



**ESPE**

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y  
MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL  
TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO**

**TEMA: ELECTROSPUN DE FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE  
POLIACRILONITRILO (PAN) PARA FILTRACIÓN DE AGUA**

**AUTORES:**

**SALAZAR CEDEÑO, MARÍA BELÉN**

**NÚÑEZ PERALVO, RICARDO FRANCISCO**

**DIRECTOR:**

**ING. NARVÁEZ MUÑOZ, CHRISTIAN PATRICIO M. Phil.**

**SANGOLQUÍ**

**2017**



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

ii

## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

#### CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, "ELECTROSPUN DE FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE POLIACRILONITRILO [PAN] PARA FILTRACIÓN DE AGUA" realizado por los señores RICARDO FRANCISCO NÚÑEZ PERALVO y MARÍA BELÉN SALAZAR CEDEÑO, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas - ESPE, por lo tanto me permito acreditarlos y autorizar a los señores RICARDO FRANCISCO NÚÑEZ PERALVO y MARÍA BELÉN SALAZAR CEDEÑO para que lo sustenten públicamente.

Sangolquí, 18 de Octubre de 2017

Atentamente,

ING. CHRISTIAN PATRICIO NARVÁEZ MUÑOZ, M. Phil.

DIRECTOR



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

iii

## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

#### AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Nosotros, RICARDO FRANCISCO NÚÑEZ PERALVO y, con cédula de identidad N° 1722976857 y MARÍA BELÉN SALAZAR CEDEÑO, con cédula de identidad N° 1310574007, declaramos que este trabajo de titulación "ELECTROSPUN DE FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE POLIACRILONITRILO [PAN] PARA FILTRACIÓN DE AGUA" ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaramos que este trabajo es de nuestra autoría, en virtud de ello nos declaramos responsables del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 18 de Octubre de 2017

---

Sr. Ricardo Francisco  
Núñez Peralvo  
CI: 1722976857

---

Srta. María Belén  
Salazar Cedeño  
CI: 1310574007



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

iv

## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

#### AUTORIZACIÓN

Nosotros, RICARDO FRANCISCO NÚÑEZ PERALVO y MARÍA BELÉN SALAZAR CEDEÑO, autorizamos a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación "ELECTROSPUN DE FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE POLIACRILONITRILO [PAN] PARA FILTRACIÓN DE AGUA" cuyo contenido, ideas y criterios son de nuestra autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 18 de Octubre de 2017

---

Sr. Ricardo Francisco  
Núñez Peralvo  
CI: 1722976857

---

Srta. María Belén  
Salazar Cedeño  
CI: 1310574007

## DEDICATORIA

A mi familia

Ricardo

A mi familia

Belén

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios, a mi familia y a mi amo.

Ricardo

A Dios, a mi familia y a mi amo.

Belén

## ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Antecedentes.....	2
1.3 Definición Del Proyecto.....	2
1.3.1 Técnicas para filtración de agua.....	3
1.3.3 Aplicaciones para filtración de agua.....	7
1.4 Objetivos.....	9
1.4.1 Objetivo General.....	9
1.4.2 Objetivos Específicos.....	9
1.5 Justificación e Importancia.....	9
1.6 Alcance.....	10
CAPÍTULO II.....	12
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 Nanofibras.....	12
2.2 Técnicas para la obtención de nanofibras.....	13
2.2.1 Estiramiento.....	15
2.2.2 Síntesis de plantillas.....	17
2.2.3 Separación de fases.....	18
2.2.4 Autoensamblaje.....	20
2.2.5 Electrospinning.....	21
2.2.5.1 Electrohidrodinámica.....	21
2.2.5.2 Técnica de electrospinning.....	22
2.3 Teoría de Taylor.....	26

2.4 Modelamiento del Electrospinning .....	27
2.5 Modelamiento viscoelástico .....	28
2.4 Regímenes del proceso de electrospinning .....	32
2.5 Electrospun nanofibras .....	37
2.5.1 Aplicaciones de Nanofibras de Electrospun .....	38
2.6 Propiedades de los materiales .....	47
2.6.1 Poliacrilonitrilo (PAN).....	47
2.6.2 Dimetilformamida (DMF) .....	48
CAPÍTULO III .....	50
DISEÑO EXPERIMENTAL.....	50
3.1 Metodología de trabajo .....	50
3.2 Equipos e instrumentos .....	50
3.2.1 Bomba programable de alta presión.....	51
3.2.2 Fuente de Tensión.....	52
3.2.3 Microscopio Electrónico de Barrido .....	52
3.2.4 Balanza .....	53
3.2.5 Agitador Magnético.....	54
3.2.6 Jeringas y Capilares .....	55
3.2.7 Termohigrómetro .....	55
3.2.8 Difractómetro de rayos x .....	56
3.2.9 Reómetro.....	57
3.3 Obtención de la solución .....	57
3.4 Determinación de parámetros .....	59
3.4.1 Posición.....	59
3.4.2 Distancia al colector .....	60
3.4.3 Concentración .....	60

3.4.4 Caudal .....	62
3.4.5 Voltaje .....	63
CAPÍTULO IV.....	66
ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	66
4.1 Efectos de los parámetros de Electrospun. ....	66
4.1.1 Caudal y voltaje en diámetros de fibras.....	67
4.1.2 Diámetro – Concentración de PAN en DMF .....	69
4.1.3 Diámetro – Concentración (PAN/Ag en DMF) .....	71
4.2 Dispersión de Nanopartículas de Plata en PAN/DMF .....	74
4.3 Difracción de rayos X (XRD).....	76
4.4 Propiedades de la solución.....	80
4.4.1 Viscosidad .....	80
4.5 Análisis de coliformes .....	86
4.6 Análisis bacteriológico .....	88
CAPÍTULO V.....	91
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	91
5.1 Conclusiones .....	91
5.2 Recomendaciones .....	92
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Comparación de técnicas de procesamiento para obtener nanofibras .....	13
Tabla 2 Ventajas y desventajas de diversas técnicas de procesamiento ....	14
Tabla 3 Efecto del método de procesamiento, el material y el disolvente en la dimensión nanofibra. ....	15
Tabla 4 Concentración de PAN en peso de DMF .....	60
Tabla 5 Concentración de Nanopartículas de Ag en peso de DMF .....	62
Tabla 6 Voltajes aplicados según la concentración del PAN en DMF.....	64
Tabla 7 Voltajes aplicados según la concentración de nanopartículas de Ag en PAN/DMF.....	65
Tabla 8 Diámetro de nanofibras de PAN en función del caudal y voltaje aplicados.....	67
Tabla 9 Diámetros de Nanofibras de PAN en función de su concentración en peso de DMF.....	69
Tabla 10 Diámetros de Nanofibras de PAN al 10% en peso de DMF con Ag NPs función de su concentración. ....	72
Tabla 11 Resultados de coliformes fecales .....	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de electrospinning.....	6
Figura 2. Nanofibras de poliacrilonitrilo.....	12
Figura 3. (a) Esquema de una nanofibra de politrimetileno tereftalato (PTT) fabricada por la técnica de estirado, (b) micrografía SEM de nanofibras PTT con un diámetro de 150 nm .....	16
Figura 4. Representación esquemática de la longitud de la nanofibra en función de la velocidad de estiramiento y la viscosidad del material .....	17
Figura 5. a) Esquema de la técnica de síntesis plantilla. b) membrana de óxido de aluminio, c) vista en sección transversal de las nanofibras de PAN sintetizadas .....	18
Figura 6. a) Esquema de la técnica de la separación de fases, b) SEM de las matrices fibrosas de PLLA adaptado de (P.X.Ma & R.Zhang. 1999).....	19
Figura 7. a) Estructura química del péptido anfifílico, b) Modelo molecular de la PA, c) Esquema que muestra el autoensamblaje de moléculas PA.....	20
Figura 8. Corriente de iones desde la punta del capilar hacia el colector ....	22
Figura 9. Esquema del proceso de electrospinning .....	23
Figura 10. a) Técnica de Electrospinning horizontal, b) Técnica de electrospinning vertical.....	24
Figura 11. PAN disuelto en DMF .....	25
Figura 12. Solución PAN/DMF inyectada por el capilar hacia el colector mediante aplicación de voltaje .....	25
Figura 13. Amortiguador que describe la viscosidad .....	28
Figura 14. Resorte que describe la elasticidad .....	28
Figura 15. Líquido viscoso ideal.....	29
Figura 16. Kelvin-Voigt sólido .....	29
Figura 17. Fluido de Maxwell .....	30
Figura 18. Sólido lineal estándar.....	30

Figura 19. Imágenes de alta velocidad de solución PAN / DMF registradas a 20.000 fps, dependiendo de la velocidad de flujo y la tensión aplicada para una velocidad de flujo de 0,5 ml/h .....	32
Figura 20. Regímenes del proceso de electrospinning: (I) cono Taylor, (II) cono-chorro, y (III) chorro. ....	33
Figura 21. Esquema del aparato de dos placas.....	34
Figura 22. Esquemática del aparato de fibras spinner de disco paralelo, diagrama de fuerzas que actúan sobre una gota de la solución viscosa. ....	36
Figura 23. Imágenes SEM de Nanofibras de electrospun.....	38
Figura 24. Tratado superficial de tejidos, Bioingeniería para aplicaciones médicas .....	39
Figura 25. Membrana de filtro de agua mediante nanofibras.....	39
Figura 26. Filtro con capa de nanofibra .....	40
Figura 27. Configuración horizontal de electrospinning .....	41
Figura 28. Nanofibras PAN al 10% con distintos voltajes (a) 8kV; (b) 9kV ..	41
Figura 29. Diámetros de las fibras a diferente % concentración y voltaje....	42
Figura 30. Diámetros obtenidos de la mezcla de PAN al 10% en DMF .....	42
Figura 31. Nanofibras de PAN a diferentes concentraciones: (A) 9 % en peso; (B) 10 % en peso; (C) 12 % en peso; (D) 15 % en peso. ....	43
Figura 32. Concentración de PAN 10-15 % en peso, con sus resultados correspondientes.....	43
Figura 33. Imagen obtenida por TEM (a) Nanofibras compuestas de Ag/ PAN b) nanoparticulas de plata impregnada en las fibras de PAN.....	44
Figura 34. Imágenes SEM de nanofibras de PAN bajo diferentes concentraciones. ....	45
Figura 35. Imágenes SEM de nanofibras de PAN en solución de AgNO <sub>3</sub> , a diferentes concentraciones. ....	46
Figura 36. Placas de prueba antibacterianas de E. coli (b, c), S. aureus (e, f) y M. albicans (h, i) después del tratamiento con membranas	

nanofibras de PAN cargadas con nanopartículas de plata; E. coli (a), S. aureus (d) y M. albicans (g) después del tratamiento.....	47
Figura 37. Estructura química de la unidad de repetición de Poliacrilonitrilo (PAN). .....	48
Figura 38. Estructura química del Dimetilformamida (DMF) .....	49
Figura 39. Esquema de la máquina electrospinning del laboratorio de Reología – DECEM.....	51
Figura 40. Bomba programable de alta presión.....	51
Figura 41. Fuente de Alta Tension Genvolt .....	52
Figura 42. Microscopio Electrónico de Barrido .....	53
Figura 43. Balanza ACCULAB vicon VIC612.....	54
Figura 44. Agitador Magnético Fisher Scientific.....	54
Figura 45. Agitadores.....	55
Figura 46. Jeringa NIPRO 10 ml y capilar.....	55
Figura 47. Termohigrómetro Weiss Instruments .....	56
Figura 48. Difractómetro de rayos X, PANalytical .....	56
Figura 49. Reómetro TA-HR 2 .....	57
Figura 50. Mezcla de PAN 12% (3.6g) en 50g de DMF .....	58
Figura 51. Solución de PAN y Ag NPs al 10% en peso de DMF .....	59
Figura 52. Posición horizontal del capilar .....	59
Figura 53. Solución de PAN 12% en DMF a 3,5 ml/h .....	62
Figura 54. Solución de PAN 10% en DMF a 0,5 ml/h .....	63
Figura 55. Solución de PAN/Ag 10% en DMF a 0.5 ml/h.....	63
Figura 56. Imágenes obtenidas en SEM de PAN a diferentes concentraciones en peso de DMF. a) 8%, b) 10%, c) 12% d) 14%.....	66
Figura 57. Diámetro de nanofibras de 12% PAN en DMF en función del caudal aplicado .....	68
Figura 58. Diámetro de nanofibras de 12% de PAN en DMF en función del voltaje aplicado.....	68
Figura 59. Diámetro vs Diferente concentración de PAN en DMF a 0,5 ml/h .....	70

Figura 60. Imágenes SEM. a) 8% PAN en DMF, b) 10% PAN en DMF, c) 12% PAN en DMF, d) 14% PAN en DMF .....	71
Figura 61. Diámetro de fibras de PAN 10% en DMF a diferente % concentración de Ag NPs.....	72
Figura 62. Diámetro de fibras de PAN 10%-Ag NPs en DMF a diferente concentración vs campo eléctrico .....	73
Figura 63. Imágenes SEM. a) PAN 10% Ag 6% en DMF, a) PAN 10% Ag 8% en DMF, a) PAN 10% Ag 10% en DMF, a) PAN 10% Ag 12% en DMF .....	74
Figura 64. Nanopartículas de plata a diferente concentración en 10% PAN/DMF. a) 6%, b) 8%, c) 10%, d) 12%.....	75
Figura 65. XRD Ag NPs 6% en nanofibras de PAN 10%.....	76
Figura 66. XRD Ag NPs 8% en nanofibras de PAN 10%.....	77
Figura 67. XRD Ag NPs 10% en nanofibras de PAN 10%.....	77
Figura 68. XRD Ag NPs 12% en nanofibras de PAN 10%.....	78
Figura 69. Estructura cristalina FCC .....	78
Figura 70. Patrón de difracción de rayos X de polvo de película de nanofibra compuesta Ag / PAN 12% que revela que las nanopartículas de plata se encontraban en forma de cristal cúbico centrado en la cara (fcc) .....	79
Figura 71. Patrón XRD de nanofibras producidas de soluciones de PAN/DMF al 13% (a) sin y (b) con 0,5% en peso de plata.....	79
Figura 72. Análisis de la solución en el reómetro.....	80
Figura 73. Curva de flujo de la solución de PAN al 8% en peso de DMF ....	81
Figura 74. Curva de flujo de la solución de PAN al 10% en peso de DMF ..	81
Figura 75. Curva de flujo de la solución de PAN al 12% en peso de DMF ..	82
Figura 76. Curva de flujo de la solución de PAN al 14% en peso de DMF ..	82
Figura 77. Curva de flujo de la solución de PAN al 10% en peso de DMF y 6% de Ag NPs .....	83
Figura 78. Curva de flujo de la solución de PAN al 10% en peso de DMF y 8% de Ag NPs .....	84

Figura 79. Curva de flujo de la solución de PAN al 10% en peso de DMF y 10% de Ag NPs.....	84
Figura 80. Curva de flujo de la solución de PAN al 10% en peso de DMF y 12% de Ag NPs.....	85
Figura 81. Viscosidad vs Tasa de deformación para un fluido en condiciones normales .....	86
Figura 82. Recolección del agua del Río Santa Clara .....	87
Figura 83. Densidad óptica para bacterias GRAM +, medida en PAN10% y PAN-Ag NPs 10% .....	89
Figura 84. Densidad óptica para bacterias GRAM –, medida en PAN10% y PAN-Ag NPs 10% .....	89
Figura 85. Densidad óptica Hongos, medida en PAN 10% y PAN-Ag NPs 10%.....	90

## RESUMEN

El Electrospun emplea un campo eléctrico con la aplicación de un alto voltaje a un fluido de solución polimérica para inducir cargas dentro del mismo, cuando estas cargas alcanzan una cantidad determinada para superar la tensión superficial surge un jet de la gota del fluido en la punta del capilar, resultando en la formación de un cono de Taylor capaz de producir fibras de polímeros con diámetros muy pequeños. En los últimos años se han realizado un sinnúmero de investigaciones que muestran la posibilidad de crear fibras provenientes de diferentes soluciones poliméricas analizando los parámetros que inciden en la caracterización de membranas mediante Electrospun tales como caudal, voltaje, distancia, tiempo y cantidad de concentración de polímero que dan como resultado fibras con diferentes tamaños en escala micro y nanométrica. El presente trabajo muestra la aplicación de esta técnica utilizando distintas soluciones que son agitadas por 24 horas a diferentes concentraciones de un polímero, Poliacrilonitrilo (PAN) con un peso molecular medio (Mw) de 150000 y un disolvente, Dimetilformamida (DMF), para formar una membrana capaz de filtrar agua mediante la reducción de la cantidad bacterias presentes en el agua de uno de los ríos del cantón Rumiñahui y la adición de nanopartículas de plata. Los parámetros más óptimos utilizados son de un caudal de 0,5 ml/h de la solución homogénea, una distancia entre el capilar y el colector de 15 cm y una posición horizontal para la recolección de las nanofibras uniformes y repetitivas en cuanto a su tamaño y estructura.

- **ELECTROSPUN**
- **NANOFIBRAS**
- **CAMPO ELÉCTRICO**

## ABSTRACT

Electrospun technique uses a electric field with the application of a high voltage to polymeric solution to induce loads inside it, when these charges reach a determined quantity to overcome the surface tension arises a jet of the drop of the fluid in the tip of the capillary, resulting in the formation of a Taylor cone able to produce polymer fibers with very small diameters. In the last years, a number of researches have been carried out regarding this practice, which shows the possibility of creating fibers from different polymer solutions by analyzing the parameters that influence the characterization of membranes using Electrospun such as flow, voltage, collection distance, time and amount of polymer concentration resulting in fibers with different sizes in micro and nano scale. This paper shows the application of this technique using different solutions that are agitated for 24 hours at different concentrations of polymer, Polyacrylonitrile (PAN) with an average molecular weight (Mw) of 150000 and a solvent, Dimethylformamide (DMF) to form a membrane which is capable of filtering water by reducing the amount of bacteria present in the water of one of the rivers of Rumiñahui and adding silver nanoparticles because of the bactericidal power that they possess. The most optimal parameters used for this research are a flow rate of 0.5 ml/h of the homogeneous solution, a distance between the capillary and the collector of 15 cm and a horizontal position of the collection of uniform and repetitive nanofibers in terms size and structure.

- **ELECTROSPUN**
- **NANOFIBERS**
- **ELECTRIC FIELD**

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Introducción

La ciencia y la tecnología a nanoescala es un área de investigación relativamente nueva que se enfoca en cosas que se miden a escala nanométrica. En las últimas décadas, los científicos han desarrollado herramientas y métodos que ayuden a comprender mejor aspectos fundamentales del mundo (D. Vollath, et al., P. Gouma, 2010).

"La nanotecnología es la manipulación de la materia con una dimensión de al menos 1 a 100 nanómetros (nm) ", según lo definido por la Iniciativa Nacional de Nanotecnología (G. Cao, 2004). Las estructuras a nanoescala se comportan de forma diferente a los átomos o materiales a granel. Las razones son los efectos cuánticos, los efectos de tamaño y la gran relación superficie-volumen (Xia Y, et al., 2003). Es posible controlar las propiedades de los materiales (mecánica, térmica, eléctrica, magnética, óptica, etc.) cambiando su estructura a nanoescala. Los materiales que se desarrollan a nanoescala suelen tener algunas propiedades superiores comparadas con los materiales generales (Z. Guo, L. Tan, 2009); estos materiales de alto rendimiento pueden dar como resultado una variedad de nuevos productos (B. Cristina, P. Ivan, R. Kevin, 2007).

Se sabe que las propiedades mecánicas de las fibras mejoran sustancialmente con una disminución en el diámetro de la fibra (K. E. Drexler, 1999). Las nanofibras preparadas por electrospinning son fibras continuas con diámetros entre 2 nm y 5000 nm. Generalmente se caracterizan por tener un interior sólido, superficie lisa y se espera que posean alta resistencia axial (Naraghi, S. N. Arshad, I. Chasiotis, 2011). Las nanofibras provienen de una conexión entre el mundo a nanoescala y el mundo de macroscale, ya que sus diámetros están en el intervalo del nanómetro (C. T. Peterson, 2010).

En este documento se muestran los resultados de varios análisis realizados con las membranas obtenidas del proyecto “ELECTROSPUN DE FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE POLIACRILONITRILO [PAN] PARA FILTRACIÓN DE AGUA”.

## **1.2 Antecedentes**

La técnica de electrospinning es una técnica antigua, su origen se remonta a más de 60 años (Bhardwaj N, 2010), fue observada por Rayleigh en 1897, quien evaluó el efecto de inducir cargas eléctricas en chorros de agua, así como la inestabilidad asimétrica del flujo del jet. Estudiada en detalle por Zeleny en 1914, a través del análisis del comportamiento de las gotas de solución en el extremo de un capilar y el inicio del proceso de modelamiento matemáticamente del comportamiento de los fluidos bajo las fuerzas electroestáticas (Zeleny J, 1914) y patentada por Cooley (Cooley J F, 1902), Morton (Morton W J, 1902) y Formhals, quien en 1934 logró describir de forma explícita el proceso, para ello trabajó con acetato de celulosa en su primera patente, para su segundo desarrollo ensambló un nuevo sistema con un mayor control de la distancia entre el capilar y el colector, con el cual redujo de forma considerable los inconvenientes observados en sus primeras investigaciones (Formhals A, 1934). Más adelante investigadores como Reneker 1994 – 1995 profundizaron en la técnica (Doshi J, 1995). Solo hasta hace pocos años debido a la demanda de materiales con dimensiones en escala nanométrica, la técnica de electrospinning se ha convertido en un proceso más atractivo gracias a la habilidad de transformar un amplio rango de materiales en forma de nanofibras a bajo costo y con relativa simplicidad (Bellan LM, 2011).

## **1.3 Definición Del Proyecto**

El agua, es uno de los recursos naturales más valiosos disponibles en la tierra, está seriamente amenazada como resultado de actividades humanas

indeseables: por ejemplo, el vertido marino, la deposición atmosférica, las prácticas domésticas, industriales y agrícolas. Los desechos no tratados ensucian las aguas y pueden volverlas mortales, produciendo enfermedades que causan millones de fatalidades cada año tales como (National Academy of Sciences, s.f):

- Enfermedades microbiológicas: son enfermedades transmitidas por el agua, procedentes de organismos patógenos que ingresan por la boca. Esto se debe a presencia de deposiciones humanas en el agua y se puede contagiar muy fácilmente por medio de otros alimentos o por contacto con las manos. Algunos ejemplos son; el cólera, tifoidea, la disentería amebiana, también está la gastroenteritis y gastritis. Una enfermedad que se da por microorganismos patógenos es la esquistosomiasis.
- Enfermedades químicas: se debe al consumo de agua contaminadas con un alto porcentaje de sustancias tóxicas. Estas sustancias pueden provenir de origen natural o por contaminación de agentes artificiales debido a su entorno. Aquí tenemos enfermedades como; fluorosis endémica crónica y metahemoglobinemia infantil, estas se deben por la ingesta de alimentos contaminados por virus, bacterias y con sustancias como; arsénico, plomo y hierro.
- Enfermedades por una mala higiene: son enfermedades transmitidas por vía oral, o por contacto con su piel, por algún tipo de manipulación con agentes contaminados. Aquí se encuentra: la tiña, conjuntivitis, sarna, teniasis y encimariáis entre otras (Ecodes. Org., s.f).

### **1.3.1 Técnicas para filtración de agua.**

La filtración es un proceso en el cual partículas sólidas que se encuentran en un fluido líquido o también gaseoso se separan mediante un medio filtrante, o filtro, que permite el paso del fluido a su través, pero retiene las partículas

sólidas. Unas veces interesa recoger el fluido; otras, las partículas sólidas y, en algunos casos, ambas cosas (I. Martín, R. Salcedo, R. Font., 2011).

Los elementos que intervienen en la filtración son: un medio filtrante, un fluido con sólidos en suspensión, una fuerza, una diferencia de presión que obligue al fluido a avanzar, un dispositivo mecánico, llamado filtro que sostiene el medio filtrante, contiene el fluido y permite la aplicación de la fuerza.

Existen diferentes métodos utilizados para la filtración de agua. Estos tendrán diferentes resultados ya que dependen del tipo de agente contaminante y la de aplicación del agua, estos son algunos ejemplos:

- Destilación: Es uno de los primeros métodos para la filtración de agua. Primero el agua debe destilarse, para poderla almacenarse, una equivocación en el almacenamiento puede volver a contaminar el agua ya tratada.
- Adsorción de carbono activado: trabaja como un imán en presencia de cloro y diferentes compuestos orgánicos.
- Filtrado grueso: o también conocido como filtrado de partículas, se puede utilizar filtros de 1 mm como los de arena hasta filtro de cartucho de aproximadamente 1 micra.
- Microfiltrado: emplea dispositivos que se encuentra en el rango de 1 a 0,1 micras para filtrar bacterias. Esta técnica se utiliza en la elaboración de cerveza.
- Ultrafiltrado: este tipo de filtrado puede eliminar pirógenos, endotoxinas y elementos de ADR y ADN.
- Ósmosis inversa: Es el nivel más delicado para la filtración de líquidos. Aquí se aplica un material poroso que opera como tamiz unidireccional para dividir partículas que se encuentre en un tamaño molecular.

- Radiación ultravioleta: se utiliza una longitud de onda determinada, esta permite esterilizar diferentes tipos de bacterias y descomponer otros microorganismos presentes en el agua.
- Desionización: también conocida como intercambio de iones, se aplica para obtener agua purificada, haciéndola pasar a través de capas de resina, en donde la resina tendrá carga positiva (aniónica) y carga negativa (catiónica). La resina negativa se encarga de la eliminación de los iones positivos, mientras que la resina positiva elimina los iones negativos (Schneider Electric, s.f).
- Una de las técnicas más utilizadas es la microfiltración que se utiliza generalmente para el pretratamiento a otros procesos de separación tales como la ultrafiltración o la ósmosis inversa. El objetivo principal es filtrar las micropartículas que van desde el tamaño de 0,1 micrómetros a 10 micras. El tamaño de poro de la membrana típica oscila entre 0,1 y 5 micras. La presión de trabajo es de aproximadamente 0,2 a 2 bar con un flujo típico de aproximadamente 100 a 1000 l/m<sup>2</sup>/h. Como membrana de microfiltración, la membrana no tejida electrospun puede usarse sin más modificaciones.

### **1.3.2 Técnica de electrospinning y preparación de Nanofibras.**

Electrospinning es una técnica versátil para la fabricación de nanofibras con diferentes diámetros y morfologías variadas. Las nanofibras ultrafinas de micro a nano escala pueden ser producidas con facilidad. La viscosidad de la solución, el rango de voltaje aplicado, la humedad, la punta a la distancia del colector son algunos de los importantes parámetros que rigen la formación de nanofibras.

Realizando variaciones en la concentración de las soluciones, darán como resultado formación de nanofibras delgadas o gruesas y superficies lisas a onduladas. En la figura 1 se muestra un diagrama simple de la configuración de electrospinning; en este proceso se aplica un alto voltaje para crear un

chorro de solución de polímero cargado eléctricamente; el voltaje se aplica gradualmente y cuando la tensión aplicada supera la tensión superficial de la solución de polímero, aparece un cono Taylor que gira hacia abajo en forma de fibra, hasta una placa colectora donde el disolvente se evapora y el polímero se solidifica y se recoge como fibras. Un extremo del suministro está conectado a una aguja de jeringa y el otro al colector que está conectado a tierra.

El cono Taylor formado a partir de la punta de la superficie de la aguja se alarga, es decir, el fluido se alarga para alcanzar un valor crítico en el que la fuerza repulsiva supera la tensión superficial y la descarga; el chorro de solución de polímero sufre un proceso de inestabilidad y alargamiento, que permite que el chorro se convierta en fibras muy largas, uniformes y finas.

Aunque electrospinning es una metodología con numerosas posibilidades en varias aplicaciones, una de las principales desventajas son las discapacidades para lograr una productividad a gran escala.

