



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

Estudio de las propiedades mecánicas de un material compuesto a base de PLA reforzado con nanofibras de celulosa y producido por electrohilado

Tesis que presenta

GENER ANTONIO KAUIL CASTILLO

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México

Enero de 2014

DEDICATORIA

Antes que nada le dedico este trabajo a mi padre Dios, que en todo momento, ha estado a mi lado, para darme aliento, sabiduría, fe y salud.

A mi amada esposa Rocío, por ser el motor impulsor, y darme aliento, consejo y apoyo en los momentos difíciles.

A mi hijo Mateo, ya que con sus abrazos y su mirada impulsora, lograron inspirarme para seguir siendo un mejor padre, amigo y modelo a seguir en su vida, te amo.

A mis padres, por creer ciegamente en mí, e inculcarme el valor de la vida, las ganas de superarme en el día a día y por todos esos consejos que siempre me han brindado.

A mi hermano Darío, a mí cuñada Evelyn y mis sobrinas Dariana y Zoé, por todo el apoyo y amor dado.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, gracias por todo su apoyo, consejos y enseñanzas, este trabajo lleva mi nombre, pero también conlleva parte de sus experiencias, y conocimientos, gracias a todos.

A mi familia, amigos y colegas, a todos ustedes les dedico este trabajo, fruto de mi esfuerzo y años de estudio, les aprecio, respeto, admiro y amo mucho...

AGRADECIMIENTOS.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada Núm. de CVU 315132 con número de apoyo 300610, para cubrir los gastos de manutención así como también, por la beca mixta otorgada, para participar en una estancia de investigación en la Universidad de Sonora, en la ciudad de Hermosillo Sonora México.

Al Dr. Pedro J. Herrera Franco, por sus consejos, enseñanzas, tiempo y por estar siempre pendiente de mi trabajo y mi persona, mi respeto y admiración para usted; ya que ha sido, una buena y gran influencia en mí persona, para ser profesionista.

A la Dra. María Mónica Castillo Ortega, por apoyarme incondicionalmente, por todo su carisma humano que me otorgó, por esas conversaciones y consejos tan amenos, que me hicieron sentir en casa, y sobre todo, por todos los conocimientos que me transmitió.

AL Dr. Fernando Hernández, por apoyarme en la parte técnica de mi trabajo.

A los técnicos de la Unidad de Materiales del CICY, M.C Alejandro May Pat, M.C Javier Cauich Cupul, I.Q Verónica Moreno Chulim, M.C Hugo Carrillo Escalante, I.Q Silvia Andrade Canto, que gracias a los conocimientos, ayuda y experiencias que me compartieron, me fue posible la realización de este trabajo.

A todos mis compañeros de la Unidad de Materiales Poliméricos del CICY, que me apoyaron para la realización de este trabajo, al Ing. Roberto Hernández, al M.C. Genaro Soberanis, M.C Miguel Escalante, M.C. Fabiola Zizumbo Chávez.

De Igual manera me permito agradecer, a mis compañeras de laboratorio de la UNISON, M.C. Alma Nájera, M.C: Irela Santos, I.Q.B. Ana Gabriela Montaña.

ANEXO 2

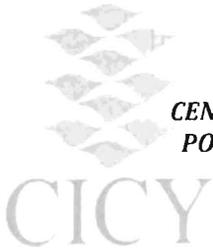
DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las unidades y laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida, Yucatán, México a 17 de enero de 2014



I.F. Géner Antonio Kauil Castillo.



*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN A.C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS*

RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado.

“Estudio de las propiedades mecánicas de un material compuesto a base de PLA reforzado con Nanofibras de celulosa y producido por electrohilado”.

Perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Pedro Jesús Herrera Franco.

Atentamente

Dr. Felipe A. Vázquez Flota
Coordinador de Docencia
Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

Índice

Índice de Figuras	v	
Índice de Tablas	vi	
Índice de Gráficas	vii	
RESUMEN	1	
ABSTRACT	3	
INTRODUCCIÓN	5	
CAPÍTULO 1		
INTRODUCCIÓN		
1.1	Celulosa	11
1.2	Nanocelulosa (NC) de henequén	12
1.3	Ácido poliláctico	13
1.3.1	Síntesis del poli (ácido láctico)	15
1.3.2	Propiedades del poli (ácido láctico)	15
1.3.3	Ventajas y limitaciones del poli (ácido láctico)	17
1.4	Técnica de electrohilado	18
1.4.1	Variables que interviene en el proceso de electrohilado	21
1.4.2	Voltaje aplicado	21
1.4.3	Velocidad de flujo	23
1.4.4	Distancia entre la aguja y el colector	23
1.4.5	Variables de la solución polimérica	24

1.4.6	Concentración de la solución polimérica	25
1.4.6.1	Volatilidad del solvente	26
1.4.6.2	Conductividad	26
1.4.7	Tipos de sistemas en el proceso	27
1.4.8	Parámetros ambientales	28
1.4.8.1	Temperatura	28
1.4.8.2	Humedad	29
1.5	Propiedades de las fibras	29
1.6	Técnicas de caracterización	30
1.6.1	Espectroscopía de infrarrojo (IR)	30
1.6.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
1.6.3	Caracterización mecánica	32
1.6.3.1	Ensayo de Tensión	32
1.6.3.2	Resistencia	34
1.6.3.3	Módulo de elasticidad	35
1.7	Prueba de Birrefringencia	35
1.8	MOTIVACIÓN	36
1.9	HIPÓTESIS	37
1.10	OBJETIVOS	37
1.10.1	Objetivo general	37
1.10.2	Objetivos específicos	37

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1	Materiales	41
2.2	Obtención de celulosa de henequén	41
2.3	Obtención de whiskers de nanocelulosa de henequén	43
2.4	Preparación de solución para el electrohilado	45
2.4.1	Solución de PLA	45
2.4.2	Solución de PLA + diferentes porcentajes de NC de henequén	45
2.5	Parámetros para el proceso de electrohilado de las membranas	46
2.6	Preparación de membranas fibrosas	48
2.7	Caracterización de nanofibras de celulosa	49
2.7.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	49
2.7.2	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	49
2.7.3	Prueba de Birrefringencia	49
2.8	Caracterización de membranas fibrosas con NC	49
2.8.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	49
2.8.2	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	50
2.8.3	Ensayo de tensión	50

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1	Obtención de celulosa de henequén	53
3.2	Obtención de whiskers de nanocelulosa de henequén	53

3.3	Parámetros para el proceso de electrohilado de membranas	53
3.3.1	Parámetros para el proceso de electrohilado de las membranas fabricadas con un colector plano	53
3.3.2	Parámetros para el proceso de electrohilado de las membranas fabricadas con un colector cilíndrico	54
3.3.3	Micrografía de membranas hechas con un colector cilíndrico a diferentes velocidades de rotación	55
3.4	Caracterización de nanofibras de celulosa de henequén	56
3.4.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	56
3.4.2	Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	56
3.4.3	Prueba de Birrefringencia	58
3.5	Caracterización de membranas fibrosas con NC	59
3.5.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	59
3.5.2	Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	64
3.5.3	Ensayo de tensión	66
3.5.3.1	Ensayo de tensión (membranas hechas con colector plano)	66
3.5.3.2	Determinación de velocidad rotacional del hilador	70
3.5.3.3	Ensayo de tensión (membranas hechas con colector cilíndrico)	71

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1	CONCLUSIONES	77
4.2	RECOMENDACIONES	77
	BIBLIOGRAFÍA	79

Índice de Figuras

Figura 1.	Estructura estequiométrica de la celulosa	12
Figura 2.	Fuentes de celulosa. De la izquierda a la derecha: diversas fuentes - paredes celulares - microfibras - fibras primarias con regiones amorfas y cristalinas	12
Figura 3.	Estructura estequiométrica del Ácido Poliláctico	18
Figura 4.	Sistema de electrohilado	19
Figura 5.	Menisco de alcohol polivinílico en solución acuosa, mostrando el cono de Taylor en la producción de la fibra por la técnica de electrohilado	20
Figura 6.	Comportamiento en la formación del cono de Taylor conforme el aumento de voltaje aplicado	22
Figura 7.	(A) Esquema de configuración de aguja lado a lado y (B) esquema de configuración de las agujas coaxiales	27
Figura 8.	(B) Esquema general de las partes de un microscopio electrónico de barrido	31
Figura 9.	Curva tensión-deformación de una membrana hecha de Acetato de celulosa, obtenida por la técnica de electrohilado, (a) las nanofibras no tratadas (b) tratamiento térmico nanofibras	33
Figura 10.	Máquina de ensayo de tensión	34
Figura 11.	Flujo birrefringente, arreglo experimental y el patrón de luz resultante	36
Figura 12.	Hidrólisis ácida de fibras de henequén	42
Figura 13.	Cloración de fibras de henequén	42
Figura 14.	Secado de celulosa de henequén	43
Figura 15.	A) Celulosa + solución HCl, B) hidrólisis, C) concentración, D) lecho de resina de intercambio iónico, E) filtrado, F) NC liofilizada	44
Figura 16.	Preparación de solución de PLA	45

Figura 17	Equipo de electrohilado	46
Figura 18	Sistema de electrohilado con una aguja	46
Figura 19	Sistema de electrohilado con agujas coaxiales	47
Figura 20	Membranas obtenidas con el colector cilíndrico a diferentes velocidades de rotación, (A) 85rpm, (B) 630rpm, (C) 2036 rpm	55
Figura 21	SEM, realizado a la nanocelulosa liofilizada de henequén (sólido)	56
Figura 22	Prueba de birrefringencia, A) celulosa, B) microcelulosa C) nanocelulosa	58
Figura 23	Micrografías (SEM 3,500 X) de nanofibras utilizando un colector plano, A) PLA, B) PLA+ 1.0% NC, C) PLA+ 1.5% NC, D) PLA+ 2.0% NC, E) PLA+ 2.5% NC, F) PLA+ 3.0% NC	61
Figura 24	Micrografías de nanofibras (SEM a 3,500 X), utilizando un colector cilíndrico A) PLA, B) PLA+ 1%NC, C) PLA+ 1.0% NC coaxial	63
Figura 25	Membranas de PLA adicionando NC a diferentes porcentajes, A) 1.5%, B) 2.0%, C) 2.5%	69
Figura 26	Micrografías de membranas hechas con un colector cilíndrico a diferentes velocidades de rotación A) 85 rpm, B) 630, C) 2036	70

Índice de tablas

Tabla 1.	Efecto que producen las variables de electrohilado en la morfología de las fibras (↑alto, ↓ bajo)	24
Tabla 2.	Formulación y configuración de membranas fibrosas	48
Tabla 3.	Parámetros óptimos, para el electrohilado, utilizando un colector plano	54
Tabla 4.	Parámetros óptimos, para el electrohilado, utilizando un colector cilíndrico	54
Tabla 5.	FT-IR, espectro de bandas asignadas a la nanocelulosa	58
Tabla 6.	Diámetro promedio de las fibras electrohiladas, utilizando un colector plano y variando el porcentaje de NC agregado	62
Tabla 6	Diámetro promedio, de las fibras electrohiladas, utilizando un colector cilíndrico y variando la configuración de agujas (simple y coaxial)	63

Índice de Gráficas

Gráfica 1.	Efecto del aumento de la concentración de la solución polimérica sobre los diámetros de las fibras	25
Gráfica 2.	FT-IR de la Nanocelulosa obtenida del henequén	57
Gráfica 3.	FT-IR del material compuesto (PLA + 1%NC), A) Región 800-1500, B) 1500-1900 C) 2700-3000 cm^{-1}	64
Gráfica 4.	Módulo elástico, de membranas fabricadas con PLA a diferentes porcentajes de NC, utilizando el colector plano	66
Gráfica 5.	Esfuerzo máximo, de membranas hechas de PLA a diferentes porcentajes de NC, utilizando el colector plano	68
Gráfica 6.	Deformación a la ruptura, de membranas hechas de PLA a diferentes porcentajes de NC, utilizando el colector plano	69
Gráfica 7.	Módulos elásticos de membranas hechas con un colector cilíndrico	67
Gráfica 8.	Esfuerzo máximo de membranas hechas con un colector cilíndrico	72
Gráfica 9.	Deformación a la ruptura, de membranas utilizando el colector cilíndrico	73

RESUMEN

En años recientes, tanto la industria como la academia han venido desarrollando nanotecnología con diversos fines, que van desde mejoras a las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas o eléctricas de materiales, hasta aplicaciones biomédicas (andamios de crecimiento celular y liberación de fármacos). La investigación en nanotecnología, ha tenido un gran desarrollo, debido al bajo costo de producción de los materiales, y alta rentabilidad de los materiales obtenidos por medio de la técnica de electrohilado.

Asimismo, en años recientes se ha dado un gran auge, en la investigación de los llamados materiales verdes. La nanocelulosa ha sido un excelente candidato, para este tipo de materiales, debido a sus altas propiedades mecánicas, bajo costo de producción, poco abrasivo y a su diversidad de fuentes naturales de obtención.

El políácido láctico (PLA) es uno de los polímeros biodegradables sintéticos más conocidos a nivel mundial. Ha sido utilizado ampliamente en la industria, desde hace varios años. Sin embargo, con el auge de la nanotecnología, se le ha dado un valor agregado a este material, trabajándolo en forma de nanofibras, las cuales se han estado utilizando en la creación de andamios de crecimiento celular, membranas de separación, así como también para la liberación de fármacos.

En este trabajo se busca mejorar las propiedades mecánicas de las fibras hechas de PLA, con la técnica de electrohilado, utilizando como refuerzo nanocelulosa de henequén. La obtención de nanofibras de celulosa de henequén (NC), se llevó a cabo con la técnica doble hidrólisis acida suave, y se obtuvieron fibras de NC con diámetros de 22 a 98nm. Se realizó una prueba óptica, con un polariscopio, con la finalidad de comprobar que se obtuvo una solución coloidal.

Para obtener fibras del material compuesto, se utilizó una solución polimérica a base de PLA disuelto en Trifluoroethanol, a la que se agregaron las fibras de NC, y para distribuir la NC en la solución, se utilizó un tratamiento de ultrasonido, por último esta solución compuesta fue electrohilada.

Para la caracterización del material compuesto obtenido, se utilizaron las siguientes técnicas, FT-IR para la determinación los enlaces presentes en el material, micrografías

de SEM para observar las formaciones y la determinación de la distribución de diámetros de las fibras, pruebas mecánicas de tensión simple con el objetivo de determinar el modulo elástico del material compuesto y compararlo con el módulo del PLA en forma de nanofibra.

ABSTRACT

In recent years, industry and academy have been developing nanotechnology for various purposes, ranging from improvements to the mechanical, thermal, optical and electrical properties of materials to biomedical applications (cell growth, scaffolds and drug delivery). Nanotechnology research has made a great progress, due to the low cost of the production of the materials, and high profitability of the materials obtained by the electrospinning technique.

In recent years there has been a boom in the investigation of the so-called green materials. Nanocellulose has been an excellent candidate for this type of materials, due to its high mechanical properties, low production cost, low abrasiveness and diversity of natural sources of production.

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable synthetic polymer known worldwide. It has been widely used in industry for several years however, with the advent of nanotechnology, an added value has been given to this material, using it in the form of nanofibers, which have been used in creating cell growth scaffolds, separation membranes, as well as for the controlled delivery of drugs.

The aim of this work is to improve the mechanical properties of fibers made from PLA with the electrospinning technique using nanocellulose henequén as reinforcing material.

The cellulose nanofibers (NC), were obtained with a technique of double acid hydrolysis, obtaining NC fibers with diameters of 22-98 nm. An optical test was conducted with a polariscope, in order to check that a colloidal solution was obtained.

The NC reinforced PLA fibers were obtained by electrospinning from a solution based on PLA dissolved in trifluoroethanol, and NC. In order to obtain a homogeneous distribution of the NC in the solution, and ultrasonic probe was used, and finally the solution was made electrospun.

For the characterization of composite material the following techniques were used: FT-IR for determining chemical bonds in the material, SEM micrographs for observing the formations and determining the diameter distribution of the fibers, simple mechanical

testing in order to determine the elastic modulus of the composite material and compared with the modulus of the PLA nanofiber.

INTRODUCCIÓN

La celulosa es el principal componente de la mayoría de las fibras naturales, tales como algodón, lino, yute, sisal. Este polímero natural representa cerca de un tercio de los tejidos vegetales y puede regenerarse mediante fotosíntesis. Anualmente, se producen en todo el mundo aproximadamente 1000 toneladas de celulosa por medios naturales.

La composición química de las fibras naturales varía en función del tipo y origen de la fibra, contienen principalmente distintas proporciones de celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina. Usualmente, las fibras naturales se componen de entre un 60 a 80 % de celulosa y hemicelulosa, de un 5 a 20 % de lignina, hasta un 5 % de pectina y agua.

Las fibras naturales están formadas por microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz de lignina (amorfa) y hemicelulosa (semicristalina). A su vez, las microfibrillas de celulosa se encuentran fuertemente unidas entre sí por puentes de hidrógeno, por lignina y la presencia de pectina. Estas microfibrillas de celulosa están formadas por regiones de celulosa amorfa y cristalina. Ellas son las principales responsables de las propiedades mecánicas de las fibras naturales. Los dominios cristalinos de las microfibrillas de celulosa tienen excelentes propiedades mecánicas, con un módulo elástico del orden de 150 GPa, mayor que el módulo elástico de las fibras de vidrio 85 GPa y de aramida (65 GPa).

Existe un gran número de usos potenciales para la celulosa microcristalina en diferentes industrias. Por lo que se ha despertado un gran interés entre diversos grupos de investigación. La producción de celulosa a partir de fibras naturales se ha vuelto realmente significativa. Usualmente esto se consigue por medio de tratamientos químicos de diversos tipos que involucran álcalis y/o bisulfitos para separar la lignina y extraer la hemicelulosa. Cada método tiene sus ventajas y desventajas respecto de la cantidad, pureza y propiedades de la celulosa obtenida (Morán y otros, 2008).

En los últimos años ha aumentado en el uso de nanofibras de celulosa, para el desarrollo de nuevos materiales biodegradables, a un bajo costo, este aumento se debe, a su alta relación (longitud/diámetro), y a sus buenas propiedades mecánicas, y a que es un material biocompatible, entre otras ventajas, está ser obtenida de una gran variedad de

fuentes primarias, requiere un bajo consumo de energía para su obtención, no es abrasivo y es fácil de procesar.

La llamada producción de materiales verdes, derivados de fuentes naturales como plantas o animales es de gran interés, tanto en el ámbito académico como para sectores industriales. Entre los termoplásticos biodegradables más ampliamente investigados, se encuentra el PLA, y el almidón, sin lugar a dudas de las familias más interesantes de materiales biodegradables, se han comercializado a escala industrial, ya que presentan muy buenas propiedades, sin embargo, los principales inconvenientes de esta nueva familia de polímeros, radica en su baja resistencia térmica, fragilidad excesiva y barrera insuficiente para el oxígeno y el agua, en comparación con otros polímeros utilizados en el de envasado de alimentos, tales como poliolefinas y PET.

