



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química



DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE DISPERSIÓN DE CELULOSA NANOFIBRILADA

por

Javier Esteban Paredes Sepúlveda

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía
Miguel Pereira Soto

Profesor Comisión
Óscar Valerio González

Agosto, 2023
Concepción (Chile)

© 2023 Javier Esteban Paredes Sepúlveda

© 2023 Javier Esteban Paredes Sepúlveda

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo cita bibliográfica del documento

Resumen

Durante los últimos años, la nanocelulosa ha adquirido un papel relevante para la fabricación de materiales compuestos debido a sus notables propiedades mecánicas y su enfoque sostenible. En este contexto, determinar los parámetros de dispersión de Hansen de nanopartículas de celulosa se ha transformado en una herramienta importante para predecir su comportamiento en una serie de materiales. Sin embargo, esto aún representa un desafío debido a su naturaleza amorfa y encontrarse en suspensión acuosa.

En esta investigación se estableció un método para determinar los parámetros de Hansen de 4 tipos de nanofibra de celulosa (NFC) con y sin lignina: NFC 5P, 10P, 15P (5, 10 y 15 pasadas por homogeneizador respectivamente) y LNFC (lignonanofibra de celulosa) a través de mediciones de ángulo de contacto utilizando 5 solventes diferentes.

Se exploraron tres enfoques distintos para la determinación de los parámetros. En el primero, se empleó la energía superficial como punto intermedio y para esto se utilizaron dos modelos diferentes: el modelo de Owens & Wendt (OW) y el modelo Van Oss, Good & Chaudhury (VOGC). Los resultados demostraron que el modelo de OW fue el más efectivo para calcular los términos polar y dispersivo. Posteriormente, se aplicó el método clásico de la esfera de Hansen. Sin embargo, debido a la limitación de solventes, este enfoque resulta ser poco preciso. Finalmente, se exploró una metodología reciente que determina directamente los parámetros de dispersión de Hansen a partir de los ángulos de contacto. Aunque este enfoque mostró potencial, los resultados obtenidos no entregaron conclusiones definitivas.

Los parámetros de Hansen calculados para la NFC 15P muestran resultados prometedores al emplear el modelo OW para la determinar la energía superficial. Estos valores son $\delta_d \approx 15.4$, $\delta_p \approx 17.1$ y $\delta_h \approx 17.2$ [$MPa^{0.5}$], los cuales se acercan a los reportados en la literatura en el término dispersivo y polar. Para la NFC 5P los resultados fueron similares a los anteriores, pero debido a la rugosidad de las películas resultan menos confiables. Por otro lado, se observaron anomalías en los resultados de la NFC 10P lo que impidió llegar a un resultado convincente, posiblemente por contaminación de las muestras. Finalmente, en el caso de las mediciones de LNFC, no se lograron obtener resultados que permitieran llegar a una conclusión definitiva.

Contenido

1. Introducción.....	8
2. Objetivos.....	9
2.1. Objetivo general.....	9
2.2. Objetivos específicos.....	9
3. Antecedentes generales.....	10
3.1. Química de los materiales lignocelulósicos.....	10
3.1.1. Celulosa.....	10
3.1.2. Lignina.....	11
3.1.3. Hemicelulosa.....	11
3.2. Nanocelulosa.....	12
3.3. Parámetros de Dispersión de Hansen.....	12
3.4. Tensión y energía superficial.....	14
3.5. Ángulo de contacto.....	15
3.6. Relación entre energía superficial y parámetros de Hansen.....	17
4. Metodología.....	18
4.1. Materiales y reactivos.....	18
4.2. Selección de solventes.....	19
4.3. Producción de nanofibra de celulosa.....	19
4.4. Caracterización de la nanofibra.....	20
4.5. Producción de películas para medición de ángulo de contacto.....	21
4.6. Caracterización de películas de NFC y LNFC.....	21
4.7. Mediciones de ángulo de contacto.....	22
4.8. Evaluación de parámetros de Hansen a partir del ángulo de contacto.....	23
4.8.1. Energía superficial según el método de Owens & Wendt.....	24
4.8.2. Energía superficial según el método de Van Oss, Good y Chaudhury.....	24
4.8.3. Método directo a través del ángulo de contacto.....	25
4.8.4. Método de la esfera de Hansen.....	26
5. Resultados.....	26
5.1. Caracterización de nanofibras de celulosa.....	26
5.2. Caracterización de películas mediante AFM.....	27
5.3. Ángulo de contacto.....	29
5.4. Obtención de la energía superficial.....	32

5.4.1. Modelo de Owens & Wendt (OW).....	32
5.4.2. Modelo de Van Oss, Good y Chaudhury (VOGC)	35
5.5. Obtención de parámetros de Hansen a partir de método directo	37
5.6. Método de la esfera de Hansen.....	39
5.7. Comparación de las diferentes metodologías	40
6. Conclusiones	41
Referencias	43
Anexos.....	49
A.1. Gráficas de ángulo de contacto en función del tiempo	49
A.2. Propiedades físicas de los solventes utilizados.....	52
A.3. Parámetros de Hansen de solventes utilizados	52

Índice de Figuras

Figura 3.1: (a) Representación del monómero de la celulosa (Celobiosa) y el enlace β -(1,4)-glicosídico; (b) Ilustración de las regiones ordenadas (cristalinas) y desordenadas (amorfas) de una nanofibra de celulosa (Tayeb et al., 2018).....	10
Figura 3.2: Visualización de la esfera de Hansen (Vendaran et al., 2019).....	13
Figura 3.3: Representación de las fuerzas intermoleculares presentes en el interior y la superficie de una gota (Manuel Palencia et al., 2017).....	15
Figura 3.4: Ángulo de contacto y sus respectivas componentes de tensión interfacial (Huhtamäki et al., 2018).....	16
Figura 4.1: Diagrama de flujo de metodología utilizada para calcular parámetros de Hansen de diferentes tipos de nanocelulosa.....	18
Figura 4.2: Montaje para medición de ángulo de contacto	22
Figura 4.3: Representación de la variación del ángulo de contacto a través del tiempo	23
Figura 5.1: Topografía de los diferentes tipos de nanocelulosa. De izquierda a derecha se presenta una imagen en tres dimensiones de la superficie, un plano de la superficie y finalmente un perfil de altura extraído de la línea marcada a través del plano. A) NFC-5P, B) NFC-10P, C) NFC-15P y D) LNFC.....	28

Figura 5.2: Perfil de altura de distintas películas de NFC, en negro NFC 5P, en rojo NFC 10P y en verde NFC 15P	29
Figura 5.3: Gráfica comparativa de ángulo de contacto de solventes en diferentes tipos de nanofibra	30
Figura 5.4: Comparación entre dos gotas de DMSO depositadas en una superficie lisa y otra rugosa	31
Figura 5.5: Ángulo de contacto aparente y la relación con energía libre de Gibbs (Huhtamäki et al., 2018).....	31
Figura 5.6: Regresiones lineales obtenidas de los diferentes tipos de nanofibra para la obtención de la energía superficial libre de cada uno con sus respectivos valores de R^2 . A) NFC 5P, B) NFC 10P, C) NFC 15P y D) LNFC.....	32
Figura 5.7: Comparativa de los parámetros de Hansen obtenidos para cada tipo de nanofibra	34
Figura 5.8: Comparación de los HSP obtenidos a través de diferentes combinaciones de solventes para distintos tipos de nanofibra. En azul: NFC 5P, en verde: NFC 10P y en café: NFC 15P.	37
Figura 5.9: Esfera de Hansen obtenida para los 4 tipos de nanofibra (esfera azul) y los respectivos solventes ubicados al interior o exterior (esferas pequeñas) según su afinidad con la superficie.....	39
Figura 5.10: Cuadro gráfico resumen de los HSP de cada nanofibra a partir de diferentes métodos.	41

Índice de Tablas

Tabla 5.1: Características morfológicas de los diferentes tipos de nanofibra	26
Tabla 5.2: Rugosidades obtenidas para cada tipo de superficie de nanofibra	28
Tabla 5.3: Ángulos de contacto de los diferentes tipos de películas con cada solvente	29
Tabla 5.4: Energías superficiales para los cuatro tipos de nanocelulosa a través del modelo OW... ..	33
Tabla 5.5: Parámetros de Hansen obtenidos a partir de energía superficiales según el modelo de OW y aplicando las correlaciones de Yu & Hou.	33
Tabla 5.6: Parámetros calculados de energía superficial para los tres tipos de nanocelulosa mediante el método de VOGC	35
Tabla 5.7: HSP obtenidos de la energía superficial a través del método de VOGC	36
Tabla 5.8: Parámetros de Hansen obtenidos a través del método directo	37

Tabla 5.9: Parámetros de Hansen obtenidos mediante método de la esfera	39
Tabla A.1.1. Propiedades físicas de los solventes	52
Tabla A.1.2. Propiedades energéticas de los solventes utilizados en modelo de VOGC	52
Tabla A.2. Parámetros de Hansen de los solventes	52

1. Introducción

La celulosa es el biopolímero más abundante en la Tierra (McNamara et al., 2015a) y ha desempeñado un papel esencial a lo largo de la historia de la humanidad, siendo un recurso crucial para la supervivencia y un elemento de la evolución de la sociedad. Desde su uso ancestral en la creación del fuego, pasando por la escritura para transmitir información y formando los cimientos del desarrollo y el conocimiento. En la actualidad centra el interés del mundo científico e ingenieros como fuente de tecnología e innovación para la fabricación de materiales nanométricos (Pradhan et al., 2022).

La nanocelulosa ha surgido en los últimos años como un factor clave para la creación de nuevos materiales debido a sus notables características, comenzando por sus excelentes propiedades mecánicas, alta relación de aspecto, compatibilidad con matrices poliméricas, bioactividad y biodegradabilidad (Trache et al., 2020) lo que lo convierte en un material sostenible y amigable con el medioambiente, transformándola en una sustancia relevante para la formación de materiales compuestos.

Sin embargo, un punto esencial es poder lograr una suspensión uniforme entre la nanocelulosa y la matriz con tal de generar materiales compuestos de alta calidad. Es así, que los parámetros de Hansen surgen como una potente herramienta para predecir la compatibilidad entre diferentes sustancias a través de sus propiedades (Hansen & Charles M, 2007) con el objetivo de obtener dispersiones uniformes, visualizando de esta forma un abanico más amplio de sustancias potencialmente compatibles con la nanocelulosa y evitando realizar numerosas pruebas empíricas.

Los parámetros de Hansen ya son conocidos para una gran variedad de sustancias, no obstante, para poder determinarlos se requiere de realizar pruebas experimentales. Las pruebas de solubilidad son las más comunes para calcular parámetros de Hansen de materiales poliméricos, pero también se han desarrollado una serie de otras metodologías alternativas, por ejemplo, realizando cromatografía inversa de gases, determinando viscosidad intrínseca, pruebas de absorción, entre otras (Hansen & Charles M, 2007).

En esta investigación se desarrolló una metodología para determinar los parámetros de Hansen de 4 tipos de celulosa nanofibrilada a través del ángulo de contacto, evaluando 3 métodos diferentes: el primero mediante el cálculo de la energía superficial a través de dos modelos distintos, el siguiente mediante una vía análoga a las pruebas de solubilidad y el último mediante un método que calcula directamente los parámetros de Hansen a partir del ángulo de contacto.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Desarrollar una metodología para la determinación de parámetros de dispersión de nanofibras de celulosa para su uso como indicador de predicción del desempeño de CNF como agente reforzante de materiales compuestos.

2.2. Objetivos específicos

- Implementar metodología para determinar parámetros de dispersión de Hansen de partículas de nanocelulosa.
- Determinar parámetros de dispersión de Hansen para 4 tipos de nanopartículas de celulosa.

3. Antecedentes generales

3.1. Química de los materiales lignocelulósicos

Para comprender completamente las propiedades y el comportamiento de la nanocelulosa en diferentes aplicaciones, es esencial conocer la química y la estructura de sus principales componentes: celulosa, lignina y hemicelulosa.

3.1.1. Celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza y ha sido un material indispensable para el ser humano, siendo usado como fuente de energía, material de construcción y actualmente también para la producción de papeles, la industria textil y cosméticos. (McNamara et al., 2015b)

Se encuentra en la estructura de la pared celular vegetal de plantas y maderas, donde en la última constituye aproximadamente un 45% del peso en seco distribuyendo el resto entre lignina y hemicelulosa (Zhang et al., 2022).

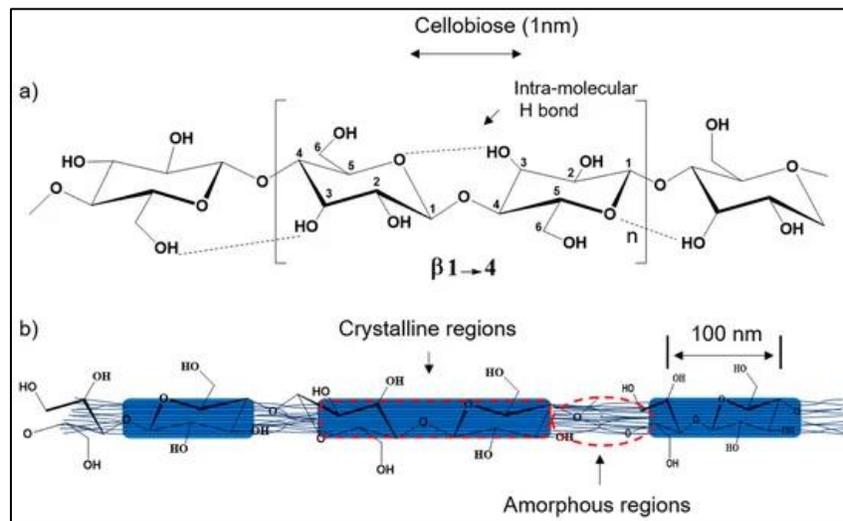


Figura 3.1: (a) Representación del monómero de la celulosa (Celobiosa) y el enlace β-(1,4)-glicosídico; (b) Ilustración de las regiones ordenadas (cristalinas) y desordenadas (amorfas) de una nanofibra de celulosa (Tayeb et al., 2018)

Químicamente está conformada por miles de unidades de glucosa, las cuales están unidas en cadena mediante el enlace β-1,4 glucosídico, donde dos de estas unidades conforman la celobiosa, que corresponde a la unidad que se repite a lo largo de la cadena, teniendo un grado de polimerización de alrededor de 10,000 para la madera (Fang et al., 2020; McNamara et al., 2015b).

Es conocida por ser una estructura semi-cristalina, ya que a lo largo de ella presenta regiones con alto orden molecular, conocidas como zonas cristalinas, que se debe a la formación de puentes de

hidrógeno entre los grupos hidroxilos y los oxígenos, como también regiones donde no existe un orden, conocidas como zonas amorfas, en donde las microfibrillas están desordenadas y son propensas a reaccionar (Fang et al., 2020).

3.1.2. Lignina

En conjunto con la celulosa y la hemicelulosa, la lignina es uno de los principales componentes de la madera, teniendo una concentración aproximada del 15 al 25% en peso dependiendo de su origen (Chávez-Sifontes & Domine, 2013). Corresponde a un polímero de origen natural de estructura compleja que provee de rigidez a la pared celular (Khan et al., 2019) proporcionando firmeza y resistencia a las plantas.

Su complejidad estructural reside en la heterogeneidad de sus componentes, debido a que está conformado por tres unidades diferentes conocidos como monolignoles, los cuales están enlazados y conforman una red irregular y ramificada (Del Río et al., 2020). Esta misma heterogeneidad de grupos funcionales presentes en la estructura es lo que provee a la lignina su naturaleza hidrofóbica (Lisy et al., 2022).

3.1.3. Hemicelulosa

Corresponde al segundo mayor componente de la biomasa lignocelulósica después de la celulosa y representa entre el 25 al 35% del peso en seco de la madera, cuyo porcentaje depende del tipo de madera de la cual se extrae. Existen varios tipos de hemicelulosa y varían acorde a la especie de origen, pues si es proveniente del pino (softwood) cuenta en su estructura con una mayor concentración de galactoglucomanano y manosa, a diferencia de la proveniente del eucalipto (hardwood) donde se encuentran en una mayor proporción los glucuronoxilanos y xilasas.

