

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Estudio: Grado en Ingeniería Biomédica

Título: Fabricación de un material conductor para impresión 3D capaz de recoger bioseñales en el cuerpo humano

Documento: Memoria

Alumno: Xavier Caner i Martínez

Tutora: Fabiola Vilaseca Morera

Departamento: Ingeniería Química, agraria y tecnología agroalimentaria

Área: Ingeniería Química

Convocatoria (mes/año): Junio/2024

ÍNDICE

ABREVIATURAS	1
1.INTRODUCCIÓN.....	1
2. CONCEPTOS PREVIOS.....	2
2.1. Biomasa lignocelulósica	2
2.1.1. Celulosa	3
2.2. Pretratamientos de biomasa	5
2.3. Disolventes eutécticos profundos (DEP)	5
2.3.1. AEH	5
2.3.2. DEH.....	6
2.3. Hidrogeles.....	7
2.4. Eutectogeles (ETGs)	7
2.5. Three-dimensional (3D) printing	8
2.6. Sensores biomédicos	9
2.6.1 Electrodo.....	10
3.ESTADO DEL ARTE	11
4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	12
4.1. Pregunta de investigador.....	12
4.2. Hipótesis	12
4.3. Objetivos.....	12
4.3.1. General	12
4.3.2. Específicos	12
5. MATERIALES Y MÉTODOS	13
5.1. Fibras de celulosa y reactivos químicos.....	13
5.2. Disolventes eutécticos profundos (DEP) como pretratamiento de biomasa	13
5.2.1. Síntesis de DEP	14
5.2.2. Pretratamiento DEP	14
5.2.3. Obtención de las fibras de nano celulosa (FNC).....	14
5.3. Caracterización de las fibras de celulosa pretratadas	15
5.4 Preparación de material para impresión 3D	15
5.4.1. Preparación de mezclas eutécticas ternarias.....	15
5.4.2. Preparación de material con FNC.....	15
5.4.3. Polimerización del DEP ternario.....	16
5.5. Caracterización de los eutectogeles	16
5.5.1. Conductividad en estado líquido.....	16
5.5.2. Viscosidad aparente	17

5.5.3. Conductividad en estado eutectogel	18
5.5.4. Espectroscopia FTIR-ATR.....	18
5.5.5. Análisis por TGA	19
6. RESULTADOS	19
6.1. Caracterización de las FNC.....	19
6.1.1. Composición química	19
6.1.2. Análisis morfológico por Morfi.....	20
6.2. Caracterización de los DEPs y eutectogel	22
6.2.1. Densidad y polimerización de los DEP	22
6.2.2. Adhesión.....	23
6.2.3. Comportamiento reológico	24
6.2.3.1. Viscosidad aparente.....	24
6.2.4. Análisis fisicoquímico	28
6.2.4.1. Análisis ATR-FTIR.....	28
6.2.4.2. TGA.....	29
6.2.5. Estudio de la conductividad	30
6.2.5.1. Conductividad del DEP ternario.....	30
6.2.5.2. Conductividad del eutectogel	31
7.DISCUSIÓN	33
7.1. Limitaciones.....	33
7.2. ODS	34
8.CONCLUSIONES.....	34
REFERENCIAS.....	35
ANEXO	40
Anexo A. Planificación	40
Anexo C. Presupuesto.....	41
Anexo G.	42

ABREVIATURAS

- DEP: Disolvente eutéctico profundo
- FNC: Fibras de nanocelulosa
- CNC: Cristales de nanocelulosa
- AEH: Aceptor de enlaces de hidrógeno
- DEH: Donador de enlaces de hidrógeno
- ChCl: Cloruro de colina
- EG: Etilenglicol
- PEG: Polietilenglicol
- AA: Ácido Acrílico
- LA: Ácido láctico
- SLA: Estereolitografía
- SLS: Sinterizado selectivo por láser
- FDM: Modelado por deposición fundida
- SLM: Fusión selectiva por láser
- EMB: Fusión por haz de electrones
- UV: Ultravioleta
- PAAm: Poliacrilamida
- PDMS: Polidimetilsiloxano
- LiCl: Cloruro de litio
- S/m: Siemens/metro
- PMP: Pasta mecánica de pino
- mL: Mililitros
- rpm: Revoluciones por minuto
- min: minutos
- p/p: Peso/peso
- GPa: Giga Pascales

1.INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los sensores biomédicos están teniendo una gran importancia en el ámbito de la biomedicina. Estos permiten capturar señales del cuerpo humano que proporcionan información del estado de salud de la persona. En este sentido, la mayoría de sensores usados, provienen de materiales provenientes de recursos fósiles, los cuales no son degradable ni renovables. Es por eso, que han surgido como alternativa el uso y aplicaciones de materiales derivados de recursos naturales, debido a sus propiedades de biodegradabilidad, biocompatibilidad, alta disponibilidad y bajo costo.

Así mismo, se ha observado que los últimos años, la fabricación aditiva o impresión tridimensional (3D), ha impulsado importantes innovaciones en diferentes áreas, como la energía, la biotecnología y la medicina [1, 2]. Sin embargo, el uso de polímeros como el acrilonitrilo butadieno estireno y el ácido poliláctico (PLA) en la producción de tintas de impresión 3D son los más utilizados [3]. Por lo tanto, existe una necesidad de búsqueda de modelos económicos y autosuficientes que ayuden a frenar la acumulación de residuos en el planeta [4].

Recientemente, se han estudiado la aplicación de los hidrogeles en la electrónica portátil, los actuadores y los robots, ya que estos materiales ofrecen alternativas distintas a los polímeros conductores o los nanocompuestos para la fabricación de pieles electrónicas capaces de detectar movimientos humanos o monitorizar señales fisiológicas [5].

En este sentido, se ha estudiado el desarrollo de hidrogeles de doble red, tetra-PEG y nanocompuestos con el propósito de garantizar una buena resistencia mecánica y firmeza. Sin embargo, los sensores a bases de hidrogeles siguen enfrentándose a varios retos. Debido a que la mayoría de los hidrogeles son propensos a la deshidratación en el aire, ocasiona que puedan perder propiedades mecánicas, termo mecánicas y conductoras [6]. En consecuencia, se deben incluir otras etapas en la producción, como la encapsulación con elastómeros para mantener su estabilidad a largo plazo [5].

En este sentido, los eutectogeles formados por disolventes eutécticos profundos (DEP) han surgido como una alternativa, ecológica y sostenible a los hidrogeles, ya que tienen una mayor resistencia mecánica que los hidrogeles sin la necesidad de usar películas reforzadas y

tienen mejor resistencia a altas y bajas temperaturas [6]. Así mismo, se ha reportado métodos más sencillos para la obtención de eutectogales.

Los DEP han sido estudiados como disolventes sostenibles empleados en múltiples aplicaciones como, la extracción de biomasa y reacciones electroquímicas, en comparación con otros métodos convencionales y con altos requerimientos energéticos. Los DEPs pueden ser sintetizados a partir de componentes renovables y biocompatibles, así como mediante la aplicación de métodos rápidos, de bajo coste y respetuosos con el medio ambiente [5].

Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo la aplicación de materiales renovables para la fabricación de un material conductor para impresión 3D capaz de recoger señales del cuerpo humano como alternativa a los métodos y dispositivos que se usan actualmente.

2. CONCEPTOS PREVIOS

2.1. Biomasa lignocelulósica

Se entiende por biomasa lignocelulósica a los derivados naturales procedentes de la madera o plantas en general, así como a los productos generados principalmente por la actividad agroindustrial, forestales y alimentaria. La biomasa está formada principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina (**Fig. 2.1**).

Actualmente, se estima que la producción de celulosa ronda los 1.5×10^{12} toneladas anuales, la cual se aplica al desarrollo de materiales como, papel, cartón, pero también derivados poliméricos, hidrogeles y nanocompuestos [4].

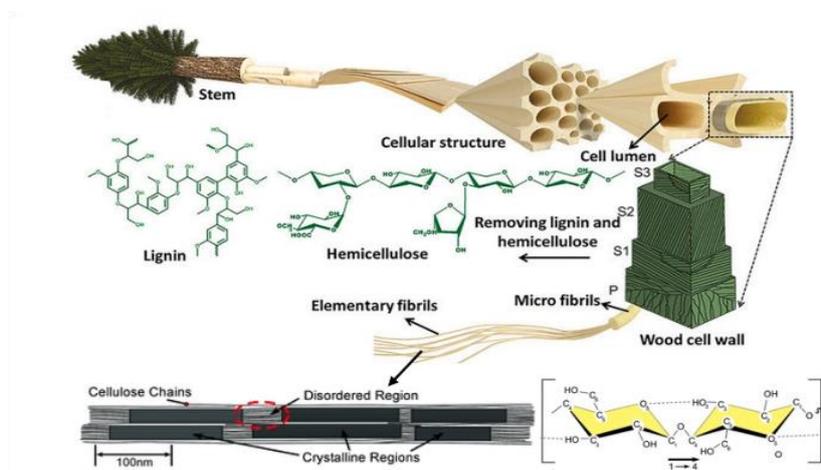


Fig. 2.1. Representación esquemática de la composición de la madera [4].

2.1.1. Celulosa

La celulosa es un biopolímero compuesto exclusivamente de moléculas de β -glucosa, la cual es el principal componente de la pared celular de los vegetales, por lo tanto, esta se puede obtener de los residuos de agricultura, la madera, algas y algunas bacterias [4].

Antiguamente la celulosa se ha utilizado para la producción de papel y pulpa, sin embargo, recientemente su uso y aplicación se ha enfocado en reducir el impacto medioambiental como una efectiva a productos derivados del petróleo incorporándola en la aplicación de nuevos materiales como polímeros, hidrogeles y nanocompuestos, debido a su abundancia y fácil obtención, biodegradabilidad, biocompatibilidad, altas propiedades mecánicas y alta porosidad [4, 7].

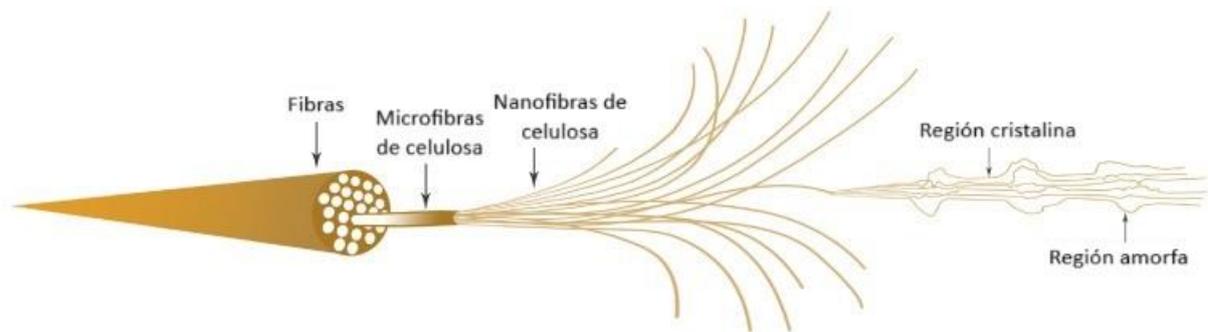


Fig. 2.2. Estructura y regiones de la celulosa [8].

La celulosa está formada por subelementos a los cuales llamamos fibras (**Fig 2.2**). Estas fibras de celulosa están compuestas por múltiples microfibras de celulosa. Al mismo tiempo, estas microfibras están compuestas por fibrillas de nanocelulosa, que están formadas por una región cristalina y otra región amorfa. Para llegar a obtener estas estructuras más pequeñas, se debe aplicar a las fibras un tratamiento mecánico o químico [8].

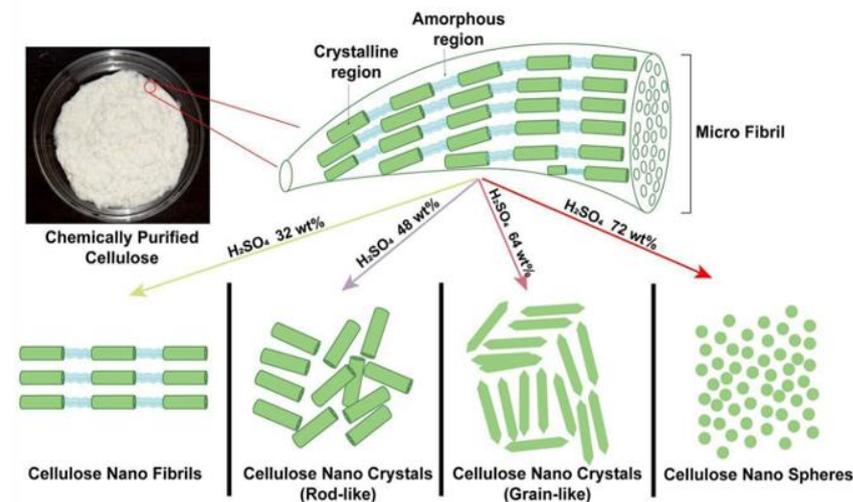


Fig. 2.3. Estructura de la celulosa y sus variantes tras la aplicación de pretratamientos [9].

