

Electrohilado: Micro y Nanofibras de Polímeros Biodegradables

El *Electrospinning* o *Electrohilado* es una técnica que utiliza fuerza eléctrica para producir a partir de soluciones de polímeros, fibras de diámetros que varían desde unos pocos nanómetros hasta algunas micras, motivo por el cual esta técnica puede ser referida como una técnica de micro/nano-conformado de los polímeros. Estas matrices confieren al producto conformado en fibras una alta relación masa-superficie. Además, la técnica tiene un procedimiento relativamente simple y su costo no es elevado. ^[1,2] Actualmente, las aplicaciones de esta técnica son diversas desde el sector industrial textil hasta el biomédico (Fig. 1).^[3-5]



Figura 1. Diversas aplicaciones de las fibras producidas por la técnica de electrospinning.

1. Principios de la técnica

El primer fenómeno de interacción de líquidos con campos eléctricos y magnéticos fue descrito por Guillermo Gilbert (1628). Después de mediados de 1900, Geoffrey Ingram Taylor introdujo la primera discusión teórica sobre la interacción de una gota de fluido con el campo eléctrico. No fue hasta principios de los años 90, cuando se empezó a hablar acerca del término *spinning electrostático*, introducido por Reneker, y desde esa fecha el número de publicaciones y estudios relacionados con esta técnica ha aumentando progresivamente. El nombre actual para describir esta técnica es *electrospinning* y fue conocido alrededor de 1994. Sin embargo, la patente del *electrospinning* fue registrada en 1934 por Formhals, y la describió como un dispositivo experimental para la producción de filamentos de polímero empleando un campo electrostático.^[6]

La técnica de *electrospinning* consiste en aplicar un campo electrostático elevado entre dos polos, conformados por una aguja de un sistema de inyección y una placa metálica o colector (el cual está a potencial 0) donde se depositan las fibras formando un tejido o matriz porosa (llamada *electrospun* o *mat*).^[21,24-26] La Figura 2 muestra un esquema típico de un equipo de *electrospinning*. En la parte superior suele disponerse una aguja (*spinneret*) que recibe y da salida a la disolución del polímero que está contenido en una jeringa. El control del flujo constante de la disolución del polímero se realiza mediante una bomba de infusión o perfusión. El campo eléctrico es generado por una fuente de alto voltaje y se aplica entre la aguja y el colector (estático o rotatorio). Por el efecto de la polarización y la carga originadas por el campo eléctrico, la solución es atraída en forma de chorro (*jet*) hacia la superficie colectora. La intensidad del campo eléctrico dependerá de la distancia aguja-colector y del tamaño de la placa colectora. El recorrido del *jet* desde la aguja a la placa colectora permite la evaporación del solvente. Las disoluciones de los polímeros suele realizarse con solventes puros o mezclas, y teniendo como condición de elección su elevada volatilidad, la solución puede contener como componentes minoritarios ciertas sales para modificar las cargas de la disolución, o en el caso de mezclas de disolventes, componentes minoritarios miscibles que pueden modificar la solubilidad y viscosidad de la disolución del polímero.

En el flujo electro-hidrodinámico del *jet* (Fig. 3), las cargas son inducidas en el fluido a través de la distancia de separación de los electrodos (punta de la aguja y colector metálico), rompiéndose la tensión superficial de la gota de la disolución del polímero (en la punta de la aguja) a través del campo eléctrico y descomponiéndose en una fuerza tangencial (t) y una normal (n), formando el denominado *Cono de Taylor*.^[3,5,7,8]

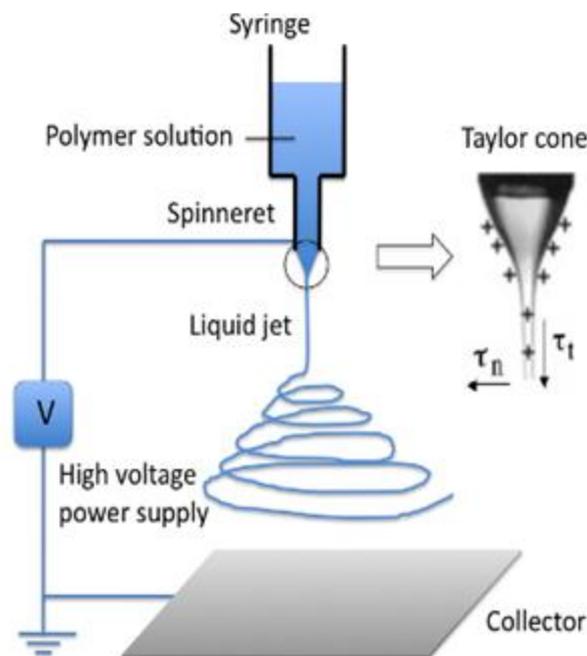


Figura 2. Esquema de un sistema de electrospinning.