En el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) se desarrolló un proceso para la obtención de celulosa, a partir de fibras vegetales con bajo contenido de lignina, el cual consiste en cuatro etapas: hidrólisis ácida, cloración, hidrólisis alcalina y blanqueo. Este proceso se ha aplicado con éxito para la obtención de celulosa a partir de las fibras lignocelulósicas, recuperadas de agaves con contenido de lignina del 12-16%. En dichos trabajos se encontró que las etapas de cloración y extracción alcalina, son las etapas que más afectan las características de la celulosa obtenida. La celulosa microfibrillada es tratada en presencia de ácidos fuertes, tales como ácido sulfúrico, donde una pequeña cantidad de grupos éster sulfato se introduce en la superficie de la celulosa, este tratamiento, tiene como resultado una dramática disminución en el diámetro de la fibrilla en un orden de 100-150nm, al mismo tiempo que el rendimiento disminuye (Sánchez-García, 2010; Canché y otros, 2005).

En este trabajo se extrajo celulosa de las fibras de henequén, un cultivo abundante y común en el estado de Yucatán

Con la finalidad de mejorar las propiedades de barrera del PLA y de mantener sus propiedades intrínsecamente, tales como transparencia y ser biodegradable, se han utilizado diversos tipos de nanopartículas, para el mejoramiento del material. Algunos estudios en años recientes son basados en materiales bio-nanocompuestos, los cuales utilizan nanoarcillas como refuerzos, en la matriz de ácido poliláctico (PLA).

El ácido poliláctico es un poliéster termoplástico biodegradable, producido a partir de L- y D-ácido láctico, que es derivado de la fermentación de almidón de maíz. Actualmente, el PLA es comercializado y utilizado para el envasado de alimentos, tales como, contenedores, vasos de helado, recientemente, la industria biomédica, ha visto en el PLA un excelente material para la creación de andamios de crecimiento celular y membranas porosas debido a los pequeños tamaños de poro que se pueden lograr, (Sánchez-García, 2010).

Sánchez-García y Lagaron (2010), lograron mezclar PLA con diferentes porcentajes de nanocelulosa de henequén (1-5%), utilizando la técnica de casting, obteniendo una buena dispersión de NC en la matriz polimérica, la obtención de NC fue por medio de la técnica de hidrólisis ácida, la cual tiene como último paso, utilizar liofilización, para proporcionar una mejor morfología y propiedades a la NC.

Numerosos polímeros de origen natural y sintético han sido utilizados para producir membranas de nanofibras a través de la técnica de electrohilado. Los polímeros biodegradables sintéticos como el poliláctico (PLA) permiten un control preciso sobre sus propiedades físicoquímicas, como la tasa de degradación, la porosidad, la microestructura y sus propiedades mecánicas, debido a las características del polímero y sencillez de la técnica, versatilidad y bajo costo se han estado realizando diversas investigaciones en el tema.

A pesar de que el concepto de electrohilado ha sido conocido desde 1930, las nanofibras poliméricas producidas por electrohilado se convirtieron en un tópico de gran interés solamente hasta la década de los noventa. Las nanofibras tienen alta área superficial y porosidad, lo cual permite interacciones favorables a nivel celular y por lo tanto las hacen candidatas potenciales para aplicaciones en ingeniería de tejidos, otras aplicaciones incluyen membranas de filtración, catálisis y sensores, además que la alta productividad, sencillez y el bajo costo del equipo de electrohilado, lo hacen altamente atractivo tanto para la academia como para la industria.

El proceso de electrohilado consiste en la aplicación de un alto potencial eléctrico a una solución polimérica (polarizable), para formar un chorro, el cual viaja en el aire, durante el viaje del polímero, se evapora el disolvente, dejando una fibra que está cargada

eléctricamente, la cual es recogida en una pantalla de metal, la fibra obtenida tiene una gran variedad de secciones transversales (diámetros), que van desde un rango de 3nm a 6 μm (Ospina, 2011).

E. Kim y otros (2010), lograron electrohilar un material compuesto a base de PLA y partículas de nitrato de plata, a diferentes concentraciones de estas últimas. Teniendo como resultado membranas fibrosas, con diámetros de 400 hasta 482 nm, por su parte las nanopartículas de plata tenían un tamaño de 4.9 nm y se encontraban distribuidas homogéneamente en las nanofibras de PLA, esta investigación se realizó con la finalidad de determinar los efectos antibacterianos de las fibras hechas con el material compuesto, así como las propiedades físicas de dicho material (viscosidad, tensión superficial, y conductividad eléctrica).

De igual manera N. Herrena (2010), logró electrohilar satisfactoriamente, acetato de celulosa (como matriz), disuelta en una mezcla de solventes a base de ácido acético y acetona, la nanocelulosa fue usada como refuerzo. En este trabajo se obtuvieron nanocompuestos en forma de fibras continuas y alineadas, con diámetros de 300 a 3000 nm. Con ayuda de micrografías obtenidas de SEM y AFM, se logró hacer un análisis del material electrohilado, entre los resultados obtenidos se encontró, que al adicionar nanowhiskers de celulosa, se disminuían los diámetros de las fibras, de igual manera se notó la presencia de una alta porosidad, aglomeraciones de nanowhiskers, y algunas formaciones de perlas (acumulación) del material electrohilado.

CAPÍTULO 1
ANTECEDENTES

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Celulosa

La celulosa es el polímero renovable más abundante en el mundo, ya que se encuentra en las paredes celulares de las plantas (madera y algodón), así como también, puede ser sintetizado, con ayuda de ciertas bacterias. Se ha convertido de gran interés en los últimos años debido a su abundante disponibilidad, ser biodegradable, y sus atractivas propiedades químicas y físicas. Por esta razón, las fibrillas en nano y micro escalas generados a partir de fibras de celulosa se han utilizado como refuerzo para polímeros compuestos. Todas las fibras vegetales, como hojas o fibras duras, semillas, frutas, madera, paja de cereales, fibras de algodón y otras hierbas se componen de celulosa, la cual les da fuerza y rigidez a las fibras vegetales. Sus propiedades de refuerzo son bastante notables, los cálculos de módulos de elasticidad a lo largo de la cadena principal de celulosa nativa tienen un valor de 167.5 GPa y mientras que el módulo elástico para whiskers de celulosa tienen un valor de 143 GPa (Bondeson y otros, 2006).

Existen diversos inconvenientes para la utilización de celulosa como refuerzo, ya que cuenta con una parte cristalina y una parte amorfa, la parte cristalina debe de estar aislada de la parte amorfa, para lograr un verdadero refuerzo, aunado a esto, la incorporación de la parte cristalina en una matriz generalmente implica problemas en el control del nivel de dispersión. Por otra parte, las nanofibrillas de celulosa o también llamadas Whiskers de celulosa, contienen nanocristales de celulosa.

Uno de los tratamientos aplicados para la obtención de celulosa, es la hidrólisis ácida, con la finalidad de eliminar regiones amorfas. Se han realizado trabajos, en los que se ha logrado separar con éxito la parte cristalina de la parte amorfa de la celulosa, utilizando ácido clorhídrico e hidrólisis con ácido sulfúrico (Bondeson y otros, 2006).

La fórmula general de la celulosa es $(C_6H_{10}O_5)_n$, considerando que el valor de las cadenas sean de un orden de n mayores a 200 unidades, cabe mencionar que la celulosa por lo general no se encuentra ramificada.

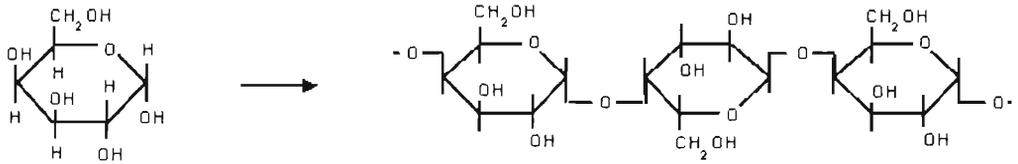


Figura 1. Estructura estequiométrica de la celulosa.

A nivel químico, la celulosa es un polímero lineal disperso, conformado por miles de partes de glucosa. La unidad repetitiva de la celulosa, es la celobiosa, que consta de un par de residuos de glucosa. Cada unidad de residuos de glucosa, contiene tres grupos hidroxilos libres, estos grupos y su capacidad de enlace de hidrógeno, tienen una influencia directa en la parte cristalina y son responsables de las propiedades físicas de celulosa. Las interacciones intermoleculares de los grupos hidroxilo, forman filamentos de celulosa, los cuales forman microfibrillas, que a su vez están compuestas por regiones cristalinas y regiones amorfas (Herrera, 2010).

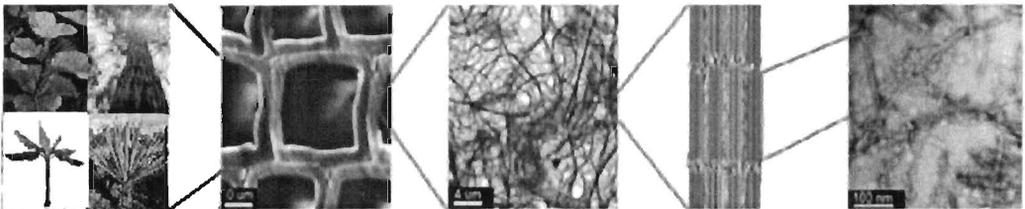


Figura 2. Fuentes de celulosa. De la izquierda a la derecha: diversas fuentes - paredes celulares - microfibras - fibras primarias con regiones amorfas y cristalinas.

1.2 Nanocelulosa (NC) de henequén

En la actualidad gran cantidad de investigadores, han centrado sus trabajos en el procesamiento de nanocompuestos (materiales con refuerzo nanométricos), con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas de un material, para esto se utilizan

nanocompuestos, dispersos lo mejor posible en una matriz. El refuerzo, se considera actualmente como una nanopartícula cuando al menos una de sus dimensiones es inferior a 100 nm. Actualmente existe una tendencia a obtener nanopartículas de fuentes biológicas como son: la celulosa, almidón, quitina, entre otros, debido a su bajo costo, poco abrasivo así como su alta disponibilidad y diversidad en materia prima.

El uso de nanocelulosa (NC) como refuerzo, se debe a los nanocristales contenidos en la fase cristalina del polímero, aunque de igual manera pueden presentar algunas desventajas, por ejemplo, la alta absorción de humedad, la incompatibilidad con la mayoría de las matrices poliméricas, y limitación en la temperatura de procesamiento (Siqueira y otros, 2009).

Dos métodos principales son usados para generar fibrillas y agregados de celulosa. El primero de ellos, es químico y el segundo es el mecánico. El método químico consiste, principalmente en una hidrólisis ácida, la cual remueve las regiones amorfas de la fibra de celulosa y produce fibrillas de tamaño nanométrico. Muchas fuentes han sido usadas para el aislamiento de fibrillas por métodos químicos, como fibras de madera, animales marinos, remolacha, papas, fibras naturales como la de henequén, fibra Sisal, entre otras. El segundo método de obtención es el mecánico, el cual incluye altas presiones, un tratamiento de molido y un tratamiento homogenizador de alta presión.

El tratamiento apropiado de celulosa microcristalina con ácido sulfúrico no sólo aísla los whiskers de celulosa, sino también carga negativamente la superficie, dando como resultado una esterificación de grupos hidroxilo por iones sulfato, formando una suspensión en forma de un sistema coloidal estable (Bolio, 2011).

1.3 Acido poliláctico

El descubrimiento del ácido láctico en términos químicos fue en el año de 1780, por Carl Scheele, por lo que éste compuesto es una de las más antiguas sustancias orgánicas conocidas. El ácido láctico puede ser fabricado por vía química a pequeña

escala, generalmente es obtenido por rutas bioquímicas que son tal vez las más importantes.

Este compuesto forma parte de una gran variedad de productos que son empleados como aditivos alimentarios, solventes, cosméticos y también en el área médica. La ruta bioquímica de producción del ácido láctico se realiza generalmente a través de la fermentación microbiana de azúcares, tales como glucosa o hexosa.

La lactida, es el dímero cíclico del ácido láctico que tiene como característica la producción de polímero de alto peso molecular. La ruta sintética para la fabricación de lactida fue descrita por Pelease (1845). En este procedimiento, una solución de ácido láctico es sometida a calentamiento a altas temperaturas para la eliminación de agua y así producir lactida. Este proceso ocurre en dos etapas. En la primera etapa, se obtienen oligómeros de poli (ácido láctico) y en la segunda se realiza la depolimerización a altas temperaturas y presión reducida del oligómero de poli (ácido láctico) para producir la lactida.

El poli (ácido láctico) es considerado el policondensado del ácido láctico, que pertenece a la clase de los α -hidroxi-ácidos. El ácido láctico es una molécula bifuncional, posee las funciones de ácido carboxílico y alcohol, el cual puede ser convertido en polímero por diferentes vías de polimerización. La vía más sencilla es la policondensación. Sin embargo, por esta ruta se obtienen productos de bajo peso molecular. Para obtener un alto grado de polimerización se debe usar como monómero de partida el dímero cíclico del ácido láctico, denominado lactida mediante la ruta de polimerización por apertura de anillo.

La ventaja de esta clase de polímeros es que los monómeros usados (ácido láctico y lactida), como punto de partida para su producción son asequibles químicamente. Existen una gran variedad de rutas químicas que pueden ser usadas para la obtención de ácido láctico y, a través de diferentes técnicas, puede ser convertido en lactida con altos rendimientos.

Al PLA se le ha encontrado numerosas aplicaciones en el sector médico, farmacéutico y empaques de alimentos. Las propiedades físicas de éste, como punto de fusión, cristalinidad, temperatura de transición vítrea y resistencia a la tensión se ven afectadas por la estructura polimérica y su peso molecular. Como ocurre en la mayoría de los poliésteres alifáticos, los ligandos ésteres de la cadena principal del polímero son hidrolíticamente inestables. Esta característica en el pasado representaba una desventaja, dado que se buscaban materiales químicamente estables. Sin embargo, el desarrollo de dispositivos médicos temporales generó un espacio para esta clase de polímeros. El ácido láctico presenta dos formas estereoisómeras, L o D-ácido láctico (Ospina, 2011).

1.3.1 Síntesis del poli (ácido láctico)

La polimerización de PLA se ha llevado a cabo por diferentes procesos. La ruta más simple es la policondensación del ácido láctico con la cual se obtiene un polímero con bajo peso molecular. Para obtener un PLA con un alto peso molécula, se utiliza la polimerización por apertura de anillo (ROMP), del dímero cíclico de ácido láctico llamado lactida. Para este tipo de ruta se requiere la presencia de un iniciador y/o catalizador.

Los catalizadores y/o iniciadores usados principalmente son los ácidos y bases de Lewis, como algunos compuestos organometálicos y diferentes sales de metales. Sin embargo, los compuestos organometálicos son los más efectivos en la síntesis de PLA de alto peso molecular, particularmente óxidos, carboxilatos y alcóxidos.

El catalizador y/o iniciador estándar para la síntesis de PLA es el 2-etilhexanoato de estaño, es usualmente preferido dado que brinda alta conversión y elevados pesos moleculares, aunque existe una larga lista de catalizadores que han sido estudiados para la ROP de lactida y han reportado excelentes resultados (Ospina, 2011; Bolio, 2011).

1.3.2 Propiedades del poli (ácido láctico)

Al igual que muchos de los polímeros, las propiedades físicas del PLA dependen de una serie de factores. La más importante de ellas es la composición estereoquímica de la

cadena del polímero, que puede ser controlada por la polimerización de los diferentes isómeros que posee, tales como L ó D. La relación de sus estereoisómeros influye directamente en la cinética de cristalización, las propiedades mecánicas y las condiciones de procesamiento. En forma particular la estereoisomería tiene un efecto muy importante en el comportamiento cristalino del PLA. Si se usan diferentes cantidades de los estereoisómeros de la láctida, se puede obtener PLA semicristalino o amorfo.

El PLA semicristalino se forma por el arreglo sindiotáctico que se obtiene de la polimerización de L-láctida o D-láctida. La polimerización del meso-monómero produce un arreglo atáctico en la cadena del PLA lo cual interrumpe la estereoregularidad del polímero e inhibe la cristalización, lo que resulta en un polímero amorfo (PDLLA).

La composición estereoquímica del PLA también determina la temperatura de fusión, la velocidad de cristalización y el grado de cristalización. Por ejemplo, el PLA producido a partir de L-láctida (PLLA) tiene una temperatura de fusión de aproximadamente 175°C y una temperatura de transición vítrea de 60-65°C. Por otra parte el PDLLA, tiene una temperatura de transición vítrea de 55-60°C. La copolimerización de L-láctida con meso-láctida o D-láctida produce polímeros con temperaturas de fusión alrededor de 130°C. Esto se debe a que la adición de meso-láctida o D-láctida altera el orden de apilamiento de las cadenas de L-láctida, y también reduce el nivel de cristalinidad y la velocidad de cristalización, pero no afecta significativamente la temperatura de transición vítrea. Un fenómeno interesante que se encuentra en las mezclas equimolares de poli (L-láctida) PLLA y poli (D-láctida) (PDLA), es la formación de un estereocomplejo con una estructura cristalina diferente a la de cada homopolímero y una temperatura de fusión de 230°C, que es de aproximadamente 50°C más alta que cualquiera de los homopolímeros.

La distribución estereoquímica del PLA, junto con su orientación cristalina y el peso molecular, también afecta las propiedades mecánicas y la velocidad de degradación del polímero. El PLLA, debido a su estereoregularidad, tiene alta resistencia a la tensión

(50-70MPa), baja elongación y un alto módulo de Young. Por tanto, ha sido considerado un biomaterial ideal para aplicaciones sujetas a carga, tales como dispositivos de fijación ósea entre otras. Por otra parte, el PDLLA, por su naturaleza amorfa tiene una resistencia a la tensión (40-45MPa) mucho menor en comparación con la del PLLA. Este polímero pierde su resistencia mecánica en un plazo de 1-2 meses cuando es hidrolizado, y sufre una pérdida de masa total entre 12-16 meses. El PDLLA es un polímero de baja resistencia mecánica y con una velocidad de degradación más rápida (6-24 meses) en comparación con la del PLLA (Ospina, 2011).

1.3.3 Ventajas y limitaciones del poli (ácido láctico)

Entre las ventajas que tiene el PLA es ser biológico, ya que al ser derivado de fuentes renovables (por ejemplo, maíz, trigo o arroz), el PLA es biodegradable y reciclable. Su producción consume dióxido de carbono.

El aspecto más atractivo del PLA, es su biocompatibilidad, ya que no produce efectos tóxicos o cancerígenos en los tejidos locales, y los productos de degradación del PLA no son tóxicos. La Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA por sus siglas en inglés) ha aprobado al PLA para ser utilizado en contacto directo con fluidos biológicos. El PLA tiene mejor proceso térmico que otros biopolímeros, como los poli(hidrixialcanoatos), poli(etilenglicol), poli(caprolactona), etc. Éste puede ser procesado por inyección, extrusión, soplado, termoformado, hilado de fibras, y formación de películas. Además que su producción, ahorra energía El PLA requiere de 25 a 55% menos energía para producción que los polímeros derivados del petróleo.

Las limitaciones del PLA, radican en su tasa de degradación, ya que no puede satisfacer una amplia gama de aplicaciones con requerimientos específicos. También se tiene que el PLA es relativamente hidrofóbico, con un ángulo de contacto estático con el agua de 80°, esto resulta en una baja afinidad celular. Además no posee ningún grupo funcional que pueda ser atacado por moléculas biológicamente activas. Por ende, en términos de

aplicaciones biomédicas, estos factores son unas limitantes muy importantes para su uso (Ospina, 2011).

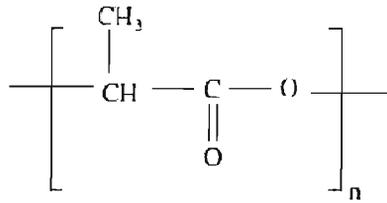


Figura 3. Estructura estequiométrica del ácido poliláctico (Ospina, 2011).

