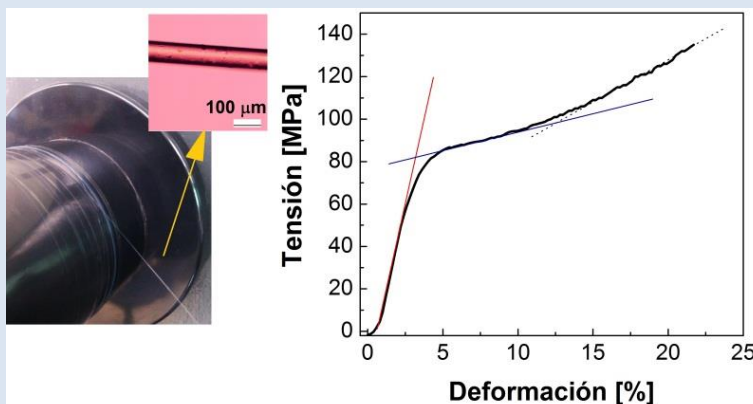


OBTENCIÓN DE FIBRAS DE ALGINATO MEDIANTE HILADO POR COAGULACIÓN CON SULFATOS DE METALES MULTIVALENTES

Borja Fernández-d'Arlas^{1,†}, Cristian Castro^{2,y}, Arantxa Eceiza^{1,}*

1: Grupo "Materiales+Tecnologías" (GMT), Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Politécnica. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Pza. Europa 1, 20018 Donostia-San Sebastián, España. 2: Departamento de Química, Universidad de Tarapacá (UTA), Avenida General Velásquez 1775 Arica, Chile.

*e-mail: †borja.fernandezdarlas@ehu.es; bortx_bidegain@hotmail.com; *arantxa.eceiza@ehu.es; ycicastror@uta.cl



RESUMEN

Se ha preparado mediante hilado fibras de alginato a partir de la coagulación de una disolución de alginato empleando como baños precipitantes soluciones de sulfatos de metales divalentes. Se ha estudiado el impacto de la naturaleza del catión, de la concentración de ZnSO_4 en la capacidad coagulante, y capacidad de hilado, así como en la morfología de la fibra y sus propiedades mecánicas. Se ha estudiado también el ratio de post-estirado en las propiedades finales. Las fibras se han caracterizado mediante microscopía óptica, espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, difracción de rayos X y mediante ensayos mecánicos de tracción uniaxial.

Palabras Claves: Alginato, fibras, hilado por coagulación, propiedades mecánicas

ALGINATE FIBERS OBTAINED BY COAGULATION SPINNING WITH MULTIVALENT METAL SULPHATES

ABSTRACT

Alginate fibers have been prepared through the coagulation-spinning method using different multivalent metal sulfate salts as coagulating agents. The impact of the nature of the cation, ZnSO_4 concentration on the coagulating capacity, as well as on resulting fibers morphology and mechanical properties has been studied. The impact of the drawing ratio on the mechanical properties of the fibers has also been studied. The fibers have been analyzed by optical microscopy, Fourier transformed infrared spectroscopy, X-ray diffraction and mechanically through uniaxial stretching.

Keywords: Alginate, fibers, coagulation-spinning, mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los alginatos son una familia de polisacáridos sintetizados principalmente por algunas especies de algas y bacterias con creciente interés industrial [1]. Las fibras de alginato pueden ser empleadas en apósitos para heridas o como suturas para asistir cirugías de trasplante, mallas quirúrgicas o sistemas de administración controlada de fármacos, debido al carácter bioabsorbible del polímero alginato [2,3]. Por otro lado disoluciones de alginato de sodio han sido estudiadas como posibles agentes de extracción de coloides cargados positivamente tales como hidróxidos de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) [4], para la eliminación de cationes como el Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} [5], como agente floculante en el tratamiento de aguas [6,7], como aditivos alimentarios [8] y ahora también en las esferificaciones, normal o inversa, y en encapsulaciones culinarias desarrolladas en el restaurante El Bulli [9].

Los alginatos son una familia de polisacáridos copolímeros lineales del ácido D-manurónico (M) unidos por enlaces $1\beta \rightarrow 4$, y su epímero (C5) el ácido L-glucorónico (G), que está enlazado mediante enlaces $1\alpha \rightarrow 4$. Las diadas MG y GM se encuentran unidas por enlaces $1\beta \rightarrow 4$ y $1\alpha \rightarrow 4$, respectivamente. Los alginatos se componen de bloques ricos en M y G alternados por bloques que contienen ambos monómeros MG (Figura 1a) [10]. La proporción entre M y G varía entre las distintas especies de algas de donde se extrae y determina algunas de las propiedades de los alginatos. La proporción entre monómeros y secuencias MM, GG, MG/GM o incluso de triadas GGG, MGG o MGM (y por lo tanto la tendencia a formar bloques y su grado de polimerización medio) puede determinarse mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN [11]. Una propiedad dependiente del ratio M/G es la capacidad de gelificar con cationes divalentes como el Ca^{2+} [12]. Es aceptado que los cationes divalentes como el calcio se unen, mediante coordinación con los oxígenos, a los epímeros $^1\text{C}_4$ de las fracciones GG (Figura 1b,c), por lo que bajo las mismas condiciones de procesamiento a mayor contenido de GG mayor será la resistencia del gel [12]. En su estado natural los alginatos se encuentran formando geles con Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} [13]. Industrialmente, tras la extracción, lavado, y conversión a ácido alginico, éste se neutraliza a alginato de sodio [1].

En la mayoría de los trabajos revisados en relación con la formación de fibras de alginato, el calcio es el catión divalente empleado para la coagulación debido, principalmente a su disponibilidad, su precio y su baja toxicidad [12]. El modelo considerado para explicar la gelificación inducida por el catión calcio es el conocido como modelo de caja de huevos [14] en el que cuatro unidades de G interaccionan con un catión Ca^{2+} de la manera ilustrada en la Figura 1c. Aunque existen discrepancias [15] sobre la configuración exacta de las cadenas poliméricas en relación al calcio, se ha confirmado que el ratio entre unidades G y el Ca^{2+} es de aproximadamente 4:1 [16] convirtiendo este modelo en útil para explicar el proceso. También se conoce que mientras el zinc (Zn^{2+}), el bario (Ba^{2+}) y el estroncio (Sr^{2+}) producen la gelación del alginato el magnesio (Mg^{2+}) no da lugar a una coagulación óptima [11].