Dicho de otra forma, la gota líquida se mantiene sujeta al extremo de la aguja por su tensión superficial hasta que la repulsión mutua entre las cargas del mismo signo, que se originan en la superficie de la gota, es suficientemente elevada para contrarrestar la fuerza de contracción anteriormente indicada. La superficie de la gota sufre progresivamente el efecto de esta fuerza resultante y empieza a alargarse y a formar un cono inverso, el *Cono de Taylor*. El proceso de elongación llega a un límite en el que la concentración de la carga eléctrica sobrepasa en gran medida a la tensión superficial y da lugar, en la punta del cono, a un haz que recorre diferentes trayectorias inestables, observándose un alargamiento, una reducción del diámetro y una evaporación del disolvente, originándose así una fibra sólida (Fig.3). En la operación se mantiene una corriente continua con alto voltaje con una intensidad muy reducida, del orden de microamperios.^[3,8]

En este método no siempre es posible obtener micro/nanofibras ya que, en ocasiones, según la disolución por la naturaleza del disolvente y concentración del polímero, o método operacional del equipo de *electrospinning*, se obtienen micro/nanogotas, y este proceso es llamado *electrospraying*.



Figura 3. Foto estereogràfica del Cono de Taylor.

2. Parámetros del Proceso de Electrospinning

El control de la técnica del *electrospinning* es aparentemente sencillo, pero el proceso se complica al existir varios parámetros que influyen simultáneamente sobre las propiedades de las fibras que se obtienen. Estos parámetros se pueden clasificar en tres grupos.^[9,10,11]

- 1) *Propiedades de la disolución*: Tipo de polímero, peso molecular, estructura del polímero (lineal, ramificado, etc.), concentración, viscosidad, conductividad y densidad de carga en la superficie, tensión superficial y constante dieléctrica del solvente.
- 2) *Variables del equipo*: Velocidad de flujo, potencial eléctrico, distancia entre la punta de la aguja y el colector, geometría y tipo de colector.
- 3) *Parámetros ambientales*: Humedad, temperatura de la disolución y velocidad del aire en la cámara de *electrospinning*.

En la Tabla 1 se muestra la influencia de algunos de estos parámetros en las características de las fibras preparadas. No obstante, hay que tener en cuenta que la interrelación de unos con otros complica el proceso y que siempre es necesaria la realización de múltiples ensayos experimentales que conduzcan a encontrar las condiciones adecuadas (“óptimas”) para obtener electrofibras.^[2,4] Para ello, se realiza un seguimiento microscópico de las fibras producidas y se tienen en cuenta aspectos relacionados a la morfología de las mismas,^[21] como: a) distribución homogénea del diámetro de las fibras

(microfibras, nanofibras); b) Ausencia de defectos en las fibras (e.g., presencia de gotas o bead); y c) Mantener la porosidad del “mat” durante la acumulación de las fibras (Fig. 4).

