

Efecto de los parámetros de electrohilado en la morfología de las fibras de PVDF y PS

Montes Malagón Luz Amanda^{1*}, Sánchez Cepeda Ángela Patricia¹, Gómez Pachón Edwin¹, Pineda Triana Yaneth²

¹Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales. Av. Central del Norte 39-115, Tunja, Boyacá, C.P. 150003. Colombia.

²Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo de Integridad y Evaluación de Materiales. Av. Central del Norte 39-115, Tunja, Boyacá, C.P. 150003. Colombia.

*Autor para correspondencia: amandajemes2094@gmail.com

Recibido:
21/marzo/2020

Aceptado:
14/octubre/2020

Palabras clave:
Morfología,
electrohilado,
PVDF

Keywords:
Morphology,
electrospun,
PVDF

RESUMEN

La morfología de las fibras electrohiladas permiten dilucidar características a nivel macro en filtros para tratamiento de aguas. En este estudio se utilizó un equipo de electrohilado de aguja y un colector plano, se variaron los parámetros: concentración, distancia aguja-colector y voltaje, para las soluciones poliméricas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y poliestireno-magnetita PS@Fe₃O₄. Posteriormente se determinó la morfología de las fibras y la porosidad a partir de micrográficas obtenidas por MEB. En los resultados de PVDF se evidencia que la concentración del polímero influye en la formación de fibras homogéneas y que al aplicar un voltaje de 20.0KV, mantener una distancia aguja-colector de 10.0cm y una velocidad de 0.60ml/h se obtiene una disminución en el diámetro de más de un 20.0% en relación con las fibras obtenidas a la mitad de este voltaje, incidiendo en la alta porosidad de la membrana y por ende en la efectividad del filtro.

ABSTRACT

The morphology of electrospun fibers makes it possible to elucidate characteristics at a macro level in filters for water treatment. In this study, a needle electrospinning equipment and a flat collector were used, the parameters were varied: concentration, needle-collector distance and voltage, for the polymeric solutions of polyvinylidene fluoride (PVDF) and polystyrene PS@Fe₃O₄. Subsequently, morphology and porosity were determined from micrographs obtained by SEM. The PVDF results show that the polymer concentration influences the formation of homogeneous fibers and that when applying a voltage of 20kv, maintaining a needle-collector distance of 10cm and a speed of 0.6ml/h, results in a decrease in diameter of more than 20% in relation to the fibers obtained at half this voltage, directly affecting the high porosity of the membrane.

Introducción

Las membranas de fluoruro de vinilideno (PVDF) son ampliamente usadas en sistemas de filtración, se caracterizan por la estabilidad mecánica que puede proveer a cualquier compuesto fabricado por la técnica de electrospinning, además, presenta características de hidrofobicidad, alta resistencia química y térmica y es auto extinguido (Tijing et al., 2015). El PS es un polímero versátil, extremadamente liviano, que tiene una apariencia parecida al algodón, también, presenta propiedades de flotabilidad e hidrofobicidad, además, logra combinarse de manera efectiva con la magnetita, la cual juega un rol importante en aplicaciones de filtros (Aliabadi, 2016). Al obtener membranas electrohiladas de las soluciones poliméricas de PVDF y PS se obtienen filtros que pueden captar aceite e incluso metales pesados (Tijing et al., 2015).

La técnica electrohilado o electrospinning se ha convertido en una de las técnicas más efectivas en la construcción de fibras a escala nanométrica y micrométrica, que se basa en un principio físico básico pero importante como lo es el campo electrostático generado por una diferencia de potencial entre dos electrodos, una aguja metálica por donde se eyecta el polímero diluido y un colector metálico ubicado de frente a cierta distancia, que arrastra la solución polimérica entre los electrodos, al romper la tensión superficial de esta (Sánchez et al., 2016).

Los parámetros más influyentes en la construcción de membranas electrohiladas son: la concentración del polímero, el voltaje electrostático aplicado, el cual es del orden de los kilovoltios, la distancia aguja-colector y la velocidad de eyección del polímero por la aguja. Existen otros parámetros importantes como lo son: viscosidad, conductividad, tensión superficial, temperatura y humedad.