Desde un punto de vista estructural, se trata de cadenas con una gran cantidad de ramificaciones y mucho más cortas en comparación con las de celulosa, teniendo un grado de polimerización que va entre 150 y 200, por lo que puede ser hidrolizada con mayor facilidad (Ahmad & Zakaria, 2019).

Por otro lado, actúa como intermediario entre la celulosa y la lignina, formando enlaces covalentes con esta última y puentes de hidrógeno con la celulosa, otorgándole así una mayor estabilidad estructural a la pared celular (Zhang et al., 2011).

También durante el proceso de nanofibrilación, la hemicelulosa desempeña un papel crucial al mantenerse entre las fibrillas de nanocelulosa. Esta presencia evita que las fibrillas se aglutinen debido a los enlaces de hidrógeno entre ellas, pero al mismo tiempo, actúa como agente adherente, uniendo las fibrillas entre sí. Esta doble función de la hemicelulosa resulta esencial para prevenir la hornificación de las fibrillas y favorecer la formación de estructuras bien definidas y estables durante la nanofibrilación (Iwamoto et al., 2008).

3.2. Nanocelulosa

Se conoce de esta forma a los materiales derivados de la celulosa que poseen al menos una dimensión en la escala nanométrica, generalmente menor a 100 nm (Solhi et al., 2023). A diferencia de otros materiales nanométricos, la nanocelulosa se destaca por: tener alta relación de aspecto, capacidad de formar zonas cristalinas, módulo de Young elevado y una gran resistencia a la tracción. Además, la abundancia en la naturaleza de su materia prima convierte a la nanocelulosa en un biopolímero prometedor para el desarrollo de materiales innovadores (Abitbol et al., 2016).

Por otra parte, dependiendo de la forma en que se produce se puede clasificar en 3 categorías: Nanofibra de celulosa (NFC), nanocristales de celulosa (NCC) y nanocelulosa bacteriana (NCB) (Solhi et al., 2023).

3.3. Parámetros de Dispersión de Hansen

Aunque en la literatura son conocidos como parámetros de solubilidad de Hansen (HSP), en el contexto de este estudio aplica mejor el nombre de parámetros de dispersión de Hansen, debido a la naturaleza de la nanocelulosa. Sin embargo, serán llamados parámetros de Hansen o HSP para una mayor simplicidad a la lectura. Dichos parámetros son una herramienta utilizada para predecir la miscibilidad entre diferentes sustancias y así poder evaluar la compatibilidad de un polímero con un solvente o una matriz polimérica. Esta evaluación se realiza mediante la comparación de sus respectivos parámetros, observando su similitud y, por ende, la capacidad para combinarse de manera efectiva.

Este concepto se deriva de la premisa de que sustancias con características similares tienden a ser miscibles entre sí (AlQasas et al., 2023). La afinidad entre dos compuestos (A y B) se establece debido a las fuerzas intermoleculares inherentes de cada sustancia, de esta forma, las interacciones (A-A)

deben tener una magnitud similar a las presentes en la otra sustancia (B-B), esto posibilita la ruptura de las interacciones preexistentes y facilita la formación de nuevas interacciones del tipo (A-B) permitiendo que se solubilizan o dispersen (Novo & Curvelo, 2019).

De esta forma, se definen 3 parámetros que están relacionados con las diferentes fuerzas intermoleculares de una sustancia: interacciones dispersivas o apolares (δ_d), interacciones polares entre dipolos permanentes (δ_p) y puentes de hidrógeno (δ_h). Con las que es posible calcular un valor total de delta (δ_t) como se muestra en la ecuación [3.1] (Yu & Hou, 2019)

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad [3.1]$$

Estos tres parámetros pueden ser representados gráficamente como un punto en el espacio, el que está envuelto en una esfera con un radio de afinidad definido, conocido comúnmente como R_0 . Ubicándose en el interior de ella las sustancias compatibles, es decir, aquellos solventes o líquidos que solubilizaron o lograron dispersar al soluto y en el exterior los que no lo hicieron (Wang et al., 2013).

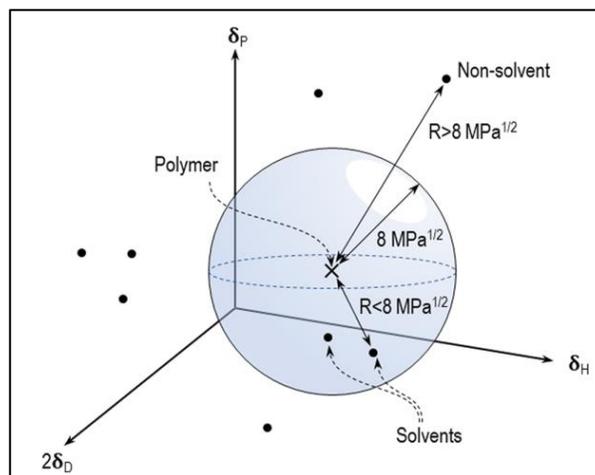


Figura 3.2: Visualización de la esfera de Hansen (Vendaran et al., 2019)

En cuanto a la determinación de los Parámetros de Solubilidad de Hansen (HSP) para polímeros o materiales sólidos, el método más habitual implica llevar a cabo pruebas de solubilidad. Estas pruebas se basan en la preparación de una serie de suspensiones utilizando distintos solventes. Posteriormente, se procede a evaluar visualmente qué solventes logran una dispersión efectiva de la sustancia y cuáles no lo hacen. Los solventes que resultan eficaces se consideran compatibles, mientras que los que no logran una dispersión adecuada se descartan.

Este proceso de selección sitúa los solventes afines dentro de la esfera de compatibilidad y los solventes inadecuados fuera de esta esfera (ver Figura 3.2). A partir de estos resultados, se pueden calcular los Parámetros de Solubilidad de Hansen mediante el software HSPiP (Gårdebjer et al., 2016) o una hoja de cálculo en Excel (Díaz de los Ríos & Hernández Ramos, 2020).

Sin embargo, estas pruebas no son aplicables a todos los sólidos, hay situaciones en las cuales el polímero se encuentra en suspensión acuosa como en el caso de la nanocelulosa. Al encontrarse en esta forma resulta un gran desafío llevar a cabo pruebas de solubilidad, pues el agua presente entre las nanofibras interactúa entre la fase sólida y el solvente alterando los resultados y reduciendo la fiabilidad.

Para la estimación de los HSP de la celulosa, o también llamados “parámetros de dispersión”, a lo largo de este informe, para mayor precisión debido a la naturaleza de la suspensión que forma la nanocelulosa, se ha recurrido a técnicas alternativas, una de ellas es la cromatografía inversa de gases (Lee & Luner, 1991). Sin embargo, nuevas técnicas logran alcanzar este objetivo indirectamente o por un camino más largo, por ejemplo, a través del uso del ángulo de contacto, que proporciona una vía para determinar la energía libre de superficie (o energía superficial para mayor comodidad) y, a partir de este parámetro, derivar los HSP mediante las correlaciones desarrolladas recientemente, las cuales se detallan en la sección 3.6 (AlQasas et al., 2023).

3.4. Tensión y energía superficial

La tensión superficial es una propiedad asociada a la superficie de los líquidos y es una representación de las fuerzas presentes en su capa externa, con el objetivo de minimizar su área de contacto con las otras fases (Mukherjee et al., 2005). Esto se debe a que en el interior de un líquido las fuerzas intermoleculares son iguales en todas direcciones, en contraste con la superficie, en donde la atracción-repulsión generada por las moléculas no es equivalente a la que produce la fase con la que está en contacto, ya sea un gas, sólido u otro líquido, lo anterior produce un desbalance de fuerzas y estimula a que el líquido minimice la cantidad de energía disponible en su cara externa, lo cual se refleja en una disminución de su área de exposición (Sedev, 2011).

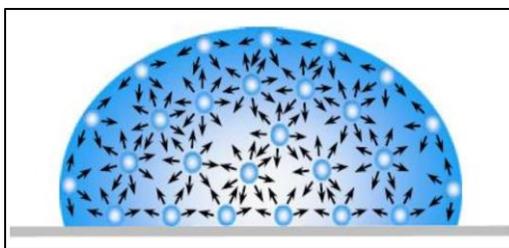


Figura 3.3: Representación de las fuerzas intermoleculares presentes en el interior y la superficie de una gota (Manuel Palencia et al., 2017)

Existen diversos factores que determinan la tensión superficial de un líquido. En primer lugar, están las fuerzas intermoleculares, las que se clasifican en fuerzas cohesivas (entre moléculas del mismo líquido), adhesivas (entre moléculas del líquido y la superficie que lo rodea) y también las provenientes de puentes de hidrógeno, pues las sustancias con mayor cantidad de estos poseen una mayor tensión superficial (Yan et al., 2020).

La temperatura también tiene participación, ya que, a temperaturas más bajas, las fuerzas intermoleculares son más fuertes, aumentando la tensión superficial. Esta característica desempeña un papel crucial al calcular la mojabilidad de una superficie, influyendo en cómo un líquido se extiende o se adhiere a una superficie determinada. Por último, las propiedades intrínsecas de los líquidos, como la viscosidad y cohesión molecular, también afectan la tensión superficial.

En resumen, la tensión superficial es una propiedad que define ciertos comportamientos de los líquidos jugando un papel importante en los fenómenos naturales y también en sus aplicaciones, por ejemplo, tecnológicas (Mukherjee et al., 2005).

Para determinar la energía superficial de un sólido existe una serie de metodologías desarrolladas que dependen del tipo de superficie, por ejemplo, superficies metálicas se caracterizan por una alta energía superficial en su capa más externa a diferencia de las poliméricas que tienen baja energía, por lo cual no es lo ideal aplicar el mismo modelo a ambas superficies (Ebnesajjad, 2009).

3.5. Ángulo de contacto

Las mediciones de ángulo de contacto se utilizan comúnmente para determinar la mojabilidad de una superficie, lo cual tiene relación con la energía superficial del material. De esta forma, permite

clasificar a las superficies como hidrofílicas o hidrofóbicas, observando si el ángulo de contacto es menor o mayor a 90° respectivamente (Marmur et al., 2017).

Se define como ángulo de contacto o ángulo de Young aquel que se forma entre las tres fases presentes (sólido, líquido, gas) como se esquematiza en la figura 3.4.

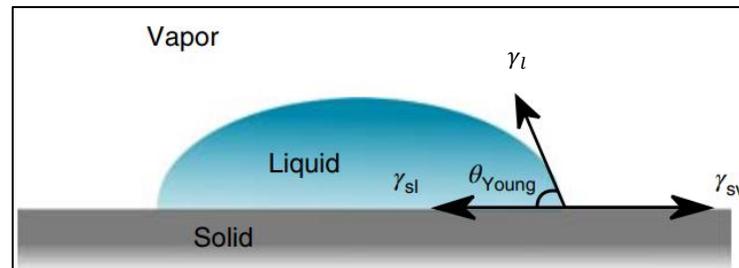


Figura 3.4: Ángulo de contacto y sus respectivas componentes de tensión interfacial (Huhtamäki et al., 2018)

Existe una serie de energías que permanecen en equilibrio y son reflejadas en el ángulo de contacto. Este equilibrio se puede expresar a través de una ecuación, conocida como la ecuación de Young [3.2] (Peršin Fratnik et al., 2023)

$$\gamma_l \cos(\theta_Y) = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad [3.2]$$

En donde, γ_l corresponde a la tensión superficial del líquido, γ_s a la energía superficial del sólido, γ_{sl} a la tensión interfacial sólido-líquido y θ_Y al ángulo de contacto. Es necesario señalar que la nomenclatura de γ , la cual es utilizada a lo largo de toda esta memoria, hace referencia a la energía superficial, sin embargo, este término aplicado a los líquidos es mejor conocido como tensión superficial, por otro lado, en superficies sólidas es conocido con su nomenclatura original.

No obstante, la ecuación [3.2] fue diseñada para superficies ideales, las cuales son completamente lisas, homogéneas y no contaminadas, situación que, en la realidad es difícil de lograr, ya que, gran parte de las superficies suelen ser rugosas, heterogéneas, no inertes y también pueden deformarse al entrar en contacto con otro líquido.

Por ende, realizar mediciones de ángulo de contacto implica un gran desafío en superficies irregulares, por ejemplo, en los derivados de materiales celulósicos (Hubbe et al., 2015).

3.6. Relación entre energía superficial y parámetros de Hansen

La energía superficial y los parámetros de Hansen están directamente relacionados con las energías cohesivas de las moléculas y, en consecuencia, con las interacciones que hay entre ellas, por lo cual se puede inferir que existe un vínculo entre ambos conceptos (Yu & Hou, 2019).

Sin embargo, hasta el momento no se conoce una ecuación que relacione los parámetros de Hansen y la energía superficial. A pesar de ello, varios autores han propuesto correlaciones para lograr unir ambos conceptos, aunque, un impedimento importante era conocer el volumen molar del sólido, por lo cual no solo bastaba con conocer la energía superficial para estimar los parámetros de Hansen, sino también era necesario determinar esta variable extra, lo cual implica un trabajo adicional.

Es así como, recientemente se han propuesto una serie de correlaciones que no consideran el volumen molar para poder realizar los cálculos (Yu & Hou, 2019). El trabajo llevado a cabo por Yu & Hou el 2019 tomó la base de datos de 47 líquidos y 21 superficies sólidas de distintas características, incluyendo diferentes tipos de polímeros y, de esta forma, ellos desarrollaron 6 correlaciones [3.3-3.8] que ayudan a estimar los parámetros de Hansen a partir de las componentes polar y dispersiva de la energía superficial, sin necesidad de conocer el volumen molar.

$$\gamma_t = 0.12[\delta_d + 0.25(\delta_p + \delta_h)]^{1.86} \quad [3.3]$$

$$\gamma_p = 4.30 * 10^{-2}(\delta_p + \delta_h)^{1.75} \quad [3.4]$$

$$\gamma_t = 1.88\delta_t^{0.94} \quad [3.5]$$

$$\gamma_p = 0.67\delta_p^{1.26} \quad [3.6]$$

$$\gamma_p = 0.40\delta_h^{1.44} \quad [3.7]$$

$$\gamma_d = 0.035\delta_d^{2.34} \quad [3.8]$$

Las correlaciones [3.6] y [3.7] tienen como finalidad determinar el parámetro polar (δ_p) y de puente de hidrógeno (δ_h) respectivamente, a partir de la componente polar de la energía superficial (γ_p) o viceversa. Por otro lado, la correlación [3.8] sirve para calcular el parámetro dispersivo (δ_d) desde su respectiva componente (γ_d) de la energía superficial.

Por otro lado, las primeras correlaciones [3.3] y [3.4] prestan la misma utilidad que las mencionadas anteriormente, pero con la diferencia que no se puede calcular directamente un parámetro de Hansen, ya que, implica conocer uno o dos previamente, por lo cual no resultan de mucha utilidad inicialmente.

4. Metodología

4.1. Materiales y reactivos

Se empleó pulpa Kraft blanqueada de eucalipto (BEKP) para la producción de nanofibras de celulosa. Por otro lado, los solventes utilizados incluyeron: Agua, DMSO, Etilenglicol, Dietilenglicol y Glicerol. Estos reactivos fueron elegidos siguiendo criterios que se detallan en la sección 4.2.