Mientras en otros trabajos se han estudiado la morfología y propiedades mecánicas de fibras de alginato coaguladas con iones Ca^{2+} en distintas condiciones [12,17,18], a conocimiento de los autores, no se ha realizado un estudio comparativo del impacto de la naturaleza de los cationes multivalentes empleados en la morfología y propiedades mecánicas de las fibras resultantes. En este trabajo se ha estudiado la capacidad de formación de fibras de disoluciones de alginato sódico en disoluciones coagulantes formadas por NiSO_4 , ZnSO_4 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y se han caracterizado morfológicamente y mecánicamente las fibras resultantes. Las diferencias observadas se relacionan a la distinta capacidad de los cationes Ni^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} de coordinarse con los grupos éter, hidroxilo y carboxi de unidades GG del alginato. Las fibras han sido caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, calorimetría diferencial de barrido, microscopia óptica y ensayos de tracción uniaxial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Obtención de fibras de alginato

El fluido para el hilado (“dope”) se ha preparado disolviendo a temperatura ambiente el alginato sódico (Sigma-Aldrich) al 6 %masa en agua desionizada. Esta disolución se ha cargado en una jeringuilla dispuesta verticalmente y con abertura superior para inyectar nitrógeno gas a la presión de 1070 ± 5 mbar, controlado mediante un manómetro

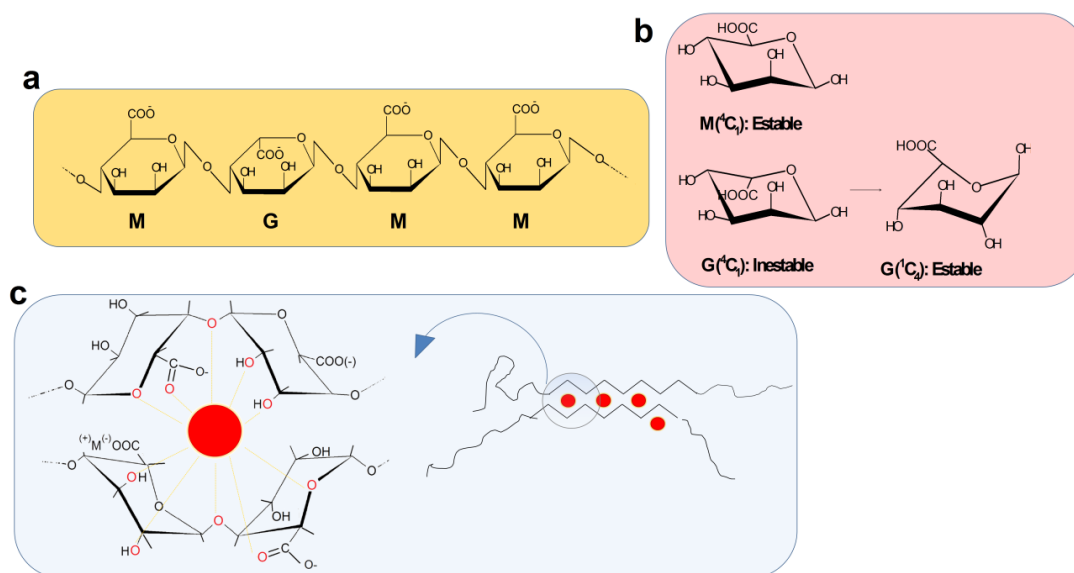


Figura 1. (a) Estructura de un segmento de cadena de alginato (MGMM), (b) estructura de los epímeros más estables de cada monómero y (c) modelo de caja de huevos de interacción entre unidades GG y un cation metálico (rojo).

digital (Vacuubrand DVR2), propulsando la solución que se ha dirigido a través de un tubo de nailon ($\phi = 2$ mm) y finalmente a través de un cabezal de micro-pipeteado sumergido en el baño, cuyo diámetro pasa de 2 mm hasta 450 μ m en 49 mm (Figura 2c), hasta el baño coagulante (Figura 2a-c). Los baños coagulantes se han preparado disolviendo a temperatura ambiente y con agitación NiSO_4 , ZnSO_4 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Daesder, Barcelona, España) en agua desionizada. Como baño coagulante se han empleado distintas concentraciones (2, 3, 4 y 5 %masa) de sales pero siempre un volumen total de 1,5 L. El pH de las disoluciones se ha caracterizado con tiras indicadoras (Panreac 0-14, 524164.1826).

Tras la coagulación a lo largo de en torno a 10 cm en el baño (Figura 2c) las fibras han sido guiadas a través de un sistema de hilado casero formado por dos rodillos hechos girar en sentido opuesto. Los rodillos han sido operados por dos motores engranados (Bitron, 24 V DC 12W, ref. 94527) de corriente continua alimentados con dos fuentes de alimentación independientes (HQ-Power 0-15V DC/3A), facilitando el control de su velocidad por separado y así el ratio de estirado de la fibra. El rodillo 1 ha sido alimentado constantemente a 3,5 V mientras que el rodillo dos ha sido alimentado a distintos potenciales (5,0; 6,0 y 6,5 V). Siendo la

velocidad de rotación de los rodillos aproximadamente proporcional al voltaje empleado el ratio de estirado será proporcional al ratio entre voltajes empleados en cada rotor, $\approx V_2/V_1$ (1,4; 1,7 y 1,8). Las fibras han sido recogidas en el rodillo 2 (Figura 2d). Las características de formación de cada una de las fibras obtenidas se recogen en la Tabla 1.

2.2 - Caracterización

2.2.1 Microscopía óptica

Las fibras se han caracterizado mediante luz transmitida, entre polarizadores cruzados y mediante epifluorescencia. El microscopio empleado ha sido un Nikon Eclipse 80i (Japon). Mediante las imágenes adquiridas se ha determinado el diámetro de las fibras empleando el programa NIS-Elements D. Las imágenes han sido adquiridas mediante una cámara Nikon DS-Fi1. Las imágenes de fluorescencia se han tomado exitando las muestras con una lámpara de mercurio de alta presión Nikon C-SHG1 y se han analizado empleando un filtro de FITC de excitación a 482-535 nm y emisión a 536-540. Es por ello que las fibras con Rodamina no han sido analizadas en su máximo de emisión y las imágenes aparecen de color verde.