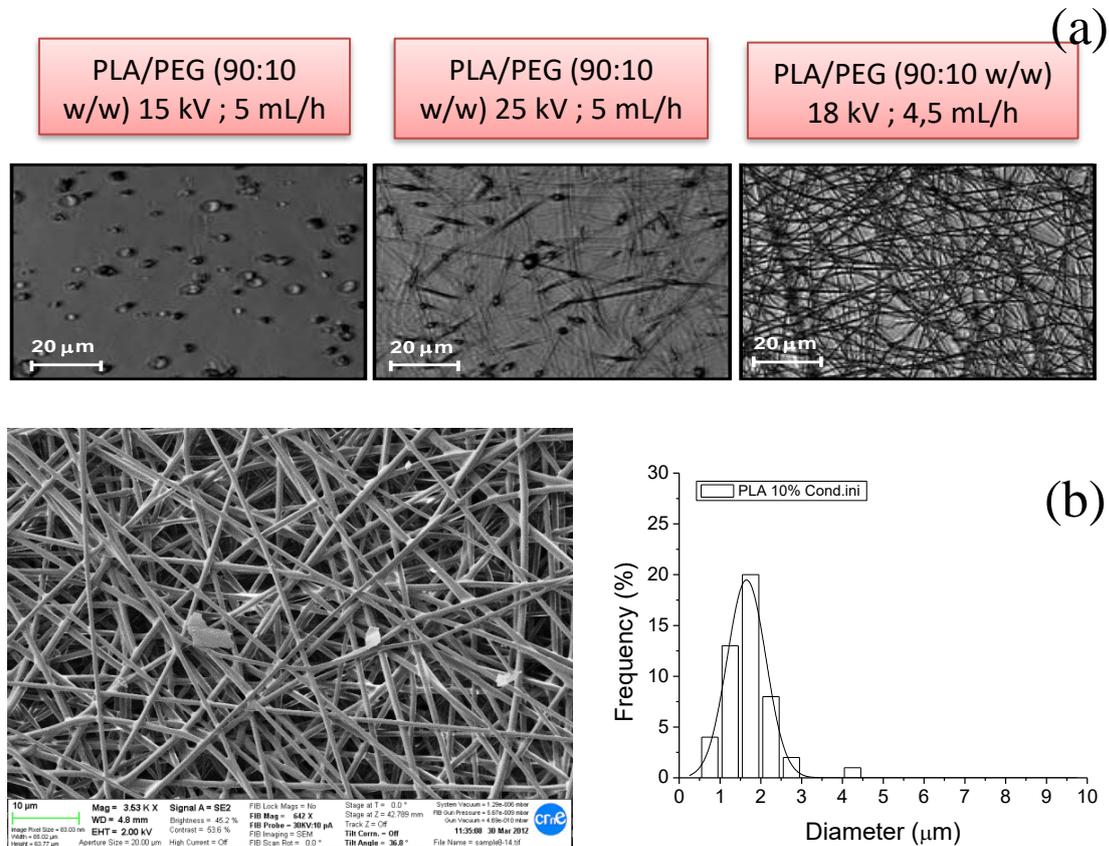


Figure 4. Control de la optimización de las fibras producidas por electrospinning. a) Imágenes obtenidas por microscopía óptica, se muestra gotas, fibras con bead y fibras homogéneas obtenidas durante un proceso de optimización del electrospinning de una disolución de polímero. b) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) y gráfico de distribución de diámetros de microfibras optimizadas.

Tabla 1.- Efectos sobre la morfología de las fibras causados por los distintos parámetros de electrospinning.

Parámetro de proceso	Efectos sobre la morfología de las fibras
Viscosidad/ Concentración	<ul style="list-style-type: none"> Estos dos parámetros son directamente proporcionales. Existe un mínimo de concentración para cada disolución. A partir de este valor se obtendrán fibras sin aglomerados y a medida que se aumenta la concentración de las fibras, aumentarán de diámetro. De la misma forma existirá un máximo de concentración. Con bajas viscosidades se obtienen fibras discontinuas y con altas viscosidades se dificulta la movilidad de la disolución en el equipo. Por lo tanto se requiere una viscosidad óptima para cada proceso de <i>electrospinning</i>.
Conductividad/ Densidad de carga en la superficie	<ul style="list-style-type: none"> Un aumento de la conductividad ayuda a obtener fibras uniformes y sin defectos. En general, altas conductividades implican diámetros de fibra pequeños.
Tensión superficial	<ul style="list-style-type: none"> Generalmente, al disminuir esta propiedad se reduce la presencia de agregados. Si es elevada, crea inestabilidad en la generación del haz y se producen gotas.
Peso molecular	<ul style="list-style-type: none"> El incremento del peso molecular disminuye el número de gotas y aglomeraciones. Se suelen electrohilar polímeros de alto peso molecular por esta razón.
Momento dipolar/ Constante dieléctrica	<ul style="list-style-type: none"> La experiencia dice que si la constante dieléctrica del solvente es alta, mejores resultados se obtienen con la técnica de <i>electrospinning</i>.
Velocidad de flujo	<ul style="list-style-type: none"> Cuando las fibras son de diámetros pequeños, la velocidad de flujo ha de ser también pequeña. A elevado flujo, al solvente no le da tiempo a evaporarse. Normalmente se opera con flujos entre 0,5 y 10 mL/h.
Potencial eléctrico	<ul style="list-style-type: none"> A medida que el campo eléctrico es más intenso se obtienen generalmente fibras de menor tamaño. Se requiere de una diferencia de potencial entre 0 a ± 50 kV para electrohilar.
Distancia aguja-colector	<ul style="list-style-type: none"> Se requiere una mínima distancia para que se formen fibras. A distancias muy cortas o demasiado largas se producen aglomeraciones y gotas. La distancia está comprendida entre 5 y 30 cm.
Tipo colector	<ul style="list-style-type: none"> Si es móvil, el resultado de las fibras dependerá también de la velocidad de giro de éste.
Parámetros ambientales	<ul style="list-style-type: none"> El aumento de temperatura causa una disminución en la viscosidad de la disolución, resultando fibras de diámetro más pequeño. La reacción temprana de las soluciones y retraso de la evaporación de los solventes puede producir goteo y aglomeraciones en las fibras. Un porcentaje óptimo de humedad relativa estaría entre el 10 y el 40%.