La nanocelulosa se puede dividir en fibrillas de nanocelulosa (FNC), cristales de nanocelulosa (CNC) y esferas de nanocelulosa (**Fig. 2.3**).

Por lo tanto, la diferencia entre los distintos tipos de nanocelulosa reside en el método de tratamiento, las propiedades de cristalinidad y la fuente de la celulosa [9].

De este modo, para la obtención de nanofibras a partir de microfibras de celulosa es necesario la aplicación de etapas de pretratamiento, esto con la finalidad de facilitar el proceso de homogeneización. Dentro de los pretratamientos, se han destacado tres técnicas diferentes: pretratamiento mecánico, pretratamiento químico y pretratamiento enzimático. Así mismo, se sabe que estos procesos pueden añadir estructuras o grupos funcionales a la superficie de la celulosa que pueden favorecer las propiedades de la fibra [10].

Las FNC están conformadas por la región cristalina y por la región amorfa de la cadena de celulosa [8]. La medida de las FNC puede variar entre 1-100 nm de diámetro y 500-2000 nm de longitud.

Los CNC tienen una medida media de 100-300 nm de longitud y diámetro aproximado de 3-50 nm [4]. Los CNC se extraen de la celulosa mediante hidrólisis ácida, sometiéndola a esfuerzos mecánicos o también con hidrólisis enzimática. De este modo las partes amorfas de la celulosa y otros componentes se degradan, dejando así solo aquellas partes cristalinas que soportan estos tratamientos. Por lo tanto, se considera que las CNC están compuestas por regiones cristalinas de la celulosa [8].

Los CNC y FNC son empleados en la administración de medicamentos, *scaffolds* para tejidos, apósitos para heridas, recubrimientos, electrónica y tratamientos de aguas residuales debido a su alto módulo de Young (150GPa), baja densidad, excelente fuerza de tensión (10 GPa), transparencia óptica, biocompatibilidad y biodegradabilidad [4]. Además, poseen carga superficial y propiedades anfífilas, es decir, que pueden usar para modificar propiedades eléctricas, ópticas y reológicas de los polímeros.

2.2. Pretratamientos de biomasa

En la actualidad uno de los principales enfoques en el desarrollo de materiales es la aplicación de tecnología sostenible y económica que promueva procesos competitivos, disminuyendo la generación de contaminantes y aprovechando los recursos renovables [11].

Por lo tanto, la aplicación de pretratamientos de biomasa como los DEP han surgido como una alternativa efectiva y amigable con el ambiente, en comparación con otros pretratamientos convencionales. Debido a que los DEP son de fácil preparación, la alta pureza, baja toxicidad, biodegradabilidad, estabilidad térmica, baja volatilidad, no inflamabilidad y posee bajos puntos de fusión [12].

2.3. Disolventes eutécticos profundos (DEP)

Los Disolventes Eutécticos Profundos (DEP) son mezclas eutécticas formadas por un aceptor de enlaces de hidrógeno (AEH) y un donante de enlaces de hidrógeno (DEH) unidos por la formación de puentes de hidrógeno [12] (**Fig. 2.4**).

Para obtener mejores resultados en el fraccionamiento de biomasa, es importante ajustar las propiedades específicas de los DEP a aplicar, en función de los objetivos a alcanzar, seleccionando las moléculas más adecuadas (AEH y DEH) así como su relación molar y las condiciones de pretratamiento [13].

2.3.1. AEH

Los AEH, son átomos electronegativos entre los que destacan sales cuaternarias de amonio y sales metales. Algunos de los más estudiados son el cloruro de colina y betaina (**Fig. 2.4**).

- **Cloruro de colina (ChCl)**

El cloruro de colina ($[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$) es un compuesto químico orgánico formado por una sal de amonio i un alcohol.

El ChCl se ha utilizado en varios estudios como AEH durante la síntesis de mezclas eutécticas, ya que este compuesto se ha empleado comúnmente en la alimentación animal debido a su naturaleza saludable, segura y su bajo coste [14].

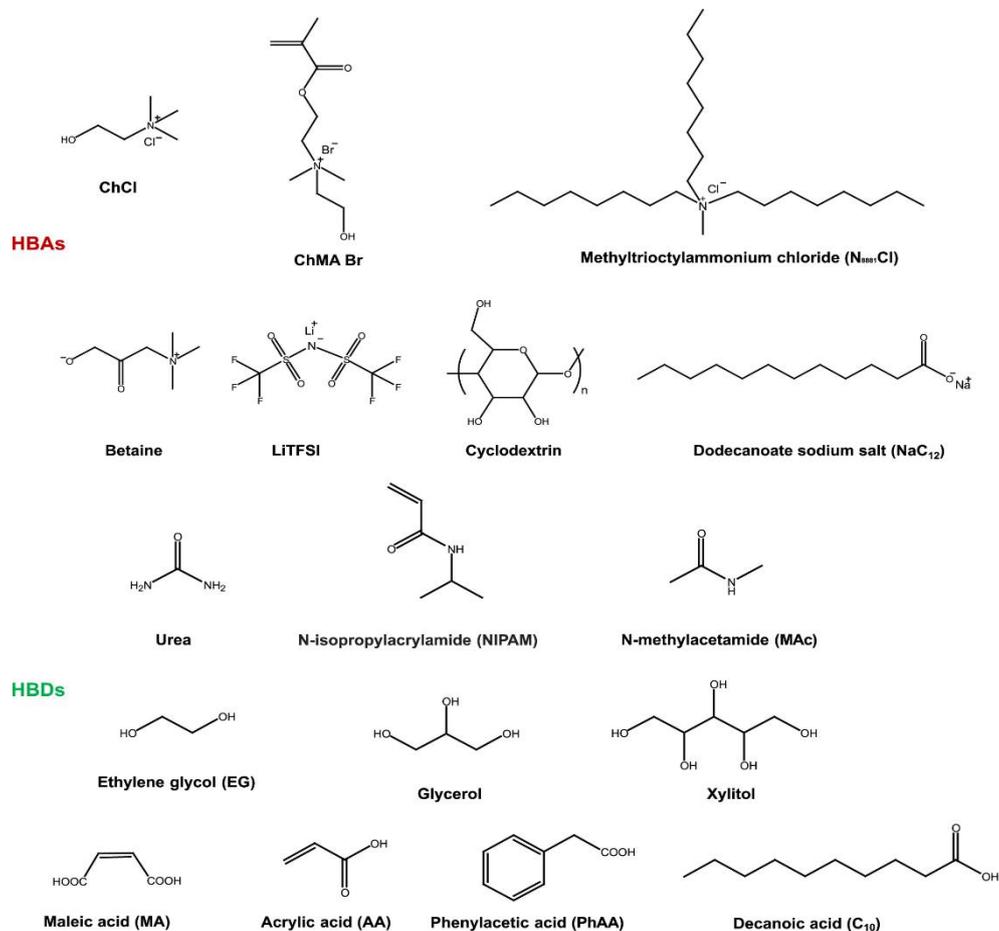


Fig. 2.4. AEH y DEH más empleados en la síntesis de los DEPs [6].

2.3.2. DEH

Los DEH son átomos de polaridad positiva en los que se incluyen poliacidos, poliaminas y polioles. Algunos ejemplos de DEH son: etilenglicol, glicerol, xilitol y urea (Fig. 2.4.).

- **Etilenglicol (EG)**

El etilenglicol es un compuesto químico orgánico, cuya fórmula molecular es $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Tiene una apariencia viscosa, incolora e inodora. Esta sustancia es toxica si es ingerida, pero en absorción dérmica es escasa o nula [15].

- **Polietilenglicol (PEG)**

El polietilenglicol por su parte es un poliéter que cada vez está siendo más usado como biomaterial debido a sus propiedades fisicoquímicas. Su fórmula molecular se puede escribir como $C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$. Además, el polietilenglicol tiene ventajas frente a otros disolventes alternativos ya que es biodegradable, biocompatible y no es tóxico [16].

- **Ácido acrílico (AA)**

El ácido acrílico es un ácido carboxílico insaturado cuya fórmula molecular es $C_3H_4O_2$. Al polimerizarse se usa en distintas industrias: pinturas y recubrimientos, adhesivos y selladores, fibras textiles y productos de cuidado personal. Además, tiene una alta resistencia química y es capaz de formar películas resistentes y duraderas [17].

2.3. Hidrogeles

Los hidrogeles son materiales gelatinosos biodegradables, biocompatibles y ecológicos, cuya fase continua es el agua [3]. Así mismo, poseen una red tridimensional hidrofílica la cual los hace candidatos prometedores para su aplicación en campos como la administración de fármacos, absorbentes, y sensores, debido a su excelente estabilidad mecánica, morfología controlable, biodegradabilidad y alta biocompatibilidad [18].

Sin embargo, el alto contenido de humedad de los hidrogeles los hace mecánicamente frágiles y quebradizos. En consecuencia, los hidrogeles deben mezclarse con nanopelículas reforzadas o materiales compuestos para mejorar su resistencia mecánica [18].

Por lo cual, como una alternativa a las carencias de los hidrogeles, ha surgido el estudio y aplicación de los organogeles, geles a partir de líquidos iónicos y los eutectogeles [3]. Así mismo con el desarrollo de nuevos materiales más ecológicos, sostenibles y biodegradables a partir de métodos prácticos y sencillos los eutectogeles han destacado [19, 20].

2.4. Eutectogeles (ETGs)

En los últimos años, los dispositivos electrónicos están cambiando los métodos de detección de señales en el cuerpo humano. Es por eso por lo que el desarrollo de sensores de bioseñales está evolucionando velozmente. Comúnmente, los sensores estaban fabricados usando *sprays* de nanopartículas metálicas, grafeno o nanopartículas derivadas del petróleo [21]. Sin embargo, aunque estos sensores presenten excelentes propiedades conductoras, pueden desprender nanoresiduos durante su uso.

Los eutectogeles (ETGs) son materiales gelatinosos conformados principalmente por DEP que tienen una alta biodegradabilidad, altas propiedades conductoras, una fácil síntesis y buena estabilidad térmica. Estos ETGs se pueden complementar añadiendo polímeros en su matriz, como la celulosa, para añadir o mejorar sus propiedades mecánicas [22].

Una de las ventajas de los ETGs frente a los hidrogeles es que tienen una mayor resistencia mecánica y no necesitan del uso de películas reforzadas. Por otra parte, los ETGs tienen una alta biodegradabilidad y biocompatibilidad, hecho que favorece el uso de estos frente a los geles formados a partir de solventes orgánicos o líquidos iónicos [13].

Se pueden distinguir tres tipos de eutectogeles: los geles poliméricos en los que los DEP actúan como disolventes (Eutectogeles-S), los geles poliméricos en los que los DEP actúan como disolventes y monómeros polimerizados (Eutectogeles-P) y los geles supramoleculares en los que los DEP actúan como disolventes (Eutectogeles Supramoleculares).

En este trabajo se tratarán principalmente los Eutectogeles-P para la formación de materiales [13].

2.5. Impresión tridimensional (3D)

La impresión 3D consiste en fabricar un objeto tridimensional mediante la superposición de capas sucesivas de material a partir de un modelo digital [3]. Por lo tanto, la fabricación aditiva o impresión 3D está vista como uno de los métodos de fabricación más prometedoras de los últimos años debido a su reducido coste, la alta precisión y la fácil customización de objetos [22, 23].

Dentro de este tipo de fabricación se encuentran distintas técnicas dependiendo del material que se usa o el método de deposición. Dentro de estas técnicas se encuentran la estereolitografía, el sinterizado selectivo por láser, el modelado por deposición fundida, la fusión selectiva por láser o la fusión por haz de electrones.

