



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 DE TÍTULO DE
INGENIERO MECÁNICO**

**TEMA: ESTUDIO MORFOLÓGICO Y MECÁNICO DE MICROFIBRAS
ESTRUCTURADAS DE PVP MEDIANTE LA TÉCNICA DE
ELECTROHILADO VARIANDO LA CONFIGURACIÓN DEL COLECTOR**

AUTOR: CALDERÓN VALDIVIEZO, JUAN ANDRÉS

**DIRECTOR:
ING. CARRIÓN MATAMOROS, LUIS MIGUEL, MSc.**

**SANGOLQUÍ
2019**



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

INGENIERÍA MECÁNICA

CERTIFICADO DIRECTOR

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación ***“ESTUDIO MORFOLÓGICO Y MECÁNICO DE MICROFIBRAS ESTRUCTURADAS DE PVP MEDIANTE LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO VARIANDO LA CONFIGURACIÓN DEL COLECTOR”*** fue realizado por el señor: ***Calderón Valdiviezo Juan Andrés*** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 24 de enero del 2019

Firma:

Ing. Luis Carrión

C.C.: 110357467-7



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
INGENIERÍA MECÁNICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **Calderón Valdiviezo Juan Andrés**, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: ***Estudio morfológico y mecánico de microfibras estructuradas de PVP mediante la técnica de electrohilado variando la configuración del colector***, es de mi autoría y de mi responsabilidad cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos y metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Sangolquí, 24 de enero del 2019

Firma:

Calderón Valdiviezo Juan Andrés

C.C.: 092444821-0



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

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

AUTORIZACIÓN

Yo, **Calderón Valdiviezo Juan Andrés** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: ***Estudio morfológico y mecánico de microfibras estructuradas de PVP mediante la técnica de electrohilado variando la configuración del colector*** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Sangolquí, 24 de enero del 2019

Firma

Una firma manuscrita en tinta que parece decir 'Juan' o similar, con un trazo decorativo.

Calderón Valdiviezo Juan Andrés

C.C.: 092444821-0

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi madre Martha por ser el pilar más importante de mi vida, mi modelo a seguir, ella me enseñó que todo es posible con esfuerzo y dedicación. Sin ella nada de esto pudo haber sido posible

A mi abuelita Otilia que fue otro pilar importante en mi vida por cuidarme, criarme y guiarme durante los primeros años de mi vida, pese a que partió hace más de cuatro años, sé que me ves desde arriba y espero que este logro te llene de orgullo.

A mi hermano Luis Emilio por ser ese ser tan especial que llegó a nuestras vidas hace más de veintiún años, gracias por el apoyo, y espero que este trabajo lo inspire en su carrera profesional.

A Jorge por cuidar y velar por todos nosotros, eres como un padre para mí.

A mi padre Roberto por darme la vida, por el ejemplo que nos das de superarnos todos los días y sobre todo por el apoyo incondicional.

A toda mi familia que estuvo presente en mis primeros años de vida cuidándome que me apoyaron durante toda esta etapa.

A todos mis amigos más cercanos por estar pendientes de mí, por estar a mi lado durante todos los buenos y malos momentos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y la oportunidad de seguir esta hermosa Carrera.

A la Universidad de las Fuerza-ESPE por toda la enseñanza de calidad que recibí durante esta etapa.

Al director de mi Tesis MSc. Luis Carrión Matamoros por todo el apoyo recibido durante el desarrollo de este trabajo.

A los Laboratorio de Fluidos Compuestos y del CENCINAT de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE por permitirme desarrollar mi trabajo de titulación en sus instalaciones.

En general, a todas las personas que directa o indirectamente estuvieron involucradas en el desarrollo de este trabajo.

ÍNDICE

CERTIFICADO DIRECTOR	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	ii
AUTORIZACIÓN	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS	v
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO I: GENERALIDADES	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes.....	3
1.3 Definición Del Problema	12
1.4 Objetivos.....	13
1.4.1 Objetivo General.....	13
1.4.1 Objetivos Específicos	14
1.5 Alcance del proyecto	14
1.6 Justificación e Importancia	15
CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE	16
2.1 Proceso de electrohilado	16
2.1.1 Descripción del proceso	17
2.1.2 Efectos de los parámetros en el proceso de electrohilado	19
2.1.3 Efectos de la solución.....	20
2.1.3.1 Concentración.....	20
2.1.3.2 Peso molecular	21
2.1.3.3 Viscosidad	21
2.1.3.4 Tensión superficial.....	22
2.1.3.5 Conductividad	23
2.1.4 Propiedades estructurales de fibras electrohiladas	23

2.1.5 Parámetros de proceso	25
2.1.5.1 Voltaje aplicado	25
2.1.5.2 Caudal de la solución	26
2.1.5.3 Distancia entre la punta de la jeringuilla hasta el colector	27
2.1.6 Parámetros ambientales.....	28
2.1.7 Tipos de colectores.....	30
2.1.7.1 Colector tipo tambor rotatorio	31
2.1.7.2 Colector paralelo estático	32
2.2 Solventes usados en el proceso de electrohilado.....	33
2.3 Caracterización de fibras de electrohilado.....	35
2.3.1 Características geométricas	36
2.3.1.1 Efecto del colector en las propiedades estructurales.....	36
2.3.2 Caracterización mecánica de las fibras	37
2.3.2.1 Efecto de la morfología en las propiedades a tensión de las fibras	39
2.3.2.2 Efecto del diámetro de la fibra en las propiedades mecánicas.....	39
2.3.2.3 Efecto del colector estacionario.....	41
2.3.2.4 Efecto del colector rotatorio	43
2.4 Aplicaciones	44
2.5 El futuro de las fibras electrohiladas.....	45
CAPÍTULO III: EXPERIMENTACIÓN	47
3.1 Metodología de Trabajo.....	47
3.1.1 Fase 1: Determinación del peso adecuado del soluto	49
3.1.2 Fase 2: Preparación de las soluciones	50
3.1.3 Fase 3: Proceso de electrohilado	51
3.1.4 Fase 4: Análisis de las fibras usando Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	53
3.1.5 Fase 5: Análisis morfológico usando el software ImageJ	54
3.2 Materiales	59
3.2.1 Polivinilpirrolidona (PVP)	59
3.2.2 Etanol	61
3.2.3 Equipo de electrohilado	65

CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS	67
4.1 Análisis morfológico.....	68
4.2 Análisis mecánico.....	81
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	87
5.1 Conclusiones.....	87
5.2 Recomendaciones.....	89
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	<i>Lista de parámetros que influyen en el proceso de electrohilado.....</i>	29
Tabla 2	<i>Propiedades de diversos solventes usados en el proceso de electrohilado....</i>	35
Tabla 3	<i>Parámetros usados en el proceso de electrohilado.....</i>	51
Tabla 4	<i>Cálculo del espesor equivalente y el área transversal de las muestras</i>	56
Tabla 5	<i>Equipo utilizado.....</i>	62
Tabla 6	<i>Resultados análisis morfológico.....</i>	68
Tabla 7	<i>Resultados del análisis mecánico</i>	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Dispositivo de Fohrnals: Compuesta por una delgada rueda dentada (1), piscina de solución polimérica (2), colector rotatorio (3) y los hilos compuestos por nanofibras (4)	4
Figura 2. Configuración experimental del proceso a través de dos placas paralelas	9
Figura 3. Diseños de colectores	11
Figura 4. Gráfico diámetro promedio-Concentración de la solución PVP-Etanol	12
Figura 5. Sistema de electrohilado	17
Figura 6. Ilustración esquemática de la formación del cono de Taylor: (A) Cargas eléctricas en la superficie de la gota. (B) Elongación de la gota. (C) Formación del cono de Taylor	18
Figura 7. Micrografías de diferentes concentraciones desde el más bajo hasta el más alto durante el proceso de electrohilado	21
Figura 8. Representación esquemática de una de una nanofibrilla	24
Figura 9. Morfología estructural de las fibras.....	25
Figura 10. Micrografías que muestran defectos en la morfología de una solución al 20% de PSF/DMAC al aumentar el caudal. Los caudales de la imagen A y B son 0.40 y 0.66 ml/h, respectivamente	27
Figura 11. Imágenes SEM de fibras de PSB producidas con diferentes distancias.....	27
Figura 12. Micrografía SEM de fibras recolectadas en un colector plano metálico.....	31
Figura 13. Esquema del colector tipo tambor	32
Figura 14. Diagrama de electrodos estáticos.....	33
Figura 15. Gráfico módulo de elasticidad y esfuerzo último a la tensión versus diámetro de las fibras.	41
Figura 16. Micrografía SEM de fibras con unión de las mismas	42
Figura 17. Aplicaciones de fibras electrohiladas en diversos sectores	45
Figura 18. Electrohilado coaxial.....	46
Figura 19. Andamios celulares para la regeneración de diferentes tejidos y huesos ..	47

Figura 20. Diagrama de flujo referente al trabajo de investigación	48
Figura 21. a) Balanza electrónica b) Agitador magnético	50
Figura 22. Proceso de electrohilado	53
Figura 23. Preparación de las muestras, a) Muestra con su respectiva denominación b) Muestras con su respectiva denominación.....	54
Figura 24. Imagen SEM fibras de PVP al 12% en colector paralelo con 5 cm de separación	55
Figura 25. a) Galga ajustada en las mordazas, b) Lectura de la posición de alineamiento en el software TRIOS	57
Figura 26. Definición de la geometría y del procedimiento en el software TRIOS	58
Figura 27. Muestras en el dispositivo DMA Tensile Test, a) Durante la prueba de tensión, b) Después de la prueba de tensión.....	59
Figura 28. Estructura molecular de la Polivinilpirrolidona (PVP).....	60
Figura 29. Polivinilpirrolidona (PVP) en polvo.....	61
Figura 30. Equipo de electrohilado	65
Figura 31. Gráfico comparativo entre todos los colectores con concentración al 8% ...	77
Figura 32. Gráfico comparativo entre todos los colectores con concentración al 10% .	78
Figura 33. Gráfico comparativo entre todos los colectores con concentración al 12% .	79
Figura 34. Gráfico de barras referente al porcentaje de Orientación	80
Figura 35. a) Membrana electrohilado, b) Corte mediante un bisturí quirúrgico de las diferentes muestras	81
Figura 36. Gráfica Fuerza-Deformación ingenieril	82
Figura 37. Valor promedio del esfuerzo último y del módulo de elasticidad para el colector paralelo	83
Figura 38. Valor promedio del esfuerzo último y del módulo de elasticidad para el colector rejilla.....	84
Figura 39. Valor promedio del esfuerzo último y del módulo de elasticidad para el colector plano	85
Figura 40. Gráfico comparativo masa-porcentaje de concentración entre los tres diferentes colectores.....	86