1.4 Técnica de electrohilado

Esta técnica está basada en la aplicación de fuerzas electrostáticas para generar fibras poliméricas. Al aplicar un campo electrostático de alto voltaje, las gotas de polímero son sometidas a inestabilidad, una vez superada la tensión superficial de la gota de solución, esta crea un chorro polimérico, la cual forma fibras. Una serie de parámetros deben ser optimizados previamente, para poder generar dichas fibras, entre los cuales se encuentran, la distancia entre la aguja y el colector, el voltaje aplicado, el flujo de solución polimérica, humedad del ambiente, entre otros.

En trabajos recientes se ha estudiado con mayor profundidad las variables del proceso, lo cual ha dado como resultado, la elaboración de nanofibras de diámetros en el rango de 100 nm a 500 nm. La posibilidad de fabricación de nanofibras, ha causado un resurgimiento del interés en el proceso de electrohilado, debido a las aplicaciones potenciales de las mismas, como son: filtración, manufactura de textiles y materiales biológicos, así como su uso en andamios para crecimiento de tejidos, y la encapsulación y liberación de medicamentos.

El equipo típico de electrohilado consiste en un tubo capilar o aguja, a través del cual el polímero en solución es sometido a un campo de alto voltaje, con polaridad positiva

suministrado por una fuente de voltaje, cuenta con un colector, conectado a tierra, el cual está hecho de un material conductor (Figura 4).

Por medio de una bomba inyectora la solución polimérica se hace pasar a través del tubo capilar, formando una gota colgante del polímero en la punta de la aguja, en la cual se conecta un electrodo, que induce una carga eléctrica, por medio de una fuente de voltaje, esta transmite una carga a la superficie del líquido, la carga eléctrica produce una fuerza directamente opuesta a la tensión superficial, ya que la intensidad del campo eléctrico aumenta, la superficie semiesférica de la solución en la punta del tubo capilar se alarga, hasta formar una superficie llamada cono de Taylor, cuando el campo eléctrico alcanza un valor crítico, la fuerza eléctrica repulsiva alcanza un valor superior al de la tensión superficial, que es cuando el chorro (puede ser controlado por medio del campo eléctrico) sale de la punta del cono de Taylor (Figura 5), y al viajar el chorro por el aire, el solvente es evaporado dejando como residuo una fibra de polímero, el cual se deposita al azar en una pantalla de metal.

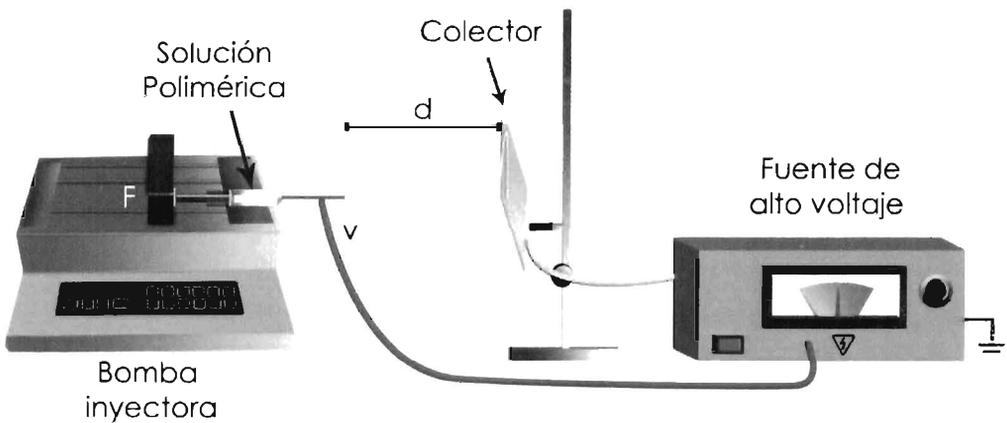


Figura 4. Sistema de electrohilado (Nájera, 2010).

La fibra obtenida por medio de la técnica de electrohilado, es continua formando una especie de tela no tejida, y tiene radio aproximado de entre 0.05 a 5 micrómetros, lo cual lo hace tener una gran superficie de contacto, debido a esta característica, tiene usos potenciales como membrana de separación y materiales de curación, con el

proceso de electrohilado se pueden producir fibras de diferentes diámetros y longitudes (Ospina, 2011).

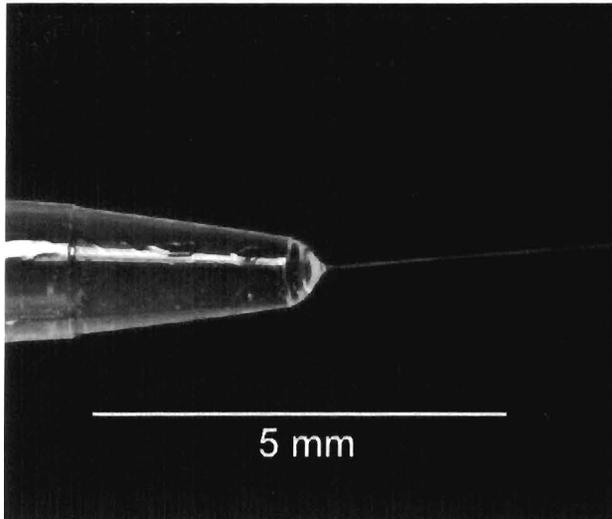


Figura 5. Menisco de alcohol polivinílico en solución acuosa, mostrando el cono de Taylor en la producción de la fibra por la técnica de electrohilado (Nájera, 2010).

Las pantallas de colección de fibras utilizadas en el electrohilado, tienen diferentes geometrías entre las cuales se encuentran, las pantallas planas (rectangulares o cuadradas), cilíndricas, en forma de anillo (que se utilizan para andamios de crecimiento), pero el tipo de pantalla curva, es la que ha tenido mayor eficiencia en la colección de fibras, de acuerdo a la aplicación en que se necesiten fibras electrohiladas, será la geometría de pantalla que se utiliza (Doshi y Reneker, 1995)

Dependiendo de la aplicación, pueden ser utilizadas diversas configuraciones de colectores, incluyendo una placa fija, un carrete con movimiento, y disolventes como el agua, alcohol ó en cualquier otro tipo. Normalmente, el uso de un colector fijo resultará en la formación de una capa de fibras orientadas al azar. Un carrete con rotación puede ser usado para generar capas con fibras alineadas, variando la velocidad de rotación, se puede determinar el grado de anisotropía en las fibras. Además, Liu y Hsieh (2002), encontraron que tanto la conductividad y la porosidad del colector desempeña un papel importante en la determinación de la densidad de embalaje de las fibras conseguidas. Los autores encontraron que los colectores no conductores, tienen una estructura más

porosa. Su hipótesis es que los colectores conductores son capaces de disipar la carga residual de las fibras, mientras que los colectores no conductores carecen de esta habilidad que causa que las fibras recogidas se repelan entre sí, lo que disminuye la densidad de empaquetamiento. Por lo que concluyeron que los colectores más porosos resultan con una baja densidad de embalaje de las fibras. Por otra parte, la geometría del colector puede ser seleccionado en función de la forma que se solicite, como en forma de hoja o una construcción tubular, etc. Por ejemplo, una malla de cobre de dos dimensiones puede ser utilizada para formar una hoja, mientras que un carrete giratorio puede usarse para formar un andamio tubular. Esta facilidad de uso y adaptabilidad es una de las razones principales de la nueva popularidad de electrohilado (Nájera, 2010).

1.4.1 Variables que interviene en el proceso de electrohilado

Hay que considerar varios factores que pueden afectar el proceso de electrohilado como son: las propiedades de la solución (viscosidad, tensión superficial, conductividad), así como también parámetros del equipo (potencial eléctrico, distancia entre la punta y el colector, flujo del polímero), y las condiciones ambientales (humedad y temperatura) (Nájera, 2010).

1.4.2 Voltaje aplicado

La intensidad del campo eléctrico aplicado controla la formación de fibras con diámetros de varias micras ó decenas de nanómetros. En trabajos previos, los aumentos de voltaje aplicado alteran la forma de la superficie, en la que el cono de Taylor y el chorro de fibra se forman. Si el voltaje aplicado es bajo, el cono forma en la punta de la gota una pendiente, sin embargo, conforme el voltaje aplicado se incrementa, el volumen de la caída disminuye hasta que el cono de Taylor se forma en la punta del capilar, esto se asocia con un aumento de los defectos entre las fibras producidas por electrohilado (Figura 6).

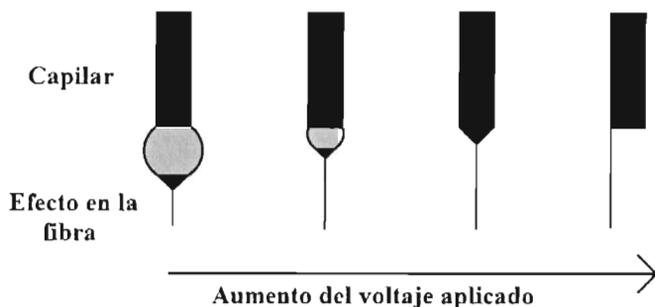


Figura 6. Comportamiento en la formación del cono de Taylor conforme el aumento de voltaje aplicado. (Nájera, 2010).

Deitzel y Meechaisue (2001), examinaron el efecto de variar la fuerza de campo eléctrico aplicado de 10 a 25 kV, a 10 cm de distancia entre la aguja y la placa colectora, en dos soluciones de poli (DTE carbonato) con concentraciones de 15 y 20% (p/v). Para la solución de 15% (p / v) de poli (DTE carbonato), los autores observaron principalmente fibras con aglomerados, cuando la fuerza del campo eléctrico, aplicado fue inferior a 20 kV, mientras que en su mayoría las fibras lisas, se obtuvieron por encima de esta intensidad de campo. El aumento en la intensidad del campo eléctrico de 10 a 15 kV a 10 cm, mostró una disminución de la densidad del aglomerado, al tiempo que aumenta la intensidad de campo desde 20 hasta 25 kV a 10 cm, aumento el diámetro de la fibra media de 1.9 a 2.2 mm. Los autores atribuyen el aumento de diámetro de la fibra, al aumento de la fuerza electrostática. Para la solución de 20% (p/v) de poli (DTE carbonato) se obtuvieron fibras uniformes en todas las intensidades de campo eléctrico.

Además, el diámetro promedio de las fibras fue aproximadamente de 2.5 mm a 10 kV y a una distancia entre la aguja y la placa colectora de 10 cm, y un diámetro de alrededor de 5.4 mm a 25 kV con la misma distancia, mientras que la densidad de las fibras disminuyó en este mismo rango. Basándonos en el reporte de Deitzel y Meechaisue, es evidente que hay un rango óptimo de intensidad en el voltaje aplicado para una solución polimérica, ya sea demasiado débil o demasiado fuerte el voltaje aplicado, dará lugar a la formación de fibras con distinta calidad (Nájera, 2010).

1.4.3 Velocidad de flujo

La velocidad de flujo de la solución polimérica también tiene un impacto en el tamaño de las fibras y además, puede influir en la porosidad de las fibras, así como su forma.

Como resultado de su trabajo, Taylor (1969) en su trabajo reporta que la forma de cono en la punta del capilar, no se puede mantener si el flujo de solución polimérica a través de los capilares es insuficiente para reemplazar la solución expulsada en el chorro de fibra.

El diámetro de las fibras y aumento del tamaño de los poros, incrementa al aumentar la velocidad de flujo. Además, al utilizar altas velocidades de flujo, se observaron importantes cantidades de aglomerados, debido a la incapacidad de las fibras para secarse completamente antes de llegar al colector (no se lograba evaporar todo el solvente). El no secarse por completo las fibras, conduce a la formación de fibras con morfología similar a listones planos, en comparación con las fibras con una morfología cilíndrica.

1.4.4 Distancia entre la aguja y el colector

La distancia entre la punta del capilar o aguja y el colector, juega un papel mucho más pequeño, también puede influir en el tamaño de la fibra por 1 y 2 órdenes de magnitud. Además, de acuerdo a la distancia se puede tener como resultado final, un electrohilado de una sola fibra o eléctrospray (la fibra se subdivide en pequeñas fibras rociadas a la vez). Doshi y Reneker encontraron que el diámetro de la fibra disminuyó con distancias cada vez mayor del cono de Taylor.

En otro estudio, Jaeger y otros (1998), estudiaron la producción de fibras de PEO en solución de agua y reportaron que el diámetro de las fibras estaba en función de la distancia desde el cono de Taylor. Ellos encontraron que el diámetro del chorro de las fibras disminuyó aproximadamente de 19 a 9 mm, después de recorrer distancias de 1 y 3.5 cm, respectivamente. Además, fueron capaces de darse cuenta que la obtención de

una morfología con aglomerados en las fibras de poliestireno, se debía a la corta distancia entre la punta del capilar y el colector, que puede ser atribuida a la evaporación incompleta del solvente en la fibra polimérica antes de llegar al colector (Nájera, 2010).

1.4.5 Variables de la solución polimérica

Además de los parámetros de procesamiento, hay una serie de variables de la solución polimérica que desempeñan un papel importante en la formación y la estructura de las fibras. En orden relativo de importancia en el proceso de electrohilado está la concentración de la solución polimérica, la volatilidad de solvente y la conductividad del solvente. Si bien un número de relaciones generales entre los parámetros de proceso y morfología de las fibras se pueden sacar (ver tabla 1), es importante darse cuenta de que la relación exacta será diferente para cada polímero y solvente utilizado en el sistema.

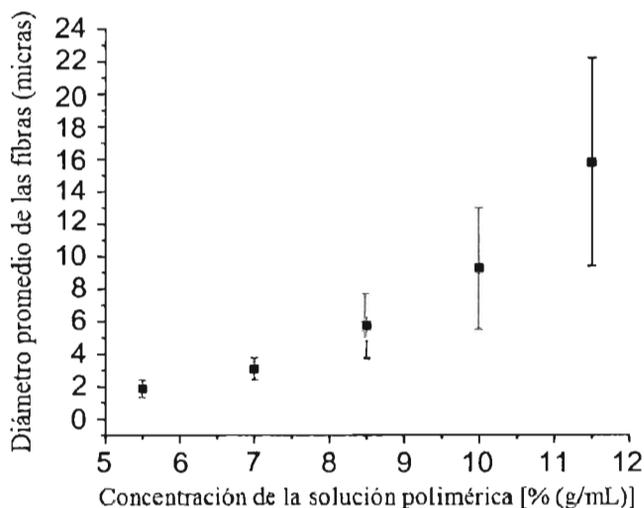
Variables	Efecto de la morfología de la fibra
Voltaje aplicado ↑	El diámetro de la fibra ↓ inicialmente, para después aumentar (no es monótona).
Velocidad de flujo ↑	Diámetro de la fibra ↑ (si el flujo es demasiado alto se forman aglomerados).
Distancia entre aguja y colector ↑	Diámetro de las fibras ↓ (si la distancia es demasiado corta se forman aglomerados).
Concentración de la solución Polimérica (Viscosidad) ↑	Diámetro de la fibra ↑ (dentro del rango óptimo).
Conductividad de la solución polimérica ↑	Diámetro de la fibra ↓ (distribución de diámetro amplio).
Volatilidad del solvente ↑	Las fibras presentan una microtextura (se muestran poros en la superficie, aumentando el área superficial).

Tabla 1. Efecto que producen las variables de electrohilado en la morfología de las fibras (↑alto, ↓bajo) (Nájera, 2010).

Dependiendo de una serie de variables de la solución se obtendrán diferentes resultados. Por lo tanto, es difícil dar relaciones cuantitativas que se pueden aplicar en una amplia gama de polímeros y sistemas de solventes. Aclarado esto, hay tendencias generales que son útiles para determinar las condiciones óptimas para un determinado sistema.

1.4.6 Concentración de la solución polimérica

La concentración de la solución polimérica influye tanto en la viscosidad como en la tensión superficial de la solución, las cuales son variables muy importantes en el proceso de electrohilado. Si la solución está demasiado diluida, entonces la fibra polimérica se divide en gotas antes de llegar al colector, debido a los efectos de la tensión superficial. Sin embargo, si la solución es muy concentrada, las fibras no se pueden formar debido a su alta viscosidad, lo que hace difícil controlar la velocidad de flujo. En muchos experimentos se ha demostrado que dentro del rango óptimo de concentración de la solución polimérica aumenta el diámetro de la fibra conforme aumenta la concentración de la solución polimérica (Gráfica 1). Megelski y colaboradores (2002), reportaron que al aumentar la concentración de poliestireno en THF el diámetro de la fibra aumenta y la distribución de los tamaños de poros disminuye (Travis y otros, 2008).



Gráfica 1. Efecto del aumento de la concentración de la solución polimérica sobre los diámetros de las fibras (Travis y otros, 2008).

1.4.6.1 Volatilidad del solvente

La elección del solvente también es crítica en cuanto a si las fibras son capaces de formarse, además que influye en la porosidad de las fibras. Para que la evaporación del solvente sea suficiente, para producir fibras entre la punta del capilar y el colector, esté debe ser volátil. A medida que el chorro de la solución polimérica viaja hacia el colector ocurre una separación de fases, esto sucede antes de que las fibras poliméricas se depositen en el colector.

Soluciones más volátiles han demostrado una alta densidad de poros, lo que provoca aumento en la superficie de la fibra de un 20 a 40% (dependiendo del diámetro de las fibras), mientras que las soluciones menos volátiles, mostraron una pérdida casi completa de la microtextura con la formación de fibras lisas. Para solventes muy volátiles, la región adyacente a la superficie de la fibra puede ser saturada con el disolvente en la fase en la que se está evaporando. Esto puede obstaculizar la formación de superficie, que a su vez conduce al desarrollo de una morfología de superficie porosa (Travis y otros, 2008).

1.4.6.2 Conductividad

La conductividad de la solución polimérica, juega un papel medio, ya que puede influir en el tamaño de las fibras de 1 a 2 órdenes de magnitud. Las soluciones poliméricas con alta conductividad, tendrán una capacidad de carga mayor que las soluciones de baja conductividad. Así, las soluciones poliméricas altamente conductoras serán sometidas a una mayor fuerza de tracción en la presencia de un campo eléctrico, que las soluciones de baja conductividad.

Baumgarten en 1971, fue capaz de demostrar que el radio del chorro de la solución polimérica es inversamente proporcional a la raíz cúbica de la conductividad de la solución. Hayati y otros (1987), demostraron que las soluciones con alta conductividad eran extremadamente inestables en presencia de campos eléctricos fuertes, lo que condujo a una amplia distribución de diámetro en las fibras (Travis y otros, 2008).

1.4.7 Tipos de sistemas en el proceso

Además de ajustar las variables de la solución y del proceso de electrohilado, el tipo de proceso de electrohilado puede influir mucho en el producto resultante. Los procesos de electrohilado pueden clasificarse según la configuración de la punta (sola, sola en emulsión, lado a lado y coaxial).

Dependiendo de la aplicación, una serie de configuraciones de agujas se han empleado. La configuración más simple y común es la de una aguja (simple). En esta configuración, la solución polimérica pasa a través de un capilar simple (como el que se muestra en la Figura 7). Esta configuración es muy versátil y se ha utilizado en el caso de soluciones de un solo polímero, así como para mezclas de polímeros solubles en un disolvente común.

