

## **CAPÍTULO 4**

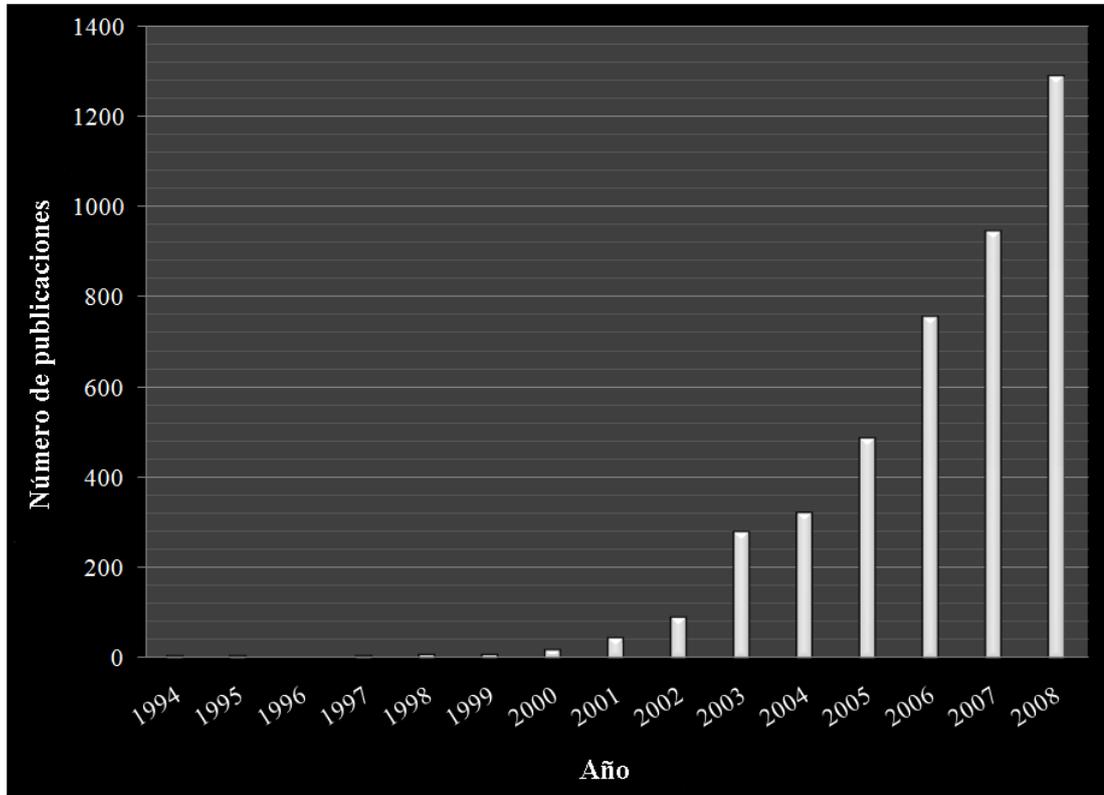
### **PREPARACIÓN DE FIBRAS POLIMÉRICAS POR LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO**

#### **4.1 Antecedentes**

En los últimos años, la técnica de electrohilado es muy utilizada para la producción de fibras poliméricas con diámetros en escala nanométrica a micrométrica. Este tamaño de diámetro permite obtener materiales con gran área superficial, característica deseable en la fabricación de membranas con aplicación potencial en procesos de separación.

Según una revisión efectuada en SciFinderScholar [64], se encontraron sólo 2 publicaciones hechas en el año 1994, pero el número de publicaciones crece de forma acelerada con respecto al tiempo, hasta llegar al año 2008 donde se publicaron 1278 trabajos de investigación. En la Figura 4.1 se presentan los datos obtenidos en SciFinderScholar de este crecimiento de publicaciones con respecto al tiempo. En estas publicaciones se reportan un gran número de aplicaciones y distintos materiales utilizados. En la tabla 4.1 se presentan algunos polímeros utilizados en procesos de electrohilado y sus aplicaciones.

En este capítulo se reporta la síntesis y caracterización morfológica de membranas fibrosas de acetato de celulosa (AC) y poli(vinil pirrolidona) (PVP).



