



Efecto de los solventes en la electrohilabilidad de las soluciones de PVP: aspecto morfológico y propiedades mecánicas de las fibras electrohiladas

Díaz Suntaxi, Diego Fernando

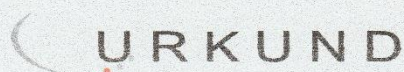
Departamento de las Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería Mecánica

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Ingeniero Mecánico

MPhil. Narváez Muñoz, Christian Patricio

29 de junio del 2020



Urkund AnalysisResult

Analysed Document: Efecto de los solventes en la electrohilabilidad de las soluciones de PVP: aspecto morfológico y propiedades mecánicas de las fibras electrohiladas.pdf

(D75075079) Submitted: 6/16/2020 5:49:00 PM

Submitted By: dfdiaz4@espe.edu.ec

Significance: 3%

Sources included in the report:

W	URL: https://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/15808/1/TF-ESPE-040746.pdf Fetched: 11/27/2019 7:13:43 AM	5
SA	URL: Obtencion de microparticulas.docx Fetched: 1/5/2017 5:21:00 PM	1
SA	URL: Tesis_Aria_Cantana.docx Fetched: 8/27/2019 2:19:00 AM	2
SA	URL: OBTENCIÓN DE FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE FIBROÍNA DE SEDA CON SANGRE DE DRAGO ICRO ... Fetched: 2/14/2018 3:11:00 PM	1
SA	URL: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE QUITOSANO MEDIANTE LA TE ... Fetched: 6/26/2018 11:20:00 PM	1
SA	URL: TESIS-ELECTROHILADO.docx Fetched: 11/10/2016 10:19:00 PM	2
SA	URL: Tesis Final_Mena_Navarrete.docx Fetched: 2/11/2020 10:35:00 PM	1
W	URL: https://sumet.usp.es/bitstream/handle/10251/71326/Trabajo%20montado%20%28Revision... Fetched: 11/18/2019 4:24:35 PM	1
W	URL: https://repositorio.uspc.edu.co/bitstream/001/1622/2/FGT-172.pdf Fetched: 10/29/2019 2:50:44 PM	1
SA	URL: Escrito_Tesis_Electrospinning_F.pdf Fetched: 3/13/2019 3:36:00 PM	1

Instances where selected sources appear: 10

Firma:

Narváz Muñoz, Christian Patricio

DIRECTOR



DEPARTAMENTO DE LAS CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “Efecto de los solventes en la electrohilabilidad de las soluciones de PVP: aspecto morfológico y propiedades mecánicas de las fibras electrohiladas” fue realizado por el señor **Díaz Suntaxi, Diego Fernando** el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 22 de junio del 2020

Firma:

Narváz Muñoz, Christian Patricio

C. C. 1720037165



DEPARTAMENTO DE LAS CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, **Díaz Suntaxi, Diego Fernando**, con cédula de ciudadanía n° 1724122260, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **Efecto de los solventes en la electrohilabilidad de las soluciones de PVP: aspecto morfológico y propiedades mecánicas de las fibras electrohiladas** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Sangolquí, 22 de junio del 2020

Firma:

Díaz Suntaxi, Diego Fernando

C.C.: 1724122260



**DEPARTAMENTO DE LAS CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA**

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo **Díaz Suntaxi, Diego Fernando**, con cédula de ciudadanía n° 1724122260, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **Efecto de los solventes en la electrohilabilidad de las soluciones de PVP: aspecto morfológico y propiedades mecánicas de las fibras electrohiladas** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Sangolquí, 22 de junio del 2020

Firma:

.....
Díaz Suntaxi, Diego Fernando

C.C.: 1724122260

Dedicatoria

A mi madre Elsa, ya que su amor, sacrificio y dedicación hacia su hijo, permitieron la culminación satisfactoria de mi carrera universitaria y del presente trabajo de investigación.

A mi hermosa familia, que nunca dudaron de mis capacidades.

Y en general, a todos los lectores que encontraron en la presente investigación soporte científico para sus estudios.

Agradecimientos

Agradezco a Jehová, por la inteligencia, el coraje y la disciplina que son mis principales virtudes.

Un fraterno e imperecedero agradecimiento a mi querida madre Elsa, por sus consejos y enseñanzas que hicieron de mi un hombre de bien.

A mis abuelitos, tíos y primos, por el cariño y aprecio que me tienen.

Le agradezco a mi profesor y amigo el Ing. Cristhian Narvárez, por sus valiosos conocimientos y sinceros consejos, que han sido faro y guía en la culminación del presente trabajo de investigación.

Y en general, a todo el claustro de profesores del DECEM, que me educaron y formaron como Ingeniero Mecánico; estoy completamente convencido que la profesión que obtuve es sin lugar a dudar, pieza fundamental en el engranaje de la Industria Ecuatoriana.

Índice de Contenido

Hoja de revisión de la herramienta de análisis y verificación de contenidos	2
Certificado del Director	3
Responsabilidad de Autoría.....	4
Autorización de Publicación.....	5
Dedicatoria	6
Agradecimientos.....	7
Índice de Contenido.....	8
Índice de Tablas	11
Índice de Figuras.....	12
Resumen.....	14
Abstract.....	15
CAPITULO I	16
Generalidades	16
Introducción	16
Antecedentes	18
Definición del Problema	24
Objetivos.....	25
<i>Objetivo General</i>	25
<i>Objetivos Específicos</i>	25
Alcance del Proyecto	26
Justificación de Proyecto.....	28
CAPITULO II	30
Marco Teórico	30
Técnica de Electrospinning	30
<i>Descripción del Proceso</i>	30
<i>Parámetros de la Solución</i>	33
<i>Parámetros del Proceso</i>	37
<i>Cono de Taylor</i>	42
Aplicaciones de Electrospinning.....	45

	9
<i>Biomédico – Huesos</i>	46
<i>Biomédico – Músculos</i>	47
<i>Biomédico – Piel</i>	48
<i>Filtración de Agua</i>	49
<i>Filtración de Aire</i>	50
<i>Defensa</i>	51
<i>Aviación</i>	52
Resistencia Mecánica en Fibras.....	53
<i>Método test de tensión</i>	53
Reología	54
<i>Antecedentes Teóricos</i>	54
<i>Sistemas típicos de medición para comportamientos reológicos</i>	61
<i>Experimentos rotacionales</i>	64
<i>Experimentos oscilatorios</i>	65
The Fourier Transform Infrared “Espectro FTIR”	70
CAPITULO III	73
Experimentación.....	73
Metodología y Protocolo de Trabajo.....	73
<i>Etapas 1: Preparación de muestras</i>	74
<i>Etapas 2: Electrospinning</i>	76
<i>Etapas 3: Análisis en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)</i>	76
<i>Etapas 4: Propiedades Mecánicas de las fibras</i>	78
<i>Etapas 5: Comportamiento Reológico de las soluciones</i>	79
<i>Etapas 6: FTIR</i>	81
Equipos y Materiales.....	81
<i>Equipos</i>	81
<i>Materiales</i>	91
CAPITULO IV	92
Resultados	92
Morfología – fibras	92
Diámetro – Fibras.....	106
Comportamiento Mecánico – Fibras.....	113
Comportamiento Reológico – Solución	115

	10
FTIR – Fibras	119
CAPITULO V	121
Conclusiones y Recomendaciones	121
Conclusiones	121
Recomendaciones	125
Referencias Bibliográficas	127

Índice de Tablas

Tabla 1 <i>Concentración de la solución</i>	34
Tabla 2 <i>Conductividad de la solución</i>	35
Tabla 3 <i>Tensión Superficial</i>	36
Tabla 4 <i>Constante dieléctrica</i>	36
Tabla 5 <i>Potencial Eléctrico</i>	38
Tabla 6 <i>Caudal</i>	38
Tabla 7 <i>Distancia al colector</i>	39
Tabla 8 <i>Humedad</i>	40
Tabla 9 <i>Temperatura</i>	41
Tabla 10 <i>Proporción de solventes</i>	74
Tabla 11 <i>Parámetros de proceso</i>	75
Tabla 12 <i>Muestra de 8% PVP – EtOH/DMF: 35/65 – magnificación x 5 000</i>	94
Tabla 13 <i>Muestra de 8% PVP – EtOH/DMF: 50/50 – magnificación x 10 000</i> ...	95
Tabla 14 <i>Muestra de 8% PVP – EtOH/DMF: 65/35 – magnificación x 5 000</i>	96
Tabla 15 <i>Muestra de 10% PVP – EtOH/DMF: 35/65 – magnificación x 5 000</i> ...	97
Tabla 16 <i>Muestra de 10% PVP – EtOH/DMF: 50/50 – magnificación x 5 000</i> ...	99
Tabla 17 <i>Muestra de 10% PVP – EtOH/DMF: 65/35 – magnificación x 5 000</i> ...	99
Tabla 18 <i>Muestra de 12% PVP – EtOH/DMF: 35/65 – magnificación x 5 000</i> .	100
Tabla 19 <i>Muestra de 12% PVP – EtOH/DMF: 50/50 – magnificación x 5 000</i> .	101
Tabla 20 <i>Muestra de 12% PVP – EtOH/DMF: 65/35 – magnificación x 5 000</i> .	103
Tabla 21 <i>Muestra de 14% PVP – EtOH/DMF: 35/65 – magnificación x 1 000</i> .	103
Tabla 22 <i>Muestra de 14% PVP – EtOH/DMF: 50/50 – magnificación x 1 000</i> .	105
Tabla 23 <i>Muestra de 14% PVP – EtOH/DMF: 65/35 – magnificación x 1 000</i> .	105
Tabla 24 <i>Propiedades eléctricas de los solventes utilizados en la investigación</i>	107
Tabla 25 <i>Diámetros nominales con sus desviaciones estándar</i>	108
Tabla 26 <i>Diámetros medio de las fibras, expresada en nanómetros</i>	109
Tabla 27 <i>Resumen NOVA</i>	110

Índice de Figuras

Figura 1	<i>Defectos morfológicos comunes</i>	29
Figura 2	<i>Esquema de configuración del equipo de Electrospinning</i>	31
Figura 3	<i>Cono de Taylor</i>	44
Figura 4	<i>Aplicaciones electrospinning</i>	45
Figura 5	<i>Implante de Fémur</i>	46
Figura 6	<i>Tejido cardíaco, liso y esquelético</i>	47
Figura 7	<i>Fibroblasto dérmico humano</i>	48
Figura 8	<i>Filtración de agua</i>	49
Figura 9	<i>Membrana antes y después de filtración</i>	50
Figura 10	<i>Tejido con membrana electrohilada</i>	51
Figura 11	<i>Aviación</i>	52
Figura 12	<i>Curva de viscosidad para soluciones de polímero vs velocidades de corte ascendentes</i>	55
Figura 13	<i>Comportamiento del esfuerzo cortante y viscosidad vs velocidad de corte ascendente</i>	56
Figura 14	<i>Efecto Weissenberg</i>	57
Figura 15	<i>Dependencia de la viscosidad vs la concentración en soluciones de polímeros con pesos moleculares constantes</i>	58
Figura 16	<i>Dependencia de la viscosidad vs peso molecular con la concentración de solución constante</i>	59
Figura 17	<i>Relación entre viscosidad y el vapor de presión</i>	60
Figura 18	<i>Geometría de cono - plato</i>	62
Figura 19	<i>Geometría de platos paralelos</i>	64
Figura 20	<i>Desfases entre el esfuerzo cortante y deformación en los fluidos viscosos ideales</i>	67
Figura 21	<i>Barrido de amplitud (frecuencia preseleccionado) módulo de pérdida > módulo de almacenamiento</i>	68
Figura 22	<i>Barrido de frecuencia (deformación preseleccionado)</i>	70
Figura 23	<i>Espectro FTIR</i>	72
Figura 24	<i>Diagrama de flujo de la experimentación</i>	73
Figura 25	<i>DMA</i>	79
Figura 26	<i>Equipo de electrospinning</i>	81
Figura 27	<i>Fuente DC</i>	82
Figura 28	<i>Bomba Infusora</i>	83
Figura 29	<i>Cámara Imaging source</i>	83
Figura 30	<i>Balanza</i>	84
Figura 31	<i>Placa de agitación</i>	84
Figura 32	<i>SEM</i>	85

Figura 33 <i>Reómetro</i>	88
Figura 34 <i>Perkin Spectrum100</i>	89
Figura 35 <i>Fibras concentración a) 8% PVP, b) 10% PVP, c) 12% PVP</i>	93
Figura 36 <i>Comportamiento del diámetro de fibra en función de la calidad del solvente</i>	106
Figura 37 <i>Matriz resumen de las micrografías obtenidas bajo el SEM, con las gráficas de distribución de normal para concentraciones de 8, 10 y 12% de PVP con sus respectivas mezclas de solventes</i>	112
Figura 38 <i>Curvas esfuerzo vs deformación para concentración de 10% de PVP y mezcla de solventes EtOH/DMF a) 36/65, b) 50/50 y c) 65/35</i>	114
Figura 39 <i>Valores de la viscosidad media para soluciones de 10% de PVP en sus tres proporciones de solventes EtOH/DMF: 35/65, 50/50 y 65/35</i>	116
Figura 40 <i>Módulo de almacenamiento (izquierda) y módulo de pérdida (derecha) en soluciones de 10% de PVP en sus tres proporciones de solvente</i>	117
Figura 41 <i>Resumen de los resultados obtenidos en el proyecto de investigación</i>	118
Figura 42 <i>Espectro FTIR de las fibras electrohiladas a partir de soluciones de 10% de PVP en proporciones de solventes EtOH/DMF: 0/100, 35/65, 50/50, 65/35 y 100/0</i>	120

Resumen

Esta investigación se enfoca en analizar la influencia de la calidad del solvente en las propiedades de la fibra que se obtuvieron mediante la técnica de electrospinning, para eso analizamos la distribución estadística del diámetro de la fibra (histogramas), la resistencia a la tensión de la fibra (la curva de esfuerzo σ vs deformación ε), el comportamiento reológico de la solución (las curvas de viscosidad, módulo de almacenamiento y pérdida) y la orientación de las cadenas moleculares (The Fourier Transform Infrared "FTIR"). Las fibras se obtuvieron para diferentes mezclas entre Etanol (EtOH) como un solvente pobre y Dimetilformamida (DMF) como un solvente rico con un polímero como el Polivinilpirrolidona (PVP), debido a sus características fisicoquímicas se han convertido en los solventes predilectos en la fabricación de fibras. En los primeros resultados se encontraron partículas en soluciones de 2 a 6 % PVP w/w y a partir de las concentraciones de 8 a 12 % PVP w/w se obtuvieron fibras. Al mezclar los solventes (EtOH y DMF) en diferentes proporciones se halló que el diámetro de la fibra crece a medida que aumenta la cantidad de Etanol en la solución. Por otra parte, se obtuvieron fibras muy delgadas ($\sim 200nm$) cuando el EtOH representa 100% en el solvente, además se obtuvieron partículas cuando el solvente es 100% DMF. Las propiedades mecánicas muestran un aumento en la tensión mecánica en soluciones donde la cantidad de EtOH es mayor que DMF. Motivos suficientes para estudiar la mezcla entre EtOH y DMF en diferentes proporciones en solución con PVP permitiendo así analizar ampliamente la influencia que los solventes tienen en la calidad de la fibra.

Palabras clave:

- **ELECTROSPINNING**
- **ETANOL**
- **DIMETILFORMAMIDA**
- **FIBRAS**
- **TENSIÓN MECÁNICA**

Abstract

This research focuses on analyzing the influence of the quality of the solvent on the properties of the fiber that were obtained by means of the electrospinning technique, for that we analyze the statistical distribution of the fiber diameter (histograms), the tensile strength of the fiber (the stress σ vs. strain ϵ curve), the rheological behavior of the solution (the viscosity, storage modulus and loss curves) and the orientation of the molecular chains (The Fourier Transform Infrared "FTIR"). The fibers were obtained for different mixtures between Ethanol (EtOH) as a poor solvent and Dimethylformamide (DMF) as a rich solvent with a polymer such as Polyvinylpyrrolidone (PVP), due to their physicochemical characteristics they have become the solvents of choice in manufacturing of fibers. In the first results, particles were found in solutions of 2 to 6% PVP w / w and from the concentrations of 8 to 12% PVP w / w, fibers were obtained. By mixing the solvents (EtOH and DMF) in different proportions, it was found that the diameter of the fiber increases as the amount of Ethanol in the solution increases. On the other hand, very thin fibers (~ 200nm) were obtained when EtOH represents 100% in the solvent, in addition particles were obtained when the solvent is 100% DMF. The mechanical properties show an increase in mechanical stress in solutions where the amount of EtOH is greater than DMF. Reasons sufficient to study the mixture between EtOH and DMF in different proportions in solution with PVP, thus allowing an extensive analysis of the influence that solvents have on fiber quality.

Key words:

- **ELECTROSPINNING**
- **ETHANOL**
- **DIMETHYLFORMAMIDE**
- **FIBERS**
- **MECHANICAL STRESS**

CAPITULO I

Generalidades

Introducción

La técnica de electrospinning que conocemos actualmente difiere mucho de sus predecesores, esta técnica novedosa tiene sus inicios en el 1897 cuando Lord Rayleigh estudió la incidencia de cargas eléctricas cuando estas se aplican a chorros de agua (Q. Yang, 2004) (Lina Marcela Duque Sánchez, 2013), posteriormente Jhon Zeleny entre los años de 1907 y 1920 publicó sus trabajos acerca de la descarga eléctrica en la superficie de líquidos y sólidos, demostró que el diámetro de la aguja cilíndrica incide en la forma que adopte la gota (Ramakrishna, 2005) (Thandavamoorthy Subbiah, 2005), además notó que la humedad y la temperatura si interfieren en el proceso de electrospinning. Para 1934 Formhals adoptó el primer método de obtención de fibras a través de cargas eléctricas el cual consistía en un tambor giratorio (M. Bognitzki, 2001) (N. Tucker, 2012) (Z. Song, 2018) que recolectaba las fibras astilladas utilizando acetona como solvente, sin embargo no podía conseguir fibras completamente secas por la pequeña distancia entre la aguja y el colector, para 1940 Formhals patentó su segundo método acerca de la composición de fibras de polímero sobre una base móvil de sustrato además corrigió el problema de la distancia. En 1969 Taylor se encontraba estudiando la geometría de la gota que se forma en la punta de la aguja cuando se aplicaba un campo eléctrico las observaciones mostraron la forma de un cono que posteriormente tomaría el nombre de “Taylor Cone” (A. L. Yarin, 2001) (Y. Shin, 2001) (S. Theron, 2005) (L. Wannatong,

2004), enseguida encontró que 49.3 grados son requeridos para balancear la tensión superficial de la solución y las fuerzas electrostáticas que servirán para la fabricación de fibras o partículas (Thandavamoorthy Subbiah, 2005). En la actualidad las investigaciones acerca de la técnica de electrospinning se orientan al desarrollo de materiales avanzados para un sin número de aplicaciones (T. J. Sill, 2008) (S. Agarwal, 2008) (Q. P. Pham, 2006) (X. Hu, 2014) como por ejemplo filtración de aire, filtración de agua, productos cosméticos, comida, agricultura, etc. Estos materiales son fabricados con la finalidad de subsanar las necesidades del mundo actual, para ello es necesario realizar un análisis detallado de las propiedades de las fibras fabricadas y la influencia de los solventes en la solución polimérica el Etanol (EtOH) como el Dimetilformamida (DMF) son los solventes más utilizados en los experimentos de electrospinning ya que sus características físico-químicas son apropiadas para la fabricación de fibras. Sin embargo, estudios sobre la mezcla de Etanol y DMF en diferentes proporciones con un polímero como el PVP (Polivinilpirrolidona) nos permitirá abordar de manera más amplia la influencia de los solventes tanto en la morfología de las fibras, resistencia mecánica de fibras (J.-s. Kim, 1999) (M. Wang, 2004) y comportamiento reológico de la solución (Ferry, 1980).

Antecedentes

Para realización del trabajo de investigación previamente se revisaron artículos científicos, libros, revistas académicas, sitios web, en fin toda bibliografía que ayude a entender el fenómeno de electrospinning, su proceso, sus variables, sus ventajas como sus desventajas.

En el año 2004 Qingbiao Yang, Zhenyu Li, Youliang Hong entre otros en su artículo científico denominado "Influence of Solvents on the Formation of Ultrathin Uniform Poly (vinyl pyrrolidone) Nanofibers with Electrospinning" (Q. Yang, 2004) analizan la influencia de los solventes en la morfología de las fibras, utilizando Etanol (EtOH), Dichloromethane (MC) y Dimetilformamida (DMF) para una concentración de 4% PVP. El estudio advierte que la concentración es un factor clave para la determinación del diámetro de las nanofibras, para las condiciones descritas y aumentado poco a poco la concentración hasta 10% se nota que el promedio del diámetro aumenta. Además, encuentra defectos (*beads*) en la morfología de las fibras cuando al PVP se lo hace reaccionar con DMF y MC, a diferencia del Etanol que muestra una buena apariencia, la formación de *beads* se debe a que la mezcla entre PVP/DMF y PVP/MC poseen alta tensión superficial pero baja viscosidad, por otro lado, la mezcla entre PVP/Etanol posee tensión superficial alta y viscosidad baja. Además, la apariencia de *beads* huecos en la mezcla PVP/MC, se debe al bajo punto de ebullición es decir la rápida evaporación del solvente en el viaje de las fibras hacia el objetivo, debido aquello aseguran que el único solvente que no presenta defectos es el Etanol. Así mismo, analizan dos propiedades de los solventes: la tensión superficial (mN/m) y viscosidad de la solución (cPs) cuyos intervalos irán

de 29.3 a 47.1 y 9.7 a 17.3 respectivamente, la relación de masas 0/100 en la mezcla de los solventes Etanol/DMF poseen alta tensión superficial pero baja viscosidad, por otro lado la relación de masas 100/0 posee tensión superficial alta y viscosidad baja. La experimentación muestra que a partir de la relación de masas entre Etanol/DMF con 50/50 y concentración de 4% no se muestran defectos. Para concentración de 4, 6 y 8% el diámetro promedio de las fibras en el proceso de electrospinning no varían mucho la diferencia es estrecha (20nm – 50nm), sin embargo, cuando se sube la concentración a 10% el diámetro promedio sube drásticamente (300nm), situación que debe ser corregida recomienda. Paralelamente al mezclar Etanol/MC en relación 50/50 con una concentración de 4% solamente, el diámetro de las fibras es de 300nm pero el arreglo en las fibras toman una disposición espiral, los autores recomiendan fabricar fibras con los solventes Etanol/DMF, siendo mezclados en la solución en la relación de peso 50/50.

Ladawan Wannatong, Anuvat Sirivat y Pitt Supaphol, en el año 2004 publican su artículo científico llamado “Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene” (L. Wannatong, 2004) en el cual estudian la influencia de 6 solventes en las fibras de Poliestireno (PS). Los solventes utilizados son: ácido acético, acetonitrilo, m- cresol, Tolueno, Tetrahydrofuran (THF) y Dimetilformamida (DMF), cabe recalcar que estos solventes fueron utilizados sin fuerte purificación. La concentración del Poliestireno en la solución es 23% (peso/volumen) para todos los solventes excepto para el solvente m-cresol que se utilizaron 27% w/v, ya que a bajas concentraciones no se obtiene uniformidad en las fibras obtenidas. Todas las soluciones deben ser vertidas en

una jeringa de vidrio, la distancia de la aguja debe ser de 1cm y la misma debe ser de punta plana con un ángulo de 90° . Se debe tomar en cuenta que para este proceso en particular de electrospinning la jeringa no se encuentra horizontal más bien está inclinada 45° con respecto a la horizontal, el colector que será una plancha de acero recubierta con aluminio estará conectada al polo negativo y la distancia entre el colector y la punta de la aguja será de 10cm, además se usará gas de nitrógenos para mantener un flujo continuo de solución que será de 101 ml/min, el voltaje que se inducirá será de 15KV. De los seis solventes investigados al ser mezclados con el Poliestireno, se evidenció que se disuelven bastante bien, sin embargo, el estudio se restringirá a analizar cuatro solventes: m-cresol, tolueno, THF y DMF. Note que los solventes: tolueno y THF con sus respectivas concentraciones deben disolver al PS con la ayuda de un agitador magnético que en promedio tardará 6 horas, por otra parte, los solventes: m-cresol y DMF requieren de pocos días para ser disueltos completamente. Las propiedades físico-químicas más relevantes de los solventes a utilizar son: densidad, punto de ebullición, solubilidad, constante dieléctrica y momento bipolar así que se hará un breve resumen de la influencia que tienen estas propiedades en ciertas características de la morfología de las fibras.

La productividad está íntimamente relacionada con la constante dieléctrica del solvente, porque esta propiedad refleja la polaridad de las moléculas, *la constante dieléctrica es el mejor parámetro para calificar la productividad en un proceso de electrospinning*, la productividad del sistema

puede ser estudiado numéricamente como el número de bandas que se forman en un área por un minuto cuando se somete al Poliestireno a distintos solventes.