Las mezclas de polímeros trabajadas con la técnica de electrohilado con una sola aguja, son a menudo deseables, para lograr una combinación de propiedades, en otros casos, no es posible utilizar una sola aguja, si los polímeros de interés no son solubles en un disolvente común. Por lo tanto, puede ser necesario utilizar una configuración lado a lado. En esta configuración dos soluciones poliméricas por separado, pasan a través de dos diferentes agujas, que son fijadas de lado a lado (Figura 7A).

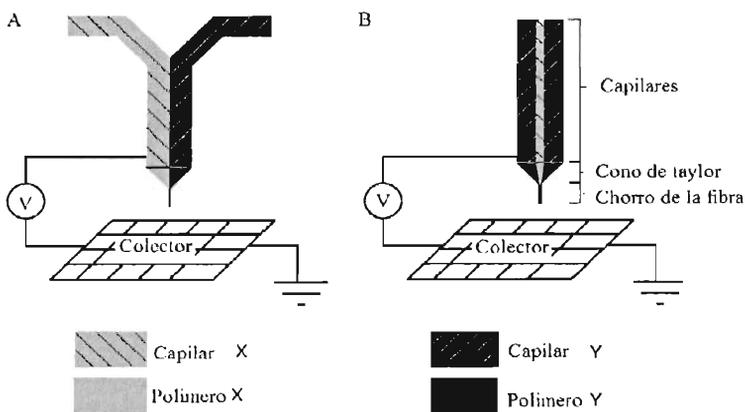


Figura 7. (A) Esquema de configuración de aguja lado a lado y (B) esquema de configuración de las agujas coaxiales (Nájera, 2010).

Otra configuración del electrohilado, es un arreglo coaxial, el cual permite trabajar con dos soluciones poliméricas diferentes simultáneamente (Figura 7B). En esta configuración dos soluciones poliméricas por separado pasan a través de dos agujas diferentes, que son coaxiales con una aguja de diámetro más pequeño dentro de otra aguja de mayor diámetro. Esta técnica ha recibido un gran interés en los últimos tiempos debido a su potencial uso en aplicaciones de administración de fármacos.

Utilizando esta configuración coaxial se conduce a lo que se conoce como morfología núcleo-coraza. Gracias a esta técnica, se han logrado trabajos de encapsulación de células vivas con éxito (no mostraron diferencias observables en la morfología celular o la tasa de crecimiento durante 6 días), dentro de fibras de poli (dimetilsiloxano) (PDMS).

Otra aplicación que se le ha dado a esta técnica, es en la administración de fármacos, Zhang y Oh (2005) encapsularon una proteína, isocianato conjugado con albúmina de suero bovino junto con poli (etilenglicol) (PEG) en poli (ε-caprolactona) (PCL), en el cual las fibras fueron obtenidas por medio de un sistema coaxial de núcleo-coraza (Travis y otros, 2008).

1.4.8 Parámetros ambientales

El efecto de las condiciones ambientales en la solución del polímero y por ende en el proceso de electrohilado, se ha investigado grandemente, ya que influye en la morfología y el diámetro de la fibra. Algunos parámetros importantes son: la temperatura, humedad, presión atmosférica, entre otros (Nájera, 2010).

1.4.8.1 Temperatura

La temperatura ambiente, influye en la velocidad de evaporación del disolvente y la viscosidad de la solución. Con el aumento de la temperatura se logran producir fibras más finas, esto se debe a que, con una viscosidad inferior a las fuerzas de coulomb la fibra adquiere un mayor potencial de estiramiento, mientras que la tasa de evaporación

inferior del disolvente, permite que el chorro pueda ser estirado sobre un período de tiempo más largo.

1.4.8.2 **Humedad**

La humedad, por encima de un cierto nivel, causa poros en la superficie o interior de las fibras. El tamaño de los poros en las fibras, es proporcional al aumento de humedad del ambiente. La formación de poros en presencia de alta humedad, se atribuye a la condensación de agua en la superficie de las fibras o la formación de gotas de agua dentro de las fibras. Como en el caso de la mayoría de los parámetros discutidos anteriormente, el efecto de la humedad en los cambios de morfología de la fibra, depende del sistema disolvente-polímero (Kurban, 2011).

Por ejemplo, los poros causados por la humedad, pueden ser más frecuentes en algunas fibras poliméricas que en otras fibras electrohiladas, cuando existe un ambiente con más de 30% de humedad relativa. En el caso de polisulfona (PSU) disuelto en tetrahidrofurano (THF), la humedad máxima para la formación de fibra lisa es 50%. Por otro lado, una humedad muy baja puede ayudar a la rápida evaporación de un disolvente muy volátil, como la presión parcial se reduce, provocando que el chorro de polímero se seque demasiado rápido, sin suficiente estiramiento para formar fibras finas. En este caso la punta de la boquilla también puede obstruirse. Por lo tanto, la humedad de la atmósfera circundante tiene que ser ajustada de acuerdo con el disolvente escogido, para obtener fibras lisas y no porosas (Kurban, 2011).

1.5 **Propiedades de las fibras**

La capacidad de ajustar el tamaño de la fibra es uno de los puntos importantes de la técnica de electrohilado puesto que las fibras con diámetros en el rango de nanómetros se asemejan mucho a la escala de tamaños de las proteínas fibrosas que se encuentran en la matriz natural extracelular (ECM, por sus siglas en inglés), como el colágeno. Los tejidos fibrosos o bien las nanofibras tienen mayor área superficial disponible para interactuar con las células, que los hacen ideales para la adhesión celular. Además, la porosidad de las fibras producidas por electrohilado facilita el transporte de nutrientes.

Para diseñar nanofibras o más bien cambiar el tamaño de ellas, hay una serie de propiedades físicas que deben ser optimizadas como son: la distancia de la punta al colector, el voltaje aplicado, la velocidad de flujo, la densidad de la solución entre otros, ya que estos desempeñan un papel crítico, en áreas como lo es la aplicación de administración de medicamentos. Esto incluye el desarrollo de las estructuras con morfología núcleo-coraza, para que potencialmente puedan actuar como depósitos de fármacos, con la capacidad de controlar la liberación inicial, así como proporcionar una liberación sostenida. Las nanofibras tienen el potencial para superar las limitaciones de transferencia de masa, vistas en otros sistemas de polímeros con aplicación en la entrega de fármacos, debido a su alta relación entre superficie-volumen. También, los sistemas de nanofibras pueden permitir una mayor carga de fármaco en comparación con otras técnicas similares. Además de estas propiedades físicas y químicas (incluyendo el tipo de degradación) las propiedades mecánicas también deben tenerse en cuenta al tratar de optimizar el proceso de electrohilado.

1.6 Técnicas de caracterización

1.6.1 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

La radiación infrarroja fue descubierta en 1800 por el señor William Hersheld. Pero la investigación de la absorción infrarroja de materiales empezó en 1900, siendo hasta a finales de la segunda guerra mundial cuando se construyó el primer espectrómetro de infrarrojo. La espectroscopía de infrarrojo es probablemente el método más extensamente estudiado para la investigación de estructuras de polímeros y el análisis de grupos funcionales.

Esta espectroscopía se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja, cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una manera determinada debido a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

La espectroscopía de infrarrojo puede ser usada para estudiar muestras en estado gaseoso, líquido y sólido dependiendo de los tipos de accesorios empleados. Actualmente existen una multitud de accesorios para la espectroscopía de IR que han logrado extender notablemente el campo de actuación (Ospina, 2011).

1.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

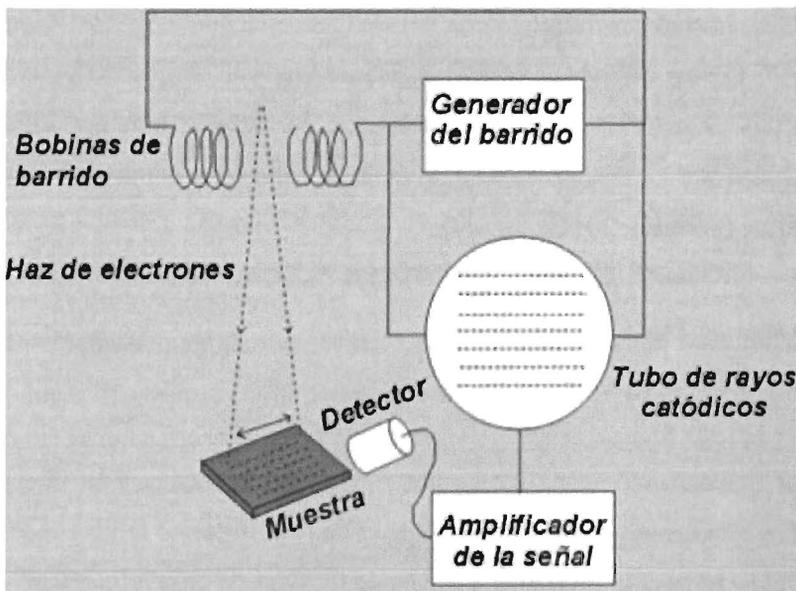


Figura 8. Esquema general de las partes de un microscopio electrónico de barrido (Ospina, 2011).

En 1938 Ardenne Von M. construye el primer microscopio electrónico de barrido, cuyo principio se basa en un haz de electrones que focaliza, y rastrea la superficie del espécimen de tal manera que los electrones no atraviesan la muestra, sino que son absorbidos por la superficie de la misma, produciendo una emisión secundaria de

electrones que son captados por un sistema integrador y transductor de imagen, para hacerla observable en un monitor similar a los empleados en la televisión convencional. Las partes esenciales del microscopio electrónico de barrido se muestran en la Figura 8. El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies (Ospina, 2011).

1.6.3 Caracterización mecánica

Las características más importantes de los materiales en general, son aquellas relacionadas con su uso final. La mecánica de materiales es una rama de la mecánica que estudia las relaciones entre las cargas externas aplicadas a un cuerpo deformable y la intensidad de las fuerzas internas que actúan dentro del cuerpo. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a la respuesta de un cuerpo cuando se le somete a una fuerza externa, la cual genera relaciones del tipo tensorial con la deformación que sufre este material. De los diferentes ensayos existentes, el más empleado es el ensayo de tensión en una dimensión, el cual se evalúan las propiedades más importantes, como son, la resistencia a la tensión, el módulo de elasticidad y el porcentaje de elongación (Ospina, 2011; Montaña, 2011).

1.6.3.1 Ensayo de Tensión

Hasta ahora, no hay métodos específicos que hayan sido estandarizados para analizar las propiedades mecánicas de nanofibras (unitarias), esto es debido a su dimensión muy pequeña. Por esta razón, las membranas hechas de nanofibras no tejidas se utilizan para realizar la caracterización mecánica a través de técnicas de ensayo convencionales, ver Figura 9, (Zizumbo, 2013; Herrera, 2010).

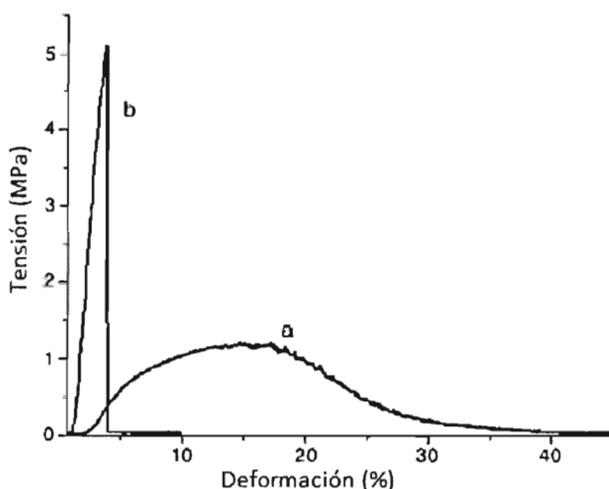


Figura 9. Curva tensión-deformación de una membrana hecha de Acetato de celulosa, obtenida por la técnica de electrohilado, (a) las nanofibras no tratadas (b) tratamiento térmico nanofibras (Herrera, 2010).

Este ensayo consiste en someter al material (moldeado en una forma estandarizada llamada probeta) a una velocidad de deformación constante, y medir la fuerza necesaria para cada deformación, esto se realiza generalmente hasta que el material se fractura. Finalmente, se obtiene una curva donde en el eje de las abscisas se muestra la deformación del material y en el eje de las ordenadas la tensión requerida.

Es importante señalar que, para no depender de las dimensiones particulares de cada probeta, en lugar de trabajar con la fuerza (F) se utiliza esfuerzo (σ , en ingles “stress”) se define como la fuerza aplicada dividida por el área transversal a la deformación (A):

$$\sigma = \frac{F}{A(t)}$$

Se utiliza el término A(t) para mostrar explícitamente la dependencia del área con la deformación que sufre el material, o que es lo mismo en este tipo de ensayo, con el tiempo de estiramiento. Generalmente es mucho más fácil trabajar sólo con el área inicial ya que así se evita medir constantemente las dimensiones de las probetas, y en ese caso al esfuerzo se le denomina nominal o de ingeniería. Con la deformación (ϵ , en ingles “strain”) sucede algo similar y se trabaja generalmente con la deformación nominal o de ingeniería.

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Un esquema de la máquina de ensayo de tracción se muestra en la Figura 10. La máquina de ensayo impone la deformación desplazando el cabezal móvil a una velocidad seleccionable. La celda de carga conectada a la mordaza fija entrega una señal que representa la carga aplicada, las máquinas poseen un plotter que gráfica en un eje el desplazamiento y en el otro eje la carga suministrada.

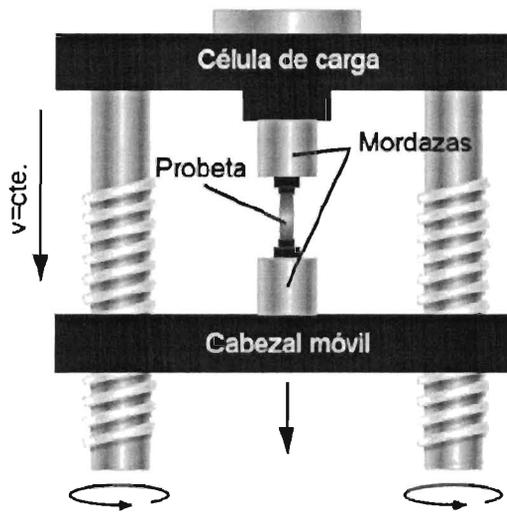


Figura 10. Máquina de ensayo de tensión (Ospina, 2011).

1.6.3.2 Resistencia

El esfuerzo obtenido de la fuerza más alta aplicada, es la resistencia a la tensión, que es el esfuerzo máximo sobre la curva esfuerzo-deformación ingenieril. En cierto momento una región se deforma más que otras y ocurre una reducción local de importancia en la sección recta. La resistencia a la tensión es el esfuerzo al cual se inicia un cuello de botella en la probeta o estricción en materiales dúctiles (Montaño, 2011).

1.6.3.3 Módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad o módulo de Young E , es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en su región elástica. Este módulo está íntimamente relacionado con la energía de enlace de los átomos. Una pendiente muy acentuada o abrupta en la gráfica fuerza-distancia en la zona de equilibrio indica que se requieren de grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Por tanto, el material tiene un módulo de elasticidad alto. Las fuerzas de enlace y el módulo de elasticidad, por lo general son mayores en materiales de punto de fusión alto. El módulo es una medida de la rigidez del material. Un material rígido, con un alto módulo de elasticidad, conserva su tamaño y forma, incluso al ser sometido a una carga en la región elástica. Las unidades de E están medidas en libras por pulgada cuadrada (psi) o en Pascales (Pa) (Montaño, 2011).

1.7 Prueba de Birrefringencia

Esta técnica, basa su principio en aplicación de una luz polarizada, a través de una solución (nanocelulosa en agua), con el fin de observar el fenómeno óptico, de birrefringencia.

La birrefringencia en la solución de NC, se produce por la formación de dominios alineados en la solución (los nanocristales contenidos en la NC, se tornan paralelos) en la dirección del flujo de agitación de la solución, creando con esto dicho fenómeno óptico.

Si una solución que contiene NC, presenta aglomeraciones o precipita, no será posible observar el fenómeno de birrefringencia de flujo durante la prueba. Por esta razón, esta prueba se utiliza para comprobar que la NC, se encuentra dispersa en la solución.

En la prueba de birrefringencia, la suspensión de celulosa con nanofibrillas se coloca entre dos filtros polarizadores, que se giran 90° el uno del otro, mientras la solución está siendo agitada. La luz polarizada que pasa a través de la solución es perturbada por la

misma; así, la luz puede atravesar el segundo filtro, como se muestra en la Figura 11. Se conoce como flujo birrefringente, el flujo de la suspensión, es la responsable de la birrefringencia producida (Herrera, 2010).

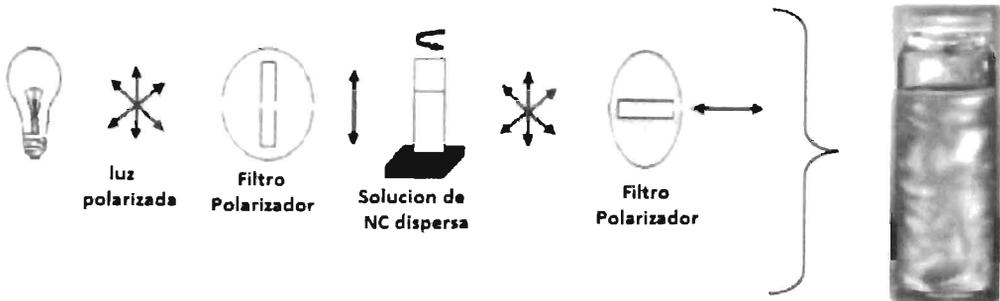


Figura 11. Flujo birrefringente, arreglo experimental y el patrón de luz resultante (Herrera, 2010).

1.8 MOTIVACIÓN

La investigación de los llamados materiales verdes, ha detonado un gran avance en la biomedicina, al mismo tiempo, se da un valor agregado al producto terminado. Sánchez-García y Lagaron, lograron obtener satisfactoriamente un material compuesto, a base de PLA y NC de henequén por medio de la técnica de casting.

En trabajos previos se ha logrado electrohilar el PLA, con buenos resultados en cuanto a sus propiedades mecánicas, así como también un alto grado de porosidad y la posibilidad de utilizar éste, como andamios de crecimiento celular.

Este trabajo basa su interés en mejorar las propiedades mecánicas del PLA con ayuda de un refuerzo a base de NC de henequén.

1.9 HIPÓTESIS

Utilizando la técnica de electrohilado es posible obtener una membrana no tejida a base de PLA con propiedades mecánicas mejoradas mediante la incorporando de nanofibras de celulosa.

1.10 OBJETIVOS

1.10.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del tipo de colector utilizado en las propiedades mecánicas de una membrana no tejida de PLA reforzado con NC obtenida por medio de la técnica de electrohilado.

1.10.2 Objetivos específicos

- Obtener y caracterizar nanofibras de celulosa de henequén mediante las diferentes técnicas, espectroscópica (FT-IR), ópticas (SEM, luz polarizada).
- Determinar los parámetros de la técnica de electrohilado que permitan obtener membranas fibrosas de tamaño nanométrico.
- Producir membranas fibrosas de tamaño nanométrico con un material compuesto a base de PLA y NC, utilizando dos diferentes tipos de colectores.
- Caracterizar las membranas del material compuesto, por medio de las diferentes técnicas como: espectroscópica (FT-IR), ópticas (SEM), mecánicas (tensión simple).