**Figura 4.1.** Número de publicaciones de electrohilado con respecto al tiempo [64].

**Tabla 4.1.** Polímeros utilizados en procesos de electrohilado y sus aplicaciones.

POLIMEROS UTILIZADOS	APLICACIONES	REFERENCIA
Nylon	Fibras uniformes ultra finas	122
Poli( <i>estireno-co-anhídrido maleico</i> ) (SMA)	Nanofibras de hidrogel	123
Polietilen tereftalato (PET)	Encapsulación	124
Poli (2-acrilamido-2-metil-1-ácido propanol sulfónico) (PAMPS)	Nanofibras helicoidales	125
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	Encapsulación de organismos vivos	126
Poli(ácido amico) (PAA)	Microfibras	127
Poli (butileno succinato) (PBS)	Fibras ultrafinas biodegradables	128
Policarbonato	Nanofibras	129
Fluoruro de polivinilfenileno (PVDF)	Sensor de glucosa	130
Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	Nanofibras fotocatalizadoras	131
Citrato de hierro	Materiales catalíticos	132

Tabla 4.1. Continuación.

Polietileno (PE)	Ingeniería de tejidos, materiales biomédicos, cicatrización de heridas, células musculares lisas y fibroblastos	133,134
Seda	Biomedicina, ingeniería de tejidos	135-136
Carbón	Catalizadores, absorbentes de gases y liberación controlada de compuestos activos	137-138
Poli(metilmetacrilato) (PMMA)	Nanofibras electroconductoras	139-141
Poliacrilonitrilo (PAN)	Micro-nanotubos con empleo potencial para el almacenaje de hidrógeno, adherencia de plaquetas, baterías de litio	142-145
Celulosa	Biomateriales, membranas para la purificación de anticuerpos	146-150
Poli(vinil pirrolidona) (PVP)	Nanofibras, microencapsulación, liberación controlada de medicamentos, sensor químico y biológico	151-156
Poli(vinil alcohol) (PVA)	Ingeniería de tejidos, materiales biomédicos, bactericidas, estudio del efecto de polaridad, dispositivos electrónicos y sensores de gas	157-163
Polianilina (PANI)	Nanofibras electroconductoras, sensores de gas, ingeniería de tejidos	164-171

Tabla 4.1. Continuación.

<p>Oxido de polietileno (PEO)</p>	<p>Fibras micrométricas, biosensores, microsensores, microelectrónica, óptica, biomedicina, biomateriales, filtros, membranas regeneradoras de seda de gusano</p>	<p>172-179</p>
<p>Acetato de celulosa (AC)</p>	<p>Fibras nanométricas y micrométricas, ingeniería de tejidos biológicos, liberación controlada de medicamentos y bactericidas</p>	<p>180-191</p>
<p>Poli(desamino tirosil tirosina-éster etílico carbonato) poli(DTE carbonato), poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV), poli (l-lactida-co-caprolactona) (PLLC), Colageno, Poli (e-caprolactona)(PCL), Poli (D, L-lactida)(PLA), poli(lactida-co-glicolida) (PLGA), poli (ácido L-láctico) (PLLA).</p>	<p>Obtención de fibras nanométricas y micrométricas, biomateriales. Ingeniería de tejidos: injertos, articulaciones, cultivo de células vasculares, aditivos para proteínas, tejidos de piel, etc.</p>	<p>292-218</p>

## **4.2 Hipótesis**

Por medio de la técnica de electrohilado podemos obtener membranas fibrosas de acetato de celulosa y poli(vinil pirrolidona), controlando la viscosidad de la solución polimérica, el solvente utilizado, el voltaje aplicado, el caudal de la solución, la distancia entre la aguja y la placa colectora, así como la utilización del solvente adecuado.

### **4.3 Experimental**

Los reactivos usados en esta sección del trabajo fueron los siguientes: acetato de celulosa,  $M_n= 50000$ , marca Aldrich; poli(vinil pirrolidona),  $M_w= 360000$ , marca Aldrich; ácido acético glacial, marca Sigma; acetona, marca Aldrich y etanol, marca Meyer. Todos los reactivos fueron utilizados sin recibir algún tratamiento previo.

#### **4.3.1 Preparación de membranas fibrosas**

Para la preparación de las membranas se controlaron 5 variables: la viscosidad de la solución polimérica, el solvente utilizado, el voltaje aplicado, el caudal de la solución y la distancia entre la aguja y la placa colectora.

Para la obtención de membranas de acetato de celulosa se utilizó como solvente una mezcla de acetona-agua variando la concentración en un intervalo de 5 a 10% en peso, en el caso de las membranas fibrosas de poli(vinil pirrolidona) fue utilizado como solvente una mezcla de etanol-agua, variando la concentración del polímero en el mismo intervalo que para AC.