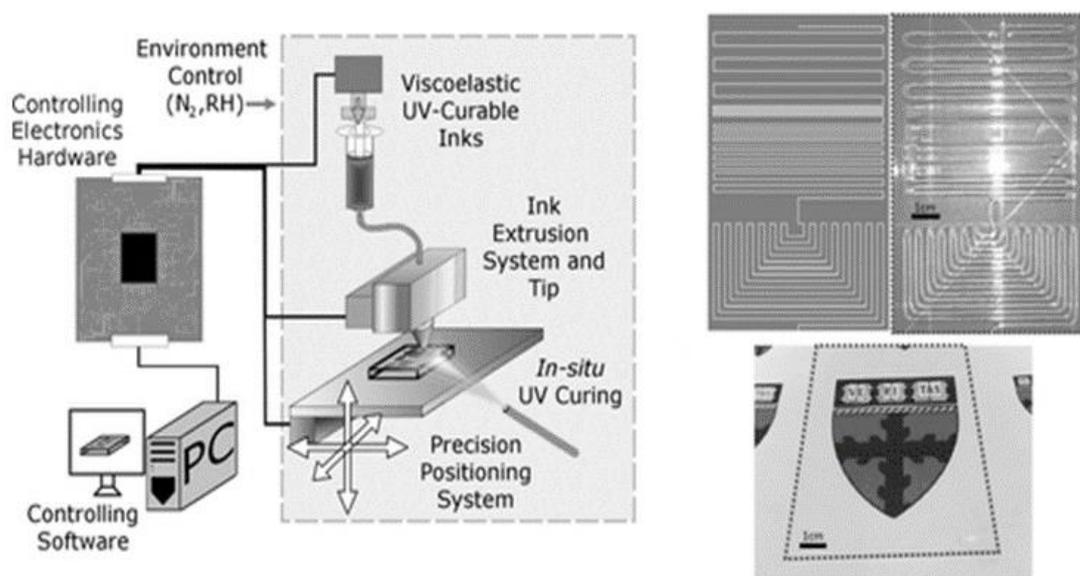


Fig. 2.5. Equipo requerido para llevar a cabo la impresión con endurecimiento con UV [23].

Dentro de las técnicas antes mencionadas, actualmente se ha destacado el uso de la técnica “VAT photopolymerization” (**Fig. 2.5.**) por sus siglas en inglés, la cual consiste en construir un modelo capa a capa usando una resina o material líquido foto polimerizable. Se usa una luz ultravioleta (UV) para endurecer el líquido cuando es necesario mientras una plataforma desplaza el objeto que se está fabricando. El líquido se endurece ya que al aplicar la luz UV se forman cadenas y enlaces entre las moléculas (*crosslinking*) que resulta en una solidificación del material. Este proceso al utilizar un líquido para formar objetos no requiere del uso de un soporte estructural a diferencia de otros métodos [24].

2.6. Sensores biomédicos

Los sensores biomédicos están siendo de vital importancia en los últimos años, ya que son capaces de detectar señales del cuerpo humano de manera continua y controlada denominadas bioseñales.

Por lo tanto, cada uno de los órganos de nuestro cuerpo tiene una actividad eléctrica asociada que puede proporcionar información valiosa para la detección temprana de enfermedades o el monitoreo de estas en tiempo real, como, por ejemplo:

- Electrocardiograma (ECG) → Corazón
- Electromiograma (EMG) → Músculo

- Electroencefalograma (EEG) → Cerebro
- Electroretinograma (ERG) → Ojo
- Electrogastrograma (EGG) → Estómago
- Respuesta galvánica de la piel (GSR) → Piel

En el mecanismo de conductividad eléctrica del cuerpo intervienen iones como portadores de carga. Por lo tanto, para detectar señales bioeléctricas implica tener que interactuar con los portadores de carga iónica y transducir las corrientes iónicas en corrientes eléctricas. Para la detección de estas cargas se pueden usar distintos instrumentos, pero los más usuales y menos invasivos son los electrodos [25].

2.6.1 Electroodos

Los electrodos son instrumentos que se adhieren a la piel para medir o provocar actividad eléctrica debajo del tejido. Dentro de los electrodos encontramos de distinto tipo, pero los más usados en detección de bioseñales son los electrodos de superficie.

Normalmente los electrodos tienen una capa de gel. Esta capa adhesiva se usa para fijar el electrodo a la piel y evitar que el electrodo se deslice. Al largo del tiempo el hidrogel se degrada y deshidrata, esto provoca que la señal que se obtiene pierda calidad y aumente el nivel de ruido. Por lo que se ha optado por investigar sobre otros materiales con mejores propiedades mecánicas como alternativa a los hidrogeles.

Los electrodos deben de tener ciertas características eléctricas y cumplir ciertos estándares para su aplicación clínica. Uno de estos estándares es la ANSI/AAMI EC12:2000 que es establecido para electrodos desechables usados en la electrocardiografía [26].

- Adhesión: el electrodo debe de tener una buena adhesión ya que, durante los exámenes médicos, estos se deben mantener en contacto con la piel durante un periodo de entre 5 a 30 minutos normalmente.
- Conductividad: La conductividad de los materiales poliméricos para electrodos, se encuentra en un rango de entre 10^{-5} y 200 S/m (Siemens/metro) [26].
- Seguridad de la piel: Además de esto, un electrodo también tiene que estar en contacto con la piel, por lo tanto, debe ser biocompatible y cumplir unos requisitos de seguridad, que están descritos en la ISO 10993 [26].

3. ESTADO DEL ARTE

Recientemente, debido al desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos flexibles, se ha prestado gran atención a los materiales en gel, entre los que destacan los hidrogeles a partir de líquidos iónicos. En este sentido, Tian *et al.* [23] presentan la aplicación de un hidrogel-elastómero compuesto por PAAm, PDMS y LiCl como tinta conductiva para uso en impresión 3D, obteniendo de manera efectiva bioseñales relacionados con el movimiento de los dedos de la mano.

Sin embargo, se ha reportado que los geles a partir de líquidos iónicos han presentado ciertas desventajas, como es el caso de su alto coste, el complejo proceso de preparación, su baja biocompatibilidad, así como el uso de reactivos tóxicos lo cual, dificultan su uso y aplicación [6].

En este sentido, los DEPs aplicados para la obtención de eutectogeles han surgido como un alternativa sustentable y ecológica debido a sus ventajas de buena conductividad eléctrica, estabilidad térmica, de origen biodegradable y fácil obtención a los geles a partir de solventes orgánicos y líquidos iónicos [6].

De este modo, Lai *et al.* [5] investigaron la producción de un eutectogel a partir de CNC, DEPs y un material iónicamente polimerizado, para la fabricación de una tinta con propiedades óptimas para la impresión 3D. En este trabajo, se muestra una mejora en la estabilidad bajo diferentes temperaturas de control, resistencia mecánica y flexibilidad respecto a lo reportado en diferentes trabajos utilizando hidrogeles. Así mismo, se logró obtener una conductividad eléctrica suficiente como para monitorear cambios de resistencia durante el movimiento humano del codo, muñeca y rodilla.

En otro caso, Vo *et al.* [19] propusieron un método simple y económico para fabricar un eutectogel a base de un polisacárido llamado comercialmente "Carbopol". Los resultados mostraron una buena adhesión y flexibilidad a distintas temperaturas, además el eutectogel obtenido demostró tener suficientes propiedades eléctricas para monitorear bioseñales del cuerpo humano.

4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

4.1. Pregunta de investigador

¿Es posible, la obtención un material conductor con propiedades renovables y biocompatibles a partir de sustratos biodegradables mediante la aplicación de métodos sostenibles, económicos y amigables con el medio ambiente enfocado en la aplicación de sensores portables?

4.2. Hipótesis

Los eutectogeles podrían ser aplicados como una alternativa más sostenible y efectiva en la obtención de sensores portables con propiedades mecánicas y conductoras mejoradas

4.3. Objetivos

4.3.1. General

Producir un material conductor para uso en impresión 3D a base de eutectogeles como material sostenible aplicando métodos sencillos y respetuosos con el ambiente.

4.3.2. Específicos

- Formular diferentes mezclas eutécticas (binarias y ternarias).
- Caracterizar las propiedades reológicas y eléctricas de las mezclas eutécticas obtenidas.
- Obtener soluciones de FNC empleando pretratamientos medioambientalmente sostenibles.
- Formular eutectogeles para la obtención de películas conductoras.
- Caracterizar las propiedades químicas y físicas de los eutectogeles obtenidos.
- Caracterizar las propiedades mecánicas y conductoras de los eutectogeles.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

La **figura 5.1**. nos muestra la metodología general de la parte experimental del trabajo.

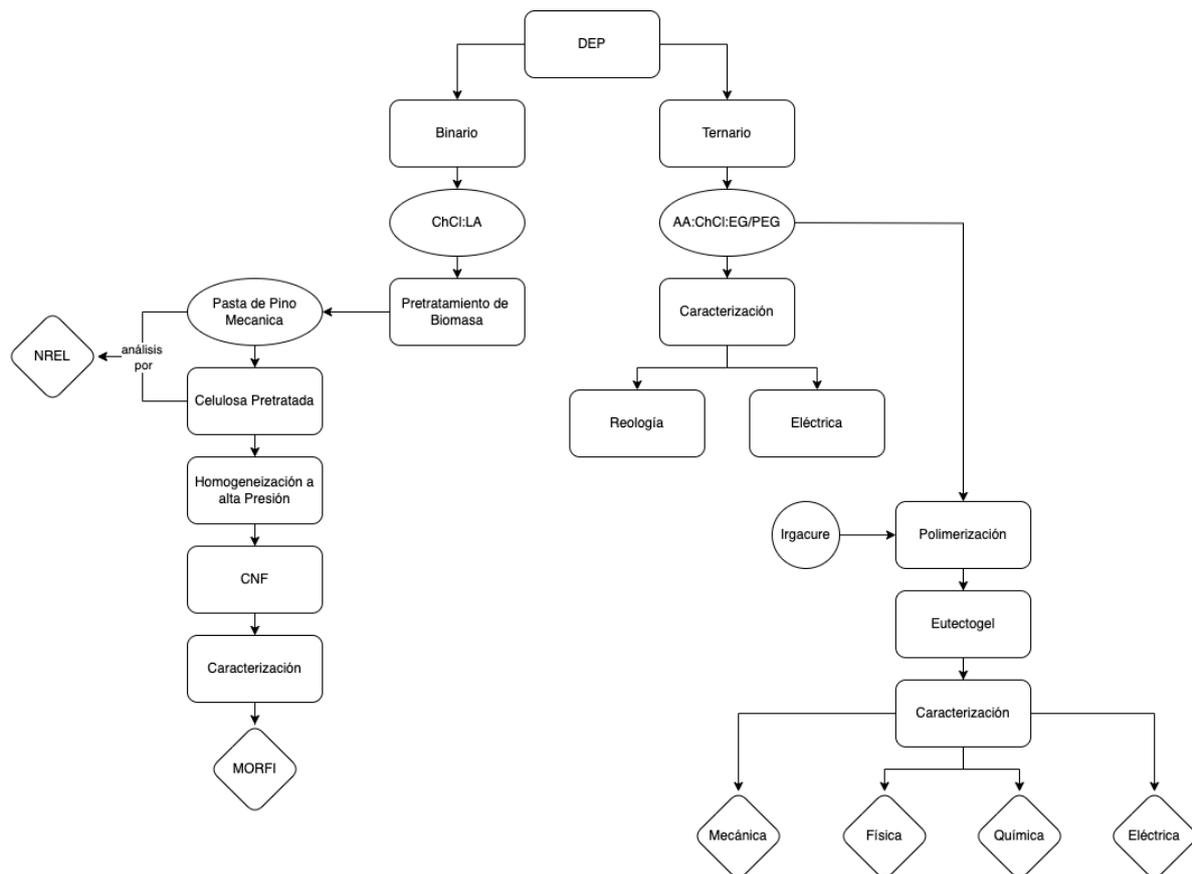


Fig. 5.1 Esquema de la metodología general utilizada en este trabajo.

5.1. Fibras de celulosa y reactivos químicos

La pasta mecánica de pino (PMP) utilizada en este estudio fueron obtenidas por un tratamiento térmico de alto rendimiento. El ácido láctico (LA, pureza $\geq 85\%$), el cloruro de colina (ChCl, pureza $\geq 98\%$), el ácido acrílico (AA, pureza $\geq 99\%$), el etilenglicol (EG, pureza $\geq 99.5\%$) y el fotopolimerizador 2-Hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropiofenona (Irgacure 2959, pureza $\geq 98\%$) fueron obtenido por Sigma-Aldrich. El polietilenglicol 2000 (PEG, pureza 95-100%) fue obtenido de la casa TCI.