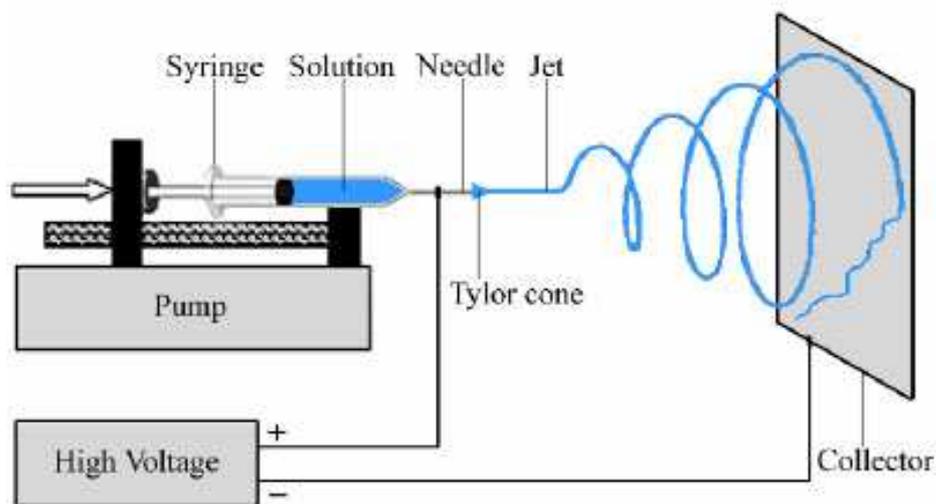


Figura 1. Esquema de electrospinning

Fuente: (M. Ziabari; V. Mottaghitlab; A. K. Haghi, 2009)

### 1.3.3 Aplicaciones para filtración de agua.

La alta porosidad de la membrana de electrospinning por unidad de área hace que sea un candidato apropiado para aplicaciones de filtración. Mientras que la membrana del electrospinning tiene una historia larga de la utilización como medios del filtro de aire, es solamente en los años 2000 que se ha investigado para el uso como membrana de la filtración del agua.

Esto puede deberse a la mayor presión que una membrana necesita para soportar como medio de filtración de agua, ya que se puede tener cierta percepción de que la nanofibra es demasiado frágil para este propósito. Sin embargo, numerosos estudios han demostrado la viabilidad de la membrana de electrospinning como filtros independientes. Diversos materiales (por ejemplo, polietersulfona, celulosa, fluoruro de polivinilideno) comúnmente utilizados para la membrana de filtración líquida han sido electropulidos para formar membranas nanofibras no tejidas. Así, la membrana de electrospinning ha sido investigada para su uso en diversas aplicaciones de filtración de agua (Nasreen et al., 2013). Los requisitos de la membrana de electrospinning dependen de la aplicación de filtración de líquido dirigida (Nasreen et al., 2013).

La microfiltración se utiliza generalmente para el pretratamiento a otros procesos de separación tales como la ultrafiltración o la ósmosis inversa. El objetivo principal es filtrar las micropartículas que van desde el tamaño de 0,1 micrómetros a 10 micras. El tamaño de poro de la membrana comercial típica oscila entre 0,1 y 5 micras. La presión de trabajo es de aproximadamente 0,2 a 2 bar con un flujo típico de aproximadamente 100 a 1000 l / m<sup>2</sup> / h. Como membrana de microfiltración, la membrana no tejida de electrospinning puede usarse sin más modificaciones. Sin embargo, se recomienda realizar un tratamiento térmico en la membrana de electrospinning de modo que su estabilidad dimensional se mantenga cuando se aplica presión sobre ella (Homaeigohar, et al., 2010). Se han investigado varias características de la membrana de microfiltración de electrospinning, tales como el factor de

separación para tamaños de partículas que varían de 0,5 micrómetros a 1 micrómetro, recuperación de flujo y mecanismo de filtración.

Una separación de partículas de tamaño menor o nivel molecular requiere ultrafiltración (0,1 a 0,01  $\mu\text{m}$ ) y nanofiltración (0,01 a 0,001  $\mu\text{m}$ ). Para estas aplicaciones, el tamaño de poro de la membrana de electrospun es demasiado grande para usarse sin modificaciones. En su lugar, la membrana de electrospun funciona ahora como un sustrato de soporte para mantener la capa de separación. Debido a la disminución del tamaño de poro, la presión que la membrana necesita soportar es más alta de aproximadamente 1 a 5 bares y de 20 a 50 bares para la ultrafiltración y la nanofiltración respectivamente. La utilización de la membrana compuesta para ultrafiltración o nanofiltración depende de la capa de separación recubierta. Una vez más, la alta porosidad y el pequeño diámetro de fibra de la membrana de electrospun la convierten en un excelente sustrato de soporte, ya que proporciona un área de separación efectiva más grande (superficie de separación sin obstrucción subyacente). Nano y membrana de ultrafiltración utilizando membrana de electrospun teóricamente le dará un flujo más alto en comparación con otras membranas convencionales.

En un estudio realizado por Homaeigohar, et al., en su publicación: Membrana compuesta nanofibrosa de polietersulfona para filtración de líquidos, se evaluó una estera de nanofibra de polietersulfona (PES) como una membrana para la filtración de líquido. Para facilitar la manipulación de la nanofibra y para proporcionar resistencia mecánica, se utilizó como capa secundaria un material no tejido de poli (tereftalato de etileno) (PET). Las membranas nanofibrosas de electrospinning de PES / PET (ENMs) se caracterizaron en términos de flujo de agua y rendimiento de retención. Las mediciones de flujo de agua indicaron que las membranas poseen un flujo inicial alto. Al aumentar la presión de alimentación, la porosidad de las ENF se deforma dando como resultado flujos drásticamente disminuidos. Para mejorar la estabilidad se llevó a cabo un tratamiento de calor, que además de mejorar la estabilidad, podría mantener la estructura de dicha capa de fibras y su porosidad efectiva.

Las pruebas de retención con suspensión de poliestireno demostraron que el rendimiento de filtración de las ENM depende en gran medida de la distribución de tamaño de las partículas en suspensión. Cuando las partículas de más de 1  $\mu\text{m}$  de tamaño (micropartículas) están presentes, el mayor rechazo de las partículas se realiza dentro de la primera hora de la medición. El flujo es muy alto y la diferencia de presión es muy baja y casi insignificante.

En el caso de un contenedor que contenga partículas anilinas, la corrección es realizada dentro de la primera hora, como consecuencia del bloqueo de los poros, el flujo disminuye y la presión se reduce drásticamente. Esta investigación muestra el potencial de filtración de las membranas de nanofibras para el pretratamiento del agua y otras separaciones líquidas.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo General**

Utilizar Poliacrilonitrilo (PAN) para la fabricación de membranas de fibras submicrométricas para filtración de agua.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar las fibras submicrométricas obtenidas en base a la experimentación con las variables que influyen en el proceso como la concentración de polímero en la solución, el voltaje y caudal adecuados para lograr resultados de uniformidad y repetitividad de las fibras.
- Validar físicamente el filtro fibras submicrométricas, mediante un análisis de agentes químicos del agua filtrada.

## **1.5 Justificación e Importancia**

En el Ecuador no existe desarrollo en la utilización de las técnicas de electrospinning para obtener estructuras complejas, gracias a la versatilidad

de estos procesos en la fabricación de partículas y fibras de dimensiones micrométricas o nanométricas han permitido desarrollar muchas aplicaciones tecnológicas algunas en fase de desarrollo y otras ya consolidadas, como: síntesis de nanopartículas, deposición electrostática de películas con estructura nanométrica de materiales cerámicos o polímeros, dispersión de pesticidas, etc. Sin embargo, los resultados obtenidos en los últimos años han aumentado la posibilidad de la producción de capsulas, filtros y otras estructuras de interés en nanotecnología.

Esta aplicación ha tenido un alto impacto a nivel mundial, llamado cada vez más la atención de científicos. Las investigaciones en este campo han ido orientándose a la producción de nanofibras para la fabricación de membranas para aplicaciones de filtración. Ya que para una filtración eficiente, generalmente es necesario que los tamaños de los canales y poros en los materiales del filtro coincidan con la escala de las partículas o gotas que se van a capturar en el filtro. Así las nanofibras tienen la ventaja de un área superficial específica muy alta, buena interconectividad de los poros, bajo peso básico, alta permeabilidad y tamaños de poro controlables de las nanofibras de electrospinning.

Electrospinning es una de las técnicas más versátiles, económicas y simples, que se ha aplicado para fabricar nanoestructuras, mediante la utilización de materiales naturales del país (biopolímeros) utilizando varios colectores.

## **1.6 Alcance**

El Ecuador es un país megadiverso y rico en recursos hídricos, teniendo muchas zonas de difícil acceso que carecen de agua potable; sin embargo, beber agua no tratada puede ser perjudicial para la salud ya que la ingesta de agua contaminada con organismos patógenos puede alterar nuestro organismo al contraer enfermedades como la tifoidea, la cólera o la disentería, además de otros trastornos generados por parásitos que podemos contraer al beberla. Así la presente investigación utilizará una solución polimérica acuosa

de Poliacrilonitrilo (PAN) para la fabricación de membranas utilizando la técnica de electrospinning. Se realizará una validación experimental para medir las propiedades bactericidas de la membrana desarrollada, filtrando agua contaminada.

## CAPÍTULO II

### REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Nanofibras

Las nanofibras son aquellas que tienen diámetros en el rango de los nanómetros y puede ser considerada como un material nanoestructurado o nanomaterial si su estructura está conformada por unidades estructurales básicas en la dimensión del nanómetro mismo, y que suelen ser muy diferentes de la estructura del material utilizado para su obtención, tal como se muestra en la figura 2. De hecho, mientras que la clasificación primaria de las nanofibras es la de nanoestructura o nanomaterial, otros aspectos de las nanofibras tales como sus características, estructura, aplicación y procesamiento permiten acceder a muchos subcampos (Seeram Ramakrishna, et al., 2005) de la nanotecnología como la nanofísica, nanoquímica, nanobiología y nanoingeniería.

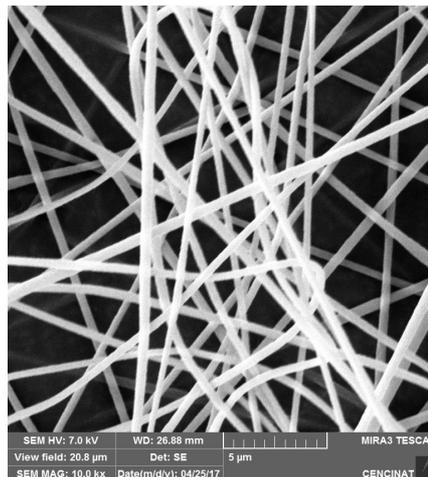


Figura 2. Nanofibras de poliacrilonitrilo

Fuente: (propia, s.f)

Existen algunas formas de obtención de nanofibras, las cuales se describen brevemente a continuación.

## 2.2 Técnicas para la obtención de nanofibras

Las nanofibras poliméricas pueden ser procesadas mediante una serie de técnicas tales como: Estiramiento, Síntesis de plantillas, Separación de fases, Autoensamblaje y Electrospinning (Seeram Ramakrishna, et al., 2005), las cuales se describen a continuación mediante una comparación entre las mismas (tabla 1), análisis de ventajas de desventajas entre estas técnicas (tabla 2) y el efecto que tiene cada una en cuanto al diámetro que se obtiene y la longitud de la fibra (tabla 3).

**Tabla 1**

*Comparación de técnicas de procesamiento para obtener nanofibras*

Proceso	Avances tecnológicos	¿Se puede escalar el proceso?	Repetibilidad	¿Conciene procesar?	Control de dimensiones de las fibras
<b>Estiramiento</b>	Laboratorio	X	✓	✓	X
<b>Síntesis de plantillas</b>	Laboratorio	X	✓	✓	✓
<b>Separación de fases</b>	Laboratorio	X	✓	✓	X
<b>Autoensamblaje</b>	Laboratorio	X	✓	X	X
<b>Electrospinning</b>	Laboratorio (con potencial para procesamiento industrial)	✓	✓	✓	✓

Fuente: (Seeram Ramakrishna, et al., 2005)

**Tabla 2***Ventajas y desventajas de diversas técnicas de procesamiento*

<b>Proceso</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Estiramiento</b>	Requisitos mínimos del equipo	Proceso discontinuo
<b>Síntesis de plantillas</b>	Las fibras de diámetros diferentes se pueden lograr fácilmente utilizando diferentes plantillas	
<b>Separación de fases</b>	Requisitos mínimos del equipo. El proceso puede fabricar directamente una matriz de nanofibra. La consistencia de lote a lote se logra fácilmente. Las propiedades mecánicas de la matriz se pueden adaptar ajustando la concentración del polímero.	Limitada a polímeros específicos
<b>Autoensamblaje</b>	Buena para obtener nanofibras más pequeñas.	Proceso complejo
<b>Electrospinning</b>	Económico. Se pueden producir nanofibras largas y continuas	Inestabilidad del chorro

Fuente: (Seeram Ramakrishna, et al., 2005)

**Tabla 3**

*Efecto del método de procesamiento, el material y el disolvente en la dimensión nanofibra.*

<b>Proceso</b>	<b>Material</b>	<b>Solvente</b>	<b>Diámetro de la fibra</b>	<b>Longitud de la fibra</b>
<b>Estiramiento</b>	Citrato de sodio	Ácido cloroáurico	2 nm a 100 nm	10 micras a mm
<b>Síntesis de plantillas</b>	PAN	Dimetilformamida	100 nm	10 micras
<b>Separación de fases</b>	PLLA	Tetrahidrofurano	50 nm a 500 nm	Estructura porosa o red continua
<b>Autoensamblaje</b>	PCEMA núcleo - PS shell	Tetrahidrofurano	100 nm	20 micras
<b>Electrospinning</b>	PAN	Dimetilformamida	3 nm a 1000 nm	Varios cm a m

Fuente: (Seeram Ramakrishna, et al., 2005)

### 2.2.1 Estiramiento

En la industria, el método de estirado generalmente se sigue del proceso de extrusión para reducir la sección transversal de las fibras del polímero extruido. Además, este proceso mejora algunas propiedades de las fibras con mayor resistencia a la tracción, menor elongación y cristalización más orientada. El método para la obtención de la nanofibra es que el proceso extrae mecánicamente de los polímeros viscosos o fundidos directamente, como se puede ver en la figura 3. (Wiwat Nuansing, 2014).

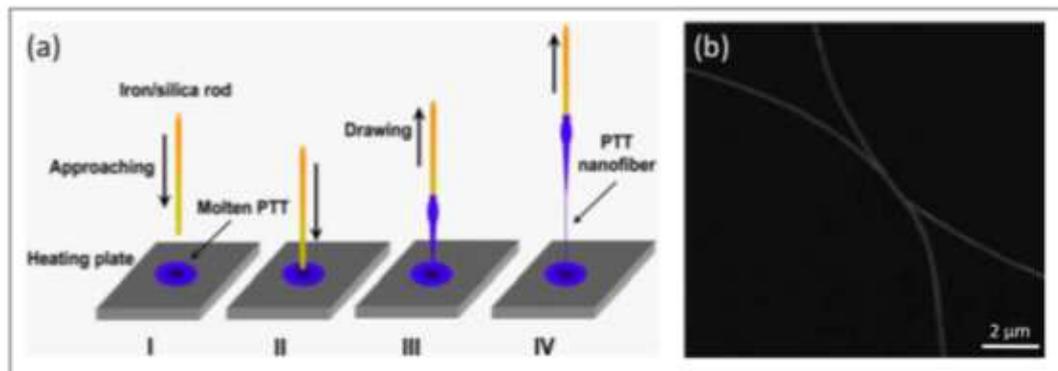


Figura 3. (a) Esquema de una nanofibra de polítrimetileno tereftalato (PTT) fabricada por la técnica de estirado, (b) micrografía SEM de nanofibras PTT con un diámetro de 150 nm

Fuente:( Wiwat Nuansing, 2014)

Un ejemplo de este método de visualiza en la figura 3, muestra el esquema de la nanofibra con PTT, producida por el proceso de estirado directo a partir de PTT fundido. En primer lugar, se aproxima una varilla de hierro o sílice con radio de aproximadamente  $125 \mu\text{m}$  y se sumerge en el PTT fundido (temperatura controlada a  $-250^\circ \text{C}$ ). A continuación, el PTT conglutinado con barra se extrae lentamente con una velocidad de  $0,1-1 \text{ m/s}$ , (Wiwat Nuansing, 2014).

La viscosidad del material en el borde de la gota aumenta con la evaporación correspondiente a la parte X de la curva de la figura 4. Cuando se estira la nanofibra, ésta se rompe debido a la inestabilidad de Rayleigh. En la etapa final de evaporación de la gota correspondiente a la parte Z de la curva de la figura 4, la solución se concentra en el borde de la gota y se rompe en una segunda etapa de evaporación correspondiente a la parte Y de la curva, de este modo el estiramiento de una nanofibra requiere un material viscoelástico que pueda sufrir fuertes deformaciones al mismo tiempo que sea suficientemente cohesivo para soportar las tensiones desarrolladas durante la tracción. Este procedimiento puede ser considerado como hilado seco a nivel molecular (Seeram Ramakrishna, et al., 2005).

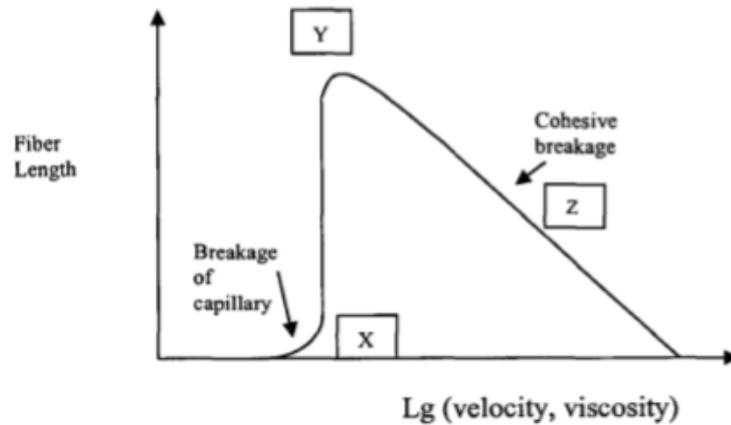


Figura 4. Representación esquemática de la longitud de la nanofibra en función de la velocidad de estiramiento y la viscosidad del material

Fuente: (Seeram Ramakrishna, et al., 2005)

### 2.2.2 Síntesis de plantillas

Este método implica el uso de una plantilla o molde para producir nanofibras y es similar a la fabricación estándar de fibras poliméricas, que se denomina hilado por fusión (o extrusión), como se puede ver en la figura 5.

Por ejemplo, en la fabricación de nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN), por Feng, et al., (2002), la plantilla es una membrana de óxido metálico con poros de diámetro medio de poro de aproximadamente 100 nm como tamiz; bajo la aplicación de presión del agua el PAN se presiona en un lado de la membrana porosa con lo que las nanofibras se extruyen y su diámetro se determina por el diámetro de los poros de las plantillas.

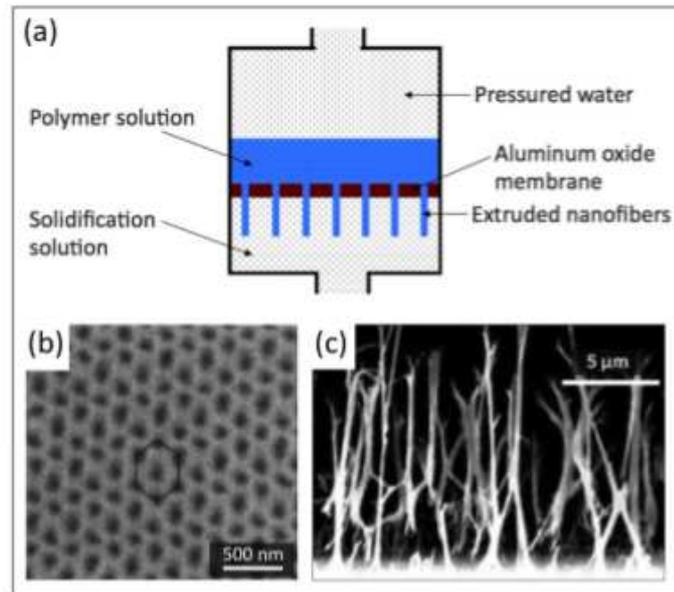


Figura 5. a) Esquema de la técnica de síntesis plantilla. b) membrana de óxido de aluminio, c) vista en sección transversal de las nanofibras de PAN sintetizadas

Fuente: (Wiwat Nuansing, 2014)

Para el caso de elaboración de nanofibras por Feng, et al., (2002), la plantilla es una membrana de óxido metálico con poros de diámetro de magnitud nanométrica. Bajo la aplicación de presión del agua en un lado y la retención de la membrana porosa, se provoca la extrusión del polímero que al entrar en contacto con una solución solidificante, da lugar a nanofibras cuyos diámetros están determinados por los poros.

### 2.2.3 Separación de fases

En la separación de fases, primero se mezcla un polímero con un disolvente. El mecanismo principal en este proceso es; como su nombre sugiere, la separación de fases debido a la incompatibilidad física. Una de las fases la del disolvente, se extrae dejando atrás la otra fase restante. Como ejemplo de este método se realizó un procedimiento detallado para producir ácido poli (L-láctico), nanofibroso (PLLA) ha sido descrito por (Ma & Zhang,

1999), que consta de 5 etapas principales que se describen a continuación y se muestra en el esquema de la figura 6:

(i) Se añade tetrahidrofurano (THF) a PLLA para preparar una solución con una concentración requerida (1% p/v a 15% p/v). La solución se agita a 60 ° C durante dos horas para producir una solución homogénea.

(ii) Se vierten en un frasco de teflón dos mililitros de la solución a 50°C y luego se transfirieren a un refrigerador ajustado a una temperatura de gelificación (-18°C a 45°C) que se escoge en base a la concentración de PLLA. El gel, se mantiene a la temperatura de gelificación durante dos horas.

(iii) El frasco que contiene el gel es sumergido en agua destilada para permitir el intercambio de disolventes y esta agua debe ser cambiada tres veces al día durante dos días.

(iv) Después se retira el gel del agua, se seca con papel de filtro y se transfiere a un congelador a -18°C durante dos horas.

(v) Finalmente, el gel congelado se ubica en un recipiente de liofilización y se liofiliza a -55 ° C bajo un vacío de 0,5 mm de Hg durante una semana.

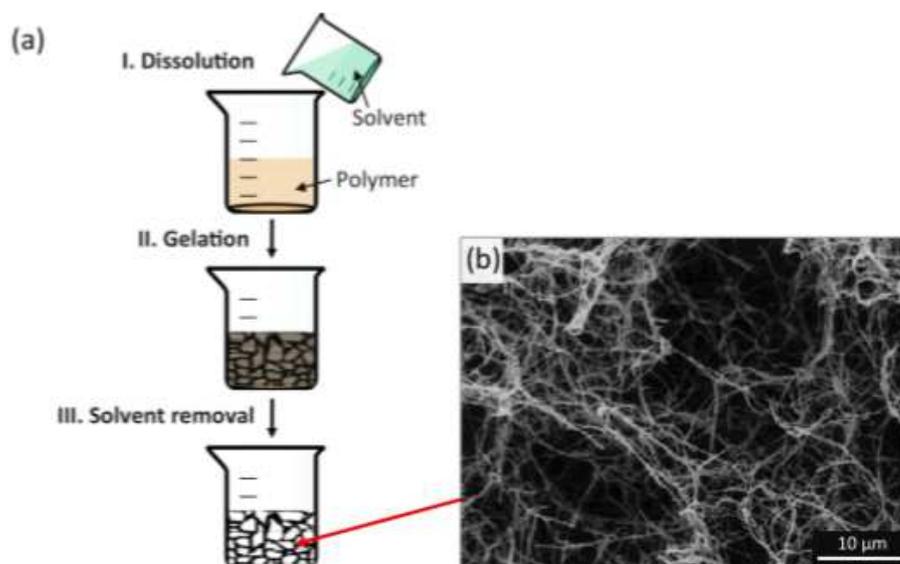


Figura 6. a) Esquema de la técnica de la separación de fases, b) SEM de las matrices fibrosas de PLLA adaptado de (P.X.Ma & R.Zhang. 1999).

Fuente: (Wiwat Nuansing, 2014)

### 2.2.4 Autoensamblaje

El autoensamblaje de nanofibras se refiere a la acumulación de fibras a nanoescala usando moléculas más pequeñas como bloques de construcción básicos. Varias técnicas han sido reportadas por Liu, et al., (1996, 1999); Yan et al. (2001); De Moel et al. (2002) y Hartgerink, et al. (2001). La figura 7 es un esquema simple de autoensamblaje para obtener nanofibras en el cual el mecanismo principal para un autoensamblaje genérico es las fuerzas intermoleculares que unen las más pequeñas moléculas que determinan la sobreformación de la nanofibra macromolecular pero esta técnica sólo puede producir nanofibras a escala de laboratorio y no puede controlar las dimensiones de las mismas.

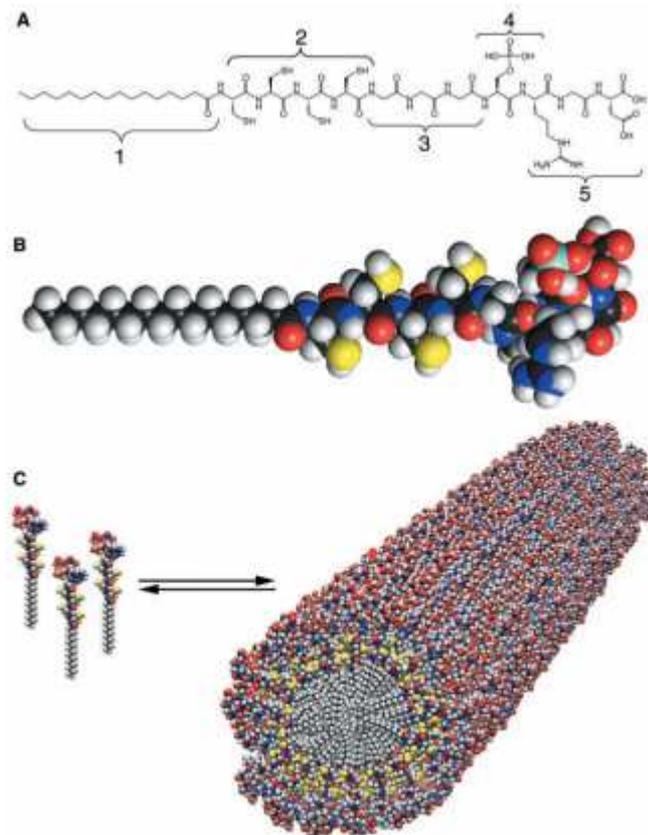


Figura 7. a) Estructura química del péptido anfifílico, b) Modelo molecular de la PA, c) Esquema que muestra el autoensamblaje de moléculas PA

Fuente: (Jeffrey D. Hartgerink, Elia Beniash & Samuel I. Stupp, 2001)

## **2.2.5 Electrospinning**

Para hablar de electrospinning es necesario mencionar la ciencia que está detrás de este procedimiento, por lo que se hace referencia a la electrohidrodinámica como la base para la aplicación de la misma. Cabe destacar que en este proyecto se utilizará en esta técnica debido a que es considerada una de las más simples y efectivas para producir nanofibras.