La solución polimérica fue transferida a una jeringa de plástico de 10 mL de capacidad y aguja de 0.8 mm de diámetro. Haciendo uso de una bomba para jeringa kdsScientific, se varió la velocidad de flujo (caudal) en un intervalo de 0.1-5 mL h<sup>-1</sup>. Una fuente de poder de alto voltaje, marca Spellman, modelo CZE 1000R, se utilizó para aplicar un voltaje a la solución polimérica en un intervalo de 10-30 kV.

Por último la distancia entre la aguja y la placa colectora también fue variada en un intervalo de 5 a 20 cm.

#### **4.3.2 Microscopía electrónica de barrido**

Las características morfológicas de las membranas fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo 5410LV operado a 15 kV.

## **4.4 Resultados y discusión**

### **4.4.1 Condiciones óptimas de preparación**

Utilizando un método sistemático se encontraron las condiciones óptimas de preparación de membranas fibrosas, las cuales son presentadas en la tabla 4.2. Tanto para el AC como para la PVP fue encontrada una concentración de la solución de 8 % en peso (P/P). El AC se disolvió en una solución acetona:agua al 80% en volumen (V/V) y la PVP fue disuelta en una solución etanol:agua al 85 % V/V. La velocidad de flujo (caudal) para ambos polímeros fue de 1.5 mL h<sup>-1</sup>. Se utilizó un mismo valor de voltaje aplicado y distancia entre la aguja y placa colectora, de 15 kV y 15 cm respectivamente.

La Figura 4.2 presenta la fotografía de una membrana fibrosa de AC, las cuales fueron de color blanco.

### **4.4.2 Microscopia electrónica de barrido**

La Figura 4.3 exhibe la microfotografía de una membrana fibrosa de AC, se puede observar que esta compuesta de fibras con morfología de listón con huecos y poros. Las membranas fibrosas de PVP (Figura 4.4) presentan una morfología cilíndrica con diámetros que varían de 1 a 3 μm. El diámetro de las fibras fue determinado mediante análisis de imagen, utilizando el software Image Tool [57].

Con el objetivo de obtener microtubos de AC para su potencial aplicación en procesos de separación, se tomó en cuenta la alta solubilidad de la PVP en agua. Fueron realizadas fibras tratando de ser formadas en la parte central de PVP y recubiertas con AC, para luego lavarlas y disolver la PVP en el agua dejando hueco el espacio céntrico de la fibra, obteniendo de esta manera microtubos de AC.

**Tabla 4.2.** Condiciones óptimas para la obtención de membranas fibrosas de AC y PVP.

Variable	Membranas fibrosas	
	AC	PVP
Concentración del polímero	8 % P/P	8 % en peso
Solvente	acetona:agua 80 % V/V	etanol:agua 85 % V/V
Velocidad de flujo	1.5 mL h <sup>-1</sup>	1.5 mL h <sup>-1</sup>
Voltaje aplicado	15 kV	15 kV
Distancia entre la aguja y placa colectora	15 cm	15 cm

