



**Benemérita  
Universidad Autónoma de Puebla**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“EFECTO DE LA ADICIÓN DE SALES EN LAS  
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE NANOFIBRAS  
ELECTROHILADAS”**

**TESIS PROFESIONAL**

**Que para obtener el Título de:**

**Licenciatura en Ingeniería Química en  
Alimentos**

**Presenta:**

**Ana Belem Zeferino Díaz**

**Directora de tesis:**

**Dra. Verónica Santacruz Vázquez**

**Co-Directora de tesis:**

**Dra. Claudia Santacruz Vázquez**

**Puebla, Pue. 2019**

## TABLA DE CONTENIDO

### TABLA DE CONTENIDO

TITULO.....	4
“EFECTO DE LA ADICIÓN DE SALES EN LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE NANOFIBRAS ELECTROHILADAS” .....	4
<b>ANTECEDENTES</b> .....	4
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	5
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	6
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	6
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	6
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO .....	7
<b>1.1 HISTORIA DEL ELECTROSPINNING</b> .....	7
<b>1.2 TECNICA DE ELECTROSPINNING</b> .....	8
1.2.1 Parámetros de la solución.....	11
1.2.2 Parámetros del proceso .....	13
1.2.3 Parámetros ambientales.....	15
Aplicaciones de ingeniería de tejidos .....	17
Filtración.....	18
<b>1.4 NANOFIBRAS</b> .....	19
<b>1.5 MATERIALES ENCAPSULANTES</b> .....	21
1.5.1 PVA.....	21
1.5.2 ALGINATO DE SODIO .....	22
<b>1.6 ANTIMICROBIANOS / CONSERVADORES</b> .....	25
1.6.1 ÁCIDO SÓRBICO.....	25
1.6.2 SORBATO DE POTASIO .....	27
CAPITULO II: MATERIALES Y METODOS .....	29
	2

<b>2.1 MATERIALES</b> .....	29
<b>2.2 METODOS</b> .....	29
<b>2.3 METODOLOGÍA</b> .....	30
2.3.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.....	31
2.3.2 PRUEBAS FISICOQUÍMICAS DE LAS SOLUCIONES .....	32
2.3.3 ANÁLISIS REOLÓGICO DE LAS SOLUCIONES.....	33
2.4.1 EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DE LAS MICRO Y NANOFIBRAS DE ÁCIDO SORBICO Y SORBATO DE POTASIO EN PVA Y ALGINATO DE SODIO .....	36
2.4.2 ANÁLISIS POR FTIR DE LAS FIBRAS .....	37
2.4.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS MICRO Y NANO ENCAPSULADOS .....	38
<b>CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	40
<b>3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA SOLUCIONES</b> .....	40
<b>3.2 FORMACIÓN DE FIBRAS</b> .....	43
<b>3.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA</b> .....	45
<b>3.4 ANALISIS FTIR</b> .....	48
<b>3.5 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LAS FIBRAS.</b> .....	51
<b>3.6 APLICACIONES DEL MATERIAL DISEÑADO</b> .....	53
<b>CONCLUSIONES</b> .....	53
Bibliografía .....	55

## **TITULO**

### **“EFECTO DE LA ADICIÓN DE SALES EN LA CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE NANOFIBRAS ELECTROHILADAS”**

## **ANTECEDENTES**

La técnica de electrospinning o electrohilado, ha sido ampliamente estudiada durante los últimos años gracias a la posibilidad de crear fibras en escala micro y nanométrica. Esta técnica aporta a los materiales desarrollados diversas características como: amplia superficie por unidad de área, porosidad, siendo atractiva a nivel biotecnológico.

“El electrohilado es versátil y de fácil ensamble lo que ha permitido procesar algunos polímeros para la obtención de fibras, sin embargo durante el desarrollo del proceso existe una serie de variables que limitan su eficiencia” (Duque Sánchez, Rodríguez, & López, 2013) y que están íntimamente relacionadas con las propiedades y características de las fibras, por lo que su control durante la ejecución del proceso es indispensable.

Entre las variables internas se encuentra la concentración de la solución, propiedades reológicas, estructura química y conductividad, este último parámetro relacionado con la fuerza eléctrica de resistencia para el estiramiento del chorro de la solución y consiguiente formación de las fibras (Ramakrishna, Fujuhara, Teo, Lim, & Ma, 2005).

Mientras que las variables externas relacionadas con el proceso de electrohilado se considera: el voltaje aplicado, distancia del inyector al colector y forma del colector.

De la literatura se puede concluir que se han hecho esfuerzos importantes en la identificación de los polímeros electrohilables, y sus condiciones para favorecer el proceso, no obstante, existen vacíos de información relacionados con el tema, entre ellos el efecto de la adición de iones metálicos y su correspondiente modificación en la conductividad de la solución a electrohilar.

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Existen investigaciones que han reportado que la técnica de electrohilado o electrospinning de polímeros parece ser una vía sencilla y controlable para la obtención de velos de fibras poliméricas. Sin embargo, para su aplicación en biopolímeros, el proceso es sumamente complejo ya que depende de una gran cantidad de parámetros entre los que se encuentran: aspectos termodinámicos del solvente y del biopolímero, tales como:

- Presión de vapor del solvente
- Temperatura de cristalización y de transición vítrea del biopolímero
- Solubilidad de biopolímero en el solvente o mezcla de solventes,
- Peso molecular y distribución de pesos moleculares de las mezclas de biopolímeros
- Propiedades intrínsecas de la solución como:
- Viscosidad intrínseca y Concentración de la solución
- Conductividad eléctrica y tensión superficial de la solución
- También se encuentran las variables de proceso como:
- Intensidad de campo eléctrico aplicado
- Distancia entre la aguja y el colector
- Velocidad de flujo de la solución
- Temperatura de la solución
- Humedad en la cámara de electrospinning (Ohkawa, 2015).

No obstante el efecto de la adición de sales metálicas y la adición de polisacáridos en la solución polimérica a electrohilar no ha sido ampliamente estudiado, y de acuerdo a la hipótesis de este trabajo, se cree que la adición de sales podría modificar las propiedades asociativas de los polímeros y con ello la posibilidad de electrohilarse (Ramakrishna, Fujuhara, Teo, Lim, & Ma, 2005).

## **JUSTIFICACIÓN**

El electrohilado, es un proceso para formar fibras de diámetro nanométrico y micrométrico, cuyo principio básico consiste en la aplicación de un alto voltaje (entre 5 kV y 30 kV) a una solución polimérica la cual, al cargarse eléctricamente, se deforma en hilos que se entrelazan al dirigirse hacia una zona de más bajo potencial, la cual es generalmente conectada a tierra. El control sobre los parámetros de preparación permite disponer de fibras que presentan características muy deseables en materiales compuestos como son: alta área superficial específica, alta porosidad y tamaño de poros muy pequeño (Frenot & Chronakis Ioannis, 2003). Este proceso es comúnmente aplicable a ciertos tipos de polímeros. No obstante algunos polímeros presentan una baja capacidad de electrohilado entre ellos el quitosano y gomas como alginatos (Frenot & Chronakis Ioannis, 2003). Por ello, en este trabajo de investigación se pretende adicionar sales metálicas y determinar el efecto de dicha adición en las variables conductividad y capacidad de electrohilado de mezclas poliméricas modificando las propiedades asociativas de los polímeros y con ello la posibilidad de electrohilarse.

## **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el efecto de adición del ácido sórbico y sus sales metálicas de potasio, en las propiedades conductividad y capacidad de electrohilado de alcohol polivinílico para la obtención de nanofibras con capacidad antimicrobiana.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Formular un material polimérico antimicrobiano a partir de mezclas poliméricas de alcohol polivinílico (PVA), alginato de sodio, ácido sórbico y sorbato de potasio.
- Caracterizar las propiedades físicas de las soluciones poliméricas y de las fibras electrohiladas.
- Establecer las condiciones adecuadas de operación para la obtención de nanofibras adicionadas con sales metálicas.
- Evaluar la variable respuesta del proceso (diámetros promedio) mediante un análisis morfológico de las fibras.

## **CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO**

### **1.1 HISTORIA DEL ELECTROSPINNING**

La técnica de electrospinning parece ser técnica antigua, ya que su origen se remonta a más de 60 años (Bhardwaj & Kundu, 2010) esta técnica fue observada por Rayleigh en 1897 fue un físico británico galardonado con el Premio Nobel de Física en 1904, quien evaluó el efecto de inducir cargas eléctricas en chorros de agua, así como la inestabilidad asimétrica del flujo del jet, estableciendo el término "electrospinning", derivado de "spinning electrostático".

Posteriormente esta técnica fue estudiada a detalle por Zeleny en 1914, quien analizó el comportamiento de las gotas de solución en el extremo de un capilar y el inicio del proceso de modelamiento matemático sobre el comportamiento de los fluidos bajo las fuerzas electroestáticas.

Formhals en 1934 publicó una serie de patentes sobre la técnica, que básicamente describen con ayuda de una configuración experimental para la producción de filamentos de polímeros utilizando una fuerza electrostática. Formhals en el mismo año logra describir de forma explícita el proceso, su primera patente consideró la formación de fibras de acetato de celulosa utilizando acetona y monometil éter de etilenglicol como disolventes y la aplicación de un voltaje de 57kV, generando así hilos textiles. (Nandana & Subhas C., 2010). Para su segundo desarrollo ensambló un nuevo sistema con un mayor control de la distancia entre el capilar y el colector, con el cual redujo de forma considerable los inconvenientes observados en sus primeras investigaciones.

Vonnegut y Newbauer (1952) inventaron un aparato simple para la atomización eléctrica y produjeron corrientes de gotitas uniformes altamente electrificadas de aproximadamente 0.1mm de diámetro, utilizando voltajes de 5 a 10 kV (Vonnegut & Neubauner, 1952). En 1971, Baumgarten (1971) fabricó un aparato de electrospin para poder obtener fibras utilizando una solución de resina acrílica generando fibras con diámetros en el rango de 0.05 a 1.1  $\mu\text{m}$  (Baumgarten, 1971). Más adelante investigadores como Reneker (1994) profundizaron esta técnica.

La popularidad de este proceso de electrospinning se puede materializar en el hecho de que más de 200 universidades e institutos de investigación de todo el mundo están estudiando esta técnica por diversos aspectos ya sean tanto del proceso de electrospinning como la fibra que se obtiene. El número de patentes para solicitudes basadas en la técnica de electrospinning que ha aumentado en los últimos años y algunas compañías como eSpin Technologies, NanoTechnics y KATO Tech participan activamente en la obtención de los beneficios de las ventajas únicas que ofrece el electrospinning. (Ramakrishna, Fujuhara, Teo, Lim, & Ma, 2005).

Solo hasta hace pocos años debido a la demanda de materiales con dimensiones en escala nanométrica, la técnica de electrospinning se ha convertido en un proceso más atractivo gracias a la habilidad de transformar un amplio rango de materiales en forma de nanofibras a bajo costo y con relativa simplicidad (Li y col., 2003).

## **1.2 TECNICA DE ELECTROSPINNING**

El electrospinning, es una técnica de hilado, donde el principal requisito se refiere a que utiliza fuerzas electrostáticas para producir fibras finas a partir de soluciones de polímeros o masas fundidas y las fibras que son producidas presentan un diámetro delgado en una escala de nanómetro a micrómetro y un área de superficie mayor que las obtenidas a partir de procesos de hilado convencionales.

Varias técnicas, como los precipitadores electrostáticos y los pulverizadores de pesticidas, funcionan de manera similar al proceso de electrospinning y este proceso se basa principalmente en el principio de que las fuertes fuerzas de repulsión eléctrica mutua superan las fuerzas más débiles de la tensión superficial en el polímero cargado líquido (Chew, Wen, Dzenis, & Leong, 2006).

Existen diversos métodos utilizados para la obtención de micro y nanofibras, pero la técnica de electrospinning o electrohilado, ha recibido una especial atención en los últimos años debido a su versatilidad, a su gran potencial de aplicación en diversos campos de la ingeniería, siendo posible la obtención de velos de fibras en forma continua y escalable a nivel industrial. Las micro y nanofibras ofrecen muchas ventajas, como una mayor superficie o área de contacto por unidad de volumen, mayor porosidad y sobre todo la facilidad de manipular su composición para obtener las propiedades fisicoquímicas requeridas en base al polímero seleccionado para su formación (Nandana & Subhas C., 2010)

Existen dos formas del electrospinning vertical y horizontal (Ver Figura 1.), ambos procesos trabajan de la misma forma, la única diferencia es la posición que existe entre el inyector y el rodillo colector (Nandana & Subhas C., 2010). Sin embargo el electrospinnig horizontal es el más utilizado.