Un parámetro importante es el aspecto de la fibra que se forma en el proceso de electrospinning el “dryness”, entiéndase este como un parámetro que refleja si la fibra está mojada o seca, para poder caracterizar este parámetro se contarán los puntos de contacto con fibras adyacentes, lo que reflejará que la fibra está seca. Para los solventes: m-cresol y DMF, tienen la apariencia de mojados, los solventes: Tolueno y THF la apariencia de secos, dos propiedades pueden explicar este fenómeno.

- *La Densidad del solvente:* a mayor densidad del solvente el “dryness” es bajo, es decir apariencia de seco.
- *Punto de ebullición del Solvente:* Cuando el punto de ebullición es muy alto, se espera el “dryness” bajo, es decir la apariencia de mojado, esto se debe a que es poco probable que se evapore el solvente en el vuelo de la punta de la aguja hacia el colector.

El parámetro “dryness” es el problema más notable del experimento, sin embargo, para mitigar el problema es el uso de un colector cilíndrico que gire a ciertos rpm, ya que a las fibras que viajan hacia el colector les toma más tiempo, tiempo que ayudará que el solvente se evapore.

Formación de Beads, como se dijo anteriormente los solventes m-cresol y DMF presentan beads (grumos) en su morfología y sus pares Tolueno y THF no los presentan, nos aventuramos al inicio del texto a asegurar que la causante de este defecto es la densidad del solvente, sin embargo las propiedades que

mejor responden a la aparición de grumos y desaparición de los mismos es la solubilidad y nuevamente la constante dieléctrica, sin embargo no se estudia la solubilidad de cada solvente por separado, la manera correcta es calcular la diferencia numérica entre la solubilidad del PS con cada uno de los 4 solventes, a diferencias poco pronunciadas la aparición de beads en una área específica es baja, por otra parte si la diferencia es alta la aparición de grumos es notable, ya que provoca que las moléculas del solvente se retraigan y no puedan interactuar bien con las moléculas del PS, el mismo efecto se produce cuando la diferencia entre la constante dieléctrica del PS y la constante dieléctrica de cada solvente es baja y alta.

La propiedad que hace variar significativamente el diámetro de la fibra es el punto de ebullición, durante el viaje de las fibras al colector, el jet que se forma en la punta de la aguja puede estrecharse tanto que hará que las fibras se hagan cada vez más delgadas, al mismo tiempo el solvente gradualmente se evapora causando que las propiedades visco elásticas del jet cambien, a menor punto de ebullición las fibras tendrán un diámetro mayor, a mayor punto de ebullición el diámetro de las fibras será menor.

Así mismo, hace referencia al potencial aplicado, los autores utilizaron una solución de PS con DMF, con una concentración del 10%, usando voltajes que van desde los 10KV hasta los 30KV, con incremento de 5KV, distancia de 10cm, flujo de nitrógeno de 101ml/min, y una rotación del colector de 1500 rpm, encontraron que al incrementar el potencial se reduce la probabilidad de encontrar beads en la morfología de la fibra, otro aspecto que varía en función del cambio de voltaje es el diámetro de las fibras, cuando se aplican 10, 15, 20 KV la distribución de diámetros es estrecha no existe mucha diferencia, sin

embargo cuando se aplica 25 y 30KV, la distribución de diámetros es mayor. Otro aspecto a considerar es la alineación ordenada de las fibras, se notó que en 15KV la alineación de las fibras es mucho mejor que cuando se aplica 30KV.

Por último, la tasa de alimentación de nitrógeno también es analizado, debido a que este gas evita la formación de defectos morfológicos en las fibras, los investigadores prepararon una solución de PS con DMF, con una concentración del 10%, 15KV, 10 cm entre el colector y la punta de la aguja, 1500 rpm de giro del colector, se analizó flujos de nitrógenos que van desde 286 hasta 1392 ml/min. Aparentemente se concluyó que a medida que aumentamos el flujo de nitrógeno aumenta ligeramente el número de beads en las fibras, cuando existe un exceso de flujo de nitrógeno produce la formación de una gota en la punta de la aguja, si esta gota es grande se suspende en la punta de la aguja después es llevada a lo largo del jet hasta el colector.

Definición del Problema

El método de electrospinning se diferencia de sus símiles (template synthesis, drawing, self assembly y phase separation) en su versatilidad y las diferentes disposiciones con las que se puede armar al mecanismo (horizontal, vertical, inclinada 45°), razones suficientes para elegirlo como el método de producción de nuestras fibras (estructuras 2D), sin embargo este método se limita en la productividad, se advierte al lector que al aplicar dicha técnica de electrohilación no conseguirá grandes cantidades de fibras en corto tiempo o tampoco podrá llevar esta técnica a la industrialización. La mayoría de estudios (C. P. Narvaez Muñoz, 2019) apuntan a caracterizar fibras que fueron obtenidas en solución con un polímero y un solvente, este último sin ser mezclado con ningún otro; Esta es la razón que nos incentivó a estudiar la influencia que tendrá mezclar dos solventes (Etanol y DMF) en diferentes proporciones con un polímero PVP, los efectos que se produzcan por la mezcla de solventes se notarán en la morfología de las fibras, así mismo en su resistencia mecánica como en su comportamiento reológico, reportaremos la mejor mezcla encontrada para que futuros estudios partan ya de los datos encontrados en este presente trabajo de investigación.

El ensayo de resistencia a la Tensión en fibras es bastante complicado de realizar y la literatura acerca del mismo es escasa, esto se debe a la manipulación especial que se debe tener con las fibras y además la disponibilidad de equipos a utilizar no se los encuentra en cualquier centro de estudio. La Universidad de las Fuerza Armadas ESPE convencida del potencial

de sus estudiantes y profesores cuenta con los equipos, materiales y profesionales necesarios para realizar cualquier estudio en fibras. Es así que podremos encontrar las curvas esfuerzo σ vs deformación ε de las muestras y dar una explicación científico técnica de los resultados, paralelamente realizaremos un estudio reológico de las soluciones encontrando su viscosidad, módulo de almacenamiento y pérdida, pretendemos hallar alguna relación entre el aspecto mecánico y el aspecto reológico de las fibras. Todo lo anterior descrito ayudará a caracteriza de manera completa a estas estructuras 2D, estudio que facilitará el trabajo de hallar aplicación para cada arreglo de fibras analizadas.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar la influencia de mezclar solventes en diferentes proporciones en las propiedades mecánicas de las fibras obtenidas por el método de electrospinning.

Objetivos Específicos

- Encontrar la concentración correcta de PVP que permita encontrar buenas fibras
- Encontrar la mejor mezcla entre Etanol y DMF
- Realizar el ensayo de tracción en las fibras obtenidas.
- Realizar el ensayo FTIR

Alcance del Proyecto

Con el presente trabajo de investigación se pretende encontrar la concentración correcta de PVP (Polivinilpirrolidona) que nos permita obtener fibras de buena calidad, es decir que no posea ninguna clase de defectos morfológicos este es el primer obstáculo que debemos superar ya que en ciertas concentraciones no se puede encontrar fibras manipulables, para ello ensayaremos soluciones con concentraciones que van desde el 4 hasta el 14% de PVP. Después nos centraremos en analizar la distribución estadística del diámetro de las fibras obtenidas para concentraciones que van desde 2% hasta el 14% de PVP en las diferentes proporciones de Etanol y DMF (Dimetilformamida).

Al obtener la concentración de PVP correcta comenzaremos con el ensayo mecánico (resistencia a la tracción) con ayuda del Reómetro que se encuentra en el Laboratorio de Fluidos de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, y con esta serie de datos elegiremos cual mezcla entre Etanol y DMF nos proporciona una mayor resistencia a la tensión, es decir que mezcla nos entrega mejores fibras. Las curvas de viscosidad, módulo de almacenamiento y pérdida de cada solución polimérica nos ayudará a entender de mejor manera los fenómenos que se produjeron debido al mezclar estos dos solventes.

Además, en las fibras se realizarán un ensayo extra que permita de manera completa la descripción morfológica de las fibras, una técnica eficiente denominada “Espectro FTIR” (The Fourier Transform Infrared) verificará la orientación de las cadenas moleculares de las fibras ya que dicha orientación repercute directamente en las propiedades físico-químicas del solvente.

Justificación de Proyecto

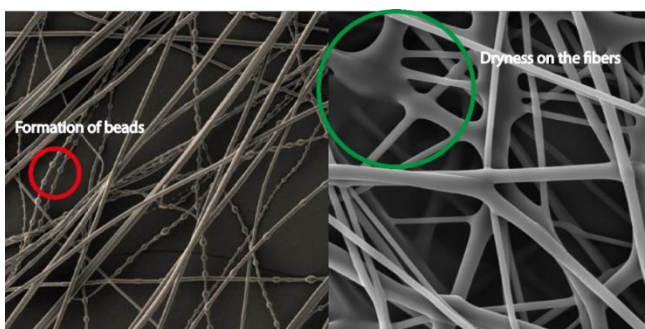
Un sinnúmero de investigaciones (Carla Nathaly Villacís Núñez, 2018) (Segura, 2020) apuntan a caracterizar las fibras fabricadas a partir de un solo solvente y la productividad de las mismas, sin embargo estudios acerca de la influencia de los solventes en la resistencia a la tracción no ha sido completamente estudiada ya sea por su complejidad de medición u otros factores, esta investigación se centrará en caracterizar a las fibras por su resistencia a la tracción. Sin embargo, para poder medir la resistencia a la tracción de las fibras debemos encontrar en primer lugar la concentración correcta de PVP que muestre la menor cantidad de defectos, después una relación entre Etanol y DMF que mejore su resistencia a la tracción. El Etanol como el DMF son los solventes más utilizados en los experimentos de electrospinning ya que sus características físico-químicas (constante dieléctrica, punto de ebullición) son apropiadas para la fabricación de fibras de buena calidad (Ramakrishna, 2005) y además dichos solventes son de fácil obtención. Ciertas investigaciones apuntan a mezclar solventes (poco comunes) en proporciones controladas en busca de mejorar la resistencia a la tracción en las fibras ensayadas en comparación si se utilizara un solo solvente en el experimento. Las proporciones a ensayar en los experimentos entre Etanol/DMF son: 0/100, 35/65, 50/50, 65/35 y 100/0. La primera proporción considera que el solvente poseerá el 0% de Etanol y 100% de DMF, es decir el DMF domina en el solvente, la tercera proporción contiene la misma cantidad tanto en DMF como de Etanol, por otra parte, la quinta proporción contiene el 100% de Etanol y 0% de DMF, es decir el Etanol domina en el solvente. Dichas proporciones son

sugeridas por varios autores (Q. Yang, 2004) que pretenden estudiar la repercusión de mezclar solventes con otros polímeros lo que nos permitirá abordar de manera más amplia la influencia de los solventes tanto en la resistencia a la tracción en las fibras como en la morfología de las mismas.

Las propiedades físico químicas del solvente o mezcla de solventes intervienen en las características morfológicas de las fibras, razón por lo cual ciertas propiedades de las fibras se verán seriamente afectadas y será necesario darles una explicación; La productividad de las fibras a partir de la solución polimérica se basa en la propiedades eléctricas de los solventes, es decir su punto de ebullición, momento dipolar y constante dieléctrica (Lina Marcela Duque Sánchez, 2013). A más del aumento de la productividad se debe menguar o mejor aún eliminar las patologías en las fibras (defectos morfológicos), entre las patologías más comunes y no deseadas se destacan: "Formation of beads" (formación de grumos) y "dryness on the fibers" (grado de humedad) (Ramakrishna, 2005) como se muestra en la **Figura 1**. En el caso de encontrar esta clase de defectos en nuestras fibras descartaremos a las mismas y no serán tomadas en cuenta en los ensayos posteriores.

Figura 1

Defectos morfológicos comunes



CAPITULO II

Marco Teórico

Técnica de Electrospinning

La producción de fibras poliméricas mediante electrohilado es una técnica que fue descubierta a finales del XIX, dicha técnica desde su creación ha tenido un sinnúmero de variaciones, sin embargo, la esencia no ha cambiado, básicamente las fibras se producen al hacer reaccionar una solución polimérica con un campo eléctrico. El rango de diámetro de fibras que se pueden obtener con esta técnica varía desde los nanómetros a los micrómetros, recordando al lector que la producción de dichas fibras es muy baja. La porosidad del arreglo de fibras juega un papel muy importante en la aplicación en la que vaya ser utilizada dicho arreglo fibras, este proceso de electrohilado nos permite variar la porosidad, el arreglo e incluso variar la composición química de las fibras obtenidas, he aquí la importancia de entender, utilizar y aplicar de manera correcta la técnica de electrospinning, ya que con esta técnica de electrohilado podemos atender una infinidad de problema de ingeniería, medicina, agricultura, etc.

Descripción del Proceso

La **Figura 2** muestra la disposición horizontal del mecanismo de electrospinning que se estudia en la actualidad, sin embargo, fue ampliamente utilizada la disposición vertical pero los resultados finales que se obtuvieron no fueron los óptimos, ya que a más de las fuerzas eléctricas se debe añadir la

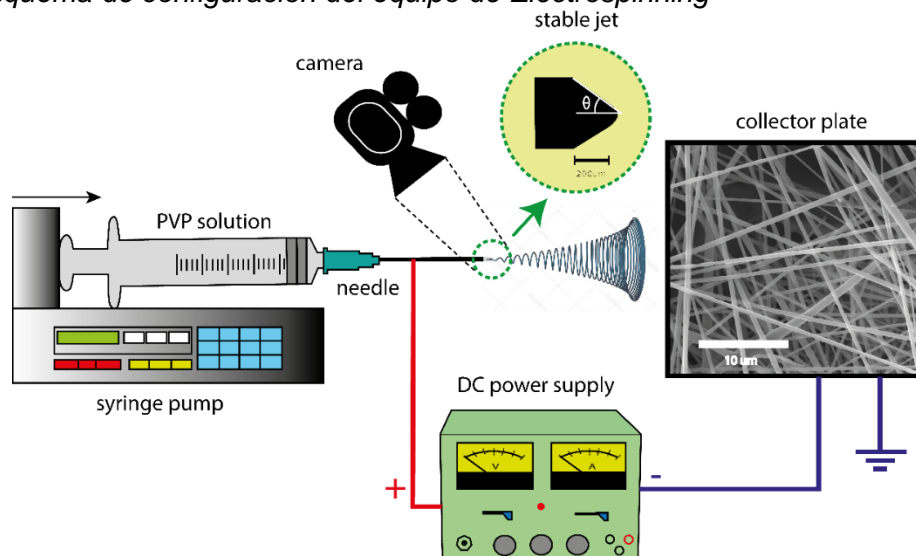
fuerza gravitacional que actúa en la gota de solución precipitándola a caer con mayor rapidez impidiendo la completa evaporación del solvente. Con el pasar del tiempo se adoptó la disposición horizontal que hoy en día se sigue utilizando, ya que corrige el problema anteriormente mencionado y además es el que se utilizó en el presente trabajo de investigación.

El mecanismo de Electrospinning cuenta con los siguientes elementos:

- Fuente de Alto Voltaje (DC)
- Jeringa
- Plato colector
- Electrodo
- Bomba Infusora Programable

Figura 2

Esquema de configuración del equipo de Electrospinning



El proceso que transforma una solución polimérica en una fibra empieza en la preparación de la solución es decir en la mezcla de un polímero (natural o sintético) con un solvente (o conjunto de solventes) los mismos que en diferentes concentraciones y proporciones serán colocados en la jeringa, tome en cuenta que el polímero debe estar bien diluido en la solución ya que al omitir esta recomendación se predice un taponamiento en la punta de la aguja evitando un chorro continuo.

La jeringa a continuación será colocada en la bomba infusora programable y se le dará un valor de caudal constante durante todo el proceso de electrohilado, por otra parte la fuente de alto voltaje DC tendrá dos terminales, la terminal positiva se une con la aguja de la jeringa mientras la terminal negativa se conecta al plato colector cerrando así el circuito, la distancia entre la punta de la aguja y el plato de colector debe ser constante durante todo el proceso de electrospinning asegurando así la uniformidad en la morfología de las fibras.

Las fibras se forman cuando al aplicar un cierto voltaje en la gota de solución que se evidencia en la punta de la aguja la misma se cargará eléctricamente debido a la presencia del solvente, al existir diferencia en el potencial eléctrico entre la gota y el colector se creará un corriente eléctrica que viajara a través del aire llevando consigo al polímero y depositando al polímero en el plato colector, la gota alargada que se nota en la punta de la aguja adopta la forma de un cono, al mismo se lo denomina "Taylor cone" (A. L. Yarin, 2001)el mismo que se será tratado posteriormente en el presente trabajo de investigación.

Durante el viaje se evaporará paulatinamente el solvente esto dependerá de las propiedades eléctricas que posea el mismo, en caso de no evaporarse el solvente por completo en las fibras solidificadas, las muestras serán puestas en vacío para eliminar el excedente de solvente. Además, es recomendable utilizar protección respiratoria adecuada o realizar el ensayo con la correcta ventilación, esto se debe a la utilización de solventes nocivos para la salud, es el caso del Dimetilformamida (DMF) que es considerado hepatotóxico (Jose Luis Pedragosa, 2020)(las investigaciones apuntan que el primer órgano humano afectado es el hígado).

Parámetros de la Solución

Los parámetros de la solución son factores que alteran directamente el proceso de Electrospinning, se tratarán a continuación los parámetros que consideramos son los más significativos, estos parámetros serán evaluados cualitativamente (aumenta o reduce) y su influencia se verá reflejada en las características que se presentan en las siguientes tablas.

Concentración de la Solución. La concentración del polímero juega un papel muy importante, esto se debe a la estrecha relación que tiene esta con la viscosidad de la solución, se conoce que las cadenas moleculares se hallan muy enredadas cuando la viscosidad de la solución aumenta lo que provoca que la aguja se tape y evite el flujo de un chorro constante del mismo modo se reduce la probabilidad de encontrar fibras solidificadas en el plato colector.

La **Tabla 1** resume los efectos que se producen cuando existe un aumento o reducción de la concentración de polímero en la solución.

Tabla 1

Concentración de la solución

Parámetro	Aumenta	Reduce	Característica
Concentración de la Solución	X		Taponamiento de la aguja con el polímero remanente
		X	Disminuye la productividad de fibras solidificadas
	X		Se dificulta la mezcla del polímero en la solución

Conductividad de la Solución. Los polímeros que se utilizan en el proceso de electrospinning son conductores eléctricos por naturaleza, cuando el polímero interacciona con un solvente (o mezcla de solventes) la solución presenta iones cargados eléctricamente, si esta conductividad aumenta en una solución provocara que el chorro de solución viaje con mayor fuerza eléctrica hacia el plato colector, este aumento en la fuerza eléctrica se nota en diámetro de la fibra. La **Tabla 2** resume los efectos que se producen cuando existe un aumento o reducción en la conductividad eléctrica de la solución.

Tabla 2*Conductividad de la solución*

Parámetro	Aumenta	Reduce	Característica
Conductividad de la Solución		X	Aumenta el diámetro de la fibra
	X		Disminuye el diámetro de la fibra
	X		Mala formación del cono de Taylor

Tensión Superficial. La tensión superficial se relaciona con la aparición de patologías en las fibras solidificadas, en particular con la formación de beads, se conoce que la disminución de la tensión superficial en la solución polimérica evita la formación de dichas patologías y además reduce el potencial eléctrico a ser aplicado, sin embargo no podemos aseverar que menguando la tensión superficial no hallaremos ningún defecto, más bien la tensión superficial no da la noción de un rango de valores en los cuales podemos encontrar un menor número de defectos morfológicos.

La presencia de Etanol (EtOH) en la solución disminuye la tensión superficial. La **Tabla 3** resume los efectos que se producen cuando existe un aumento o reducción en la tensión superficial de la solución.

Tabla 3*Tensión Superficial*

Parámetro	Aumenta	Reduce	Característica
Tensión Superficial de la Solución	X		Aparición de patologías
		X	Producción de fibras lisas

Efecto dieléctrico del Solvente. La elección del solvente o grupo de solventes a utilizar en el proceso de electrospinning debe girar en torno a la facilidad de adquisición de los mismos y sobre todo en sus propiedades dieléctricas, momento dipolar y punto de ebullición. Una buena constante dieléctrica en la solución se traduce en un estrechamiento del diámetro de la fibra y además una reducción en probabilidad de encontrar defectos morfológicos en el seno de la fibra. La **Tabla 4** resume los efectos que se producen cuando existe un aumento o reducción en la constante dieléctrica del solvente.

Tabla 4*Constante dieléctrica*

Parámetro de Solución	Aumenta	Reduce	Característica
Constante Dieléctrica del solvente		X	Aparición de patologías
	X		Estrechamiento del diámetro de las fibras
	X		Mayor demanda de potencial eléctrico (voltaje)

Parámetros del Proceso

En esta sección ubicamos los parámetros tanto operacionales del proceso de Electrospinning como los parámetros ambientales más significativos, los parámetros que presentamos a continuación serán evaluados cualitativamente (aumenta o reduce) y su influencia se verá reflejada en las características que se presentan en las siguientes tablas.

Potencial Eléctrico. Hemos colocado al Potencial eléctrico antes de cualquier otro factor en este trabajo de investigación, esto se debe a la crucial importancia que tiene este parámetro en la obtención de fibras. La literatura previa que se ha consultado no es precisa o no todos los autores coinciden en los efectos inmediatos producidos en el diámetro de la fibra cuando el potencial eléctrico aumenta. Nuestra experiencia en el laboratorio nos permite aseverar que el diámetro de la fibra disminuye al existir un aumento en el voltaje, sin embargo, la importancia que tiene este parámetro permuta en dependencia con otros parámetros analizados anteriormente como son la viscoelasticidad de la solución (concentración) y las propiedades eléctricas del solvente. La **Tabla 5** resume los efectos que se producen cuando existe un aumento o reducción en el potencial eléctrico.

Tabla 5*Potencial Eléctrico*

Parámetro de Proceso	Aumenta	Reduce	Característica
Potencial Eléctrico	X		Fibras delgadas
		X	Fibras gruesas
	X		Aparición de defectos morfológicos

Caudal. La velocidad con la que sale la solución polimérica de la jeringa nos da la noción de la cantidad de material que depositaremos en el plato colector, sin embargo, programar caudales de solución muy altos es contraproducente, esto se debe que al solvente no se le otorga el tiempo necesario para poder evaporarse por completo, desencadenando en defectos morfológicos y la apariencia de obtener fibras mojadas. Posteriormente se estudiará a profundidad el cono de Taylor, pero es preciso que el lector conozca que a caudales bajos de solución se producen conos de Taylor estables. La **Tabla 6** resume los efectos que se producen cuando existe un aumento o reducción en el caudal de solución.

Tabla 6*Caudal*

Parámetro de Proceso	Aumenta	Reduce	Característica
Caudal		X	Fibras de buena calidad (sin defectos)
	X		Fibras gruesas
		X	Cono de Taylor estable

Distancia al colector. Este último parámetro de proceso depende de las características que posea la solución que se requiere electrohilar ya que sus efectos se pueden o no notar en las fibras solidificadas. El lector debe entender que la distancia óptima para sus ensayos no los va a encontrar en la literatura relacionada a Electrospinning, más bien el lector hallará la distancia optima en el Laboratorio mediante prueba y error. La experiencia nos advirtió que una distancia muy corta desde el capilar (punta de la aguja) al plato colector provoca que el solvente no se evapore y fomente la formación de defectos en particular producción de beads. Por otra parte, distancias muy significativas ocasionan que el chorro que lleva consigo la solución caiga al suelo debido a su propio peso. El grado de humedad que posee la fibra está íntimamente relacionado con la distancia al colector. La **Tabla 7** resume los efectos que se producen cuando existe un aumento o reducción en la distancia al colector.

Tabla 7

Distancia al colector

Parámetro de Proceso	Aumenta	Reduce	Característica
Distancia al colector	X		Fibras de buena calidad (sin defectos)
		X	Fibras con la apariencia de mojadas
	X		Obtención de fibras delgadas

Humedad. Los parámetros ambientales poseen una incidencia no muy significativa a diferencia de los parámetros tratados anteriormente, sin embargo, el lector debe tomar conciencia que estos parámetros pueden ser significativos en lugares donde las condiciones ambientales son muy agrestes. La humedad relativa que posea el aire no debe ser tan baja (ambientes casi secos) ya que producirá que el solvente se evapore aceleradamente en comparación con la rapidez de evacuación del solvente en el capilar, situación que desemboca que dicho capilar se tape a menudo a los primeros minutos de haber empezado el electrohilado. Así mismo, si la humedad relativa es alta en el aire (ambientes húmedos) promueve la formación de poros circulares en el arreglo de fibras. La **Tabla 8** resume los efectos que se producen cuando existe un aumento o reducción en la humedad ambiental.