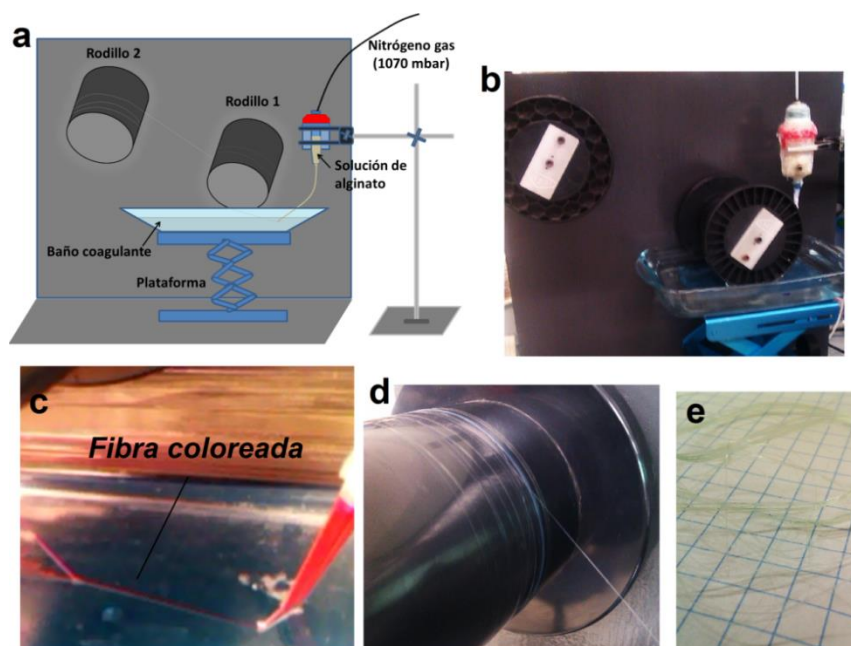


Figura 2. Hilado de fibras de alginato. a) Esquema del montaje empleado para la coagulación e hilado de fibras de alginato. b) Fotografía del montaje. c) Coagulación de una solución de alginato a 6 %masa con 6 %masa de rodamina B en un baño con 4 %masa de ZnSO_4 . d) Recogida de fibras de alginato en el segundo rodillo. e) Fibras coaguladas con NiSO_4 en las que se aprecia el color verdoso proporcionado por el catión Ni^{2+} .

2.2.2 Espectroscopia infrarroja

Las fibras se han caracterizado mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR-Nexus) utilizando un dispositivo de reflectancia atenuada (ATR, Golden Gate), promediando un total de 20 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} en el rango del infrarrojo medio desde 4000 a 400 cm^{-1} . Para obtener un buen espectro se ha colocado un manojito de fibras sobre la apertura del detector, que se ha aprisionado con el cabezal hasta lograr una buena relación señal/ruido.

2.2.3 Difracción de rayos-X.

Los ensayos de difracción de rayos-X de bajo ángulo se han llevado a cabo en la Línea de Luz de Difracción No Cristalina (BL11-NCD) del Síntrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallès, Barcelona, España). Se ha empleado una distancia muestra-detector de $\sim 6\text{ m}$ y una longitud de onda de $1,0\text{ Å}$. El detector de 2D empleado ha sido ADSC (Quantum 210r CCD) con un número total de píxeles de 4096×4096 y una capacidad de muestreo de 1 marco/segundo.

2.2.4 Ensayos de tracción uniaxial

Los ensayos de tracción uniaxial se han llevado a cabo en un equipo para pequeñas muestras MiniMat 2000 (Rhemetric Scientific) empleando un célula de carga de 20 N , una velocidad de cruceta de $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ y una distancia inicial entre mordazas de $8,0\text{ mm}$. Antes de ser ensayadas las fibras han sido secadas a temperatura ambiente durante un mínimo de 6 días. Los ensayos han sido llevados a cabo en un rango de temperaturas y humedad relativa de $25\text{--}27\text{ °C}$ y $55\text{--}70\%$, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Coagulación, hilado y morfología de las fibras

Se ha observado cualitativamente para soluciones con la misma concentración de las sales (%masa) que el impacto en la celeridad de la coagulación sigue el orden $\text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Se ha apreciado que mientras que la velocidad de coagulación de las sales de cinc y de níquel es adecuada a una concentración de sal del 2 %masa, obteniéndose fibras homogéneas en un proceso quasi-continuo, con la sal de Al^{3+} se obtenían fibras más serpenteantes y que en algunos casos se cortaban,

Tabla 1. Características del baño coagulante y del ratio de estirado de cada fibra.

<i>Fibra</i>	<i>Sal coagulante</i>	<i>[Sal] (%masa)</i>	<i>V₁ (V)</i>	<i>V₂ (V)</i>	<i>V₂/V₁</i>
1	ZnSO ₄	2	3,5	5,0	1,4
2		2	3,5	6,0	1,7
3		4	3,5	6,0	1,7
4		4	3,5	6,5	1,8
5		4	3,5	5,0	1,4
6		3	3,5	6,0	1,7
7		5	3,5	6,0	1,7
8	Al ₂ (SO ₄) ₃	4	3,5	6,0	1,7
9		2	3,5	6,0	1,7
10	NiSO ₄	2	3,5	6,0	1,7

debido a fenómenos de concentración de tensiones, impidiéndose la continuidad del proceso de hilado. En el caso del níquel, además se ha apreciado su inclusión dentro de la fibra de alginato debido a la coloración impartida por el ión Ni²⁺ (Figura 2e). Este fenómeno observado puede estar relacionada con la tendencia descrita por Haug y Smidsrød en la que la concentración catiónica necesaria para la coagulación de alginato sódico sigue el orden: Ba < Pb < Cu < Sr < Cd < Ca < Zn < Ni < Co < Mn, Fe < Mg [19].

La morfología de las fibras ha sido estudiada por microscopía óptica y algunas de las imágenes obtenidas se recogen en la Figura 3. Como se puede observar en las Figuras 3a,d y 3b,e de las fibras obtenidas en baños de Ni²⁺ y Zn²⁺ respectivamente, presentan mayor uniformidad, en comparación con las fibras obtenidas en Al³⁺ que son serpenteantes (Figura 3c) presentando incluso pliegues (Figura 3f) debido al apilamiento del material atribuible a una cinética de coagulación demasiado rápida para las condiciones de trabajo empleadas. La Figura 3g muestra una imagen de una fibra Alg-Ni²⁺ observada entre polarizadores cruzados, apreciándose una mayor birrefringencia en la superficie de la fibra, atribuible a una mayor tensión en esta región durante el proceso de hilado y una mayor orientación molecular. Las Figuras 3h y 3i muestran una imagen de una fibra Alg-Zn²⁺ en cuyo seno se ha encapsulado la rodamina-B, un colorante fluorescente, demostrando de esta manera el potencial de este tipo de procesado en la obtención de fibras de alginato con distinta funcionalidad proporcionada por otros aditivos moleculares.

La orientación molecular de las fibras ha sido determinada mediante difracción de rayos X de bajo

ángulo. Las Figura 4a y 4b muestran los difractogramas bidimensionales de la muestra pulverulenta del material de partida y de un ramillete de fibras coagulados en Zn²⁺, cuya orientación es horizontal. La presencia de un anillo de difracción en bajo ángulo suele atribuirse a la presencia de dominios separados por distancias del orden de 10-100 nm [20,21]. Esta estructura puede venir dada por la naturaleza en bloque del copolímero de alginato en la que algunos de sus bloques forman dominios de distinta densidad electrónica. Espectros típicos de difracción de bajo ángulo presentan abombamiento perpendicular al estirado cuando las regiones amorfas se orientan paralelamente a la dirección de la carga [21] por lo que el patrón de difracción mostrado en la Figura 4b podría deberse a una orientación de cadenas amorfas en dirección axial de la fibra (horizontal). Cabe mencionar que simultáneamente se han obtenido difractogramas de alto ángulo para ambas muestras pero no se han detectado líneas de difracción, lo cual sugiere un carácter muy amorfo tanto del material de partida como de las fibras.

