

**“INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA PRODUCCIÓN DE FIBRAS
ELECTROHILADAS DE ALMIDÓN DE YUCA Y ALCOHOL POLIVINILICO”.**

Proyecto de grado para optar por el título de Ingeniero de Materiales

JULIAN GONZALEZ ROMERO

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
FEBRERO 2016**

**“INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA PRODUCCIÓN DE FIBRAS
ELECTROHILADAS DE ALMIDÓN DE YUCA Y ALCOHOL POLIVINILICO”.**

Proyecto de grado para optar por el título de Ingeniero de Materiales

JULIAN GONZALEZ ROMERO

**DIRECTOR
JOSÉ HERMINSUL MINA, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
FEBRERO 2016**

AGRADECIMIENTOS

La culminación de este trabajo de grado ha requerido de un gran esfuerzo y mucha dedicación de mi parte, agradezco infinitamente a Dios, por bendecirme y guiarme por el buen camino y por permitir tener la colaboración y apoyo de cada una de las personas que mencionare:

En primer lugar quiero agradecerle a mi familia por su apoyo y entendimiento durante estos años de esfuerzo, a mi madre por estar siempre detrás de todos mis proyectos y por apoyarme incondicionalmente, a mi hermano Paulo por brindarme su apoyo y ayuda en tiempos difíciles, a mi padre por su apoyo e interés en mis metas, a mis hermanos que de una u otra forma contribuyeron a este proceso de mi vida, a mi compañera de viaje Diana que siempre me motivo a seguir y a no descansar hasta lograr mis propósitos.

Quiero agradecer al profesor José Mina por sus enseñanzas, por compartir su inmenso conocimiento, por su paciencia y comprensión, a Karen Lozano por su ayuda y disposición, a mis compañeros, a los profesores y laboratoristas por su colaboración y dedicación durante la ejecución de este proyecto de grado y durante el tiempo de mi formación profesional.

Le agradezco a la Universidad del Valle el permitirme ser parte de ella y cargar en mis hombros el prestigio que implica pertenecer a ella.

TABLA DE CONTENIDO

I.

INTRODUCCIÓN	6
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
OBJETIVOS	9
OBJETIVO GENERAL.....	9
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
REVISION DE ANTECEDENTES	10
MARCO TEÓRICO.....	16
ALMIDÓN DE YUCA.....	16
ALCOHOL POLIVINÍLICO.....	17
ESTRUCTURA MOLECULAR Y PROPIEDADES FÍSICAS DEL PVA.	18
CRISTALINIDAD Y GRAVEDAD ESPECÍFICA.....	20
COMPORTAMIENTO DE LA DISOLUCIÓN DE PVA.....	22
VISCOSIDAD DE SOLUCIONES DE PVA.....	24
TENSIÓN SUPERFICIAL.....	26
PROPIEDADES FÍSICAS	28
ELECTROSPINNING	29
PROCESO DE ELECTROHILADO.	29
EQUIPO PARA ELECTROHILADO	35
VARIABLES DEL ELECTROHILADO	38
VARIABLES DE DISOLUCIÓN	42
METODOLOGÍA.....	46
REVISION BIBLIOGRAFICA	46
OBTENCIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE ALMIDON DE YUCA/ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVA)	46
DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LA DISOLUCIÓN.....	46
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	46
DIFRACCIÓN DE RAYOS X- DRX.....	47
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	47
ELECTROSPINNING DE LA DISOLUCIÓN ALMIDÓN DE YUCA/PVA.	48
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	50
ANÁLISIS MORFOLÓGICO	50

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	55
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	56
DIFRACCIÓN DE RAYOS X- DRX.....	59
CONCLUSIONES	60
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

II. INTRODUCCIÓN

El *Electrospinning* o electrohilado es un proceso relativamente sencillo en la formación de fibras a partir de una masa fundida de polímeros o una disolución. Este proceso depende de las fuerzas electrostáticas obtenidas al aplicar un campo eléctrico desde una fuente entre la punta de la boquilla y el colector. Una vez las fuerzas electrostáticas superan la tensión superficial de la disolución de polímero en la punta de la boquilla, se genera un flujo continuo de la disolución hasta el colector. Mientras se produce la elongación del material polimérico el solvente se evapora continuamente, dando lugar a la generación de fibras las cuales se depositan en una estructura aleatoria sobre el colector (De Vrieze *et al.* 2009). En un proceso típico de *electrospinning*, la tensión usada para generar el campo eléctrico se encuentra entre 5 y 50 kV, un electrodo es conectado al tubo capilar y el otro al colector, el cual generalmente es puesto a tierra. Con el aumento de voltaje, el campo eléctrico se intensifica, provocando la formación de una gota que cuelga de la punta del capilar. Esta fuerza actúa en la dirección opuesta de la tensión superficial de la gota, lo que lleva a su alargamiento. Al lograr un equilibrio entre la tensión superficial y la fuerza electrostática, se forma un cono, conocido como cono de Taylor (Kopp Alves *et al.* 2013).

Este sistema es aplicable a diversos materiales en condiciones similares y en la actualidad se ha despertado gran interés en polímeros de carácter biocompatible y biodegradable, en busca de aplicaciones médicas. Recientemente se está investigando el electrohilado de polímeros como el alcohol polivinílico (PVA), el cual es soluble en agua, posee gran cantidad de grupos hidroxilos colgando de las cadenas laterales (Rwei & Huang 2012), es altamente hidrofóbico, fácilmente procesable, biocompatible (Kim *et al.* 2003), buenas propiedades físicas y mecánicas, completamente biodegradable (Zhang *et al.* 2005).

Por otro lado, el almidón es la principal fuente de almacenamiento de energía en los vegetales, ya que se encuentra en grandes cantidades en las diversas variedades de plantas, como, por ejemplo, en los granos de cereales, los cuales contienen entre 60 y 75% de su peso seco en almidón. Los biopolímeros basados en polisacáridos son de gran interés para los investigadores en el mundo académico, y para la industria como un sustituto potencial de los polímeros sintéticos debido a que su suministro es sostenible, con características de biocompatibilidad y biodegradabilidad. Las fibras hiladas a partir de polisacáridos son materiales prometedores para una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, filtración en textiles biomédicos, entre otros. Los biomateriales biodegradables tienen como ventaja el no requerir de una cirugía extra para explantar el material insertado (Luckachan & Pillai 2011). Es por eso que se está trabajando con biopolímeros, los cuales constituyen una alternativa viable para dicho fin. Un número de polisacáridos han sido hilados artificialmente en fibras,

incluyendo celulosa, quitosano, alginato, ácido hialurónico, pululano y dextrano. Entre los polisacáridos, probablemente el más abundante y barato es el almidón. Por lo tanto, el almidón ha atraído mucho interés para la academia y nuevas investigaciones en función de disminuir el impacto ambiental debido a su carácter biodegradable. Este material se encuentra en los tejidos vegetales como hojas, tallos, semillas, raíces y tubérculos como la yuca. El almidón de yuca está compuesto por dos polisacáridos con enlaces glucanos, la amilosa y la amilopectina, la amilosa es básicamente un polímero lineal de unidad α (1-4) y la amilopectina es un polímero ramificado de unidades α (1-4) y α (1-6). El promedio de contenido de amilosa en un almidón de yuca es de 17% y es el responsable de la tendencia a la retrogradación del almidón, aunque la literatura reporta una menor tendencia en comparación con almidones provenientes del maíz, la papa o el arroz. La proporción relativa de amilosa/amilopectina en cualquier almidón, así como el peso molecular específico de estos polímeros en dicho almidón, determinan las propiedades fisicoquímicas, y por tanto industriales del mismo.

El propósito de este proyecto es realizar pruebas de caracterización del material, determinando los componentes presentes luego del proceso de electrohilado, la conductividad eléctrica, propiedades estructurales y morfológicas de las fibras.

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La evolución de los biomateriales en los últimos 50 años, ha pasado de materiales inertes en la sustitución de tejidos vivos, al diseño de materiales bioactivos y biodegradables para la reparación o sustitución de los mismos, desembocando en una generación de biomateriales, donde es posible obtener regeneración tisular al tiempo que el material implantado es absorbido, evitando cirugías adicionales (Luckachan & Pillai 2011).

La obtención del almidón a partir de tubérculos como la yuca para su uso en la fabricación de biomateriales es una alternativa viable, ya que la yuca es ampliamente cultivada en Colombia, siendo el tercer productor en Latinoamérica, con aproximadamente 185.000 hectáreas sembradas, solo superado por Brasil y Paraguay (Anon n.d.). A través del proceso de electrohilado es posible generar fibras compuestas de almidón de yuca y materiales poliméricos como el alcohol polivinílico (Rwei & Huang 2012), con la finalidad de obtener un material con propiedades mecánicas, superficiales y biocompatibles óptimas para su uso en aplicaciones de regeneración ósea.

Este proyecto se enfoca en la producción de tejidos o membranas a base de almidón de yuca, que puedan alojar y permitir el crecimiento celular sobre su estructura porosa, permitiendo dar un verdadero paso en el desarrollo de ingeniería de tejidos óseos, así como la posibilidad de llegar eventualmente a la producción de dispositivos biomédicos.

IV. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la temperatura en la fabricación de nanofibras de alcohol polivinílico (PVA), con bajos porcentajes de almidón de yuca, para su procesamiento mediante el método de electrohilado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar los parámetros adecuados para la obtención de nanofibras de alcohol polivinílico - almidón de yuca.

Analizar las nanofibras a partir de técnicas de Difracción de Rayos-X (XRD) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), determinando la estructura cristalina y su comportamiento a diferentes temperaturas.

V. REVISIÓN DE ANTECEDENTES

La presentación del estado del arte inicia con los antecedentes de la técnica de *electrospinning*, así como diversos estudios donde ha sido aplicada y los métodos que se han utilizado para la creación de nanofibras. Entre las investigaciones consultadas se encontraron aportes que facilitaron la realización de este proyecto; puesto que ya se han creado fibras, las cuales se elaboran mediante el proceso de electrohilado con muy buenos resultados.

Más adelante investigadores como (Reneker 1995) profundizaron en la técnica. Solo hasta hace pocos años debido a la demanda de materiales con dimensiones en escala nanométrica, la técnica de electrohilado 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.

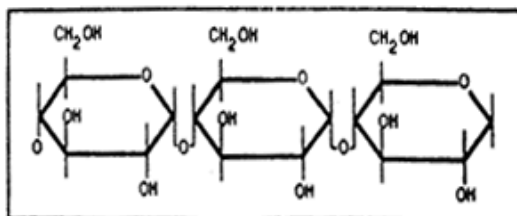
Otro aspecto importante que se considera conceptualizar teóricamente es lo que es una nanofibra, esta se define como “Aquellas fibras con diámetros menores a los 100 nanómetros. Sin embargo, el sector comercial es más flexible en este aspecto aceptando como nanofibras aquellas con diámetros hasta de 300 a 500 nm”. Las nanofibras tienen importancia en cuanto a su superficie y la porosidad; por lo tanto, estas cualidades son propicias para facilitar la construcción de tejidos; de igual forma las necesidades de recuperación de tejidos orgánicos de algunos pacientes motiva la búsqueda de nuevas alternativas, por ende, en estos últimos años se le ha dado importancia al uso fibras vegetales tratadas con las técnicas de la nanotecnología.

Con el fin de aprovechar las propiedades estructurales de las fibras presentes en los tejidos vegetales, durante los últimos años algunas investigaciones se han orientado hacia el aislamiento y aplicación de éstas como materiales de relleno en biocompósitos (Bhatnagar 2005; Dufresne, Alain, Cavaille & Vignon 1996). Así mismo, se han encontrado estudios de obtención de nanofibras de celulosa mediante tratamiento químico y mecánico, a partir de tubérculos como la rutabaga (Bhatnagar 2005), otras materias primas como la soya, lino, madera (Wang & Sain 2007). El uso de las nanofibras de celulosa como materiales de refuerzo en principio fue restringido a matrices poliméricas solubles en agua, debido a la naturaleza polar se pueden formar puentes de hidrógeno con la superficie de la celulosa que posee una alta densidad de grupos-OH y así generar una sola fase más estable.

El tejido que se elabora con la yuca se basa en las propiedades de la planta que es rica en almidón. El almidón es un homopolímero constituido de 98 a 99% por amilosa y amilopectina, el restante es un material intermediario que depende del

origen botánico e igualmente de la tecnología de extracción, constituido entre otros por lípidos. Los almidones de cereales tienen menos del 1% de lípidos, son pocos, pero explican algunos comportamientos típicos de estos almidones; los almidones de tubérculos casi no tienen lípidos y en baja proporción proteínas menos del 0.5%, que no influye en las propiedades funcionales de los almidones (Hurtado & Carter 1997). Esta información muestra que los componentes del almidón son elementos favorables para la elaboración de fibras, dadas por su elasticidad basada en la amilosa y en la amilopectina, de estas, la sustancia denominada amilosa es la responsable de la retrogradación del almidón, debido a que el almidón de yuca tiene menor porcentaje de amilosa en comparación con otros almidones provenientes de otros tubérculos como la papa o de cereales como el maíz, lo que representa una mayor estabilidad en la utilización de este, por tanto su uso favorece la producción de las membranas.

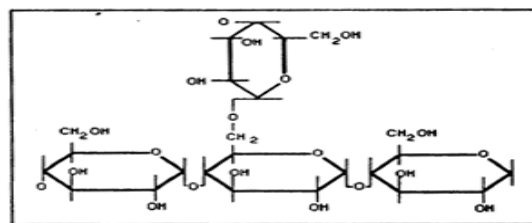
La amilosa es un polímero lineal constituido de moléculas de glucosa, unidos por enlaces α [1 $\rightarrow$ 4] (Figura 1). Sin embargo, presenta pequeñas ramificaciones. El grado de polimerización está comprendido entre 600 y 6000, posee múltiples enlaces hidrógeno entre los grupos hidroxilo, que son responsables de su forma cristalizada (que se rompen a temperatura elevada) en los gránulos de almidón; de la adsorción de agua y de la formación de geles, en el curso de la retrogradación (Rojas Rivera 2012).



AMILOSA

Figura 1. Molécula de Amilosa.

La amilopectina es un polímero ramificado de D-glucosa, constituida de enlaces lineales α [1 $\rightarrow$ 4], unidas y con ramificaciones en α [1 $\rightarrow$ 6] ((Rojas Rivera 2012).), está constituida de aproximadamente 100.000 moléculas de glucosa (Rojas Rivera 2012). Como se puede apreciar el proceso del *electrospinning* tiene gran importancia, puesto que este permite efectuar de manera fácil cambios a diferentes materiales. La amilopectina es un polímero ramificado de D-glucosa, constituida de enlaces lineales α [1 $\rightarrow$ 4], unidas y con ramificaciones en α [1 $\rightarrow$ 6] ((Rojas Rivera 2012).), está constituida de aproximadamente 100.000 moléculas de glucosa (Rojas Rivera 2012). Como se puede apreciar el proceso del *electrospinning* tiene gran importancia, puesto que este permite efectuar de manera fácil cambios a diferentes materiales.



AMILOPECTINA

Figura 2. Molecula amilopectina.

La técnica de *electrospinning* se lleva a cabo a través de disoluciones; consiste en cargar las disoluciones de polímero mediante campos eléctricos, que superen las fuerzas de la tensión superficial en la disolución de polímero cargado, de esta forma a un voltaje determinado, finos chorros de disolución son expulsados desde el capilar hasta el plato colector. Posteriormente el chorro se mueve en la dirección del campo eléctrico, elongándose de acuerdo a las fuerzas externas e internas y experimentando inestabilidad en algunas ocasiones; El disolvente se evapora y los segmentos de fibras son depositados al azar en un sustrato (Marcela *et al.* 2014).

De otra parte, se encontró que el proceso de *electrospinning* puede variar dependiendo del polímero que se desee electrohilar, además del hecho de que deben disolverse o mezclarse para obtener la viscosidad correcta para que fluya a través de la aguja y pueda mantenerse el hilo, para esto se deben definir variables como el porcentaje del polímero y el solvente, o algunas otras como la tensión que se debe aplicar al proceso, o la distancia de la punta de la aguja al electrodo opuesto o colector (Kong & Ziegler 2012), muestran la relación entre estos parámetros en una mezcla de almidón, Dimetil sulfoxido (DMSO) y Etanol.

Al realizar la variación del polímero como se muestra en el artículo revisado, una cantidad apropiada de almidón en 95% (v/v) de disolución acuosa de DMSO y temperatura, mediante un montaje básico de *electrospinning* a una concentración de almidón (10-15%, m/v), una tensión (10.6kV), una distancia de giro (5-8 cm), y una tasa (2-4 ml/h) de alimentación, lograron obtener fibras estables de almidón a las que posteriormente se le realizaron pruebas de SEM para el análisis de la morfología de las fibras.

Los investigadores concluyen que por primera vez, se logran fabricar fibras continuas de almidón por la técnica de *electrospinning* modificado es decir, "electro-wet spinning". Chorros continuos de alto contenido de amilosa de almidón de maíz en una disolución de agua/DMSO se pudieron observar cuando se aplicó alto voltaje. La morfología de las fibras fue lisa y uniforme. El diámetro de las fibras de almidón fue del orden de micras bajo los parámetros experimentales descritos.

Finalmente, sugieren que requieren más estudios para examinar sistemáticamente el efecto de numerosas variables experimentales en el diámetro de la fibra.

Otro aporte importante sobre la manera como se puede obtener fibras de almidón de yuca y que se puede implementar para la investigación que se está realizando, fue encontrada en el artículo (Kong & Ziegler 2014), donde estudiaron el efecto de incorporar fibras dopantes de almidón con alto contenido en amilosa partiendo de ácido palmítico (PA), palmitato de ascorbilo (AP), y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en la matriz de fibras de almidón electrohiladas. El AP es una forma de éster de ácido ascórbico (vitamina C) con ácido palmítico y se ha utilizado como una fuente de vitamina C y un aditivo de alimentos antioxidante. El CTAB se puede utilizar como un agente tenso activo catiónico y un agente antiséptico eficaz contra bacterias y hongos. Todos estos tres compuestos huéspedes tienen cadenas de alquilo de carbono-16 y se ha demostrado que forman fácilmente combinaciones con almidón usando métodos convencionales (Bhosale & Ziegler 2010). Se evaluaron 2 métodos para formar estas inclusiones en las fibras de almidón electrohilado, uno donde se introdujo el dopante en la mezcla inicial del electro hilado y el segundo adicionando el dopante en el baño de coagulación. Para cada compuesto, también se estudiaron los efectos de la concentración del dopante y la concentración de etanol en el baño de coagulación. Se emplearon técnicas complementarias para determinar si las moléculas huésped se introducen molecularmente en las hélices de almidón.