Tabla 8

Humedad

Parámetro Ambiental	Aumenta	Reduce	Característica
Humedad	X		Formación de beads
	X		Taponamiento del capilar
		X	Aparición de poros circulares

Temperatura. Este último parámetro ambiental y no menos importante. La experiencia y la literatura coinciden que la formación de fibras con diámetros delgados se le atribuye a un aumento en la temperatura ambiente. Además, el aumento de la temperatura puede ocasionar que la tasa de evaporación del solvente crezca y la viscosidad de la solución se reduzca, es decir la viscosidad es inversamente proporcional a la temperatura. La **Tabla 9** resume los efectos que se producen cuando existe un aumento o reducción en la temperatura ambiental.

Tabla 9

Temperatura

Parámetro Ambiental	Aumenta	Reduce	Característica
	X		Producción de fibras delgadas
Temperatura		X	Reducción de la viscosidad

Cono de Taylor

Cuando la bomba infusora programable empieza a trabajar y el potencial eléctrico empieza a fluir a través del circuito, la solución polimérica sale de la punta de la aguja en forma de una pequeña gota, esta gota de solución cargada eléctricamente será estable si el potencial eléctrico no es demasiado grande. La forma estable que adopta la gota de solución se debe al equilibrio de la tensión superficial con las fuerzas eléctricas, fenómeno que se evidencia en fluidos viscoelásticos y newtonianos. En líquidos donde las fuerzas no se equilibren, dichas fuerzas afectaran directamente a la forma de la gota. El potencial mínimo requerido para que se rompa el equilibrio de fuerzas mencionadas anteriormente se denomina *potencial crítico* " φ ", cualquier aumento de potencial por más que pequeño que sea obligara que la gota adopte la forma de un *cono*, llamado "Cono de Taylor", el mismo presentará un ángulo medio de 49.3°.

El pionero en estudiar este fenómeno fue Rayleigh (Sharp, 1983), teóricamente encontró que una gota de líquido aislada y cargada perderá su equilibrio y además se comprimirá cuando la carga que se aplique sea lo suficiente grande en comparación a la tensión superficial del líquido. Después Zeleny puso en práctica esta teoría, con una gota cargada eléctricamente obligándole a perder su equilibrio, cuando el jet empezaba en su vértice. Taylor resolvió sus resultados teóricos, propuso la forma esferoidal de la gota para los siguientes casos: i) con una gota cargada suspendida de un potencial dado Φ_0 con respecto a la tierra, ii) con una gota no cargada en un campo eléctrico uniforme E. Taylor consiguió demostrar el caso i), cualquier gota podrá mantener

el equilibrio entre el potencial eléctrico Φ_o y la tensión superficial, cuando se satisfaga la condición de Rayleigh, observe la **Figura 3**.

$$\Phi_o * (\pi * R_o * \sigma)^{-\frac{1}{2}} < \frac{1}{4}$$

De donde:

Φ_o : Potencial aplicado inicial

R_o : Radio equivalente del volumen de líquido

σ : Coeficiente de tensión superficial.

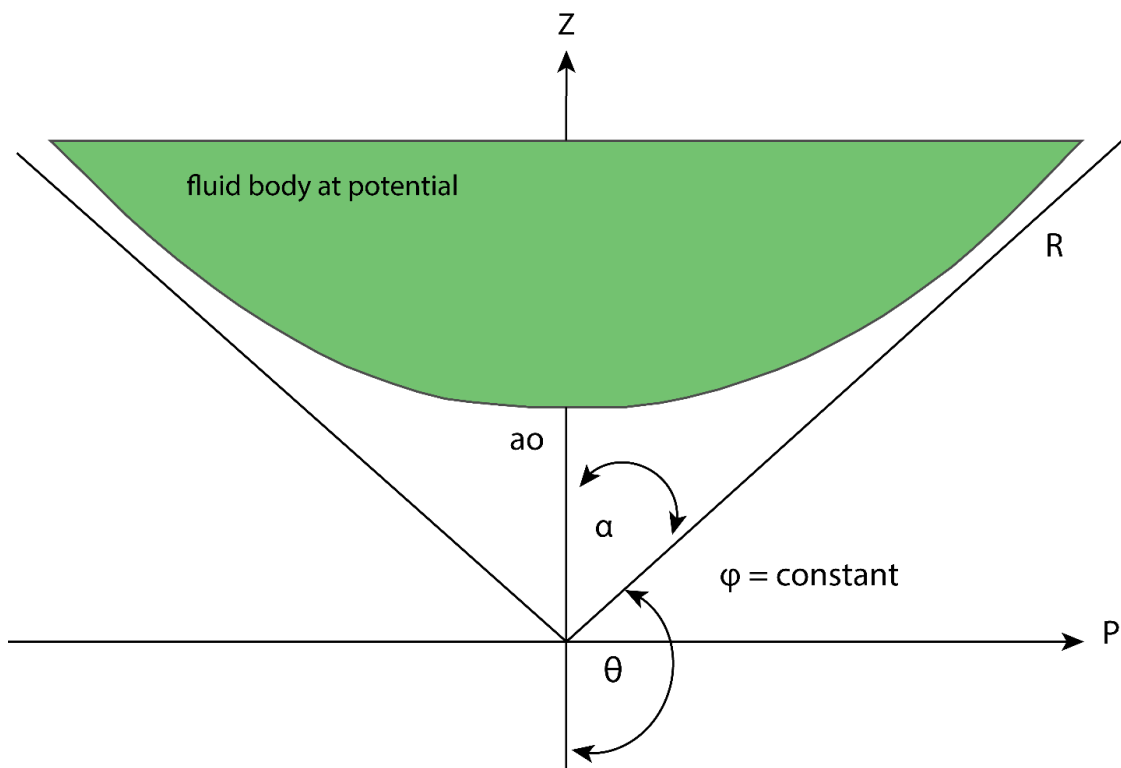
A pesar del gran trabajo de Taylor, no se encontró evidencia experimental que concuerde con sus resultados teóricos, por ejemplo el caso i) teóricamente predijo que a medida que el potencial eléctrico Φ_o aumente y cada vez se acerque al valor crítico de Rayleigh la gota estable toma la forma de una esfera alargada en el sentido de la jeringa, si el potencial continua aumentando la gota pierde la forma de esfera alargada y se adopta la forma de una elipse alargada. Experimentalmente la forma de esfera antes de cruzar el umbral de Rayleigh no fue evidenciada, se concluyó entonces que la teoría no concordaba con lo experimental.

Para el caso ii) se refiere a una pequeña gota dispuesta dentro de un condensador (2 placas perpendiculares cargadas eléctricamente), a medida que aumenta la intensidad del campo eléctrico E la gota adopta la forma de una elipse alargada en la dirección de la jeringa, no se registra estabilidad más allá del valor crítico de Rayleigh.

Las actuales investigaciones teóricas y experimentales han demostrado que a medida que la gota llega a su forma crítica, el ángulo medio del cono es de 33.5 grados, hipótesis que contradice el ángulo de 49.3 grados predicho por Taylor. Se halló que dicho ángulo crítico es independiente de las propiedades del fluido newtoniano, la razón se debe a que el aumento en la tensión superficial va de la mano de un incremento en el campo eléctrico incluso (A. L. Yarin, 2001).

Figura 3

Cono de Taylor

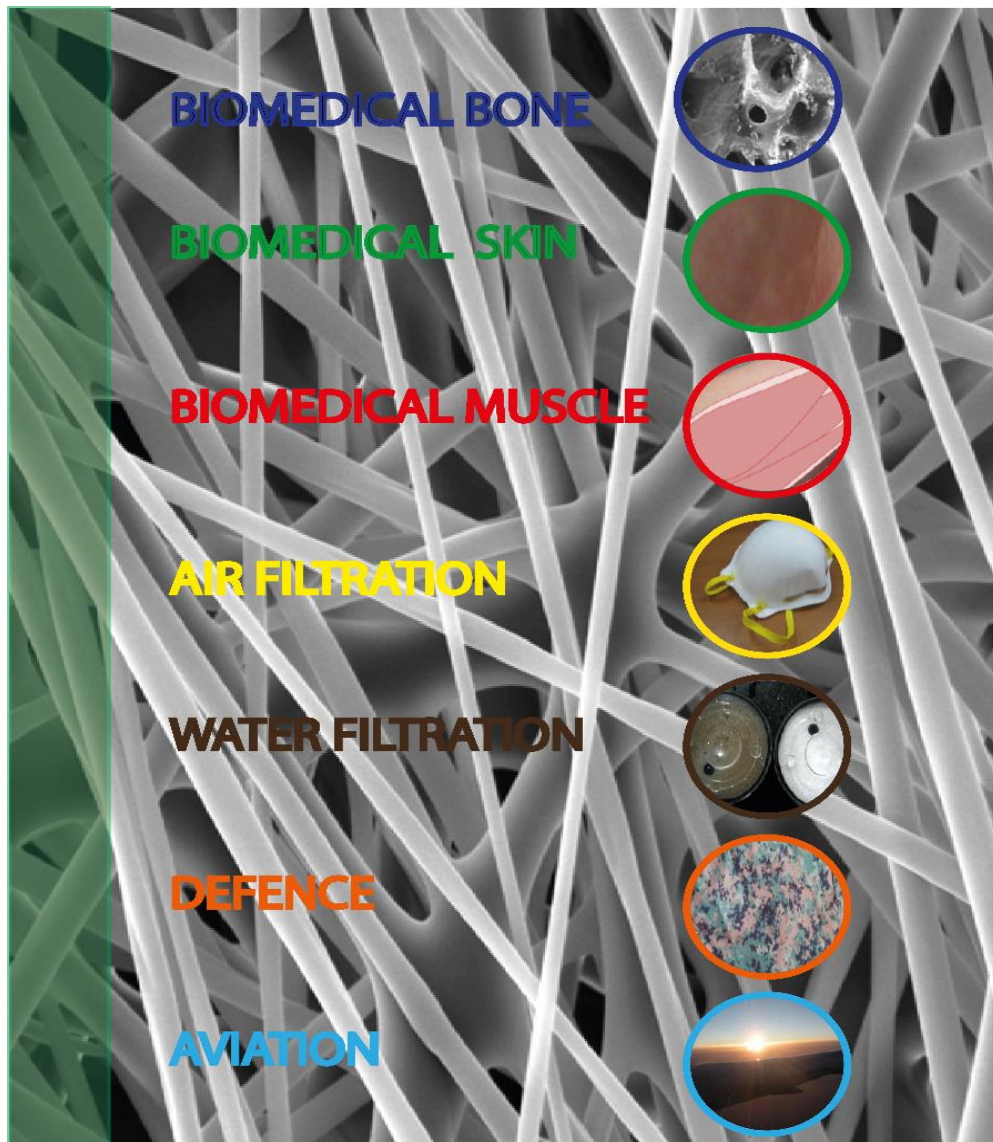


Aplicaciones de Electrospinning

Las aplicaciones que el lector encontrará en el presente trabajo de investigación han sido cuidadosamente escogidas y las podrá observar en la siguiente figura.

Figura 4

Aplicaciones electrospinning



Biomédico – Huesos

Las fibras electrohiladas se pueden utilizar por ejemplo para la fijación del implante al hueso. Las membranas producidas por electrospinning han ayudado a fijar implantes de hueso debido a su respuesta celular favorable y además permite la unión de materiales diferentes. Los implantes médicos son muy comunes en la actualidad como, por ejemplo: el implante total de cadera, para asegurar dicho implante es común utilizar cemento óseo. La mejora en la resistencia a la fractura entre el arreglo de fibras (capas) y diferentes materiales (metales) es evidente y se lo observa en la **Figura 5**. Los médicos investigadores colocaron fibras de Policaprolactona electrohiladas (919nm < Diámetro < 1,25µm) entre el implante metálico y el cemento óseo. El implante es de titanio (Ti) y el cemento óseo es de Polimetacrilato de metilo (PMMA). Se concluyó que la resistencia a la fractura y la duración del dispositivo (Ti - fibras de Policaprolactona - PMMA) mejoró considerablemente en comparación si no se hubieran colocado las fibras de Policaprolactona electrohiladas. (Ada E. Yonath, 2020).

Figura 5

Implante de Fémur



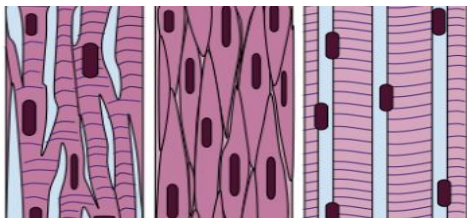
Nota. Adaptado de *Biomedical Bonds* [Ilustración], por Electrospintech, 2015, <http://electrospintech.com/knowledge.html>

Biomédico – Músculos

Otra aplicación muy llamativa se nota en los tejidos musculares, normalmente se disponen en una dirección indicada para una contracción eficiente. La **Figura 6** muestra los tres tipos de tejidos musculares: el músculo esquelético, el músculo liso y el músculo cardíaco. Las fibras electrohiladas han sido investigadas y se ha encontrado la existencia de regeneración celular en los tejidos esquelético, liso y cardíaco. La capacidad del apósito procesado con electrospinning, albergan fibras alineadas que promueven la regeneración de tejido muscular. Los investigadores probaron las propiedades del apósito de fibras electrohiladas alineada para la observar la regeneración del tejido esquelético, para ello usaron Mioblastos murinos (C2C12). Los Mioblastos murinos fueron cultivados en las fibras de polímeros biodegradables derivados de los ácidos láctico y glicólico (PLGA), las fibras presentaban diámetros de aproximadamente 700nm. Concluyeron que fue posible notar la alineación progresiva de los tejidos musculares en los primeros 60 minutos después de haber colocado los Mioblastos murinos (C2C12) (Ada E. Yonath, 2020).

Figura 6

Tejido cardíaco, liso y esquelético



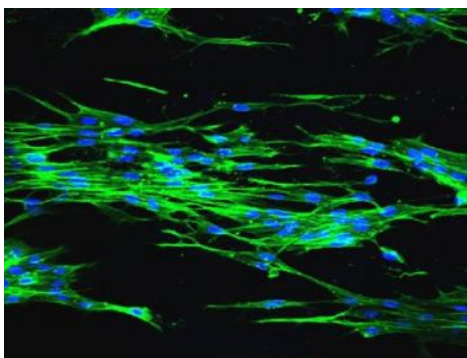
Nota. Adaptado de *Biomedical Muscle* [Ilustración], por Electrosintech, 2015, <http://electrosintech.com/knowledge.html>

Biomédico – Piel

En la piel podemos encontrar otra aplicación, por ejemplo, matriz celular (ECM) de la piel está compuesta de polisacáridos en cantidades muy pequeñas, proteínas y sobre todo de fibras de colágeno. Nuestra piel posee una disposición bidimensional a través de todo nuestro cuerpo, la membrana electrohilada que se fabricará se puede adaptar para sustituir la piel en la escala de las nanofibras. A pesar de los grandes esfuerzos que se ha hecho para mejorar la técnica las mallas de fibra aún presenta problemas, por ejemplo, los apósitos electrohilados poseen tamaños de poro demasiado pequeños, esto evita una buena infiltración y organización celular. Los investigadores utilizan una mezcla de hidrogel en el apósito electrohilado, imitando así el tejido humano. Nuestra piel posee una capa de dermis y una capa fina de epidermis, los compuestos que podrían sustituir a la dermis y epidermis son el Poly (h-caprolactona-colactida) y un hidrogel compuesto de 10% de dextrano respectivamente (Ada E. Yonath, 2020).

Figura 7

Fibroblasto dérmico humano



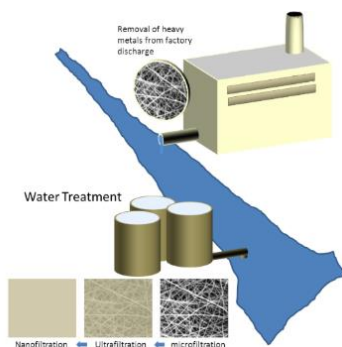
Nota. Adaptado de *Biomedical Skin* [Ilustración], por Electrosprintech,2015, <http://electrosprintech.com/knowledge.html>

Filtración de Agua

La filtración de agua es una aplicación que se la empezó a estudiar a principios del presente siglo, la porosidad que poseen el arreglo de fibras lo hace atractivo para ser usado en filtración de agua. El problema de la filtración de agua es la presión, comúnmente las membranas de fibras se romperían o no soportarían grandes cantidades de agua en cortos tiempos. Polietersulfona, celulosa y el fluoruro de Polivinilideno demuestran ser resistentes para aplicaciones relacionados a la filtración de agua, se debe tomar en cuenta la aplicación a la cual vaya a ser utilizada la membrana electrohilada, es decir el fluido a ser usado. La microfiltración es usada generalmente en procesos que necesitan un pre-tratamiento para otros procesos de separación como la osmosis inversa, donde el objetivo principal sería separar partículas que van de 0.1 a 10 micras. La presión que es capaz de soportar las membranas actuales va de 0.2 a 2 bares, con caudales que van de 100 a 1000 litros por hora. (Ada E. Yonath, 2020).

Figura 8

Filtración de agua



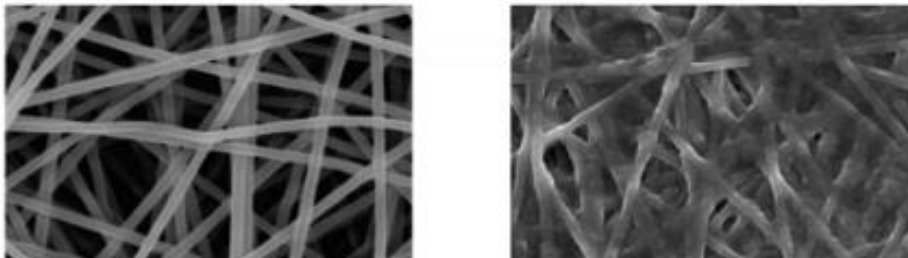
Nota. Adaptado de *Water Filtration* [Ilustración], por Electropsintech, 2015, <http://electropsintech.com/knowledge.html>

Filtración de Aire

Las aplicaciones en las cuales emplean filtraciones de aire son muy diversas, comprenden aplicaciones desde lo personal a lo industrial. Por ejemplo, en el ámbito industrial se utilizan filtros de aire en las estaciones donde se convierte energía eléctrica a través de combustibles fósiles, en los barcos y fragatas donde se requiere reducir partículas nocivas en su escape. Los investigadores han encontrado que las membranas electrohiladas colocadas sobre una malla metálica atrapan por lo menos el 95% de partículas de aproximadamente 2.5 micras en un ambiente sumamente contaminado. Posteriormente se demostró que las membranas electrohiladas de Alcohol Polivinílico al ser sometidas al humo de cigarrillo y el humo proveniente de los vehículos claramente recogen partículas nocivas, las mismas se adhieren al seno de la membrana, los resultados obtenidos se los observa en la **Figura 9**. Los diámetros recomendados de las fibras que componen las membranas van de 60 a 100 nm usando el Poliacrilonitrilo electrohilado (PAN) como polímero (Ada E. Yonath, 2020).

Figura 9

Membrana antes y después de filtración



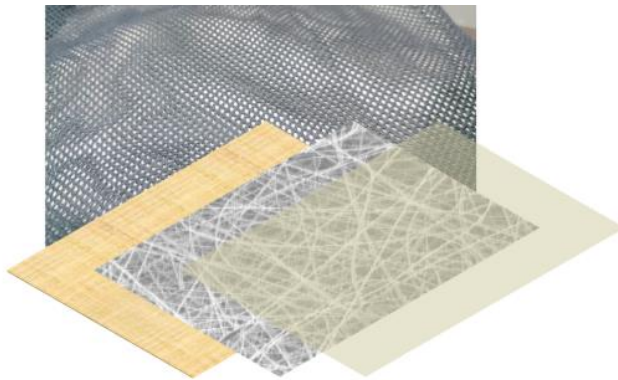
Nota. Adaptado de *Air Filtration!* [Ilustración], por Electrospintech, 2015, <http://electrospintech.com/knowledge.html>

Defensa

Las membranas electrohiladas encontraron aplicación incluso en el ámbito de la defensa (Fuerzas Armadas) su principal trabajo es el apoyo contra agentes biológicos e inclusive químicos y además la descontaminación. El soldado por su seguridad debe portar el equipo de protección personal o en sus siglas EPP, toda indumentaria se beneficiará del uso de membranas electrohiladas, por ejemplo debido a la alta porosidad y el diminuto tamaño de poro que presentan este arreglo de fibras se las utiliza como prendas transpirables **Figura 10**, además en mascarillas militares si se combina con la propiedad de desintoxicación, estas fibras electrohiladas simultáneamente pueden ofrecer la filtración y desintoxicación del aire que respira el soldado. Estas ventajas son superiores a las que ofrece el EPP convencional fabricado a base de carbón activado. En conclusión, las membranas ofrecen funcionalización mediante la mezcla, tener dos aditivos en la misma membrana ayudan a combatir contra agentes de distintos tipos (Ada E. Yonath, 2020).

Figura 10

Tejido con membrana electrohilada



Nota. Adaptado de *Defence* [Ilustración], por Electropsintech, 2015, <http://electropsintech.com/knowledge.html>

Aviación

Debido al indiscutible uso de vehículos aéreos que comprenden vuelos comerciales, militares, drones, entre otros, la industria de la aviación empezó a investigar con membranas electrohiladas en torno al fuselaje, control de aire dentro del avión y moderación de ruido. Los estudios prueban que colocar finas capas de membrana electrohiladas (diámetro = 195nm) entre los materiales compuestos (espesor de 27 micras) del fuselaje demostraron un aumento del 54% en el módulo de flexión y un incremento del 47% en la energía de impacto. La resistencia a la flexión mejoró cuando se utilizaron fibras delgadas (diámetros menores a 500nm). Las membranas también son usadas como mallas de absorción de sonido, esto ayuda a reducir el sonido que se produce en el motor, las pruebas se realizaron en aviones no tripulados donde se demostró que las membranas de sílice electrohiladas de distintos diámetros posee un coeficiente de absorción acústica de 6400 Hz, por otra parte el coeficiente de absorción acústica de la lana de vidrio era de solo 1600 Hz, el tripulante notará fácilmente la diferencia en acústica cuando realice su vuelo (Ada E. Yonath, 2020).

Figura 11

Aviación



Nota. Adaptado de *Aviation* [Ilustración], por Electerspintech,2015, <http://electerspintech.com/knowledge.html>

Resistencia Mecánica en Fibras

En secciones anteriores se ha mencionado las múltiples aplicaciones que poseen las nanofibras electrohiladas, para que las mismas cumpla una larga vida útil es necesario conocer sus propiedades mecánicas, desde la ciencia de los materiales este es un tema fascinante, debido al método de medición y el tratamiento que se le debe dar a las fibras. En este trabajo de investigación repasaremos brevemente los tres métodos de medición con los que disponemos hoy en día.

- Método test de tensión
- Método test de flexión
- Método de nanoindentación

Método test de tensión

El test de tensión es conocido como el mejor método en el momento de hallar las propiedades mecánicas de las nanofibras como: resistencia a la tensión, módulo de Young y límite elástico. Se basa en medir la carga aplicada y la elongación de la fibra, conociendo el área transversal de la misma. La desventaja de esta técnica se basa en el costo de la máquina, la complejidad de construcción y el rango de medición, para fibras con diámetros no superiores a las decenas de nanómetros. Hoy en día se utiliza el microscopio de Fuerza Atómica (AFM) en cantiléver para medir las propiedades mecánicas de fibras electrohiladas, siendo esta una solución alternativa. La resolución en el AFM es superior, logra apreciar los Angstroms en desplazamientos y fuerzas que van de 0.01 a 0.1 N (Bazbouz, 2010). Por lo tanto, el AFM (microscopio de fuerza

atómica) es el sistema predilecto para el test de tensión, el procedimiento de medición no ha cambiado al igual que el anterior mide la carga aplicada cuando la fibra ya ha sido deformada.

