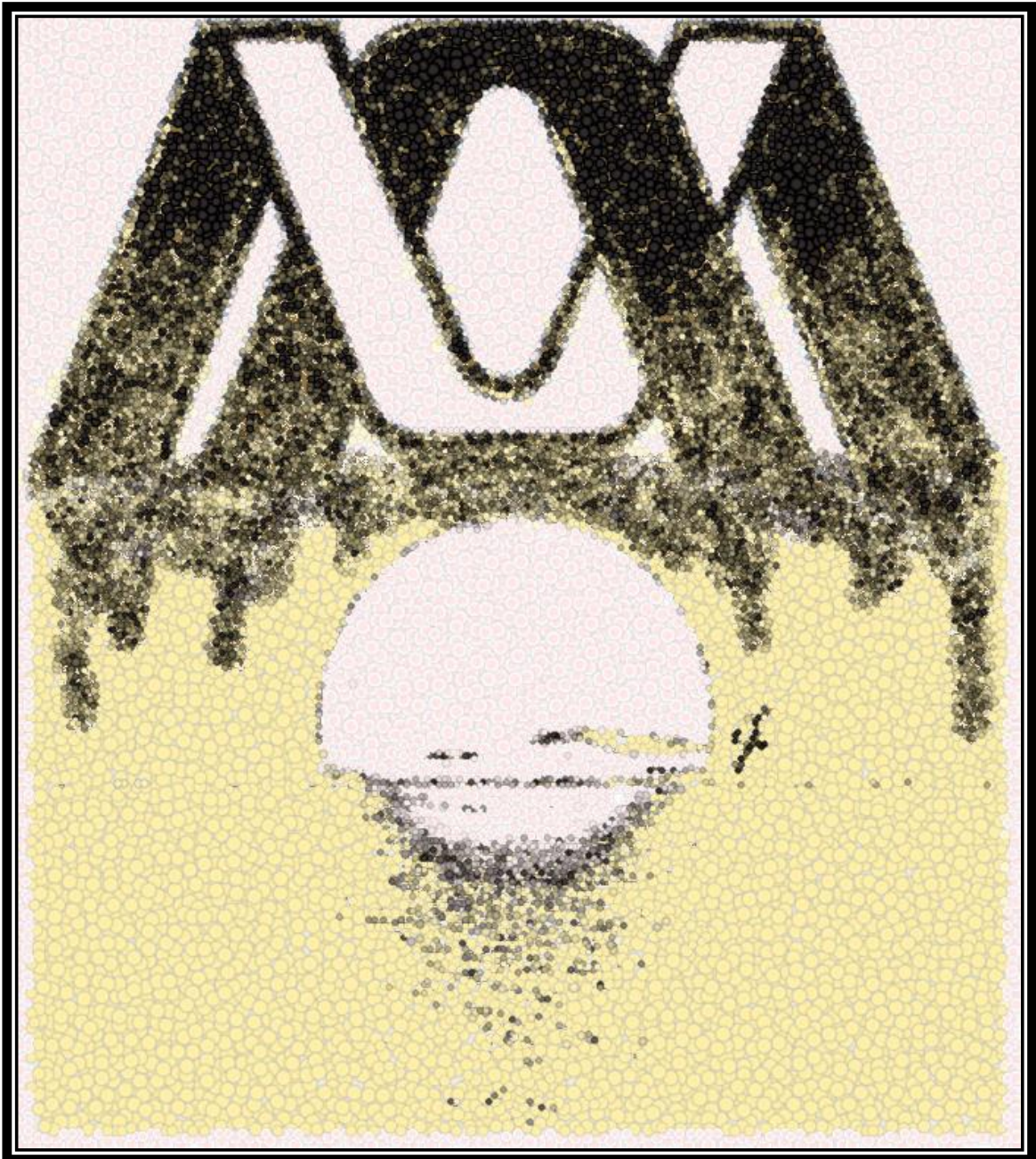
Muestra	S	T	Imagen original	Imagen limitada	Poros analizados	Análisis de imagen	Gráfico 2D	Gráfico 3D
Co1 90 %RH Seco s/a	0.2131	7.7947						
Co1 90 %RH Seco c/a	0.2213	8.3983						
Co1 90 %RH Húmedo s/a	0.2591	7.0994						
Co1 95 %RH Húmedo s/a	0.11107	6.7440						
Co1 95 %RH Húmedo s/a	0.0717	0						



6. Copolímero de Poliestireno y Celulosa tratamiento básico (Co2)

Muestra	S	T	Imagen original	Imagen limitada	Poros analizados	Análisis de imagen	Gráfico 2D	Gráfico 3D
Co2 90 %RH Seco s/a	0.2132	7.7553						
Co2 90 %RH Seco c/a	0.1178	4.8461						
Co2 90 %RH Húmedo s/a	0.2107	7.9937						
Co2 90 %RH Húmedo c/a	0.2495	8.0550						
Co2 95 %RH Húmedo s/a	0.1113	4.5225						

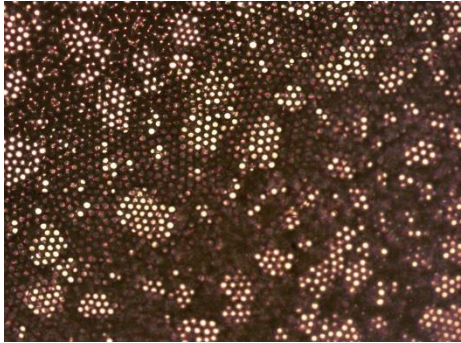
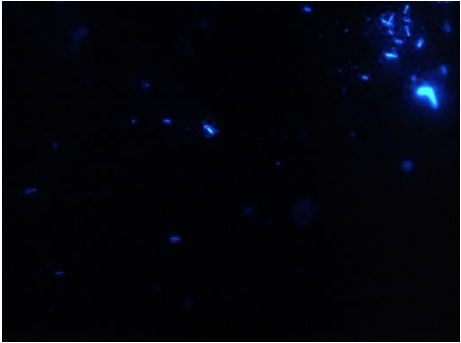
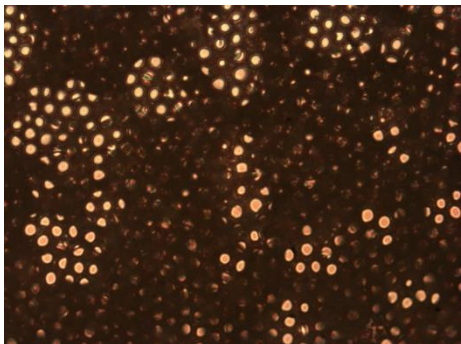
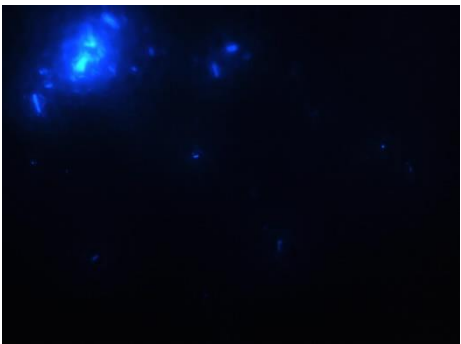
Anexo 8