Esta idea surge debido a que la amilosa forma inclusiones complejas con una variedad muy amplia de moléculas, como por ejemplo el yodo, alcoholes, ácidos grasos, aromáticos, ácidos salicílicos y sus análogos. En presencia de muchas moléculas Huésped, la amilosa forma hélices estabilizadas por puentes de hidrogeno, en donde se empaquetan y cristalizan formando la estructura que se conoce como tipo-V. Las hélices de amilosa tienen una superficie exterior hidrofílica y un conducto helicoidal hidrofóbico, lo cual hace que las moléculas de almidón huésped entren a ocupar lugares intra-helicoidales.

Tres dopantes diferentes se mezclaron en la dispersión de almidón antes del prodeso de *electrospinning*. Se determinó que la presencia de los dopantes afectó el electrohilado. Un 15% de dispersión de almidón con más de 5% de ácido palmítico (PA) no fue electrohilable debido a un aumento de la viscosidad, mientras que la adición de CTAB hizo el chorro inestable, probablemente al cambio en la conductividad y la tensión superficial de la dispersión. Por lo tanto, (PA) y (AP) se añadieron hasta 5% en peso. La morfología de la fibra (Figura 3) fue similar a la reportada en investigaciones relacionadas (Kong & Ziegler 2014).

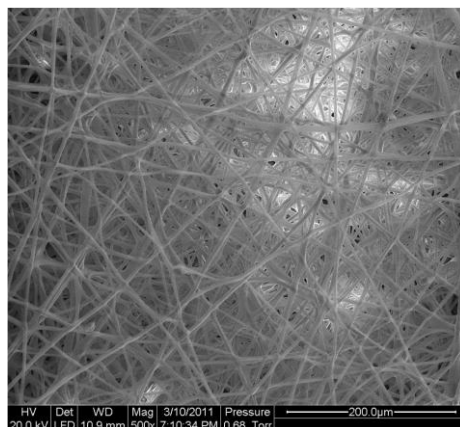


Figura 3. Micrografía SEM de fibras de ácido palmítico (PA) en almidón, en el baño de coagulación que contenía el 75% en volumen de etanol.

Por lo tanto, los investigadores limitan el análisis a los espectros IR en un rango estrecho de número de onda. Las fibras de almidón-PA y almidón-AP hilados en etanol al 100% no mostraron picos característicos para PA o AP. Al 5% de PA, las fibras de almidón-PA hiladas en etanol al 75% mostraron un pico alrededor de 1722 cm^{-1} , lo que se atribuye al grupo carbonilo del PA.

La alta disponibilidad y economía de este material (la yuca), puede representar una alternativa distinta de carácter ecológico en función de disminuir el uso de materiales contaminantes como los derivados del petróleo, además que el proceso de producción de fibras de almidón de yuca es limpio y no genera gases de combustión. En función de sus propiedades se espera producir membranas lo suficientemente resistentes y compatibles, generando un aporte al campo de la regeneración de tejidos en el cuerpo humano, específicamente a la estructura ósea y a la recuperación de esta.

También se infiere que el *Electrospinning* tiene muchas aplicaciones; puesto que proporcionan diferentes ventajas como una muy alta porosidad, cociente superficie y volumen alto, mejoradas propiedades físico-mecánicas, con respecto a fibras formadas por otros métodos, ya que es posible manipular diversos parámetros del proceso para obtener la morfología y fuerza mecánica deseadas. En adición a lo anterior, las fibras por electrohilado se necesitan en pequeñas cantidades y el proceso es muy versátil, ya que se puede utilizar una gran variedad de polímeros así como colectarlos en cualquier forma deseada.

En adición a estas variables, los parámetros del medio ambiente son principalmente la humedad y la temperatura de los alrededores, que también juega un papel importante en la morfología y diámetros de las nanofibras (Sutjarittangtham *et al.* 2014). En cuanto a la humedad si esta es baja produce grumos, si es alta aumenta el diámetro de la fibra y desaparecen los grumos, al realizar el aumento de peso molecular se reduce formación de grumos y gotas.

Disminuye el diámetro al aumentar la conductividad, la alta tensión superficial genera inestabilidad en el chorro. Por otro lado, la velocidad de flujo que se hace mediante la jeringa es un parámetro relevante del proceso, según este estudio es importante, debido a que una velocidad de flujo baja es deseable para dar tiempo suficiente al disolvente para su evaporación. También se ha observado que a altas velocidades de flujo las fibras obtenidas contienen grumos debido a la incapacidad de un secado apropiado del disolvente antes de alcanzar el colector.

Finalmente, en este estudio se habla de los parámetros ambientales, entre los que se involucra la humedad, la temperatura y otros factores. Se han consultado algunas investigaciones en las que se demuestra el efecto de la temperatura en fibras de poliamida-6 variando de 25 a 60°C y se encontró que con el aumento de la temperatura se producen fibras de menores diámetros. Mit-Uppatham y colaboradores atribuyeron esta reducción en el diámetro a la disminución de la viscosidad de las disoluciones poliméricas a mayores temperaturas ya que existe una relación inversa entre viscosidad y temperatura.

Al estudiar la variación de la humedad durante el electrohilado de poliestireno, se ha demostrado que al aumentar la humedad ambiental se presenta una aparición de pequeños poros circulares en la superficie de las fibras, aumentando aún más la humedad se obtienen poros que se unen o son intercomunicados.

VI. MARCO TEÓRICO

ALMIDÓN DE YUCA

El almidón es una materia prima con un amplio campo de aplicaciones que van desde la impartición de textura y consistencia en alimentos hasta la manufactura de papel, adhesivos y empaques biodegradable (Hernández-Medina *et al.* 2008a). Debido a que el almidón es el polisacárido más utilizado como ingrediente funcional (espesante, estabilizante y gelificante) en la industria alimentaria, es necesario buscar nuevas fuentes de extracción, ya que con una producción mundial de 48,5 millones de ton/año (FAOSTAT, 2001), existe una demanda insatisfecha del mismo.

De las calorías consumidas por los humanos, cerca del 70 al 80% provienen del almidón. Es la principal fuente de almacenamiento de energía en los vegetales, ya que se encuentra en grandes cantidades en las diversas variedades de plantas, como, por ejemplo, en los granos de cereales, los cuales contienen entre 60 y 75% de su peso seco de almidón, así como también, puede encontrarse en tubérculos, semillas de leguminosas y en algunas frutas, y su concentración varía con el estado de madurez de los mismos (THOMAS; ATWELL, 1999).

Estructuralmente, el almidón consiste de dos polisacáridos químicamente distinguibles: la amilosa y la amilopectina. La amilosa es un polímero lineal de unidades de glucosa unidas por enlaces α (1-4), en el cual algunos enlaces α (1-6) pueden estar presentes. Esta molécula no es soluble en agua, pero puede formar micelas hidratadas por su capacidad para enlazar moléculas vecinas por puentes de hidrógeno y generar una estructura helicoidal que es capaz de desarrollar un color azul por la formación de un complejo con el yodo (KNUTZON; GROVE, 1994). Mientras que la amilopectina es un polímero ramificado de unidades de glucosa unidas en un 94-96% por enlaces α (1-4) y en un 4-6% con uniones α (1-6). Dichas ramificaciones se localizan aproximadamente a cada 15-25 unidades de glucosa. La amilopectina es parcialmente soluble en agua caliente y en presencia de yodo produce un color rojizo violeta (Guan & Hanna 2004).

Los almidones nativos de las diferentes especies de vegetales tienen como característica fundamental que sus propiedades fisicoquímicas y funcionales estarán influenciadas por sus estructuras granular y molecular (WANG; WHITE, 1994). Las propiedades más importantes a considerar para determinar la utilización del almidón en la elaboración de alimentos y otras aplicaciones industriales incluyen las fisicoquímicas: gelatinización y retrogradación; y las funcionales: solubilidad, hinchamiento, absorción de agua, sinéresis y comportamiento reológico de sus pastas y geles (WANG; WHITE, 1994).

Los gránulos de almidón se encuentran en un sistema polimérico semicristalino, donde la cristalinidad varía de 15 a 45%, y es atribuida a las cadenas cortas lineales de la amilopectina, que forman dobles hélices organizadas en una estructura cristalina tridimensional (Zobel 1988; JACOBS et al. 1995). Durante el proceso de gelatinización, el orden molecular dentro de los gránulos es destruido gradual e irreversiblemente, por esto la temperatura de gelatinización es característica para cada tipo de almidón y depende fundamentalmente de la transición vítrea de la fracción amorfa del almidón (JACOBS et al. 1995). Algunos eventos ocurren durante el proceso: el orden molecular, y por lo tanto la birrefringencia, se pierde; los gránulos pierden su cristalinidad, absorben gran cantidad de agua, provocando el hinchamiento y un aumento en su volumen. Se solubilizan algunas moléculas, particularmente la amilosa, que se difunde hacia el agua y, si el calentamiento continúa, se rompen y se observa una solubilización parcial. Todo este proceso es endotérmico, requiriéndose aproximadamente 10 mJ.mg⁻¹ de almidón para efectuarlo, como lo han demostrado los estudios con Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) (BILIADERIS 1992). La pasta de almidón obtenida después de la gelatinización no es estable, ya que durante el almacenamiento se presentan transformaciones estructurales que, en conjunto, reciben el nombre de retrogradación.

En virtud de que las fuentes convencionales más importantes para la extracción de este polisacárido son los granos de cereales como el maíz, trigo, arroz y sorgo; tubérculos como la papa, yuca, boniato y sagú; encontrándose también en hojas, semillas de leguminosas y frutas (Hernández-Medina *et al.* 2008b), la tendencia actual es buscar fuentes no convencionales como alternativas para obtener almidones que presenten diversas características fisicoquímicas, estructurales y funcionales, que amplíen la gama de usos en la industria. Entre las materias primas que pueden ser utilizadas como nuevas fuentes de extracción de este polímero se encuentran los tubérculos, ya que estos juegan un papel significativo en el sistema global de alimentación y contribuyen a los requerimientos energéticos de más de 2 millones de personas en los países en vías de desarrollo. Los cultivos más importantes de raíces y tubérculos a nivel mundial son la yuca (*Manihot esculenta*), batata (*Ipomea batata*), papa (*Solanum tuberosum*), ñame (*Dioscorea* spp.), ocumo (taro, ayutia = *Colocasia esculenta*) y tannia (*Xanthosoma* spp.). En conjunto, estos cultivos ocupan cerca de 50 millones de hectáreas en el mundo (CIAT, 1997).

ALCOHOL POLIVINÍLICO.

El alcohol polivinílico es un polímero sintético derivado del polivinil acetato a través de la hidroxilación parcial o total, por el cual se remueven los grupos acetato. Sin embargo, la reacción de hidrólisis no llega a remover todos los grupos acetatos en el polímero, por ende, se habla del grado de hidrólisis que determina las

propiedades físicas, químicas y mecánicas del PVA. Comercialmente el PVA se clasifica como de alta (~99%), media (~88%), 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 PVA como un polímero hidrofílico es soluble en agua y es el mayor volumen de resina sintética producida en el mundo. La excelente resistencia química, propiedades físicas y biodegradabilidad de PVA han llevado al desarrollo de muchos productos comerciales basados en este polímero. Se utiliza como emulsionante y como estabilizador para las suspensiones coloidales, como agente de apresto, revestimiento en las industrias textiles y de papel, y como un adhesivo. Por lo tanto, se utiliza en muchas aplicaciones biomédicas y farmacéuticas, debido a sus ventajas, tales como: características no tóxicos, no carcinógenos, y bioadhesivas con la facilidad de procesamiento (Jing, T. 2003).

ESTRUCTURA MOLECULAR Y PROPIEDADES FÍSICAS DEL PVA.

La producción comercial del PVA se hace típicamente mediante la hidrólisis de poli (acetato de vinilo) o PVAC como se muestra en la Figura 4.

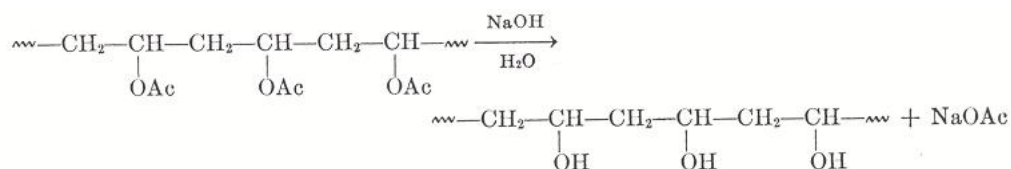


Figura 4. Hidrólisis de PVAC para producir PVA.

Como se ve en la Figura 5, la unidad de monómero es isomérica con la de PEO. Sin embargo, mientras que las formas de oxígeno enlaces etéricos con dos carbonos vecinos (COC) en la columna vertebral de la PEO que se encuentra en grupos laterales -OH en PVA. Los grupos hidroxilo pueden ser una fuente de enlaces de hidrógeno (-H), que forma fácilmente entre las cadenas de PVA en soluciones acuosas. El porcentaje de grupos acetato convertidos a grupos alcohol determina el nivel de hidrólisis de PVA, que afecta el grado de cristalinidad del polímero. Para PVAs altos de hidrólisis, los grupos hidroxilo en una cadena de polímero pueden formar enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de otra cadena como se ilustra en la Figura 5(a). En consecuencia, los polímeros se alinearán entre sí y producir orientación. Los grupos acetilo en PVA con hidrólisis parcial actúan como espaciadores, que limitan la cristalinidad mediante la prevención de las cadenas moleculares de cerca de enfoque como se ilustra en la Figura 5(b)

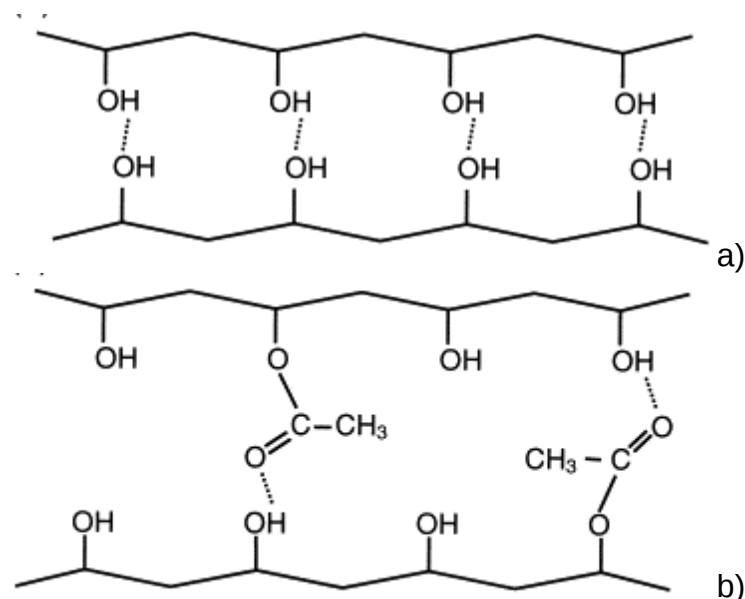


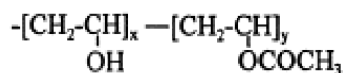
Figura 5. El enlace de hidrógeno en PVA comercial (a) a alta hidrólisis muchos enlaces de hidrógeno secundarios puede ser establecida. (b) a baja hidrólisis, grupos acetato actúan como espaciadores y restringir el nivel de enlace de hidrógeno.

Debido a la dificultad de llevar la reacción a su terminación sin tratamiento más drástico, siempre hay una proporción apreciable (comúnmente, 2% en moles o menos) de grupos acetato residuales de la poli padre (acetato de vinilo).

El porcentaje de hidrólisis de PVA se refiere a la cantidad de los grupos acetatos sustituidos por los grupos hidroxilo en la reacción y se puede calcular según la Ecuación 1.

Ecuación 1.
$$\text{Grado de hidrólisis} = \frac{x}{x+y} * 100\%$$

Donde **x** e **y** son las fracciones molares del hidroxilo y los grupos acetato, respectivamente, se especifica en la siguiente fórmula estequiométrica.



Cuanto mayor sea el grado de hidrólisis, es menor el número de los grupos acetato que permanecen en las moléculas. En contraste, los átomos de O en la columna vertebral de PEO aumentar la rigidez de la cadena, y por lo tanto hacen que el punto de fusión y temperatura de transición vítrea significativamente menor en comparación a la de PVA puro de longitud de cadena comparable. Por consiguiente, la resistencia a la tracción alcanzable (típicamente, 13-16 MPa) es mucho menor que la de PVA (típicamente, 67-100 MPa).

El grado de hidrólisis influye en el comportamiento del polímero en la disolución. En las disoluciones acuosas de PVA, una parte de los enlaces de hidrógeno entre cadenas permanece, además de los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de PVA y las moléculas de agua recién formados después de la disolución. La extensión de ambos enlaces de hidrógeno de cadena inter e intra y enlace de hidrógeno-soluto disolvente está determinada principalmente por el grado de hidrólisis en las cadenas de PVA. Por lo tanto la viscosidad, tensión superficial y otras propiedades de la disolución puede estar relacionado con el grado de hidrólisis. El efecto del grado de hidrólisis en viscosidad de la disolución y la solubilidad se ilustra esquemáticamente en la Figura 6.

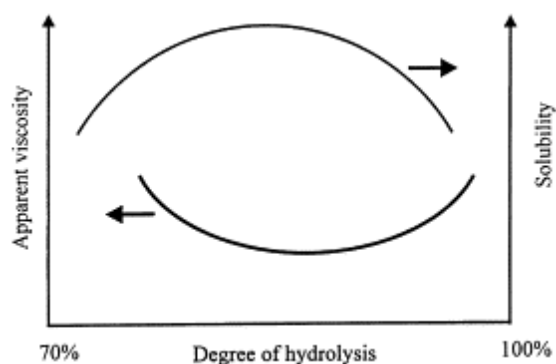


Figura 6. Diagrama esquemático de la relación entre la viscosidad aparente y grado de hidrólisis, y entre la solubilidad y el grado de hidrólisis para la disolución acuosa de PVA (Jing, T. 2003).

CRISTALINIDAD Y GRAVEDAD ESPECÍFICA.