En términos generales, la metodología empleada para determinar los parámetros de Hansen de distintos tipos de nanocelulosa se resume en el siguiente esquema:

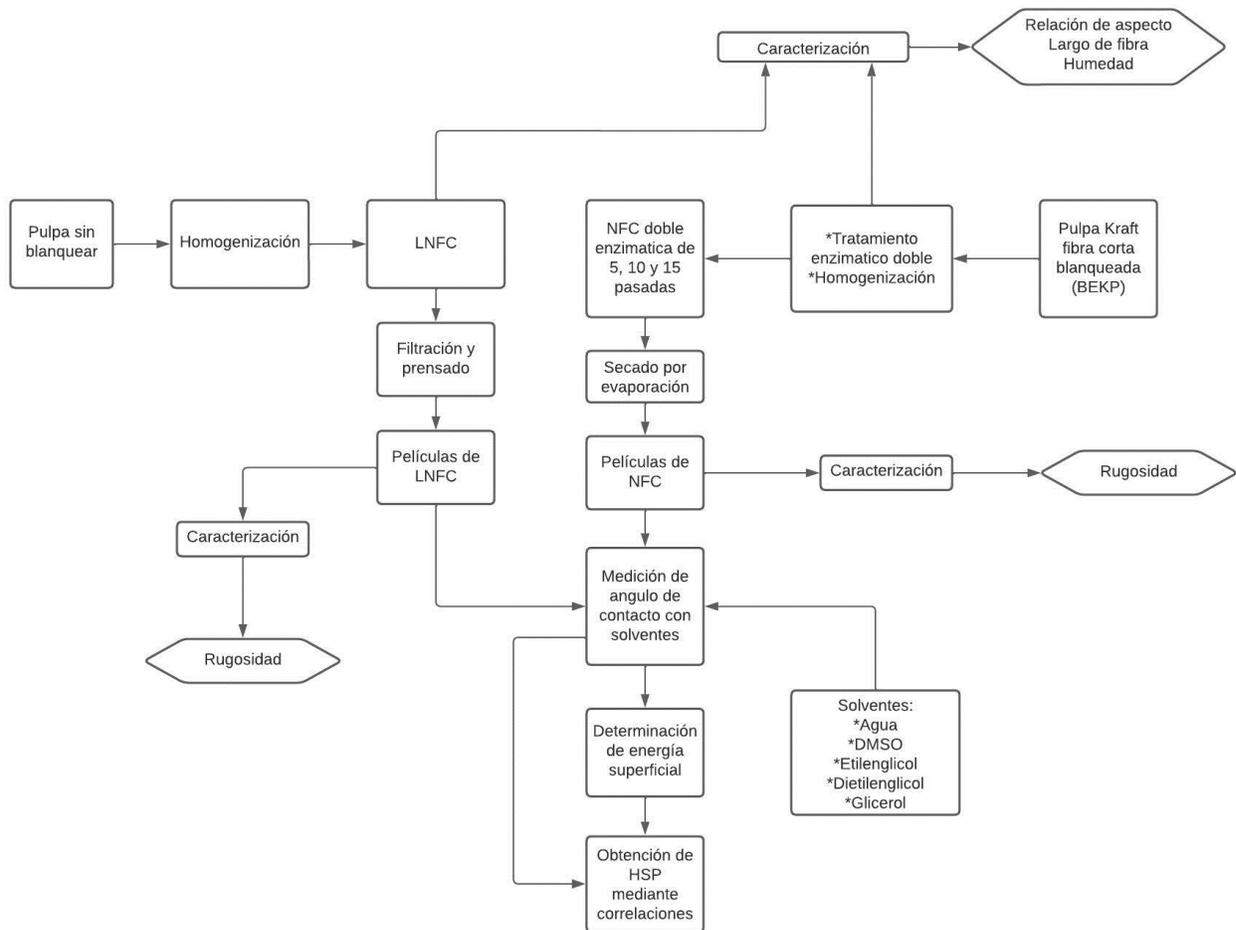


Figura 4.1: Diagrama de flujo de metodología utilizada para calcular parámetros de Hansen de diferentes tipos de nanocelulosa

4.2. Selección de solventes

Con el objetivo de determinar la energía superficial de cada tipo de nanocelulosa, a través de los modelos que se mencionan en la sección 4.8, se seleccionaron solventes con diferentes características y requisitos, que son señalados a continuación:

-Baja presión de vapor: Para realizar las mediciones correctamente es necesario que la gota de solvente que se deposita en la superficie no se evapore con facilidad, por lo tanto, se seleccionaron líquidos cuya presión de vapor a temperatura ambiente sea baja con el objetivo de obtener resultados fiables.

-Maximización del rango de $\sqrt{\frac{\gamma_{Li}^p}{\gamma_{Li}^a}}$: Este término corresponde a la raíz de la razón entre la componente polar y dispersiva de la tensión superficial de un líquido. Como se detalla más adelante en la sección 4.8.1, la aplicación del método de Owens & Wendt requiere ejecutar una regresión lineal utilizando este valor, y con el objetivo de fortalecer su validez, se seleccionaron solventes con el fin de cubrir un amplio rango, como se verá más adelante.

-Reactividad y peligrosidad: Ya que la medición de ángulo de contacto se realiza con exposición al ambiente y al operador, es necesario que los solventes no sean altamente tóxicos ni representen un riesgo para la salud, tampoco que sean reactivos con algún componente del goniómetro o con las películas de nanocelulosa

-Disponibilidad en Laboratorio de Productos Forestales.

4.3. Producción de nanofibra de celulosa

Para la obtención de nanocelulosa, lo primero que se realizó fueron mediciones de humedad de la pulpa mediante análisis gravimétrico. Una vez conocida su humedad, se prepararon 30 gramos secos y posteriormente llevados a una consistencia de 10%.

El primer paso consistió en acortar el tamaño de las fibras, para esto se aplicó un proceso de refinación mecánica mediante un PFI y en una primera etapa, se aplicaron 4000 revoluciones antes del primer tratamiento enzimático.

Posterior a la primera refinación de la pulpa se aplicó el tratamiento enzimático, por lo cual, al iniciar, se disminuyó la consistencia de la pulpa hasta un 5% y a continuación se calentó hasta una temperatura

de 48° en un baño termostático. Tras esto, se le añadió el complejo enzimático (Quimizime B) en una relación 0.05% respecto a la masa de pulpa seca. Esta se dejó actuar durante una hora a temperatura constante.

Una vez terminado el tiempo, esta fue llevada al microondas con el fin de desnaturalizarla a través de un aumento súbito de temperatura hasta los 90°C y posteriormente permanecer sumergida en un baño de agua recientemente hervida durante 20 minutos. Completado esto se redujo la temperatura hasta 20°C aplicando un baño con hielo.

Antes de comenzar la segunda etapa de refinación, se le aumentó su consistencia hasta el 10% nuevamente, mediante filtración al vacío. Así, la pulpa pasó a un segundo proceso de refinación en el PFI, pero esta vez realizando las 46000 revoluciones restantes con el fin de completar 50000 en total. Una vez la pulpa fue refinada por segunda vez, se aplicó nuevamente el tratamiento enzimático, repitiendo el proceso que se detalló anteriormente.

Finalmente, la pulpa obtenida mediante doble tratamiento enzimático fue llevada a una consistencia del 1% para ser homogeneizada. Para esta última etapa se utilizó un homogeneizador (PANDA Plus 2000, GEA Niro Soavi) a través del cual se realizaron diferentes números de pasadas (5, 10 y 15) en un rango de presión entre los 600 – 800 bar, obteniendo así nanocelulosa con diferentes tamaños de partícula.

4.4. Caracterización de la nanofibra

Con el objetivo de determinar la relación de aspecto, se aplicó el método propuesto por Albornoz-Palma (2020), por lo cual, en primer lugar, se calculó la viscosidad intrínseca de la nanofibra. Para esto, se preparó una serie de muestras con consistencia entre el 0.02 y el 0.08%, las cuales se encuentran en el interior de la región diluida. A continuación, previo a la medición, permanecieron en un baño termostático (SW 22, Jubalo) a una temperatura de 23°C y posteriormente se midió su viscosidad por triplicado para cada concentración en un viscosímetro rotacional (Premium Series, Fungilab). Conocida la viscosidad intrínseca, que se puede definir como la viscosidad a dilución infinita y la densidad de la nanofibra se calculó la relación de aspecto, de acuerdo con la ecuación

$$\rho\eta = 0.051 * p^{1.85} [4.1]$$

En donde, p representa a la relación de aspecto, ρ por su parte a la densidad de la nanofibra y η la viscosidad intrínseca.

Junto con lo anterior, para determinar el largo de la fibra se utilizó el analizador de partículas (S3500, Microtrac), y para esto se preparó una suspensión de nanofibra al 0.05% de consistencia para poder realizar las mediciones. Así mediante este análisis en conjunto con el de relación de aspecto se determinó el diámetro de las nanofibras.

4.5. Producción de películas para medición de ángulo de contacto

Las películas fueron preparadas mediante la técnica de evaporación de solvente. Para esto, en primer lugar, se diluyó la suspensión de nanofibra desde el 1% hasta el 0,5%, esto con el objetivo de generar películas más lisas en su cara adherida a la superficie (Dreyfuss-Deseigne, 2017) permitiendo así una mejor medición del ángulo de contacto.

La suspensión de NFC al 0.5% fue vertida en placas Petri de polipropileno de 9 cm de diámetro, las cuales previamente fueron limpiadas con agua y etanol con tal de quitar impurezas, capas de aceite u otras sustancias que pudieran contaminar las muestras e influir en las mediciones. Posteriormente, las suspensiones de NFC 5P y 15P se dejaron secar al interior de una incubadora durante 48 horas a temperatura constante de 23°C. Mientras que la suspensión de NFC 10P se dejó a temperatura y humedad ambiental durante el lapso de una semana aproximadamente.

Para que la superficie fuese representativa se eligió un gramaje para las películas de 20 g/m², con tal de otorgar un espesor razonable, aunque en la teoría, el ángulo de contacto es independiente del espesor de la superficie en la que se desee medir (Tavana et al., 2005).

4.6. Caracterización de películas de NFC y LNFC

Con el objetivo de otorgar validez a las diferentes mediciones de ángulo de contacto se calculó la rugosidad de las películas, con tal de asegurar que las mediciones no se hayan visto perturbadas en gran medida por la rugosidad.

Para ello se realizó un análisis empleando un Microscopio de Fuerza Atómica o AFM (por sus siglas en inglés) con tal de obtener imágenes representativas de los relieves de las diferentes superficies. Las imágenes posteriormente fueron analizadas a través del software “Gwyddion”, el cual cuenta con una

variedad de herramientas permitiendo calcular la rugosidad media de las películas además de poder obtener perfiles de altura.

Las mediciones con el AFM se realizaron en un área idealmente de $70 \times 70 \mu\text{m}$ para poder abarcar la mayor área posible con tal de que esta sea representativa de la rugosidad, pero también bajo las limitaciones del mismo equipo el cual se ve restringido por los relieves propios de las superficies por lo cual no puede contemplar un área demasiado grande.

4.7. Mediciones de ángulo de contacto

Para las mediciones de ángulo de contacto se utilizó un goniómetro Drop Shape Analyzer DSA-25 del fabricante Krüss y complementado con el uso de del software “Advance” para el análisis de las imágenes.



Figura 4.2: Montaje para medición de ángulo de contacto

Previo a las mediciones, se dimensionaron muestras de película de $1 \times 1 \text{ cm}$ teniendo en consideración de que el lado en el cual se deposita la gota corresponda al lado más liso, dicho lado corresponde al que estuvo en contacto con la placa Petri.

Respecto al volumen de la gota que se deposita en la película, estas fueron de aproximadamente $5 \mu\text{L}$ tal como otros autores (Keresztes & Csóka, 2023) (El Omari et al., 2019) lo han hecho anteriormente con tal de evitar efectos tanto de la gravedad (deformando la gota) y también de la rugosidad propia de la superficie.

La medición se controló mediante el software a una tasa de 10 fotogramas por segundo para todas las muestras y durante un tiempo de 15 segundos en promedio para la mayoría de las sustancias, el cual

varió en consideración de que tan viscoso sea el líquido y también en cuanto demore el ángulo al llegar a la estabilidad. Lo anterior se realizó por quintuplicado para cada gota de solvente en cada una de las superficies y luego se promediaron para las siguientes etapas de la determinación de los parámetros de Hansen.

Ya que el ángulo de contacto decrece a través del tiempo, debido a factores como absorción o viscosidad del líquido, la curva obtenida a través del promedio de las mediciones puede ser dividida en dos secciones con pendientes diferentes como se muestra en la figura 4.3.

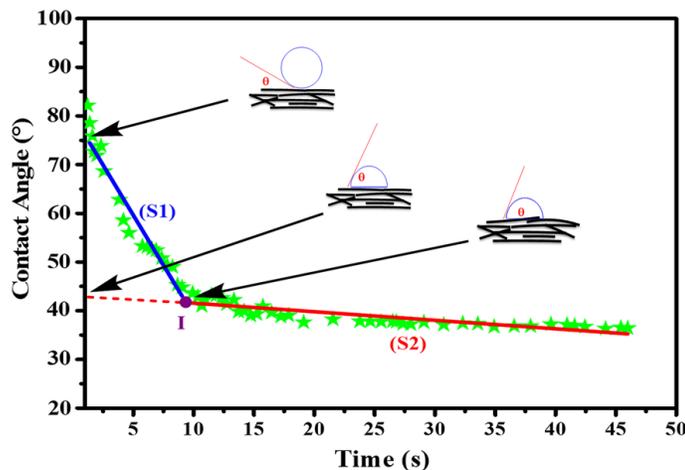


Figura 4.3: Representación de la variación del ángulo de contacto a través del tiempo

De esta manera y acorde a lo que señala la literatura (El Omari et al., 2019) se eligió el ángulo de contacto obtenido por la intersección de la segunda recta S2 con el eje “y”, dicho de otra forma, la proyección del ángulo de contacto a un tiempo $t \rightarrow 0$. Esto se fundamenta en el hecho de que, en un inicio, durante el trayecto de la recta S1 (ver figura 4.3) aún existe un efecto propio de la viscosidad del líquido, por lo cual, puede seguir aún en un proceso de búsqueda del equilibrio netamente por las características físicas y no por una cuestión de interacción química con la superficie, lo cual si ocurre en el segundo tramo según el autor.

4.8. Evaluación de parámetros de Hansen a partir del ángulo de contacto

Con el propósito de determinar los parámetros de Hansen a partir de mediciones de ángulo de contacto, se utilizaron 3 vías factibles que cumplen dicho fin, esto con tal de hacer comparaciones entre las distintas alternativas y evaluar las diferencias en los parámetros calculados. La primera de ellas corresponde a una vía indirecta, en donde se recurre a la energía superficial como punto intermedio.

El segundo consiste en el método tradicional de la esfera de Hansen y el último de ellos a un modelo desarrollado recientemente, que será conocido como “método directo”. Todas estas metodologías se describen en detalle en la siguiente sección:

4.8.1. Energía superficial según el método de Owens & Wendt

En primera instancia, se utilizó el método de Owens & Wendt (OW) el cual permite determinar la energía superficial a través de la ecuación [4.2]:

$$\frac{(1 + \cos\theta_i) \gamma_{Li}}{2\sqrt{\gamma_{Li}^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \frac{\sqrt{\gamma_{Li}^p}}{\sqrt{\gamma_{Li}^d}} * \sqrt{\gamma_s^p} \quad [4.2]$$

En donde, las variables con subíndice L representan las tensiones superficiales de los líquidos, cuyos valores son conocidos y se encuentran en el Anexo A.2, por otro lado, con subíndice S las componentes polar y dispersiva de la energía superficial de la nanocelulosa que son las incógnitas por determinar.

Por ende, en primer lugar, se calcularon los valores de $\frac{\sqrt{\gamma_{Li}^p}}{\sqrt{\gamma_{Li}^d}}$ y $\frac{(1+\cos\theta_i) \gamma_{Li}}{2\sqrt{\gamma_{Li}^d}}$ para cada solvente con el objetivo de luego aplicar una regresión lineal, ya que la ecuación [4.2] es posible representarla como una recta del tipo $y = A + xB$. De esta forma, una vez calculada la pendiente y el intercepto de la regresión, se obtienen los valores de $\sqrt{\gamma_s^d}$ y $\sqrt{\gamma_s^p}$ que corresponden a las componentes dispersiva y polar de la energía superficial respectivamente.

4.8.2. Energía superficial según el método de Van Oss, Good y Chaudhury

El modelo de Van Oss, Good y Chaudhury (VOGC) ofrece una metodología para calcular la energía superficial de un sólido a partir de los parámetros de diferentes líquidos (Anexo A.2) y sus respectivos ángulos de contacto. En esta ocasión se emplearon 3 solventes diferentes (DMSO, Etilenglicol y Agua) y mediante la ecuación [4.3] se estimaron los parámetros de la superficie a través de un sistema de ecuaciones de 3 variables y 3 ecuaciones.

$$\frac{1}{2} \gamma_l (1 + \cos \theta) = \sqrt{\gamma_s^{lw} \gamma_l^{lw}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} \quad [4.3]$$

En donde, al igual que en secciones anteriores, el subíndice L hace referencia al líquido y S al sólido. Por otro lado, γ^{LW} corresponde al término de Lifshitz-van der Waals el cual contempla interacciones de dispersión (London), inducción (Debye) y dipolo (Keesom). Por último, γ_s^+ y γ_l^- se definen como las componentes ácida y básica respectivamente, es decir, a la parte aceptora y dadora de electrones. Estos dos últimos, comúnmente se agrupan en un solo valor el cual se calcula como indica la ecuación [4.4].