Reología

Antecedentes Teóricos

La reología determina el comportamiento del flujo de la materia, debido a que el presente trabajo de investigación parte de soluciones antes de empezar el electrohilado (Seema Agarwal, 2016), es atinado determinar el comportamiento reológico de la solución polimérica. Afortunadamente con estas mediciones podemos conocer: si la solución es estable dentro de un lapso de tiempo, si una solución es dispersa u homogénea y la posibilidad real de realizar el electrohilado. Se conoce que el comportamiento reológico lo deciden los enredos de las cadenas poliméricas. El comportamiento newtoniano de soluciones lo describe la siguiente ecuación:

$$\tau = \eta * \dot{\gamma}$$

De donde:

τ : Esfuerzo cortante (Pa)

η : Viscosidad (Pa.s)

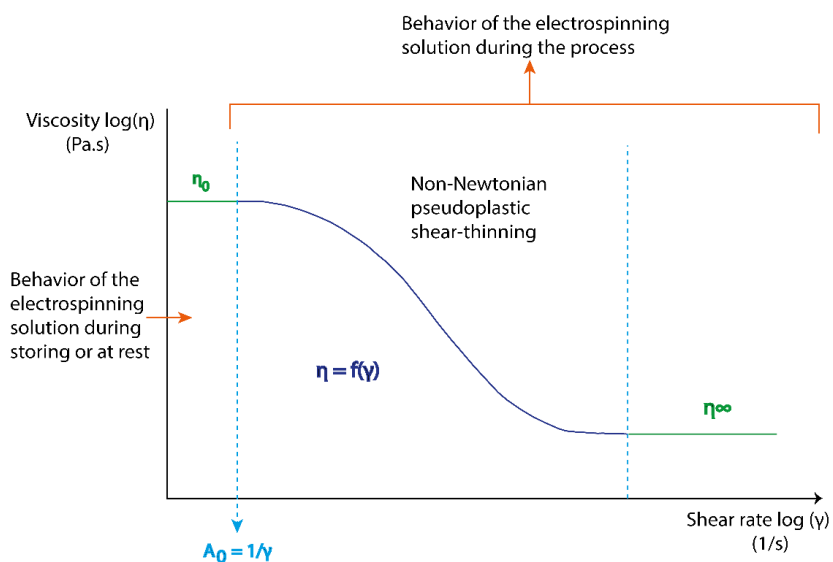
$\dot{\gamma}$: Velocidad de corte (s^{-1})

El comportamiento newtoniano de soluciones pseudoplásticas se observa en la **Figura 12**, a velocidades de corte muy bajas la viscosidad toma el nombre de “viscosidad de corte cero η_0 ”, a esta velocidad de corte le corresponde una densidad de enredos poliméricos constantes. Si la velocidad de corte va aumentando paulatinamente en el transcurso del tiempo las cadenas poliméricas se desenredan permanentemente lo que se traduce en una disminución de la velocidad de corte. El momento en el cual disminuye rápidamente la velocidad de corte se denomina “tiempo de retardo característico A_0 ”, siendo este el inverso de la velocidad de corte en ese punto.

El segundo comportamiento newtoniano se muestra también en velocidades de corte demasiado altas, punto en el cual la alineación de las cadenas poliméricas es máxima, ahí la viscosidad toma el nombre “viscosidad infinita η_∞ ”.

Figura 12

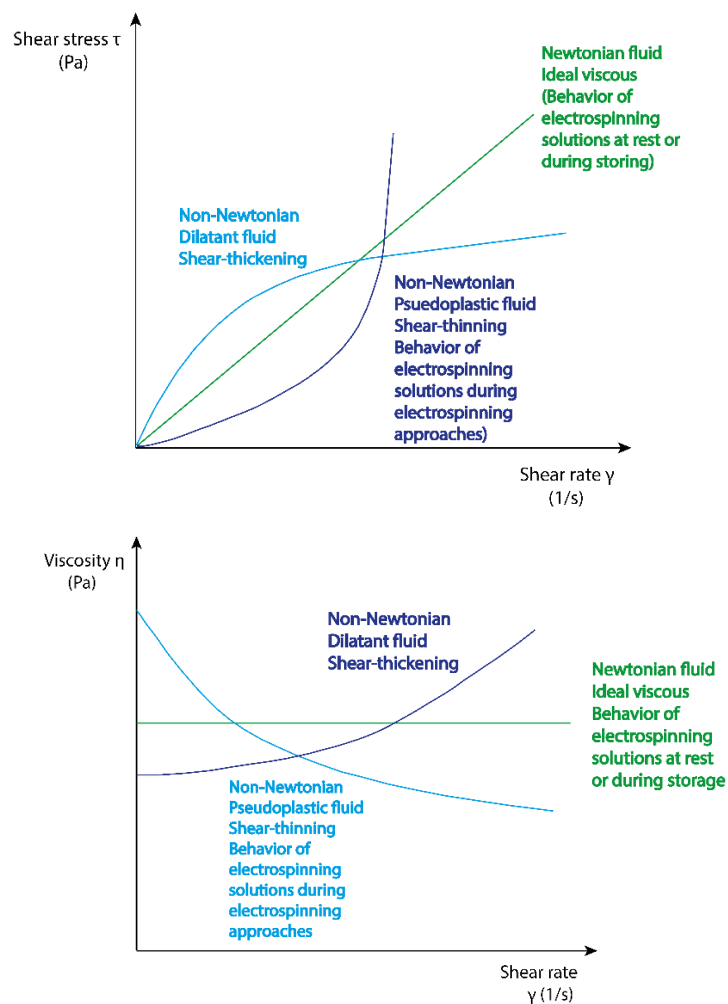
Curva de viscosidad para soluciones de polímero vs velocidades de corte ascendentes



Los fluidos tixotrópicos y reopéticos son conocidos como fluidos dilatantes y al igual que los pseudoplásticos su comportamiento reológico (viscosidad, esfuerzo cortante) es determinado cuando existe una variación de la velocidad de corte observe la **Figura 13**. Sin embargo, la técnica de electrospinning utiliza únicamente fluidos pseudoplásticos, motivo por el cual no trataremos este tipo de materiales en el presente trabajo de investigación.

Figura 13

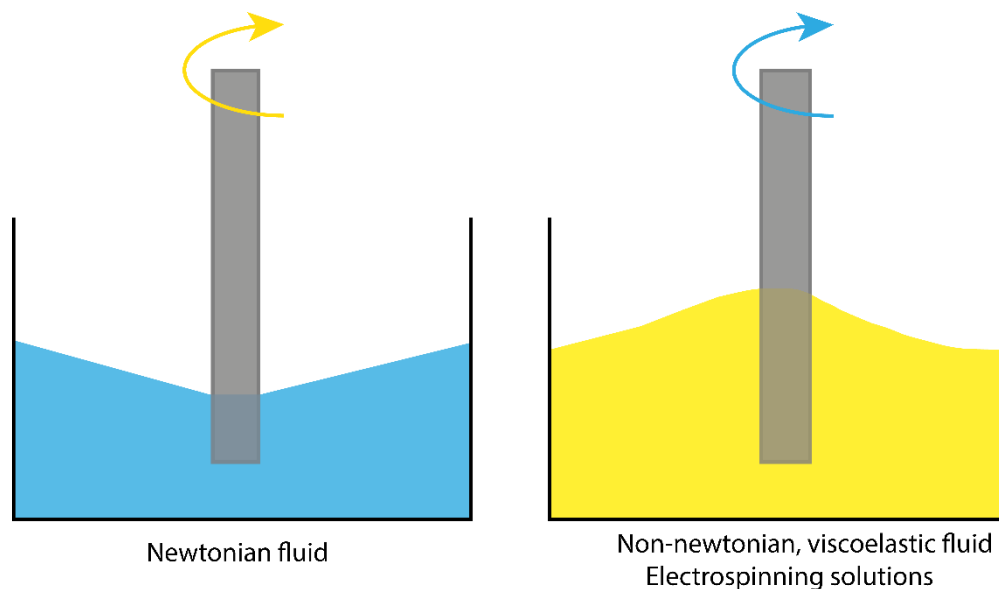
Comportamiento del esfuerzo cortante y viscosidad vs velocidad de corte ascendente



Un fenómeno muy particular ocurre en los fluidos newtonianos y no newtonianos, conocido como el “efecto Weissenberg” observe la **Figura 14**. Se sumerge una varilla retorcida haciéndola girar dentro de un fluido newtoniano, se observa que la varilla únicamente profundiza dentro de la solución. Por otra parte, si la varilla giratoria entra en contacto con un fluido no newtoniano se observa que la solución se enreda junto con la varilla (Seema Agarwal, 2016).

Figura 14

Efecto Weissenberg

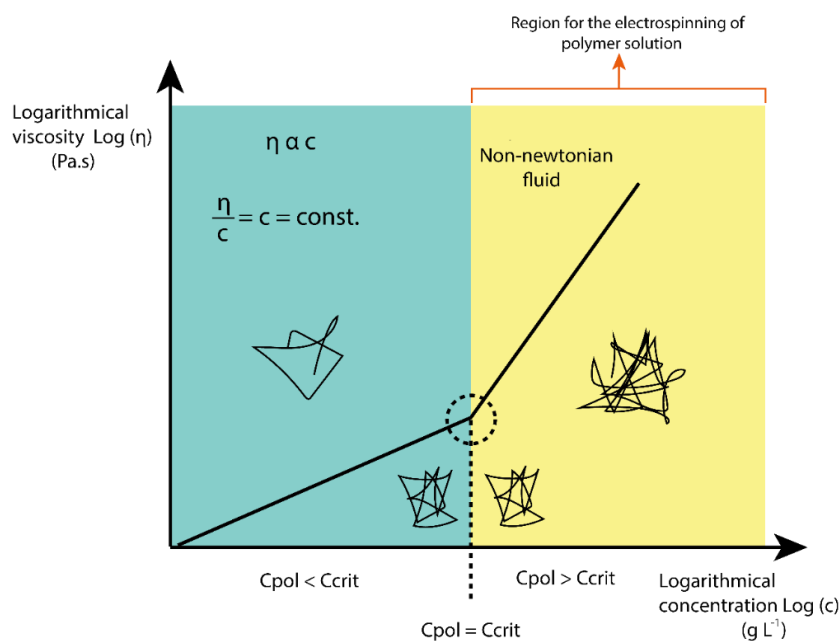


Bajo el efecto de la tensión aplicada las cadenas poliméricas más cortas reaccionan de manera diferente como lo harían las cadenas más largas, la misma lógica se aplica para las concentraciones de polímero más bajas y altas, debido a la densidad de enredos mencionados anteriormente. Característica que nos predice el momento en el cual comienzan a formarse los enredos poliméricos en las soluciones a ser electrohiladas. En el enfoque del electrohilado, el análisis de

los enredos nos asegura la capacidad de producción de fibras que posee la solución polimérica. Se consigue una densidad de enredos más alta cuando: se aumenta la concentración del polímero en la solución o con el uso de polímeros de mayor masa molar (grado de polimerización). El límite inferior de la viscosidad de los fluidos pseudoplásticos (viscoelásticos) es la viscosidad correspondiente al cero velocidad de corte. Una solución sin densidad de enredos poliméricos muestra únicamente un comportamiento newtoniano (independiente de la viscosidad y la velocidad de corte), debido aquello se comprenderá una velocidad de corte constante. La **Figura 15**, muestra el comportamiento de la viscosidad en función de la variación de la concentración de polímero, note que por debajo C_{crit} los enredos ya están formados y además la viscosidad tiende a ser directamente proporcional a la viscosidad (Seema Agarwal, 2016).

Figura 15

Dependencia de la viscosidad vs la concentración en soluciones de polímeros con pesos moleculares constantes



Observe que la concentración del polímero C_{pol} al ser mayor de C_{crit} presenta un aumento en la densidad de enredos. Algo similar ocurre en la **Figura 16**, donde se muestra el comportamiento de la viscosidad en función de la variación del peso molecular del polímero M_w , por debajo del peso molecular crítico M_{crit} los enredos poliméricos ya se encuentran formados e igual la viscosidad es directamente proporcional al peso molecular. Cuando $M_w > M_{crit}$ se muestra una dependencia particular entre la viscosidad y el peso molecular, donde:

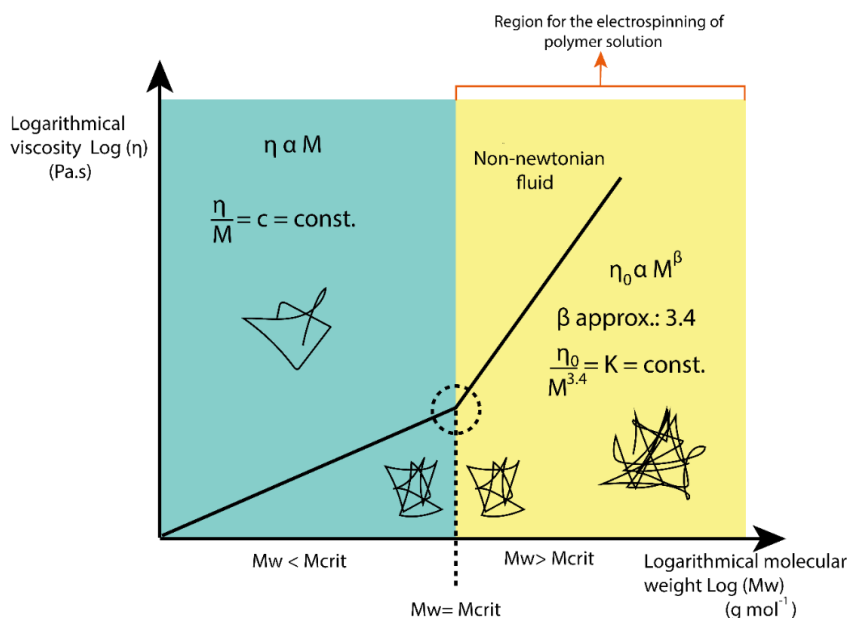
$$\eta_0 \propto M^\beta$$

$$\beta \sim 3.4$$

$$\frac{\eta_0}{M^{3.4}} = \text{constante}$$

Figura 16

Dependencia de la viscosidad vs peso molecular con la concentración de solución constante

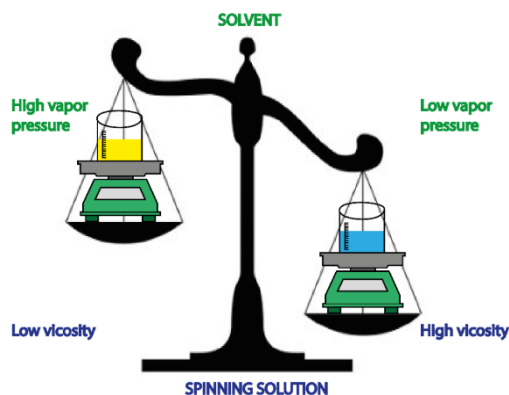


Esta expresión se ajusta bastante bien para polímeros no reticulados (una cadena polimérica no se une a otra). Las expresiones matemáticas muestran que para soluciones con alto peso molecular se incrementará el tiempo de retardo característico A_0 . Lo anterior se traduce que a pesos moleculares altos de polímero se debe utilizar concentraciones bajas en el instante de electrohilar la solución.

Se recomienda que el peso molecular del polímero M_w sea siempre mayor al peso molecular crítico M_{crit} , paralelamente se prefiere que la concentración del polímero C_w sea mayor a la concentración crítica C_{crit} , de este modo nos aseguramos que la densidad y la fuerza de los enredos de las cadenas moleculares son las necesarias al momento de ser expulsadas por la aguja de la jeringa. Además, debe tomar en cuenta que la viscosidad de solución debe ser baja cuando se utilice solventes de alta presión de vapor, caso contrario la solución tenderá a secarse antes de la formación del jet, y se obtendrán partículas de solución en el plato colector, la **Figura 17** aclara esta observación.

Figura 17

Relación entre viscosidad y el vapor de presión



Sistemas típicos de medición para comportamientos reológicos

Hoy en día existe una variedad de instrumentos y máquinas para encontrar el comportamiento reológico de las soluciones, por ejemplo: los vasos de flujo (donde se mide el tiempo que le toma al fluido salir del vaso con un orificio y volumen definidos), el viscosímetro de bola que se deja caer desde el seno del fluido (se mide el tiempo necesario para que la bola recorre una distancia conocida) y el reómetro rotacional. Las investigaciones se realizaron con ayuda del reómetro rotacional, donde existen diferentes tipos de geometrías a probar, sin embargo, el principio de funcionamiento no cambia. Básicamente si se aplica deformación obtiene torque, si aplica torque mide la deformación (velocidad de corte) (Seema Agarwal, 2016).

Sistema de Medición “Cono - Plato”. La disposición de sistema cono-plato lo puede observar en la **Figura 18**. Las ventajas del presente sistema se basan en la uniformidad de la deformación y la velocidad de corte en toda la muestra, además la cantidad de muestra a utilizar es baja. Se recomienda que la altura “h” debe ser de 50 micras y el ángulo de apertura del cono 1°. Para dispersiones no se recomienda este método, en caso de hacerlo el tamaño máximo de las partículas en dispersión no debe exceder la relación $\frac{h}{10}$. Las ecuaciones que describen el comportamiento reológico de las muestras según este método son las siguientes:

$$\tau = \frac{3 * M}{2 * \pi * R^3}$$

De donde:

τ : Esfuerzo cortante (Pa)

M : Momento torsional (Nm)

R : Radio (m)

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\phi}}{\tan \alpha}$$

De donde:

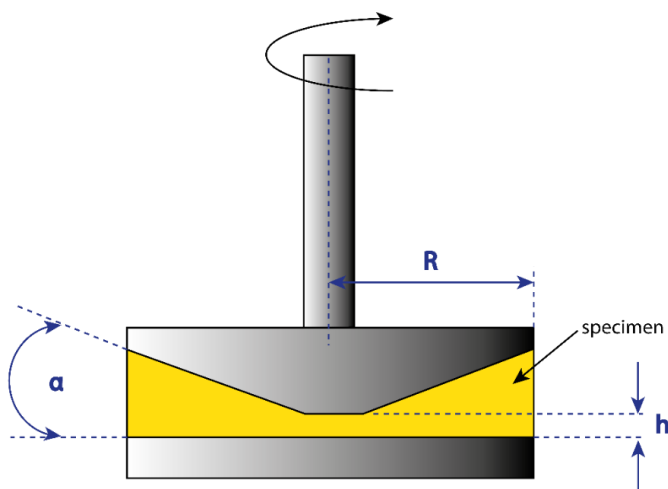
$\dot{\gamma}$: Velocidad de corte (s^{-1})

$\dot{\phi}$: Velocidad angular (rad/s)

α : Angulo de apertura del cono (rad)

Figura 18

Geometría de cono - plato



Sistema de Medición “Platos paralelos”. Esta geometría se recomienda ser utilizada en la caracterización de soluciones y dispersiones de polímeros. La ventaja radica que no hay restricción en la altura “h” y además existe la posibilidad de medir dispersiones poliméricas, cuando las partículas de las dispersiones son de gran tamaño. La **Figura 19**, muestra el sistema de medición estudiado, se observa que la velocidad de corte incrementa su valor a medida que aumenta el radio, debido a que la altura “h” se mantiene constante durante todo el ensayo. Por lo tanto, el máximo valor de la velocidad de corte le corresponderá el extremo del plato. La media de la velocidad de corte es dos tercios de la velocidad de corte en el extremo. Las siguientes ecuaciones muestran el comportamiento reológico de las soluciones.

$$\dot{\gamma}_R = \frac{R * \dot{\phi}}{h}$$

$$\tau_R = \frac{2 * M}{\pi * R^3}$$

$$\tau_m = \frac{2}{3} * \tau_R$$

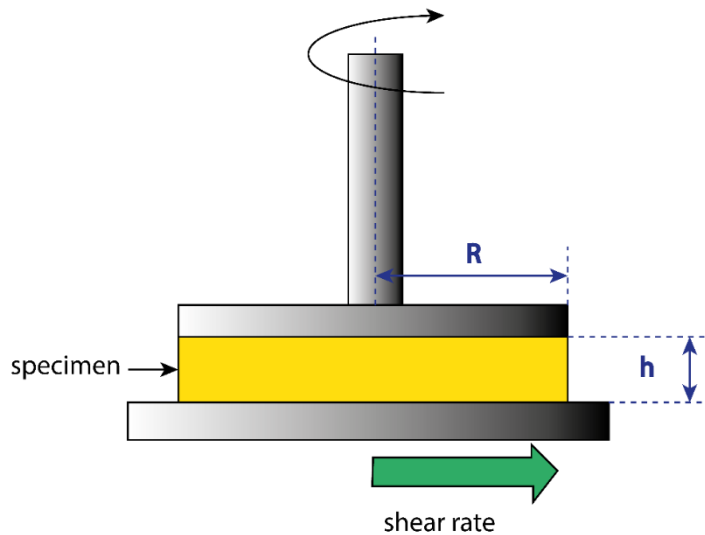
De donde:

$\dot{\gamma}_R$: Velocidad de corte en el extremo (s^{-1})

h : Altura (m)

τ_R : Esfuerzo cortante en el extremo (Pa.s)

τ_m : Esfuerzo cortante promedio (Pa.s)

Figura 19*Geometría de platos paralelos****Experimentos rotacionales***

La velocidad de corte o el esfuerzo cortante pueden definirse previamente antes de los ensayos, así los experimentos toman el nombre de “Prueba de velocidad de corte controlado” y “Prueba de esfuerzo de corte controlado”. Para encontrar la curva de la viscosidad y hallar la viscosidad de corte cero η_0 se debe realizar la Prueba de velocidad de corte controlado. La prueba de esfuerzo de corte controlado normalmente se lo ocupa para hallar el punto de fluencia en sustancias como la pasta de dientes u otras parecidas. En las pruebas de velocidad de corte controlado, se debe colocar los rangos de velocidad de corte para el fluido a ser experimentado, el lector debe jugar con la configuración del reómetro, sin embargo, se describen ciertos enfoques que podrían ayudar en este trabajo:

- Límite inferior y superior de la velocidad de corte (s^{-1}): 0 – 2000.
- Número de puntos de medición: 50.
- Tiempo de reacomodo de las cadenas moleculares, para cada punto de medición: 6 s.
- Tiempo de cada experimento: 300 s.

La viscosidad de corte cero η_0 a menudo es inferior a $\dot{\gamma} < 1 s^{-1}$, por lo que se debe colocar una configuración logarítmica en el computador (Seema Agarwal, 2016).

Experimentos oscilatorios

Para este tipo de experimento existen condiciones transitorias de cizallamiento, significa que existen deformaciones o esfuerzos distintos en cada punto. Debido aquello sobresalen: el módulo de corte complejo G^* y una viscosidad compleja η^* sus ecuaciones se muestran a continuación:

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)}$$

De donde:

G^* : Módulo de corte complejo (Pa).

$\tau(t)$: Esfuerzo cortante dependiente del tiempo (Pa).

$\gamma(t)$: Deformación dependiente del tiempo (%) o 1.

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)}$$

De donde:

η^* : Viscosidad compleja (Pa.s).

$\dot{\gamma}(t)$: Velocidad de corte dependiente del tiempo (s^{-1}).

$$|G^*| = \dot{\phi} * |\eta^*|$$

De donde:

$\dot{\phi}$: Velocidad angular (rad/s).

Sin embargo, una condición empírica propia de la experimentación asegura que η y η^* son iguales a velocidades de corte y frecuencias angulares iguales.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^* \cdot \dot{\phi}|$$

La condición empírica mostrada funciona bien para casi todas las soluciones, en la parte de la viscosidad de corte cero η_0 e incluso más allá.

En condiciones de prueba dinámicas se puede diferenciar entre propiedades elásticas y viscosas de una solución (nos da la noción del comportamiento elástico o viscoso que rige en la solución, cuando la velocidad de corte va en aumento). Aparecen el Módulo de almacenamiento G' y el Módulo de pérdida G'' .

Según la característica del material ensayado, sobresalen algunas hipótesis:

- Comportamiento de un material viscoso ideal, fluido newtoniano. La velocidad de corte y esfuerzo cortante oscilan en fase $\delta = 0^\circ$. El esfuerzo cortante y la deformación se desfasan $\delta = 90^\circ$, observe la **Figura 20**.

- Comportamiento de un material elástico ideal, material rígido. La deformación y el esfuerzo cortante oscilan en fase $\delta = 0^\circ$, la velocidad de corte se desfasa $\delta = 90^\circ$.
- Comportamiento de un material viscoelástico, soluciones poliméricas, el esfuerzo cortante y la deformación se desfasan en un intervalo $0^\circ < \delta < 90^\circ$.

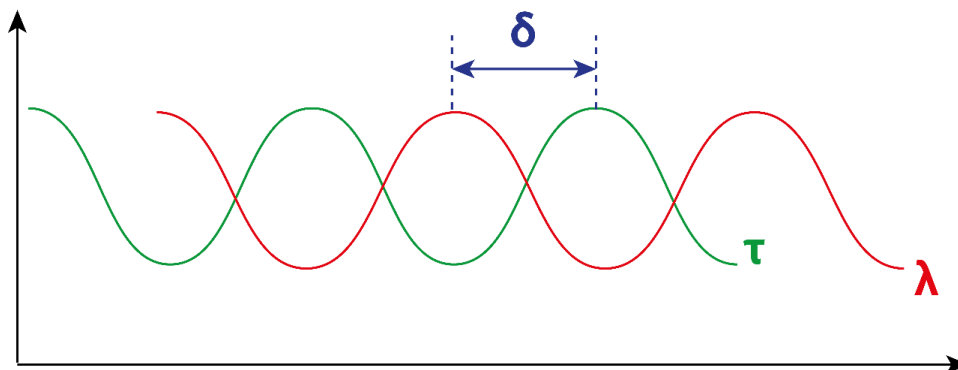
Un factor que relaciona los módulos de almacenamiento y pérdida

$Tan(\alpha)$, se denomina factor de pérdida o damping (Seema Agarwal, 2016).

$$Tan(\alpha) = \frac{G''}{G'}$$

Figura 20

Desfases entre el esfuerzo cortante y deformación en los fluidos viscosos ideales



Cuando $Tan(\alpha) < 1$, la muestra presenta un mayor comportamiento elástico que viscoso. Para valores de $Tan(\alpha) < 1$ quizá no funcione realizar ensayos de electrohilado, debido a que la solución muestra un comportamiento parecido al de un sólido que al de aun líquido.

