

Desarrollo de materiales porosos a partir de emulsiones de alta fase interna (HIPEs) a base de terpenos con aplicación potencial en remediación ambiental

Cristal Cabrera Miranda^{1*}, Nelson Jiménez Reyes¹, Hened Saade Caballero¹, Myriam Lozano Estrada², Jesús Ángel Cepeda Garza², Ramón Enrique Díaz de León Gómez¹

^{1,2}Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd. Ing. Enrique Reyna Hermosillo No. 140. Col. San José de los Cerritos. Saltillo, COAH, México. C.P. 25294; ¹Procesos de Polimerización, ²Laboratorio Central de Instrumentación Analítica. *cristal.cabrera@ciqa.edu.mx

Resumen: En las últimas décadas, la energía petroquímica (energía fósil), se ha utilizado ampliamente desde que el desarrollo de la humanidad entró en la era industrial. El vertido de aceite en accidentes industriales o por el hundimiento de un buque petrolero o barco puede causar graves daños a los ecosistemas marinos y acuáticos, además de dañar los recursos hídricos. Lo anterior no sólo acarrea enormes pérdidas económicas, sino que también destruye el entorno ecológico y pone en riesgo la salud humana. Por lo que, la contaminación por petróleo o cualquier sustancia oleaginosa en fuentes de agua se ha convertido en uno de los principales problemas medioambientales por resolver a escala mundial.

Para evitar tales desastres medioambientales, se han desarrollado una serie de materiales destinados a la depuración inmediata de las aguas contaminadas, y uno de los materiales más eficaces y sostenibles son los materiales porosos por su alta capacidad, reutilización y bajo costo.

Entre el desarrollo de nuevos materiales absorbentes han cobrado atención la producción de emulsiones de alta fase interna (HIPEs) denominadas así porque la fase dispersa constituye más del 74% del volumen que, al combinarse con una fase continua externa menor da lugar a una emulsión muy concentrada. Si bien, la etapa actual de investigación se encuentra aún en desarrollo, se tiene planteado específicamente desarrollar una estrategia de síntesis para la obtención de HIPEs a base de terpenos y copolímeros de terpeno-acrilato de tipo aceite-en-agua (o/w) o agua-en-aceite (w/o) empleando diferentes surfactantes como estabilizadores de la emulsión.

Introducción.

Las emulsiones son dispersiones coloidales de dos líquidos inmiscibles estabilizados por medio de surfactantes. Las emulsiones de alta fase interna (HIPEs, por sus siglas en inglés) se forman cuando el volumen de la fase interna ocupa >74.05% del volumen total de la emulsión, incluso hasta el 99%.¹

Un aumento mayor al 74% de la fase interna provoca la deformación de las gotas, es decir, las esferas de gotas cerradas se aplanan en la zona de los puntos de contacto con las gotas vecinas. Con fracciones volumen entre el 74–94%, las gotas de la fase interna se disponen en un patrón de empaquetamiento romboidal decaédrico, mientras que, superior al 94% en volumen, la configuración geométrica de octaedros truncados tiene

preferencia. Las HIPEs comprenden comúnmente, pero no necesariamente de una fase continua orgánica y una fase interna acuosa.²

La preparación de materiales poliméricos altamente porosos de tipo monolito se logra por medio de la polimerización de la fase continua de una emulsión de alta fase interna (HIPE). Por lo general, el polímero resultante tiene una estructura de celda abierta con interconexiones, las cuales son el resultado de que la fase interna queda atrapada en el interior de la fase continua durante la polimerización. Después de la extracción de la fase interna, la estructura porosa permanece. Tales polímeros monolíticos, nombrados poliHIPEs fueron preparados en un inicio como copolímeros de estireno/divinilbenceno

y aplicados como precursores para especies reactivas, como soportes biocatalíticos y como soportes para filtración.³

En general, la polimerización de una "plantilla" HIPE se realiza mediante polimerización vía radicales libres. Sin embargo, dependiendo de la elección de los monómeros, también se han adaptado diferentes métodos de polimerización, como la polimerización por crecimiento escalonado (*step growth*), la polimerización por transferencia de radicales atómicos (ATRP), la polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) y la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).⁴

La porosidad altamente interconectada debida a los macro-huecos y las ventanas, hace de los poliHIPEs un buen candidato para un gran número de aplicaciones como, por ejemplo, andamiajes en ingeniería de tejidos, soportes para catalizadores y proliferación bacteriana, adsorbentes para la remoción de iones de metales pesados, medios de separación para la purificación de proteínas y, membranas de microfiltración para el tratamiento de agua.^{1,5}