RESUMEN

El presente trabajo investigativo hace uso de la técnica de electrohilado, con el cual se forman fibras ultrafinas a escala micrométrica y nanométrica al exponer una solución polimérica a un fuerte campo eléctrico. La técnica hace uso de una bomba de inyección, una fuente y un colector. Existen varios parámetros que afectan las características morfológicas y mecánicas de las fibras como fuente, caudal, distancia entre la jeringa y el colector, configuración del colector y la concentración de la solución. En el presente trabajo investigativo se usaron tres configuraciones de colectores: Paralelo, Rejilla y Plano y tres concentraciones de la solución PVP-Etanol: 8, 10 y 12 %, un caudal de 0.5 ml/hr, un voltaje de 5.5 kV y una distancia entre la jeringa y el colector de 12 cm. La caracterización morfológica se la hizo analizando micrográficas obtenidas del microscopio electrónico de barrido del CENCINAT mediante el software ImageJ y la caracterización mecánica usando el dispositivo de ensayos a tracción del reómetro Discovery HR-2. La membrana con menor diámetro promedio se la obtuvo con una concentración al 8% en el colector rejilla y la membrana con mejores características mecánicas, esfuerzo último a la tensión de 31.53 MPa y un módulo de elasticidad de 7.85 MPa, se la obtuvo en el colector paralelo con una concentración al 8%. Se realizó un análisis detallado de la influencia de la configuración del colector, y una explicación detallada del procedimiento con el cual se caracterizaron a las diferentes muestras.

- **ELECTROHILADO**
- **COLECTOR**
- **MICROFIBRAS**
- **MÓDULO DE ELASTICIDAD**
- **ESFUERZO ÚLTIMO A LA TENSIÓN**
- **MORFOLOGÍA**

ABSTRACT

The following research makes use of the electrospinning technique in order to fabricate ultrathin fibers in the micrometric and nanometric scale, by exposing a polymeric solution to a strong electric field. The technique makes use of an injection pump, a high voltage power supplier and a collector. There are several parameters that affect the morphological and mechanical characteristics of the fibers like applied voltage, flow rate, distance between the syringe and the collector, collector configuration and the concentration of the solution. In the present research three collector's configuration: Parallel, Grid and Plane were used with three concentrations of PVP-Ethanol solution: 8, 10 and 12 %, a flow rate of 5.5 ml/hr, a voltage of 5.5 kV and a distance between the syringe and the collector of 12 cm. The morphological characterization was made by the analysis of micrographs obtained from the scanning electron microscope of CENCINAT using the ImageJ and the mechanical characterization using the tensile test device of the rheometer Discovery HR-2. The membrane with the smallest average diameter was obtained with an 8% concentration in the grid collector and the membrane with strong mechanical characteristics, ultimate tensile stress of 31.53 MPa and Young Modulus of 7.85 MPa, it was obtained with an 8% concentration in the parallel collector. A detailed analysis about the influence of the collector was made and a detailed explanation of the procedure with which different samples were characterized.

- **ELECTROSPINNING**
- **COLLECTOR**
- **MICROFIBERS**
- **YOUNG MODULUS**
- **ULTIMATE TENSILE STRESS**
- **MORPHOLOGY**

CAPÍTULO I: GENERALIDADES

1.1 Introducción

La presente investigación trata sobre la influencia de los tipos de colectores en las características morfológicas y mecánicas de microfibras estructuradas de Polivinilpirrolidona (PVP) usando la técnica de o denominado también como electrospinning, la técnica consiste en formar un chorro de solución polimérica por medio de un campo eléctrico, el chorro cargado eléctricamente viaja desde una jeringuilla hasta el plato colector donde las fibras son finalmente recolectadas. Durante el proceso de electrohilado el solvente de la solución polimérica se evapora mientras el chorro viaja desde la punta de la jeringuilla hacia el plato colector.

Por medio de la técnica de electrohilado se pueden obtener fibras de diámetros que pueden ir desde las sub micras hasta los nanómetros, a esta escala es posible obtener características únicas entre las que destacamos: área superficial muy grande en relación al volumen, flexibilidad en la superficie, alta porosidad, poros interconectados, y un rendimiento mecánico superior (Argawal S, 2008) ; debido a estas características las aplicaciones de estas fibras son muy amplias. Por citar algunos tenemos aplicaciones en la ingeniería de tejidos, textiles, elementos para cubrir heridas, membranas especiales y aplicaciones médicas como reemplazo de huesos, injertos vasculares, vasos sanguíneos artificiales; entre otros. (Chronakis, 2005).

Polivinilpirrolidona (PVP) es un importante polímero sintético que está conformado por carbono, hidrógeno, oxígeno e hidrógeno en la unidad de repetición. Este polímero

cuenta con excelentes propiedades de adhesión, baja toxicidad química, alta hidrofilia, excelente compatibilidad fisiológica y biológica, además posee buena solubilidad en agua y varios solventes orgánicos. Por estas razones es ampliamente aplicado en productos de uso cotidiano como adhesivos, pinturas, detergentes, bebidas y a su vez usado por la industria cosmética, farmacéutica e ingeniería de tejidos y materiales biológicos (Yang Q., et al. 2004).

Para la correcta obtención de las fibras por medio de la técnica de electrohilado es necesario controlar una serie de parámetros, los cuales están divididos en parámetros de la solución, parámetros del proceso y parámetros ambientales. Dentro de los parámetros de solución se encuentra la conductividad, concentración y tensión superficial de la solución polimérica. En los parámetros del proceso podemos encontrar el voltaje del campo eléctrico, el caudal de la solución que sale por la jeringuilla, la distancia entre el colector y la punta de la jeringuilla, y la configuración o tipo del colector, por último, en los parámetros ambientales se tiene a la temperatura ambiental y a la humedad relativa.

Existe mucha bibliografía relacionada al estudio de los diversos parámetros que controlan el proceso de electrohilado, sin embargo, no se pudo encontrar mucha información relacionada a la influencia de la configuración del colector en la características mecánicas y morfológicas de las fibras, esta fue la motivación para desarrollar el presente trabajo de investigación. Otro motivo por el cual se realizó este trabajo de investigación fue el de profundizar el conocimiento que se tiene sobre esta técnica y de esta manera incentivar a que se desarrollen futuras investigaciones relacionadas al tipo de colector en el proceso de electrohilado, en consecuencia, todas

las investigaciones relacionadas a esta temática influyan en nuevos diseños de colectores que sean más eficientes respecto a la tasa de recolección de las fibras.

La presente investigación se dividirá en 5 capítulos, en el capítulo I se realiza una introducción acerca del planteamiento del problema, los antecedentes, la definición, justificación y objetivos de la investigación, en el capítulo II está expuesta una compilación de otras investigaciones relacionadas a la problemática. El capítulo III trata todo acerca de la metodología de trabajo que se usó para desarrollar la investigación y la experimentación que se llevó a cabo, mientras que el capítulo IV se analizará todos los resultados obtenidos de la investigación, y finalmente en el capítulo V se detallarán las conclusiones a las que se ha llegado una vez concluida con la experimentación.

1.2 Antecedentes

La técnica de electrohilado fue observada por primera vez en 1897 por Rayleigh (Bhardwaj N, 2010), quien fue el que evaluó el efecto de las cargas eléctricas inducidas en chorros de agua, así como la inestabilidad asimétrica del chorro. Fue estudiada en detalle por Zelany en 1914 y patentada por Forhnals en 1934; Fohrnals sacó una serie de patentes entre los años de 1934 a 1944 en donde se describe la puesta a punto de un experimento para realizar la producción de filamentos poliméricos usando fuerza electrostática (Huang ZM, 2003).

El proceso de hilado utilizado por Formhals consiste en un dispositivo colector de hilos móvil para recoger los hilos estirados por el proceso, como se puede observar en la figura 1. La primera patente (US Patent Number: 2116942) en electrohilado fue emitido

para la fabricación de hilos textiles usando un voltaje de 57 Kv para realizar el electrohilado sobre acetato de celulosa usando acetona y monometilo como solventes.

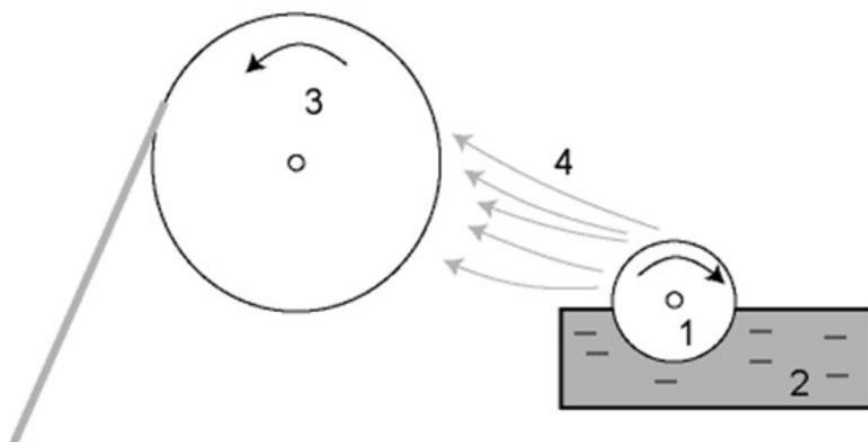


Figura 1. Dispositivo de Fohrnals: Compuesta por una delgada rueda dentada (1), piscina de solución polimérica (2), colector rotatorio (3) y los hilos compuestos por nanofibras (4)

Fuente: (Lukas,2008)

Alrededor de 50 patentes relacionados al electrohilado de polímeros han sido archivados en los últimos 60 años (Li D, 2004). Vonnegut B, Newbauer RL (1952) inventaron un aparato simple para realizar atomización eléctrica mediante el cual produjeron corrientes de gotitas uniformes altamente electrificadas de 0.1 mm de diámetro. Años más tarde, Drozin (1955) investigó la dispersión de una serie de líquidos en aerosoles bajo el efecto de potenciales eléctricos altos y Simons (1966) patentó un dispositivo para la producción de telas no tejidas que eran ultras delgadas y muy livianas con diferentes patrones usando la técnica de electrohilado.

