

Obtención de fibras poliméricas compósitas para la adsorción de iones fluoruro del agua

Obtaining of polymeric composite fibers for fluoride ions adsorption from water

Carolina Leyva Inzunza^{1,*}, Angel Martínez Hernández¹, Oscar Odio Chacón²

¹ Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Unidad Legaria, Laboratorio Nacional de Ciencia, Tecnología y Gestión Integrada del Agua (LNAGUA), Legaria 694, Irrigación, Miguel Hidalgo, 11500, CDMX, Tel. 5557296000 Ext.67727, *carolina.leyva.inz@gmail.com, eiqi.angel.martinez@gmail.com

²Cátedra CONACYT, Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Unidad Legaria, Legaria 694, Irrigación, Miguel Hidalgo, 11500, CDMX, Tel. 5557296000 Ext.67727, odiochacon@gmail.com

Palabras clave: Fibras poliméricas compósitas; hilado por presión de aire; fluoruro; hidroxiapatita

Keywords: Polymer composite fibers, air-jet spinning, fluoride, hydroxyapatite

INTRODUCCIÓN

La contaminación por flúor de los cuerpos de agua se produce principalmente por la disolución de minerales que contienen flúor y por diversas actividades industriales. Para la adsorción de los iones fluoruro, los materiales poliméricos compósitos han recibido una atención significativa debido a la versátil modificación en sus propiedades físicas y/o químicas debido a la incorporación de un nanomaterial o nanopartículas de adsorción selectiva en relación con la matriz polimérica pura [(Xiao et al., 2012)]. En este sentido, los compuestos de ácido poliláctico (PLA) tienen propiedades mecánicas mejores que el PLA solo, y para mejorar las propiedades mecánicas del PLA así como las propiedades hidrófilas, se pueden asociar o “mezclar” con otros polímeros como el tereftalato de polietileno (PET) o el polietilenglicol (PEG). Asimismo, la incorporación de nanopartículas para actuar como material de refuerzo y material selectivo para la adsorción de especies químicas (Kothapalli et al., 2005) . En esta dirección, las partículas de nanohidroxiapatita (NHAPs) son atractivas como materiales de relleno y adsorbentes que exhiben un alto rendimiento para eliminar el fluoruro del agua (Nie et al., 2012). Este trabajo se centra en la mejora de las propiedades del PLA mediante la mezcla de polímeros de PEG y PET como material matriz, y la integración de nanopartículas de hidroxiapatita para el refuerzo de las fibras poliméricas compósitas finales, obteniéndose a través de la técnica de hilado por presión de aire (Air-Jet Spinning, AJS por sus siglas en Inglés), para adsorción de iones fluoruro presentes en agua.

METODOLOGÍA

Se obtuvieron fibras poliméricas mediante la disolución de PLA y PEG en diclorometano y PET en el ácido trifluoroacético, empleando una agitación de 400-1000 RPM durante 12 h. Con esta solución, se obtuvieron las fibras de polímero MP-400 (composición de PLA (50 % peso), PET (40 % peso) y PEG (10 % peso) mediante un dispositivo AJS a temperatura ambiente con un diámetro de boquilla de 0.2 mm y un presión de 45 psi a temperatura ambiente. Luego, la misma solución se mezcló directamente con el 12% en peso de NHAPs y se utilizó el mismo dispositivo para obtener las fibras compósitas MCB-400. Y finalmente, capas de NHAPs se dispersaron por AJS en MCB-400, usando una temperatura de 60 °C, para obtener las fibras MCB-400.

Las morfologías superficiales de las nanofibras se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JEM-ARM200CF acoplado con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS), los diámetros de las fibras se midieron mediante análisis del software ImageJ. Para los estudios estructurales, los espectros espectroscópicos infrarrojos se registraron directamente utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One FT-IR en el modo de transmisión con 10 barridos a una resolución de 2 cm^{-1} en la región de $300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Las propiedades mecánicas se midieron mediante una máquina de ensayo de materiales Instron modelo 5567 a temperatura ambiente y de acuerdo con los procedimientos de ASTM D-1708-13.

Para el estudio de adsorción se utilizó un sistema discontinuo con 200 mL de una solución de fluoruro de sodio con una concentración de 10 mg/L de fluoruro. El experimento se llevó a cabo en agitación por 24 h. Se tomaron muestras cada hora y el porcentaje de remoción de iones se hizo por el método Potenciométrico de Iones Selectivo para la determinación de flúor. El porcentaje de adsorción ($ads, \%$) y la capacidad de adsorción ($q_e, \text{mg/g}$) se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones:

$$ads, \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (\text{Ec. 1}) \quad q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde C_i y C_f (mg/L) son las concentraciones de equilibrio inicial y final de fluoruro, V (L) es el volumen de solución, m (g) es la masa del adsorbente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Morfología y modificación estructural