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad [4.4]$$

4.8.3. Método directo a través del ángulo de contacto

Para esto se utilizó el protocolo publicado recientemente por Murase & Nakamura en 2023. De esta manera, lo primero consistió en determinar la energía interfacial sólido-líquido, la cual se puede calcular a través de la ecuación [4.5] conociendo los parámetros de Hansen de la fase sólida y líquida

$$\begin{aligned} \gamma_{12} = & 0.947 \times 10^{-8} (\delta D_1 - \delta D_2)^2 \\ & + 0.314 \times 10^{-8} (\delta P_1 - \delta P_2)^2 \\ & + 0.238 \times 10^{-8} (\delta H_1 - \delta H_2)^2 \quad [4.5] \end{aligned}$$

Ya que los parámetros de la fase sólida no son conocidos, se propone un set de valores iniciales ($\delta D_1^0, \delta P_1^0$ y δH_1^0) los cuales se irán modificando a medida que la función sea iterada.

Una vez propuestos los valores de γ_s, γ_{sl} y γ_l , es posible calcular el ángulo de contacto “teórico” θ_T mediante la ecuación [4.6].

$$\gamma_l \cos(\theta_T) = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad [4.6]$$

De esta forma, es posible crear una función objetivo [4.7] mediante la cual, se busca reducir la diferencia entre el ángulo de contacto teórico y experimental, haciendo uso de los ángulos obtenidos en laboratorio, modificando continuamente los parámetros de Hansen fijados inicialmente para el sólido.

$$\text{Función objetivo} = (\theta_T - \theta_E)^2 \quad [4.7]$$

4.8.4. Método de la esfera de Hansen

Para la estimación de los parámetros de Hansen a través del método de la esfera, a pesar de que la literatura comúnmente utiliza pruebas de solubilidad para aplicar este modelo, también otros autores (Fujiwara et al., 2019; Tsutsumi et al., 2019) la han llevado a cabo a través de la observación de ángulos y fijando un ángulo de corte.

Para los cálculos se utilizó la hoja de cálculo diseñada por Díaz de los Ríos en 2020 y se fijó un umbral o corte a partir del cual se calificó un solvente como bueno o malo dándole una calificación de 1 o 0 respectivamente, tal como se suele hacer con las pruebas de solubilidad. Posteriormente mediante Solver se determinaron los parámetros de Hansen.

El ángulo de corte, que diferencia un buen solvente de uno malo, se seleccionó tomando como punto de referencia la mediana de los ángulos de contacto, tal como lo hizo Fujiwara et al. (2019), pero teniendo la consideración de no existan solventes afines a la superficie en el exterior de la esfera calculada, ni tampoco el caso contrario en el que se encuentren solventes que no mostraron afinidad al interior de esta.

5. Resultados

5.1. Caracterización de nanofibras de celulosa

Los resultados de la caracterización morfológica de los diferentes tipos de nanofibra se presentan en la tabla 5.1:

Tabla 5.1: Características morfológicas de los diferentes tipos de nanofibra

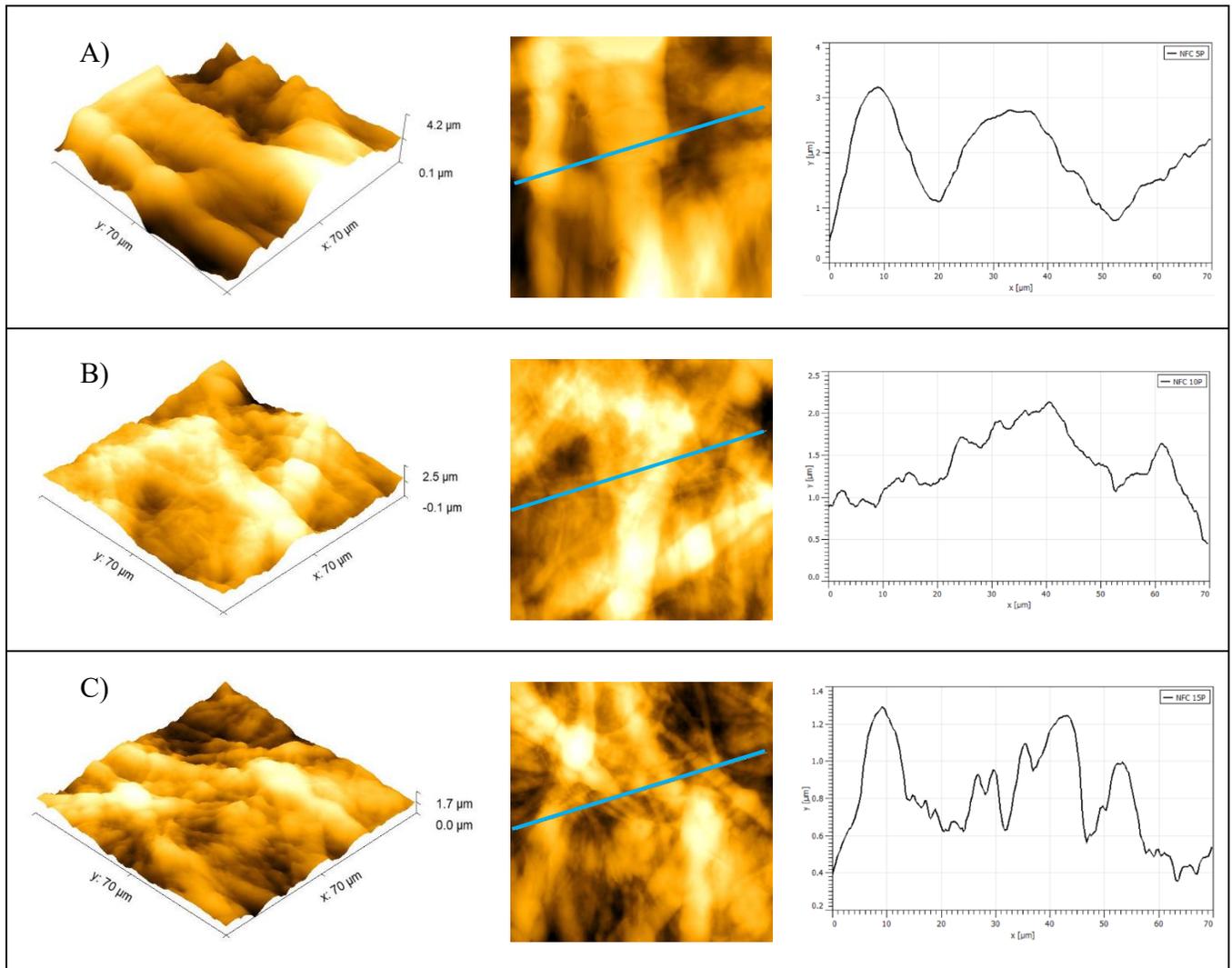
Muestra	Viscosidad intrínseca [ml/g]	Relación de aspecto	Largo [μm]	Ancho [nm]
NFC 5P	793.4	238	9.09	38.19
NFC 10P	862.8	249	12.64	50.76
NFC 15P	1070.1	280	5.25	18.74
LNFC	465	179	5.4	30.17

Se comprueba de esta forma la eficiencia del proceso de nanofibrilación, dado el aumento de la relación de aspecto a medida que también se incrementa la fibrilación de la NFC (Albornoz-Palma et al., 2020). Sin embargo, la NFC 10P presenta una anomalía en sus resultados, posiblemente atribuible

a factores externos. Por otro lado, las nanofibras de LNFC que también tienen 15 pasadas en el homogeneizador tienen un largo semejante a las de NFC 15P con la única diferencia de que su ancho es mayor.

5.2. Caracterización de películas mediante AFM

En la figura 5.1 se presentan las imágenes obtenidas mediante el AFM en las cuales es posible observar la topografía micrométrica de las diferentes muestras de NFC y la de LNFC.



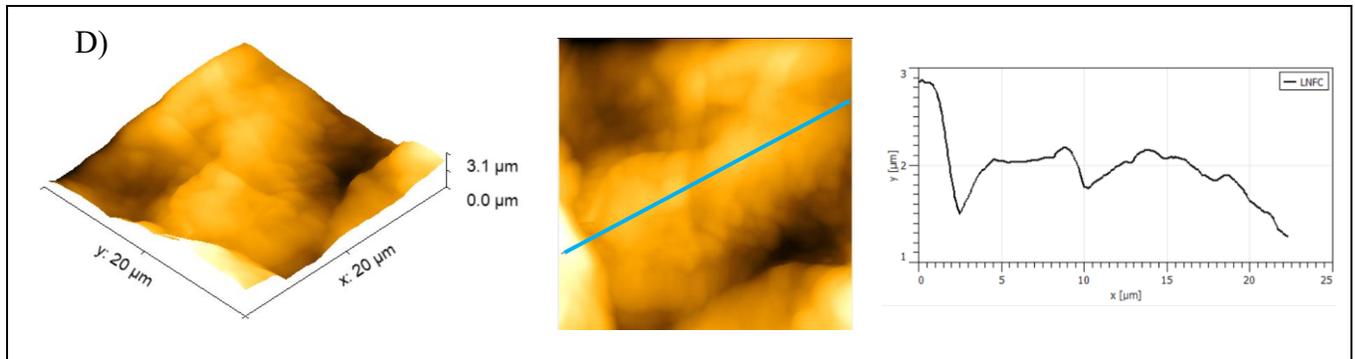


Figura 5.1: Topografía de los diferentes tipos de nanocelulosa. De izquierda a derecha se presenta una imagen en tres dimensiones de la superficie, un plano de la superficie y finalmente un perfil de altura extraído de la línea marcada a través del plano. A) NFC-5P, B) NFC-10P, C) NFC-15P y D) LNFC.

Las imágenes anteriores fueron procesadas a través del software “Gwyddion” para calcular la rugosidad media y rugosidad media cuadrática (RMS) de cada muestra de NFC obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2: Rugosidades obtenidas para cada tipo de superficie de nanofibra

	NFC 5P	NFC 10P	NFC 15P	LNFC
Rugosidad promedio (nm)	694.1	369.3	270.2	408.2
RMS (nm)	825.2	442.7	329.9	502.5

Se halló que los resultados de rugosidad obtenidos a través de distintos métodos, rugosidad promedio y cuadrática (RMS) se encuentran dentro del rango sugerido por la literatura, en el que se indica que una rugosidad menor a $0.5 \mu\text{m}$ (500 nm) no tiene un efecto evidente en las mediciones del ángulo de contacto (Faibish et al., 2002). Por tanto, los de ángulo de contacto en las películas no han sido afectados “significativamente” debido a la rugosidad de las muestras, a excepción de las muestras de NFC 5P y LNFC las cuales si están sobre el margen y son más propensas a alteraciones en sus mediciones debido a las irregularidades de la superficie.

Como información complementaria, se obtuvo un perfil de alturas (Figura 5.2) extraído a través de líneas trazadas arbitrariamente de las muestras analizadas en el AFM (líneas cian en figura 5.1). Se aprecia que el perfil extraído de la película de NFC 5P es el que tiene irregularidades más pronunciadas, con desniveles que llegan aproximadamente a los $3 \mu\text{m}$, a diferencia de la muestra extraída de NFC 15P que no llegan a $1 \mu\text{m}$ entre su punto más alto y más bajo.

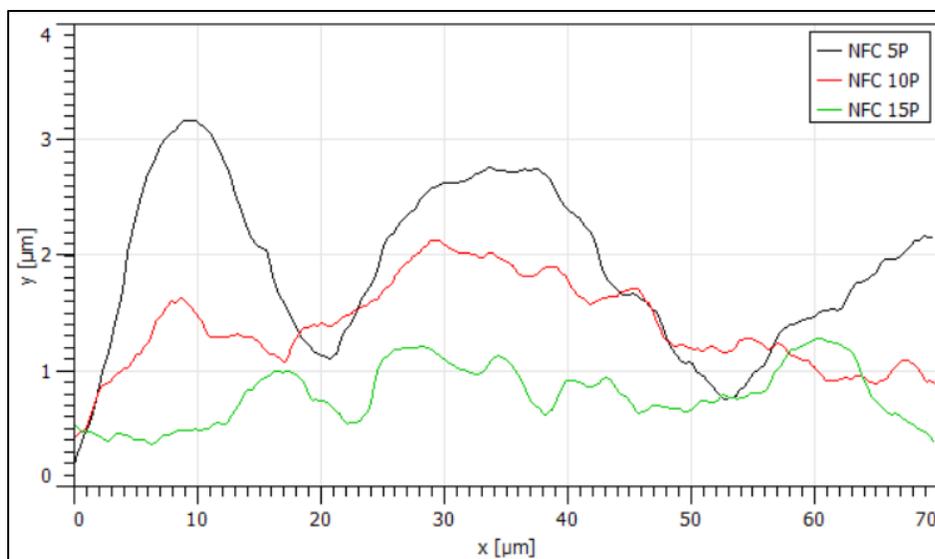


Figura 5.2: Perfil de altura de distintas películas de NFC, en negro NFC 5P, en rojo NFC 10P y en verde NFC 15P

Por lo tanto, es notorio que a medida que la nanofibra tiene un mayor número de pasadas a través el homogeneizador, disminuye su tamaño de partícula y los relieves que se generan en las películas son menores, por lo tanto, más homogénea se vuelve su superficie y asimismo los ángulos de contacto ofrecen resultados más confiables.

5.3. Ángulo de contacto

En la tabla 5.3 se muestran los ángulos de contacto obtenidos para cada tipo de nanofibra utilizando la metodología señalada en la sección 4.7 mediante las gráficas del Anexo A.1.

Tabla 5.3: Ángulos de contacto de los diferentes tipos de películas con cada solvente

Tipo NFC	Dietilenglicol	Agua	DMSO	Etilenglicol	Glicerol
NFC - 5P	29.46 ± 2.97	45.65 ± 0.78	22.57 ± 2.36	22.72 ± 2.04	60.51 ± 1.84
NFC - 10P	44.61 ± 2.28	69.98 ± 0.73	41.65 ± 2.36	36.68 ± 1.72	72.77 ± 1.99
NFC - 15P	26.93 ± 2.69	56.03 ± 2.14	23.33 ± 0.91	29.56 ± 2.24	54.65 ± 1.16
LNFC - 15P	41.24 ± 2.62	84.66 ± 6.01	-	43.15 ± 3.65	83.84 ± 2.75

A través de estos resultados, se puede observar que los ángulos de contacto obtenidos en las películas de NFC 5P y NFC 15P son similares con DMSO y dietilenglicol, en donde la diferencia no es mayor a 3°. Por otro lado, con etilenglicol, glicerol y agua, que es la que presenta una mayor diferencia, ya existe una discrepancia considerable en los resultados, lo cual puede ser efecto de la rugosidad de las películas de NFC 5P (Tabla 5.2).

En contraste, hay una gran diferencia con las películas de NFC 10P cuyos ángulos de contacto son mayores en todas las mediciones. Ya que la rugosidad de estos está dentro del margen que sugiere la literatura (<500 nm) y también está en concordancia con la rugosidad de las películas de NFC 5P y NFC 15P, no parece ser aquella la causante del aumento en el ángulo de contacto. Dicho esto, el factor más probable es que la muestra haya sido contaminada con alguna sustancia de naturaleza hidrofóbica. Lo hipótesis anterior se sustenta en que la homogeneización de la suspensión de NFC 10P se realizó poco tiempo después de que este equipo (PANDA Plus 2000, GEA Niro Soavi), trabajara con una sustancia hidrofóbica, de la cual probablemente quedaron restos en el interior del equipo y que no pudieron ser quitados durante el proceso de limpieza. Lo anterior, más que un problema, demuestra empíricamente que contaminaciones pequeñas alteran la energía superficial de las películas y en consecuencia los resultados de ángulo de contacto, tal como se ha señalado en la literatura (Iglauer et al., 2014).

