

Síntesis y caracterización de microfibras de TiO₂/PVA y Acetato de Zinc/PVA fabricados por la técnica de electrogirado

Ricardo Egoavil, Alcides López, Juan Rodríguez*

Instituto Peruano de Energía nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú

Resumen

El propósito de este trabajo es estudiar las condiciones de síntesis para la obtención de materiales en forma de fibras, compuestos de semiconductores en una matriz polimérica y fabricados por la técnica de "Electrogirado". Se contemplan los efectos de las variables principales del proceso (*potencial eléctrico aplicado, distancia de trabajo y diámetro de la aguja*) son de gran importancia para la estabilidad, uniformidad y dimensiones de las fibras. Las propiedades fisicoquímicas de estos materiales serán analizadas y correlacionadas con las propiedades microporosas del material para su potencial uso en la filtración de fluidos y fotocatalisis.

Abstract

The purpose of this work is study the synthesis conditions for obtaining materials in the form of fibers, composed of semiconductor in a polymer matrix and produced by the "Electrogirado" technique. It considers the effects of the main variables of the process (electrical potential applied, working distance and diameter of the needle) are of great importance for the stability, consistency and size of fibers. The physical and chemical properties of these materials will be analyzed and correlated with the properties microporous material for potential use in filtration of fluids and photocatalysis.

1. Introducción

Las propiedades únicas y fascinantes de los materiales nanoestructurados, provocan una gran motivación entre los científicos para explorar las posibilidades de su uso en aplicaciones industriales.

La técnica de electrogirado es una técnica de procesamiento de polímeros que permite la fácil creación de nano o micro fibras que son recolectadas para formar estructuras no tejidas, las cuales pueden ser utilizadas para fabricar muchas estructuras con diferentes aplicaciones, incluyendo vendajes, ropa y medios de filtración, fotocatalisis, optoelectrónica, etc. [1].

En el proceso de electrogirado, un potencial eléctrico de decenas de kilovoltios es aplicado en una gotita de polímero suspendida en la punta de una aguja de jeringa. Las cargas se van acumulando sobre esta gotita, hasta que la fuerza eléctrica logre vencer la tensión superficial de la solución, la gotita se alarga y forma un cono de Taylor. La solución eyectada desde la punta del cono de Taylor viaja a través del aire hasta un blanco y se acumula como esteras de fibras no tejidas. El cambio en el diámetro de la fibra proporciona la oportunidad para poner a punto la porosidad de la membrana, que

también depende del espesor de la membrana. [1].

En la filtración de fluidos sometidos a presiones hidráulicas se requieren que los poros en la estructura no tejida (espacios vacíos) sean altamente interconectados como las membranas que se obtienen con el uso de esta técnica. Para filtración líquida, los poros de membranas poliméricas hechas por métodos convencionales tienen limitaciones, como por ejemplo, bajo flujo y alto desgaste, debido a la estructura geométrica de poros y la correspondiente distribución del tamaño del poro. Las membranas de nanofibras producidas por electrogirado pueden vencer estas limitaciones. [1,4].

En la fotocatalisis con dióxido de titanio TiO₂ ($E_g = 3.2$ eV) en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa, las reacciones de oxidación-reducción se desarrollan en la superficie, las cuales generan radicales libres muy reactivos, los mismos que reaccionarán con las especies a su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciendo u oxidándolas hasta convertirlas en especies menos complejas. Esta reducción en la complejidad molecular generalmente se

*Correspondencia autor: jrodriguez@ipen.gob.pe

traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando. Las membranas de partículas de TiO_2 en una matriz polimérica y fabricadas por la técnica de electrogirado muestran un mejoramiento significativo en fotocátalisis debido a su gran área superficial por unidad de volumen y tamaños de poros pequeños [6,7].

