 Institución Universitaria	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

# **EVALUACIÓN DEL PROCESAMIENTO POR ELECTROHILADO DE POLIMEROS A DIFERENTES GRADOS DE VISCOSIDAD.**

David López Gil

Juan David Muñoz García

Ingeniería Electromecánica

Director del trabajo de grado:

Ingeniero Carlos Andrés Vargas Isaza

**INSTITUTO TECNOLÓGICO METROPOLITANO**

**Noviembre 24 de 2017**

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

## RESUMEN

---


El proceso de electrohilado utiliza fuerzas electroestáticas para generar fibras poliméricas. Al aplicar un campo electroestático de alto voltaje, las gotas de polímero son sometidas a una inestabilidad, formándose fibras al ser superada la tensión superficial de la gota de solución polimérica.

En este proceso es muy importante la concentración de la solución polimérica, la volatilidad del solvente y la conductividad. Es importante darse cuenta de que la relación exacta será diferente para cada polímero y solvente utilizado en el sistema. Por lo tanto, es difícil dar relaciones cuantitativas que se pueden aplicar en una amplia gama de polímeros y sistemas de solventes.

El equipo de electrohilado con el cual se realizó la investigación se encuentra en el laboratorio de biomateriales y electromedicina de la sede de Fraternidad del ITM, allí se utilizaron dos tipos de materiales poliméricos comerciales de PLA, uno de grado inyección (baja viscosidad) y otro de grado extrusión (alta viscosidad), igualmente se empleó como solvente el diclorometano que se encuentra en dicho laboratorio.

En el proceso de investigación se logró

Como resultado la elaboración de nanofibras, la fabricación de estas ha causado un resurgimiento de interés en el proceso de electrohilado, debido a las aplicaciones potenciales de las mismas en filtración, manufactura de textiles y materiales biológicos con usos como andamios para tejidos, así como la encapsulación y liberación de medicamentos.

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05


Como resultado principal encontramos que el PLA grado extrusión (alta viscosidad) es mucho mas estable en la máquina de electrohilado bajo las mismas variables que se utilizaron con el grado Inyección.

## RECONOCIMIENTOS

Este trabajo, que es el último paso para esa gran meta de culminar nuestra carrera, está dedicado a todas las personas que nos acompañaron desde que iniciamos este camino, que nos apoyaron, que han aportado a nuestra vida y que de una u otra forma han hecho posible que estemos hoy aquí.

Queremos hacer una distinción muy especial a las siguientes personas:

- Al profesor Carlos Andrés Vargas por su soporte y acompañamiento con la selección, desarrollo y revisión de nuestro trabajo de grado.
- A las personas involucradas en el manejo de los laboratorios de electrohilado, química y materiales del ITM Fraternidad por su buena disposición y ayuda con los equipos y elementos que necesitamos para nuestro trabajo.
- Muy especialmente a la joven investigadora Ing. Estefanía Correa Muñoz por su asesoría, acompañamiento y gran interés en nuestro proyecto. Su gran ayuda se vio reflejada en los excelentes resultados obtenidos en nuestras pruebas.


 Institución Universitaria	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

# ACRÓNIMOS

---


*PLA* Poly(lactic acid) or polylactic acid or polylactide (Acido Poliláctico)

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopio Electrónico de Barrido)

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

## TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. MARCO TEÓRICO .....	2
3. METODOLOGÍA .....	11
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	16
5. CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO .....	21
REFERENCIAS .....	24

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

# 1. INTRODUCCIÓN

---

## Que es el electrohilado?

El electrohilado es un proceso relativamente sencillo de entender. Una disolución polimérica es forzada a salir por un orificio delgado, por ejemplo el de una aguja de una jeringa, a la que se le aplica un alto voltaje. Como consecuencia de ello, la disolución así electrificada es atraída por un Colector o tierra, conectado a una polaridad diferente. En el vuelo se produce la evaporación del disolvente, permitiendo la formación de fibras relativamente largas y con diámetros del orden de las decenas o centenas de nanómetros, que van tapizando la superficie del colector y del que finalmente se puede separar una superficie compuesta de muchas nanofibras.

Se busca estudiar como el efecto de la variación de la viscosidad para un mismo tipo de material (PLA), puede variar el ajuste del electrohilado y la morfología de las fibras obtenidas. Lo anterior se analizará mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y así estandarizar las variaciones en el ajuste de procesamiento del electrohilado.

El objetivo general es evaluar el procesamiento por electrohilado de un polímero ácido poliláctico (PLA) a diferentes grados de viscosidad y los objetivos específicos son:

- Procesar por la técnica de electrohilado el polímero de ácido poliláctico (PLA) de nivel de viscosidad bajo (grado inyección).
- Procesar por la técnica de electrohilado el polímero de ácido poliláctico (PLA) de nivel de viscosidad alto (grado extrusión).
- Caracterizar morfológicamente mediante la técnica de SEM (Microscopio electrónico de barrido) las nanofibras obtenidas de cada tipo de material.

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

## 2. MARCO TEÓRICO

---

Aunque hay una patente del electrohilado adjudicada a Formals en 1934, lo cierto es que sólo con el advenimiento de las nuevas técnicas de microscopía (SEM, AFM, STM), en buena parte responsables de la irrupción de la Nanociencia y Nanotecnología, se ha vuelto a considerar las posibilidades de fibras obtenidas por este procedimiento, al poderlas caracterizar debidamente. Ha sido, por tanto, en el siglo XXI cuando se ha producido un rápido crecimiento en el número de artículos y patentes dedicados a estos nuevos tipos de fibras.

(Recuperado de: <http://www.naukas.com/2014/04/12/electrohilado-de-nanofibras-polimericas/>)


El Electrohilado está encontrando múltiples aplicaciones, a medida que su utilización se va escalando desde sencillos dispositivos de laboratorio a elementos más grandes y de carácter industrial. Quizás sea el ámbito de los biomateriales empleados en medicina el que más literatura ha generado, en forma de sistemas de fibras que soportan principios activos que se dosifican controladamente o como “andamios” (scaffolds) en tejidos regenerativos para la piel.

El ámbito de las membranas resistentes a gases bioquímicos o eficaces en atrapar aerosoles es otro en el que se han producido avances por electrohilado, así como en dispositivos fotovoltaicos o como cubiertas para protección electromagnética.