A pesar del hecho de que, en general, las muestras de común PVA se encuentran para ser esencialmente atáctico, debido al pequeño tamaño del grupo hidroxilo, las cadenas moleculares de PVA pueden plegar fácilmente en una manera organizada. PVA es entonces uno de los pocos polímeros que pueden lograr una alta cristalinidad, la cual es en su mayoría dentro del rango estrecho de 20% a 55%, como se muestra en la Figura 12. **Viscosidad de la disolución a 60 ° C como una función de la concentración. Se muestran los datos para las diferentes calidades de PVA.** La estructura cristalina de PVA se encuentra que es monoclinica con un ángulo β (Figura 7(a)) es igual a $92,2 \pm (0,3)^\circ$ o hexagonal, y es ortorrómbica para las muestras templadas. La densidad de PVA varía de $1,19 \text{ g/cm}^3$ para la muestra completamente amorfo a $1,31 \text{ g/cm}^3$ para la muestra completamente cristalina, mientras que generalmente se encontrará dentro de los límites de 1,28 a $1,31 \text{ g/cm}^3$ (Jing, T. 2003).

La cristalinidad del PVA tiende a disminuir al aumentar el peso molecular y la disminución de la hidrólisis. Cadenas moleculares largas impiden el movimiento

segmentario y por lo tanto hacen que sea más difícil para las moléculas que se pliegan en estructuras cristalinas. La hidrólisis disminuye con el aumento del número de grupo acetato residual en las moléculas. El tamaño voluminoso del grupo acetato pendiente evita que las cadenas moleculares se pleguen estrechamente hasta la forma cristalina.

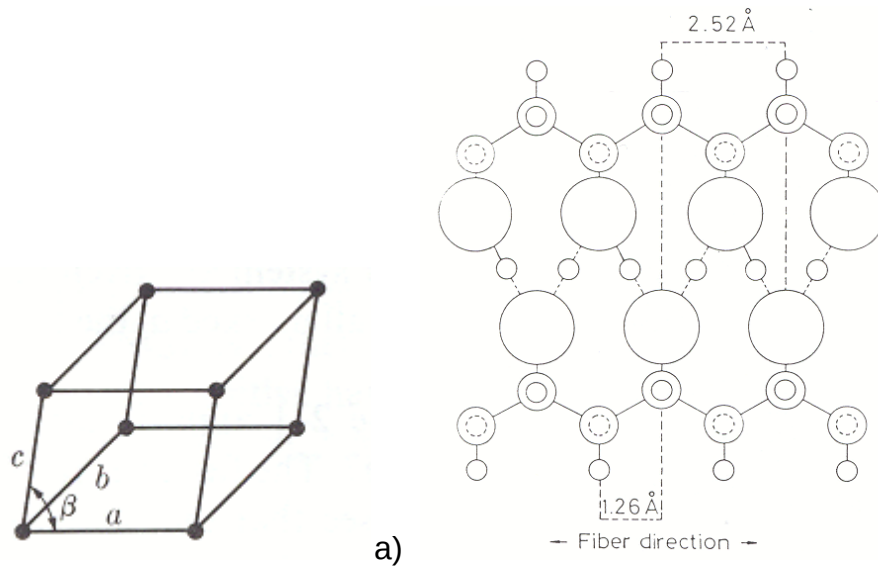


Figura 7. (a) Representación esquemática de la estructura de celosía monoclinica; (b) Estructura cristalina de PVA. Cadenas de PVA se proyectan en el plano (101). Los círculos en orden descendente de tamaño representan átomos de oxígeno, carbono e hidrógeno, respectivamente. Los círculos de trazos y sólidos distinguen entre átomos de hidrógeno en los lados opuestos de las cadenas. (Jing, T. 2003).

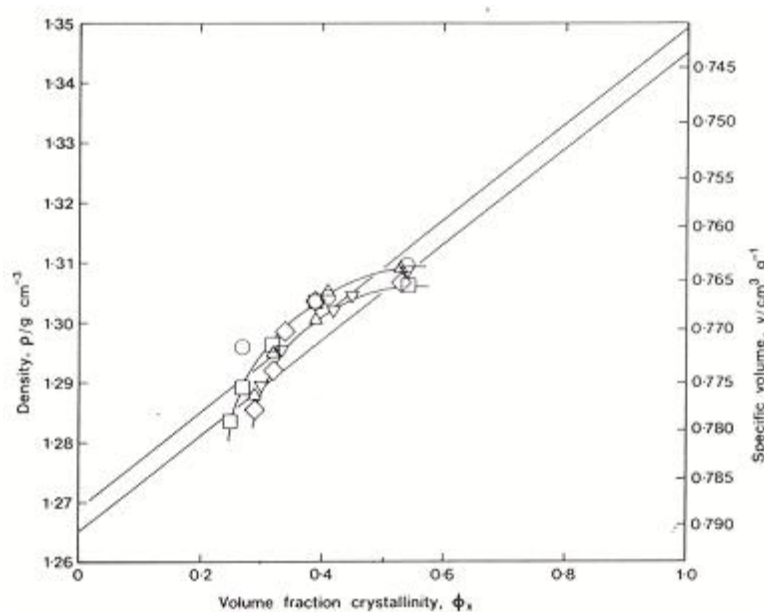


Figura 8. Densidad de PVA en función de la cristalinidad. Los datos se muestran para Mw = 14000, 31000, 57000, 10000, y 20000 g/mol (Jing, T. 2003).

COMPORTAMIENTO DE LA DISOLUCIÓN DE PVA

La solubilidad, viscosidad y tensión superficial de PVA dependen de la temperatura, la concentración, % de hidrólisis y el peso molecular del material. El PVA es soluble en disolventes altamente polares e hidrófilos, tales como agua, dimetilsulfóxido (DMSO), de etilenglicol (EG), y N-metil pirrolidona (NMP). El agua es el disolvente más importante para el PVA. La solubilidad en agua depende del grado de polimerización (GP), la hidrólisis, y temperatura de la disolución. Cualquier cambio en estos tres factores afecta el grado y el carácter de enlaces de hidrógeno en las soluciones acuosas, y por lo tanto la solubilidad del PVA y otras propiedades de la disolución.

Debido a la existencia de los enlaces de hidrógeno, que siempre es difícil de lograr soluciones de PVA molecularmente dispersa, especialmente para PVA de elevado peso molecular. En tales casos, la agitación y / o calentamiento podría ayudar a la disolución. El efecto de la temperatura sobre la solubilidad del PVA se muestra en la Figura 9, para varios valores de GP.

La solubilidad, viscosidad y tensión superficial de PVA dependen de la temperatura, la concentración, % de hidrólisis y el peso molecular del material. PVA es soluble en disolventes altamente polares e hidrófilos, tales como agua, dimetilsulfóxido (DMSO), de etilenglicol (EG), y N-metil pirrolidona (NMP). El agua es el disolvente más importante para PVA y las propiedades acuosas de soluciones de PVA se revisarán en las siguientes secciones. A baja GP y bajo grado de hidrólisis, la solubilidad completa se puede lograr incluso a bajas temperaturas (B). A medida que aumenta GP con alto grado de hidrólisis, la temperatura debe aumentarse para mejorar la solubilidad (C y D). Temperaturas de hasta 80 a 90 ° C pueden ser necesarias para obtener la solubilidad completa. En muy alto GP y bajo grado de hidrólisis, el polímero comienza a formar un gel a temperatura ambiente y la solubilidad disminuye rápidamente (A).

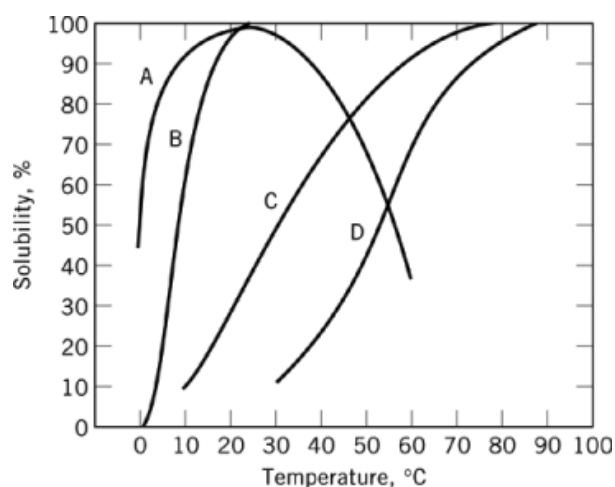


Figura 9. Solubilidad del PVA en agua como una función de la temperatura. Se muestran los datos para las diferentes calidades de PVA. A), 78-81% en moles hidrolizada, GP = 2000-2100; B), 87 a 89% en moles hidrolizada, GP = 500-600; C), 98-99% en moles hidroliza, GP = 500-600; D), 98-99 mol% hidrolizado, GP = 1700-1800. (Jing, T. 2003).

Para PVA de un cierto peso molecular, en la medida de ambos enlaces de hidrógeno de cadena intra e inter, y los enlaces de hidrógeno soluto-disolvente se determinan principalmente por el grado de hidrólisis de PVA y la temperatura de la disolución. Para PVA de bajo % de hidrólisis, debido al tamaño voluminoso y carácter hidrófobo de los grupos acetato restante en las moléculas, grupos OH en las cadenas vecinas les impide acercarse lo suficiente para formar enlaces de hidrógeno entre las cadenas. La solubilidad del PVA parcialmente hidrolizado es por lo tanto alta a temperatura ambiente, mientras totalmente hidrolizado es esencialmente insoluble en agua en la misma situación.

Por otra parte, la disolución de mayor temperatura, el grado de unión de hidrógeno de cadena intra e inter se rompe generando una mayor movilidad de las moléculas y la solubilidad entre el PVA y el agua es por lo tanto mejorada. Como resultado, la solubilidad del PVA altamente hidrolizada aumenta dramáticamente como se ve en la Figura 10. La naturaleza hidrófoba de los grupos acetato resulta en una disolución de calor negativo, que aumenta a medida que el número de grupos acetato se incrementa. Esto significa que la solubilidad disminuye a medida que aumenta la temperatura y/o el porcentaje de hidrólisis disminuye.

Se han identificado 4 regiones durante la disolución de PVA como se muestra en la Figura 10. A medida que el polímero se disuelve, η_{sp}/C aumenta (Región 1). Después de un cierto tiempo, η_{sp}/C alcanza un valor máximo y comienza a disminuir. Esta disminución puede ser causada por la disolución de algunas moléculas enredadas (Región 2). Posteriormente, η_{sp}/C es constante (Región 3), indicando que la disolución es esencialmente completa. En gran tiempo, η_{sp}/C puede disminuir debido a la oxidación o hidrólisis (Región 4).

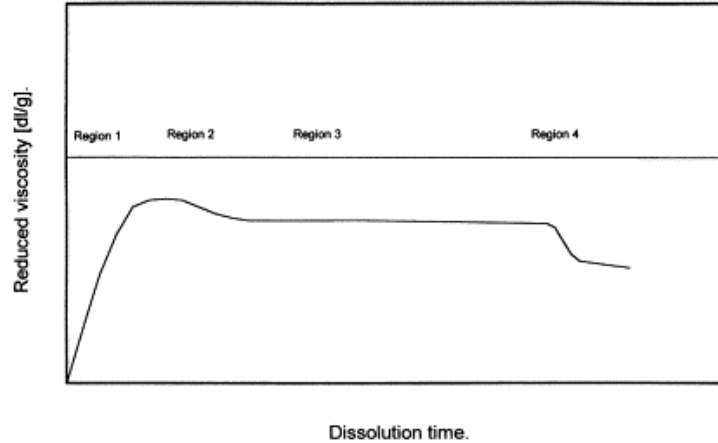


Figura 10. Ilustración esquemática de la disolución de PVA en función del tiempo. (Jing, T. 2003).

VISCOSIDAD DE SOLUCIONES DE PVA

Las Disoluciones de PVA generalmente sufren adelgazamiento de cizalladura y pueden exhibir tixotropía. La viscosidad de las disoluciones acuosas de PVA aumenta con el peso molecular y la concentración. La viscosidad de la disolución depende del GP, la concentración, hidrólisis, y la temperatura es como se muestra en las Figuras. 13 y 14. Claramente, la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura y es directamente proporcional a GP Figura 11. La energía de activación, Q , está basada en la Ecuación 2 correspondiente a Arrhenius.

Ecuación 2.

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

Se puede calcular para estar en el orden de 20 kJ / mol.

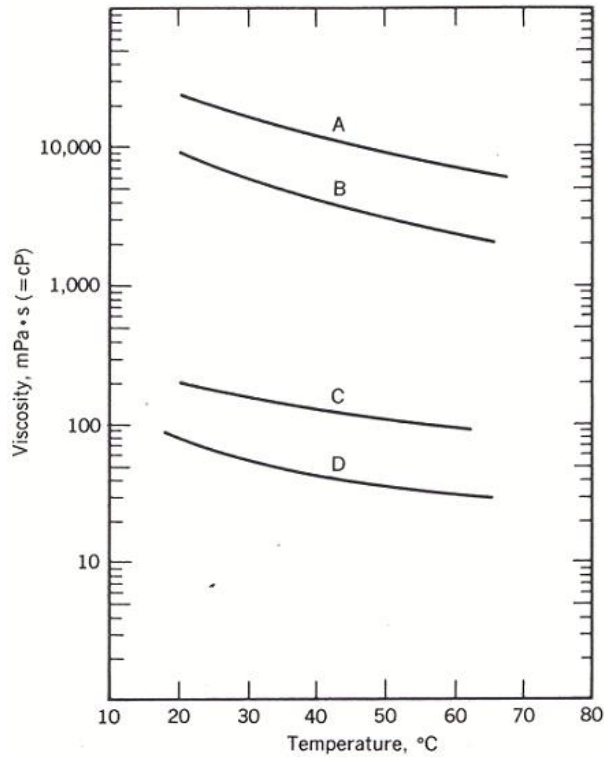


Figura 11. Viscosidad de la disolución de PVA como una función de la temperatura. A), GP = 2,200; B), GP = 1,500; C), GP = 550; D), GP = 220. (Concentración = 16% en peso, 87-89% hidrolizado). (Jing, T. 2003).

El GP y la concentración tienen un efecto más fuerte sobre la viscosidad que la temperatura y el grado de hidrólisis (Figura 13, Figura 14). Este resultado indica que el grado de enlaces de hidrógeno se ve más afectado por GP y la concentración. La viscosidad de la disolución se incrementa por la existencia de cadenas más largas o de mayor peso molecular, y/o más cadenas o mayor concentración aumenta la formación de enlaces de hidrógeno intra e inter molecular. Como resultado, el agua se convierte en un disolvente más pobre y por lo tanto la viscosidad de la disolución aumenta. La temperatura y el % hidrólisis tienen un efecto más débil sobre la viscosidad de la disolución debido a la cantidad de grupos acético residual o movilidad molecular más activos no ayudan tanto como el peso molecular o la concentración en la reducción de los enlaces de hidrógeno dentro y entre las cadenas.

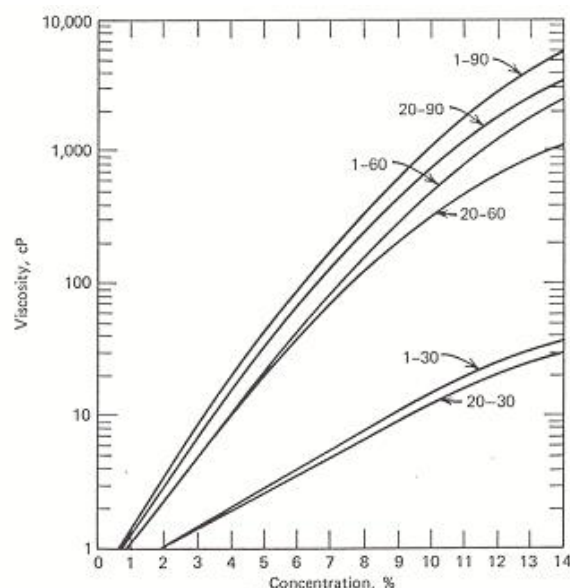


Figura 12. Viscosidad de la disolución a 60 ° C como una función de la concentración. Se muestran los datos para las diferentes calidades de PVA.

TENSIÓN SUPERFICIAL

La adición de PVA al agua disminuye la tensión superficial, γ , de agua como se muestra en la Tabla 2. La tensión superficial de la disolución cae aún más a medida que aumenta la concentración de PVA.

Disolución	γ (mN/m)
Agua	72
1 g de PVA en 100 g de agua	48.6
2 g de PVA en 100 g de agua	46.1
4 g de PVA en 100 g de agua	45.4
8 g de PVA en 100 g de agua	44.6

Tabla 1. La tensión superficial de soluciones que contienen diversas cantidades de PVA.

La tensión superficial de la disolución acuosa de PVA varía con el peso molecular o GP, % de hidrólisis y la concentración. Los datos en la Figura 13 muestran que al GP constante, la tensión superficial aumenta con el aumento de nivel de hidrólisis. Del mismo modo a un nivel constante de la hidrólisis, la tensión superficial aumenta con el GP (Figura 14). Para todos los GP y la hidrólisis, entre el 0% a la concentración de alrededor de 0,1%, la tensión superficial cae rápidamente desde

aproximadamente 73 mN/m a 48 mN/m y disminuye ligeramente después de eso. La tensión superficial disminuye en toda la gama de concentración de polímero considerado. La disminución de la tensión superficial es debido a la mayor adsorción de las moléculas de polímero disponibles en la interfaz disolución acuosa al aire como la concentración de polímero aumenta.

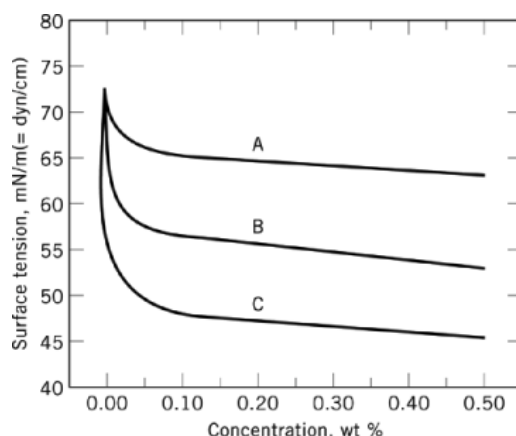


Figura 13. La tensión superficial de las soluciones acuosas de PVA 20 °C como una función de la concentración. El grado de polimerización en el PVA era 1700. A), 98-99% hidrolizado; B), 87-89% hidrolizado; C), 78-81% hidrolizado. (Jing, T. 2003).