Baumgarten (1971) hizo un dispositivo para realizar el electrohilado de fibras acrílicas con diámetros de 0.05-1.1 μm . Desde los años 80 y especialmente en los últimos años, la técnica del electrohilado ha recuperado la atención científica debido al

surgimiento de la nanotecnología, como es el caso de fibras ultra finas o estructuras fibrosas hechas de varios polímeros con diámetros por debajo de las submicras o nanómetros, la fabricación de estas nanofibras puede ser realizadas fácilmente mediante esta técnica (Huang ZM, 2003).

La popularidad del electrohilado se puede notar en el hecho de que más de 200 universidades e institutos dedicados a la investigación alrededor del mundo están estudiando varios aspectos del proceso de electrohilado y las fibras que se pueden producir; de hecho, el número de patentes para diferentes aplicaciones han crecido en años recientes (Ramakrishna, 2005). Debido a esto la Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE ha investigado y desarrollado artículos científicos relacionados al proceso de electrohilado sentando un precedente para que en un futuro el país se beneficie de las aplicaciones de los nanomateriales. Es por ello que esta investigación procura determinar la influencia de la configuración del colector en las características morfológicas y mecánicas de las microfibras de PVP.

Profundizando la descripción realizada acerca del proceso de electrohilado, el electrohilado es una técnica en la cual intervienen tres componentes importantes: una fuente DC o AC de alto voltaje, jeringuilla de plástico o metal y un colector. Dentro de la jeringuilla tendremos a la solución polimérica, la gota de la solución polimérica en la punta de la jeringuilla será polarizado e inducirá cargas que se distribuirán en la superficie, por consecuencia del aumento de la fuerza eléctrica entre el colector y la jeringuilla el polímero cargado eléctricamente vencerá la tensión superficial y saldrá acelerado hacia

el colector, durante el trayecto al colector las microfibras se solidifican. (Zhenyu Li, Ce Wang, 2013).

Existen varios parámetros que influyen en la formación de microfibras, como se mencionó anteriormente los parámetros se pueden clasificar en parámetros de la solución, del proceso y ambientales, en este trabajo investigativo realizaremos el análisis de la influencia del tipo de colector en las características mecánicas y morfológicas de microfibras electrohiladas de PVP.

Existen muchos trabajos investigativos relacionados a la influencia de los parámetros de proceso en la técnica de electrohilado y subsecuentemente en las características mecánicas y morfológicas de las fibras obtenidas. Se pudo encontrar varios artículos científicos relacionados a la obtención de microfibras de PVP, además se encontró información relacionada a la influencia del tipo de colector utilizando PVP y otras soluciones poliméricas, estas investigaciones fueron la base para poder desarrollar nuestro trabajo. En la siguiente sección veremos un resumen de estos artículos y la influencia que tuvo en nuestro trabajo investigativo.

Un primer trabajo realizado por Nakagawa, Wei, BElasticidad-Suhk, & Ick-Soo (2010) y denominado como “Morphology Controlled Electrospun Poly (Vinyl Pyrrolidone) Fibers: Effects of Organic Solvent and Relative Humidity” revela los efectos de varios solventes y el efecto de la humedad relativa en la morfología resultante de fibras electrohiladas de PVP. En dicho artículo llegaron a la conclusión de que la solución de PVP al 10% en peso disuelto en etanol fue la que produjo las mejores fibras

electrohiladas, en contraste la solución disuelta en agua y DMF que falló en la formación de fibras, esto debido a la evaporación lenta de los solventes.

Además, nanofibras lisas de PVP fueron observadas a una humedad relativa de 30-40%, el diámetro de las fibras varió entre 960 nm a 1000 nm. Sin embargo, a una humedad relativa de 50% fibras disperejas fueron formadas, y a una humedad relativa mayor o igual al 70% no se observó ninguna fibra estructurada en el colector esto debido a una redisolución y destrucción de las fibras por un alto porcentaje de humedad. Los parámetros de proceso usados en este experimento fueron 10 kV aplicados entre los electrodos, distancia entre el colector y la jeringuilla de 15 cm, la concentración de PVP varió en el rango de 8-12% en peso disuelto en etanol, se usó el colector tipo tambor y se realizó el proceso a una temperatura ambiente.

En la investigación realizada por Teja Reddy, Krupakar Reddy, & Ravindra (2013) y de nombre "Effect of Optimization Parameters of the Diameter of PVP Fibers Fabricated by Electrospinning Technique". En este trabajo se encontraron los parámetros óptimos de operación mediante una metodología sistemática.

Se usaron los siguientes parámetros: distancia entre la punta y el colector: 8, 10, 12 cm, voltaje: 15, 20, 25 kV, caudal: 0.5, 0.75, 1 ml/h el caudal, la concentración de la solución de PVP-Etanol fue de 10% en peso, y se usó un colector tipo tambor. Encontraron que los parámetros óptimos de proceso fueron: caudal de 0.5 ml/h, voltaje de 25 kV, distancia entre la punta de la jeringuilla y el colector de 12 cm, con estos parámetros obtuvieron fibras uniformes de 52 nm de diámetro.

En este trabajo se concluyó que para obtener fibras de menor diámetro es necesario incrementar el voltaje y la distancia entre la punta y el colector. Por el contrario, al aumentar el caudal el diámetro de las fibras se incrementó debido a que se aumentó la cantidad de solución que salía de la punta de la jeringuilla produciendo fibras gruesas de mayor diámetro.

En otro trabajo investigativo realizado por Beachley & Xuejun (2009) denominado como “Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length”, se investigó la influencia de los diferentes parámetros de procesos en la longitud y diámetro de fibras de Policaprolactona (PCL). En la figura 2 se puede observar los parámetros y la configuración del proceso de electrohilado. La solución estuvo compuesta de 6 mg de NaCl disuelta en 3 ml de metanol y 7 ml de diclorometano (DCM) y la cantidad necesaria de PCL para obtener las diferentes concentraciones, además se experimentó con otra solución de PCL al 14% en peso sin la adición de NaCl.

En esta investigación se usó 3 diferentes colectores con las siguientes dimensiones: 30.5x7.5x0.7, 15x4x0.35 y 7.5x2x0.15, cada uno denominado como colector grande, mediano y pequeño respectivamente.

Se obtuvieron nanofibras con un diámetro promedio menor a 500 nm a una distancia entre colectores de 42.5 cm, y nanofibras con un diámetro promedio menor a 1 μ m fueron recolectadas a una distancia entre colectores de 50 cm. La recolección exitosa de fibras se dio para todas las combinaciones de parámetros excepto por las combinaciones concentración de solución PCL al 8%, caudal de 0.025 ml/min y voltaje aplicado de 20 kV; concentración de solución PCL al 20%, caudal de 10 ml/min y voltaje

aplicado de 15 kV, y para todos los caudales en combinación con una concentración de solución PCL al 20% y 20 kV de voltaje aplicado.

Concluyeron que la recolección de fibras está limitada por diferentes factores, en algunos casos las fibras que se extendían a través de las placas fueron arrancadas de los platos colectores debido a la atracción electrostática de los objetos circundantes. Otra de las causas por las cuales las fibras caían de los colectores era debido a la colisión con otras fibras.

Este experimento demostró que nanofibras continuas e individuales de diámetro que van en un rango de 350 a 1 nm y un rango de longitud de 35 a 50 cm fueron recolectadas con éxito. La concentración polimérica, el voltaje aplicado y las dimensiones del colector tuvieron efectos significantes sobre en la longitud, diámetro y uniformidad de las fibras.

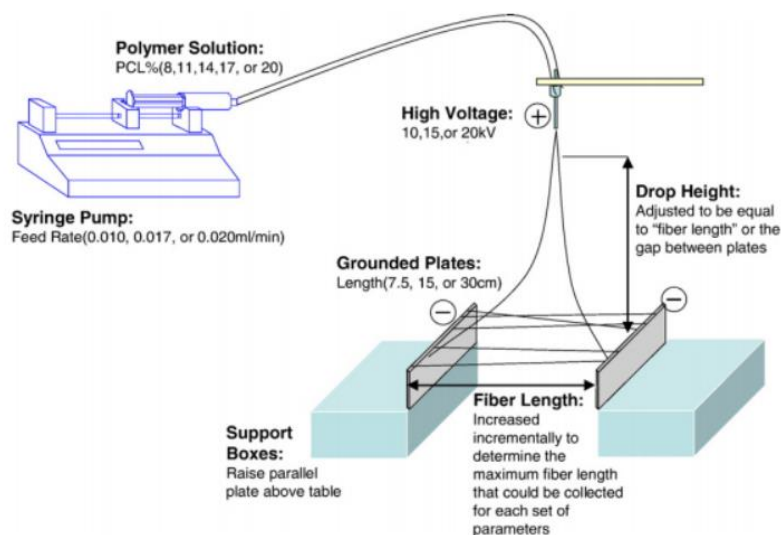


Figura 2. Configuración experimental del proceso a través de dos placas paralelas

Fuente: (Beachley & Xuejun, 2009)

Por su parte, Alfaro de Prá, Ribeiro-do-Valle, Maraschin, & Veleirinho (2016) realizaron una investigación con el nombre de “Effect of collector design on the morphological properties of polycaprolactone electrospun fibers”, en donde se investigó la influencia de 3 diferentes diseños de colectores en la morfología de las fibras.

Para la realización del experimento se usó Policaprolactona (PCL), debido a que es un poliéster sintético y reabsorbible con excelente biocompatibilidad que es usado ampliamente en la ingeniería de tejidos. La solución polimérica fue obtenida disolviendo PCL, 10% (w/v) en una mezcla de cloroformo: diclorometano: dimetilformamida (6:3:1, v/v/v). Los parámetros de electrohilado fueron los siguientes: caudal de 1 ml/h, voltaje de 15 kV, y distancia de la punta de la jeringuilla al colector de 10 cm. La experimentación se realizó a una humedad relativa de $50\pm 10\%$ y una temperatura de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Se determinó que las fibras depositadas en la superficie del colector tipo tambor sin movimiento formaron una estructura tridimensional con un diámetro promedio de 1142 ± 391 nm. Al aumentar la velocidad de rotación a 2000 RPM se pudo notar que el diámetro promedio de las fibras se redujo a 663 ± 334 nm, esto debido a la fuerza de estiramiento causado por la velocidad de rotación del colector. También, se obtuvieron distribuciones de fibras más estrechas y más del 75% de las fibras presentaron mayor alineación con respecto a la horizontal.