(Caracciolo et al., 2011)

Las nanofibras se definen como fibras con diámetros de menos de 100 nanómetros. En la industria textil, esta definición a menudo se extiende para incluir fibras tan grandes como 1000 nm de diámetro. Ellos pueden ser producidos por polimerización interfacial, electrospinning, y Forcespinning. Nanofibras de carbono son fibras grafitizadas producidos por síntesis catalítica.

(Recuperado de: <http://fibrasinteticasespeciales.blogspot.com.co/p/nanofibra.html>)

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

Se define electrospinning como la técnica que permite “dibujar” fibras a escala nanométrica, utilizando para tal fin la interacción de cargas eléctricas, esta técnica comparte parecidos con otra de desarrollo comercial llamada “electrospraying”.

Para el hilado de fibras se necesita un alto voltaje, es decir la carga eléctrica encargado de atraer partículas de un fluido polimérico desde un cono inyector hacia una superficie. En dicha superficie las fibras acabarán solidificándose formando las citadas nanofibras, las cuales forman tejidos o encapsulados, que a posteriori podrían recubrir otras sustancias químicas o preservar/encapsular proteínas, enzimas, macrófagos y otros compuestos.

Hay que destacar que sólo se utilizan polímeros porque estos son los únicos que tienen las propiedades físicas y químicas necesarias para formar fibras más resistentes, duraderas y elásticas. Para las aplicaciones médicas se necesitan compuestos biodegradables o similares.

Esta proyección ha llevado a diversas empresas a plantearse su fabricación con fines comerciales. Es por eso que su aplicación comercial empieza a extenderse en los últimos años, actualmente diversas empresas desarrollan maquinarias automáticas e inteligentes capaces de elaborar nanofibras o nanopartículas de manera relativamente sencilla. Este tipo de maquinaria está llamada a allanar el camino divulgativo y a extender el uso de la nanotecnología a escuelas con un precio relativamente asequible.

(Recuperado de: <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2011/03/05/electrospinning-y-nanofibras/>)

### **Aplicaciones del electrohilado.**

#### **Filtración:**

Las nanofibras poliméricas se han utilizado en aplicaciones de filtración del aire por más de siete décadas. Debido al diámetro pequeño de las fibras, estas tienen una mayor eficiencia en materiales causado por la caída de presión, lo cual se posibilita también con diámetros de fibras inferiores a 0.5 micras. Dado que la gran mayoría de la ropa de protección es sometida a vapor de humedad, aumento de la transpiración de la tela y altos químicos tóxicos, las membranas de



	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

nanofibras producidas por la técnica de electrohilado son buenos candidatos para estas aplicaciones.

#### **Manufactura textil:**

La mayoría de las patentes de las técnicas de electrohilado fueron en aplicaciones de tejidos, una de las dificultades en el manejo de las fibras es que son poco visibles. Sin embargo, el proceso de electrohilado tiene el potencial para producir productos no tejidos, mediante la integración de las prendas de fabricación avanzadas con las fibras obtenidas mediante la técnica del electrohilado. Esto introduciría la multifuncionalidad mediante la mezcla de fibras.


#### **Proceso de catalización:**

Las fibras producidas por electrohilado pueden tener potencial en esta área, debido a la gran superficie que poseen, en la cual fuera posible inmovilizar las enzimas y puede utilizarse para romper productos químicos tóxicos en el medio ambiente.

#### **Aplicaciones médicas:**

Las principales áreas dentro de la medicina en las cuales actualmente se trabaja para comprobar la posible aplicación de las membranas fibrosas obtenidas por la técnica de electrohilado son en órganos artificiales, ingeniería de tejidos, implantes, liberación controlada de fármacos, revestimiento de heridas, textiles médicos, entre otros.

Las fibras ultrafinas obtenidas por la técnica de electrohilado muestran un potencial para la fabricación de materiales compuestos, la aplicación está limitada por las dificultades para obtener cantidades suficientes a gran escala, en tiempo razonable. Por esta razón, las aplicaciones médicas que requieren cantidades relativamente pequeñas de fibras están popularizando la producción de materiales reforzados con fibras obtenidas a partir de la técnica de electrohilado.

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

La obtención de fibras a partir de la técnica de electrohilado se está comercializando como una fuente efectiva con un costo sustentable, para fabricar vendajes para heridas, implantes médicos y andamios para la producción de tejidos.

### **Parámetros del proceso del Electrohilado.**

La obtención de nanofibras mediante el proceso de electrohilado se ve afectada por un conjunto de parámetros, los cuales se dividen generalmente en tres tipos: parámetros que dependen de la disolución (internos), parámetros que dependen del procedimiento empleado (del proceso) y parámetros ambientales. Aunque se diferencien tres tipos de parámetros, en realidad todos los parámetros están relacionados entre sí, y la variación de uno de ellos afecta al resto, impidiendo así la posibilidad de realizar una clasificación de las condiciones óptimas de cada parámetro por separado. De esta forma, los parámetros óptimos para una determinada disolución (parámetros internos) se consiguen empleando un determinado procedimiento de electrohilado (parámetros del proceso) con unas condiciones ambientales determinadas (parámetros ambientales), siendo dichos parámetros óptimos únicos para dicha disolución.

### **Parámetros internos**

#### **Efecto de la concentración del polímero**

La concentración del polímero determina la capacidad de formación de fibras mediante el proceso de electrohilado. Es necesaria una concentración mínima de polímero en la solución para que se puedan formar fibras, ya que a concentraciones menores se forman gotas entre las fibras, si la concentración de polímero en la solución es demasiado grande, no se pueden formar fibras largas ni uniformes. Además, se ha observado que dentro del rango óptimo de concentración del polímero, se obtienen fibras de diámetro mayor a medida que se aumenta la concentración del polímero. Megelski et al. (2002) observaron que al aumentar la concentración de THF (poliestireno) el diámetro de la fibra aumenta y Yang et al. (2005) obtuvieron fibras con diámetros de 150-500 nm para concentraciones de 2 % y 3 % de PLLA y fibras con diámetros de 800-3000 nm para concentraciones de 5 % de PLLA. Areias et al. (2012) observaron una reducción del diámetro

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

de las fibras de TFA (ácido trifluoroacético) disuelto con DCM 23 obtenidas mediante la técnica de electrohilado de 650nm a 350nm al reducir la concentración de TFA de 12 %w a 8 %w.