3.2 Interacción alginato-metal

Los espectros infrarrojo de grupos funcionales concretos son susceptibles a desplazamientos químicos debidos a entornos químicos distintos. De esta manera se han podido caracterizar separaciones de fases de poliuretanos siguiendo la asociación por puentes de hidrógeno de los grupos carbonilo (1690-1730 cm⁻¹) [20,22], o las interacciones del quitosano con otros polímeros como el polivinil alcohol [23] o el poli (4-sulfonato de sodio) estireno [24]. En este último trabajo citado los desplazamientos químicos observados se han atribuidos a la interacción iónica entre distintas proporciones de grupos sulfonato

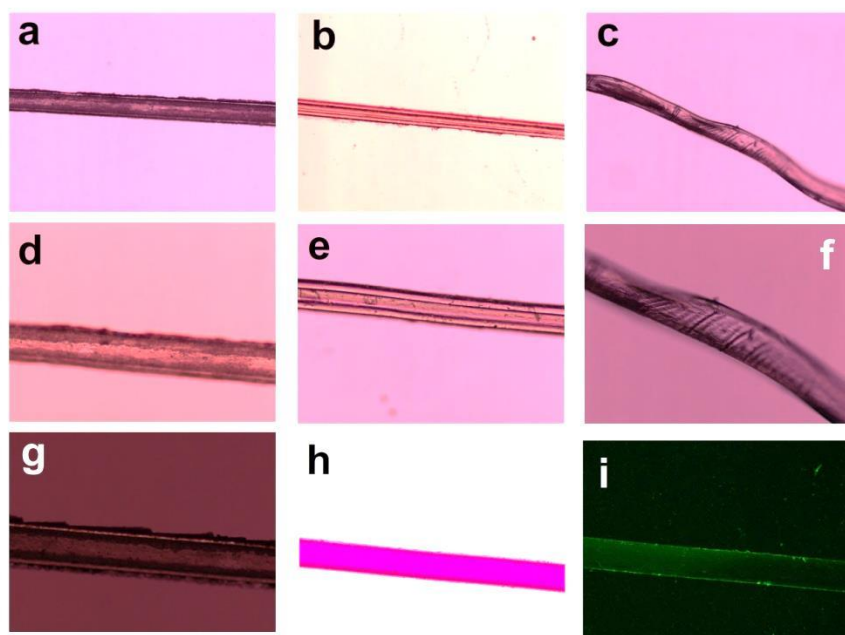


Figura 3. Microscopía óptica. Imágenes de x5 de fibras de alginato coaguladas en 2% masa de a) NiSO_4 ; b) ZnSO_4 y c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Imágenes de x10 de fibras de alginato coaguladas en 2% masa de d) NiSO_4 ; e) ZnSO_4 y f) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Imágenes de x10 g) fibra coagulada con 2% NiSO_4 adquirida con polarizadores cruzados; h) una fibra de alginato cargada con rodamina B coagulada con 2% masa de ZnSO_4 tomada mediante transmisión y i) mediante epifluorescencia.

($-\text{SO}_3^-$) y grupos amino ($-\text{NH}_3^+$) del quitosano, que sustituyen el Na^+ del polisulfonato nativo. Es de esperar que de igual manera en el presente caso las bandas asociadas a grupos funcionales oxigenados, partícipes en la coordinación con el catión metálico en la coagulación, se vean desplazadas en función del entorno químico. En la Figura 5 se muestran los espectros de IR de la muestra de alginato sódico nativo junto con los espectros de las fibras obtenidas mediante coagulación en baños con 2 % masa de NiSO_4 , ZnSO_4 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Puede observarse a simple vista que todos presentan las mismas bandas características. Para el alginato nativo estas bandas se pueden asociar a la vibración de tensión O-H (3250 cm^{-1}), vibración de tensión asimétrica del COO^- (1593 cm^{-1}), ajustándose al valor reportado en literatura para el alginato de sodio [25], vibración simétrica del COO^- (1404 cm^{-1}) [26] y la banda de tensión C-O-C y plegamiento O-H ($960\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$). Las frecuencias del máximo de las bandas características de los materiales analizados se recogen en la Tabla 2.

La interacción carboxilato-metal ha sido estudiada por Nakamoto [27] y más recientemente las interacciones metal-alginato han sido estudiadas por distintos investigadores mediante espectroscopia

infrarroja [28,29]. Las distintas maneras de asociación metal-carboxilato se representan en la Figura 6 [30]. La estructura (I) representa la asociación iónica sin formación de complejo; (II) representa la formación de una coordinación monodentada; (III) la formación de un quelato coordinado bidentado y (IV) la formación de un puente coordinado bidentado. Palacios et al. han determinado que los espectros infrarrojo de las estructuras (I, III y IV) presentan ciertas similitudes pero difieren respecto a los de estructuras de tipo (II) [30]. La frecuencia de las bandas $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ son sensibles al tipo de asociación metal-carboxilato, al tipo de metal y al entorno químico y pueden ser empleadas para estimar la naturaleza de la complejación [27-30]. Así por ejemplo el desplazamiento a altas frecuencias de la banda $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y el desplazamiento a bajas frecuencias de $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ suele ser indicativo de formación de complejos monodentados del tipo (II), debido a la inequidad de los carbonilos formados tras la complejación respecto a los de partida, de tipo (I) [31]. También se ha sugerido que $\Delta\nu$ es generalmente menor para complejos quelados (III) que para complejos puente (IV) bajo la premisa de que el ángulo O-C-O sería mejor en los quelatos

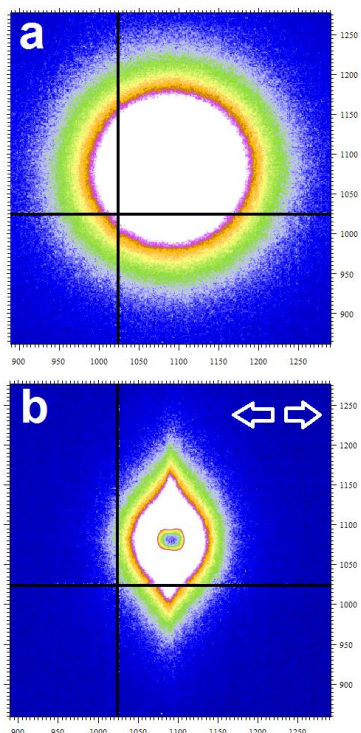


Figura 4. Difracción de rayos X de bajo ángulo de a) polvos de alginato nativo y b) de fibras de alginato coaguladas con 2% de ZnSO_4 (La orientación de las fibras es horizontal).