### **2.2.5.1 Electrohidrodinámica**

Un campo eléctrico normal a la superficie de un cuerpo líquido puede llegar a inducir fuerzas electrostáticas lo suficientemente intensas como para llegar a vencer a la tensión superficial y por lo tanto causar dispersión de la fase líquida en una nube de gotas (spray) cargadas electrostáticamente (figura 8); este fenómeno se conoce como atomización electrohidrodinámica (AEHD). Para observar fenómenos electrohidrodinámicos basta con aplicar una diferencia de potencial de algunos kilovoltios entre una placa metálica y la salida de una capilaridad, en la cual se mantiene un líquido bajo una presión relativa cercana a cero. El chorro que emerge de la capilaridad se encuentra expuesto a un campo electrostático que genera carga por inducción en la superficie del líquido. Las fuerzas eléctricas tienden a extraer el líquido de la capilaridad llegando a provocar su goteo, cada vez más rápido y compuesto de gotas cada vez más pequeñas a medida que se aumenta la diferencia de potencial entre los electrodos y por lo tanto el valor del campo eléctrico en la superficie del líquido. Este goteo acelerado por el campo eléctrico puede llegar a dar lugar a una atomización fina del líquido utilizado, dependiendo del campo eléctrico aplicado y de la tensión superficial del líquido. Además otras propiedades físicas de los líquidos (conductividad eléctrica, constante dieléctrica, viscosidad, densidad, etc.) también juegan su papel en ese tipo de atomización, obteniéndose resultados muy distintos dependiendo del líquido utilizado. La atomización o dispersión de un líquido por medios electrostáticos ofrece una serie de ventajas sobre otras técnicas de dispersión debido a la

presencia de carga eléctrica en la superficie de las gotas generadas durante el proceso de atomización. Esta carga ayuda a la expansión de la fase dispersa (gotas de líquido) debido a las fuerzas electrostáticas repulsivas. Este tipo de repulsión electrostática evita que unas gotas choquen con otras mejorando la penetración del spray y la expansión del mismo. (A. García, Santiago, 1995)

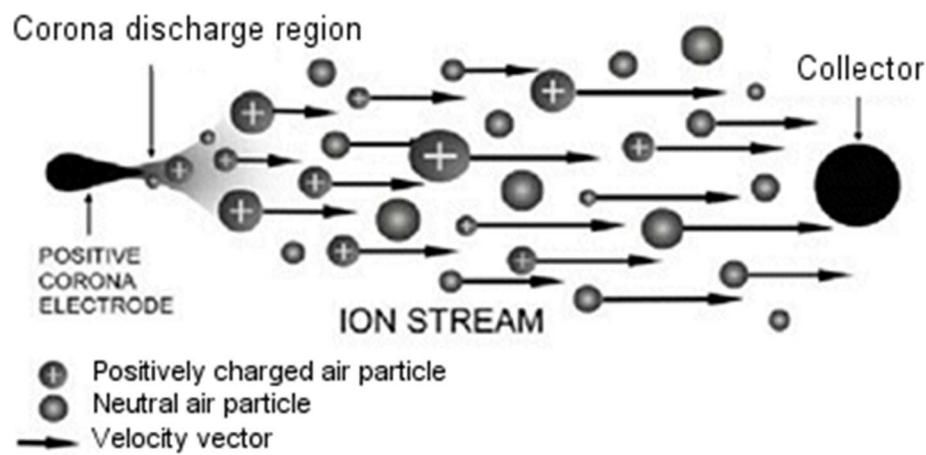


Figura 8. Corriente de iones desde la punta del capilar hacia el colector

Fuente: J. Blanco, 2010

### 2.2.5.2 Técnica de electrospinning.

Se define al electrospinning o electrohilado, como una técnica para producir fibras con diámetros de entre 10 nm a 1  $\mu\text{m}$  (A. Kirecci, U. Ozkoc, H. I. Icoğlu, 2011). Las técnicas convencionales de hilado mecánico de fibras no pueden producir fibras con diámetros menores de 2  $\mu\text{m}$  (Y. Dzenis, 2004), por lo que este método ha sido aplicado mayormente en la última década debido a las altas investigaciones en la nanotecnología tales como, producción de antibióticos, tejidos inteligentes, filtros de aire y agua con incrustaciones de nanopartículas, entre otras.

Esta técnica es considerada una de las más simples y efectivas para producir nanofibras que son recolectadas a partir de soluciones poliméricas (contienen un polímero como soluto y un solvente de alta conductividad

eléctrica) las cuales son expuestas a un campo eléctrico con alto voltaje como se evidencia en la figura 9, capaz vencer la tensión superficial del líquido y convertirlo en una fibra (Ziabicki, A., T. Subbiah, et al., W. E. Teo, et al., 2006).

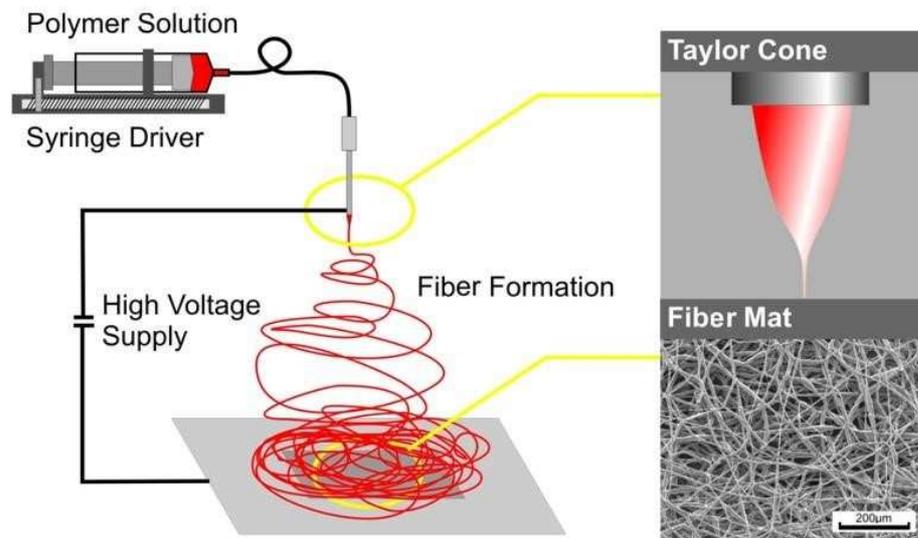


Figura 9. Esquema del proceso de electrospinning

Fuente: (Oxolutia technology, s.f)

La estructura para aplicar este método consta de un capilar a través del cual debe ser expulsada la solución polimérica (aguja, cono, etc); una fuente de alto voltaje que posee dos electrodos los cuales deben conectarse uno al lugar de salida de la solución y otro directamente al plato colector (lamina de metal conductor, mandril rotativo, etc) (Huang ZM., Sill TJ., Fang J, et al., 2008) donde se depositarán las fibras posterior a la evaporación del disolvente.

La técnica de electrospinning puede desarrollarse de forma horizontal o vertical según se puede visualizar en la figura 10, el principal inconveniente al trabajar en posición vertical es la posible salida de gotas de solución desde el capilar hacia el plato colector las cuales pueden caer sobre las fibras depositadas haciendo defectuosa la superficie de las mismas e interrumpiendo el proceso y finalmente para impulsar la solución a través del capilar puede utilizarse una pequeña bomba de jeringa.

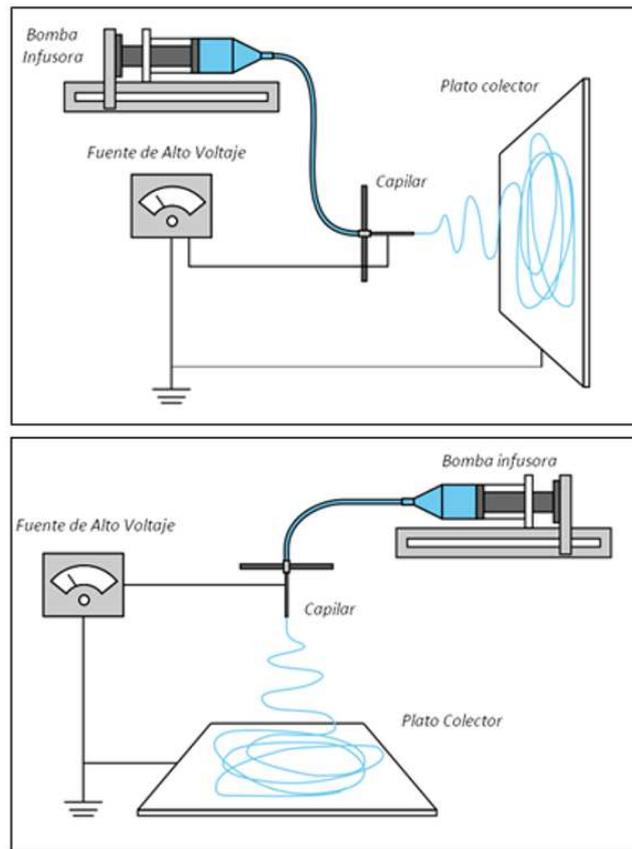


Figura 10. a) Técnica de Electrospinning horizontal, b) Técnica de electrospinning vertical

Fuente: Dekker AJ. (2010)

Para el inicio del proceso, el polímero debe estar diluido completamente en el o los disolventes para evitar taponamiento del capilar durante el proceso (figura 11), pero que a la vez permita la obtención de fibras homogéneas. Debido a la baja conductividad eléctrica de los polímeros (material dieléctrico) por la ubicación de los electrones de valencia que forman parte en enlaces covalentes, es necesario utilizar un disolvente con una alta conductividad eléctrica como es el caso del Dimetilformamida (DMF) que tiene una conductividad de 1.090 (mS/m) (Seeram Ramakrishna, et al., 2005) lo cual favorece la formación de fibras con menos estructuras defectuosas (las estructuras defectuosas conocidas como beads, decrecen la superficie por unidad de área del proceso) y con diámetros reducidos (Son WK, et al., 2013, 2014).

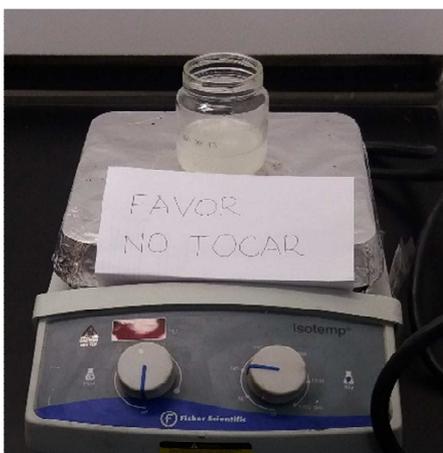


Figura 11. PAN disuelto en DMF

Una vez se tiene la solución, se absorbe con una jeringa y se ubica en la bomba de inyección para iniciar la aplicación de alto voltaje (figura 12); cuando este potencial eléctrico se aplica, las cargas se acumulan promoviendo la formación de una gota en la punta del capilar (Taylor G, 1969), a medida que la intensidad del campo eléctrico se incrementa, la gota se alarga para crear una forma cónica conocida como cono de Taylor (Reneker DH, et al., 2000).



Figura 12. Solución PAN/DMF inyectada por el capilar hacia el colector mediante aplicación de voltaje

La fuerza del campo eléctrico supera las fuerzas de cohesión de la solución, en la mayoría de los casos dominada por la tensión superficial (Ramakrishna S., et al., 2005), es así como un chorro de solución de polímero inicia un viaje desde la punta del capilar hasta el plato colector; en ese instante, el chorro de solución polimérica es alargado debido a las interacciones electrostáticas entre las cargas cercanas a segmentos del mismo chorro, mientras tanto, el disolvente se evapora, finalmente, las fibras se solidifican a su llegada al plato colector (Lannutti J, et al., 2007). Luego de ser extraídas del plato colector algunos autores sugieren mantener las fibras en vacío para eliminar el disolvente remanente (Jiang H, et al., 2005). Es importante tener precaución durante la ejecución del proceso ya que algunos disolventes como el cloroformo, dimetilformamida y en general aquellos productos químicos nocivos, pueden emitir vapores perjudiciales para la salud, por lo que se recomienda incluir sistemas de ventilación y protección para quienes ejecutan el proceso (Huang ZM, et al., 2003).

### 2.3 Teoría de Taylor

Rayleigh estudió teóricamente la estabilidad de una gota aislada de líquido cargado y predijo que se vuelve inestable y la fisión tiene lugar cuando la carga se hace suficientemente grande en comparación con el efecto estabilizador de la tensión superficial (Lord Rayleigh, 1882). Zeleny intentó adaptar esta teoría al caso de una gota electrificada que pierde su estabilidad cuando el chorro comienza en su vértice (J. Zeleny, 1915). Sus resultados teóricos fueron corregidos por Taylor cuando propuso la aproximación esferoidal de las formas de gotitas para el caso de:

(i) Una gotita cargada soportada a un potencial dado  $\Phi_0$  con relación al suelo, o (ii) Una gotita no cargada en un campo  $E$  uniforme dado (G. I. Taylor, 1964).

Taylor demostró que en el caso (i) Una gotita elevada a un potencial  $\Phi_0$  podría ser sostenida por la tensión superficial en equilibrio con su propio

campo eléctrico siempre que se cumpliera la condición de Rayleigh, a saber, en  $\Phi_0(\pi R_0\sigma)^{-1/2} < 4$ , donde  $R_0$  es el radio de las gotitas equivalente en volumen, y  $\sigma$  es el coeficiente de tensión superficial. A pesar del hecho de que el caso (i) es bastante similar a la situación en la que una gotita está unida a un electrodo montado a algún potencial  $\Phi_0$  con relación al suelo, las predicciones de la aproximación esferoidal no coinciden con la evidencia experimental. En cambio, la teoría predijo que, a medida que  $\Phi_0$  aumenta y se aproxima a la crítica (Rayleigh), la forma estable se hace cada vez menos prolizada, tendiendo hacia una esfera, mientras que en el experimento un aumento en el potencial resulta en gotitas más prolateras.

El caso (ii) corresponde a una gotita situada dentro de un condensador en el que a medida que aumenta la fuerza del campo  $E$ , la gotita se vuelve más y más alargada hasta que ninguna forma es estable más allá de algún valor crítico  $E^*$ . Esto se parece al comportamiento para las gotitas sometidas a un potencial  $\Phi_0$  cada vez mayor: se alargan hasta cierto punto, pero de repente tienden hacia una forma similar a un cono. El límite entre las gotitas electrificadas estables y las con un chorro que fluye desde la punta se encuentra en algún lugar cerca de este potencial.

## 2.4 Modelamiento del Electrospinning

Una de las hipótesis a considerar en el proceso de electrospinning es la conceptualización del chorro en sí. Aunque la visión más apropiada de un flujo de chorro es la de un líquido continuo, el uso de los nodos conectados en serie por ciertos elementos que constituyen propiedades reológicas ha demostrado ser exitoso (por ejemplo, Yarin, et al., 2000). En el modelo de nodos discretos como lo sugieren Reneker et al. (2000), los nodos están conectados en serie por una unidad de Maxwell, es decir, un resorte y un amortiguador en serie, para cuantificar las propiedades viscoelásticas.

El uso de un resorte y de un amortiguador en serie es muy adecuado para un líquido viscoelástico, ya que un resorte y un amortiguador en paralelo son más adecuados para un sólido viscoelástico (Ramakrishna et al. 2005).

## 2.5 Modelamiento viscoelástico

En el análisis de los modelos viscoelásticos, se aplican dos tipos de elementos: el elemento amortiguador (figura 27) que describe la fuerza que es proporcional a la velocidad (fricción de memoria) y el elemento de resorte (figura 28) que describe la fuerza proporcional a la elongación (Ramakrishna et al. 2005).

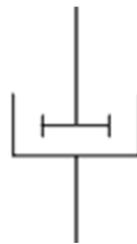


Figura 13. Amortiguador que describe la viscosidad



Figura 14. Resorte que describe la elasticidad

Para obtener la fuerza total y la deformación, observamos lo siguiente:

- Las fuerzas son comunes para los elementos dispuestos en serie.

- Las fuerzas son sumativas para los elementos dispuestos en paralelo.
- La elongación es sumatoria para los elementos dispuestos en serie.
- La elongación es común para los elementos dispuestos en paralela.

Con estas directrices, se pueden obtener los siguientes modelos viscoelásticos:

a) Amortiguador Newtoniano

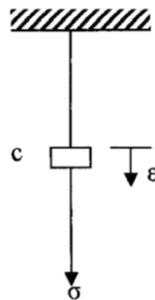


Figura 15. Líquido viscoso ideal

Entonces tenemos que,

$$\sigma = c \frac{d\epsilon}{dt} = c\dot{\epsilon} \quad (1)$$

b) Kelvin-Voigt sólido con un resorte paralelo y amortiguador.

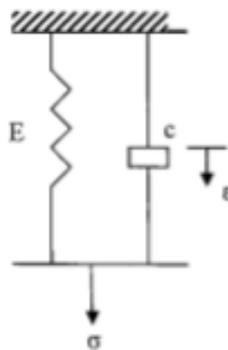


Figura 16. Kelvin-Voigt sólido

Entonces tenemos que,

$$\sigma = E\epsilon + c\dot{\epsilon} \quad (2)$$

c) Modelo de Maxwell (un líquido), con un resorte y amortiguador en serie

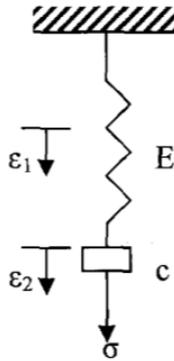


Figura 17. Fluido de Maxwell

Para el modelo de Maxwell tenemos que,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (3)$$

Sustituyendo:

$$\dot{\sigma} = E\dot{\varepsilon}_1 \quad (4)$$

$$\sigma = c\dot{\varepsilon}_2 \quad (5)$$

Entonces,

$$\sigma + \frac{c\dot{\sigma}}{E} = c\dot{\varepsilon} \quad (6)$$

d) El sólido lineal estándar que combina los sólidos Kelvin-Voigt y Maxwell

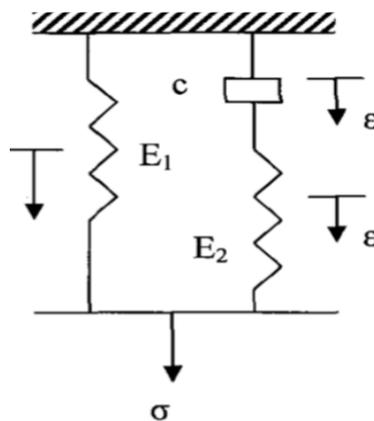


Figura 18. Sólido lineal estándar

Partiendo de

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (7)$$

y

$$E_2 \varepsilon_2 = c \dot{\varepsilon}_1 \quad (8)$$

tenemos que,

$$\sigma + \frac{c}{E_2} (\dot{\sigma}) = E_1 \varepsilon + \left( \frac{c}{E_2} \right) (E_1 + E_2) \dot{\varepsilon} \quad (9)$$

Podemos notar que el modelo Newtoniano (figura 25) al igual que el de Kelvin-Voigt (figura 16) son altamente inadecuados debido a la ausencia de componente elástico y elongación permanente, respectivamente. (Ramakrishna et al. 2005)

Las combinaciones más utilizadas son las de un muelle y un amortiguador en serie, modelo de Maxwell (figura 17) o en paralelo, modelo de Kelvin (figura 32). La mayor parte de los polímeros exhiben comportamientos conjuntamente elásticos y viscosos quiere decir son materiales viscoelásticos, debería poder ser representado por el modelo de Maxwell, ya que se usa para describir el comportamiento de los líquidos viscoelásticos, mientras que el modelo de Kelvin se ajusta mejor a sólidos viscoelásticos. Maxwell describe adecuadamente el comportamiento de sistemas poliméricos concentrados en elongación uniaxial, que es el caso en el presente trabajo.

En el modelo de continuidad se puede usar una ley de potencia para describir el comportamiento del líquido bajo flujo de cizallamiento.

$$\tau = \mu(\dot{\gamma})^n \quad (10)$$

Donde:

$\mu$  = viscosidad

$\tau$  = esfuerzo cortante

$\gamma$  = corte

$n$  = índice de flujo no newtoniano tal que  $0 < n < 1$  ( $n = 1$  se refiere al fluido newtoniano).

Spivak et al. (1988 y 2000), Utilizaron esta ley de poder, escrita como:

$$\tau = \mu [\text{tr}(\dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}} \dot{\gamma} \quad (11)$$

Donde:

$n$  = índice de flujo de Oswald deWaele Law

$r$  = distancia radial del eje del chorro

$t$  = constante

Se observa que la ley de potencia se caracteriza por un flujo de cizallamiento, mientras que el flujo de chorro en electrospinning experimenta un flujo de elongación.

## 2.4 Regímenes del proceso de electrospinning

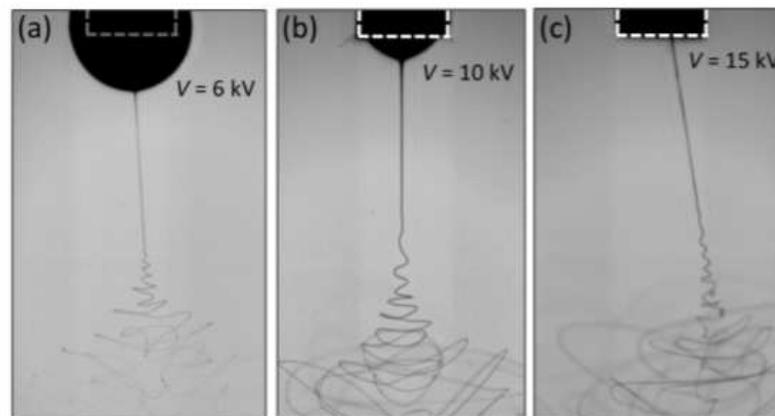


Figura 19. Imágenes de alta velocidad de solución PAN / DMF registradas a 20.000 fps, dependiendo de la velocidad de flujo y la tensión aplicada para una velocidad de flujo de 0,5 ml/h

Fuente: (Wiwat Nuansing, 2014)

En el proceso de electrospinning se pueden evidenciar tres regímenes tales como se muestran en la figura 20 que sigue a continuación.

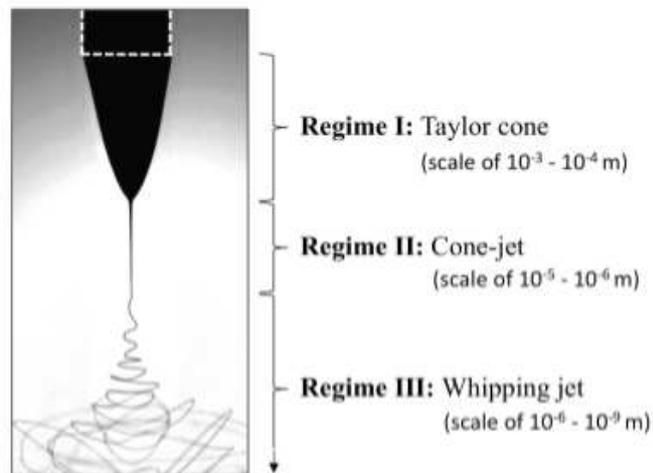


Figura 20. Regímenes del proceso de electrospinning: (I) cono Taylor, (II) cono-chorro, y (III) chorro.

Fuente: (Wiwat Nuansing, 2014)

**Régimen I. Cono de Taylor:** la formación del cono se produce a partir de una combinación de repulsión de carga y tensión superficial, que siempre intenta formar gotas esféricas (figura 21). Cuando se aplica la alta tensión a la aguja, se genera un campo eléctrico entre la aguja y el colector. Por lo tanto, una tensión eléctrica se induce en la gotita con componentes tanto normales como tangenciales. En los parámetros optimizados en el campo eléctrico, la tensión eléctrica superará la tensión superficial de la solución que conduce al cono Taylor. En el caso de una superficie de conos tiene una equipotencial y el cono existe en un equilibrio en estado estacionario, se puede estimar una tensión crítica  $V_c$  por la ecuación. 12, que fue identificado por Taylor. (W. Nuansing, 2014).

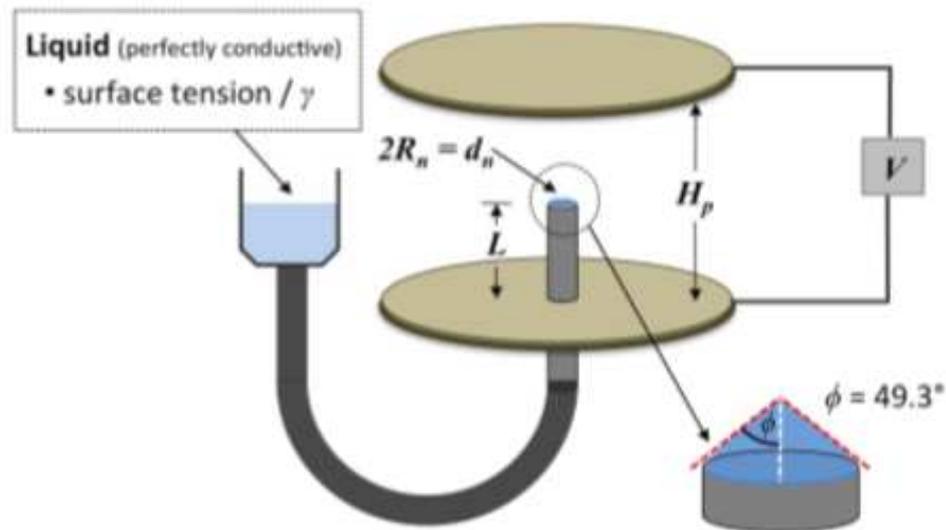


Figura 21. Esquema del aparato de dos placas

Fuente: (Wiwat Nuansing, 2014)

$$V^2_{c(cgs)} = \frac{4H_p^2}{L^2} \left( \ln \frac{2L}{R_n} - \frac{3}{2} \right) 2\pi\gamma R_n \cos\theta \quad (12)$$

Donde  $H_p$  es la distancia entre la punta de la aguja y el colector,  $L$  es la longitud de la aguja,  $R_n$  es el radio de la aguja, y  $\gamma$  es la tensión superficial de la solución. Todas las cantidades están en unidades centímetro-gramo-segundo (cgs);  $V_c = \text{statvolt}^1$ ;  $H_p$ ,  $L$ ,  $R_n = \text{cm}$ ;  $\gamma = \text{dina/cm}$ . El ángulo  $\theta$  es del cono de Taylor, que es un ángulo semi-vertical requerido para formar una forma de cono justo antes de una formación de chorro. Para una solución eléctricamente conductora, el  $\theta$  es  $49.3^\circ$ . Por lo tanto,  $2\cos\theta = 1,30$  y luego;

$$V^2_{c(cgs)} = \frac{4H_p^2}{L^2} \left( \ln \frac{2L}{R_n} - \frac{3}{2} \right) 1.30\pi\gamma R_n \quad (13)$$

Puesto que un statvolt es igual a  $2.998 \times 10^2$  V y un dyne es igual a  $10^{-5}$  N en las unidades del metro-kilogramo-segundo (mks), por lo tanto la Ecuacion. 13 se debe multiplicar por el factor  $0.9 \times 10^{10}$ ;

<sup>1</sup> statVolt: El factor de conversión 299.792458 es simplemente el valor numérico de la velocidad de la luz expresado en m/s.

$$V_{c(mks)}^2 = \frac{4H_p^2}{L^2} \left( \ln \frac{2L}{R_n} - \frac{3}{2} \right) 1.30\pi\gamma R_n (0.9 \times 10^{10}) \quad (14)$$

Obsérvese que el ángulo del cono de Taylor de las soluciones poliméricas alimentadas en electrospinning es menor que  $49.3^\circ$  porque estas soluciones no son perfectamente conductivas. En el caso de la solución PAN / DMF, el cono de Taylor tiene un ángulo de aproximadamente  $35^\circ$  (Yarinetal, 2001) según estudios experimentales y teóricos del ángulo del cono Taylor de la solución polimérica que demostraron que el ángulo es igual a  $33,5^\circ$ . Por lo tanto, el valor de  $V_c$  para electrospinning podría ser un poco más alto que en la ecuación. 14 debido a que el valor de “  $2\cos\phi$  ” es 1.67 en lugar de 1.30.

$$V_{c(mks)}^2 = \frac{4H_p^2}{L^2} \left( \ln \frac{2L}{R_n} - \frac{3}{2} \right) 1.67\pi\gamma R_n (0.9 \times 10^{10}) \quad (15)$$

Por ejemplo, la solución PAN / DMF (la tensión superficial  $\gamma$  es  $\approx 30$  mN/m), alimentada a través de una aguja con el radio  $R_n$  de 0,3 mm, la longitud  $L$  es de 5 cm y la distancia al colector es de 10 cm. El  $V_c$  puede ser estimado por la ecuación 15, Para este caso,  $V_c$  es  $\approx 5$  kV. (W. Nuansing, 2014).

Es importante mencionar que para el presente proyecto la determinación del voltaje adecuado se realizará experimentalmente con pruebas realizadas a diferentes concentraciones de solución de PAN en DMF, debido a que en el Ecuador no contamos con un equipo para poder medir la tensión superficial de cada solución utilizada.