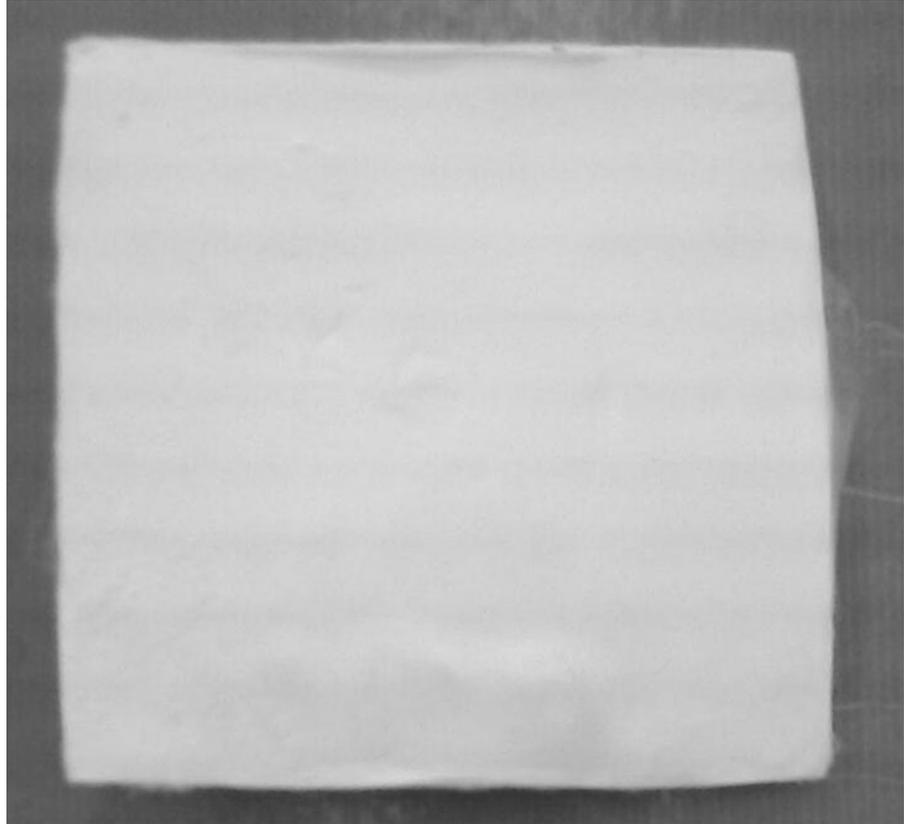
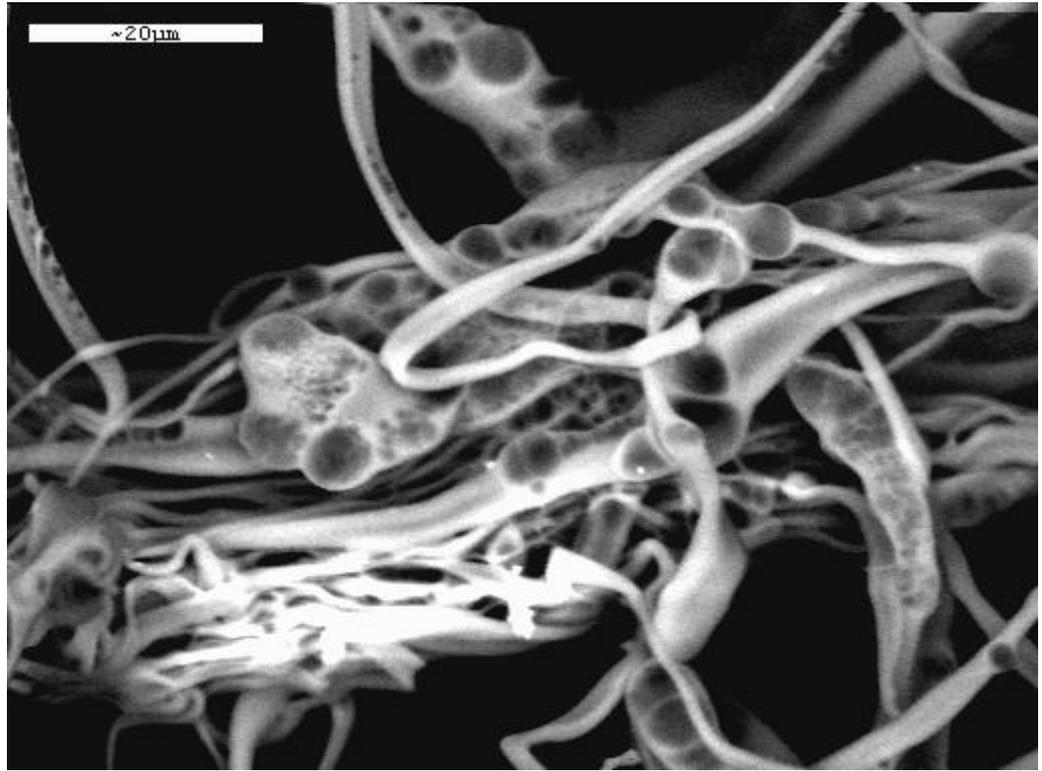