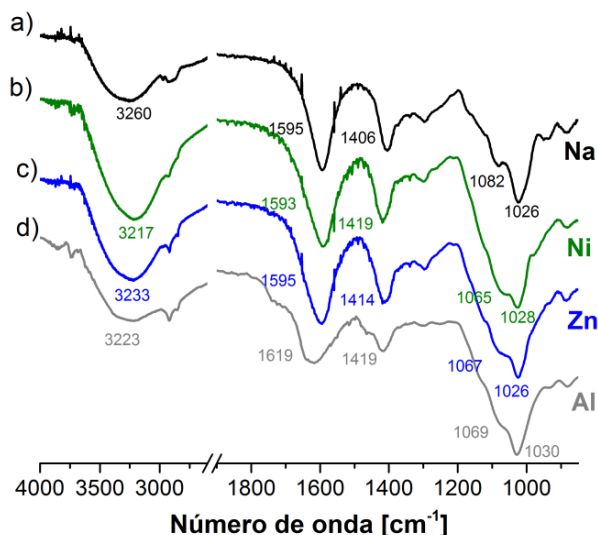


Figura 5. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier de a) alginato de sodio nativo y de fibras obtenidas tras la coagulación en soluciones de 2 %masa de b) NiSO_4 ; c) ZnSO_4 y d) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con $R_2 = 6,0$ V.

menor en los quelatos que en los complejos puente [32]. De manera generalizada, la diferencias entre las posiciones de las bandas $\Delta\nu = \nu(\text{COO})_{\text{asim}} - \nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ puede ser indicativa de la estructura dada por un par metal-carboxilato [27-30]. De manera generalizada, de acuerdo con Nakamoto se considera que en comparación con la sal sódica:

$$(a) \Delta\nu_{\text{complejo}} \ll \Delta\nu_{\text{Na}}$$

el complejo formado es de carácter quelante bidentado,

$$(b) \Delta\nu_{\text{complejo}} \approx \Delta\nu_{\text{Na}}$$

El complejo formado es bidentado puente, y

$$(c) \Delta\nu_{\text{complejo}} \gg \Delta\nu_{\text{Na}}$$

El complejo es de carácter monodentado.

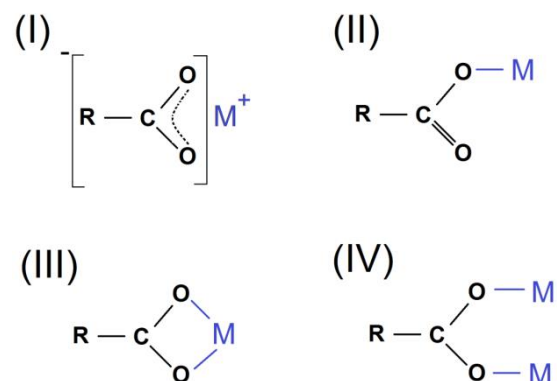


Figura 6. Resumen de los posibles ligandos de los carboxilatos. (I) Interacción iónica no coordinada, (II) coordinación monodentada, (III) quelato coordinado bidentado y (IV) puente coordinato bidentado.

Los valores de $\Delta\nu$ del Alg-Na^+ (189 cm^{-1}) y de las fibras Alg-Ni^{2+} (174 cm^{-1}) y Alg-Zn^{2+} (181 cm^{-1}) se corresponden muy bien con los valores reportados por otros autores de 192,0; 173,8 y 181,5, respectivamente [29]. En el caso presente Alg-Al^{3+} es la fibra que presenta un menor $\Delta\nu$, desplazándose las frecuencias $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ hacia valores mayores y con $\Delta\nu_{\text{complejo}} \gg \Delta\nu_{\text{Na}}$. En el espectro IR de la fibra Alg-Al^{3+} también se aprecia un hombro a 1725 cm^{-1} lo cual puede asociarse a la vibración asimétrica del grupo ácido [28,29]. La formación del ácido algínico podría estar promovida

Tabla 2. Frecuencias de los máximos de absorción de las bandas observadas en el IR para los distintos sistemas.

Asignación	Alg-Na ⁽⁺⁾ [cm ⁻¹]	Alg-Ni ⁽²⁺⁾ [cm ⁻¹]	Alg-Zn ⁽²⁺⁾ [cm ⁻¹]	Alg-Al ⁽³⁺⁾ [cm ⁻¹]
$\nu(\text{OH})$	3260	3217	3233	3223
$\nu(\text{CH})_{\text{anómero-}\alpha}$	2926	2920	2916	2922
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$	-	-	-	1725
$\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$	1595	1593	1595	1619
$\nu(\text{COO})_{\text{sim.}}$	1406	1419	1414	1419
	$\Delta\nu = 189 \text{ cm}^{-1}$		$\Delta\nu = 181 \text{ cm}^{-1}$	
$\delta(\text{CCH}) + \delta(\text{COH})$	1296	1297	1295	1298
$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CCC})$	1082	1065	1067	1069
$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CC})$	1026	1028	1026	1030

por el descenso del pH observado en el baño coagulante de la sal $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hasta $\text{pH} = 2-3$, debido al carácter ácido del catión Al^{3+} con tendencia a hidroxilarse liberando protones al medio. El ácido algínico presenta un pK_a que oscila, según la proporción de monómeros, normalmente entre 1-4, por debajo del comienzo de la protonación de los carboxilatos [33,34]. Es por ello que posiblemente las condiciones de pH proporcionadas por la hidroxilación del Al^{3+} sean favorables a una protonación parcial de los carboxilatos a grupos ácido. La combinación de ambos fenómenos sugiere la formación de un ligando monodentado del alginato con el Al^{3+} el cual a su vez puede presentarse parcialmente hidroxilado.

3.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las fibras han sido determinadas mediante ensayos de tracción uniaxial. Las curvas de tensión-deformación para las fibras analizadas se muestran en la Figura 7. Como ha sido observado en cómputo medio y a excepción de la fibra Alg-Al³⁺ las fibras rompen con una fuerza de $\leq 0,5 \text{ N}$ y con unas deformaciones comprendidas entre 10-25 %. Las curvas mostradas en la Figura 7 corresponden a distintos ensayos del mismo sistema. Como puede observarse para algunos casos (Fibra 2 y Fibra 9) solo se han podido ensayar dos especímenes. Entre la mayoría de los sistemas ensayados existe cierta dispersión de datos asociada a la inhomogeneidad de fibras así como a ligeras variaciones en sus propiedades como podrían ser fenómenos de concentración de tensiones generados durante el procesado y estirado de las fibras, bien