3. Sesión Experimental

Objetivo

El estudiante realizara el proceso de electrospinning o electrohilado con la finalidad de:

- a) Evidenciar el efecto de la concentración de polímero en la morfología de la fibra.
- b) Observar el efecto del voltaje como parámetro operacional durante el electrohilado de una disolución de polímero.

Métodología

- 1) Cargar una jeringa de 5 cc con una disolución de ácido poliláctico (PLA) al 10 %, y otra con la disolución al 5%-p/v. Las disoluciones serán preparadas el día anterior a la realización de la práctica. Para ello 1 g y 0.5 g de PLA serán disueltos en 10 mL de la mezcla de disolventes (cloroformo:acetona, 2v:1v), para obtener y una disolución PLA al 10% y otra al 5%-p/v.
- 2) Ambas disoluciones serán electrohiladas por separado a las siguientes condiciones:
 - a) La disolución de PLA al 10%-p/v será electrohilada a 15 kV, con una aguja 18G, a flujo de 10 mL/h, y distancia aguja-colector de 12 cm.
 - b) La disolución de PLA al 5%-p/v será electrohilada a 20 kV, con una aguja 18G, a flujo de 5 mL/h, y distancia aguja-colector de 12 cm.
- 3) Una de las disoluciones de PLA, será electrohilada a diferentes voltajes (10, 15, 20, 25 y 30 kV), y se mantienen constantes los otros parámetros operacionales como distancia aguja-colector, y flujo.
- 4) Las muestras del material electrohilado serán recogidas sobre cubreobjetos, los cuales serán colocados sobre una lámina portaobjetos y serán observados en un microscopio óptico.

Resultados y Observaciones

- 1) La formación de microfibras y nanofibras se produce con la disolución de mayor y menor concentración, respectivamente.
- 2) Observar el efecto de bajos y altos voltajes en la formación de las fibras. Se producen defectos en las fibras como gotas, agujas, bead, fracturas, etc.

4. Bibliografia

- [1] BOGNITZKI M., CZADO W., FRESE T., SCHAPER A., HELLWIG M., STEINHART M. Nanostructured Fibers via *Electrospinning*. *Advanced Materials*, 2001, Vol. 13, p. 70-72
- [2] BHARDWAJ N., KUNDU C. *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. *Biotechnology Advances*. 2010, Vol. 28, p. 325-347
- [3] SILL T.J., VON RECUM H.A. *Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering*. *Biomaterials*. 2008, Vol. 29, p. 1989-2006
- [4] HUANG Z-M., ZHANG Y-Z, KOTAKI M., RAMAKRISHNA S. *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. *Composites Science and Technology*. 2003, Vol. 63, p. 2223-2253
- [5] SHIN Y.M., HOHMAN M.M., BRENNER M.P., RUTLEDGE G.C. *Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities*. *Polymer*. 2001, Vol. 42, p. 9955-9967
- [6] FORMHALS A. US Patent. 1934, 1,975,504.
- [7] WANG Z-G., WAN L-S., LIU Z., *Enzyme immobilization on electrospun polymer nanofibers: An overview*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2009, Vol. 56 (4), p. 189-195.
- [8] BURGER C., HSIAO B.S., CHU B. *Nanofibrous materials and their applications*. *Annual Review Materials Research*. 2006, Vol. 36, p. 333-368
- [9] KOHN J., LANGER R. *Biomaterials Science*, (ed. B. Ratner et al), 64; 1996, New York, Academic Press
- [10] LI D; XIA Y; *Electrospinning of nanofibers: Reinventing the Wheel?*; *Advanced Materials*. 2004, Vol. 16 (14), p. 1151-1170.
- [11] HOHMAN M. [et al.]. *Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory*. *Physics of Fluids*. Vol. 13, 2001, p.2201-20