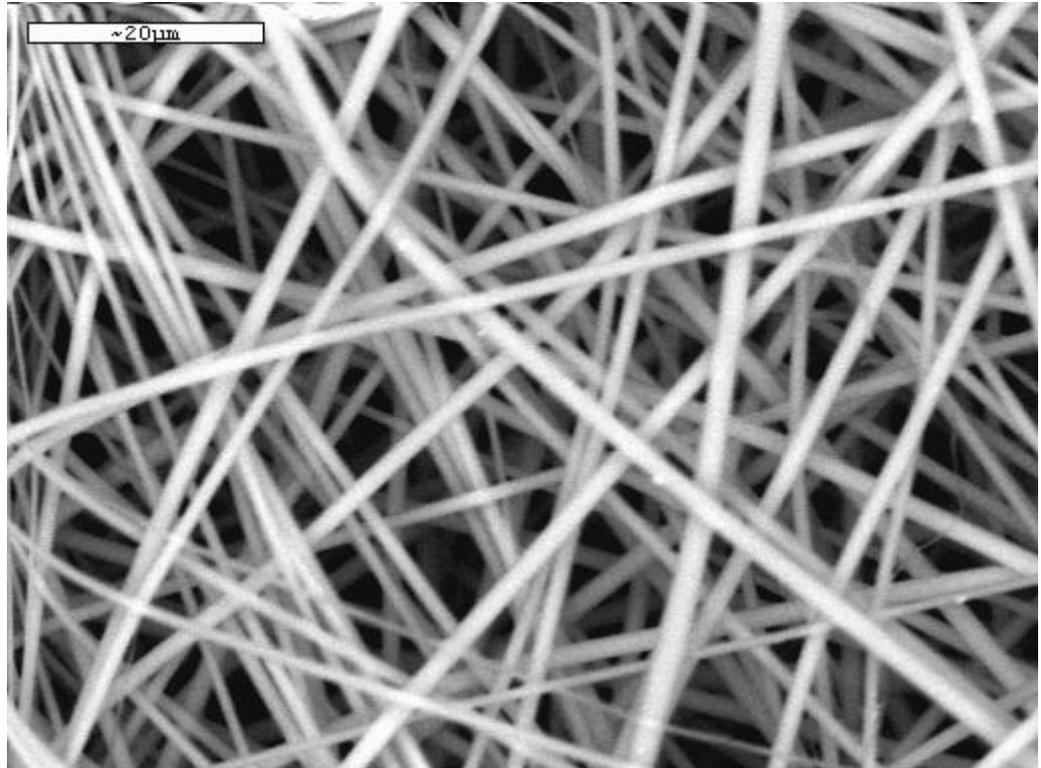