Un patrón similar de fibras alineadas fue obtenido usando un colector de alambres paralelos de cobre con una abertura de 1 cm, los alambres dirigieron al chorro electrificado hacia una dirección específica y produjeron nanofibras alineadas con un diámetro promedio de 490 ± 131 nm. Esto representó una disminución significativa en

comparación con las fibras obtenidas en el colector tipo tambor. Los patrones de fibra alineadas podrían dirigir el crecimiento de neuritas de las células nerviosas a lo largo de la fibra y se pueden aplicar para producir andamios que puedan ayudar en la regeneración nerviosa.

Por medio del colector tipo mandril de 1 mm de diámetro se obtuvieron andamios tubulares que son fundamentales para la ingeniería de nervios y vasos sanguíneos, la velocidad de rotación fue de 2000 RPM. El colector tipo mandril originó un micropatrón repetitivo de fibras alineadas, transversales al eje del mandril separados por un espacio de 150-200 μm , y llenas de nanofibras con un diámetro promedio de $606 \pm 329 \mu\text{m}$, distribuidas paralelas al eje, en la figura 3 podemos ver los 3 diseños usados en este trabajo investigativo.

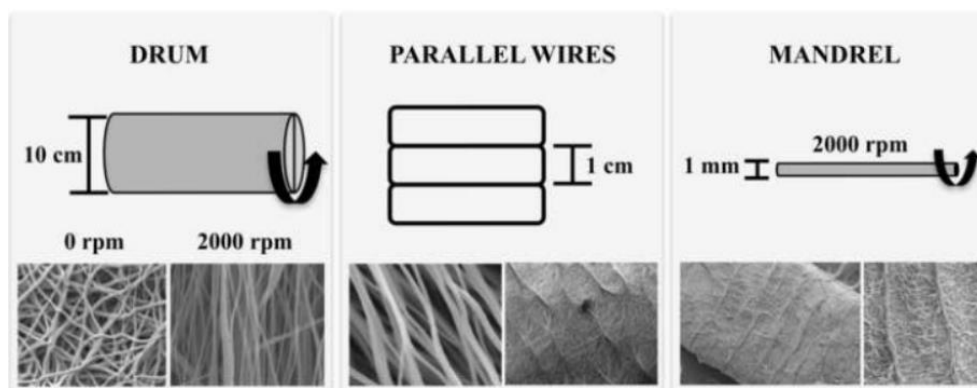


Figura 3. Diseños de colectores usados en el trabajo investigativo realizado por Alfaro de Prá, Ribeiro-do-Valle, Maraschin, & Veleirinho (2016)

En el trabajo de investigación realizado por Yang, Q et al. (2004) denominado como “Influence of Solvents on the Formation of Ultrathin Uniform Poly(vinyl pyrrolidone) Nanofibers with Electrospinning” se logró estudiar la influencia de varios solventes en nanofibras de PVP, en la investigación se disolvió el PVP en diclorometano (MC), dimetilformamida (DMF), etanol y una mezcla de solventes compuestos de etanol/DMF y etanol/MC en varios porcentajes en peso, los parámetros del proceso fueron una distancia aguja-colector de 12 cm, diámetro de la aguja de 1 mm, y un voltaje de 8 kV. En la solución de PVP-etanol se encontró que el diámetro de las fibras varió desde 120 nm a 250, 400, 750 y 1500 nm, así como la concentración de PVP en etanol varió de 2,4,6,8 y 10% w/w respectivamente como se observa en la figura 4.

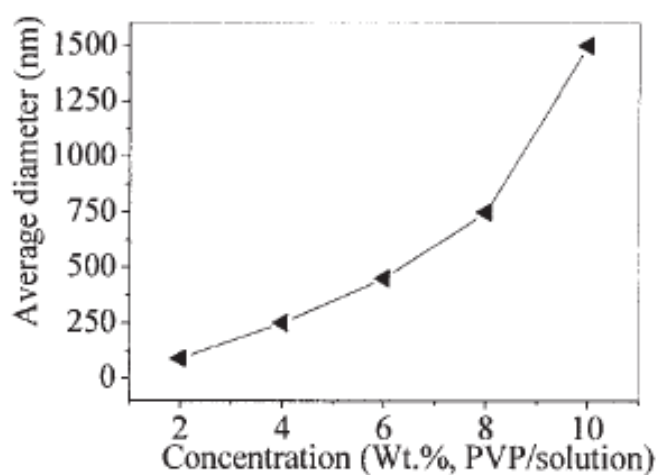


Figura 4. Gráfico diámetro promedio-
Concentración de la solución PVP-Etanol
Fuente: (Yang et. al 2004)

1.3 Definición Del Problema

La nanotecnología es el resultado natural del desarrollo científico y nuestra habilidad de entender y manipular la materia a niveles cada vez más pequeños, en el

campo de la producción de polímeros el electrohilado es una técnica que nos permite producir polímeros en escala de los micrómetros y nanómetros, estos tienen diversas aplicaciones como en la ingeniería de tejidos, fabricación de filtros de aire, sensores químicos, entre otros.

Dependiendo de la aplicación las características morfológicas y mecánicas de las fibras pueden ser controladas variando los diferentes parámetros relacionados a la solución, y los parámetros relacionados al proceso, en consecuencia, el estudio e investigación de los parámetros relacionadas es importante para la producción eficiente de los polímeros, y además para el desarrollo de nuevos materiales.

Aunque existe mucha información e investigaciones relacionadas a los parámetros de esta técnica no existe una investigación que trate a fondo la influencia de los diferentes tipos o configuración colectores en las fibras.

Esta fue la principal motivación para el desarrollo del presente trabajo investigativo, el cual trata sobre la influencia de la configuración de los colectores en las características morfológicas y mecánicas de microfibras estructuradas de PVP.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Analizar la influencia de la configuración de los colectores en las características morfológicas y mecánicas de microfibras estructuradas de PVP.

1.4.1 Objetivos Específicos

- Obtener microfibras estructuradas de PVP usando la técnica de electrohilado.
- Realizar la caracterización morfológica y mecánica de membranas electrohiladas de PVP.
- Examinar la influencia de la concentración de la solución en las características mecánicas y morfológicas de membranas de PVP.

1.5 Alcance del proyecto

Los parámetros de electrohilado han sido estudiados en los últimos años debido a la importancia de conocer el efecto que tienen sobre las características morfológicas y mecánicas de las nanofibras.

El presente trabajo investigativo abarca el estudio de la influencia de los diferentes tipos o configuraciones de colectores en las características mecánicas y morfológicas de microfibras estructuradas de Polivinilpirrolidona (PVP) obtenidas por medio de la técnica de electrohilado.

Con el uso de tres colectores estáticos de configuración: rejilla, paralelo y plano, adicionalmente se trabajará con tres concentraciones al peso de solución de PVP-Etanol: 8%, 10% y 12% w/w Para la elaboración de las microfibras se usó los equipos del laboratorio de Reología y Fluidos Compuestos de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

1.6 Justificación e Importancia

Actualmente el campo de la nanotecnología está tomando mucho protagonismo en el ámbito científico debido a que el estudio en este campo nos permite manipular la materia en escala micrométrica y nanométrica. Dentro de este campo podemos encontrar la fabricación de nanofibras por medio de la técnica del electrohilado existen otras técnicas como, por ejemplo, Drawing, Síntesis de plantilla, Separación de fases y Autoensamblaje.

El electrohilado presenta mayor ventaja sobre las técnicas anteriormente mencionadas debido a que dentro del proceso de fabricación es posible realizar el control de las dimensiones de la fibra, es un proceso continuo, las fibras presentan alta repetitividad y los costos de operación son bajos (Ramakrishna, 2005).

Las fibras procesadas mediante esta técnica presentan características mecánicas incomparables que los hacen aptas para un sinnúmero de aplicaciones en diversas ramas de la ingeniería y de la industria, entre los que podemos destacar: biomedicina, biotecnología, ingeniería ambiental y en las industrias textiles y farmacéuticas. Es por ello que en los últimos años las investigaciones y artículos científicos sobre esta técnica se han incrementado.

Teniendo en cuenta esta última tendencia en la nanotecnología la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, siendo una Universidad que está al tanto de los últimos avances científicos y tecnológicos se ve en la necesidad de abordar esta temática y desarrollar una línea de investigación en el estudio de la morfología de microfibras estructuradas y el estudio de sus características mecánicas usando la técnica de

electrohilado, específicamente se realizara el electrohilado de una solución Polimérica de PVP(Polivinilpirrolidona) y etanol.

El estudio del electrohilado de microfibras de PVP es importante debido a su alta biocompatibilidad que lo hacen apto para diversas aplicaciones médicas como la liberación controlada de medicamentos y en la ingeniería de tejidos.

Reksamunandar, Edikresnha, Munir, Damayanti y Khairurrijal (2017) realizaron el encapsulamiento de la vitamina betacaroteno por medio del electrohilado de una solución de PVP-Etanol. Las microfibras de PVP sirvieron como una película delgada que protegía al betacaroteno.

Es muy importante realizar un estudio en el cual se determine la influencia de los colectores en las características mecánicas y morfológicas de microfibras estructuradas de PVP debido a que no existe un estudio que aborde esta problemática. En la universidad se realizó un estudio acerca de la morfología y comportamiento mecánico de las nanofibras de PVP fabricadas con el método de electrohilado en este caso se varió la concentración de diversos solventes orgánicos (Narvaez, 2017), pero no se determinó el efecto de la variación de los colectores.

CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE

2.1 Proceso de electrohilado

El proceso de electrohilado es una técnica simple que utiliza altas fuerzas electroestáticas con el fin de producir fibras, éstas son producidas debido a la influencia de un fuerte campo electroestático. Las cargas eléctricas son inducidas en el polímero haciendo que el polímero acelere hacia un colector metálico.

El proceso de electrohilado usa alto voltaje (entre 10-20 kV) con la finalidad de cargar eléctricamente a la solución polimérica y producir fibras ultrafinas (Reneker & Chun, 1995). La figura 5 muestra una ilustración esquemática básica de la máquina de electrohilado, consiste básicamente de una jeringuilla llena de una solución polimérica, una fuente de alto voltaje, un colector hecho de material conductor y una bomba de jeringa dosificada para controlar el caudal de la solución. La aguja de la jeringa funciona como un electrodo para cargar eléctricamente a la solución polimérica, el otro electrodo va conectado al colector.