### **Efecto del peso molecular**

El peso molecular del polímero refleja el número de enredos de las cadenas del polímero en una solución, la probabilidad de formarse enredos entre las cadenas del polímero aumenta a medida que el peso molecular del mismo es mayor, relacionándose dicho parámetro con la viscosidad del polímero. Si el peso molecular del polímero es demasiado bajo, no se formarán suficientes enredos entre las cadenas del polímero para poderse formar nanofibras, con lo que existe un peso molecular mínimo para cada polímero para poderse llevar a cabo el proceso de electrohilado. En resumen, el peso molecular del polímero juega un papel fundamental al determinar la concentración mínima de polímero necesaria para electrohilar fibras finas de polímero.

### **Viscosidad**

Durante el proceso de electrohilado, la viscosidad de la solución juega un papel importante en la determinación del tamaño y la morfología de las fibras obtenidas. Ha sido estudiado que con una viscosidad demasiado baja no se consigue una formación continua de las fibras, y que con una viscosidad demasiado alta hay dificultad en la eyección del jet de la solución del polímero, por lo tanto una viscosidad óptima es un requisito principal para el procesos de electrohilado (Calderón y Martínez, 2012).

### **Efecto de la conductividad eléctrica del disolvente**

Se observa un descenso significativo del diámetro de las fibras de polímero electrohiladas cuando la conductividad eléctrica de la solución aumenta. Así mismo, se observa la formación de gotas con una baja conductividad de la solución, lo que se traduce un inconveniente para producir fibras uniformes. Las nanofibras de menor diámetro se obtienen con una conductividad eléctrica alta del disolvente. Sin embargo, existe un límite máximo en la conductividad eléctrica que pueden tener los disolventes.

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

### **Disolvente utilizado**


La función principal del disolvente es la de diluir el polímero permitiendo su transporte desde la aguja hasta el colector.

Durante el recorrido entre la aguja y el colector, el disolvente se va evaporando hasta que solo queda polímero en forma de fibras captadas por el colector. Por lo que esta capacidad de evaporación del disolvente es clave para la obtención de fibras (Lannutti, Reneker, Ma, Tomasko y Farson, 2007). Además de repercutir en las propiedades dieléctricas de la disolución, el disolvente afecta de forma directa a la viscosidad, conductividad y tensión superficial de la disolución. Otro efecto que se produce al evaporarse el disolvente dentro de un recinto cerrado es la posibilidad de saturación del disolvente evaporado, dado que esta saturación impide que se siga evaporando más disolvente y, por consiguiente, que se sigan formando fibras.

### **Variables del proceso.**

#### **Efecto de la tensión aplicada**

Es necesario alcanzar un voltaje en la aguja tal que permita la formación de fibras, Respecto al efecto que causa la variación del voltaje en el diámetro de las fibras obtenidas hay disparidad de opiniones. Estudios como el de Reneker y Chun (1996) muestran que no hay cambios significativos en el diámetro de las fibras de óxido de polietileno al variar la tensión aplicada. Otros estudios, como el de Zhang et al. (2005) y el de Demir et al. (2002) sugieren que se forman fibras de mayores diámetros al aumentar la tensión al expulsarse una mayor cantidad de polímero. Buchko et al. (1999) y Deitzel et al. (2001) muestran que a una mayor tensión se produce un mayor alargamiento de la fibra, reduciéndose así el diámetro de la misma y acelerándose la evaporación del disolvente. Mientras que Areias et al. (2012) obtuvieron fibras de menor diámetro para tensiones de 20 kV y de 30 kV, siendo los mayores diámetros obtenidos para una tensión de 25 kV. Además, la tensión aplicada afecta al tiempo de vuelo entre la aguja y el colector de la disolución, ya que el campo eléctrico es potencial (tensión aplicada) dividido por distancia (entre la aguja y el

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05


colector) y como a mayor campo eléctrico mayor es la aceleración que alcanza la disolución, cuanto mayor sea la tensión aplicada menor será el tiempo de vuelo de la disolución entre la aguja y el colector. Aparte de la necesidad de alcanzar un determinado voltaje para que se puedan formar fibras mediante la técnica de electrohilado, el efecto que produce la variación de la tensión utilizada depende de otros factores como de la concentración del polímero en la solución, la distancia entre la aguja y el colector, la conductividad de la disolución. Un rango de tensión que vaya desde los 10 kV hasta los 30 kV es el óptimo para llevar a cabo el proceso de electrohilado de forma eficaz y eficiente.

#### **Efecto de la velocidad del flujo**

El estudio realizado por Areias et al. (2012) ha mostrado que el diámetro de las fibras se reduce conforme se aumenta la velocidad del flujo, estando ésta dentro del rango de velocidades que permite la obtención de fibras mediante la técnica de electrohilado.

#### **Tipos de colectores**

La geometría de los colectores es una parte del proceso de electrohilado muy importante, ya que sobre su superficie se depositan las micro/nanofibras obtenidas. Un colector consiste en una placa fina y conductora eléctrica, normalmente de aluminio o algún tipo de metal, conectada a tierra. Entre la placa y la aguja (con tensión) se crea una diferencia de tensión que genera un campo eléctrico en la solución polimérica. Debido a la necesidad de obtener fibras de distintas orientaciones y de distintas formas existe una gran variedad de colectores: papel conductor, tela conductora, malla de alambre, pasadores, barras paralelas o cuadrículadas, varillas de rotación, ruedas giratorias. En electrohilado la orientación y forma de la fibra se determina por el tipo de colector y por su velocidad de rotación en caso de ser rotativo. Los tipos de colectores más utilizados son: colectores planos estáticos y colectores rotatorios. En el colector plano estático, sobre su superficie se recoge una matriz de fibras aleatoriamente orientadas. La disposición del colector puede ser horizontal o vertical, la mayor desventaja del colector vertical es la posibilidad

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

de la caída de gotas de la disolución sobre el colector en los momentos de puesta en marcha o finalización del proceso de electrohilado.

### **Distancia colector**

La distancia entre la aguja y el colector sirve como parámetro de control de los diámetros de las fibras y de su morfología. Una distancia mínima entre aguja y colector es requerida para dar a las fibras el tiempo suficiente para secarse antes de llegar al colector. El efecto de la distancia entre la aguja y el colector en la morfología de la fibra no es tan significativo como en otros parámetros. Buchko et al. (1999) observaron que a distancias más cortas se obtienen fibras planas y que a distancias mayores se obtienen fibras redondeadas. Areias et al. (2012) obtuvieron fibras de menor diámetro a medida que reducían la distancia del colector a la aguja de 20cm a 10cm. Además, como ya se ha comentado en el efecto del voltaje, la distancia entre la aguja y el colector afecta al campo eléctrico (potencial dividido por distancia), del cual depende la aceleración del disolvente (a mayor campo eléctrico, mayor aceleración).