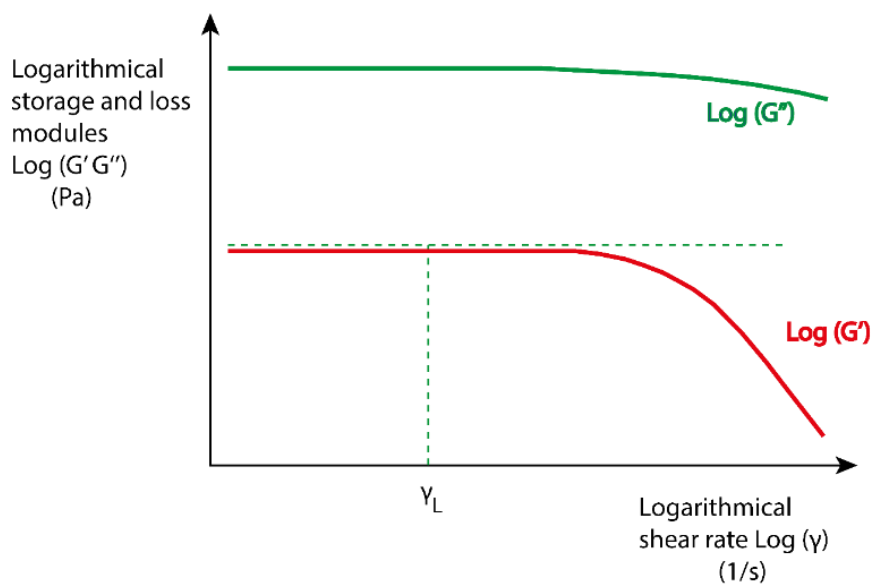
Para empezar los experimentos con un nuevo material, primero se debe encontrar la región viscoelástica lineal. Razón por lo cual el *barrido de amplitud* es la elección adecuada, es decir debemos preseleccionar la deformación con una frecuencia constante. Se recomienda la siguiente configuración:

- Número de puntos por década: 10.
- Deformación logarítmica: 0.01 – 100%.
- Frecuencia: $f = 1\text{Hz}$; $\dot{\phi} = 2 * \pi * f$

La **Figura 21**, muestra el comportamiento del módulo de almacenamiento G' , que disminuye antes que el módulo de pérdida G'' . Por lo tanto, se usa la región viscoelástica lineal.

Figura 21

Barrido de amplitud (frecuencia preseleccionado) módulo de pérdida > módulo de almacenamiento



El valor cuando el módulo de elasticidad pierde el comportamiento lineal y es desplazado de la región de viscoelasticidad lineal se denomina “deformación limitante” y sus siglas γ_L . Los valores más allá de la deformación limitante γ_L , representan una destrucción de la estructura interna de la solución incluso irreversiblemente (Seema Agarwal, 2016).

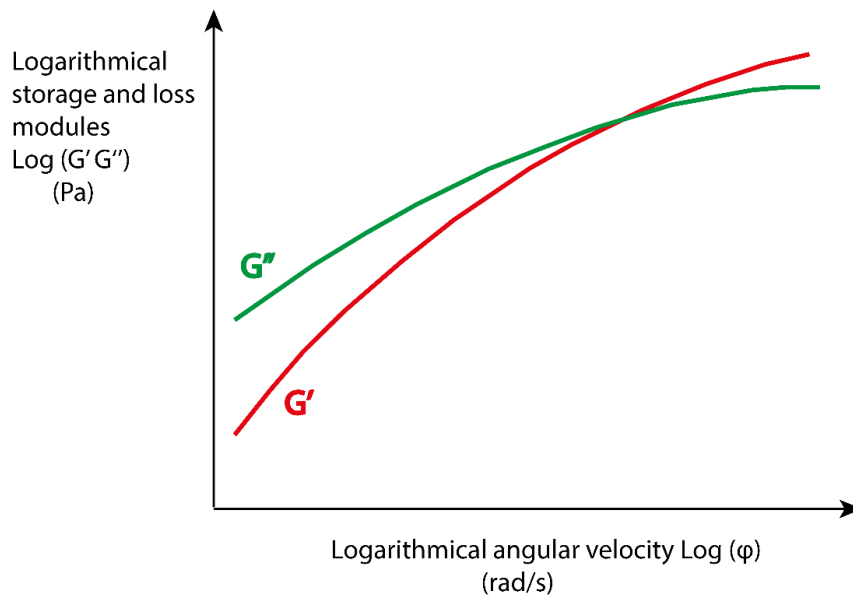
Para las pruebas de barrido de frecuencia, se debe usar una deformación constante, sin embargo, esta deformación debe estar por debajo de la deformación limitante γ_L . Para hallar las curvas de viscosidad y los módulos de almacenamiento y pérdida tome estas recomendaciones:

- Número de puntos por década: 10.
- Velocidad angular logarítmica: 200 – 0.1 rad/s.
- Frecuencia logarítmica: 30 – 0.02 Hz.
- Deformación: $\gamma \leq \gamma_L$, debe ser menor por lo menos en 1% o 0.01 (Seema Agarwal, 2016)

Siga estas recomendaciones para representar las propiedades reológicas en una gráfica, las velocidades angulares logarítmicas y frecuencias logarítmicas se trazan en el “x” mientras la viscosidad, módulos de almacenamiento y pérdida se deben trazar en el eje “y”, observe la **Figura 22**.

Figura 22

Barrido de frecuencia (deformación preseleccionado)



The Fourier Transform Infrared “Espectro FTIR”

Cuando se hace incidir radiación infrarroja sobre las moléculas de algún compuesto podemos provocar que los enlaces se estiren, tal fenómeno se lo conoce como “vibración de estiramiento”, entendiéndose esta vibración de estiramiento como la vibración de un resorte. Se conoce que el estado de vibración y rotación de las moléculas se ven alteradas cuando existe absorción de luz infrarroja.

La frecuencia vibratoria de las moléculas es dependiente de la frecuencia de absorción. La cantidad de absorción de las moléculas depende de la eficacia de la luz infrarroja en transferirse a la molécula. Todos los compuestos emiten un gas de combustión, el mismo puede estudiarse mediante la absorción de radiación infrarroja, excepto en los elementos diatómicos, por ejemplo: el oxígeno O₂, nitrógeno N₂ y el hidrogeno H₂. El análisis se presenta en una

curva, observe la **Figura 23**, donde el eje “x” muestra el número de onda estrecho cm^{-1} y el eje “y” el porcentaje de transmitancia, la muestra a estudiar posee su propia curva característica. The Fourier Transform Infrared “Espectro FTIR” es más rápido y posee mejor relación señal/ruido (Amand, 1999).

Demostraremos que el número de onda se relaciona con la frecuencia y la longitud de onda, mediante el siguiente análisis matemático.

El número de onda $\tilde{\nu}$ es la inversa de la longitud de onda λ

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Teóricamente la velocidad de la luz c ($3 \times 10^{10} cm/s$) es igual al producto entre la longitud de onda λ y la frecuencia ν

$$c = \lambda * \nu$$

Despejando ν

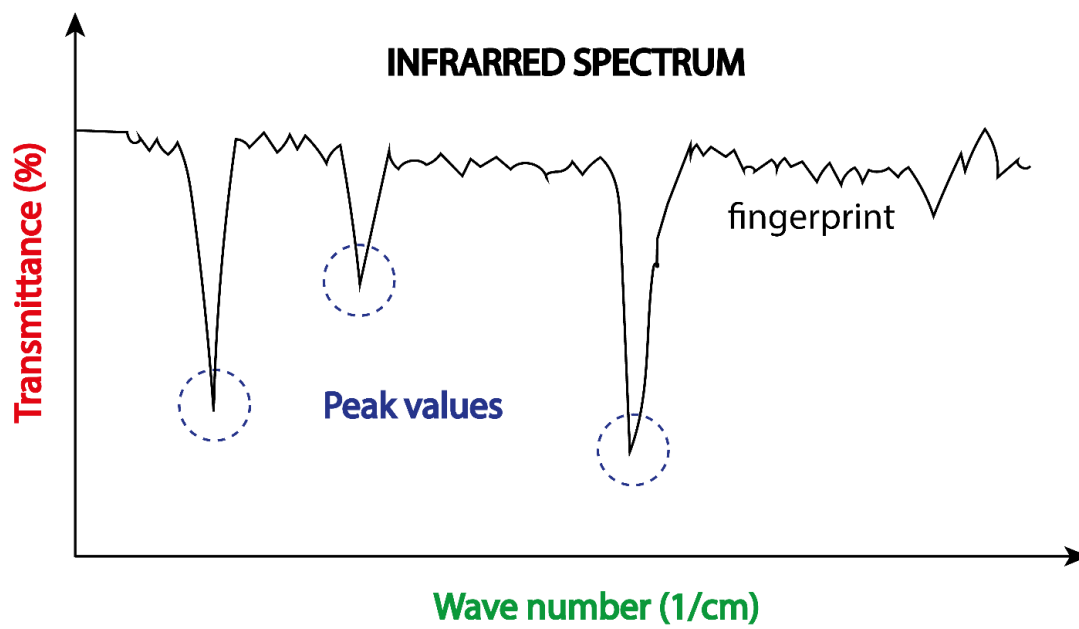
$$\nu = \frac{1}{\lambda} * c$$

Reemplazando y despejando el número de onda $\tilde{\nu}$

$$\nu = \tilde{\nu} * c$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

Figura 23

Espectro FTIR

CAPITULO III

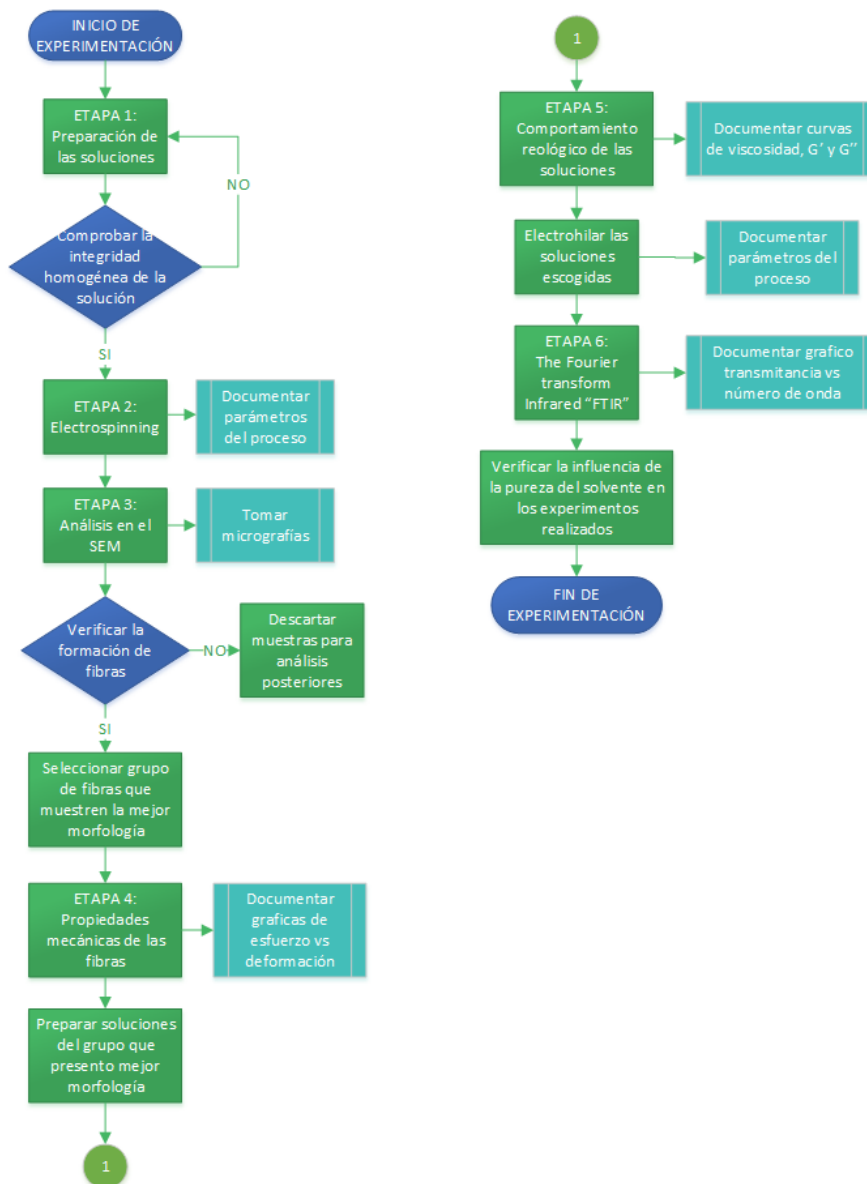
Experimentación

Metodología y Protocolo de Trabajo

La siguiente figura muestra el diagrama de flujo utilizado en la fase experimental. El mismo que se detalla a continuación.

Figura 24

Diagrama de flujo de la experimentación



Etapa 1: Preparación de muestras

Las fibras se fabricaron a partir de solución polimérica que poseen concentraciones de: 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 14% de PVP, además para cada una de las concentraciones mencionadas se mezclarán con cinco proporciones diferentes de solventes, las proporciones se muestran en la **Tabla 10**. Las muestras fueron mezcladas hasta obtener homogeneidad en su integridad física, para obtener buenos resultados, se recomienda al lector utilizar agitadores magnéticos por un periodo de tiempo aproximado de 3 horas, hasta visualizar una solución completamente homogénea.

Tabla 10

Proporción de solventes

	Porcentaje de EtOH	Porcentaje de DMF
	(%)	(%)
Proporción 1	0	100
Proporción 2	35	65
Proporción 3	50	50
Proporción 4	65	35
Proporción 5	100	0

Después, las muestras se someterán a la técnica de electrospinning, por un lapso de tiempo de 120 a 140 minutos, la solución polimérica tratará de formar estructuras 2D bien definidas. El lector comprobará la existencia de fibra o partículas con la ayuda del microscopio electrónico (SEM), se tomarán imágenes para visualizar las fibras y detectar sus defectos. Mediremos el diámetro de un grupo de fibras aleatorias y finalmente se tomarán muchas medidas para garantizar una confiabilidad mínima del 95%, estos datos se presentarán en un gráfico. El procesamiento de los datos estadísticos (Montgomery, 2004) y los gráficos resultantes que se presentarán en el Capítulo IV, fueron realizados con ayuda del software Origin8 Pro.

Los parámetros de proceso más relevantes de la experimentación fueron los siguientes: temperatura, humedad, voltaje, distancia entre la punta aguja al colector y la velocidad de flujo de la solución, estos parámetros se mantuvieron constantes para todas las muestras. La **Tabla 11** muestran los valores que fueron utilizados en el experimento de electrohilado.

Tabla 11

Parámetros de proceso

Parámetro	Valor	Unidad
Humedad	30 – 35	%
Temperatura	25 – 35	°C
Voltaje	7 – 10	KV
Distancia al colector	15 - 20	cm
Caudal	3 - 4	ml/h

Etapa 2: Electrospinning

El montaje típico del equipo de electrohilado utilizado en la fabricación de fibras pertenece al Laboratorio de Reología y Fluidos Complejos de la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE. La configuración del experimento de electrospinning se compone de una jeringa de 10 ml. (NIPRO) que lleva consigo la solución de polímero que viajará gradualmente a la placa colectora a través del capilar (aguja de acero inoxidable de 0,4 mm de diámetro lateral) con la ayuda de la bomba de infusión de flujo variable (Cole Palmer model 788110C), destaca la fuente de alto voltaje (Genvolt - modelo 73030 - umbral 30 kV) con sus dos electrodos positivo y negativo, que se conectarán al capilar y a la placa colectora respectivamente.

Etapa 3: Análisis en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El estudio de la morfología de las muestras es posible con la ayuda del Scanning Electron Microscope (SEM) (FEG-SEM, Mira3 Tescan del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE). El voltaje de oscilación utilizado por el SEM para esta investigación fue de 10 KV. Las muestras se pueden observar bajo el SEM cuando cumplen con las siguientes condiciones: las muestras deben estar completamente secas y deben ser conductoras. Para cumplir la última condición, las fibras electrohiladas se depositaron en finas láminas de aluminio, las muestras que ya contienen fibras son recubiertas con una delicada capa de oro conductor de aproximadamente 20 nanómetros de espesor utilizando un evaporador de pulverización catódica (Quorum Q150 ES).

Las micrografías de baja magnificación (x 5000) servirán para diferenciar entre partículas y fibra y las micrografías de alta magnificación (x 10 000) se usarán para medir el diámetro nominal de la fibra con la ayuda del software Image J.

Ya se conoce el método para la medición del diámetro de las fibras, sin embargo, cabe preguntarse ¿Cuántas mediciones debo hacer para asegurar la veracidad de mis experimentos? La respuesta a esta pregunta se encuentra en el Diseño de Experimentos, son modelos estadísticos clásicos cuyo objetivo es determinar si algún factor influye en alguna variable de interés. A continuación, se presenta el método y cálculo del tamaño de muestra.

La elección de un tamaño de la muestra apropiado es uno de los aspectos más importantes de cualquier problema de diseño experimental. La elección del tamaño de la muestra para un margen que no sobrepase del 10% con un nivel de confianza del 95%. Se expresa en la siguiente fórmula (Cano, 2019)

$$Z * \sqrt{\frac{p'(1 - p')}{n}} \leq 10\%$$

De donde:

Z: Valor crítico de la muestra para un nivel de confianza del 95%

p': Proporción muestral.

n: Muestra

Tomaremos

$$Z (95\%) = 1,96$$

Como no se conoce el valor p' , maximizo el numerador del radical derivando en función de p' e igualando a 0, es decir:

$$p'(1 - p')$$

$$p' - (p')^2$$

$$1 - 2p' = 0$$

$$p' = \frac{1}{2}$$

Reemplazo y despejo n

$$1,96 * \sqrt{\frac{0,5(0,5)}{n}} \leq \frac{10}{100}$$

$$\frac{0,5}{\sqrt{n}} \leq \frac{10}{100 * 1,96}$$

$$n \geq 96$$

CONCLUSIÓN: Se tomarán 96 mediciones para el diámetro de la fibra.

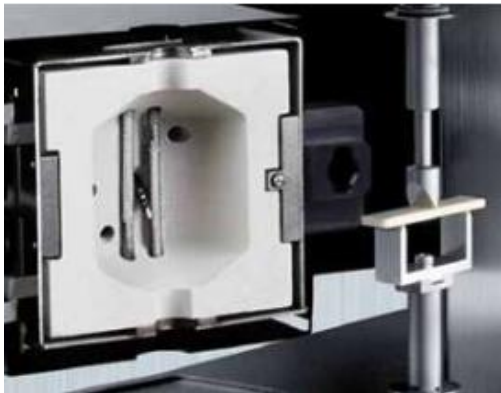
Etapas 4: Propiedades Mecánicas de las fibras

Con ayuda del reómetro se hallaron las curvas esfuerzo vs deformación mediante la aplicación DMA (Dynamic Mechanical Analysis). El "Dynamic Mechanical Analysis" mide las propiedades mecánicas de los materiales en función del tiempo, la frecuencia y la temperatura. Además de las propiedades

básicas del material, el DMA también cuantifica las características de las piezas terminadas, lo que refleja la importante contribución que el procesamiento tiene en el rendimiento del uso final. Observe la **Figura 25**.

Figura 25

DMA



Nota. Adaptado de *DMA* [Ilustración], por TAINstruments,2020, <https://www.tainstruments.com/dma-850/?lang=es>

Para realizar dicho ensayo se formaron cordeles a partir de las fibras seleccionadas procedimiento sencillo y práctico, el diámetro ensayado y el largo común de cada cordel fue de 2 y 50 milímetros respectivamente, el experimento se realizó bajo condiciones de temperatura ambiente.

Etapa 5: Comportamiento Reológico de las soluciones

El presente estudio se realizó en un reómetro Discovery Hybrid Rheometer (HR-2) CMT (control controlado de una sola cabeza), con especificaciones: oscilación de torque mínimo y máximo entre (2 nN.m a 200 mN.m), oscilación de velocidad angular mínima y máxima entre (0 a 300 rad/s) y

con una resolución de torque de (0.1 nN.m). La prueba reológica tuvo como objetivo encontrar las curvas de viscosidad, el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') para las proporciones de EtOH/DMF: 35/65, 50/50 y 65/35 en solución con 10% de PVP.

Se utilizó la geometría cono-plato (Radio de 30 mm y ángulo de apertura 1° con respecto a la placa de acero Peltier), comenzando con una pre-cizalla (initial shear rate 0.1 to final 200 s^{-1}) con una duración de 200 segundos. La necesidad de aplicar una pre-cizalla antes de realizar los ensayos reológicos sirve para que la muestra se adapte a la geometría utilizada y evitar respuestas erróneas provenientes de la historia de cizalla en el comportamiento viscoelástico de la muestra. Después se deja reposar a la muestra por 50 segundos, el objetivo radica en que las cadenas moleculares se reacomoden antes de empezar el ensayo, continuamos con saltos de escalón con control de velocidad de corte (50, 100, 150, 150, 100, 50 s^{-1}) con duración de 50 segundos para cada escalón.

Las curvas del módulo de almacenamiento y pérdida se obtienen de un ensayo de oscilación de frecuencia, variando la frecuencia angular de 0.1 a 100 rad/s. También se pueden obtener las curvas mediante una oscilación de amplitud fluctuando el esfuerzo de 0.0288% a 28.8%. Tome en cuenta que los ensayos reológicos se los realizó bajo condiciones controladas es decir con temperatura ambiente (25°C).

Las curvas de nuestro interés se las obtiene mediante el ensayo de oscilación por amplitud, se mostrará el comportamiento de la muestra mediante

la curva Storage and Loss modules (G' , G'') vs Oscillation strain, recuerde que la repetibilidad en los resultados refleja un procedimiento correcto.

Etapa 6: FTIR

La curva que muestra el porcentaje de transmitancia en función del número de onda (cm^{-1}) se obtiene mediante el procedimiento The Fourier Transform Infrared "FTIR" de la Escuela Politécnica Nacional, un experimento que nos permite identificar los enlaces entre las moléculas del material polimérico. Esta prueba se realizó en un espectrómetro de espectros Perkin Elmer Spectrum100 (Rango de: $4000 - 400 cm^{-1}$).

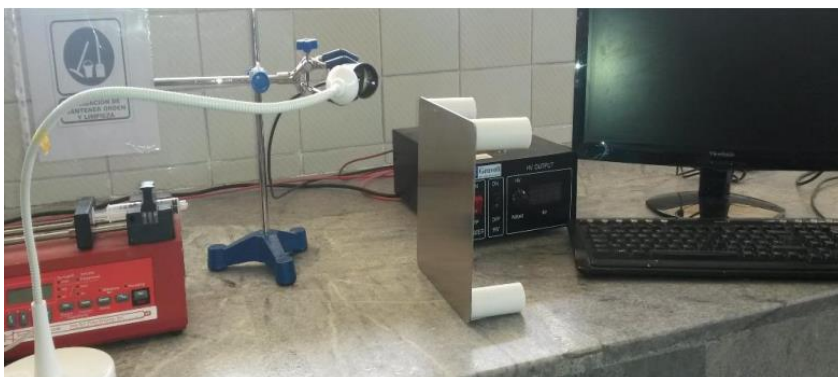
Equipos y Materiales

Equipos

Equipo de Electrospinning. El típico equipo de electrospinning utilizado en el proyecto de investigación, pertenece al laboratorio de Reología y fluidos complejos de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, observe detenidamente la **Figura 26**.

Figura 26

Equipo de electrospinning



Del mismo equipo resaltamos:

Fuente de alto voltaje Genvolt (Figura 27)

- Modelo: 73030
- Rango de voltaje: 0 – 30 (KV)
- Salida de corriente: 1(mA)
- Potencia: 30 (W)
- Eficiencia energética: $\geq 75\%$

Figura 27

Fuente DC



Bomba de Jeringa Cole Parmer (Figura 28)

- Modelo: 788110C
- Exactitud: $\pm 0.5\%$
- Juego de Jeringas: 0.5 (μL), 10(mL), 60(mL)
- Caudales: 0.5 (μL), 10 (mL) y 60 (mL)

Figura 28*Bomba Infusora***Cámara Imaging Source (Figura 29)**

- Modelo: DFK 22BUCO3
- Resolución de cámara: 744x480 (0.4MP), hasta 76 fps
- Obturador global Rango dinámico de 8bits
- Tipo de sensor de la cámara: CMO

Figura 29*Cámara Imaging source***Balanza electrónica Shimadzu (Figura 30)**

- Modelo: Unibloc TW423L
- Apreciación: 1 (mg)
- Rango de medición: 2 (mg) a 420 (g)
- error aproximado de 1 (mg)
- Posibilidad de entrada y salida de datos digitales

Figura 30

Balanza

**Placa de agitación y calentamiento (Figura 31)**

- Modelo: BIPEE RTD-PT100
- Rango permitido de agitación: 0 a 2000 (1/min)
- Rango de calentamiento: 0 a 400 °C
- Sensor de temperatura – error: $\leq 0.5\%$

Figura 31

Placa de agitación



Microscopio Electrónico de Barrido SEM. Mediante el microscopio de barrido electrónico del laboratorio de caracterización de materiales de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, se obtienen imágenes de la superficie de un material a partir de su interacción con un haz de electrones direccionado a la misma muestra. La interacción ofrece varios tipos de respuestas sobre el material, en función de la energía del haz de electrones incidente y las características propias del material.