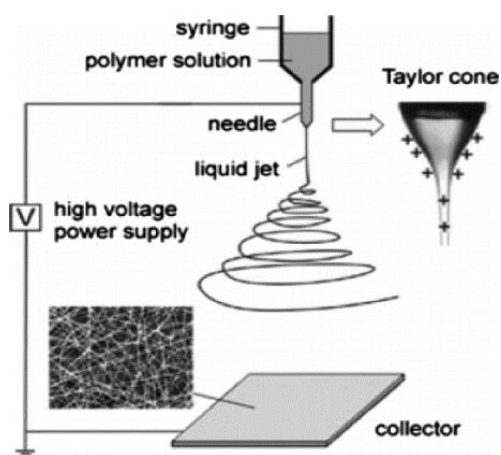


Figura 5. Sistema de electrohilado
Fuente: (Xia, 2004)

2.1.1 Descripción del proceso

Al tener una fuerza electroestática insuficiente, la gota en la punta de la jeringuilla no se acelera hacia el colector debido a la tensión superficial de la solución (Shin, Hohman, Brenner, & Rutledge, 2001). A medida que el campo eléctrico aumenta, las cargas inducidas en la superficie del líquido se repelen entre ellas y crean esfuerzos cortantes. Estas fuerzas repulsivas actúan en dirección contraria a la tensión superficial,

resultando en la extensión de la gota hasta una forma cónica que sirve como una superficie de iniciación.

En la figura 6 se muestra un esquema del proceso, cuando se alcanza el voltaje crítico el equilibrio de las fuerzas se altera y el chorro cargado eléctricamente se acelera desde la punta de la gota de forma cónica. El diámetro del chorro decrece en tamaño con el aumento de la longitud entre la jeringuilla y la placa antes de ser depositado en el colector.

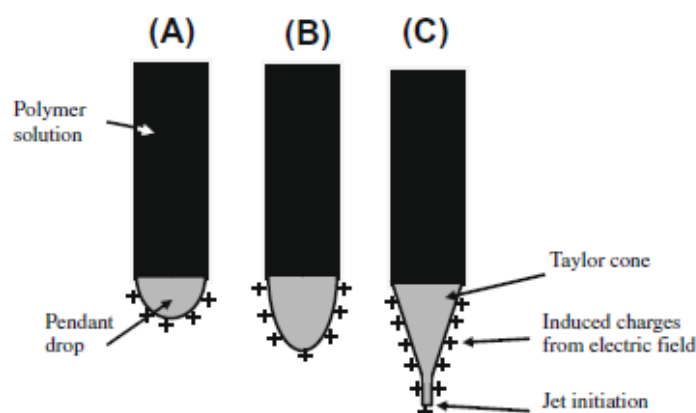


Figura 6. Ilustración esquemática de la formación del cono de Taylor: (A) Cargas eléctricas en la superficie de la gota. (B) Elongación de la gota. (C) Formación del cono de Taylor

Fuente: (Baji, Mai, Wong, Abtahi, & Chen, 2010)

Este proceso puede ser explicado por 3 tipos de diferentes inestabilidades físicas experimentadas por el chorro, estas inestabilidades influyen sobre el tamaño y la geometría de las fibras depositadas. La primera inestabilidad, conocida como inestabilidad de Rayleigh es simétricamente axial y ocurre cuando la fuerza del campo eléctrico es baja o cuando la viscosidad de la solución está debajo de su valor óptimo.

El uso de soluciones de baja viscosidad causa el rompimiento del chorro haciendo que la formación de collarines (beads) aparezca en la morfología de las fibras. Este fenómeno es atribuido a la resistencia ineficiente de la solución frente al campo electroestático (Hohmann, Shin, & Rutledge, 2001). Estos defectos pueden disminuir a medida que el campo eléctrico aumenta o también cuando se aumenta el porcentaje de concentración.

Al principio del proceso, el chorro viaja en línea recta, este trayecto es controlado por la inestabilidad de Rayleigh. Además de ser influenciado por esta inestabilidad el chorro es influenciado por otras dos inestabilidades: bending o doblado y whipping o latiguo. Estas inestabilidades surgen debido a la repulsión entre cargas entre el exceso de carga presente en el chorro que ayuda en la elongación y adelgazamiento del chorro. A mayor fuerza eléctrica, el chorro es dominado por las inestabilidades bending (simétricamente axial) y whipping (asimétrico axial) haciendo que el chorro viaje en forma de cono invertido. Durante el trayecto, el solvente se evapora haciendo que las fibras ultra-finas se depositen en el colector.

2.1.2 Efectos de los parámetros en el proceso de electrohilado

El proceso de electrohilado está gobernado por muchos parámetros que están clasificados en parámetros de solución, parámetros de proceso, y parámetros ambientales. Los parámetros de solución incluyen la viscosidad, conductividad, peso molecular y la tensión superficial. Los parámetros de proceso están divididos en campo eléctrico, distancia entre el capilar y el colector, caudal. Cada uno de estos parámetros

afectan significativamente las características morfológicas y mecánicas de las fibras obtenidas usando técnica de electrohilado.

Por medio de la manipulación adecuada de estos parámetros se pueden obtener nanofibras de características morfológicas deseadas (Chong, y otros, 2007). Además de las variables mencionadas anteriormente, existen estudios relacionando a la temperatura y la humedad del ambiente en las características morfológicas de las fibras (Xia, 2004).

2.1.3 Efectos de la solución

2.1.3.1 Concentración

Para que ocurra el proceso de electrohilado es necesario tener una concentración de solución adecuada. Según varios estudios una baja concentración de solución favorece a la formación de defectos como collarines, mientras que al aumentar la concentración la fabricación de fibras continuas no es posible debido que la elevada viscosidad no le permite a la solución fluir por la jeringuilla (Deitzel, Kosik, McKnight, & Ten, 2001).

Se ha encontrado una relación entre la concentración y el diámetro de las fibras, a medida que la concentración de la solución aumenta el diámetro de las fibras también aumentan. La tensión superficial y la viscosidad también juegan un papel importante al momento de determinar el rango adecuado en la obtención de fibras continuas por medio de la técnica de electrohilado. En la figura 7 podemos observar el efecto que tiene la concentración de la solución en la morfología de fibras obtenidas por el proceso de electrohilado.

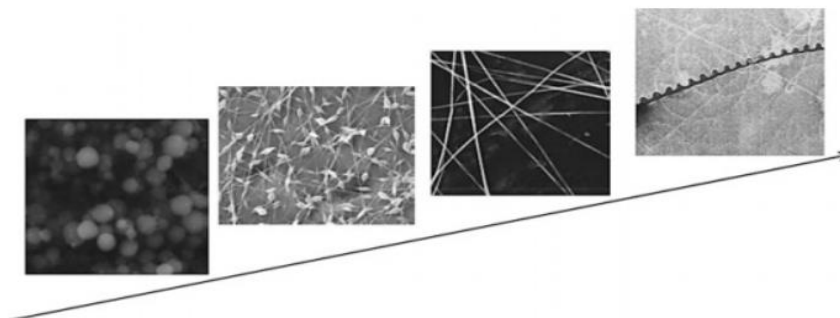


Figura 7. Micrografías de diferentes concentraciones desde el más bajo hasta el más alto durante el proceso de electrohilado

Fuente: (Yang Q., et al. 2004)

2.1.3.2 Peso molecular

El peso molecular del polímero tiene un efecto significativo en las propiedades reológicas y eléctricas. Este es un importante parámetro que afecta la morfología de fibras electrohiladas, los polímeros con alto peso molecular son más usados debido a que ofrecen la viscosidad necesaria para formar fibras. Las soluciones con bajo peso molecular tienden a formar collarines en vez de fibras, mientras que las soluciones con alto peso molecular tienden a incrementar el diámetro de las fibras.

Existe una relación entre el peso molecular y el número de cadenas de polímeros en la solución, influyendo en la viscosidad de la misma. Gupta, Elkins, Long, & Wilkes (2005) sintetizaron PMMA variando el peso molecular de 12.47 a 365.7 kDa para investigar el efecto del peso molecular del polímero. Encontraron que a medida que el peso molecular aumenta, el número de defectos como gotas y collarines disminuye significativamente.

2.1.3.3 Viscosidad

La viscosidad de la solución juega un papel importante en la formación de fibras. Se ha encontrado que a menor viscosidad la formación de fibras continuas no es posible

mientras que a mayor viscosidad existe una dificultad de la solución para fluir a través del capilar. Un efecto positivo del aumento de la viscosidad es el aumento del tiempo de relajación de esfuerzos, esto ayuda a la prevención de la fractura de las fibras durante el proceso de electrohilado (Deitzel , Kleinmeyer, Harris, & Tan, 2001).

El rango de viscosidad de diferentes soluciones de polímeros a la cual el electrohilado es posible, varía según el polímero a ser usado. En otro estudio Fong & Reneker (1999) investigaron la influencia de la viscosidad del óxido de polietileno (PEO) en la formación de nanofibras. Encontraron un rango adecuado de viscosidad de 1 a 20 poises con el cuál fabricaron nano fibras sin ningún tipo de defecto.

2.1.3.4 Tensión superficial

La tensión superficial es un parámetro muy importante al momento de desarrollar nanofibras por la técnica de electrohilado, la tensión superficial es una función de la composición química del solvente y al reducir la tensión superficial de la solución; se pueden obtener fibras sin defectos o collarines.

El proceso de electrohilado deja de funcionar al aumentar la tensión superficial de la solución, esto debido a que la tensión superficial hace que el chorro se desestabilice generando gotas en vez de fibras (Hohman, Shin, Rutledge, & Brenner, 2001).

Al contrario, si la tensión superficial se reduce, el electrohilado se puede llevar a cabo disminuyendo a su vez el campo eléctrico. Sin embargo, una tensión superficial baja es adecuada para hacer el proceso de electrohilado. Básicamente, la tensión

superficial nos ayuda a determinar el rango adecuado en el cual el proceso se puede llevar a cabo manteniendo las otras variables constantes.

2.1.3.5 Conductividad

La mayoría de los polímeros son conductivos, con algunas excepciones de materiales dieléctricos. Los iones cargados en la solución polimérica influyen en gran medida la formación del chorro. La conductividad de la solución es determinada por el tipo del polímero, solvente, y la disponibilidad de sales ionizantes.