### **Diámetro interno de la aguja**

El diámetro de la aguja es muy importante, ya que por ella se inyecta la disolución polimérica, con lo que la selección del diámetro óptimo de la aguja es fundamental para evitar la formación de atasco en la punta de la aguja de disolución (lo que impediría la inyección de disolución) y evitar la formación de gotas en las fibras obtenidas. Según Mo, Xu, Kotaki y Ramakrishna (2004) un diámetro interno pequeño de la aguja reduce la obstrucción que se produce en la punta de la misma y la formación de gotas en las fibras obtenidas.

### **Condiciones ambientales.**

#### **Humedad relativa**

Se ha observado que a alta humedad relativa (60 %) no es posible obtener nanofibras bien definidas de PVP-etanol (polivinilpirrolidona con etanol). La razón principal es que la solución de

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

PVP-etanol (10 % de concentración) absorbe agua ambiente durante el proceso de electrohilado. La absorción de agua se ve favorecida con una humedad mayor a causa de la mayor presión parcial de agua en la atmósfera. Esto causa el depósito de una película transparente formada por la “fusión” de fibras en el colector porque a alta humedad, la absorción de agua no permite completar el proceso de secado durante el tiempo de vuelo del jet de la solución del polímero. Observándose a nivel macroscópico una deposición transparente, en vez de blanca, de PVP (polivinilpirrolidona) (Vrieze et al., 2009), sin la observación de nanofibras a nivel microscópico. A menor concentración (7 %) de PVP tampoco se obtienen fibras a un 45 % de humedad relativa. Esto se debe que a menores concentraciones se necesita evaporar una mayor cantidad de disolvente durante el electrohilado, así que el proceso de formación de fibras requiere de un mayor tiempo. Sin embargo, el tiempo de vuelo del jet permanece constante así que el proceso de formación de fibras no puede completarse debido a la evaporación incompleta del disolvente. Teniendo en cuenta que el PVP-etanol absorbe agua.

### **Temperatura**

La temperatura tiene un efecto interesante en el diámetro de las nanofibras. Vrieze et al., (2009) estudiaron los efectos de la temperatura en la obtención de nanofibras por electrohilado a partir de una disolución de PVP/etanol, obteniendo los siguientes resultados: A 283 K y a 303 K, el diámetro de las nanofibras es menor que a 293 K. Hay dos efectos principales y opuestos en función de la temperatura. El primer efecto es la velocidad de evaporación del disolvente, en este caso etanol. Esta velocidad disminuye exponencialmente con la disminución de la temperatura. Así al jet le cuesta más tiempo solidificar, continuando el alargamiento del mismo. El segundo efecto es la rigidez que sufren las cadenas del polímero. Las cadenas del polímero tienen mayor libertad de movimiento a mayores temperaturas, resultando en una menor viscosidad de la solución. La fuerza eléctrica aplicada durante el electrohilado es responsable del alargamiento de la solución del polímero del jet. El alargamiento se ve contrarrestado por las fuerzas de viscosidad y por la tensión superficial (el alargamiento resulta en el aumento del área de superficie). La menor viscosidad de la solución a causa de una temperatura mayor producirá una velocidad de alargamiento mayor y unas fibras más finas. A menor temperatura (283 K) probablemente el

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

primer efecto domina al segundo por la variación exponencial de la velocidad de evaporación del disolvente con la temperatura. A mayor temperatura el segundo efecto es dominante a causa de la disminución exponencial de la viscosidad como función del incremento de la temperatura. Ambos efectos producen una reducción del diámetro de las fibras. A una temperatura intermedia (293 K) el diámetro de las fibras alcanza el máximo diámetro.

(Luis, Ribelles, Antonio, & Tejedor, 2014)

(Recuperado de: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/20837/Antecedentes.pdf>)


## 3.METODOLOGÍA

---

Para el desarrollo del proyecto y cumplimiento de los objetivos realizaron las siguientes actividades:

- Entrenamiento de uso de equipo de electrohilado: Los estudiantes realizaron un entrenamiento en el uso del equipo para fabricar las fibras. Para este fin, realizaron un entrenamiento en el uso del equipo ofrecido por personal con experiencia en el uso de la técnica del electrohilado.
- Revisión del estado del arte en el procesamiento de PLA por la técnica de electrohilado: Se hizo una revisión para establecer parámetros iniciales y generales de las condiciones de procesamiento del PLA por la técnica de electrohilado, que posteriormente fueron validadas y modificadas en la experimentación que se realizó con los grados de viscosidad de PLA a evaluados.
- Establecimiento de un diseño de experimentos para procesar por electrohilado el PLA a diferentes grados de viscosidad: De acuerdo a lo encontrado en el estado del arte se programó un diseño de experimentos donde se incluyó como variable la viscosidad del PLA y las condiciones del proceso de electrohilado.
- Ejecución del diseño de experimentos del procesamiento de electrohilado del PLA: Se realizaron las pruebas en el equipo de electrohilado de acuerdo a los diseños de experimentos programados, con el fin de obtener las respectivas fibras que posteriormente fueron caracterizadas por el microscopio electrónico de barrido.



	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

- Caracterización morfológica de las fibras obtenidas por la técnica de electrohilado: Se observaron y analizaron las diferentes fibras obtenidas, para establecer que relación se tiene con respecto al procesamiento del electrohilado y los diferentes grados de viscosidad del PLA.
- Las muestras electrohiladas se depositaron en portaobjetos (ver figura 1), que posteriormente se llevaron pruebas de microscopía óptica y electrónica de las cuales se tomaron registros fotográficos. Las soluciones finales para electrohilar se prepararon en 3 concentraciones para extrusión y 3 concentraciones para inyección en rangos de 7%, 14% y 21% en peso del polímero en el disolvente. las soluciones del polímero PLA de inyección y extrusión se prepararon con diclorometano como disolvente.




**Figura 1,** Muestras electrohiladas. tomada en laboratorio de biomateriales y electromedicina ITM.

### **Materiales y equipos**

El polímero empleado en el proceso de electrohilado fue un PLA biodegradable del proveedor INGEO, un grado de extrusión de referencia 2002D y otro grado de inyección de referencia 3251D.

El equipo de electrohilado empleado fue de referencia FLUIDNATEK™ LE 100 con colector vertical, flujo máximo de 100 ml/h y un voltaje máximo de 60 Kv (ver figura 2).