El método AJS permitió la formación de fibras altamente interconectadas, y se logró la creación de una estructura cohesiva y robusta en las fibras poliméricas, así como la dispersión de las NHAPs. Con la incorporación de PEG y PET como aditivos se pudo lograr la formación de fibras, donde se observa una estructura en red (**Figura 1a y 1b**), la interconexión de las fibras cambió levemente en su forma y tamaño a medida que las nanopartículas se embebieron en la estructura y se depositaron en la superficie de las fibras (**Figura 1c y 1d**). Los diámetros de obtención de las fibras fueron de $0.541 \pm 0.135\ \mu\text{m}$ a $1.67 \pm 0.832\ \mu\text{m}$, para el control del diámetro de las fibras, es fundamental considerar la concentración adecuada y la viscosidad [18]. Para el estudio de la interacción de los compuestos, se realizaron los experimentos FTIR (no se muestran) donde se obtuvieron las bandas a $1750, 1180$ y 1080 cm^{-1} , que pertenecen al estiramiento de C=O y el C-O-C , mientras que las frecuencias de flexión para $-\text{CH}_3$ asimétrico y $-\text{CH}_3$ simétrico se identificaron en 1454 y 1358 cm^{-1} , respectivamente, y que están presentes en todos los espectros. Se confirmó la integración de PEG a $1454, 1350$ y 1094 cm^{-1} y de PET a $1710, 1408, 1335, 1235$ y 723 cm^{-1} , asentando la incorporación de estos tres compuestos en la estructura de las fibras. Las bandas características de los grupos fosfato de las NHAPs se observaron en 1043 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace $-\text{PO}-$ de la hidroxiapatita. Al aparecer picos de absorción amplios significa que no se forma un nuevo enlace ni se produce una interacción química fuerte dentro de la mezcla y el compuesto.

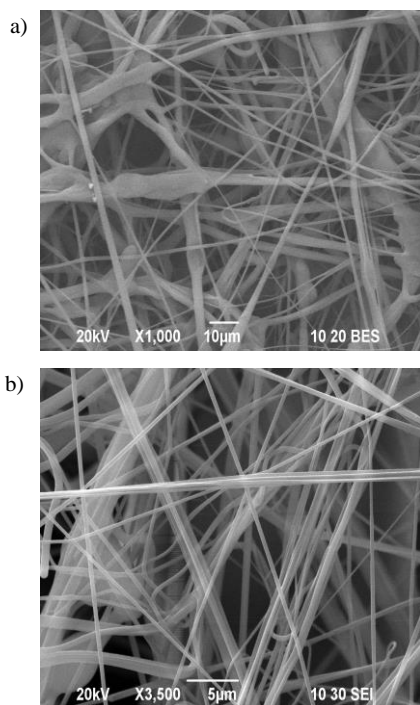


Figura 1. Micrografías de SEM a) PLA y b) fibras poliméricas MP-400

La homogeneidad de las fibras y la interacción interfacial más fuerte entre los nanorrellenos y la matriz de polímero deben tener efecto significativo sobre las propiedades mecánicas, esto se confirmó luego de la adición de NHAPs, la resistencia a la tracción y el módulo de las nanofibras MP-400 aumentaron, así como el alargamiento a la rotura aumentó significativamente, lo que significa que la fragilidad de los polímeros, principalmente PLA, disminuyó ya que el alargamiento a la rotura y la fragilidad son inversamente proporcionales. La **Figura 3** muestra la comparación de esfuerzo-deformación de las fibras finales, donde se observa el efecto de las NHAPs en la matriz polimérica sobre el desempeño de integridad mecánica durante la deformación, la mayor resistencia a la tracción se obtuvo con las fibras MCB-400, esto se atribuye a la reordenación de polímeros y la incorporación de los NHAP en la estructura y en la superficie. También se ha encontrado que el PEG muestra una excelente promesa como agente plastificante para PLA ya que proporciona un aumento significativo en el alargamiento a la ruptura pero una disminución tanto de la resistencia a la tracción como del módulo de tracción, sin embargo, hay una mejora en estos dos parámetros debido a la incorporación de PET y NHAPs.