Microscopía de Fluorescencia

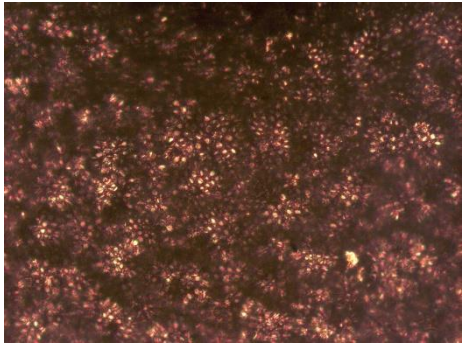
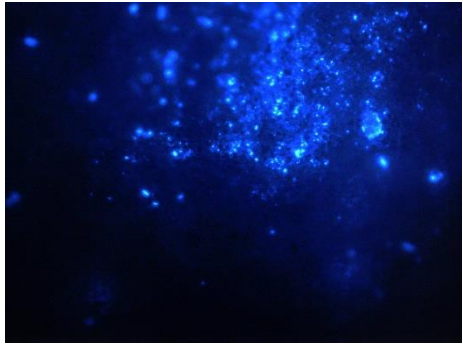
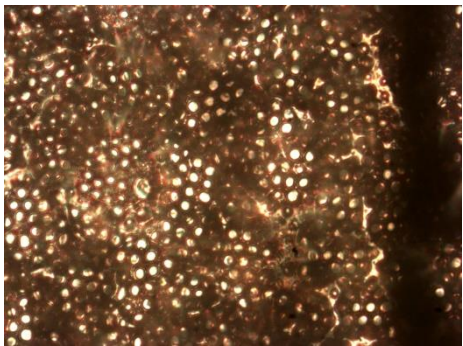
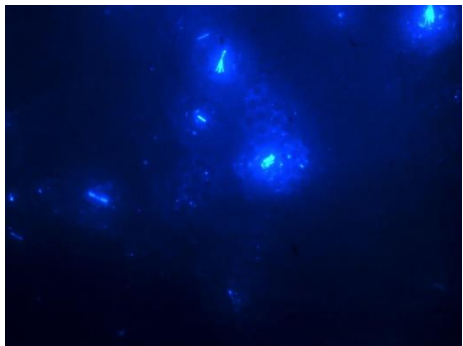


1. Poliestireno (PS)

PS		20x	
		Luz Natural	Fluorescencia
90 % RH CS ₂ Sin aire			
PS		40x	
		Luz Natural	Fluorescencia
90 % RH CS ₂ Sin aire			

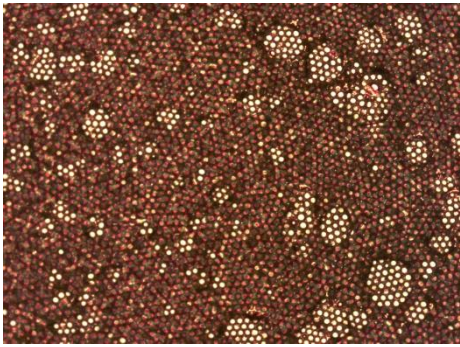
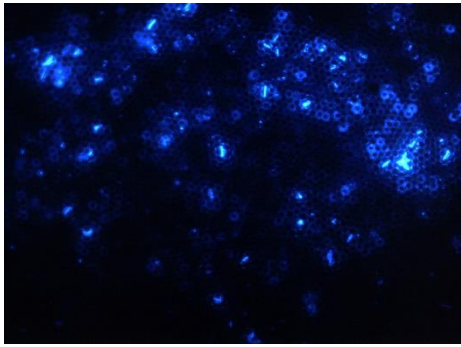
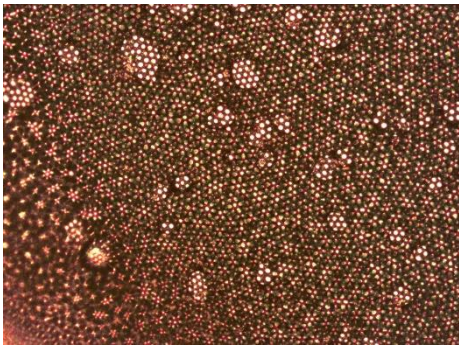
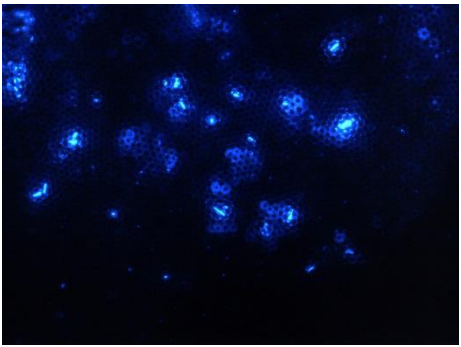
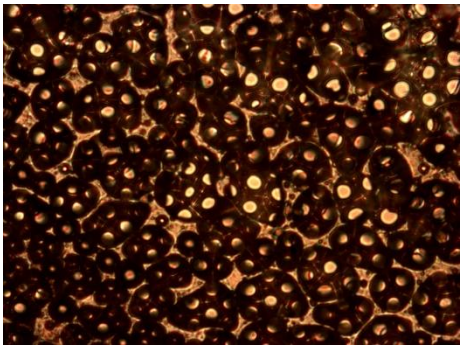
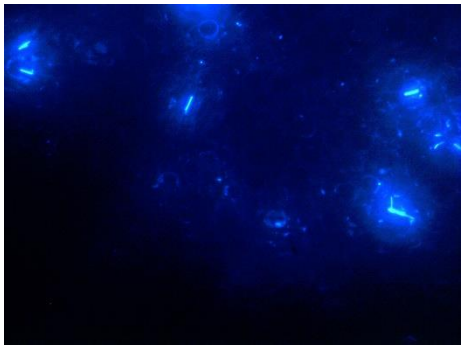


2. Poliestireno - Celulosa Microcristalina (PS-MCC)

PS-MCC	20x	
	Luz Natural	Fluorescencia
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		
PS-MCC	40x	
	Luz Natural	Fluorescencia
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		