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

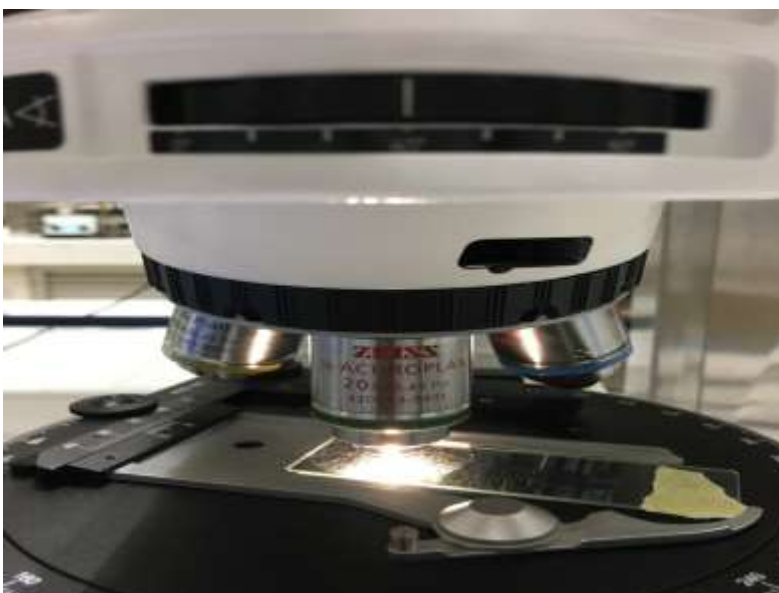


**Figura 2.** Equipos de electrohilado empleado.

Para la caracterización por microscopía óptica se usó un microscopio triocular marca Carl Zeiss de Alemania (ver figura 3), modelo axiolab.a1. Sistema de óptica ic2s (infinity color-corrected system) completamente plana, corregida al infinito. Técnica óptica disponible en esta configuración: campo claro y polarización. Técnicas adaptables a futuro: campo oscuro, contraste de fases y fluorescencia. Garantiza resultados de alto contraste, corregidos en color y brillantes, cumpliendo todas las expectativas de calidad de imagen.

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

Por medio de esta técnica, se permitió realizar un primer filtro de las muestras electrohiladas para confirmar si se han obtenido fibras. Para ello se realizó una primera observación al microscopio óptico de todos los experimentos desarrollados con diferentes variables, con el fin de escoger las muestras con mayor número de hilos para detallar y concluir por medio del SEM




**Figura 3,** Microscopio óptico. tomada en laboratorio de química ITM.

### **Microscopio electrónico de barrido. (SEM)**

El SEM empleado fue un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7100, con un cañón de electrones auxiliado por campo (Field Emission Gun, FEG) Detector auxiliar de electrones retrodispersados.

Partiendo del primer filtro realizado en la microscopía óptica, se pudo seleccionar las mejores muestras que visualizaron la creación de fibras y con una mayor densidad de fibras en el campo de observación, de cada grado de polímero se seleccionó la mejor muestra para ser observada en el microscopio electrónico de barrido o SEM. El microscopio electrónico de barrido empleado (ver figura 4), permite la visualización en un amplio rango de aumentos, desde 50 hasta 100.000 aumentos, pudiendo observar detalles de hasta 4 nanómetros, sobrepasando de esta manera al microscopio óptico. Pero la característica que hace del SEM un microscopio mucho mejor que el óptico es su gran profundidad focal. A diferencia del microscopio óptico, el SEM permite observar con gran detalle todo tipo de superficie incluidas las superficies irregulares. Además, con el SEM se pueden observar distintas zonas en diferentes planos. Con lo que es un instrumento ideal para

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05


poder observar las membranas obtenidas por electrohilado formadas por varias capas de fibras, como en el caso del presente estudio.



**Figura 4**, SEM empleado en el presente estudio. Tomada en laboratorio de microscopia electrónica de barrido ITM.

### Resumen experimentos realizados

Se hicieron las pruebas preliminares con las concentraciones planteadas en la literatura, sin embargo el tipo de PLA extrusion e inyeccion con las condiciones iniciales planteadas en la literatura no obtuvieron un electrohilado correcto, por lo que fue necesario subir la concentración de los polimeros en el disolvente. En la tabla 1 se resumen de las condiciones de electrohilado evaluadas para cada tipo de PLA. Partiendo de pruebas preliminares, se establecieron como parámetros fijos el diámetro de aguja (0,3 mm), la distancia entre aguja y colector de 20 cm y una velocidad de flujo de 2,5 ml/h.

	PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO	Código	FDE 088
		Versión	04
		Fecha	2015-10-05

**Tabla 1**

Ensayos de electrohilado con PLA empleando diclorometano a temperatura ambiente.

Variables del electrohilado	Niveles		
	Concentración solución polimérica	7%	14%
Voltaje aplicado	10 Kv	15 Kv	
Polímero	PLA extrusión	PLA Inyección	

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Como se puede ver a continuación están los resultados de la morfología por microscopía óptica de los ensayos planteados en la metodología para los grados de extrusión e inyección del PLA.

Se puede observar que a menor concentración de PLA, figura 5 (a) y 5 (b), se genera es un efecto de electrospray, presentándose un spray más fino al aplicar un menor voltaje. En este caso el aumento de voltaje no es un factor diferenciador en la construcción de fibras.

Al aumentar la concentración de PLA al 14%, figuras 5 (c) y 5 (d), se minimiza la formación de spray y se comienza apreciar la formación de fibras al igual, en este caso se obtiene una mejor definición de fibras al aumentar el voltaje.

Con un porcentaje de PLA del 21%, figuras 5 (e) y 5 (f), no se aprecia formación de spray y se consolida la formación de fibras. Para ver el efecto del incremento en el voltaje se requerirían realizar más observaciones para tener una conclusión definitiva.