entre el orificio de coagulación y el rodillo 1 o bien entre este último y el rodillo 2. Los diámetros de las fibras (o anchura y espesor de las cintas) han sido determinados mediante microscopia óptica y empleados para la estimación de las curvas tensión-deformación que se muestran en la Figura 8. En esta figura se incluyen también los valores medios de tensión y deformación a rotura y su correspondiente desviación estándar. Se puede observar que para la mayoría de los casos, a excepción de las fibras Alg-Al³⁺ que resultaron ser muy frágiles, la rotura ocurría en un intervalo comprendido entre los 50 y 150 MPa lo cual supone un material con resistencias superiores a materiales sin orientar como el polipropileno (28-41 MPa), poliestireno (22-55 MPa), policloruro de vinilo (34-62 MPa), o copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (38 MPa) [35,36]. Las propiedades mecánicas medias han sido recogidas en la Tabla 3. Se observa que en la mayoría de los casos, a excepción de las fibras Alg-Al³⁺ (Fibra 9) los módulos elásticos medios son superiores a 1 GPa, con algunos especímenes superando los 2-3 GPa. Estos valores son superiores los de muchos termoplásticos como por ejemplo poliuretanos (0,02 GPa sin orientar, 0,1 GPa orientado) [20], polietilenos de baja (0,1-0,3 GPa) y alta densidad (0,4-1,2 GPa) y polipropileno (1,1-1,5 GPa) sin orientar, Politetrafluor-etileno (0,4-0,5 GPa), del orden de la celulosa regenerada tipo rayón o celofán (1,4-1,7 GPa) y ligeramente inferior a materiales como el nailon (2,8-3,4 GPa), el polietileno tereftalato (2,8-4,1 GPa), sulfuro de polifenileno (3,8 GPa) o la seda ampulácea mayor de algunas arañas (3-7 GPa) [25,37,38]. Las

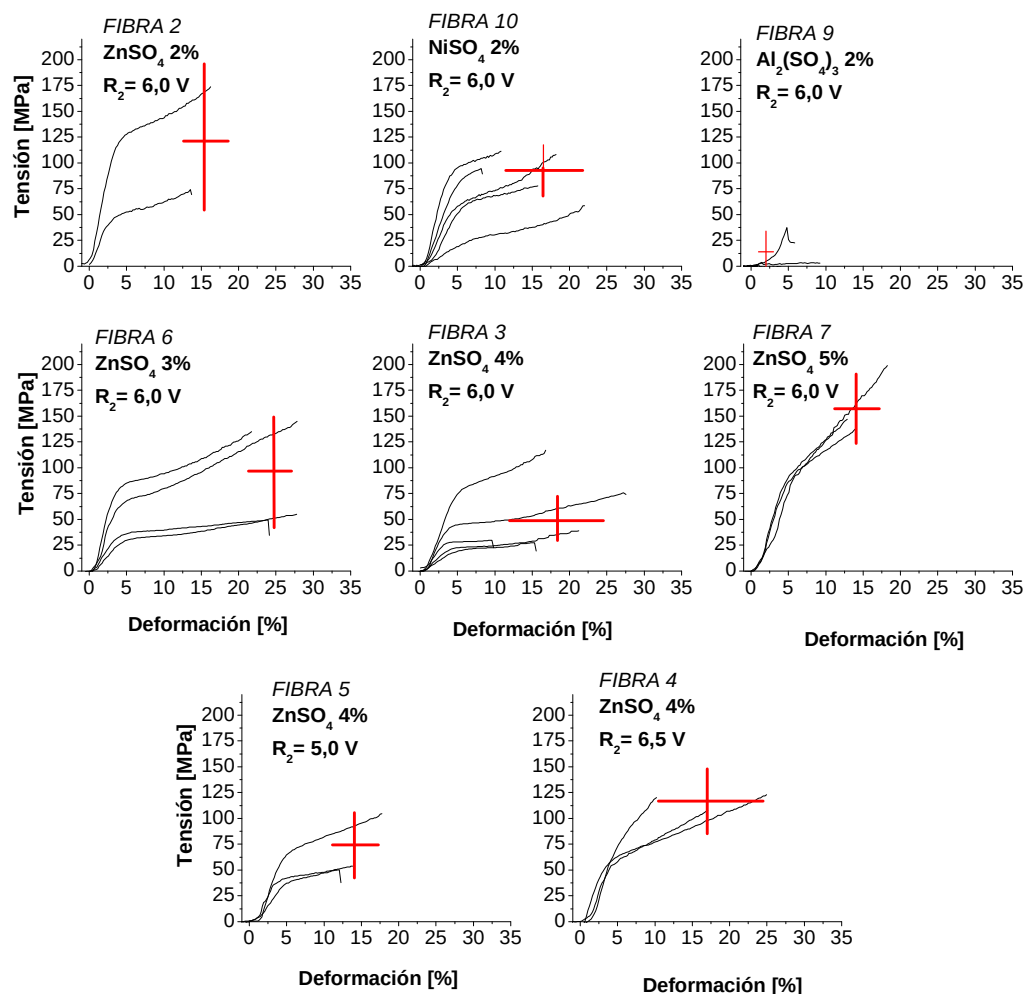


Figura 7. Curvas Tensión-deformación de las fibras obtenidas mediante coagulación en distintas condiciones. Las cruces rojas indican los valores promedios y de desviación estándar de tensión y deformación a rotura de cada sistema.

propiedades mecánicas obtenidas en este trabajo son comparables a algunas de las obtenidas por Deanne et al. empleando 5 %masa de BaCl_2 como agente coagulante [39]. En comparativa con otras fibras naturales tales como el Algodón, Lino, Sisal o Yute [40,41], compuestas de alta proporción de celulosa, el módulo elástico de las fibras de alginato es de entorno a un orden de magnitud inferior ($\sim 1\text{GPa}$ vs 10 GPa) mientras que su deformabilidad es aproximadamente un orden de magnitud superior ($\sim 20\%$ vs $1\text{-}5\%$).

En cuanto al resto de propiedades mecánicas cabría destacar el carácter plástico observado en los ensayos de tensión-deformación (Figura 9), con 3 regiones diferenciadas (I) región elástica, (II) región plástica tras la fluencia y (III) región de

rigidificación inducida por procesos de orientación macromolecular tales como cristalización inducida por deformación. Como combinación de la resistencia y deformabilidad presentadas, como puede observarse en la Tabla 2, las fibras poseen tenacidades, T , superiores en algunos casos a $10\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Cabría mencionar que en comparación con otros materiales poliméricos como el nailon ($80\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$), el kevlar ($50\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) o las fibras de carbono ($25\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) el carácter de estas fibras de alginato es relativamente frágil, y muy frágil en comparación con la seda de araña ($100\text{-}300\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) [42] o los poliuretanos ($70\text{-}400\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$, dependiendo de la composición y procesado) [20,22], aunque aun así superior a materiales como el acero ($6\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) [42].

Tabla 3. Resumen de las propiedades mecánicas de las fibras obtenidas en las distintas condiciones.