5.2. DEP como pretratamiento de biomasa.

Para obtener las FNC se aplicaron etapas de pretratamiento sostenibles y respetuosas con el ambiente debido a la naturaleza de su procedencia y su fácil recuperación y

reutilización como pretratamiento. Por lo tanto, este trabajo aplicó soluciones eutécticas las cuales, han demostrado un fraccionamiento efectivo de la biomasa (polisacáridos y lignina).

5.2.1. Síntesis de DEP

La preparación de la solución eutéctica se realizó mezclando el ChCl y el LA en una relación molar de 1:8 mol/mol en botellas autoclavables marca Pirex, posteriormente se llevó a agitación utilizando placas calefactoras (Cimarec+ de Thermo Fisher Scientific) a 300 rpm y 80°C hasta que se obtuvo una mezcla incolora.

5.2.2. Pretratamiento DEP

El pretratamiento de PMP se llevó a cabo según la metodología descrita por Morán-Aguilar *et al.* [12] la cual consistió en agregar una relación DEP:PMP de 15:1 (v/w). Posteriormente, el pretratamiento se llevó a cabo en placas calefactoras con agitación magnética a 110 y 130°C durante 90 min.

Una vez finalizada la reacción la mezcla obtenida fue enfriada a temperatura ambiente (25°C) por 30 min, posteriormente se agregó una relación 1:1 (p/p) de la mezcla del pretratamiento obtenida y agua destilada.

Subsecuentemente, la mezcla obtenida fue puesta en tubos de plástico y centrifugada (Centrífuga Macrotronic-BLT. J.P. SELECTA) a 2500 rpm por 10 min. Una vez finalizado el sobrante líquido fue descartado y el residuo sólido considerado el material rico en celulosa (MRC) fue lavado con agua destilada hasta obtener un pH neutro (~ 7) y puestas a secar en placas Petri a temperatura ambiente (25°C).

5.2.3. Obtención de las fibras de nano celulosa (FNC)

Una vez obtenidas las fibras de celulosa pretratadas con DEP se analizó la consistencia usando una balanza termogravimétrica marca Denver Instrument-IR-35 para conocer el contenido de sólidos totales y la cantidad de agua en el material.

Seguido de esto se obtuvieron soluciones de fibras de celulosa al 1% (p/p), las cuales fueron pasadas por homogeneización a alta presión empleando tres secuencias por triplicado a 300, 600 y 900 bares respectivamente para la obtención de FNC al 1% (p/p).

Por otro lado, también se llevó a cabo la concentración de FNC hasta un 4,5% (p/p) mediante la evaporación de agua a $80\text{-}90^\circ\text{C}$ empleando placas calefactoras con agitación

magnética. Una vez obtenidas ambas soluciones de FNC al 1 y 4,5% (p/p) fueron almacenadas en botellas de plástico a 4°C hasta su caracterización y aplicación.

5.3. Caracterización de las fibras de celulosa pretratadas

La caracterización de las fibras de celulosa obtenidas tras el pretratamiento con DEP fue llevada a cabo mediante la metodología NREL [27]. El análisis detalla la composición de glucanos, xilanos y arábanos (holocelulosa) y lignina antes y después del pretratamiento de biomasa.

5.4 Preparación de material para impresión 3D

5.4.1. Síntesis de DEPs ternarios

Los DES ternarios fueron preparados de acuerdo con la metodología descrita por Lai y Yu *et al.* [5] con pequeñas modificaciones. Por lo cual, ChCl y EG o PEG fue mezclado en proporciones molares de acuerdo con la **Tabla 5.1**. Posteriormente la mezcla fue agitada en placas calefactoras con agitación magnética a 80°C durante 1 h hasta que se formó una solución homogénea incolora. A continuación, el AA fue añadido a la mezcla y el DEP obtenido fue agitado hasta formar una solución transparente y homogénea. Por último, los DEPs obtenidas fueron almacenados en botellas autoclavables marca Pirex hasta su uso.

5.4.2. Preparación de eutectogel en base a FNC

El contenido en FNC en los eutectogel fue analizado. Por lo cual, se añadió una relación DEP:FNC (1% o 4.5% p/p) de 1: 0.1, 0.3, 0.5 (v/v) (**Tabla 5.1.**). Posteriormente la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos hasta obtener una solución homogénea.

Tabla 5.1. Composición de las mezclas ternarias con FNC.

DEP ternario	Relación molar (mol/mol)				Relación DEP:FNC (v/v)	
	AA	ChCl	EG	PEG	FNC 1% (p/p)	FNC 4.5% (p/p)
I	2	1	1	-	-	-
II	2	1	2	-	-	-
III	2	1	1	-	0.3	-
IV	2	1	2	-	0.3	-
V	160	80	-	1	0.1	-
VI	160	80	-	1	0.3	-
VII	160	80	-	1	0.5	-
VIII	2	1	1	-	-	0.5

AA: ácido acrílico; ChCl: cloruro de colina; EG: etilenglicol; PEG: polietilenglicol; FNC: fibrillas de nanocelulosa;

-: compuesto no incorporado en la mezcla.

5.4.3. Polimerización del DEP ternario

Para llevar a cabo la polimerización de los DEP ternarios se disolvió 0.2 mol % del fotoiniciador Irgacure 2959 (con respecto a los moles del monómero AA) en las mezclas eutécticas ya preparadas. Posteriormente, la mezcla fue agitada en placas calefactoras con agitación magnética a 300 rpm durante 15 minutos [19].

Consecutivamente, la mezcla fue puesta en un molde circular de plástico y se colocó bajo luz UV con una intensidad luminosa de 20 mW/cm² y 325 nm de longitud de onda durante 30 min. El eutéctogel obtenido fue enfriado y almacenado en bolsas de plástico hasta su caracterización.

5.5. Caracterización de los eutéctogeles

5.5.1. Conductividad en el DEP

Cada una de las muestras obtenidas según la **Tabla 5.1.** fueron analizadas por triplicado mediante un conductímetro XS Cond 51+ de la marca Scharlab (**Fig. 5.2.**) a 20°C para conocer su capacidad de conducción.



Fig. 5.2. Dispositivo XS Cond 51+ de la marca Scharlab.

5.5.2. Viscosidad aparente

La viscosidad es una propiedad de los fluidos la cual, explica la relación entre la fuerza aplicada para moverlos y la velocidad con que se mueven. Es decir que cuanto más resistencia tenga un líquido para fluir y deformarse, más viscoso será [28].

Por lo cual, durante este estudio se testó la viscosidad rotacional mediante el análisis de la resistencia mecánica que actúa en sentido contrario a la rotación del eje de cada una de las diferentes mezclas eutécticas. De esta manera, cuatro velocidades fueron analizadas (6, 12, 30 y 60 rpm) a 20°C utilizando el dispositivo PCE-RVI 2 (**Fig. 5.3**).



Fig. 5.3. Dispositivo PCE-RVI 2 y sus partes.

5.5.3. Conductividad en el eutectogel

Este experimento se desarrolló usando un multímetro digital (34461A truevolt de la marca Keysight), una cinta de cobre adhesiva y una placa de Petri de cristal de 20 cm de diámetro con la configuración de la imagen (**Fig. 5.4**).

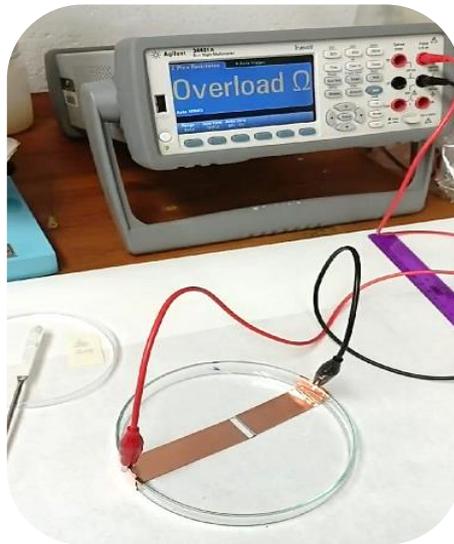


Fig. 5.4. Equipo utilizado para testar conductividad.

A partir del trabajo de Carrascosa *et al.* [29] se determinó que la distancia entre láminas de cobre debía ser de 5 mm. Una vez montada la configuración se disponía cada una de las muestras que habían polimerizado correctamente encima de la placa de Petri ocupando el espacio entre las láminas de cobre. A continuación, se midió la resistencia (Ω) de cada muestra. Por lo tanto, con el valor de la resistencia y de las dimensiones entre las láminas de cobre se obtuvo el valor de la resistividad y de ahí al valor de conductividad.

5.5.4. Espectroscopia ATR-FTIR

Cada uno de los reactivos y muestras usados en el proyecto fueron analizados mediante el espectrómetro (Agilent Cary 630 FTIR) (**Fig. 5.5**). Esta metodología se emplea para comprender la estructura de las moléculas individuales y la composición de las mezclas moleculares. Mediante energía de luz infrarroja se absorbe a frecuencias específicas directamente relacionadas con las energías de enlace vibratorio interatómico de la molécula. Los diversos enlaces de una molécula vibran con energías diferentes y, por lo tanto, absorben longitudes de onda distintas de la radiación por infrarrojos. La posición e intensidad de cada una de las bandas de absorción contribuye al espectro total, lo que crea una identificación característica de la molécula [34].



Fig. 5.5. Equipo de espectroscopia ATR-FTIR.

5.5.5. Análisis por TGA

El análisis por TGA es un método que mide el cambio de peso de los materiales en función del tiempo o temperatura. El uso de esta prueba informa sobre la termo degradación de las muestras. El equipo usado en esta prueba es el modelo TGA/DSC 1 de METTLE TOLEDO. Las condiciones de análisis fueron: calentamiento de 30°C a 600°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y una cápsula de alúmina con capacidad para 70 microlitros de muestra.

6. RESULTADOS

6.1. Caracterización de las FNC

6.1.1. Composición química

La **tabla 6.1.** describe la composición química de la PMP cruda y después de aplicarse los tratamientos con ChCl:LA (1:8 mol/mol) a distintas temperaturas (110°C y 130°C).

Por lo tanto, se reportó una composición rica en polisacáridos (glucano, xilano y arabinosa) ~ 62% y alrededor de ~ 27% de lignina total (KL y LSA) en el PMP crudo. Por otra parte, después del pretratamiento, se muestra una reducción de aproximadamente el 50% en el contenido de glucanos, cerca de 75% de la composición de xilanos y en su totalidad los arabanos.

Esto podría deberse a factores como la temperatura y el tiempo de reacción durante el pretratamiento, ya que se ha reportado que el uso de temperaturas por arriba de los 100°C y la aplicación de tiempos prolongados (>90 min), puede facilitar la conversión de los polisacáridos estructurales en productos solubles de bajo peso molecular, que no pueden recuperarse como material sólido tras el pretratamiento y por lo tanto considerarse como material soluble en la fracción líquida.

Además, los DEP pueden actuar en la ruptura de los enlaces β -O-4 éster arílico entre la lignina y los polisacáridos. Por lo tanto, esto puede generar el fraccionamiento de los polisacáridos y la lignina y por consecuencia la reducción de sus compuestos tras el pretratamiento [12].

Tabla 6.1. Composición química de la PMP cruda y pretratada con DEP a diferentes temperaturas.

Pulpa mecánica de pino	Glucano	Xilano	Arabinosa	KL	LSA
Material crudo	40.91±0.25	19.56±0.73	1.68±0.25	26.42±0.06	0.50±0.05
110°C	22.84±0.75	4.60±0.14	-	20.57±0.97	0.78±0.04
130°C	23.02±0.10	4.69±0.05	-	21.65±3.79	0.70±0.00

-:No detectado; KL: Lignina Klason; LSA: lignina soluble en ácido.

6.1.2. Análisis morfológico por Morfi

La **Fig. 6.1 a** muestra la frecuencia de fibras con diferentes longitudes del material crudo y después del pretratamiento con DEP. Por lo tanto, se observa que el PMP crudo contiene fibras en un rango entre 75-1500 μ m de longitud, en cambio, las fibras a las que se le ha aplicado el pretratamiento tienen un rango menor que oscila entre 75-553 μ m, esto indicaría que el pretratamiento afecta de forma efectiva mediante el acortamiento de la longitud de las fibras.