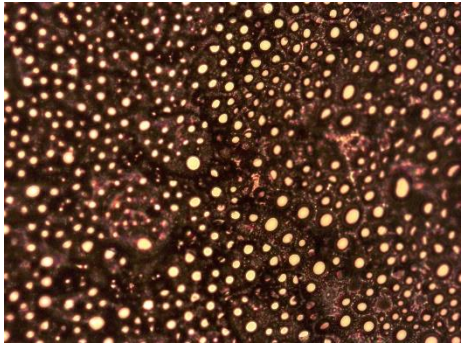
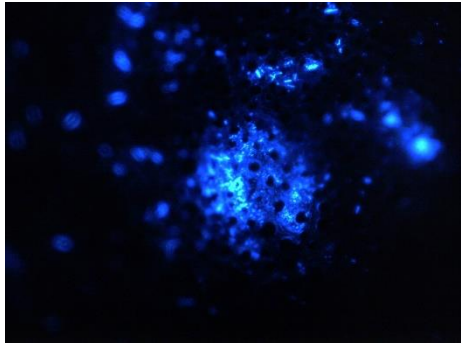
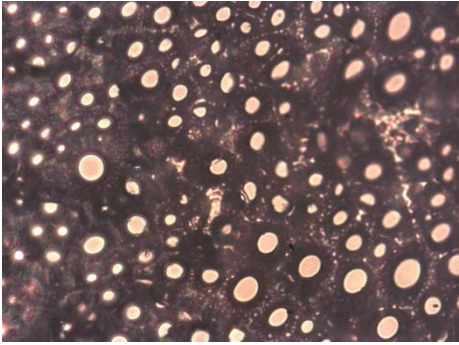
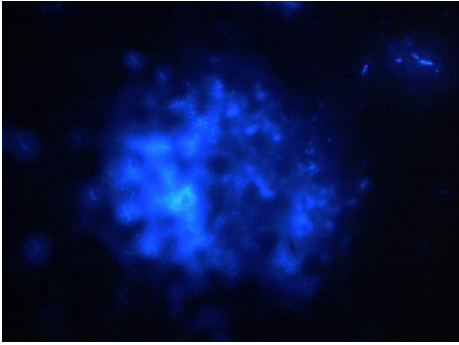
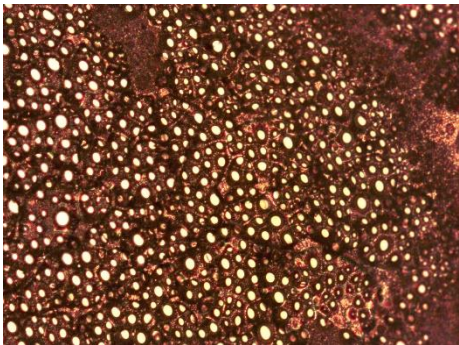
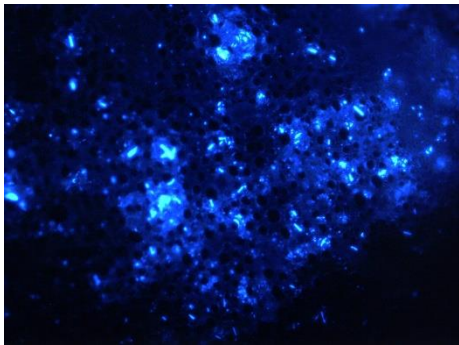


3. Poliestireno – Acetato de celulosa (PS-Acel)

PS-Acel	20x	
	Luz Natural	Fluorescencia
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		
PS-Acel	20x	
	Luz Natural	Fluorescencia
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		
PS-Acel	40x	
	Luz Natural	Fluorescencia
90 % RH CS ₂ Con aire Sup. húmeda		

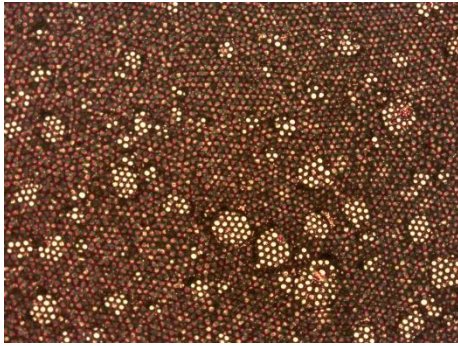
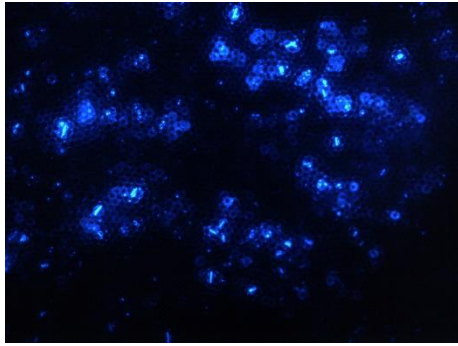
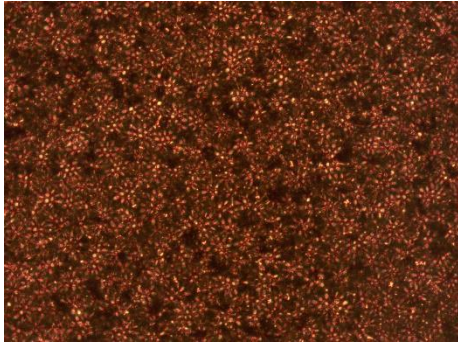
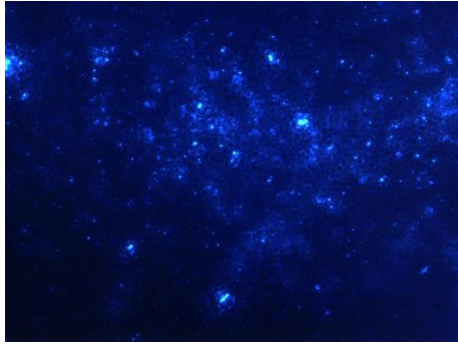
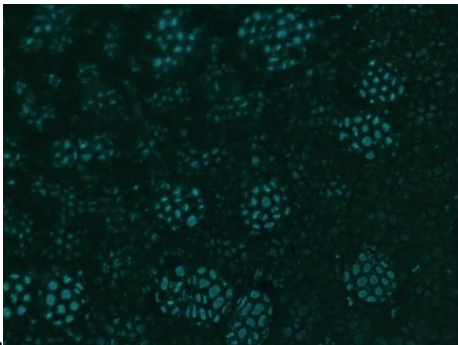
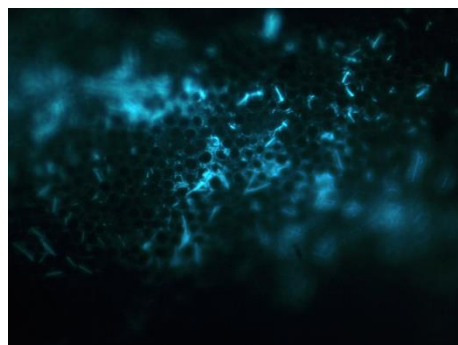


4. Poliestireno – Celulosa tratamiento básico (PS-Cel_{TB})

PS-Cel _{TB}	20x	
	Luz Natural	Fluorescencia
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		
PS-Cel _{TB}	40x	
	Luz Natural	Fluorescencia
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		
PS-Cel _{TB}	20x	
	Luz Natural	Fluorescencia
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		