**Régimen II. Chorro de cono:** La velocidad deriva de iones en una solución se puede calcular multiplicando el campo eléctrico por la movilidad iónica. Es tan alto que provoca que el cono inyecte un spray o un chorro de la solución, dependiendo de su viscosidad. La velocidad del chorro de solución aumenta cuando está lejos de la punta de la aguja y aumenta con el voltaje aplicado. Los valores se han estimado utilizando una cámara de alta velocidad o un

láser Doppler velocimetry a ser alrededor de 0,5-5 m / s. En el caso de fluidos poliméricos, un diámetro  $d_j$  de solución en este régimen puede predecirse por la ecuación constitutiva reológica no lineal. (W. Nuansing, 2014).

$$d_j = 4 \left( \gamma \varepsilon_0 \frac{Q^2}{I^2} \right)^{1/3} \quad (16)$$

Donde  $d_j$  es un diámetro de chorro,  $\gamma$  es una tensión superficial, y  $\varepsilon_0$  es la permitividad de un vacío.

El régimen electrohidrodinámico del cono de chorro se investigó experimentalmente y una ley de escala de la corriente  $I$  frente a la tasa de flujo  $Q$  se ha informado en dos casos; Para líquidos altamente conductores (líquidos polares),  $I \approx Q^{1/2}$ . (J. Fernandez & I. G. Loscertales, 1992) y para líquidos de baja polaridad,  $I \approx Q^{1/4}$ . (A. M. Gañan-calvo, et al., 1992). Esto se traduce en  $d_j \approx Q^{1/3}$  y  $d_j \approx Q^{1/2}$ , respectivamente.

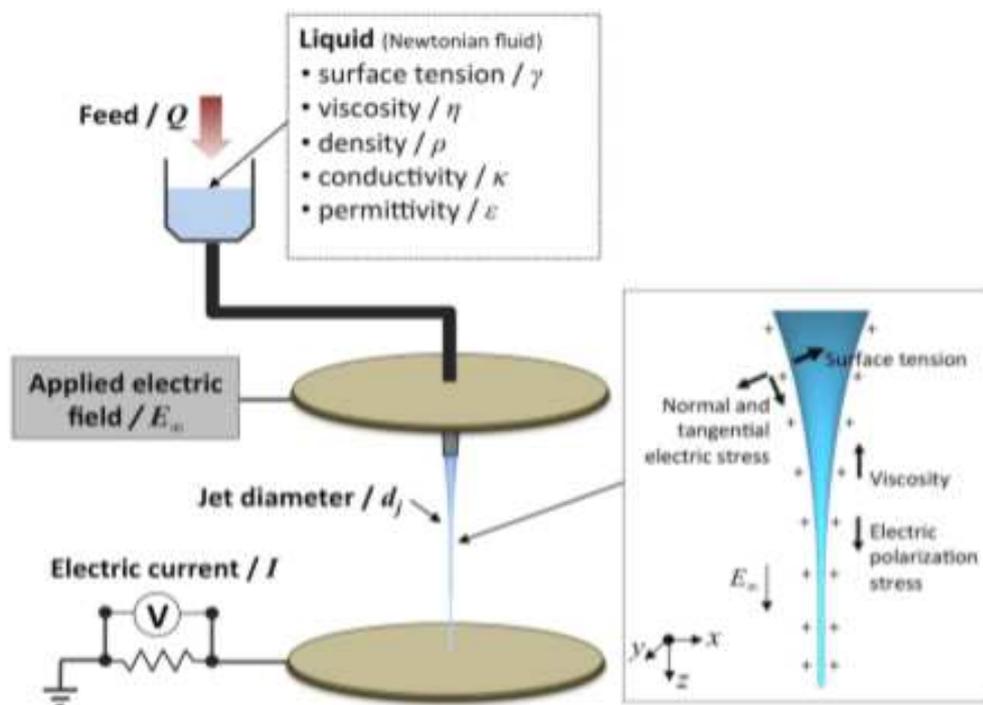


Figura 22. Esquemática del aparato de fibras spinner de disco paralelo, diagrama de fuerzas que actúan sobre una gota de la solución viscosa.

Fuente: (Wiwat Nuansing, 2014)

**Régimen III. Chorro:** Después de que el chorro de la solución es expulsado desde el fondo del cono de Taylor, permanecerá estable durante cierta distancia, dependiendo de las propiedades de la solución y configuración eléctrica. El chorro de solución recta puede definirse en donde el flujo es paralelo al eje del chorro (dirección  $z$ ). Pero en la región de inestabilidad como se muestra en la figura 20, una perturbación de flexión es continua. El movimiento de flexión acelera rápidamente y forma una bobina irregular bajo la influencia de la carga transportada con el chorro. Por lo tanto, las fuerzas de Coulomb perturban el chorro de electrospinning. La trayectoria de cada segmento corto de la bobina es aproximadamente perpendicular a su eje. La flexión eléctrica continua genera una bobina con muchas vueltas, que se expande en diámetro a medida que el chorro continúa alargándose en respuesta a la repulsión de Coulomb de la carga. Además, debe tenerse en cuenta el efecto de la evaporación del disolvente. Por lo tanto, tanto el alargamiento, forzado por el campo eléctrico, como la evaporación adelgazan el chorro. (W.Nuansing, 2014)

Un análisis cuantitativo del chorro se ha desarrollado por Hohman et al., 2001 y Fridrikh et al., 2001. El chorro es tratado como un objeto viscoso delgado y supone que el fluido es el efecto newtoniano y elástico debido a la evaporación del disolvente. La ecuación del movimiento para el desplazamiento normal en  $x$  se deriva como:

$$\rho\pi d_j^2 \ddot{x} = 2\pi d_j \sigma_0 E_\infty \cdot \hat{n} + \left( \pi\gamma + \frac{d_j E_\infty}{2} (\varepsilon - 1) (E_\infty \cdot \hat{t})^2 - \frac{2\pi^2 d_j \sigma_0}{\varepsilon_0} (2\ln x - 3) \right) \frac{d_j}{R_w} \quad (14)$$

## 2.5 Electrospun nanofibras

Las nanofibras de electrospun han atraído gran atención en los últimos años, debido a sus características estructurales a nivel micro y nano, alta porosidad y su superficie inherentemente grande (Zhao P, et al., 2007). Las propiedades mecánicas de las fibras mejoran siempre que exista una disminución en el diámetro de la misma (M. Naraghi, et al., 2011). Las

nanofibras obtenidas por electrospinning son fibras continuas con diámetros entre 2 nm y 5000 nm. Por lo general se caracterizan por una superficie lisa y sólida y se espera que presenten alta resistencia axial.

Las imágenes obtenidas en microscopio electrónico de barrido (SEM) mostradas en la figura 23, ilustran varios tipos de nanofibras de electrospun: (A) Comparación de fibra de carbono comercial (fibras más pequeñas) y nanofibras continuas de electrospun, (B) nanofibras de carbono crecidas en vapor, (C) Nanofibras de carbono uniformes, (D) nanofibras altamente alineadas, (E) Nanofibras alineadas y ortogonales, (F) sección transversal de nanofibra de zirconio nanocristalino (Y. Dzenis, 2014).

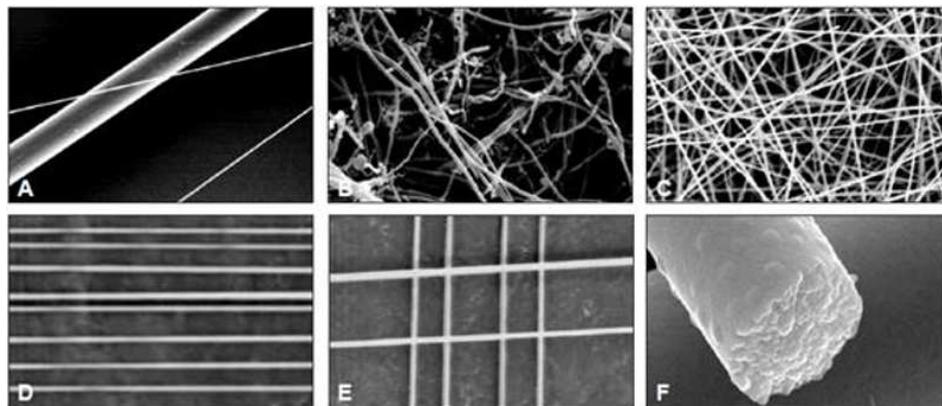


Figura 23. Imágenes SEM de Nanofibras de electrospun

Fuente: Y. Dzenis (2014)

### 2.5.1 Aplicaciones de Nanofibras de Electrospun

Las nanofibras de electrospun se consideran actualmente para una amplia variedad de aplicaciones, tales como:

- Medicina: componentes de órganos artificiales, ingeniería de tejidos como se muestra en la figura 24, material de implantes, administración de fármacos, vendaje de heridas, materiales textiles médicos, entre otros (W. Li, et al., 2002).

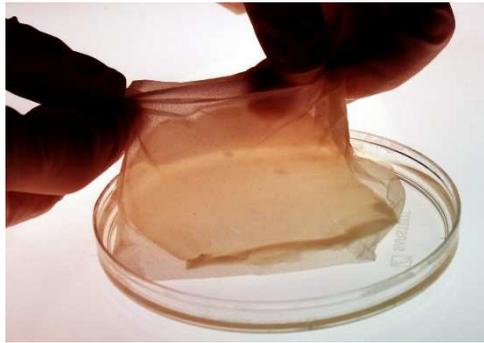


Figura 24. Tratado superficial de tejidos, Bioingeniería para aplicaciones médicas

Fuente: (Textil Research Institute, s.f)

- Materiales de protección: materiales de absorción acústica, ropa protectora de agentes biológicos (H. Schreuder-Gibson, 2002) y de guerra (P. W. Gibson, 1999), aplicaciones de sensores para detección de agentes químicos (X. Y. Wang, 2002).
- Textil: prendas de deporte, calzado deportivo, escalada, ropa impermeable, prendas exteriores, pañales de bebé.
- Filtración (figuras 25 y 26): aire, aceite, filtros de combustible para automoción, filtros para bebidas, farmacia, aplicaciones médicas. (L. Liu, 2012)



Figura 25. Membrana de filtro de agua mediante nanofibras

Fuente: (Hope Project, Engineering News, s.f)

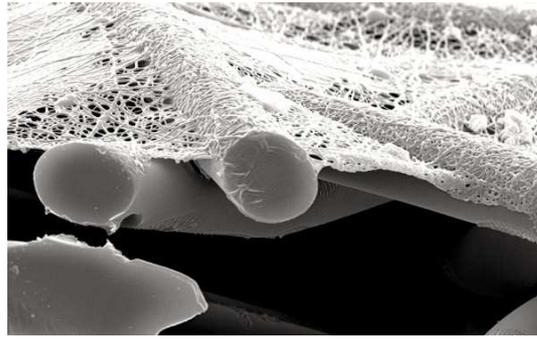


Figura 26. Filtro con capa de nanofibra

Fuente: (Donaldson, sf)

- Generación de energía: disipación electrostática, electromagnética.
- Protección contra interferencias, dispositivo fotovoltaico, fabricación de pequeños dispositivos electrónicos.

Debido a la aplicación de este estudio para filtración de agua, se puede trabajar con algunos materiales poliméricos tales como: Quitosan, PVA (Acetato de polivinilo), PVDF (Polivinilideno), Polisulfona, PAN (Poliacrilonitrilo), entre otros (C. Feng, et al., 2012). Se ha seleccionado PAN porque presenta resultados efectivos al momento de obtener las nanofibras y posteriormente en análisis microbiológicos.

Algunos experimentos han sido realizados mediante la aplicación de la técnica de Electrospun, como el realizado por Cheng Ren, 2013 de la Universidad de Nebraska en el cual utilizaron poliacrilonitrilo (PAN) con un peso molecular de  $M_w$ : 150,000 g/mol., realizando mezclas desde el 6% al 16% de concentración de Poliacrilonitrilo (PAN) en dimetilformamida (DMF), con un tiempo de 12 horas de mezcla, con un nivel de agitación de 5 y calentándose a un nivel de 2,5.

El rango de tensión aplicado fue de 7 kV a 20 kV. La distancia entre el capilar y el colector era de 24 cm. La velocidad de alimentación de la solución se mantuvo constante a 5 ml/h usando una bomba de jeringa, usando una configuración horizontal para el electrospinning como se puede ver en la figura 27.

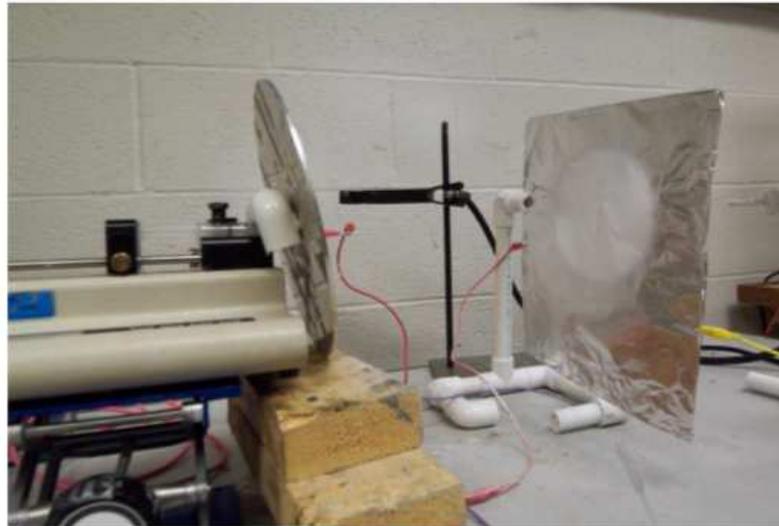


Figura 27. Configuración horizontal de electrospinning

Fuente: (Cheng Ren, 2013)

Los resultados obtenidos de las nanofibras visualizados en SEM se puede observar a continuación en la figura 28.

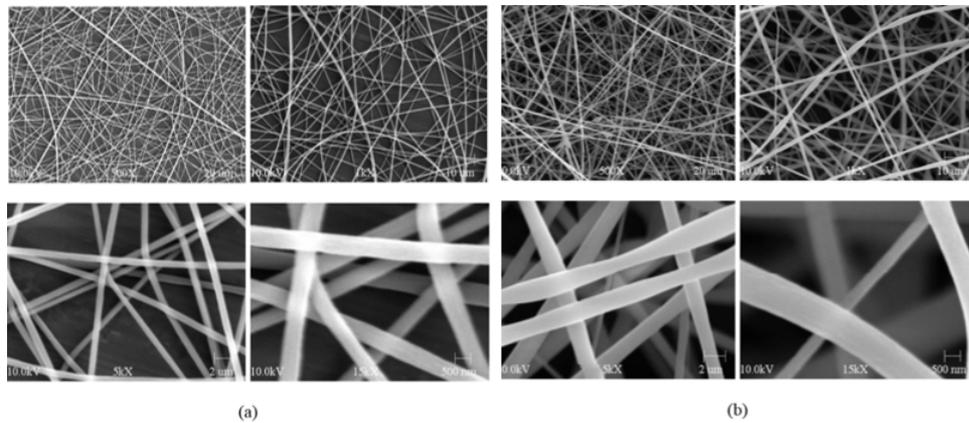


Figura 28. Nanofibras PAN al 10% con distintos voltajes (a) 8kV; (b) 9kV

Fuente: (Cheng Ren, 2013)

En la figura 29 se resumen todos los resultados de los diámetros obtenidos y además la facilidad de recolección de cada muestra, dependiendo del voltaje y contenido porcentual de PAN en DMF.

	7kV	8kV	9kV	10kV	11kV	12kV	13kV	14kV	15kV	16kV	17kV	18kV	19kV	20kV
6%	Difficult to Collect							Beaded Fibers						
8%	Difficult to Collect					Beaded Fibers								
9%	Difficult to Collect				Beaded Fibers									
10%	DC	680	1370	730	590	480	830	Beaded Fibers			Fluffy Fibers			
11%	Difficult to Collect		1840	1060	830	1390	1110	1010	Beaded Fibers		Fluffy Fibers			
12%	DC	2650	1670	1230	Fluffy Fibers									
13%	Difficult to Collect				2450	1320	1360	1610	1510	Fluffy Fibers				
14%	Difficult to Collect			1870	1770	1560	1890	Fluffy Fibers						
15%	Difficult to Collect						Fluffy Fibers							
16%	Difficult to Collect													

Figura 29. Diámetros de las fibras a diferente % concentración y voltaje

Fuente: (Cheng Ren, 2013)

Con una mezcla de PAN al 10% en DMF, los resultados obtenidos de los diámetros de las fibras a distintos voltajes se pueden ver en la figura 30.

	8kV	9kV	10kV	11kV	12kV	13kV
Diameter (nm)	680	1370	730	590	480	830

Figura 30. Diámetros obtenidos de la mezcla de PAN al 10% en DMF

Fuente: (Cheng Ren, 2013)

Otro experimento aplicando la misma técnica fue realizado por Rouhollah Jalili, et al., 2006; en este utilizaron una jeringa de 0,7 mm de diámetro; la velocidad de flujo de la solución de polímero fue constante durante el electrospinning, establecieron una configuración del colector horizontal para preparar nanofibras PAN de Mw: 100,000 g/mol y de 70,000 g/mol al 10-15% en peso en DMF.

Los resultados obtenidos de nanofibras en SEM se muestran en la figura 31.

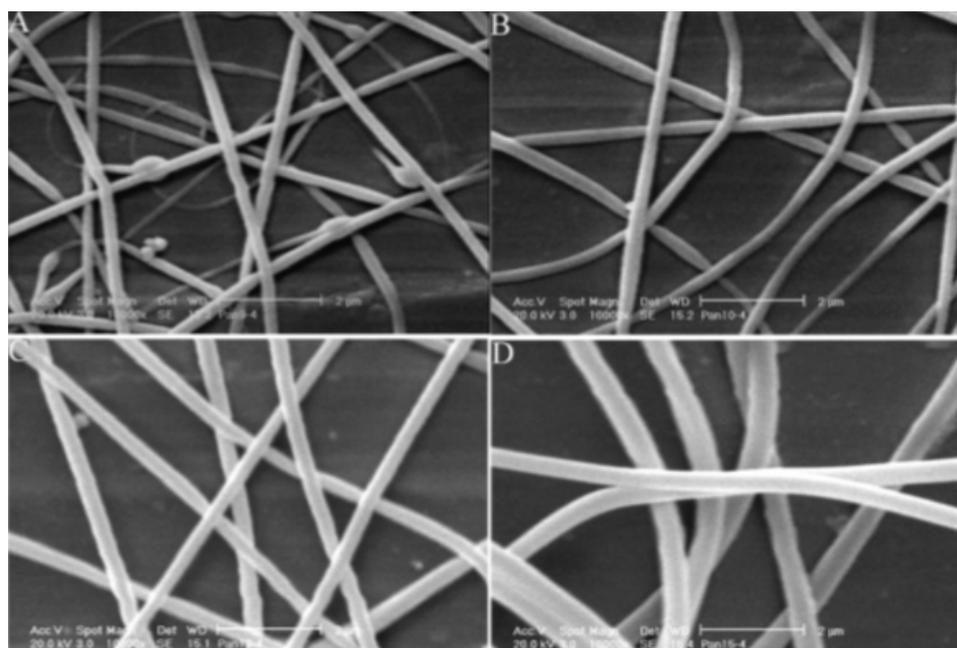


Figura 31. Nanofibras de PAN a diferentes concentraciones: (A) 9 % en peso; (B) 10 % en peso; (C) 12 % en peso; (D) 15 % en peso.

Fuente: (R. Jalili, et al., 2006)

Los resultados de los diámetros según sus concentraciones se detallan en la figura 32, además con sus parámetros utilizados en cada uno de ellos.

Concentration (wt %)	Tip to target distance (cm)	Voltage (kV)	Width of gap (cm)	Fibers diameter (nm)
10	15	9	1	165 ± 25
11	15	9	1.2	205 ± 25
12	20	9.5	1.5	245 ± 20
13	20	10	2.2	255 ± 30
14	20	11	2.5	300 ± 30
15	20	11	3	400 ± 40

Figura 32. Concentración de PAN 10-15 % en peso, con sus resultados correspondientes

Fuente: (R. Jalili, et al., 2006)

El uso de nanopartículas de plata es muy común debido a sus fuertes propiedades antibacterianas, ya que se adhieren a las paredes celulares y perturbar la permeabilidad de la pared celular y la respiración celular, por lo

que a continuación se describen brevemente algunos ensayos realizados mediante la técnica de Electrospun.

Yongzhi Wang, et al., 2005., en su artículo “Nanopartículas de plata dispersas en nanofibras de Poliacrilonitrilo”, utilizaron poliacrilonitrilo  $M_w = 80.000$  g/mol, N, N-dimetilformamida (DMF), nitrato de plata e hidróxido de hidrazinio. El PAN fue disuelto en DMF logrando una solución con concentración de 10% en peso y luego  $AgNO_3$  (proporción molar de repetición de la unidad de PAN y  $AgNO_3$  fue 1: 1) fue añadida a la solución anterior la cual se agitó durante 24 horas.

Utilizando electrospinning, se cargó en un capilar de vidrio de 1 mm de diámetro a 15 cm de distancia del colector para recoger la película nanofibrosa de  $AgNO_3$  / PAN bajo una tensión de 15,0 kV. (Wang, Y. et al., 2005).

Los resultados obtenidos se visualizan en la figura 33 donde se puede ver claramente a las nanopartículas de Ag con un diámetro medio de 10 nm dispersas homogéneamente en una película nanofibrosa de PAN.

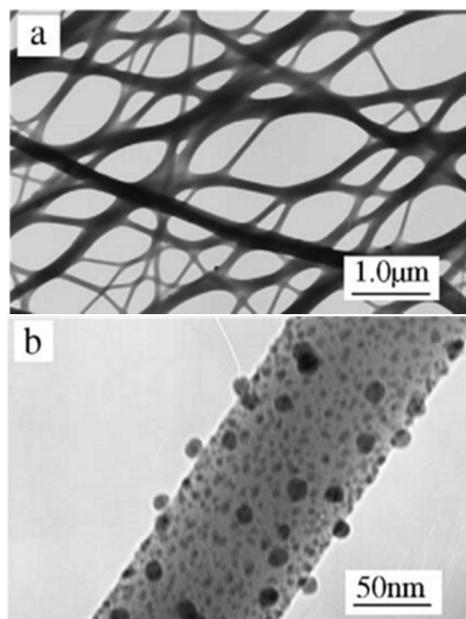


Figura 33. Imagen obtenida por TEM (a) Nanofibras compuestas de Ag/ PAN b) nanopartículas de plata impregnada en las fibras de PAN.

Fuente: (Wang, Y. et al., 2005)

Otro de los artículos en los que se menciona el uso de nanopartículas de plata es el de Yongzheng Shi, et al., (2015). En este experimento utilizaron Poliacrilonitrilo de  $\overline{M}_w$ : 100000, 93% en peso, N, N-dimetilformamida (DMF), nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), hidróxido de amonio (25% en peso - 28% en peso) y formaldehído (37% en peso - 40% en peso). Primeramente, el PAN se disolvió en DMF a diferentes concentraciones (7%, 10%, 14%, 17%, 22%) y se agitó a temperatura ambiente durante 12 h para obtener una solución homogénea transparente.

El proceso de electrospinning se realizó a temperatura ambiente, el caudal se mantuvo a 0,02 mm/s. El voltaje utilizado para electrospinning fue de 16 kV y se usó una lámina de aluminio como colector. (Shi, Y. et al., 2015). Los resultados obtenidos de las nanofibras en SEM, se muestran la figura 34.

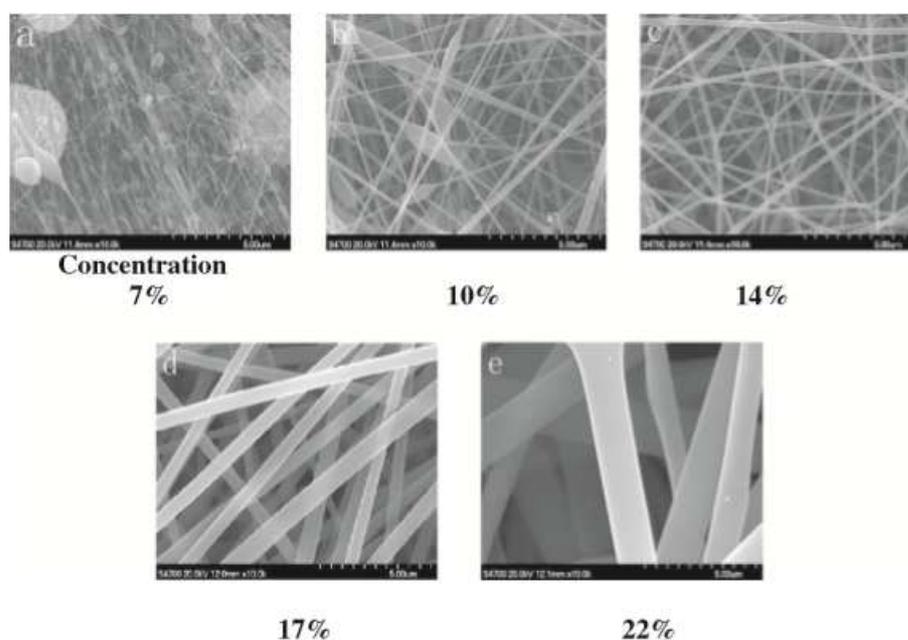


Figura 34. Imágenes SEM de nanofibras de PAN bajo diferentes concentraciones.

Fuente: (Shi, Y. et al., 2015)

Para obtener nanofibras de PAN con nanopartículas de plata dispersas, realizaron una solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  al 2% y 5% en peso y posteriormente las membranas con nanofibras de PAN fueron sumergidas en

la solución acuosa durante 18 horas y 24 horas respectivamente; los resultados se pueden evidenciar en la figura 35.

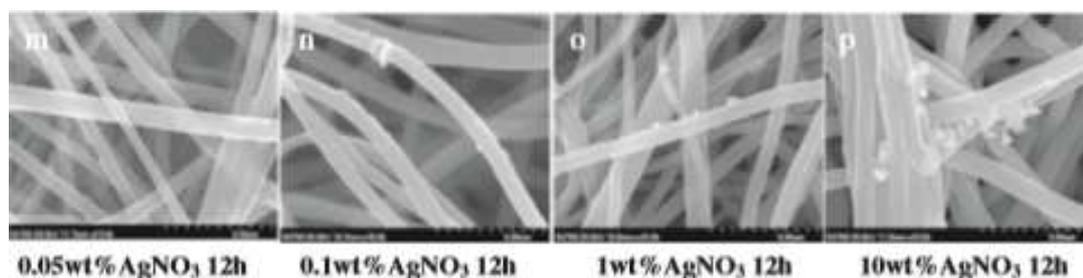
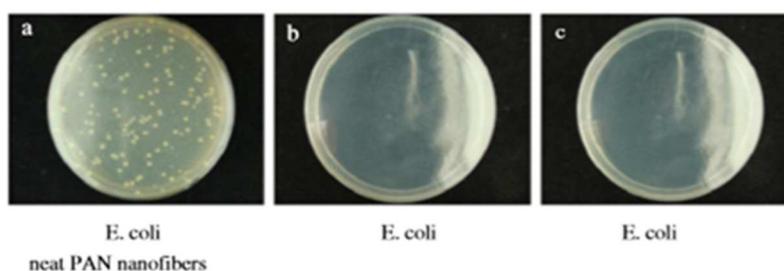


Figura 35. Imágenes SEM de nanofibras de PAN en solución de  $\text{AgNO}_3$ , a diferentes concentraciones.

Fuente: (Shi, Y. et al., 2015)

Las nanofibras obtenidas fueron sometidas a pruebas antibacteriales tal como se muestra en la figura 36, donde las nanofibras de PAN cargadas con nanopartículas de plata se ensayaron en microorganismos *E. coli* (gramnegativos), *S. aureus* (grampositivos) y *M. albicans* (hongos). A modo de comparación, los resultados para las nanofibras PAN netas se muestran también en esta figura.

Como se puede observar, las nanofibras PAN planas no mostraron actividad antibacteriana significativa. Por el contrario, las nanofibras PAN cargadas con nanopartículas de plata mostraron una inhibición completa, indicando que las membranas nanofibras estaban dotadas de excelentes propiedades antibacterianas debido a la introducción de nanopartículas de plata. (Shi, Y. et al., 2015).