Las emisiones de partículas por el material que puede ser fotones o electrones pueden ser estudiadas conjuntamente con otros equipos, observe la

Figura 32.

Figura 32

SEM



Nota. Adaptado de SEM [Ilustración], por TESCAN,2020,
<https://www.tescan.com/product/sem-for-materials-science-tescan-mira/>

El microscopio TESCAN MIRA 3XM es un sistema SEM de alto rendimiento que presenta un emisor Schottky de alto brillo para alta resolución e imágenes de bajo ruido, su amplio uso en diferentes áreas de la ciencia se debe a las facilidades que posee, por ejemplo:

Rápido mantenimiento

El microscopio requiere un tiempo de inactividad mínimo. Cada detalle ha sido cuidadosamente diseñado para maximizar el rendimiento del microscopio y minimizar el esfuerzo del operador.

Procedimientos automatizados

La configuración automática del microscopio facilita el trabajo del operador. Existen otros procedimientos automatizados que reducen el tiempo de setup del microscopio y además los análisis también son automatizados.

Herramientas de Software

Procesamiento de imágenes, análisis y medida, dureza, tolerancia, calibrador de múltiples imágenes, escaneo 3D, video en vivo e histogramas (TESCAN, 2020).

Aplicaciones

- Ciencia de materiales: caracterización de materiales (polímeros, metales, cerámicos) se puede realizar análisis de fracturas.
- Ingeniería microelectrónica: inspección de células solares, inspección microelectrónica, litografía, etc.

- Investigaciones forenses: investigación de balas y cartuchos, comparación de marcas de herramientas, análisis de pelos, textiles, papeles y pinturas, caracterización de tintas e impresiones, comprobación de documentos falsos, etc.
- Investigación: geología, mineralogía, arqueología, paleontología, química aplicada, estudios ambientales, análisis de partículas, física experimental, nanotecnología, etc.
- Ciencias de la vida: implantes dentales, botánica, farmacia, parasitología, etc.

Reómetro TA- Instruments. El análisis mecánico de las fibras como el comportamiento reológico de las soluciones se realizaron en un reómetro Discovery Hybrid Rheometer (TAInstruments, 2020) (HR-2) CMT (control controlado de una sola cabeza), del laboratorio de reología y fluidos complejos de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE. El instrumento ofrece deformación real, velocidad de deformación, control de tensión y exactitud de fuerza normal sin igual, observe la **Figura 33**.

Figura 33*Reómetro*

Nota. Adaptado de *Rheometer* [Ilustración], por TA Instruments, 2020,

<https://www.tainstruments.com/products/rheology/discovery-hybrid-rheometers/>

Especificaciones técnicas

- Torque mínimo (nN.m) - oscilación: 0.5
- Torque mínimo (nN.m), flujo estable: 10
- Torque máximo (mN.m): 200
- Resolución – Torque (nN.m): 0.1
- Frecuencia mínima (Hz): 10^{-7}
- Frecuencia máxima (Hz): 100
- Velocidad angular mínima (rad/s): 0
- Velocidad angular máxima (rad/s): 300
- Resolución de desplazamiento (n rad): 10
- Fuerza normal máxima (N): 50
- Sensibilidad fuerza normal (N): 0.005

Modo DMA

- Fuerza mínima – oscilación (N): 0.003
- Fuerza máxima- axial (N): 50
- Desplazamiento mínimo – oscilación (μm): 0.01
- Desplazamiento máximo – oscilación (μm): 100
- Rango frecuencia – axial (Hz): 10^5 a 16

Perkin Elmer Spectrum100. El espectro FTIR de las fibras seleccionadas en el proyecto de Investigación, se realizó en el Laboratorio de Materiales de la Escuela Politécnica Nacional EPN, en un “Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR and FT-NIR”, este equipo nos ayuda de identificación de materiales o el análisis cuantitativo, el software de la Serie Spectrum100 nos permite centrarse en lo más relevante, los resultados (PerkinElmer, 2020), observe **Figura 34.**

Figura 34

Perkin Spectrum100



Nota. Adaptado de *Spectrum 100 FTIR* [Ilustración], por Perkin Elmer, 2020, <https://www.spectralabs.com/equipment/perkin-elmer-spectrum-100-ftir/>

Aplicaciones

- Materiales y productos químicos: Identificación de materias primas, reconocimiento de contaminantes, caracterización de materiales avanzados, fabricación de materiales.
- Productos farmacéuticos: Controlar la calidad desde la formulación hasta la fabricación, facilita la difusión de métodos productivos, asegura la identidad y calidad de materias primas.

Materiales

En el presente trabajo de investigación se utilizaron los siguientes reactivos, que se detallan a continuación.

Polivinilpirrolidona (PVP) K30

- Peso molecular: 27000 - 32400 g/mol
- Valor de PH (5% de agua): 3 - 7
- Se adquirió de Yuking (Shanghai, China).

Dimetilformamida (DMF)

- Riqueza mínima 99.5 \%
- Densidad: 0.945 g / mL
- Peso molecular 73.09
- Se adquirió de Fisher Scientific (Cali, Colombia)

Etanol absoluto (EtOH)

- Riqueza mínima 99.5 \%
- Densidad 0.790 kg / l
- Punto de ebullición 78.5 ° C
- Se adquirió de Fisher Scientific (Cali, Colombia).

CAPITULO IV

Resultados

Morfología – fibras

El aspecto morfológico de las fibras de PVP se investigó visualmente a partir de fotografías de escaneo óptico utilizando un instrumento de exploración microscópica (SEM).

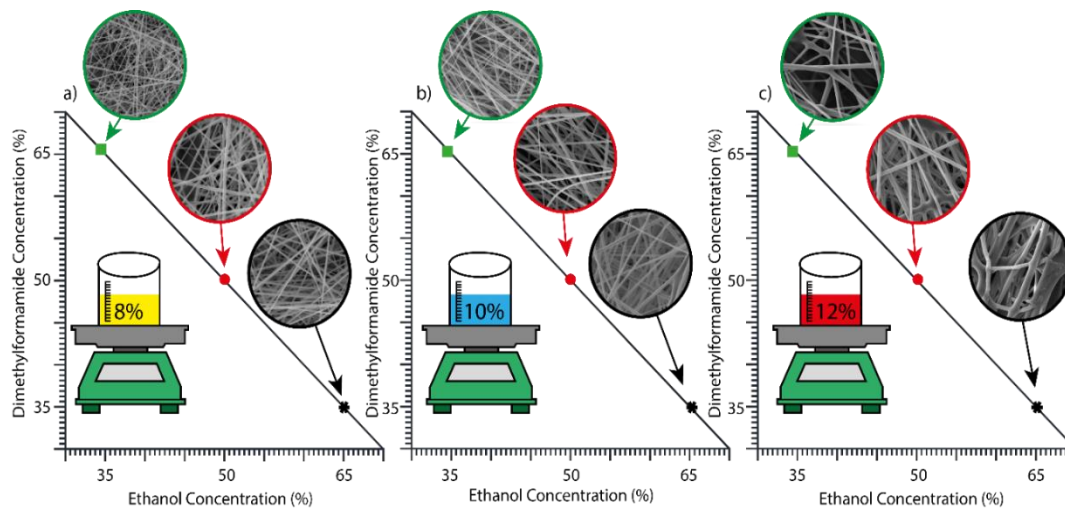
Los primeros resultados mostraron que en concentraciones bajas como 2, 4 y 6% de PVP se *obtuvieron partículas*, dado que la presente investigación se enfoca en la resistencia mecánica de fibras mas no de partículas no fue necesario obtener registros fotográficos de dichas partículas.

Por otra parte, para concentraciones altas como 14% de PVP las fibras se encontraban mojadas y deformadas, motivo por el cual la observación como la medición de sus diámetros se dificultaba, sin embargo, las muestras de 8, 10 y 12 de PVP formaron buenas estructuras 2D sin la presencia de defectos en su morfología. La **Figura 35** muestra las micrografías de las fibras de 8, 10 y 12 de PVP con sus tres respectivas proporciones de solventes.

Además, se observó que en soluciones donde el EtOH representa el 100% en masa del solvente se forman fibras muy delgadas (diámetro aproximado de ~200nm) que no pueden ser sometidas al ensayo de tensión por su dificultad de ser tratadas y por último en soluciones donde el DMF representa el 100% en masa del solvente se obtienen únicamente partículas.

Figura 35

Fibras concentración a) 8% PVP, b) 10% PVP, c) 12% PVP

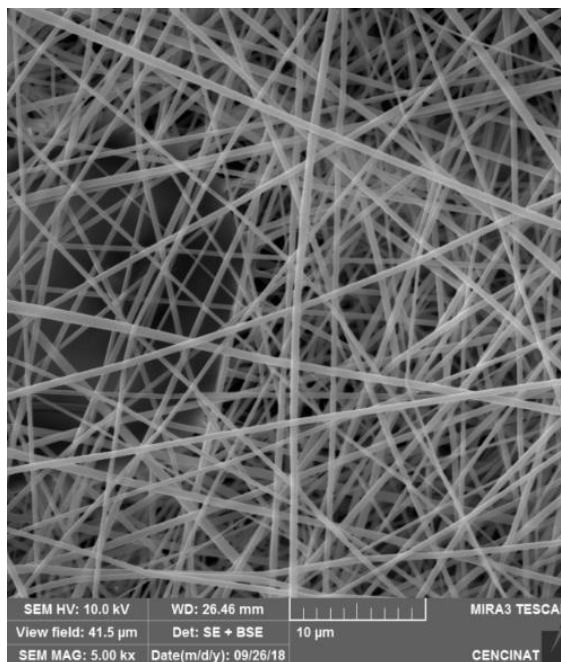


Se concluyen que las proporciones de solvente en las cuales podemos obtener fibras de buena calidad y sin la presencia de defectos morfológicos son: 35/65, 50/50 y 65/35 de EtOH/DMF en concentraciones de 8,10 y 12 % de PVP.

Las siguientes tablas que se mostrarán a continuación, presentan las micrografías obtenidas con ayuda del SEM y discutiremos su morfología, defectos y parámetros.

Tabla 12

Muestra de 8% PVP – EtOH/DMF: 35/65 – magnificación x 5 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

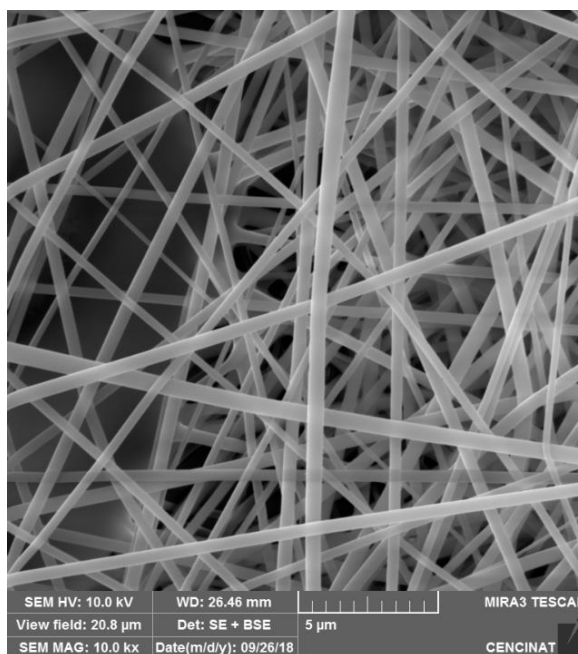
Distancia: 15cm, Caudal: 3ml/h
 Voltaje: 5.3 – 6.3 KV, Humedad: 39%
 Temperatura: 20.7 °C, Tiempo: 60 minutos

Observaciones

- Al aumentar la concentración de solución se nota una estabilidad en el cono de Taylor.
- El jet que viaja al plato colector es más grueso.
- Ya no se presentan taponamientos del capilar
- El voltaje que mantuvo constante al jet por un lapso de tiempo prolongado fue 5.3 KV.

Tabla 13

Muestra de 8% PVP – EtOH/DMF: 50/50 – magnificación x 10 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

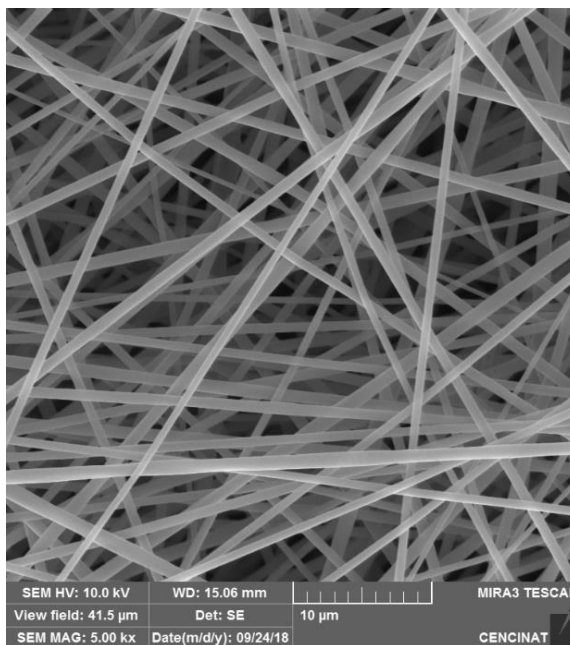
Distancia: 15cm, Caudal: 3ml/h
Voltaje: 5.3 – 6.3 KV, Humedad: 39%
Temperatura: 20.2 °C, Tiempo: 60 minutos

Observaciones

- Se obtienen fibras muy delgadas
- Sin la presencia de defectos morfológicos.
- Jet muy estable
- Buena apariencia del cono de Taylor.
- El voltaje que mantuvo constante al jet por un lapso de tiempo prolongado fue 6.2 KV.

Tabla 14

Muestra de 8% PVP – EtOH/DMF: 65/35 – magnificación x 5 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

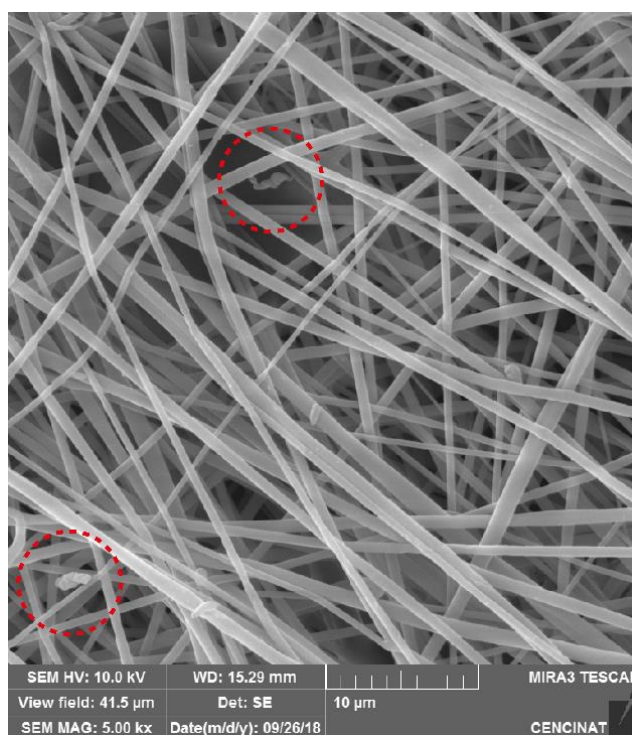
Distancia: 15cm, Caudal: 3ml/h
Voltaje: 5.3 – 6.3 KV, Humedad: 37%
Temperatura: 20.6 °C, Tiempo: 60 minutos

Observaciones

- Se obtienen fibras muy delgadas
- Sin la presencia de defectos morfológicos.
- Jet muy estable
- Buena apariencia del cono de Taylor.
- El voltaje que mantuvo constante al jet por un lapso de tiempo prolongado fue 5.7 KV.

Tabla 15

Muestra de 10% PVP – EtOH/DMF: 35/65 – magnificación x 5 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

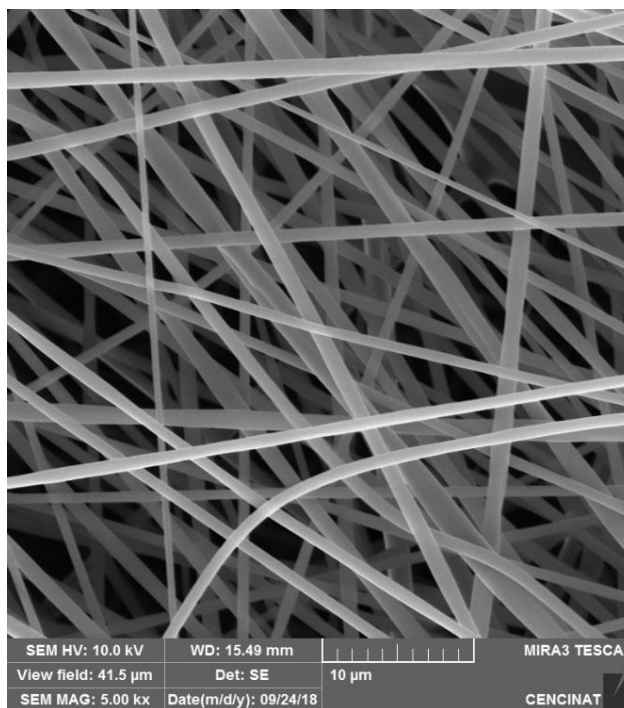
Distancia: 18cm, Caudal: 3ml/h
Voltaje: 6 – 7 KV, Humedad: 38%
Temperatura: 20.6 °C, Tiempo: 60 minutos

Observaciones

- Aparecen los primeros defectos morfológicos.
- Note la formación de pequeños beads en las fibras.
- Se corrigió el problema aumentando la distancia al colector.
- El voltaje que mantuvo constante al jet por un lapso de tiempo prolongado fue 6 KV.

Tabla 16

Muestra de 10% PVP – EtOH/DMF: 50/50 – magnificación x 5 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

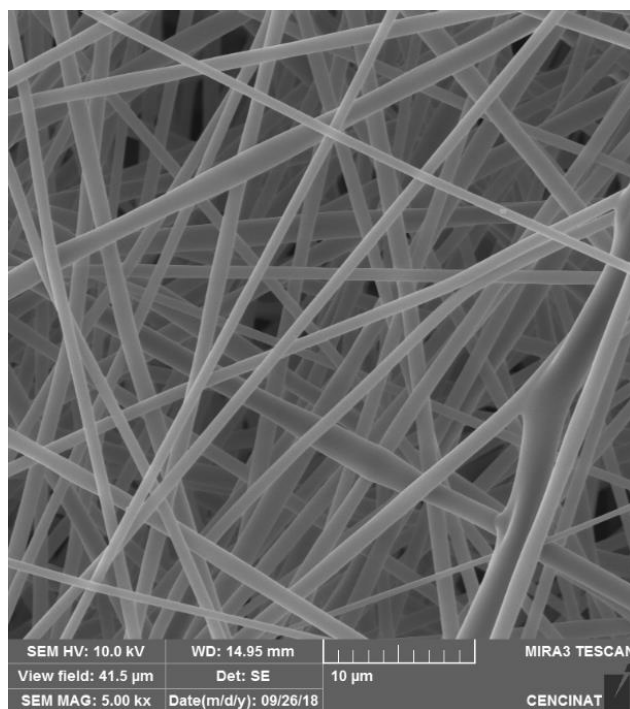
Distancia: 18cm, Caudal: 3ml/h
Voltaje: 6 – 7 KV, Humedad: 37%
Temperatura: 20.5 °C, Tiempo: 60 minutos

Observaciones

- Se obtienen fibras gruesas
- Desaparecen los defectos morfológicos.
- La uniformidad de la fibra mejora cada vez más.
- El cono de Taylor se estabiliza sin mayor dificultad.
- El voltaje que mantuvo constante al jet por un lapso de tiempo prolongado fue 6.6 KV.

Tabla 17

Muestra de 10% PVP – EtOH/DMF: 65/35 – magnificación x 5 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

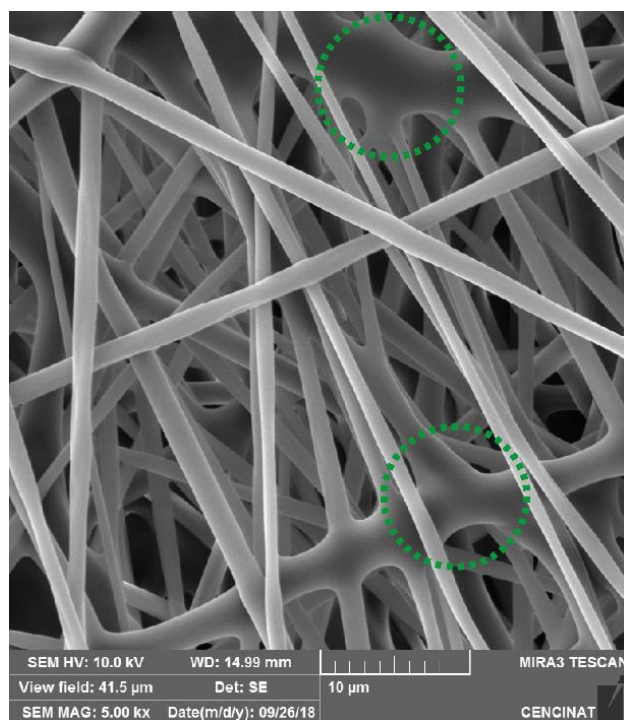
Distancia: 18cm, Caudal: 3ml/h
 Voltaje: 6 – 7 KV, Humedad: 38%
 Temperatura: 20.7 °C, Tiempo: 60 minutos

Observaciones

- Las fibras obtenidas son de mejor calidad más uniformes más homogéneas más gruesas.
- Se tuvo que aumentar el rango de voltaje en comparación a la anterior concentración 8%
- El cono de Taylor se estabiliza sin mayor dificultad.
- El voltaje que mantuvo constante al jet por un lapso de tiempo prolongado fue 6.5 KV.

Tabla 18

Muestra de 12% PVP – EtOH/DMF: 35/65 – magnificación x 5 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

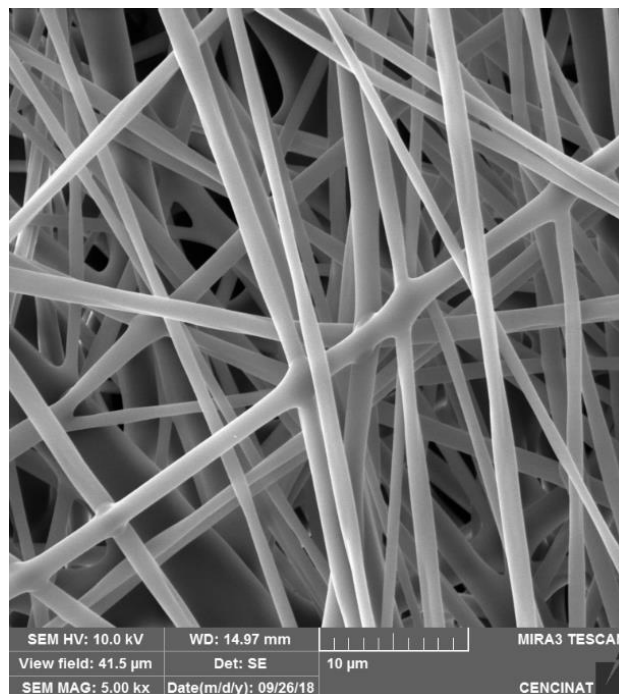
Distancia: 20cm, Caudal: 3ml/h
Voltaje: 6 – 7 KV, Humedad: 38%
Temperatura: 21.4 °C, Tiempo: 60 minutos

Observaciones

- Las fibras obtenidas son muy gruesas.
- Las fibras que se obtienen poseen más defectos morfológicos.
- Se observa presencia de fibras mojadas.
- Se intentó corregir el problema aumentando la distancia, sin embargo, no se notaron cambios.