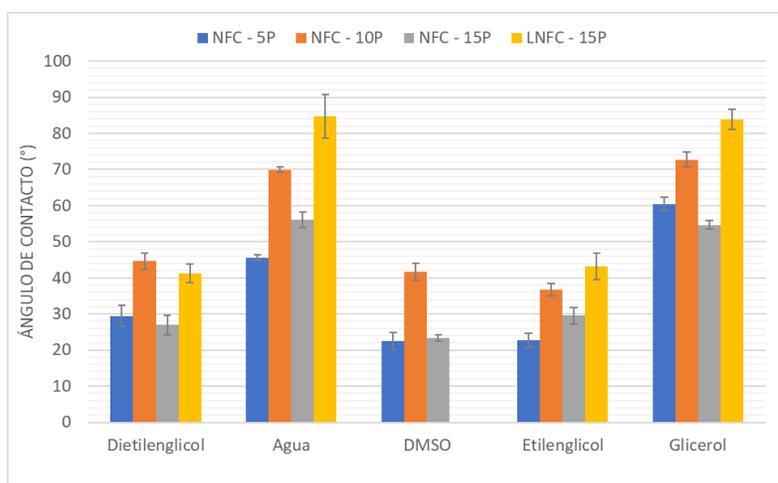


Figura 5.3: Gráfica comparativa de ángulo de contacto de solventes en diferentes tipos de nanofibra

En la figura 5.3 es posible apreciar de forma gráfica las diferencias en los ángulos de contacto para las diferentes superficies con cada solvente.

Se comprueba, la naturaleza hidrofóbica de las películas fabricadas con lignina obteniendo ángulos de contacto cercanos a 90° con el agua. En relación con la misma superficie, la ausencia de mediciones de LNFC con DMSO se debe a lo que se expone en la figura 5.4, donde se ejemplifica la diferencia entre mediciones de ángulo de contacto en dos películas diferentes, una muy lisa (NFC 15P), en el cual se distingue claramente el ángulo de contacto y otra con rugosidades (LNFC) lo cual conlleva a errores notables en las mediciones, por lo cual no se incluyeron en los resultados, debido al esparcimiento irregular de la gota por la naturaleza de la superficie.

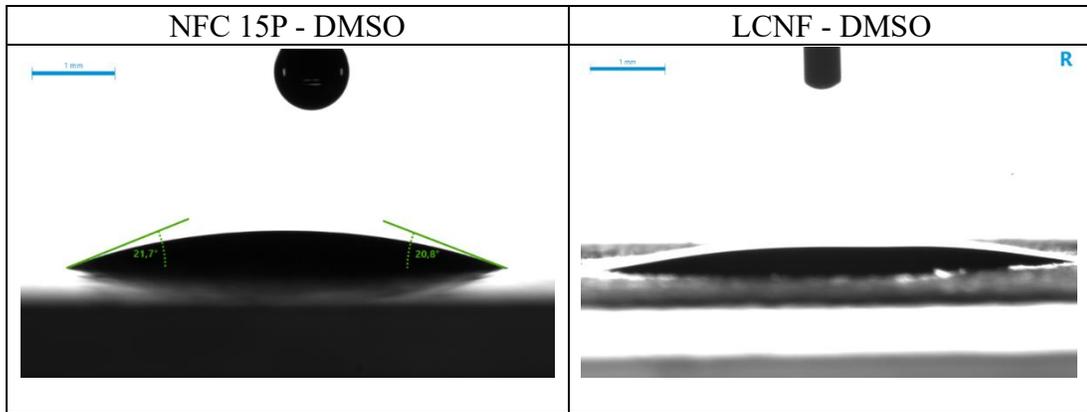


Figura 5.4: Comparación entre dos gotas de DMSO depositadas en una superficie lisa y otra rugosa

Un punto importante pero que genera discordancia en diferentes autores y que además tiene que ver con los resultados obtenidos anteriormente, se relaciona con la fiabilidad y reproducibilidad de las mediciones de ángulo de contacto “estático” a diferencia del “dinámico”. Autores sostienen que el ángulo estático como el realizado en esta investigación no corresponde al método más correcto debido a que cuesta asegurar con certeza de que el ángulo observado corresponde al que se logra en el equilibrio (Huhtamäki et al., 2018). En el camino para llegar al menor nivel de energía (ángulo de equilibrio) pueden existir una serie de estados metaestables los cuales se manifiestan en un ángulo de contacto que puede asumirse que corresponde al equilibrio, sin necesariamente serlo. Debido a esto, es que pueden existir diferencias entre los ángulos obtenidos en una misma superficie. En la figura 5.5 se puede ver como existen varios mínimos locales de energía que pueden ser engañosos, sin embargo, se tienen a ambos extremos los ángulos de avance y retroceso los cuales son denominados como “ángulos dinámicos”. La práctica recomendada por varios autores (Law, 2022; Mohammad Karim et al., 2018) consiste en medir estos dos ángulos a través de sus respectivas técnicas y luego aproximar a la mitad al ángulo que se obtendría con menor energía.

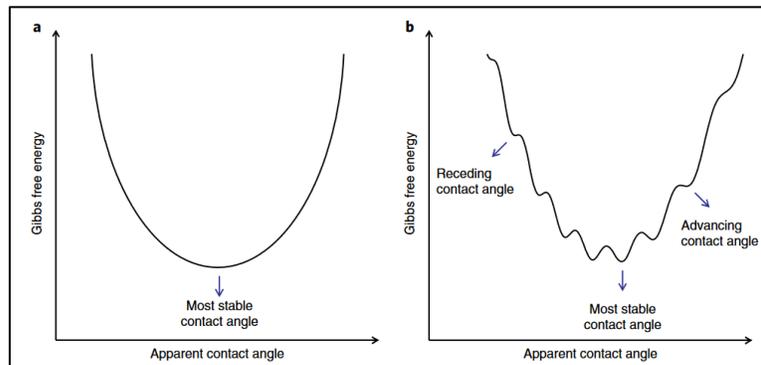


Figura 5.5: Ángulo de contacto aparente y la relación con energía libre de Gibbs (Huhtamäki et al., 2018)

Por otro lado, y tal como se realiza en este trabajo, también se han informado mediciones de ángulo de contacto “estático” en publicaciones (El Omari et al., 2019; Sun et al., 2018a) entregando resultados coherentes con sus hipótesis, lo cual deja la interrogante de si este método es suficiente para captar la verdadera naturaleza de las interacciones en la interfaz sólido-líquido.

5.4. Obtención de la energía superficial

Una vez ya conocidos los ángulos de contacto se procedió al cálculo de las energías superficiales a través de dos vías diferentes, para posteriormente estimar los parámetros de Hansen.

5.4.1. Modelo de Owens & Wendt (OW)

Se aplicó, en primer lugar, el método OW para la obtención de la energía superficial de los diferentes tipos de nanofibra a partir de las regresiones lineales que se observan en la figura 5.6.

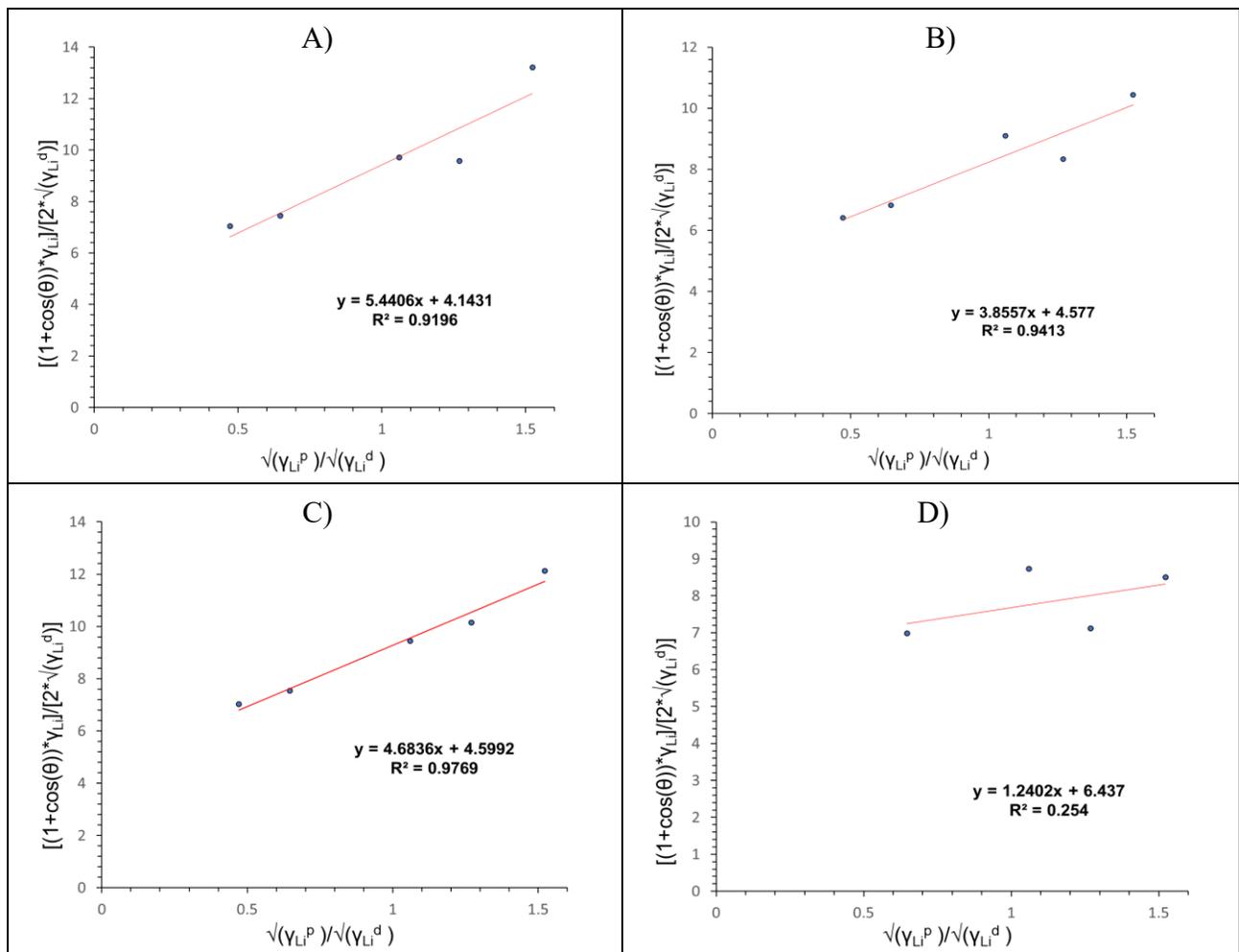


Figura 5.6: Regresiones lineales obtenidas de los diferentes tipos de nanofibra para la obtención de la energía superficial libre de cada uno con sus respectivos valores de R^2 . A) NFC 5P, B) NFC 10P, C) NFC 15P y D) LNFC

A través de las pendientes e intersecciones de las regresiones lineales presentadas en la figura anterior, se obtuvieron los valores de energía superficial mediante la ecuación [4.2].

Los resultados se presentan en la tabla 5.4.:

Tabla 5.4: Energías superficiales para los cuatro tipos de nanocelulosa a través del modelo OW

Energía superficial	NFC 5P [mJ/m²]	NFC 10P [mJ/m²]	NFC 15P [mJ/m²]	LNFC [mJ/m²]
γ_d	17.17	20.95	21.14	41.34
γ_p	29.60	14.86	24.03	1.53
γ_t	46.77	35.81	45.17	42.97

En donde, los resultados obtenidos para NFC 5P y 15P coinciden en el rango de γ_t que la literatura indica, donde se ha señalado que este se encuentra entre 42.55 y 53.88 mJ/m² (Sun et al., 2018b).

A continuación, en la tabla 5.5 se muestran los parámetros de Hansen calculados para cada tipo de nanofibra obtenidos a través de las componentes polar y de dispersión de la energía superficial de cada una, mediante las correlaciones [3.6], [3.7] y [3.8], mientras el total fue calculado a través de la ecuación [3.1].

Tabla 5.5: Parámetros de Hansen obtenidos a partir de energía superficiales según el modelo de OW y aplicando las correlaciones de Yu & Hou.

Parámetro de Hansen	NFC 5P [MPa^{0.5}]	NFC 10P [MPa^{0.5}]	NFC 15P [MPa^{0.5}]	LNFC S2 15P [MPa^{0.5}]
δ_d	14.12	15.37	15.43	20.58
δ_p	20.21	11.70	17.13	1.93
δ_h	19.86	12.31	17.18	2.55
δ_t	31.66	22.91	28.76	20.82

Como es posible observar en la figura 5.6 las regresiones obtenidas para los diferentes tipos de nanocelulosa con misma composición química, si bien son similares presentan algunas diferencias que provienen de las mediciones de ángulo de contacto.

Las diferencias son apreciables en la calidad del ajuste lineal, donde el valor de R^2 es un reflejo claro del número de pasadas a través del homogeneizador, es decir, de la uniformidad de la superficie. Por lo tanto, se puede concluir que mientras más lisa sea la superficie, el ajuste lineal es más exacto. Además, es necesario destacar que las diferencias en los ángulos de contacto entre la NFC 5 y 15P, a pesar de que tienen diferencias pequeñas en dos solventes (DMSO y Dietilenglicol) y con diferencias entre 6 y 11 grados para los demás, los parámetros de Hansen obtenidos difieren hasta en 3 unidades en el caso de δ_p .

En general, respecto a los parámetros de Hansen obtenidos, existen diferencias apreciables entre cada tipo de nanofibra sobre todo en las componentes polar δ_p y de puente de hidrógeno δ_h , sin embargo, la componente dispersiva δ_d para los 3 tipos de nanofibra (excluyendo a la LNFC) presentaron diferencias muy pequeñas como se puede ver en la figura 5.7. Incluso entre la NFC 10 y 15P la diferencia es menor a una unidad, aun cuando sus ángulos de contacto difieren notablemente. Esto, coincide con lo mostrado por la literatura (AlQasas et al., 2023), en donde se indica que la metodología propuesta para determinar los parámetros de Hansen a partir de la energía superficial mediante las correlaciones de Yu y Hou entrega resultados con baja discrepancia para el termino dispersivo δ_d .

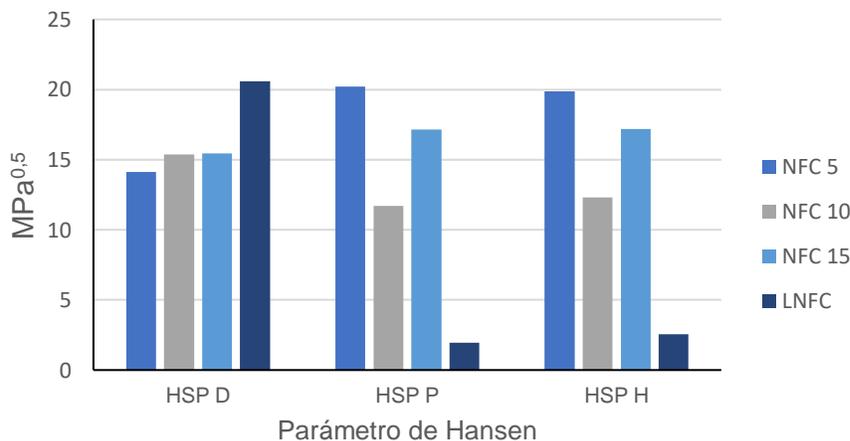


Figura 5.7: Comparativa de los parámetros de Hansen obtenidos para cada tipo de nanofibra

Por otro lado, los valores obtenidos mediante este modelo fueron comparados con los que entrega la literatura para la celulosa ($\delta_d = 16.9$, $\delta_p = 16.3$ y $\delta_h = 28.4$ $\text{MPa}^{0.5}$)(Lee & Luner, 1991). Es probable

que las diferencias apreciadas en las componentes polar y de puente de hidrógeno respecto a la referencia, tengan relación con la composición química de las muestras. En el trabajo realizado por Lee y Luner, la materia prima utilizada fueron papeles filtro Whatmann N°1 con una composición de aproximadamente un 98% de celulosa y la técnica aplicada para determinar los parámetros de Hansen fue la cromatografía inversa de gases (Lee & Luner, 1991). En cambio, las películas fabricadas para esta investigación contienen hemicelulosa en un 20% aproximadamente, lo que modifica la composición química de la superficie y por lo tanto puede ser el factor que produce tal diferencia. Sin embargo, la diferencia en el término dispersivo es muy baja y ambos resultados se asemejan bastante.