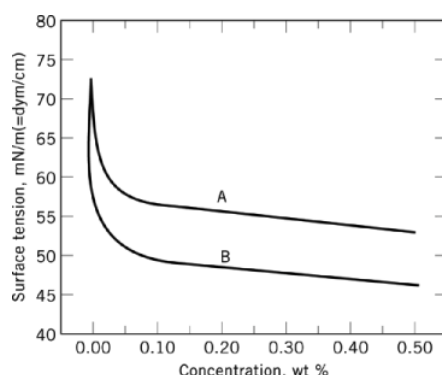


Figura 14. La tensión superficial de las soluciones acuosas de PVA 20 °C como una función de la concentración. El grado de hidrólisis en el polímero era de 87-89% en moles. A), GP = 1700; B), GP = 550 (Jing, T. 2003).

Aditivos para la disolución pueden cambiar los valores de tensión superficial. Se ha demostrado que la adición de NaCl a la disolución de polímero aumenta su actividad superficial. Este comportamiento se ha atribuido al aumento de la adsorción de las moléculas de polímero en la interfase aire-disolución acuosa como se añade el NaCl. En otras palabras, NaCl está haciendo la fase acuosa menos favorable para las moléculas de polímero, causando más moléculas para ir a la interfaz y por consiguiente la reducción de la tensión superficial.

PROPIEDADES FÍSICAS

El PVA es un polímero con una buena unión de hidrógeno y un alto grado de cristalinidad. El punto de fusión del PVA depende de Mw, grado de hidrólisis, % de cristalinidad y la tacticidad del polímero. Puntos de fusión típicos son del orden de 228 a 240°C atáctico, 212 a 235°C para isotáctico y 230 a 267°C para estructuras sindiotácticos. La temperatura de transición vítrea es de 85°C PVA altamente hidrolizada y 58°C para 87-89% de hidrolización. El PVA es generalmente reticulado para varias aplicaciones, especialmente para aplicaciones biomédicas y farmacéuticas, tales como contacto con la sangre, el riñón artificial, y la administración de fármacos. Se utiliza ampliamente como un material de la membrana en los reemplazos de tejidos blandos, el cartílago articular, órganos artificiales y membranas debido a su alto contenido de agua, elasticidad similar a un tejido, una resistencia mecánica adecuada, y la biocompatibilidad relativa. Tiene una excelente capacidad para formar hidrogeles. Geles de PVA se pueden hacer por reticulación químicamente por un agente difuncional y físicamente por la luz UV con fotoiniciadores, haz de electrones o radiación gamma. Los métodos físicos tienen ventajas sobre el producto químico de reticulación, ya que no dejan tras de agentes tóxicos.

Propiedad	Valor	Observaciones
Apariencia	Polvo granular blanco marfil	
Peso específico	1.27–1.31	Aumenta con el grado de cristalinidad
Resistencia a la tracción, MPa (98-99% hidrolizado)	67–110	Aumenta con grado de cristalinidad (tratamiento térmico), y el peso molecular, disminuye con el aumento de la humedad
Resistencia a la tracción, MPa (87-89% hidrolizado)	24–79	Aumenta con el peso molecular y disminuye con el aumento de la humedad
Elongación %	0–300	Aumenta con el aumento de la humedad
Coeficiente expansión térmica en ° C	$7-12 \times 10^{-5}$	
Calor específico J/(g·K) ^b	1.67	
Conductividad térmica W/(m·K)	0.2	
Temperatura de transición vítrea, K	358	98–99% Hidrolizada
	331	87-89% Hidrolizada

Punto de fusión, K	503	98–99% Hidrolizada
	453	87-89% Hidrolizada
resistividad eléctrica, $\Omega \cdot \text{cm}$	$(3.1\text{--}3.8) \times 10^7$	
La estabilidad térmica	Decoloración gradual por encima de 100 °C; oscurece rápidamente por encima de 150 °C; descomposición rápida por encima de 200 °C	
índice de refracción, $n_D(20^\circ\text{C})$	1.55	
Grado de cristalinidad	0–0.54	Aumenta con tratamiento térmico y grado de hidrólisis
Estabilidad durante el almacenamiento (sólido)	Indefinida cuando se protege de la humedad	
Inflamabilidad	Se quema de manera similar al papel	
La estabilidad en la luz solar	Excelente	

Tabla 2. Propiedades físicas Importantes del alcohol polivinílico (Jing, T. 2003).

ELECTROSPINNING

PROCESO DE ELECTROHILADO.

La técnica de electrohilado se remonta a finales del siglo XIX, 1897, cuando Rayleigh evaluó el efecto de inducir cargas eléctricas sobre chorros de agua; posteriormente, fue estudiada en detalle por Zeleny en 1914 que analizó el comportamiento de las gotas en el extremo de un capilar, lo que le permitió obtener un modelo matemático del comportamiento de los fluidos bajo fuerzas electrostáticas. Veinte años después, en 1934, se desarrolló la primera patente creada por Formhals el cual presentó un aparato para producir fibras(o filamentos) aprovechando la repulsión electrostática entre las cargas superficiales. Éste investigador logró electrohilar acetato de celulosa disuelto en etilenglicol. Sin embargo, solo hacia principios de siglo fue que aumentó el interés de algunos investigadores.

De acuerdo Reneker y Fong el proceso de electrohilado se puede en 4 fases claves para facilitar su descripción, que son: iniciación del chorro, elongación del

segmento recto, desarrollo de inestabilidad en la cuerda (*development of whipping instability*) y solidificación de la fibra. Cabe mencionar que la primera fase se divide en la generación de gota muy pequeñas y la formación del cono de Taylor (Andrady 2008).

Generación de gotas.

En la mayoría de los estudios de laboratorio consideran a la carga de la gota de una disolución polimérica como el primer paso en el electrohilado. Típicamente, en la punta del capilar se bombea la disolución polimérica con una velocidad de flujo bajo. En ausencia de un campo eléctrico, las gotas (que son muy pequeñas) se forman en el extremo de la punta del capilar y caen bajo la influencia de la gravedad. Asumiendo que la tensión superficial del líquido, γ , y la gravedad (F_G) son las únicas fuerzas que actúan sobre el menisco de la gota, entonces, el radio de la gota, r_0 , producido por un capilar de radio interno, R , es el presentado en la Ecuación 3.

$$\text{Ecuación 3.} \quad r_0 = (3R\gamma/2\rho g)^{1/3}$$

Donde ρ es la densidad del líquido y g es la constante gravitacional.

El régimen de goteo puede continuar incluso con la presencia de un campo eléctrico bajo. Cuando se aplica un voltaje lo suficientemente alto y el líquido tiene una conductividad finita, tanto la fuerza eléctrica como la fuerza gravitacional, actuarán en contra de las fuerzas superficiales en el capilar y el tamaño de la gota en el capilar podría ser reducido a r ($r < r_0$).

Cuando un capilar es cargado con un voltaje positivo V y mantenido a una distancia L de una superficie metálica conectada a la fase tierra, de la fuente de poder, la fuerza eléctrica (F_E) del sistema puede ser expresado como se muestra en la Ecuación 4.

$$\text{Ecuación 4.} \quad F_E = (4\pi\epsilon V^2)/[\ln(4L/R^2)]$$

Donde ϵ es la permitividad del medio y V es el voltaje aplicado. Y el radio de la gota r para el sistema, de acuerdo a (Poncelet et al. 1999), está dado como se presenta en la ecuación 5.

$$\text{Ecuación 5.} \quad r = \{(3/2\rho g)[R\gamma - (2\epsilon V^2)/(\ln(4L/R))]\}^{1/3}$$

A medida que V incrementa, r disminuye progresivamente hasta que la gota se vuelve inestable, para un valor dado del campo eléctrico $V = V_c$, produciéndose el spray (o aspersión) electrostático.

Debido al campo eléctrico, la separación de cargas tomará lugar en la gota que es eléctricamente conductiva. Cuando el capilar está cargado positivamente, las especies cargadas positivas migran hacia la superficie de la gota y las especies cargadas negativamente se acumulan en el interior hasta que el campo eléctrico dentro de la gota líquida sea cero. La separación de cargas generará una fuerza que es contraria a la tensión superficial dentro de la gota.

La estabilidad de una gota cargada eléctricamente en la punta de un capilar requiere que las fuerzas de tensión superficial hacia el interior sobrepasen las fuerzas de repulsión hacia el exterior de las cargas iguales acumuladas en la superficie de la gota:

$$\text{Ecuación 6} \qquad F_E \leq g\rho[(r^2/\beta)-V]$$

Donde g es la constante gravitacional, V es el volumen de la gota, ρ es la densidad del líquido y β es el factor de forma de la gota.

Sin embargo, la carga superficial máxima Q_R que la superficie de una gota puede tener en el vacío está limitada por la condición de (Davis & Bridges 1994)

$$\text{Ecuación 7} \qquad Q_R = 8\pi(\epsilon\gamma r^3)^{1/2}$$

Cuando la $|Q| > Q_R$ la gota primero se deforma y luego explota en un número de microgotas, esto ocurre porque las fuerzas Coulombicas debido al exceso de cargas superan las fuerzas de cohesión de la tensión superficial (límite de Rayleigh) lo que produce la fisión de la gota a otras de menor tamaño. En moléculas poliméricas que no posean cadenas suficientemente largas como para enredarse, la ruptura del chorro en gotas individuales es inevitable.

Formación del cono de Taylor.

La deformación de las gotas cargadas bajo un campo eléctrico, de una esfera a un elipsoide, es bien conocido. Este efecto disminuye a medida que r aumente, debido a que el campo eléctrico a las afueras de la gota varía inversamente con el r^2 . La gota alargada asume una forma de cono y un chorro delgado es expulsado desde ese punto. Este cono de Taylor se forma a un voltaje crítico V_C para una gota en la punta del capilar de longitud h y radio R :

$$\text{Ecuación 8} \qquad V_C^2 = (2L/h)^2(\ln(2h/R)-1.5)(0.117\pi)$$

Es el cambio de la forma de la gota, en esta forma cónica, que define el inicio de la fuerza extensional para la formación de fibras que finalmente conduce a la pulverización electrostática o a al electrohilado. Sin embargo en esta ecuación no se toma en cuenta ni la conductividad ni la viscosidad del líquido.

Kalayci et al. Describió el proceso de carga en una disolución electrohilada. Basándose en la movilidad de un ion en una disolución viscosa que depende de la fuerza eléctrica (F_E) y de la fuerza de arrastre viscoso (F_d) la cual actúa contra la otra.

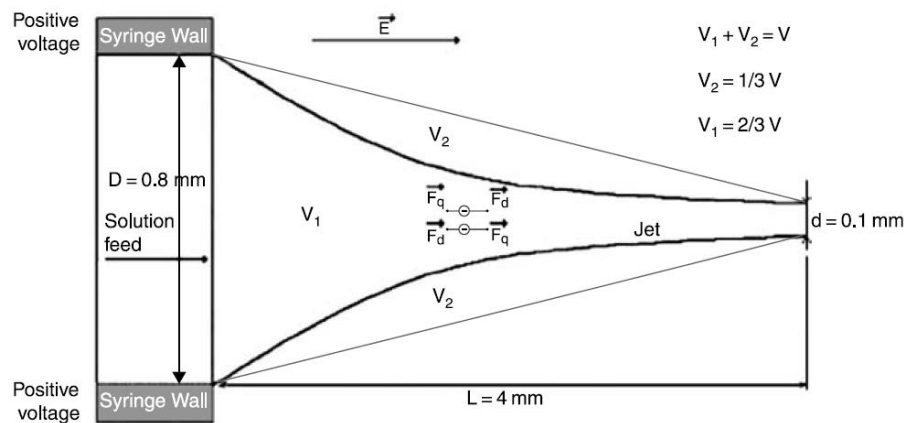


Figura 15. Región del cono de Taylor del modelo geométrico de Kalayci et al (Andrady, L. 2008).

Emisión del chorro.

Debido al abundante enmarañamiento de las cadenas poliméricas en una disolución concentrada, la fuerza disponible para la repulsión coulombica en la gota generalmente será insuficiente para que “explote”. Sin embargo, el área superficial de alguna manera tendrá que ser incrementada para acomodar la carga acumulada en la superficie del chorro, esto ocurre generalmente a través de la formación de fibras. De este modo una fibra delgada procede del cono para crear un área superficial necesaria para acomodar las cargas superficiales que inicialmente viaja directamente hacia el colector. El efecto de la repulsión de carga no es muy diferente a la elongación mecánica experimentado por un chorro en el hilado de fibras convencionales. Deitzel et al. Sugirió que el inicio del chorro sucede en las capas superficiales del cono. Esto es debido a las fuerzas de corte superficiales generadas por la diferencia de potencial entre la base (colector) y la punta del cono de Taylor, donde la gota puede emitir múltiples chorros y una de estas se estabiliza mientras que las otras desaparecen, sin afectar el flujo de corriente total en el sistema.

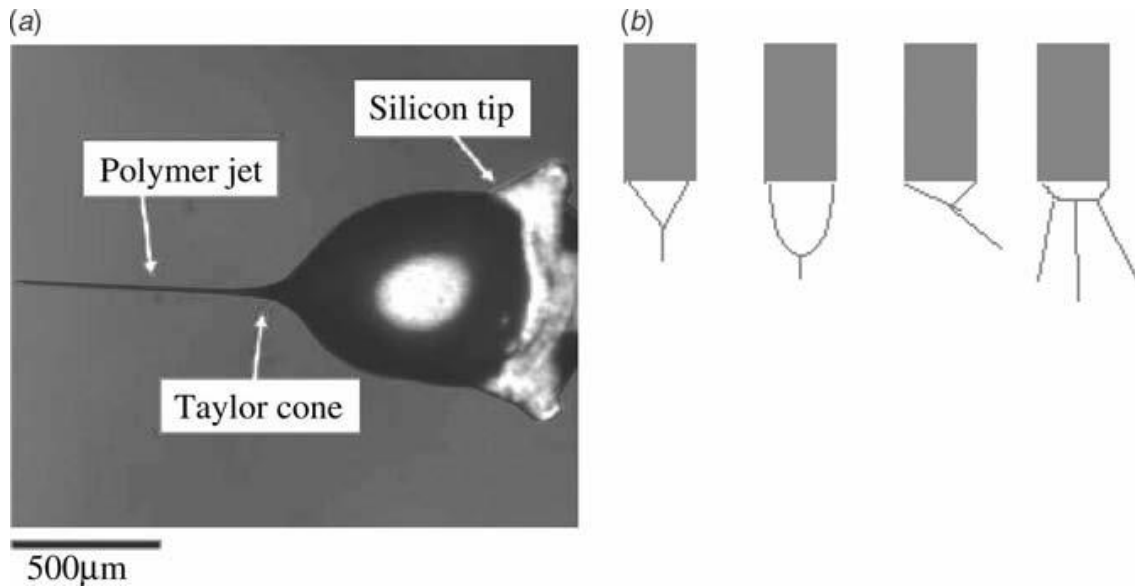


Figura 16. a) imagen óptica del cono de Taylor y del segmento lineal que se emite de una punta de silicona microfabricada. b) diagrama de diferentes geometrías del cono de Taylor obtenidas de la práctica (Andrady, L. 2008).

Elongación del segmento recto.

La iniciación del chorro ocurre casi instantáneamente a la aplicación del voltaje V_c . La repulsión coulombica de las cargas superficiales en el chorro tiene una componente axial que lo hace elongar en su paso hacia el colector. Buer et al. Mostró que la velocidad del chorro como también la varianza en la velocidad incrementa con la distancia del cono de Taylor. Como resultado, el diámetro del chorro disminuye rápidamente debido a la extensión y evaporación del solvente. El chorro recto inicialmente se estrecha siendo más pronunciado en la región por debajo del cono de Taylor.

La longitud de la porción lineal del chorro como también la velocidad a la cual su diámetro disminuye es determinado por la velocidad de flujo de la disolución y por la fuerza del campo eléctrico. Esto es de utilidad para entender la composición del chorro a diferentes distancias del cono de Taylor y así poder cuantificar la velocidad de secado del chorro (Andrady 2008).

Región inestable de segmento flexible.

El segmento del chorro recto inicialmente invariable se vuelve inestable y muestra flexión, con movimientos ondulantes durante su paso hacia el colector. El flexionamiento del chorro incrementa el área superficial y por tanto tiende a reducir la densidad de cargas. Estudios teóricos sobre fuerzas eléctricas del chorro realizados por Hohman et al., Reneker et al., Yarin et al. y otros modelaron el segmento flexible del chorro como el resultado de la competencia entre los distintos modos de inestabilidad. Estos modos son inestabilidad de Raleigh, inestabilidad asimétrica e inestabilidad de modo de flexión. Dichas inestabilidades

dependen del campo eléctrico, los campos eléctrico fuertes favorecen la inestabilidad. El chorro en esta región exhibe componentes de fuerzas electrostáticas repulsivas que no son predominantemente axiales.

La Figura 17. Muestra imagen de la región inestable del chorro y también muestra dos modos de inestabilidad. Estas inestabilidades incrementan drásticamente el área superficial del chorro y disminuyen rápidamente la densidad de carga superficial.

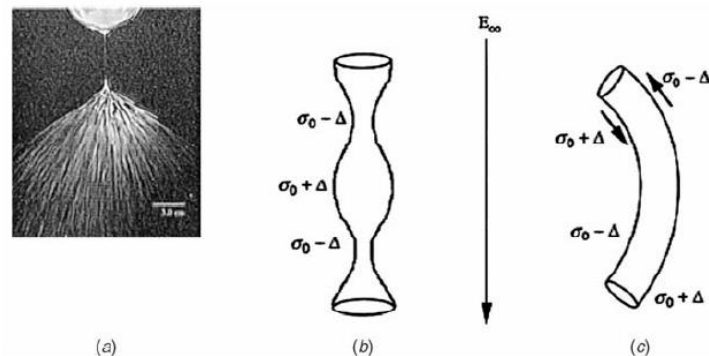


Figura 17. a) Imagen de la región flexible, b) inestabilidad asimétrica y c) inestabilidad de flexión en un chorro que lleva una carga superficial, situado en un campo eléctrico (Andrady, L. 2008).

Reneker et al. Demostró que el chorro será siempre arrojado en una serie de bucles en espiral hacia el colector, donde la forma de cono es creado por el movimiento rápido de uno solo chorro. Tanto la velocidad del incremento en el área superficial durante la inestabilidad del segmento flexible y la velocidad de evaporación del solvente es alta en este régimen, reduciendo a un más el diámetro el diámetro. La interacción entre el incremento de la densidad de carga por un lado, y la viscosidad y las fuerzas de tensión superficial, que se resisten a la elongación, por el otro determinan la complejidad de la inestabilidad obtenida. Por lo tanto la inestabilidad de régimen flexible es el primer paso para reducir las dimensiones de las nanofibras durante el electrohilado. Sin embargo, la comprensión total de este proceso es todavía incompleto y todos los factores que gobiernan la formación de fibras no son bien entendidos.