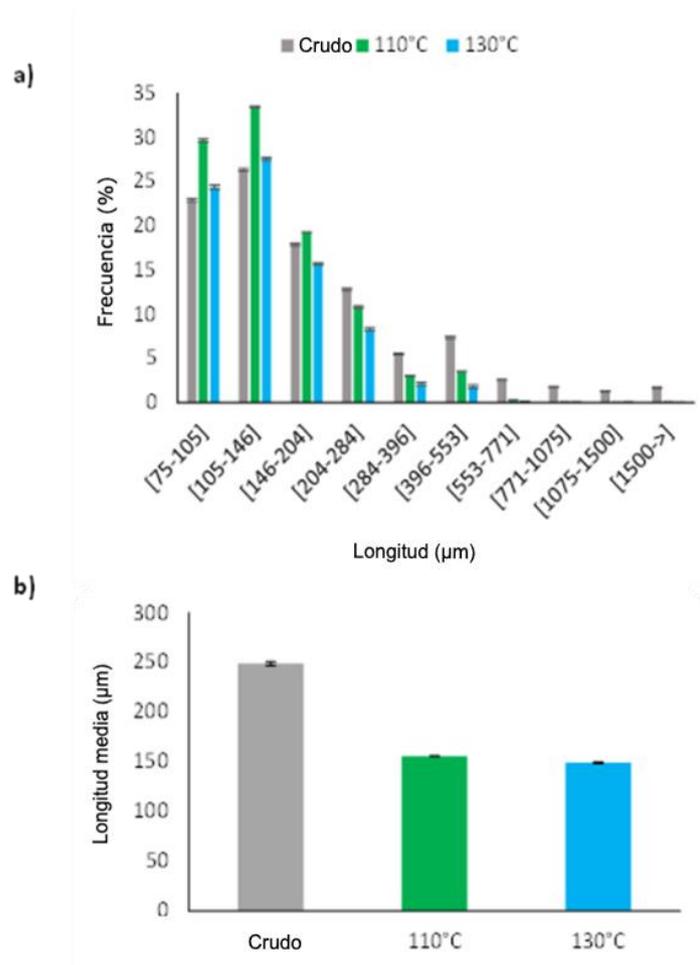


Fig. 6.1. Longitud aritmética de la fibra de pasta mecánica de pino y pretratamiento DEP.

Lo anterior también se observa mediante el incremento en el contenido de fibras de menor longitud 75-105 μm y 105-146 μm en el PMP pretratado respecto al crudo.

Por otra parte, la **Fig 6.1 b**, muestra el valor medio de la longitud de las fibras en el cual se observa que la PMP crudo posee una longitud de 248.62 μm, mientras que las fibras pretratadas con el DEP a 110°C reducen su longitud a 155.75 μm y en las que se ha aplicado el tratamiento a 130°C a una media de 149.12 μm. Por lo tanto, esto podría reafirmar la capacidad del pretratamiento con DEP sobre las fibras de celulosa. Así mismo, la **Fig. 6.1 b** no muestra cambios estadísticamente significativos al aplicar el pretratamiento DEP a 110°C y a 130°C. Por lo tanto, ya que el enfoque de este trabajo es el uso de procesos sencillos y sustentables se utilizará el pretratamiento a 110°C con el objetivo de reducir el consumo de energía para llevar a cabo la etapa de pretratamiento.

6.2. Caracterización de los DEPs y eutectogeles

6.2.1. Densidad y polimerización de los DEP

La **Tabla 6.2.** muestra los resultados obtenidos de densidad para cada una de las mezclas eutécticas (estado líquido) utilizadas en este trabajo. Así mismo, se puede observar que no hubo un cambio significativo empleando EG y PEG como DEH en la densidad. Sin embargo, al agregar soluciones concentradas de FNC (4.5% p/p) si puede observarse un cambio, esto podría estar relacionado con la cantidad de sólidos en la solución (fibras) que incrementan la interacción con el DEP líquido mediante la formación de puentes de hidrógeno generando soluciones más acuosas y por consecuencia una densidad mayor (ver muestras VIII y IX).

Tabla 6.2. Caracterización de los DEP y grado de polimerización de los eutectogeles.

Muestra	AA	ChCl	EG	PEG	FNC 1% (p/p)	FNC 4.5% (p/p)	Densidad (g/mL)	Polimerización
I	2	1	1	-	-	-	0,999	Si
II	2	1	2	-	-	-	1,181	Si
III	2	1	1	-	0,3	-	1,132	No
IV	2	1	2	-	0,3	-	1,104	No
V	160	80	-	1	0,1	-	1,089	Si
VI	160	80	-	1	0,3	-	1,089	Si
VII	160	80	-	1	0,5	-	1,101	Si
VIII	2	1	1	-	-	0,3	1,218	Si

AA: ácido acrílico; ChCl: cloruro de colina; EG: etilenglicol; PEG: polietilenglicol; FNC: fibrillas de nanocelulosa;
 -: compuesto no incorporado en la mezcla; *Densidad de la muestra en estado líquido.

La **Fig. 6.2.** se puede observar los eutectogeles polimerizados empleando cada una de las mezclas de DEP. De acuerdo con los resultados, se observó que los eutectogeles que no solidificaron de manera correcta fueron los compuestos por los DEPs III y IV, ya que estos mostraron una apariencia a suevo la cual no pudo ser recolectada de manera correcta del molde. Así mismo, se puede reportar que el eutectogel formado por el DEP VII no poseía una forma regular, sin embargo, este pudo ser recuperado y se testó de manera correcta.

Por otro lado, se puede destacar que los eutectogeles formados por los DEPs: I, II, V, VI, VII y VIII, se solidificaron de manera correcta obteniendo una apariencia transparente y sólida, por lo tanto, su recuperación fue más fácil.



Fig. 6.2. Imagen de los eutectogeles polimerizados.

6.2.2. Adhesión

El eutectogel formado por el DEP II presentó una muy buena adhesión a distintas superficies (Fig 6.3).

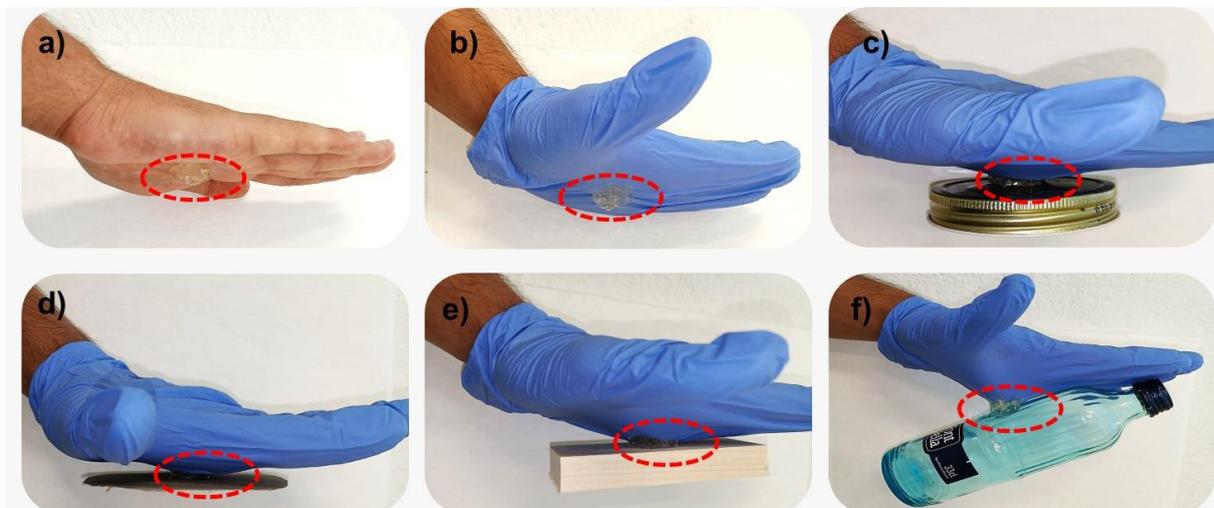


Fig. 6.3. Adhesión de muestra II a distintas superficies.

Ya que se puede observar una buena adhesión a la piel (**Fig. 6.3 a**), al caucho sintético compuesto por butadieno y acrilonitrilo (guante de nitrilo, **Fig. 6.3. b**), al aluminio con un peso de 18.45 g (**Fig. 6.3 c**), a la madera con un peso de 34,73 g (**Fig. 6.3 d**), papel con un peso de 1.62 g (**Fig. 6.3 e**) y a una botella de vidrio con un peso de 277.69 g (**Fig. 6.3.f**).

Así mismo, se analizó el tiempo en que la muestra se mantenía en contacto con la superficie y se determinó que en todas las superficies exceptuando la botella de vidrio podían mantener adherido el eutectogel por más de >30 minutos.

Estos resultados podrían verificar su potencial para ser usado en sensores de diagnóstico en tiempo real ya que, de acuerdo con la literatura, los electrodos empleados para llevar a cabo cardiogramas deben estar en contacto con la piel durante un período de entre 5 a 30 minutos. En ese sentido, también se evaluó el efecto que el eutectogel tenía sobre la piel, observándose que después de 5 h esta se mantenía intacta y sin efectos de irritación.

Por otra parte, se puede resaltar la buena adhesión y carga de masa del eutectogel seleccionado, ya que hasta 1 min el eutectogel se mantuvo adherido a la botella de vidrio con un peso mayor a 200 g.

6.2.3. Comportamiento reológico

6.2.3.1. Viscosidad aparente

Cuando se le aplica una velocidad de corte a las soluciones poliméricas, estas pueden tener tres comportamientos reológicos distintos: newtoniano, pseudoplástico o dilatante. Los fluidos newtonianos son aquellos que al aumentar la velocidad de cizalla mantienen constante su viscosidad aparente. Por otro lado, los fluidos que disminuyen su viscosidad aparente al aumentar la velocidad de cizallamiento se denominan pseudoplásticos y los fluidos que aumentan la viscosidad aparente se les llaman dilatantes [28].

Según la tendencia de su comportamiento (**Fig. 6.4.**), podemos sugerir que la fórmula de Ley potencial es adecuada para representar los datos (**Ec.1**)

$$\eta = KY^{n-1} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde η representa la viscosidad aparente, la variable K representa el índice de consistencia, Y representa la velocidad cortante y la n representa el índice del comportamiento del fluido.

Por lo tanto, cuando la Ley potencial presenta un índice del comportamiento del fluido igual a 1, el fluido tiene un comportamiento Newtoniano. Si n es menor a 1 se trata de un fluido pseudoplástico y en el caso contrario el fluido tiene comportamiento dilatante.

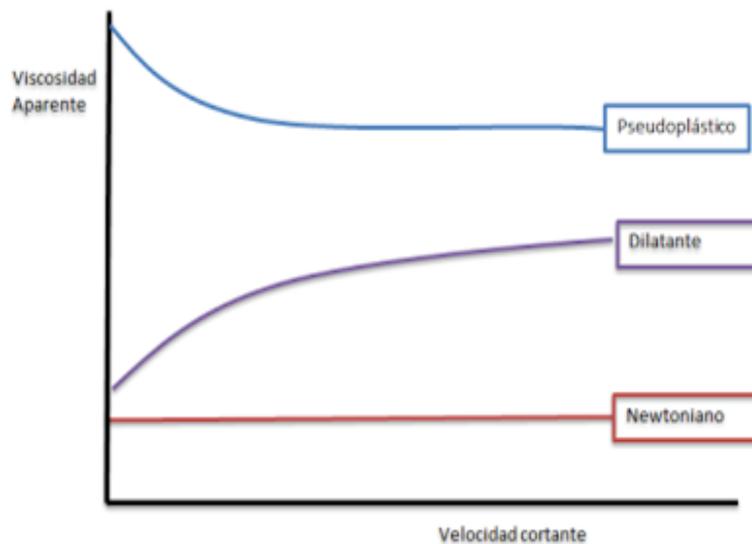


Fig. 6.4. Comportamientos reológicos según su comportamiento [33].

Sin embargo, cabe destacar que un comportamiento pseudoplástico es particularmente favorable en el caso de aplicaciones 3D printing ya que permite la extrusión del material por la aguja, y en caso específico para la impresión tipo *VAT photopolymerization* [3]. En este sentido, este trabajo requiere el uso de líquidos una viscosidad baja (3-30 mPa·s)

La **Tabla 6.3.** describe los valores obtenidos del comportamiento reológico de los diferentes DEPs sintetizados.