CONTINÚA 

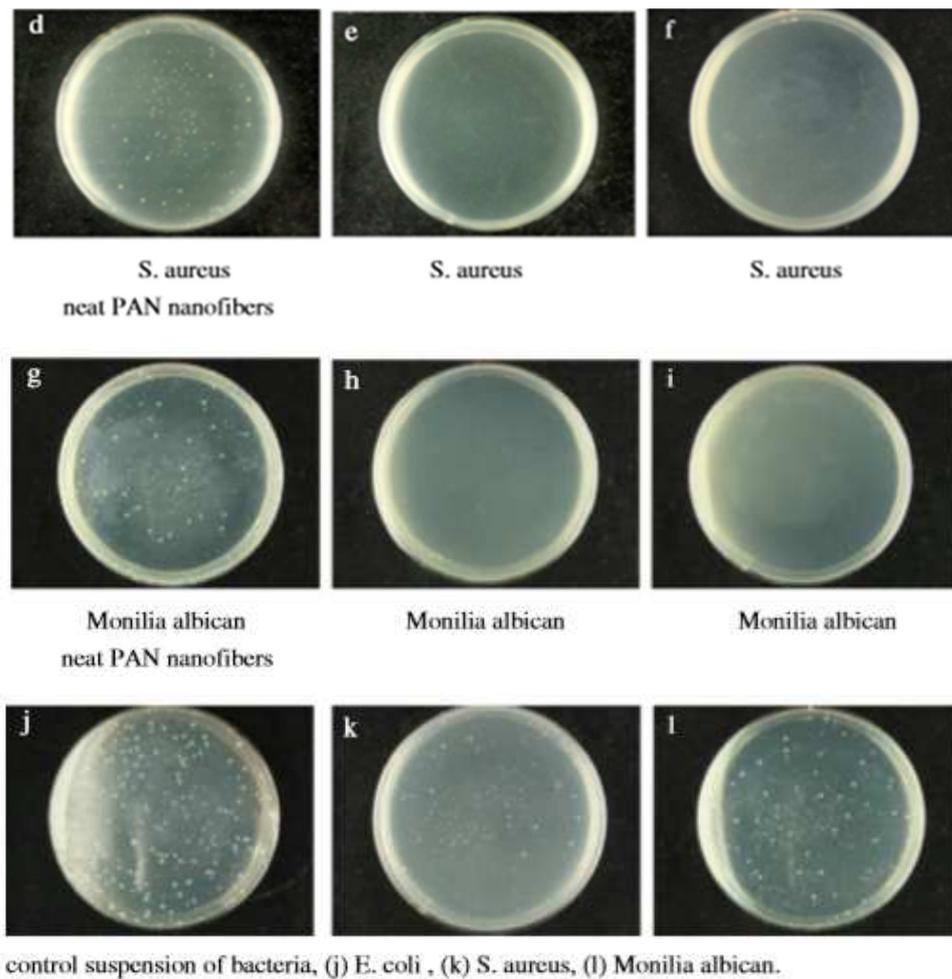


Figura 36. Placas de prueba antibacterianas de *E. coli* (b, c), *S. aureus* (e, f) y *M. albicans* (h, i) después del tratamiento con membranas nanofibras de PAN cargadas con nanopartículas de plata; *E. coli* (a), *S. aureus* (d) y *M. albicans* (g) después del tratamiento

Fuente: (Shi, Y. et al., 2015)

## 2.6 Propiedades de los materiales

### 2.6.1 Poliacrilonitrilo (PAN)

Formula empírica:  $(C_3H_3N)_n$

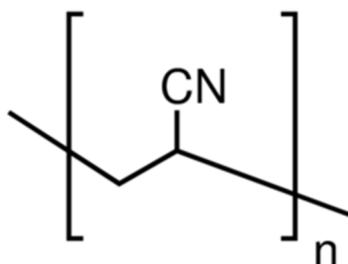


Figura 37. Estructura química de la unidad de repetición de Poliacrilonitrilo (PAN).

Fuente: Sigma Aldrich, 2008

Peso molecular promedio: 150,000 g/mol

Densidad: 1,18 g/cm<sup>3</sup>

Temperatura de fusión: 322 °C

El Poliacrilonitrilo, también conocido como Creslan® 61, es un polímero de resina, sintético y orgánico. Aunque es termoplástico, no se derrite en condiciones normales y se degrada antes de la fusión; además, se funde por encima de 300 ° C si las velocidades de calentamiento son de 50 grados por minuto o más (AK Gupta, 1998). Es un polímero versátil que se utiliza para producir gran variedad de productos incluyendo membranas de ultra filtración, fibras huecas para la ósmosis inversa, fibras para textiles, fibras de PAN oxidadas, entre otros.

Solubilidad: Es soluble en los siguientes disolventes: Dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), ac. Sulfúrico concentrado; e insoluble en alcoholes, dietiléter, agua, hidrocarburos (Anónimo, 1998).

### 2.6.2 Dimetilformamida (DMF)

Fórmula química:  $C_3H_7NO$

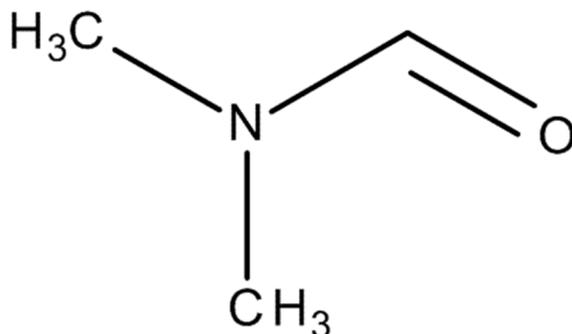


Figura 38. Estructura química del Dimetilformamida (DMF)

Fuente: merckmillipore.com, 2016

Peso molecular: 73,09 g/mol

Punto de ebullición: 153°C

Punto de fusión: -60.5°C

Densidad:  $0.94 \frac{g}{cm^3}$

Viscosidad dinámica: 0.86 mPa.s

Dimetilforamida es un compuesto orgánico incoloro e inodoro si se encuentra en estado puro, mientras que si está degradada presenta un cierto olor desagradable debido a la impureza de la dimetilamina.

Solubilidad: Este líquido es soluble en agua y en la mayoría de componentes orgánicos.

Usos: es utilizado especialmente como disolvente de síntesis, en la fabricación de resinas y polímeros (poliacrilonitrilos y poliuretanos), y como disolvente de refuerzo en varias aplicaciones como recubrimientos protectores, adhesivos y tintas de impresión (DLEP, 2011).

Toxicidad: se absorbe fácilmente por vía oral, dérmica e inhalatoria (OMS, 2001) pero la toxicidad aguda del DMF es baja en varias especies y el principal daño encontrado según algunos estudios es hepático (DLEP, 2011).

## **CAPÍTULO III**

### **DISEÑO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Metodología de trabajo**

Una vez que se han investigado los resultados obtenidos en estudios previos mencionados en el capítulo II, la metodología que emplearemos para llevar a cabo este proyecto se basa fundamentalmente en el manejo de las diferentes variables que se tienen en el proceso, misma que nos va a permitir un buen manejo en la recolección de datos y una buena interpretación de los mismo.

Recurriremos a la investigación de campo con un análisis y síntesis previos basados en la investigación teórica, detallando los siguientes pasos:

- Determinar los equipos e instrumentos necesarios para obtener la solución
- Definir los parámetros y tipos ensayos que se van a realizar para caracterizar la solución polimérica.
- Realizar los ensayos en reiteradas ocasiones hasta obtener una repetitividad de resultados.
- Validación de los resultados obtenidos con la teoría.

#### **3.2 Equipos e instrumentos**

Para realizar experimentalmente este proyecto, se utilizó la máquina de electrospinning del laboratorio de Reología del DECEM que consta básicamente de una bomba de jeringa (1), una fuente de alto voltaje (2), tubos capilares (3), un colector metálico (4), entre otros elementos como se muestra en la figura y los cuales serán descritos a continuación.

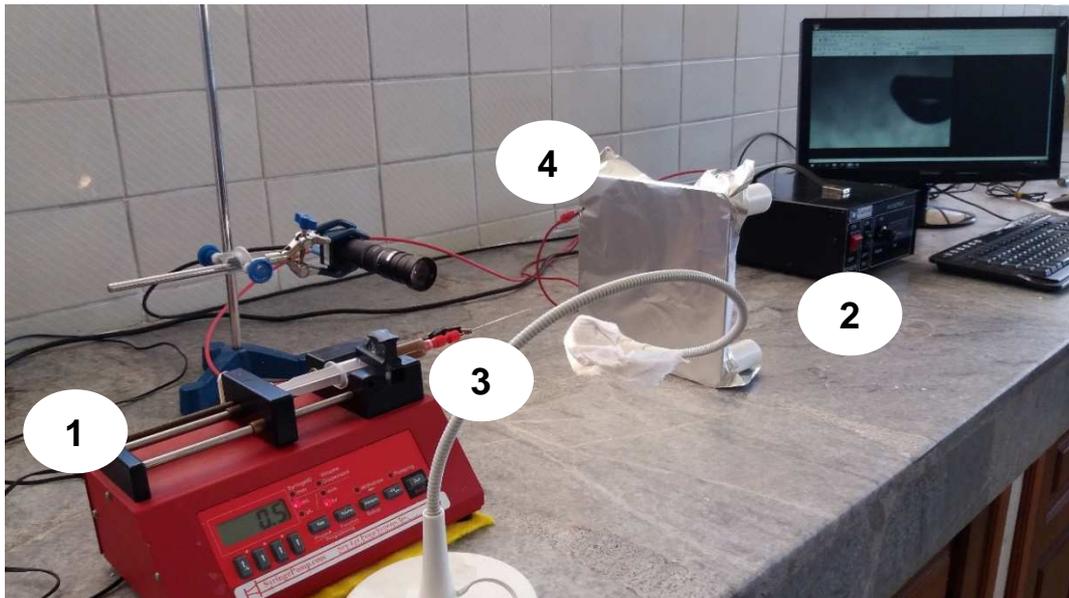


Figura 39. Esquema de la máquina electrospinning del laboratorio de Reología – DECEM

### 3.2.1 Bomba programable de alta presión

El modelo NE-1000 es una bomba de una sola jeringa de uso general para infusión y extracción (figura 40) que es controlada desde un sistema basado en un microcontrolador que acciona un motor paso a paso, permitiendo una amplia gama de tasas de bombeo configuradas para el diámetro interior de la jeringa cargada. La jeringa es accionada desde un tornillo de accionamiento y el mecanismo que utiliza es de tuerca motriz.



Figura 40. Bomba programable de alta presión

Fuente: (syringepump.com, s.f)

### 3.2.2 Fuente de Tensión

Esta fuente de tensión marca Genvolt, modelo 73030 Range, tiene una lectura de voltaje digital LED, rango de voltaje ajustable, salida altamente estable y poca ondulación con una apreciación de una centésima. Presenta una polaridad positiva y negativa que nos permite aplicar el voltaje deseado para crear un campo eléctrico esencial entre el tubo capilar y el colector. En el proceso de Electrospun se utilizan valores de voltaje sumamente altos y este equipo llega fácilmente a los 30 kV, valor que puede observar en el panel digital que posee en la parte frontal tal como se muestra en la figura 41.



Figura 41. Fuente de Alta Tension Genvolt

Fuente: (Genvolt, s.f.)

### 3.2.3 Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (figura 42) permite observar con exactitud la forma y tamaño de las fibras que se obtendidas en el proceso debido a que presentan un tamaño microscópico que no puede ser observado a simple vista. Este microscopio permite a analizar con claridad la morfología de las fibras mediante el uso de las técnicas SEM y STEM (ofrece una mejora de la resolución espacial).

El principio de funcionamiento del microscopio consiste en barrer un haz de electrones para producir imágenes de alta resolución sobre el área de la

muestra que se está analizando (Universidad Politécnica de Valencia, s.f.) y en ese mismo instante se pueden realizar las mediciones de tamaño y forma de las fibras en cuestión.

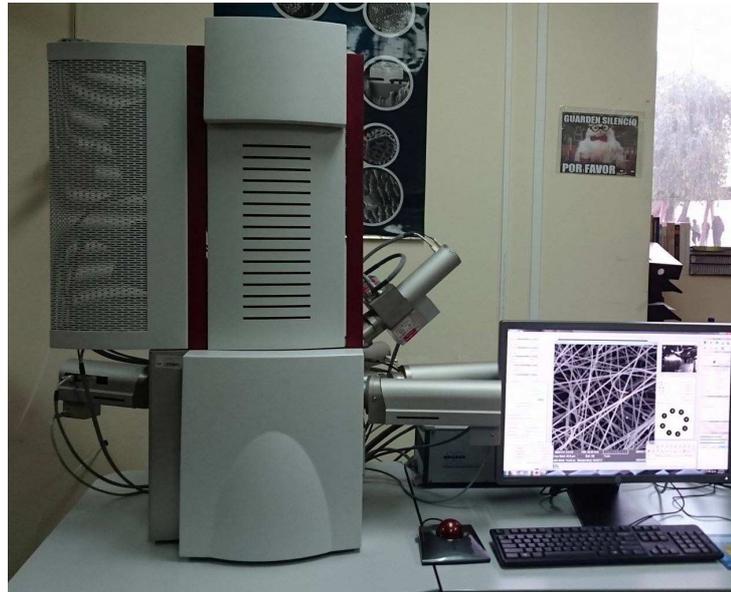


Figura 42. Microscopio Electrónico de Barrido

Fuente: (Laboratorio de Microscopia CENCINAT - ESPE, s.f.)

### 3.2.4 Balanza

Se debe tener una medida exacta en peso de PAN Y DMF según las diferentes concentraciones de solución que se van a realizar. Para su medición utilizamos una balanza ACCULAB modelo vicon VIC 612 con una apreciación de una centésima de gramo la cual se muestra en la figura 43.



Figura 43. Balanza ACCULAB vicon VIC612

Fuente: (Laboratorio de Microscopia CENCINAT, s.f.)

### 3.2.5 Agitador Magnético

Para la obtención de una mezcla homogénea entre PAN y DMF se debe estimar con exactitud el tiempo y la velocidad de mezclado, es por esto que se utilizará un agitador magnético de marca Fisher Scientific (figura 44) que consiste en una placa metálica sobre la cual se coloca el recipiente con la mezcla que será agitada con una cápsula o agitador (figura 45) a una cierta velocidad controlada que se mide en RPM.



Figura 44. Agitador Magnético Fisher Scientific

Fuente: (Laboratorio de Microscopia CENCINAT, s.f.)



Figura 45. Agitadores

### 3.2.6 Jeringas y Capilares

Para la realización del electrospun se utilizaron jeringas NIPRO (figura 46) con una capacidad en volumen de 10 mL y diámetro interior de 15 mm. Este tipo de material fue escogido debido a la facilidad de manejo y disponibilidad en el mercado, además del amplio rango de caudales según el catálogo Just Infusion que va desde desde 4.748 uL/hr hasta 255.6 mL/hr. El capilar utilizado es de acero inoxidable con un diámetro interior de 0,4 mm.



Figura 46. Jeringa NIPRO 10 ml y capilar

Fuente: (Laboratorio de reología, s.f.)

### 3.2.7 Termohigrómetro

La humedad y temperatura son parámetros importantes en el fenómeno de Electrospun y necesitan ser medidos para observar las condiciones ambientales en las que se desarrolla diariamente el experimento. Por esta razón se utilizó un Termohigrómetro Weiss Instruments que permite realizar

mediciones de temperatura ambiente con una apreciación de una décima de grado tanto en grados Celsius como Fahrenheit y de humedad relativa con una resolución de  $\pm 0.1\%$  el cual se muestra en la figura 47.



Figura 47. Termohigrómetro Weiss Instruments

Fuente: (Laboratorio de Conservación de la Energía, s.f)

### 3.2.8 Difractómetro de rayos x

Difractómetro de rayos x multifunción de la marca PANalytical permite analizar muestras en polvo, películas delgadas, nanomateriales y objetos sólidos como el que se muestra en la figura 48.



Figura 48. Difractómetro de rayos X, PANalytical

Fuente: (CENCINAT – ESPE, s.f)

### 3.2.9 Reómetro

El reómetro TA HR-2 (figura 49) permite hacer un análisis de la variación de la viscosidad de las diferentes muestras de PAN y Ag NPs en DMF estudiadas en este proyecto; es necesario mencionar que el equipo tiene incorporado un sistema de control de temperatura que permite mantener a temperatura ambiente las muestras de 2 ml utilizadas en cada análisis.



Figura 49. Reómetro TA-HR 2

Fuente: (Laboratorio de Reología – DECEM, s.f)

### 3.3 Obtención de la solución

Para la preparación de cada solución se utilizaron los siguientes materiales: Poliacrilonitrilo (PAN), con un peso molecular medio (Mw) de 150.000 fue adquirido en DFL Minmet Refractories Corp - China; N, N-dimetilformamida (DMF) adquirido en Flisher Chemical - Colombia; y Polvo de Nanopartículas de Plata al 99,99% de Ag adquiridas en Yurui Chemical Co., LTD – Shangai.

Primero se realizaron varias soluciones, mezclando PAN y DMF variando la concentración de PAN, para poder evidenciar que mezcla era la idónea para la obtención de nanofibras. Se estableció un intervalo en la concentración de PAN desde 8 % hasta 14 % en DMF en base a la revisión bibliográfica

realizada en el capítulo II que establece que en este rango se generan nanofibras de PAN.

Los siguientes pasos se deben realizar con el equipamiento de seguridad adecuado en una campana extractora de gases; primero se pesa la concentración de PAN y se coloca en un vaso de precipitación, luego se pesa la cantidad deseada de DMF y se coloca en otro de vaso de precipitación, después se coloca en el vaso del PAN todo el DMF ya pesado. Entonces se coloca un agitador magnético en la mezcla, finalmente se lleva el vaso de precipitación al equipo de agitación magnética, a una velocidad de 125 rpm con o sin temperatura y se deja que se mezcle por unas 24 horas. Llegando a obtener diferentes tonalidades según el porcentaje de concentración de PAN en las soluciones.

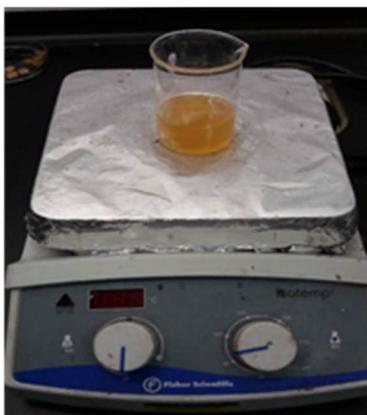


Figura 50. Mezcla de PAN 12% (3.6g) en 50g de DMF

En la solución de 10% de PAN (3 g) en peso de DMF (30 g) se añadió respectivamente polvo de partículas de plata (Ag NPs) al 6%, 8%, 10%, 12% respectivamente. Para obtener una solución homogénea, primero PAN y DMF fueron agitados por 24 horas y después las nanopartículas de plata fueron añadidas a cada solución y posteriormente agitadas por otras 24 horas.



Figura 51. Solución de PAN y Ag NPs al 10% en peso de DMF

### 3.4 Determinación de parámetros

#### 3.4.1 Posición

Para la obtención de la membrana de nanofibras de Poliacrilonitrilo (PAN) se utilizó una posición horizontal del capilar, la cual se muestra en la figura 52, debido a la existencia de goteo previo a la estabilización del chorro o jet en la posición vertical que impedía la obtención de fibras uniformes.

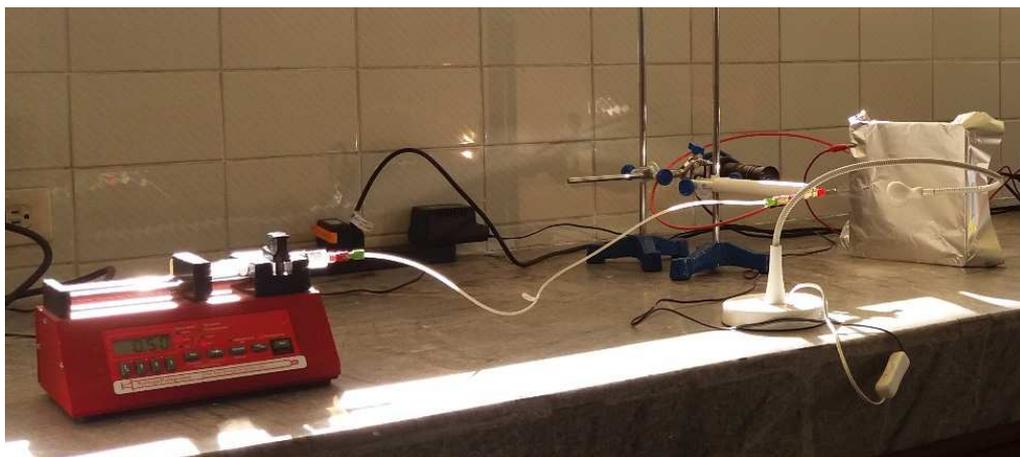


Figura 52. Posición horizontal del capilar

### 3.4.2 Distancia al colector

Es muy importante tomar en cuenta la distancia que existe entre el capilar y el colector, para esto realizamos pruebas piloto de la recolección de las fibras y se determinó la distancia óptima entre 15 y 20 cm de acuerdo a la concentración de PAN en DMF, condiciones climáticas, caudal y voltaje aplicados a cada ensayo.

### 3.4.3 Concentración

Para determinar la concentración de PAN en DMF más apta para la obtención de nanofibras uniformes y establecer repetitividad en las mismas, se realizaron varias pruebas con PAN al 8%, 10%, 12% Y 14% en peso de DMF; estas cantidades se obtuvieron del estudio previo realizado en diferentes artículos científicos publicados acerca del tema. Las propiedades de la solución cambian de acuerdo a las condiciones climáticas y afectan en el comportamiento de la formación del jet y de la homogeneidad de las fibras.

Algunas soluciones fueron realizadas con temperatura representada con la letra "C" a 30° C y las representadas con la letra "F" se realizaron a temperatura ambiente.

En la siguiente tabla se muestran las diferentes soluciones realizadas con las concentraciones mencionadas anteriormente.

**Tabla 4**

*Concentración de PAN en peso de DMF*

Fecha	Ensayo	Tipo	PAN %	Altura del capilar (cm)	Distancia al colector (mm)
15/03/2017	1	F	12	11	18
	2	F	12	11	20

CONTINÚA 

	3	F	12	11	18
	4	F	12	11	14
16/03/2017	1	C	12	11	14
	2	C	12	11	15
	3	C	12	11	15
	4	C	12	12	15
	5	C	12	12	16
	6	C	12	12	16
	7	C	12	12	16
17/03/2017	1	F	12	12	15
	2	F	12	12	15
	3	F	12	12	16
	4	F	12	12	15
	5	F	12	12	18
	6	F	12	12	18
12/04/2017	1	F	8	12	18
19/04/2017	1	F	10	12	16
	2	F	14	12	15
26/04/2017	1	F	12	12	15
05/05/2017	1	F	10	12	15
10/05/2017	1	F	10	12	15

Se seleccionó la solución de PAN al 10% en peso de DMF, debido a que representa la mejor recolección de fibras con una formación continua y estable del jet. En esta solución se probaron distintas concentraciones de nanopartículas de plata desde el 6% hasta 12% en base a los artículos mencionados en el capítulo II como se muestra en la siguiente tabla.

**Tabla 5**

*Concentración de Nanopartículas de Ag en peso de DMF*

Fecha	Ensayo	Tipo	PAN %	Nano. Ag %	Altura (cm)	Distancia (mm)	Posición
02/08/2017	1	F	10	6	12	15	H
03/08/2017	2	F	10	8	12	15	H
25/07/2017	3	F	10	10	12	15	H
04/08/2017	4	F	10	12	12	15	H

### 3.4.4 Caudal

Al principio de la experimentación se realizan diferentes pruebas con caudales que van desde 0,5 ml/h hasta los 4,5 ml/h (figura 53), esto debido a las diferentes concentraciones de PAN que se aplicaron para obtener la membrana más apta para la aplicación.



Figura 53. Solución de PAN 12% en DMF a 3,5 ml/h

En base a la investigación previa realizada y a la experimentación en el laboratorio, se estableció un caudal de 0,5 ml/h que permite la llegada de las

nanofibras al colector de una forma uniforme y continua (figuras 54 y 55), evitando grandes cantidades de goteo o de acumulación excesiva de la solución en la formación del cono.

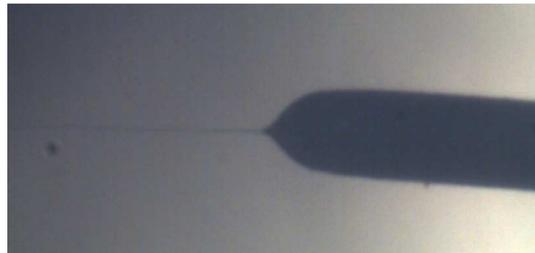


Figura 54. Solución de PAN 10% en DMF a 0,5 ml/h

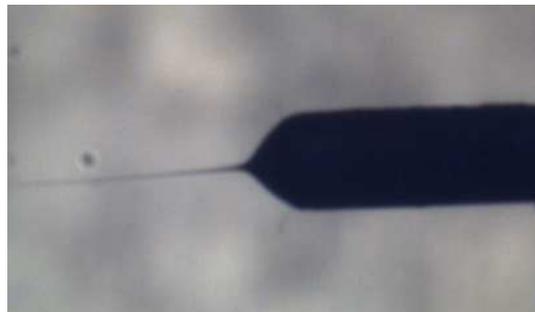


Figura 55. Solución de PAN/Ag 10% en DMF a 0.5 ml/h

### 3.4.5 Voltaje

La influencia del voltaje en la formación de las nanofibras es un parámetro crítico al momento de realizar los ensayos, éste afecta directamente en la formación del chorro o jet y el en diámetro de las nanofibras; por esta razón se aplicaron diferentes valores de voltaje (kV) para cada solución con diferente concentración.

Es necesario explicar que se evidencian tres etapas en la estabilización del chorro al aplicar el voltaje: la primera etapa es cuando los valores de la fuente son muy bajos (en el rango de 0 – 5 kV) y el jet no presenta una forma continua, la segunda etapa se presenta cuando el chorro empieza a salir del capilar de una forma intermitente y varía según la concentración del PAN;

finalmente la última etapa es cuando se logra estabilizar el jet y no se realizan alteraciones en el valor del voltaje aplicado.

En la siguiente tabla se muestran los voltajes aplicados según la concentración de PAN en DMF.

**Tabla 6**

*Voltajes aplicados según la concentración del PAN en DMF*

Fecha	PAN %	Distancia (mm)	Caudal (ml/h)	Voltaje + (kV)	HR %	Temp (°C)	Posición
15/03/2017	12	18	0,5	10	56,2	20	V
	12	24	0,5	14,9	54,6	19,9	H
	12	13	0,5	10,1	54,1	19,9	H
	12	14	0,5	10,2	53,5	20,1	H
16/03/2017	12	14	0,5	9,7	56,9	19,9	H
	12	15	0,9	12,5	56,8	20	H
	12	15	1,5	13,3	56,8	20,2	H
	12	15	2,5	14,8	58,6	20,1	H
	12	20	3,5	17,1	57,3	20,1	H
	12	16	4,5	15,5	56,9	20,1	H
	12	16	2	13,7	50,9	21,7	H
17/03/2017	12	15	0,9	12,1	52,1	21,5	H
	12	15	1,5	13,8	52,7	20,8	H
	12	16	2	14,4	55,6	20,2	H
	12	15	2,5	14,5	52,6	20,9	H
	12	20	3,5	16,5	54,4	20,4	H
	12	18	4,5	18,3	55,2	20,3	H
12/04/2017	8	18	0,5	11,5	52	22	H
19/04/2017	10	16	0,5	8,4	52,1	22,4	H
	14	14	0,5	8,2	50,4	22,8	H

CONTINÚA 

26/04/2017	12	15	0,5	8,5	51,2	20,7	H
05/05/2017	10	15	0,5	8,5	51,2	20,7	H
10/05/2017	10	15	0,5	8,5	51,2	20,7	H

En la siguiente tabla se muestran los voltajes aplicados según la concentración de PAN/Ag en DMF.