El procesamiento de polímeros por radiación gamma y/o neutrónica permite producir nuevos materiales con mejores propiedades que los obtenidos por los métodos químicos. La radiación puede producir un acortamiento de la cadena, promover la polimerización, formar copolimerizaciones o generar entrecruzamiento entre las diferentes cadenas. [8].

En este trabajo, reportamos, la síntesis de microfibras de Dióxido de Titanio y Acetato de Zinc sobre una matriz polimérica de alcohol polivinílico PVA fabricados por la técnica de electrogirado. Los composites TiO_2/PVA y Acetato de Zinc/PVA fueron fabricadas satisfactoriamente por el proceso sol-gel. Se analiza el diámetro de las fibras dependiendo del potencial eléctrico, la distancia entre electrodos y las dimensiones de la aguja hipodérmica.

La caracterización morfológica fue complementada usando la técnica de microscopía electrónica de transmisión (STEM 400 Philips, del Instituto Peruano de Energía nuclear).

2. Parte Experimental

2.1. Materiales

El alcohol polivinílico PVA proviene de Aldrich ($M = 50.0 \text{ g/mol}$, grado de hidrólisis 89%).

El dióxido de titanio $\text{TiO}_2\text{-P25}$ proviene de Degussa (mezcla anatasa/rutilo de 4:1, área superficial $50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y diámetro entre 30-90nm).

El Acetato de Zinc $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 219.5 \text{ g/mol}$ y $d = 1.84 \text{ g/cm}^3$, grado reactivo).

2.2. Preparación de composites polímero-semiconductor[3]

Las pruebas experimentales se realizaron para obtener composites de TiO_2/PVA , Acetato de Zinc/PVA, en las cuales el alcohol polivinílico PVA es la matriz

polimérica donde colocaremos nuestras partículas semiconductoras.

• *Composito TiO_2/PVA*

1° Disolvemos gradualmente 10 g de PVA en 100 ml de agua destilada, colocados en un baño maría a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo agitación magnética (300 rpm) durante 6 h, así obtenemos una matriz de PVA homogénea al 10%.

2° Se disolvió 150 mg de TiO_2 en 50 ml de agua destilada bajo agitación magnética (300 rpm) durante 4 h y luego se colocó en un baño de ultrasonido (Branson, modelo 1510E-DTH) por 30 min para obtener una buena dispersión.

3° Agregamos gradualmente la solución con TiO_2 en la matriz de PVA bajo agitación magnética a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (4 h, 300 rpm), hasta obtener un gel viscoso de TiO_2/PVA con una suspensión homogénea de partículas de TiO_2 a 1000 ppm como se observa el Figura 1.

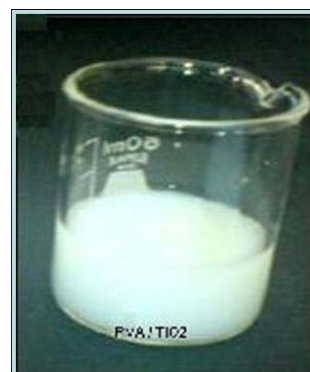


Figura 1: Composito de TiO_2/PVA .

• *Composito Acetato de Zinc/PVA*

1° De manera análoga al caso anterior, preparamos soluciones de PVA al 15%.

2° Para la preparación del composito de PVA/Acetato de Zinc, se usó el proceso sol-gel. En este proceso, 10 g de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fue disuelto en 20 g de H_2O con agitación magnética durante 30 min. Luego añadimos esta solución de acetato de zinc en la solución de PVA al 15%, las cuales se mantienen bajo agitación magnética durante 4 h, obteniendo un gel viscoso de Acetato de Zinc/PVA.

2.3. Obtención de fibras polímero-semiconductor por la técnica de electrogirado[1,2,5]

En las Figuras 2 y 3 se muestra el diagrama esquemático y la fotografía del sistema

diseñado y construido para la obtención de fibras poliméricas por electrogirado.