En resumen las diferentes fuerzas que actúan en esta zona cargada del chorro durante el electrohilado, de acuerdo a Wannatong, son:

- La fuerza gravitacional FG (hacia el colector plano en un arreglo vertical). la fuerza depende de la densidad de disolución. $FG = \rho \pi r^2 g$, donde ρ es la densidad del líquido y g es la aceleración debido a la gravedad.

- La fuerza electrostática FE, la cual alarga el chorro y lo impulsa hacia el colector. La fuerza se determina por el campo eléctrico aplicado y las características del material. $FE \propto E$.
- Las fuerzas de repulsión Coulombica FC sobre la superficie del chorro, la cual origina la inestabilidad y el movimiento en la zona flexible. La magnitud de FC depende de las características del polímero y del solvente.
- La fuerza viscoelástica, que actúa en contra de la elongación del chorro en el campo eléctrico. Esta depende del peso molecular, solvente y el tipo de polímero.
- Las fuerzas de tensión superficial, que actúan en contra del estiramiento del chorro. Este depende del tipo del solvente, polímero y/o del tipo aditivo.
- La fuerza de fricción entre la superficie del chorro y el aire circundante o gas.

La interacción de estas distintas fuerzas determina el diámetro del chorro. Algunos de éstos cambian muy rápidamente en el tiempo debido a la evaporación del solvente y la disipación de carga, haciendo difícil cualquier descripción cuantitativa del proceso (Andrady 2008).

Solidificación de las nanofibras.

La duración disponible para el chorro en la zona inestable también se rige por la velocidad de evaporación del solvente. Con un solvente de alta presión de vapor, la viscosidad elongacional del chorro puede alcanzar niveles demasiados altos para conseguir cualquier deformación adicional bastantes tempranas en la etapa inestable, dando el espesor de la nanofibras. Solventes volátiles es por lo tanto muy importante para controlar el diámetro de la fibra. Con una selección apropiada del solvente y los parámetros de procesos se pueden producir fibras extremadamente finas.

Las fibras obtenidas bajo condiciones óptimas de electrohilado tienen generalmente secciones transversales circulares, son continuas y libres de *bead*. Sin embargo, en la literatura también se reportan otras geometrías.

EQUIPO PARA ELECTROHILADO

El electrohilado es reconocido como un método fácil para la fabricación de nanofibras poliméricas, las cuales son difíciles de producir por las técnicas convencionales. Un equipo sencillo puede estar compuesto de: una fuente de poder, una bomba de alimentación, un colector de las fibras y un capilar donde contenga la disolución como se muestra en la Figura 18.

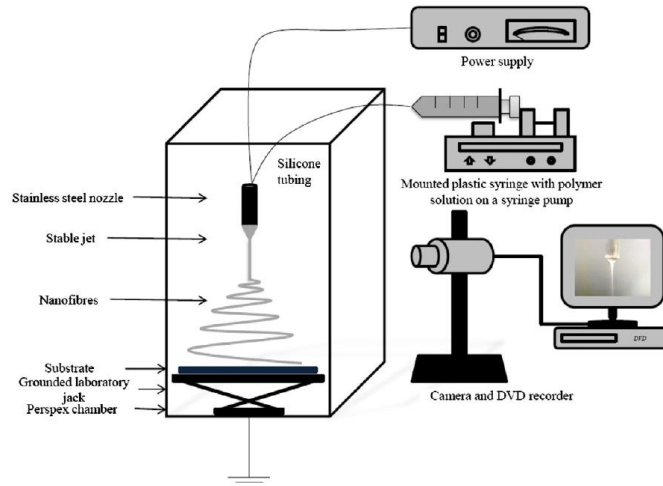


Figura 18 Ilustración esquemática de un equipo para electrohilado.

Aunque también existen numerosas modificaciones que van desde las modificación del colector hasta la adición de electrodos auxiliares para orientar las fibras. Uno de los aspectos más importantes en este proceso es el tipo de colector; generalmente se usa una plataforma plana conductora recubierta en papel aluminio, en este caso las fibras tienen una orientación al azar, para aplicaciones donde se requiera una alineación en las fibras se usan otra clase colectores como: mallas metálicas, barras paralelas, cilindro rotatorio, rueda rotatoria.

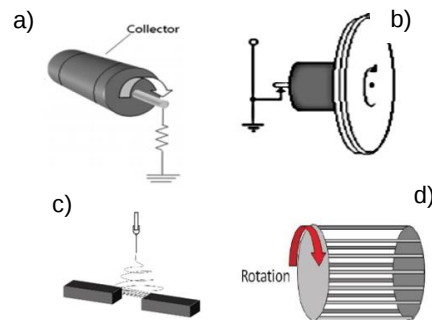


Figura 19 Esquema de algunas clases de colectores. a) colector rotatorio cilíndrico, b) colector rotatorio de disco, c) barras(o electrodos) paralelas y d) colector rotatorio de barras paralelas.

También existen métodos para lograr fibras orientadas, que consisten en introducir electrodos auxiliares los cuales ejercen un cambio en el campo eléctrico aplicado. Las formas de estos varían desde electrodos planos hasta electrodos circulares.

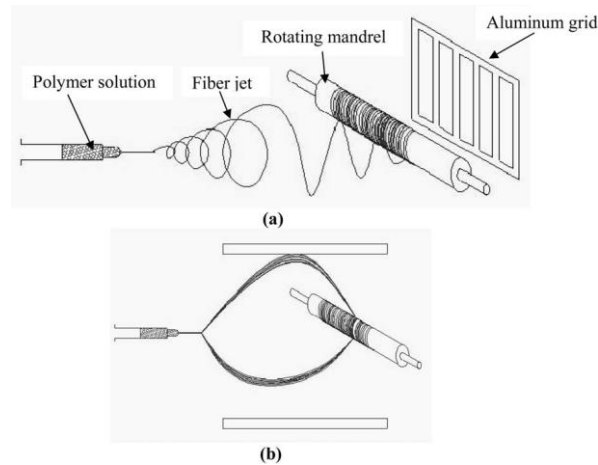


Figura 20 Alineamiento de fibras electrohiladas con diferentes electrodos auxiliares (Zheng-Ming H. et al.(2003)).

Otras modificaciones se centran en la punta del capilar que puede tener: múltiples agujas o una sola aguja recibiendo distintos materiales contenidos en capilares diferentes, el más común es el Co-axial. Las configuraciones con múltiples agujas facilitan la producción para volúmenes más grandes que el producido a escala de laboratorio (Ahmed, F. et al. (2015)). En cuanto al método co-axial se caracteriza por la capacidad de hilar dos soluciones simultáneamente a través de dos capilares las cuales producen nanofibras con estructuras con núcleo de un material y una capa externa de otro (corteza), de igual forma es posible fabricar fibras huecas (Pakravan, M. et al. (2012)).

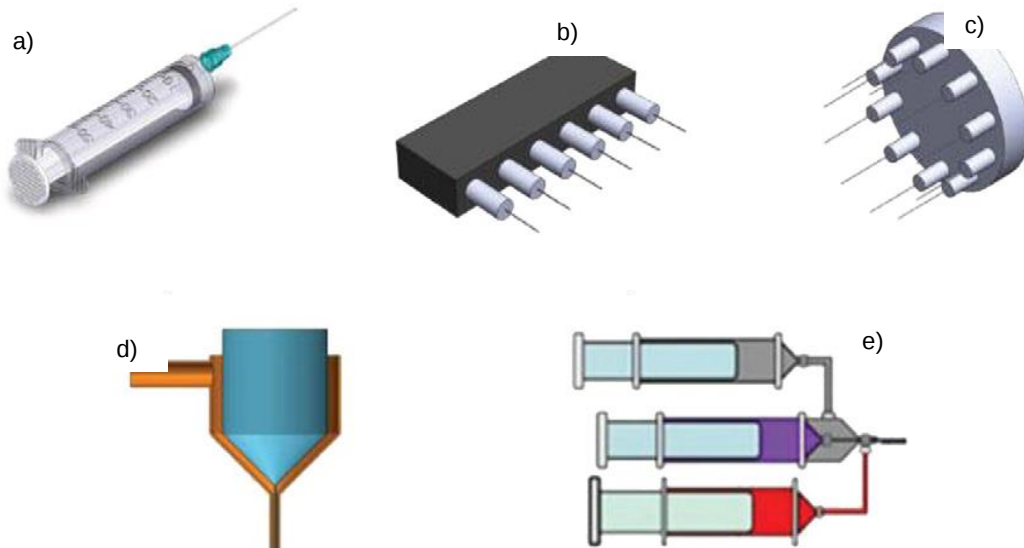


Figura 21 Geometrías posibles para el sistema de inyección, a) una aguja, b) y c) múltiples agujas, d) Co-axial y e) Tri-axial (Ahmed, F. et al. (2015)).

VARIABLES DEL ELECTROHILADO

Las variables de electrohilado se pueden dividir en dos: variables de proceso y variables de la disolución. Las Variables de proceso son los factores externos que afectan el chorro electrohilado. Estos incluyen el voltaje aplicado, la velocidad de alimentación, temperatura de la disolución, tipo de colector, diámetro de la aguja y la distancia entre la punta de la aguja y el colector.

Voltaje

Un elemento crucial en el electrohilado es la aplicación de un voltaje alto a la disolución. Este inducirá la carga necesaria sobre la disolución que junto con el campo eléctrico externo, dará inicio al proceso de electrohilado justo cuando las fuerzas electrostáticas en la disolución superen las fuerzas de tensión superficial de la disolución. Generalmente, tanto el voltaje positivo como negativo, de más de 6Kv, es capaz de causar la caída de la disolución en la punta de la aguja formando el cono de Taylor durante la iniciación del chorro. Dependiendo de la velocidad de flujo de la disolución, se puede necesitar un voltaje alto para que el cono de Taylor sea estable. Las fuerzas repulsivas coulumbicas en el chorro estiraran la soluciones viscoelásticas. Si el voltaje aplicado es alto, la gran cantidad de cargas causará una rápida aceleración del chorro y se extraerá más volumen de la disolución en la punta de la aguja. Esto puede dar lugar a un cono de Taylor pequeño y estable. Cuando la extracción de la disolución al plato colector es más rápida que el suministro de la fuente, el cono de Taylor puede encogerse dentro de aguja.

Como el voltaje suministrado y el campo eléctrico resultante tienen una influencia en el estiramiento y la aceleración del chorro, también tendrán una influencia sobre la morfología de las fibras obtenidas. En la mayoría de los casos, un voltaje alto conducirá a un mayor estiramiento de la disolución debido a la fuerza coulombica en el chorro como también al fuerte campo eléctrico. Dando como resultado la reducción del diámetro de las fibras y la evaporación rápida del solvente. Cuando se usa una disolución de baja viscosidad, un voltaje alto puede favorecer la formación de chorros secundarios durante el electrohilado. Lo que también reducirá el diámetro de fibra. Otro factor que puede influenciar en el diámetro es el tiempo de trayectoria del chorro electrohilado. Un tiempo largo de trayectoria permitirá más tiempo a la fibra para estirarse y elongarse. Así, a un voltaje bajo, la aceleración reducida del chorro y el campo eléctrico débil puede incrementar el tiempo de trayectoria del chorro electrohilado favoreciendo la formación de finas fibras. En este caso, un voltaje cerca al voltaje crítico del electrohilado puede ser favorable para obtener fibras finas.

Para un voltaje alto, se encontró que existe una gran tendencia de formar beads. También, la forma cambia de la geometría huso (alfiler-spindle) a esférica. Debido al creciente estiramiento del chorro debido al alto voltaje, debe haber menos

formación de *beads*. El incremento en la densidad de beads con el aumento del voltaje puede ser el resultado del incremento de la inestabilidad del chorro como la disminución del cono de Taylor en la aguja de la jeringa. En una interesante observación, se notó que el incremento del voltaje incrementará la densidad de beads, e incluso, los beads se unirán para formar fibras de diámetro más gruesas. El efecto del alto voltaje no solo es en la apariencia física de la fibra, sino que también afecta la cristalinidad. El campo electrostático puede causar a las moléculas más ordenamiento durante el electrohilado por lo tanto induce una cristalinidad en la fibra. Sin embargo, por encima de un cierto voltaje, la cristalinidad de la fibra es reducida. Además a un tiempo suficiente de trayectoria, la cristalinidad de la fibra mejorará con el incremento del voltaje.

Ya que el electrohilado es causado por las cargas en el chorro, esas cargas pueden ser influenciadas por el campo eléctrico externo que a su vez afectara la trayectoria del chorro. Por lo tanto no es de extrañar que existan varios ensayos para controlar el chorro electrohilado a través del cambio del líneas del campo eléctrico entre la fuente del chorro electrohilado y el colector.

Cuando se aplica una fuente de corriente AC, mientras el chorro se dirige hacia el plato colector, los segmentos regulares de este contendrán cargas positivas o negativas sobre el mismo. Ya que la inestabilidad en flexión es el resultado de las fuerzas coulombicas repulsivas en él, los segmentos regulares de cualquier voltaje positivo o negativo reducirá las fuerzas repulsivas en consecuencia se reduce la inestabilidad de la flexión en el chorro. Si hay menos inestabilidad en flexión y menos estiramiento del chorro, las fibras resultantes tendrán un gran diámetro que las fibras formadas por una fuente de corriente directa (DC) del mismo voltaje. Otra ventaja de una fuente de corriente AC es que hay pocas tendencias para la acumulación de cargas iguales sobre la fibra después que ha sido depositada. En consecuencia, se puede coleccionar una capa más gruesa de la fibra electrohilada especialmente cuando se usa un plato colector aislante.

Velocidad de alimentación

La velocidad de alimentación determinara la cantidad de disolución disponible para el electrohilado. Para un dado voltaje, existe una velocidad correspondiente de alimentación si se mantiene el cono de Taylor. Cuando la velocidad de alimentación es incrementada, existe un aumento en el diámetro de la fibra o el tamaño de beads. Lo que es evidente, ya que hay un gran volumen de disolución que se está extrayendo fuera de la punta de la aguja. Sin embargo, hay un límite para el incremento en el diámetro de la fibra debido a la velocidad de alimentación. Si la velocidad de alimentación es la misma que la velocidad con la cual la disolución es llevada hacia fuera por el chorro del *electro spinning*, debe haber un incremento correspondiente en las cargas cuando la velocidad de alimentación se aumenta. Por lo que existe un incremento en el alargamiento (o estiramiento) de la

disolución que contrarresta el incremento del diámetro debido al incremento del volumen.

Debido al gran extracción de volumen de la disolución desde la punta de la aguja, el chorro tomara un mayor tiempo para secar. Como resultado, el solvente en la fibra depositada no tendrá el tiempo suficiente para evaporarse. El solvente residual puede causar fusión de las fibras donde hacen contacto formando bandas (webs). A bajas velocidades es más deseable un solvente que tenga más tiempo de evaporación.

Temperatura

La temperatura de la disolución tiene el efecto de incrementar su velocidad de evaporación y de reducir la viscosidad de la disolución polimérica. Cuando el poliuretano es electrohilado a una temperatura alta, las fibras producidas tienen un diámetro más uniforme. Esto puede deberse a la baja viscosidad de la disolución y a la mayor solubilidad del polímero en el solvente que permite aún más estiramiento (o alargamiento) de la disolución. Con una baja viscosidad, las fuerzas coulombicas son capaz de ejercer una mayor fuerza de estiramiento sobre la disolución por lo tanto resultan fibras de menor diámetro. Aumentado la movilidad de las moléculas del polímero debido al incremento de la temperatura también dejan a las fuerzas coulombicas estirar más la disolución. Sin embargo, en casos donde las sustancias biológicas como las enzimas y proteínas son adicionadas en la disolución para el electrohilado, el uso de altas temperaturas puede causar a estas una baja funcionalidad.

Efecto del colector

Debe existir un campo eléctrico entre la fuente y el colector para iniciar el electrohilado. Por lo tanto en la mayoría de las configuraciones del *electro spinning*, el plato colector es hecho de un material conductor con el foil de aluminio el cual es eléctricamente conectado a tierra para que haya un diferencial de potencial estable entre la fuente y el colector. En el caso que un material no conductor sea usado como colector, las cargas sobre el chorro se acumularan rápidamente sobre el colector dando como resultado pocas fibras depositadas. Las fibras que son colectadas sobre un material no conductor usualmente tienen una baja densidad de empaquetamiento comparado con aquellas que son colectadas sobre una superficie conductora. Para un colector conductor, las cargas sobre las fibras son disipadas por lo tanto permiten que más fibras sean atraídas al colector. Como resultado las fibras son capaces de empaquetarse muy juntas.

Para un colector no conductor, la acumulación de las cargas puede dar como resultado estructuras de fibras 3D debido a las fuerzas repulsivas de cargas iguales. Cuando hay una suficiente densidad de carga sobre la malla de fibras que

se formó inicialmente, la repulsión de las fibras subsecuentes puede dar la formación de estructuras en forma de panal. Sin embargo, incluso para un colector conductivo, cuando la velocidad de deposición es alta y la malla de fibras es lo suficientemente gruesa, también habrá una alta acumulación de cargas residuales sobre la malla ya que las nanofibras son generalmente no conductoras. Esto puede dar lugar a la formación de cavidades en la malla de fibras.

Si el colector es o no estático o se mueve también tiene un efecto sobre el proceso de electrohilado. Un colector rotando da al solvente más tiempo para evaporar y también incrementa la velocidad de evaporación del solvente sobre las fibras.

Distancia entre la punta y el colector

En distintos casos, el tiempo de trayectoria así como la intensidad del campo eléctrico afectará el proceso de electrohilado y las fibras resultantes. Variando la distancia entre la punta de la aguja y el colector habrá una influencia directa en el tiempo de trayectoria y la intensidad del campo eléctrico. Para formar fibras independientes, el chorro electrohilado debe tener el tiempo suficiente para que el solvente sea evaporado. Cuando la distancia entre la punta y el colector se reduce, el chorro tendrá una distancia corta para recorrer antes de que llegue al plato colector. Por otra parte, la intensidad del campo eléctrico también aumentará al mismo tiempo y esto incrementará la aceleración del chorro al colector. Como resultado, es posible que no haya suficiente tiempo para que se evapore el solvente cuando este golpea al colector. Generando un exceso de solvente que puede causar la unión de las fibras donde tengan contacto formando uniones inter e intra en las capas enlazadas. Esta malla de fibras interconectadas puede suministrar fuerza adicional al andamio resultante (scaffold).