Actualmente, existen diversos estudios para evaluar el efecto de los parámetros en la obtención de nano y microfibras de muchos polímeros. Los efectos se reflejan en la porosidad de la membrana, la cual, esta directamente relacionada con la capacidad de adsorción del filtro, ya que, a medida que el diámetro de la fibra disminuye el volumen de los espacios libres aumenta, obteniendo una alta porosidad, beneficiando a la adsorción de partículas suspendidas en un medio acuoso, además, el hecho de que la fibra sea delgada disminuye la resistencia al paso del fluido (Gaviria et al., 2020).

Las particularidades del presente estudio se basan en la influencia de los parámetros más importantes de electrohilado para los polímeros PVDF y PS reforzado

con magnetita, que se puede emplear con potenciales aplicaciones como filtros de agua (Tijing et al., 2015). En esta investigación se evidencia la influencia del cambio de parámetros de concentración (c), voltaje (v), distancia aguja-colector (d) y velocidad en la morfología de membranas electrohiladas de PVDF y PS reforzado con magnetita (PS@Fe₃O₄).

Metodología

Materiales

EL polifluoruro de polivinilideno (PVDF) de marca Alfa Aesar se disolvió en dimetilformamida (DMF 98.9%) de la marca Emsure® y acetona de marca PanReac AppliChem. El poliestireno (PS) de uso general-inyección de marca Dexton se diluyó tetrahidrofurano (THF 98.9%) de marca Emsure® y (DMF 98.9%). La magnetita Fe₃O₄ usada fue de Sigma (50.0-10.0nm).

Obtención de solución polimérica PVDF y PS@Fe₃O₄

La solución PVDF al 15% y al 17% (w/v) se obtuvo en DMF/acetona (7/3). La solución polimérica PS@Fe₃O₄ se alcanzó disolviendo el PS en DMF/THF (3/1). Las dos soluciones se disolvieron por 12h en la plancha de agitación magnética a 50.0°C y temperatura ambiente respectivamente. A la solución PS se añadió las nanopartículas NPs de magnetita Fe₃O₄ con concentraciones de 7% (w/w). Se sometió por 30 minutos a irradiación ultrasonica en el sonificador (Intelligent Ultrasonic Processor) a temperatura máxima de 30°C y frecuencia de 120.0watts para evitar a precipitación de la magnetita en la solución PS.

Fabricación de las membranas PVDF y PS@Fe₃O₄ por electrohilado.

En este estudio se utilizó un equipo de electrohilado de aguja y un colector plano recubierto con papel de aluminio, mostrado en la figura 1. Las soluciones de PVDF y PS@Fe₃O₄ fueron introducidas en jeringas de 10 mL (BD). Para el proceso de elaboración de las fibras, recubierto con papel de aluminio.



Figura 1. Colector plano recubierto con papel de aluminio y membrana de PS@Fe₃O₄ electrohilada.

Para la obtención de las membranas electrohiladas de PVDF y PS con diferentes parámetros se tuvo en cuenta el siguiente diseño experimental (Tablas 1 y 2 respectivamente).

Tabla 1. Parámetros de electrospinning para PVDF.

Muestra	Polímero y concentración	Voltaje (kv)	Distancia aguja-colector (cm)	Velocidad ml/h
M1	PVDF 15%	20	10	0.6
M2	PVDF 17%	20	10	0.6
M3	PVDF 15%	10	10	0.6
M4	PVDF 17%	20kv	15	0.6

Tabla 2. Parámetros de electrospinning PS.

Muestra	Polímero y concentración	Concentración de la magnetita	Voltaje (kv)	Distancia aguja-colector (cm)	Velocidad ml/h
M5	PS 18%	7%	20	10	0.3
M6	PS 18%	7%	20	18	0.3

Caracterización morfológica

Las imágenes de las membranas electrohiladas fueron obtenidas por un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca Zeiss. Todas las imágenes capturadas se realizaron a 10 aumentos (kx) con el fin de identificar morfología superficial, defectos como beads o perlas, las fibras lisas y rugosas. El diámetro de la fibra y la porosidad se realizó a través del software ImageJ.

Resultados y discusión

Caracterización morfológica

Las imágenes MEB de las membranas electrohiladas de PVDF correspondientes a las muestras M1 y M2 se presentan en la figura 2.