Tabla 6.3. Viscosidad aparente de las mezclas eutécticas.

DEP ternario	Ecuación	K	n	R ²
I	$y=1614,5x^{-0,402}$	1614,5	0,59	0,93
II	$y=651,55x^{-0,199}$	651,55	0,80	0,92
III	$y=13529x^{-0,995}$	13529	0,01	0,99
IV	$y=1417x^{-0,737}$	1417	0,26	0,97
V	$y=3359x^{-0,607}$	3359	0,39	0,96
VI	$y=2771,1x^{-0,724}$	2771,1	0,28	0,91
VII	$y=2228,7x^{-0,665}$	2228,7	0,34	0,98
VIII	$y=2725,4x^{-0,647}$	2725,4	0,35	0,97

K: incremento; n: índice de del comportamiento del fluido; R²: coeficiente de determinación.

Los resultados obtenidos indican que los DEPs que contienen fibrillas de nanocelulosa (III, V-VIII) tienen una mayor viscosidad aparente respecto las muestras sin fibrillas, esto podría ser confirmado con el valor obtenido de K.

Por otra parte, se observó una disminución de la viscosidad en los DEPs compuestos por las mezclas V, VI y VII mediante la reducción del valor K. Esto podría estar relacionado al contenido de agua de las soluciones de FNC al 1% p/p, ya que podría relacionarse con la reducción de la viscosidad debido a la interacción de un mayor número de moléculas de agua.

Así mismo, se observó que los valores de n de las mezclas eutécticas se mantienen entre un rango de 0,005 y 0,801, esto nos indica que los DEPs desarrollados en este trabajo tienen un comportamiento pseudoplástico (ver **Fig G.1.**) [28]. Por lo tanto, se podría resaltar que estos valores podrían ser considerados como óptimos para la aplicación de materiales en la VAT *photopolymerization*.

Por otra parte, la **Fig. 6.5.** muestra un comportamiento de las mezclas eutécticas a distintas velocidades de cizalla (6, 12, 30 y 60 rpm).

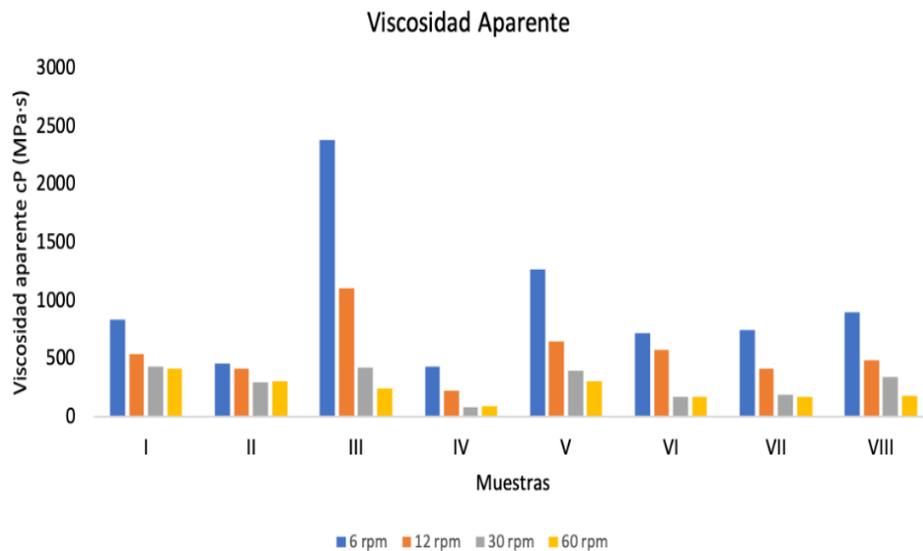


Fig. 6.5. Gráfica de viscosidad aparente de las muestras en estado líquido.

La **Fig. 6.5** muestra que el DEP III posee una mayor viscosidad a velocidades bajas, este resultado es consistente con lo obtenido en la **Tabla 6.3.** donde se observó un valor de K más elevado que las otras muestras (13529). También se puede observar que a medida que la velocidad de cizalla aumenta, la viscosidad aparente de todas las muestras va obteniendo un comportamiento similar. Por lo que a velocidades cortantes mucho más elevadas todas las muestras tendrán un valor constante cercano al 0.

Además, se observó que todas las muestras presentan una tendencia similar, ya que disminuyen su viscosidad aparente cuando se le aplica una velocidad de cizalla más elevada. Esto reafirma que las muestras obtenidas tienen un comportamiento pseudoplástico y por lo tanto de interés para este proyecto. Así mismo, también se puede mostrar que los valores con menor viscosidad aparente son los DEPs II y IV.

Por lo cual, ya que objetivo de este trabajo requiere una baja viscosidad de los líquidos para poder ser aplicado en la impresión 3D, los DEPS II y IV fueron seleccionados por sus valores óptimos para utilizarlos en la impresión 3D.

6.2.4. Análisis fisicoquímico

6.2.4.1. Análisis ATR-FTIR

La **Fig. 6.6.** muestra el análisis comparativo de los diferentes eutectogeles polimerizados mediante la técnica de ATR-FTIR.

La banda correspondiente al pico 3332 cm^{-1} asignada al grupo OH muestra un pico de mayor magnitud en la muestra II la cual está constituida por AA:ChCl:EG (2:1:2 mol/mol) en comparación con la muestra I AA:ChCl:EG (2:1:1 mol/mol), indicando una mayor concentración de etilenglicol [19].

Por otra parte, las muestras V, VI, VII, VIII demuestran un incremento del pico correspondiente a 3320 cm^{-1} el cual, podría estar relacionado con los OH de los enlaces de hidrógeno intramoleculares de la celulosa [12]. Así mismo, esto tiene una correlación con la concentración de FNC agregada a cada una de ellas (1-4.5% p/p, **Tabla 5.1.**). La banda asignada a 2930 cm^{-1} indica la formación de enlaces de hidrógeno entre el EG/PEG (OH) y el AA (C=O) de la mezcla ternaria.

Además, podría resaltarse que en los espectros de cada uno de los eutectogeles identifican un pico cercano a 1720 cm^{-1} correspondiente al C=O de COOH del AA. Así mismo, se puede observar una reducción de este pico para las muestras V y VI lo cual podría estar vinculado a la desaparición de las vibraciones C=O y la aparición de tramos ionizados de COO- relacionado con la transferencia de protones para la polimerización del AA [35]. Según el estudio de Wang *et al.* [21] otra manera de verificar la correcta polimerización del AA a ácido poliacrílico (PAA) es la ausencia de un pico a 1621 cm^{-1} correspondiente al enlace C=C del AA.

Las muestras V y VI demuestran una reducción de intensidad de esta banda lo cual, también podría explicar una mayor polimerización de AA a ácido poliacrílico.

El pico en 1036 cm^{-1} relacionado al enlace del C-O [30] y por último, los espectros de cada una de las muestras indican picos correspondientes a la presencia del ácido poliacrílico $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2]_n$: 3332 , 2930 , 1720 y 1036 cm^{-1} .

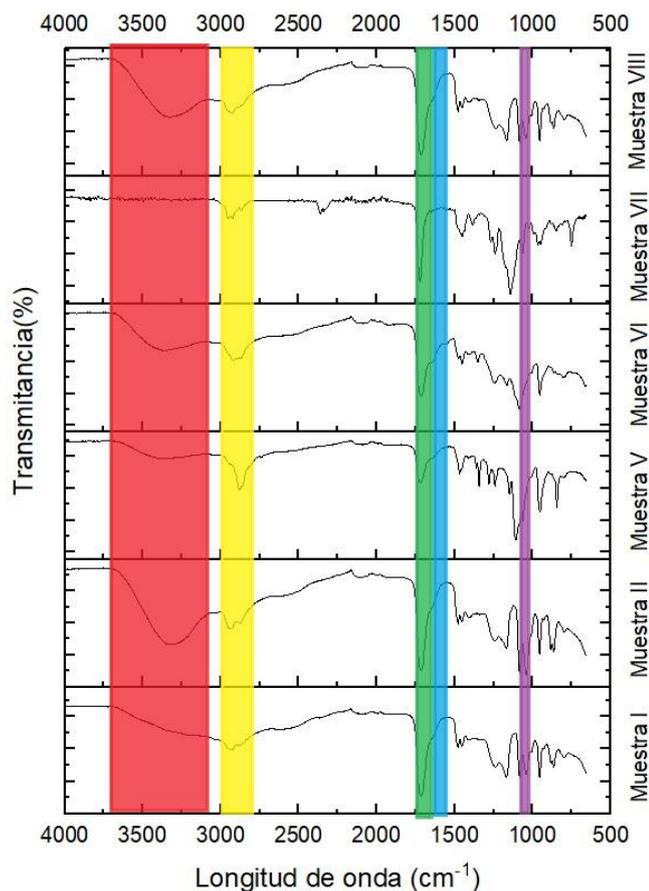


Fig. 6.6. Espectros de FTIR-AT de los eutectogel polimerizados.

6.2.4.2. TGA

En la **Fig 6.7.** se muestra los resultados obtenidos del análisis por TGA del eutectogel correspondiente al DEP II (AA:ChCl:EG, 2:1:2 mol/mol). Por lo tanto, el gráfico muestra tres estados de pérdida de peso. El primero constituido en un rango de 30°C-280°C, relacionado con la evaporación del EG. La segunda pérdida de masa correspondería a la degradación térmica del ChCl y del esqueleto de carbono del AA polimerizado (280°C-320°C) y por último la tercera pérdida de peso atribuida a la total carbonización tanto de ChCl como del AA polimerizado (320°C-550°C) [31].

Así mismo, se observó que el eutectogel II mostró una mayor estabilidad térmica a lo reportado en otros trabajos utilizando mezclas binarias de DEPs compuestas por ChCl y ácidos carboxílicos o EG, esto podría relacionarse con una mayor estabilidad debido a la formación de una red 3D debido a la correcta polimerización del AA [32].

De este análisis se puede concluir que el eutectogel formado por el DEP II podría ser aplicado de manera exitosa a la impresión 3D, ya que este demostró ser estable a temperaturas mayores a 100°C, las cuales son las empleadas comúnmente en los procesos de impresión 3D.

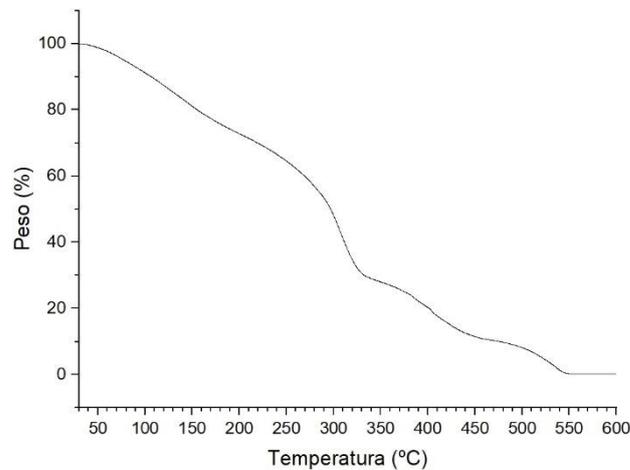


Fig. 6.7. TGA de la muestra II

6.2.5. Estudio de la conductividad

6.2.5.1. Conductividad del DEP ternario

La **tabla 6.4.** muestra los resultados obtenidos de la conductividad de cada una de las mezclas eutécticas.

Tabla 6.4. Conductividad en estado líquido de los DEP ternarios.

Muestra	Conductividad (S/m)
I	0,424
II	0,507
III	1,728
IV	1,588
V	0,268
VI	0,686
VII	1,450
VIII	1,380

La cuantificación de la conductividad del agua destilada a 25°C fue $3 \times 10^{-4} \pm 0,0002$ S/m. Por lo tanto, se puede observar que los resultados obtenidos de los DEP ternarios son superiores a los obtenidos del agua destilada.

Por otro lado, se muestra que los DEPs I y II poseen una conductividad menor que las mezclas a las cuales se les agrego FNC (1-4.5% p/p), exceptuando la muestra V que tiene el menor valor de conductividad (0,268 S/m). De acuerdo con da Silva et al. [20] esto está relacionado ya que la conductividad puede aumentar con el contenido de agua y decrece con el aumento de la longitud de la cadena ácida. Los resultados indican que la adición de agua afecta en la interacción entre los componentes de la red de enlaces de hidrógeno del líquido eutéctico original, mejorando la movilidad de los iones, por lo cual incrementos en la conductividad son observados.