Dependiendo de las propiedades de la disolución, el efecto de la variación de la distancia puede o no tener un efecto significativo sobre la morfología de la fibra. En algunos casos, cambiar la distancia no tiene un efecto significativo sobre el diámetro de la fibra. Sin embargo, los beads observados se forman cuando la distancia es demasiado corta. La formación de beads puede ser el resultado del incremento de la intensidad del campo entre la punta de la aguja y el colector. La disminución de la distancia tiene el mismo efecto que el incremento del voltaje, un incremento en la intensidad del campo. Como se mencionó anteriormente, si la intensidad del campo es demasiado alta, el incremento de la inestabilidad del chorro puede fomentar la formación de beads. Sin embargo, si la distancia es de tal forma que la intensidad del campo este un valor óptimo habrán menos beads formados. En otras circunstancias, el incremento de la distancia da como resultado una disminución del diámetro promedio de la fibra. A distancias más largas hay un mayor tiempo de trayectoria de la disolución para ser estirado antes que sea depositado sobre el colector. No obstante, hay casos en que a distancias largas, el diámetro de fibras incrementa. Esto se debe a la disminución de la intensidad del campo eléctrico lo que resulta en un menor alargamiento de las fibras. Cuando la

distancia es demasiado larga, las fibras no son depositadas sobre el colector. Por lo tanto, parece que hay una intensidad de campo eléctrico óptimo por debajo del cual el estiramiento de la disolución disminuirá generando un incremento en el diámetro de la fibra.

Parámetros Ambientales

El efecto del medio que rodea el chorro electrohilado es un tema que no ha sido muy investigado. Cualquier interacción entre el medio y la disolución polimérica puede tener un efecto sobre la morfología de las fibras. Una alta humedad, por ejemplo, puede causar la formación de poros sobre la superficie de las fibras. Ya que el electrohilado es influenciado por el campo eléctrico externo, cualquier cambio en el medio también afectará el proceso.

VARIABLES DE DISOLUCIÓN

Las propiedades de la disolución polimérica tienen mayor influencia en el proceso de electrohilado y en la morfología de las fibras. La tensión superficial en parte juega un papel en la formación de los beads a lo largo de la longitud de la fibra. La viscosidad de la disolución y las propiedades eléctricas determinarán la medida de la elongación de la disolución. Este a su vez tiene un efecto en el diámetro de las fibras.

Peso molecular y viscosidad de la disolución

Estas dos propiedades están correlacionadas la una de la otra. Generalmente, cuando se disuelve un polímero que tiene un alto peso molecular su viscosidad será más alta que una disolución del mismo polímero pero con un peso molecular bajo. Una de las condiciones para que suceda el electrohilado y se formen fibras es que la disolución polimérica tenga el suficiente peso molecular y viscosidad. Durante el estiramiento de la disolución, es el enmarañamiento de las cadenas moleculares que evita que el chorro conducido eléctricamente se rompa manteniendo la continuidad del chorro de la disolución.

El peso molecular del polímero representa la longitud de la cadena polimérica, que a su vez tiene un efecto sobre la viscosidad ya que dicha longitud determinará la cantidad de enmarañamiento de las cadenas en el solvente. Otra forma para incrementar la viscosidad de la disolución es aumentar la concentración del polímero, el enmarañamiento de las cadenas es en cierto grado necesaria para mantener la continuidad del chorro durante el electrohilado.

El enmarañamiento de las cadenas tiene un impacto significativo sobre si el chorro electrohilado se rompe en pequeñas gotas o si dará fibras con beads. Por otro lado una viscosidad demasiado alta hará muy difícil el bombeo de la disolución a través de aguja de la jeringa, además la disolución puede secarse en la punta de la aguja después de iniciado el electrohilado.

A bajas viscosidades es común encontrar beads a lo largo de las fibras depositadas sobre el colector. Cuando la viscosidad incrementa, existe un cambio gradual en la forma de los beads de esférica a algo parecido a un huso hasta obtener fibras lisas. A bajas viscosidades, la gran cantidad de moléculas de solvente y las pocas cadenas enmarañadas implicara que la tensión superficial tenga una influencia dominante a lo largo del chorro causando beads en las fibras. Cuando la viscosidad se incrementa las cargas sobre el chorro electrohilado será capaz de estirar totalmente la disolución con las moléculas de solvente distribuidas entre las cadenas poliméricas. Con el incremento de la viscosidad, el diámetro de la fibra aumenta, debido a la gran resistencia de la disolución para ser estirada por las cargas del chorro.

Por ultimo una alta concentración generará áreas pequeñas de fibras depositadas. El incremento en la concentración implicara que la viscosidad de la disolución sea lo suficientemente fuerte como para reducir la trayectoria del chorro.

Tensión superficial

Para comenzar el electrohilado se requiere que la disolución cargada venza su tensión superficial. Sin embargo, cuando el chorro viaja hacia el colector, la tensión superficial puede causar la formación de beads a lo largo del chorro. La tensión superficial tiene el efecto de disminuir el área superficial por unidad de masa de un fluido. En este caso, cuando existe una alta concentración de moléculas de solventes libres, hay una gran tendencia de estas moléculas a acumularse y adoptar formas esféricas debido a la tensión superficial. Una alta viscosidad implica que exista una gran interacción entre el solvente y las moléculas poliméricas por lo tanto cuando la disolución es estirada bajo la influencia de las cargas, las moléculas del solvente tenderán a propagarse sobre las moléculas poliméricas enmarañadas, en consecuencia, se reducirá la tendencia de la moléculas del solvente a juntarse bajo la influencia de la tensión superficial.

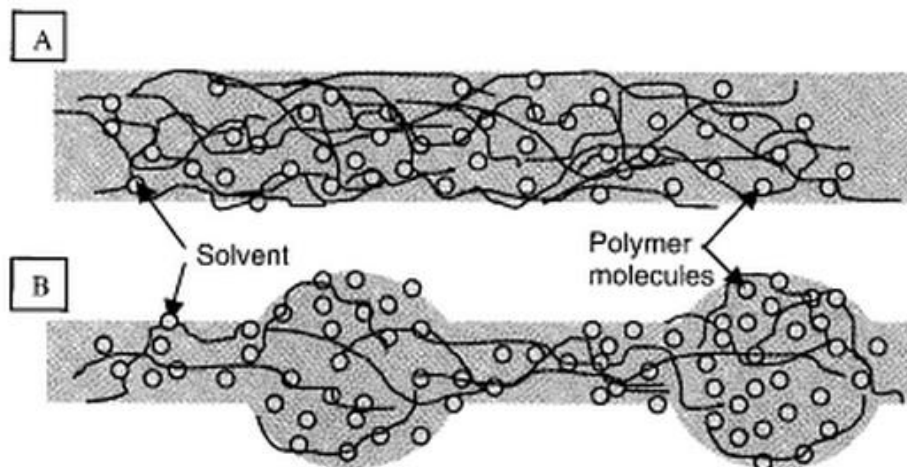


Figura 22 Distribución de las moléculas del solvente, a) para viscosidad alta, se distribuyen sobre las cadenas poliméricas enmarañadas y b) para viscosidad baja, las moléculas del solvente tienden a acumularse bajo la acción de la tensión superficial (Ramakrishna, s. et al. 2005).

Conductividad de la disolución

El electrohilado involucra el estiramiento, causado por la repulsión de las cargas en su superficie. Por lo tanto, si la conductividad de la disolución se incrementa, más cargas pueden ser transportada por el chorro electrohilado. La formación de beads sucederá si la disolución no es totalmente estirada. Por lo tanto, cuando una pequeña cantidad de sales o polielectrolitos se adicionan a la disolución, el incremento de carga llevada por la disolución aumentará el estiramiento de la disolución, como resultado se formaran fibras lisas. El incremento del estiramiento de la disolución además tenderá a producir fibras de diámetro pequeño. Sin embargo, existe un límite en la reducción del diámetro de fibra. Cuando la disolución está siendo estirado, habrá una mayor fuerza viscoelastica que actúa en contra de las fuerzas coulombicas de las cargas.

Ya que la presencia de iones incrementa la conductividad de la disolución, el voltaje crítico, para que el electrohilado se produzca también se puede reducir. Otro efecto del incremento de las cargas, es que da lugar a una mayor inestabilidad de flexión (bending). Como resultado, el área de deposición de la fibra se incrementa. Esto también favorece la formación de finas fibras puesto que la trayectoria del chorro ahora es aumentada.

Para incrementar la conductividad de la disolución y al mismo tiempo reducir la tensión superficial, se puede adicionar iones surfactantes como el trietil benzil amonio. Este se ha encontrado que causa una reducción en el diámetro en la fibra. Otro camino para incrementar la conductividad de la disolución es por el cambio de pH de la disolución. Bajo condiciones básicas, el electrohilado de la disolución de acetato de celulosa da una reducción significativa en el diámetro de las fibras comparada con otra obtenida en condiciones neutras. Ya que el acetato de celulosa sufrirá una deacetilación bajo condiciones básicas, los iones OH

podrán ejercer una mayor influencia en la conducción y el estiramiento de la disolución.

Sin embargo, la interacción entre el reactivo que es adicionado para mejorar la conductividad de la disolución y la disolución original puede también tener un impacto significativo sobre la fibra resultante. Cuando el acetato de celulosa se disuelve en condiciones ácidas, la fibra electrohilada tiene un leve incremento en el diámetro de la fibra aunque la conductividad de la disolución se mejore. En algunos casos, la adición de sales iónicas puede causar un incremento en la viscosidad de la disolución. Así, aunque la conductividad de la disolución se mejore, las fuerzas viscoelásticas son más fuertes que las fuerzas coulombicas dando como resultado un incremento en el diámetro de las fibras.

Efecto dieléctrico del solvente

Generalmente, una disolución con grandes propiedades dieléctricas reducirá la formación de beads y el diámetro de las fibras electrohiladas. La inestabilidad en la región flexionada del chorro incrementará con una constante dieléctrica alta. Esto se demuestra por la reducción del diámetro de la fibra debido al incremento de la trayectoria del chorro. Sin embargo, si se adiciona un solvente de alta constante dieléctrica, para mejorar la electrohilabilidad de la disolución, la interacción entre la mezcla como la solubilidad del polímero también tendrá un impacto en la morfología de las fibras.

VII.METODOLOGÍA

REVISION BIBLIOGRAFICA

La revisión bibliográfica se lleva a cabo durante todo el desarrollo de este proyecto de grado. Las bases teóricas necesarias para su realización se obtuvieron a través de consultas en libros, artículos científicos, revistas especializadas, consultas a profesionales en el tema.

OBTENCIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE ALMIDON DE YUCA/ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVA)

El proceso de obtención inicia preparando 25 cm³ de alcohol polivinílico al 8% en agua destilada a una temperatura de 180°C usando una placa de calentamiento con agitación. Posteriormente se preparan muestras de 2, 3, 4 y 5% de Almidón de Yuca-PVA a temperaturas de 120°C y 180°C.

DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LA DISOLUCIÓN.

La conductividad eléctrica de cada disolución se determina por medio de un conductímetro- METROHM, Modelo E-712 -. Primero se realiza una limpieza con acetona durante un periodo de 1 a 2 horas, con el fin de eliminar cualquier tipo de suciedad en la celda. Posteriormente, se realiza la calibración con una disolución estándar de KCl con concentración de 0.1 M a una temperatura de 25°C. Para realizar las mediciones de conductividad en cada disolución, se agita suavemente para homogenizar la muestra; luego se procede a tomar las mediciones sumergiendo totalmente la celda. Para cada toma se lava la celda con agua destilada.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Con el fin de observar la composición química de las diferentes mezclas, se utilizó un equipo IRAffinity-1 SHIMADZU (Figura 23), método de medida fue transmitancia, apodización: Box-car, Numero de Scan: 16, resolución: 4, rango de trabajo cm⁻¹ (Frecuencia mínima 600 - frecuencia máxima 4000), velocidad de espejo: 2,8 cm, detector triglicida deuterada: standard, fuente laser: Helio/Neon y fuente infrarrojo: Ners (incandescente). El cual pertenece al laboratorio de espectroscopia, departamento de Química, Universidad del Valle Figura 23.



Figura 23 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

DIFRACCIÓN DE RAYOS X- DRX

Los análisis de XRD, se realizaron en un equipo Bruker D8 AXS con geometría de haces paralelos. Para permitir la difracción de los planos atómicos perpendiculares a la superficie de la muestra, se ha utilizado la técnica de Incidencia rasante. Se usó fuente de rayos X de Cu $\text{K}\alpha$ cuya longitud de onda λ es 1.5406 Å, abertura del colimador primario de 3 mm, abertura del colimador paralelo secundario de 3 mm, seguido por un monocromador secundario de grafito con un filtro de níquel. Los datos fueron obtenidos bajo condiciones de bragg brentano y la velocidad de 2 s/paso; con el fin de observar las fases presentes (Figura 24).



Figura 24. Equipo de difracción de rayos X (XRD).

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

El microscopio electrónico de barrido permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos. La diferencia en la intensidad de la señal se asocia con las características morfológicas y estructurales de la zona.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas [6]. La morfología de las membranas de PVA/CS (fibras), se observaron en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL SEM modelo JSM – 6490LV. Las muestras fueron recubiertas previamente con oro para garantizar su conductividad (Figura 25).



Figura 25. Equipo de Microscopia Electrónica de barrido (SEM).

ELECTROSPINNING DE LA DISOLUCIÓN ALMIDÓN DE YUCA/PVA.

Para la formación de las fibras se Almidón de Yuca/PVA se usa una fuente de poder de corriente continua cuyo voltaje fue 16 kV, un flujo de 1 ml/h, con una distancia entre la aguja y el plato colector de 6 cm. El colector es cubierto con un foil de aluminio, donde se depositan las fibras, durante un tiempo de 3 h. Con estas variables, se lleva a cabo el electrohilado de las distintas disoluciones mencionados anteriormente, la disolución se coloca en una jeringa de 5 ml con una punta capilar cuyo diámetro interior es de 0.3 mm (Figura 26).

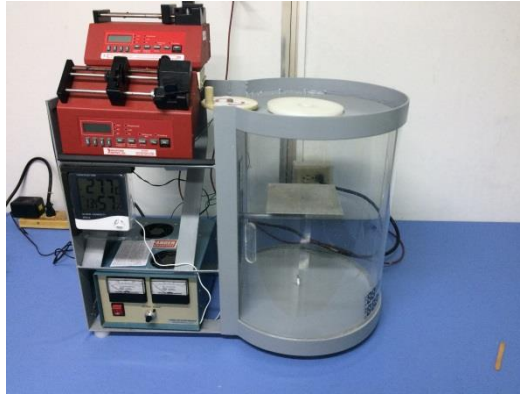


Figura 26. Equipo de Electrospinning.

VIII.RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

ANÁLISIS MORFOLÓGICO

En la Figura 27 se observa la superficie de las membranas sintetizadas a partir de fibras de PVA-almidón de yuca a una temperatura de 120°C. Las fibras muestran una orientación aleatoria y una tendencia a fusionarse a medida que se incrementa el porcentaje de almidón en la mezcla, produciendo que el diámetro de los hilos que componen la membrana, al final sea mayor. Los valores de los diámetros obtenidos mediante SEM se presentan en la Figura 29; para la mezcla con 2% de almidón

Figura 27(a), se obtuvo un diámetro promedio de $153,13 \pm 24,58$ nm, con límites superior e inferior cercanos a la media. Al aumentar a 3 % la cantidad de almidón, se presenta un aumento del diámetro promedio a $157,41 \pm 25,03$ nm, el límite superior se aleja del tercer cuartil, lo cual se asocia con la aparición de fibras más gruesas. Las mezclas con 4 y 5 % de almidón presentaron diámetros promedios de $198,77 \pm 54,95$ nm y $369,00 \pm 93,61$ nm respectivamente. En el comportamiento de los límites continúa la tendencia a alejarse de los cuartiles 3 y 1. Para la mezcla presentada en la

Figura 27(d), se presenta una fusión de las fibras mucho más pronunciada que para las mezclas anteriores.

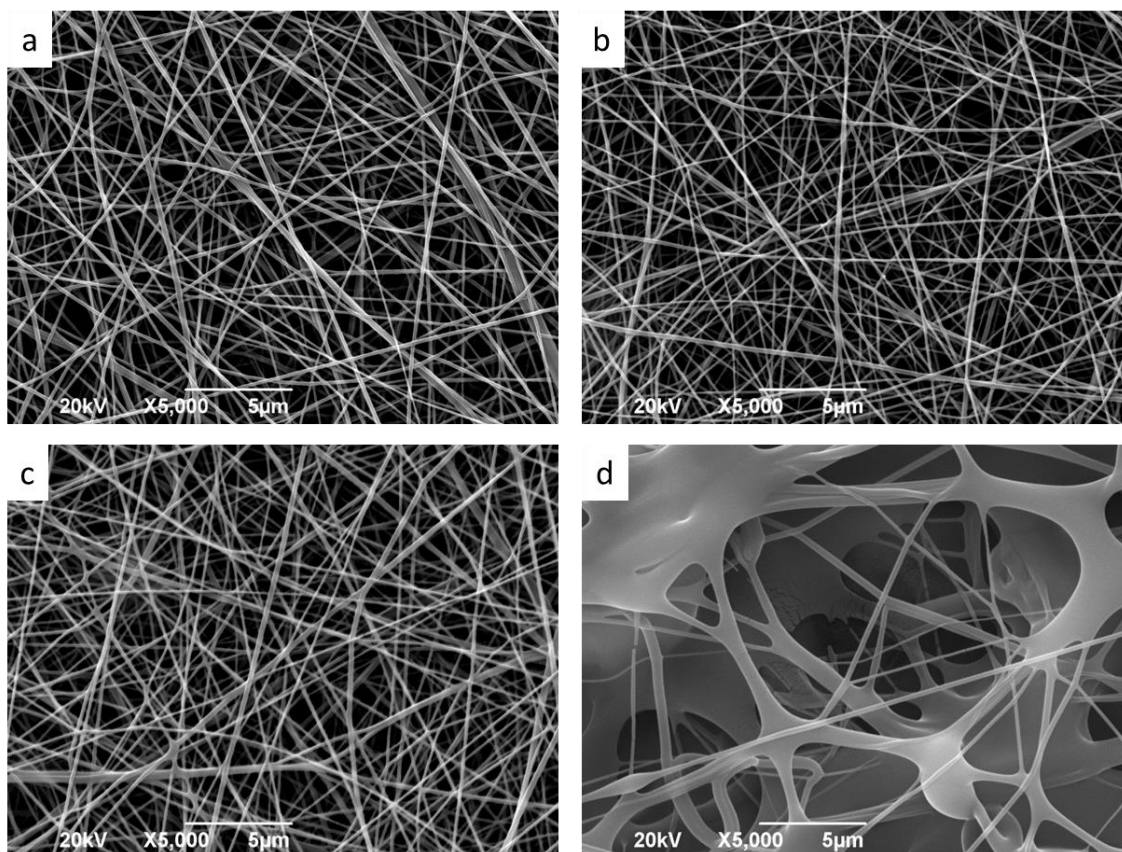


Figura 27. Fibras de PVA con concentraciones a) 2%, b) 3%, c) 4% y d) 5% de almidón de yuca, 120°C.