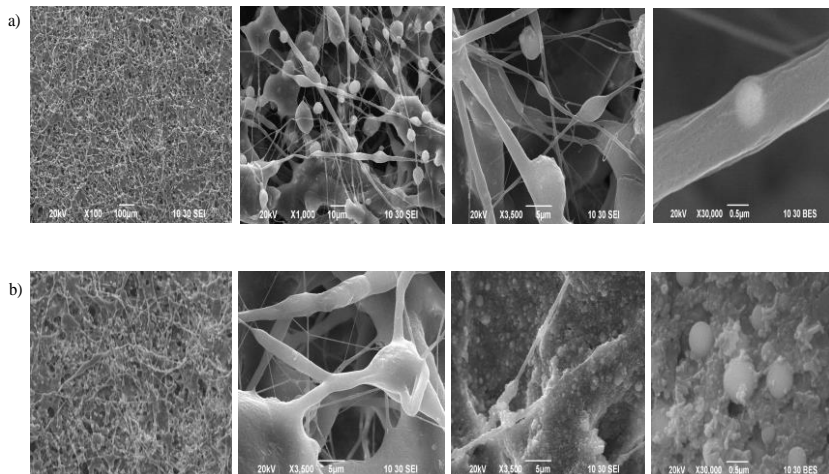


Figura 2. Micrografías de SEM a) fibras MCB-400 y b) fibras MCBD-400

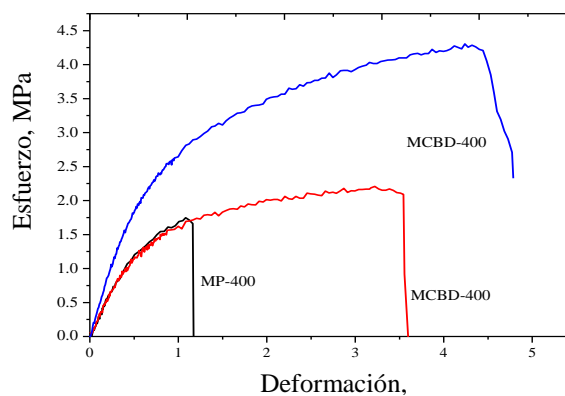


Figura 3. Comparación de las curvas esfuerzo-deformación de las fibras

Adsorción de iones fluoruro

El porcentaje de adsorción y la capacidad de adsorción se ilustran en las **Figuras 4a y 4b**. La máxima adsorción de fluoruro se obtuvo alrededor de las 11 h para todos los materiales; después de eso, la eficiencia permanece constante. Por un lado, las fibras MCB-400 adsorbieron alrededor

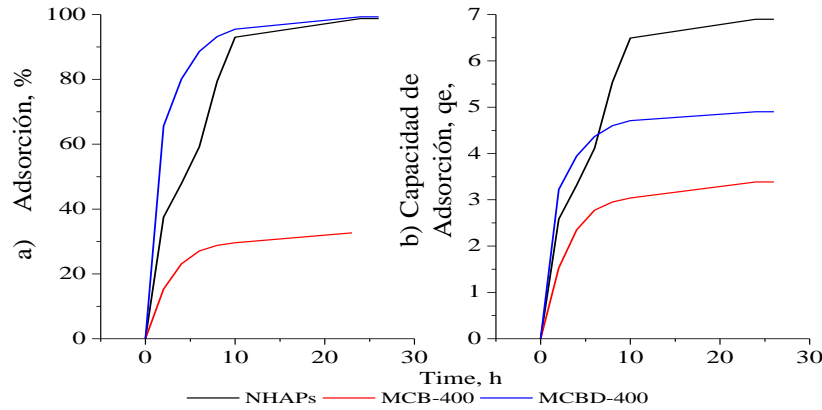


Figura 4. Comparación de la a) Adsorción y la b) Capacidad de adsorción de las fibras respecto a las NHAPs

del 99% de los iones fluoruro presentes en la solución; esto es una ventaja en comparación con las NHAPs que están dispersas en la solución, y que luego deben eliminarse mediante diferentes pasos como centrifugación y filtración, en cambio las fibras compósitas son fáciles de manipular, aunque éstas tengan una menor capacidad de adsorción que las NHAPs solas. Por otro lado, el MCB-400 solo eliminó alrededor del 30% de los iones fluoruro, lo que confirma que hay más interacción disponible del grupo OH de las NHAPs que se encuentran en la superficie de las fibras MCB-400 con respecto a las NHAPs que se encuentran en la estructura.

CONCLUSIONES

Con el método AJS se logró obtener fibras compósitas poliméricas altamente interconectadas, esto representa una técnica fácil y de bajo costo, en comparación con otras como el electrohilado y permite la incorporación de diferentes polímeros al mismo tiempo. Las propiedades del PLA se modificaron mediante la mezcla de PEG y PET y la integración de las NHAPs, que también aportaron propiedades de adsorción para los iones de fluoruro debido los grupos hidroxilo superficiales de éstas. Finalmente, la inmovilización de partículas adsorbentes en estructuras poliméricas parece ser ventajosa ya sea para evitar la liberación de materiales no deseados en el agua y para permitir la recuperación, reciclado y reutilización de los materiales adsorbentes.

BIBLIOGRAFÍA

Kothapalli, C. R., Shaw, M. T., & Wei, M. (2005). Biodegradable HA-PLA 3-D porous scaffolds: Effect of nano-sized filler content on scaffold properties. *Acta Biomaterialia*, 1(6), 653–662. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.06.005>

Nie, Y., Hu, C., & Kong, C. (2012). Enhanced fluoride adsorption using Al (III) modified calcium hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, 233–234, 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.020>

Xiao, L., Wang, B., Yang, G., & Gauthier, M. (2012). Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. In *Biomedical Science, Engineering and Technology*. InTech. <https://doi.org/10.5772/23927>