Figura 4.2. Fotografía de una membrana fibrosa de acetato de celulosa.

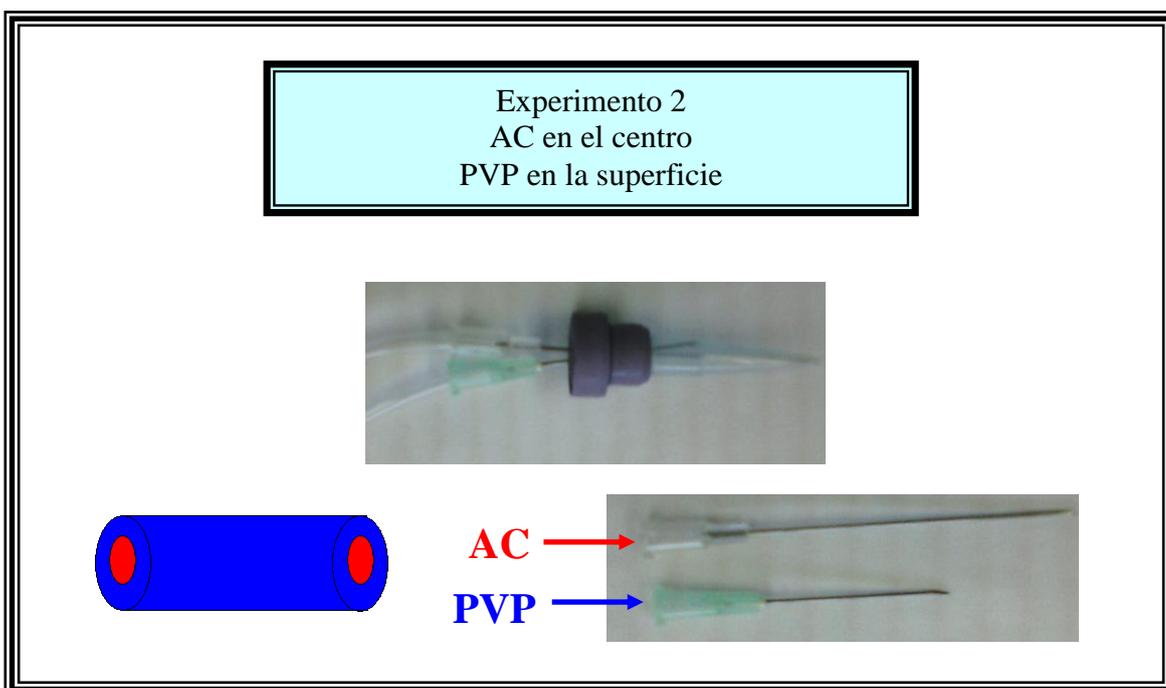
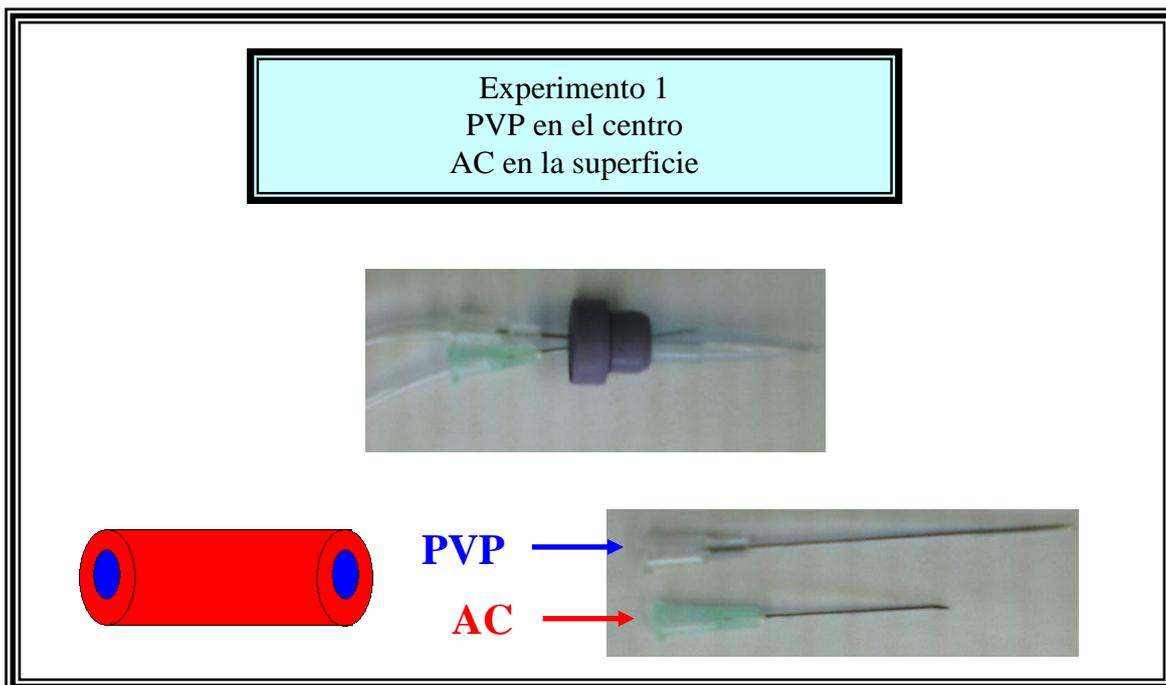