En la Figura 28 se observa la superficie de las membranas sintetizadas a partir de fibras de PVA-almidón de yuca a una temperatura de 180°C. Las fibras muestran una orientación aleatoria y una tendencia a fusionarse a medida que se incrementa el porcentaje de almidón en la mezcla, produciendo que el diámetro de los hilos que componen la membrana, al final sea de mayores. Los valores de los diámetros obtenidos mediante SEM se presentan en la Figura 29; para la mezcla con 2 % de almidón Figura 28(a), se obtuvo un diámetro promedio de $184,83 \pm 47,82$ nm, con límites superior e inferior alejados de los cuartiles 3 y 1. Al aumentar a 3 % la cantidad de almidón, se presenta un aumento del diámetro promedio a $222,91 \pm 67,59$ nm, el límite superior se mantiene alejado del tercer cuartil. Las mezclas con 4 y 5% de almidón presentaron diámetros promedios de $231,45 \pm 27,96$ nm y $309,71 \pm 96,83$ nm respectivamente.

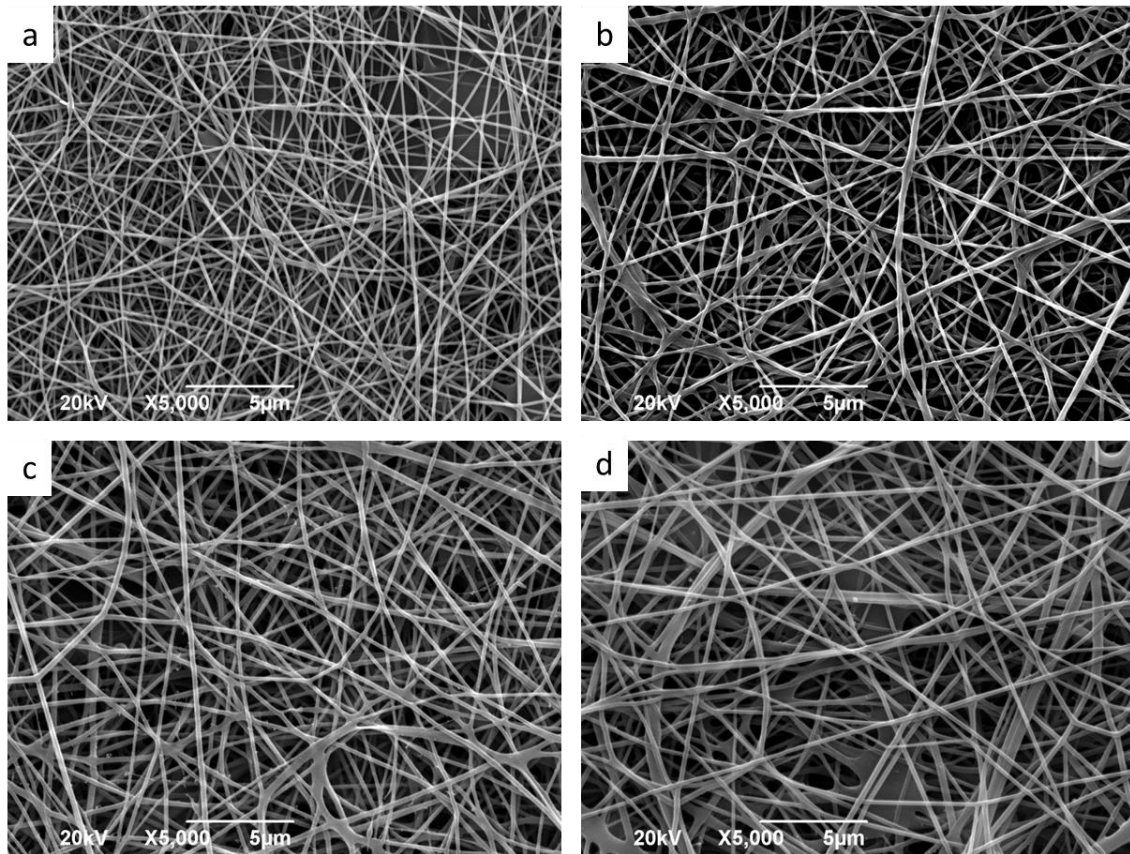


Figura 28 Fibras de PVA con concentraciones a) 2%, b) 3%, c) 4% y d) 5% de almidón de yuca, 180 °C.

En la Figura 29 se observa como para las mezclas preparadas a 120°C los diámetros tienden a aumentar y a dispersarse sus valores de la media a medida que se incrementa el porcentaje de almidón incorporado. Sin embargo, para las fibras preparadas a 180°C se evidencia que los diámetros tienden a acercarse a la media de los valores medidos, a medida que se incrementa la cantidad de almidón de yuca.

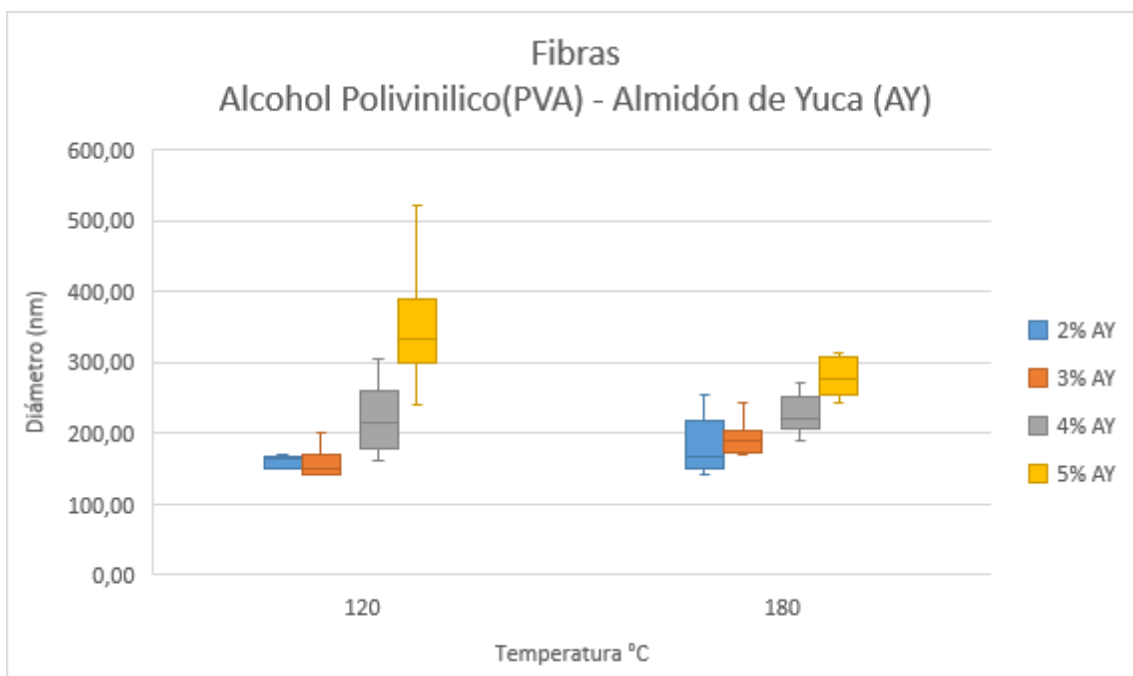


Figura 29. Diámetros calculados mediante SEM.

En la Figura 30 se presenta la medición de los diámetros de las fibras para la disolución de PVA usando microscopia electrónica de barrido. Se obtiene un diámetro promedio de $175,17 \pm 29,47$ nm. Estudios recientes como el realizado por (Tang et al. 2015) donde se desarrollan nanofibras por el método de electrohilado para aplicaciones médicas, presentan diámetros promedio de fibras de PVA en disolución acuosa alrededor de 200 nm, lo cual concuerda con las obtenidas en la presente investigación. Igualmente en estudios realizados por (Maheshwari et al. 2013) se obtuvieron nanofibras de PVA para aplicaciones en ingeniería de tejido con diámetro promedio alrededor de 200 - 300 nm, con tendencia al incremento de diámetro al aumentar la concentración de la disolución.

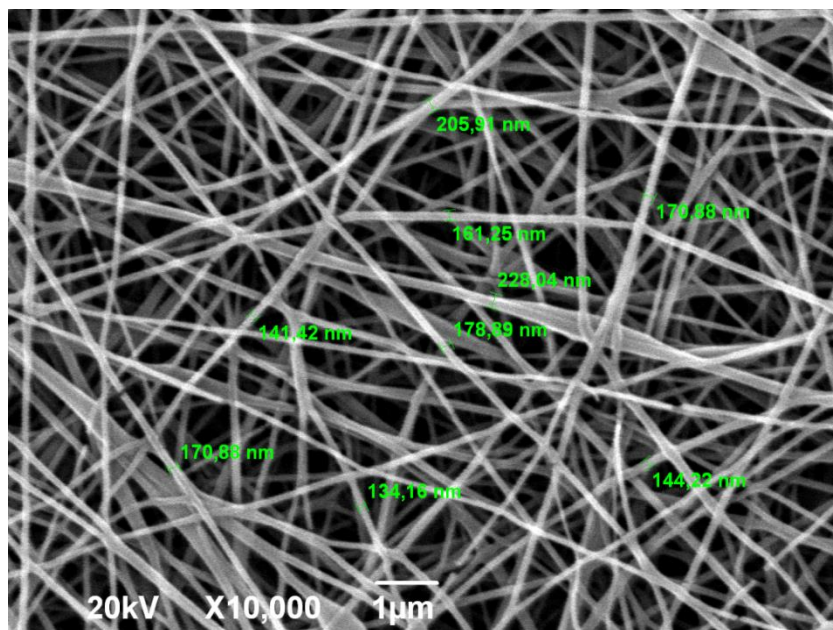


Figura 30. Medición del diámetro de fibras de PVA.

Finalmente, es posible observar que, al incrementar el porcentaje de almidón de yuca en la mezcla, se presentan mayor cantidad de defectos en las fibras que componen la membrana. En la Figura 31 se señalan algunos de los defectos observados en las membranas. Esto puede ser ocasionado por una disminución en el peso molecular o la viscosidad, tal como es discutido por (Zanin *et al.* 2011).

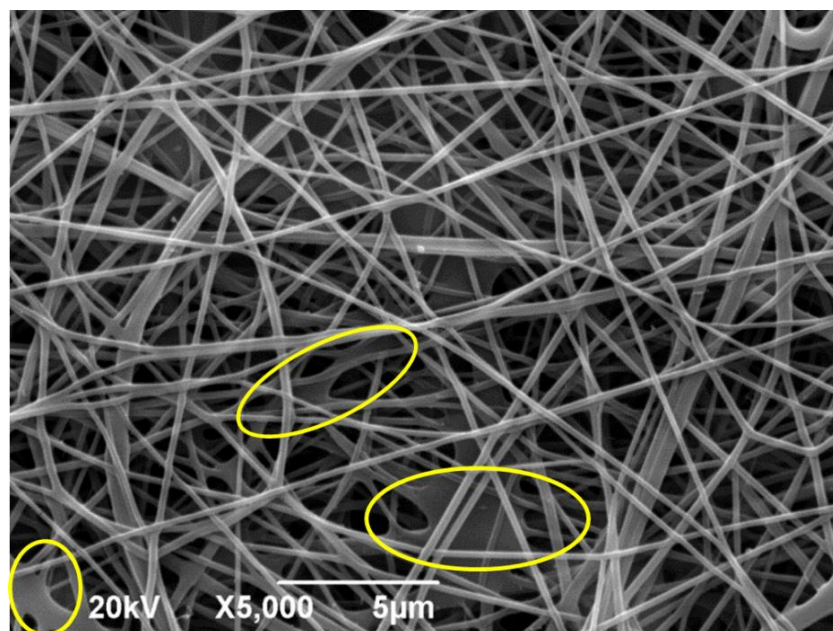


Figura 31 Defectos presentes en las membranas.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La Figura 32 se muestra la conductividad eléctrica de las membranas poliméricas sintetizadas a partir de nanofibras de PVA-Almidón de Yuca. Se puede observar como la conductividad aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de almidón agregado a la mezcla. Tanto para la temperatura de 120 °C como 180 °C, los valores se mantuvieron en alrededor de $556,1 \pm 2,3$ uS/cm para la mezcla de 2% de AY, con una baja dispersión de los valores medidos. Al aumentar a 3% AY, la conductividad se incrementa alrededor de los $575,1 \pm 29,6$ uS/cm, con límites inferior y superior alejados de la media. Con 4% AY, la conductividad tiende a mantenerse constante, tomando valores alrededor de $574,5 \pm 8,7$ uS/cm, sin embargo los valores tienden a tener una menor dispersión. Cuando se agrega 5% AY a la disolución, los valores de conductividad se incrementan a $642,9 \pm 35,1$ uS/cm, con límites inferior y superior alejados de la media.

En general la conductividad tiende a incrementar con la incorporación del almidón de yuca en las fibras. Se observa un incremento alrededor del 30 %, tras agregar a la disolución de PVA ($495,5 \pm 2,2$ uS/cm) un 5 % de almidón de yuca, y alcanzar los $642,9 \pm 35,1$ uS/cm. Algunos autores como (Chand et al. 2011) han estudiado la conductividad eléctrica de nanofibras de PVA, reportando cambios en las mediciones de 0.239 uS/cm a 1.59 mS/cm, tras diluir el PVA en disolución salina.

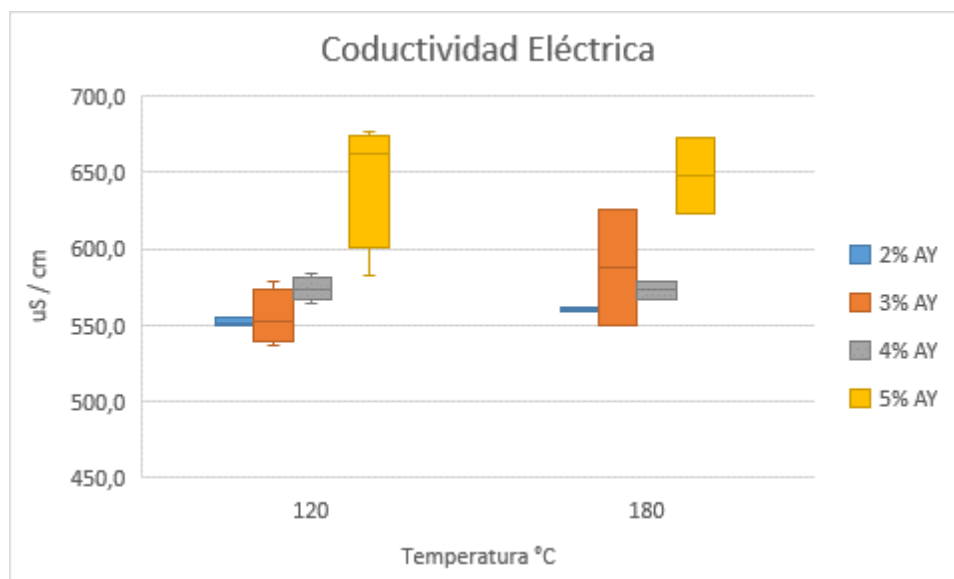


Figura 32 Conductividad eléctrica

Incrementos en la conductividad eléctrica tienen gran importancia para las aplicaciones médicas, dado que se pueden llegar a formar canales de conducción en la estructura, como también aumentar el estímulo celular debido a los impulsos

eléctricos generados entre el material y las células, como es discutido por (Orozco 2007).

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

En la Figura 33, observamos los espectros FTIR para la mezcla al 2% de almidón de yuca, con temperaturas de trabajo a 120°C y 180°C, en el muestra los grupos correspondientes, tales como éter /acetal (- COC) se encuentra en el rango de 880 a 1250 cm^{-1} , aldehído (CHO-) está en el rango 1500 a 1800 cm^{-1} , metileno (-CH₂ -) está en el rango de 3000 a 3500 cm^{-1} , y grupos hidroxilo (-OH) está en el rango de 3000 a 4000 cm^{-1} . La apariencia del pico de éter / acetal indica que se produce la reacción de acetilación entre aldehído e hidroxilo en el polímero (RUIZ, G., 2006). Los espectros de IR muestran los siguientes cambios significativos:

- Una disminución en grupos hidroxilo de 5 a 25% de PVA reticulado. Los resultados del cambio espectrales de la desaparición de los grupos hidroxilo por reacción con más aldehído.
- Un aumento en el anillo de acetal y enlaces de éter, como resultado de la reacción entre los grupos hidroxilo y los aldehídos.

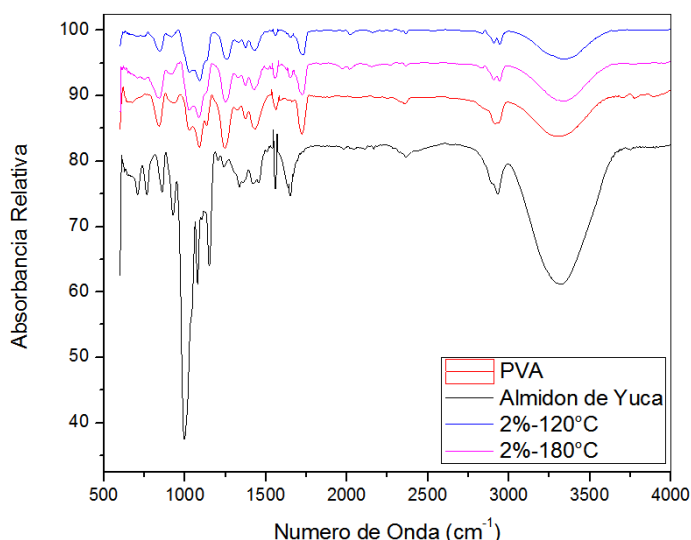


Figura 33 Espectros FTIR para la mezcla 2% de almidón de yuca a diferentes temperaturas.