Tabla 19

Muestra de 12% PVP – EtOH/DMF: 50/50 – magnificación x 5 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

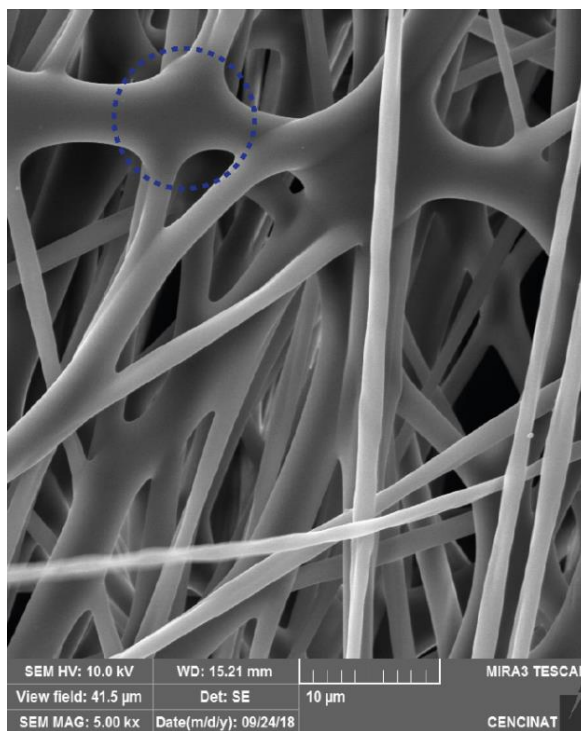
Distancia: 20cm, Caudal: 3ml/h
Voltaje: 6 – 7 KV, Humedad: 38%
Temperatura: 21.9°C, Tiempo: 60 minutos

Observaciones

-Las fibras obtenidas son muy gruesas.
-Al disminuir la cantidad de DMF en la mezcla de solventes las fibras adquieren mejor aspecto morfológico.
-El cono de Taylor se estabilizó con facilidad
-El taponamiento del capilar se presenta más seguido.

Tabla 20

Muestra de 12% PVP – EtOH/DMF: 65/35 – magnificación x 5 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

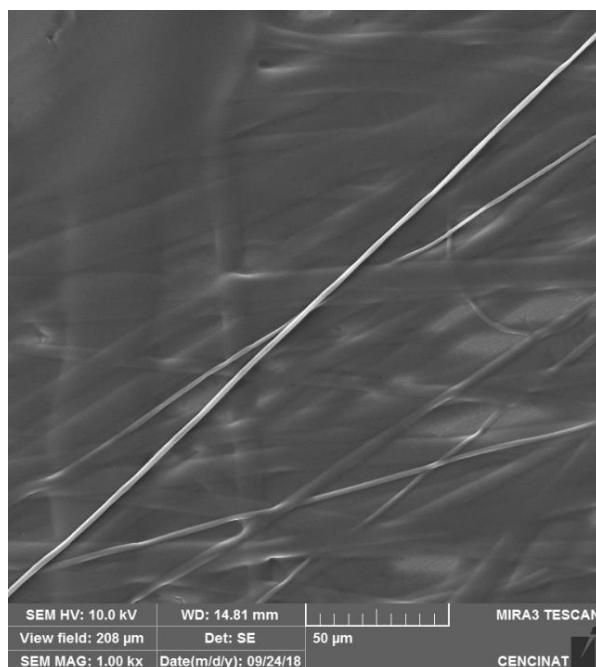
Distancia: 20cm, Caudal: 3ml/h
Voltaje: 6 – 7 KV, Humedad: 37%
Temperatura: 22.3°C, Tiempo: 60 minutos

Observaciones

- Las fibras obtenidas son muy gruesas.
- Al parecer aumentar Etanol en la mezcla de solventes empeora la calidad de las fibras.
- Se observa presencia de fibras mojadas.
- No se pudo estabilizar el cono de Taylor con facilidad.

Tabla 21

Muestra de 14% PVP – EtOH/DMF: 35/65 – magnificación x 1 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

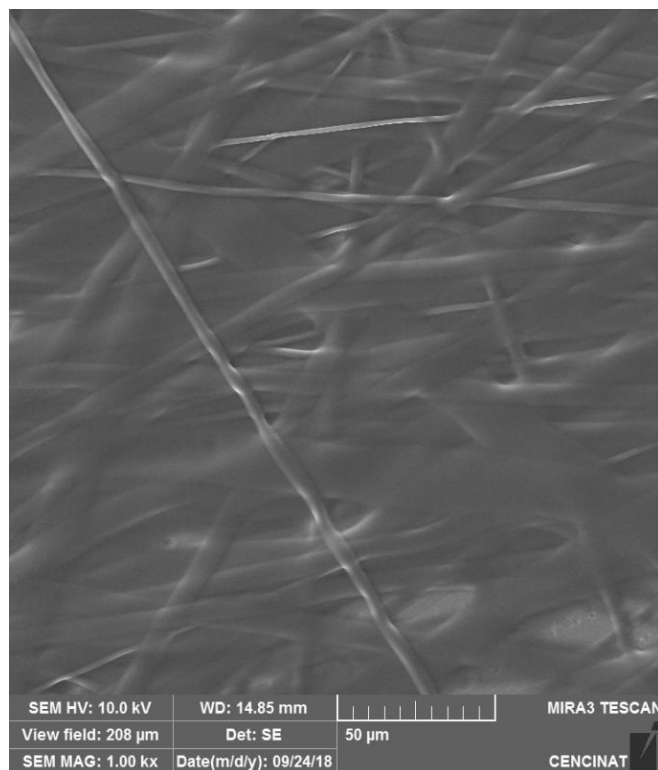
Distancia: 25cm (máx.), Caudal: 3ml/h
 Voltaje: 7– 8 KV, Humedad: 37%
 Temperatura: 21.4°C, Tiempo: 120 minutos

Observaciones

- Visualmente no se detectan fibras.
- Se aumentó el tiempo de incidencia a la espera de hallar fibras, sin embargo, el aspecto no ha cambiado.
- Se intentó corregir el problema aumentando la distancia, sin embargo, no se notaron cambios.
- El cono se estabilizó con dificultad a los 7 KV.

Tabla 22

Muestra de 14% PVP – EtOH/DMF: 50/50 – magnificación x 1 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

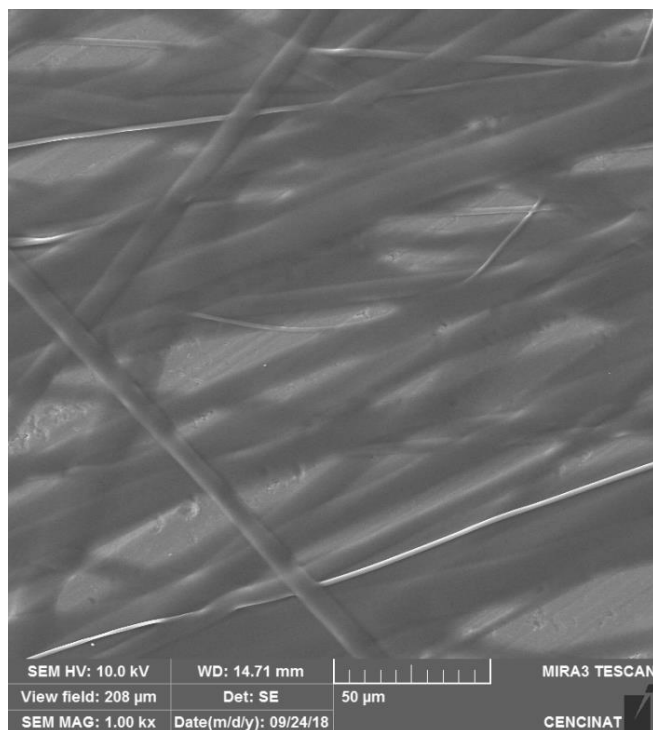
Distancia: 25cm (máx.), Caudal: 3ml/h
Voltaje: 6 – 7 KV, Humedad: 37%
Temperatura: 22.3°C, Tiempo: 120 minutos

Observaciones

- Se dificulta el trabajo de encontrar fibras de buena calidad.
- Al aumentar la presencia de Etanol en la mezcla de solvente, el cono de Taylor se estabilizó con mayor facilidad
- Se observa presencia de fibras mojadas.

Tabla 23

Muestra de 14% PVP – EtOH/DMF: 65/35 – magnificación x 1 000

Micrografía**Parámetros de proceso**

Distancia: 25cm (máx.), Caudal: 3ml/h
Voltaje: 6 – 7 KV, Humedad: 38%
Temperatura: 21.9°C, Tiempo: 120 minutos

Observaciones

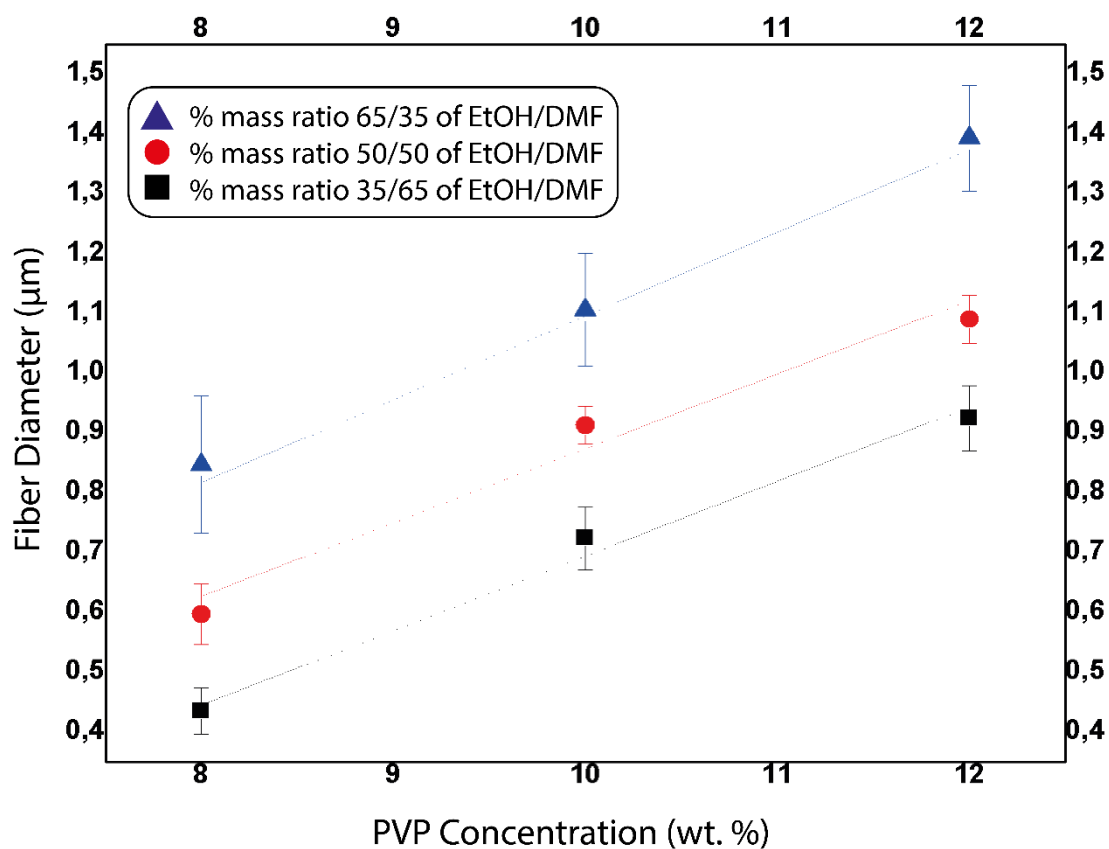
- Las fibras mojadas ocupan la mayor superficie de la muestra.
- El taponamiento del capilar es más concurrente, se pausó el procedimiento para limpiar la aguja.
- El cono de Taylor no se estabiliza antes de los 10 primeros minutos de empezado el experimento, se logra estabilizar con 6.6 KV.
- La concentración de PVP es demasiada, se debe descartar esta concentración para los próximos estudios.

Diámetro – Fibras

La **Figura 36**, muestra el valor de la media del diámetro de las fibras ensayadas, el eje horizontal muestra las concentraciones de 8, 10 y 12% de PVP, mientras el eje vertical el valor del diámetro medido en micrómetros (μm).

Figura 36

Comportamiento del diámetro de fibra en función de la calidad del solvente



Se puede observar que la solución de EtOH/DMF en una relación de 65/35 formó fibras de mayor diámetro en comparación con las otras relaciones,

el incremento en el diámetro de fibra se debe a la mayor presencia de EtOH con respecto al DMF presentes en el solvente.

Por otra parte, la mayor presencia de DMF con relación al EtOH en el solvente produce una disminución en el diámetro de las fibras. Esto se debe a que las fuerzas eléctricas que experimentó el DMF en el proceso de electrospinning superaron a las fuerzas eléctricas del EtOH, fenómeno que se traduce en un estrechamiento en el diámetro, el aumento en las fuerzas eléctricas del DMF se debe a que este solvente posee propiedades eléctricas (constante dieléctrica, punto de ebullición, momento dipolar) mejores a las que posee el EtOH, compare los valores de la **Tabla 24** (value reported for 20°C).

Tabla 24

Propiedades eléctricas de los solventes utilizados en la investigación

Material	Boiling point (°C)	Dipole momento (Debye)	Dielectric constant
DMF	152 - 154	3.82	37.06
EtOH	78.80	1.69	24.55

Nota. Adaptado de "Effects of solvents on electruspun polymeric fibers preliminary study on polystyrene" (p. 2), por (M. Wang, 2004), *Polymer International*, 53(11).

La concentración que utilizaremos en los siguientes ensayos será del 10% de PVP ya que a esta concentración el diámetro de las fibras no varía bruscamente y se encuentra en un intervalo que va desde 800 ± 200 nanómetros. La **Tabla 25**, resume los valores de los diámetros medios y la desviación estándar respectiva.

Tabla 25*Diámetros nominales con sus desviaciones estándar*

Descripción	Diámetro medio (μm)	Desviación estándar (μm)
Concentración PVP: 8% EtOH/DMF: 35/65	0,435	0,0393
Concentración PVP: 8% EtOH/DMF: 50/50	0,597	0,0503
Concentración PVP: 8% EtOH/DMF: 65/35	0,847	0,1145
Concentración PVP: 10% EtOH/DMF: 35/65	0,724	0,0520
Concentración PVP: 10% EtOH/DMF: 50/50	0,913	0,0312
Concentración PVP: 10% EtOH/DMF: 65/35	1,106	0,0941
Concentración PVP: 12% EtOH/DMF: 35/65	0,925	0,0537
Concentración PVP: 12% EtOH/DMF: 50/50	1,090	0,0405
Concentración PVP: 12% EtOH/DMF: 65/35	1,393	0,0882

Mediante los modelos de diseño de experimentos (Montgomery, 2004), en el presente trabajo de investigación se pudo demostrar matemáticamente la influencia que posee la calidad del solvente en el diámetro de las fibras. A continuación, presentamos el “Análisis de la varianza con un factor”

Factor: Presencia de DMF en el solvente

Niveles: 35%, 50% y 65%

Variable De Control: Diámetro de la fibra

Con una concentración del 10% de PVP se tomarán 96 mediciones (ver Capitulo III) por cada proporción de DMF, es decir para 35, 50 y 65% y calculamos sus medias, **Tabla 26.**

Tabla 26

Diámetros medio de las fibras, expresada en nanómetros

35%	50%	65%
828,004533	900,996067	1042,2948

Diámetro medio del total de todas las muestras.

DM= 923,8 (nm)

Variabilidad total en los datos – Suma de Cuadrados Total (SCT)

SCT = 3588266,2

Variabilidad debida diferencias entre tratamientos – Suma de Cuadrados Factor (SCF)

SCF = 2279057,9

Variabilidad Residual –Suma de Cuadrados Residual (SCR)

$$SCR = 1309208,3$$

Grados de libertad

$$SCT = 288-1 = 287 \text{ grados de libertad}$$

$$SCF = 3-1 = 2 \text{ grados de libertad}$$

$$SCR = 287-2 = 285 \text{ grados de libertad}$$

La **Tabla 27**, muestra la tabla resumen NOVA.

Tabla 27

Resumen NOVA

Origen Variación	Suma de Cuadrados	Grado de Libertad	Cuadrado Medio	F ratio
Total	3588266,2	287	----	-----
Tratamientos	2279057,9	2	1139528,95	248
Residual	1309208,3	285	4593,71	-----

$$\frac{1139528,95}{4593,71} = 248$$

$$1139528,95 \neq 4593,71$$

Decisión: Rechazar la hipótesis nula

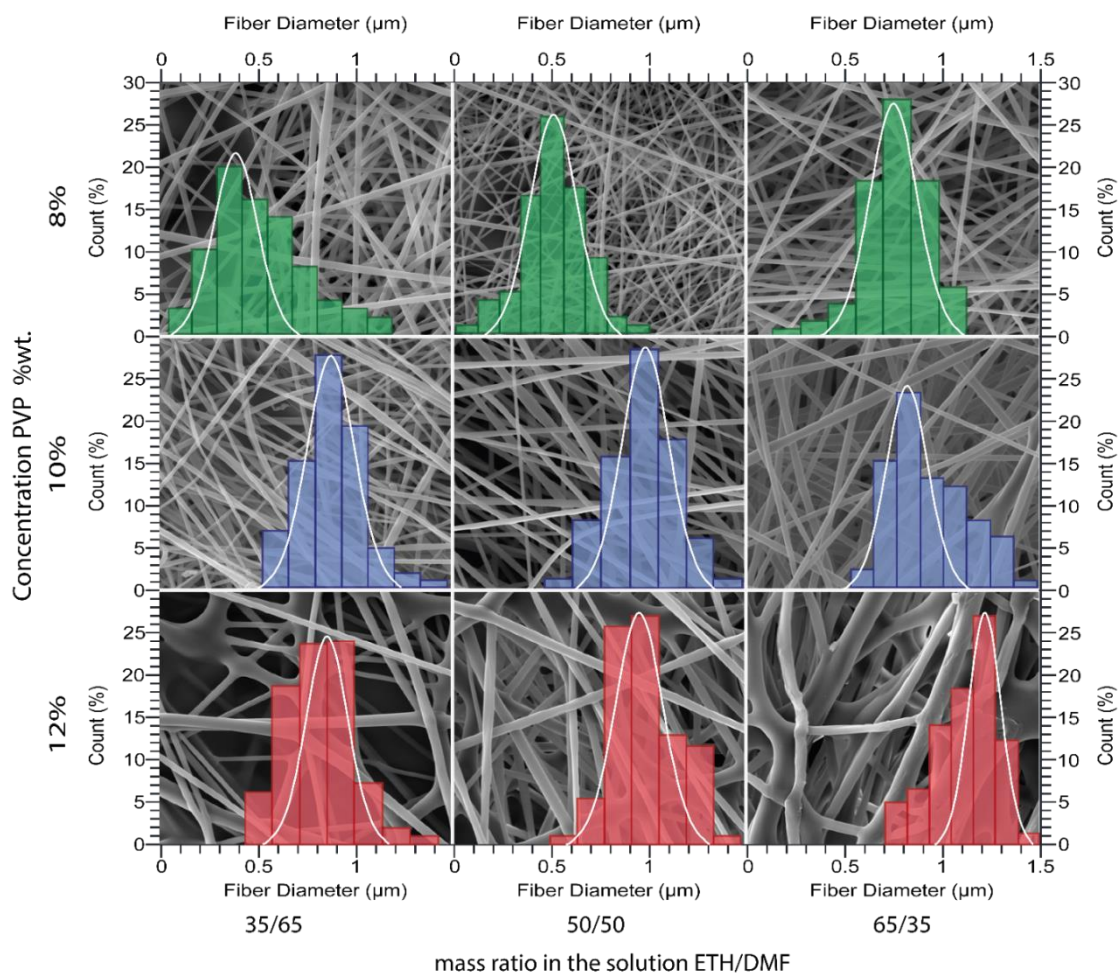
Conclusión: Existen evidencias muestrales que permiten concluir que la presencia del DMF influye en el diámetro de la fibra.

La **Figura 37**, muestra la distribución normal del diámetro de fibra para concentraciones de 8, 10 y 12% de concentración de PVP con diferentes

proporciones de Etanol y DMF. A pesar de que la presencia de EtOH en la solución provoca aumento en el diámetro de la fibra, también genera que la distribución del diámetro sea más dispersa (los valores se alejan de la media). Por otra parte, la presencia de DMF en la solución polimérica merma el diámetro de la fibra, sin embargo, los valores del diámetro no están muy alejados de la media. Este singular comportamiento se atribuye a la variación de la densidad en los solventes, mientras mayor sea la densidad del solvente las cadenas moleculares se encontrarán más enredadas provocando que el diámetro de la fibra no se altere bruscamente. El Dimetilformamida posee una densidad de 944 kg/m^3 , mientras que el Etanol muestra una densidad de 789 kg/m^3 (L. Wannatong, 2004), razón por lo cual la desviación estándar es baja en soluciones donde el DMF representa mayor porcentaje en peso, en comparación con el otro solvente el EtOH.

Figura 37

Matriz resumen de las micrografías obtenidas bajo el SEM, con las gráficas de distribución de normal para concentraciones de 8, 10 y 12% de PVP con sus respectivas mezclas de solventes



Comportamiento Mecánico – Fibras

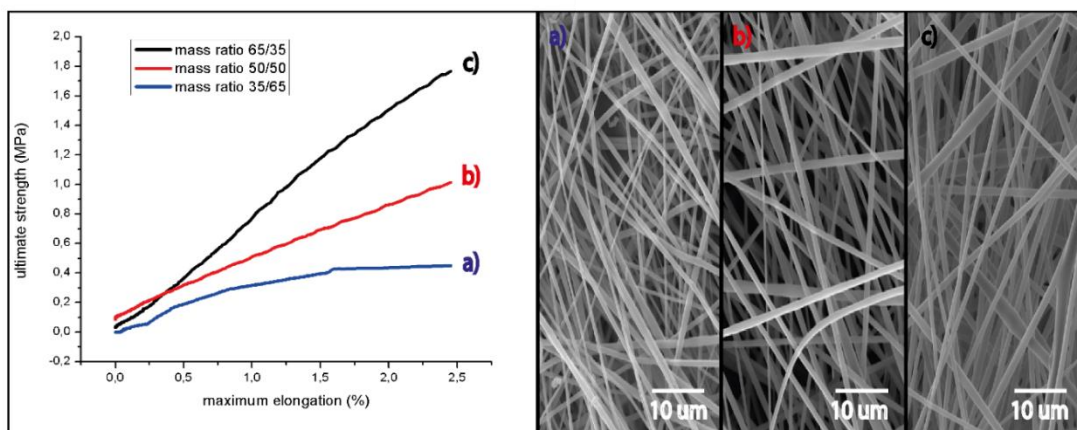
Como se mencionó anteriormente el ensayo de tensión se realizó en un Discovery Hybrid Rheometer (HR-2) CMT (Controlled Stress Single Head). La resistencia mecánica de un arreglo de fibras es la propiedad que rige al momento de designar una aplicación ya sea esta textil, industrial, militar, etc. Razón suficiente para que esta investigación se oriente en hallar la estructura 2D más resistente al instante de ser aplicada una carga externa, para ello partimos de una concentración de PVP del 10% y ensayamos con tres proporciones de solvente EtOH/DMF: 35/65, 50/50 y 65/35 en busca de encontrar la incidencia que tiene la calidad del solvente en la resistencia mecánica de la fibra.

La **Figura 38**, es una típica gráfica esfuerzo (σ) vs deformación unitaria (ϵ), al igual que en los metales nos muestra el esfuerzo último a la tracción y nos permite calcular con facilidad el módulo de elasticidad (Modulo de Young). La fuerza axial (N) que hizo romper abruptamente a las fibras con 10% de PVP y proporción de solventes 35/65 $F \approx 1.4 N$, para las fibras con 10% de PVP y proporción de solventes 50/50 $F \approx 3.2 N$ y por último para las fibras con 10% de PVP y proporción de solventes 65/35 $F \approx 5.5 N$, siendo esta última la más resistente, cabe recalcar que la resistencia mecánica de la fibra será mayor cuando la orientación de la carga están en la misma dirección del largo de la fibra, sin embargo si la orientación de la carga es ortogonal al largo de la fibra la resistencia mecánica disminuirá.

En las fibras electrohiladas con 10% de PVP y proporción de solvente 35/65 el módulo de elasticidad $E \approx 0.16 \text{ MPa}$, en las fibras con 10% de PVP y proporción de solvente 50/50 el módulo de elasticidad $E \approx 0.3 \text{ MPa}$, y en las fibras con 10% de PVP y proporción de solvente 65/35 el módulo de elasticidad $E \approx 0.7 \text{ MPa}$, siendo esta última fibra las más resistente.

Figura 38

Curvas esfuerzo vs deformación para concentración de 10% de PVP y mezcla de solventes EtOH/DMF a) 36/65, b) 50/50 y c) 65/35



Además, se observó que el área bajo la curva esfuerzo (σ) - deformación (ε) en las fibras con 10% de PVP y proporción de solvente 65/35 es mayor en comparación con las fibras restantes, fenómeno que describe una mayor cantidad de energía absorbida por el material polimérico a esta energía se la denomina como tenacidad a la tensión o también llamada trabajo de fractura.