6.2.5.2. Conductividad del eutectogel

En la **Tabla 6.5.** se muestran los valores de conductividad obtenidos para cada eutectogel sintetizado.

Tabla 6.5. Conductividad de los eutectogeles.

Muestra	Conductividad a 20°C (S/m)
I	0,018
II	0,120
III	-
IV	-
V	0,013
VI	0,010
VII	0,007
VIII	0,065

-: no cuantificada

Cabe destacar que este estudio involucra la síntesis de eutectogeles capaces de poder ser utilizados como tintas de impresión 3D, por lo tanto, las muestras III, IV y IX fueron descartadas debido a su baja polimerización.

Se observó que la conductividad incrementó para las muestras I y II las cuales están constituidas principalmente por AA:ChCl:EG, respecto a las muestras con un contenido en

celulosa de 1-4.5% (eutectogel V,VI,VII,VIII). Por lo cual, se puede decir que la presencia de soluciones de celulosa podría obstaculizar la transferencia de electrones durante la aplicación de una corriente de energía. Esto es consistente a lo reportado por Vo *et al.* [19], en el cual, se indica que a mayores concentraciones de Carbopol (3-7%) se genera una reducción en la conductividad iónica de los geles.

Así mismo, la **Tabla 6.5.** muestra que los eutectogeles formados por EG (I: 0,018 S/m; II: 0,12 S/m; VIII: 0,065 S/m) obtuvieron mejores resultados de conductividad respecto a los eutectogeles con un contenido en PEG (V, 0,013 S/m; VI, 0,01 S/m; VII, 0,007 S/m). Este dato podría estar relacionado con los resultados del FTIR-AT, en el que se observa que hay una mayor polimerización de estas muestras, ya que tanto el PEG como el AA polimerizado forman largas cadenas enlazadas y, por lo tanto, dificultan el paso de los electrones por la matriz.

La **Tabla 6.6.** muestra la conductividad reportada por otros autores empleando distintos tipos de geles. En la cual, se muestra que los resultados obtenidos en este trabajo se encuentran dentro del rango de conductividad mostrado por Wang *et al.* [21].

Por otra parte, este trabajo implementa valores de conductividad mejores a lo reportado por Vo *et al.* [19], el cual indica el uso de un eutectogel compuesto por AA:ChCl:EG. Esto podría estar relacionado con el contenido en polisacárido (CARBOPOL) reportado por el autor, ya que indica que concentraciones mayores podría mejorar las propiedades mecánicas no obstante genera una reducción en la conductividad. Así mismo, se puede resaltar que el trabajo reportado por Vo *et al.* [19] demuestra la efectividad del eutectogel para ser implementado como sensor en tiempo real del análisis de distintos movimientos humanos (caminar, correr y saltar). Esto también es consistente a lo reportado por Lai *et al.* [5] utilizando un eutectogel constituido por AA:ChCl:EG, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ y CNC. Además, este estudio demuestra la capacidad del eutectogel para medir cambios durante la monitorización de movimientos de articulaciones, por lo tanto, los resultados de conductividad demuestran un gran potencial para identificar bioseñales.

Por otra parte, no se obtuvieron resultados similares a lo reportado por Wang *et al.* [21], sin embargo, podría resaltarse el hecho de que este trabajo implementa compuestos a base de reactivos más tóxicos y de baja biodegradabilidad como la acrilamida. Por último, el estudio descrito por Tian *et al.* [23], reporta valores por encima a los obtenidos en este trabajo, no obstante, este trabajo involucra el uso de líquidos iónicos los cuales hanm

demostrado su efectividad de conducción, sin embargo, la mayoría de ellos no son considerados biodegradables, ni respetuosos con el medio ambiente.

Por lo tanto, se puede concluir que las muestras desarrolladas en este trabajo tienen valores de conductividad con potencial para su aplicación en sensores capaces de recoger bioseñales manteniendo un concepto verde y sustentable.

Tabla 6.6. Conductividad de eutectogeles de la bibliografía.

Artículo	Reactivos	Conductividad (S/m)
Wang et al. (2023)	LA:ChCl:GMA:CNF	0,344 to 0,008
Vo et al. (2023)	AA:ChCl:EG:Carbopol	0,04
Tian et al. 2017	PAAm y PDMS y LiCl	10,390 ± 0,310 y 2,900 ± 0,400
Wang et al. 2023	glycol/ChCl y acrylamide/ChCl + AMPS	5,500 (sin AMPS) y 2,200 (con AMPS)
Lai et al. 2020	AA:ChCl:EG: AlCl ₃ ·6H ₂ O + CNC	0,084-0,047
Este estudio	AA:ChCl:EG (2:1:2)	0,120

LA: Ácido Láctico; ChCl: Cloruro de colina; GMA: Metacrilato glicídico; CNF: Nano fibrillas de celulosa; AA: Ácido Acrílico; EG: Etilenglicol; PAAm: Poliacrilamida; PDMS: Polidimetilsiloxano; LiCl: Cloruro de litio; AMPS: Ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico;

7.DISCUSIÓN

7.1. Limitaciones

El estudio propuesto para la obtención de un material para impresión 3D mediante la aplicación de eutectogeles con propiedades conductoras, se llevó a cabo de manera exitosa. Sin embargo, se podría resaltar que hubo limitaciones en relación con la disponibilidad de los equipos. Esto ya que, los laboratorios disponibles no cuentan con la maquinaria para llevar a cabo la impresión 3D. Por lo cual, el método fue adaptado para llevar a cabo el estudio de una manera muy similar al ideal.

En ese sentido, algunos contratiempos fueron, la correcta solidificación y recuperación del material polimerizado.

Por otro lado, ya que este trabajo se ha implementado como novedad, algunas de las limitaciones involucradas también han sido el tiempo en la adquisición de los reactivos, la no

disponibilidad directa de equipos y material para llevar a cabo caracterizaciones como la resistencia mecánica, adhesión y biodegradabilidad.

7.2. ODS

Este trabajo principalmente tres objetivos de desarrollo sostenible de las Naciones Unidas: el 3, el 12 y el 13.

- **Salud y bienestar (#3):** Este trabajo está planteado para ser aplicado en dispositivos de uso sanitario como por ejemplo en el uso de dispositivos portables los cuales puedan aportar información en tiempo real de la salud de las personas.
- **Producción y consumo responsables (#12):** El trabajo se ajusta a este objetivo ya que durante este trabajo una prioridad importante fue la aplicación de métodos sostenibles y respetuosos con el medio ambiente para la obtención efectiva de materiales conductores.
- **Acción por el clima (#13):** Este trabajo tuvo como objetivo el desarrollo de una alternativa verde que promueva la reducción de agentes contaminantes en el medio ambiente, así como la reducción de la dependencia de los derivados del petróleo.

8.CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este proyecto demuestran la capacidad conductora y reológica de los eutectogel para ser aplicados como materiales en sensores mediante técnicas de impresión 3D implementado procesos respetuosos con el ambiente, sostenibles y escalables.

Se puede concluir que los análisis químicos, físicos y de conductividad que validen la aplicación viable del material se llevó a cabo de manera exitosa. Se obtuvieron distintas muestras con propiedades conductoras potencialmente aptas para el uso en sensores.

Este es el caso de la muestra II que ha alcanzado los valores dentro del rango de conductividad descrito en el **apartado 2.4.1.** (0,120 S/m), valores comparables con eutectogel de la bibliografía. Esta muestra, además, a través de los resultados de viscosidad aparente deducimos que puede ser usada en 3D ya que tiene un comportamiento pseudoplástico. Cabe resaltar su buena adhesión a la piel y a otros materiales. Este es un

requerimiento necesario para obtener un resultado mayor de conductividad y, por lo tanto, para obtener mejores señales del cuerpo humano.

Por otro lado, una de las limitaciones durante este trabajo fue la falta de equipo y accesorios necesarios para poder analizar las propiedades mecánicas, en el que se pretendía la aplicación de materiales renovables como las FNC para la mejora de la resistencia mecánica de los eutectogeles, el cual no fue posible llevar a cabo. Por lo tanto, se plantea la posibilidad de que esto sea implementado en futuros trabajos.

En contraste, este trabajo comprobó que la adición de un material como las CNF no contribuyó a mejorar las propiedades de conductividad. Por lo tanto, esto podría suponer una nueva vía de estudio de un proceso más simple, económico y escalable.

Así mismo, se puede resaltar que este trabajo puede poseer contribuciones futuras en cuanto al desarrollo de un material viable y aplicable. Esto mediante el estudio de nuevas formulaciones binarias o ternarias con otros reactivos a modo de mejorar propiedades conductoras, mecánicas y de adhesión. De este modo se obtendría más información y se podrían aplicar estos conocimientos al desarrollo de un material mejorado para empezar a establecer un prototipo de un sensor portable que pudiese ser implementado en el análisis en tiempo real y a partir de los resultados obtenidos realizar pruebas funcionales en condiciones controladas para poder optimizar su diseño y aplicación real.

Otras posibles mejoras o trabajos a futuro

- Aplicación y evaluación de otros AEH y DEH que proporcionen una mejora en la conductividad, como por ejemplo sales metálicas.
- Incorporación de polímeros conductores que contribuyan a mejorar la conductividad de los eutectogeles obtenidos.
- Estudio de la aplicación de otras matrices poliméricas a base de polisacáridos para mejorar las propiedades mecánicas del eutectogel.

REFERENCIAS

1. Groll J, Burdick JA, Cho DW, Derby B, Gelinsky M, Heilshorn SC, et al. A definition of bioinks and their distinction from biomaterial inks. *Biofabrication*. 23 de noviembre de 2018;11(1):013001.
2. Yang J, An X, Liu L, Tang S, Cao H, Xu Q, et al. Cellulose, hemicellulose, lignin, and their derivatives as multi-components of bio-based feedstocks for 3D printing. *Carbohydr Polym*. diciembre de 2020;250:116881.
3. Hopson C, Rigual V, Alonso MV, Oliet M, Rodriguez F. Eucalyptus bleached kraft pulp-ionic liquid inks for 3D printing of ionogels and hydrogels. *Carbohydr Polym*. agosto de 2023;313:120897.
4. Khalid MY, Arif ZU, Noroozi R, Hossain M, Ramakrishna S, Umer R. 3D/4D printing of cellulose nanocrystals-based biomaterials: Additives for sustainable applications. *Int J Biol Macromol*. noviembre de 2023;251:126287.
5. Lai CW, Yu SS. 3D Printable Strain Sensors from Deep Eutectic Solvents and Cellulose Nanocrystals. *ACS Appl Mater Interfaces*. 29 de julio de 2020;12(30):34235-44.
6. Wang J, Zhang S, Ma Z, Yan L. Deep eutectic solvents eutectogels: progress and challenges. *Green Chem Eng*. diciembre de 2021;2(4):359-67.
7. Firmanda A, Fahma F, Syamsu K, Suprihatin S, Purnawati R, Mahardika M, et al. Cellulose and its composite for sustainable oils/water (O/W) separation: From cellulose sponge to 3D printed nanocellulose. *J Environ Chem Eng*. octubre de 2023;11(5):110359.
8. Yi T, Zhao H, Mo Q, Pan D, Liu Y, Huang L, et al. From Cellulose to Cellulose Nanofibrils—A Comprehensive Review of the Preparation and Modification of Cellulose Nanofibrils. *Materials*. 10 de noviembre de 2020;13(22):5062.
9. Mahur BK, Ahuja A, Singh S, Maji PK, Rastogi VK. Different nanocellulose morphologies (cellulose nanofibers, nanocrystals and nanospheres) extracted from Sunn hemp (*Crotalaria Juncea*). *Int J Biol Macromol*. diciembre de 2023;253:126657.