En la Figura 34, observamos los espectros FTIR para la mezcla al 3% de almidón de yuca, con temperaturas de trabajo a 120°C y 180°C, en el muestra los grupos correspondientes, tales como éter /acetal (- COC) se encuentra en el rango de 880 a 1250 cm^{-1} , aldehído (CHO-) está en el rango 1500 a 1800 cm^{-1} , metileno (-CH₂ -) está en el rango de 3000 a 3500 cm^{-1} , y grupos hidroxilo (-OH) está en el rango de 3000 a 4000 cm^{-1} . No se observa un cambio significativo, los picos corresponden a las intensidades del PVA y almidón de yuca, en la mezcla a 180°C

los picos del metileno son menos intensos ya que tiene más a un comportamiento del almidón de yuca y la degradación de la mezcla.

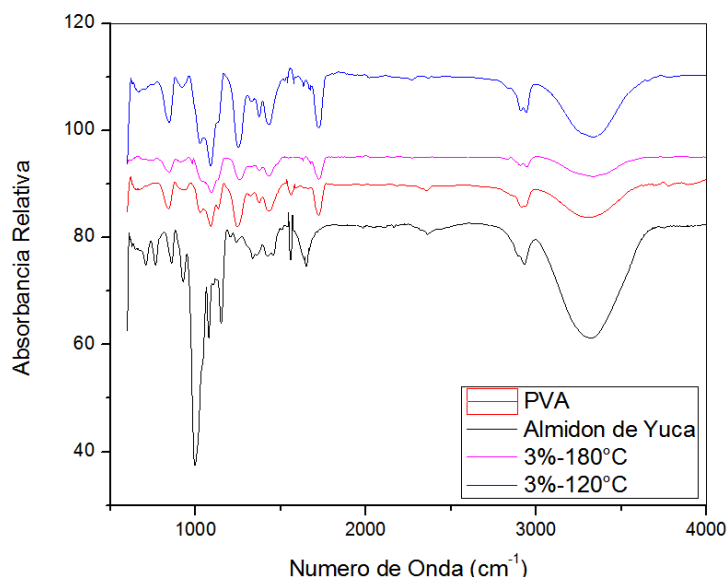


Figura 34 Espectro FTIR para la mezcla al 3% de almidón de yuca a diferentes temperaturas.

En la Figura 35, observamos los espectros FTIR para la mezcla al 4% de almidón de yuca con temperaturas de trabajo a 120°C y 180°C, en el muestra los grupos correspondientes, tales como éter /acetal (- COC) se encuentra en el rango de 880 a 1250 cm^{-1} , aldehído (CHO-) está en el rango 1500 a 1800 cm^{-1} , metileno (-CH₂ -) está en el rango de 3000 a 3500 cm^{-1} , y grupos hidroxilo (-OH) está en el rango de 3000 a 4000 cm^{-1} . La banda de los grupos hidroxilo corresponde a los grupos hidroxilo libres enlazados intra e intermolecularmente presentes en las unidades de anhidroglucosa de la amilosa y la amilopectina, estructuras propias del almidon (ATHAWALE, V., 2013). Se estipula que los grupos OH, se adhieren a una molecula de almidon sustituyendo el grupo OH de una unidad anhidroglucosa, por lo tanto el grupo metilo es la característica relevante para un generamiento de un fenomeno de absorcion especifico para el grupo metilo .

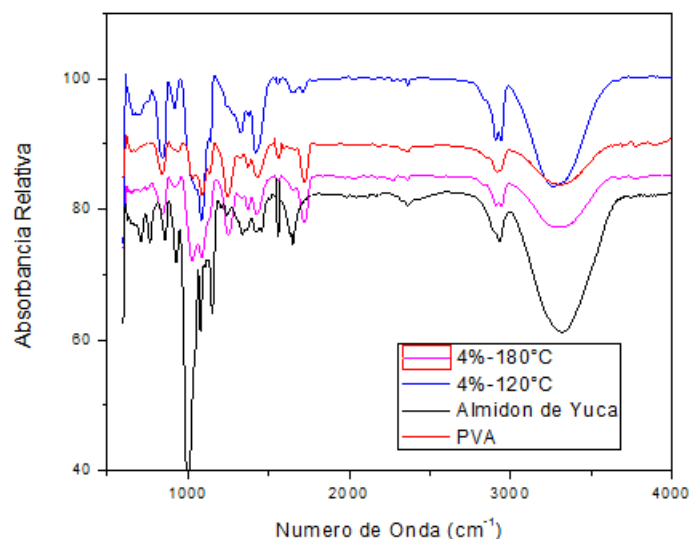


Figura 35 Espectro FTIR para la mezcla al 4% de almidón de yuca a diferentes temperaturas.

En la Figura 36, observamos los espectros FTIR para la mezcla al 5% de almidón de yuca con temperaturas de trabajo a 120°C y 180°C, en el muestra los grupos correspondientes, tales como éter /acetal (- COC) se encuentra en el rango de 880 a 1250 cm^{-1} , aldehído (CHO-) está en el rango 1500 a 1800 cm^{-1} , metileno (-CH₂ -) está en el rango de 3000 a 3500 cm^{-1} . El comportamiento de los espectros coincide con lo identificado por Rindlav et al., (1997), ellos plantean que al identificar la banda de 1000 a 1500 cm^{-1} se puede determinar el grado de cristalización de un almidón en el cual observamos una mayor intensidad de los picos causado por el porcentaje de almidón de yuca al PVA causando la esterificación del almidón.

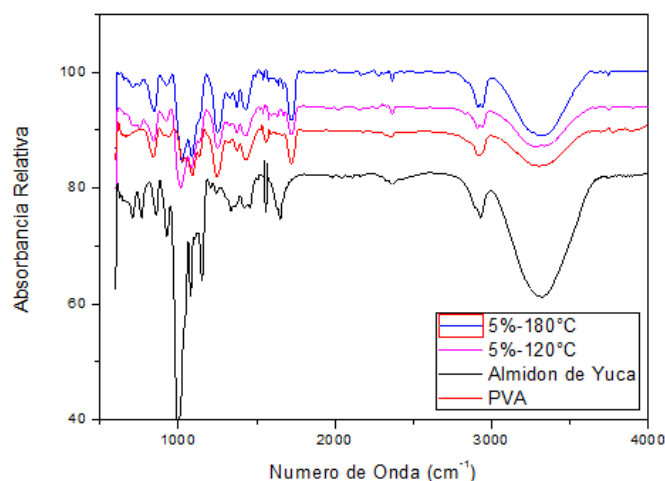


Figura 36 Espectro FTIR para la mezcla al 5% de almidón de yuca a diferentes temperaturas.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X- DRX

En la Figura 37, Los patrones de difracción no muestran picos representativos del material, sin embargo, entre 18°C y 40 °C, se observa una zona amorfa, lo que indica que la cristalinidad del polímero es baja. Dicha banda es típica del compuesto PVA, sin embargo el proceso de electrohilado puede causar que los picos se reduzcan en intensidad. El incremento de los esfuerzos residuales debido a la tensión generada en el electrohilado, es la causante de reducción de intensidad, esa banda corresponde a la convolucion de los planos (101) y (101̂). Dicha convolucion se observa que los picos pasan de una estructura ortorrómbica a una estructura amorfa.

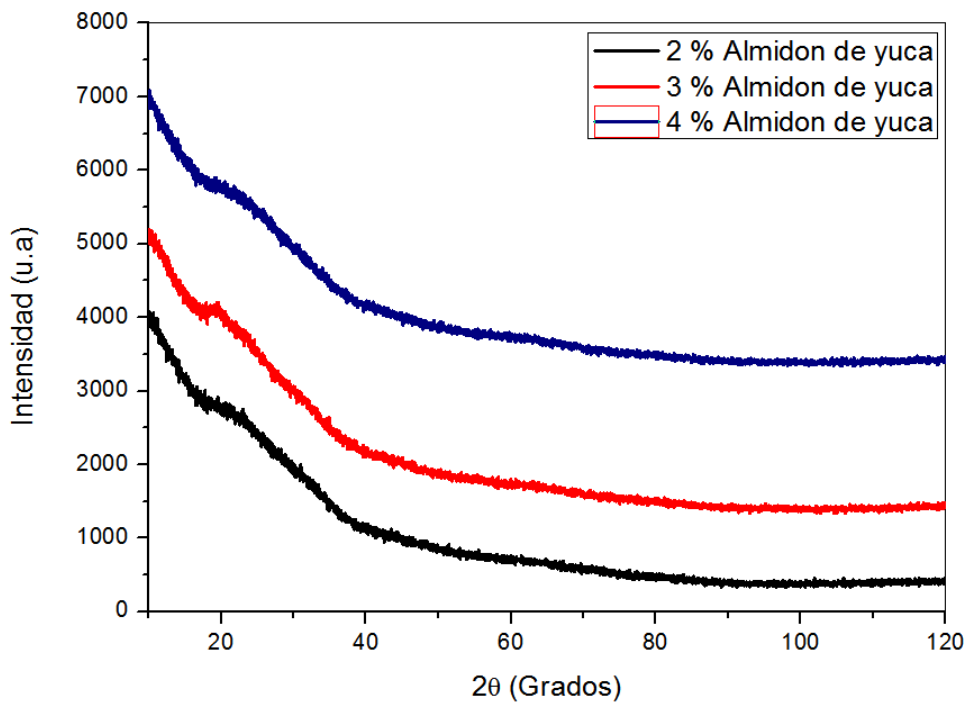


Figura 37 Patrones de difracción para los diferentes porcentajes de almidón de yuca con PVA.

IX. CONCLUSIONES

El objetivo de esta investigación fue estudiar el efecto de la temperatura en la fabricación de nanofibras de alcohol polivinílico (PVA) con bajos porcentajes de almidón de yuca por medio del método de electrohilado. Se sintetizaron membranas a temperaturas de 120°C y 180°C, usando porcentajes de almidón de 2, 3, 4 y 5%. Se pudo observar como a medida que se incrementó el porcentaje de almidón, también se presentó un aumento en el diámetro de las fibras. A pesar que los mayores diámetros se obtuvieron a una temperatura de 120°C, estos presentaron una mayor dispersión de los datos respecto a las mediciones realizadas a las fibras sintetizadas a 180°C. Fue posible identificar la aparición de defectos en la nanofibras a medida que se incrementa el porcentaje de almidón de yuca agregado a la disolución de alcohol polivinílico. Estos defectos fueron más evidentes para la muestra sintetizada a 120°C con 5 % de almidón, donde gran parte de las nanofibras se fusionaron, explicando este hecho la alta dispersión de los datos medidos al momento de determinar los diámetros. La medición de la conductividad eléctrica presenta valores que se incrementan tras aumentar el porcentaje de almidón de yuca. Se nota un ligero incremento de la conductividad en las nanofibras sintetizadas a 180°C respecto a las obtenidas a 120°C. Para los porcentajes de 3 y 5 % de almidón de yuca se observa una mayor dispersión de los datos respecto a las que poseen 2 y 4%.

Se determina que las membranas obtenidas por el método de electrohilado a una temperatura de 180°C, con un 4 y 5% de almidón de yuca, presentaron una menor dispersión de los datos, tanto en la medición del diámetro de las fibras como en la conductividad eléctrica. Para la mezcla del 5% de almidón se observaron los mayores valores a 180 °C, sin embargo, se observa que a partir del 4 % de almidón en la mezcla, aumentan la cantidad de defectos presentes en las membranas sintetizadas.

En cuanto a los patrón de difracción no hubo cambio ya que es un material polimérico y su cristalinidad es baja, Los espectros FTIR fueron similares en todos los porcentajes de almidón de yuca, se identificó cambio en los grupos hidroxilos en los cuales hubo alargamiento de los picos esto fue debido al proceso de porcentaje de almidón de yuca y PVA.

X. REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍA

- Andrady, A.L., 2008. *Science and Technology of Polymer Nanofibers*, Available at: <https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=KOdoYluFHZAC&pgis=1> [Accessed February 8, 2016].
- Anon, Empresa colombiana es pionera en América Latina en el desarrollo de almidones de yuca - Archivo Digital de Noticias de Colombia y el Mundo desde 1.990 - eltiempo.com. Available at: <http://www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-13429395?ts=12> [Accessed January 22, 2016].
- ATHAWALE, V. and VIDYAGAURI, L. Thermal studies on granular maize starch and its graft copolymers with vinyl monomers. *Starch -Starke*, 52(6), 2000, p. 205-213
- Bhatnagar, a., 2005. Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(12), pp.1259–1268.
- Bhosale, R.G. & Ziegler, G.R., 2010. Preparation of spherulites from amylose-palmitic acid complexes. *Carbohydrate Polymers*, 80(1), pp.53–64. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.069>.
- BILIADERIS, C.G., 1992. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food technology*, 46(6), pp.98–109. Available at: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=5497452> [Accessed February 8, 2016].
- Chand, N. et al., 2011. Fabrication and Characterization of Nano Al₂O₃ Filled PVA:NH₄SCN Electrolyte Nanofibers by Electrospinning. *Fibers and Polymers*, 12(4), pp.438–443. Available at: <Go to ISI>://WOS:000291704800002\http://download.springer.com/static/pdf/425/art%3A10.1007%2Fs12221-011-0438-0.pdf?auth66=1424030659_4c98d30d30f8e816502efc137adc5937&ext=.pdf.
- Cortez, M., 2013. M e m o r i a s d e r e s u m e n e s.
- Davis, E.J. & Bridges, M.A., 1994. The rayleigh limit of charge revisited: light scattering from exploding droplets. *Journal of Aerosol Science*, 25(6), pp.1179–1199.
- Dufresne, Alain, Cavaille, J. & Vignon, M.R., 1996. Mechanical Behavior of Sheets Prepared from Sugar Beet Cellulose Microfibrils. *Sugar Beet Cellulose Microfibrils*, pp.1185–1194.
- Guan, J. & Hanna, M.A., 2004. Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber. *Industrial Crops and Products*, 19(3), pp.255–269.
- Hernández-Medina, M. et al., 2008a. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28(3), pp.718–726. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612008000300031&lng=en&nrm=iso&tlng=es [Accessed February 11, 2016].
- Hernández-Medina, M. et al., 2008b. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Ciência e Tecnologia de*

- Alimentos*, 28(3), pp.718–726.
- Hurtado, S. & Carter, D.F., 1997. Effects of college transition and perceptions of the campus racial climate on Latino college students' sense of belonging. *Sociology of Education*, 70(4), pp.324–345.
- JACOBS, H. et al., 1995. Influence of annealing on the pasting properties of starches from varying botanical sources. *Cereal chemistry*, 72(5), pp.480–487. Available at: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=3667454> [Accessed February 8, 2016].
- Kim, S.J., Park, S.J. & Kim, S.I., 2003. Swelling behavior of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan. *Reactive and Functional Polymers*, 55(1), pp.53–59.
- Kong, L. & Ziegler, G.R., 2014. Formation of starch-guest inclusion complexes in electrospun starch fibers. *Food Hydrocolloids*, 38, pp.211–219. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.018>.
- Kong, L. & Ziegler, G.R., 2012. Role of molecular entanglements in starch fiber formation by electrospinning. *Biomacromolecules*, 13(8), pp.2247–2253.
- Kopp Alves, A., Bergmann, C.P. & Berutti, F.A., 2013. Combustion Synthesis. *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*, p.92. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-41275-2>.
- Luckachan, G.E. & Pillai, C.K.S., 2011. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(3), pp.637–676.
- Maheshwari, S.U. et al., 2013. Electrospinning of polyvinylalcohol-polycaprolactone composite scaffolds for tissue engineering applications. *Polymer Bulletin*, 70(11), pp.2995–3010.
- Marcela, L. et al., 2014. Electrospinning : La Era De Las Nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(1), pp.10–27.
- Orozco, E.C., 2007. Síntesis de Polímeros Biocompatibles por Plasma. , pp.20–22.
- Poncelet, D. et al., 1999. Theory of electrostatic dispersion of polymer solutions in the production of microgel beads containing biocatalyst. *Advances in Colloid and Interface Science*, 79(2-3), pp.213–228.
- RINDLAV, A., STADING, M., HERMANSSON, A. and GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 36, 1997, p. 217-224
- Rayleigh, L., 1987. on the Incidence of Aerial. , pp.28–52.
- Rojas Rivera, D.A., 2012. *TMBIM3/GRINA: UN GEN REGULADO POR LA RESPUESTA A PROTEÍNAS MAL PLEGADAS (UPR) QUE INHIBE LA APOPTOSIS MEDIANTE LA MODULACIÓN DE LA HOMEOSTASIS DEL CALCIO*.
- RUIZ, G. Obtencion y caracterización de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca. *Ingeniería y Ciencia*, 2 (4). 2006, p. 5-28.
- Rwei, S.P. & Huang, C.C., 2012. Electrospinning PVA solution-rheology and morphology analyses. *Fibers and Polymers*, 13(1), pp.44–50.
- Sutjarittangtham, K. et al., 2014. Fabrication of natural tapioca starch fibers by a modified electrospinning technique. *Chiang Mai Journal of Science*, 41(1), pp.213–223.
- Tang, S. et al., 2015. Fabrication of ampicillin/starch/polymer composite nanofibers

- with controlled drug release properties by electrospinning. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Available at:
<http://link.springer.com/10.1007/s10971-015-3887-x>.
- De Vrieze, S. et al., 2009. The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of Materials Science*, 44(5), pp.1357–1362. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-008-3010-6>.
- Wang, B. & Sain, M., 2007. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, 67(11-12), pp.2521–2527.
- Zanin, M., Cerize, N.P. & Oliveira, A., 2011. Production of Nanofibers by Electrospinning Technology: Overview and Application in Cosmetics. *Nanocosmetics and Nanomedicines*, pp.311–332. Available at:
http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-19792-5_16.
- Zeleny, J., 1914. the Electrical Discharge From Liquid Points , and. *Physical Review*, III(2), pp.69–91. Available at:
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.3.69>.
- Zhang, C. et al., 2005. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal*, 41(3), pp.423–432. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305704003945>.
- Zobel, H.F., 1988. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch - Stärke*, 40(2), pp.44–50. Available at:
http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.19880400203/abstract\nhttp://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/star.19880400203/asset/19880400203_ftp.pdf?v=1&t=hd9apk7q&s=4ec11407da97d9e1ee5dfe5adcdd1428cdd5a7f8.