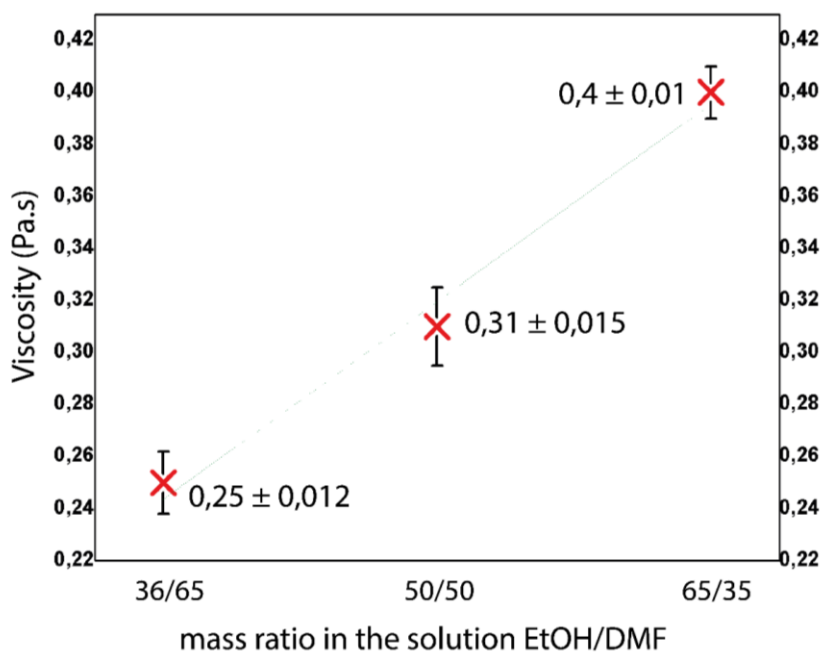
Comportamiento Reológico – Solución

El comportamiento reológico está presente en la mayoría de los materiales que responden a comportamientos extremos que van desde: el sólido elástico regido por la ley de Hooke hasta el fluido viscoso ideal de Newton. Este último es llamado comúnmente como *fluido Newtoniano*, son los fluidos más sencillos de describir debido a que el esfuerzo cortante aplicado es directamente proporcional a la tasa de deformación, lo que implica que la viscosidad en estos fluidos permanece constante. Los materiales con los cuales trabajaremos pueden deformarse dentro del rango de la viscoelasticidad lineal al aplicar cierto esfuerzo, pero si se aplicara un esfuerzo demasiado grande que sobrepase el rango de la viscoelasticidad lineal entrará en la zona de la viscoelasticidad no lineal, cabe recalcar que estos intervalos de esfuerzo deben ser encontrados experimentalmente y para caracterizar el comportamiento viscoelástico se puede hallar el módulo de almacenamiento G' y el módulo de disipación o pérdida G'' , cuando $G' > G''$ el material se comporta como un sólido elástico pero cuando $G' < G''$ el material se comporta como un fluido viscoso.

Anteriormente se mencionó que las pruebas con saltos de paso con control de velocidad de corte se utilizan para conocer la viscosidad de cualquier solución, la **Figura 39**, muestra los valores de viscosidad en las soluciones de PVP al 10 % para las proporciones de EtOH/DMF: 35/65, 50/50 y 65/35, siendo la última solución la más viscosa (menos tendencia a fluir).

Figura 39

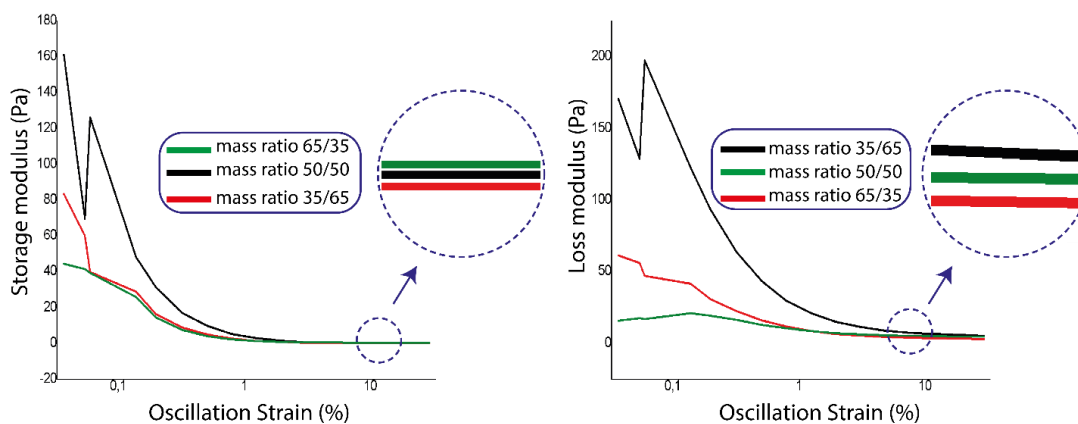
Valores de la viscosidad media para soluciones de 10% de PVP en sus tres proporciones de solventes EtOH/DMF: 35/65, 50/50 y 65/35



La **Figura 40**, muestra el módulo de almacenamiento como el módulo de pérdida para las muestras de 10% de PVP en sus tres respectivas proporciones. La muestra correspondiente a la relación de peso 65/35 de EtOH/DMF exhibe un mayor valor ≈ 0.58 Pa cuando las curvas se estabilizan en $\approx 1\%$ en la tensión de oscilación. Estas fibras almacenan mayor energía, corroborando los resultados obtenidos en la prueba de resistencia a la tensión. Las tres curvas tanto en el módulo de almacenamiento como en el módulo de pérdida no varían significativamente, sin embargo, rige el comportamiento de un fluido viscoso.

Figura 40

Módulo de almacenamiento (izquierda) y módulo de pérdida (derecha) en soluciones de 10% de PVP en sus tres proporciones de solvente



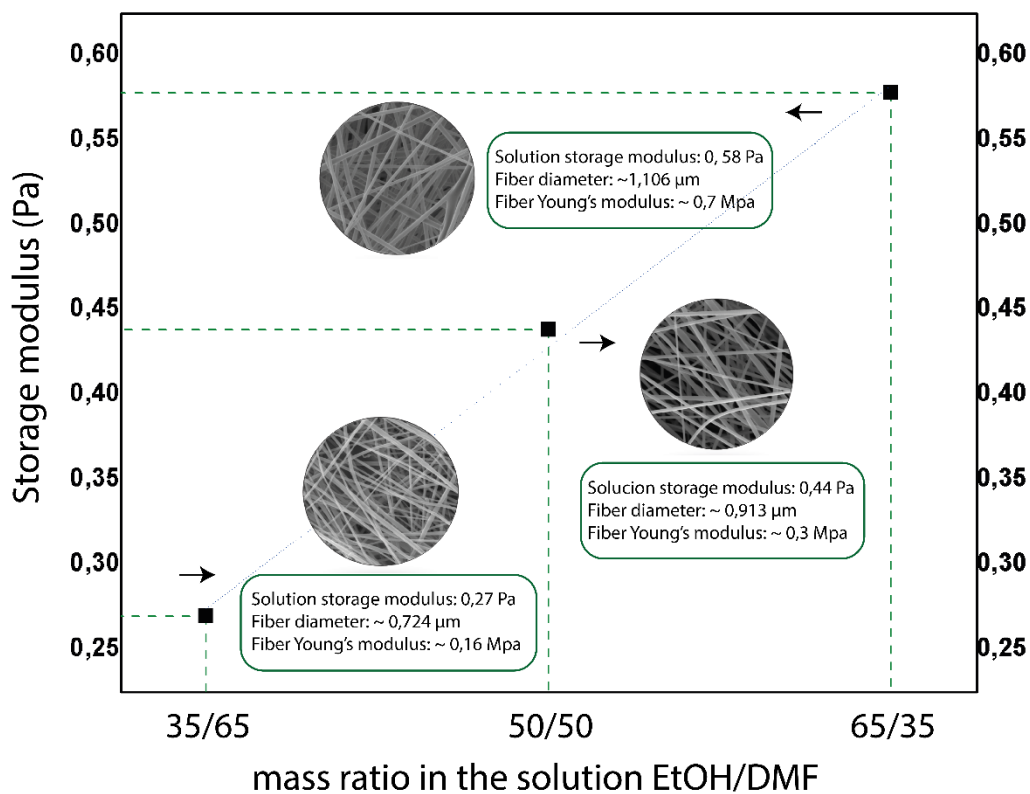
El módulo de almacenamiento (G') da la noción acerca de la habilidad que posee el material polimérico para almacenar energía de aquí la importancia de discutir los resultados. Con el conjunto de resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, resaltamos la relación existente entre el diámetro de la fibra, el comportamiento mecánico de la fibra y el módulo de almacenamiento de la solución. La mezcla de solventes EtOH/DMF correspondiente al 65/35 formó las fibras de mayor diámetro, lo que produjo una resistencia mecánica superior en comparación al resto de mezclas ensayadas; pues, incluso el módulo de almacenamiento resultó ser el mayor en esta mezcla de solventes, circunstancias que nos llevan a concluir que existe relación entre estas características. Investigaciones previas han demostrado la dependencia que tiene la morfología de la fibra en la elasticidad de la solución (Jian, 2006), es decir la solución que posea el módulo de almacenamiento superior, tendrá la menor probabilidad de encontrar defectos morfológicos dentro de su estructura 2D; es así, que las fibras electrohiladas que tengan el módulo de

almacenamiento mayor serán las fibras de mejor calidad, en nuestra investigación la mezcla 65/35 de EtOH/DMF será la que posea la mejor calidad de fibras electrohiladas en el proceso de electrospinning.

La **Figura 41**, muestra un resumen y la relación de los resultados obtenidos a lo largo de la investigación, se muestra la morfología de la fibra, módulo de almacenamiento, diámetro medio de las fibras y módulo de elasticidad para las muestras de 10% de PVP en sus tres proporciones.

Figura 41

Resumen de los resultados obtenidos en el proyecto de investigación



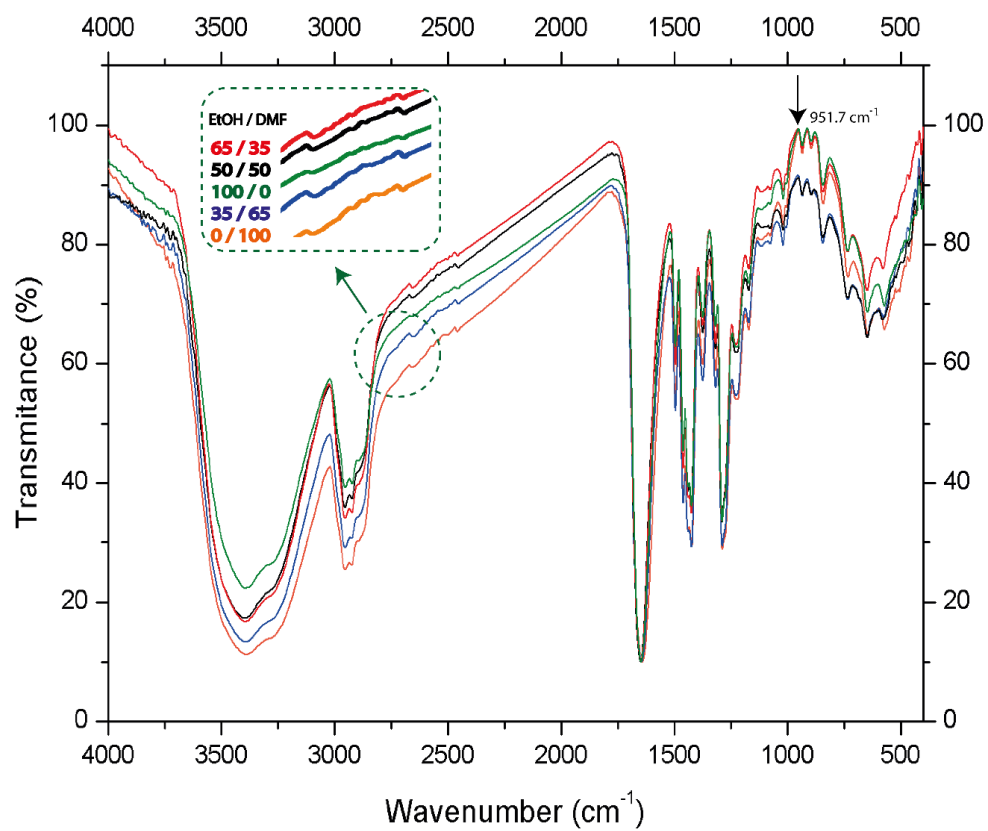
FTIR – Fibras

Recordamos al lector, que el presente ensayo fue realizado en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100. La **Figura 42**, muestra los espectros representativos de las fibras. Las muestras fueron sometidas a un haz que posee muchas frecuencias de luz, el instrumento mide el porcentaje de absorción de las moléculas contenidas en la muestra; después, el haz modifica su frecuencia entregando el siguiente punto de las gráficas, así sucesivamente. Este proceso se ejecuta en un lapso corto de tiempo, el método de la transformada de Fourier sirve para inferir que absorción corresponde a una determina longitud de onda.

Las fibras obtenidas en base a la relación de peso 65/35 de una mezcla de solventes EtOH/DMF al 10% de PVP le corresponde el pico más alto de las cinco muestras (951.7 cm^{-1} correspondiente al 99.35%). Investigaciones previas (Movasaghi, 2008) predicen la formación de enlaces covalentes, en la región donde se encuentra el pico más alto; siendo así, se anuncia enlaces con hidrógeno. Se sabe que la principal aplicación del FTIR es la identificación de cualquier sustancia química, pudiendo ser gaseosa, líquida o sólida; pues, las curvas que encontramos en el presente trabajo de investigación servirán para engrosar las bibliotecas que contienen registros de espectros FTIR de un sinnúmero de sustancias químicas.

Figura 42

Espectro FTIR de las fibras electrohiladas a partir de soluciones de 10% de PVP en proporciones de solventes EtOH/DMF: 0/100, 35/65, 50/50, 65/35 y 100/0



CAPITULO V

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

- Con referencia al diámetro de las fibras electrohiladas, reportamos que el aumento de Etanol (EtOH) en la mezcla de solventes provoca que el diámetro de la fibra crezca; siendo así, la mezcla de solventes EtOH/DMF en 65/35 refleja los valores de diámetro más grandes en cualquier concentración de PVP. Por otra parte, cuando aumenta la cantidad de Dimetilformamida (DMF) origina que el diámetro de las fibras disminuya; es así, que la mezcla de solventes EtOH/DMF en 35/65 muestra los diámetros más pequeños en cualquier concentración de PVP. El presente trabajo de investigación electrohiló fibras que van desde $(0,435 \pm 0,039) \mu m$ de diámetro que corresponden al 8% de PVP en mezcla de solventes EtOH/DMF 35/65, hasta $(1,393 \pm 0,088) \mu m$ de diámetro correspondiente al 12% de PVP en mezcla de solventes EtOH/DMF 65/35. La desviación estándar del diámetro medio de las fibras presenta una interesante característica; pues, la mezcla de solventes en la cual el Dimetilformamida es mayor en comparación al Etanol, brinda mayor precisión en el diámetro medio, esta peculiaridad se le atribuye a la cantidad de enredos moleculares, provenientes de la variación de la densidad en los solventes utilizados en la solución.

- Es claro observar la influencia que posee la calidad de los solventes en la resistencia mecánica de la fibra, la alta presencia de Etanol (EtOH) en comparación con el Dimetilformamida (DMF) en la solución, provoca que las fibras sean más resistentes a la tensión (mayor diámetro). Esta característica se debe a que las fuerzas eléctricas de dicha solución son menores, en comparación con una mezcla de solventes en la cual la cantidad de DMF sea mayor que el Etanol. La variación de esta fuerza radica en las propiedades eléctricas de los solventes utilizados. El Dimetilformamida posee mejores propiedades eléctricas que el Etanol; es así, que la mezcla de solventes EtOH/DMF en 35/65 hará que el flujo polimérico salido del capilar sea llevado hacia la placa colectora con mayor fuerza, debido aquello, el área transversal de la fibra se estrecha, provocando la disminución en el diámetro y en la resistencia mecánica. Los ensayos de resistencia a la tensión se los realizó a las fibras de 10% de PVP, debido a una morfología sin presencia defectos, buena uniformidad y baja desviación estándar. Las fibras se rompieron abruptamente a la aplicación de las siguientes fuerzas externas $F \approx 1,4 N - F \approx 3,2 N - F \approx 5,5 N$, correspondiente a las mezclas de solventes EtOH/DMF: 35/65 – 50/50 – 65/35 respectivamente. Siendo la última mezcla de solventes las más resistente hallada en el trabajo de investigación.

- El comportamiento reológico de las soluciones fue estudiado en las muestras que corresponden al 10% de PVP en sus respectivas proporciones de solventes. Los primeros ensayos fueron realizados en busca de conocer la viscosidad de cada muestra, para ello se ejecutó pruebas con saltos de paso con control de velocidad de corte. Los resultados muestran que las mezclas de solventes EtOH/DMF: 35/65, 50/50 y 65/35 le corresponden los valores: $(0,25 \pm 0,012) Pa.s$ – $(0,31 \pm 0,015) Pa.s$ y $(0,4 \pm 0,01) Pa.s$ de viscosidad respectivamente. La última mezcla de solventes resulto ser la mezcla más viscosa a pesar de que la densidad del Dimetilformamida es mayor que el Etanol. Es oportuno resaltar la relación hallada entre el comportamiento elástico (módulo de almacenamiento) y la morfología de las fibras electrohiladas con el proceso de electrospinning. Se detectó que las fibras que poseen el módulo de almacenamiento alto presentan morfologías que carecen de defectos en las estructuras 2D. Es así, que las soluciones con mezcla de solventes EtOH/ DMF: 65/35 a más de formar fibras de mayor diámetro como resistencia mecánica alta, también gozan de una morfología y uniformidad superior al resto de muestras. Con todos los resultados expuestos y tratados, el presente trabajo de investigación concluye que las fibras de mejor calidad le corresponden al 10% de PVP con mezcla de Etanol/Dimetilformamida al 65/35 de peso.

- En el ensayo Fourier transform infrared spectroscopy, las fibras fabricadas a partir de la solución de 10% de PVP con mezcla de solventes EtOH/DMF 65/35, presentan el mayor valor y el pico (951.7 cm^{-1} correspondiente al 99.35%) en comparación del resto muestras. Se encontró además que estas fibras formaron enlaces covalentes con hidrogeno, en el momento que la solución polimérica salió del capilar hacia la placa colectora. Además, el ensayo FTIR mide la absorción infrarroja como lo espectros de emisión, los resultados son mostrados en curvas únicas (fingerprint); es así que las gráficas encontradas en el presente trabajo de investigación servirán para nutrir las bibliotecas de curvas de sustancias químicas, estas curvas se guardarán y servirán de referencia para posteriores análisis.
- Se espera que el presente trabajo de investigación exhorte a los lectores a continuar estudiando, ensayando y perfeccionando la técnica de electrospinning, que los resultados obtenidos en esta ardua investigación sirvan como preludeo para futuros estudios relacionados.

Recomendaciones

- Con referencia a la preparación de las muestras, se recomienda que el lector utilice los equipos de protección mínimos necesarios en el laboratorio; con el fin, que las muestras no se contaminen y provoquen errores en su posterior tratamiento. Debido a la utilización de agentes químicos nocivos para la salud como el Dimetilformamida (DMF) utilice en todo momento una máscara de protección respiratoria.
- En relación al proceso de electrohilar con la técnica de electrospinning, el lector deberá estar presente en todo momento, ya que el capilar de la aguja tiende a taparse por cualquier motivo; pues, de pasar este inconveniente es probable que el proceso tarde más de lo necesario.
- Para el tratamiento estadístico del diámetro de las fibras, se incita al lector que revise previamente la teoría de “tamaño de muestra”, que lo encontrará en cualquier libro de Diseño de Experimentos, en las referencias del presente trabajo de investigación encontrará la literatura necesaria.
- Respecto a los ensayos de tensión realizados en el reómetro para hallar las curvas esfuerzo vs deformación, se recomienda al lector que calibre previamente al instrumento de medida, ya que la omisión de este paso inducirá errores de medición; así mismo, tome tantas mediciones que aseguren una convergencia en los valores encontrados en este ensayo.

- En referencia a la preparación de las soluciones, ya sean estas, para el proceso de electrospinning o para los ensayos de viscosidad, módulos de almacenamiento o pérdida. Las muestras deben ser mezcladas hasta conseguir la homogeneidad, se recomienda al lector utilizar por lo menos dos agitadores magnéticos, mezclar la solución por un tiempo no menor de dos horas; después, dejar reposar a la solución por lo menos una hora, con ello conseguimos que las cadenas moleculares se reagrupen.

Referencias Bibliográficas

- A. L. Yarin, S. K. (2001). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of applied physics*, 12.
- Ada E. Yonath, M. R. (10 de abril de 2020). *ElectrospinTech*. Obtenido de ElectrospinTech: <http://electrospintech.com/>
- Amand, L. E. (1999). The theory behind FTIR analysis. *Dep. Of Energy Conversion, Chalmers University of Technology, Sweden.*, 15.
- Bazbouz, M. B. (2010). The tensile properties of electrospun nylon 6 single nanofibers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 13.
- C. P. Narvaez Muñoz, L. M. (2019). Tailoring organic organic poly (vinylpyrrolidone) microparticles and fibers with multiwalled carbon nanotubes for reinforced composites. *ACS Applied Nano Materials*, 11.
- Cano, J. S. (2019). Experimental Study of the Incidence of Changing a Synthetic Jet Orifice in Heat Transfer Using a Taguchi Method Approach. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 12.
- Carla Nathaly Villacís Núñez, D. N. (2018). Effect of organic solvents in morphology and mechanical properties of electrospun polyvinylpyrrolidone fibers. *In Congreso de Ciencia y Tecnología ESPE*, 4.
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*. New York: John Wiley & Sons.
- J.-s. Kim, D. H. (1999). Mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers. *Polymer composites*, 8.
- Jian, H. Y. (2006). The role of elasticity in the formation of electrospun fibers. *Polymer*, 9.
- Jose Luis Pedragosa, E. N. (10 de abril de 2020). *Prevención Integral*. Obtenido de Prevención Integral: <https://www.prevencionintegral.com/comunidad/blog/toxicologia-laboral-peligros-riesgos/2016/07/27/intoxicacion-por-dimetilformamida>
- L. Wannatong, A. S. (2004). Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polymer International*, 9.
- Lina Marcela Duque Sánchez, L. R. (2013). ELECTROSPINNING: LA ERA DE LAS NANOFIBRAS. *Revista Iberoamericana de Polimeros Duque et al.*, 18.

- M. Bognitzki, W. C. (2001). Nanostructured fibers via electrospinning. *Advanced materials*, 3.
- M. Wang, H.-J. J. (2004). Mechanical properties of electrospun silk fibers. *Macromolecules* , 9.
- Montgomery, D. C. (2004). *DISEÑO Y ANALISIS DE EXPERIMENTOS*. Arizona: LIMUSA WILEY.
- Movasaghi, Z. R. (2008). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 47.
- N. Tucker, J. J. (2012). The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of engineered fibers and fabrics*, 11.
- PerkinElmer. (10 de abril de 2020). *Introducing the NEW PerkinElmer Spectrum 100* . Obtenido de Introducing the NEW PerkinElmer Spectrum 100 : https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_Spectrum100FTIR.pdf
- Q. P. Pham, U. S. (2006). Electrospinning of polymericnanofibers for tissue engineering applications: a review. *Tissue engineering* , 16.
- Q. Yang, Z. L. (2004). Influence of Solvents on the Formation of Ultrathin Uniform Poly(vinyl pyrrolidone) Nanofibers with Electrospinning. *Journal of Polymer Science*, 6.
- Ramakrishna, S. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Singapore: World Scientific.
- S. Agarwal, J. H. (2008). Use of electrospinning techniquefor biomedical applications. *Polymer* , 19.
- S. Theron, A. Y. (2005). Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling. *Polymer*, 11.
- Seema Agarwal, M. B. (2016). *Electrospinning: a practical guide to nanofibers*. Boston: De Gruyter Graduate.
- Segura, L. J. (2020). Nearest Neighbor Gaussian Process Emulation for Multi-Dimensional Array Responses in Freeze Nano 3D Printing of Energy Devices. *Journal of Computing and Information Science in Engineering*, 10.
- Sharp, D. H. (1983). Overview of Rayleigh-taylor instability. *Los Alamos National Lab., NM (USA)*., 47.
- T. J. Sill, H. A. (2008). Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* , 18.

- TA Instruments. (10 de abril de 2020). *TA Instruments*. Obtenido de TA Instruments: https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/dhr_brochure.pdf
- TESCAN. (10 de abril de 2020). *TESCAN PERFORMANCE IN NANOSPACE*. Obtenido de TESCOAN PERFORMANCE IN NANOSPACE: <http://www.microcontrolnt.it/wp-content/uploads/2018/01/2-MIRA3.pdf>
- Thandavamoorthy Subbiah, G. S. (2005). Electrospinning of Nanofibers. *Applied Polymer Science*, 13.
- X. Hu, S. L. (2014). Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *Journal of controlled release*, 10.
- Y. Shin, M. H. (2001). Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer*, 13.
- Z. Song, S. W. (2018). Effects of solvent on structures and properties of electrospun poly (ethylene oxide) nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 10.