En la figura 2 se aprecia que el aumento de concentración del polímero de 15% a 17% influye en el diámetro de la fibra, al 15% el diámetro en promedio es de 326nm, mientras que al 17% este se incrementa casi en un 50% (615nm), manteniendo todos los demás parámetros constantes de acuerdo a la tabla 1, además en este último se acumula material presentado menor grado de homogeneidad. Según (Ramakrishna, 2005) entre mayor concentración la viscosidad aumenta.

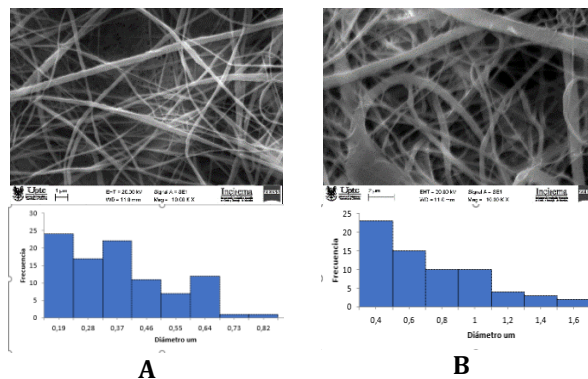


Figura 2. Micrográficas MEB a 10kx de PVDF A. Concentración de 15% (M1). B. Concentración de 17% (M2).

En la figura 3. Se muestran las micrográficas cuando se mantienen los parámetros de concentración, distancia aguja-colector y velocidad de salida del polímero (tabla 1), variando únicamente el voltaje de 20kv a 10kv.

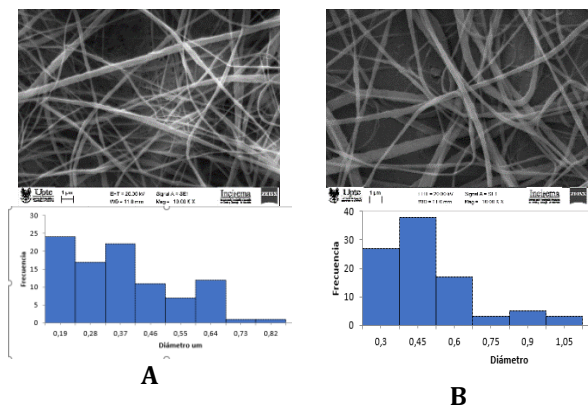


Figura 3. Micrográficas MEB a 10kx de PVDF (15%) A. Voltaje 20kv(M1). B. Voltaje 10kv (M3).

En la figura 3 se evidencia la matriz polimérica al fondo de la micrografía sin electrohilar, debido a que el voltaje de 10kv no logra romper la tensión superficial y son pocas fibras las que se forman en comparación con el voltaje de 20.0KV.

En la figura 4 los parámetros de concentración (17%), voltaje y velocidad de eyección del polímero se mantienen constantes, en esta ocasión el único parámetro que varía es la distancia aguja-colector.

En la figura 4 se evidencia que con la concentración del 17%, se presentan fibras rugosas y beads, ahora con una distancia de 15cm, 3 cm más lejos que A, no hay formación de muchas fibras, se evidencia en la micrografía que la solución queda en el fondo sin hilar, esto se presenta por la viscosidad de la solución ya que la concentración es del 17%.

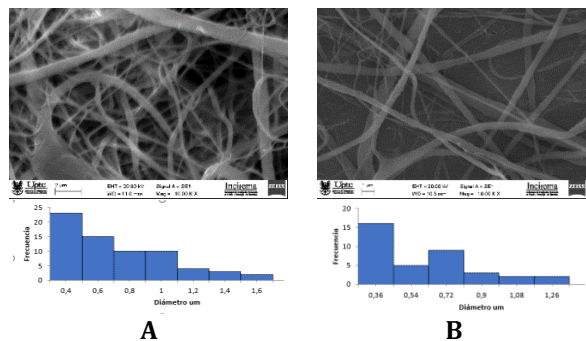


Figura 4. Micrográficas MEB a 10kx de PVDF (17%) **A.** Distancia aguja-colector 10cm (M2). **B.** Distancia aguja-colector 15cm (M4).