Con el desarrollo de la economía, la sociedad moderna depende cada vez más de los productos petrolíferos. Sin embargo, la contaminación oleosa se produce constantemente debido a las fugas de aceite durante el transporte y la producción industrial. Cada año, una gran cantidad de sustancias oleosas fluyen hacia los océanos, lo que puede causar un grave impacto en el entorno ecológico si no se trata adecuadamente a tiempo. Además, el proceso de extracción de petróleo genera una gran cantidad de aguas residuales oleosas, que deben ser tratadas para evitar la contaminación ambiental antes de su vertido. Para resolver estos problemas, se han propuesto muchos métodos, como la dispersión, absorción, filtración, biorremediación y la incineración.⁶

Entre estos métodos, la absorción con materiales altamente porosos se considera uno de los más prometedores por sus ventajas de comodidad, bajo costo, alta eficacia y

ausencia de contaminación secundaria. Los materiales con estructuras porosas interconectadas pueden absorber el petróleo por capilaridad e hincharse a medida que lo absorben, lo que permite que los huecos internos absorban aún más petróleo.⁶

En la última década ha aumentado el interés por adaptar especies bioderivadas a la síntesis de polímeros. Los terpenos que pueden obtenerse por extracción de los aceites esenciales de la savia de los árboles y los cítricos ocupan un lugar importante en este tema. A este respecto, el β -mirceno, que es un prometedor dieno conjugado lineal, está atrayendo el interés de los investigadores. Dado que, a la fecha, el estireno ha sido el monómero más utilizado para la síntesis de un poliHIPE debido a su hidrofobicidad, fácil accesibilidad, reactividad y su ventaja económica. No obstante, en los últimos años, también se han utilizado varios tipos de monómeros como, por ejemplo, metacrilatos, acrilatos, dicitopentadieno, ϵ -caprolactona, tioles e incluso resinas como poliéster insaturado, epoxi y taninos.⁷

Los terpenos se pueden polimerizar a través de sus dobles enlaces para producir resinas poliméricas. En particular, el β -mirceno, tiene una estructura química similar a la de los hidrocarburos insaturados derivados del petróleo con sus tres dobles enlaces de cadenas similares al poliisopreno por polimerización.⁷

Se sabe que la polimerización del mirceno tiene varios beneficios, como la mejora de las propiedades biológicas y mecánicas, la provisión de sitios para reacciones de post-funcionalización y post-polimerización, así como la producción de matrices reticuladas. A este respecto, se ha prestado una atención considerable a las reacciones de polimerización y copolimerización del mirceno.⁴

Muchos científicos han investigado las reacciones de polimerización aniónica, catiónica, de coordinación e incluso reacciones de polimerización controladas y vía radicales libres en diferentes medios de polimerización de este monoterpeno. Sin

embargo, se descubrió que la polimerización por radicales libres no tenía tanto éxito como las otras debido al obstáculo de la formación de ramificaciones y enlaces cruzados por reacciones de transferencia de cadena.⁴

Por consiguiente, se justifica la necesidad de desarrollar un proceso de modelado para HIPEs que den lugar a materiales altamente porosos con estructura de poros controlable, propiedades mecánicas ajustables y funcionalidad superficial para eliminar eficazmente los contaminantes aceitosos del agua como lo es, por ejemplo, los derrames de petróleo.

Parte experimental.

Materiales e Instrumentación. Sobre la base de lo que se ha mencionado hasta ahora, la presente propuesta plantea una estrategia de síntesis para la preparación de materiales poliméricos porosos por medio de la polimerización de emulsiones de alta fase interna (HIPEs) basadas en terpenos (principalmente mircenol) y copolímeros de terpeno-acrilato de tipo aceite-en-agua (o/w) o agua-en-aceite (w/o), empleándose diferentes surfactantes como estabilizadores de la emulsión a fin de obtener un material viable como candidato para su empleo en remediación ambiental, específicamente en absorción de sustancias oleosas.

Una vez que se consigan las condiciones óptimas en términos de rendimiento y propiedades físico-mecánicas se evaluará también el efecto que representa la incorporación de una partícula sólida como estabilizante, para ello se pretenden obtener emulsiones o/w o w/o a diferentes valores de pH en la ausencia o presencia de partículas de sílice a diferentes concentraciones (1–10 %w/v). En la Figura 1 se concentra el panorama general del alcance de la propuesta referente a objetivos, evaluaciones y caracterización del producto final.