### Electrohilado PLA grado extrusión

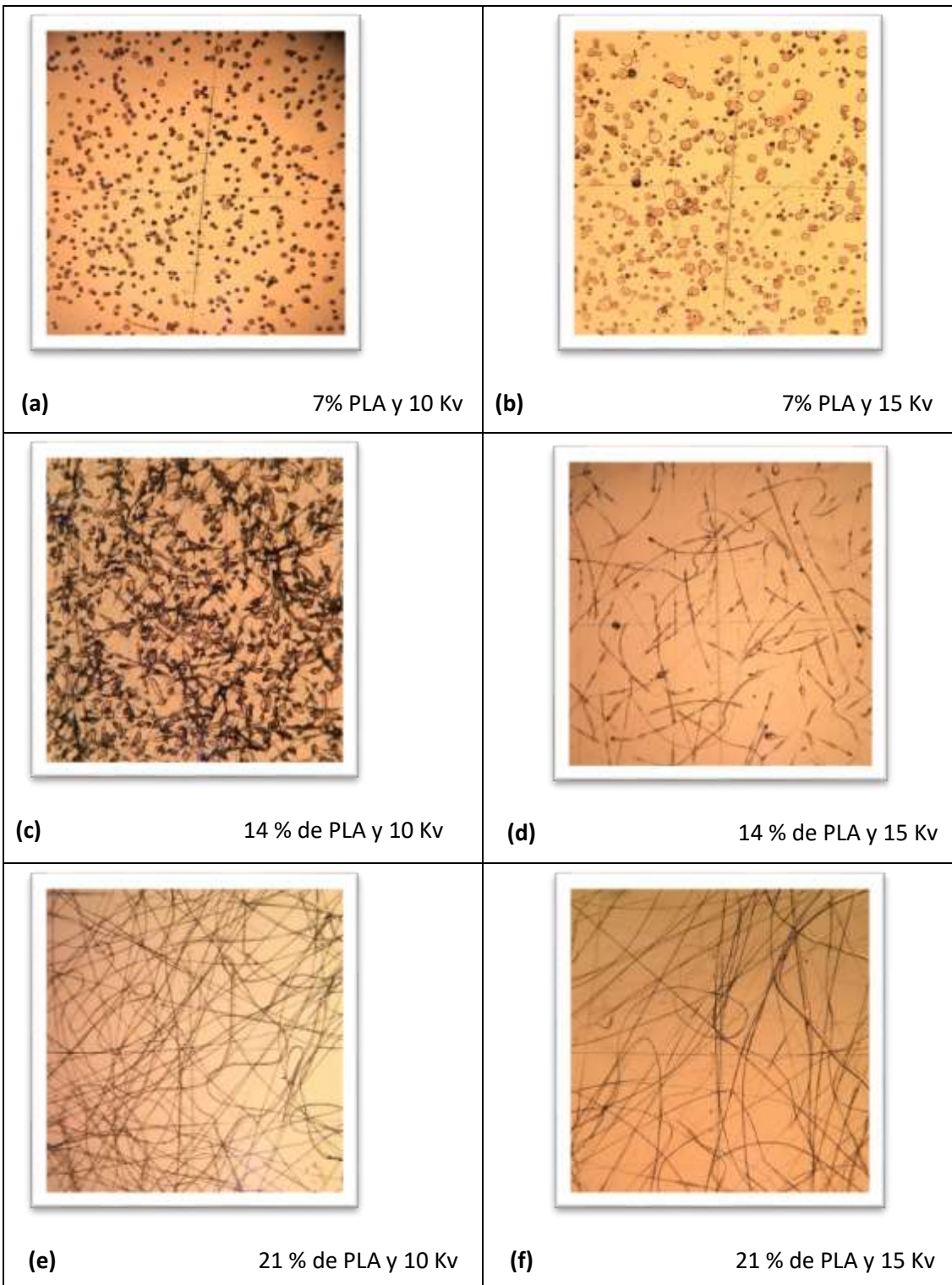


Figura 5, Microscopía óptica del electrohilado del PLA de extrusión a diferentes concentraciones y voltajes

### **Electrohilado PLA grado Inyección**

Los análisis realizados con PLA inyección fueron contundentes en lo que se refiere a la alta presencia de spray y la poca formación de fibras.

La figura 6 (a) y 6 (b) muestra el electrohilado del PLA inyección a una concentración de 7%, a un voltaje de 10 Kv muestra la presencia exclusiva de spray, mientras que al aplicar 15 Kv se muestra una presencia de spray con alguna formación de fibras.

La figura 6 (c) y 6 (d) muestra el electrohilado del PLA inyección a una concentración de 14%, donde se observa la presencia de un spray mas fino con alguna formación de fibras, especialmente al aplicar un voltaje de 15 Kv.

Las figuras 6 (e) y 6 (f) muestran el electrohilado del PLA inyección a una concentración de 21%, se observa que incluso a una mayor concentración no se obtiene la morfología deseada de formación de fibras.

Se evidencia entonces que para las condiciones de electrohilado evaluadas no fue posible obtener un electrohilado adecuado de fibras. Se requeriría entonces evaluar otras condiciones diferentes, sin embargo, se puede evidenciar de acuerdo estudios previos hechos en la literatura, que existe un límite de viscosidad recomendada en el polímero para lograr un adecuado electrohilado. Por lo que es posible que el grado inyección de PLA que tiene una viscosidad menor al grado extrusión no tenga la viscosidad suficiente para lograr un electrohilado efectivo con una formación de fibras que posibiliten por ejemplo la formación de un scaffold o andamio.