CAPÍTULO 2
MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

- Fibra de henequén, obtenida de una plantación henequenera de Izamal, Yucatán.
- Ácido Poliláctico (PLA), 2002D de NatureWorks.
- Triforuetanol Marca Sigma Aldrich.
- Ácido clorhídrico marca J.T Baker.
- Ácido Sulfúrico marca J.T Baker.
- Hipoclorito de sodio, marca Clorox comercial.
- Hidróxido de sodio, marca productos químicos Monterrey.
- Lecho de resina de intercambio iónico, marca Sigma Aldrich.
- Agua destilada.
- Agua destilada y desionizada.
- Agua purificada, marca Cristal.

2.2 Obtención de celulosa de henequén

Se utilizó una técnica desarrollada en el Centro de Investigación Científica de Yucatán, que consta de cuatro etapas: hidrólisis ácida, cloración, extracción alcalina y blanqueo.

Previo a estos cuatro pasos, las fibras de henequén fueron cortadas con ayuda de una guillotina en longitudes de 4-6 cm, luego fueron tratadas con una solución de NaOH al 10%, para un posterior secado al sol por 24 horas, con la finalidad de eliminar de ceras, pectinas y resinas contenidas en las fibras.

- Hidrólisis ácida, facilita el acceso de reactivos en las etapas subsecuentes. Las fibras de henequén se bañaron en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 0.4% por una hora, a una temperatura de 100°C ver Figura 12.



Figura 12. Hidrólisis ácida de fibras de henequén.

- Cloración, ayuda a la degradación de lignina y disminución de tamaño de cadena de celulosa. Las fibras de henequén, fueron sumergidas en una solución de NaClO al 3.5%, a temperatura ambiente por 2 horas con agitación constante, dicha solución alcanzo un pH 9, para un posterior lavado con agua destilada para neutralizar el pH, ver Figura 13.



Figura 13. Cloración de fibras de henequén.

- Extracción alcalina, sirve para solubilizar la hemicelulosa, y cambia en grado de cristalinidad y tamaño de la cadena de celulosa. Las fibras de henequén fueron tratadas con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 20% en agitación constante por una hora, seguido por un proceso de neutralizado de pH.
- Blanqueo: sirve para la eliminación de grupos cromofóricos y lignina residual. Se utilizó una solución de NaClO al 0.5 % para sumergir las fibras de henequén,

con agitación continua por una hora, luego se lavaron las fibras con agua purificada y se neutralizó el pH, por último el material se desmenuzó y se secó en un horno durante 24 horas a 60 °C, para finalmente pulverizar la celulosa, con ayuda de un molino Brabender, con una malla 0.67 mm (Canché, 2005; Bolio 2011), ver Figura 14.



Figura 14. Secado de celulosa de henequén.

2.3 Obtención de whiskers de nanocelulosa de henequén

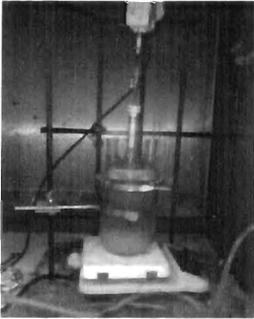
Para la obtención de whiskers de celulosa de henequén, se utilizó una hidrólisis ácida suave.

Se tomaron 10 g de celulosa de henequén y se depositaron en un reactor, se añadieron 350 ml de una solución 4 normal de HCl, y se agitó continuamente durante 3.5 horas a temperatura constante (80 °C), una vez enfriada esta solución, se le aplicaron lavados con agua desionizada, usando ciclos repetidos de centrifugación (3800 rpm a 4°C por 10 min), hasta alcanzar un pH 4, características necesarias para obtener un sobrenadante turbio, el cual fue colectado.

Se hidrolizaron 150 gr del sobrenadante colectado, para esto le añadieron lentamente 500 ml de ácido sulfúrico al 64%, y se aplicó un proceso de agitación ultrasónica por 30 minutos, con ayuda de una sonda ultrasónica. La suspensión fue diluida en agua purificada, en una proporción 1:10, con la finalidad de detener la reacción, y se aplicó

un nuevo proceso de centrifugado hasta alcanzar un pH 4, posteriormente se concentró la solución.

La solución fue puesta en un lecho de resina de intercambio iónico por 48 horas, para después ser purificada, con ayuda de papel filtro (Whatman 541), teniendo como resultado, una solución de whiskers de celulosa de henequén, la cual finalmente fue liofilizada (Bolio, 2011), ver Figura 15.



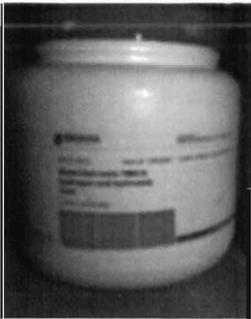
A)



B)



C)



D)



E)



F)

Figura 15. A) Celulosa + solución HCl, B) hidrólisis, C) concentración, D) lecho de resina de intercambio iónico, E) filtrado, F) NC liofilizada.

2.4 Preparación de solución para el electrohilado

2.4.1 Solución de PLA

Para obtener la solución de PLA, se utilizaron 13 gr de pellets del polímero, y se disolvieron en 100 ml de trifluoroetanol con agitación constante, por un periodo de 24 horas, a temperatura ambiente (Figura 16).



Figura 16. Preparación de solución de PLA.

2.4.2 Solución de PLA + diferentes porcentajes de NC de henequén

Una vez obtenida la solución de PLA, se tomaron 5ml, y se le agregaron, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 % de NC con respecto al peso de la solución (1ml de PLA en solución = 1.548g), la mezcla fue agitada mecánicamente por 3 horas y finalmente se sometió a un baño ultrasónico por 1 hora.

2.5 Parámetros para el proceso de electrohilado de las membranas

Las nanofibras se obtuvieron mediante un equipo de electrohilado (Figura 17), utilizando dos configuraciones, la primera utilizando una sola una aguja (Figura 18) y la segunda utilizando agujas coaxiales (Figura 19), todos los procedimientos se realizaron a temperatura ambiente.

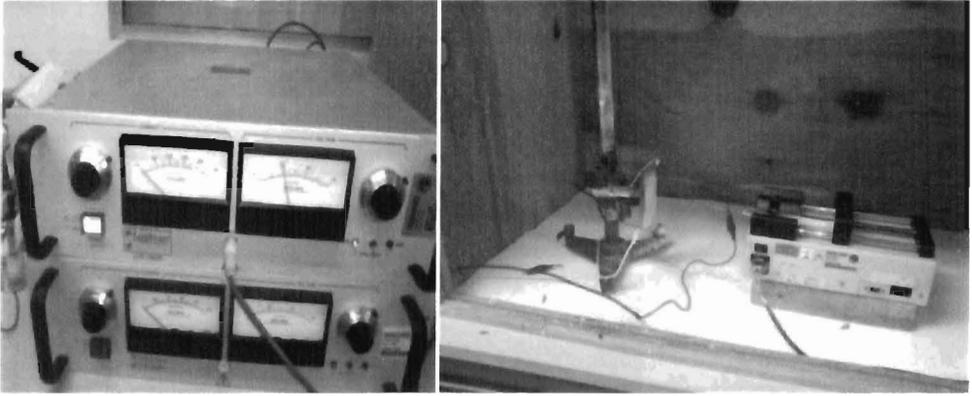


Figura 17. Equipo de electrohilado.



Figura 18. Sistema de electrohilado con una aguja.

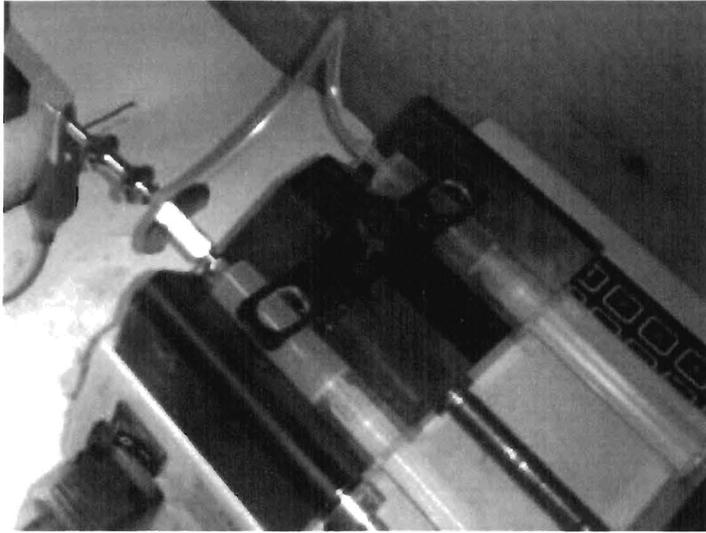


Figura 19. Sistema de electrohilado con agujas coaxiales.

Los parámetros más importantes del proceso son:

- Concentración de la solución en % (p/v)
- Tipo de disolvente
- Velocidad de inyección (ml/h)
- Voltaje aplicado (kV)
- Distancia entre la aguja y la placa colectora (cm)

Las soluciones poliméricas fueron transferidas en jeringas de plástico de 5 ml de capacidad, con agujas de 0.8 mm de diámetro para el sistema de una sola aguja. Para el arreglo de agujas coaxiales, se utilizaron 2 diferentes diámetros de agujas (1.5 mm y 0.8 mm). El volumen inyectado fue de 2.5 ml por aguja, para asegurar un igual volumen depositado de nanofibras. Se utilizó una placa colectora de aluminio repujado de 4 milésimas de espesor (10 cm x 10 cm).

2.6 Preparación de membranas fibrosas

En este proceso se controlaron 5 variables. La concentración de la solución polimérica, el solvente utilizado, el voltaje aplicado, el flujo de la solución y la distancia entre la aguja y la placa colectora. Para la obtención de membranas de PLA + diferentes % NC, se utilizó de disolvente trifluoroetanol, posteriormente la solución polimérica fue transferida a jeringas hipodérmicas de 6 ml, utilizando agujas de 0.8 mm de diámetro interno, también se utilizó dos configuraciones de agujas, la primera utilizando una aguja sencilla, y la segunda un arreglo de agujas coaxiales (núcleo de 0.8 mm y coraza de 1.5 mm), por medio de una bomba de infusión KdScientific, se controló la velocidad de flujo (0.5 ml/ h) y para la creación del campo eléctrico (10-15 kV) se utilizó una fuente de alto voltaje, marca Spellman, modelo CZE 1000R, mientras que la distancia entre la aguja y la placa colectora permaneció a una distancia de 10 cm.

En la tabla 2 se muestran las formulaciones y las configuraciones utilizadas, para la obtención de las diferentes membranas fibrosas.

Formulación	Gramos NC	Tipo de colector		Configuración de agujas	
		Plano	Cilíndrico	Simple	Coaxial
PLA	0.0000				
PLA + NC 1.0%	0.0774				
PLA + NC 1.5%	0.1161		---		---
PLA + NC 2.0%	0.1548		---		---
PLA + NC 2.5%	0.1935		---		---
PLA + NC 3.0%	0.2322		---		---

Tabla 2. Formulación y configuración de membranas fibrosas.

2.7 Caracterización de nanofibras de celulosa

2.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para observar la morfología de las nanofibras de celulosa de henequén, se utilizó la técnica en un microscopio Leica-Cambridge Stereoscan 440, equipado con filamento de tungsteno (W). Las muestras fueron previamente recubiertas con oro por medio de pulverización catódica asistida por plasma. La distribución de diámetros y el promedio del mismo, se calcularon a partir de las micrografías obtenidas utilizando el software ImageJ 1.46r.

2.7.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La caracterización de las muestras de NC se llevó a cabo utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se utilizó un espectrómetro de infrarrojo FTIR, marca Nicolet Magna Protegé 460 en el modo de absorbancia, con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos. Las pastillas se prepararon con 1 mg de muestra en 100 mg de KBr.

2.7.3 Prueba de Birrefringencia

Se utilizó un polariscopio de monorriel, en la que se pusieron tres diferentes soluciones, contenidas en viales de 10 ml (celulosa, microcelulosa y nanocelulosa), con la finalidad de determinar cuál de las soluciones, presenta un comportamiento birrefringente.

2.8 Caracterización de membranas fibrosas con NC

2.8.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las nanofibras electrohiladas fue observada mediante esta técnica en un microscopio Leica-Cambridge Stereoscan 440, equipado con filamento de tungsteno (W). Las muestras fueron previamente recubiertas con oro por medio de pulverización

catódica asistida por plasma. La distribución de diámetros y el diámetro promedio se calcularon a partir de las micrografías obtenidas utilizando el software ImageJ 1.46r.

2.8.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La caracterización por FTIR de las fibras electrohiladas de PLA y de PLA + NC a diferentes %, se llevó a cabo utilizando la técnica de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), que permite el estudio de las vibraciones moleculares cuando se produce la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La información que aporta el espectro de infrarrojo es característica de cada sustancia, por lo tanto permite caracterizar moléculas con alto grado de especificación. La caracterización se realizó en un equipo marca Nicolet modelo Protégé 460, en modo de absorbancia, en un intervalo de número de onda comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} utilizando pastillas de KBr.

2.8.3 Ensayo de tensión

Un microtensómetro construido en la Unidad de Materiales del CICY y equipado, con un actuador Newport 433 serie y una celda de carga de 1kg, fue usada para determinar las propiedades mecánicas de las nanofibras a una velocidad de deformación de 10 mm/min a 25°C. Las probetas fueron cortadas utilizando una prensa manual con un troquel afilado con medidas de acuerdo a la norma ASTM D-1708-96. Se utilizaron cinco probetas para cada muestra.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Obtención de celulosa de henequén

Se utilizaron 1.200 kg de fibra de henequén, de los cuales se obtuvieron 0.660 kg de (microfibras) de celulosa de henequén, esto es, un rendimiento de 55 %. En reportes similares mencionan rendimientos, de un 66% por Bolio (2011), que trabajó con residuos agroindustriales del raquis y del pseudotallo de banano. Asimismo el 64%, Idicula (2006), y otros menores como el 27% reportado por Canché (2005). Por tanto, se puede considerar que se obtuvo un rendimiento aceptable

3.2 Obtención de whiskers de nanocelulosa de henequén

El rendimiento obtenido en este proceso fue de 2.14%, ya que de 120g de microfibras de celulosa de henequén se obtuvo 2.56 g de whiskers. Se han reportado rendimientos que van desde 1 a 5 % (Sánchez-García y Lagaron, 2010). Es conveniente mencionar que, este proceso es variable, por la misma naturaleza del proceso (sufre varios ciclos de lavados), y que los componentes de la fuente como son la hemicelulosa y la lignina, también varían.

3.3 Parámetros para el proceso de electrohilado de membranas

3.3.1 Parámetros para el proceso de electrohilado de las membranas fabricadas con un colector plano

En la tabla 3, se muestran los parámetros utilizados, que resultaron en membranas fibrosas con buenas características, tales como: baja aglomeración, buena morfología de las membranas y distribución de diámetros, utilizando PLA y PLA+NC a diferentes concentraciones.

Muestra	Concentración (% (p/v))	Disolvente	Velocidad (ml/hr)	Voltaje (kV)	Distancia (cm)
PLA+NC	13	TFE	0.5	10-15	10
PLA + 1.0,1.5,2.0,2.5	13	TFE	0.5	10-15	10
PLA + 3.0	13	TFE	0.5	15-20	10

Tabla 3. Parámetros óptimos, para el electrohilado, utilizando un colector plano.

3.3.2 Parámetros para el proceso de electrohilado de las membranas fabricadas con un colector cilíndrico.

En la tabla 4, se muestran los parámetros óptimos para la obtención de membranas fibrosas, utilizando el sistema de electrohilado con un colector cilíndrico.

Muestra	Concentración (%p/V)	Disolvente	Velocidad Flujo (ml/hr)	Velocidad de rotación (rpm)	Voltaje (kV)	Distancia (cm)
PLA	13	TFE	0.5	2036	10-15	10
PLA + 1.0	13	TFE	0.5	2036	10-15	10
PLA + 1.0 (Coaxial)	13	TFE	0.5	2036	10-15	10

Tabla 4. Parámetros óptimos, para el electrohilado, utilizando un colector cilíndrico.

En este caso al aumentar la velocidad de rotación del colector cilíndrico, se logró una mejor orientación de fibras en una dirección preferencial.

3.3.3 Micrografía de membranas hechas con un colector cilíndrico a diferentes velocidades de rotación

En la Figura 20, se puede observar, el efecto causado en la orientación de las fibras, debido al aumento en la velocidad de rotación del colector cilíndrico.

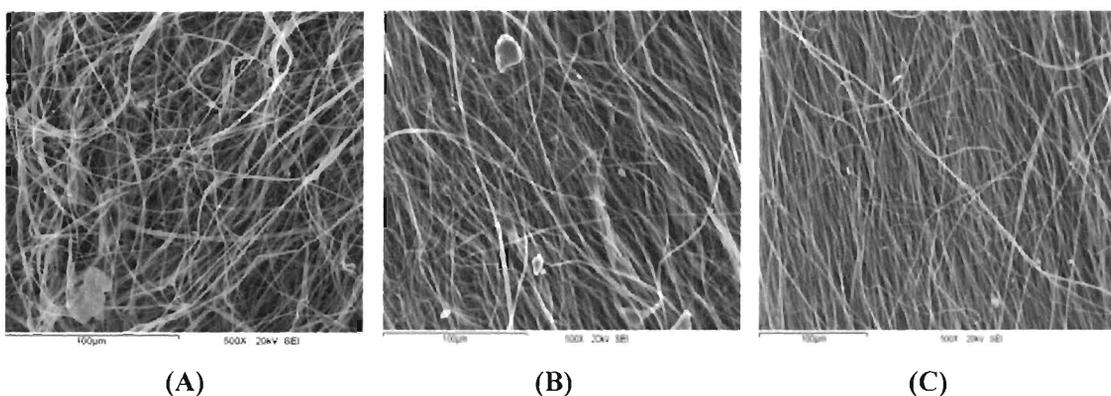


Figura 20. Membranas obtenidas con el colector cilíndrico a diferentes velocidades de rotación, (A) 85rpm, (B) 630rpm, (C) 2036 rpm.

Debe notarse que la naturaleza aleatoria de las membranas aún se aprecia a velocidades de rotación bajas (Figura 20A). Sin embargo, al incrementar dicha velocidad de rotación del colector cilíndrico, la orientación en la dirección de rotación es muy notoria. Aunque de manera muy cualitativa, se puede suponer que la velocidad de rotación del rotor, además de la orientación de las nanofilamentos, también puede existir un efecto en la orientación molecular de las cadenas poliméricas. Esto debe reflejarse en las propiedades físicas y mecánicas de las membranas.

3.4 Caracterización de nanofibras de celulosa de henequén

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 21, se muestran la nanocelulosa obtenida. El diámetro promedio obtenido se encuentra en un intervalo de 22 a 98 nm, y una longitud de entre 471 nm a 1.32 μm y con un promedio de longitud de 865.1 nm. Estos resultados son comparables con los obtenidos por Bondeson (2006), el cual obtuvo nanowhiskers con longitudes de 200 a 400 nm y diámetros un poco mayores a los 10 nm. Asimismo, Bondeson utilizó también la técnica de hidrólisis ácida para la obtención de los nanowhiskers de celulosa.