Varias investigaciones han encontrado que al aumentar la conductividad de la solución el diámetro de las nanofibras decrece significativamente. Los diámetros de las nanofibras con una solución de menor conductividad aumentan, sin embargo, el número de defectos en las fibras aumentan (Hayati, Bailey, & Tadros, 1987).

Los polímeros naturales generalmente son polielectrónicos. Los iones incrementan la capacidad de carga del chorro, de este modo pueden soportar altos voltajes. Zong, et al. (2002) demostraron el efecto de los iones en la morfología de fibras electrohiladas. Encontraron que la adición de sales en las fibras hace que la uniformidad de las fibras aumentan y el número de defectos disminuye.

2.1.4 Propiedades estructurales de fibras electrohiladas

En muchos polímeros semicristalinos, las fibras producidas por electrohilado presentan una jerarquía estructural. Durante el proceso de formación de fibras, una parte de estas cadenas se cristalizan para formar pequeñas laminillas mientras que la otra fracción está formada de la fase amorfa (Konkhleng, Tashiro, Kotaki, & Chirachanchai, 2008).

En la presencia de fuerzas de cizallamiento y elongación, las laminillas se organizan para formar fibrillas, las cadenas de moléculas pasan a través de las fibrillas para formar asociaciones de cadenas poliméricas. Durante el proceso de electrohilado las cadenas se alinean a lo largo del eje de las fibras producto de las fuerzas de cizallamiento experimentadas por el chorro. La estructura general se puede observar en la figura 8.

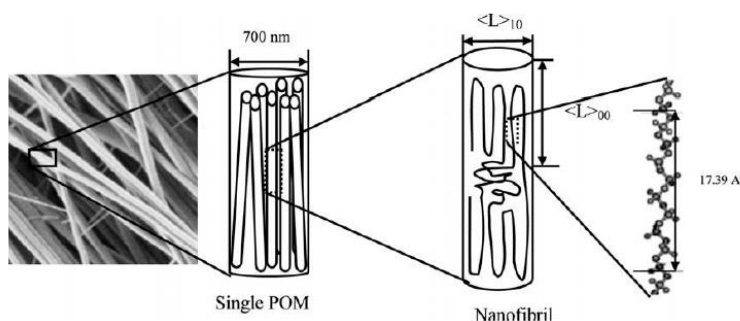


Figura 8. Representación esquemática de una de una nanofibrilla

Fuente: (Bhardwaj N, 2010)

Konkhlant, et al.(2008) examinó la morfología cristalina y la orientación molecular de fibras de polioximetileno(POM) y encontraron que cada fibra está compuesta de nanofibrillas alineadas paralelamente al eje de las fibras, las fibrillas están compuestas de 14 cadenas poliméricas y 40 unidades monoméricas.

En otra investigación realizada por Lim, Tan, & Ng (2008) se pudo visualizar la estructura morfológica de una fibra y encontraron que están formadas de laminillas y fibrillas, como se muestra en la figura 9. Las laminillas determinan la cristalinidad de las fibras, entre las laminillas se encuentra la fase amorfa de la cadena de moléculas.

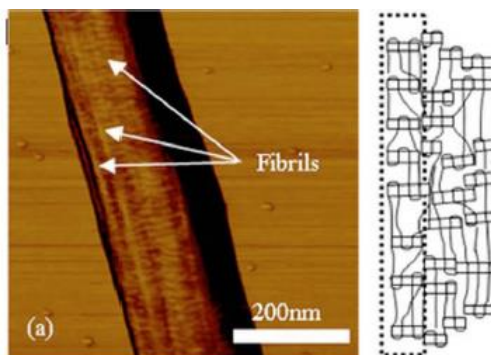


Figura 9. Morfología estructural de las fibras

Fuente: (Lim, et al. 2008)

2.1.5 Parámetros de proceso

2.1.5.1 Voltaje aplicado

En el proceso de electrohilado el voltaje aplicado en la solución juega un papel fundamental al momento de fabricar nanofibras. Solo después de alcanzar el umbral de voltaje, la formación de fibras ocurre, esto induce las cargas necesarias en la solución junto con el campo eléctrico dando inicio al proceso de electrohilado. La forma del cono inicial depende del voltaje, viscosidad y caudal al cual está sometido el proceso, existe muchos estudios relacionados al voltaje aplicado en la solución, por un lado, existen estudios en los cuales concluyen que el campo eléctrico no afecta el diámetro de las fibras. Mientras que por otro lado tenemos estudios que respaldan la influencia del voltaje en el diámetro de las fibras.

Otros estudios concluyen que el aumento en el voltaje aplicado aumenta la fuerza electrostática repulsiva en el chorro, haciendo que el diámetro de las fibras se reduzca. En la mayoría de casos, un aumento del voltaje causa un gran estrechamiento de la solución debido a grandes fuerzas de Coulomb y por ende un mayor campo eléctrico. Estos efectos hacen que los diámetros de las fibras se reduzcan y a su vez ayuda a la

evaporación del solvente. En cuanto a los defectos en las fibras, se han hecho estudios en los cuales se prueba que el aumento del voltaje favorece a la formación de collarines en la morfología de las fibras (Pawlowski, Barnes, Boland, Wnek, & Bowlin, 2004). Larrondo & Manley (1981) observaron un comportamiento similar del voltaje aplicado en el diámetro de las fibras, constataron la relación que existe entre el voltaje y el diámetro de las fibras, demostraron que el diámetro de las fibras se reduce a la mitad cuando se duplica el voltaje.

2.1.5.2 Caudal de la solución

El caudal al cual está sometido el polímero en la jeringa es un parámetro de proceso importante ya que influye en la velocidad del chorro y la transferencia de material al plato colector. Un menor caudal es deseable ya que le da tiempo suficiente al solvente para que se evapore. Siempre debe existir un caudal mínimo para la solución polimérica, en otros estudios relacionados a fibras poliméricas de Poliestireno demostraron que el diámetro de las fibras incrementa con un aumento en el caudal. Otros estudios relacionaron el caudal en la morfología de las fibras, demostraron que aumentando el caudal el número de defectos como collarines se formaron debido a que el tiempo de secado para el solvente no era el apropiado (Yuan, Zhang, Dong, & Sheng J, 2004).

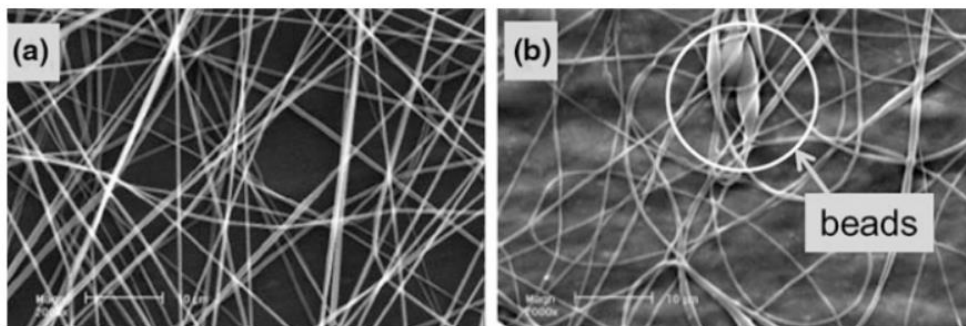


Figura 10. Micrografías que muestran defectos en la morfología de una solución al 20% de PSF/DMAC al aumentar el caudal. Los caudales de la imagen A y B son 0.40 y 0.66 ml/h, respectivamente.
Fuente: (Yang Q., et al. 2004)

2.1.5.3 Distancia entre la punta de la jeringuilla hasta el colector

La distancia entre la punta de la jeringuilla y el colector ha sido examinada como otro parámetro que influye en el control del diámetro de las fibras y su morfología. Es necesario tener una distancia mínima para que las fibras tengan suficiente tiempo de secado antes de que lleguen al colector, al contrario, si la distancia es muy corta el tiempo de secado disminuye y la formación de collarines ocurre (Ki, et al., 2005). Según varios estudios realizados con diferentes polímeros: PVA (Zhang, et al., 2005), gelatin (Ki, et al., 2005) y quitosan (Geng, Kwon, & Jang, 2005), el efecto de la distancia en la morfología de las fibras no es tan significativo como los otros parámetros.

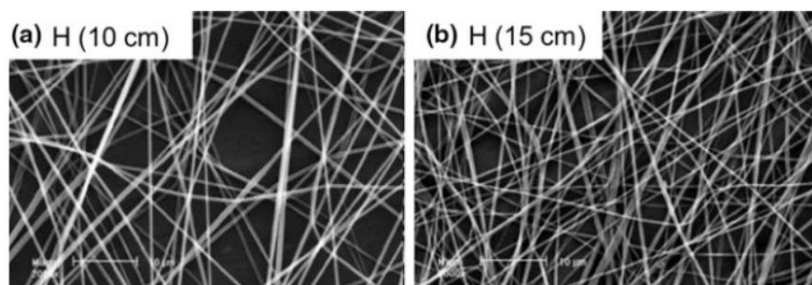


Figura 11. Imágenes SEM de fibras de PSB producidas con diferentes distancias.

Fuente: (Yuan X, Zhang Y, Dong C, Sheng J, 2004)

2.1.6 Parámetros ambientales


Los parámetros ambientales como la humedad y la temperatura tienen un gran efecto en la morfología de las fibras. Una investigación realizada por Mituppatham, Nithitanakul, & Supaphol (2004) determinaron el efecto de la temperatura en el proceso de electrohilado de fibras de poliamida-6, desde el rango de 25 a 60°C y encontraron que, con el incremento de la temperatura, existe un decrecimiento en el diámetro de las fibras, esta disminución es atribuida al decrecimiento de la viscosidad producto del aumento en la temperatura, existe una relación inversa entre la viscosidad y la temperatura. La variación de la humedad en el electrohilado de soluciones de Poliestireno fueron estudiados, indicando que al aumentar la humedad existe la aparición de pequeños poros en la superficie de las fibras, en la figura 10 podemos apreciar el efecto de la humedad en la formación de poros.

Llega un punto en el cual los poros se unen al seguir aumentando la humedad, también se encontró que a un porcentaje de humedad muy bajo un solvente volátil puede secarse más rápido debido a que la evaporación del solvente es más rápida. En algunos casos la evaporación del solvente es tan rápida que el proceso de electrohilado solo puede llevarse a cabo unos minutos antes de que la aguja de la jeringa se obstruya (Baumgarten, 1971), también se determinó que una humedad muy alta pueda ayudar a la descarga de las fibras electrohiladas.