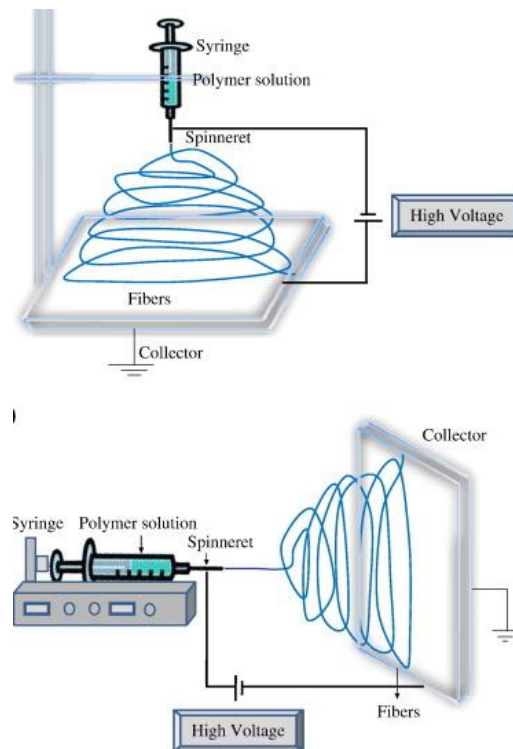


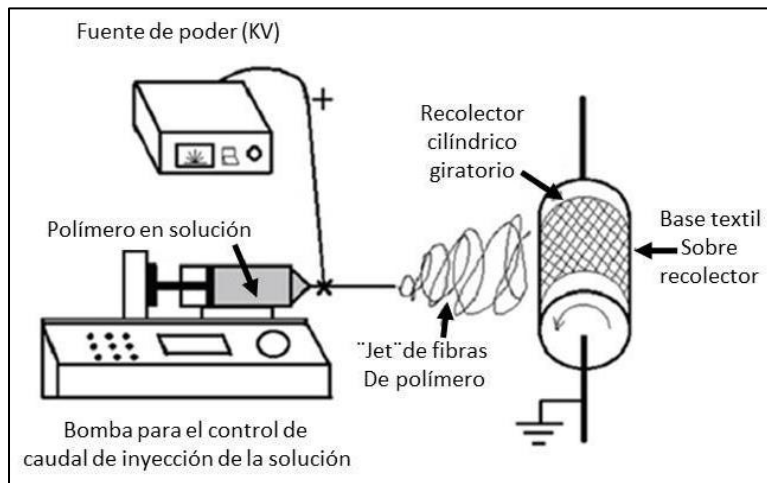
Figura 1. Diagrama esquemático de la configuración del equipo de electrospinning, configuración vertical (arriba), horizontal (abajo).

La técnica de electrospinnig, consta de tres componentes: de un inyector en donde se coloca la solución polimérica, un colector cilíndrico y una fuente de poder donde se genera

la corriente eléctrica necesaria para llevar a cabo el proceso de hilatura. En la Figura 2 se presenta el ensamble de un equipo de electrospinning horizontal.

El proceso de hilatura por electrospinning consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de alto voltaje, en los rangos de 10 a 35 KV aproximadamente que será aplicada directamente a la solución polimérica y que está contenida en un tubo capilar (inyector). La solución polimérica contenida en el inyector, genera una gota a su salida cargada positivamente, ésta se ve afectada por el campo eléctrico desarrollado por la carga negativa del colector situado frente al inyector conectado a la carga positiva. Al superarse la tensión superficial de la gota debido a la fuerza de arrastre del campo eléctrico, ésta se deforma logrando una forma convexa llamada cono de Taylor. Cuando las fuerzas de atracción y repulsión del sistema sufren inestabilidad, el cono de Taylor se invierte dando origen a las fibras que viajan helicoidalmente hasta el colector dando forma a las fibras. (Ver Figura 2).

En el proceso de electrospinning se encuentra gobernado por tres aspectos que resultan de suma importancia para poder llevar a cabo el proceso de hilatura: solución, las variables del proceso y el ambiente, estas siempre están actuando conjuntamente.



**Figura 2.** Esquema de instalación para Electrospinning horizontal

En los parámetros de la solución se incluye el peso molecular del polímero, la viscosidad, la conductividad y la tensión superficial, y los parámetros del proceso incluyen la aplicación del campo eléctrico, la distancia entre el inyector y el rodillo colector, así mismo el caudal de la alimentación. Los parámetros ambientales juegan un papel importante en el proceso, que se incluye la humedad y la temperatura del entorno. Cada uno de estos aspectos, tiene

variables de control que generan cambios en las características morfológicas de las fibras electrohiladas (Duque Sánchez, Rodríguez, & López, 2013).

### 1.2.1 Parámetros de la solución

- **Solución:** En el proceso de electrospinning, para que se produzca la formación de fibra, se requiere una concentración mínima del polímero en la solución. Se ha encontrado que a baja concentración del polímero en la solución, crece la posibilidad de generar gotas en las fibras y, a medida que aumenta la concentración del polímero en la solución su viscosidad se incrementa y genera mayor resistencia por lo cual la formación del cono de Taylor es más estable y genera fibras con un diámetro y morfología uniforme (Deitzel y col., 2001). Sin embargo a concentraciones muy elevadas la formación de fibras será imposible, ya que impide que el flujo de salida sea contante, en ocasiones la solución muy concentrada genera un taponeo en la salida de la aguja donde se imposibilita el proceso de electrohilado, por ello es recomendable una concentración óptima del polímero electrohilable en la solución.
- **Tensión superficial de la solución:** Esta variable juega un papel crítico en el proceso de electrospinning, ya que al reducir la tensión superficial de la solución se obtienen fibras con morfología homogénea y sin defectos ni gotas. El uso de disolventes o mezclas puede aportar diferentes tensiones superficiales en la solución. En general, una alta tensión superficial de la solución inhibe el proceso de electrospinning debido a la inestabilidad de los chorros y la generación de gotas (Hohman y col., 2011).  
Una tensión superficial baja de la solución ayuda a que se produzca el hilado pero el campo eléctrico que se genera directamente del electrospinning deberá ser inferior.  
Sin embargo, no necesariamente una menor tensión superficial de un disolvente siempre será más adecuada para el electrospinning. Básicamente, la tensión superficial determina los límites superior e inferior de la ventana de electrospinning, considerando que todas las demás variables se mantienen constantes. (Nandana & Subhas C., 2010)(Ver Tabla 1.1).

**Tabla 1.** Tensión superficial de algunos solventes utilizados en el proceso de electrospinning.

Solvente	Tensión superficial
Cloroformo	26.5
Acetona	21.1
Metanol	72.8
Agua	25.20

- **Peso molecular del polímero y viscosidad de la solución polimérica:** el peso molecular del polímero es de gran importancia para llevar a cabo el proceso de electrohilado, dado que las propiedades reológicas de la solución como viscosidad, tensión superficial, conductividad eléctrica y la resistencia dieléctrica dependen del peso molecular del polímero.  
Un peso molecular elevado favorece la formación de fibras continuas por el incremento de viscosidad (es más difícil romper el chorro en gotas discontinuas). Se sabe que en presencia de pesos moleculares grandes de los polímeros generaran problemas en proceso. Sin embargo la viscosidad está ligada con el peso molecular, si tenemos una viscosidad muy baja favorece la interrupción del chorro continuo pero un exceso de ella provoca el secado y taponeo prematuro en la salida de la aguja del inyector. Por ello es importante elegir un tipo de polímero adecuado y un buen solvente.
- **Concentración del polímero en la solución:** A bajas concentraciones de polímero la viscosidad de la solución es muy baja por lo que es muy probable que se interrumpa el chorro de polímero continuo, emitiendo en su lugar gotas. Además si el polímero está demasiado diluido es más que probable que no de tiempo suficiente a que el solvente se evapore durante su trayectoria del inyector al colector obteniendo distribuciones en el diámetro de la fibra.
- **Conductividad de la solución polimérica:** Los polímeros en su mayoría son conductores, con algunas excepciones de materiales dieléctricos. Esta propiedad es altamente influyente en la formación de chorros electrohilados y está determinada

principalmente por el tipo de polímero, el solvente utilizado y la disponibilidad de sales ionizables. Se ha encontrado que el aumento de la conductividad eléctrica de la solución, produce una disminución significativa en el diámetro de las nanofibras electrohiladas, o bien la solución tiende a disminuir su capacidad de electrohilarse, mientras que con la baja conductividad de la solución, se produce una elongación insuficiente del chorro de la solución por la fuerza eléctrica para producir una fibra uniforme, con ello también se pierde la capacidad de electrohilarse (Hayati y col., 1987). Se ha demostrado que las soluciones altamente conductivas son extremadamente inestables en presencia de fuertes campos eléctricos, lo que resulta en una inestabilidad de flexión, así como en una amplia distribución de diámetros. En general, las nanofibras electrohiladas con el diámetro de fibra más pequeño se pueden obtener con la conductividad eléctrica más alta y se ha encontrado que la disminución del tamaño de las fibras se debe a la conductividad eléctrica aumentada (Hayati y col., 1987).

- **Efecto dieléctrico del solvente:** La propiedad dieléctrica depende del disolvente a utilizar cumple dos roles: en primer lugar el disolvente se encarga de disolver las moléculas del polímero para poder formar la gota con carga eléctrica y como segunda función se encarga de llevar las moléculas del polímero hacia el colector. De tal forma que si se cuenta con una buena constante dieléctrica se evita la formación de beads o aglomeraciones (Deitzel y col., 2001). En la Tabla 1.2 se presentan las constantes dieléctricas de algunos disolventes empleados en el proceso de electrohilado.

Tabla 2. Constante dieléctrica de algunos disolventes

Disolvente	Constante dieléctrica
Cloroformo	4.8
Acetona	20.7
Etanol	24.55
Agua	79

### 1.2.2 Parámetros del proceso

- **Voltaje:** En el proceso de electrospinning, un elemento importante es el voltaje aplicado a la solución polimérica. Algunos autores (Duque Sánchez, Rodríguez, & López, 2013) afirman que al aplicar altos voltajes se genera que el fluido de la solución se transporte de forma uniforme generando la formación de fibras de gran diámetro. El voltaje ayuda a inducir las cargas necesarias en la solución junto con el campo eléctrico para llevar a cabo el proceso de electrospinning. Otros autores afirman que a un incremento del voltaje aplicado decrece el diámetro de las fibras aumentando la posibilidad de obtener defectos en las fibras (beads o aglomeraciones). Otros autores han informado que un aumento en el voltaje aplicado o en la intensidad del campo eléctrico, aumenta la fuerza de repulsión electrostática en el chorro de fluido, lo que finalmente favorece el estrechamiento del diámetro de la fibra. En la mayoría de los casos, un mayor voltaje causa un mayor estiramiento de la solución debido a las mayores fuerzas coulombicas en el chorro, así como a un campo eléctrico más fuerte y estos efectos conducen a una reducción en el diámetro de la fibra y también a una rápida evaporación del solvente de las fibras. En presencia de un voltaje más alto, también hay una mayor probabilidad de formación de gotas (Buchko y col., 1999).
- **Flujo de salida del polímero:** el caudal del polímero del inyector es un parámetro importante para el proceso. Una velocidad de alimentación baja resulta deseable ya que el solvente tendrá el tiempo necesario para poder evaporarse (Yuan y col., 2004). Si el flujo de salida se incrementa el diámetro de las fibras será mayor. Por lo tanto es necesario que el flujo de salida de la solución sea el óptimo para controlar el diámetro y estructura morfológica de la fibra obtenida.
- **Distancia inyector y colector:** la distancia entre el inyector y el colector, es una variable que actúa directamente sobre el diámetro y la morfología de las fibras. En general durante el proceso se requiere de distancias pequeñas con el fin de dar tiempo suficiente a las fibras para que el disolvente se evapore y así se genere una fibra seca sobre el colector, pero si la distancia es muy corta se obtendrán fibras húmedas. La mayoría de los autores coinciden que ha mayores distancias inyector-colector la solución tendrá mayor tiempo de vuelo lo que generara un mayor estiramiento de las fibras antes de llegar al colector. (Kang H, 2010).

### 1.2.3 Parámetros ambientales

Como se mencionó los parámetros ambientales también tienen su importancia dentro del proceso, donde podemos incluir la humedad y la temperatura del medio que rodea a la cámara de electrohilado. Se ha investigado el efecto de la temperatura en el proceso de electrospinning de fibras de poliamida-6 que van desde 25 a 60°C y se encontró que el incremento de la temperatura generó una disminución del diámetro de las fibras.

Esta disminución del diámetro de las fibras fue correlacionada con la disminución de la viscosidad de las soluciones de polímeros. Dada la relación inversa entre la viscosidad de la solución y su temperatura.

También se ha estudiado la variación de la humedad del ambiente durante la hilatura de soluciones de poliestireno y se reporta (Duque Sánchez, Rodríguez, & López, 2013) que al aumentar la humedad hay una apariencia de pequeños poros circulares en la superficie de las fibras; y que después de cierto contenido de humedad crítico los poros generados en la fibra desaparecen producto de la fusión del material polimérico (Casper y col., 2004).

La humedad en el ambiente puede determinar la velocidad de evaporación del disolvente, ya que a una humedad relativa baja el disolvente se evaporará con mayor facilidad debido a un mayor gradiente, mientras que a un contenido de humedad relativa alto el proceso de evaporación será más lento y las fibras obtenidas presentarán defectos en su morfología.

En la Tabla 3. Se puede observar de manera resumida los parámetros así como las condiciones que están relacionados directamente con el proceso de electrohilado.