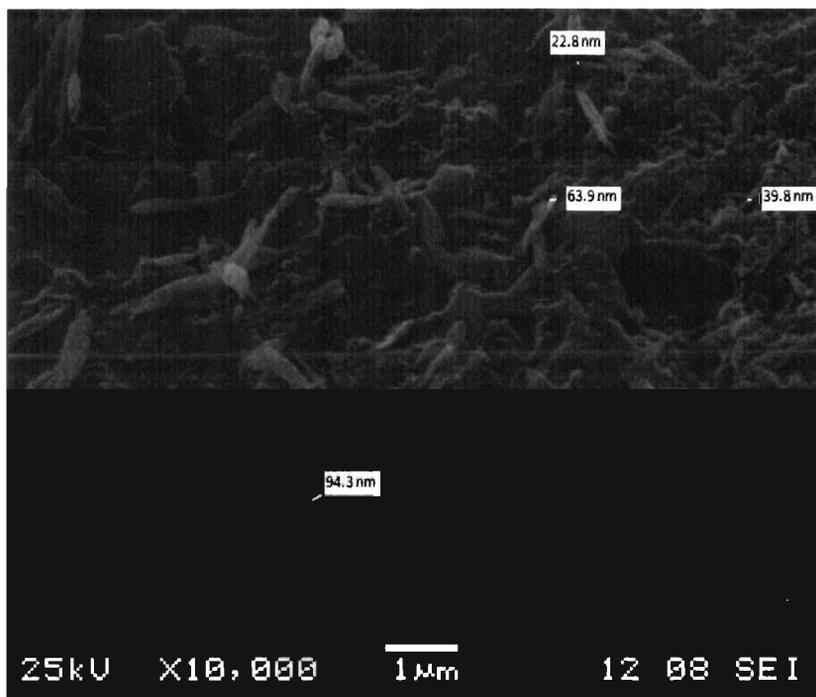
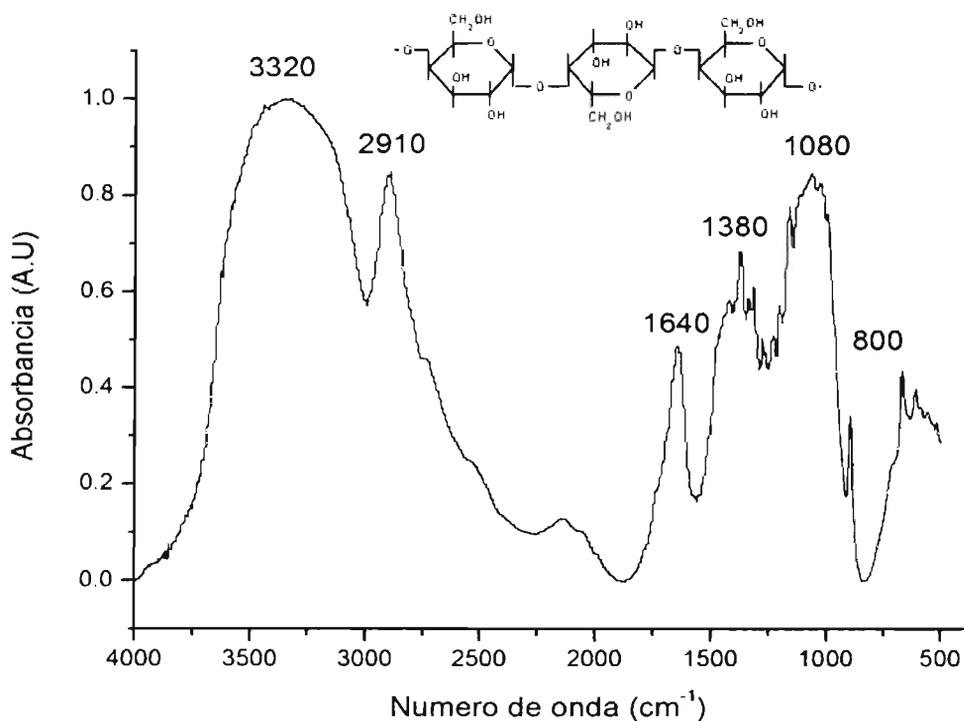


Figura 21. SEM, realizado a la nanocelulosa liofilizada de henequén (sólido).

3.4.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

En la gráfica 2 se observa un pico a una frecuencia de 3320 cm^{-1} que pertenece a una banda amplia alrededor de $3450\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, atribuido al estiramiento del OH del grupo

hidroxilo (Brandrup, 1975; Coates, 2000). Asimismo, el pico a 1640 cm^{-1} corresponde al agua absorbida por la muestra (Bolio, 2011). Un pico débil en 800 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces C-O-S de las NC típico de la obtención de CW por hidrólisis con H_2SO_4 (Chaidedgumjorn, 2002; Petropavlovskii, 1967).



Gráfica 2. FT-IR de la Nanocelulosa obtenida del henequén.

En el análisis de FT-IR realizado a la nanocelulosa, se puede notar la ausencia del pico en 1245 cm^{-1} , correspondiente al éster metílico, lo cual sugiere la eliminación de hemicelulosa. Dicha ausencia por lo general se ha asociado a una mayor cristalinidad (Sánchez-García, 2010; Dongping, 2007).

En la tabla 5, se pueden observar números de onda de los enlaces que conforman la estructura molecular de la nanocelulosa de henequén.

Tipo de Enlace	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipos de enlace
OH	3450-3700	(Alcohol/ carboxílico)
C-H	2910-2930	Vibración de Estiramiento del CH del anillo
C-H	1380-1460	Vibración de flexión
C-O-C	1050-1100	Vibración de
C-O-H		estiramiento de enlaces

Tabla 5. FT-IR, espectro de bandas asignadas a la nanocelulosa.

3.4.3 Prueba de Birrefringencia

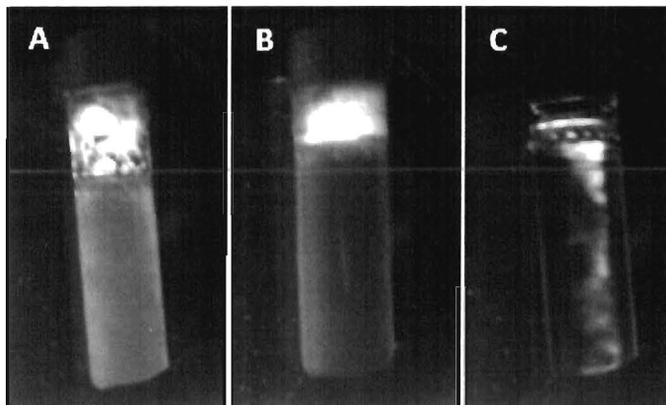


Figura 22. Prueba de birrefringencia, A) celulosa, B) microcelulosa C) nanocelulosa.

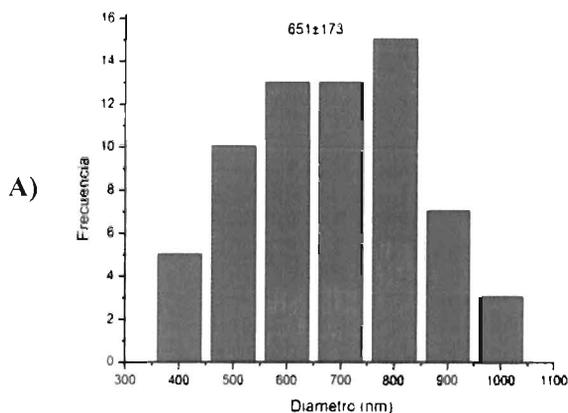
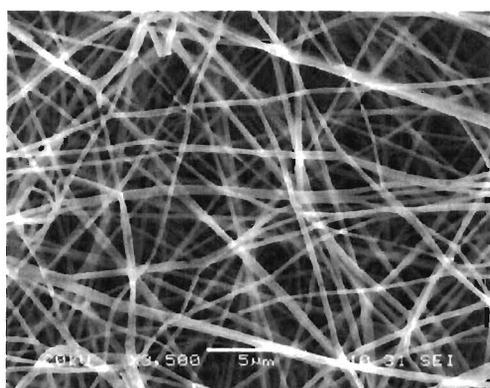
En la Figura 22, se observan imágenes de las pruebas obtenidas con un polariscopio, de las soluciones de A) celulosa, B) microcelulosa C) nanocelulosa, con una formulación de 0.1 gr (celulosa, microcelulosa y nanocelulosa) en 10 ml de agua. La solución de nanocelulosa fue colocada entre dos filtros polarizadores que encuentran posicionados a 90° uno del otro.

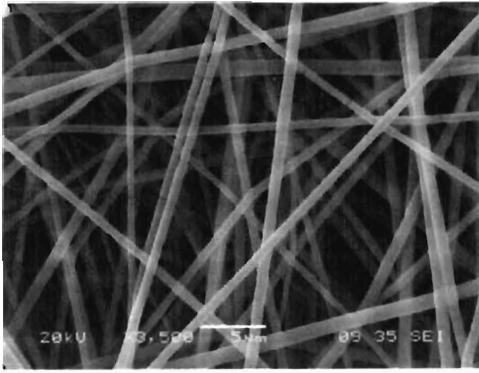
En la Figura 22 C) se observa el paso de luz en el medio, y esto su vez, es indica que existe de una alineación de los cristales contenidos en la nanocelulosa de henequén, en una dirección y de esta manera se forma un patrón (Orts, 1998; Herrera, 2010). Dicho patrón, se debe a que la nanocelulosa en solución, se orienta en dirección al flujo agitado, y esto, también es indicativo de una buena dispersión en la solución. La solución de nanocelulosa es colocada entre dos filtros polarizadores que se encuentran posicionados a 90° uno del otro, la solución es agitada y permite el paso de la luz, esta se ve perturbada por lo nanocelulosa, de esta manera la luz puede pasar el segundo filtro, produciendo el fenómeno de birrefringencia. En la Figura 22 A) y B), no existe un patrón, que indique que la solución sea birrefringente (Herrera, 2010) como el que se aprecia en la Figura 22C.

3.5 Caracterización de membranas fibrosas con NC

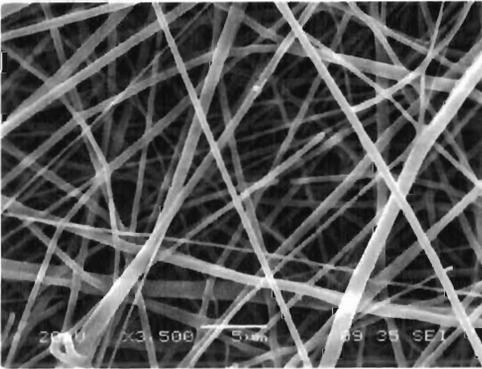
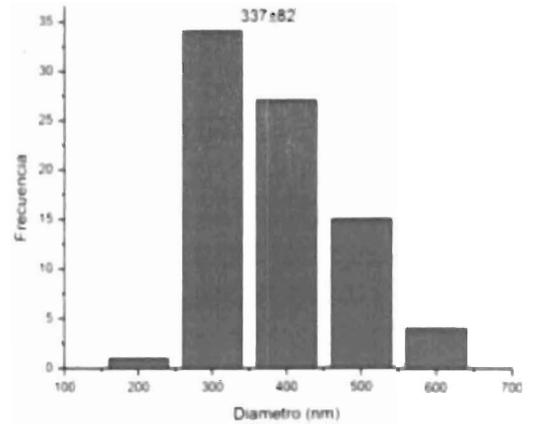
3.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la siguiente Figura 23 podemos observar, una síntesis de las micrografías tomadas a cada membrana, hecha con la técnica de electrohilado, y en condiciones descritas en la tabla 2. Muestra la disposición de las fibras de PLA a diferentes concentraciones de NC (1.0- 3.0% p/v).

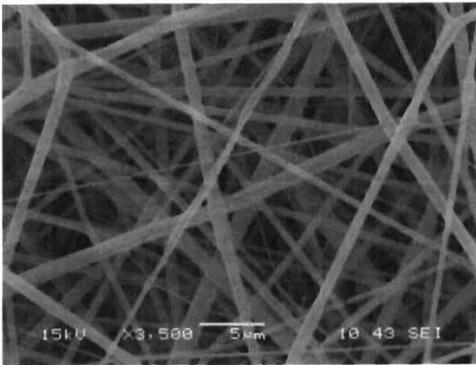
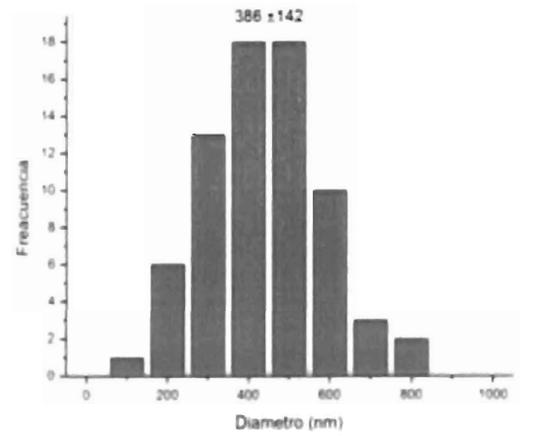




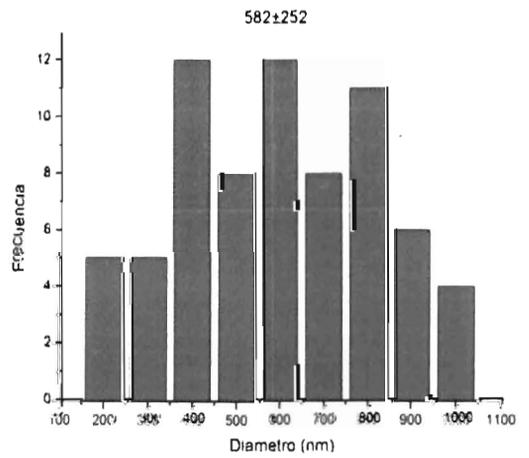
B)

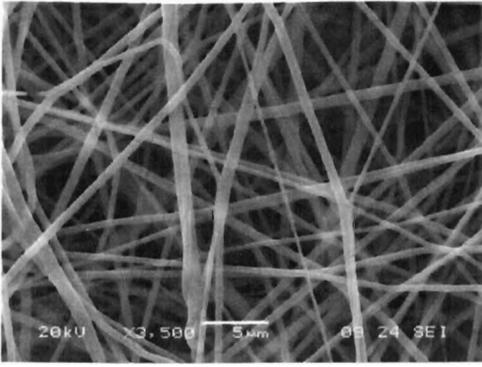


C)

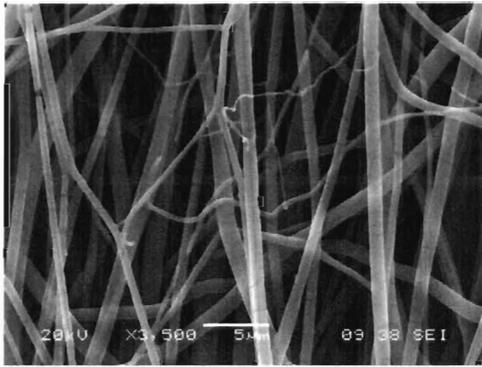
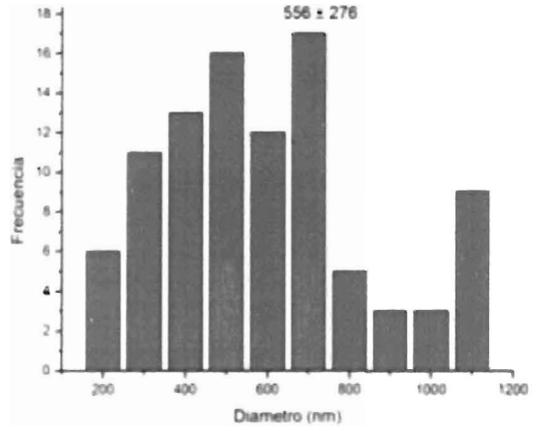


D)





E)



F)

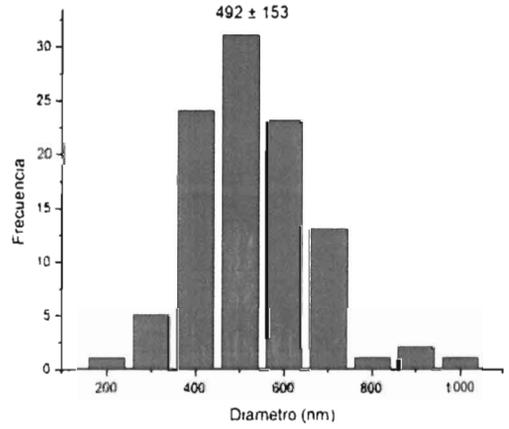


Figura 23. Micrografías (SEM 3,500 X) de nanofibras utilizando un colector plano, A) PLA, B) PLA+ 1.0% NC, C) PLA+ 1.5% NC, D) PLA+ 2.0% NC, E) PLA+ 2.5% NC, F) PLA+ 3.0% NC.

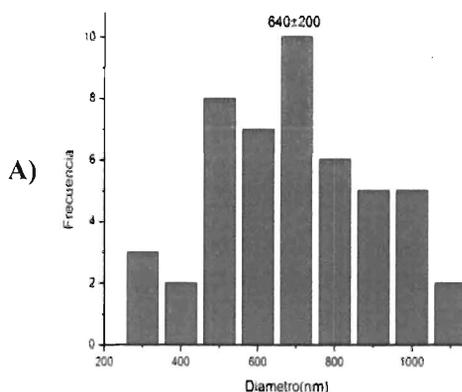
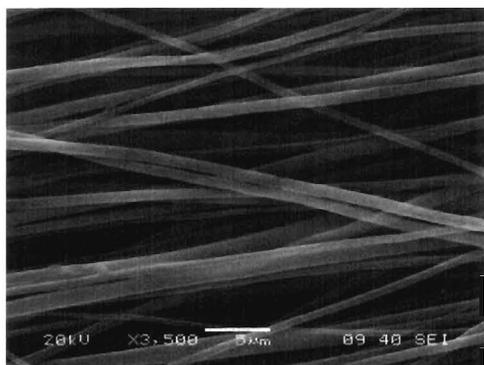
El diámetro promedio de las fibras electro hiladas de cada membrana se muestran en la tabla 6.

Tipo de membrana (colector plano)	Diámetro (nm)
PLA	651 ± 173
PLA+ 1.0% NC	337 ± 82
PLA+ 1.5% NC	386 ± 142
PLA+ 2.0% NC	582 ± 252
PLA+ 2.5 % NC	556 ± 276
PLA+ 3.0% NC	492 ± 153

Tabla 6. Diámetro promedio de las fibras electrohiladas, utilizando un colector plano y variando el porcentaje de NC agregado.

Del análisis de la tabla 6, se infiere que cuando la concentración de NC utilizada es de 1.0-1.5% p/v, el diámetro de las fibras disminuye, sin embargo, cuando el porcentaje aumenta después de estos valores, se observa una tendencia, a tener mayores diámetros, como podemos observar en los porcentajes del 2.0 al 2.5 % (p/v.)

La siguiente Figura 24, muestra las micrografías hechas a cada membrana, utilizando un colector cilíndrico y utilizando diversas configuraciones de agujas (simple y coaxial).