**Figura 4.3.** Microfotografía de una membrana fibrosa de AC, 1500x.

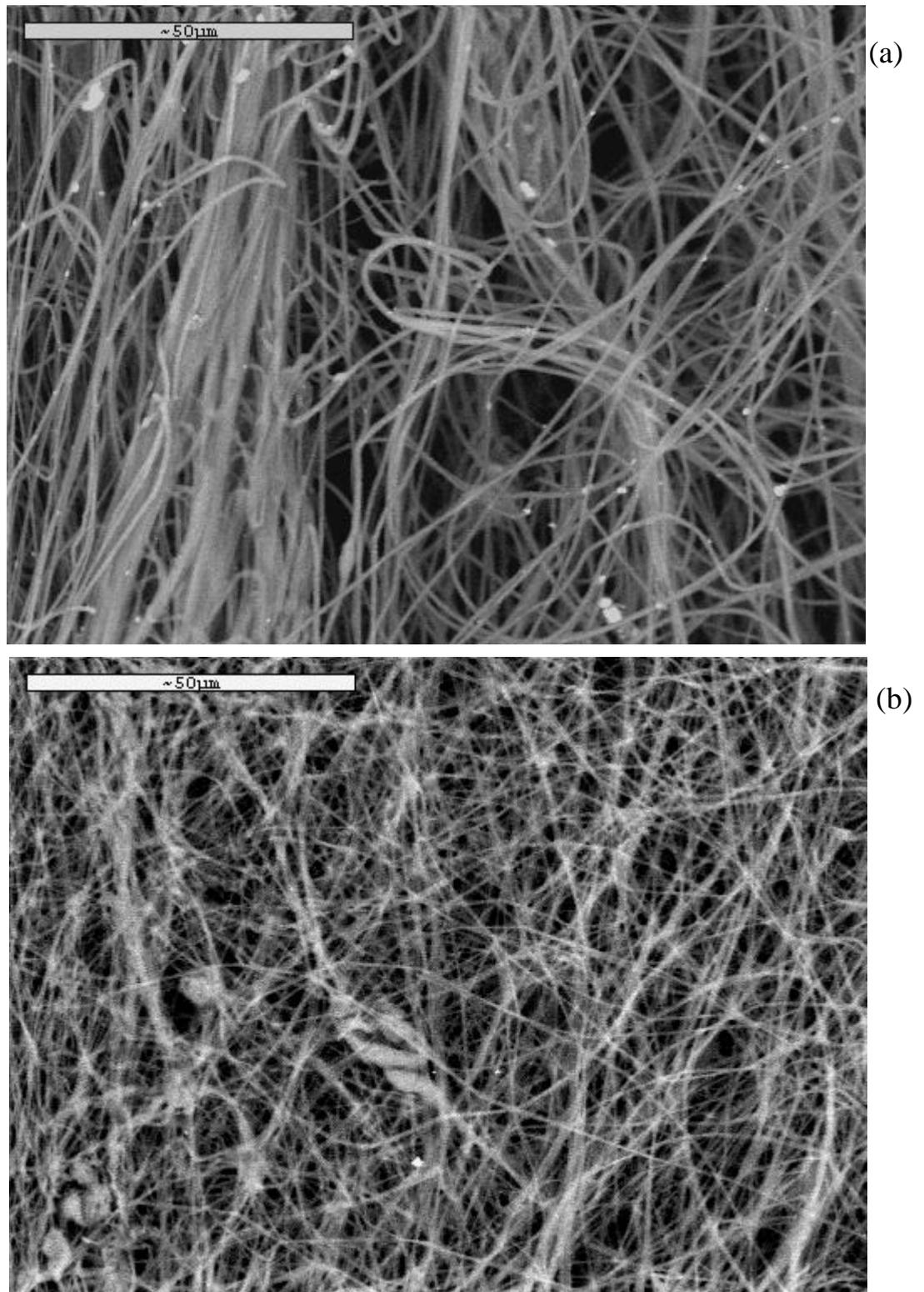


**Figura 4.4.** Microfotografía de una membrana fibrosa de PVP, 1500x.

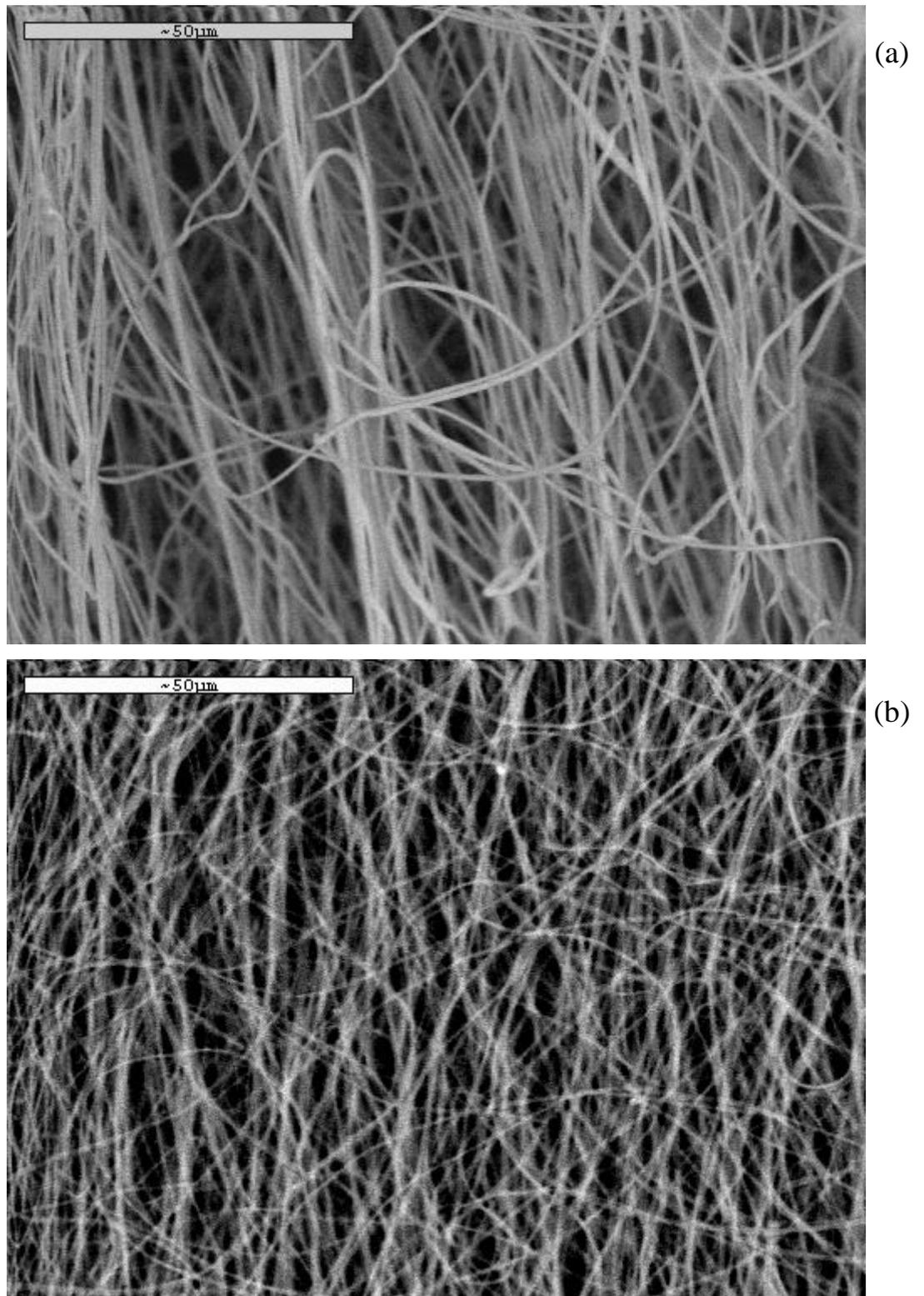
Para este experimento fueron utilizadas dos jeringas con agujas de diferente longitud. La aguja de mayor longitud se conecta a la jeringa de contenía el polímero que deseamos este en el centro de la fibra y la aguja de menor longitud a la jeringa que contiene el polímero que nos interesa este en la superficie. Se trató de colocar la PVP por el centro y por la superficie de las fibras. La Figura 4.5 esquematiza el diseño de este experimento. Unos vez realizados estos experimentos, las fibras fueron lavadas durante 4 h, posteriormente fueron dejadas secar a temperatura ambiente durante 12 h. Las microfotografías de la membrana fibrosa obtenidas en el experimento 1 (PVP por adentro y AC por fuera, PVP/AC/PVP) son presentadas en la Figura 4.6 donde podemos observar para las membranas sin lavar, la existencia de fibras cilíndricas de 0.6 a 2  $\mu\text{m}$  de diámetro y después del lavado se observó una clara disminución en el diámetro de la fibra debida a la difusión del PVP al agua, se realizó un corte transversal de la muestra para tratar de observar si existía hueco el centro de la fibra, pero solo se observaron fibras idénticas a las mostradas en la Figura 4.6. La Figura 