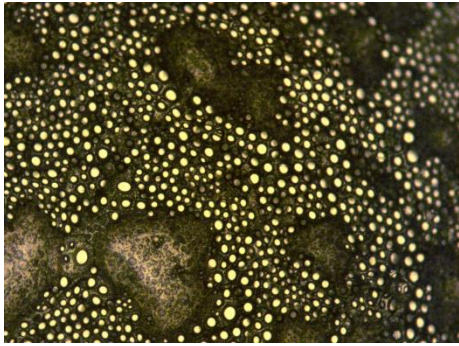
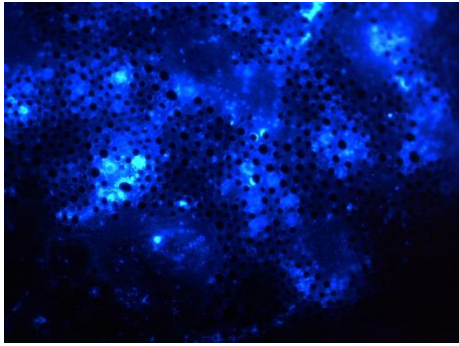
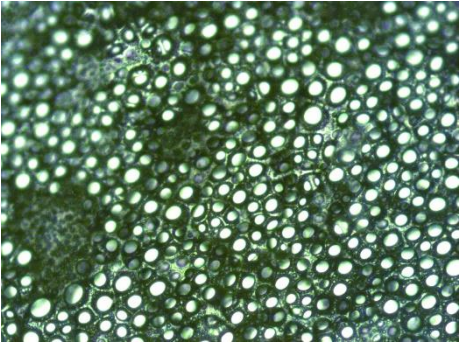
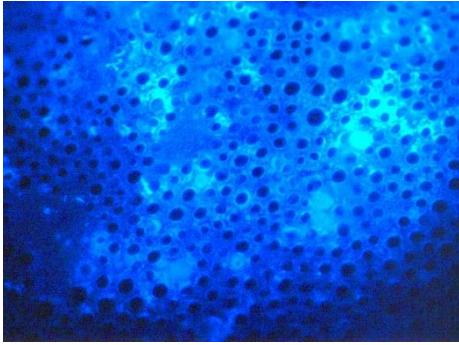
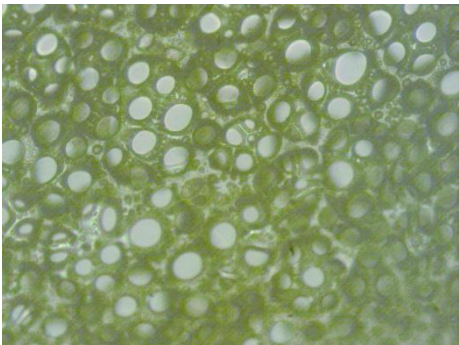
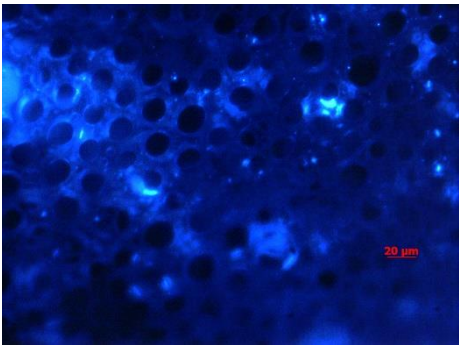
5. Compósito de Poliestireno con Celulosa microcristalina (Co1)

Co1	20x	
	Luz Natural	Fluorescencia
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		
Co1	20x	
	Luz Natural	Fluorescencia
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		
Co1	40x	
	Luz Natural	Fluorescencia
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda		

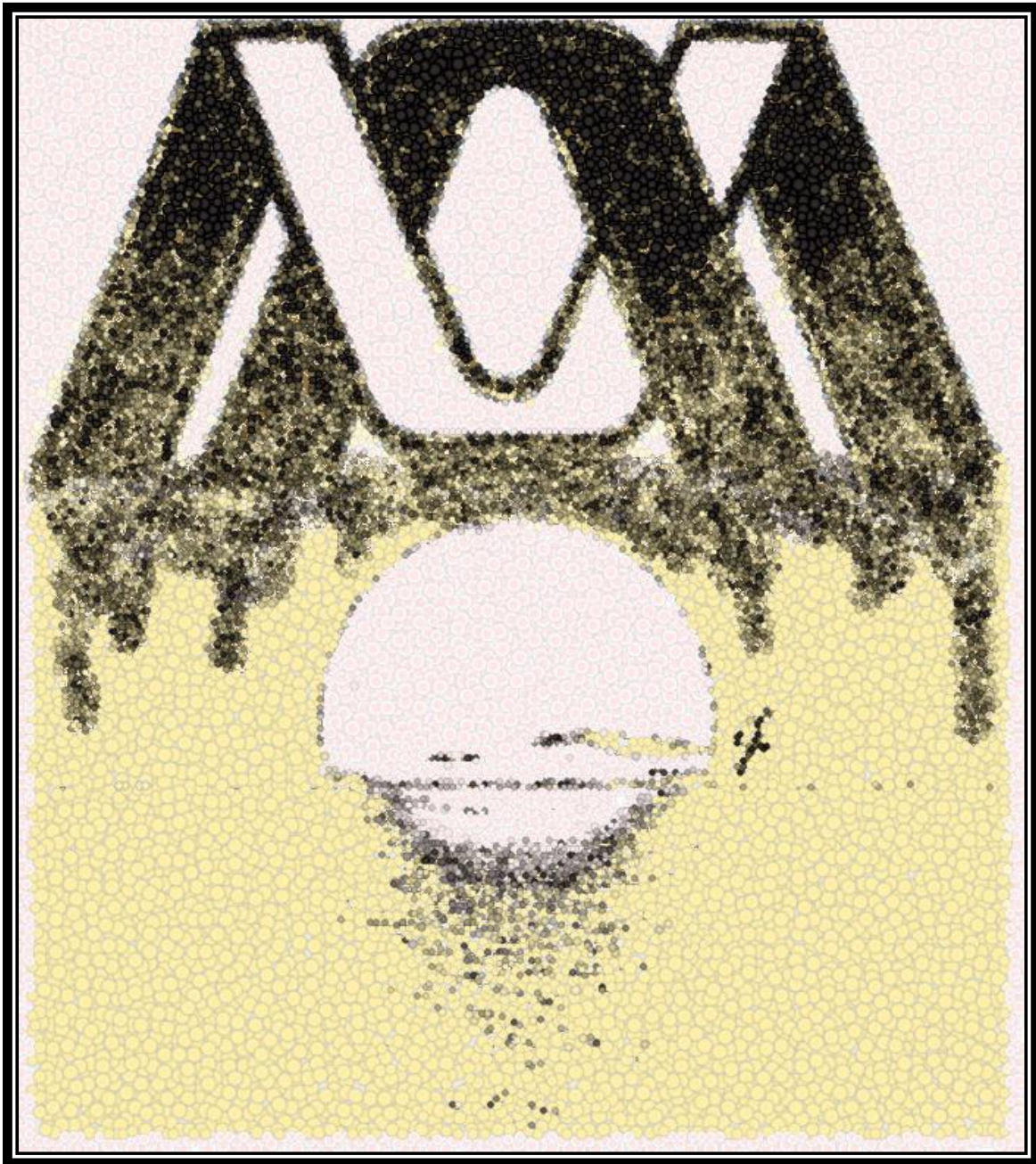
4.