Tabla 1

Lista de parámetros que influyen en el proceso de electrohilado

<i>PARÁMETROS</i>	<i>EFFECTOS EN LA MORFOLOGÍA DE LAS FIBRAS</i>	<i>REFERENCIAS</i>
<i>PARÁMETROS DE SOLUCIÓN</i>		
Viscosidad	<ul style="list-style-type: none"> • Baja: Formación de collarines • Alta: Aumento del diámetro de las fibras, desaparición de collarines 	(Jiang et al., 2004a; Huang et al., 2001a; Zhao et al., 2005; Zhang et al., 2005b)
Concentración de la solución	<ul style="list-style-type: none"> • Incremento del diámetro de las fibras al aumentar la concentración 	(Kim et al., 2005b; Son et al., 2004c; Jun et al., 2003)
Peso molecular del polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción en el número de defectos como collarines y gotas al aumentar el peso molecular 	(Chen and Ma, 2004; Demir et al., 2002; Gupta et al., 2005)
Conductividad	<ul style="list-style-type: none"> • Disminución en el diámetro de las fibras aumentando la conductividad 	(Koski et al., 2004; Jun et al., 2003; Jiang et al., 2004a)
Tensión superficial	<ul style="list-style-type: none"> • No existe una conexión relacionada a la morfología de las fibras, lo que se sabe es que a mayor tensión superficial provoca inestabilidad en el chorro 	(Hohman et al., 2001; Zuo et al., 2005; Zhang et al., 2005b; Mituppatham et al., 2004)
<i>PARÁMETROS DEL PROCESO</i>		
Voltaje aplicado	<ul style="list-style-type: none"> • Disminución en el diámetro de las fibras al aumentar el voltaje 	(Demir et al., 2002; Jun et al., 2003; Kim et al., 2005b)
Distancia entre la punta de la aguja al colector	<ul style="list-style-type: none"> • Generación de collarines a una larga y corta distancia, se debe encontrar la distancia ideal para que existan fibras uniformes 	(Ki et al., 2005; Geng et al., 2005; Buchko et al., 1999; Zhao et al., 2005; Zhang et al., 2005b)
Caudal	<ul style="list-style-type: none"> • Disminución en el diámetro de las fibras al disminuir el caudal, formación de 	(Sill and Recum, 2008; Zuo et al., 2005; Zhang et al., 2005b)

CONTINÚA 

	collarines con caudales elevados	
<i>PARÁMETROS AMBIENTALES</i>		
Humedad	<ul style="list-style-type: none"> Alta humedad influye en la formación de poros circulares sobre la superficie de las fibras 	(Casper et al., 2004; Li and Xia, 2004; Mituppatham et al., 2004)
Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> Incremento en la temperatura resulta en el decrecimiento de diámetro de las fibras 	(Reneker and Chun, 1996; Mituppatham et al., 2004)

Fuente: (Bhardwaj N, 2010)

2.1.7 Tipos de colectores

Recientemente se ha determinado que la naturaleza del colector influye significativamente en las características físicas y morfológicas de fibras electrohiladas (Liu & Hsieh, 2002). La densidad de las fibras por unidad de área en el colector y el arreglo de las fibras son afectadas por el grado de disipación de carga sobre la distribución de fibra. El colector más usado es el colector plano metálico que resulta en la recolección de fibras orientadas al azar como se muestra en la figura 11. El uso de colectores metálicos conductivos ayuda a la disipación de cargas y además reducen la repulsión entre las fibras. Es por ello, que las fibras colectadas son lisas y compactas, al contrario, las fibras recolectadas sobre colectores no-conductivos no disipan la carga haciendo que las fibras sean dispersas.

Las fibras pueden recolectarse sobre sistemas de colectores diseñados específicamente para obtener fibras alineadas. Recientemente, investigadores se enfocaron en obtener fibras con mayor orden usando métodos de control mecánico y electroestático. Fibras alineadas son de gran importancia en muchas aplicaciones ingenieriles, como la ingeniería de tejidos, sensores, nanocompuestos, filtros, aparatos electrónicos (Sunrabay, y otros, 2004).

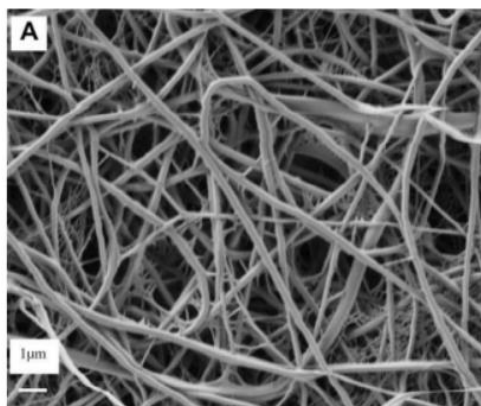


Figura 12. Micrografía SEM de fibras recolectadas en un colector plano metálico

Fuente: (Baji, et al., 2010)

2.1.7.1 Colector tipo tambor rotatorio

En la figura 12 podemos observar el esquema del colector tipo tambor. Este colector es usado para obtener fibras alineadas, los diámetros de las fibras pueden ser controladas en base a la velocidad de rotación del colector y las fibras se orientan circunferencialmente. Idealmente, la velocidad lineal del tambor rotatorio debería ser igual a la tasa de evaporación del solvente, haciendo que las fibras sean depositadas y tomadas de la superficie del tambor. La alineación de las fibras es inducida por el tambor, y la tasa de alineamiento aumenta con la velocidad rotacional (Sunrabay, y otros, 2004).

En cuanto a velocidades rotacionales menores se forman fibras orientadas aleatoriamente, al contrario, a velocidades elevadas se forma una fuerza centrífuga cerca de la circunferencia del tambor rotatorio, haciendo que las fibras se alarguen antes de ser recolectadas. Sin embargo, a mayor velocidad, el chorro cargado eléctricamente se rompe y las fibras no son recolectadas.

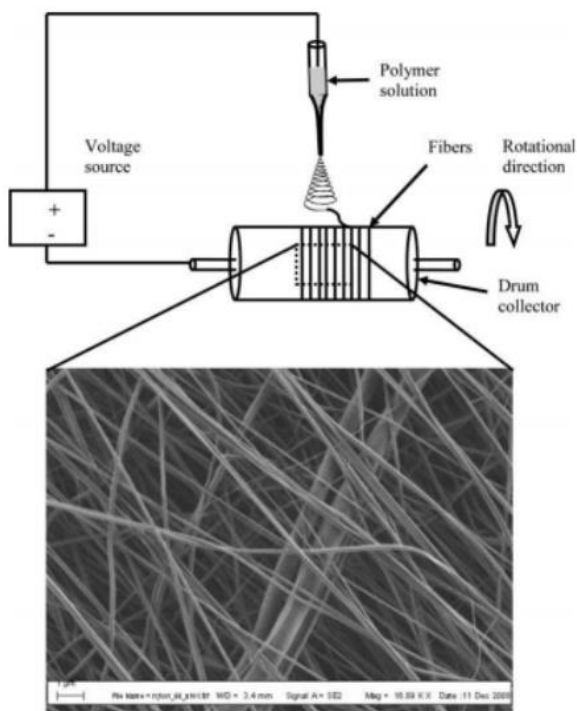


Figura 13. Esquema del colector tipo tambor

Fuente: (Baji, et al., 2010)

2.1.7.2 Colector paralelo estático

La ventaja del uso de este colector es la simplicidad de su puesta a punto y la facilidad de recolección fibras únicas para la realización de pruebas mecánicas. Una buena alineación de fibras es obtenida con esta técnica, el espacio entre los electrodos crea una fuerza electrostática de repulsión entre las fibras electrohiladas, esto ayuda a la alineación de las fibras (Wong, Baji, & Leng, 2008). Dos tiras de materiales no-conductivos son colectadas a través de una línea recta y un pedazo de papel aluminio es colocado en cada una de las tiras y conectado a tierra, como se muestra en la figura 13.

Esta técnica hace que las fibras sean depositadas al final de las tiras haciendo que las fibras se adhieran a las tiras de una manera alternativa, de esta manera las fibras se alinean al momento de ser recolectadas.

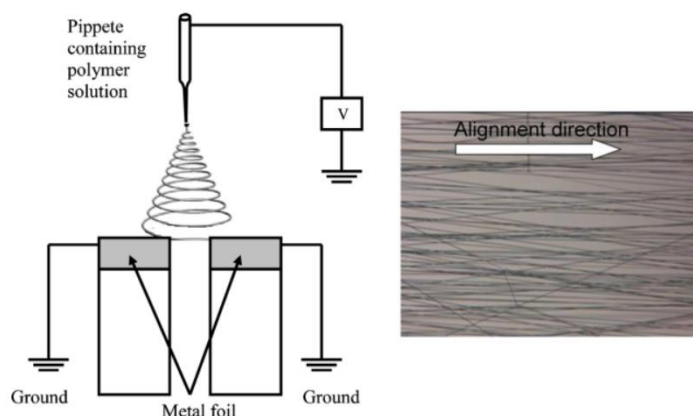


Figura 14. Diagrama de electrodos estáticos usados para recolectar fibras alineadas
Fuente: (Baji, et al., 2010)

2.2 Solventes usados en el proceso de electrohilado

Los solventes usados en la preparación de la solución polimérica tienen una gran importancia en el proceso de electrohilado, esto debido a que el primer paso para llevar a cabo el proceso es la disolución del polímero en un solvente adecuado. Los solventes tienen algunas propiedades como alta volatilidad y punto de ebullición. La selección de un buen solvente es indispensable para la realización del proceso de electrohilado, esto debido a que la interacción molecular en un sistema binario polímero-solvente puede ser tanto atractiva o repulsiva, esto solo depende del tipo de solvente. En el proceso de electrohilado, la evaporación rápida y la separación de fases ocurre debido al adelgazamiento del chorro, la presión de vapor del solvente juega un papel crítico en la determinación de la tasa de evaporación y el tiempo de secado.