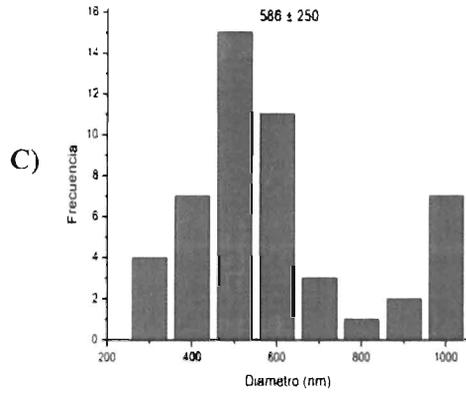
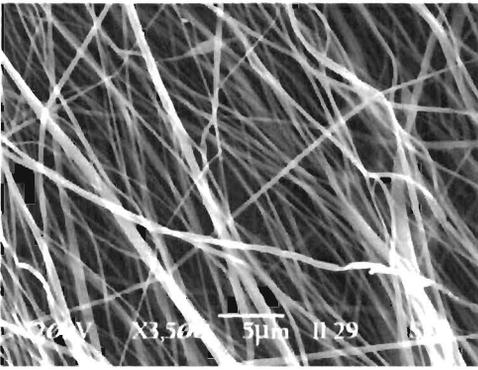
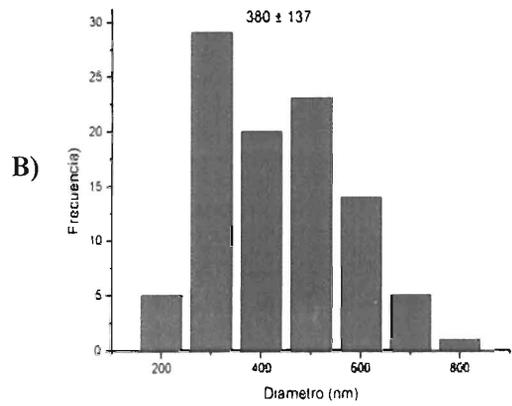
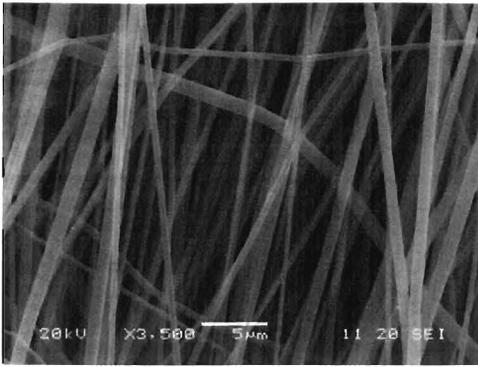


Figura 24. Micrografías de nanofibras (SEM a 3,500 X), utilizando un colector cilíndrico A) PLA, B) PLA+ 1%NC, C) PLA+ 1.0% NC coaxial.

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos de los promedios de diámetros de las fibras electrohiladas, variando la configuración de agujas.

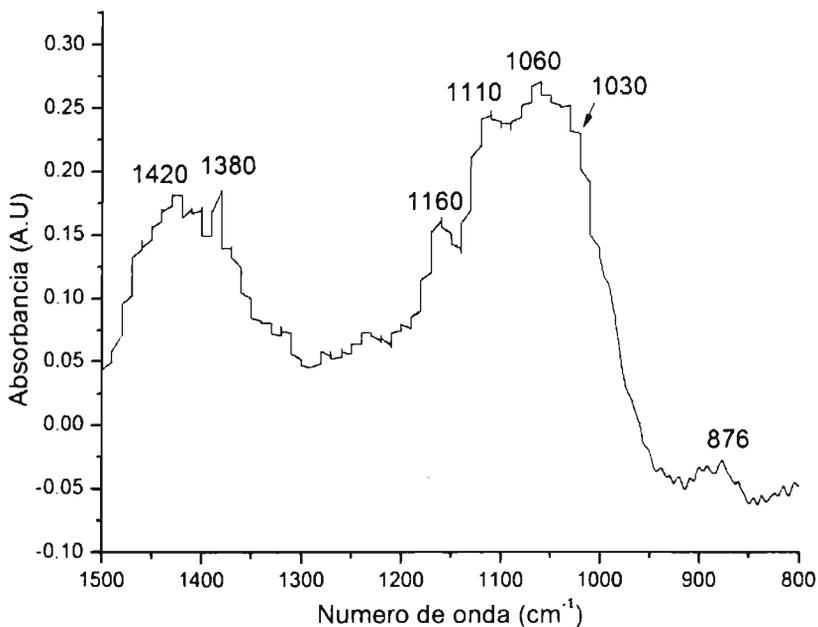
Tipo de membrana (colector cilíndrico)	Diámetro (nm)
PLA	640 ± 200
PLA+ 1.0% NC	380 ± 137
PLA+ 1.0% NC Coaxial	586 ± 250

Tabla 7. Diámetro promedio de las fibras electrohiladas, utilizando un colector cilíndrico y variando la configuración de agujas (simple y coaxial).

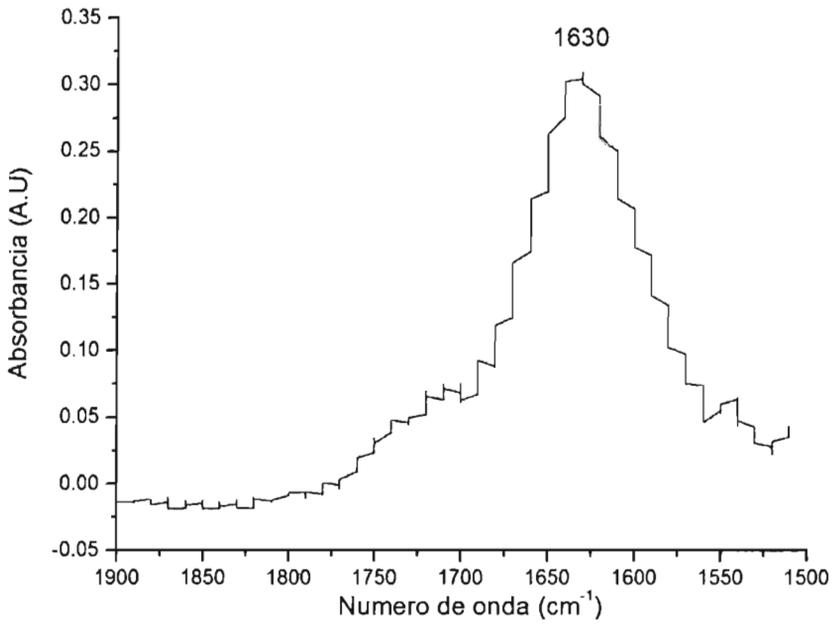
Al analizar los datos de la tabla 7, se observa que el diámetro de las fibras, disminuyó con la adición de 1.0 NC en un 40.6 %, respecto a las fibras hechas únicamente de PLA, este comportamiento difiere de la distribución de diámetros de las fibras hechas con agujas coaxiales, en este caso, hubo un aumento de un 32.2 %, con respecto al diámetro de las fibras de la membrana de PLA+ 1%NC.

3.5.2 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

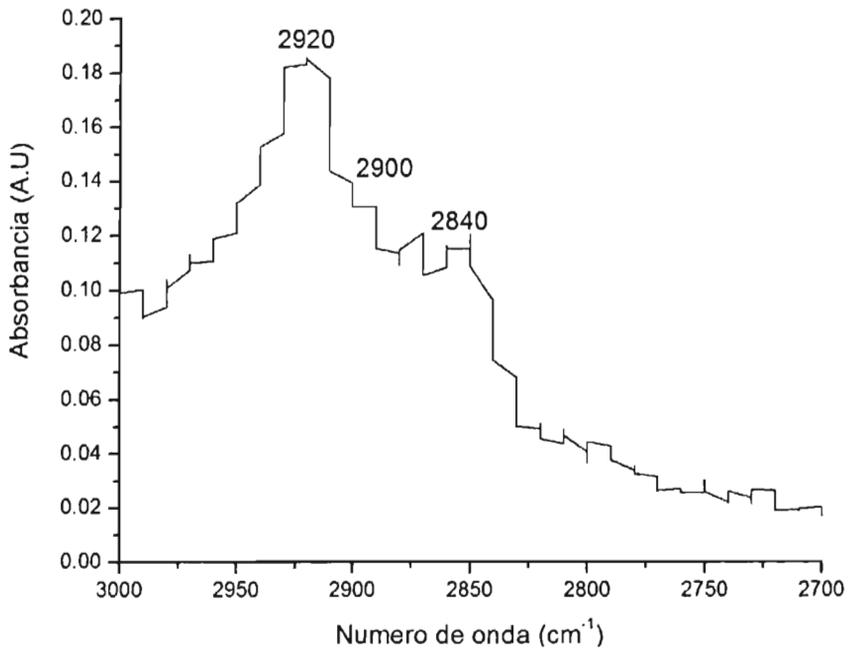
En la Gráfica 3A, 3B y 3C, se observan las bandas características del material compuesto (PLA + 1%NC), cabe mencionar que se realizó un acercamiento, para observar a mayor detalle las bandas características que la conforman.



Gráfica 3A.



Gráfica 3B.



Gráfica 3C.

Gráfica 3. FT-IR del material compuesto (PLA + 1%NC), A) Región 800-1500, B) 1500-1900 C) 2700-3000 cm^{-1} .

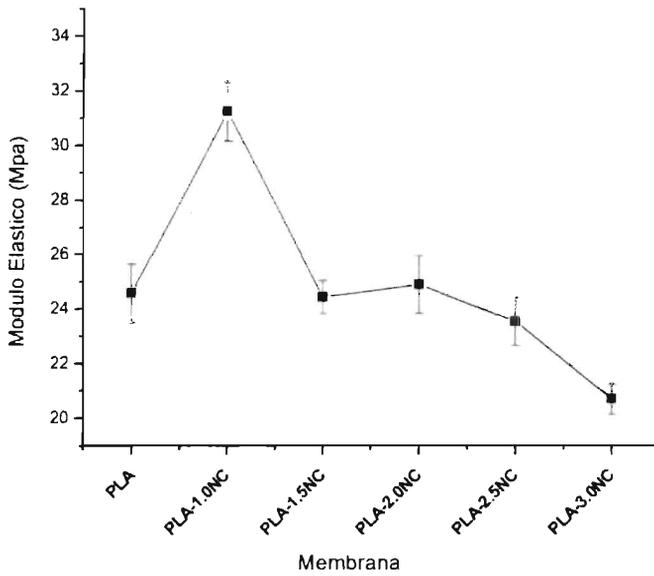
Las bandas 1380, 1420 cm^{-1} , corresponden a las deformaciones de flexión $-\text{CH}-$ simétricas y asimétricas. Mientras que las bandas en 1060, 1110 y 1160 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones de estiramiento de $-\text{C}-\text{O}-$, y la banda de 1030 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión de O-H, estos picos característicos se presentaron en los trabajos de Bolio (2010), Zaidi y otros (2010), reportaron que el pico a 869 cm^{-1} es asignada a vibraciones de estiramiento $-\text{C}-\text{C}-$, está relacionado con la fase amorfa del PLA. Esta banda muy notoria ubicada en 1630 cm^{-1} , corresponde a los grupos éster. Las tres bandas de absorción centradas a 2997 y 2946 y 2885 cm^{-1} asignadas a estiramiento $-\text{CH}-$ (Coates, 2000).

3.5.3 Ensayo de tensión

3.5.3.1 Ensayo de tensión (membranas hechas con colector plano)

Para poder cuantificar el módulo elástico, de cada membrana, se hizo, la siguiente consideración. En vista de que el tamaño de cada fibra es muy pequeño, y que en la actualidad, no se ha precisado técnica alguna para cuantificar los módulos elásticos de una sola fibra, éste fue determinado, por técnicas convencionales, como lo realizaron en los trabajos de Herrera, (2010); Nájera, (2010), sin embargo Šturcová (2005), logro con ayuda de una técnica espectroscópica de Raman, poder determinar el modulo elástico de una sola nanofibra de celulosa, aunque se necesitan hacer más trabajos para que los resultados sean concluyentes.

En la gráfica 4, se observa, el comportamiento mecánico, de las diferentes membranas fibrosas de PLA, adicionando diferentes porcentajes de NC, utilizando pruebas de tensión simple.

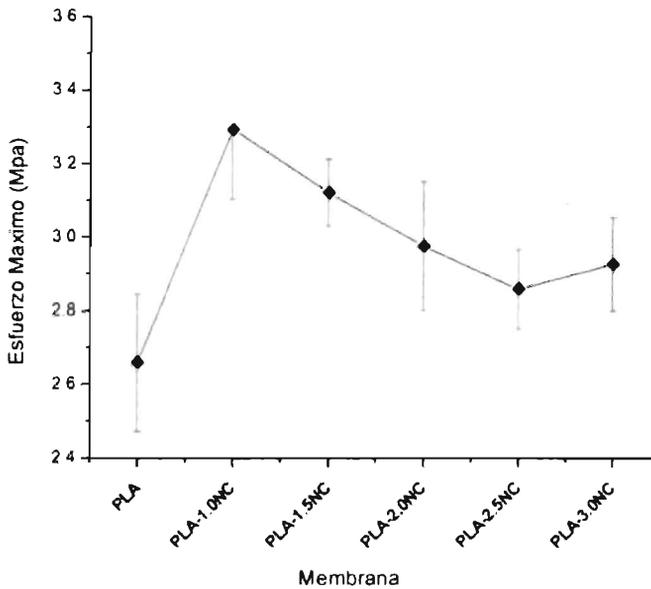


Gráfica 4. Módulo elástico, de membranas fabricadas con PLA a diferentes porcentajes de NC, utilizando el colector plano.

Se observa en el gráfico 4, el módulo elástico de las membranas, hecha con la técnica de electrohilado utilizando un colector plano. La membrana que obtuvo un mayor módulo elástico fue aquella con una concentración de 1.0 % NC (31.19 ± 1.07 Mpa). Esto es indicador de una mejora, en esta propiedad mecánica. Incluso se puede decir que la NC actúa como refuerzo en la matriz de PLA.

Sin embargo cuando se aumenta el porcentaje de NC, dicho módulo, tiende a disminuir de forma lineal. Esto indica, que posiblemente existan aglomerados de la nanocelulosa. En consecuencia, la distribución de la nanocelulosa resulta en una menor interacción entre la matriz de PLA y las fibras de NC. Los parámetros seleccionados para el electrohilado fueron iguales para todas las combinaciones de material seleccionadas, se estima que con el incremento de NC, las fuerzas de cortante inducidas por la acción de atracción eléctrica no fueron lo suficientemente grandes como para separar a las NC y obtener una mejor distribución de estas en el PLA. Aunado a ello, la diferencia en energía superficial entre el PLA y celulosa redundó en una baja compatibilidad entre

ambos componentes y una caída en las propiedades mecánicas del material compuesto (Duchemin y otros, 2009; Hubbe y otros, 2008).



Gráfica 5. Esfuerzo máximo, de membranas hechas de PLA a diferentes porcentajes de NC, utilizando el colector plano.

La membrana hecha PLA con un 1.0% NC, tiene una mayor magnitud, al esfuerzo máximo (3.2 ± 0.2 Mpa), esto es indicativo, que la NC de henequén, contribuye como refuerzo, ya permite una mayor carga. Contenidos mayores del 1.0% de NC, aparentemente no contribuye de manera sustancial como refuerzo mecánico. Esto puede atribuirse, a la posible aglomeración de los filamentos de NC, debida a las fuerzas electrostáticas que tienen unas con otras, (Figura 25 A, B y C).

Sin embargo, la resistencia a la tensión, nuevamente incrementó para las membranas con un 1% de NC, obteniéndose incrementos del orden del 24%. Con el incremento del contenido de NC, dicha resistencia a la tensión disminuyó a valores un 11% arriba del valor de resistencia a la tensión de la matriz de PLA.

Se puede observar en la Figura 25, la presencia de algunas aglomeraciones en las membranas.

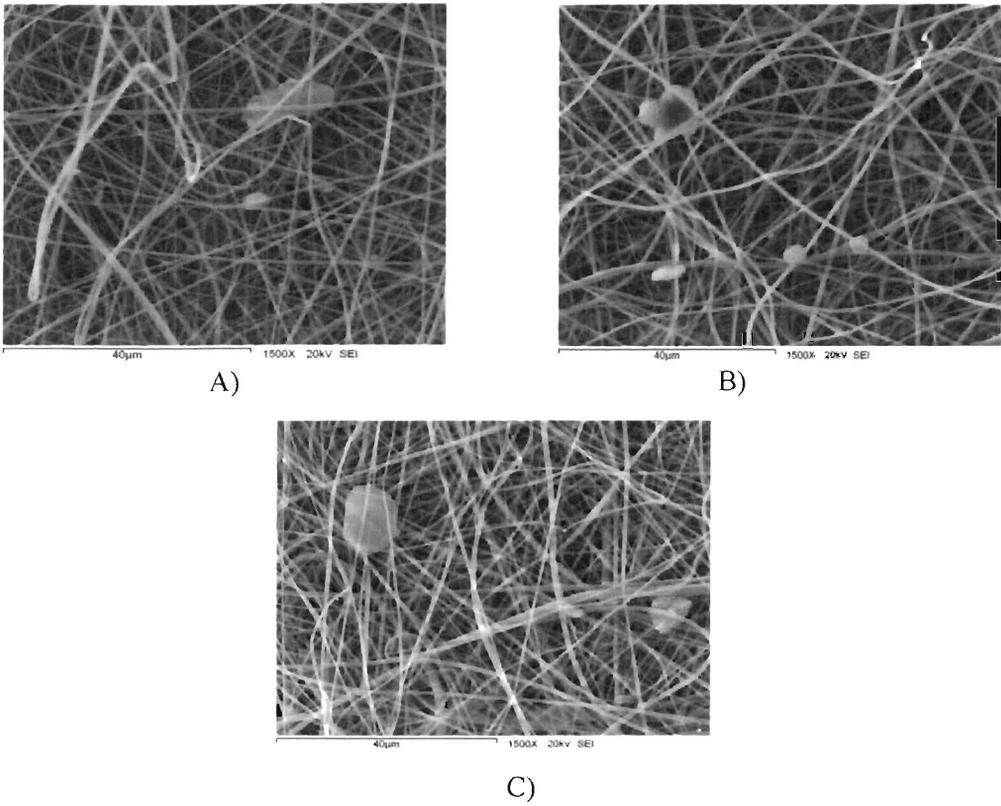
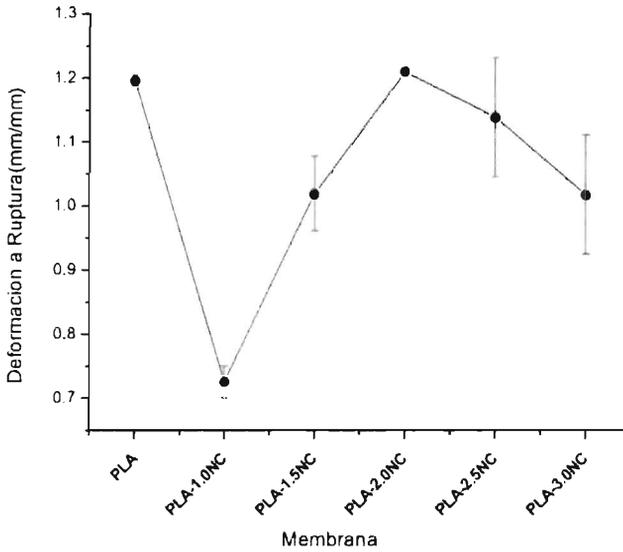


Figura 25. Membranas de PLA adicionando NC a diferentes porcentajes, A) 1.5%, B) 2.0%, C) 2.5%.



Gráfica 6. Deformación a la ruptura, de membranas hechas de PLA a diferentes porcentajes de NC, utilizando el colector plano.

De acuerdo al gráfico 6, el comportamiento de la membrana de PLA+ 1% NC, demostró ser más rígida dado que su deformación a la ruptura disminuyó a 0.73 ± 0.02 mm/mm esto es, un 39% aproximadamente respecto al PLA, para una concentración de NC, en cambio las membranas con porcentajes mayores de NC, demostraron tener mayor capacidad de deformación, por ejemplo, la membrana que tiene una mayor deformación es la que contiene 2.0% NC (1.21 ± 0.01 mm).