**Tabla 3.** Condiciones de electrohilado

Aspectos	Variable de control	Efecto	Variable de respuesta
Solución	Concentración	<ul style="list-style-type: none"><li>A mayor concentración la viscosidad aumenta, por ello aumenta el diámetro de la fibra y dificulta el paso a través del capilar.</li><li>A menor concentración, la solución no genera el cono de Taylor impidiendo el electrohilado.</li></ul>	Tamaño y morfología de la fibra

	Tensión superficial	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta tensión superficial aparecen defectos en las fibras.</li> <li>Baja tensión superficial, se obtienen fibras lisas.</li> </ul>	Uniformidad del velo
	Conductividad	<ul style="list-style-type: none"> <li>El aumento en la conductividad, disminuye el diámetro de las fibras.</li> </ul>	Diámetro de la fibra
	Efecto dieléctrico del disolvente	<ul style="list-style-type: none"> <li>Constante dieléctrica elevada, reduce la posibilidad de generar gotas en las fibras y el diámetro de estas se disminuye.</li> </ul>	Formación de la fibra
<b>Proceso</b>	Voltaje	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alto voltaje favorece la formación de fibras más delgadas y evita la formación de gotas.</li> </ul>	Diámetro de fibra
	Flujo de salida	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bajo flujo de salida permite que se genere el cono de Taylor estable, evaporando el solvente de forma gradual.</li> <li>Alto flujo de salida, el diámetro de la fibra también se eleva.</li> </ul>	Uniformidad del velo
	Distancia Inyector vs. Colector	<ul style="list-style-type: none"> <li>Determinarse una distancia ideal, ni muy cerca o muy lejos que origine daños en la estructura o rompimiento de las fibras.</li> </ul>	Morfología de las fibras
<b>Ambientales</b>	Humedad	<ul style="list-style-type: none"> <li>Humedad alta, favorece la existencia de poros en la fibra.</li> </ul>	Uniformidad del velo

Una de la ventaja más notable del electrospinning es que puede realizarse con varios polímeros o sus mezclas. Existe una amplia gama de polímeros que se utilizan y que son capaces de formar nanofibras finas la cuales tienen una gran variedad de aplicaciones. Se ha informado que las nanofibras electrohiladas provienen de diversos polímeros sintéticos, polímeros naturales o una combinación de ambas proteínas (Ohgo y col., 2003).

Actualmente el uso de polisacáridos que son de origen natural como la celulosa (Son, Youk, & Park, 2004) presentan la ventaja de ser biocompatibles e inmunogenicidas en comparación con los sintéticos. Dentro de los polímeros de origen natural más utilizados se encuentra el colágeno, la elastina, la seda, la gelatina, el quitosano, etc. En la Tabla 1.4. se presentan los diferentes tipos de polímeros y solventes utilizados en el electrospinning (Stijnman y col., 2011).

**Tabla 4.** Diferentes tipos de polímeros y solventes utilizados en electrospinning

<b>Polímeros</b>	<b>Solvente</b>	<b>Aplicaciones</b>
<b>PVA</b>	Agua	Entrega de medicamentos
<b>Quitosano</b>	Ácido acético	Aplicaciones biomédicas
<b>Gelatina/ PVA</b>	Ácido fórmico	Liberación controlada de drogas
<b>Gelatina</b>	Ácido acético / fórmico	Andamio biomaterial
<b>Colágeno</b>	HFP	Ciencia e ingeniería de los materiales

En la actualidad la aplicación de esta técnica ha ido en incremento, ya que se observa las ventajas que ofrece dicha técnica para obtener fibras con características específicas, además de requerir de una pequeña cantidad de solución o muestra. Estas propiedades convierten al proceso de electrohilado en un proceso versátil, ya que las fibras se pueden hilar en cualquier forma utilizando una amplia gama de polímeros (Doshi & Reneker, 1995). Desde principios de la década de 1980, las nanofibras de polímero electrohiladas ya se han propuesto para aplicaciones de prótesis vasculares y mamarias.

### **1.3 APLICACIONES DEL ELECTROSPINNING O ELECTROHILADO**

#### **Aplicaciones de ingeniería de tejidos**

La ingeniería de tejidos es un campo multidisciplinario que combina los principios de ingeniería y ciencias de la vida para el desarrollo de sustitutos biológicos y también para la restauración, mantenimiento o mejora de la función de los tejidos humanos y animales. La investigación de biomateriales es un campo emergente que desempeña un papel fundamental en la ingeniería de tejidos al servir como matrices para el crecimiento, la proliferación y la formación de nuevos tejidos celulares (Langer & Vacanti, 1993). Es aquí donde se explora la gran posibilidad de uso de las películas y fibras electrohiladas con composiciones diversas de compuestos activos y sustitutos biológicos aplicables a tejidos humanos.

### **Andamios para la ingeniería de tejidos**

Para la ingeniería de tejidos vivos, el andamio biodegradable generalmente se considera un elemento indispensable, ya que estos se utilizan como plantilla temporal para la siembra, invasión, proliferación y diferenciación de células antes de la regeneración de tejido biológicamente funcional o matriz extracelular natural. (Li, Laurencin, Caterson, & Tuan, 2002).

### **Uso en medicamentos**

Las películas o velos de nanofibras se han aplicado como portadores de medicamentos en el sistema de administración de medicamentos debido a sus características funcionales elevadas y porque el sistema de administración de medicamentos se basa en el principio de que la velocidad de disolución de un medicamento en partículas aumenta al aumentar el área de superficie del medicamento y del portador correspondiente. La liberación controlada de medicamentos a una tasa definida durante un período de tiempo definido es posible con matrices de administración de polímeros biocompatibles y, por lo tanto, los polímeros biodegradables se utilizan principalmente como sistemas de administración de medicamentos para administrar agentes terapéuticos, ya que pueden

diseñarse fácilmente para la diseminación programada de manera controlada (Kost & Langer, 2001).

### **Filtración**

Las nanofibras poliméricas se han utilizado en aplicaciones de filtración de aire durante más de una década. Para la filtración, los canales y elementos estructurales de un filtro deben adaptarse a la escala de las partículas o gotas que se capturarán en el filtro. Por lo tanto, podemos aprovechar las propiedades únicas de las membranas electrohiladas que consisten en fibras de diámetro muy pequeño. Se ha observado que el electrospinning se enfrenta al desafío de proporcionar soluciones para la eliminación de partículas hostiles en dichos rangos de submicras. En general, debido a la elevada relación entre el área de superficie y el volumen y la alta cohesión resultante, pequeñas partículas del orden de <0.5. Los mm pueden quedar atrapados fácilmente en los filtros estructurados nanofibras electrospun y esto mejora la eficiencia de filtración (Kattamuri y col., 2005). . (Kattamuri, y otros, 2005).

## 1.4 NANOFIBRAS

Las nanofibras se han considerado como nanomateriales unidimensionales para un amplio espectro de investigación y aplicaciones comerciales debido a sus propiedades y características fisicoquímicas únicas. Las nanofibras poseen un área de superficie específica extremadamente alta y una relación de área de superficie/volumen por unidad másica, que permiten formar redes de malla altamente porosa con una interconectividad notable entre sus poros, lo que las convierte en una opción atractiva para una gran cantidad de aplicaciones avanzadas. Por ejemplo, para las nanofibras que poseen un diámetro entre 5 - 500 nm, les corresponde un área superficial entre 10,000 a 1,000,000 m<sup>2</sup> /kg. (González, Noviembre 2008 ).

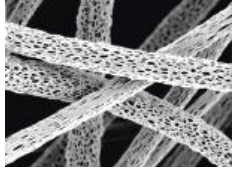

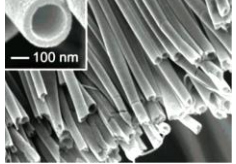
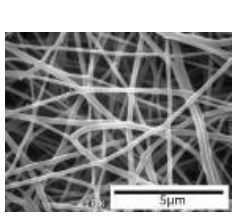
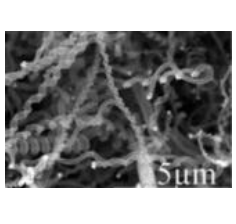
Actualmente esta tecnología es una rama de la nanotecnología en la que su principal objetivo es la preparación de nanoestructuras en forma de fibras, cuyas aplicaciones van desde su utilización en la industria textil o farmacéutica (medios de filtración, vendajes para heridas, etc) hasta el reforzamiento de estructuras aeroespaciales. (González, Noviembre 2008 )

Las nanofibras poseen diferentes características morfológicas y por consiguiente propiedades diferenciadas. Estas diferencias se originan al modificar algunas variables en el proceso de electrohilado, generando nanofibras porosas, planas, huecas, ramificadas y helicoidales (Bognitzki, y otros, January 2005)(Ver Tabla 5). Se pueden considerar polímeros naturales y sintéticos, materiales a base de carbono, materiales semiconductores y materiales compuestos para la elaboración de nanofibras (Kenry & Lim, 2017; Lyons & Ko, 2005).

Para la caracterización de propiedades geométricas, se utilizan técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) (Srinivasan & Reneker, 1995)

**Tabla 5.** Características morfológicas de nanofibras.

Nombre	Origen	Forma
--------	--------	-------

<p><b>Porosa</b></p>	<p>Sus poros se generan cuando el solvente utilizado en la disolución del polímero es termodinámicamente inestable y al someterse a un campo eléctrico coexiste en dos fases con el polímero, una líquida y otra gaseosa durante su evaporación. La humedad relativa y presión de vapor del disolvente contribuye a la aparición de poros en la superficie de las fibras. (Kang H, 2010)</p>	
<p><b>Planas</b></p>	<p>Se dan principalmente en los polímeros de alto peso molecular, debido a que, al impactarse la fibra en el colector, ésta se aplana. Se atribuyen a la formación de una capa de polímero en la superficie de la fibra, debido a la desigual evaporación del disolvente, la presión atmosférica tiende a colapsar la forma redonda de la fibra. Puede estar relacionada con el tipo de disolvente y la adición de sales a la solución. Se presenta un fenómeno de repulsión de Coulomb entre los jets generando fibras deformadas (Koski, Yim, &amp; Shivkumar, January 2004)</p>	
<p><b>Huecas</b></p>	<p>Esta estructura se logra utilizando un cabezal de electrohilado coaxial del tipo tubo-coraza. El polímero se inyecta por la coraza y por el tubo interno va un compuesto inmiscible con el polímero y de fácil eliminación; Normalmente se utilizan aceites minerales. (Koombhongse, Liu, &amp; Reneker, July 2001;)</p>	
<p><b>Ramificadas</b></p>	<p>Cuando se ejerce un balance adecuado entre las fuerzas electrostáticas y la tensión superficial de la disolución del polímero, se puede lograr que a partir de los chorros primarios se formen ramificaciones antes de llegar al colector. (Yu, y otros, 2008)</p>	
<p><b>Helicoidales</b></p>	<p>Para la obtención de nanofibras en espiral, se utiliza una mezcla de al menos dos tipos de polímeros y uno de ellos deberá ser conductor. El diámetro del bucle se controlará mediante la concentración del polímero conductor en la mezcla, la Concentración de la solución promueve este comportamiento. (Yu, y otros, 2008)</p>	

## 1.5 MATERIALES ENCAPSULANTES

Hoy en día la técnica de electrospinning utiliza mezclas de diferentes compuestos con la finalidad de obtener fibras. Esto se lleva a cabo mediante una microencapsulación, la solución deberá de estar formada por un agente encapsulante. Cuando se produce el proceso de electrohilado, tras la evaporación del disolvente, se obtienen fibras que contienen en su estructura el agente a encapsular.

Actualmente existe una gran variedad de materiales que son utilizados para la encapsulación. Los materiales sirven como un agente acarreador o encapsulante, pueden ser lípidos, carbohidratos, proteínas y polímeros; mientras que los agentes a encapsular podemos encontrar tales como, sabores, antimicrobianos, colores, vitaminas, minerales, e incluso microorganismos.

### 1.5.1 PVA

El alcohol de polivinilo (PVOH, PVA, o PVal), también llamado polietenol o poli (alcohol vinílico), es un polímero sintético soluble en agua, de fórmula química general  $(C_2H_4O)_n$  (Ver Figura 3). Es uno de los polímeros que actualmente presenta grandes volúmenes de producción debido a sus aplicaciones como adhesivo, base para pinturas y componentes para acabados arquitectónicos, entre otros como coloide protector en polimerización en emulsiones, se aplica frecuentemente en las industrias textil y farmacéutica y también es resistente al aceite, grasas y disolventes. Es inodoro y no tóxico. Tiene alta resistencia y flexibilidad, así como alta propiedades de barrera para el oxígeno y los aromas. Sin embargo, estas propiedades dependen de la humedad, es decir, con mayor humedad más agua es absorbida. (Tecnología de Plásticos, marzo 2012)

Otra aplicación de gran importancia de este polímero es en la síntesis de alcohol polivinílico, PVOH, el cual es un material hidrosoluble usado como coloide protector en reacciones de polimerización en emulsión y como aditivo para polímeros. La estructura del alcohol polivinílico corresponde a un polímero altamente polar, con la posibilidad de formar puentes de hidrogeno ínter e intramolecularmente, haciendo que el PVOH tenga una fracción cristalina importante, con un punto de fusión que está entre 230°C y 260°C. La existencia de estos enlaces de hidrogeno implica también que posea un comportamiento mecánico apto para la fabricación de fibras sintéticas, que además de tener una alta resistencia,

tendrían la capacidad de difundir agua rápidamente. (Jairo Ernesto Perilla, Diciembre de 1998).

El PVA se utiliza ampliamente en aplicaciones biomédicas debido a sus características conocidas de biocompatibilidad, biodegradabilidad, solubilidad en agua, no toxicidad, capacidad de hinchamiento en un medio acuoso, y las propiedades mecánicas variables. Dependiendo de la cantidad de grupos acetato del PVA que sean hidrolizados, el PVA se clasifica comercialmente de: alta (~99%), media (~88%) y baja (~78%) hidrólisis, siendo este el porcentaje molar de unidades repetitivas con grupos hidroxilo dentro de la totalidad de unidades repetitivas de la cadena. El grado de hidrólisis es quizás la propiedad más importante del PVA ya que define su solubilidad en agua y su actividad superficial.