4.7 presenta una microfotografía del experimento 2 (AC en el centro, PVP en la superficie, PVP/AC/PVP) se puede observar para el caso de la membrana sin lavar fibras cilíndricas de diámetro entre 0.8 y 1.15  $\mu\text{m}$  y después del lavado también fue observado una disminución en el diámetro de las mismas, indicando que el PVP es disuelto en el agua.



**Figura 4.5.** Esquema del experimento usado para obtener microtubos de AC.



**Figura 4.6.** Membrana fibrosa compuesta de PVP en el centro y AC en la superficie, (a) antes del lavado, (b) después del lavado, 1000x.



**Figura 4.7.** Membrana fibrosa compuesta de AC en el centro y PVP en la superficie, (a) antes del lavado, (b) después del lavado, 1000x.

#### **4.5 Conclusiones**

Mediante el método sistemático, se determinaron las condiciones óptimas para la obtención de membranas fibrosas de acetato de celulosa y de poli(vinil pirrolidona), por medio de la técnica de electrohilado. Las membranas de poli(vinil pirrolidona) mostraron fibras cilíndricas, mientras que en las membranas de acetato de celulosa mostraron fibras con morfología de listones las cuales presentaban huecos y poros.

El diámetro de las fibras de AC y PVP fue en ambos casos en el orden de micrómetros, generando así, una membrana con gran área superficial, característica necesaria para la preparación de materiales con aplicación potencial en procesos de separación.