**Tabla 7**

*Voltajes aplicados según la concentración de nanopartículas de Ag en PAN/DMF*

Fecha	PAN %	Nano. Ag %	Dist. (cm)	Caudal (ml/h)	Voltaje + (kV)	HR %	Tem p. (°C)	Posic.
02/08/2017	10	6	15	0,5	8,2 - 9,3	29,4	21,1	H
03/08/2017	10	8	15	0,5	7,4 - 8,2	31,3	22,4	H
25/07/2017	10	10	15	0,5	9,2 - 9,8	28,5	24,8	H
04/08/2017	10	12	15	0,5	9,3 - 10,2	34,6	22,4	H

Para el análisis de los resultados obtenidos se utiliza la técnica SEM y STEM para visualizar la morfología y tamaño de las fibras y además observar la dispersión de nanopartículas de plata en las mismas; otra técnica utilizada es la difracción de rayos x (XRD) para verificar la presencia de nanopartículas y su estructura cristalina. Adicional a esto, se hará un análisis bacteriológico y de coliformes para determinar el comportamiento de las membranas de nanofibras de PAN y PAN/Ag NPs ante la presencia de bacterias y como estas pueden eliminar o retener las bacterias según sea el caso.

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 4.1 Efectos de los parámetros de Electrospun.

Las nanofibras de PAN/DMF y PAN-Ag/DMF se observaron mediante microscopia electrónica de barrido. Los diámetros de estas nanofibras se midieron cuantitativamente con una magnificación de 10.0 kx en el laboratorio CENCINAT – ESPE, mostrados a continuación en la figura 56.

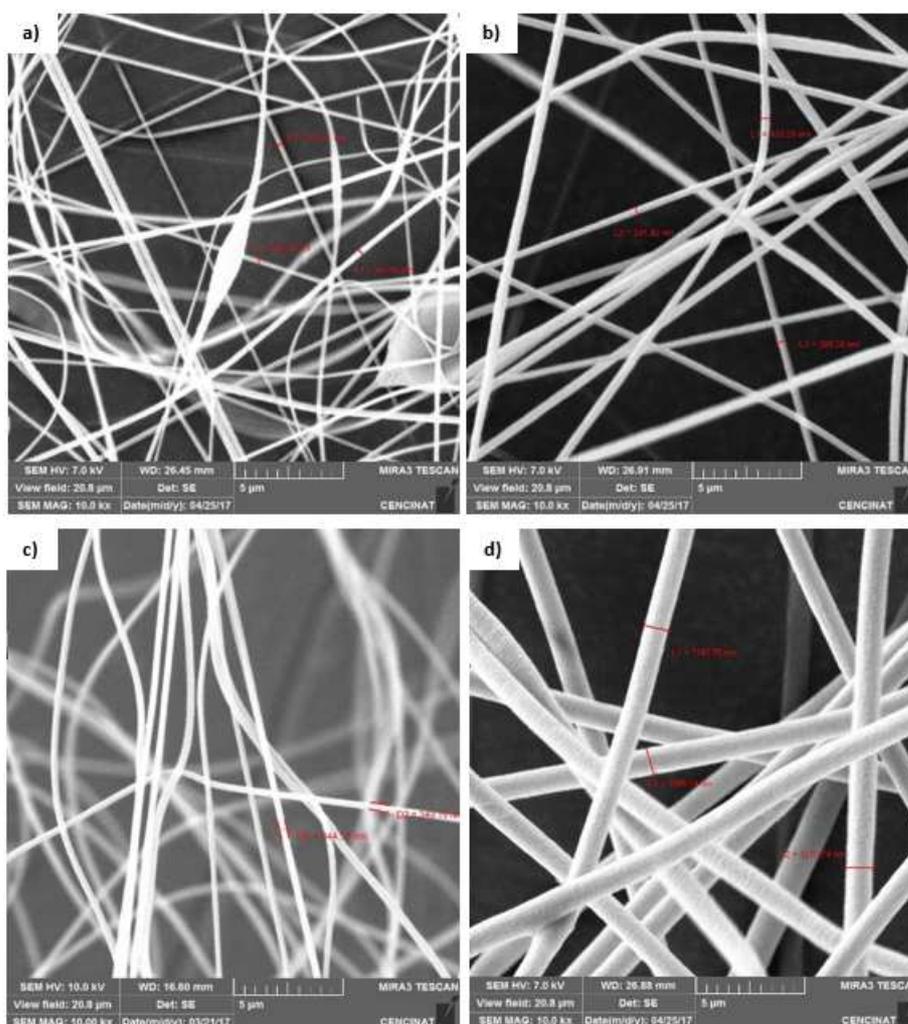


Figura 56. Imágenes obtenidas en SEM de PAN a diferentes concentraciones en peso de DMF. a) 8%, b) 10%, c) 12% d) 14%

Se puede observar claramente la presencia de beads en las fibras de PAN al 8% en peso de DMF, mientras que al 10%, 12% y 14% se obtuvieron fibras con una mejor estructura y diferentes diámetros a distintos valores de voltaje los cuales se explican a continuación.

#### 4.1.1 Caudal y voltaje en diámetros de fibras.

En la tabla 8 se muestran los valores de los diámetros de las fibras obtenidas al 12% de PAN en DMF variando el caudal y el voltaje aplicados, al igual que la distancia entre el capilar y el colector. Los valores de los diámetros representan la media de todas las mediciones realizadas en la membrana, por lo cual se ha calculado la desviación estándar de los mismos.

**Tabla 8**

*Diámetro de nanofibras de PAN en función del caudal y voltaje aplicados.*

<b>% PAN</b>	<b>Diámetro (nm)</b>	<b>Desv. Estandar</b>	<b>Caudal (ml/h)</b>	<b>Voltaje (kV)</b>	<b>Distancia (cm)</b>
12%	321,288	41,536	0,5	10,2	14
12%	344,74	39,350	0,9	12,1	15
12%	438,309	44,425	1,5	13,8	15
12%	462,827	70,784	2	14,4	16
12%	467,496	76,085	2,5	14,5	15
12%	531,793	159,013	3,5	16,5	20
12%	533,07	105,047	4,5	18,3	18

En las figuras 57 y 58 se muestra el tamaño de las nanofibras según el caudal y voltaje aplicados.

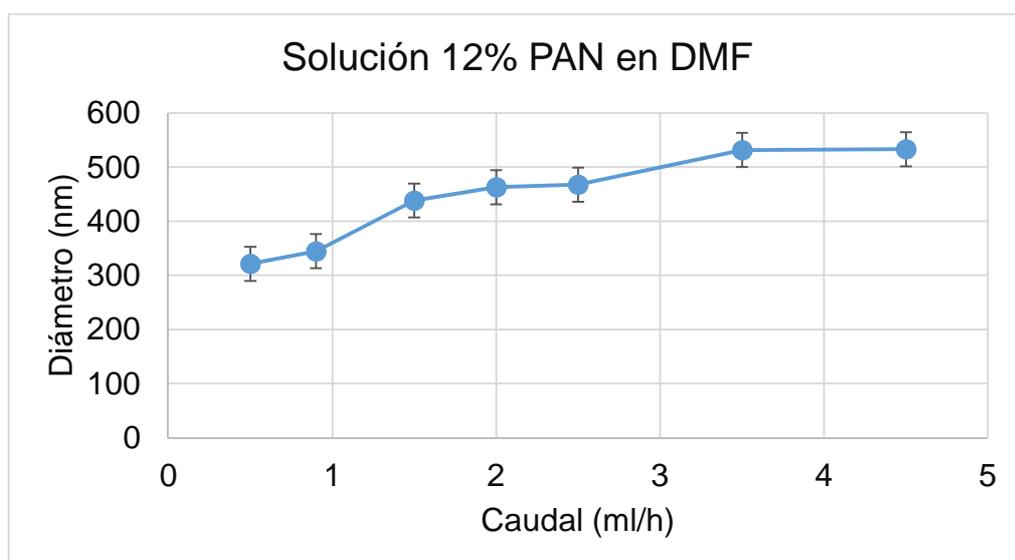


Figura 57. Diámetro de nanofibras de 12% PAN en DMF en función del caudal aplicado

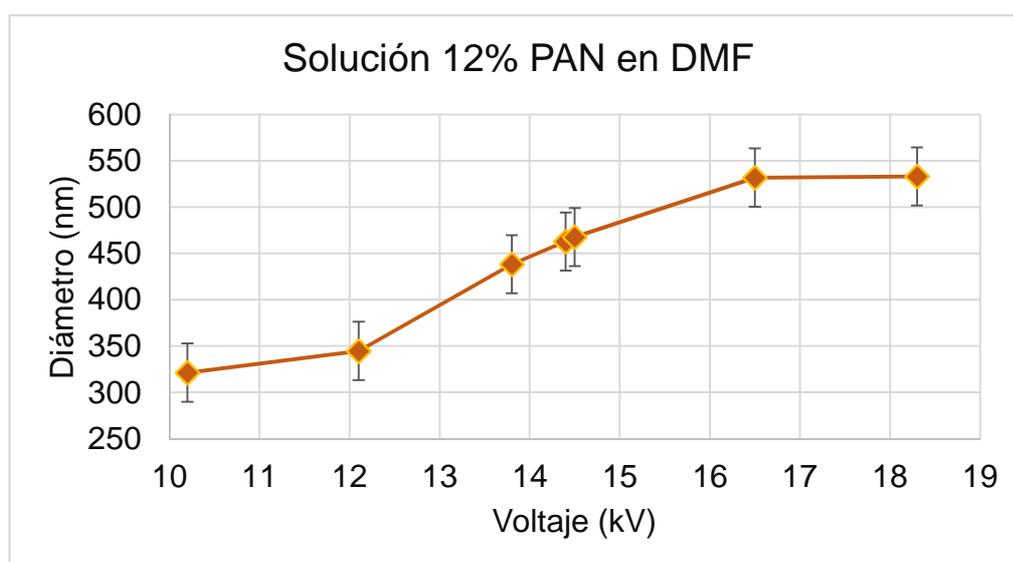


Figura 58. Diámetro de nanofibras de 12% de PAN en DMF en función del voltaje aplicado

En ambos gráficos se evidencia una tendencia ascendente según el caudal y voltaje aplicados respectivamente, lo que quiere decir que son directamente proporcionales y se puede obtener fibras con mayor diámetro por lo que se determina utilizar un caudal de 0,5 ml/h con lo que se obtiene los menores

diámetros aplicando el menor voltaje para esta primera prueba con una concentración al 12% de PAN en DMF.

#### 4.1.2 Diámetro – Concentración de PAN en DMF

La tabla 9 especifica los resultados de los diámetros obtenidos según la concentración de PAN en peso de DMF; debido a las diferentes mediciones realizadas en distintas zonas de la membrana de nanofibras se calculó una media de todos los valores y se han escogido de acuerdo a la menor desviación estándar calculada con los mismos.

**Tabla 9**

*Diámetros de Nanofibras de PAN en función de su concentración en peso de DMF.*

<b>% PAN en DMF</b>	<b>DIÁMETRO (nm)</b>	<b>DESV. ESTÁN.</b>	<b>CAUDAL (ml/h)</b>	<b>VOLTAJE (kV)</b>	<b>DISTANCIA AL COLECTOR (cm)</b>
8%	306,347	34,349	0,5	9,2	18
10%	431,862	58,732	0,5	8,4	15
12%	321,288	41,536	0,5	10,2	15
14%	1269,47	115,441	0,5	8,2	14

La figuras 59 y 60 muestran la dispersión de diámetro y voltaje según diferentes concentraciones (8%, 10%, 12%, 14%) de PAN en DMF.

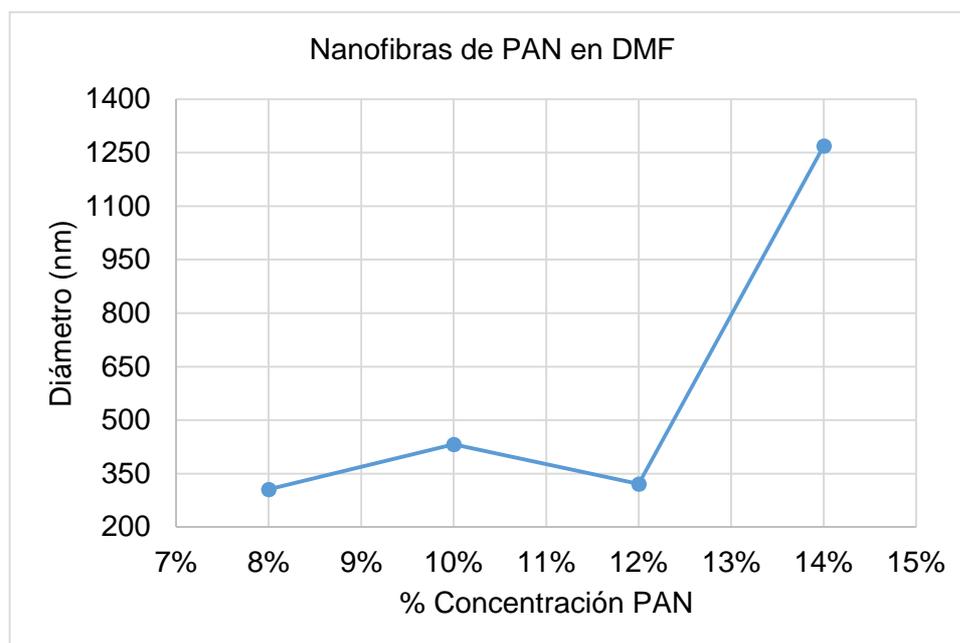


Figura 59. Diámetro vs Diferente concentración de PAN en DMF a 0,5 ml/h

De los datos anteriores se determina que al 8% de PAN en DFM con un voltaje de 9,2 kV se obtienen diámetros de fibra de aproximadamente 306,347 nm, presentando una difícil recolección de las fibras y estabilización del cono, mientras que las nanofibras obtenidas al 12% presentan un diámetro similar al anterior de 321,288 nm con un voltaje aplicado de 10,2 kV y una fácil recolección; al 14% los diámetros de las fibras son de 1269,47 nm con un voltaje de 8,2 kV por lo que no es apto aplicarlo para este proyecto, además de que se obtienen diámetros muy diferentes de los analizados en la revisión bibliográfica de los resultados de Rouhollah Jalili, et al., 2006 y Cheng Ren, 2013.

Las fibras mencionadas anteriormente presentaron un alto contenido de beads (figura 60. a), c), d)) por lo que se descartaron estas tres muestras para su aplicación y se escogieron las nanofibras al 10% de PAN que presentan un diámetro medio de 431,862 nm y fueron obtenidas aplicando un voltaje de 8,4 kV con ausencia de beads y una fácil recolección y rápida estabilización del cono (figura 60. b)).

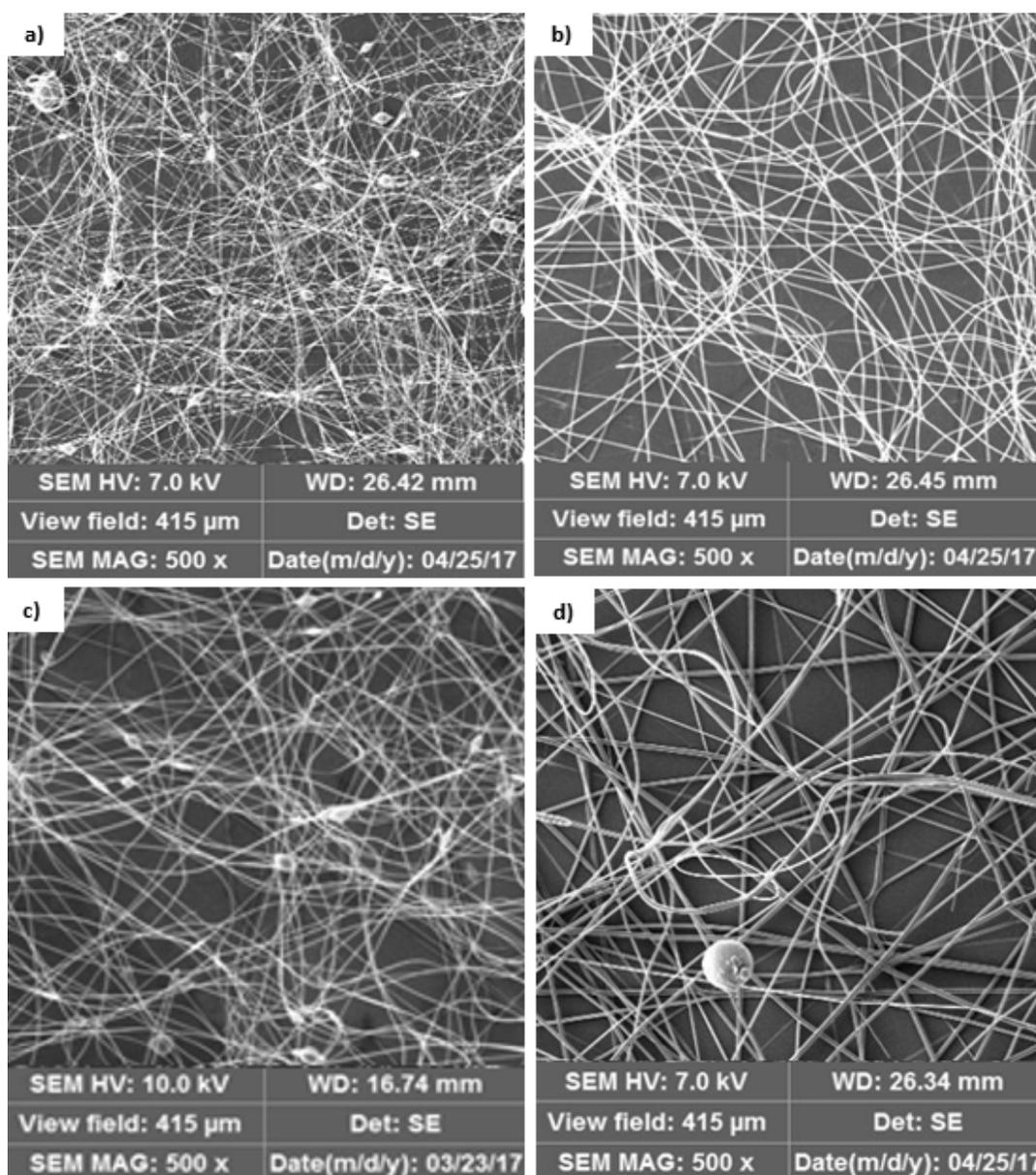


Figura 60. Imágenes SEM. a) 8% PAN en DMF, b) 10% PAN en DMF, c) 12% PAN en DMF, d) 14% PAN en DMF

#### 4.1.3 Diámetro – Concentración (PAN/Ag en DMF)

La tabla 10 especifica los resultados de los diámetros obtenidos según la concentración de Ag NPS en PAN al 10% en peso de DMF; debido a las diferentes mediciones realizadas en distintas zonas de la membrana de nanofibras se calculó una media de todos los valores y la desviación estándar de los mismos.

**Tabla 10**

*Diámetros de Nanofibras de PAN al 10% en peso de DMF con Ag NPs función de su concentración.*

% PAN	% Ag NPs	Diámetro (nm)	Desviación	Caudal (ml/h)	Voltaje (kV)	Distancia (cm)
10	6%	563,71	61,83	0,5	7,8	15
10	8%	350,58	61,09	0,5	8,7	15
10	10%	217,65	34,86	0,5	9,5	15
10	12%	228,23	39,49	0,5	9,7	15

Las figuras 61 y 62 muestran la dispersión de diámetro según la concentración de Ag NPs en 10% de PAN en DMF y el campo eléctrico aplicado respectivamente.

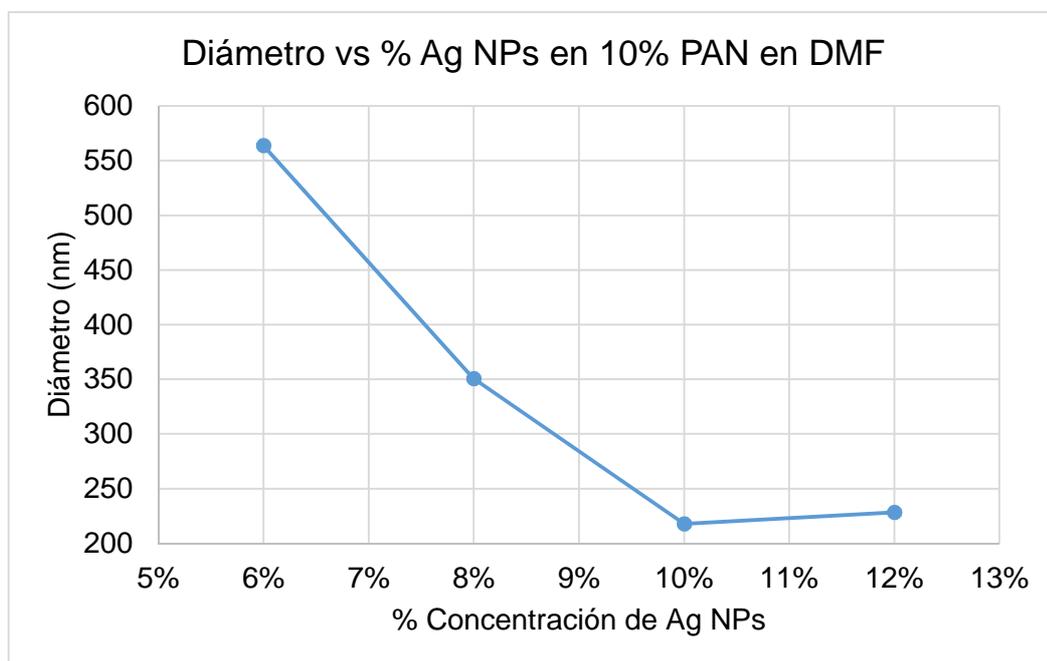


Figura 61. Diámetro de fibras de PAN 10% en DMF a diferente % concentración de Ag NPs

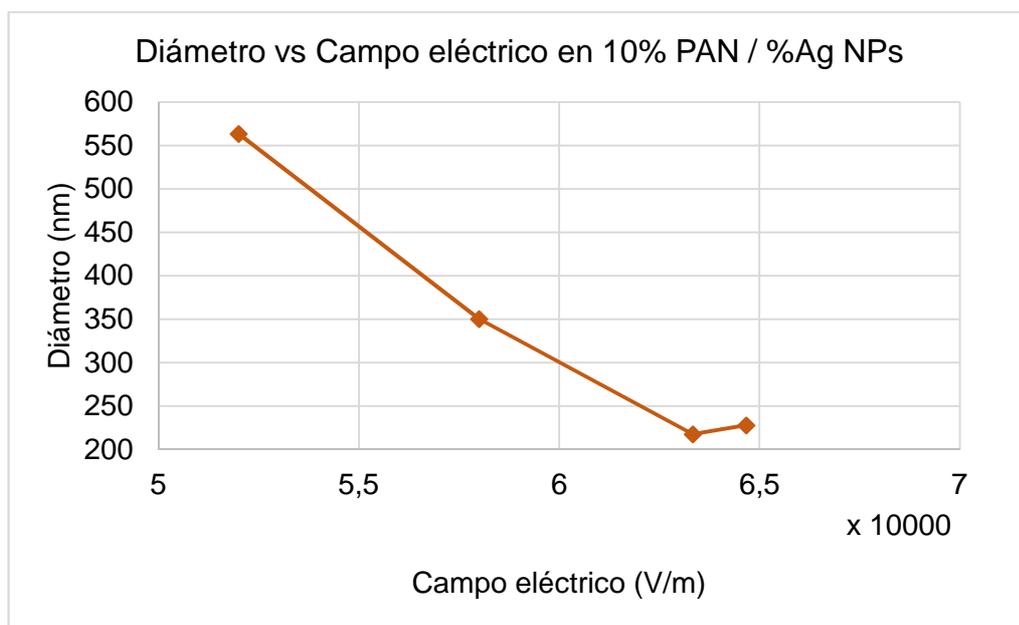


Figura 62. Diámetro de fibras de PAN 10%-Ag NPs en DMF a diferente concentración vs campo eléctrico

Con los resultados obtenidos se determinó que las soluciones del 6, 8 y 12% de Ag NPs en PAN al 10 % en DMF, tienen diámetros de 563,71; 350,58 y 228,23 nm y una desviación estándar de 61,83; 61,09 y 39,49 respectivamente por lo cual se descartaron al tener diámetros y desviaciones mayores a la solución de 10% de Ag NPs en 10% de PAN en DMF que tiene 217,65 nm de diámetro y una desviación estándar de 34,86 a 0.5 ml/h y a un voltaje de 9.5 kV. Cabe mencionar que todas estas muestras fueron de fácil recolección de nanofibras y de estabilización del jet, sin presentar ningún bead como se puede ver en la figura 63.

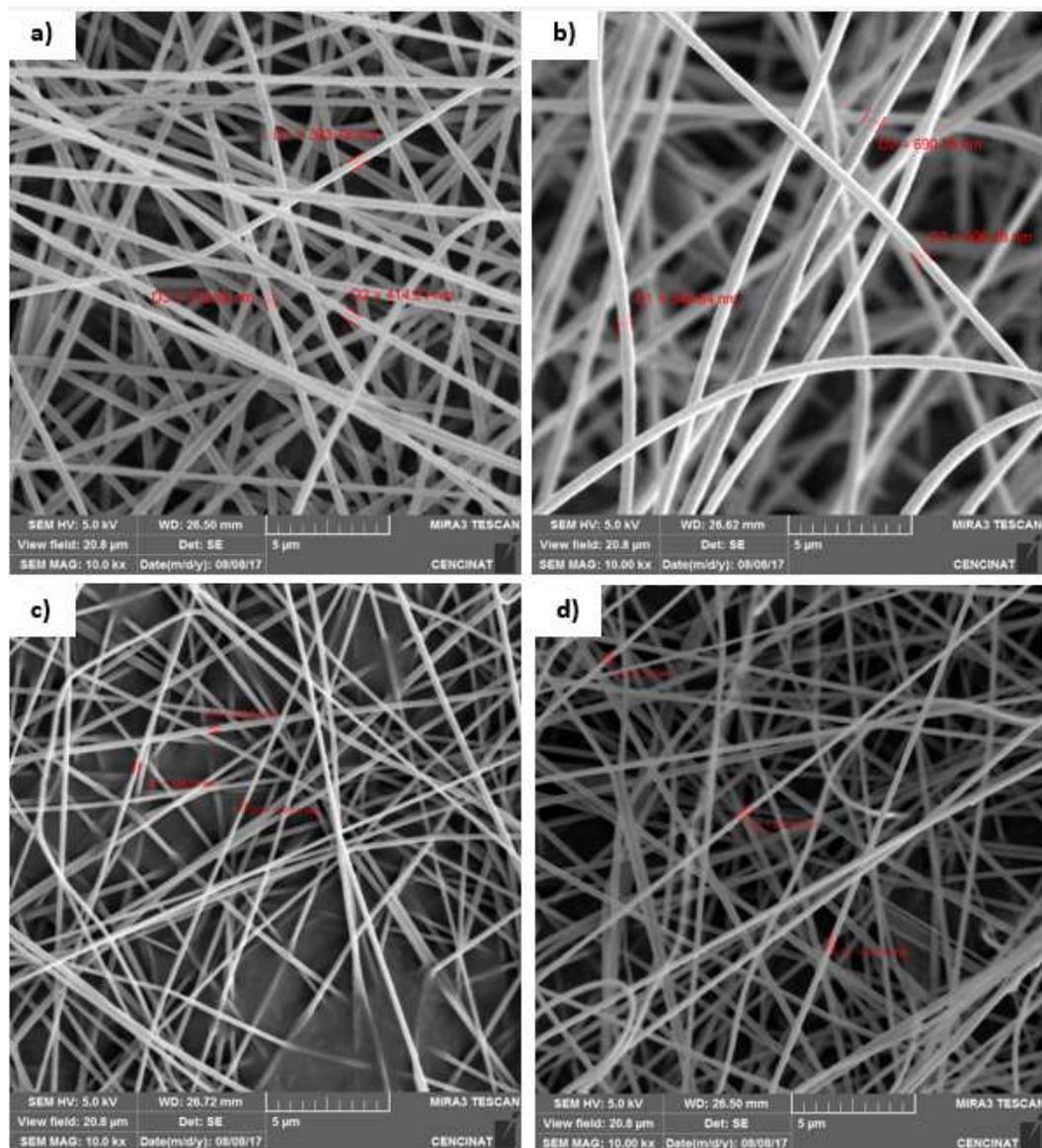


Figura 63. Imágenes SEM. a) PAN 10% Ag 6% en DMF, a) PAN 10% Ag 8% en DMF, a) PAN 10% Ag 10% en DMF, a) PAN 10% Ag 12% en DMF

#### 4.2 Dispersión de Nanopartículas de Plata en PAN/DMF

Para observar la existencia de nanopartículas de plata en las nanofibras de PAN, se utilizó el microscopia de barrido con el método STEM que permite visualizar las fibras en una magnificación de 50.0 kx como se muestra en la figura 64.