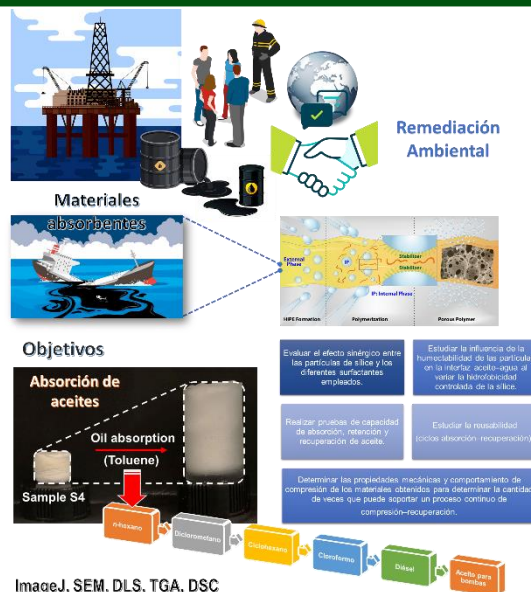


Figura 1. Esquema panorámico sobre los parámetros a evaluar durante el desarrollo e investigación de materiales porosos a base de terpenos.

En la parte inferior de la Figura 1 se muestra la caracterización a realizar en los materiales poliméricos porosos a obtener y comprende los propósitos que a continuación se detallan:

- Para determinar el tamaño de las partículas se empleará un Microscopio óptico y, el tamaño medio de las gotas de las emulsiones se analizará con ImageJ (conteo mínimo de 100 gotas de emulsión).
- Para mostrar el arreglo de las partículas de sílice y el tipo de estructura de los poros se utilizará Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Las mediciones de la distribución de tamaños de gota se llevarán a cabo en un equipo de dispersión de luz (DLS).
- Todos los materiales obtenidos se caracterizarán también por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Discusión de la propuesta de investigación.

En términos generales, se plantea el desarrollo de materiales porosos a base de terpenos, copolímeros terpeno-acrilato

mediante emulsiones de alta fase interna tanto en presencia como ausencia de partículas de sílice como sólidos estabilizantes en la preparación de las HIPEs. La porosidad y las propiedades mecánicas de las muestras se diseñarán con precisión al ajustar la fracción de la fase interna o el tipo de co-monómero con la finalidad de obtener materiales con estructuras porosas que puedan ser empleados como espumas con capacidad de absorción de aceites.

Adicionalmente, se tiene conocimiento que para preparar una emulsión Pickering de alta fase interna (HIPPE) que sea estable, se requiere de un gran número de partículas sólidas, además de ser necesario modificar el tamaño y la impregnación de las partículas. Afortunadamente, la adición de una pequeña molécula de emulsificante puede resolver el problema. Por lo que se evaluará este efecto estabilizante sinérgico que reemplaza parte del emulsificante orgánico con partículas inorgánicas, lo que a su vez reducirá el contenido de los componentes orgánicos y los riesgos para el medio ambiente, facilitándose también la adquisición de algunas emulsiones complejas que serán también parte de este estudio. Los surfactantes que se evaluarán en el desarrollo de la propuesta de investigación son los siguientes: Tween 20, Tween 80, Pluronic F-68, Pluronic F-127 y Span 80.

Por otra parte, con la intención de contribuir al desarrollo de estrategias que den lugar a innovaciones en la ciencia de los materiales, se está extendiendo una invitación para la colaboración interdisciplinaria para desarrollar el tema que aquí se describe.

Entre los objetivos particulares que igual se engloban en la Figura 1, se encuentran los siguientes:

- Obtener emulsiones o/w o w/o a diferentes valores de pH en la ausencia o presencia de partículas de sílice a diferentes concentraciones (1–10 %w/v).
- Evaluar el efecto sinérgico entre las partículas de sílice y los diferentes surfactantes empleados.

- Estudiar la influencia de la humectabilidad de las partículas en la interfaz aceite–agua al variar la hidrofobicidad controlada de la sílice.
- Realizar pruebas de capacidad de absorción, retención y recuperación de aceite: Solventes orgánicos (tolueno, *n*-hexano, diclorometano, ciclohexano y cloroformo), diésel y aceite para bombas.
- Estudiar su reusabilidad (ciclos absorción–recuperación).
- Determinar las propiedades mecánicas y comportamiento de compresión de los materiales obtenidos para determinar la cantidad de veces que puede soportar un proceso continuo de compresión–recuperación.

Conclusiones.