El proceso degradativo del polímero se ve afectado por el grado de hidrólisis, la cristalinidad y el peso molecular. Para el PVA de alto peso molecular y alta hidrólisis parte de la degradación ocurre en estado cristalino, polímeros con 88% de hidrólisis tienen un efecto protector en la degradación del PVA, en tanto que la degradación se lleva a temperaturas más altas. (Jairo Ernesto Perilla, Diciembre de 1998)

El PVA se presenta en forma de gránulos o polvo blanco. Comercialmente se encuentra disponible en diferentes grados que difieren en peso molecular o en el contenido de acetato, tiene color estable hasta 140°C. El PVA forma un coloide reversible en agua caliente, es insoluble en agua fría

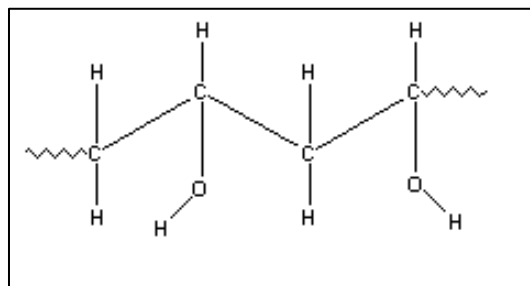


Figura 3. Estructura de PVA

### 1.5.2 ALGINATO DE SODIO

El alginato es un polisacárido que se obtiene de algunas "algas marrones", algas de gran tamaño, entre las que se encuentran fundamentalmente *Laminaria hyperborea*, que prolifera en las costas de Noruega, donde incluso se recoge en forma mecanizada en aguas poco profundas, y que existe también en el Cantábrico, *Laminaria digitata*, presente en el

Cantábrico, *Laminaria japonica*, que se cultiva en China y Japón, *Macrocystis pyrifera*, de aguas del Pacífico, y algunas especies de los géneros *Lessonia*, *Ecklonia*, *Durvillaea* y *Ascophyllum*. Todas estas algas contienen entre el 20% y el 30% de alginato sobre su peso seco.

El alginato fue extraído de las algas, por tratamiento en medio alcalino, y estudiado por primera vez, a finales del siglo XIX, por el químico E.C. Stanford, que lo llamó "algin". Este término todavía se utiliza en algunos casos en el comercio para designar al alginato sódico. La producción comercial de alginato se inició en los Estados Unidos en la década de 1920, por la empresa "Kelco", aún activa. El alginato se utiliza extensamente en la industria alimentaria desde mediados del siglo XX.

El alginato de sodio con fórmula molecular ( $C_6H_7O_6Na$ ) peso molecular 216 g/mol, está formado por dos tipos de monosacáridos, los dos con un grupo ácido, el ácido gulurónico y el ácido manurónico. Sorprendentemente, hasta 1955 no se descubrió la presencia del ácido gulurónico en el alginato. Anteriormente se consideraba que estaba compuesto exclusivamente por ácido manurónico. (Ver Figura 4).

El alginato, en forma de sal sódica, potásica o magnésica, es soluble en soluciones acuosas a pH por encima de 3.5. También es soluble en mezclas de agua y solventes orgánicos miscibles con ella, como el alcohol, pero es insoluble en leche, por la presencia de calcio, metanol, etanol, acetona y cloroformo. La viscosidad de los alginatos depende principalmente de la longitud de las moléculas, cuanto mayor sea la longitud de las cadenas más alta será la viscosidad. Puesto que al disolverse en agua, las moléculas se hidratan y habrá un aumento en la viscosidad (Avenidaño Romero, López Malo, & Palou, 2013). La viscosidad de las soluciones del alginato va a depender de la concentración, elevándose mucho a partir del 2%, y de la temperatura, disminuyendo al aumentar ésta. Las soluciones de alginato tienen un comportamiento no newtoniano, con una viscosidad que disminuye mucho al aumentar la velocidad del movimiento. En ausencia de calcio, el alginato se pliega formando cada uno de los bloques constituyentes hélices mantenidas por puentes de hidrógeno.

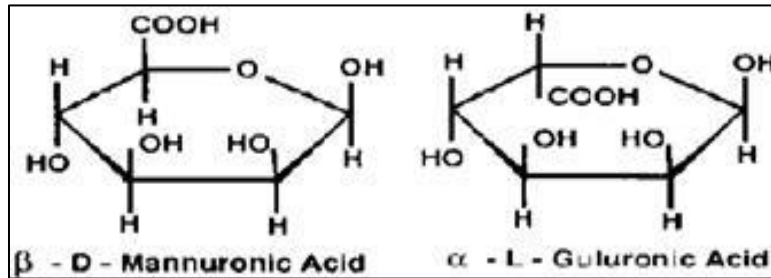


Figura 4. Estructura de Alginato de sodio

La obtención de alginato de sodio se inicia con la molienda de la materia prima que es la alga, enseguida el alga molida es deshidratada con una solución de formaldehído, posteriormente se realiza una primera extracción con ácido clorhídrico, para convertir las sales de alginato en ácido alginico. La extracción alcalina también se puede llevar a cabo con carbonato de sodio a altas temperaturas para permitir la formación de ácido alginico en su forma soluble y después una precipitación con cloruro de calcio para obtener alginato de

calcio. Después se realiza un prensado, secado y reducción del producto. (Arvizu H, Hernández, & Rodríguez Montesinos, 2002)

El alginato es un biomaterial que ha encontrado numerosas aplicaciones en la ciencia biomédica y la ingeniería debido a sus propiedades favorables, incluida la biocompatibilidad y la facilidad de gelificación. Los hidrogeles de alginato han sido particularmente atractivos en aplicaciones de curación de heridas, administración de fármacos e ingeniería tisular hasta la fecha, ya que estos geles conservan una similitud estructural con las matrices extracelulares en los tejidos y pueden manipularse para desempeñar varias funciones críticas. (Leea & Mooney, July 2011)

Actualmente el alginato de sodio y otros polisacáridos como el colágeno y el quitosano, se han estado aplicando en la obtención de fibras por el la técnica de electrosspinnig, buscando una nueva alternativa para poder generar fibras naturales. Algunas de las aplicaciones forman fibras como material de andamiaje para la ingeniería de tejidos. (Ma, Fang, Liu, Zhu, & Nie, 2011). Para lograr que los polisacáridos formen fibras, es necesario crear combinaciones con otro tipo de polímero.

## 1.6 ANTIMICROBIANOS / CONSERVADORES

Actualmente, los conservadores se utilizan para proteger los productos alimentarios de la acción de los microorganismos que pueden deteriorarlos o contaminarlos. Estos conservadores pueden limitar, retardar o prevenir los procesos de la fermentación, enmohecimiento, putrefacción y otras alteraciones provocadas por bacterias y hongos. Actúan bioquímicamente sobre el microorganismo, destruyendo su membrana plasmática, bloqueando su actividad enzimática o afectando a su estructura genética. Sin embargo, si bien es cierto, estos compuestos tienen efectos benéficos inmediatos para el hombre, también inducen anomalías en las células humanas.

### 1.6.1 ÁCIDO SÓRBICO

El ácido sórbico (2,4-hexadienoico) y sus sales son ampliamente usados como conservadores en una gran variedad de alimentos. Su utilidad como antimicrobiano depende de sus propiedades químicas, su reactividad, su solubilidad en agua y su estabilidad. Es un ácido graso insaturado que se encuentra en algunos vegetales, es encontrado en mayor porcentaje en la fruta del sorbo montano (*Sorbus aucuparia*).

El ácido sórbico es un ácido monocarboxílico  $\alpha$ - $\beta$  insaturado de cadena lineal (2,4-hexadienoico,  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ) cuya forma comercial corresponde al isómero trans-trans (Campos, 1995). (Ver Figura 5).

El ácido sórbico es el único ácido orgánico no saturado normalmente permitido como conservador en los alimentos. Posee un espectro antimicrobiano interesante ya que es relativamente ineficaz contra las bacterias catalasa-negativas como las bacterias lácticas. El ácido sórbico posee un amplio espectro de actividad contra los microorganismos catalasa-positivos, que incluyen las levaduras, mohos y bacterias y se utiliza, por tanto, para inhibir los contaminantes aeróbicos en los alimentos fermentados o acidificados. Estos últimos microorganismos resultan generalmente inhibidos por concentraciones de ácido no disociado de 0.01 a 0.03%. Este compuesto constituye un eficaz agente antimicrobiano a valores de pH inferiores a 6.

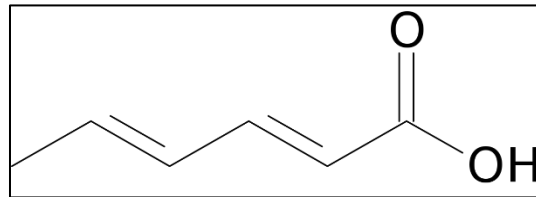


Figura 5. Estructura de ácido sórbico

El ácido sórbico es más soluble en lípidos que en agua y a medida que se incrementa el pH de una solución acuosa la solubilidad del preservador aumenta (Lueck, 1976). Este incremento en la solubilidad se debe a la conversión parcial del ácido en sales más solubles. Tanto la solubilidad del ácido sórbico como la del sorbato de potasio en agua, aceite, sacarosa, NaCl, propilenglicol, benceno y pentano aumentan con el incremento de temperatura. Este incremento es más marcado en el caso del ácido sórbico. El conocimiento de la solubilidad de los ácidos sórbico en diferentes solventes permite estimar la mejor forma de adicionar el preservador y optimizar la concentración que será retenida en el medio en función de la composición del sistema. Por ejemplo, se sabe que la presencia de macromoléculas como propilenglicol, alginatos, pectinas, etc., mejoran la solubilidad. En cuanto a las sales del ácido sórbico, éstas son solubles en agua, razón por la cual tienen una gran aplicación en alimentos, en especial, el sorbato de potasio por ser la que presenta la solubilidad más alta. Una característica de suma importancia en el ácido sórbico es el grado de disociación, por lo general está en función del pH este a su vez está influenciado por la solubilidad en presencia de agua. Por ello es de suma importancia saber el grado de disociación ya que nos permite saber la efectividad que tendrá el aditivo en los alimentos. (Campos, 1995) (Ver Tabla 6).

Tabla 6. Grado de disociación del ácido sórbico en función del pH

pH	Acido no disociado (%)
7	0.6
6	6.0
5.8	7.0
5	37
4.75	50
4.40	70
4	86
3.7	93
3	98

### 1.6.2 SORBATO DE POTASIO

El sorbato de potasio es una sal cuyo principal uso es conservador de alimentos. También es conocido como la sal de potasio del ácido sórbico (número E 202). Su fórmula molecular es  $C_6H_7O_2K$  y su nombre científico es (*E,E*)-hexa-2,4-dienoato de potasio. (Ver Figura 6)

Uno de los conservadores más usados en la industria alimentaria, es el Sorbato de Potasio; por su alta solubilidad, efecto antibacteriano y antimicótico comprobado, por ser fácilmente catabolizado y asimilado por el organismo y por su carácter inocuo; sin embargo es irritante a las membranas.

El sorbato de potasio es un conservante suave, actúa en hongos y levaduras, por ello es aplicado en la conservación de vinos, en la industria panadera, productos lácteos inclusive para el cuidado personal. Debido a sus notables propiedades químicas y físicas, es fácil de usar y no influye en el sabor ni en el olor de los productos, por lo que ha sido adoptado en muchos países como el conservador ideal para varios productos alimenticios. El Sorbato de Potasio, detiene el crecimiento microbiano al inhibir a las deshidrogenasas involucradas en la oxidación de ácidos grasos; ocasionando la acumulación de ácidos grasos B-insaturados que son productos intermedios en el metabolismo lipídico. Los sorbatos son muy poco tóxicos, incluso que la sal común o el ácido acético. Por esta razón su uso está autorizado en todo el mundo. (Campos, 1995)

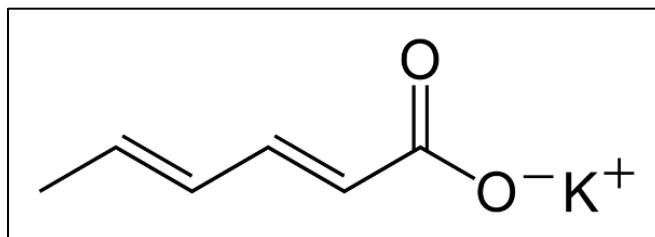


Figura 6. Estructura de Sorbato de potasio

### Solubilidad porcentual del ácido sórbico y del sorbato de potasio

Es importante conocer la solubilidad de las sales a usar, estas dependerán directamente en la solución. En la Tabla 1.7 se presenta la solubilidad porcentual del ácido sórbico y el sorbato de potasio.

Tabla 7. Solubilidad porcentual del ácido sórbico y del sorbato de potasio

<b>Solvente</b>	<b>Ácido sórbico</b>	<b>Sorbato de potasio</b>
<b>Agua 20°C (pH 3.1)</b>	0.15	58.20
<b>Agua 20°C (pH 4.4)</b>	0.22	_____
<b>Agua 20°C (pH 5.9)</b>	1.02	_____
<b>Agua 50°C</b>	0.55	_____
<b>Agua 100°C</b>	4	64

## CAPITULO II: MATERIALES Y METODOS

### 2.1 MATERIALES

En la Tabla 8 se presenta los materiales a emplear y la función que tendrán cada uno de ellos en la parte experimental.