Por otro lado, en los parámetros obtenidos para la LNFC el término polar y de puente de hidrógeno son muy pequeños, sin embargo, el término dispersivo se encuentra por sobre los valores de las NFC. Respecto a lo anterior, los resultados obtenidos parecen ser poco fiables y una causa importante es la baja calidad del ajuste de la regresión lineal mediante el modelo OW, con un valor de $R^2 = 0.254$ en comparación con las otras tres superficies que lograron valores de R^2 sobre 0.9. Por lo tanto, para la estimación correcta de la energía superficial de LNFC y por ende de los parámetros de Hansen, se debe buscar una técnica más robusta que no genere tanta dependencia de la rugosidad o de factores externos, como es visible en los gráficos del anexo A.1 donde se aprecia alta variabilidad del ángulo de contacto y, por lo tanto, quitando validez a los resultados.

Sin embargo, los parámetros de Hansen obtenidos para la NFC, tomando como referencia los obtenidos con NFC 15P debido a su homogeneidad, poca rugosidad y la calidad del ajuste lineal, resultan prometedores.

5.4.2. Modelo de Van Oss, Good y Chaudhury (VOGC)

En la tabla 5.6 se presentan los resultados obtenidos para las diferentes componentes de la energía superficial mediante el modelo VOGC.

Tabla 5.6: Parámetros calculados de energía superficial para los tres tipos de nanocelulosa mediante el método de VOGC

	NFC 5P [mJ/m²]	NFC 10P [mJ/m²]	NFC 15P [mJ/m²]
γ^{LW}	17.78	7.92	22.46
γ^+	3.98	11.14	3.25
γ^-	37.69	13.91	25.52
γ^{AB}	24.49	24.89	18.21

Se puede apreciar que existen diferencias considerables en los resultados obtenidos para cada tipo de nanofibra, sobre todo para la muestra de NFC 10P.

Sin embargo, respecto a las muestras de NFC 5P y 15P, a pesar de las diferencias entre los resultados obtenidos, sus valores tienen coherencia para las componentes γ^+ y γ^- , pues existe una diferencia notable entre la parte receptora de electrones γ^+ la cual resulta ser pequeña en comparación con la parte dadora γ^- que tiene un valor mucho mayor, coincidiendo con lo que han presentado anteriormente (Gardner et al., 2008).

Debido a la variabilidad y poca fiabilidad de los ángulos de contacto de LNFC con DMSO, este método no resultó aplicable para este tipo de nanofibra, ya que utiliza el DMSO como uno de los 3 solventes a partir de los cuales determina las componentes de la energía superficial.

Al igual que para el modelo OW, para el cálculo de los parámetros de Hansen se utilizaron las correlaciones [3.6], [3.7] y [3.8], sin embargo, ya que estas fueron diseñadas a partir de la componente polar y dispersiva de la energía superficial, es necesario transformar los valores obtenidos a través del modelo VOGC. No obstante, el parámetro γ^{LW} es aproximadamente igual a γ^d y por su parte γ^{AB} al término polar γ^p .

En base a lo anterior, los parámetros de Hansen obtenidos se presentan en la tabla 5.7.

Tabla 5.7: HSP obtenidos de la energía superficial a través del método de VOGC

	δ_D [MPa ^{0.5}]	δ_P [MPa ^{0.5}]	δ_H [MPa ^{0.5}]
NFC 5P	14.33	17.39	17.41
NFC 10P	10.14	17.62	17.61
NFC 15P	15.84	13.75	14.18

Es posible notar similitud en el parámetro dispersivo entre NFC 5 y 15P, sin embargo, en el parámetro de polaridad y de puente de hidrógeno tienen una diferencia de más de 3 unidades, lo cual permite entrever el impacto de las diferencias en sus ángulos de contacto debido a la rugosidad de las películas de NFC 5P. Aun así, dada la anomalía en los ángulos obtenidos para NFC 10P, los valores de δ_p y δ_h son prácticamente idénticos.

Otra variable que considerar es que en este caso no se utilizó un solvente que solo contara con parámetro dispersivo $\gamma^+ = \gamma^- = 0$, como es el caso del diiodometano, lo cual suele ser una práctica

común en la literatura y en su reemplazo se utilizó DMSO logrando de igual manera resolver el sistema de ecuaciones.

5.5. Obtención de parámetros de Hansen a partir de método directo

Al igual que en los modelos presentados anteriormente, la metodología propuesta por Murase y Nakamura en 2023, se basa en los ángulos de contacto entre diferentes solventes y la superficie en estudio. A partir de esto se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla y figura 5.8

Tabla 5.8: Parámetros de Hansen obtenidos a través del método directo

Tipo NFC	Solventes	δ_D [MPa ^{0.5}]	δ_P [MPa ^{0.5}]	δ_H [MPa ^{0.5}]
NFC 5P	Agua + DMSO	13.1	20.6	32.7
	Agua + Etilenglicol	9.7	22.7	36.7
NFC 10P	Agua + DMSO	14.1	15.1	21.0
	Agua + Etilenglicol	18.4	0.0	22.3
NFC 15P	Agua + DMSO	12.6	25.5	26.2
	Agua + Etilenglicol	13.9	25.1	24.5
	Agua + DMSO + Etilenglicol	14.2	19.8	26.7

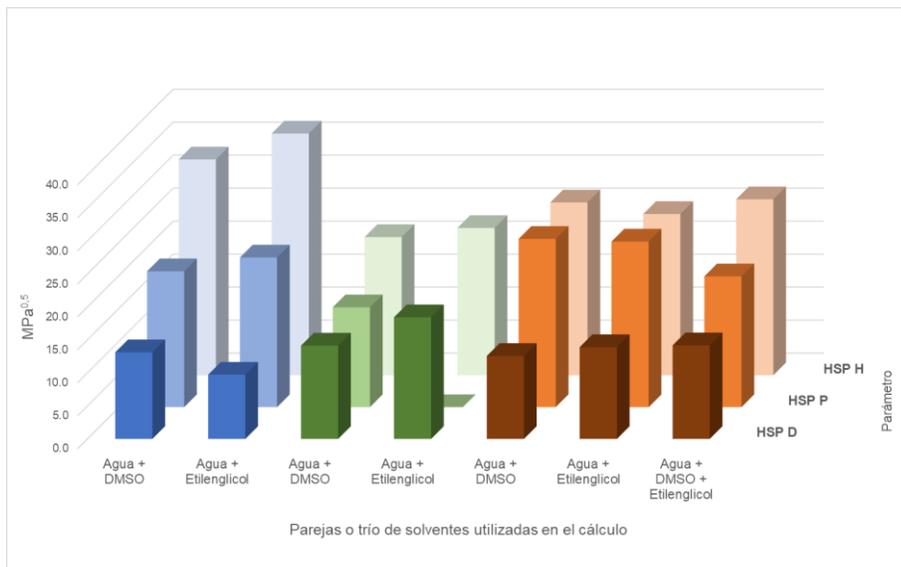


Figura 5.8: Comparación de los HSP obtenidos a través de diferentes combinaciones de solventes para distintos tipos de nanofibra. En azul: NFC 5P, en verde: NFC 10P y en café: NFC 15P.

En primer lugar, como se puede observar en los resultados, existen diferencias considerables en los valores obtenidos para los diferentes tipos de nanofibra. Esto se puede deber a varios factores, uno de los principales, es que la aplicación de este método consiste en minimizar la función objetivo [4.7] iterando los parámetros iniciales ($\delta D_1^0, \delta P_1^0$ y δH_1^0) y como es común en problemas iterativos, es

importante seleccionar los puntos iniciales correctos, ya que en el caso contrario se puede llegar a valores erróneos, como pudo haber sido en algunas de las soluciones presentadas anteriormente.

El otro factor tiene relación con los ángulos de contacto experimentales, los cuales debido a factores de contaminación y/o rugosidad de las muestras pueden haberse distanciado considerablemente del ángulo ideal que entrega la ecuación [4.6], haciendo que la minimización de la función objetivo no sea correcta.

Con el objetivo de encontrar los parámetros de Hansen, en primera instancia, se realizó una serie de intentos, probando diferentes puntos iniciales, minimizando la sumatoria de las diferencias entre los ángulos experimentales y estimados (ecuación [4.7]) de 5 solventes, no obteniendo los resultados esperados.

Acotando este número a 4 solventes tampoco se obtuvieron resultados positivos, no logrando la convergencia deseada. Finalmente, con 3 solventes (Agua, DMSO y etilenglicol), los cuales fueron seleccionados en base a sus propiedades (ya que cubren un amplio espectro de tensiones superficiales), se logró converger a un mínimo para la NFC 15P, que corresponde a la superficie más homogénea físicamente. Sin embargo, para el resto de las películas solo se logró minimizar la función mediante la utilización de 2 solventes, ya sea la combinación entre agua - DMSO o agua - etilenglicol lo cual puede conducir a la obtención de parámetros poco fiables. Para efectos comparativos, se seleccionaron los parámetros obtenidos por la combinación DMSO-agua debido a la variabilidad de los ángulos.

Por otro lado, existen diferencias notorias entre los distintos tipos de nanofibras, por ejemplo, la que presenta una mayor variación con respecto a las demás es la NFC 10P, al igual que con el modelo de OWRK y VOGC su diferencia con las demás nanofibras radica en los ángulos de contacto obtenidos experimentalmente en un inicio, cuyos valores son considerablemente más altos para todos los solventes, teniendo un efecto directo en los parámetros de Hansen calculados.

Los parámetros de Hansen obtenidos para la NFC 15P son similares entre sí, independiente de la combinación de solventes (ya sea que se utilice una combinación de 2 o 3) a excepción de la componente polar obtenida con la combinación: agua, DMSO y etilenglicol. Sin embargo, cabe destacar que estos resultados son semejantes a los valores documentados en estudios previos (Lee & Luner, 1991).

5.6. Método de la esfera de Hansen

En la tabla 5.9 se muestran los parámetros obtenidos a través del método clásico de la esfera de Hansen y en la figura 5.9 la esfera obtenida, donde es posible apreciar los solventes con los cuales se logró afinidad y con los que no.

Tabla 5.9: Parámetros de Hansen obtenidos mediante método de la esfera

Superficie	δ_d [MPa ^{0.5}]	δ_p [MPa ^{0.5}]	δ_h [MPa ^{0.5}]	R_0
NFC 5P NFC 10P NFC 15P LNFC	17.4	13.7	19.5	9.9

Para la obtención de los HSP mediante la esfera de Hansen, se evaluó la afinidad de los diferentes tipos de nanofibra y para ello se les fijo un umbral de 30° para NFC 5 y 15P, 50° para NFC 10P y LNFC. Otorgando calificación de 1 o 0 si el ángulo es menor al umbral o mayor respectivamente. Este ángulo se eligió bajo los criterios señalados en la sección 4.9.

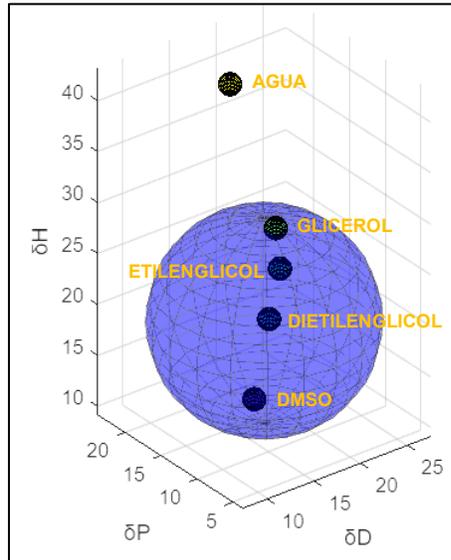


Figura 5.9: Esfera de Hansen obtenida para los 4 tipos de nanofibra (esfera azul) y los respectivos solventes ubicados al interior o exterior (esferas pequeñas) según su afinidad con la superficie

La nula diferencia de los parámetros obtenidos para cada tipo de NFC (5, 10 y 15P) y LNFC tiene relación directa con la metodología aplicada y el número de solventes utilizados. De acuerdo con esta razón, es necesario destacar que este método se basa en la observación de si un solvente solubiliza o no a un soluto, que en este caso es nanocelulosa, dando valor de 1 o 0 respectivamente. Pero para este caso se analizó el ángulo de contacto con tan solo 5 solventes (4 para LNFC), los cuales fueron

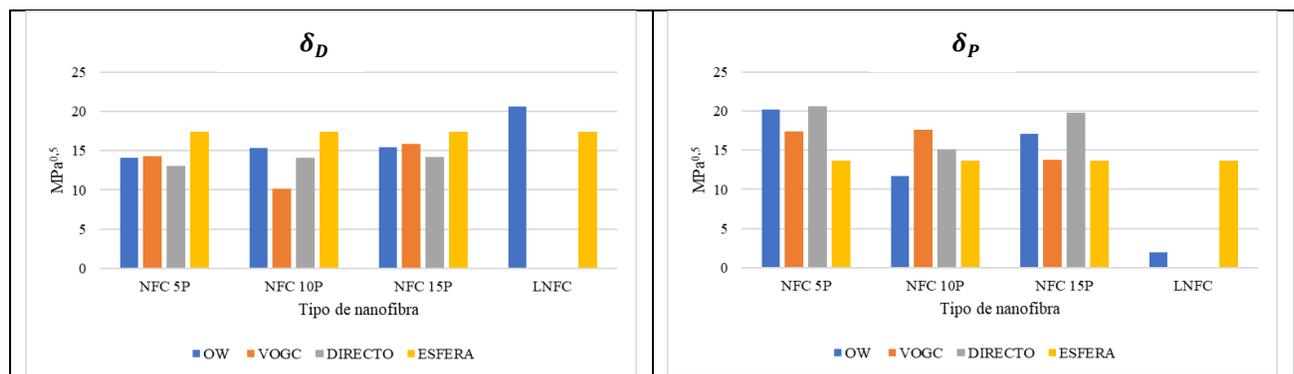
seleccionados en base a los requisitos presentados en la sección 4.2. Comúnmente este tipo de análisis de solubilidad se hace con una gran variedad de solventes, por lo general sobre 15 (Morimoto et al., 2018; Zhou et al., 2020) los cuales tienen diferentes características físicas y HSP, logrando así una buena precisión del resultado final, pues existe una mayor variedad de propiedades con las cuales la superficie es comparada.

Por lo tanto, el resultado obtenido carece de precisión pues está sujeto a la evaluación de los ángulos de contacto con solo 5 solventes, mientras que, en el caso ideal, se debió analizar la calidad de una gran variedad de suspensiones de nanocelulosa en diferentes líquidos.

Sin embargo, el motivo principal de porque las pruebas de solubilidad no son factibles en este tipo de nanocelulosa se debe a su naturaleza. Es necesario recordar, que la forma en la que esta se obtiene es a través de una suspensión acuosa de 1% en peso. El problema surge al momento de extraer el agua presente en esta, ya que ocurre un fenómeno conocido como hornificación, el cual se manifiesta provocando una aglomeración prácticamente irreversible debido a los puentes de hidrógeno que se establecen entre las nanofibras, impidiendo de esta manera que se dispersen en agua (Laivins & Scallan, 1993; Sinquefield et al., 2020).

5.7. Comparación de las diferentes metodologías

En la figura 5.10 se resume, a modo de comparación, los parámetros de Hansen obtenidos para cada tipo de nanofibra a través de los diferentes métodos planteados.