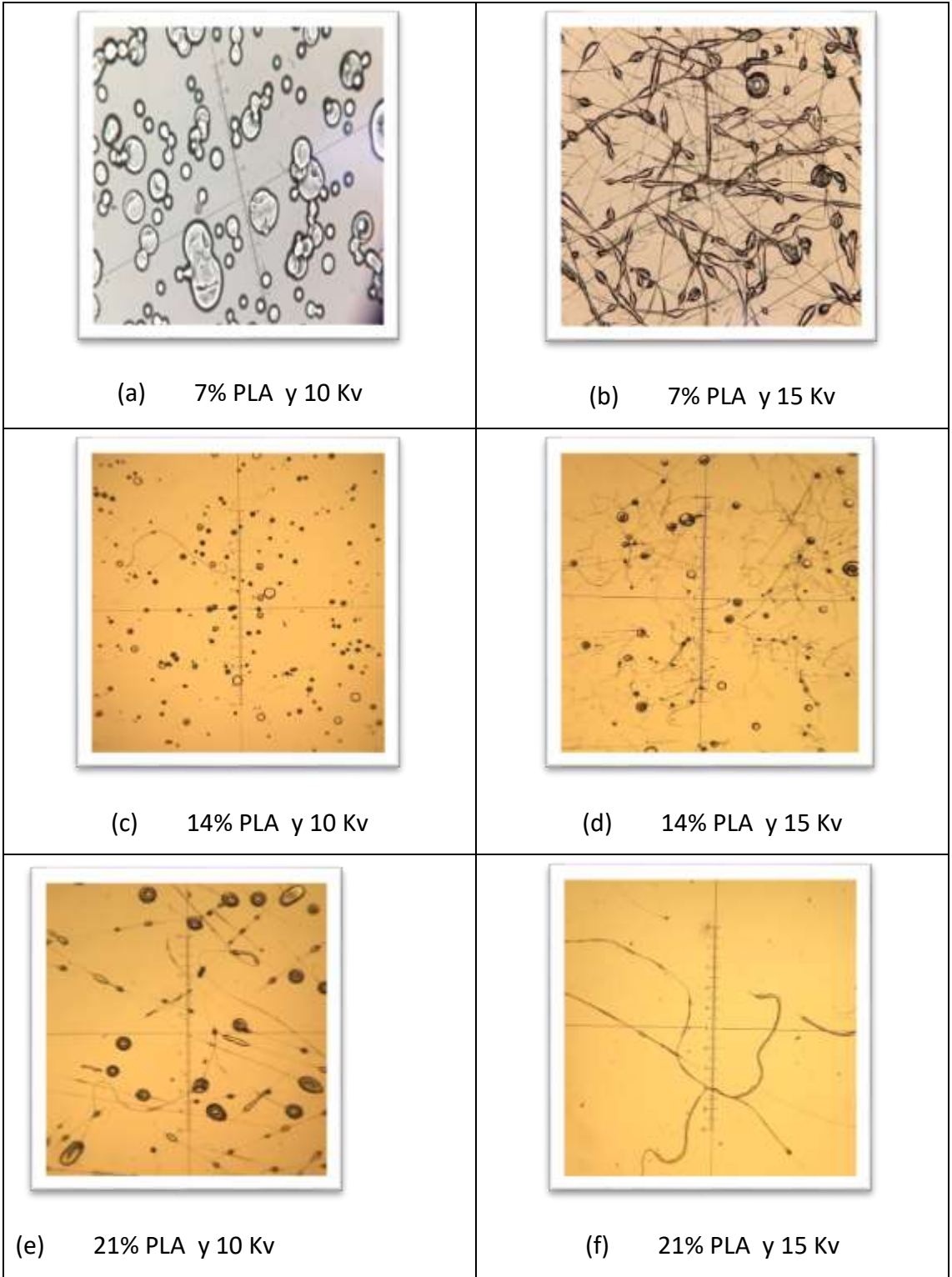


Figura 6, Microscopía óptica del electrohilado del PLA de inyección a diferentes concentraciones y voltajes.



### Analisis en SEM

A partir del analisis previo con microscopia optica se seleccionaron las muestras que presentaron una mayor formación de fibras, se tomaron entonces las muestras a una concentración de 21% de PLA de extrusión y de inyección para comparar por microscopía SEM un mayor detalle de las morfología del electrohilado

Al comparar las imágenes entre los dos grados de PLA (figura 7), se observa que el grado extrusión presenta una mayor densidad de fibras y aparentemente con diámetros de fibras menos dispersos, caso contrario que ocurre con las fibras formadas con el grado de inyección, donde se observan fibras muy delgadas y muy gruesas. Esto evidencia que el electrohilado del grado de extrusión es mucho mejor y podría emplearse para la generación de andamios.

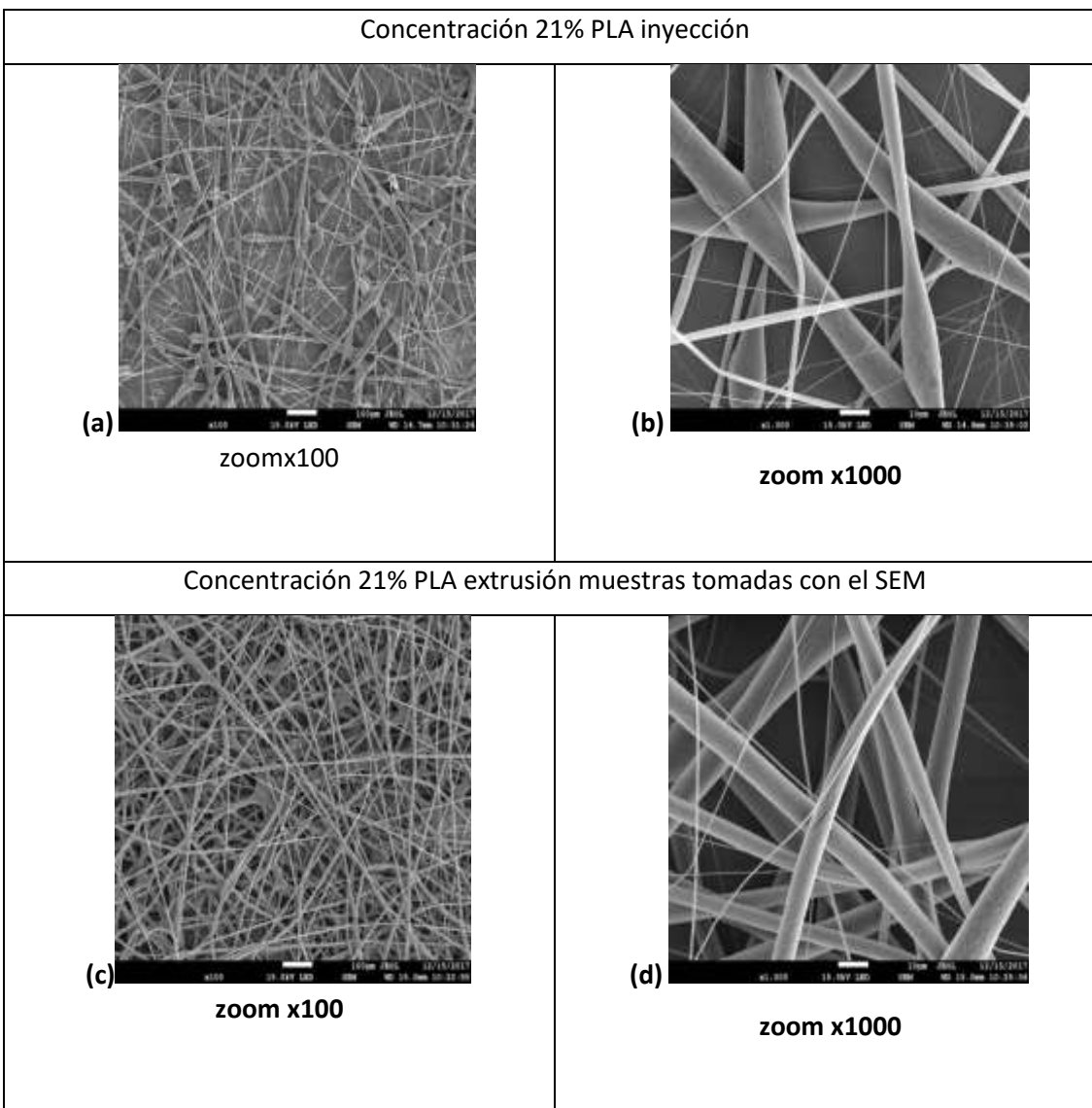


Figura 7, Microscopía electrónica de barrido (SEM) del electrohilado del PLA a diferentes concentraciones.