Con el desarrollo de la propuesta antes descrita se estaría aportando al desarrollo e innovación de materiales verdes por su origen.

Es por ello que, la intención primordial de divulgación concentrada en estas memorias es acercarse a los lectores en búsqueda de extender una colaboración académica que permita el desarrollo e investigación de nuevos materiales poliméricos destinados a solventar en la medida de lo posible una de las problemáticas nacionales en términos de medio ambiente mediante el desarrollo sostenible e integración tecnológica para la preservación y restauración del equilibrio ecológico.

Agradecimientos.

El autor agradece al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo otorgado a través de la Beca de Consolidación para Estancias Posdoctorales Nacionales (Convocatoria 2022).

Asimismo, un agradecimiento tanto al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) como a la Facultad de Ciencias Químicas de la UA de C por la gestión para el apoyo económico brindado para asistir al XXXVII Congreso Nacional de la SPM.

Referencias.

- (1) Zhou, M.; Foudazi, R. Effect of Cosurfactant on Structure and Properties of Polymerized High Internal Phase Emulsions (PolyHIPEs). *Langmuir* 2021, 37 (26), 7907–7918. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00419>.
 - (2) Menner, A.; Bismarck, A. New Evidence for the Mechanism of the Pore Formation in Polymerising High Internal Phase Emulsions or Why polyHIPEs Have an Interconnected Pore Network Structure. *Macromolecular Symposia* 2006, 242 (1), 19–24. <https://doi.org/10.1002/masy.200651004>.
 - (3) Krajnc, P.; Leber, N.; Štefanec, D.; Kontrec, S.; Podgornik, A. Preparation and Characterisation of Poly(High Internal Phase Emulsion) Methacrylate Monoliths and Their Application as Separation Media. *Journal of Chromatography A* 2005, 1065 (1), 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.051>.
 - (4) Mert, E. H.; Kekevi, B. Synthesis of polyHIPEs through High Internal Phase Emulsions of β -Myrcene. *Colloid Polym Sci* 2020, 298 (10), 1423–1432. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04730-4>.
 - (5) Foudazi, R. HIPEs to PolyHIPEs. *Reactive and Functional Polymers* 2021, 164, 104917. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104917>.
 - (6) Zhao, Y.; Shen, L.; Yuan, Y.; Xiao, L.; Cai, J.; Lu, Z.; Hou, L. Preparation of Porous Poly(4-tert-butylstyrene) Based Monoliths with High Efficiency for Oil-water Separation via High Internal Phase Emulsion Template. *J of Applied Polymer Sci* 2023, 140 (18), e53801. <https://doi.org/10.1002/app.53801>.
 - (7) Kekevi, B.; Mert, E. H. Preparation of Hypercrosslinked PolyHIPEs by Using a Bio-Derived Monomer. *European Polymer Journal* 2021, 152, 110474. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110474>.
- Nota:** Los trabajos que se citan a continuación en forma de lista con viñetas, fueron empleados para definir la idea general presentada en el **Resumen** y la **Figura 1**.
- Zhang, T.; Sanguramath, R. A.; Israel, S.; Silverstein, M. S. Emulsion Templating: Porous Polymers and Beyond. *Macromolecules* 2019, 52 (15), 5445–5479. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02576>
 - Guan, X.; Jiang, H.; Ngai, T. Pickering High Internal Phase Emulsions Templated Super-Hydrophobic–Oleophilic Elastic Foams for Highly Efficient Oil/Water Separation. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020, 2 (12), 5664–5673. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00976>
 - Yu, C.; Lin, W.; Jiang, J.; Jing, Z.; Hong, P.; Li, Y. Preparation of a Porous Superhydrophobic Foam from Waste Plastic and Its Application for Oil Spill Cleanup. *RSC Adv.* 2019, 9 (65), 37759–37767. <https://doi.org/10.1039/C9RA06848A>
 - Guan, X.; Sheng, Y.; Jiang, H.; Binks, B. P.; Ngai, T. Water-in-Oil High Internal Phase Pickering Emulsions Formed by Spontaneous Interfacial Hydrolysis of Monomer Oil. *Journal of Colloid and Interface Science* 2022, 623, 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.009>
 - Nahar, Y.; Wei, P.; Cipriani, C.; Khodabandeh, A.; Bissember, A. C.; Pentzer, E. B.; Thickett, S. C. Open-Cell PolyHIPEs from Polymerizable Eutectics: Tunable Morphology, Surface Modification, and Thermoresponsive Swelling Behavior. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4 (11), 8429–8440. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01354>