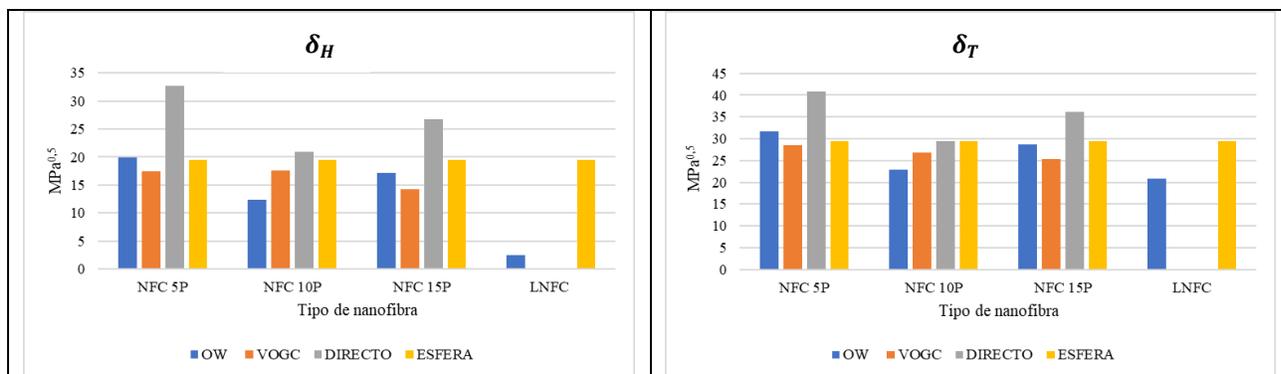


Figura 5.10: Cuadro gráfico resumen de los HSP de cada nanofibra a partir de diferentes métodos.

El parámetro dispersivo, es el que presenta una menor variabilidad en los resultados para todos los tipos de nanofibra, siendo levemente más altos los calculados para LNFC. Sin embargo, exceptuando el modelo de VOGC y de la esfera para los 3 tipos de nanofibra, los valores demostraron ser bastante parecidos y cercanos a $\delta_d \sim 15$ [MPa^{0.5}]. Por otro lado, es notable la mayor variabilidad en el cálculo del parámetro polar y de puente de hidrógeno, donde existen diferencias apreciables entre cada tipo de nanofibra y modelo aplicado, siendo difícil aproximar un valor a cada una de estas.

6. Conclusiones

Se obtuvieron los parámetros de Hansen para diferentes tipos de nanocelulosa, logrando resultados consistentes para el parámetro dispersivo δ_d , en el cual se obtuvieron valores similares a través de los diferentes modelos y metodologías, siendo el modelo de OW el que entregó resultados más prometedores para NFC 15P en sus 3 parámetros.

Sin embargo, el método de la esfera no resulta aplicable debido a limitaciones propias del número de solventes y metodología. Al igual que el método directo, el cual requiere de mediciones más precisas de ángulo de contacto y el modelo VOGC donde idealmente se debe incorporar mediciones con diyodometano.

Los resultados con NFC de 10 pasadas, dejan entrever que la contaminación durante el proceso de producción de las películas provoca cambios considerables en los HSP cuando se hacen de esta manera (a través del ángulo de contacto) ya que los parámetros fueron bastante diferentes a los obtenidos en los otros tipos de NFC.

Por otro lado, la obtención de parámetros de Hansen a través del ángulo de contacto se hace muy susceptible a cualquier perturbación, por ejemplo, en lo que respecta a la rugosidad de las películas, donde queda en evidencia que películas con mayor tamaño de partícula varían con mayor facilidad sus ángulos de contacto, lo cual es completamente esperable y repercute en los resultados finales. También al momento de realizar las mediciones se deben tener en consideración variables como con el volumen depositado, el cual afecta el ángulo de contacto, también la selección del ángulo de contacto cuando este varía en el tiempo, donde existe cierta discrepancia acerca de la forma más correcta para su selección.

Referencias

- Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., Lapidot, S., & Shoseyov, O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. In *Current Opinion in Biotechnology* (Vol. 39, pp. 76–88). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>
- Ahmad, N., & Zakaria, M. R. (2019). Oligosaccharide from hemicellulose. In *Lignocellulose for Future Bioeconomy* (pp. 135–152). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816354-2.00008-6>
- Albornoz-Palma, G., Betancourt, F., Mendonça, R. T., Chinga-Carrasco, G., & Pereira, M. (2020). Relationship between rheological and morphological characteristics of cellulose nanofibrils in dilute dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 230. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115588>
- AlQasas, N., Eskhan, A., & Johnson, D. (2023). Hansen solubility parameters from surface measurements: A comparison of different methods. *Surfaces and Interfaces*, 36. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102594>
- Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). LIGNINA, ESTRUCTURA Y APLICACIONES: MÉTODOS DE DESPOLIMERIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS AROMÁTICOS DE INTERÉS INDUSTRIAL LIGNIN, STRUCTURE AND APPLICATIONS: DEPOLYMERIZATION METHODS FOR OBTAINING AROMATIC DERIVATIVES OF INDUSTRIAL INTEREST. In *Av. cien. ing* (Vol. 4, Issue 4). Chávez-Sifontes & Domine. http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/15
- Del Río, J. C., Rencoret, J., Gutiérrez, A., Elder, T., Kim, H., & Ralph, J. (2020). Lignin Monomers from beyond the Canonical Monolignol Biosynthetic Pathway: Another Brick in the Wall. In *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* (Vol. 8, Issue 13, pp. 4997–5012). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01109>
- Díaz de los Ríos, M., & Hernández Ramos, E. (2020). Determination of the Hansen solubility parameters and the Hansen sphere radius with the aid of the solver add-in of Microsoft Excel. *SN Applied Sciences*, 2(4). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2512-y>

- Dreyfuss-Deseigne, R. (2017). Nanocellulose Films in Art Conservation. *Journal of Paper Conservation*, 18(1), 18–29. <https://doi.org/10.1080/18680860.2017.1334422>
- Ebnesajjad, S. (Ed.). (2009). Chapter 3 - Material Surface Preparation Techniques. In *Adhesives Technology Handbook (Second Edition)* (Second Edition, pp. 37–46). William Andrew Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1533-3.50006-2>
- El Omari, H., Ablouh, E. houssaine, Brouillette, F., Taourirte, M., & Belfkira, A. (2019). New method for determining paper surface energy per contact angle. *Cellulose*, 26(17), 9295–9309. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02695-4>
- Faibish, R. S., Yoshida, W., & Cohen, Y. (2002). Contact angle study on polymer-grafted silicon wafers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256(2), 341–350. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8612>
- Fang, Z., Li, B., Liu, Y., Zhu, J., Li, G., Hou, G., Zhou, J., & Qiu, X. (2020). Critical Role of Degree of Polymerization of Cellulose in Super-Strong Nanocellulose Films. *Matter*, 2(4), 1000–1014. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.016>
- Fujiwara, N., Nishida, T., & Yamamoto, H. (2019). Adaptation of Hansen solubility parameter in evaluating transparency of composite materials. *Heliyon*, 5(12). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02833>
- Gårdebjer, S., Andersson, M., Engström, J., Restorp, P., Persson, M., & Larsson, A. (2016). Using Hansen solubility parameters to predict the dispersion of nano-particles in polymeric films. *Polymer Chemistry*, 7(9), 1756–1764. <https://doi.org/10.1039/c5py01935d>
- Gardner, D. J., Oporto, G. S., Mills, R., & Samir, M. A. S. A. (2008). Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. In *Journal of Adhesion Science and Technology* (Vol. 22, Issues 5–6, pp. 545–567). <https://doi.org/10.1163/156856108X295509>
- Hansen, & Charles M. (2007). *HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook Second Edition*.
- Hubbe, M. A., Gardner, D. J., & Shen, W. (2015). Wettability of cellulose. In *BioResources* (Vol. 10, Issue 4).

- Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. A. (2018). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 13(7), 1521–1538. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>
- Iglauer, S., Salamah, A., Sarmadivaleh, M., Liu, K., & Phan, C. (2014). Contamination of silica surfaces: Impact on water-CO₂-quartz and glass contact angle measurements. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 22, 325–328. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.01.006>
- Iwamoto, S., Abe, K., & Yano, H. (2008). The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. *Biomacromolecules*, 9(3), 1022–1026. <https://doi.org/10.1021/bm701157n>
- Keresztes, J., & Csóka, L. (2023). Characterisation of the Surface Free Energy of the Recycled Cellulose Layer that Comprises the Middle Component of Corrugated Paperboards. *Coatings*, 13(2). <https://doi.org/10.3390/coatings13020259>
- Khan, T. A., Lee, J. H., & Kim, H. J. (2019). Lignin-based adhesives and coatings. In *Lignocellulose for Future Bioeconomy* (pp. 153–206). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816354-2.00009-8>
- Laiwins, G. V., & Scallan, A. M. (1993). THE MECHANISM OF HORNIFICATION OF WOOD PULPS ABSTRACT. *Trans. of the Xth Fund. Res. Symp. Oxford*, 1235–1260. <https://doi.org/10.15376/frc.1993.2.1235>
- Law, K.-Y. (2022). Contact Angle Hysteresis on Smooth/Flat and Rough Surfaces. Interpretation, Mechanism, and Origin. *Accounts of Materials Research*, 3(1), 1–7. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00051>
- Lee, H. L., & Luner, P. (1991). The Solubility Parameter of Cellulose and Alkylketene Dimer (AKD) Determined by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 11(2), 247–261. <https://doi.org/10.1080/02773819108050273>
- Lisý, A., Ház, A., Nadányi, R., Jablonský, M., & Šurina, I. (2022). About Hydrophobicity of Lignin: A Review of Selected Chemical Methods for Lignin Valorisation in Biopolymer Production. In *Energies* (Vol. 15, Issue 17). MDPI. <https://doi.org/10.3390/en15176213>

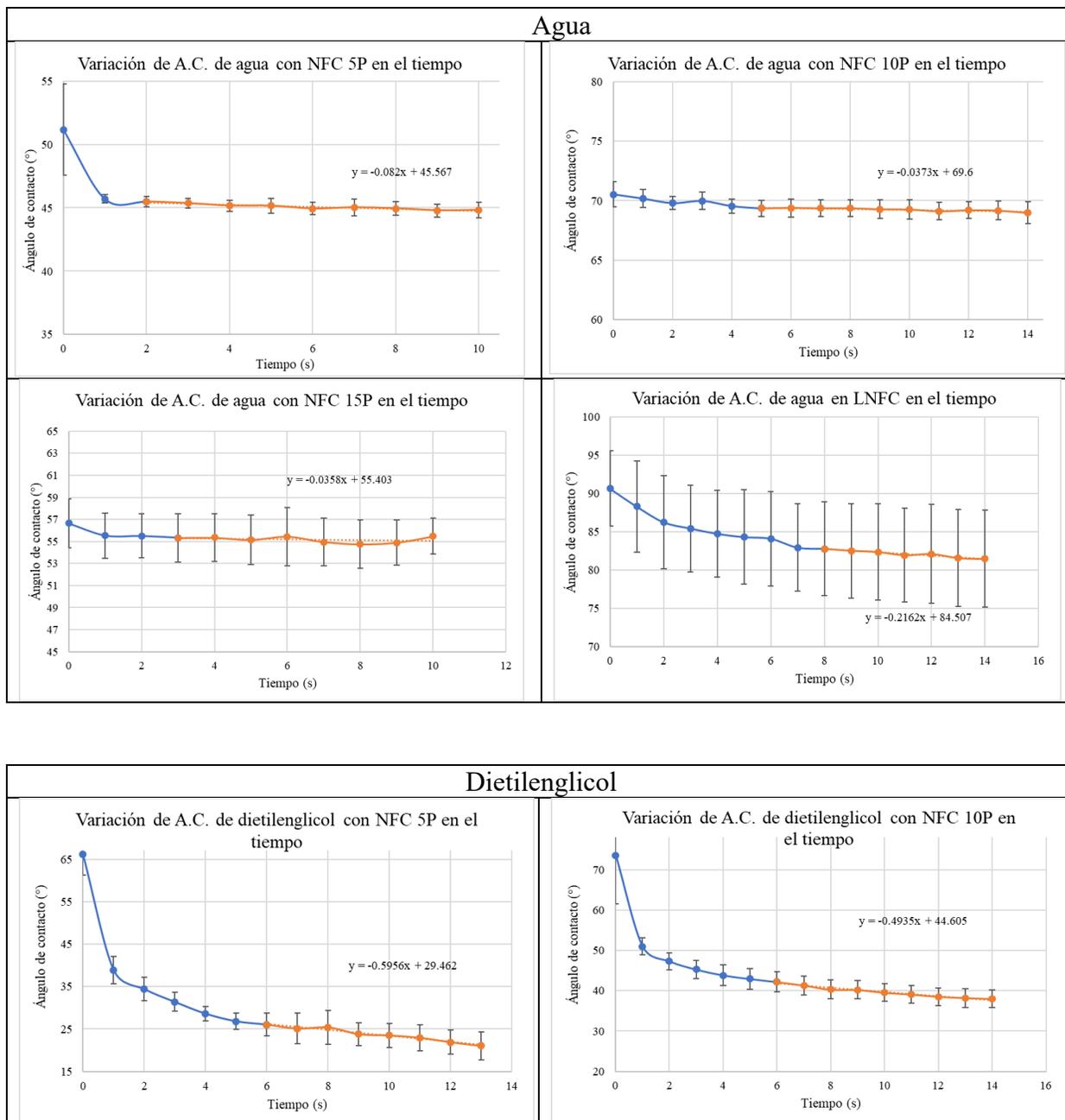
- Manuel Palencia, R., Palencia Sci, M. J., & Palencia, M. (2017). Journal of Science with Technological Applications Surface free energy of solids by contact angle measurements Content 1. Introduction 2. Theory 2.1. Surface free energy of solids 2.2. Components of Surface Energy 2.2.1. Interactions of Lifshitz-van der Waals 2.2.2. Polar or acid-base interactions. *M. Palencia. J. Sci. Technol. Appl*, 2, 84–93. <https://doi.org/10.34294/j.jsta.17.2.17>
- Marmur, A., Volpe, C. Della, Siboni, S., Amirfazli, A., & Drelich, J. W. (2017). Contact angles and wettability: Towards common and accurate terminology. *Surface Innovations*, 5(1), 3–8. <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00002>
- McNamara, J. T., Morgan, J. L. W., & Zimmer, J. (2015a). A molecular description of cellulose biosynthesis. In *Annual Review of Biochemistry* (Vol. 84, pp. 895–921). Annual Reviews Inc. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-060614-033930>
- McNamara, J. T., Morgan, J. L. W., & Zimmer, J. (2015b). A molecular description of cellulose biosynthesis. In *Annual Review of Biochemistry* (Vol. 84, pp. 895–921). Annual Reviews Inc. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-060614-033930>
- Mohammad Karim, A., Rothstein, J. P., & Kavehpour, H. P. (2018). Experimental study of dynamic contact angles on rough hydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 658–665. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.075>
- Morimoto, M., Fukatsu, N., Tanaka, R., Takanohashi, T., Kumagai, H., Morita, T., Tykwinski, R. R., Scott, D. E., Stryker, J. M., Gray, M. R., Sato, T., & Yamamoto, H. (2018). Determination of Hansen Solubility Parameters of Asphaltene Model Compounds. *Energy and Fuels*, 32(11), 11296–11303. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02661>
- Mukherjee, N., Bansal, B., & Chen, X. D. (2005). Measurement of Surface Tension of Homogenised Milks. *International Journal of Food Engineering*, 1(2). <https://doi.org/10.2202/1556-3758.1013>
- Novo, L. P., & Curvelo, A. A. S. (2019). Hansen Solubility Parameters: A Tool for Solvent Selection for Organosolv Delignification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(31), 14520–14527. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00875>