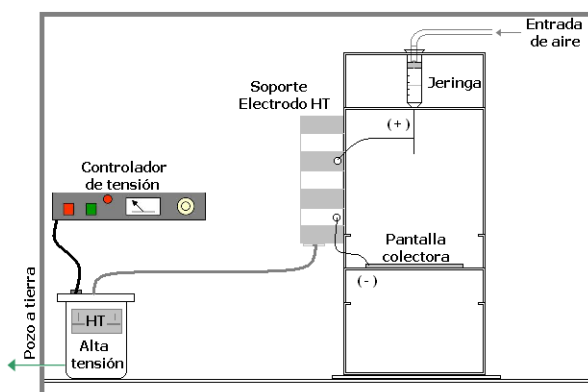


Figura 2: Diagrama experimental.

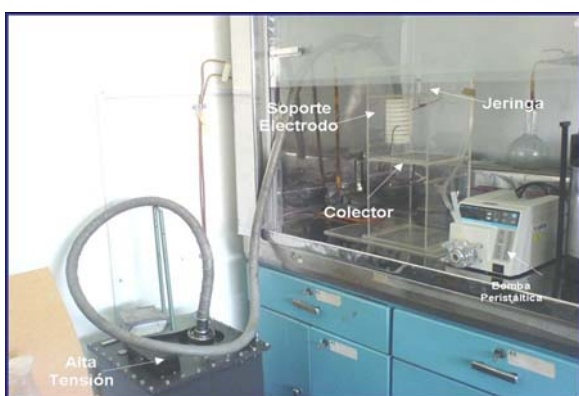


Figura 3: Sistema para electrogirado.

- *Fibras de TiO₂/PVA y Acetato de Zinc/PVA*

Se agregó de forma independiente 8 ml del compuesto de TiO₂/PVA y 5 ml del compuesto de Acetato de Zinc/PVA en jeringas de 10 ml, con aguja hipodérmica. La aguja hipodérmica fue conectada al terminal positivo del generador de alta tensión y el terminal negativo fue conectado al colector de las fibras (colector cilíndrico de 5 cm de diámetro y con 900 rpm de velocidad de rotación) cuyo eje central se encuentra a una distancia 20 cm opuesta a la aguja y como se muestra en la Figura 4.

Las mediciones de temperatura T y humedad relativa HR , se realizaron con un termohigrómetro básico de pared (OAKON 20–100%HR, -10–50°C) y el control de la presión P (inyección de aire) en la jeringa se realizó con un barómetro regulador de aire fino (0–200PSI).

En la Figura 5a se puede observar la formación del cono de Taylor debido al incremento del potencial eléctrico. Los iones de la matriz polimérica se concentran en la

punta del cono hasta que la fuerza electrostática logra vencer la tensión superficial de la solución y un chorro eléctricamente cargado es eyectado desde la punta de la aguja hasta el colector [1].



Figura 4: Sistema para electrogirado con colector cilíndrico.

Las Figs. 5b, 5c muestran la red de fibras que fueron recolectadas sobre una lámina de vinifan adheridas al cilindro de aluminio.

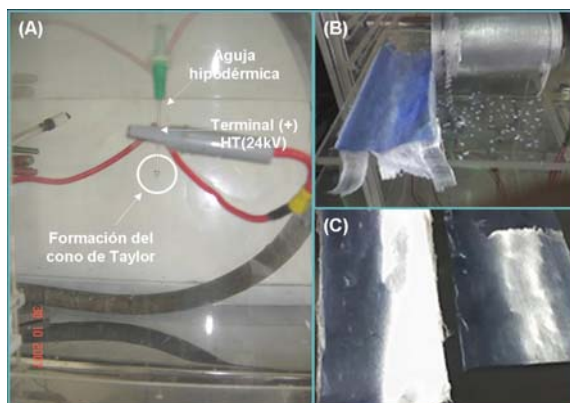


Figura 5: Recolección de fibras.