Fibra	Fluencia				Rotura		
	E (GPa)	σ_f (MPa)	ε (%)	R (MJ·m ⁻³)	σ_{max} (MPa)	ε (%)	T (MJ·m ⁻³)
2	2,9 ± 1,3	85 ± 55	4 ± 1	2 ± 1	123 ± 70	15 ± 2	14 ± 9
3	1,2 ± 0,7	38 ± 23	5 ± 1	1 ± 1	43 ± 22	18 ± 7	6 ± 5
4	2,4 ± 0,2	62 ± 6	4 ± 1	1 ± 1	117 ± 8	17 ± 7	13 ± 7
5	1,6 ± 0,7	48 ± 15	5 ± 1	1 ± 1	70 ± 30	14 ± 3	7 ± 4
6	1,9 ± 1,2	52 ± 24	4 ± 1	1 ± 1	96 ± 50	25 ± 3	16 ± 8
7	2,2 ± 1,9	90 ± 3	5 ± 1	2 ± 1	160 ± 32	15 ± 3	14 ± 5
9	0,9 ± 0,7	14 ± 20	2 ± 1	<1	-	-	<1
10	1,8 ± 1,0	58 ± 25	6 ± 1	1 ± 1	89 ± 25	17 ± 5	9 ± 2
Algodón*	4-10	-	-	-	260-650	3-7	-
Lino*	24	-	-	-	300-900	2-3	-
Sisal*	10	-	-	-	440-550	2,0-2,5	-
Yute*	44	-	-	-	340-670	1,7-1,8	-

*Ver referencias 40 y 41

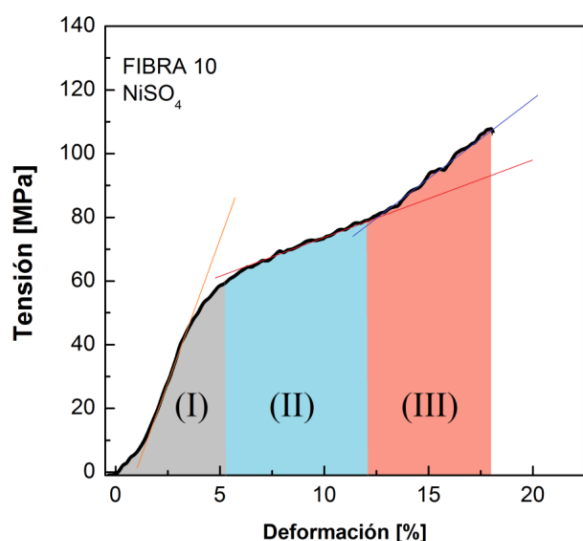


Figura 8. Conducta mecánico de las fibras. Curva de Tensión-deformación de una fibra obtenida mediante coagulación en un baño con 2 %masa de NiSO₄. Se indica las tres distintas regiones características (I) región elástica, (II) región plástica y (III) región de cristalización inducida por deformación.

Como se deriva de las curvas de tensión no pueden sacarse conclusiones concluyentes respecto a la influencia de iones como Ni²⁺ o Zn²⁺, su concentración o condiciones de estirado en el rango

estudiado. Esto puede deberse a que en el rango de concentraciones trabajadas (> 2 %masa) tiene lugar la saturación total de los grupos quelantes [17] del alginato no produciéndose mejoras relativas con el aumento de la concentración de catión. Sin embargo en el caso de las fibras Alg-Al³⁺ se han observado un comportamiento mecánico significativamente distinto a las fibras formadas por Ni²⁺ y Zn²⁺, caracterizándose por su baja deformabilidad, baja resistencia y gran fragilidad ($T < 1$ MJ·m⁻³). El comportamiento mecánico observado podría estar relacionado con las diferencias estructurales observadas mediante IR y probablemente influenciadas por la presencia de una mayor proporción de grupos carboxílicos en lugar de complejos metal-carboxilato con capacidad reticulante y por ende de transferencia de carga.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado fibras de alginato con diámetros ($\phi < 150$ μm) mediante hilado por coagulación inducida por cationes multivalentes proporcionados por sales sulfato (NiSO₄, ZnSO₄ y Al₂(SO₄)₃). Mediante difracción de rayos X de bajo ángulo se ha observado que las fibras presentan orientación macromolecular de carácter amorfo. Se han encontrado diferencias en la capacidad quelante de

los distintos cationes tal y como ha sido estudiada mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier. Las fibras formadas con Al^{3+} han presentado el espectro más diferente, relacionándose con un carácter monodentado del ligando metal-alginato. Las propiedades mecánicas de las fibras formadas por cationes Ni^{2+} y Zn^{2+} son del orden de los reportados en bibliografía para cationes como el Ca^{2+} [12,43], mientras que las formadas por Al^{3+} han resultado ser extremadamente frágiles en comparación con las anteriores. Ésto se ha relacionado con la diferente naturaleza de los ligandos metal-alginato.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Gobierno Vasco en el marco del Grupo Consolidado IT-776-13 y al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (MINECO) por su financiación. También agradecen a la unidad SGiker "Macroconducta-Mesoestructura-Nanotecnología" de la UPV/EHU por su apoyo técnico. Los autores también agradecen al Consorcio para la Construcción, Equipamiento y Explotación del Laboratorio de Luz Sincrotrón ALBA en el marco de la propuesta 2013100593-"Caracterización estructural de poliuretanos elastómeros con estructura bioinspirada" y a todo el personal de la línea de difracción no cristalina (BL11-NCD) por su apoyo. Cristian Castro agradece a proyecto FONDECYT 1130676 por financiar la estadía de investigación en la Universidad del País Vasco, Donostia - San Sebastián, así como la invitación del Dr. Galder Kortaberria.

6. REFERENCIAS

- [1]. Hernández-Carmona G, Reyes-Tisnado R, Rodríguez-Montesinos Y, Murillo-Álvarez J, Arvizu-Higuera D, Moñoz-Ochoa M. *Avances tecnológicos en la producción de alginatos en México*. Ingen., Invest. y Tecn. 2012; 8(2): 155-168.
- [2]. Mahoney P, Walker K. *Fibras de alginato, su preparación y su uso*. Patente Europea 95926887.1. ES 2 196 071 T3 (1997)
- [3]. Apósito de Alginato de Calcio. Tegaderm™. 3M. Ficha Técnica (2010).
- [4]. Tapia H, Abanto J, Rojas P, Yarango R, Reyes M. *Estudio de la cinética de coagulación del sistema coloidal de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por influencia del alginato de sodio*. Rev. Per. Ing. Quim. 2009; 12(1): 66-70.
- [5]. Díaz de Apodaca E, Villarán-Velasco M, Río-Pérez F, Ramírez-López A, Lorenzo-Ibarreta L. *Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+}* . Rev. Iberoam. Pol. 2007; 8(1): 20-37.
- [6]. Sancha-Fernández A. *Alginato de sodio como ayudante de coagulación*. Universidad de Chile, Publicación-40 1976; 63.
- [7]. Kirchmer C, Arboleda J, Castro M. *Polímeros naturales y su aplicación como ayudantes de floculación*. Cepis Biblioteca, Lima, Peru (1975).
- [8]. Avendaño-Romero G, López-Malo A, Paolu E. *Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos*. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos 2013; 7(1): 87-96.
- [9]. Mans C, Castells P. *La nueva cocina científica*. Investigación y Ciencia 2011; 421: 56-63.
- [10]. Draget K, Smidsrod O, Skjak-Braek G. "Alginates from Algae" en "Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry. Properties, Production and Patents" Ed. Steinbuechel A y Rhee S. Wiley-Verlag (2005).
- [11]. Bjorn E Christensen. Curso de Biopolímeros, *Biopolymerkjemi*, NTNT (2004).
- [12]. Qin Y. *Alginate fibres: an overview of the production processes and applications in wound management*. Polym. Int. 2008; 57(2): 171-180.
- [13]. Haug A. *Composition and properties of alginates*. Report 30, 123 Norwegian Institute of Seaweed Research, Trondheim, Noruega (1963).
- [14]. Grant GT, Morris ER, Rees DA, Smith PJC, Thom D. *Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model*. FEBS Lett. 1973; 32(1):195-198.
- [15]. Li L, Fang Y, Vreeker R, Appelqvist I. *Reexamining the Egg-Box Model in Calcium-Alginate Gels with X-ray Diffraction*. Biomacromolecules 2007; 8(2): 464-468.
- [16]. Morris E, Rees D, Thom D. *Chiroptical and stoichiometric evidence of a specific, primary dimerisation process in alginate gelation*. Carbohydr. Res. 1978; 66(1): 145-154.
- [17]. Cuadros T, Skurtys O, Aguilera J. *Mechanical properties of calcium alginate fibers produced with a microfluidic device*. Carbohydrate Polymers 2012; 89(4): 1198-1206.
- [18]. Fan L, Du y, Huang R, Wang Q, Wang X, Zhang L. *Preparation and Characterization of Alginate/Gelatin Blend Fibers*. J. Appl. Polym. Sci. 2005; 96(5): 1625-1629.
- [19]. Haug A, Smidrød O. *The effect of divalent metals*