Tabla 8. Materiales a utilizar

Material	Función
Alcohol Polivinílico (PVA)	Encapsulante
Alginato de sodio (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Na)	Encapsulante
Agua	Solvente
Ácido sórbico (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	Antimicrobiano
Sorbato de potasio (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> KO <sub>2</sub> )	Antimicrobiano
Papel aluminio	Material para recolectar la fibra

### 2.2 METODOS

En la Tabla 9 se presentan los equipos que se utilizaron para la parte experimental tanto para la obtención de fibras y para el análisis reológico de las fibras, se presentan el equipo y su función.

Tabla 9. Equipos para el trabajo experimental.

Equipo	Función
Parrilla eléctrica	Homogenización de las soluciones
Reómetro	Análisis reológico
Electrospinning	Obtención de nanofibras
Microbalanza	Pesado de muestras para calorimetría
Termobalanza	Determinación de humedad
Conductronic	Determinación de pH, conductividad y temperatura
FTIR	Validación del componente activo
Estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB)	Captura de imágenes
Calorímetro de barrido	Caracterización térmica de fibras

### 2.3 METODOLOGÍA

La metodología se desarrolló de acuerdo al diagrama de flujo. Ver figura 7.

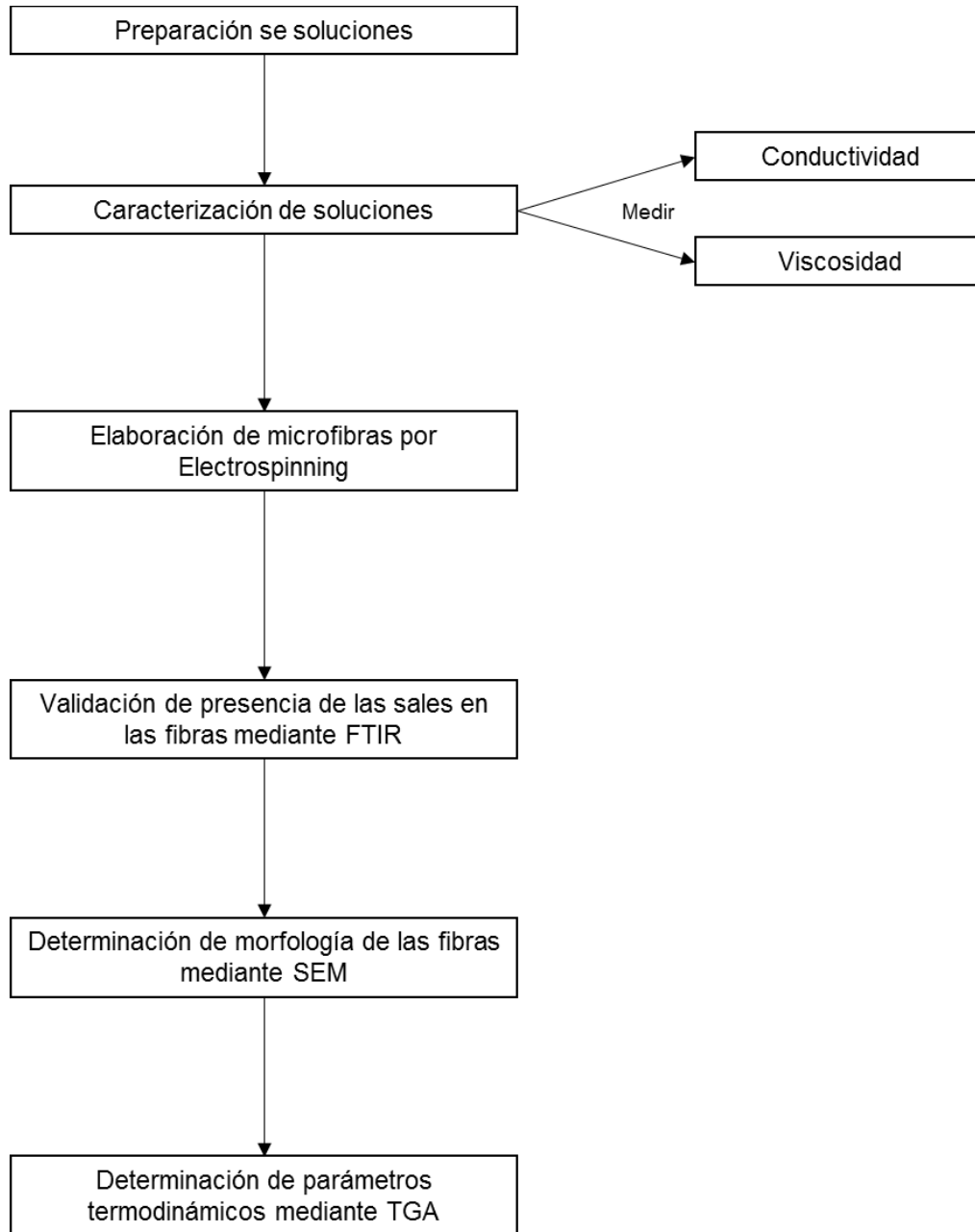


Figura 7. Diagrama de flujo del trabajo experimental

### 2.3.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Para las soluciones se utilizó alcohol polivinílico alta densidad de grado alimenticio (PVA).

La adición de las sales metálicas a la solución polimérica se realizó siguiendo el diseño experimental presentado en la Tabla 10 se utilizó ácido sórbico y sorbato de potasio, ambos de grado alimenticio. Las sales fueron adicionadas a una solución polimérica de alcohol polivinílico alta densidad grado alimenticio y alginato de sodio en diferentes proporciones. Para la obtención de las microfibras se prepararon las soluciones con la composición que se presenta en la Tabla 10. Las soluciones fueron sometidas durante agitación constante con ayuda de una parrilla eléctrica, las soluciones de PVA fueron sometidas a agitación durante un lapso de 24 horas, mientras que las soluciones de alginato de sodio durante el lapso de 1 hora.

Tabla 10. Composición de las soluciones

Suspensión	PVA presentada en % de p/p	Alginato de sodio en % de p/p	Concentración de ácido sórbico en % de p/p	Concentración de sorbato de potasio en % de p/p
1	7	1	1	--
2	7	1	---	1
3	7	--	1	--
4	7	--	--	1
5	--	1	1	--
6	--	1	--	1
7	10	1	--	1

Las soluciones fueron preparadas conforme a la Tabla 10. Para las soluciones 1- 4 se preparó una solución madre de 14 g de PVA en 186 ml de agua destilada, misma que se colocó en agitación en una parrilla eléctrica durante 24 horas, después se dividió en 4 muestras cada una de 50 ml.

Para preparar la primera suspensión, se colocó en un vaso de precipitado los 49 ml de PVA, se incorporó 0.5 g de alginato de sodio y 0.5 g de ácido sórbico, la solución estuvo en agitación constante durante 1 hora hasta que la solución se mostró homogénea, se observó que el ácido sórbico no se disolvió.

Para la suspensión 2 se agregó 49 ml de PVA, se incorporó 0.5 g de alginato de sodio y 0.5 g de sorbato de potasio, se observó que el sorbato de potasio se disolvió con mucha facilidad, la suspensión quedó de una forma homogénea.

Las soluciones 3 y 4 solo son de PVA por lo cual, a 49.5 ml de PVA se le agregó 0.5 g de la sal correspondiente.

Para la suspensión 5 y 6 se preparó 99 ml de agua destilada y 1 g de alginato, se puso en una parrilla eléctrica con agitación constante, hasta que quedara homogénea, esa solución se dividió en dos partes de 50 ml. Para la suspensión se agregó 49.5 ml de la solución de alginato con 0.5 g de la sal correspondiente. De igual forma se observó que el ácido sórbico no se disolvió.

Para la suspensión 7 se preparó una solución de PVA al 10 % en 90 ml de agua destilada se agregó 10 g de PVA, se colocó en una parrilla eléctrica con agitación constante durante 24 horas, después de observar la solución homogénea se preparó la última solución, en 49 ml de PVA se agregó 0.5 g de alginato de sodio y 0.5 g de sorbato de potasio.

### **2.3.2 PRUEBAS FISICOQUÍMICAS DE LAS SOLUCIONES**

Teniendo las soluciones listas se identificarán las condiciones para lograr el proceso electrohilado, modificando el voltaje, la velocidad de rotación del cilindro recolector y el tiempo de procesos.

La conductividad de las soluciones se caracterizó a temperatura ambiente, una vez que terminó el proceso de agitación. Se determinó la conductividad en mS, y las mediciones se hicieron por triplicado y se obtuvo el promedio, empleando el equipo Conductronic modelo OAKTON COND 6<sup>+</sup>.



Figura 8. Conductronic modelo OAKTON COND 6+

### 2.3.3 ANÁLISIS REOLÓGICO DE LAS SOLUCIONES

La viscosidad de las soluciones es un parámetro relevante, ya que define la posibilidad de formación de las micro y nanofibras y se evaluará mediante un Reómetro de Anton Paar modelo RheolabQC a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , utilizando la configuración de cilindros concéntricos DG24 y el software Star Rheoplus. La viscosidad se determinará efectuado un promedio ponderado del valor obtenido para un rango 0.09 a 10 (1/s) de la velocidad de corte.



Figura 9. Reómetro de AntonPaar modelo RheolabQC.

#### 2.3.4 OBTENCIÓN DE MICRO Y NANOFIBRAS

Para la obtención de micro y nanofibras se llevó a cabo por el método de electrospinning.

El equipo de electrospinning nos permite manipular las variables que son de suma importancia en el proceso, como se ha mencionado el voltaje, la velocidad del rodillo colector y también la distancia que hay entre el inyector y el rodillo colector. El equipo se encuentra dividido por tres secciones; la primera está ubicada en la parte de arriba donde se encuentran las fuentes de alto voltaje las cuales se pueden manipular según las condiciones a trabajar, se encuentra la carga positiva (V+) y la carga negativa (V-) en un rango de 0 a 50 Kv, las cargas se pueden manipular de manera independiente (Figura 10).



**Figura 10.** Primera sección de voltaje del electrospinning

La segunda sección del equipo está constituida por una base en la cual se encuentra sostenido el inyector, mismo que podemos manipular la distancia que hay entre el inyector y el rodillo colector, ya que es posible moverlo hacia atrás o hacia adelante, el equipo nos permite manejar distancias, la cual la más lejana es de 20 cm y la más cercana de 10 cm.



**Figura 11.** Segunda sección del equipo

La tercera sección que se localiza en la parte inferior del equipo, está conformado por varios controladores y pantallas indicadoras, con ayuda de esos controladores podemos manipular la velocidad del rodillo colector, así mismo nos da la temperatura y en esa sección manipulamos en control de encendido y apagado ver Figuras 11 y 12.



Figura 12. Tercera sección del equipo.

## 2.4 OBTENCIÓN DE FIBRAS

Para la obtención de las fibras, las soluciones fueron vertidas en una jeringa de 5 ml. Soluciones y el equipo del electrospinning deben estar a temperatura ambiente.

Para el proceso de electrospinning se experimentaron las condiciones de voltaje total entre 15 y 5 KV tomando en cuenta que el equipo se encuentra conectado en serie, la velocidad rotativa del rodillo colector se probó en el rango de 100 a 150 rpm y la distancia entre el inyector y el rodillo colector fue de 12 cm.

### 2.4.1 EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DE LAS MICRO Y NANOFIBRAS DE ÁCIDO SORBICO Y SORBATO DE POTASIO EN PVA Y ALGINATO DE SODIO

La estructura de las micro y nanofibras se evaluará usando Microscopía Electrónica de Barrido, para así determinar la forma de su superficie, ausencia de gotas, porosidad y diámetro obtenido. El microscopio que se empleará para la caracterización es un MEB de bajo vacío, modelo JSM-5300. El análisis se efectuará con una diferencia de potencial de 10KV, detectando electrones retro-dispersados y con ampliaciones de 5,000, 10,000 y

20,000X. Posteriormente para determinar los diámetros de las fibras obtenidas, las imágenes SEM serán analizadas mediante el software ImageJ (Figura 13).



Figura 13. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

#### 2.4.2 ANÁLISIS POR FTIR DE LAS FIBRAS

Con la finalidad de confirmar la presencia de las sales en la composición de las fibras electrohiladas, se utilizará la técnica de Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier. El análisis FTIR permite identificar los grupos funcionales químicos presentes tanto en muestras líquidas como en sólidas; dado que la energía de radiación infrarroja es absorbida por las moléculas orgánicas, para posteriormente ser transformada en energía de vibración y rotación de forma muy característica para cada compuesto orgánico.

El análisis FTIR se efectuó mediante el equipo Agilent Technologies Cary 630 FTIR, bajo un rango espectral de  $600\text{-}5100\text{ cm}^{-1}$  a temperatura de  $24^{\circ}\text{C}$ . Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Síntesis y Modificación de Productos Naturales en la Facultad de Ciencias Químicas BUAP.



Figura 14. Cary 630 FTIR

### 2.4.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS MICRO Y NANO ENCAPSULADOS

En un calorímetro de barrido (DSC TA Instruments) se determinarán las temperaturas de fusión, temperaturas de transición vítrea y capacidad calorífica de las fibras formuladas.

Con ayuda de un software se graficaron las superficies de respuesta de las posibles soluciones y las posibles interacciones en la morfología de las fibras y su composición másica propuesta (ver Figura 15).



**Figura 15.** Calorímetro TA Q500

## CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA SOLUCIONES

Las soluciones a electrohilar fueron formuladas según la composición presentada en la Tabla 11. El valor de la conductividad de las soluciones fue obtenido experimentalmente según la técnica de conductimetría descrita en la Sección de Materiales y Métodos.

En la Tabla 11 se presentan los valores de conductividad de las soluciones correspondientes.