3. Resultados y Discusión

Las fibras del compuesto TiO₂/PVA no presentan alineamiento, y son de diferentes diámetros.

Los efectos del potencial eléctrico aplicado en el electrogirado de estas soluciones son prácticamente de estabilidad y uniformidad. A 16 kV el compuesto TiO₂/PVA es desfavorablemente electrogirado, y no produce fibras. Este campo eléctrico no es suficiente para vencer la tensión superficial de la solución polimérica y por tanto

predominan la formación de gotas que son recolectadas para formar estructuras no definidas, básicamente láminas del polímero. Para potenciales de 20kV, 24kV y 28kV el composito TiO_2/PVA es satisfactoriamente electrogirado y forman arreglos de fibras, con predominio diametral en el orden de 230nm, 200nm y 150nm respectivamente para cada potencial (Figura 6).

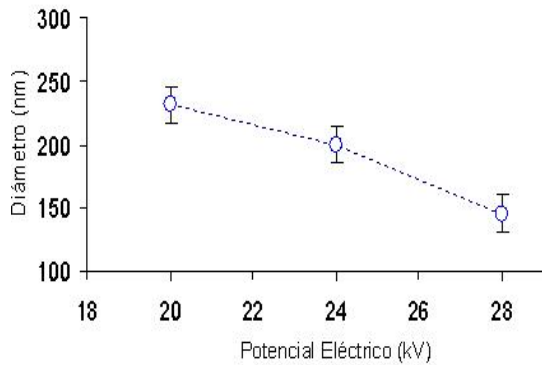


Figura 6: Dependencia del diámetro de las fibras sobre el potencial eléctrico aplicado.

En las imágenes TEM de la Figura 7a se muestra las fibras de Acetato de Zinc/PVA aplicando un potencial de 24kV y usando agujas hipodérmicas de 0.53 mm y 1.1 mm de diámetro.

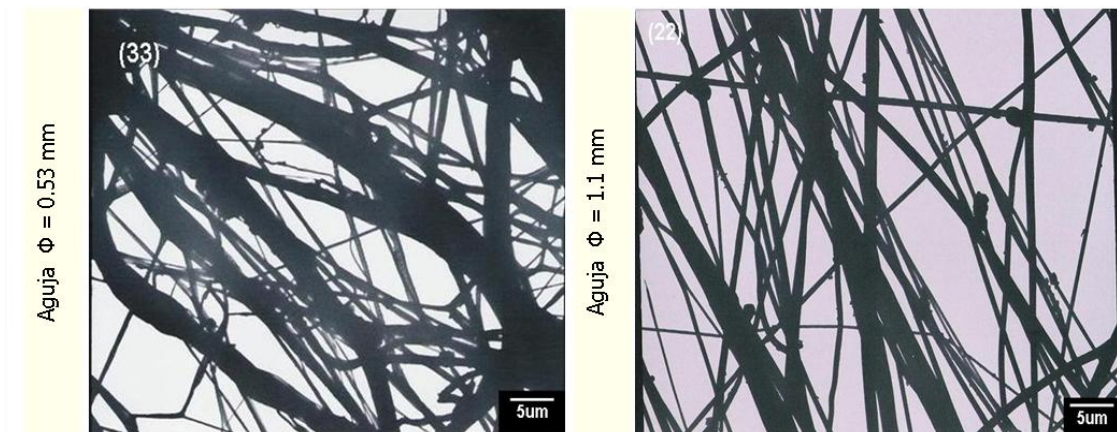


Figura 7a: Imágenes TEM de fibras de Acetato de Zinc /PVA. ($T=25^{\circ}C$, $P=20$ psi., $HR=57\%$).

Estas fibras están ligeramente alineadas, y son prácticamente uniformes. Los diámetros de fibras individuales fueron diferentes, predominando las fibras con diámetros en el orden de 320 y 460 nm para las agujas de 0.53 mm y 1.1 mm respectivamente.