- on the properties of alginate solutions. *Acta Chem. Scand.* 1965; 19(2): 341-351.
- [20]. Fernandez-d'Arlas, B.; Corcuera, M.; Runt, J.; Eceiza, A. *Block architecture influence on the structure and mechanical performance of drawn polyurethane elastomers.* *Polym. Int.* 2013; 63(7): 1278-1287.
- [21]. Romo-Urbe A, Manzur A, Olayo R. *Synchrotron small-angle x-ray scattering study of linear low density polyethylene under uniaxial deformation.* *J. Mater. Res.*, 27, 1351-1359 (2012).
- [22]. Fernández-d'Arlas B, González I, Eceiza A. *Hacia la mimesis de la seda de araña a partir de poliuretanos con segmentos cortos de unidades rígidas y semiflexibles.* *Rev. Lat. Met. Mat.* 2014, pISSN: 0255-6952.
- [23]. Sandoval C, Castro C, Gargallo L, Radic D, Freire J. *Specific interactions in blends containing Chitosan and functionalized polymers. Molecular dynamics simulations.* *Polymer* 2005; 46(23): 10437-10442.
- [24]. Castro C, Gargallo L, Radic D, Kortaberria G, Mondragon I. *Blends containing chitosan and poly(sodium-4-styrene sulphonate). Compatibility behavior.* *Carbohydr. Polym.* 2011; 83(1): 81-87.
- [25]. Valdés O, Agüero L, Zaldivar D, Solís Y, Katime I. *Obtención de un complejo interpolimérico entre el poli(cloruro de acriloloxietil- trimetilamonio – co – metacrilato de 2-hidroxietilo) y el alginato de sodio.* *Rev. Iberoam. Pol.* 2005; 6(3): 287-298.
- [26]. Van Hoogmoed C, Busscher H, Vos P. *Fourier transform infrared spectroscopy studies of alginate-PLL capsules with varying compositions.* *J. Biomed. Mater. Res.* 2003; 67A(1): 172-178.
- [27]. Nakamoto K. *In Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed.; Wiley Interscience: Nueva York, EE.UU, 1978; p 233.
- [28]. Fuks L, Filipiuk D, Mjdan M. *Transition metal complexes with alginate biosorbent.* *Journal of Molecular Structure* 2006; 792-793: 104-109.
- [29]. Papageorgiou S, Kouvelos E, Favvas E, Sapalidis A, Romanos G, Katsaros F. *Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy.* *Carbohydrate Research* 2010; 345(4): 469-473.
- [30]. Palacios E, Juárez-López G, Monhemius A. *Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions.* *Hydrometallurgy* 2004; 72(1-2): 139-148.
- [31]. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3^{ra} ed. Academic Press, Boston, EE.UU (1990).
- [32]. Mehrotra C, Bohra R. *Metal Carboxylates.* Academic Press, Londres, R.U (1983).
- [33]. Saiz F. *Un método acidimétrico para el ácido algínico.* *Invest. Pesquera* 1966; 30: 541-560.
- [34]. Barros-Santos R. *Estudo dos fatores que influenciam os atributos de esferas de alginato.* Tesis Doctoral, Universidad de Aveiro, Portugal (2012).
- [35]. Polímeros Termoplásticos. Universidad Politécnica de Valencia (UPV). Curso Fundamentos de Ciencia de Materiales, Unidad 15, (2014).
- [36]. Garrido C, Torres J, Celentano D. *Caracterización mecánica de materiales termoplásticos de uso en componentes de refrigeradores.* Jornadas SAM/CONAMET, 04-36, 298-301, Bariloche, Argentina (2003).
- [37]. Denny M. J. Exp. Biol. *The physical properties of spider's silk and their role in the design of orb-webs.* 1976; 65: 483-506.
- [38]. Pérez Rigueiro, J., Elices, M., Antón, J. y Guinea, G. V. *Resistencia mecánica de la seda de araña Argiope lobata obtenida mediante hilado forzoso.* *Anal. Mecán. Fract.* 2003; 20: 421-425.
- [39]. Deanne J, Pradeep K, yahya E, Lisa C, Viness P. *Modulation of the nano-tensile mechanical properties of co-blended amphiphilic alginate fibers as oradurable biomaterials for specialized biomedical application.* *J. Mech. Behav. Biomed. Mat.* 2013; 23: 80-102.
- [40]. Salvador M, Amigó V, Nuez A, Sahuquillo O, Llorens R, Marti F. *Caracterización de fibras vegetales utilizadas como refuerzo en matrices termoplásticas.* En X-Congreso nacional de Materiales. Mondragón Unibertsitatea-Kursaal. Donostia-San Sebastián, España (Junio 2008).
- [41]. Joseph, P, Joseph, K, Thomas, S. *Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites.* *Comp. Sci. Techno.* 1999; 59: 1625-1640.
- [42]. Gosline JM, Guerette PA, Ortlepp CS, Savage KN. *The mechanical design of spider silks: from fibroin sequence to mechanical function.* *J. Exp. Biol.* 1999; 202: 3295-3303.
- [43]. He Y, Zhang N, Gong Q, Qiu H, Wang W, Liu Y, Gao J. *Alginate/graphene oxide fibers with enhanced mechanical strength prepared by wet spinning.* *Carbohydr. Pol.* 2012; 88(3): 1100-1108.