3.5.3.2 Determinación de velocidad rotacional del hilador

En la Figura 26, observamos las micrografías hechas a membranas de PLA, con un tiempo de depositado de 30 minutos, a diferentes velocidades de rotación. En estas imágenes se nota, que a medida que aumentaba la velocidad, la orientación de las fibras fue mejorando, sin embargo después de las 2036 rpm, el proceso de electrohilado (depositado de fibras en el colector) se hacía ineficiente, debido a que el aire circundante al cilindro, era muy fuerte, e impedía que se las fibras fueran depositadas en el hilador.

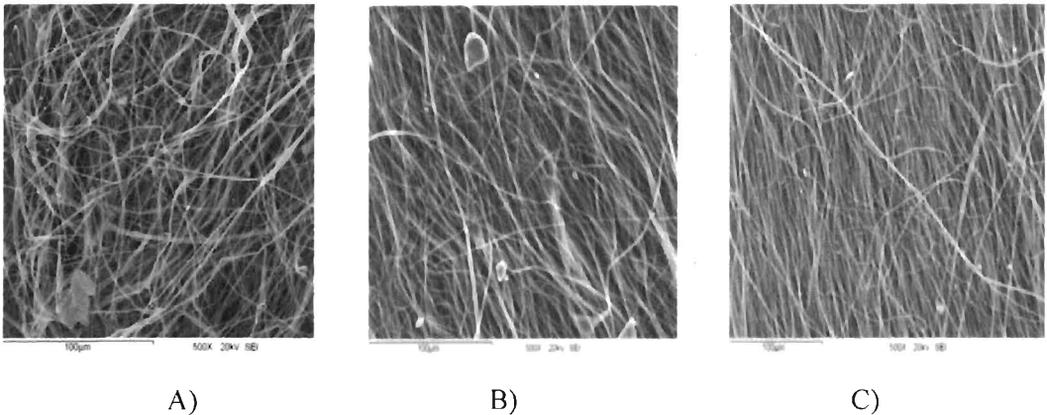
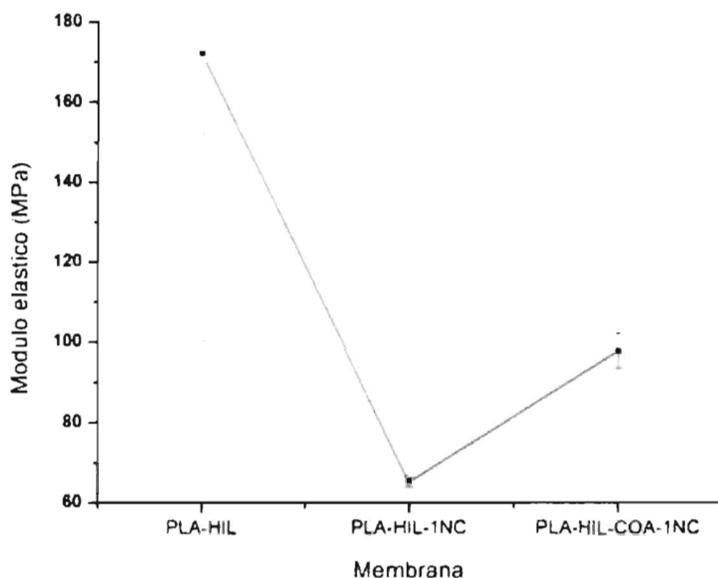


Figura 26. Micrografías de membranas hechas con un colector cilíndrico a diferentes velocidades de rotación A) 85 rpm, B) 630, C) 2036.

3.5.3.3 Ensayo de tensión (membranas hechas con colector cilíndrico)

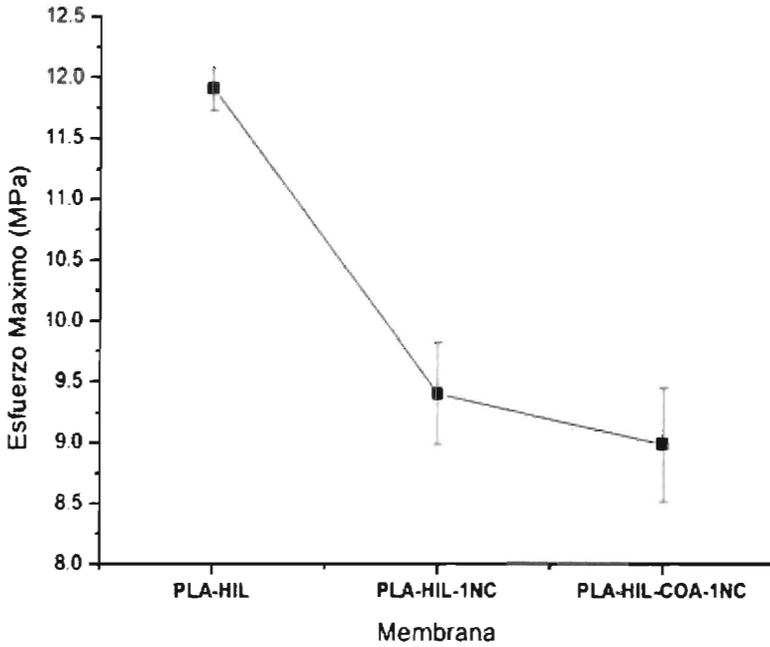


Gráfica 7. Módulos elásticos de membranas hechas con un colector cilíndrico.

La membrana obtenida de PLA (simple) con un colector cilíndrico, tiene un mayor módulo elástico ($172.13 \pm 0.37 \text{Mpa}$) como se observa en el gráfico 7, comparada con las otras dos membranas. En la segunda se adicionó 1% de NC, mientras que en la tercera se conservó el porcentaje de NC que se agregó, y únicamente se realizó, por una configuración coaxial. Sin embargo, las tres membranas se realizaron bajo condiciones similares de procesamiento. La membrana hecha con agujas coaxiales, tiene un módulo de elástico de $97.74 \pm 4.24 \text{Mpa}$. Sin embargo, la verdadera contribución al módulo elástico de las 3 membranas, es debida a la orientación inducida en forma mecánica (ver Figura 26) y que es debida a la tracción aplicada a las fibras que forman la membrana como resultado de la rotación del colector cilíndrico, en un sentido, y quizás también a una orientación molecular de las cadenas poliméricas del PLA debido al enrollamiento en el colector cilíndrico.

Comparando las mayores magnitudes de los módulos elásticos de las membranas, obtenidas con un colector cilíndrico y un colector plano, éste es aproximadamente 5.5

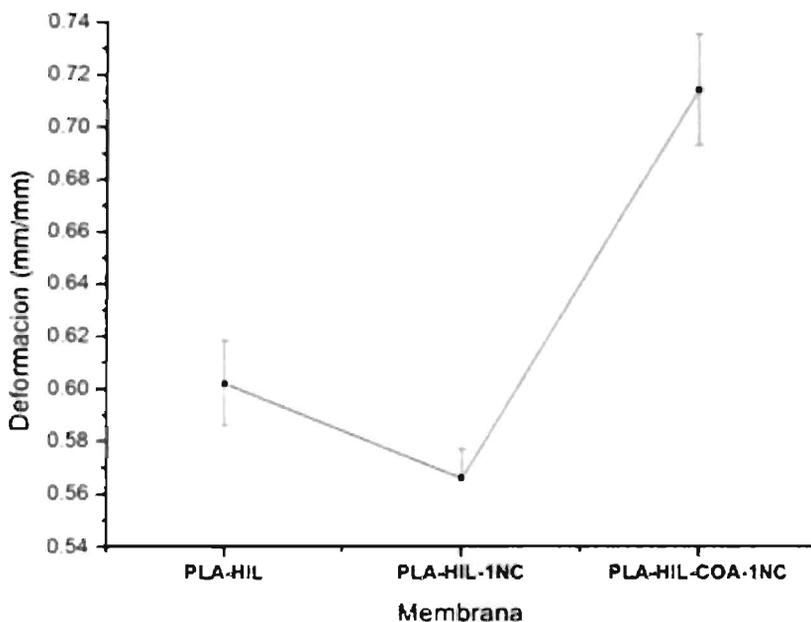
veces mejor, debido a la preferencial de las fibras y quizás también a una orientación molecular inducida por la tracción aplicada a las fibras.



Gráfica 8. Esfuerzo máximo de membranas hechas con un colector cilíndrico.

Se puede observar en el gráfico 8, que la membrana hecha de PLA simple, tiene esfuerzo máximo ($11.90 \pm 0.18 \text{ Mpa}$), la cual representa una mejora del 21 % comparada con la membrana hecha a base de PLA + 1.0% NC, utilizando un colector cilíndrico y de un 24% con respecto a la membrana hecha con agujas coaxiales.

Al adicionar NC a las membranas hechas con el hilador, se observa una disminución en el esfuerzo máximo, que es atribuible a la baja inserción de NC dentro de las nanofibras de PLA, sin embargo, la membrana que estaba hecha únicamente de nanofibras de PLA, logró una orientación preferencial en sentido de la rotación del cilindro, aumentando con esto su esfuerzo máximo.



Gráfica 9. Deformación a la ruptura, de membranas utilizando el colector cilíndrico.

Del gráfico 9, se observa que las membranas tienen una menor capacidad para deformarse, ya que las fibras están alineadas, fenómeno contrario a lo que observa en las membranas hechas con el colector plano, en la cual las fibras se encuentran sin orientación alguna, y al estar sometidas a tensión, llega un momento en el cual las fibras sufren un cierto grado de orientación debido a la fuerza que se ejerce, debido a esto tienen una mayor capacidad de deformación.

La membrana que logró una mayor deformación fue la hecha con agujas coaxiales (0.71 ± 0.02 mm/mm), este resultado, es atribuido a la mayor cantidad de PLA presente en este tipo de membrana fibrosas.

CAPÍTULO 4
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES.

- Se logró exitosamente la obtención de celulosa de henequén, por medio de la técnica de hidrólisis ácida, con un rendimiento del 55%.
- Se logró con éxito obtener NC de henequén, con un rendimiento de 2.1 %, el cual se encuentra entre los resultados reportados en trabajos de este tipo y un diámetro de entre 22- 98nm, y una longitud de entre 471nm- 1.32 μ m. La desintegración de regiones amorfas y la degradación de partes cristalinas durante la hidrólisis es probablemente la explicación para el bajo rendimiento.
- El establecimiento de los parámetros, para el proceso de electrohilado de las membranas, hechas con los diferentes tipos de colectores (plano y cilíndrico), se hizo notorio, ya que contribuyó a la correcta obtención de nanofibras.
- Existe una velocidad óptima, para el colector cilíndrico, en el que las fibras depositadas son orientadas en una dirección preferencial de una mejor manera, debido a la rotación del hilador.
- El análisis del espectro de infrarrojo para NC, demuestra que es escasa la presencia de hemicelulosa, en las fibras de membrana de PLA.
- La solución de nanocelulosa, resultó ser birrefringente, lo cual es indicativo de tener un tamaño coloidal, y consecuentemente tener un tamaño nanométrico.
- Existe una mejora en el módulo elástico, de las membranas hechas por electrohilado, cuando se le adicionaba NC a bajos porcentajes (0.5-1.5% p/v),

sin embargo, se necesita hacer un trabajo adicional, en que el incremento de cada prueba sea de 0.2 % en contenido de NC, para poder inferir que porcentaje de NC óptimo a utilizar, y así lograr mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto.

- La orientación mecánica (con ayuda del colector cilíndrico), contribuye de manera sustancial, a obtener mejores propiedades mecánicas en las membranas.
- Existe, la posibilidad, de utilizar a la NC de henequén como refuerzo mecánico, debido a su alto modulo elástico, ser poco abrasivo, su viabilidad, sin embargo, se deben hacer más pruebas, a porcentajes de bajos de p/v, para determinar el porcentaje óptimo a utilizar.

4.2 RECOMENDACIONES

Aunque los resultados obtenidos, mostraron que se tiene una mejora en las propiedades mecánicas del material compuesto, se debe de hacer un trabajo adicional, el cual utilice porcentajes bajos de NC en un rango de (0.2 - 2.0 de NC), con la finalidad de observar, un mejor comportamiento en las propiedades mecánicas del material compuesto.

De igual manera es necesario, un tratamiento químico adicional para la NC, el cual modifique la superficie de las nanofibras, con la finalidad de evitar aglomeraciones entre estas, mejorando con esto, la dispersión e inserción de la NC en fibras de PLA que conforman la membrana.

BIBLIOGRAFÍA.

- Baumgarten P. (1971). “Colloid Interface”; Sci; Vol. 36, 9-71.
- Bolio G. (2011). “Efecto del intemperismo acelerado sobre la biodegradación de ácido poli (láctico) reforzado con whiskers de celulosa de *Musa acuminata* subgrupo Cavendish”; Tesis de doctorado en ciencia de los materiales, CICY.
- Bondeson D; Mathew A; Oksman K. (2006). “Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis”; edit, Springer – Cellulose; Vol. 13, 171 –180.
- Brandup J; Immergut, J. (1975). Polymer Handbook. Vol. 1. 4ª; John Wiley & Sons, 136-144.
- Canché G; De los Santos J.M; Gómez R. (2005). “Obtención de Celulosa a Partir de los Desechos Agrícolas del Banano”; Información Tecnológica La Serena; Vol. 16, 83-88.
- Chaidedgumjorn A; Toyoda, H; Rhan, Woo E; Kim Y; Toida T. (2002). “Effect of (1→3) and (1→4)-linkages of fully sulfated polysaccharides on their anticoagulant activity”; Carbohydrate Research Vol. 337, 925-933.
- Coates J. (2000). “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry”; John Wiley & Sons, 10815-10837.
- Deitzel JM; Kleinmeyer J; and others. (2001). “The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles”; Polymer; Vol.42, No.1, 261-272.
- Dongping S; Lingli Z; Qinghang W; Shulin Y. (2007). “Preliminary Research on Structure and Properties of Nano-cellulose”; Journal of Wuhan University of Technology-Mater; edit Springer; Vol. 22, 667-660.
- Doshi J; Reneker D. H. (1995). “Electrospinning process and applications of electrospun fibers”; Journal of Electrostatic Edit Elsevier, 151–160.
- Duchemin B; Newman C; Roger H; Staiger M. (2009). “Structure–Property Relationship of All-Cellulose Composites”; Composites Science and Technology; Vol. 69, 1225-1230.

- Hayati I; Bailey A; Tadros T. J. (1987). "Colloid Interface"; *Sci*; Vol. 117; 21-205.
- Herrera N. (2010). "Alined cellulose nanofibers prepared by electrospinning"; Master Thesis, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering (Division of Wood- and Bionanocomposites); Luleå University of Technology.
- Hubbe M; Rojas O; Lucian L; Mohini S. (2008). "Cellulosic Nanocomposite a Review"; *Bioresources* Vol. 3, No.3; 929-980.
- Idicula M; Boudenne, A; Umadevi L. (2006). "Thermophysical properties of natural fiber reinforced polyester composites"; *Composites Science and Technology* Vol. 66, 2719-2725.
- Jaeger R; Bergshoef MM; Batlle C; And others. (1998) "Electrospinning of ultra-thin polymer fiber"; *Macromol Symp.*; Vol. 127; 50-141.
- Kim E. S; Kim S. H, Lee C. (2010). "Electrospinning of Polylactide Fibers Containing Silver Nanoparticles"; *Macromolecular-Springer*; Vol. 18, No. 3, 215-221.
- Kurban Z. (2011). "Electrospun nanostructured composite fibers for hydrogen storage applications"; Thesis Doctorate; Department of Physics and Astronomy University College London England.
- Liu H.Q, Hsieh Y.L. "Preparation of Cellulose-based Nanofibers Using Electrospinning"; *J. Polym Sci B Polym Phys*. Vol. 40, 29-2119, year 2002.
- Meechaisue C; Dubin R; and others. (2006). "Electrospun mat of tyrosine-derived polycarbonate fibers for potential use as tissue scaffolding material"; *Biomater, Sci. Polymer*, Edit 9, 1039-1056.
- Megelski S; Stephens JS; Chase D; Rabolt J. (2002). "Micro-and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers"; *Macromolecules*; Vol. 35, 8456–8466.
- Montaña A. (2011). "Preparación de membranas fibrosas de acetato de celulosa y Poli(Vinil Pirrolidona) con amoxicilina incorporada en la fibra por la técnica de electrohilado Axial para su uso potencial en la liberación controlada del fármaco"; Tesis profesional licenciado químico biólogo clínico, UNISON.

- Morán J; Vázquez A; Cyras V. (2008). “Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal – caracterización”, Asociación Argentina de investigadores.
- Nájera A. (2010). “Preparación y caracterización de fibras poliméricas de acetato de celulosa y poli(vinil pirrolidona) por distintos sistemas de electrohilado”; Tesis de Maestría en Ciencia de los Materiales, UNISON.
- Norma ASTM D1708-96. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics By Use Of Microtensile Specimens.
- Oh S; Yoo D; Shin Y; Kim HC; Kim H; Chung Y; Park WH; Youk J. (2005). “Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy”; Carbohydr Res vol.34, 2376–2391.
- Oksman K; Mathew A; Bondeson D; Kvien I. (2006). “Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites”; Composites Science and Technology; Vol. 66, 2776–2784.
- Orts W; Godbout L; Marchessault R; Revol J. (1998). “Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: a small angle neutron scattering study”; edit Macromolecules; Vol. 31, 5717 –5725.
- Ospina A. (2011). “Obtención y Caracterización de nanofibras de poli (ácido láctico) modificado con colágeno mediante la técnica de electrohilado”, Tesis en Maestría en Ciencias e Ingeniería de los Materiales, UNAM.
- Petropavlovskii G; Vasil’eva Q.A. (1967). “Characteristics of cellulose sulfates with low degrees of substitution based on infrared spectra in the stretching 55 vibration range of the hydroxyl groups”; Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii 7(2), 240-243.
- Sánchez-García M; J. Lagaron. (2010). “On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of poly(lactic acid)”, Cellulose-Springer; Vol. 17, Number 5, 987-1004.
- Siqueira G; Bras J; Dufresne A. (2009). “Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites”; Biomacromolecules, Vol. 1; 425–432.

- Šturcová A; Davies G; Eichhorn S. (2005). "Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers"; *Biomacromolecules* 6(2); 1055-1061.
- Taylor G. (1969). "Electrically Driven Jets"; *Proc Natl Acad Sci London*; Vol. 313, No. 1515, 453-475.
- Travis J. S; Horst A. (2008). "Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering"; *Biomaterials* 29, 1989-2006.
- Victoria D. (2011). "Compósitos semi-sintéticos de plástico reciclado y nanofibra celulósica (agave forcroydes)"; Tesis de maestría en ciencias en ingeniería Química, por el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Tamaulipas.
- Zaidi L; Kaci M; Bruzard S; Bourmaud A; Grohens A. (2010). "Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites"; *Polym Degrad Stab*; edit Elsevier; Vol. 95, 1751-1758.
- Zhang C; Yuan X; Wu L; And others. (2005). "Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats"; *European Polymer Journal*; Vol. 41, 423-432.
- Zizumbo F. (2013). "Obtención y caracterización de andamios en forma de conductos tubulares coaxiales a base de quito sanó y poli (ácido láctico) mediante la técnica de electrohilado para su posible uso en la regeneración de nervios periféricos"; Tesis de maestría En ciencias de los materiales poliméricos; Por el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY).