



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACANTENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN DE BIOELECTRÓNICA

Elaboración y caracterización de materiales ferroeléctricos poliméricos y
cerámicos para implementación protésica en oído

TESIS

Que presenta:

M.C. Carlos Javier Rodríguez Montoya

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

en la especialidad de

Ingeniería Eléctrica

Director de la Tesis: Dr. Ernesto Suaste Gómez

Ciudad de México

Abril, 2019

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer en primer lugar a mi familia, a todos los que están hoy pero también aquellos que ya partieron, por ser esa fuente de motivación, energía y apoyo inagotables, que me impulsan a ser mi mejor versión, incluso en momentos difíciles. Pero agradezco de una forma muy especial a mi esposa Roxana y mis hijas Mabel y Eliana por ser el alma que permite materializar todos mis logros.

Agradezco al Dr. Ernesto Suaste Gómez por la confianza, la paciencia, los conocimientos y la amistad que él me ha ofrecido durante más de 9 años de conocernos.

Agradezco a todos mis compañeros de laboratorio, a los doctores, maestros y profesores con los que tome clase, a las secretarias y los técnicos de la sección de Bioelectrónica, a todos ustedes gracias por el apoyo que me ofrecieron durante muchos momentos a través de todos mis estudios de posgrado.

Agradezco al CINVESTAV por brindarme educación del más alto nivel sin pedir nada a cambio.

Agradezco a CONACYT por el apoyo que me otorgo durante todos mis estudios de postgrado.

Y por ultimo pero no menos importante agradezco al Colegio de Profesores de la sección de Bioelectrónica y al Dr. Arturo Vera por la confianza depositada en mí y darme la oportunidad de graduarme.

GRACIAS A TODOS

Resumen

Se elaboraron y caracterizaron una variedad de materiales ferroeléctricos con el propósito de ser implementados como prótesis de diversas estructuras del oído humano, como una solución alternativa a la hipoacusia de nivel moderada a grave; la cual afecta a más de 275 millones de personas a escala mundial, en aspectos que van desde lo económico a lo social.

Para alcanzar este objetivo, se estudio a detalle tanto la anatomía como el funcionamiento del sistema auditivo humano, se desarrollaron y caracterizaron diversos materiales ferroeléctricos tanto poliméricos (PVDF, Nylon y PVC) como cerámicos (PLZT, BaTiO₃), a través de técnicas como: *electrospinning* utilizada para la generación de membranas a escala micrométrica, mezcla de óxidos empleada para la manufactura de materiales ferroeléctricos, composites técnica usada para desarrollar membranas cerámicas y *melting* técnica implementada para desarrollar principalmente estructuras externas del oído, todo esto con la meta de generar nuevo conocimiento sobre materiales alternativos y sus nuevas aplicaciones biomédicas, para ayudar, a un sector de la población mexicana.

Abstract

Developed and characterized a variety of ferroelectric materials with the purpose of being implemented as prostheses of various structures of the human ear, as an alternative solution to the hearing loss of moderate to severe level; which affects more than 275 million people worldwide, in areas ranging from economic to social.

To achieve this goal, it were studied both the anatomy, as the functioning of the human auditory system, it were developed and characterized various ferroelectric materials both polymeric (PVDF, Nylon and PVC) as ceramic (PLZT, BaTiO₃), through techniques such as: electrospinning used for the generation of micrometric scale membranes, mixed-oxide used for the manufacture of ferroelectrics, composites technique used to develop ceramic membranes and melting technique was implemented to develop mainly external structures of the ear, all with the goal of generating new knowledge about alternative materials and their new biomedical applications, to help a large sector of the Mexican population.

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1. Introducción	2
1.1. Planteamiento del problema	3
1.2. Objetivo Principal:	4
1.3. Objetivos Específicos:	4
1.4. Organización de la tesis	5
CAPITULO 2	6
ANTECEDENTES	6
2. Antecedentes	7
2.1 Anatomía del oído	12
2.2. Proceso de Audición	19
2.3. Hipoacusia	20
2.4. Prótesis implantables	21
2.5. Consideraciones cristalográficas	23
2.6. Dieléctricos	24
2.6.1. Polarización en materiales dieléctricos	24
2.7. Ferroelectricidad	25
2.7.1. Piezoelectricidad y piroelectricidad	26
2.8. Electrospinning	28
2.8.1. Descripción técnica	28
2.8.2. Aplicaciones de las fibras de electrospinning	31
2.8.2.1. Composites	31
2.8.2.2. Aplicaciones Biomédicas	32
CAPITULO 3 METODOS Y MATERIALES	34
3. Metodología	35
3.1 Electrospinning	35
3.1.1. Fuente de alta tensión	36
3.1.2. Pantalla colectora	37
3.1.3. Jeringa y aguja	37
3.1.4. Material consumible y de seguridad	38
3.1.5. Elaboración de ferrofluido	38
3.1.6. Materiales para ferrofluido	39

3.2 Mezcla de óxidos	40
3.2.1 Preparación de los polvos	40
3.2.2 Mezclado húmedo y molienda	41
3.2.3 Prensado y moldeo	41
3.2.4 Sinterizado	41
3.2.5 Lijado y pulido	42
3.2.6 Determinación de las características físicas	43
3.2.7 Colocación de contactos eléctricos	43
3.2.8 Polarización	44
3.2.9 Procedimiento para la elaboración de PLZT	45
3.3. Elaboración de Membranas Nanoporosas	45
3.4 Melting	46
CAPITULO 4 PRUEBAS Y RESULTADOS	47
4. Resultados	48
4.1 Membranas de polímeros	48
4.2 Técnica de electrospinning	49
4.3 Membranas de PLZT	50
4.4 Membranas de BaTiO ₃	61
4.5 Oreja de PVDF	67
CAPITULO 5 DISCUSIÓN	68
5. Discusión	69
CAPITULO 6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	70
6. Conclusiones	71
6.1 Perspectivas	72
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APÉNDICES	76

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

La **hipoacusia** ó pérdida de audición es uno de los problemas de salud crónicos más comunes, afectando a personas de todas las edades, en todos los segmentos de la población y de todos los niveles socioeconómicos. La hipoacusia afecta aproximadamente a 498 640 personas en México según el CENSO 2010 de población y a más de 275 millones a nivel mundial. Ésta puede ser hereditaria o puede ser el resultado de una enfermedad, traumatismo, exposición a largo plazo al ruido, o medicamentos. La pérdida de audición puede ser unilateral o bilateral dependiendo de que sea en uno o en ambos oídos; y variar desde una leve, pero importante disminución de la sensibilidad auditiva, a una pérdida total [1].

Existen cuatro tipos de pérdida auditiva: el primer tipo, y el más común, es la pérdida auditiva neurosensorial que se produce como consecuencia del deterioro o ausencia de las células sensoriales (células ciliadas) de la cóclea. La pérdida auditiva conductiva, comprende todo problema en el oído externo o medio que impida que el sonido se transmita correctamente al oído interno. Una pérdida auditiva mixta es una combinación de pérdida auditiva neurosensorial y conductiva. Finalmente, la pérdida auditiva retrococlear se produce cuando el nervio auditivo no puede enviar las señales al cerebro.

En el 20% de las Hipoacusias, con una pérdida de sensibilidad de más de 40 decibeles, se requiere de la adaptación de una prótesis auditiva, sin embargo, un importante número de estos pacientes no la usan o se sienten insatisfechos con ella. Se estima que un 15% de los pacientes con hipoacusia moderada-agrave no toleran la prótesis auditivas de conducción aérea y el 64% se encuentran disconformes con ellas. Las razones para el no uso de los audífonos convencionales son las siguientes: incomodidad de la adaptación, ganancia funcional limitada, presencia de retroalimentación acústica, distorsión sonora, infecciones recurrentes del conducto auditivo externo y factores cosméticos [2].

1.1. Planteamiento del problema

Los defectos de audición pueden imponer una carga social y económica muy grande en las personas, las familias, las comunidades y los países.

Los defectos auditivos que aquejan a los niños pueden retrasar el desarrollo del lenguaje y las aptitudes cognoscitivas, lo que a su vez entorpece el aprovechamiento escolar. La magnitud del retraso depende de la intensidad de la pérdida de audición. En los adultos, el defecto de la audición dificulta obtener, efectuar y conservar el empleo. Es común que los niños y adultos con defectos de audición sufran estigma y aislamiento social.

Las personas pobres sufren con mayor frecuencia los defectos de audición porque no pueden pagar las medidas preventivas o la asistencia ordinaria para evitar la pérdida auditiva. Con mucha frecuencia no tienen a su disposición servicios de atención otorrinolaringológica o de asistencia audiológica ni pueden adquirir los dispositivos adecuados para superar la discapacidad. Los defectos de audición pueden también obstaculizar su salida de la pobreza porque entorpecen el aprovechamiento escolar o el avance en el lugar de trabajo y los aíslan socialmente [3].

La economía de los países puede resentirse por el costo de la educación especial y la pérdida de empleo por causa de los defectos de audición.

Debido a las razones planteadas anteriormente surge la necesidad de ofrecer una solución alternativa, viable y económica que disminuya los efectos de una deficiencia auditiva. Así una posible solución a esta problemática, es el desarrollo de nuevos materiales más eficientes en su proceso de elaboración, manipulación e implementación en prótesis de oído y así hacer más accesible para las personas de bajos recursos este tipo de dispositivos.

1.2. Objetivo Principal:

Diseñar, elaborar y caracterizar una variedad de materiales ferroeléctricos poliméricos y cerámicos con el propósito de estos sean contemplados como una opción viable en la elaboración de prótesis de oído externo y medio; bioinspirándose en el funcionamiento real del oído humano y de otras especies.

1.3. Objetivos Específicos:

- Estudiar la anatomía del oído humano en general, con el propósito de comprender su funcionamiento y así tener la posibilidad de emular su utilidad.
- Analizar las propiedades físicas y acústicas de los diversos componentes anatómicos que constituyen específicamente al oído externo y medio.
- Realizar un análisis comparativo de materiales ferroeléctricos tanto cerámicos como poliméricos, para dilucidar que materiales coinciden con mayor exactitud, con las propiedades acústicas reales de los componentes del oído externo y medio, humano.
- Investigar qué tipo de estructuras y configuraciones son las más convenientes para realizar un modelo del oído medio y externo.
- Elaborar un prototipo de una prótesis biónica de oído mediante el empleo de materiales convencionales e inteligentes y las configuraciones mas optimas encontradas para este propósito.
- Caracterizar y comparar el funcionamiento del prototipo elaborado contra la respuesta de un oído real.

- Analizar en coordinación con especialistas médicos relacionados al área audiológica como Otorrinolaringólogos y Audiólogos, sobre el potencial de aprovechamiento y funcionalidad de la prótesis desarrollada.

1.4. Organización de la tesis

Este trabajo de tesis está constituido por cinco capítulos; cada uno de los cuales contienen los temas:

En el capítulo dos se describen los antecedentes de la técnica de *electrospinning* y los fundamentos teóricos relevantes relacionados a este tema, como la ferroelectricidad, polimerización y aplicaciones de las membranas en la actualidad.

En el capítulo tres se describen los componentes desarrollados para llevar a cabo la técnica de *electrospinning*, así como los procedimientos y materiales empleados durante el todo el proceso de elaboración de membranas de polímero.

En el capítulo cuatro se describen la metodología, equipos y materiales empleados en las distintas pruebas realizadas tanto a la máquina de electrospinning como a las membranas de polímero obtenidas a partir de esta máquina. En este capítulo también se muestran los resultados obtenidos a partir de cada una de las pruebas descritas anteriormente.

En el capítulo cinco se presenta la discusión generada por los resultados obtenidos a través de este trabajo y finalmente en el capítulo seis se enumeran las conclusiones obtenidas así como las perspectivas generadas por este trabajo.

CAPITULO2

ANTECEDENTES

2. Antecedentes

La historia de los audífonos debe dividirse en 5 eras: la acústica desde la mano acopada hasta 1700, la del carbón de 1700 hasta 1940, la de los bulbos desde 1930 hasta 1950, la de los transistores de 1950 hasta 1980 y la era digital que comprende de 1990 a nuestros días [4].

La Era Acústica o Pre-eléctrica (1600-1700)

Comienza cuando alguien acopó su mano tras la oreja, esto produce un aumento de 5 a 10 decibelios de ganancia en las frecuencias medias y altas, recolectando sonidos de un área mayor de lo que podría el oído por sí mismo. Esto también protege el oído de sonidos que vienen de atrás, lo cual funciona como un efectivo sistema de reducción de ruido, favoreciendo los sonidos que vienen frente a la persona.

Una ayuda más efectiva fue desarrollada a partir de 1673, las trompetas y cornetas, que con su forma ancha en la entrada y angosta al final, amplifican el sonido debido a la reducción gradual del área (a menor área, mayor presión sonora). Muchos de estos artilugios fueron disimulados en sillas, sillones y demás.

El tubo de escucha (*speaking tube*) consistía en una corneta unida a un largo tubo flexible que terminaba en una especie de auricular. Tenía la ventaja de mejorar la relación señal ruido de manera que el usuario escuchaba más claro y más fuerte.

La Era del Carbón (1700-1940)

Un audífono de carbón tiene una composición muy simple. Consistía en un micrófono de carbono, una batería de 3 a 6 voltios y un receptor o parlante magnético, todos conectados en serie.

El micrófono de carbono contiene partículas de carbón. Cuando el sonido alcanza el diafragma, el movimiento del diafragma presiona las partículas de carbón, cambiando la resistencia eléctrica del micrófono. Esto causa una resistencia fluctuante provocando que

también la corriente eléctrica fluctúe de la misma manera y cuando esta pasa una bobina dentro del parlante, esto crea un campo magnético variable dentro del mismo. Este campo magnético empuja y jala, haciendo que el diafragma del receptor entre y salga en sincronía con el sonido entrante. El nivel sonoro fuera del receptor es sin embargo, 20 o 30 decibelios mayor que la entrada al micrófono.

En 1876, las investigaciones de Graham Bell, deseando ayudar a su esposa sorda, desembocan en la invención del teléfono.

En 1900, el Dr. Ferdinand ALT de la clínica Politzer de Viena, pone a punto el primer amplificador para sordos (ganancia 10 a 15 dB, banda pasante de 1000 a 1800 Hz).

Con el fin de alcanzar una mayor ganancia, se inventó el amplificador de carbón. Si un micrófono y un receptor pueden aumentar el nivel sonoro, es lógico que un segundo par de estos componentes (pero con solo un diafragma en común) pueda incrementarlo más. La primera prótesis de carbón se llamó Akoulallion y apareció en 1899. El primer modelo que podía llevarse puesto se llamó Akouphone y Acousticon, que aparecieron en 1902. Las prótesis de carbón permanecieron hasta 1940, pero fueron satisfactorias solamente para personas con pérdida auditiva de grado medio a moderado.

Durante la era del carbón, apareció la idea de amplificar distintas frecuencias con distintas ganancias. Esto se logró seleccionando combinaciones distintas de micrófonos, receptores y amplificadores. Aparecieron acopladores inicialmente de 0,5 cc de volumen para realizar mediciones de micrófono de condensador de alta fidelidad.

La Era de Bulbos (1930-1950)

El amplificador electrónico de bulbos fue inventado en 1907 y aplicado a los audífonos en 1920. Los bulbos permitieron el uso de un micrófono de menor voltaje en la señal de salida.

Combinando varios bulbos, pueden hacerse amplificadores muy potentes (70 dB de ganancia y 130 dB SPL de salida). Esto incrementó el rango de pérdidas auditivas que podrían ser corregidas. También hubo mejoría en el manejo de la respuesta en frecuencia y la distorsión.

El mayor problema con los bulbos era su gran tamaño, el cual fue reduciéndose paulatinamente, sin embargo, también estos aparatos requería de 2 baterías para hacerlos funcionar. Una batería de bajo voltaje era necesaria para calentar los filamentos de los tubos y una de alto voltaje para darle poder a los circuitos del amplificador.

Los audífonos de bulbos se hicieron prácticos durante la década de 1930 a 1940, pero no fue sino a 1944 cuando la batería, el micrófono y el amplificador fueron lo suficientemente pequeños para construir un audífono en una sola pieza, el cual podría llevarse en el cuerpo unido al oído mediante un cable.

La ventilación del molde, los micrófonos magnéticos y la amplificación con compresión se desarrollaron también durante la era de los bulbos.

La compresión sorprendentemente fue olvidada por décadas y no fue hasta 1980 donde se convirtió en la forma dominante de amplificación avanzada de los audífonos.

La Era del Transistor (1950-1980)

El transistor se hizo disponible comercialmente en 1952. El bajo consumo de corriente, el menor tamaño de los transistores en relación con los bulbos permitió que el audífono en base a transistores sustituyera al del bulbos en tan solo dos años, a su vez pudo ser colocado en la cabeza, concretamente detrás de la oreja o integrados en las gafas.

La ubicación cefálica trajo ventajas como la eliminación del ruido producido por el roce del micrófono con la ropa, el cuerpo ya no tuvo más efectos adversos en el balance de los sonidos provenientes de distintas fuentes y finalmente el audífono realmente binaural fue posible.

Durante las siguientes décadas el retroauricular se mantuvo en primer lugar de las adaptaciones. Hasta 1980 en Estados Unidos e incluso 1990 en Europa.

Con los siguientes decrementos en el tamaño de los componentes empezaron a aparecer los aparatos Intra Auriculares. En 1964 el circuito integrado se aplicó en los audífonos.

Esto significó que múltiples transistores y resistencias podían combinarse en un componente único que tenía un tamaño similar a cualquier transistor que reemplazaba.

El micrófono piezoeléctrico (tiene una estructura de cristal que genera un voltaje al ejercerse presión sobre él), fue combinado con un tipo de transistor conocido como transistor de efecto de cambio (FET), unos años después emergían los micrófonos direccionales utilizando la misma tecnología.

En 1971, la tecnología del micrófono fue mejorada con la aparición del micrófono Electreto-FET, este produjo respuestas en frecuencia más amplias en un menor tamaño.

En 1980, los audífonos se hicieron lo suficientemente pequeños para ser colocados dentro del canal auditivo.

En 1990, aparece el CIC o audífono invisible con algunas ventajas acústicas, entre ellas la disminución de ruido producido por el viento (*wind noise*).

Algunos avances de la era de los transistores fueron

- Baterías de Aire Zinc. Disminuyó a la mitad el tamaño de la pila por la misma capacidad eléctrica.
- Mejoramiento del filtrado. Respuesta en frecuencia más flexible y procesamiento del sonido multicanal.
- Potenciómetros miniaturizados
- Amplificador clase D. Menor consumo de pila, menor distorsión.
- Mejor comprensión de la acústica de los moldes y conchas.

- Disminución de los problemas de oclusión y retroalimentación.
- Utilización de dos micrófonos. (Direccionalidad).

Los Audífonos Híbridos

Utilizan una combinación de tecnología Analógica y digital. La primera patente para tecnología híbrida fue dada en 1977 y el primer chip digital integrado en un audífono analógico apareció en 1986. La aplicación de controles y memoria digital, sustituyó el uso de potenciómetros y aumentó las posibilidades del clínico para realizar ajustes finos.

La Era Digital (1984-88, 1996-Presente)

Los audífonos digitales utilizan un chip de procesamiento digital de la señal (DSP) que estuvo disponible en 1982. Un prototipo experimental de audífono de bolsillo digital fue desarrollado poco tiempo después.

La verdadera revolución vino cuando la forma de la onda sonora en si misma fue convertida en series numéricas y manipulada utilizando circuitos digitales

La investigación del procesamiento digital comenzó en 1960 en los laboratorios Bell. Debido a la lentitud de los computadores de entonces, sin embargo, no se podía realizar los cálculos necesarios lo suficientemente rápido. Fue hasta 1970 cuando los ordenadores fueron suficientemente rápidos para sincronizar la salida (con un pequeño retraso) y la entrada.

En 1980, el consumo de pila y el tamaño disminuyeron lo necesario para hacer la prótesis portátil.

El proyecto Phoenix se estableció en 1984 y se comercializó la primera prótesis con tecnología DSP (Nicolet “phoenix”) en 1987. Desafortunadamente, era de gran tamaño (combinaba un dispositivo similar a la prótesis de bolsillo y otro parecido al retroauricular). Este aparato era además de un alto valor económico por lo que no tuvo mucho éxito.

Poco después en abril de 1996, aparecieron los primeros audífonos completamente digitales con una capacidad de realizar 40 millones de cálculos por Segundo. La actual era digital promete la máxima flexibilidad para llenar las expectativas particulares de la población con deficiencia auditiva [4].

Aportes de la Era Digital:

- Incremento en la flexibilidad, forma de respuesta en frecuencia y el control de las características de la compresión.
- Manejo automático de la ganancia y la respuesta de frecuencia, dependiendo de cuánta señal y ruidos que estime el audífono están presentes en cada región del espectro de frecuencias.
- *Manejo inteligente de las variaciones en la ganancia para los sonidos provenientes de distintas direcciones, por lo tanto, reducción del ruido interferente.
- Incremento en la ganancia sin la presencia de retroalimentación.
- Reducción del tamaño y el consumo de pila en relación con el audífono analógico.

2.1 Anatomía del oído

Para descubrir anatómicamente el oído, es costumbre dividirlo en tres partes llamadas respectivamente: oído externo, oído medio y oído interno. Las dos primeras tienen por función captar y transmitir al oído interno las ondas sonoras, siendo éste el verdadero órgano de la audición.

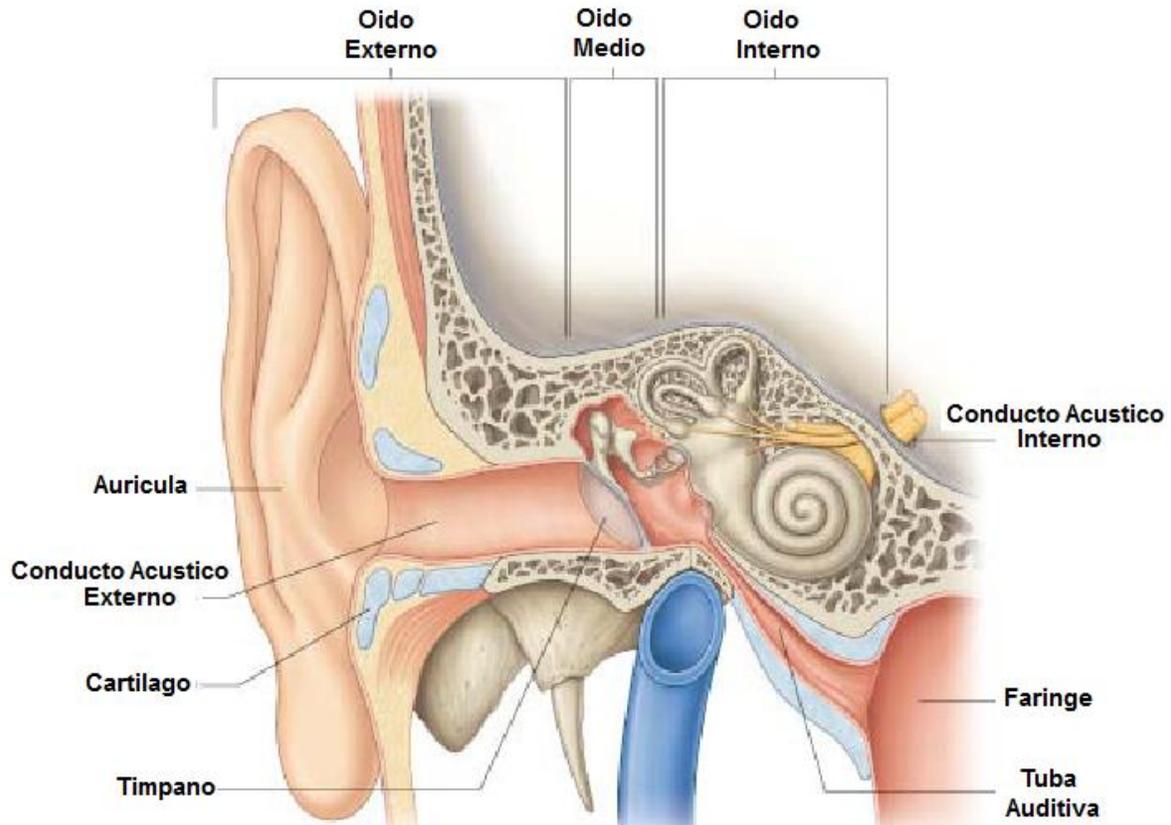


Figura1.-Muestra las distintas secciones en las que se divide el oído humano.

El *oído externo* comprende dos partes: el *pabellón auricular* y el *conducto auditivo externo*. El pabellón se refiere a la porción anatómica que denominamos oreja. Su base es el esqueleto cartilaginoso unido a la nariz del hélix y las estructuras ligamentosas y musculares al hueso de las mastoides también a través del cartílago del conducto auditivo externo. Se sitúa al nivel de la raíz de los ojos por detrás de la articulación temporomandibular. De proporciones ligeramente más grandes en el hombre que en la mujer, presenta unas dimensiones de 5 a 8 cm en el eje vertical y entre 4 a 6 cm en el eje horizontal. Dos terceras partes de sus estructuras están libres, sin articular, forman un ángulo de inserción de 20 a 30 grados y un ángulo cefalocaudal de unos 10 grados. Tiene forma de pantalla con el propósito de canalizar las ondas auditivas hacia el canal auditivo externo.

El pabellón auricular está conformado básicamente por una estructura cartilaginosa que muestra distintos relieves tal y como se observa en la figura 2.

La porción caudal del pabellón está libre de cartílago, siendo esta el lóbulo auricular. En el cartílago se insertan los músculos propios del pabellón auricular, en el hombre de escaso valor funcional. Los más importantes son los músculos auriculares superior y posterior. La vascularización del pabellón auricular es terminal y la aportan las arterias auriculares anterior y posterior. La zona anterior del trago y de la raíz del hélix están inervadas por el trigémino, la zona anteposterior del pabellón auricular y la entrada del conducto auditivo externo, por el nervio facial, y los dos tercios posteriores y caudales por el plexo cervical superficial.

Conducto auditivo externo: es el conducto que conecta el exterior con el oído medio. Sigue una línea curva en forma de 'S' de prominencia superior. Tiene una longitud de 25 mm un volumen de 0.7 a 1.6 ml y un diámetro de aproximadamente 8 mm. El eje del conducto auditivo externo va de abajo a arriba y de detrás hacia delante, describiendo un ángulo de 30 grados sobre el eje transversal. Se distinguen dos porciones, la porción más externa, que supone un tercio del total, posee características fibrocartilaginosas y se prolonga con el cartílago del pabellón auricular. Su proximidad con el exterior ha dotado a la epidermis de un mayor grosor, de la presencia en esta porción de anexos, folículos pilosos y glándulas sebáceas y ceruminosas con el fin de proteger al oído de elementos extraños. El cerumen no solo resulta de la función excretora de estas glándulas, sino también de la secreción sebácea y de la descamación de la epidermis. La estructura cartilaginosa es de mayor longitud en la porción inferior que en la superior y se une por la cara anteroinferior a la porción ósea.

La porción ósea conforma los dos tercios internos del conducto, descubriendo un arco de concavidad superior para impedir el impacto de un cuerpo extraño sobre el tímpano. En su extremo medial, formado por un huesecillo timpánico, presenta un relieve final donde se inserta el anulus de la membrana timpánica. En el extremo más externo se encuentra la espina de Henle que se sitúa en la zona posterosuperior. La unión del hueso escamoso y timpánico describe la cisura de Glaser. Así el conducto auditivo externo establece contacto en su porción anterior con la articulación temporomandibular, en la cara anterior de la parótida, en la cara posterior con el nervio facial y las celdas mastoideas y en su porción superior con la fosa craneal media.

La inervación sensitiva del conducto auricular externo la proporcionan tres nervios: el facial, que da la sensibilidad a la cara posterior y anterior del conducto auricular exterior; el trigémino, que inerva la pared anterior y el neumogástrico que da inervación a una región parecida a la del facial.



Figura2.-Muestra los distintos elementos que componen la oreja humana.

El *oído medio* es una cavidad llena de aire situada en el interior del hueso temporal; su forma es bastante irregular y su volumen oscila entre 1 y 2 cm³. La pared externa del oído medio está constituida casi enteramente por el *tímpano*, que cierra el conducto auditivo externo. En la pared interna del oído medio, que separa a éste del oído interno, se encuentran dos aberturas: la *ventana oval* y la *ventana redonda*, llamadas así por sus formas respectivas [5].

En el interior de la caja timpánica se encuentran tres huesecillos llamados *martillo*, *yunque* y *estribo*; están dispuestos en cadena, apoyando el mango del martillo sobre la cara interna del tímpano y la base del estribo sobre la ventana oval. (Suele decirse que los huesecillos del oído medio son 4, pues se considera erróneamente como un cuarto hueso (hueso lenticular) la apófisis lenticular del yunque, que se separa de éste con gran facilidad por estar unida a él mediante un istmo óseo muy frágil). El oído medio comunica con la parte superior de la faringe mediante un conducto bastante largo llamado *trompa de Eustaquio*, cuya función es doble: dar paso a las secreciones de la mucosa timpánica, y comunicar el aire exterior con el aire que contiene el oído medio, igualando así las presiones que soporta de cada lado el tímpano; se abre al deglutir, normalizando así la presión en cada instante.

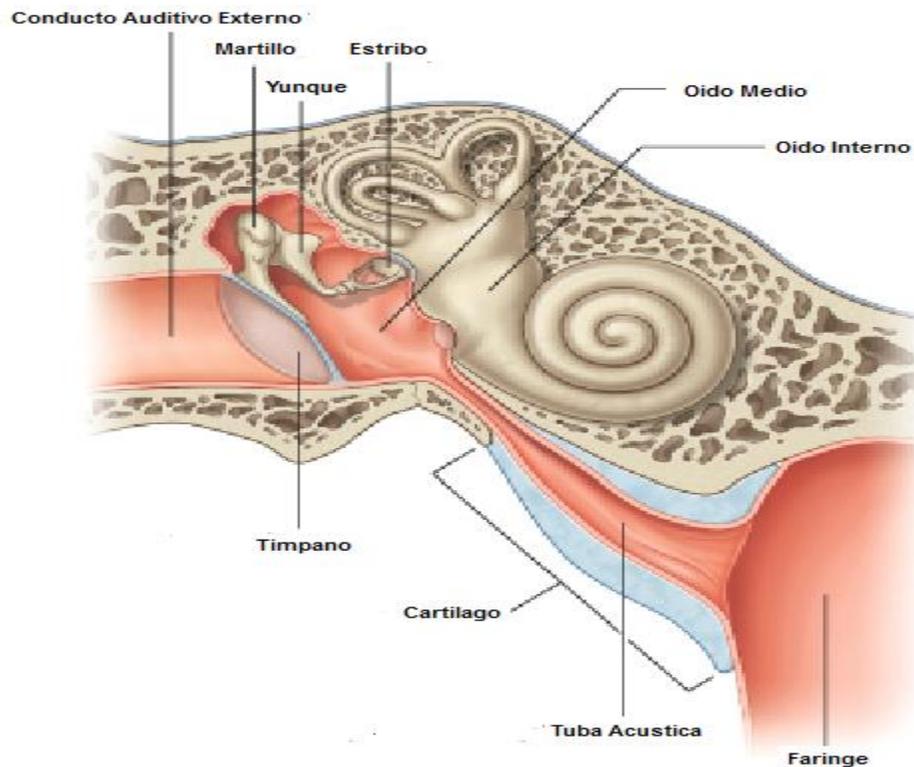


Figura3.-Muestra los distintos elementos que componen al oído medio, así como su ubicación.

La sede verdadera del sentido de la audición es el *oído interno*, llamado también *laberinto* por su forma complicada; está situado detrás del oído medio en la porción petrosa del hueso temporal: Consta de dos partes: una serie de cavidades excavadas en el espesor del peñasco llamada *laberinto óseo*, y dentro de éste; otra serie de cavidades llamadas *laberinto membranoso*, pues sus paredes son blandas.

Las cavidades del laberinto membranoso contienen un líquido llamado *endolinfa*. Rodeando el laberinto membranoso, se halla otro líquido llamado *perilinf*a, que ocupa los espacios libres entre las paredes internas del laberinto óseo y las paredes externas del laberinto membranoso [5].

El laberinto óseo comprende tres partes: el vestíbulo, los canales semicirculares y el caracol. El *vestíbulo* es una cavidad situada detrás del oído medio; sus paredes están perforadas por numerosos orificios; unos comunican con los canales semicirculares y el caracol, y otros con el oído medio. El acueducto vestibular permite una salida parcial a los líquidos linfáticos cuando la presión que experimentan es excesiva.

Los *canales semicirculares*, en número de tres, desempeñan un papel de escasa importancia en la audición, estando relacionados principalmente con las sensaciones de equilibrio.

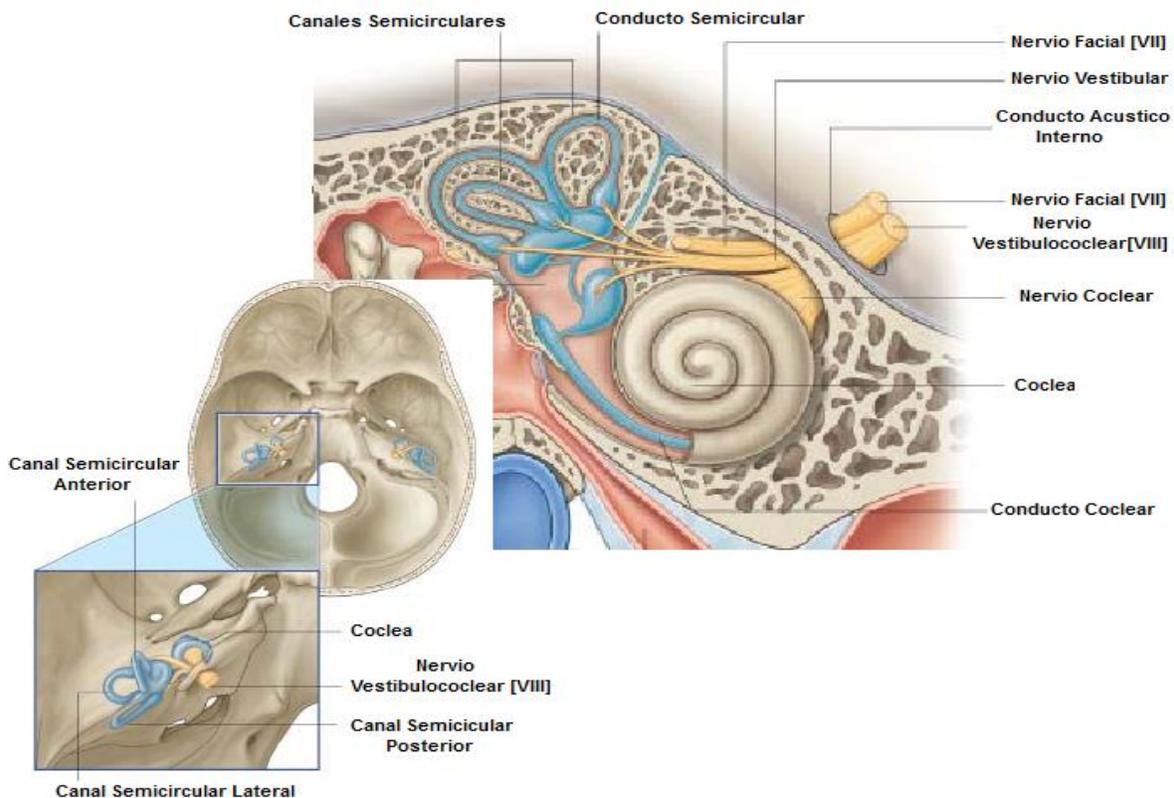


Figura4.-Muestra los distintos elementos que componen al oído interno, así como su ubicación dentro del cráneo.

El *caracol* es la parte esencial del órgano de la audición. Puede considerarse como un tubo enrollado en espiral que describe dos vueltas y media desde la base hasta el vértice. En el interior del caracol existe una *lámina espiral* que lo recorre desde el vértice hasta la base; la lámina espiral no abarca todo el ancho del tubo del caracol, sino que posee un borde libre de donde arrancan dos membranas que llegando hasta la pared opuesta forman tres divisiones en el tubo del caracol. Queda éste, por lo tanto, dividido en tres compartimentos: compartimento superior llamado *rampa vestibular*, compartimento medio y compartimento inferior llamado *rampa timpánica*. La membrana que separa el compartimento medio de la rampa vestibular se llama *membrana de Reissner*, y la que separa el compartimento medio de la rampa timpánica se llama *membrana basilar*.

La rampa vestibular comunica directamente con el vestíbulo, mientras que la rampa timpánica conduce a la ventana redonda, cerrada por una pequeña membrana llamada tímpano secundario. En el vértice del caracol existe una pequeña comunicación entre ambas rampas, llamada *helicotrema* [5].

El *laberinto membranoso* contenido dentro del laberinto óseo, comprende como él tres partes: vestíbulo membranoso, canales semicirculares membranosos y caracol membranoso. El vestíbulo membranoso comprende dos vesículas llamadas *utrículo* y *sáculo*, que se comunican mediante el conducto endolinfático. El caracol membranoso consiste en un tubo largo llamado *conducto coclear*, que recorre todo el compartimento medio del caracol; se origina como saco cerrado cerca de la base del vestíbulo y termina del mismo modo al llegar al helicotrema: La estructura del conducto coclear es complicadísima; su parte más importante es el *órgano de Corti*, que comprende dos series de pilares que descansan sobre la membrana basilar formando los *arcos de Corti*.

El oído está inervado por el nervio auditivo, que se divide en dos ramas principales: rama vestibular y rama coclear. La rama coclear penetra en el caracol por su base y termina en los pilares internos de las arcadas del órgano de Corti. La rama vestibular del nervio auditivo inerva las partes restantes del oído interno.

2.2. Proceso de Audición

Las ondas sonoras captadas por el oído externo llegan al oído interno por tres vías. En la primera, que es la principal, la transmisión del sonido se efectúa a través del tímpano y la cadena de huesecillos. La segunda utiliza también el tímpano, pero no los huesecillos, sino que las vibraciones del tímpano se propagan en el aire del oído medio incidiendo sobre la membrana que cierra la ventana redonda, con lo cual el sonido penetra al oído interno por la rampa timpánica en lugar de hacerlo por la vía normal de la rampa vestibular. El tercer camino no utiliza el tímpano, sino que la transmisión se realiza por vía ósea directamente a través de los huesos del cráneo al líquido del oído interno.

El laberinto óseo, excavado en la porción petrosa del temporal, es una cavidad de paredes rígidas, salvo en dos puntos: la ventana oval y la ventana redonda. Los líquidos que contiene forman dos sistemas: la endolinfa contenida en el laberinto membranoso de paredes blandas y la perilinfa que rodea a éste llenando totalmente las cavidades del laberinto óseo [5].

El estribo al vibrar, ejerce presión sobre los líquidos del oído interno, que se manifiesta sobre el caracol membranoso y la membrana que cierra la ventana redonda. Al ceder esta membrana se originan movimientos en el seno de la masa líquida, y debido a la viscosidad e impedancia de ésta, presiones interiores en el seno de la misma; estas presiones se ejercen sobre la membrana de Reissner y a través de ella y de la endolinfa que llena el conducto coclear, sobre la membrana basilar.

Las perturbaciones sufridas por la membrana basilar son transformadas por el órgano de Corti en impulsos eléctricos, que llevados al cerebro por el nervio auditivo, se convierten en sonido.

2.3. Hipoacusia

La "hipoacusia" es la pérdida parcial de la capacidad auditiva. Esta pérdida puede ser leve o superficial hasta moderada, y se puede dar de manera unilateral o bilateral dependiendo de que sea en uno o ambos oídos; esta pérdida puede ser de más de 40 decibelios en adelante [6].

La clasificación cuantitativa de la hipoacusia, que establece los siguientes niveles:

- Normoaudición: el umbral de audición tonal no sobrepasa los 20 dB HL en la gama de frecuencias conversacionales.
- Hipoacusia leve: Pérdida no superior a 40 dB para las frecuencias centrales.
- Hipoacusia moderada: Pérdida comprendida entre 50 dB y 70 dB.
- Hipoacusia grave: Pérdida comprendida entre 70 dB y 90 dB.
- Hipoacusia profunda: Pérdida superior a 90 dB.

CLASIFICACION TOPOGRÁFICA

- La **pérdida de audición conductiva** ocurre cuando algo impide que las ondas sonoras pasen al oído interno. Esto puede ocurrir por una variedad de problemas, incluidos la acumulación de cerumen, la infección, líquido en el oído medio (infección del oído u otitis media) o por la perforación del tímpano.
- La **pérdida de audición neurosensorial** (nervio) ocurre cuando el nervio auditivo o las células ciliadas del oído interno (cóclea) son dañados por la edad, el ruido, enfermedades, lesiones, infecciones, por un traumatismo encéfalo craneano, medicamentos tóxicos, o por una condición hereditaria.
- La **pérdida de audición mixta** es una combinación de las dos [7].

Posibles causas de la pérdida de audición conductiva

Microtia/Atresia: La microtia se define como una malformación del oído externo caracterizada por un pabellón auricular pequeño y con alteración en su forma. Puede ser unilateral o bilateral. Afecta más a los hombres y de forma predominante del lado derecho. Hay cuatro grados de microtia:

- Grado I: una oreja ligeramente pequeña con estructuras identificables y un canal auditivo externo pequeño pero presente.
- Grado II: una ausencia parcial con bloqueo o atresia del canal auditivo externo que produce una pérdida conductiva de la audición
- Grado III: ausencia del oído externo con una pequeña estructura vestigial y una ausencia del canal auditivo externo y del tímpano.
- Grado IV: ausencia de la oreja o anotia total. [8]

Otosclerosis: La otosclerosis es una enfermedad que afecta a los tres huesecillos situados en el oído medio, en particular, al estribo. Una parte del hueso crece de forma anormal, y este crecimiento impide que el estribo pueda vibrar con normalidad en respuesta a las ondas sonoras.

Perforación timpánica: es la ruptura total o parcial de la membrana timpánica que separa al oído externo del oído medio.

Traumatismo osicular: es la deformación o fractura de cualquiera de los huesecillos de la cadena osicular

2.4. Prótesis implantables

Las prótesis implantables de oído medio, son dispositivos electrónicos que se implantan total o parcialmente en el oído medio, mediante cirugía, con el fin de provocar vibración en la cadena osicular y así estimular el oído interno [9].

Al actuar aplicando energía mecánica directamente sobre los huesecillos de la cadena osicular, la transmisión de la energía es más eficiente y con menor distorsión: amplían los movimientos de la cadena osicular, dentro de márgenes de seguridad, logrando estimular directamente el oído interno y evitando los fenómenos de distorsión provocados por la estimulación acústica aplicada en el conducto auditivo externo como es en el caso de los Audífonos convencionales.

Una prótesis implantable de oído medio está compuesta por un micrófono, un audio procesador, una batería, una unidad receptora y un transductor. Existen tres grupos de transductores: piezoeléctricos, electromagnéticos y electromecánicos.

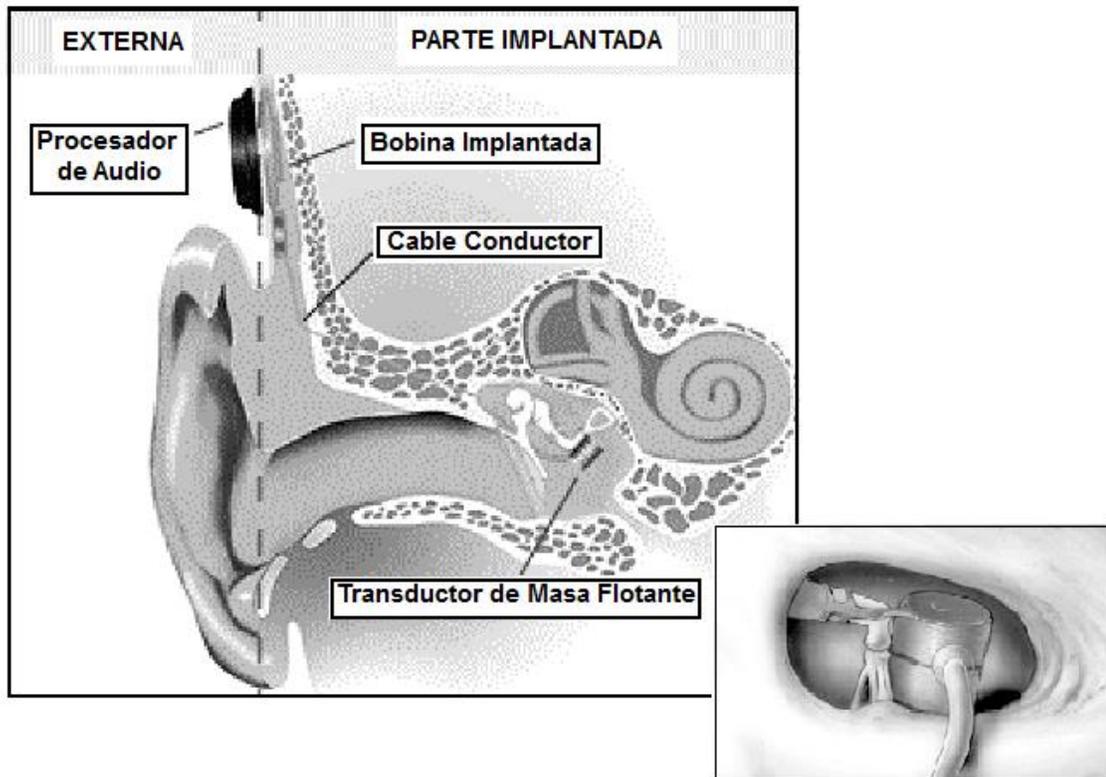


Figura5.-Muestra los elementos que componen un implante de oído medio, así como su ubicación dentro y fuera del cuerpo.

Estos dispositivos presentan las siguientes ventajas en relación a los audífonos convencionales: evitan los problemas de retroalimentación o *feedback*, al mejorar la transmisión de la energía sonora proporcionan una audición más natural, con mejor discriminación en ambiente ruidoso, mantienen el conducto auditivo externo libre, evitando los problemas de oclusión y anulando las molestias o contraindicaciones que plantean las enfermedades de éste y finalmente, son estéticamente más aceptables.

Por el contrario, las prótesis implantables presentan algunos inconvenientes: precisan de un procedimiento quirúrgico con anestesia general, existe la posibilidad de daño sobre la cadena osicular, en caso de falla en su funcionamiento puede requerirse de nuevas cirugías, algunos dispositivos limitan la práctica de resonancia nuclear magnética y terapia electroconvulsiva y tienen un costo económico elevado [9].

2.5. Consideraciones cristalográficas

Dependiendo de su geometría los cristales son comúnmente clasificados en siete sistemas: Triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal y cúbico [10].

Los cristales también pueden ser clasificados dentro de 32 grupos de acuerdo a su simetría cristalográfica, 11 de estos poseen un centro de simetría haciéndolos que carezcan de propiedades polares, estos son llamados centrosimétricos [11].

Las 21 clases de cristales restantes no tienen un centro de simetría (no centrosimétricos). La ausencia de un centro de simetría hace posible que esta clase de cristales tengan uno o más ejes polares. Con una excepción, todas las clases carentes de un centro de simetría exhiben el efecto piezoeléctrico. La única excepción es la clase cúbica 432 que, aunque sin centro simetría, no obstante tiene otros elementos de simetría que se combinan para excluir la actividad piezoeléctrica [12].

De las 20 clases de piezoeléctricos, 10 son caracterizados por el hecho de que estos tienen un único eje polar. Los cristales en esta clase son llamados polares porque son polarizados espontáneamente. Generalmente esta polarización espontánea no puede ser detectada por cargas en la superficie del cristal porque estas cargas han sido compensadas a través de la conductividad externa o interna. El valor de la polarización espontánea, es dependiente de la temperatura, por lo que, si la temperatura del cristal es alterada, ocurre un cambio en la polarización y las cargas eléctricas pueden ser observadas en las caras del cristal que son perpendiculares al eje polar. Este es el efecto piezoeléctrico. Las 10 clases de cristales que tienen un único eje polar son llamados cristales piroeléctricos [12].

Un número limitado de materiales piroeléctricos tiene la propiedad adicional que la dirección de la polarización puede ser cambiada al aplicar un campo eléctrico o una tensión mecánica. Cuando el cambio es debido principalmente a un campo eléctrico, se dice que el material es ferroeléctrico, si el cambio es debido a una tensión, se dice que es ferroelástico. Estas características adicionales de un material piroeléctrico no pueden predecirse a partir

de la estructura cristalina, la perfección del cristal, la conductividad eléctrica, temperatura y la presión, son factores que afectan la reversibilidad y la polarización. Se deduce que el carácter ferroeléctrico no puede ser determinado solamente por una característica cristalográfica y tiene que ser establecido por medio de la experimentación [13].

Una condición necesaria pero no suficiente para un cristal ferroeléctrico que pertenece a alguna de las 10 clases polares, es la reversibilidad de la polaridad. Así podemos definir a un cristal ferroeléctrico como un cristal piroeléctrico con polarización reversible [12].

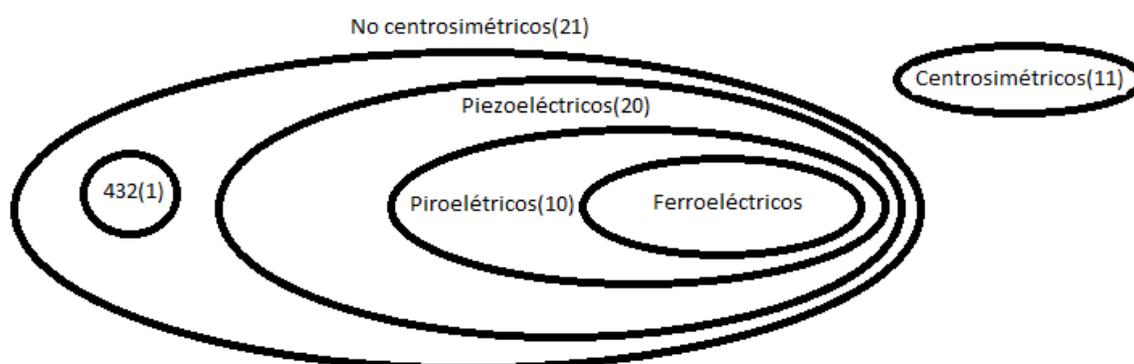


Figura6.- Clasificación de cristales de acuerdo a su simetría cristalografica

Podemos notar que mientras todos los piroeléctricos son piezoeléctricos, la piroelectricidad es un fenómeno fundamental distinto de la piezoelectricidad por que descansa en condiciones de simetría diferentes, la ferroelectricidad es una condición empírica entre un tipo de cristal piroeléctrico y otro en la base de una observación experimental [14].

2.6. Dieléctricos

2.6.1. Polarización en materiales dieléctricos

Los materiales no conductores están constituidos por átomos con electrones tan fuertemente unidos a los núcleos atómicos que, la aplicación de campos eléctricos, normalmente no provocar migraciones de carga, sin embargo las cargas positivas y negativas presentes en el material se encuentran en equilibrio eléctrico y pueden en presencia de campos eléctricos exteriormente aplicados, desplazarse ligeramente (a escala atómica) rompiéndose en

equilibrio eléctrico y haciendo que se presenten dipolos orientados en la dirección del campo eléctrico, dicho desequilibrio desaparece al eliminar el campo aplicado.

Este proceso de aparición de dipolos orientados recibe el nombre de polarización, y los materiales en donde se presenta son llamados dieléctricos. Faraday fue el primero en reconocer este fenómeno como polarización dieléctrica [13].

2.7. Ferroelectricidad

Los materiales que retienen una polarización espontánea, una vez retirado el campo eléctrico, se conocen como *materiales* ferroeléctricos. Los materiales ferroeléctricos poseen dos estados bases termodinámicamente equivalentes, los cuales poseen polarización iónica opuesta que puede ser cambiada de un estado al otro por medio de un campo eléctrico externo [15].

Esta polarización iónica, es decir, la ferroelectricidad aparece debido a una distorsión de la red cristalina. Esta distorsión se refiere a que los iones que conforman una celda unitaria están desplazados levemente unos de otros, tales desplazamientos son menores a un angstrom, es decir, 10 mil veces menores al micrómetro. Esta fase cristalográfica conforma la llamada fase ferroeléctrica. En cambio, la fase cristalográfica en que no existen estos desplazamientos entre los iones se llama paraeléctrica, ausencia de ferroelectricidad. Por tanto, la ferroelectricidad de un material depende de la estructura cristalina y de la temperatura. Por ejemplo, un material en particular titanato de bario (BaTiO_3) estará en la fase ferroeléctrica (fase tetragonal) si el rango de la temperatura es de 0 a 120 °C y estará en la fase paraeléctrica (fase cúbica) si el rango de temperaturas es mayor a la temperatura de Curie (120°C) [15].

Se sabe que la ferroelectricidad es un fenómeno cooperativo de dipolos interactuantes, la cual es detectada a través de mediciones eléctricas. La medición eléctrica clave a un material ferroeléctrico es la obtención de su curva de histéresis. La polarización no puede ser medida directamente a partir de mediciones de carga, debido a que el material podría tener eventualmente una polarización neta igual a cero o carga neta igual a cero, que es un

estado de mínima energía libre al cual siempre tiende este tipo de materiales. Por tanto, se tiene que aplicar campos eléctricos externos para medir esta propiedad [15].

Cuando se aplica un campo eléctrico externo al material los dipolos eléctricos se alinearán en dirección del campo eléctrico aplicado, pero cuando se deja de aplicar el campo eléctrico no todos los dipolos vuelven a su estado de mínima energía, muchos quedan apuntando en la dirección en que el campo se había aplicado, ésta es la propiedad clave de los materiales ferroeléctricos. Es decir, los ferroeléctricos presentan una polarización neta sin tener un campo eléctrico externo aplicado. Cuando se aplica un campo eléctrico variable a un material ferroeléctrico, entre su valor máximo positivo y un valor máximo negativo, se puede graficar en un osciloscopio la polarización versus el campo aplicado, que es la curva de histéresis la cual da cuenta que a campo eléctrico nulo posee una polarización remanente (**Pr**) y a un campo eléctrico máximo posee una polarización espontánea [15].

La ferroelectricidad va decreciendo a medida que una o más dimensiones del ferroeléctrico va disminuyendo o, más exactamente, el tamaño de granos va disminuyendo. En otras palabras, este efecto de tamaño indica que la ferroelectricidad debería desaparecer en alguna dimensión crítica, un valor razonable obtenido de la experimentación es que se ha encontrado ferroelectricidad alrededor de 50 nm (1 nm, nanómetro, es 1000 veces menor que el micrómetro) [15].

2.7.1. Piezoelectricidad y piroelectricidad

Dependiendo de la estructura de un cristal, los centros de las cargas positivas y negativas podrían no coincidir aún sin la aplicación de un campo eléctrico externo. A este tipo de cristales se les dice que poseen una polarización espontánea. Cuando la polarización espontánea de un dieléctrico puede ser reversible por un campo eléctrico, a esta material se le llama material **ferroeléctrico** [16].

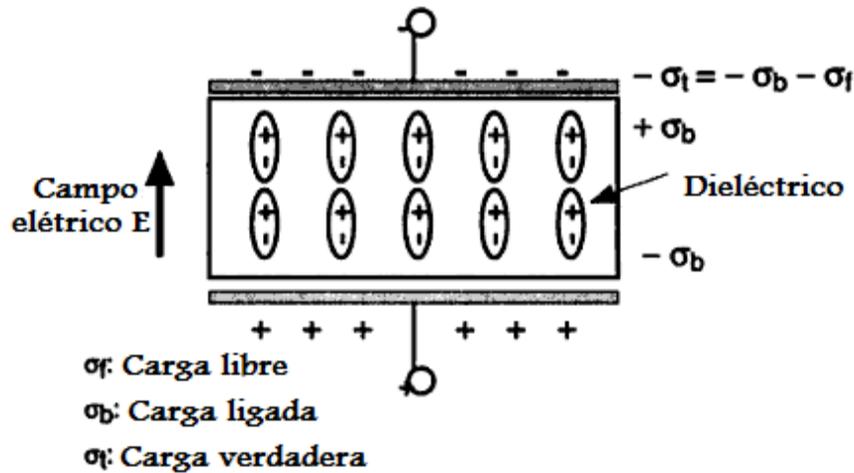


Figura 7.- Acumulación de cargas en un capacitor dieléctrico.

No todo dieléctrico es un ferroeléctrico. Los cristales pueden ser clasificados en 32 grupos puntuales de acuerdo a su simetría cristalográfica, y estos grupos puntuales pueden dividirse en dos clases, una con centro de simetría y la otra sin centro de simetría. Hay 21 grupos puntuales los cuales no tienen centro de simetría. En 20 de los 21 grupos puntuales de cristales (siendo la única excepción el grupo puntual 432), las cargas positivas como negativas son generadas sobre las superficies del cristal cuando se aplica un adecuado stress (esfuerzo mecánico) sobre el cristal. Estos materiales son conocidos como **piezoeléctricos** [16].

La **piezoelectricidad** es el fenómeno en el cual, la polarización espontánea presenta una dependencia de la temperatura, como la temperatura del cristal es cambiada, las cargas eléctricas correspondientes al cambio de la polarización espontánea aparecen sobre la superficie del cristal. Entre los cristales piezoeléctricos, aquellos en los que la polarización espontánea puede ser reversible por un campo eléctrico (sin exceder el límite de ruptura del cristal) son llamados ferroeléctricos. Hay una ambigüedad experimental en esta definición. Para establecer la ferroelectricidad, es necesario aplicar un campo eléctrico a un material piezoeléctrico y tener la certeza experimentalmente que la polarización fue revertida [16].

2.8. Electrospinning

El término *electrospinning* es reciente y deriva de spinning electrostático. Se hizo uso de él por primera vez en 1994, pero la idea científica es original de los años 30. La patente por el *electrospinning* se registró en el 1934 por Formhals. Se describía un dispositivo experimental para la producción de filamentos de polímero empleando un campo electrostático.

En el proceso de *electrospinning*, se utiliza alta tensión para crear un chorro eléctricamente cargado de una solución de polímero o un polímero fusionado, que se seca o se solidifica para formar una fibra de polímero. Un electrodo se coloca en la solución/ fusión de hilado y el otro en la pantalla colectora. El final del tubo capilar que contiene el líquido de polímero, mediante la ayuda de su tensión superficial, es sometido a un campo eléctrico. Esto induce una carga sobre la superficie del líquido. La repulsión mutua de carga causa una fuerza directamente opuesta a la tensión superficial. Dado que la intensidad del campo eléctrico se incrementa, la superficie semiesférica de líquido en la punta del tubo capilar se alarga para formar una forma cónica conocida como el cono de Taylor. Con el incremento del campo eléctrico, se alcanza un valor crítico cuando la fuerza de repulsión electrostática supera la tensión superficial, esto provoca que un chorro cargado de líquido salga de la punta del cono de Taylor. El chorro de solución de polímero eyectado experimenta un proceso de vapuleo en el que el solvente se evapora, dejando tras de sí una fibra de polímero cargada, la cual se tiende al azar sobre sí misma en una de pantalla colectora de metal aterrizada. En el caso del chorro eyectado de polímero fusionado, este se solidifica, cuando viaja en el aire y se recoge en la pantalla de metal conectada al neutro. *Se han conseguido producir fibras finas por electrospinning a partir de más de cincuenta polímeros, entre disoluciones y polímeros fundidos. Esta cifra muestra el potencial que este proceso está generando.*

2.8.1. Descripción técnica

Una de las configuraciones para *electrospinning* más comunes es el que se muestra en la figura 5. Un campo electrostático lo suficientemente fuerte, es aplicado entre dos polos

apuestos, conformados por una aguja o sistema de inyección y una placa metálica o colector,(el cual está a un potencial cero) donde se depositan las fibras nanométricas formando un tejido con textura, color y densidad características, las anteriores variables dependen fuertemente de las condiciones ambientales, humedad y temperatura.

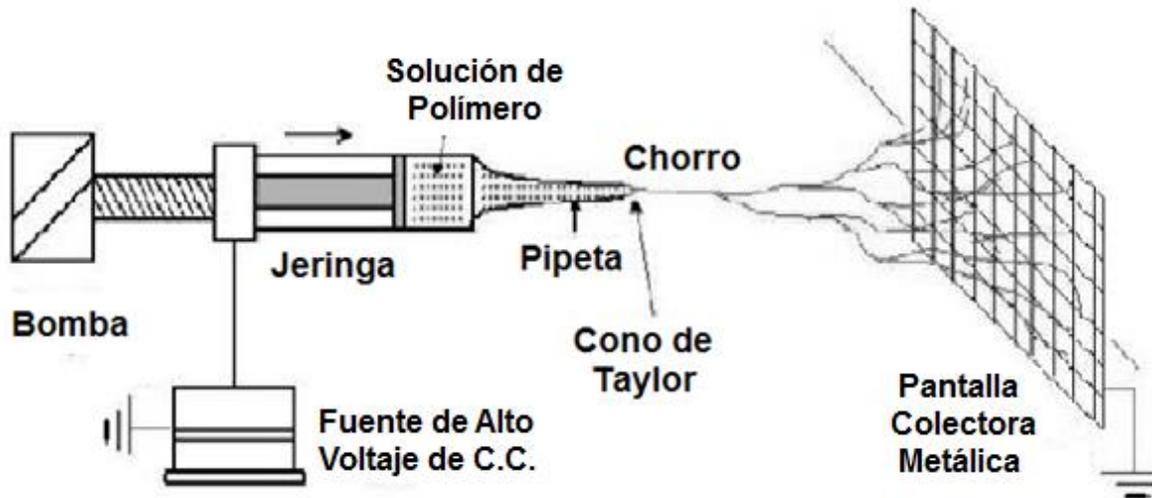


Figura 8.- Esquema de elementos utilizados en la técnica de electrospinning.

La disolución del polímero previamente preparada, se carga en una jeringa de inyecciones que, mediante un tubo de plástico inerte, se conecta a una aguja. Una bomba de infusión o perfusión unida al émbolo de la jeringuilla genera una presión y un flujo constante que a través del tubo se transmite a la disolución del polímero en la aguja. Por el efecto de la polarización y la carga originadas por el campo eléctrico, la solución es arrojada en forma de jet hacia una superficie conductora conectado con tierra (por lo general una pantalla metálica) a una distancia entre los 5 cm y 30cm del cono o aguja. Durante la creación del jet, el solvente gradualmente se evapora, y el producto obtenido se deposita en forma de manta de fibra no-tejida compuesta de nano fibras con diámetros entre 50 nm y 10 μm .

En el flujo electro-hidrodinámico de jet (chorro), las cargas son inducidas en el fluido a través de la distancia de separación de los dos electrodos (pipeta y colector), rompiéndose la tensión superficial a través del campo eléctrico y descomponiéndose en una tangencial

(τ_t) y una normal (τ_n), formando el cono de Taylor. La figura 6 muestra la distribución de cargas a través del jet (chorro).

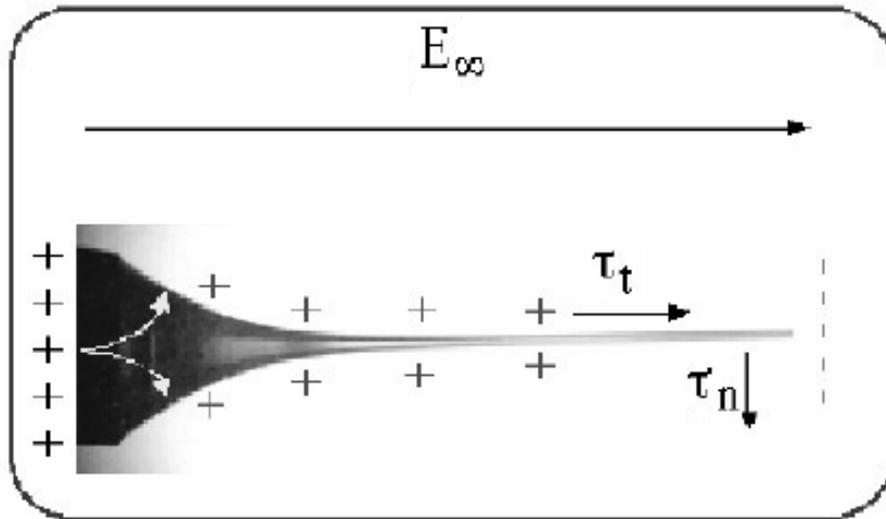


Figura 9.- Distribución de cargas del Jet (Chorro).

A medida que el jet adquiere una aceleración significativa, su diámetro disminuye en magnitud; finalmente el jet se solidifica convirtiéndose en una fibra de medidas nanométricas y presentándose una corriente del orden de micro Amperios sobre el jet.

La gota líquida está sujeta al extremo de la aguja por su tensión superficial hasta que la repulsión mutua de las cargas en la superficie de la gota es más fuerte y provoca una fuerza en sentido contrario a la contracción de la gota. La superficie de la gota sufre progresivamente el efecto de esta fuerza hasta que comienza a alargarse y a formar un cono inverso, llamado cono de Taylor. El proceso de elongación llega a un límite en el que la concentración de la carga es tan elevada que sobrepasa a la tensión superficial y da lugar a un haz en la punta del cono. El haz recorre varias trayectorias inestables durante las cuales se alarga, reduce su diámetro y pierde todo el disolvente (o se solidifica). La figura 10 que muestra las líneas de campo en el caso de un colector de geometría plana aparece a continuación.

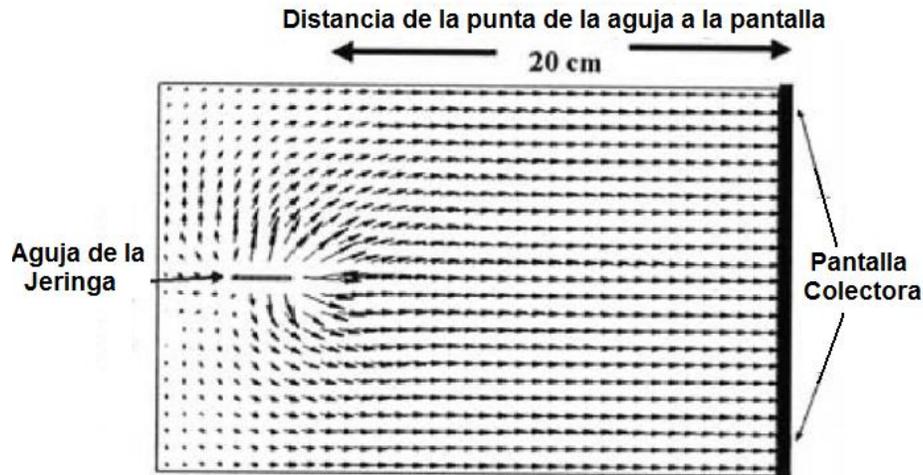


Figura 10.- Líneas de campo para aguja y colector a una distancia de 20 cm.

El proceso de *electrospinning* puede resultar en fibras, gotas (*electrospraying*) o no tener lugar. De hecho, se puede considerar una variación del más conocido proceso *electrospraying*. En algunas condiciones y para algunos polímeros el proceso no es posible y las gotas de disolución caen de la aguja sin haber sido cargadas para dar gotas o fibras. En otros casos se produce una mezcla de *electrospraying* y *electrospinning*.

2.8.2. Aplicaciones de las fibras de electrospinning

Hay un creciente abanico de aplicaciones posibles a partir de las fibras obtenidas por *electrospinning* y ya se han registrado numerosas patentes en los EEUU, la mayoría relacionadas con filtros y prótesis médicas [17].

2.8.2.1. Composites

Una aplicación importante de las fibras obtenidas mediante *electrospinning* es su uso como refuerzos en *composites* con el objetivo de mejorar las prestaciones mecánicas y reducir el peso en relación al material original. A medida que se vayan desarrollando aplicaciones de las fibras como *composites* se irán descubriendo nuevas propiedades. Por ejemplo, si los índices de refracción entre fibra y matriz son diferentes, el material *composite* resultante será opaco debido a la difracción de la luz. Esta limitación aparente se puede evitar

utilizando fibras de diámetros significativamente más pequeños que la longitud de onda de la luz visible [18].

Otros aspectos de las fibras obtenidas por *electrospinning* pueden ser de utilidad para otras aplicaciones. Por ejemplo, la elevada proporción superficie / volumen que puede resultar adecuada para aumentar la rugosidad interlaminar en *composites* laminados.

Hasta ahora, los esfuerzos en el campo de los *composites* con fibras para *electrospinning* se han dirigido a desarrollar las propiedades físicas (por ejemplo ópticas y eléctricas) y químicas, y a mantener a las prestaciones mecánicas en niveles correctos.

Se pueden indicar algunas razones del limitado desarrollo de los *composites* reforzados con fibras para *electrospinning*:

- a) No se han obtenido suficientes fibras continuas y uniaxiales que se puedan usar como refuerzo.
- b) Las películas no orientadas no resultan generalmente un refuerzo que mejore significativamente las propiedades mecánicas.
- c) Los polímeros de los cuales se pueden producir fibras para *electrospinning* no son los más apropiados como refuerzos estructurales.

2.8.2.2. Aplicaciones Biomédicas

La mayoría de los tejidos y órganos humanos como los huesos, la dentina, el colágeno, el cartílago o la piel están estructurados jerárquicamente en redes nanofibrosas. Esta área de aplicaciones de las fibras para *electrospinning* tiene un gran potencial y es la que está actualmente más fomentada [19].

I. Prótesis médicas

Las fibras para *electrospinning* se pueden utilizar para un gran número de prótesis de tejido blando. Ya hay varias patentes en los EEUU para aplicaciones como venas, vascular, mama, etc. Adicionalmente las fibras para electrospinning se pueden usar como películas que recubran las prótesis de tejido rígido [19-21] que actúan como interfaz y que pueden evitar o prevenir que la prótesis falle.

II. Crecimiento de tejido vivo

Uno de los principales objetivos en el campo de los biomateriales es el diseño de refuerzos óptimos que sean capaces de imitar las estructuras y funciones biológicas de la matriz extra-celular (ECM).

Generalmente las fibras de diámetros menores que el tamaño de las células humanas han sido mejores para la adhesión de las células. Por tanto, es necesario desarrollar estructuras fibrosas para la adhesión y la proliferación de las células [22]. A lo largo de los últimos años más investigación se ha dedicado a generar refuerzos a partir de polímeros sintéticos biocompatibles y/o biodegradables [23].

III. Recubrimiento de Heridas

Las heridas o quemaduras en la piel se pueden tratar con capas poliméricas de nanofibras. Las películas utilizadas en la ingeniería de tejidos se caracterizan por poros de tamaños entre 500 nm y 1 μm y una gran superficie (5 - 100 cm^2 / g). El tamaño pequeño de los poros restringe la entrada de bacterias y permite la absorción eficiente de los fluidos con la piel [24].

CAPITULO 3

METODOS Y

MATERIALES

3. Metodología

Los métodos de desarrollo empleados fueron:

- *Electrospinning*
- Mezcla de Óxidos
- Compositos
- *Melting*

3.1 Electrospinning

El equipo de *electrospinning* empleado durante de este trabajo de tesis fue elaborado casi en su totalidad en nuestro laboratorio, por lo que fue de vital importancia caracterizar su comportamiento, para comprobar que funcionara de manera correcta. Las variables sobre las que este equipo de *electrospinning* tiene control son: el voltaje aplicado y la distancia aguja-colector; el desempeño de cada una de estas variables fue examinado, para obtener el máximo control posible sobre la manufactura de las fibras.

El equipo de *electrospinning* implementado consta de los siguientes elementos:

- I. Fuente de alta tensión
- II. Pantalla colectora
- III. Jeringa y aguja
- IV. Material consumible y de seguridad

Para el funcionamiento de la máquina de *electrospinning* únicamente se necesita de un generador de alto voltaje, una pantalla colectora, material consumible, jeringa y aguja, configurados como se muestra en la figura 11. La utilización de componentes como una bomba de infusión, una pantalla colectora de fibras rotatoria o con elevador regulable, así como una caja protectora no son esenciales para la realización de esta técnica de fabricación. Pero no es recomendable proceder a la puesta en marcha de este equipo sin ningún tipo de barrera aislante, ya que se utilizan voltajes de hasta 25 kV de C.C.

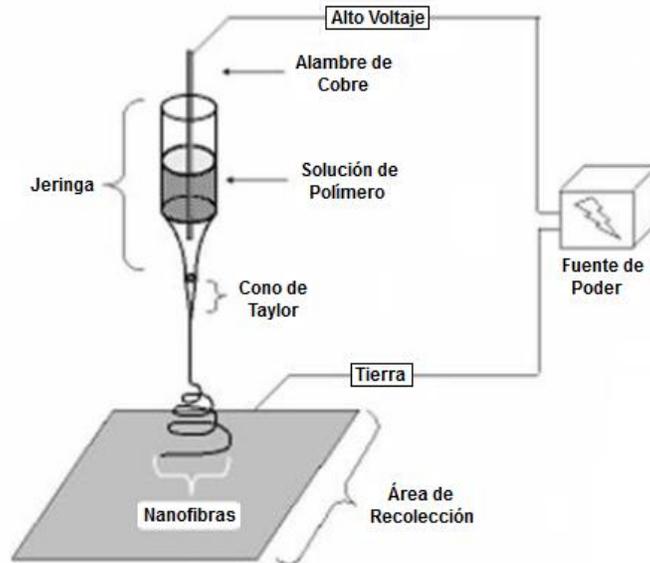


Figura 11.- Esquema básico de un equipo de electrospinning.

3.1.1. Fuente de alta tensión

El generador de alta tensión es una parte esencial de la técnica de *electrospinning*, debido a que este dispositivo es el responsable de generar un campo eléctrico, lo suficientemente intenso, como para romper la tensión superficial presente en el fluido empleado para este experimento. En este caso al trabajar en específico con polímeros, es suficiente con emplear un generador de alta tensión con un rango de funcionamiento de 5 kV a 24 kV en D.C. (ver figura 12).



Figura 12.- Fotografía del generador de alta tensión elaborado en el laboratorio.

3.1.2. Pantalla colectora

La pantalla colectora que se utiliza normalmente es una placa metálica conductora, que hace de cátodo, para poder generar un campo eléctrico. Esta tendría que ser regulable, es decir, se debería poder alzar o bajar, para variar su altura, ya que como se ha explicado antes la distancia es una variable muy importante a la hora de determinar la fibra. Pero en la configuración que se utilizó, se decidió dejar fija la placa colectora y dejar móvil el ánodo, que no es más que la punta de la aguja empleada en *electrospinning*.

La placa metálica tiene que tener una superficie lo bastante amplia para recolectar la caída de las diferentes fibras, teniendo en cuenta la distancia máxima a la que van a caer las fibras de la solución, no debe ser mayor a 30 cm ni menor a 10 cm, para obtener los resultados óptimos.



Figura 13.- Fotografía de la placa colectora empleada en electrospinning.

La pantalla colectora utilizada fue elaborada de con una placa cobre de 1 mm de espesor y un área de 304 cm² (16 cm x 19 cm) montada sobre una plancha de madera para asegurar un aislamiento eléctrico (ver figura 13).

3.1.3. Jeringa y aguja

Habitualmente se utilizan jeringas de plástico, comunes de las empleadas en medicina. Pueden ser de diferentes tamaños en función del experimento. En nuestro diseño, se utilizó una jeringa de vidrio de 20 ml, marca BECTON DICKINSON de México, se eligió este

tipo de jeringa porque el material con el que está elaborada es inerte al disolvente utilizado (DMF). En combinación con esta jeringa se usó una aguja TERUMO de 1'' con punta biselada para la administración del fluido al sistema (ver figura 14).



Figura 14.- Fotografía de la jeringa y aguja utilizadas.

3.1.4. Material consumible y de seguridad

Dentro del material consumible se utilizó hojas de papel aluminio, para recolectar sobre él las fibras producidas, así como guantes de látex y mascarilla para la manipulación del polímero y su solvente al momento de realizar el ferrofluido necesario. En cuanto al material de seguridad eléctrica se emplearon guantes de carnaza, pinzas de madera y caretas de acrílico, hay que recordar que para la implementación de la técnica de *electrospinning* es necesario utilizar altos voltajes desde 5 kV hasta 24 kV C.C.

3.1.5. Elaboración de ferrofluido

El ferrofluido es de gran importancia para el proceso de elaboración de nanofibras mediante *electrospinning*, ya que este constituye la materia prima, a partir de la cual se determinan las variables mecánicas de las fibras como son la resistencia, elasticidad y grosor; razón por la cual el ferrofluido se debe realizar de manera metódica, segura y repetible, para mantener un control lo más preciso posible sobre las variables mencionadas.

3.1.6. Materiales para ferrofluido

Los materiales empleados en la técnica de *electrospinning* son los siguientes: polímero PVDF en su presentación de perlas polvo y su respectivo solvente, dimetilformamida DMF, Nylon-6, PVC, Acido Fórmico, Formol y Oxido de Polietileno; todos estos materiales son empleados como materia prima para esta técnica, cabe mencionar que fueron adquiridos del proveedor Sigma Aldrich (ver figura 15).



Figura 15.- Materiales empleados en Electrospinning

Otro tipo de materiales empleados son: tubos de ensayo PIREX resistentes al calor, una pipetas, una báscula micrométrica, una parrilla eléctrica con control de temperatura, agitador magnético, un recinto aislado con colcha térmica para colocar el tubo de ensayo, una campana extractora de gases y finalmente guantes de látex y una mascarilla como medidas de seguridad personales (ver figura 16).



Figura 16.- Fotografía del equipo de seguridad utilizado.

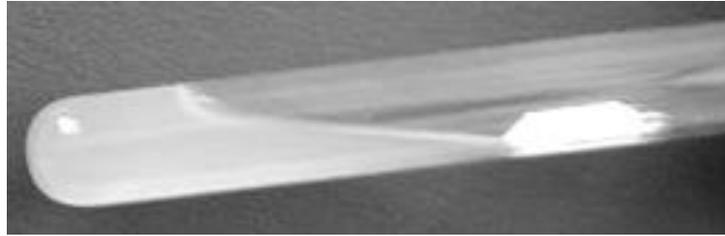


Figura 17.- Fotografía del fluido elaborado.

3.2 Mezcla de óxidos

Para la obtención de cerámicas que presenten propiedades ferroeléctricas, es necesario seguir un protocolo que incluye la elaboración, preparación y caracterización con pruebas que determinan la función que desempeñara dicha cerámica. La fabricación de cerámicas piezoeléctricas implica un proceso de reacción en estado sólido, que depende del grado de compactación y densificación del polvo hecho a partir de óxidos de alta pureza. La metodología de elaboración y obtención del transductor considera las siguientes etapas:

- a) Preparación de polvos
- b) Mezclado húmedo y molienda
- c) Presado y moldeo
- d) Sinterizado
- e) Lijado y pulido
- f) Determinación de características físicas
- g) Colocación de contactos eléctricos
- h) Polarización [25]

3.2.1 Preparación de los polvos

Los dispositivos ferroeléctricos son típicamente fabricados de cerámicas policristalinas. La forma de la partícula, la distribución del tamaño de la partícula y la uniformidad de la composición son los factores clave a ser controlados en los polvos con el propósito de obtener reproducibilidad de las características presentes en las cerámicas [16]

Por otro lado las impurezas pueden afectar la reactividad, así como las propiedades dieléctricas y conductoras de las cerámicas y por consecuencia las propiedades piezoeléctricas [14]

3.2.2 Mezclado húmedo y molienda

El siguiente paso es el mezclado, es importante que los compuestos para la preparación de un lote de cerámicas piezoeléctricas, sean mezclados perfectamente. Las propiedades piezoeléctricas y dieléctricas suelen atenuarse si no hay homogeneidad. Actualmente se cuenta con molinos que facilitan el mezclado, el cual debe ser lo suficiente vigoroso como para romper los agregados sueltos [14].

Esta etapa se inicia con el pesado de la cantidad necesaria de polvo para la elaboración de las cerámicas, posteriormente estos polvos son mezclados en un mortero de ágata con alcohol etílico de 96°, el cual es agregado a fin de evitar la volatilización de los polvos durante el proceso. El volumen del líquido debe de ser suficiente para formar una mezcla húmeda, usualmente entre el 100% y 200% del volumen de los polvos. [13]

Se realiza inicialmente una molienda de forma manual por un lapso de 5 minutos, posteriormente, la mezcla se muele durante 10 minutos en un molino electrónico que contiene un mortero de ágata (Fritsh Pulverisette 2) aplicando una presión de 10 daN (decaNewtons). El alcohol es incorporado de manera paulatina desde la primer molienda evitando hacerla pastosa, esto se logra agregando a una razón de 1.5 gotas por cada gramo de polvo, Se realiza una segunda molienda durante 5 minutos, una presión de 12.5 daN para hacer más fino el grano.

3.2.3 Prensado y moldeo

Los polvos molidos y aglutinados son pesados para formar las cerámicas con las dimensiones requeridas. Estos polvos son vertidos en moldes de acero templado de los cuales se obtienen cerámicas de diferentes geometrías dependiendo de la forma de cada molde. Las cerámicas con las que se trabajó tuvieron una forma circular con diámetro de 11.564 mm y un peso de 1 gramo.

Para el presado de las cerámicas se aplicó una presión de entre 1.5 y 3.5 ton/cm² con ayuda de una prensa hidráulica marca Erkco modelo PH-21T.

3.2.4 Sinterizado

Después de haber moldeado la cerámica con la forma deseada, los polvos aglomerados son cocidos a alta temperatura (menor al punto de fusión del material)

La difusión acelerada de los átomos constituyentes en las superficies de las partículas finas debidas a la energía o tensión superficial promueve la unión del cristal en la superficie de contacto entre dos partículas adyacentes y ofrece suficiente resistencia mecánica para la cerámica. Sin distorsión significativa de la forma inicial de moldeado. Este proceso de cocción se llama “Sinterizado”, elimina poros e incrementa la densidad de la cerámica.

Para realizar el sinterizado, las pastillas prensadas son colocadas dentro de un crisol de platino con la finalidad de evitar la contaminación de las muestras manteniéndolas aisladas. Previamente se coloca un ladrillo refractario que fungirá como base de una lámina de platino, para posteriormente realizar una capa de polvo del material de la cerámica sobre ella, las muestras pueden ser apiladas una sobre la otra sobre dentro del área de la lámina, procurando dejar espacios entre ellas y al finalizar se cubren con un poco de polvo del material de la cerámica. Esta acción se efectúa, debió a que con la alta temperatura a la que se realiza el sinterizado, parte del material de las muestras tiende a volatilizarse, y al colocar una cubierta del mismo material, se crea una atmosfera enriquecida que compensa la pérdida del material y evita así la reducción del peso y tamaño de las muestras. Finalmente el arreglo es cubierto con el crisol de platino.

El sinterizado se realiza en etapas que cambian de acuerdo al tipo de material y a las características deseadas en la cerámica.

3.2.5 Lijado y pulido

Cuando las cerámicas son retiradas del horno, presentan ciertas imperfecciones que se eliminan a través de un proceso de lijado y pulido, ya que la superficie donde se colocan los electrodos debe estar perfectamente liza para asegurar un buen contacto, por otro lado este proceso también provoca un aumento de la densidad de la cerámica.

La cerámica es limpiada y pulida inicialmente con lija de agua de numero 220 y de numero 500 para el pulido al final, procurando que la caras queden lisas y paralelas una con respecto a la otra. En caso de requerir control del espesor de la cerámica, se utiliza un sistema de pulido basado en un motor que desgasta de manera gradual la cerámica hasta lograr el espesor deseado. Terminado este proceso, la cerámica es limpiada con alcohol etílico de 96° para eliminar los residuos del lijado.

3.2.6 Determinación de las características físicas

Para realizar las pruebas correspondientes a las cerámicas, se procede a determinar sus características físicas, parámetros que sirve como guía para determinar el voltaje de polarización aplicado a las muestras, así como los cálculos de constante dieléctrica y la frecuencia de resonancia.

Las dimensiones físicas se obtuvieron con ayuda de un micrómetro Starrett N°230 y el peso de las muestras se obtuvo con una báscula Scout Pro Dhaus. Con estos datos es posible obtener el área, volumen y densidad de las muestras.

3.2.7 Colocación de contactos eléctricos

Los electrodos conductores son una parte integral de cada cerámica piezoeléctrica. La forma más común es una capa metálica, aplicada de tal manera que forme una capa conductora firmemente unida a la superficie de la cerámica. Idealmente, el electrodo debe estar adherido fuertemente al sustrato de la cerámica, este debería ser muy delgado y debería tener prácticamente cero resistencia eléctrica y buena durabilidad física y química [14]. En la práctica estas condiciones no son siempre obtenidas.

La adherencia del electrodo es crítica, si se presenta un espacio entre el electrodo y la alta impedancia de la cerámica, este actúa como una capacitancia en serie de bajo valor. La presencia de aire, baja la capacitancia efectiva de la cerámica. Si un campo eléctrico es aplicado, gran parte del voltaje caerá a través del espacio con baja capacitancia, interfiriendo con el proceso de polarización [14].

Las cerámicas dieléctricas son usualmente recubiertas con pintura de plata, o de óxido de plata [13]. Se coloca pintura de plata de alta pureza SPI500 en ambas caras de la cerámica, la pintura debe estar bien mezclada, ligeramente espesa y sin presentar grumos. La aplicación debe ser uniforme dejando secar a temperatura ambiente por un lapso de 30 minutos.

La pintura se fija al someter la cerámica a una temperatura de 220°C dentro del horno por 20 minutos con una rampa de 12°C/min. Se deje enfriar el horno hasta que llega a temperatura ambiente, posterior a esto se comprueba que los contactos queden bien fijos,

que exista continuidad eléctrica en la superficie de cada una de las caras de la cerámica y además que no se presente ningún corto circuito entre estas.

3.2.8 Polarización

La polarización se efectúa al aplicar un fuerte campo eléctrico a los electrodos de la cerámica. EL campo puede ser continuo, intermitente o variable y puede ser invertido periódicamente. Desafortunadamente el campo de polarización tiene una tendencia a causar ruptura dieléctrica. Esta tendencia es acentuada en el vacío, grietas y defectos físicos. La ruptura también es dependiente del espesor, la forma y la configuración del electrodo de la cerámica. Como resultado la polarización es en algunas ocasiones la operación más difícil para producir el transductor deseado [14].

La magnitud del campo requerido para polarizar, varía ampliamente de acuerdo a la composición de la cerámica. Este campo debe exceder el campo coercitivo. El campo de polarización generalmente disminuye con el incremento de la temperatura [14].

Los efectos de un material piezoeléctrico se ven aumentados cuando la orientación de los dipolos se encuentra bien establecida. Aplicando un campo eléctrico intenso entre las caras de la cerámica es posible provocar que los dipolos intenten alinearse con el campo. La intensidad del campo eléctrico depende del espesor de la cerámica y el tamaño de los poros. Para las cerámicas bajo prueba, se aplicó un voltaje cercano a 3KV por cada mm de espesor.

Debido a que la rigidez dieléctrica del aire es muy baja, alrededor de 3 KV/mm, se utilizó aceite de silicón que proporciona hasta 15KV/mm reduciendo la posibilidad de que se presenten arcos eléctricos.

Un parámetro importante durante el proceso de polarización es la temperatura, mientras más cercana se presente a la temperatura de Curie, la alineación de los dipolos será mayor. Por otro lado el valor de la rigidez dieléctrica del aceite aumenta con la temperatura hasta unos 60°C, en tanto la viscosidad baja. A partir de los 60°C la viscosidad permanece prácticamente constante, mientras que la rigidez dieléctrica vuelve a disminuir su valor.

Considerando estas dos cuestiones es necesario buscar un punto intermedio para lograr una adecuada polarización y permitir que los dipolos sean alineados en el menor tiempo posible. Para las cerámicas elaboradas esta temperatura se mantuvo entre los 60°C y los 70°C.

El procedimiento a seguir es el siguiente, la cerámica es colocada entre los electrodos dispuestos para hacer incidir el campo eléctrico, esta es sumergida en un baño de silicón, el cual es calentado y mantenido a la temperatura mencionada anteriormente. El voltaje es aumentado de manera gradual hasta alcanzar el voltaje indicado de acuerdo al espesor de la cerámica.

Tal campo se suministró por medio de una fuente variable de alto voltaje y la mediación se realizó por medio de una punta de alto voltaje FLUKE 80K-40 con atenuación de 1000:1. Para establecer la temperatura se utilizó una parrilla con control automático de temperatura (Thermo Scientific HP130915).

3.2.9 Procedimiento para la elaboración de PLZT

EL PLZT fue preparado por medio de una reacción de estado sólido, usando solo polvos de óxidos, con más de 99% de pureza y pesados en las proporciones adecuadas para alcanzar una composición con la estequiometría $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3$ con $x=0.09$ y $y=0.35$, generalmente denotada como (9/65/35) [29], los óxidos fueron molidos durante 30 minutos en una moladora electrónica, con el propósito de estandarizar el tamaño de partícula, el polvo compactado fue calcinado por una hora a 800°C en una atmósfera de aire y molido nuevamente para ser usado en la solución precursora de las membranas nanoporosas.

3.3. Elaboración de Membranas Nanoporosas

Las microfibras de PLZT y BaTiO₃ fueron preparadas con una máquina de *electrospinning* elaborada en el laboratorio, compuesta por una fuente de alimentación DC de 0-25 kV, una jeringa (con un volumen de 3 cm³ con una aguja hipodérmica verde de 0.8x40 mm) y una pantalla colectora de cobre (de 10x15 cm) en la cual queda atrapado el sustrato de la solución utilizada. La solución precursora de las microfibras de PLZT siempre fue preparada utilizando 5 gramos en total con las siguientes proporciones en peso de

PLZT/PVC: 1:19, 1:9, 1:4 y 3:7. Para las membranas de BaTiO₃ la solución precursora de las microfibras fue preparada utilizando 1 gramo de soluto diluido en 4 gr de solución de PVC, para obtener una concentración de 20% de BaTiO₃ o una proporción de 1:4 en peso. Ambas soluciones fueron agitadas por medio de ultrasonido durante 15 minutos antes de ser sometidos a la técnica de *electrospinning*. La distancia entre la punta de la jeringa y la placa colectora fue constante a 15 cm y el voltaje aplicado fue de 20 kV en DC. EL grosor y el tamaño del poro de las membranas de PLZT/PVC fueron controlados por el tiempo de *electrospinning*.

Después de obtener las membranas, estas fueron sujetas a un tratamiento térmico en atmosfera de aire en un horno (Carbolite Furnace HTC 1600) con las siguientes especificaciones para las membranas de PLZT, una rampa de 10°C/min hasta 800°C, 900°C y 1000°C, y una rampa de 10°C/min hasta 600°C, 800°C y 1000°C par las membranas de BaTiO₃. Una vez alcanzadas estas temperaturas, se mantuvieron constantes durante una hora con el propósito de eliminar componentes orgánicos y PVC.

La morfología y las dimensiones de las membranas de PLZT fueron analizadas por medio de SEM (*Scanning Electron Microscope*) y ZAF (*Method Standardless Quantitative Analysis*), ambos procedimientos realizados en un microscopio electrónico de barrido JEOL (JMS-6360LV)

3.4 Melting

La técnica de *Melting*, consiste en preparar una solución viscosa de material polimérico, mediante la aplicación de calor directo o indirecto sobre el material. Una vez obtenida la solución viscosa se vacía dentro de un molde y se deja enfriar a temperatura ambiente para la consolidación de la pieza. Una vez consolidada la pieza se retiran los moldes para darle el acabado final.

CAPITULO 4

PRUEBAS Y

RESULTADOS

4. Resultados

4.1 Membranas de polímeros

Mediante la técnica de *electrospinning* se obtuvieron membranas de PVC, Nylon y PVDF las cuales pueden funcionar como prototipo de membrana timpánica ya que estas presentan características afines con esta estructura anatómica.

Las distintas membranas se obtuvieron mediante distintos parámetros de la técnica de *electrospinning* para obtener una muestra de 100 μm de grosor, que es el grosor estándar de la membrana timpánica reportado en la literatura. El principal motivo para la variación de los parámetros de: distancia aguja-colector, voltaje y tiempo de exposición, es la viscosidad de los diferentes materiales empleados. Siendo el más viscoso el PVC, le sigue el PVDF y por último el Nylon-6.

Para obtener la membrana de PVC de 100 μm de grosor se utilizó una distancia aguja colector de 8 cm, un voltaje de 19 kV y un tiempo de 5 minutos (ver figura 18).

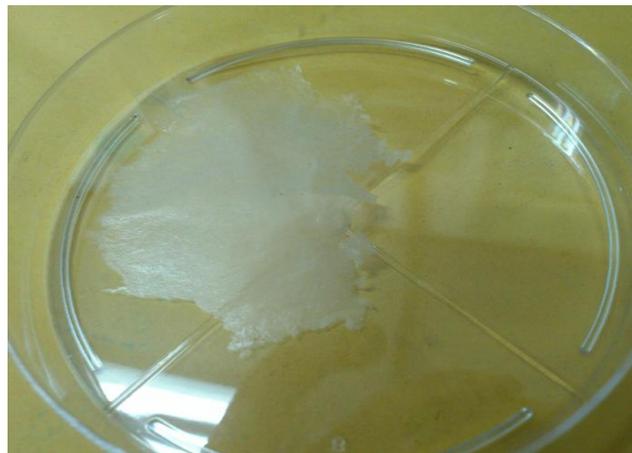


Figura 18.-Membrana de PVC obtenida por electrospinning

Para obtener la membrana de PVDF de 100 μm de grosor se utilizó una distancia aguja colector de 14 cm, un voltaje de 14 kV y un tiempo de 5 minutos (ver figura 19).



Figura 19.-Membrana de PVDF obtenida por electrospinning

Para obtener la membrana de Nylon-6 de 100 μm de grosor se utilizó una distancia aguja colector de 17 cm, un voltaje de 12kV y un tiempo de 5 minutos (ver figura 20).



Figura 20.-Membrana de Nylon-6 obtenida por electrospinning

4.2 Técnica de electrospinning

Otro resultado relevante obtenido, es que se ha logrado concentrar el material en la técnica de *electrospinning*, en regiones longitudinales a voluntad, mediante el principio de placas paralelas utilizado en los cinescopios de Televisión o Monitores antiguos (ver figura 21).



Figura 21.- Se muestra la concentración de material electrohilado en forma de cruz.

4.3 Membranas de PLZT

La siguiente figura muestra una SEM, de fibras de solución de PVC, desarrolladas por medio de *electrospinning*. En estas imágenes se puede ver claramente que el diámetro promedio de las fibras obtenidas es alrededor de los 350 nm (ver figura 22).

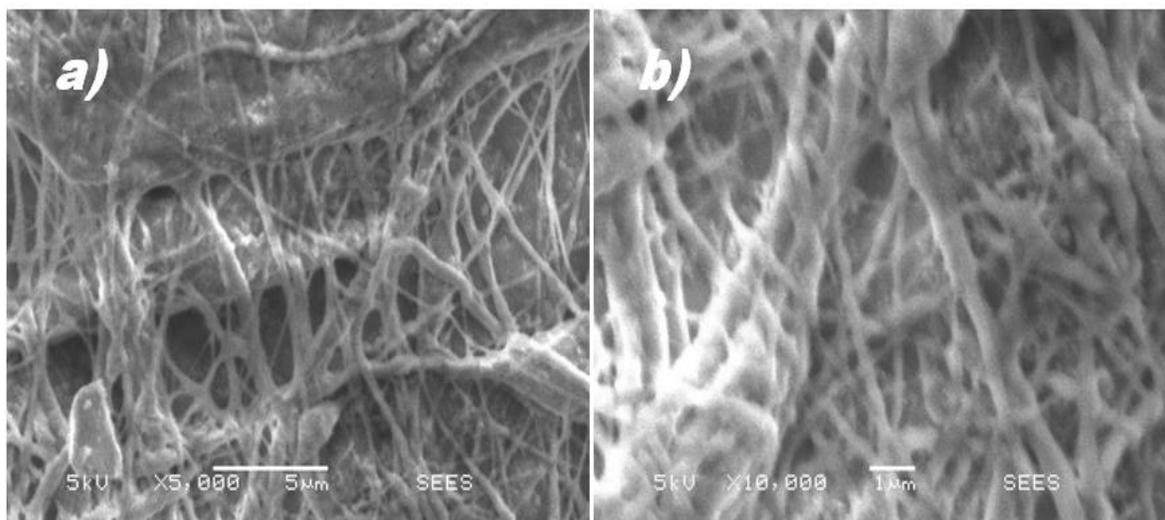


Figura 22 .- Imagen SEM solo de nanofibras de PVC con un factor de amplificación de a) 5000X y b)10 000X.

El patrón ZAF de las nanofibras de PVC es presentado en la figura 23. Este patrón arroja que la muestra analizada esta constituida por Carbon, Cloro, Oxigeno y Silicón

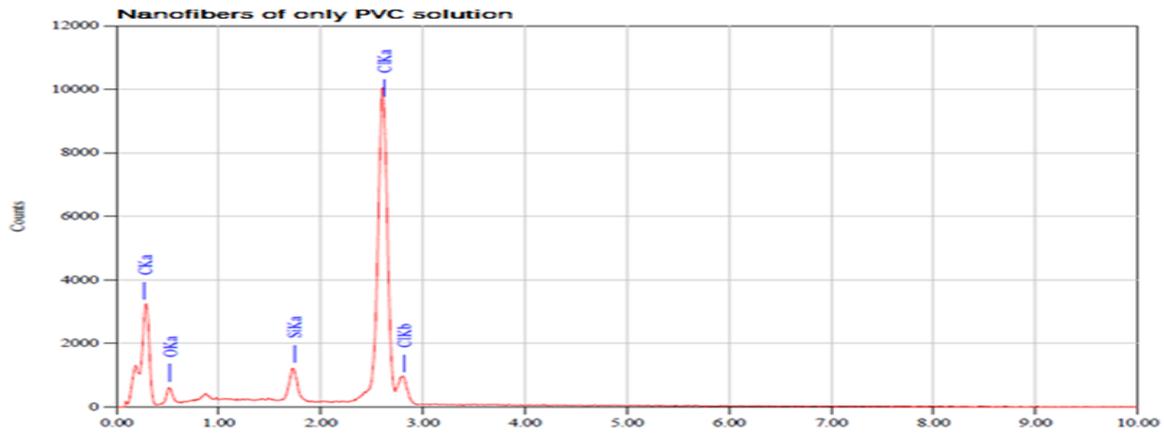


Figura 23 .- Patrón ZAF de nanofibras de PVC donde se muestran los componentes de la solución así como sus proporciones en masa

La figura 24 presenta imágenes SEM de microfibras sin sinterización. La superficie de las fibras aparece lisa, y no hay evidencia de cristalización. EL diametro promedio de las fibras es alrededor de 25 μm y 700 μm de largo.

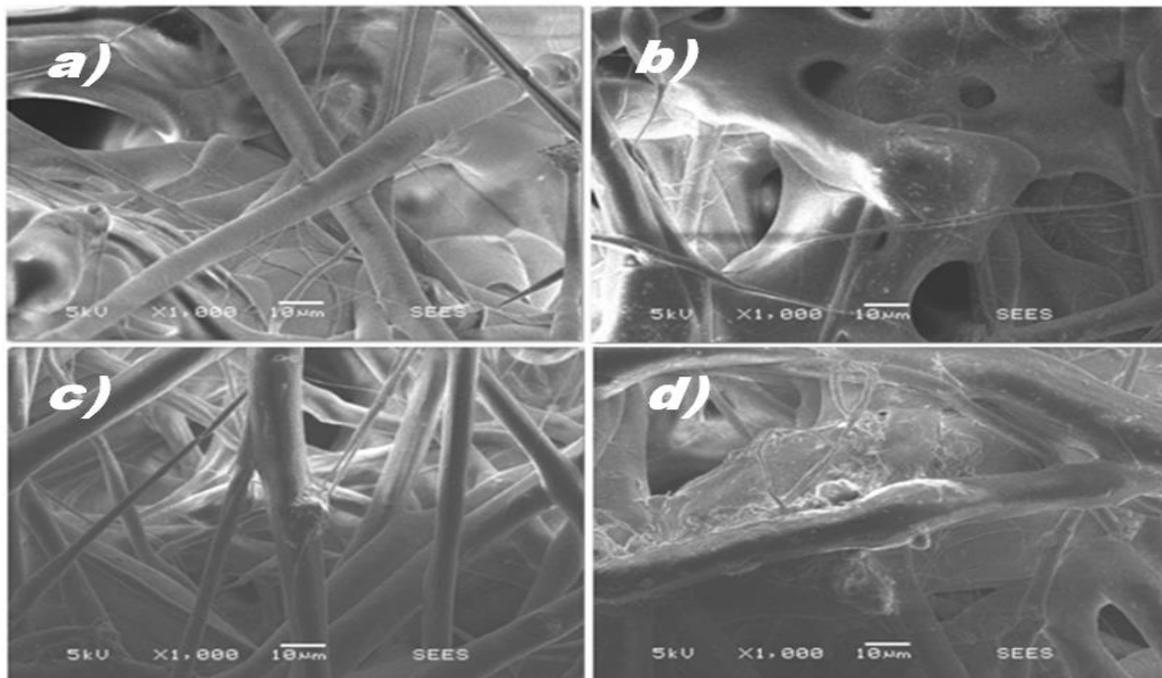


Figura24.- Imágenes SEM de microfibras de PLZT/PVC a temperatura ambiente con proporciones a) 1:19, b)1:9, c)1:4 y d) 3:7 de cada elemento.

EL patron ZAF de las microfibras de PLZT/PVC sin sinterización es ilustrado en la figura 25. Estos patrones revelan que la masa promedio para las diferentes proporsiones de las muestras analizadas estan compuestas por Carbon, Oxigeno, Silicón y Cloro. Este patron no registra la presencia de ninguno de los componentes del PLZT, debido a que en estas muestras, el PLZT esta completamente cubierto con PVC como resultado de su procesamiento por la tecnica de electrospinnig.

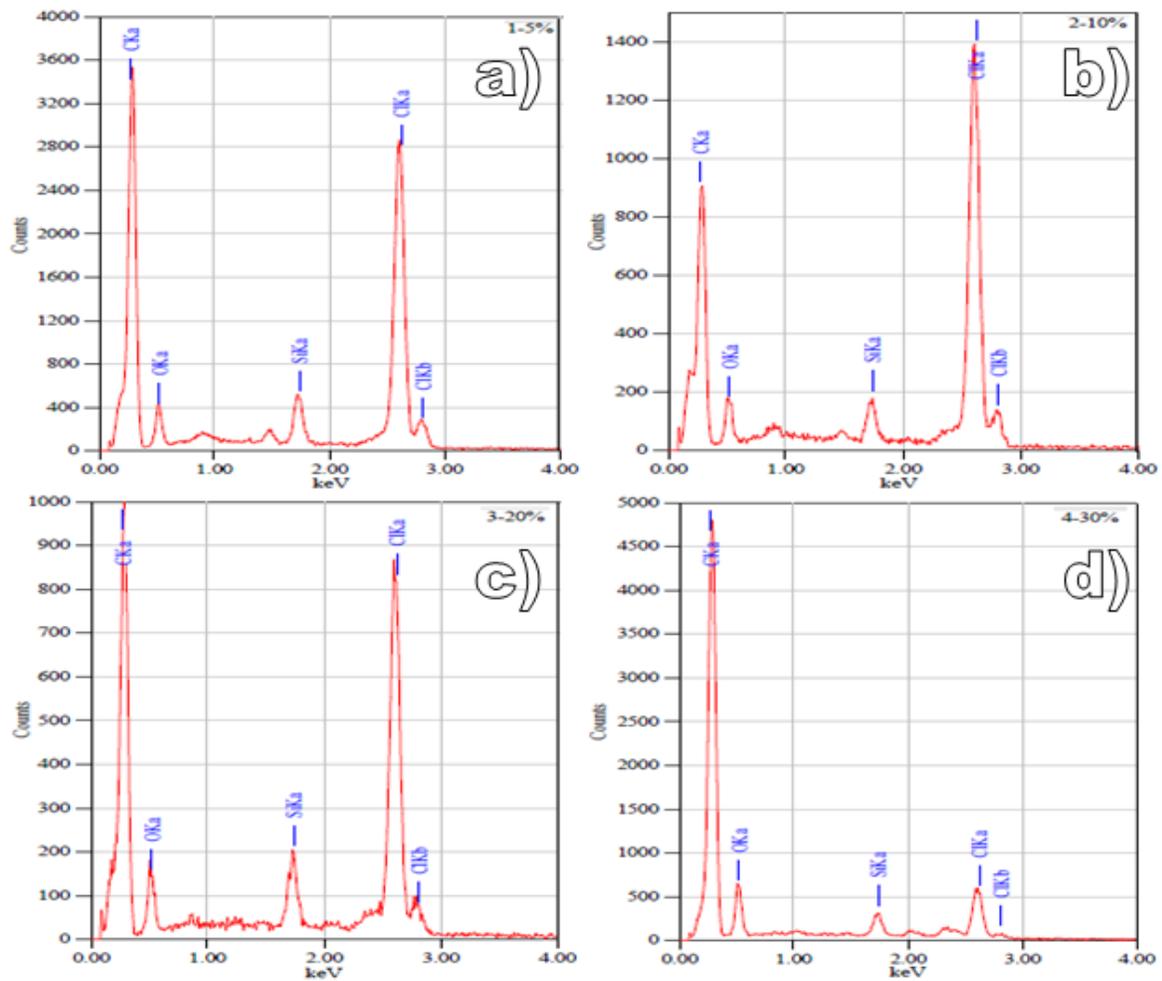


Figura25.- Patrones ZAF de microfibras con proporciones de PLZT/PVC de a)1:19, b)1:9, c)1:4 y d)3:7. Los componentes de la solución así como sus proporciones de masa no exhiben elementos de PLZT en las muestras debido a que este está inmerso dentro del PVC.

La figura 26 exhibe imágenes SEM de fibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:9 después de sinterización hasta 800°C. La superficie de las fibras se muestran rugosas, debido a su naturaleza policristalina. El diámetro promedio de las fibras es alrededor de 25 μm y de 700 μm . Después de la sinterización a 800°C, la cantidad y el tamaño de los microporos presentados en la muestra se incrementaron debido al decrecimiento de las dimensiones de las microfibras que constituyen a la muestra, también como resultado de esto surgieron nanoporos de 350 nm de diámetro promedio sobre las microfibras.

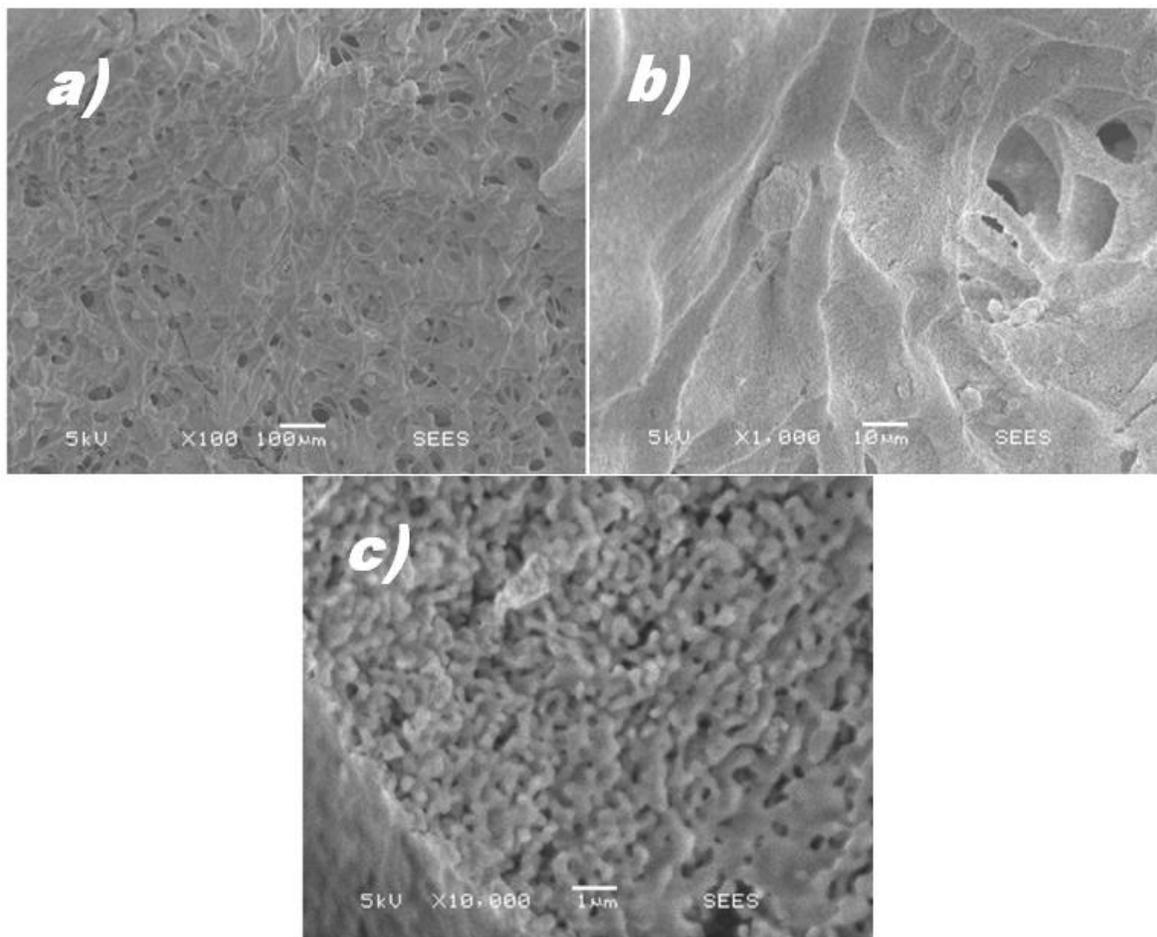


Figura 26.-Imágenes SEM de microfibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:9 después de tratamiento térmico a 800°C con factores de amplificación de a)100X, b)1000X y c)10000X

El patrón ZAF de microfibras PLZT/PVC con proporciones de 1:9 después de tratamiento térmico a 800°C es observado en la figura 27. Este patrón revela que la masa en la muestra analizada está constituida por Plomo, Zirconio, Titanio, Oxígeno y Silicón. En este patrón aparecen los elementos del PLZT, debido a que empieza a desaparecer la estructura de PVC, como resultado del tratamiento térmico a 800°C.

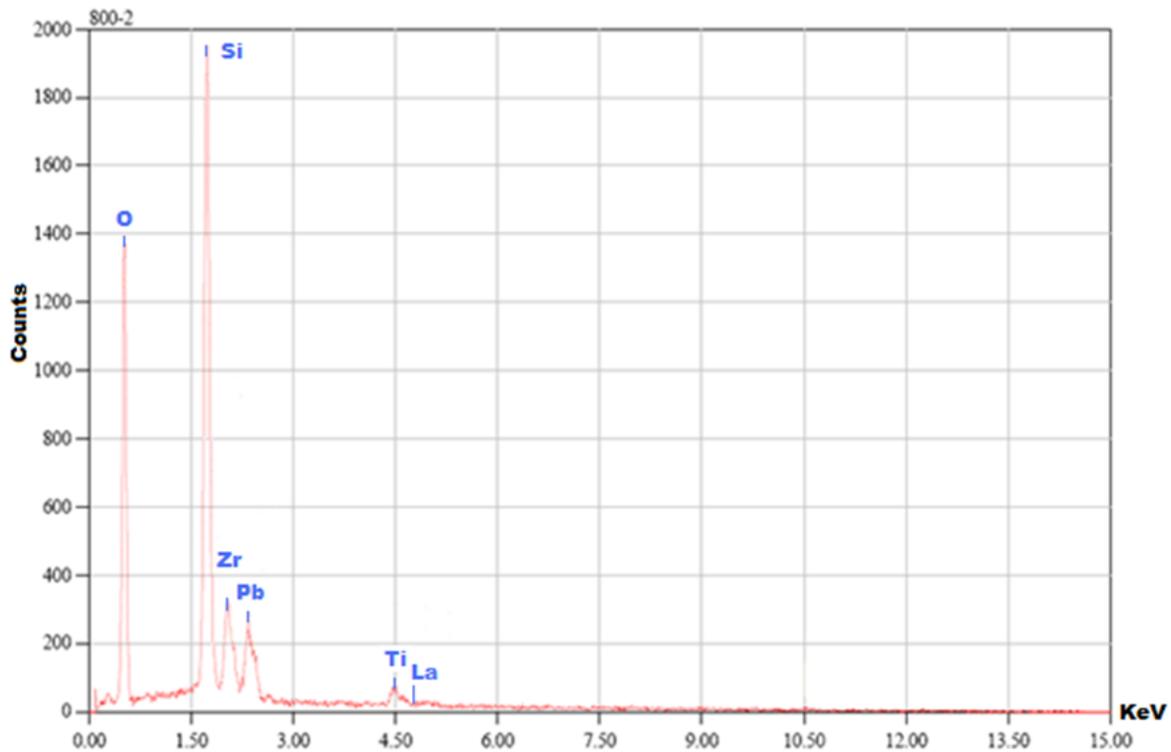


Figura 27.- Patrón ZAF de microfibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:9 después de sinterización a 800°C, esta grafica muestra los elementos de la solución así como sus proporciones en masa. Los elementos del PLZT aparecen en la muestra debido a que empieza a desaparecer la estructura de PVC.

La figura 28 ilustra imágenes SEM de fibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:9 después de sinterización hasta 900°. La superficie de las fibras se muestra rugosa, otra vez por su naturaleza policristalina. El diámetro promedio de las fibras es alrededor de los 20 μm y 600 μm . Después de la sinterización a 900°C, la cantidad y tamaño de los microporos encontrados en la muestra decreció, debido a una mayor consolidación del material. Los nanoporos de las microfibras también decrecieron en cantidad pero se incrementaron en tamaño a 500 nm por el desarrollo de estructuras cristalinas más grandes de gránulos de PLZT.

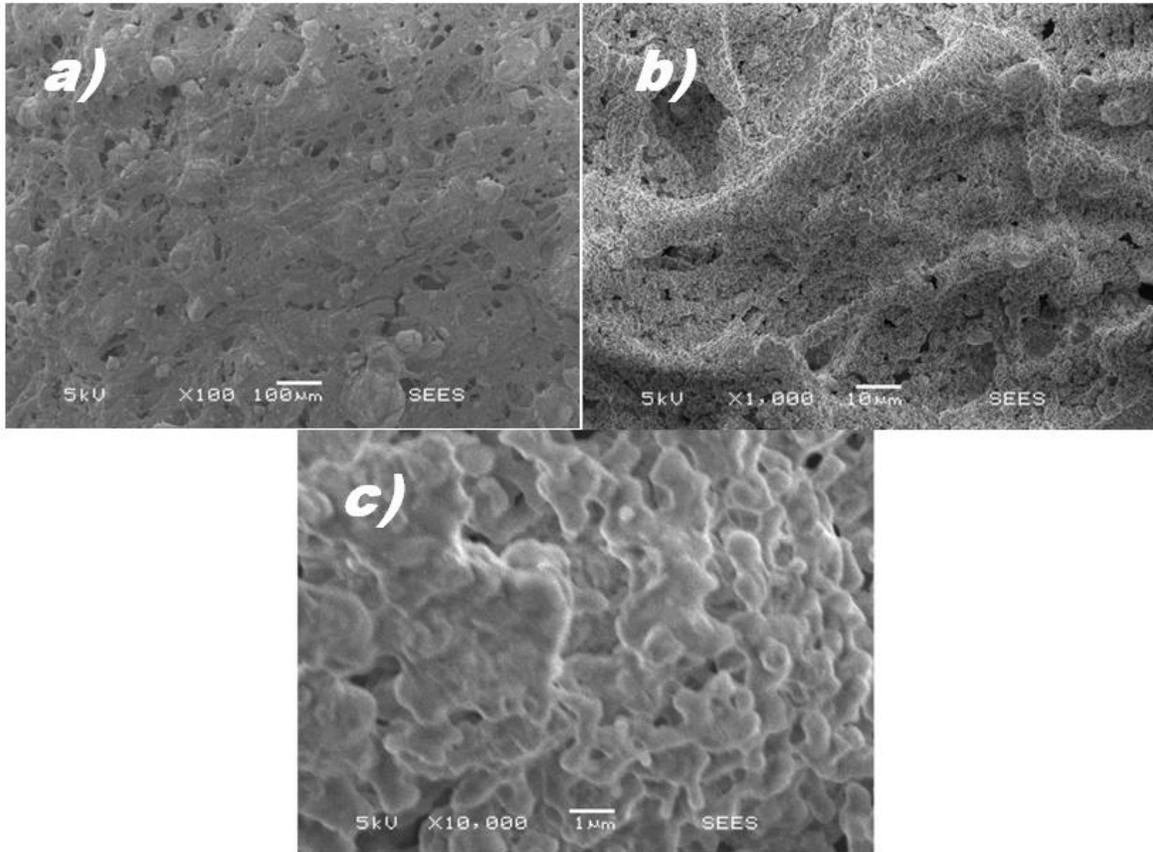


Figura28.- Imágenes SEM de microfibras de PLZT/PVC con proporcione de 1:9 después de tratamiento termico a 900°C con factores de amplificación de a)100X, b)1000X y c)10000X.

El patron ZAF de las microfibras de PLZT/PVC con prporciones de 1:9 despues de tratamiento termico a 900°C este desplegado en la figura 29. Este patron revela que la masa de la muestra analizada este compuesta por Plomo, Zirconio, Titanio, Oxigeno y Silicon. En este patron el Plomo muestra un incremento hasta el 52.3% con respecto al patron ZAF de la muestra elacinada a 800°C. Esto como consecuencia de la eliminación del PVC de la muestra por el tratamiento termico a mayor temperatura.

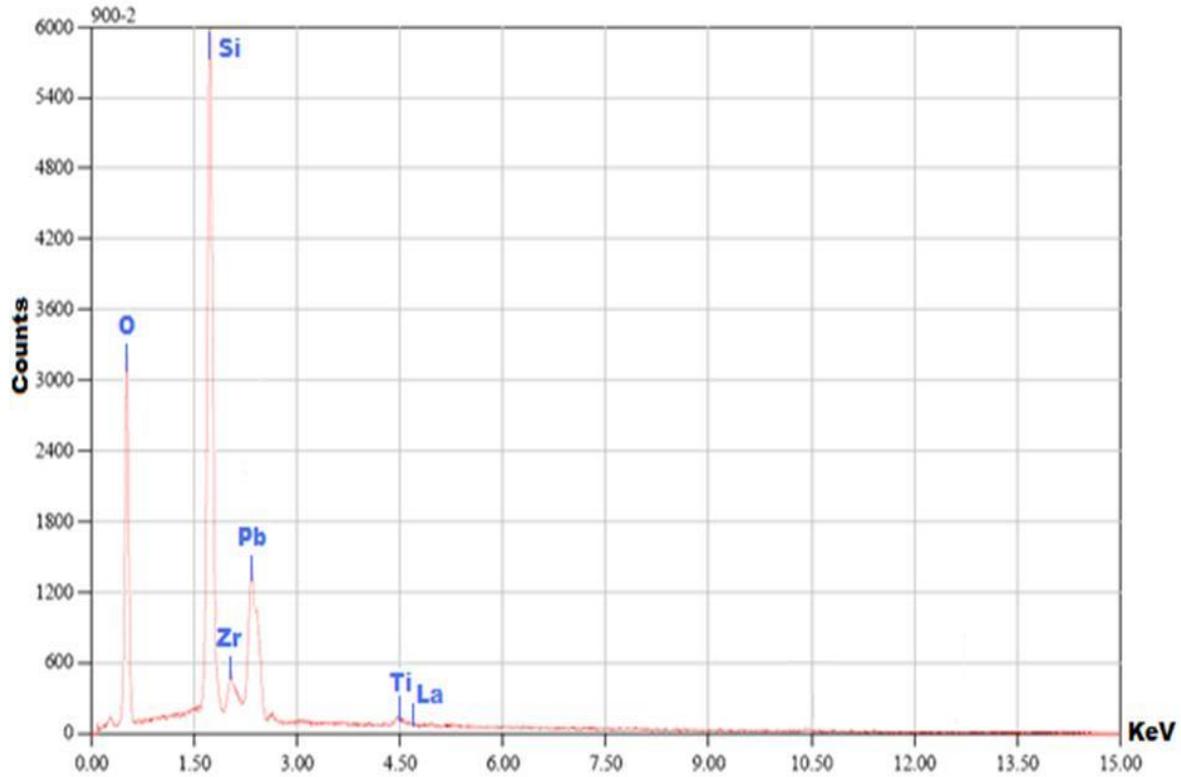


Figura 29.- Patrón ZAF de microfibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:9 después de una sinterización a 900°C, en donde se muestran los diversos componentes de la solución así como sus proporciones de masa. Aquí se presentó un incremento en la medición de Plomo en la muestra con respecto al dato obtenido a menor temperatura de sinterización.

La figura 30 presenta imágenes SEM de fibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:9 después de sinterización a 1000°C. La superficie en estas fibras aparece como las más rugosas de todas las muestras, por su naturaleza policristalina. El diámetro promedio de las fibras estuvo alrededor de 16µm y 500 µm. Otra vez, la densidad y el tamaño de los nanoporos presentes en esta muestra decrecieron, debido a la mayor consolidación del material. Los nanoporos sobre las microfibras también decrecieron en densidad pero incrementaron en tamaño hasta 1000 nm, por el desarrollo de una mayor estructura cristalina granular de PLZT.

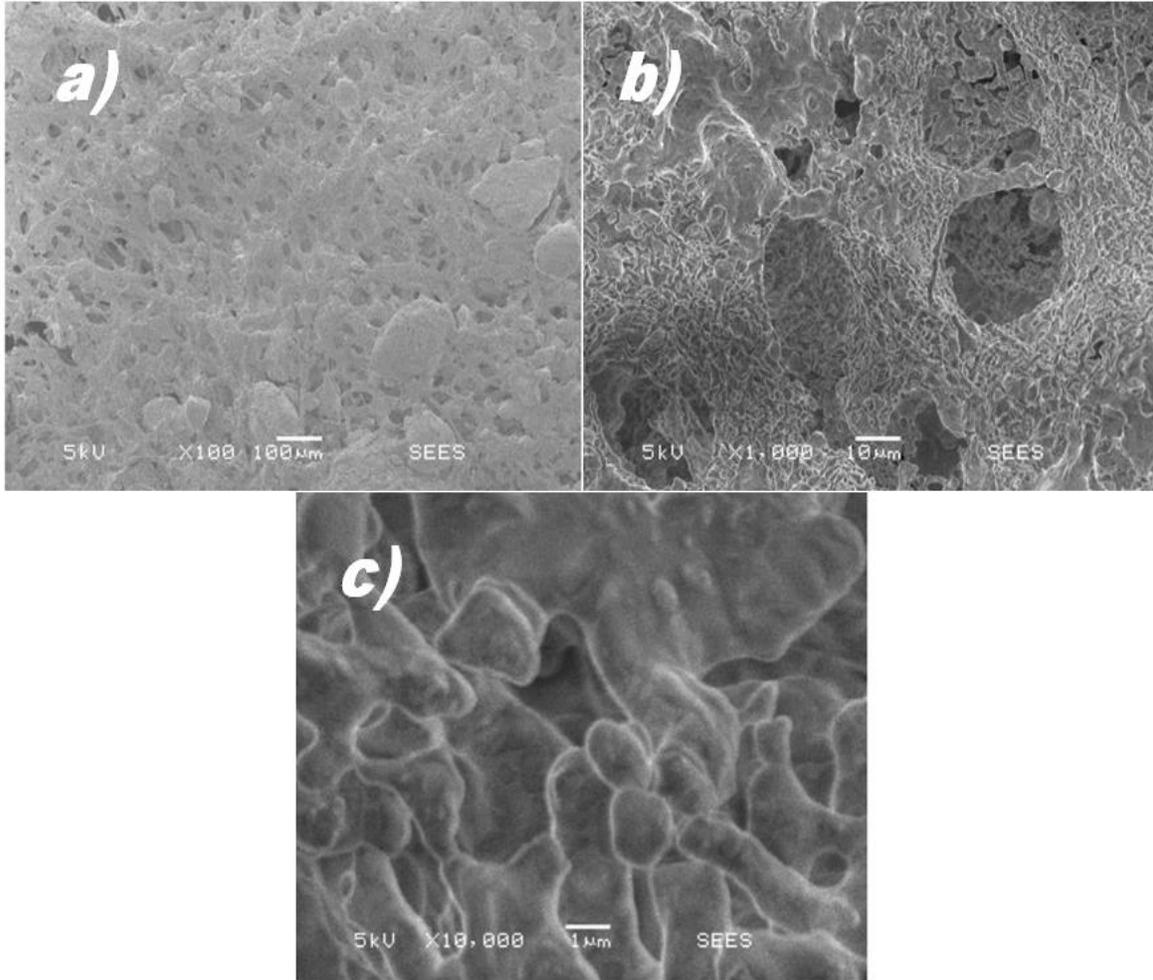


Figura 30.- Imágenes SEM de microfibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:9 después de tratamiento térmico a 1000°C con factor de amplificación de a)100X, b)1000X y c)10000X.

EL patrón ZAF de microfibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:9 después de un tratamiento térmico a 1000°C es presentado en la figura 31. Este patrón revela que la masa de la muestra analizada está compuesta por Plomo, Zirconio, Titanio, Oxígeno y Silicón. En este patrón ZAF se muestra que el Plomo presenta un incremento con respecto al patrón de la muestra sinterizada a 900°C, esto causado por la eliminación del PVC de la muestra por el tratamiento a mayor temperatura.

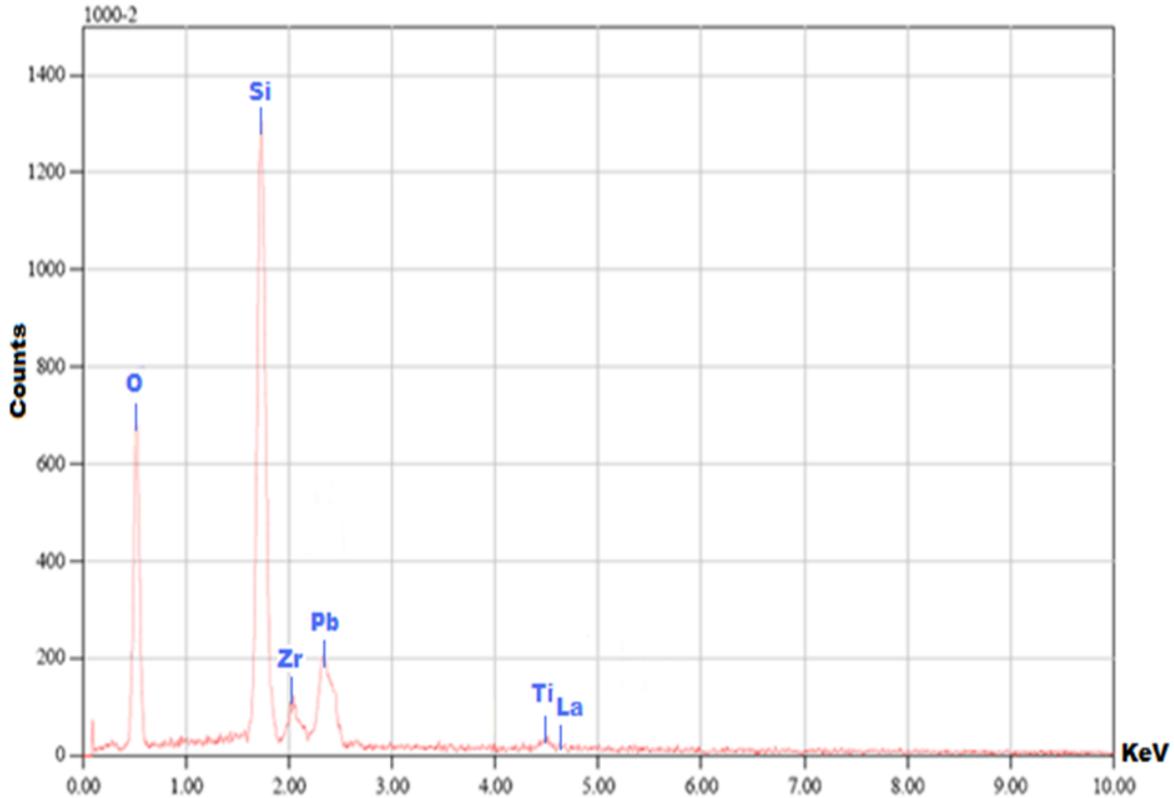


Figura31.- Patrón de ZAF de microfibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:9 después de una sinterización a 1000°C. Este muestra los componentes de la solución así como sus proporciones en masa. Un incremento en la medición de Plomo ocurrió con respecto al dato obtenido a una sinterización de 900°C.

La figura 32 exhibe imágenes SEM de fibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:19, 1:9, 1:4 y 3:7 después de calcinaciones hasta 800°C. La superficie de las fibras con proporciones de 1:9 presenta un gran aumento de poros, con un promedio de 150 nm, el menor diámetro obtenido entre todas proporciones empleadas. Mientras que la superficie de las fibras con una proporción de 3:7 muestra el menor número de poros, con un diámetro promedio de 1000 nm, el mayor diámetro obtenido entre todas las concentraciones empleadas. Estos resultados fueron inducidos por la formación de cristales más grandes en las membranas con una mayor cantidad de PLZT.

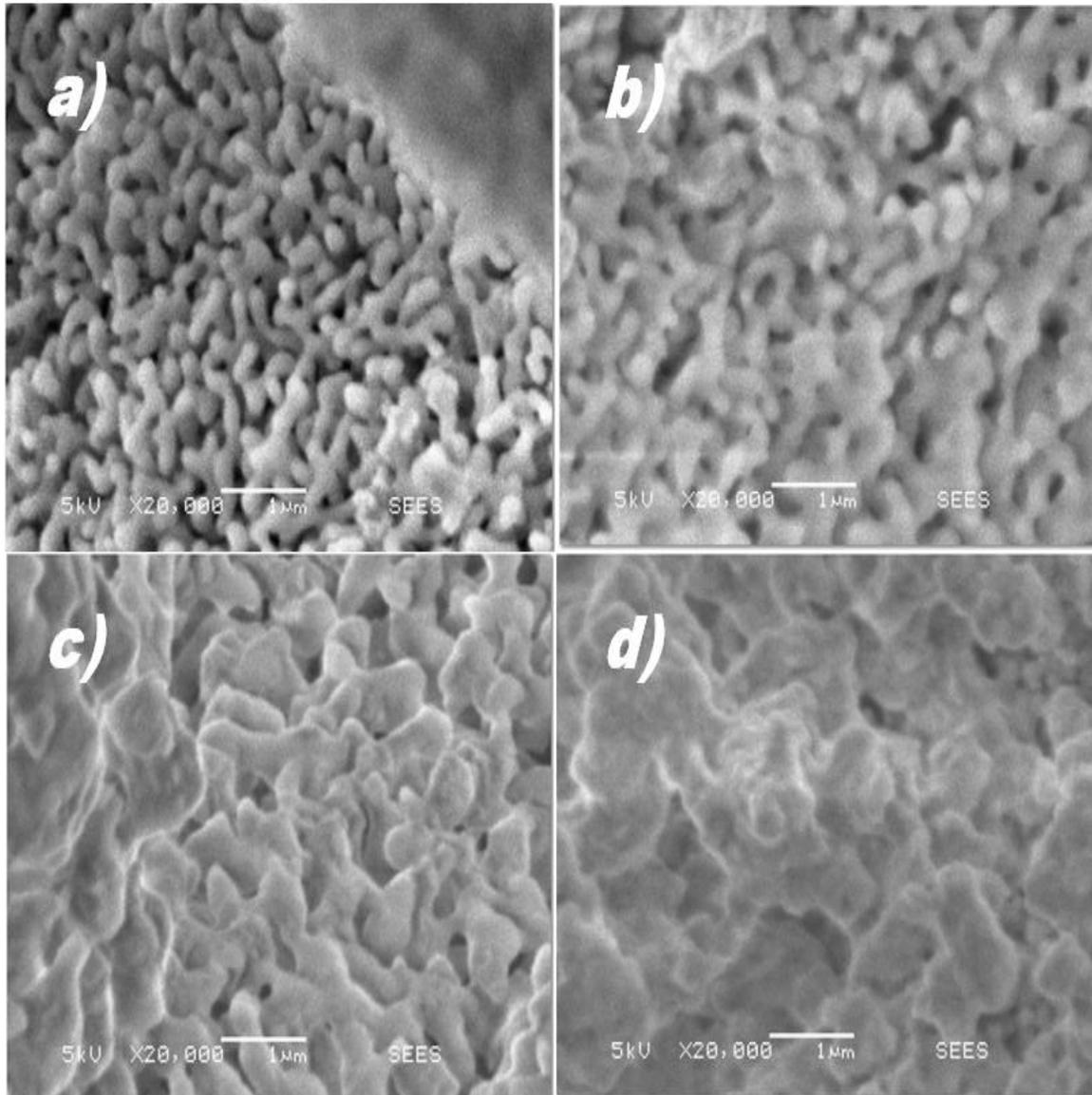


Figura 32.- Imágenes SEM con 20000X, de microfibras de PLZT/PVC con proporciones de a)1:19, b)1:9, c)1:4 y d)3:7 después de tratamiento térmico a 800°C

La figura 33 exhibe Imágenes SEM de fibras de PLZT/PVC con proporciones de 1:19, 1:9, 1:4 y 3:7 después de sinterización hasta 900°C y 1000°C. Temperaturas en donde también se observó el mismo fenómeno que a 800°C, debido al cambio en las concentraciones de la suspensión de PLZT/PVC.

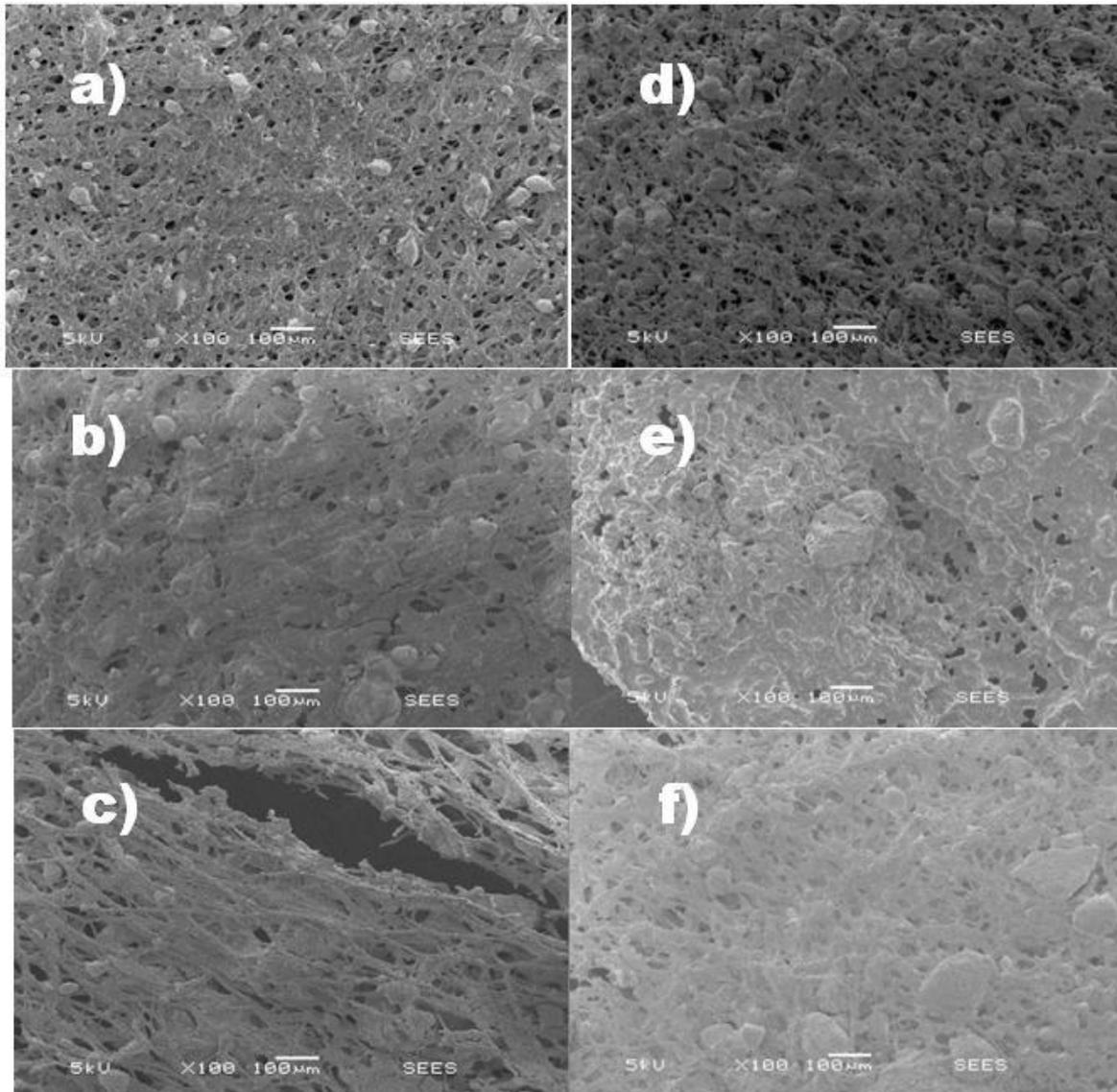


Figura 33.- Imágenes SEM con 100X, de fibras de PLZT/PVC después de tratamiento térmico a 900°C con proporciones de a)1:19, b)1:9, c)1:4 y d)3:7. Imágenes de membranas de PLZT/PVC con 100X, después de tratamiento térmico a 1000°C con proporciones de e)1:19 y f)1:9.

4.4 Membranas de BaTiO₃

La figura 34 muestra imágenes SEM de microfibras de BaTiO₃/PVC sin sinterización. La superficie de las fibras aparecen lisas, y no hay evidencia de cristalización. El diámetro promedio de las fibras es alrededor de los 25 μm y 700 μm de largo, también pueden apreciarse fibras con dimensiones de unos pocos cientos de nanómetros.

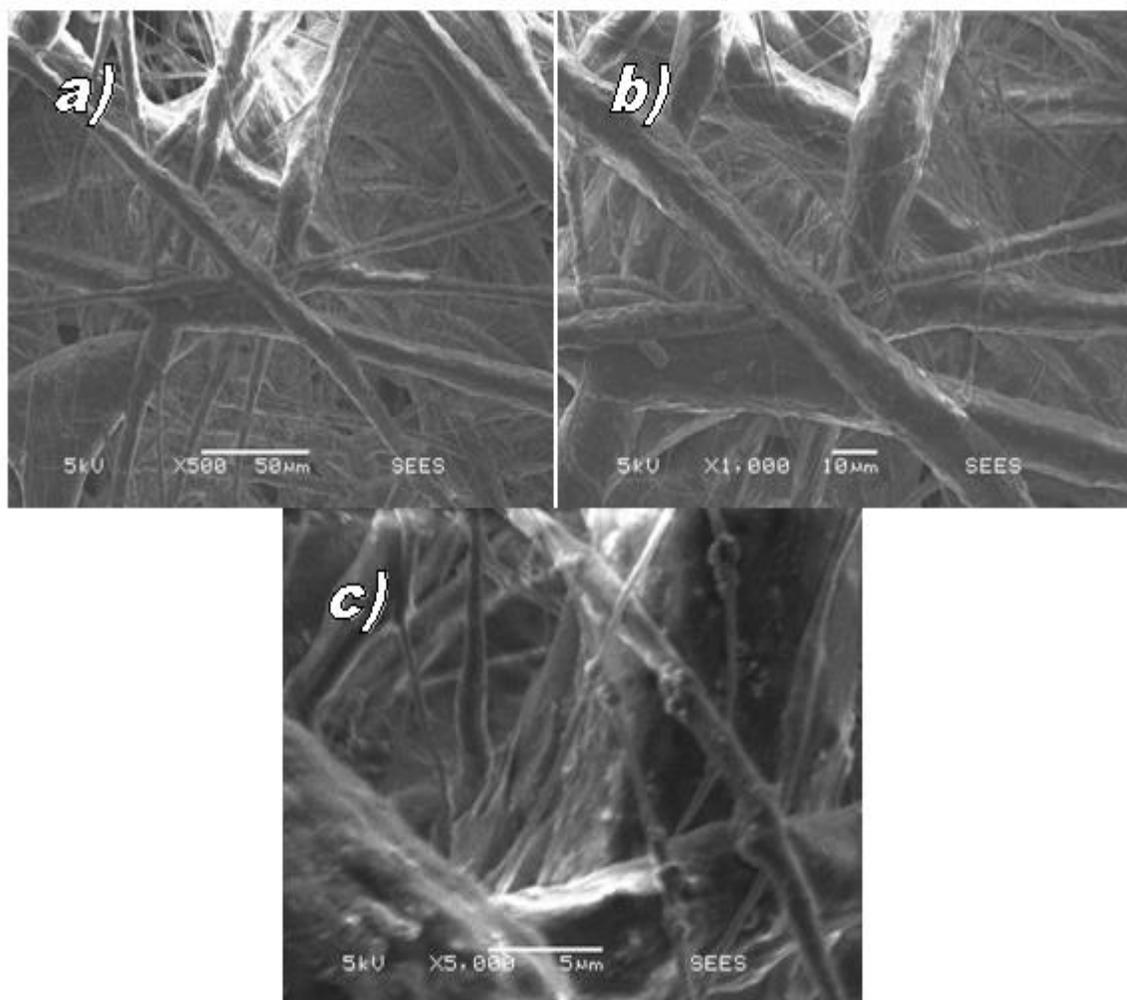


Figura 34.- Imágenes SEM de microfibras de BaTiO₃/PVC a temperatura ambiente, con factores de amplificación de: a)500X, b)1000X y c)5000X

El patrón ZAF de las microfibras de BaTiO₃/PVC sin sinterización es ilustrado en la figura 35. Este patrón revela que la masa de la muestra analizada está compuesta por 69.23% de carbón con un error de 0.34%, 23.05% de Oxígeno con un error de 1.62%, 1.07% de aluminio con un error de 0.61% y 6.65% de cloro con un error de 0.79%. Este patrón no registra la presencia de ninguno de los componentes de BaTiO₃, debido a que este está completamente inmerso en el PVC como resultado de su procesamiento mediante la técnica de *electrospinning*.

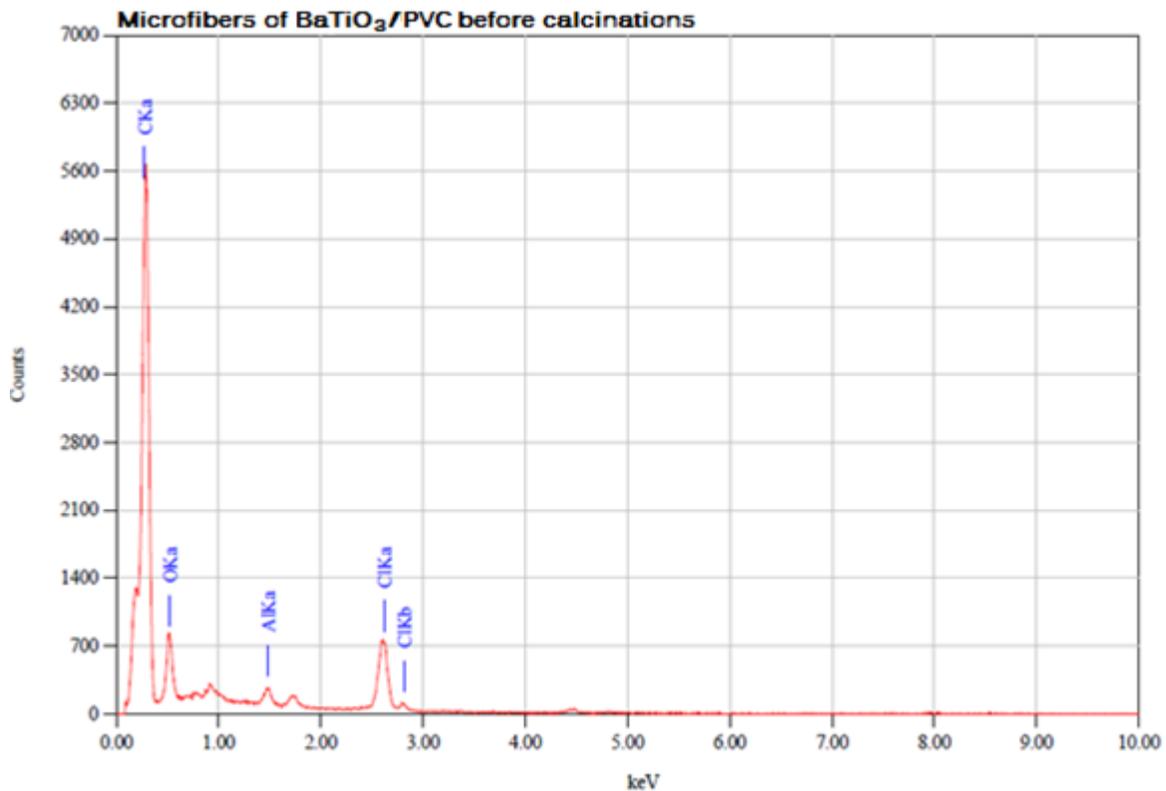


Figura 35.- Patrón ZAF de microfibras de BaTiO₃ en donde se ilustra la variedad de componentes de la solución así como su proporción en masa. No hay rastro del BaTiO₃.

La figura 36 exhibe imágenes SEM de fibras de BaTiO₃ /PVC después de una sinterización hasta 600°C. La Superficie de las fibras aparece rugosa, consecuencia de su naturaleza policristalina. EL diámetro promedio de las fibras es alrededor de los 20 μm y de 600 μm de largo. Después de la sinterización a 600°C, la cantidad y tamaño de los microporos presentes en la muestra se incrementó, debido a la reducción de las dimensiones de las microfibras que componen a la muestra, también como resultado de esto surgieron nanoporos de 350nm de diámetro promedio sobre las microfibras.

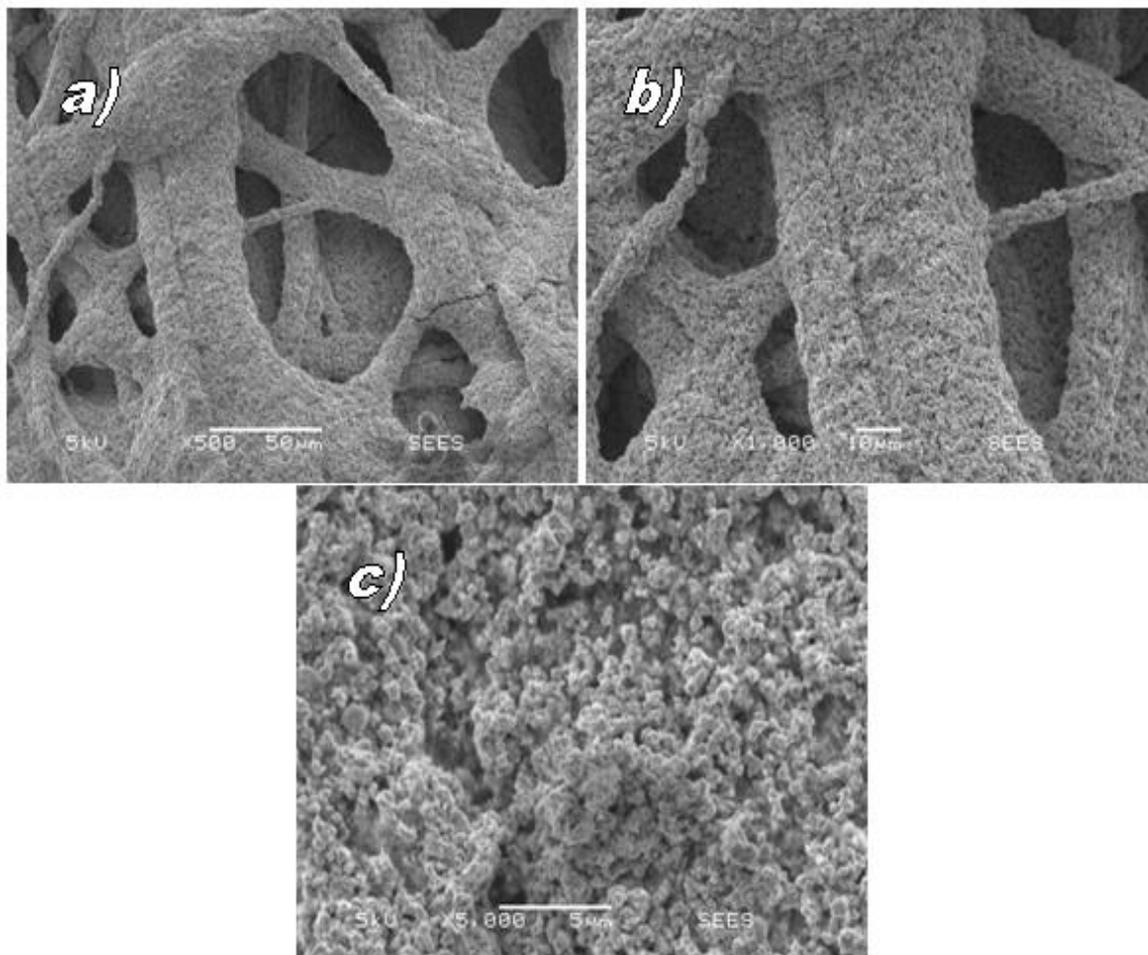


Figura 36.- Imagen SEM de microfibras de BaTiO₃/PVC después de un tratamiento térmico de 600°C, con un factor de amplificación de a)500X, b)1000X y c)5000X

El patrón ZAF de las microfibras de BaTiO₃/PVC tratadas térmicamente hasta 600°C es observado en la figura 37. Este patrón revela que la masa de la muestra analizada está compuesta de BaTi, Oxígeno, Silicón y carbono. Ya en este patrón ZAF aparecen los componentes del BaTiO₃, Debido a que empieza a desaparecer la estructura del PVC, como resultado del tratamiento térmico a 600°C.

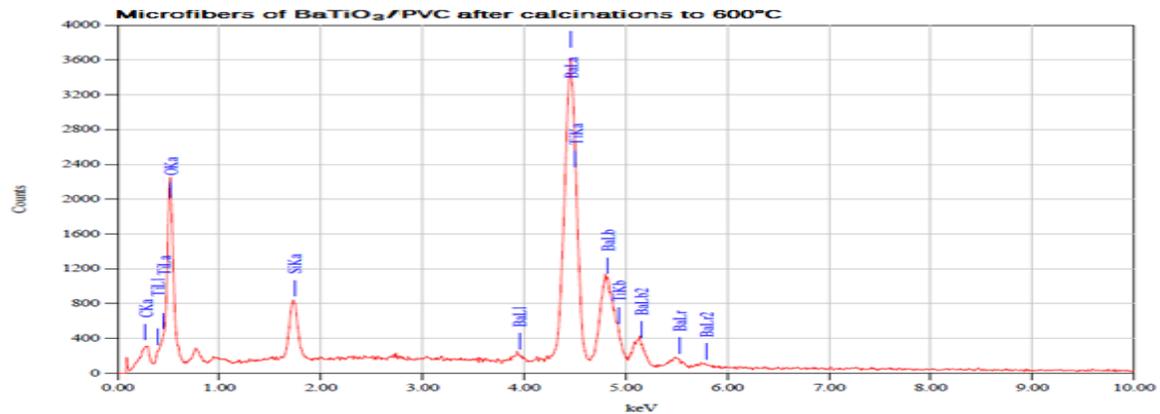


Figura 37.-Patrón ZAF de microfibras de BaTiO₃/PVC sinterizadas a 600°C

La figura 38 ilustra imágenes SEM de fibras de BaTiO₃/PVC después de sinterización hasta 800°. La superficie de las fibras se muestra rugosa, otra vez por su naturaleza policristalina. El diámetro promedio de las fibras es alrededor de los 17 μm y 550 μm. Después de la sinterización a 800°C, la cantidad y tamaño de los microporos encontrados en la muestra decreció, debido a una mayor consolidación del material. Los nanoporos de las microfibras también decrecieron en cantidad pero se incrementaron en tamaño a 500 nm por el desarrollo de estructuras cristalinas más grandes de granulos de BaTiO₃.

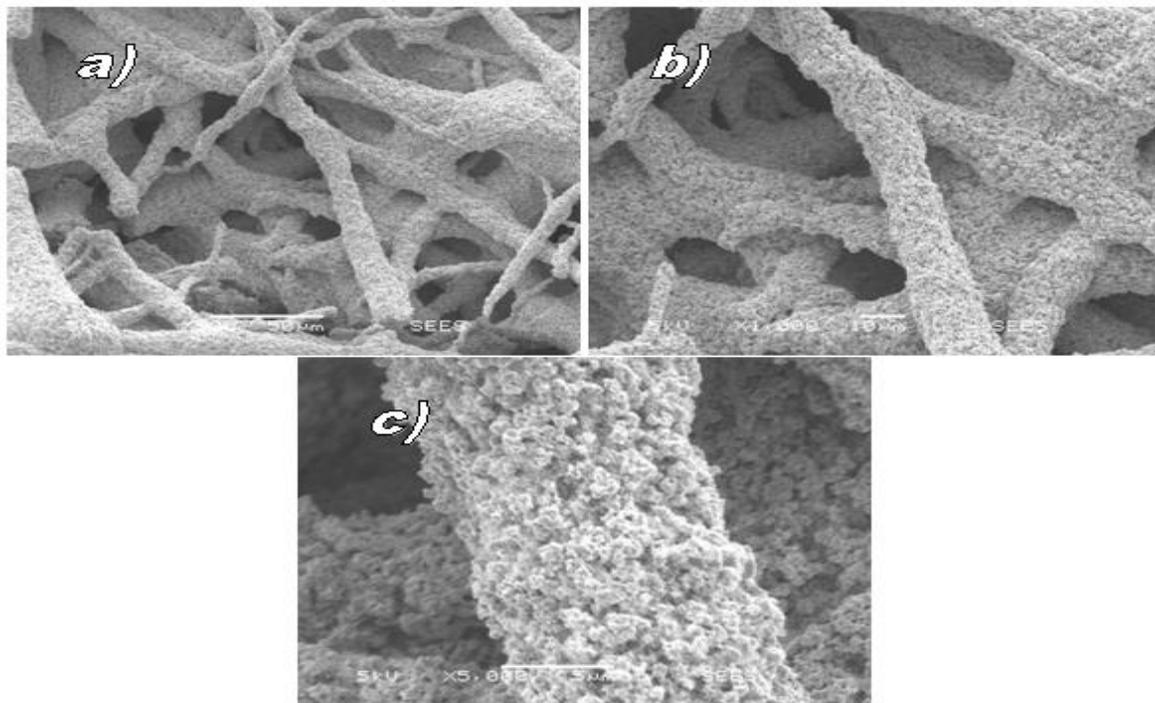


Figura 38.-Imágenes SEM de microfibras de BaTiO₃/PVC después de un tratamiento térmico de 800°C, con un factor de ampliación de a)500X, b)1000X y c)5000X.

El patron ZAF de las microfibras de BaTiO₃/PVC despues de tratamiento termico a 800°C este desplegado en la figura 39. Este patron revela que la masa de la muestra analizada este compuesta por BaTi, Oxigeno, Silicon y Carbon. En este patron el BaTi muestra un incremento con respecto al patron ZAF de la muestra clacinada a 600°C. Esto como consecuencia de la eliminaci3n del PVC de la muestra por el tratamiento termico a mayor temperatura.

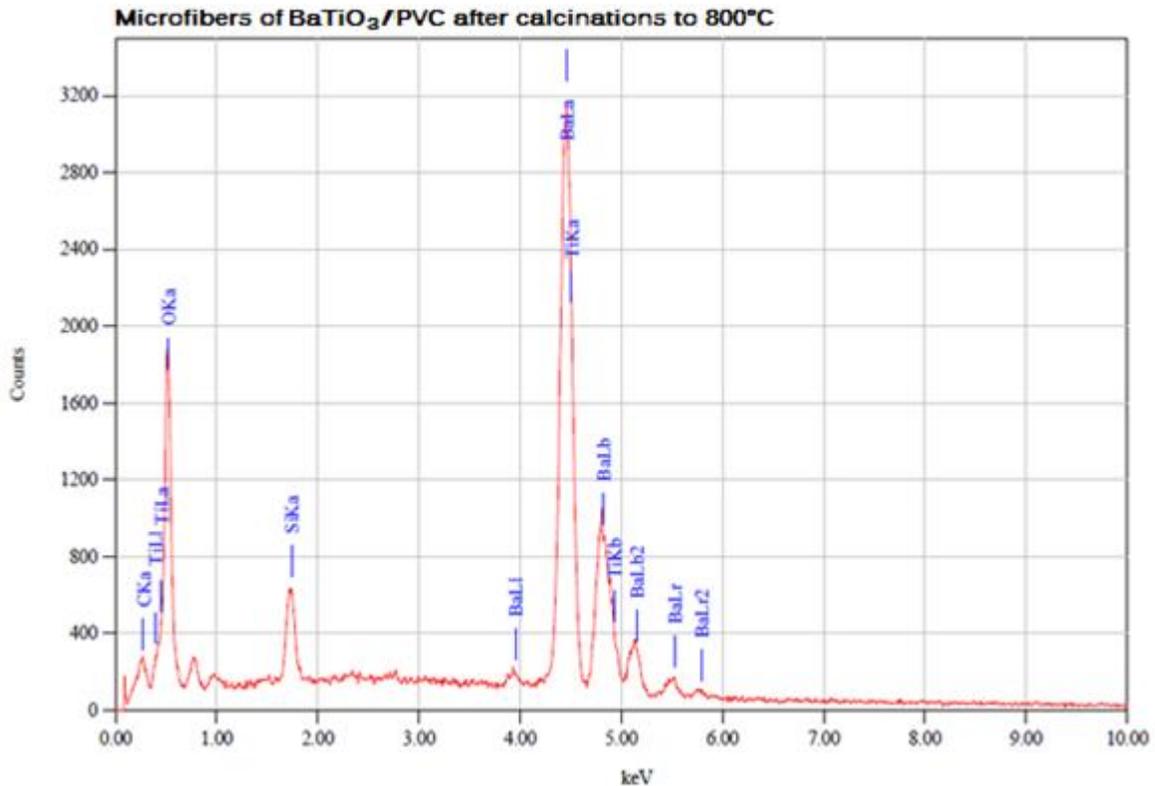


Figura 39.-Patron ZAF de microfibras de BaTiO₃/PVC despues de una sinterizaci3n a 800°C.

La figura 40 presenta imágenes SEM de fibras de BaTiO₃/PVC después de sinterizaci3n a 1000°C. La superficie en estas fibras aparece como las más rugosas de todas las muestras, por su naturaleza policristalina. El diámetro promedio de las fibras estuvo alrededor de 14µm y 500 µm de largo. Otra vez, la densidad y el tamaño de los nanoporos presentes en esta muestra decrecieron, debido a la mayor consolidaci3n del material. Los nanoporos sobre las microfibras también decrecieron en densidad pero incrementaron en tamaño hasta 700 nm, por el desarrollo de una mayor estructura cristalina granular de BaTiO₃.

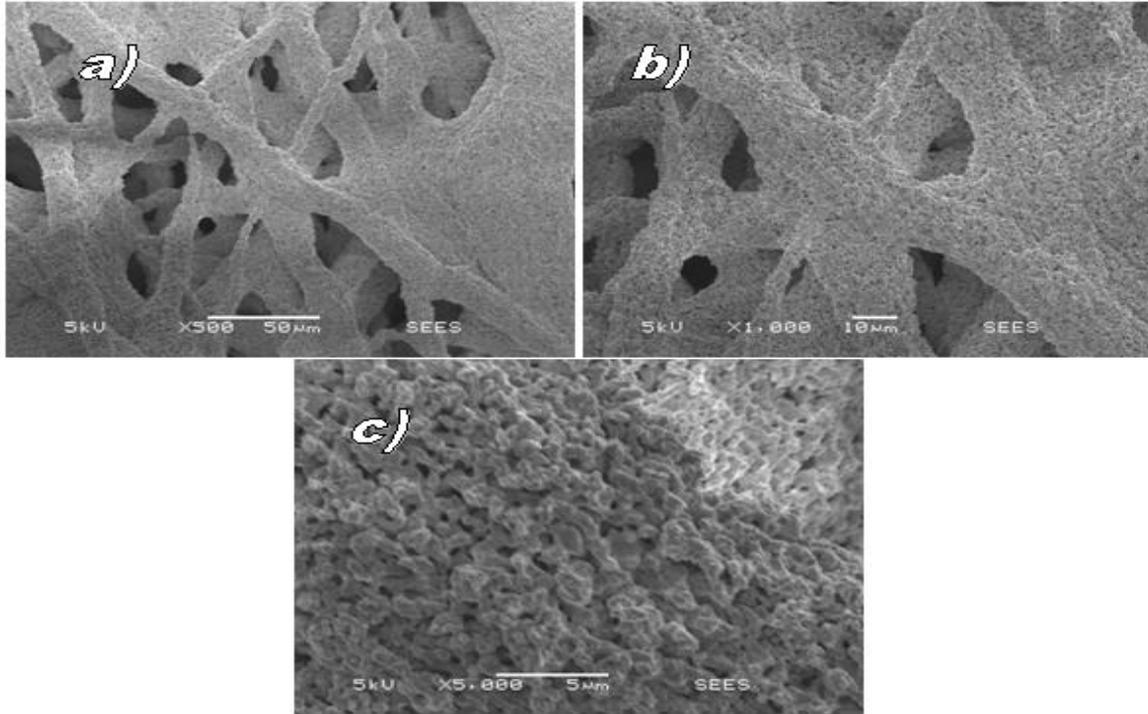


Figura 40.- Imágenes SEM de microfibras de BaTiO₃/PVC después de un tratamiento térmico a 1000°C, con los siguientes factores de aumento a)500X, b)1000X y c)5000X

EL patrón ZAF de microfibras de BaTiO₃/PVC después de un tratamiento térmico a 1000°C es presentado en la figura 41. Este patrón revela que la masa de la muestra analizada está compuesta por BaTi, Oxígeno, Silicón y Carbón. En este patrón ZAF se muestra que el BaTi presenta un incremento con respecto al patrón de la muestra sinterizada a 900°C, esto causado por la eliminación del PVC de la muestra por el tratamiento a mayor temperatura.

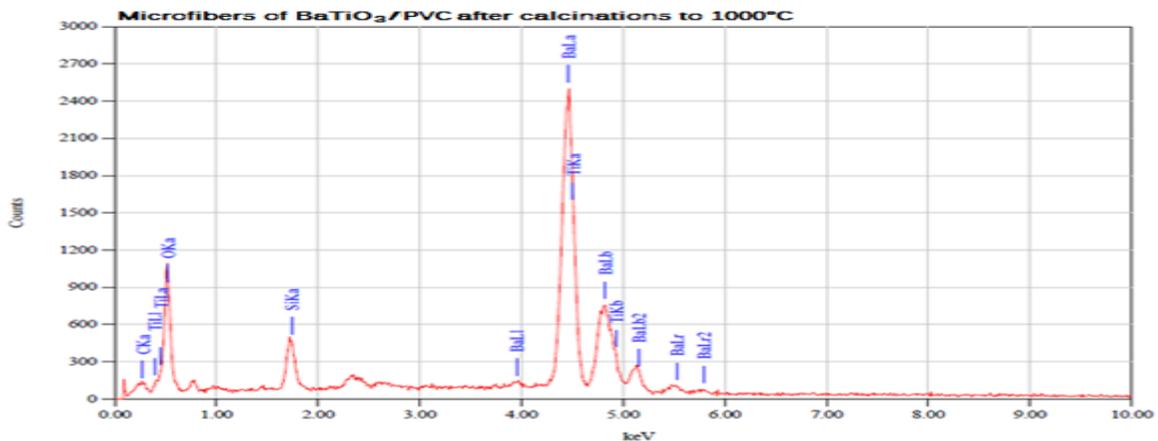


Figura 41.-Patrón ZAF de microfibras de BaTiO₃/PVC después de sinterización a 1000°C

4.5 Oreja de PVDF

La figura 42 muestra una oreja de polímero obtenida mediante la técnica de *melting*. En la elaboración de esta estructura anatómica del oído externo, se utilizó DMF para la disolución parcial del PVDF y así lograr un mejor ajuste del polímero a los moldes empleados.



Figura 42.-Oreja de PVDF elaborado por medio de melting.

CAPITULO 5

DISCUSIÓN

5. Discusión

De las membranas realizadas solo de polimero, PVC, Nylon y PVDF, la que mejores propiedades presenta para ser utilizado como material para una protesis de oido es el PVDF, tanto por sus propiedades fisicas como quimicas, ademas de tener la capacidad de reproducir sonidos agudos.

Microfibras de PLZT y BaTiO₃ con estructura perovskita fueron desarrolladas por electrospinning. La solución precursora fue utilizada con polimeros de alto peso molecular para lograr electrohilar microfibras que fueron sinterizadas. Fibras policristalinas de PLZT y BaTiO₃ fueron obtenidas despues de sinterizar a 600°C, 800°C, 900°C y 1000°C por una hora.

La morfologia tipica de las fibras fue de 16-25 µm en diametro y de 500-700 µm de longitud, con nanoporos en el rango de diametros de 350-1000 nm para las membranas de PLZT y con diametros de fibra 14-20 µm y de 500-700 µm de longitud, con nanoporos en el rango de diametros de 350-700 nm para las membranas de BaTiO₃. Los menores valores de diametro y longitud de las fibras fueron obtenidos a mayores temperaturas de sinterización y los valores superiores de estas características a menor temperatura, excepto para los nanoporos. Estos tienen una relación proporcional, es decir a mayor temperatura incrementa su tamaño y a menor temperatura este se reduce. Esto se debe a la formación de estructuras cristalinas de mayores dimensiones mientras la temperatura se incrementa

Tambien se observo una relación directa entre la proporción de soluto (PLZT y BaTiO₃) y solvente (PVC) en la suspensión usada para el electrospinning con el tamaño del poro, y por ende con el tamaño de la estructura cristalina que se forma despues de la sinterización. Así que a mayor cantidad de soluto, en la solución precursora, mayor tamaño de poro y de estructura cristalina es obtenida en las membranas.

El melting es una tecnica ofrece un metodo simple y versatil para obtener estructuras anatomicas presentes tanto en el oido externo como medio.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES Y

PERSPECTIVAS

6. Conclusiones

- Se adquirieron los conocimientos necesarios para comprensión del funcionamiento del sistema auditivo humano principalmente.
- Se analizaron las propiedades físicas, de los diversos elementos anatómicos que constituyen al oído externo y medio.
- Se compararon materiales cerámicos como el PLZT y BaTiO₃, para ser considerados como medios estructurales de tanto el conducto auditivo, así como de la cadena oscilar del oído medio.
- Se compararon materiales poliméricos como PVC, Nylon-6 y PVDF, para ser utilizados en la elaboración de una membrana timpánica artificial, así como de una oreja humana vía *Melting*.
- Se investigaron diversos tipos de estructuras y configuraciones de diferentes especies a la humana, como lobos, murciélagos y búhos durante, la estancia realizada en la torre de investigación del Instituto Nacional de Rehabilitación.
- El prototipo más avanzado que se pudo realizar fue una membrana de PVDF con electrodos de estimulación.
- Se realizó una caracterización parcial del prototipo desarrollado
- Con la interacción que hubo con los médicos especialistas en otorrinolaringología y audiología del Instituto Nacional de Rehabilitación, percibieron en este proyecto un buen potencial de utilidad.
- En lo general se concluye que se logró diseñar, elaborar y caracterizar parcialmente una variedad de materiales inteligentes ferroeléctricos, tanto poliméricos como cerámicos, con el propósito de que estos sean empleados en la elaboración de prótesis de oído externo y/o medio.

6.1 Perspectivas

- Mejorar la precisión de los parámetros de elaboración de los materiales.
- Terminar las caracterizaciones pendientes de los materiales contemplados.
- Desarrollar prototipos más avanzados tomando como base esta investigación.
- Investigar otro conjunto de materiales.
- Utilizar otras técnicas para el desarrollo de materiales.
- En general este proyecto de tesis doctoral presenta un gran potencial, para el desarrollo de varias líneas de investigación relacionadas a este tema de tesis.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hipoacusia Neurosensorial, Vallejo Valdazete, L. A., Ed. Masson, año 2003. Pag.5-10.
- [2] Implantable ProthesisOf The Middle Ear, Ursula ZeladaBacigalupo, año 2006. Pag. 1-4.
- [3] Sordera y Defectos de Audición, Organización Mundial De La Salud, Nota descriptiva N° 300, año 2012. Pag 2-3.
- [4] Historia De Las Prótesis Auditivas, M. Ed. Juan Carlos Olmo, año 2004. Pag 1-7.
- [5]Acustica Musical y Organidologia, Tirzo de Olazabal. Ed. Ricordi Americana, año 2005. Pag. 125-126.
- [6] Audiología Básica, Adrian Poblano. Ed. Trillas, año 2003. Pag. 215.
- [7]Otolotics Middle Ear Transducer Ossicular Stimulator: Performance Results With Variang Degrees Sensorineural Hearing Loss, Jenkins HA, Niparko JK. Acta Otolaringol 2004.Pag 124.
- [8]Microtia-atresia: aspectos clínicos, genéticos y genómicos, Mónica AguinagarsRíosBoletín Medico Hospital Infantil de México 2014; vol71:pag387-95 - DOI: 10.1016/j.bmhmx.2014.11.001
- [9] Implantable Hearing Aids vs Classic Hearing Aids, Gersdorff M, Garin P, Lurquin P. Acta Otorhinolaryngol Belg 2002; 56(4): 363.
- [10] J.D. Patterson, and B.C. Bailey, “Solid State Physics: introduction to the theory”. Ed Springer, 2007.
- [11] M.E. Lines, A.M. Glass, “ Particles and applications of ferroelectrics and related materials ”, Clarendon Press Oxford, 1977.
- [12] F. Jona, G. Shirane, “ Ferroelectric Crystal ”, Dover Publications, New York, 1993.
- [13] A.J. Moulson, and J.M. Herbert, “ Electroceramics Materials Properties Applications”, Ed. Wiley, Second Edition, England, 2003.
- [14] B. Jaffe, W.R. Cook Jr., H. Jaffe, “ Piezoelectric ceramics ”, Academic Press, London, 1971.
- [15] Edward C. Henry, 1980, “ Ferroelectrics ”, second Edition, General Electric Company, Vol. 9. Pp 1-25.
- [16] Kenji Uchino, 2000,“ Ferroelectric Devices ”, Illustrated Edition. Ed. Marcel Dekker, pp. 15-30.

- [17] Theron S.A., Zussman E., Yarin A.L., 2004, “ Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions ”, *Polymer* Vol. 4 (6). pp 2017-2030
- [18] Bergshoef M.M., Vancso G., 1999, “ Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun Nylon-4,6 fiber reinforcement ”, *Advanced Materials* Vol. 11 (16), pp. 1362-1365
- [19] Buchko C.J., Chen L.C., 1999, “ Processing and microstructural characterization of porous of biocompatible protein polymer thin films ”, *Polymer* Vol. 40. p 7397-407
- [20] Buchko C.J. [et al.], 2000, “ Mechanical properties of biocompatible protein thin films ”. *Journal of Materials Research*, Vol. 15 (1), p 231-41
- [21] Buchko C.J. [et al.], 2001, “ Surface characterization of porous, biocompatible protein thin films ”, *Biomaterials*, Vol. 22 (11), p 1289-300.
- [22] Laurencin C.T. [et al.], 1999, “ Tissue engineering: orthopedic applications ” *Annual Review Biomedical Applications*. Vol. 1, p 19-46.
- [23] Liao T., Adanur S., 1999, “ Computerized failure analysis of nonwoven fabrics based on fiber failure criterion ”. *Textile Research Journal*. Vol. 69, p 489-96.
- [24] Agrawal C.M., Ray R.B., 2001, “ Biodegradable polymeric scaffolds for muscle skeletal tissue engineering ”, *Journal of Biomedical Materials Research* Vol. 55, p 141-150
- [25] E. Suaste, “ Cerámicas Piezoeléctricas: Elemento Electro-mecánico y mecanoeléctrico por excelencia ”, *Innovación Editorial Lagares, México*, 2006.
- [26] Pau Martínez & Pedro Marín, 2005. “Principios Básicos del Electrospinning ”, Ed. Pogka, pp. 10.
- [27] M. I. Acuautila-Meneses, J. J. A. Flores-Cuautle, E. Suaste-Gómez. Permeability behavior of porous piezoelectric ceramics prepared in layers in response at AC voltage on electrode implanted. *Ferroelectrics* (2011) 423(1): 105-110.]
- [28] C. O. González-Morán, A. Cruz-Orea, J. J. A. Flores-Cuautle, A. Minor-Martínez, D. Elias-Viñas, E. Suaste-Gómez. Ceramic-controlled piezoelectric bulk implanted with Pt wire based on BaTiO₃ (Optical Microscopy, SEM, EDS) and PLZT (Optical bi-dimensional characterization). *Ferroelectrics* (2011) 423(1): 111-115.

- [29] Piezoelectrics Ceramics, Edited by Ernesto Suaste Gómez. Ed Intech, año 2012. Capítulos 1-14.
- [30] Carlos Rodríguez-Montoya, Ernesto Suaste-Gómez, Omar Terán-Jiménez and Gaspar Casados-Cruz, “PLZT membranes via electrospinning by means of variable suspension of PLZT/PVC and thermal treatment, Ferroelectrics” 2017, Vol. 507, pg 148-158.
- [31] E. Suaste-Gomez, C. Rodriguez-Montoya, G. Casados-Cruz, O. Teran-Jimenez & H. Reyes-Cruz (2015) “Preparation of Nanoporous Fibers of BaTiO₃ via Electrospinning of BaTiO₃/PVC and Thermal Treatment Effects”, Ferroelectrics, 482:1, 1-10, DOI:10.1080/00150193.2015.1056651
- [32] E. Suaste-Gómez, C. O. González-Morán, O. Teran-Jiménez & C. J. Rodríguez-Montoya (2014) “Opto-Thermal Response of Ceramic Controlled Piezoelectric Based on PLZT Implanted with Platinum”, Ferroelectrics, 467:1, 158-164, DOI: 10.1080/00150193.2014.932625

APÉNDICES

PLZT membranes via electrospinning by means of variable suspension of PLZT/PVC and thermal treatment

Carlos Rodríguez-Montoya, Ernesto Suaste-Gómez, Omar Terán-Jiménez,
and Gaspar Casados-Cruz

Department of Electrical Engineering, Centro de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México D.F., México

ABSTRACT

PLZT (9/65/35) membranes composed of micro fibers were developed by electrospinning using a suspension of PLZT/PVC. The electrospun fibrous membrane of ceramic/PVC composite was heat treated at 800°C, 900°C and 1000°C for 1 hr in air to remove organic components and PVC. The effect on the morphology and composition of the membranes of PLZT/PVC, due to the calcination temperature and the variation in the proportion by weight (ratios 1:19, 1:9 and 3:7) of the solution used in electrospinning, were examined by SEM and ZAF. Typical fibers diameter were obtained between 16 μm and 25 μm with a length of fibers over 500 μm . Nanoporous were also formed into the microfibers fibers with diameters between 350 nm and 1000 nm.

ARTICLE HISTORY

Accepted 9 January 2017

KEYWORDS

PLZT; membranes;
electrospinning; PVC;
nanoporous

1. Introduction

Ferroelectric materials can be defined as materials that show net spontaneous polarization without external applied field and can be reversed and reoriented with the direction of the external applied field [1,2]. Metal oxide with Perovskite structure such as BaTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ are widely used in electronic applications that take advantage of their unique ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric properties. Some examples of such applications are multi-layer ceramic capacitors, positive temperature coefficient resistors, transducers, actuators and sensors; furthermore, stable positive and negative polarization can be used as state logic (1 and 0) forming the basis of non-volatile memory and logic circuits [3–5].

With the ongoing drive towards device miniaturization, it is crucial to synthesize controllable microscale and nanoscale ferroelectric materials and to understand their ferroelectric behavior. Therefore, in the last few decades, deposition of PLZT thin films, synthesis of ferroelectric nanoparticles and their characterization have received special attention and several methods have been utilized and investigated in both laboratory and industry levels [6,7]. Further, one-dimensional nanostructure ferroelectric materials,

CONTACT Carlos Rodríguez-Montoya  car10x_84@hotmail.com

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gfer.

© 2017 Taylor & Francis Group, LLC

Preparation of Nanoporous Fibers of BaTiO₃ via Electrospinning of BaTiO₃/PVC and Thermal Treatment Effects

E. SUASTE-GOMEZ,* C. RODRIGUEZ-MONTOYA,
G. CASADOS-CRUZ, O. TERAN-JIMENEZ,
AND H. REYES-CRUZ

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Bioelectrónica. Av. IPN No. 2508 Col. San Pedro Zacatenco, C.P. 07360 México D.F. México.

Preparations of barium titanate microfibers made by electrospinning using a suspension of BaTiO₃/PVC resin solution are described in this paper. The electrospun fibrous membrane of ceramic/PVC composite was heat treated at 600°C, 800°C and 1000°C for 1 hr in air to remove organic components. The morphology and compositions at room temperature and the caused by effect of calcination on the fibrous membrane BaTiO₃/PVC composite were investigated by SEM and ZAF. Typical fiber diameter was obtained between 14 μm and 20 μm with fibers lengths exceeding 500 μm with nanoporous whose diameters were formed between 350 nm and 700 nm into the microfibers.

Keywords Electrospinning; nanofibers; membrane; ferroelectric

1. Introduction

Ferroelectric materials can be define as materials that show net spontaneous polarization without external applied field and can be reverse and reoriented with the direction of the external applied field [1, 2]. Metal oxide with Perovskite structure such as BaTiO₃ and Pb (Zr,Ti)O₃ are widely used in several electronic applications that take advantage of their unique ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric properties. Some examples of such applications are multi-layer ceramic capacitors, positive temperature coefficient resistors, transducers, actuators and sensors; furthermore, stable positive and negative polarization can be used as digital signals (1 and 0) forming the basis of non-volatile memory and logic circuits [3–5].

With the ongoing drive towards device miniaturization, it is crucial to synthesize controllable microscale and nanoscale ferroelectric materials and to understand their ferroelectric behavior. Therefore, in the last few decades, deposition of BaTiO₃ thin films, synthesis of ferroelectric nanoparticles and their characterization

Received in final form August 26, 2014.

*Corresponding author. E-mail: esuaste@cinvestav.mx

Color versions of one or more figures in this article can be found online at www.tandfonline.com/gfer.

Opto-Thermal Response of Ceramic Controlled Piezoelectric Based on PLZT Implanted with Platinum

E. SUASTE-GÓMEZ,* C. O. GONZÁLEZ-MORÁN,
O. TERAN-JIMÉNEZ, AND C. J. RODRÍGUEZ-MONTOYA

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV - IPN),
Electrical Engineering, Bioelectronics, D.F. México

This paper describes the opto-thermal response of a ceramic-controlled piezoelectric (CCP) made of PLZT implanted with a Platinum wire. The opto-thermal response of this CCP was made by measuring the electrical signal in a bidimensional setup under four different temperatures: 20°C, 35°C, 50°C and 75°C, and a 550 nm Laser was used in order to produce the optic energy which is detected by the CCP. Measurements showed that, in the explored thermal range, the CCP signal magnitude increased from 87.2 pA to 147.2 pA. The opto-thermal properties observed are promising for possible applications in temperature-controlled.

Keywords PLZT, ceramic controlled piezoelectric; opto-thermal

Introduction

There are several kinds of ferroelectric materials that exhibit photovoltaic effects under near-ultraviolet light and can be observed in all pyroelectric crystals or in polarized ferroelectrics ceramics under uniform illumination in the absence of an external field. When the material is illuminated after poling, voltage and current can be generated due to the separation of photo induced electron and holes. It means that the photovoltaic effect is characterized by the production of steady-state short-circuit current and open-circuit voltage, whose values can exceed the band gap of the material by several orders of magnitude. This is considered an optical property of the material itself which has potential applications for supplying energy transfer in micro electromechanical systems and optoelectronic devices [1–3]. Therefore, photocurrent is a very important parameter for optical detection [4]. The steady current in the absence of applied voltage, called photocurrent, is considered the result of photo carriers and the asymmetric electromotive force induced by near-ultraviolet radiation [5, 6]. However, this photo-ferroelectric effect spans to a large wavelength range which overlaps the visible spectrum. The high chemical stability of many ferroelectric oxides coupled with a photo-response in the visible range increased interest either in biological and space environment application [7]. The behavior of the photovoltaic effect

Received in final form January 21, 2014.

*Corresponding author. E-mail: esuaste@cinvestav.mx

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gfer.