Tabla 11. Valor de conductividad y de las soluciones.

Soluciones	Conductividad (mS)	PVA presentada en % de p/p	Alginato de sodio en % de p/p	Concentración de ácido sórbico en % de p/p	Concentración de sorbato de potasio en % de p/p
<b>1 (7:1:1:0)</b>	1.97 ±0.15	7	1	1	--
<b>2(7:1:0:1)</b>	7.90 ±0.18	7	1	---	1
<b>3(7:0:1:0)</b>	0.55 ±0.12	7	--	1	--
<b>4(7:0:0:1)</b>	5.81 ±0.30	7	--	--	1
<b>5(0:1:1:0)</b>	1.81 ±0.25	--	1	1	--
<b>6(0:1:0:1)</b>	7.66 ±0.50	--	1	--	1
<b>7(10:1:0:1)</b>	5.62 ±0.25	10	1	--	1
<b>8 (7:0:0:0)</b>	5.41 ±0.23	7	--	--	--

Primero se discutirá el efecto de la concentración de los componentes en la conductividad de las soluciones, tomando como referencia los valores de conductividad de PVA de la muestra 8(7:0:0:0) con un valor de 5.41, y esto es atribuible a que el PVA, es una molécula que se caracteriza por una baja conductividad y alta viscosidad, dado que existe un número reducido de moléculas cargadas catiónicas. Un valor similar al observado en la muestra 4(7:0:0:1) en la cual se hace evidente que la adición de sorbato de potasio incrementa ligeramente el valor de la conductividad, dada su hidrofiliidad y capacidad para que el ion sodio se disocie en la solución a electrohilar. Con respecto a la muestra la muestra 7(10:1:0:1), el uso de una mayor concentración de PVA reporta un valor de la conductividad 5.62mS y de acuerdo al análisis estadístico no existe una diferencia significativa para el parámetro de la conductividad con respecto a la muestra 4(7:0:0:1), lo

que indica que a una mayor concentración de PVA, se presenta un decremento en la conductividad de la solución, debido a su baja conductividad.

Cuando se emplea la sal alginato de sodio, la muestra 2(7:1:0:1) presenta un valor de la conductividad alto, debido probablemente a que el alginato de sodio es una molécula de gran tamaño en la que se encuentran presentes cationes metálicos de Na, que incrementan de forma significativa los valores de conductividad.

Un proceso similar se aprecia durante la adición de sorbato de K, en el cual los cationes de K incrementa de una manera importante la conductividad de la solución, específicamente las muestras 2(7:1:0:1) y 7(10:1:0:1)

También fue evidente que la adición de sorbato de potasio potencia de forma importante el valor de la conductividad, en el sentido de que se adiciona a la solución una alta concentración de iones de potasio, dado que si lo comparamos con las muestras 1 (7:1:1:0), 3(7:0:1:0) y 5(0:1:1:0) que solamente presentan el ácido sórbico, el efecto del decremento en la conductividad es evidente, de tal manera que aunque el ácido sórbico es una molécula catiónica, por su aspecto ácido no presenta el efecto de conductividad esperado.

Los datos experimentales sugieren una relación directa entre la concentración de sales metálicas y la conductividad de la solución polimérica, esto es a mayor concentración de iones sodio y potasio, los valores de la conductividad son mayores.

Con respecto a la viscosidad este es un parámetro importante para la formación de las fibras, dado que es la resistencia para el flujo de la muestra en el inyector. Se reportan valores de viscosidad entre 0.28-0.67 Pa-s los cuales son adecuados para la formación de las fibras a partir del polímero. En la Tabla 12 se presentan los valores de la viscosidad de las soluciones de muestras probadas en este estudio.

**Tabla 12.** Valores de viscosidad, de las soluciones acuosas estudiadas.

Soluciones	Viscosidad (Pas)	PVA presentada en % de p/p	Alginato de sodio en % de p/p	Ácido sórbico en % de p/p	Sorbato de potasio en % de p/p
1 (7:1:1:0)	0.67 ± 0.03	7	1	1	--
2(7:1:0:1)	0.64 ± 0.02	7	1	---	1
3(7:0:1:0)	0.34 ± 0.02	7	--	1	--
4(7:0:0:1)	0.35 ± 0.01	7	--	--	1
5(0:1:1:0)	0.31 ± 0.01	--	1	1	--
6(0:1:0:1)	0.28 ± 0.01	--	1	--	1
7(10:1:0:1)	0.58 ± 0.03	10	1	--	1

Se discutirá el efecto de la concentración de los componentes en la viscosidad de las soluciones, iniciando con la concentración de PVA en las soluciones electrohilables, observando que los valores de la viscosidad de PVA de la muestra 4(7:0:0:1) presentaron un valor de 0.35 valor significativamente menor al observado en una muestra con mayor concentración de PVA de 7(10:1:0:1) de 0.58. Se observa que existe una diferencia significativa y esto es atribuible dado que el PVA, molécula que se caracteriza por su alta viscosidad.

No obstante cuando se emplea la sal alginato de sodio la muestra 2(7:1:0:1) y muestra 7(10:1:0:1) presenta valor de la viscosidad bajo, debido probablemente a que a pesar de que el alginato de sodio es una molécula de un gran tamaño la concentración es baja y por ello los resultados en la viscosidad son significativamente menores que los que se desarrollan en la solución de PVA.

Se observó un efecto nulo en la variación de la viscosidad de la solución durante la adición de sorbato de K y del ácido sórbico.

Los datos experimentales de la viscosidad sugieren una relación directa entre la concentración de los biopolímeros y la viscosidad de la solución polimérica, así como que la viscosidad es un parámetro importante para la formación de las fibras, dado que es la resistencia para el flujo de la muestra en el inyector.

Las soluciones de alcohol polivinílico, alginato de sodio y los antimicrobianos fueron electrohiladas y se observó la formación de fibras. En la Tabla 3.3 se presenta las condiciones de electrohilado empleadas para la formación de las fibras.

**Tabla 13.** Parámetros empleados durante el proceso de formación de las nanofibras.

Solución	Voltaje		Caudal (ml/h)	Velocidad (rpm)	Distancia (cm)
	+	-			
1	15	10	0.8	100±10	12
2	15	10	0.9	100±10	12
3	15	10	1.8	100±10	12
4	15	10	1.2	100±10	12
5	15	10	2	100±10	12
6	15	10	2	100±10	12
7	15	10	0.9	100±10	12

Los voltajes de la fuente de poder tanto en el polo positivo y el negativo fueron diferentes, pero la diferencia de voltaje, al igual que la distancia entre la aguja y el colector y la velocidad de rotación del rodillo colector se mantuvieron constantes (ver Tabla 13).

### 3.2 FORMACIÓN DE FIBRAS

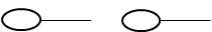
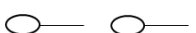


La formación de las fibras durante el proceso del electrohilado, sufre un cambio importante en las diferentes soluciones.




El uso de un polisacárido con la mezcla del polímero, dio paso a la formación de nuevas fibras.

Sin embargo algunas de las soluciones fueron capaces de formar fibra y otras soluciones no fueron capaces de formar una fibra y solamente en el colector se logra coleccionar una especie de chorro que se aprecian como gotas que fueron disparadas de la aguja hacia el colector

En la Tabla 14. Se representara la morfología de la gota en la aguja y su capacidad para formar fibra.

**Tabla 14.** Formación de la gota en el proceso de electrohilado.

Solución	Observación de la gota	Formación de fibra
1 (7:1:1:0)		Fibra
2(7:1:0:1)		Fibra
3(7:0:1:0)		Fibra
4(7:0:0:1)		Fibra

<b>5(0:1:1:0)</b>		No fibra
<b>6(0:1:0:1)</b>		No fibra
<b>7(10:1:0:1)</b>		Fibra

La primera solución 1 (7:1:1:0) que está conformada por PVA (7%), alginato de sodio (1%), y ácido sorbico (1%) fue capaz de generar el jet y también la fibra, al inicio del proceso del electrohilado se genera la gota y enseguida el disparo de la solución se vuelve lineal dando formación de la fibra en el colector. De la misma forma sucede con la solución 2(7:1:0:1) al principio se generó la gota y enseguida el disparo de la solución se vuelve constante, es necesario recalcar, durante el proceso de electrohilado en determinado tiempo se rompía el disparo línea y se volvía a generar una primera gota.

La solución 3(7:0:1:0) conformada por PVA (7%) y ácido sorbico (1%), fue capaz de generar en primer instante la gota y enseguida el disparo de la solución se volvía constante permitiendo llegar al colector y formar la fibra, de igual forma sucede con la solución 4(7:0:0:1) con PVA (7%) y sorbato de potasio (1%).

La solución 5(0:1:1:0) y la solución 6(0:1:0:1) de alginato de sodio (1%) y sorbato de sodio (1%), ambas soluciones no fueron capaces de formar fibra, durante el proceso de electrohilado se generaba la gota, esa misma gota se disparaba y se impactaba en el colector, lo cual no generaba un disparo constante y solo generaba que la solución saliera de gota en gota.

En la solución 7(10:1:0:1) de PVA (10%), alginato de sodio (1%) y sorbato de potasio (1%), en el proceso de generaba la gota y enseguida el chorro se convertía en un disparo lineal, así permitiendo que la solución llegara al colector y se formara la fibra.

### **3.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA**

En la Tabla 15 se muestran las micrografías correspondientes de las diferentes soluciones. En la primera micrografía pertenece a la solución de alcohol polivinílico PVA al (7%), alginato de sodio (1%) y ácido sorbico (1%) la cual presenta una morfología lineal homogénea, con abultamientos blancos los que podemos inferir que sea el ácido sorbico ya que en las soluciones el ácido no se logró disociar por completo, esto depende a que la solubilidad del ácido sorbico es baja en solventes alcalinos.

La segunda micrografía que pertenece a alcohol polivinílico al (7%), alginato de sodio (1%) y sorbato de potasio, la cual presenta una morfología lineal y regular, el sorbato de potasio tiene un grado de disociación mayor en medios alcalinos, sin embargo la utilización de ese antimicrobiano género que la fibra se mostrara más delgada.

La tercera micrografía pertenece a alcohol polivinílico PVA al (7%) y ácido sorbico (1%), en ella se aprecia la formación de una fibra más uniforme de la misma forma se aprecia puntos blancos no encapsulados, los cuales se infiere que es el ácido sorbico, sin embargo la tercer fibra fue la que se obtuvo con mayor área superficial.

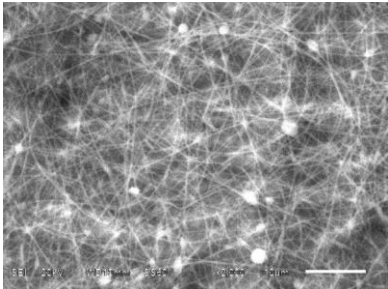
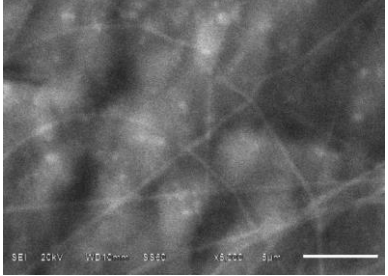
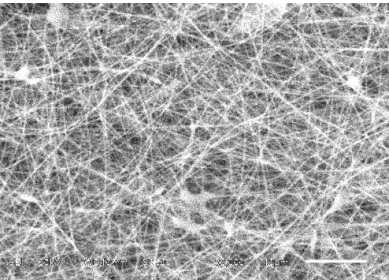
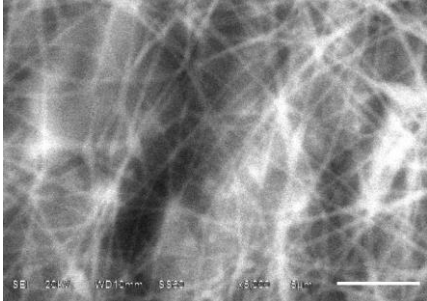
La cuarta micrografía pertenece a alcohol polivinílico al (7%) y ácido sorbico (1%), la formación de la fibra se muestra uniforme presenta abultamientos la cual indica que el disolvente no se llegó a evaporar totalmente.

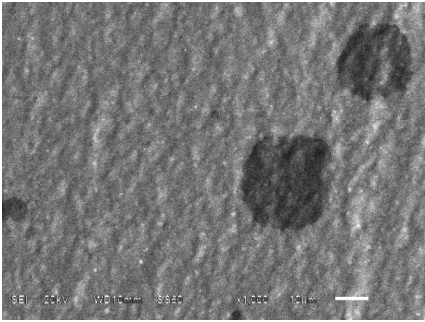
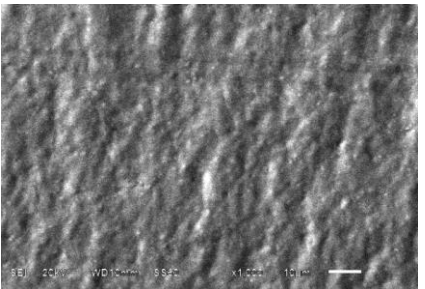
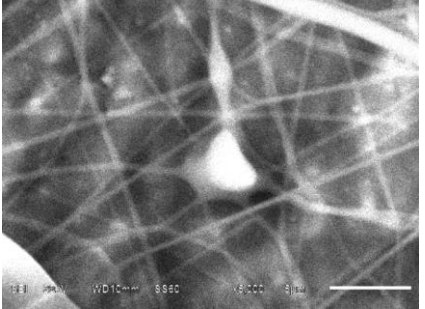
La quinta y la sexta micrografía, ambas están conformadas con alginato de sodio adicionadas con su respectiva sal potásica, se aprecia que no fueron capaces de formar fibra en el colector.