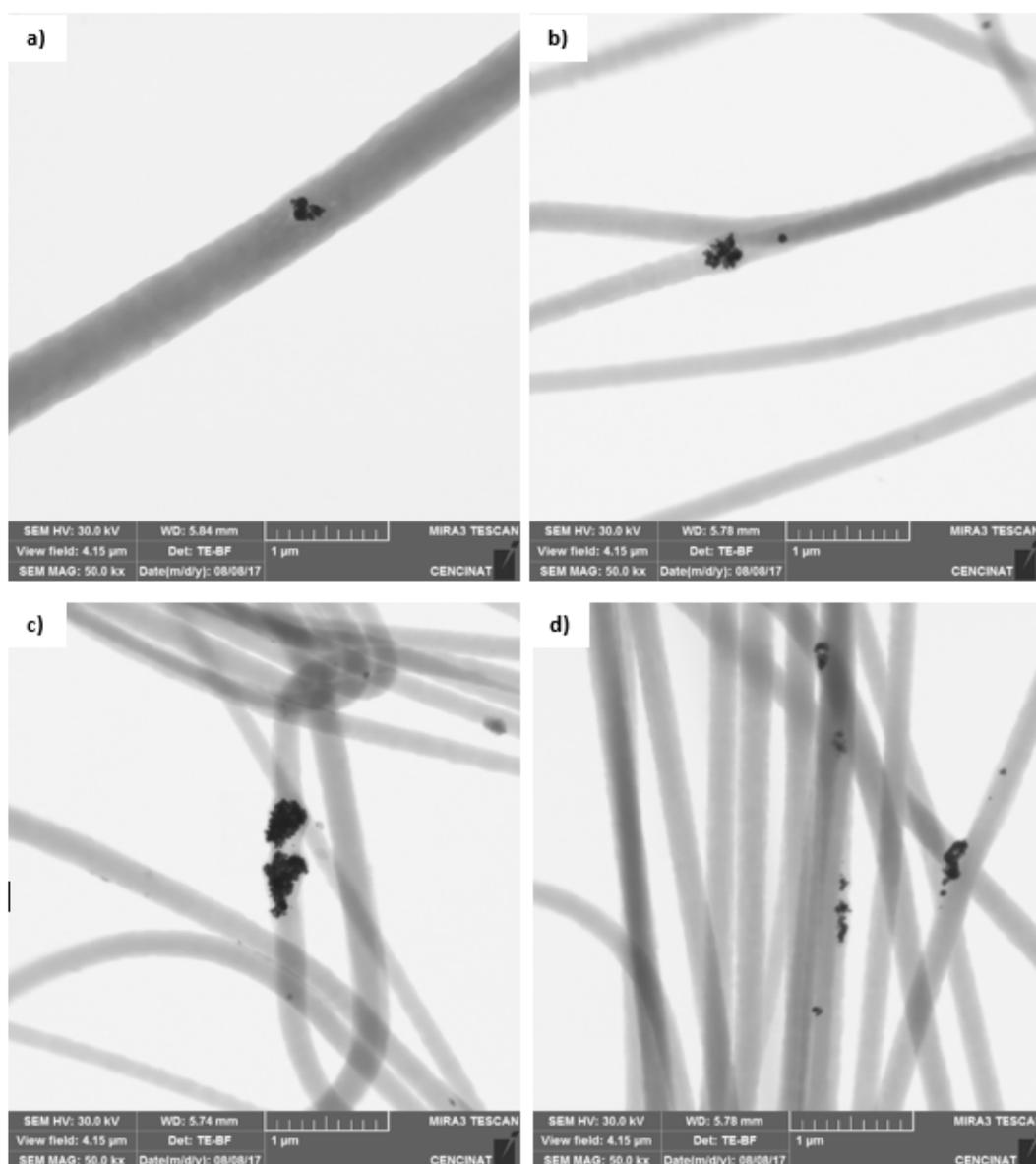


Figura 64. Nanopartículas de plata a diferente concentración en 10% PAN/DMF. a) 6%, b) 8%, c) 10%, d) 12%

Se observa que existe una acumulación de nanopartículas en diferentes zonas de las nanofibras, sin importar la concentración utilizada en mezcla de solución, este efecto puede ser producido por una baja calidad de pureza de las nanopartículas de plata utilizadas y un mal manejo de los parámetros en el proceso de liofilización de las mismas debido a que son de origen vegetal.

### 4.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X permite estudiar la estructura cristalina de un material, conociéndose por estructura cristalina a la forma como están organizados los átomos en el mismo. Parte de la radiación de los rayos X pasa entre los espacios existentes entre los átomos del material analizado y otra parte se refleja en ellos; esto genera ciertos patrones (sombras) que indican la ubicación de los átomos del material.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la difracción de rayos X de cuatro membranas que contienen nanofibras de PAN al 10% peso de DMF con diferentes concentraciones de nanopartículas realizado en el laboratorio CENCINAT - ESPE.

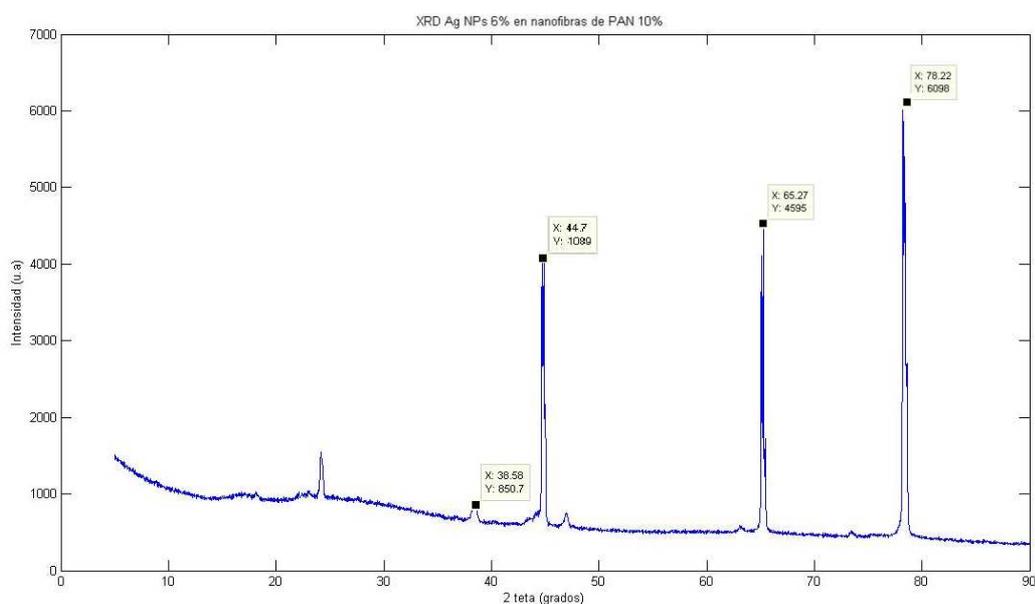


Figura 65. XRD Ag NPs 6% en nanofibras de PAN 10%

Fuente: (CENCINAT – ESPE, 2017)

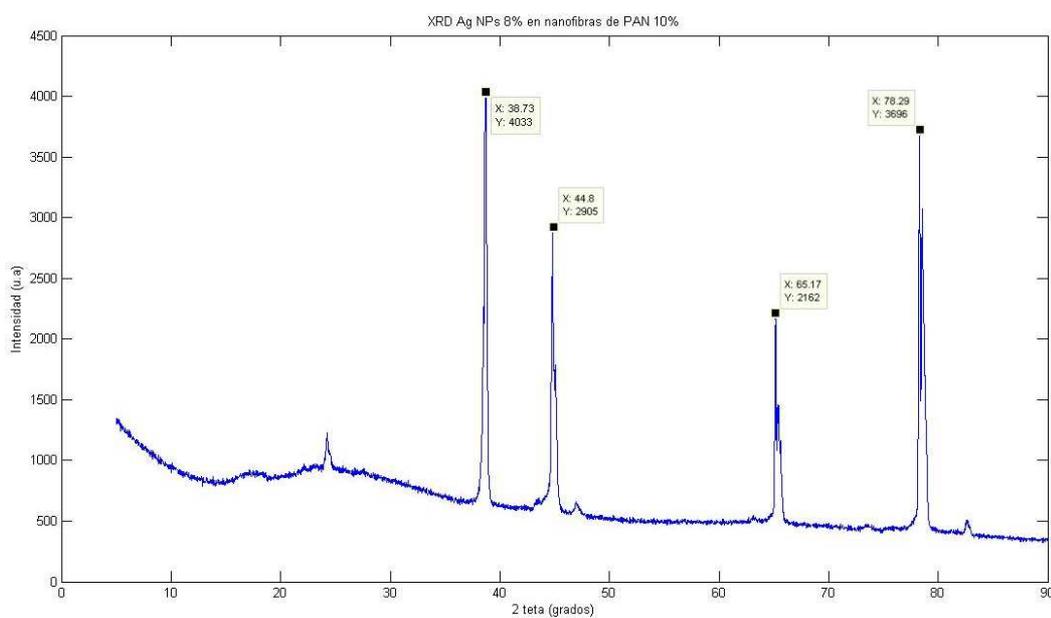


Figura 66. XRD Ag NPs 8% en nanofibras de PAN 10%

Fuente: (CENCINAT – ESPE, 2017)

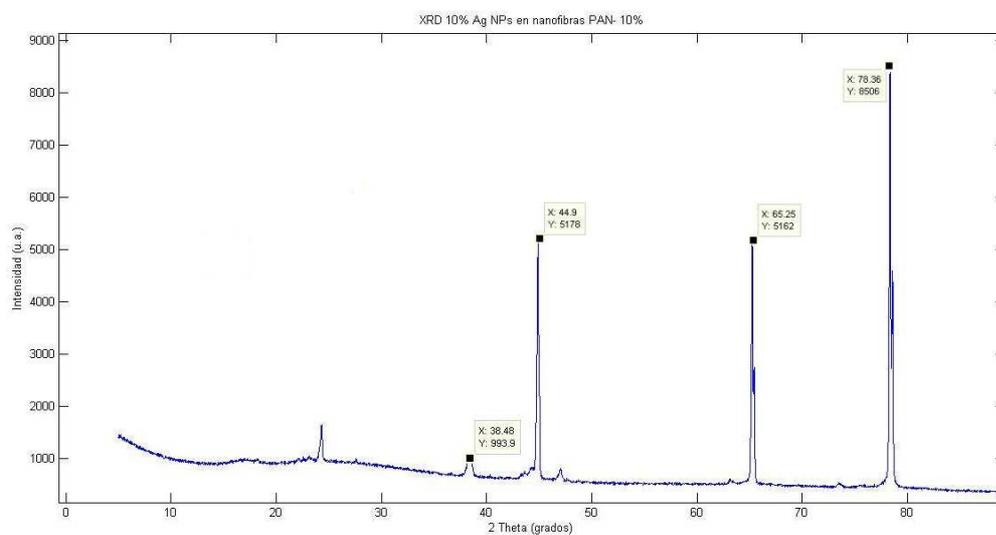


Figura 67. XRD Ag NPs 10% en nanofibras de PAN 10%

Fuente: (CENCINAT – ESPE, 2017)

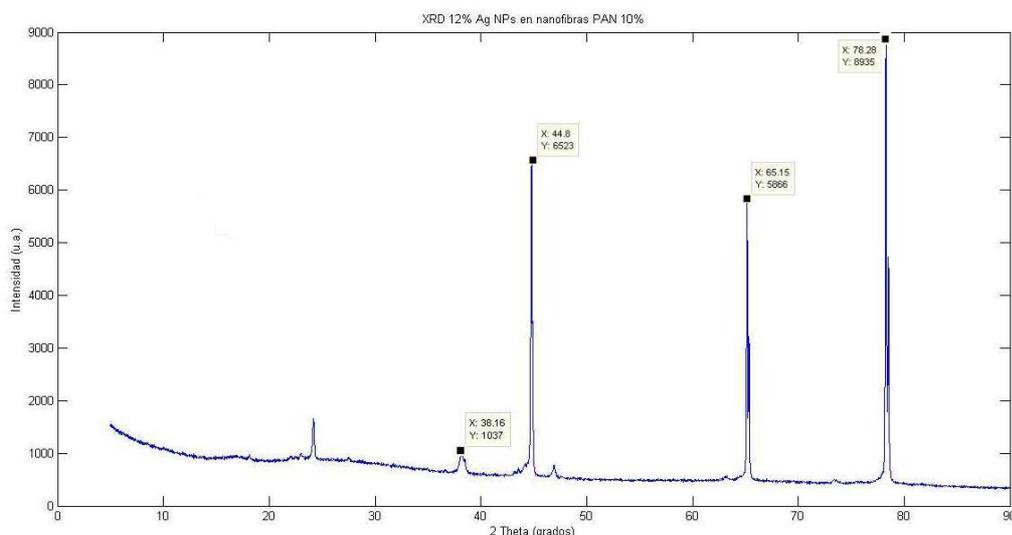


Figura 68. XRD Ag NPs 12% en nanofibras de PAN 10%

Fuente: (CENCINAT – ESPE, 2017)

Las figuras anteriores muestran el espectro XRD de las nanofibras de plata en PAN (Ag NPs) con picos de difracción que reflejan 4 valores de  $2\theta=38.5^\circ$ ,  $2\theta=44.7^\circ$ ,  $2\theta=65.1^\circ$ ,  $2\theta=78.2^\circ$  los cuales corresponden a las caras cristalinas (111), (200), (220) y (311). Este resultado demuestra que las nanopartículas de plata (Ag NPs) son la fase cristalina principal y están presentes en forma de cristal cúbico centrado en las caras (fcc) (figura 69), mientras que existen otras fases en forma de impurezas.

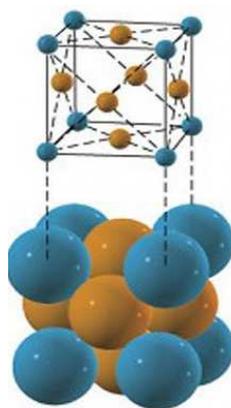


Figura 69. Estructura cristalina FCC

Fuente: (Bizarro M., s.f)

Este análisis ha sido realizado en base a una comparación con resultados obtenidos en estudios similares de nanofibras de PAN con Ag NPs como el de las figuras 70 y 71.

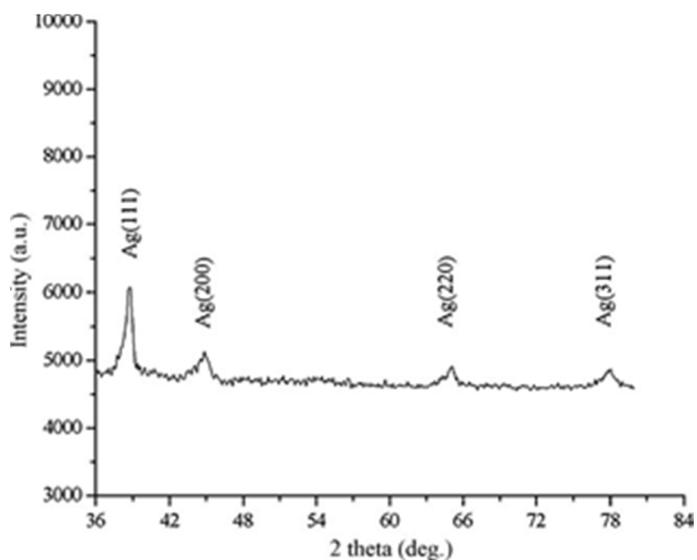


Figura 70. Patrón de difracción de rayos X de polvo de película de nanofibra compuesta Ag / PAN 12% que revela que las nanopartículas de plata se encontraban en forma de cristal cúbico centrado en la cara (fcc)

Fuente: (Chaoqun Zhang, et al., 2010)

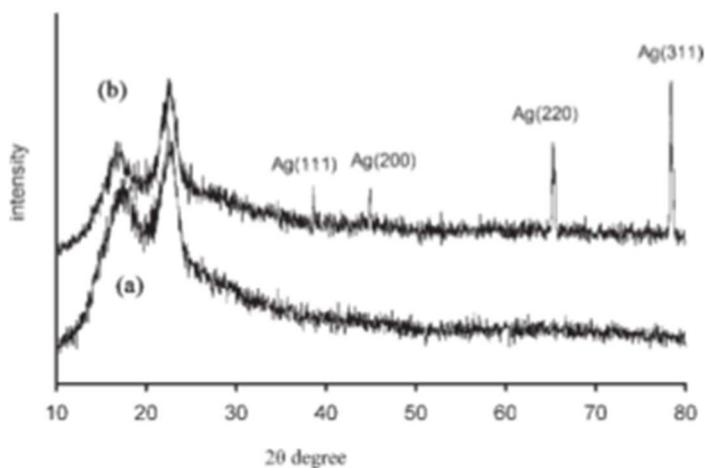


Figura 71. Patrón XRD de nanofibras producidas de soluciones de PAN/DMF al 13% (a) sin y (b) con 0,5% en peso de plata.

Fuente: (G.Naddaf Sichani, et al. 2009)

## 4.4 Propiedades de la solución

### 4.4.1 Viscosidad

Definimos a la viscosidad como el rozamiento interno de un fluido; este movimiento se puede medir mediante dos placas paralelas entre las cuales se encuentra el fluido en estudio con la placa inferior en reposo y la placa superior moviéndose con una velocidad determinada. Los modelos de aproximación con menor error para la viscosidad son Newtoniano y Cross, tanto para esfuerzo de corte vs deformación y viscosidad vs tasa de deformación respectivamente.

Las variaciones de viscosidad de las 8 diferentes soluciones con diferentes porcentajes en peso de PAN y Ag NPs estudiadas en esta investigación han sido realizadas en el laboratorio de Reología – ESPE mediante el uso del Reómetro TA HR-2 a temperatura ambiente como se muestra en la figura 72.



Figura 72. Análisis de la solución en el reómetro

Las curvas de flujo de las diferentes soluciones de PAN en DMF están representadas a continuación con los datos obtenidos del reómetro.

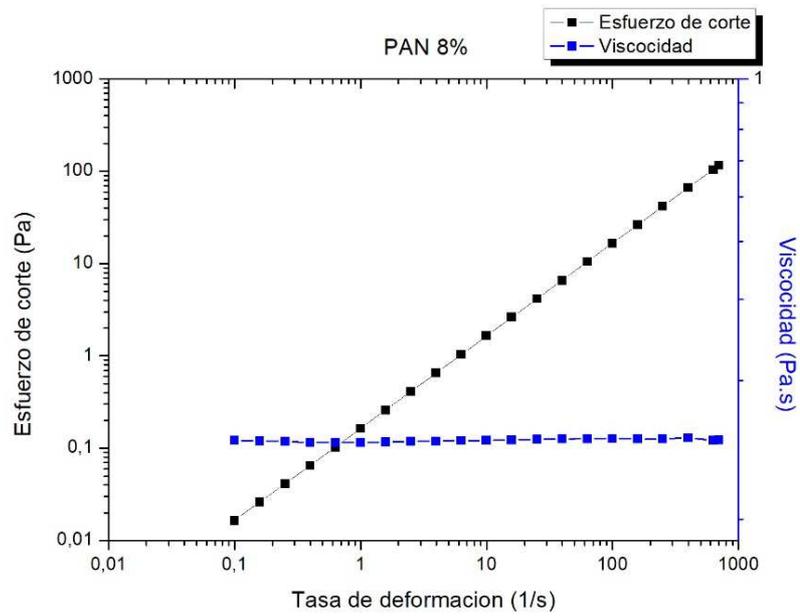


Figura 73. Curva de flujo de la solución de PAN al 8% en peso de DMF

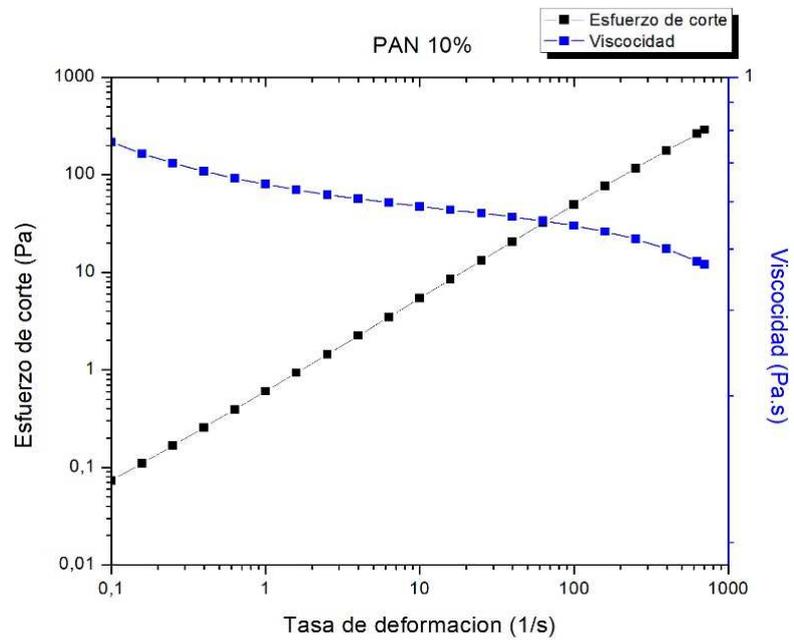


Figura 74. Curva de flujo de la solución de PAN al 10% en peso de DMF

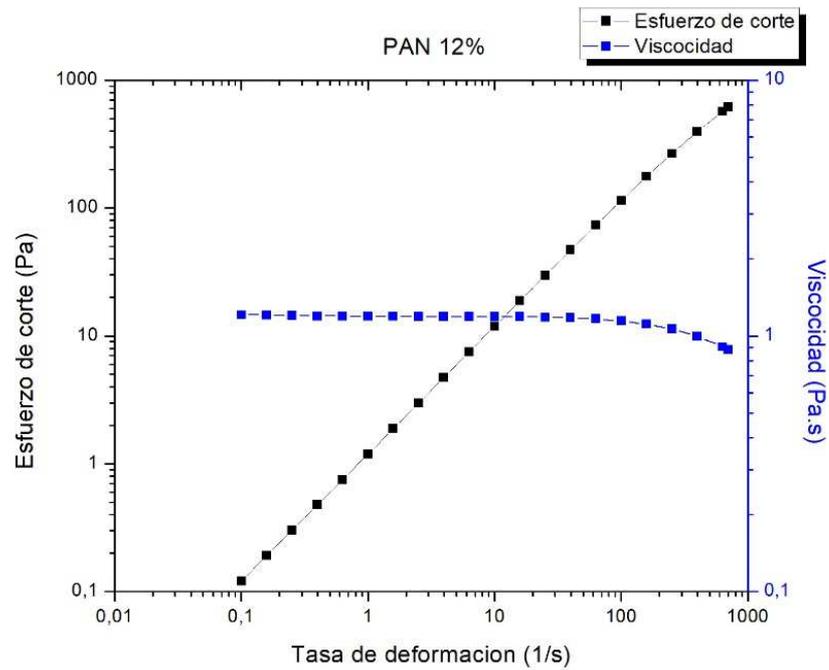


Figura 75. Curva de flujo de la solución de PAN al 12% en peso de DMF

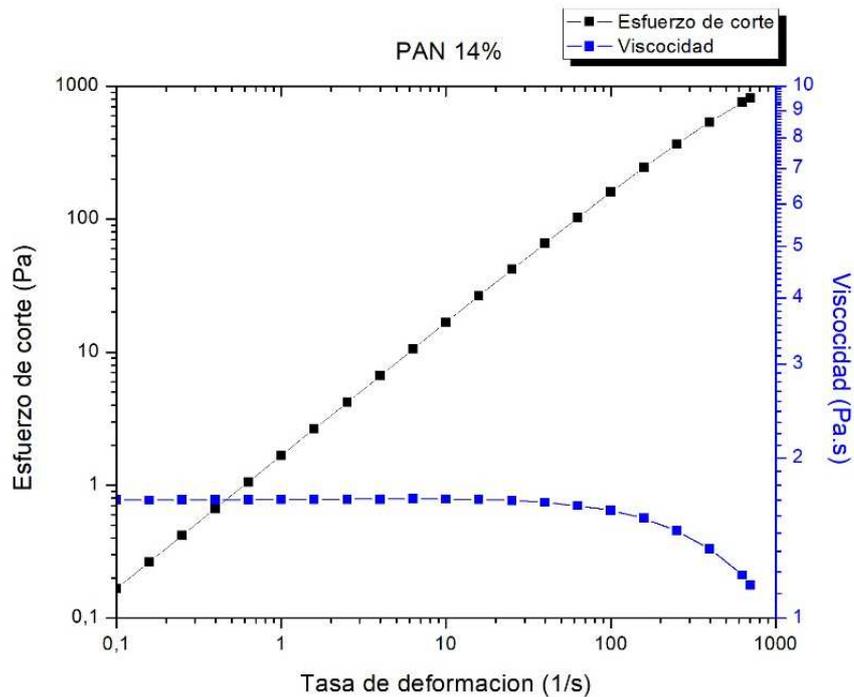


Figura 76. Curva de flujo de la solución de PAN al 14% en peso de DMF

Las curvas de flujo representadas anteriormente permiten definir la tendencia del fluido que presenta un comportamiento newtoniano en

condiciones normales, lo que quiere decir que el esfuerzo de corte es directamente proporcional a la tasa de deformación ( $\tau = \mu\dot{\gamma}$ ) y que el valor de viscosidad en cada solución es constante para valores de  $\dot{\gamma} < 100 \left(\frac{1}{s}\right)$ . Después de este rango la viscosidad tiende a disminuir bruscamente, por lo que presenta un comportamiento no newtoniano que puede deberse a la degradación de la solución.

Las figuras mostradas a continuación representan las curvas de flujo de diferentes soluciones con %Ag NPs al 10% PAN en DMF.