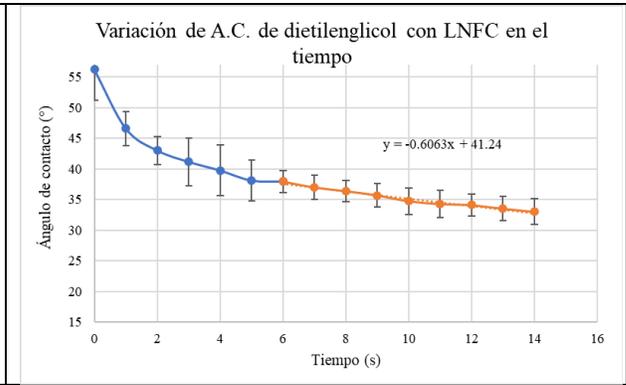
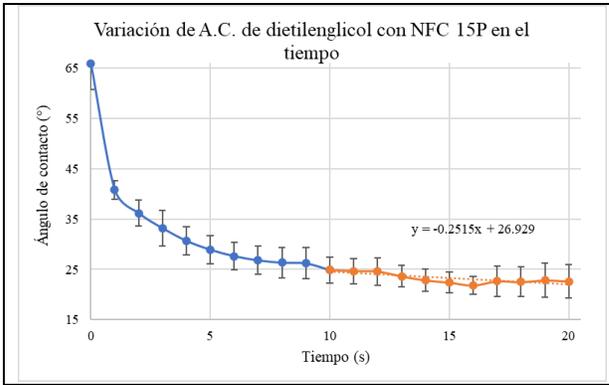
- Peršin Fratnik, Z., Plohl, O., Kokol, V., & Fras Zemljič, L. (2023). Using Different Surface Energy Models to Assess the Interactions between Antiviral Coating Films and phi6 Model Virus. *Journal of Functional Biomaterials*, 14(4). <https://doi.org/10.3390/jfb14040232>
- Pradhan, D., Jaiswal, A. K., & Jaiswal, S. (2022). Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 285). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119258>
- Sedev, R. (2011). Surface tension, interfacial tension and contact angles of ionic liquids. In *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (Vol. 16, Issue 4, pp. 310–316). <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.01.011>
- Sinquefield, S., Ciesielski, P. N., Li, K., Gardner, D. J., & Ozcan, S. (2020). Nanocellulose Dewatering and Drying: Current State and Future Perspectives. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(26), 9601–9615. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01797>
- Solhi, L., Guccini, V., Heise, K., Solala, I., Niinivaara, E., Xu, W., Mihhels, K., Kröger, M., Meng, Z., Wohler, J., Tao, H., Cranston, E. D., & Kontturi, E. (2023). Understanding Nanocellulose-Water Interactions: Turning a Detriment into an Asset. In *Chemical Reviews* (Vol. 123, Issue 5, pp. 1925–2015). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00611>
- Sun, X., Mei, C., French, A. D., Lee, S., Wang, Y., & Wu, Q. (2018a). Surface wetting behavior of nanocellulose-based composite films. *Cellulose*, 25(9), 5071–5087. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1927-8>
- Sun, X., Mei, C., French, A. D., Lee, S., Wang, Y., & Wu, Q. (2018b). Surface wetting behavior of nanocellulose-based composite films. *Cellulose*, 25(9), 5071–5087. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1927-8>
- Tavana, H., Petong, N., Hennig, A., Grundke, K., & Neumann, A. W. (2005). Contact angles and coating film thickness. *Journal of Adhesion*, 81(1), 29–39. <https://doi.org/10.1080/00218460590904435>
- Tayeb, A. H., Amini, E., Ghasemi, S., & Tajvidi, M. (2018). Cellulose nanomaterials-binding properties and applications: A review. In *Molecules* (Vol. 23, Issue 10). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules23102684>

- Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., Hamidon, T. S., Masruchin, N., Brosse, N., & Hussin, M. H. (2020). Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. In *Frontiers in Chemistry* (Vol. 8). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00392>
- Tsutsumi, S., Kondo, K., Kato, Y., Fujiwara, N., & Yamamoto, H. (2019). Determination of Hansen solubility parameters of particles using a capillary penetration method. *Chemical Physics*, *521*, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.01.018>
- Venkatram, S., Kim, C., Chandrasekaran, A., & Ramprasad, R. (2019). Critical Assessment of the Hildebrand and Hansen Solubility Parameters for Polymers. *Journal of Chemical Information and Modeling*. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00656>
- Wang, S. H., Liu, J. H., Pai, C. T., Chen, C. W., Chung, P. T., Chiang, A. S. T., & Chang, S. J. (2013). Hansen solubility parameter analysis on the dispersion of zirconia nanocrystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, *407*, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.001>
- Yan, S. R., Kalbasi, R., Nguyen, Q., & Karimipour, A. (2020). Sensitivity of adhesive and cohesive intermolecular forces to the incorporation of MWCNTs into liquid paraffin: Experimental study and modeling of surface tension. *Journal of Molecular Liquids*, *310*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113235>
- Yu, W., & Hou, W. (2019). Correlations of surface free energy and solubility parameters for solid substances. *Journal of Colloid and Interface Science*, *544*, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.074>
- Zhang, X., Li, L., & Xu, F. (2022). Chemical Characteristics of Wood Cell Wall with an Emphasis on Ultrastructure: A Mini-Review. In *Forests* (Vol. 13, Issue 3). MDPI. <https://doi.org/10.3390/f13030439>
- Zhang, X., Yang, W., & Blasiak, W. (2011). Modeling study of woody biomass: Interactions of cellulose, hemicellulose, and lignin. *Energy and Fuels*, *25*(10), 4786–4795. <https://doi.org/10.1021/ef201097d>
- Zhou, Z., Fang, L., Cao, Y., Wang, W., Wang, J., Yang, Y., & Liu, Y. (2020). Determination of Hansen solubility parameters of halloysite nanotubes and prediction of its compatibility with

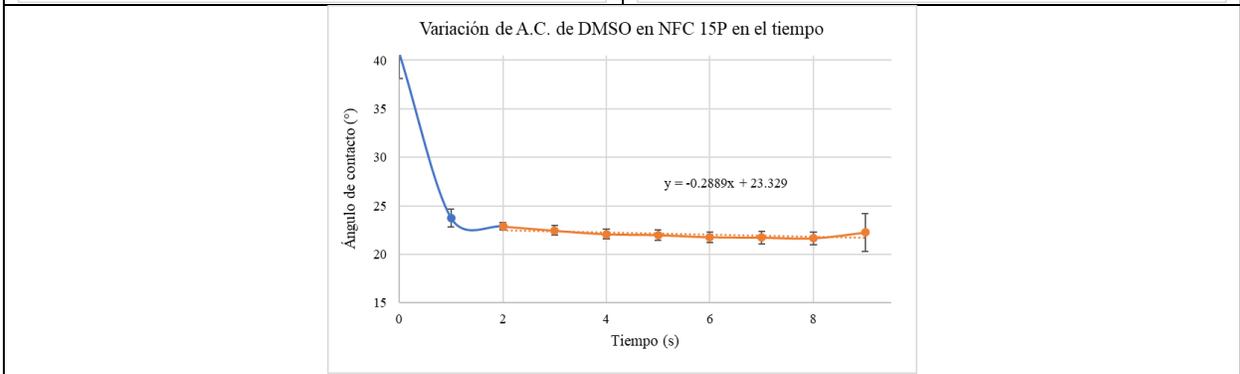
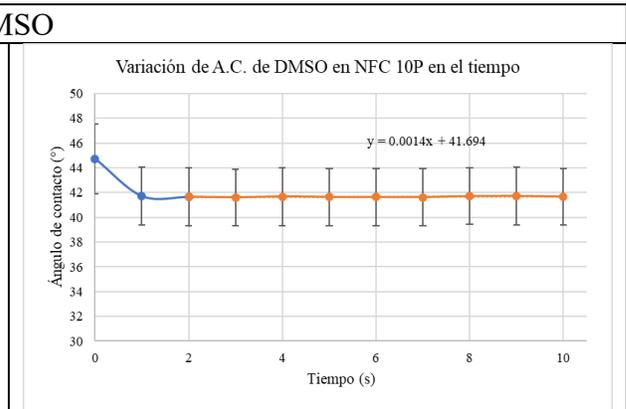
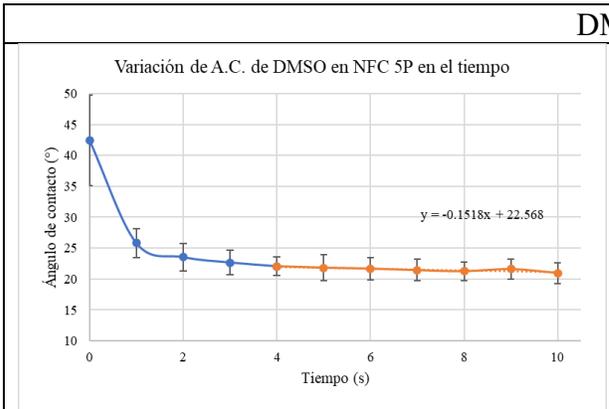
Anexos

A.1. Gráficas de ángulo de contacto en función del tiempo

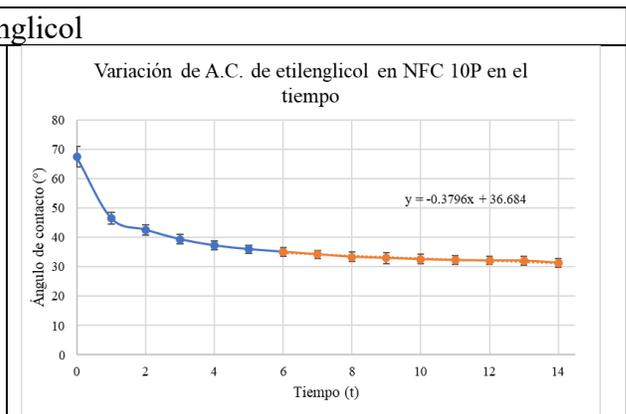
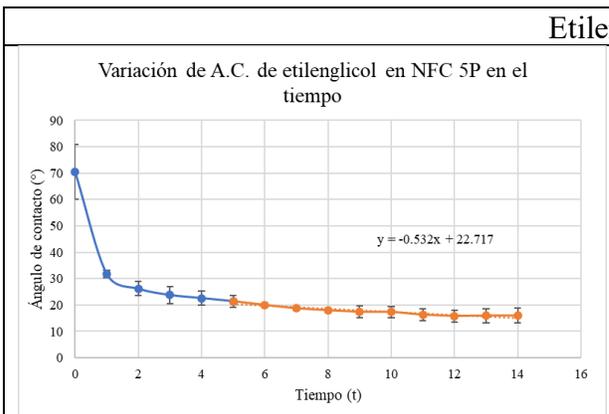


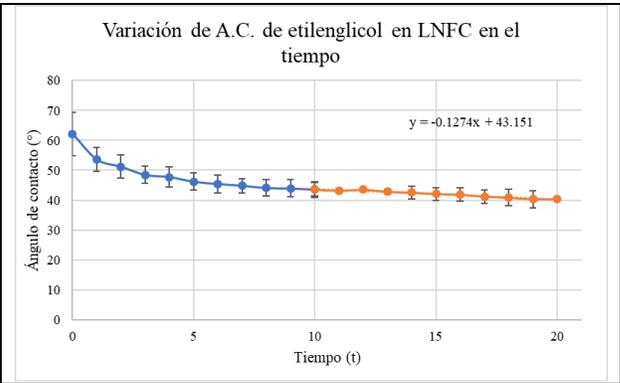
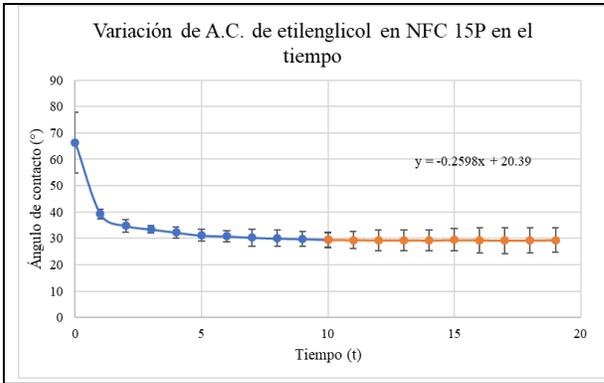


DMSO

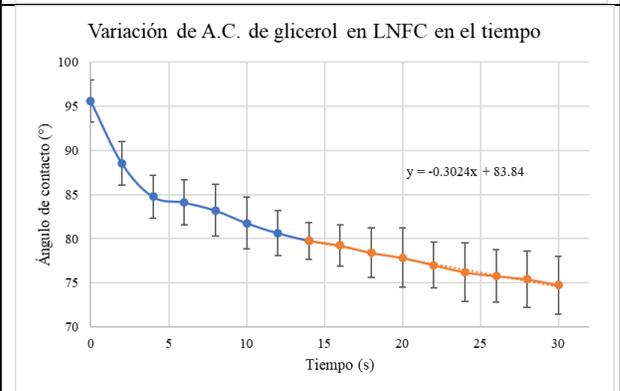
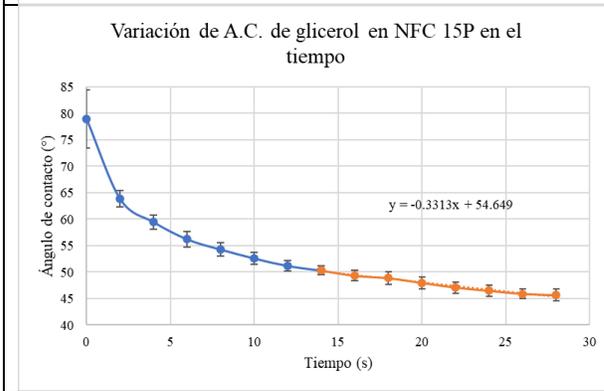
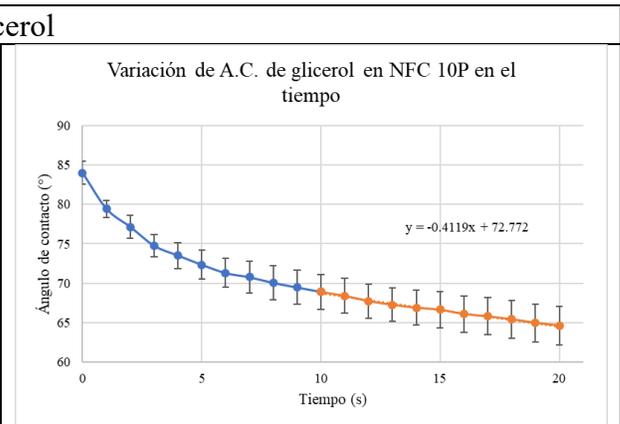
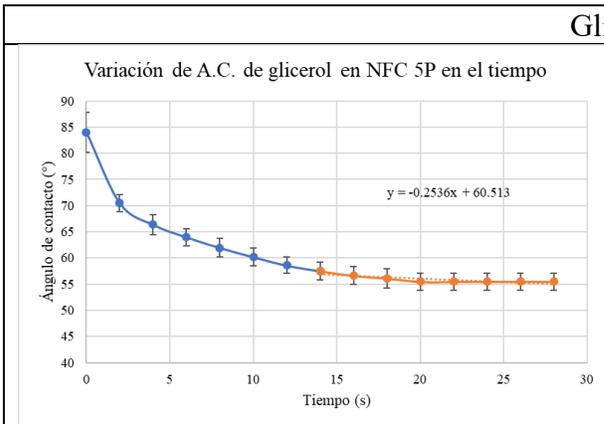


Etilenglicol





Glicerol



A.2. Propiedades físicas de los solventes utilizados

Tabla A.1.1. Propiedades físicas de los solventes

Solvente	Energía Superficial Total [mJ/m ²]	Energía superficial (dispersión) [mJ/m ²]	Energía superficial (polar) [mJ/m ²]	Presión de vapor [mmHg]	Temperatura Ebullición [°C]	Temperatura Fusión [°C]
Agua	72.8	21.9	50.8	17.54	100	0
DMSO	44.0	36.0	8.0	0.42	188.9	18.5
Dietilenglicol	44.8	31.6	13.2	0.01	245	-10
Etilenglicol	48.0	22.6	25.4	0.06	197	-12.7
Glicerol	63.2	24.2	39.0	0.000168*	290	17.7

*Todas las medidas están a condiciones normales (20°C y 1 atm) a excepción de la presión de vapor del glicerol que está en base a 25°C

Tabla A.1.2. Propiedades energéticas de los solventes utilizados en modelo de VOGC

Solvente	γ^{LW} [mJ/m ²]	γ^{AB} [mJ/m ²]	γ^+ [mJ/m ²]	γ^- [mJ/m ²]
Agua	21.8	51	25.5	25.5
DMSO	36	8	0.8	32
Etilenglicol	29	19	1.92	47

A.3. Parámetros de Hansen de solventes utilizados

Tabla A.2. Parámetros de Hansen de los solventes

Solvente	δ_d [MPa ^{0.5}]	δ_p [MPa ^{0.5}]	δ_h [MPa ^{0.5}]
Agua	15.5	16	42.3
DMSO	18.4	16.4	10.2
Dietilenglicol	16.6	12	19
Etilenglicol	17	11	26
Glicerol	17.4	11.3	27.2