La séptima micrografía pertenece a alcohol polivinílico PVA al (10%), alginato de sodio (1%) y sorbato de potasio (1%), fue capaz de formar una fibra.

Las micrografías de las fibras obtenidas se presentan en la Tabla 3.5. No todas las soluciones crearon fibras. La solución 5 y 6 no fueron capaces de formar fibras, en el material colector que en este caso es papel aluminio solo se logró apreciar puntos de solución, pero no de fibras. Las imágenes fueron seleccionadas de acuerdo a la que presentara mayor resolución.

Tabla 15. Imagen SEM de las nanofibras.

	Imagen SEM	Observaciones
<p><b>1</b> <b>2000</b> <b>PVA/Algi</b> <b>nato/Ac.s</b> <b>orbico</b></p>		<p>La morfología de la fibra se observa de una forma ramificada y lineal. Sin embargo se aprecia unos puntos blancos que no están encapsulados en la fibra y estos puntos se refieren al ácido sórbico.</p>
<p><b>2</b> <b>5000</b> <b>PVA/Algi</b> <b>nato/Sor</b> <b>bato de</b> <b>potasio</b></p>		<p>La fibra presenta una morfología regular y lineal</p>
<p><b>3</b> <b>2000</b> <b>PVA/ác.S</b> <b>orbico</b></p>		<p>La fibra 3 logro formar una fibra uniforme, con una morfología regular.</p>
<p><b>4</b> <b>5000</b> <b>PVA/Sorb</b> <b>atoK</b></p>		<p>La fibra 4, presenta una fibra uniforme.</p>

<p><b>5</b> <b>1000</b> <b>Alginato/</b> <b>ác.sorbic</b> <b>o</b></p>		<p>La muestra no electrohilo</p>
<p><b>6</b> <b>1000</b> <b>Alginato/</b> <b>SorbatoK</b></p>		<p>La muestra no electrohilo</p>
<p><b>7</b> <b>1000</b> <b>PVA/Algi</b> <b>nato/Sor</b> <b>batok</b></p>		<p>La fibra 7 presenta una morfología ramificada y lineal. Sin embargo se aprecia unos puntos blancos que no están encapsulados en la fibra.</p>

Se determinó el tamaño promedio de las fibras de alcohol polivinílico (PVA), alginato de sodio y sorbato de potasio presentes en las micrografías y se hicieron diez mediciones al azar, en la Tabla 16 se observa las mediciones del diámetro de cada fibra, dichas mediciones fueron realizadas con ayuda del software ImageJ (Tabla 16). Fue evidente que el incremento del diámetro promedio de las fibras es directamente proporcional con el de la concentración de PVA en la solución.

**Tabla 16.** Diámetro promedio de las fibras electrohiladas.

<b>Soluciones</b>	<b>Diámetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>1 (7:1:1:0)</b>	0.3507 $\pm$ 0.0002
<b>2 (7:1:0:1)</b>	0.2668 $\pm$ 0.0002
<b>3 (7:0:1:0)</b>	0.2559 $\pm$ 0.0002
<b>4 (7:0:0:1)</b>	0.5278 $\pm$ 0.0002
<b>5 (0:1:1:0)</b>	
<b>6 (0:1:0:1)</b>	
<b>7 (10:1:0:1)</b>	0.0850 $\pm$ 0.0002

### 3.4 ANALISIS FTIR

Para poder validar la encapsulación de las sales antimicrobianas en las fibras, se implementó la técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, la cual permitió identificar los grupos funcionales representativos de las moléculas que conforman las fibras.

Durante el trabajo experimental se observó que algunas soluciones no lograron formar fibras, por ello se realiza una comparación de los espectros de las soluciones contra los espectros de las fibras. Debido a que las estructuras moleculares del alcohol polivinílico, el alginato de sodio, el ácido sórbico y su sal de potasio son complejas, se realizó un estudio comparativo de los espectros de las sustancias puras, contra los espectros a las diferentes concentraciones. En la Figura 16 se representan algunas frecuencias de bandas de absorción del alginato de sodio.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Banda Asignación	Alg-Na	Alg-Na (Patrón)
3.400 - 3.200 (Ancha)	$\nu_{\text{OH}}$	3.454 – 3.202	3.422
2.920 – 2.900	$\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$	2.900	2.940 - 2.900
1650-1550	$\nu_{\text{C=O}}$	1.607	1.613
1.300 - 1.000	$\nu_{\text{C-O-C}}$	1.240	1.250
1.420	$\nu^{\text{as}}_{\text{C-O}} + \delta_{\text{CH}}$	1.413	1.416
1.300 – 1.200		1.300	1.320
1 000 - 650	$\gamma_{\text{OH}}$	910	903

**Figura 16.** Frecuencias de bandas de absorción del alginato de sodio

En la Figura 17 se presentan los espectros ATR-FTIR de las nanofibras que se electrohilieron en la parte experimental de este trabajo, en las cuales se observan bandas de absorción comunes en ambas curvas, las cuales están asociadas principalmente a los componentes de las muestras. Las pruebas se realizaron por triplicado, lo cual solamente se tomaron los espectros que se apreciaban mejor. Para representar gráficamente los espectros se utilizó el programa de Origin.

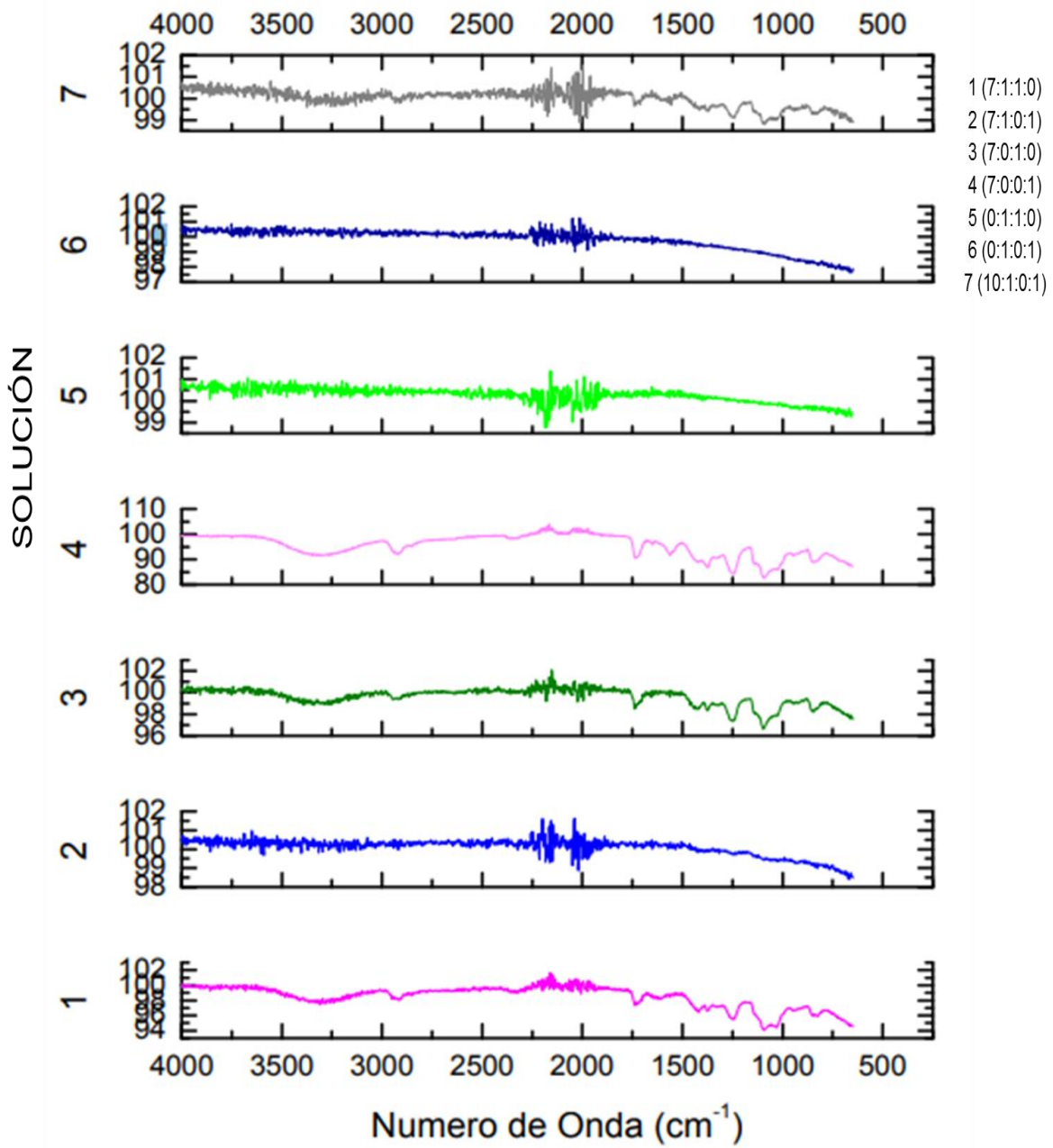


Figura 17. Espectros de ATR-FTIR de nanofibras.

En la Figura 17 se muestran la comparación de los espectros ATR-FTIR de las nanofibras de las diferentes soluciones de PVA con el Alginato de sodio y su respectiva sal sódica, es importante tener en cuenta que durante el análisis de dichas fibras, las soluciones 1, 3, 4 tuvieron la posibilidad de que la fibra se pudiera desprender del papel aluminio, mientras que las fibras 2, 5, 6, 7 no, por tal motivo el análisis de la fibra se realizó con todo y aluminio.

En general las vibraciones de extensión simétricas y asimétricas de los enlaces H–O–H se localizan en el intervalo 3490–3280  $\text{cm}^{-1}$  asociada al agua que contiene la nanofibra. La banda centrada en 3007  $\text{cm}^{-1}$  está asignada a vibraciones simétricas de extensión de las cadenas lineales =C–H de los alquenos presentes en el.

Se observan bandas de absorción comunes en los espectros, los cuales están asociadas principalmente al alcohol polivinílico (PVA). El espectro 5 y 6 como no fue posible recolectar la fibra el experimento se hizo sobre el papel aluminio tomando los puntos que se observaban de solución, sin embargo el equipo solo detectó las ondas del el material recolector.

Se observan algunas vibraciones presentes del alginato de sodio en los intervalos de 1593  $\text{cm}^{-1}$  y vibraciones simétricas en el intervalo de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales se precisan mejor en el espectro 7. Las vibraciones de asimétricas y simétricas de la extensión O=C–O de los agentes antimicrobianos se observan las bandas de 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

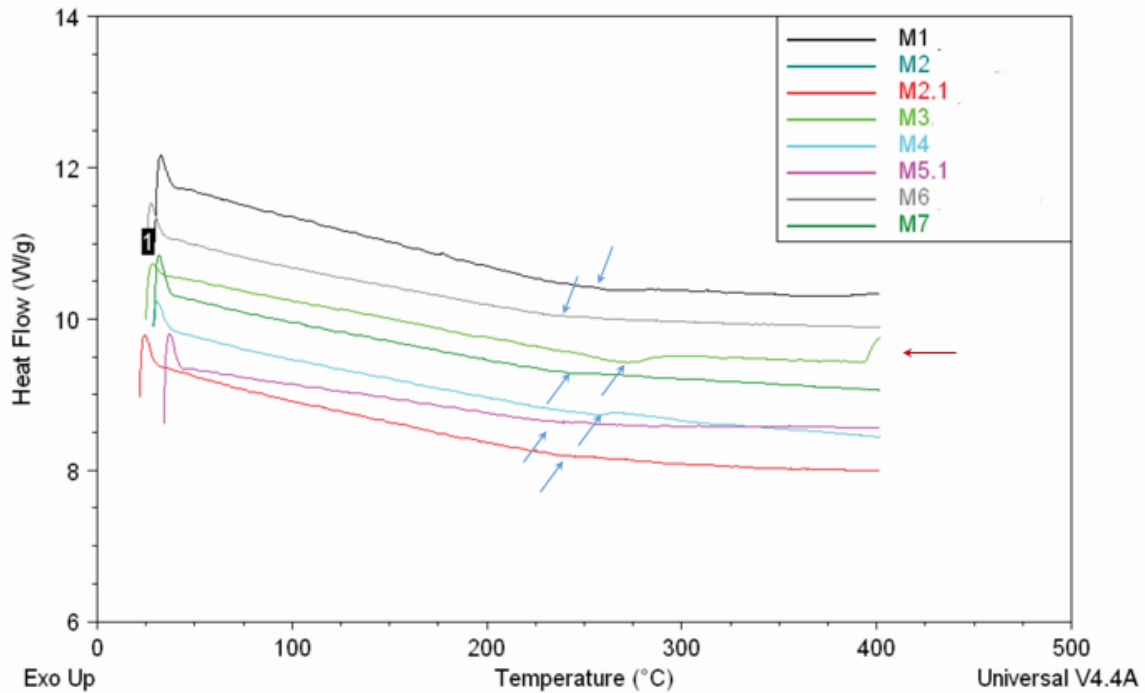
Podemos considerar que las sales sódicas están presentes en las soluciones, recordemos que esa solución 4 es la que muestra un espectro más visible, una pertenece a PVA y Sorbato de potasio, ya que la sal se disolvió bien permitiendo representación del espectro.