## 5.CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

---

- Para las soluciones de polímeros preparadas y el funcionamiento del equipo en el laboratorio, el polímero con el mejor comportamiento para el electrohilado es el PLA de extrusión. Esto se puede verificar al comparar tanto las imágenes microscopia óptica como las del SEM, donde en este último análisis se observa una mayor densidad de formación de fibras y de tamaño o diámetros mas uniformes con respecto al grado de inyección.
- Mediante el SEM queda claro con una viscosidad demasiado baja (PLA inyección) no se consigue una formación continua de las fibras, y con una viscosidad demasiado alta hay dificultad en la eyección del jet de la solución del polímero, por lo tanto una viscosidad óptima es un requisito principal para el proceso de electrohilado para que ocupe el área de la superficie del colector con una mayor densidad de fibras uniformes y del que finalmente se puede separar una superficie compuesta de muchas nanofibras. Lo cual garantiza morfología de las nanofibras obtenidas que son más estables y según las figuras 7 (c) y 7 (d) forman fibras uniformes.
- Se debe verificar a futuro, el efecto de la humedad relativa, ya que en algunas pruebas se tuvo inconvenientes en condiciones ambientales de alta humedad por ejemplo en días nublados o de lluvia. De acuerdo a otros estudios, la humedad relativa se ha encontrado que es un factor altamente diferenciador en el tiempo que se toma el disolvente en separarse de la solución, por lo tanto en pruebas con una humedad relativa alta puede dar como resultado que no se genere un transporte apropiado de la solución dentro del equipo y como tal no se genere hilado.

- Un gran porcentaje del PLA en la solución, es decir, una alta concentración con respecto al disolvente 14% y 21% en el grado de extrusión, figuras 5 (c),(d), (e) y (f), permite obtener un hilo más uniforme y minimiza la presencia de puntos o goteras de solución “spray”.
- Después de haber realizado pruebas preliminares con las variables más importantes como distancia de la aguja, velocidad de flujo, diámetro de la aguja entre otros, se obtiene que la variable voltaje era la que generaba mayor reacción para el proceso de construcción de nanofibras por lo cual es necesario realizar pruebas con 10 v y 15 v en cada una de las concentraciones.
- Se recomienda utilizar otro tipo de disolventes diferentes al Diclorometano esto dado a la alta volatilidad que presenta este disolvente.
- Como trabajo futuro se recomienda realizar más énfasis en las principales áreas dentro de la medicina en las cuales actualmente se trabaja para comprobar la posible aplicación de las membranas fibrosas obtenidas por la técnica de electrohilado son en órganos artificiales, ingeniería de tejidos, implantes, liberación controlada de fármacos, revestimiento de heridas, textiles médicos, entre otros.
- La obtención de fibras a partir de la técnica de electrohilado se está comercializando como una fuente efectiva con un costo sustentable, para fabricar vendajes para heridas, implantes médicos y andamios para la producción de tejidos.
- Las fibras ultrafinas obtenidas por la técnica de electrohilado muestran un potencial para la fabricación de materiales compuestos, la aplicación está limitada por las dificultades para obtener cantidades suficientes a gran escala, en tiempo razonable. Por esta razón, las aplicaciones médicas, filtración, proceso de catalización que requieren cantidades relativamente pequeñas de fibras están popularizando la

producción de materiales reforzados con fibras obtenidas a partir de la técnica de electrohilado.

# REFERENCIAS

---

- Baumgarten, P. K. (1971), "Electrostatic spinning of acrylic microfibers", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 36 No.1, pp. 71–79
- Brandl, D. y Forney, F. (1992), "Control of humidity in small controlled-environment chambers using glycerol-water solutions", *HortTechnology*, Vol. 2 No 1, pp. 52-54.
- Buchko, C.J., Chen, L.C., Shen, Y. y Martin, D.C. (1999) "Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films", *Polymer*, Vol.40 No.26, pp. 7397–407
- Caracciolo, P. C., Tornello, P. R. C., Buffa, F., Ballarin, F. M., Cuadrado, T. R., Unmdp-conicet, I., & Plata, M. (2011). Pequeñas fibras, grandes aplicaciones. *Ciencia Hoy*, 21(121), 57–64.
- Luis, J., Ribelles, G., Antonio, J., & Tejedor, G. (2014). CONTROL DE TEMPERATURA Y HUMEDAD.
- Marín, P. y Martínez, P. (2009), Diseño y estudio de una máquina de Electrohilado, Universitat Politècnica de Catalunya. Departamento de Ingeniería Química.
- Nandana, B. y Subhas, C.K. (2010), "Electrohilado: A fascinating fiber fabrication technique", *Biotechnology Advances*, Vol.28 No.3, pp. 325-47.
- Sarkar, K., Gómez, C., Zambrano, S., Ramírez, M., de Hoyos, E., Vásquez, H. y Lozano, K. (2010), "ElectrohiladoForcespinning", *Materialstoday*, Vol.13 No. 11, pp. 12-4.
- Vrieze, S., Camp, T., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P. y Clerck, K. (2009), "The effect of temperature and humidity on electrohilado", *Journal of Materials Science*, Vol.44 No.5, pp.1357-62.

FIRMA ESTUDIANTES \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

FIRMA ASESOR \_\_\_\_\_

FECHA ENTREGA: \_\_\_\_\_

FIRMA COMITÉ TRABAJO DE GRADO DE LA FACULTAD \_\_\_\_\_

RECHAZADO\_\_\_      ACEPTADO\_\_\_      ACEPTADO CON MODIFICACIONES\_\_\_\_\_

ACTA NO. \_\_\_\_\_

FECHA ENTREGA: \_\_\_\_\_

FIRMA CONSEJO DE FACULTAD \_\_\_\_\_

ACTA NO. \_\_\_\_\_

FECHA ENTREGA: \_\_\_\_\_