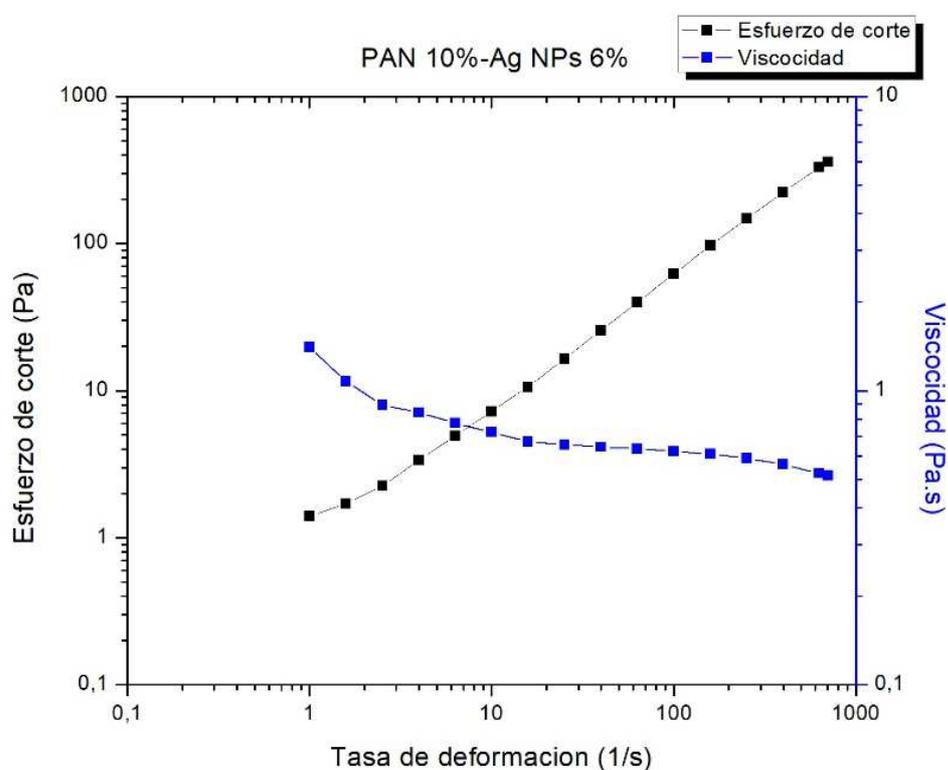


Figura 77. Curva de flujo de la solución de PAN al 10% en peso de DMF y 6% de Ag NPs

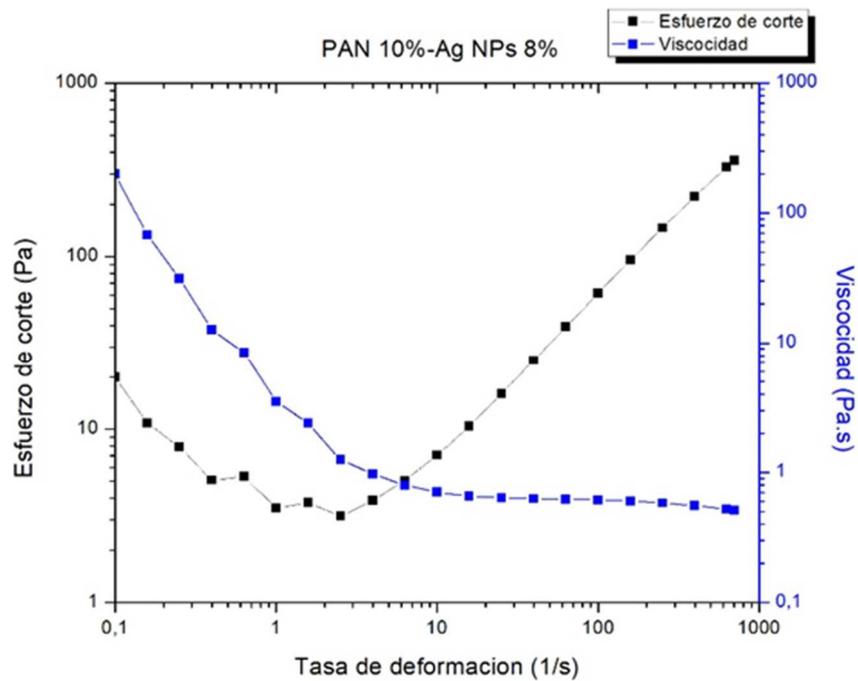


Figura 78. Curva de flujo de la solución de PAN al 10% en peso de DMF y 8% de Ag NPs

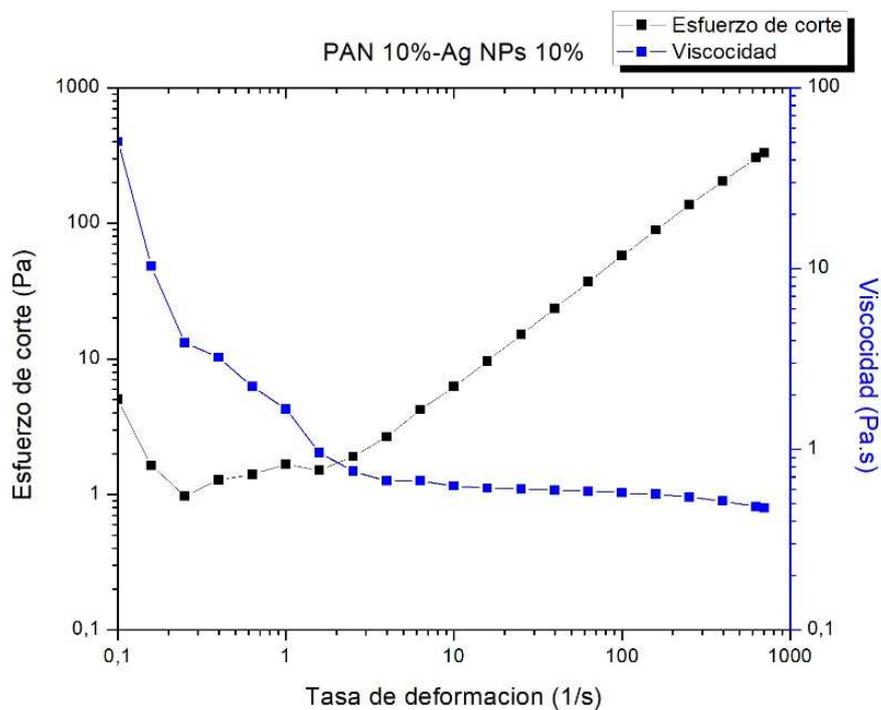


Figura 79. Curva de flujo de la solución de PAN al 10% en peso de DMF y 10% de Ag NPs

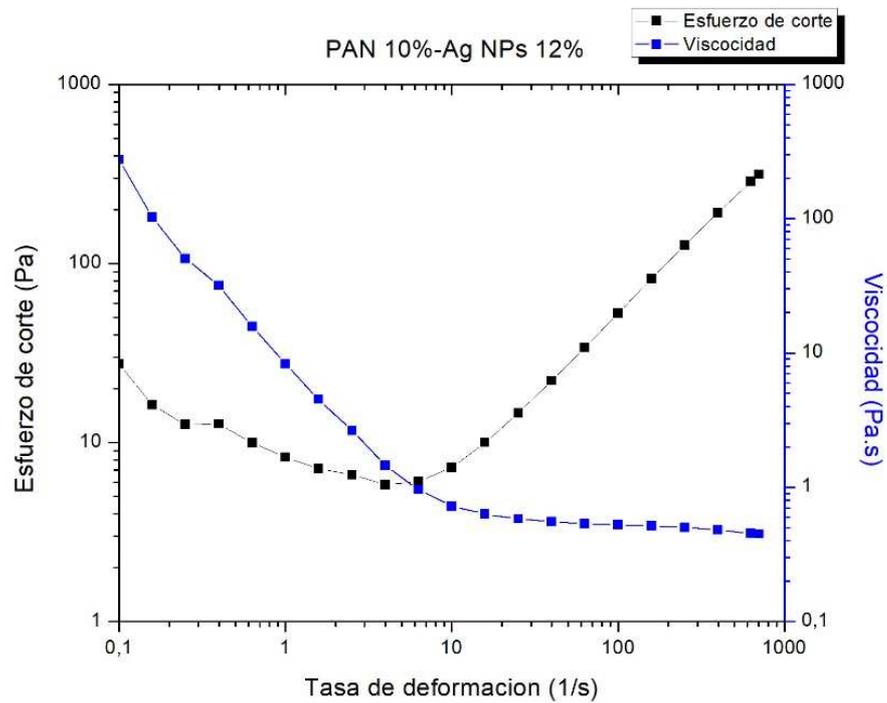


Figura 80. Curva de flujo de la solución de PAN al 10% en peso de DMF y 12% de Ag NPs

Para el caso de las soluciones anteriores que contienen nanopartículas de plata el comportamiento es claramente no newtoniano ya que no presentan una relación lineal entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación ( $\tau = K\dot{\gamma}^{n-1}$ ). La viscosidad del fluido no es constante porque presentan disminución a medida que aumenta el esfuerzo del corte, lo que es característica de un fluido pseudoplástico (figura 81).

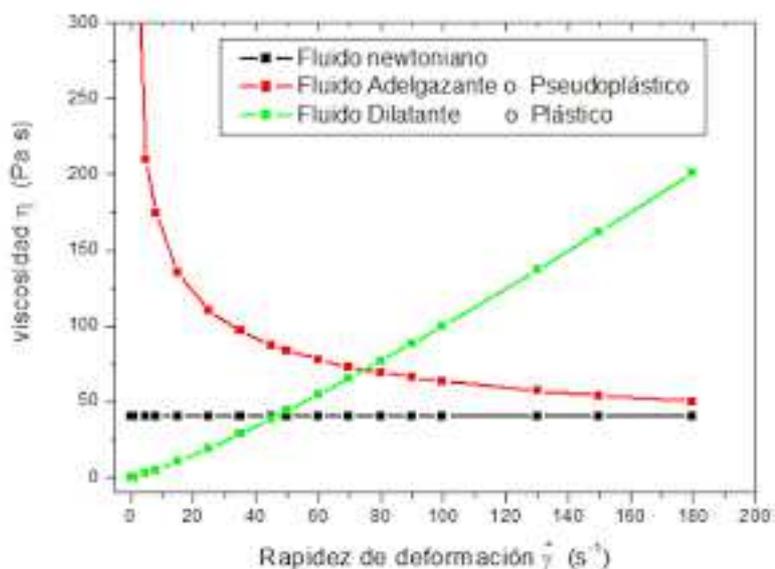


Figura 81. Viscosidad vs Tasa de deformación para un fluido en condiciones normales

Fuente: (Cortés M., 2016)

#### 4.5 Análisis de coliformes

Los coliformes son un grupo de bacterias que comparten características bioquímicas en común y son útiles como microorganismos indicadores de sanidad de alimentos y agua. Este grupo de bacterias es constante, abundante y casi exclusivo de la materia fecal, sin embargo, las características de sobrevivencia y la capacidad para multiplicarse fuera del intestino también se observan en aguas potables, por lo que esta técnica puede aplicarse en el análisis de casi todos los tipos de agua; conforme mayor sea el número de coliformes en agua, mayor será la probabilidad de estar frente a una contaminación reciente.

Las muestras de agua para realizar este análisis fueron tomadas del Río Santa Clara ubicado en el cantón Rumiñahui provincia de Pichincha, el cual es muy conocido por su alto nivel de contaminación debido a que los desechos de las casas del sector desembocan en este río (figura 82) y no reciben ningún tipo de tratamiento. Se tomaron 6 muestras, de las cuales 5 fueron filtradas a través de las siguientes membranas:

- PAN 10% / DMF
- PAN + Ag 8% / DMF
- PAN + Ag 10% / DMF
- PAN + Ag 12% / DMF
- PAN + Ag 14% / DMF



Figura 82. Recolección del agua del Río Santa Clara

Después del análisis realizado en el laboratorio de Medio Ambiente – ESPE, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 11, en los cuales se evidencia una disminución de la cantidad de coliformes en comparación de la muestra de agua del río sin filtrar que muestra más de 1000 colonias de bacterias coliformes.

**Tabla 11**  
Resultados de coliformes fecales

Muestra	Río	PAN 10%	PAN 10%	PAN 10%	
	Santa Clara	PAN 10%	- Ag NPs 8%	- Ag NPs 10%	- Ag NPs 12%
<b>Coliformes Fecales</b>	1000	160	70	100	324

Los mejores resultados obtenidos fueron mediante la filtración de agua por las membranas de PAN + Ag 8% / DMF y PAN + Ag 10% / DMF con un número de colonias de 70 y 100 respectivamente. Esto se puede interpretar como una retención de la cantidad de bacterias en la membrana de filtro, mas no como una membrana con capacidad bactericida.

#### 4.6 Análisis bacteriológico

El análisis bacteriológico realizado a las membranas tanto de nanofibras al 10% de PAN en DMF y al 10% de PAN-Ag en DMF, fue realizado en el Laboratorio de Biotecnología Humana – ESPE por la Ing. María José Vallejo.

Para medir la capacidad antibacterial o bacteriostática de las membranas se utilizaron los siguientes tipos de bacterias de origen clínico (infeccioso):

- Caldo LB GRAM +  
*Escherichia coli*
- Caldo LB GRAM –  
*Staphylococcus aureus*
- Caldo YPD  
*Candida albicans*

Estas bacterias fueron sembradas en las membranas e incubadas durante 24 horas para luego contar las colonias de bacterias y medir la densidad óptica

que luego fue comparada con el parámetro normal de control como se muestra en las figuras a continuación.

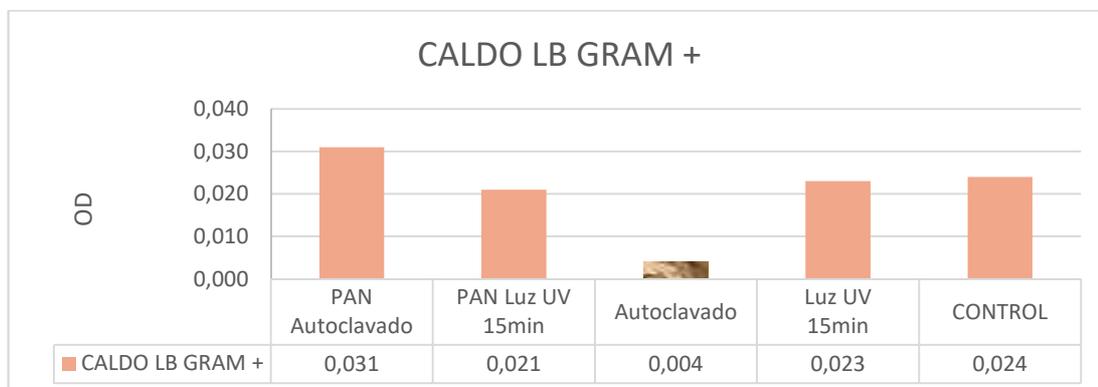


Figura 83. Densidad óptica para bacterias GRAM +, medida en PAN 10% y PAN-Ag NPs 10%

Fuente: (Laboratorio Biotecnología Humana – ESPE, 2017)

Las membranas de PAN+Ag NPs al 10% en peso de DMF que fueron autoclavadas, presentan una densidad óptica baja de 0,004 comparada con el control que es de 0,024 para bacterias GRAM +.

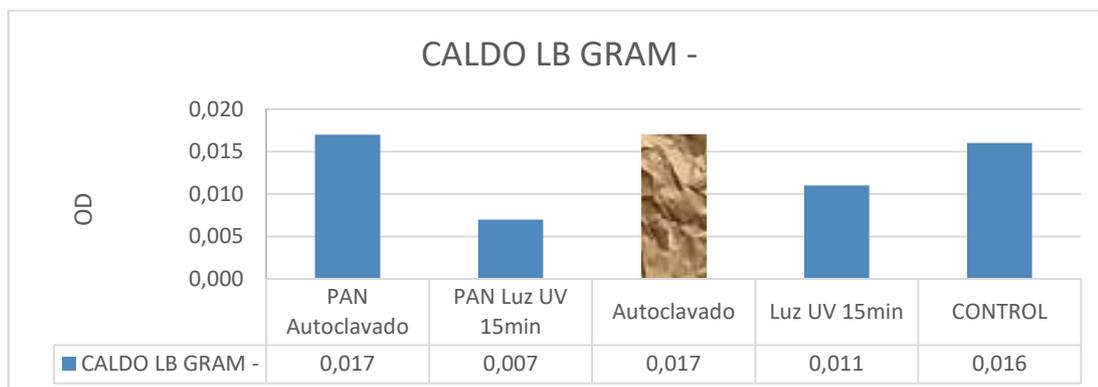


Figura 84. Densidad óptica para bacterias GRAM –, medida en PAN 10% y PAN-Ag NPs 10%

Fuente: (Laboratorio Biología Humana – ESPE, 2017)

En este caso, las membranas de PAN y PAN+Ag NPs al 10% en peso de DMF que fueron uveadas y autoclavadas respectivamente, presentan una

densidad óptica media comparada con el control que es de 0,016, por lo que es difícil establecer una conclusión específica para bacterias GRAM -.

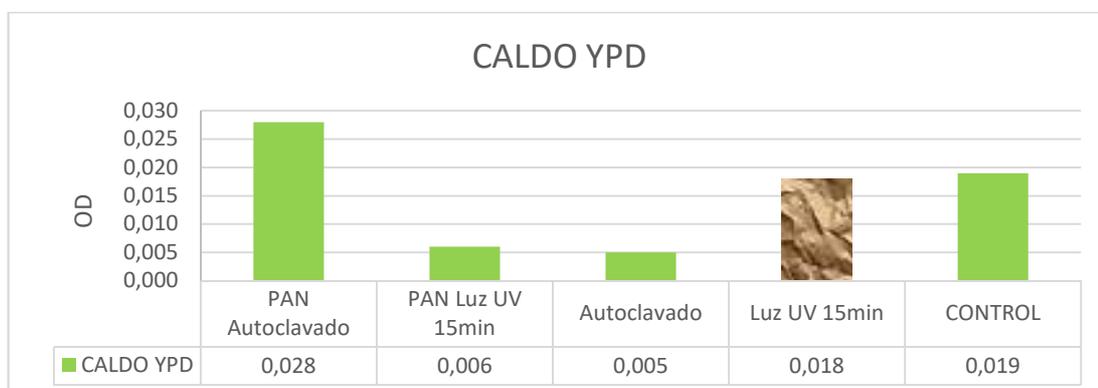


Figura 85. Densidad óptica Hongos, medida en PAN 10% y PAN-Ag NPs 10%

Fuente: (Laboratorio Biología Humana – ESPE, 2017)

En cuanto a las membranas de PAN y PAN+Ag NPs al 10% en peso de DMF que fueron uveadas y autoclavadas respectivamente, presentan una densidad óptica muy baja de 0,006 y 0,005 comparada con el control que es de 0,019 para bacterias GRAM +.

Con estos resultados preliminares, la interpretación de los gráficos anteriores se traduce en lo siguiente:

- PAN 10%: Con luz UV es bacteriostático para Gram – y hongos.
- PAN+Ag NPs 10%: Es fungistático y bacteriostático (no mata ni hongos ni bacterias pero sí las controla, es decir inhibe su reproducción) para Gram +.
- PAN+Ag NPs 10%: Resultados indeterminados para Gram -.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

- Con una solución de PAN al 10% en peso de DMF, se obtuvieron nanofibras con diámetro promedio de 431,862 nm y desviación estándar 58,732, mediante el control de las variables en el proceso de recolección con un caudal óptimo de 0,5 ml/h, voltaje de 8,5 kV para la estabilización del cono, la distancia al colector de 15 cm, posición horizontal, humedad de 51,2% y una temperatura de 20,7°C, teniendo uniformidad y repetitividad en las fibras.
- La adición del 10% de nanopartículas de plata de tamaño de 45.3 nm, a la solución de PAN al 10% en peso de DMF, influyó en el diámetro de las fibras obtenidas y el voltaje utilizado en el proceso de Electrospun dando como resultado nanofibras de 217,65 nm en promedio con una desviación estándar de 34,86 a 9,5 kV, una temperatura de 24.8 °C y humedad 28.5 % manteniendo constantes los demás parámetros.
- Los resultados del proceso de filtración del agua del Río Santa Clara demostraron que las membranas de PAN 10%- Ag NPs 8% y PAN 10% - Ag NPs 10%, redujeron la cantidad de coliformes fecales presentes en el agua, de más de 1000 colonias a 70 y 100 respectivamente, concluyendo que la capacidad de las nanofibras de retener microorganismos es efectiva. Esto se pudo ratificar en el análisis bacteriológico realizado a las membranas de PAN 10% y PAN 10% - Ag NPs 10% en el que se determinó que las nanofibras son bacteriostático para Gram – y hongos, y fungistático y bacteriostático para Gram + respectivamente, es decir, que no mata ni hongos ni bacterias pero sí las controla o lo que significa que inhibe la reproducción de las mismas.

## 5.2 Recomendaciones

- Sugerimos realizar este estudio con otro tipo de agentes antibacteriales tales como óxido de hierro y óxido de zinc que pueden reemplazar a las nanopartículas de plata y obtener de ser el caso, fibras antibacteriales que pueden ser aplicadas incluso en filtros de aire.
- Evitar el contacto del poliacrilonitrilo (PAN) con el agua debido a que presenta una insolubilidad y no permite la mezcla homogénea con el dimetilformamida (DMF), presentando una solidificación de la mezcla en presencia de agua.
- Para realizar el procedimiento XRD, se debe tener en cuenta que el tiempo de recolección de las nanofibras sea mayor a 20 minutos para lograr un espesor óptimo de la membrana que permita una buena difracción de los rayos.
- El análisis reológico debe ser realizado inmediatamente después de haber concluido con la mezcla de cada solución sea con PAN o con las nanopartículas de plata, para evitar que las nanopartículas se decanten y obtener valores reales de su viscosidad determinando segundo su comportamiento el tipo de fluido al que corresponde.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A, F. (1934). United States Patente nº 1975504.
- A. Kirecci, U. O. (2011). Determination of Optimal Production Parameters for Polyacrylonitrile Nanofibers. Wiley Online Library.
- AJ, D. (1959). Electrical Engineering Materials Inc. Prentice Hall.
- AK Gupta, D. P. (1998). Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, 2703-2709.
- Alcalá, U. d. (2006). Tecnología de polímeros. Obtenido de [http://www.ictp.csic.es/ICTP2/sites/default/files/memoria\\_2006ictp.pdf](http://www.ictp.csic.es/ICTP2/sites/default/files/memoria_2006ictp.pdf)
- B. Cristina, P. I. (2007). Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity.
- Bellan LM, C. H. (2011). "Applications of Controlled Electrospinning Systems". Polym. Adv. Technol, 22, 304.
- Bhardwaj N, K. S. (2010). "Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique". Biotechnol. Adv, 28, 325.
- Bizarro, M. (septiembre de 2017). Estructura cristalina de sólidos. Introducción a la ciencia de materiales. Obtenido de <http://www.iim.unam.mx/mbizarro/3-Estructura%20cristalina%20de%20solidos%202013-1.pdf>
- C.Feng, K. T. (2012). Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment. Elsevier, 118-135.
- Cao, G. (2004). Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications. Imperial College Press.
- Chaoqun Zhang, Q. Y. (2010). Silver nanoparticles grown on the surface of PAN nanofiber: Preparation, characterization and catalytic performance. Physicochem. Eng. Aspects, 58-64.

- DLEP. (2011). Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del n,n-dimetilformamida. 67.
- Doshi J, R. D. (1995). "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers". Journal of Electrostatics, 151.
- Drexler, K. E. (1992). Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computatin. New York: John Wiley & Sons.
- Dzenis, Y. (2004). Spinning continuous fibers for nanotechnology. Science, 1917.
- Electric, S. (28 de febrero de 2017). El proceso de purificación de agua. Obtenido de <http://www.eurotherm.es/water-purification>
- F., C. J. (1902). United States Patente nº 692631.
- Fang J, N. H. (2008). "Applications of Electrospun Nanofibers" . Chin. Sci. Bull, 53.
- G, T. (1969). Electrically Driven Jets. Proc R Soc London, 453.
- G.Naddaf Sichani, M. M. ( 2009). In Situ Preparation, Electrospinning, and Characterization of Polyacrylonitrile Nanofibers Containing Silver Nanoparticles. . Journal of Applied Polymer Science, 1021–1029.
- García Alija, S. (1995). Electrohydrodynamic spraying for the production of metal powder.
- H. Schreuder-Gibson, P. G. (2002). Protective Textile Materials Based on Electrospun Nanofibers. Journal of Advanced Materials, 34-44.
- H. Schreuder-Gibson, P. G. (2002). Protective Textile Materials Based on Electrospun Nanofibers . Journal of Advanced Materials, 34-44.
- Homaeigohar S S, B. K. (2010). Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration. Journal of Membrane Science, 365-368.

- Huang ZM, Z. Y. (2003). "A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites". *Compos. Sci. Technol*, 2223.
- I. Martín, R. S.-f. (28 de enero de 2017). MECÁNICA DE FLUIDOS, Tema 5. Operaciones separación sólido-fluido 2011. Obtenido de [https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/20299/11/tema5\\_operaciones%20separacion.pdf](https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/20299/11/tema5_operaciones%20separacion.pdf)
- J., M. W. (1902). U.S Patente nº 705691.
- Jalili, R. M. (2006). Fundamental Parameters Affecting Electrospinning of PAN Nanofibers as Uniaxially Aligned Fibers. *Journal of applied polymer science*, 4350-4357.
- Jeffrey D. Hartgerink, E. B. (2001). Self-Assembly and Mineralization of Peptide-Amphiphile Nanofibers. *Science*, 1684 – 1688.
- Jiang H, H. Y. (2005). "A Facile Technique to Prepare Biodegradable Coaxial Electrospun Nanofibers for Controlled Release of Bioactive Agents". *J. Controlled Release*, 237.
- L. Liu, Z. L. (2012). Concurrent Filtration and Solar Photocatalytic Disinfection/degradation Using High-performance Ag/TiO<sub>2</sub> Nanofiber Membrane. *Water research*, 1101.
- Lannutti J, R. D. (2007). "Electrospinning for Tissue Engineering Scaffolds". *Mat. Sci. Eng C*, 504.
- Lord Rayleigh, P. (1882). *Adventures in Chemical Physics*. 184.
- M. Naraghi, S. N. (2011). Molecular Orientation and Mechanical Property Size Effects in Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers. *Polymer*, 52, 1612.
- Meek., G. L. (2001). Concise International Chemical Assessment Document 31. World Health Organization.
- Naraghi, S. N. (2011). Molecular Orientation and Mechanical Property Size Effects in Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers. *Polymers*, 1612.

- Nasreen S A A N, S. S. (2013). Advancement in Electrospun Nanofibrous Membranes Modification and Their Application in Water Treatment. 3-266.
- Org, E. (28 de enero de 2017). Enfermedades por la contaminación del agua. Obtenido de [http://ecodes.org/noticias/enfermedades-relacionadas-con-la-contaminacion-del-agua#.WI\\_6l\\_nhDIU](http://ecodes.org/noticias/enfermedades-relacionadas-con-la-contaminacion-del-agua#.WI_6l_nhDIU)
- P. W. Gibson, H. L.-G. (1999). Electrospun Fiber Mats: Transport Properties. *Aiche Journal*, 45-190.
- Peterson, C. T. (2010). Hybrid Nanomanufacturing Process for High-Rate Polymer Nanofiber Production. University of Nebraska-Lincoln: Department of Mechanical & Materials Engineering.
- Ramakrishna S, F. K. (2005). An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapur: National University of Singapor.
- Ren, C. (2013). PAN Nanofibers and Nanofiber Reinforced Composites. Lincoln - Nebraska: University of Nebraska.
- Reneker DH, Y. A. (2000). Bending Instability in Electrospinning of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Appl Phys*, 87.
- Sciences, N. A. (28 de febrero de 2017). Contaminación del agua. Obtenido de <http://agua-wapa.com/>
- Shi, Y. Y. (2015). Electrospun polyacrylonitrileno nanofibers loaded with silver nanoparticles by silver mirror reaction. . Elsevier, 346–355.
- Sill TJ, V. R. (2008). Electrospinning: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering. *Biomaterials*, 1989.
- Son WK, Y. J. (2004). Electrospinning of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers: Studies of a New Solvent System and Deacetylation of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers. *J. Polym Sci Pol Phys*, 5.

- Son WK, Y. J. (2004). The Effects of Solution Properties and Polyelectrolyte on Electrospinning of Ultrafine Poly (Ethylene Oxide) Fibers. *Polymer*, 2959.
- T. Subbiah, G. S. (2005). Electrospinning of Nanofiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 557.
- Taylor, G. I. (1964). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Proc. R. Soc. London*, 383.
- Vollath, D. (2008). *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim.
- W. E. Teo, S. R. (2006). A Review on Electrospinning Design and Nanofibre Assemblies. *Nanotechnology*, 17-89.
- W. Li, C. T. (2002). Electrospun Nanofibrous Structure: A Novel Scaffold for Tissue Engineering. *J Biomed Mater Res*, 613.
- W., N. (2014). *Electrospinning of Biomolecules*. Universidad del País Vasco, España. Obtenido de Nuansing, W. (2014). *Electrospinning of Biomolecules (PhDThesis)*. Universidad del País Vasco. España.
- Wang, Y. Y. (2005). Preparation of silver nanoparticles dispersed in polyacrylonitrile nanofiber film spun by electrospinning. Elsevier B.V., 3046 – 3049.
- X. Y. Wang, C. D. (2002). Electrospun Nanofibrous Membranes for Highly Sensitive Optical Sensors. *Nano Letters*, 2-1273.
- Xia Y, Y. P. (2003). *OneDimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, an Applications*. *Adv Mater*, 353.
- Z. Guo, L. T. (2009). *Fundamentals and Applications of Nanomaterials*. Artech House Boston.
- Zeleny, J. (1914). The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. *Phys Rev*, 69.

Zeleny, J. (1915). A first order Navier Stokes treatment of the shape and instability of liquid metal ion sources. Proc. Cambridge Philos, 71.

Zhao P, J. H. (2007). Biodegradable Fibrous Scaffolds Composed of Gelatin Coated Poly(E-Caprolactone) Prepared by Coaxial Electrospinning. J. Biomed. Mater. Res. Part A, 372.

Ziabicki, A. (1976). Fundamentals of Fiber Formation. John Wiley and Sons, London.