4. Conclusiones

En conclusión, el proceso de electrogirado o giro eléctrico es una técnica fácil y efectiva para producción de fibras de óxidos metálicos como el TiO_2 , entre otros. Nosotros hemos preparado fibras de TiO_2/PVA (1000 ppm, PVA al 10% para varios potenciales aplicados, obteniendo una relación inversa entre el diámetro de la fibra y el potencial eléctrico, correlacionado satisfactoriamente con [2].

Las fibras de Acetato de Zinc/PVA (PVA al 15% tienen una relación directa con el diámetro de la aguja hipodérmica colocada en la jeringa.

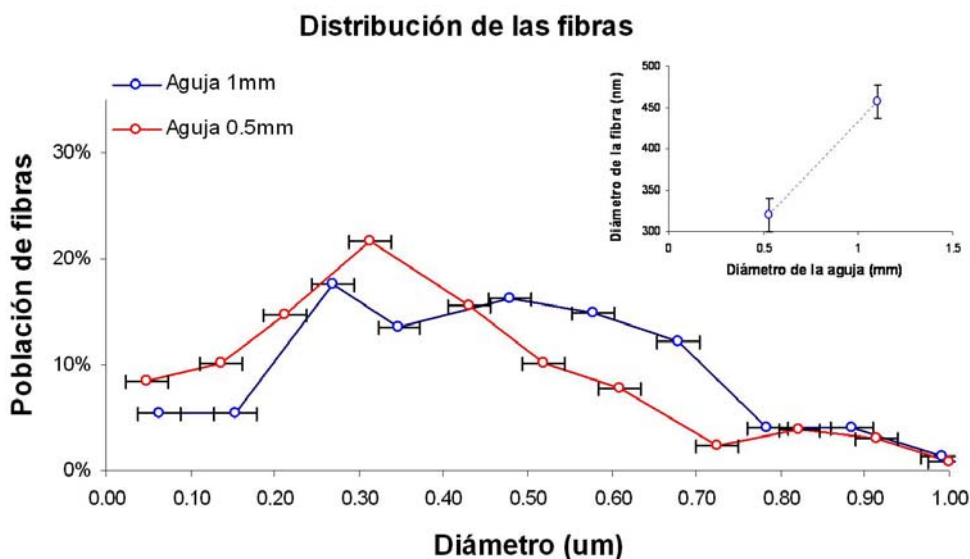


Figura7b: Dependencia del diámetro de las fibras sobre el diámetro de la aguja hipodérmica.

5. Referencias

- [1] Zheng-Ming Huang, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by Electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2003; 63: 2223-2253
- [2] Li Dan, Xia Younan. Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning. *Nanoletters*. 2003; 3: 555-560.
- [3] Brinker CJ, Scherer GW. The physics and chemistry of sol-gel processing. *Sol-Gel Science*. New York : Academic Press; 1990. Chap. 1.
- [4] Kyunghwan Y, Kwangsok K, Xuefen W, Dufei F, Benjamín S.Hsiao, Benjamín Chu. High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. *Polymer*. 2006; 47:2434-2441.
- [5] Madhugiri Sudha, Sun Bo, Smiriotis PG, Ferraris JP, Balkus Jr. KJ. Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004; 69(1-2): 77-83.
- [6] Candal Roberto, Rodríguez Juan, Colón Gerardo, Gelover Silvia, Vigil Elena, Jiménez Antonio, Blesa Miguel A. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea. Madrid: Editorial Ciemat; 2004 Cap7, 189-210.
- [7] Candal Roberto, Bilmes Sara, Blesa Miguel A. Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea. Madrid: Editorial Ciemat; 2004 Cap4, p. 97-122.
- [8] Chapiro A. Polymer irradiation: past, present and future. *Radiation Phys. Chem*. 2002; 63(3-6): 207-209.