Es importante precisar que el análisis de los espectros de FTIR permitió identificar que las fibras tenían tanto el alginato de sodio como el agente antimicrobiano, dado que se vio un desfase importante de la señal de las fibras en función de las diferentes composiciones de cada solución.

### **3.5 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LAS FIBRAS.**

La calorimetría de barrido diferencial o también conocida como DSC, es una técnica la cual permite medir la cantidad de calor que se absorbe o libera, así como las diferentes transiciones de primer y segundo orden que se presentan cuando una sustancia es sometida a calentamiento en incrementos de temperatura constante, durante un tiempo determinado. En la Figura 18 se presenta el termograma correspondiente de las fibras de las diferentes soluciones. Tenemos las curvas de la fibra de alcohol polivinílico al 7%

adicionada con ácido sorbico y sorbato de potasio. Así mismo las diferentes mezclas de alcohol polivinílico al 7% con el alginato al 1%, adicionadas con ácido sorbico y sorbato de potasio. Fibras de alginato de sodio al 1% adicionadas con ácido sorbico y sorbato de potasio. Y por último la fibra de alcohol polivinílico al 10% con alginato de sodio al 1% adicionado con sorbato de potasio.



**Figura 18.** Gráfico DSC para las muestras 1 (7:1:1:0), 2(7:1:0:1), 3(7:0:1:0), 4(7:0:0:1), 5(0:1:1:0), 6(0:1:0:1), 7(10:1:0:1).

En las curvas calorimétricas se observa que las fibras no sufren transiciones exotérmicas dramáticas. Al inicio del análisis, las fibras sufren una deflexión inicial para posteriormente pasar por una transición vítrea. En este estado las fibras presentan cambios en sus propiedades viscoelásticas resultado del calentamiento, pasando de un estado vítreo a un estado gomoso, probable debido a un proceso de reordenamiento de las moléculas del polímero de PVA, pasando de un estado ordenado a un estado más desordenado. Se observa en la Figura 18 un desfase importante de las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), estableciendo que la adición de las sales antimicrobianas genero arreglos diferentes en el polímero, afectando su estado de agregación y ordenamiento.

En la Tabla 16 se presentan las temperaturas de Tg de las muestras en la cual se hace evidente que la adición de sorbato de potasio incrementa ligeramente el valor de la Tg, dada su hidrofiliidad y por ello un mayor desorden molecular. Para finalizar el análisis, las fibras presentan una degradación cercana a los 400 °C.

**Tabla 16.** Temperatura de transición (Tg) de las muestras electrohiladas

<b>Solución</b>	<b>Tg(°C)</b>
<b>1 (7:1:1:0)</b>	266
<b>2(7:1:0:1)</b>	246
<b>3(7:0:1:0)</b>	275
<b>4(7:0:0:1)</b>	258
<b>5(0:1:1:0)</b>	260
<b>6(0:1:0:1)</b>	246
<b>7(10:1:0:1)</b>	258

### **3.6 APLICACIONES DEL MATERIAL DISEÑADO.**

Esta última sección del trabajo experimental se encuentra fuera de los objetivos originales del trabajo, no obstante nos dimos a la tarea de identificar una posible aplicación práctica del material diseñado en la industria alimentaria frutícola, probablemente como películas o recubrimientos, así como también su posible inclusión como envases activos laminados.

## **4. CONCLUSIONES**

En este apartado se presentarán los principales logros alcanzados

La técnica de electrospinning permitió la formación de las nanofibras de PVA y de Alginato de sodio adicionas con el componente antimicrobiano, sin embargo no todas las soluciones lograron la formación de nanofibras.

La adición del ácido sórbico y Sorbato potasio, se vio afectado en las principales propiedades tal como en la conductividad, la cual es un parámetro importante para poder formar fibras. El uso de sales cargadas positivamente hace que aumente significativamente la conductividad de las soluciones y una disminución en el poder de electrohilado.

Se considera que la unión de un material polímero y el polisacárido aumentarían las probabilidades de formar una fibra. Así mismo se lograron establecer las condiciones adecuadas para la obtención de las fibras, manipulando los voltajes del equipo y las diferentes concentraciones de cada una de las mezclas.

Se realizó la caracterización morfológica de las fibras que fueron obtenidas, en las cuales se concluye que en las fibras se encuentran presentes los materiales que fueron utilizados. La obtención de las fibras no fueron lo que se esperaba, sin embargo es importante recalcar que si hubo formación de fibra en la mayoría de las soluciones.

Las condiciones para el electrohilado fueron:

- Voltaje 15 KV para el polo positivo
- Voltaje de 5 KV para el polo negativo
- Velocidad de colector de  $100 \pm 3$  rpm
- Distancia entre inyector y colector de 12 cm

La morfología de las nanofibras obtenidas varió en función de la concentración de las sales antimicrobianas, presentando fibras con diferente diámetro cuyo valores oscilan entre 0.0852 y 0.2936  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con los resultados experimentales se puede concluir que para llevar a cabo el proceso de electrohilado es necesario identificar los tipos de cargas residuales de la molécula polimérica y su concentración.

Las propiedades de las fibras que se desarrollan por medio de la técnica de electrospinning permiten su utilización en el área farmacéutica y alimentaria donde es necesaria la liberación controlada de antimicrobianos la cual se permite la entrega oportuna de medicamentos.

## Bibliografía

- A.O.A.C. (1995). Official Methods of Analysis. En *Association of Official Analytical Chemists International 16th edition*. Virginia, E.U.A.
- Arvizu H, D. L., Hernández, C., & Rodríguez Montesinos, E. (2002). Parámetros que afectan la conversación del ácido algínico en alginato de sodio. *Ciencias Marinas*, 27-36.
- Avendaño Romero, G. c., López Malo, A., & Palou, E. (2013). Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. *Temas selectos de Ingeniería en alimentos*, 87-96.
- Baumgarten, P. k. (mayo 1971). Hilado electrostático de microfibras acrílicas. *Revista de coloide y la ciencia de la interfaz*, 71-79.
- Bhardwaj, N., & kundu, s. c. (May–June 2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, Pages 325-347.
- Bognitzki, M., Czado, W., Frese, T., Schaper, A., Hellwig, M., Steinhart, M., & Greiner, A. (January 2005). Nanostructured Fibers via Electrospinning. *ADVANCED MATERIALS*.
- Buchko, C. J., Chen, L. C., She, Y., & Martin, D. C. (December 1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 7397-7407.
- Burger, C., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2006). Nanofibrous materials and their applications. *Reviews in advance*(36), 333 - 368.
- Campos, C. A. (1995). Estabilidad del ácido sórbico. *Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias*.
- Casper, C., Stephens, J., Tassi, N., & Chase, D. (2004). Control de la morfología de la superficie de las fibras de poliestireno electrohiladas: efecto de la humedad y el peso molecular en el proceso de electrohilatura. *Macromolecules*, 573-578.
- Chew, S., Wen, Y., Dzenis, Y., & Leong, K. (2006). The role of electrospinning in the emerging field of nanomedicine. *Current Pharmaceutical Desing*, 51-70.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D., & Beck Tan, N. C. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 261-272.
- Deitzel, J., Kleinmeyer, J., Harris, D., & Beck Tan, N. C. (January 2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 261-272.
- Deng-Guang, Y., Ying, X., Zan, L., Lin-Ping, D., Ben-Guo, Z., & Xia, W. (2014). Coaxial electrospinning with mixed solvents: From flat to round eudragit L100 nanofibers for better colon-targeted sustained drug release profiles. *Journal of Nanomaterials*(967295), 1-8.

- Doshi, J., & Reneker, D. (1995). Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers . *Journal of Electrostatics* , 151o160 .
- Doshi, J., & Reneker, D. (J Electrostat). Proceso de electrospinning y aplicaciones de fibras electrohiladas. 1995, 151-156.
- Duque Sánchez, L. M., Rodriguez, L., & López, M. (2013). ELECTROSPINNING: LA ERA DE LAS NANOFIBRAS. *Revista Iberoamericana de Polímeros*.
- Frenot, A., & Chronakis Ioannis, S. (2003). Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*(8), 64 - 75.
- González, I. C. (Noviembre 2008 ). *Preparación y caracterización de nanofibras*. Saltillo, Coah., México .
- Hayati, I., Bailey, A. I., & Tadros, T. F. (May 1987). Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205-221.
- Hohman, M. M., shin, M., Rutledge, G., & Brenner, M. P. ( 2001 ). Electrospinning y jets forzados eléctricamente. II. Aplicaciones. *Phys Fluids* , 2221 - 2236.
- Jairo Ernesto Perilla, ' . (Diciembre de 1998). Tendencias en la Síntesis de Alcohol Polivinílico de Alto Peso Molecular. *Revista Ingeniería e Investigación No. 41*.
- Kang H, Z. Y. (2010). Fabrication and Electrochemical Property of Ag–Doped SiO<sub>2</sub> Nanostructured Ribbons. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects (COLLOID SURFACE A)*, 120-125.
- Kattamuri, N., Shin, J., Kang, B., Lee, C., Lee, J., & Sung, C. (2005). Desarrollo y caracterización de la superficie de filtros de carga positiva. *J Mater*, 4531-4539.
- Kenry, & Teck Lim, C. (2017). Nanofibertechnology:currentstatusandemergingdevelopments. *ProgressinPolymerScience*, 1-17.
- Koombhongse, S., Liu, W., & Reneker, D. H. (july2001;). Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *Polymers Physics*.
- Koski, A., Yim, K., & Shivkumar, S. (January 2004). Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, 493-497.
- Kost, J., & Langer, R. (2001). Sistemas de suministro de polímeros sensibles. *Adv Drug Deliv*, 125-148.
- Langer, R., & Vacanti, J. (1993). Ingeniería de tejidos: de la biología a los sustitutos biológicos. *Ingeniería de tejidos*, 920-926.
- Leea, K. Y., & Mooney, D. J. (July 2011). Alginate: Properties and biomedical applications. *Kuen Yong Leea*.

- Lei, L., & You-Lo, H. (2006). Chitosan bicomponent nanofibers and nanoporous fibers. *Carbohydrate Research*(341), 374 - 381.
- Li, D., McCann, J., & Xia, Y. (2005). Use of electrospinning to directly fabricate hollow nanofibers with functionalized inner and outer surfaces. *Small*(1), 83-86.
- Li, D., wang, Y., & Xia, Y. (July 8, 2003). Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays. *Nano Letters*, 1167–1171.
- Li, J., Laurencin, C., Caterson, E., & Tuan, R. (2002). Electrospun: un nuevo andamio para la ingeniería de tejidos. *J Biomed Mater Res*, 613-621.
- Lueck, E. (1976). Sorbic acid as a food preservative. *Flavors Food Additives*, 122.
- Lyons, J., & Ko, F. (2005). Electrospinning de polímeros de fusión: una revisión. *Polym News*, 1-9.
- Ma, G., Fang, D., Liu, Y., Zhu, X., & Nie, J. (2011). Electrospun sodium alginate/poly(ethylene oxide) core-shell nanofibers. *Carbohydrate Polymers*.
- Nagihan, O., Pinar, T., & Filiz, A. (2014). Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. *Food Hydrocolloids*(39), 19-26.
- Nandana, B., & Subhas C., K. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* 28(28), 325–347.
- Ohgo, K., Zhao, C., Kobayashi, M., & Asakura, T. (2003). Preparación de nanofibras no tejidas para seda de Bombyx mori , seda de Samia cythia ricini y seda híbrida recombinante con método de electrospinning. *Polymer*, 841-846.
- Ohkawa, K. (2015). Nanofibers of Cellulose and Its Derivatives Fabricated Using Direct Electrospinning. *Molecules*.
- Pan, Y.-J., Lin, J.-H., & Chiang, K.-C. (2016). Biomedical Applications of Antibacterial Nanofiber Mats Made of Electrospinning with Wire Electrodes. *Biotechnology Advances*, 46(6(2)).
- Prasanth, R., Du-Hyun, L., Jou-Hyeon, A., Changwoon, N., Sherrington, D., Ho-Suk, R., & Hyo-Jun, A. (2012). Electrospun polymer nanofibers: The booming cutting edge technology. *Reactive and Functional Polymers*, 915 - 930.
- Ramakrishna, S., Fujihara, k., Teo, W.-E., Lim, T.-C., & Ma, Z. (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. National University of Singapore.
- Rebollar, M. C. (s.f.). *ALGINATO*.
- Son, W., Youk, J., & Park, W. (2004). Preparación de esterillas de celulosa oxidadas ultrafinas mediante electrospinning. *Biomacromolecules*, 197-201.
- Srinivasan, G., & Reneker, D. (1995). Estructura y morfología de fibras de aramida electrohiladas de pequeño diámetro. *Polymer* , 195-201.

- Stijnman, A. C., Bodnar, I., & Tromp, R. H. ( 7 January 2011). Electrospinning of food-grade polysaccharides. *Food Hydrocolloids*.
- ( marzo 2012). *Tecnología de Plásticos*.
- (viernes, 23 de marzo de 2012). *Tecnología de Plásticos* .
- Vonnegut, B., & Neubauner, R. (December 1952). Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization. *Journal of Colloid Science*, 616-622.
- Yu, J., Qiu, Y., Zha, X., Yu, M., Yu, J., Rafique, J., & Yin, J. (2008). Production of aligned helical polymer nanofibers by electrospinning. *European Polymer Journal*, 44, 2838-2844.
- Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C., & Sheng, J. (2004). Morfología de las fibras ultrafinas de polisulfona preparadas mediante electrospinning. *Polymer*, 1704-1710.
- Zheng-Ming, H., Y.-Z., Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*(63), 2223-2253.