10. Tong X, He Z, Zheng L, Pande H, Ni Y. Enzymatic treatment processes for the production of cellulose nanomaterials: A review. *Carbohydr Polym.* enero de 2023;299:120199.
11. Okur M, Eşlek Koyuncu DD. Investigation of pretreatment parameters in the delignification of paddy husks with deep eutectic solvents. *Biomass Bioenergy.* noviembre de 2020;142:105811.
12. Morán-Aguilar MG, Costa-Trigo I, Ramírez-Pérez AM, De Blas E, Calderón-Santoyo M, Aguilar-Uscanga MG, et al. Development of Sustainable Biorefinery Processes Applying Deep Eutectic Solvents to Agrofood Wastes. *Energies.* 2 de junio de 2022;15(11):4101.
13. J.Wang y Lee et al 2021
14. Dorota Clapa. El Cloruro de Colina y sus usos en la alimentación de las aves de corral [Internet]. Foodcom. 2023 [citado 12 Marzo 2024]. Disponible en: <https://foodcom.pl/es/el-cloruro-de-colina-y-sus-usos-en-la-alimentacion-de-las-aves-de-corral/#:~:text=El%20cloruro%20de%20colina%20es,importantes%20en%20la%20alimentaci%C3%B3n%20animal>
15. ATSDR. ToxFAQs™ - Etilenglicol (Ethylene Glycol) [Internet]. ATSDR. 2016 [citado 12 Marzo 2024] Disponible en: [https://atsdr.cdc.gov/es/toxfags/es_tfacts96.html#:~:text=Ambiental%20\(EPA\).-,%20BFQu%C3%A9%20es%20el%20etilenglicol%3F,deshelar%20autom%C3%B3viles%20C%20aviones%20y%20embarcaciones](https://atsdr.cdc.gov/es/toxfags/es_tfacts96.html#:~:text=Ambiental%20(EPA).-,%20BFQu%C3%A9%20es%20el%20etilenglicol%3F,deshelar%20autom%C3%B3viles%20C%20aviones%20y%20embarcaciones)
16. MedlinePlus. Medicinas, hierbas y suplementos [Internet]. MedlinePlus. 2016 [citado 12 Marzo 2024] Disponible en: <https://medlineplus.gov/spanish/druginfo/meds/a603032-es.html#:~:text=El%20polietilenglicol%203350%20pertenece%20a,para%20que%20pasen%20m%C3%A1s%20f%C3%A1cilmente>.
17. PoliSantaFe. Ácido acrílico: polimerización y aplicaciones en industria [Internet]. PoliSantaFe [citado 12 Marzo 2024]. Disponible en: https://polisantafe.com.ar/acido-acrilicopolimerizacion/#que_es_la_polimerizacion_del_acido_acrilico
18. Lin et al 2022

19. Vo TH, Lam PK, Sheng YJ, Tsao HK. Jammed Microgels in Deep Eutectic Solvents as a Green and Low-Cost Ink for 3D Printing of Reliable Auxetic Strain Sensors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 12 de julio de 2023;15(27):33109-18.
20. Da Silva IG, Anouti M, Montemor MF, Marrucho IM. Natural Eutectic Mixtures of Sodium Salt and Fatty Acids as Electrolytes for Supercapacitors. *ACS Sustain Chem Eng*. 29 de enero de 2024;12(4):1365-77.
21. Wang R, Chen P, Zhou X, Sun L, Wang G, Liu Y, et al. An Eutectic Gel Based on Polymerizable Deep Eutectic Solvent with Self-Adhesive, Self-adaptive Cold and High Temperature Environments. *Adv Mater Technol*. abril de 2023;8(7):2201509.
22. Joos B, Vranken T, Marchal W, Safari M, Van Bael MK, Hardy AT. Eutectogels: A New Class of Solid Composite Electrolytes for Li/Li-Ion Batteries. *Chem Mater*. 13 de febrero de 2018;30(3):655-62.
23. Tian K, Bae J, Bakarich SE, Yang C, Gately RD, Spinks GM, et al. 3D Printing of Transparent and Conductive Heterogeneous Hydrogel–Elastomer Systems. *Adv Mater*. marzo de 2017;29(10):1604827.
24. Pagac M, Hajnys J, Ma QP, Jancar L, Jansa J, Stefek P, et al. A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing. *Polymers*. 17 de febrero de 2021;13(4):598.
25. Peterson JBAD. *Medical Devices and human engineering*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2006.
26. Xu, P. J., Zhang, H. and Tao, X. M.(2008) 'Textile-structured electrodes for electrocardiogram', *Textile Progress*, 40: 4, 183 — 213
27. Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, et al. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. *Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure*. 2011;1–14
28. Bastida GA, Tarrés Q, Aguado R, Delgado-Aguilar M, Zanuttini MÁ, Galván MV. Flocculation of Cellulose Microfiber and Nanofiber Induced by Chitosan–Xylan Complexes. *Nanomaterials*. 25 de agosto de 2023;13(17):2420.
29. Ana Carrascoso et al
30. Azizan A, Jusri NAA, Azmi IS, Abd Rahman MF, Ibrahim N, Jalil R. Emerging lignocellulosic ionic liquid biomass pretreatment criteria/strategy of optimization

- and recycling short review with infrared spectroscopy analytical know-how. Mater Today Proc. 2022;63:S359-67.
31. Wang H, Li J, Yu X, Yan G, Tang X, Sun Y, et al. Cellulose nanocrystalline hydrogel based on a choline chloride deep eutectic solvent as wearable strain sensor for human motion. Carbohydrate Polymers. marzo de 2021;255:117443.
 32. Noemí Delgado-Mellado ML. Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis. Elsevier. 2018;
 33. TRASVASE DE FLUIDOS NO NEWTONIANOS [Internet]. Adareng.com. [citado 15 de Marzo]. Available from: <https://www.adareng.com/es/articulo/trasvase-de-fluidos-no-newtonianos/n-4>
 34. Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. Espectroscopia FTIR [Internet]. Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. 2023 [citado 18 Mayo 2024]. Disponible en: https://www.mt.com/es/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy.html
 35. Madikizela LM, Ncube S, Nomngongo PN, Pakade VE. Molecular imprinting with deep eutectic solvents: Synthesis, applications, their significance, and benefits. Journal of Molecular Liquids. septiembre de 2022;362:119696.

ANEXO

Anexo A. Planificación

- Desarrollo de la idea (2 semanas)

Durante este periodo se buscó información sobre temas interesantes para que el proyecto fuese de mi agrado. Además, se empezó a encontrar información de interés para el proyecto.

- Objetivos y planificación (1 – 2 semanas)

En esta semana se empecé a plantear tanto los objetivos principales como los específicos para entender que nuevos conceptos debía de entender y aprender.

- Búsqueda de conceptos previos (2 – 3 semanas)

A partir de la información de los artículos, conocer y entender los DEPs y las FNC. Además, encontrar procesos de fabricación sostenibles de los dos materiales.

- Preparación de las muestras (4 semanas)

En esta parte se prepararon las FNC y los DEPs necesarios para poder producir las muestras.

- Polimerización de las muestras (1 semana)

Durante esta semana se prepararon todas las muestras y se polimerizaron con luz UV.

- Análisis de las muestras (4 semanas)

Se llevaron a cabo todos los análisis comentados previamente.

- Discusión de los resultados (2 – 3 semanas)

Durante las últimas semanas del proyecto, con todos los análisis hechos, se comentaron los resultados obtenidos y se acabó de pulir el trabajo.

	SEMANA															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	■	■														
2		■	■													
3			■	■	■											
4						■	■	■	■							
5										■						
6											■	■	■	■		
7														■	■	■

Anexo C. Presupuesto

Considerando que la mejor muestra es la II:

1. Presupuesto por unidad muestra del tipo II

a. Material

Descripción	Unidad	Cantidad	Precio/unidad	Valor
AA	g	0,8475	0,1946 €	0,16 €
ChCl	g	0,8294	0,1306 €	0,11 €
EG	g	0,7263	0,108 €	0,08 €
Irgacure	g	0,0053	4,86 €	0,03 €

b. Horas de trabajo

Descripción	Unidad	Precio/unidad
Ingeniero	h	40 €
Técnico de laboratorio	h	20 €

2. Presupuesto por 1000 unidades muestra del tipo II

a. Material

Descripción	Unidad	Cantidad	Precio/unidad	Valor
AA	g	847,5	0,1946 €	160 €
ChCl	g	829,4	0,1306 €	110 €
EG	g	726,3	0,108 €	80 €
Irgacure	g	5,3	4,86 €	30 €

b. Horas de trabajo

Descripción	Unidad	Cantidad	Precio/unidad	Valor
Ingeniero	h	100	40 €	4000 €
Técnico de laboratorio	h	160	20 €	3200 €

3. Presupuesto Total

Tarea	Precio
Fabricación de 1000 muestras	380 €
Horas de trabajo	7200 €
TOTAL	7580 €

Anexo G.

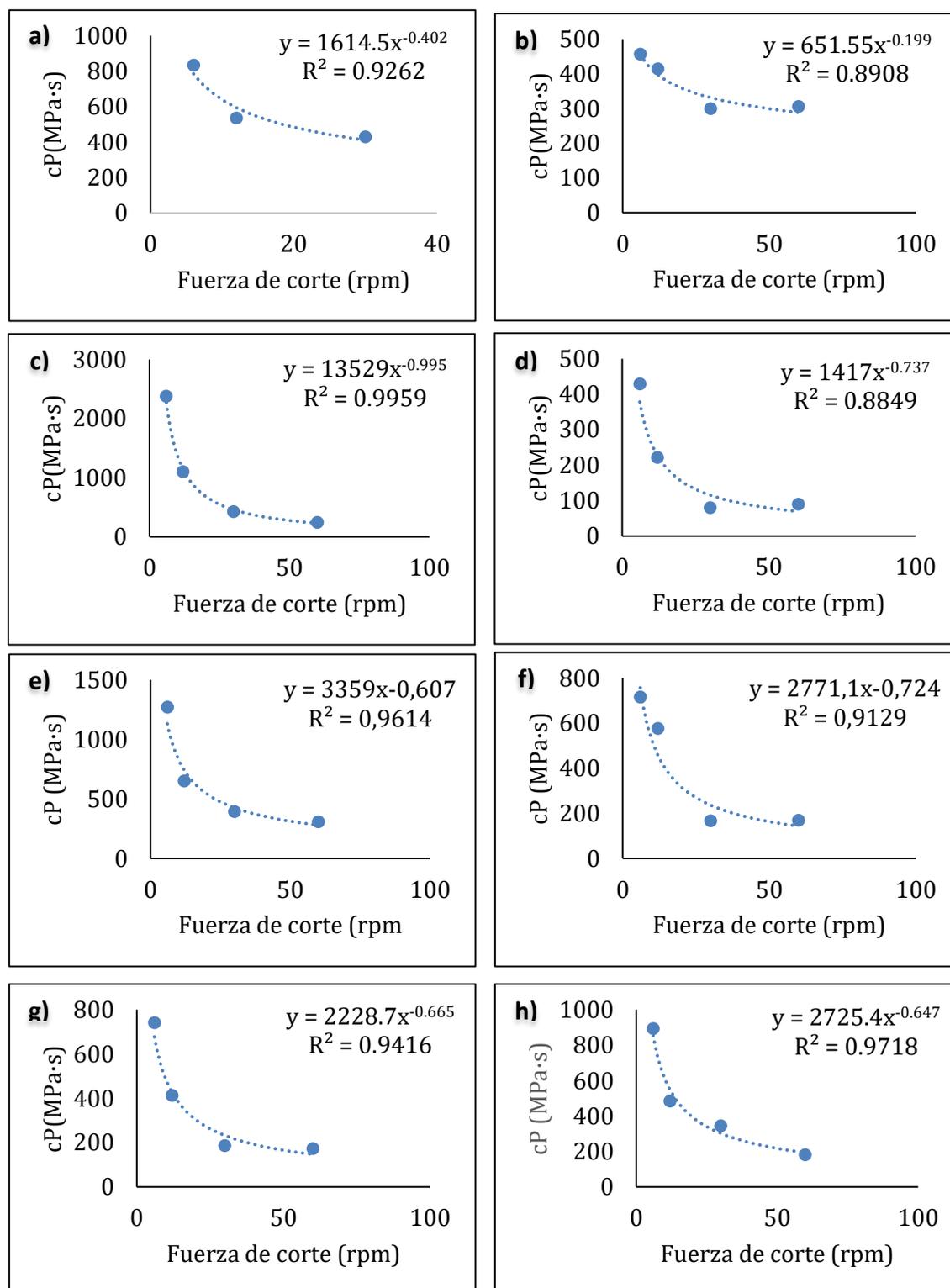


Fig. G.1. Comportamiento reológico de las soluciones DEPs: a) Muestra I, b) Muestra II, c) Muestra III, d) Muestra IV, e) Muestra V, f) Muestra VI, g) Muestra VII, h) Muestra VIII.