Por último, se presenta en la figura 5 la influencia que tiene el parámetro distancia aguja-colector en la fabricación de membranas PS con los parámetros consignados en la tabla 2. En las muestras M5 y M6 se aprecia la incorporación de la magnetita a la fibra. Las fibras formadas a 18 cm (B) presentan mayor homogeneidad, las dos muestras tienen diámetro de fibra similares y el porcentaje de área de poro es en ambos casos de aproximadamente. En la tabla 3 están los valores de los diámetros de poros de las todas las muestras.

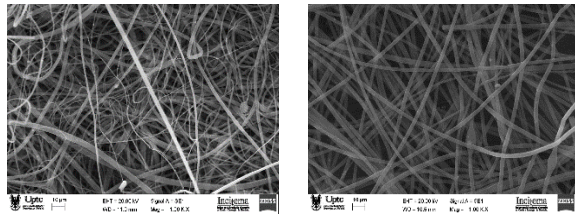


Figura 5. Micrográficas MEB a 1Kx de PS (18%) **A.** Distancia aguja-colector 10.0cm (M5). **B.** Distancia aguja-colector 18.0cm (M6).

Tabla 3. Resultados de Porosidad y diámetro de fibra por muestra.

Muestra	Polímero o compuesto			Parámetros de electrohilado			SEM		
	PVDF	PS	PesO ₂	kv	Distancia (cm)	velocidad ml/h	Aumentos	Porosidad % área	Diámetro de fibra (nm)
M1	15%			20	10	0.6	10kx	59.1	326
M2	17%			20	10	0.6	10kx	23.5	615
M3	15%			10	10	0.6	10kx	32.1	424
M4	17%			20	15	0.6	10kx	92.3	515
M5		18%	7%	20	10	0.3	1kx	9.8	2007
M6		18%	7%	20	18	0.3	1kx	10.3	3209

Conclusiones

Los efectos en la morfología y la estructura de las fibras electrohiladas pueden llegar a ser manipulados ajustando la concentración del polímero y los

parámetros de voltaje y distancia colector, esto es evidente a la luz de la caracterización a través de SEM.

El efecto de un voltaje alto aplicado para el PVDF, comparando las micrográficas de la figura 3, genera un aumento en la densidad de nanofibras por unidad de área, esto se atribuye a que el voltaje es suficiente para romper la tensión superficial de la solución polimérica.

Los diámetros de las fibras de PVDF fueron significativamente inferiores a los diámetros del PS, mientras que para las fibras PVDF oscilaron en el orden de los cientos de nanómetros, en las muestras PS se tuvieron diámetros del orden de los micrómetros, esto podría estar relacionado con la velocidad de flujo ya que para el PVDF se empleó una velocidad de 0.60ml/h, la cual es el doble que la velocidad empleada para el PS.

Las membranas obtenidas fueron altamente porosas, especialmente las de PVDF, esto se debe a que los diámetros de las fibras fueron en promedio delgados aumentando el volumen de espacios vacíos. Para el PS se evidencia a través de las micrográficas que se depositaron capas de fibras hiladas sobre aquellos espacios vacíos que se encontraban al fondo del compuesto.

Agradecimientos

Agradecimiento al grupo de investigación DANUM de la UPTC y al Instituto de Materiales, Incitema de la UPTC.

Referencias

- Aliabadi M. (2016). Removal of Pb(II) and Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions Using Chitosan/Cobalt Ferrite Nanofibrous Adsorbent. *Fibers and polymers*.
- Gaviria A., Lotero L., Jaramillo-Quiceno N., Restrepo-Osorio A. (2020). Influencia de los parámetros de electrohilado en la morfología y tamaño de fibras de fibroína de seda. *Materia*.
- Ramakrishna S. (2005). Basics Relevant to Electrospinning. En S. Ramakrishna, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers* (pág. 69). USA: World Scientific.
- Sánchez Cepedaa Á., Vera-Graziano R., Muñoz-Prietoc E., Gómez-Pachón E., Bernad-Bernad M., Maciel-Cerda A. (2016). Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina. *Ciencia en Desarrollo*, 133-151.
- Tijing L., Jiang Z., Amarjargal A., Park C. H., An K.-J., Kyong Shon H., Sang Kim C. (2015). Removal of oil from water using magnetic bicomponent composite nanofibers fabricated by electrospinning. *Composites*.