6. Compósito de Poliestireno y Celulosa tratamiento básico (Co2)

Co2	10x	
	Luz Natural	Fluorescencia
60 % RH CS ₂ Sin aire		
Co2	20x	
	Luz Natural	Fluorescencia
60 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		
Co2	40x	
	Luz Natural	Fluorescencia
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. seca		

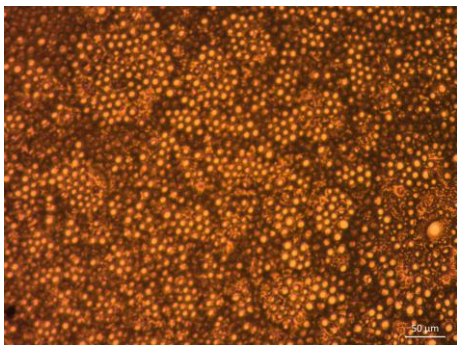
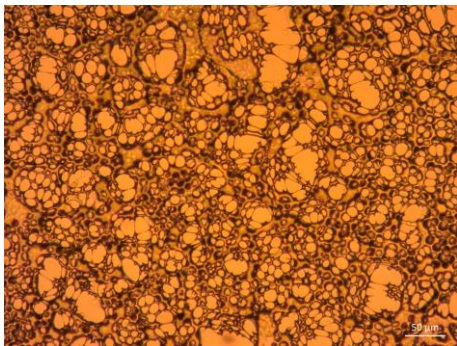
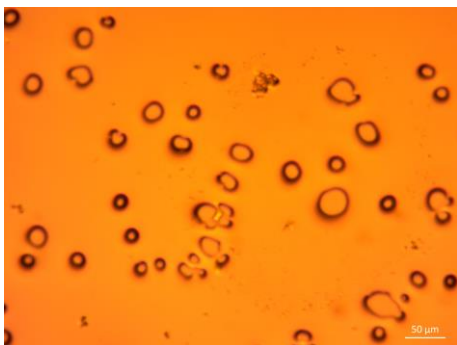
Anexo 9



Termoestabilidad

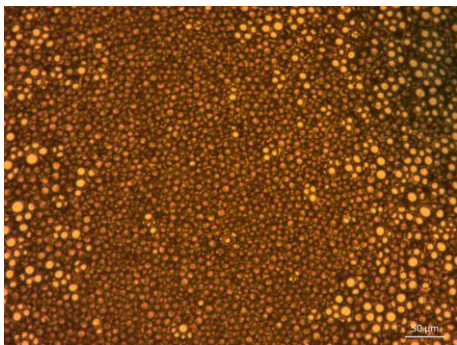
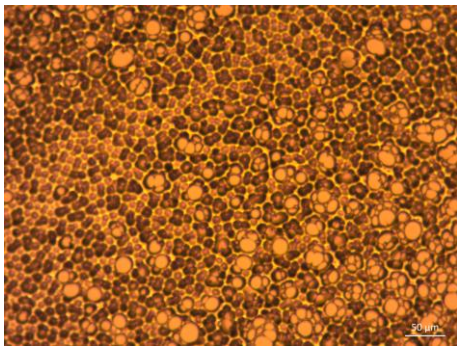
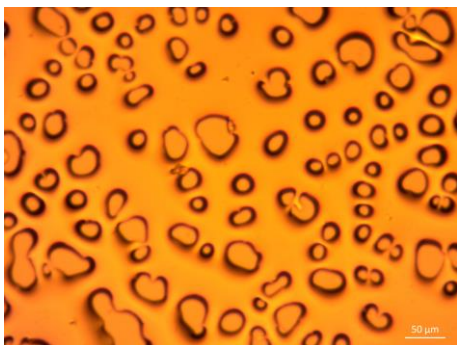


1. Poliestireno (PS)

PS	50 °C Luz Natural
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	
PS	100 °C Luz Natural
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	
PS	150 °C Luz Natural
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	

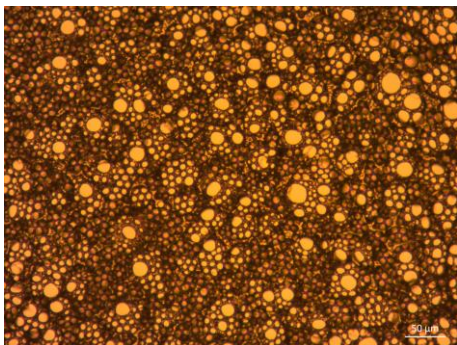
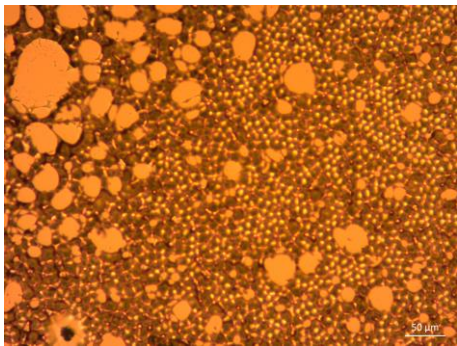
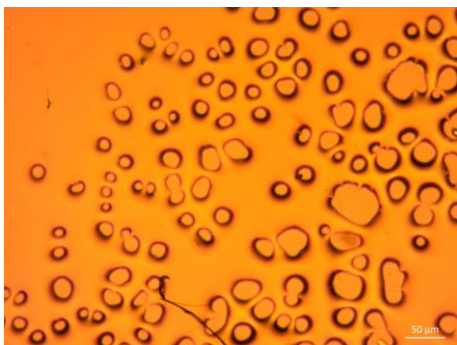


2. Poliestireno - Celulosa Microcristalina (PS-MCC)

PS-MCC	50 °C Luz Natural
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	
PS-MCC	100 °C Luz Natural
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	
PS_MCC	150 °C Luz Natural
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	

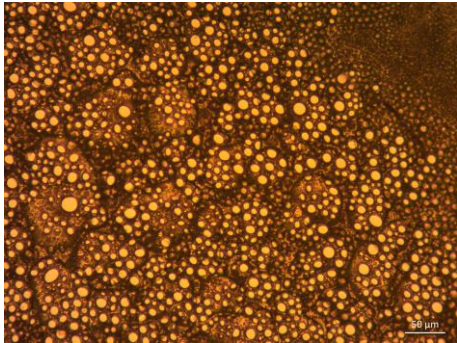
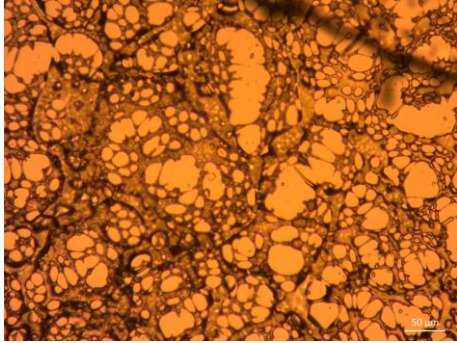
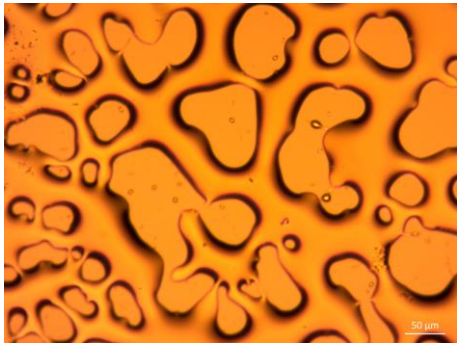


3. Poliestireno – Acetato de celulosa (PS-Acel)

PS-Acel	50 °C Luz Natural
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	
PS-Acel	100 °C Luz Natural
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	
PS_Acel	150 °C Luz Natural
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	

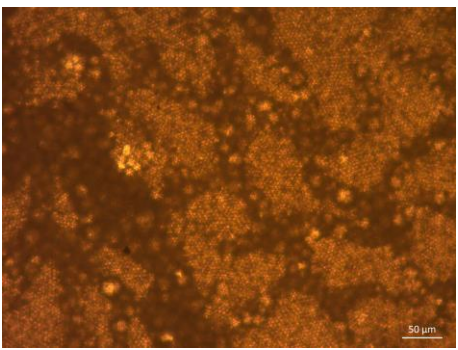
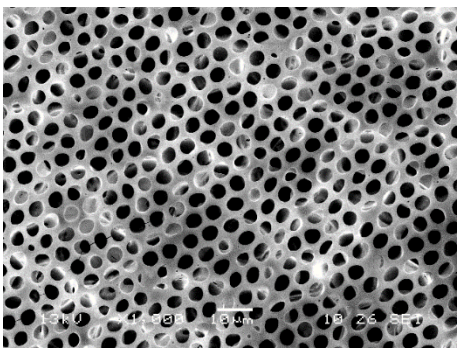
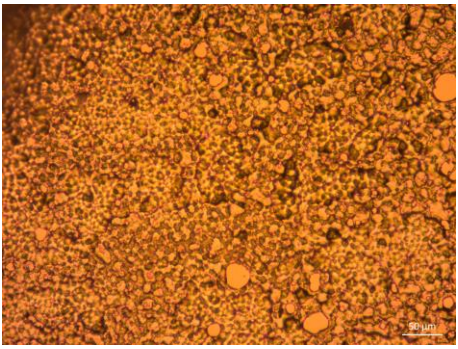
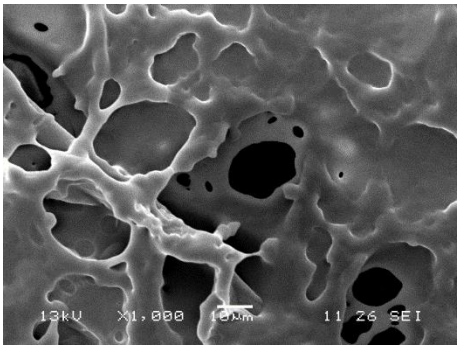
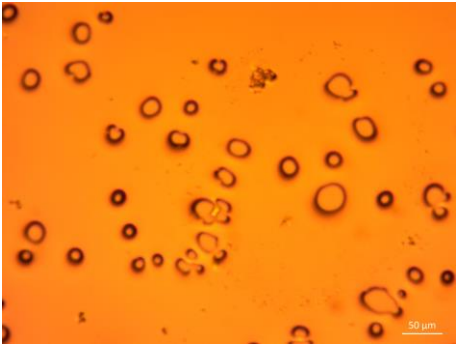
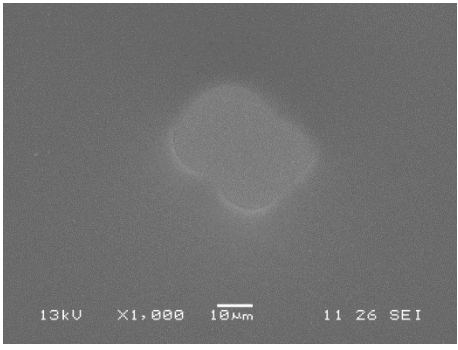


4. Poliestireno – Celulosa tratamiento básico (PS-Cel_{TB})

PS-Cel _{TB}	50 °C Luz Natural
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	
PS- Cel _{TB}	100 °C Luz Natural
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	
PS_ Cel _{TB}	150 °C Luz Natural
90 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x	

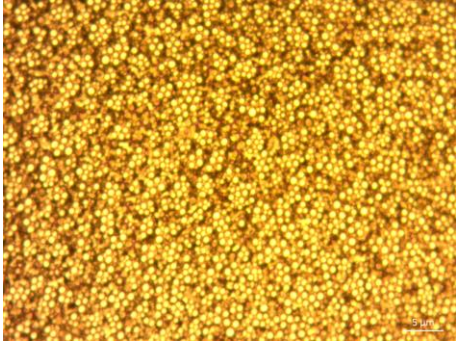
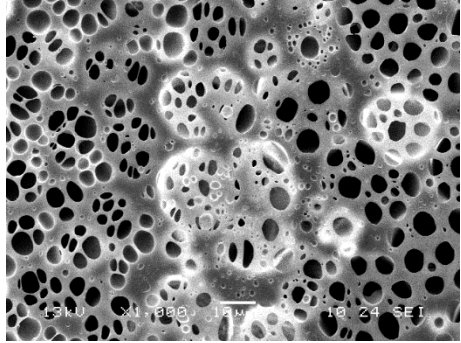
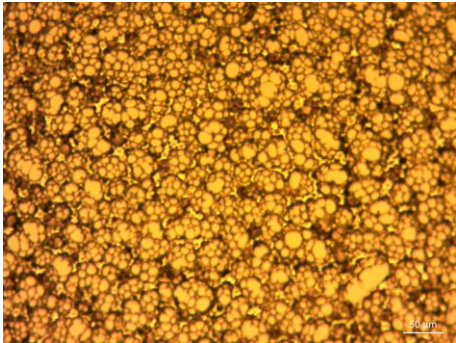
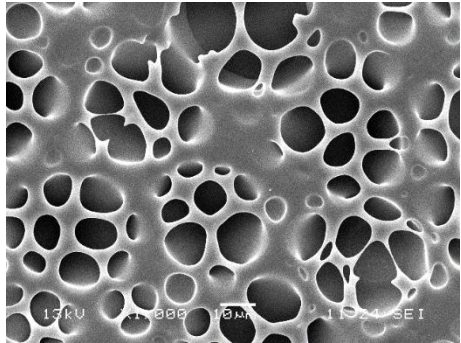

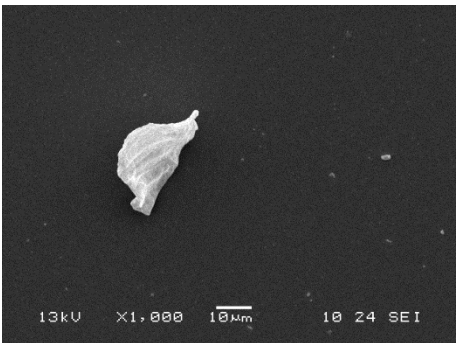


5. Compósito de Poliestireno con Celulosa microcristalina (Co1)

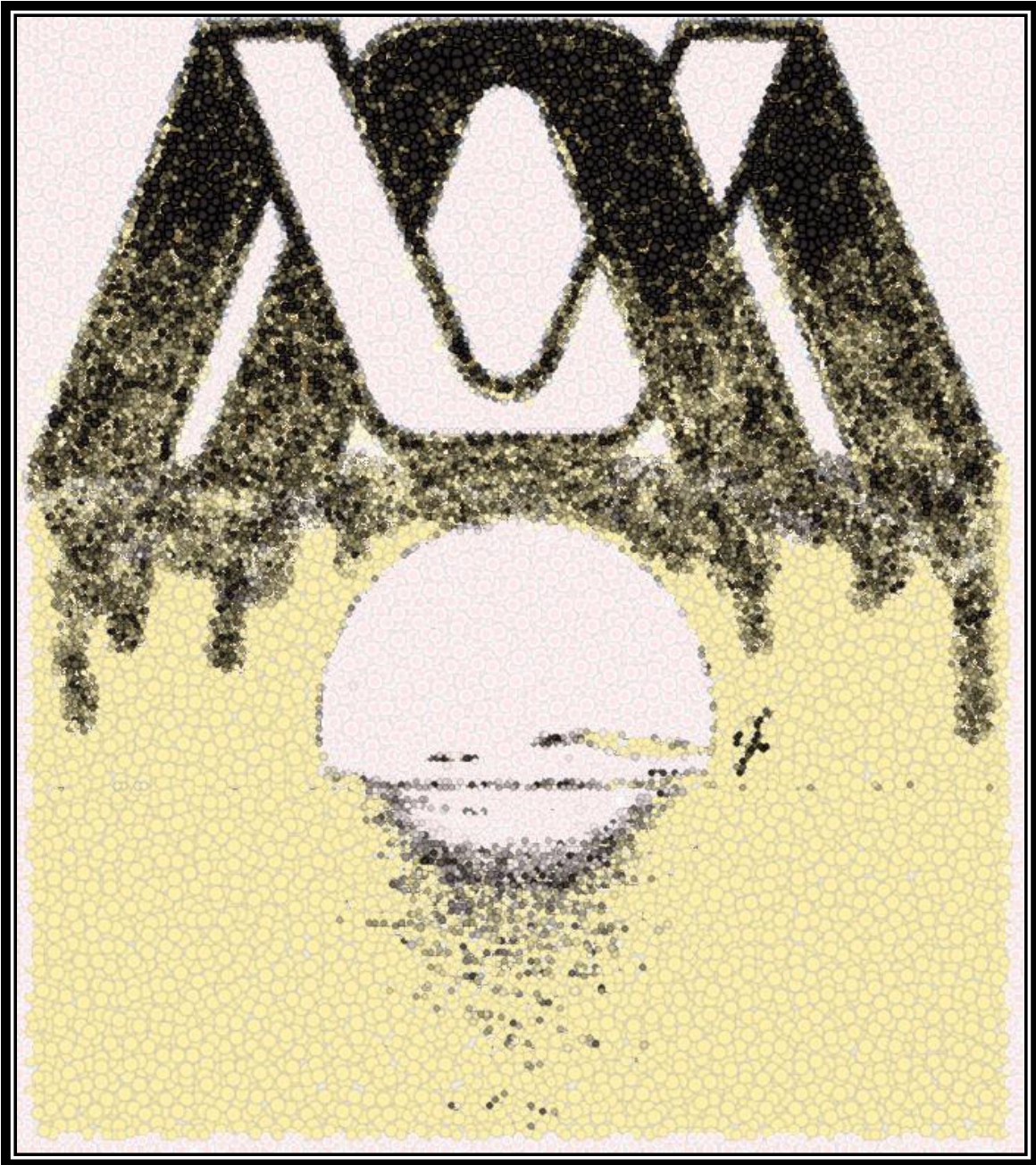
Co1	50 °C	
	Luz Natural 10x	MEB 1000x
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x		
Co1	100 °C	
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x		
Co1	150 °C	
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x		



6. Compósito de Poliestireno y Celulosa tratamiento básico (Co2)

Co2	50 °C	
	Luz Natural 10x	MEB 1000x
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x		
Co2	100 °C	
	Luz Natural 10x	MEB 1000x
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x		
Co2	150 °C	
	Luz Natural 10x	MEB 1000x
95 % RH CS ₂ Sin aire Sup. húmeda 10x		

Anexo 10



Publicaciones



Cite this: DOI: 10.1039/c2ra22185c

www.rsc.org/advances

PAPER

Free-lignin cellulose obtained from agar industry residues using a continuous and minimal solvent reaction/extraction methodology

R. López-Simeón,^{a,c} J. Campos-Terán,^c H. I. Beltrán^{a,b} and M. Hernández-Guerrero^{a,c}

Received 17th September 2012, Accepted 21st September 2012

DOI: 10.1039/c2ra22185c

Herein we present a green procedure to obtain cellulose (Cel) polymers with different physicochemical properties at high purity, and underline its two major aspects: sustainability and efficiency. In the first place, regarding sustainability, the source of Cel was residues from agar industries, which are based on red seaweed and hence free of lignin, thus facilitating the extraction of Cel. In the aspect of efficiency, a continuous extraction/reaction system was used to obtain pure Cel from these residues. The extraction/reaction device used in this study normally works in a liquid-liquid extraction fashion, but in this particular case it was successfully employed as a liquid-solid system. This methodology is important, because it concomitantly reduces the time of extraction/reaction procedures in the same flask and also minimizes the amount of solvent used. Thus high purity Cel was obtained using a continuous and minimal solvent extraction/reaction system in neutral/acidic/basic conditions leading to Cel_a/Cel_b/Cel_c polymers in 42/34/43.3% yield. These materials were characterized by ¹³C cross-polarization magic-angle spinning (CP-MAS) NMR, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), CHNS elemental analyses, X-ray diffraction (XRD), size exclusion chromatography (SEC) and compared against microcrystalline cellulose (MCC), confirming chemical integrity. Crystallinity index (CI [%]), was obtained from XRD/CP-MAS NMR data. All samples had slightly higher crystallinity than that of MCC. Molecular weight (M_w , g mol⁻¹), polydispersity index (PDI) and degree of polymerization (DP) for Cel_a, Cel_b, Cel_c polymers were all higher than those in MCC. Compared to MCC, the physicochemical characteristics of the isolated Cel polymers varied depending on the treatment, neutral being the mildest. The greener procedures developed herein provide Cel suitable for research and development of Cel derived substances.

Introduction

Cellulose (Cel) is the main structural component of plants and algae, as well as one of the most abundant and renewable biomolecules.^{1,2} It is a widely used polymer in the chemical, pharmaceuticals and fuel industries, but its extraction from higher plants is limited by the presence of lignin, which is a very recalcitrant biopolymer.³ In contrast to higher plants, some algae,⁴ including red algae (Rhodophyta), do not contain lignin hence Cel extraction from algal resources is a simple alternative to the methods of extraction from plants. Red algae belong to the Protist kingdom, superphylum Algae and phylum Rhodophyta. Most red algae are multicellular, autotrophic and

photosynthetic seaweeds. They have a double cell wall, their external wall being formed mainly of long chain polysaccharides, predominantly Cel, while the internal wall is constituted by xylans, mannans and sulfonated galactans.⁵⁻⁷ Rhodophyta also contain phycoerythrin, a red protein, which is responsible for their characteristic red tint. This phycoerythrin masks the green color from the chlorophyll in these algae.⁸ Rhodophyta are easily cultivated *in situ* and are therefore widely used in industry.^{9,10} Some industrial products from these algae include antibiotics, fertilizers, agglutinants, forage, laxatives, clarifying agents and saccharides, such as glucose.¹¹ However, Rhodophyta are mainly used in the food industry for the extraction of hydrocolloids, also called phycocolloids.⁶ The most important phycocolloids are agar and carrageenans. Agar and carrageenans are natural high molecular weight polysaccharides that provide the structural support in the cell walls of the algae. The two main Rhodophyta used in the agar industry are *Gelidium sp.* and *Gracilaria sp.*, other minor algae include *Pterocladia sp.*, *Gelidium sp.*, *Acanthopeltis sp.* and *Amphelitia sp.*¹²⁻¹⁴ In general, these algae are called agarophytic. As of 2009, the annual world production of agar was 12 500 ton.¹⁵ In Mexico, the annual production of agarophytic algae is estimated as 5153 ton (hydrated algae) per

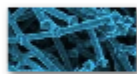
^aUniversidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina, C.P. 09340, México, D.F., México

^bUniversidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa, Departamento de Ciencias Naturales, Pedro Antonio de los Santos 84, Col. San Miguel Chapultepec, 11850, D.F., México.

E-mail: hbeltran@correo.cua.uam.mx; Tel: (55) 2636 3806

^cUniversidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, Departamento de Procesos y Tecnología, Pedro Antonio de los Santos 84, Col. San Miguel Chapultepec, 11850, D.F., México.

E-mail: mhernandez@correo.cua.uam.mx; Tel: (55) 2636 3818



Micrografía

Revista Mexicana de Ingeniería Química

Vol. 13, No. 1 (2014) 291-310



MEMBRANAS POROSAS CON ESTRUCTURA DE PANAL FORMADAS A PARTIR DE CONDENSACIÓN DE AGUA

HONEYCOMB STRUCTURED MEMBRANES FORMED VIA WATER CONDENSATION

R. López-Simeon¹, M.G. Abonce-Vázquez², M. Hernández-Guerrero^{2*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina, C.P. 09340, México, D.F., México.

²Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, Av. Vasco de Quiroga 4871, Colonia Santa Fe Cuajimalpa, Delegación Cuajimalpa de Morelos, México, Distrito Federal, C.P. 05300.

Recibido 16 de febrero de 2012; Aceptado 29 de Noviembre de 2013

Resumen

Para la fabricación de materiales micro y nano-estructurados, existen las técnicas descendentes o “top-down” y las técnicas ascendentes o “bottom-up”. Estas técnicas de estructuración han sido ampliamente utilizadas, sin embargo las demandas de nuevos materiales han derivado en el desarrollo de técnicas más versátiles. Una de ellas, es la técnica de formación de membranas porosas con estructura de panal a partir de condensación de agua. Esta es una técnica ascendente de auto-ensamblado que presenta ventajas ante las técnicas convencionales para estructurar materiales porosos. En esta revisión se presentan los orígenes de la técnica, el mecanismo de formación de las membranas, las variables de proceso, así como también aspectos relevantes acerca de la caracterización de las membranas y sus aplicaciones actuales y propuestas.

Palabras clave: membranas porosas, condensación, materiales estructurados, autoensamblado, técnicas ascendentes.

Abstract

“Top-down” and “bottom-up” techniques are used for the fabrication of micro and nano-structured materials. These structuring techniques have been widely used, however new and more versatile techniques have been developed in order to meet the requirements for new materials. One of these new techniques allows for the formation of honeycomb porous membranes through the use of water condensation. This is a “bottom-up” technique that has some advantages over the traditional methods to structure porous materials. In this review, we present aspects on the origin of the technique, the mechanism of formation of the membranes, the process variables, characterization of the membranes and their current and proposed applications.

Keywords: porous membranes, condensation, structured materials, self-assembly, bottom-up techniques.

1 Introducción

La fabricación de materiales micro y nano-estructurados en la mayoría de los casos consiste en el uso de plantillas y moldes. Por lo general, se utilizan cristales coloidales que se obtienen a partir de poliestireno (PS), otras partículas coloidales, diatomeas, emulsiones o tensoactivos que se auto-organizan. La sílice mesoporosa y la separación

micro-fase de copolímeros, son otra posibilidad de moldes (Holland y Stein, 1998).

Estas técnicas tienen dos características: a) el tamaño de la plantilla es fijo, y b) las partículas o moldes deben ser eliminados por calcinación o disolución. Cabe mencionar que en la mayoría de los casos, estos moldes no se producen con facilidad.

La fabricación de moldes o plantillas, así como otros materiales micro o nano-estructurados, se logra

*Ahora para la correspondencia. E-mail: mhernandez@correo.cua.uam.mx



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00215
Matrícula: 209321706

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POROSAS FORMADAS A PARTIR DE CELULOSA EXTRAÍDA DE RESIDUOS DE ALGAS.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas del día 17 del mes de julio del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. CONCEPCIÓN KEIKO SHIRAI MATSUMOTO
DRA. GABRIELA MARIANA RODRIGUEZ SERRANO
DRA. IZLIA JAZHEEL ARROYO MAYA
DR. ERNESTO RIVERA BECERRIL

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN BIOTECNOLOGIA

DE: ROXANA LOPEZ SIMEON

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



ROXANA LOPEZ SIMEON
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBS

DRA. SARA LUCÍA CAMARGO RICALDE

PRESIDENTA

DRA. CONCEPCIÓN KEIKO SHIRAI
MATSUMOTO

VOCAL

DRA. GABRIELA MARIANA RODRIGUEZ
SERRANO

VOCAL

DRA. IZLIA JAZHEEL ARROYO MAYA

SECRETARIO

DR. ERNESTO RIVERA BECERRIL