Varias investigaciones han estudiado el efecto de los solventes, tales como cloroformo, dimetilformamida (DMF), mezcla de ácido fluoroacético con diclorometano y agua para realizar el electrohilado de poli (óxido etileno) (PEO), poliestireno y poli (etilenotereftalato) y analizaron el efecto de las propiedades del solvente y la

concentración polimérica en las características morfológicas, térmicas, mecánicas y estructurales de las fibras obtenidas (Son, Youk, Lee, & Park, 2004b; Wannatong, Sirivat, & Supaphol, 2004). Como se especificó anteriormente, las características morfológicas y las dimensiones de las fibras electrohiladas dependen fuertemente de propiedades de la solución como, viscosidad y tensión superficial.

La viscosidad de la solución está relacionada con la concentración del polímero, pero la tensión superficial depende tanto del polímero como del solvente. (Reneker & Chun, 1995) Determinaron que, al reducir la tensión superficial de la solución polimérica, fibras sin collarines son obtenidas, pero esto también debe aplicarse con cautela, se determinó también que la tensión superficial depende más de la composición química de los solventes y no de la concentración del polímero.

Una menor tensión superficial del solvente no es siempre apropiada para realizar el proceso de electrohilado. Las propiedades de los solventes tienen un gran efecto en el diámetro de las fibras, en la tabla 2 se pueden apreciar diferentes tipos de propiedades de los solventes como tensión superficial, constante dieléctrica y punto de ebullición que deberían ser tomados en cuenta en la selección del proceso de electrohilado. Básicamente, un solvente juega dos papeles importantes en el proceso de electrohilado: primero la de disolver las moléculas poliméricas para formar el chorro eléctricamente cargado y segundo llevar las moléculas disueltas hacia el colector (Ohkawa, Kim, Lee, & Yamamoto, 2004a).

Tabla 2*Propiedades de diversos solventes usados en el proceso de electrohilado*

<i>Solventes</i>	<i>Tensión superficial (mN/m)</i>	<i>Constante dieléctrica</i>	<i>Punto de ebullición (°C)</i>	<i>Densidad (g/ml)</i>
Cloroformo	26.5	4.8	61.6	1.498
Dimetilformamida	37.1	38.3	153	0.994
Hexafluoroisopropeno	16.1	16.7	58.2	1.596
Trifluoroetanol	26.4	7.5	66	0.886
Acetona	21.1	27	78	1.393
Metanol	25.20	21	56.1	0.786
Agua	72.8	80	100	1
Ácido acético	22.3	33	64.5	0.791
Ácido fórmico	26.9	6.2	118.1	1.049
Dicloro metano	37	58	100	1.21
Etanol	27.2	9.1	40	1.326
Ácido trifluoroacético	21.9	24	78.3	0.789

Fuente: (Baji, et al., 2010)

2.3 Caracterización de fibras de electrohilado

La caracterización de fibras producidas por electrohilado es una tarea un tanto complicada debido a que la manipulación de una sola fibra es muy tediosa. Para entender el proceso de electrohilado de una manera empírica es necesario llevar a cabo un proceso adecuado para realizar la caracterización morfológica y mecánica de una membrana formada por nanofibras. Recientemente las nanofibras han llamado la atención de muchos investigadores alrededor del mundo debido a sus impresionantes características estructurales a nivel micro y nanométrica como, por ejemplo: una gran superficie por área, tamaño de poros pequeños, y la posibilidad de crear estructuras

tridimensionales que pueden ser usadas en aplicaciones muy sofisticadas mediante el desarrollo de materiales avanzados.

2.3.1 Características geométricas

Las características geométricas de las nanofibras incluyen diámetro de las fibras, distribución de diámetros, orientación de fibras y la morfología de las fibras. Para realizar la caracterización geométrica de las fibras es necesario realizar varias técnicas como: microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio de barrido por campo eléctrico (FESEM), microscopio de electrones (TEM), y el microscopio de fuerza atómica (AFM) (Liu & Hsieh, 2002).

El más usado es el microscopio electrónico de barrido (SEM) para realizar las observaciones relacionadas a la morfología de las fibras fabricadas, esto debido a que el SEM es capaz de detectar la morfología y el diámetro de las fibras de una manera más rápida que los otros métodos y además solo se necesita de una pequeña muestra. Para realizar la característica morfológica mediante un microscopio tipo SEM es necesario que las muestras sean eléctricamente conductoras, es por ello que es necesario realizar un baño de oro o platino para aumentar la conductividad de las muestras, esto podría alterar la medición de los diámetros al aumentar la ampliación.

2.3.1.1 Efecto del colector en las propiedades estructurales

El tipo de colector y la velocidad del mismo puede influir en las características isotropicas o anisotropicas de las fibras. En el artículo escrito por Konkhlant et al. (2008), demostraron que, en un colector rotacional, las cadenas poliméricas en las regiones cristalinas se aglomeraban más en la dirección de giro comparado con las cadenas

poliméricas fabricadas usando un colector estático. La fuerza ejercida debido a la velocidad de giro del colector además de las fuerzas cortantes y de estiramiento contribuyen en la alineación de las cadenas poliméricas en la dirección del eje de las fibras. Además, se espera que la orientación de cristalización aumente con la velocidad del colector (Kim, Lee, Khil, Ho, & Kim, 2004).

El uso de colectores a alta velocidad genera un efecto de ventilación aumentando la velocidad de evaporación del solvente en comparación con los colectores estáticos. La velocidad del colector genera un ambiente de alta viscosidad en las cadenas poliméricas del chorro de electrohilado, haciendo también que la velocidad rotacional del colector influya en el adelgazamiento del chorro del polímero haciendo que las fibras decrezcan en diámetro.

2.3.2 Caracterización mecánica de las fibras

Las nanofibras poliméricas son sistemas de 1 dimensión que poseen propiedades mecánicas inusuales. El comportamiento mecánico de las fibras al ser deformado es único y puede ser muy diferente a su contraparte macroscópica. Las características únicas de las fibras son atribuidas al proceso de electrohilado.

La medición precisa de las propiedades mecánicas de las nanofibras es crucial, específicamente para las aplicaciones biomédicas, por ejemplo, en el uso de andamios debido a que estos necesitan soportar fuerzas ejercidas por el tejido que crece o durante las actividades fisiológicas como es el caso de la presión arterial (Chew, Wen, Yim, & Leong KW, 2006b). La caracterización mecánica se realiza aplicando carga sobre las muestras hechas de fibras ultrafinas realizadas mediante el proceso de electrohilado. Es

necesario manipular las muestras con extremo cuidado durante la caracterización mecánica de nanofibras simples.

Existen una variedad de técnicas para realizar la caracterización de nanofibras entre las que destacamos la nanoindentación, pruebas de doblado, medida de frecuencia de resonancia y pruebas de tensión en micro escala. Muchos investigadores han concluido que no existe anisotropía cuando las fibras son recolectadas sobre un colector metálico estático pero según (Lee, Kim, Ryu, Kim, & Choi , 2003C) las propiedades de las membranas electrohiladas son diferentes en el proceso de electrohilado usando un colector tipo tambor debido a que la orientación de las fibras depende la velocidad lineal del tambor en la superficie y de otros parámetros de electrohilado.

El módulo de Elasticidad, la resistencia a la tensión y la elongación última a la tensión son determinados usando probetas de fibras poliméricas sencillas. Las pruebas de tensión para determinar las características mecánicas de las nanofibras son desarrolladas de la misma manera que en escala macro, este método es efectivo para fibras de diámetros que se aproximan a 1 μm y permite realizar la prueba de tensión hasta la fractura.

Las propiedades elásticas de membranas electrohiladas también pueden ser determinadas usando el microscopio tipo AFM, que consiste en un cantiléver y una punta que se usa para realizar el escaneo de la superficie. Realizando la medición de la deflexión en el cantiléver debido a la repulsión de contacto atómico entre la punta y la muestra. A pesar de que este método es efectivo para realizar la medición del módulo de elasticidad de nanoestructuras de una dimensión como nanofibras electrohiladas, existen

también ciertas limitaciones el efecto de la curvatura de la superficie de la fibra, la rugosidad y la fuerza de adhesión entre la muestra y el indentador.

2.3.2.1 Efecto de la morfología en las propiedades a tensión de las fibras

Las cadenas amorfas dentro de las fibras influyen en la fuerza que soportan las fibras y el módulo de elasticidad de las mismas. Los cambios en la formación estructural de las fibras durante el proceso de electrohilado, específicamente la cristalinidad y la orientación molecular, generan características físicas únicas en el material y juegan un papel importante en el comportamiento mecánico de las fibras. Además, el conocimiento sobre sus estructuras intrínsecas es esencial para entender estos efectos en las propiedades mecánicas.

La fase amorfa de las fibras provee de propiedades elastómeras, mientras que en la fase cristalina imparte estabilidad dimensional al arreglo de moléculas. Además, las características mecánicas de las fibras son influenciadas por el arreglo ordenado o desordenado de las fases cristalinas y amorfas de las mismas.

2.3.2.2 Efecto del diámetro de la fibra en las propiedades mecánicas

La estructura de la fibra, el arreglo geométrico de las fibras, las propiedades individuales de las fibras y la interacción entre las fibras afectan de gran manera las propiedades mecánicas en las membranas formadas por nanofibras, estas características son difíciles de controlar.

Es por ello, que determinar la deformación de una fibra es de vital importancia, existen muchos estudios relacionados a las características mecánicas de una fibra, en

los cuales se determinó el comportamiento mecánico de las fibras cuando el diámetro de ellas está debajo del diámetro crítico.

Arinstein A et al. (2007) en su trabajo demostró que el tamaño de la fibra tiene un efecto en la deformación de la misma. En un diámetro crítico, las fibras mostraron un crecimiento exponencial en la resistencia a la tracción. Este fenómeno sucede cuando el tamaño de las estructuras moleculares de las fibras es comparable con el diámetro total de las mismas, la orientación de las moléculas presentes en las estructuras en la fase amorfa presenta un rol importante al momento de querer aumentar las propiedades mecánicas. Debido a esto al aumentar el diámetro de las fibras tanto el módulo de Elasticidad como el esfuerzo último a la tensión decrecen.

En la figura 14 se puede apreciar el módulo de Elasticidad y el esfuerzo último a la tracción de diferentes fibras de PCL, el diámetro de las fibras mayores a 2 μm no muestra una variación con respecto al tamaño de su diámetro, haciendo que las propiedades de fibras de mayor diámetro no mejoren ni decrezcan. Las propiedades mejoradas de fibras más finas son atribuidas al ordenamiento gradual de las cadenas moleculares y un incremento pequeño en la cristalinidad de las mismas.

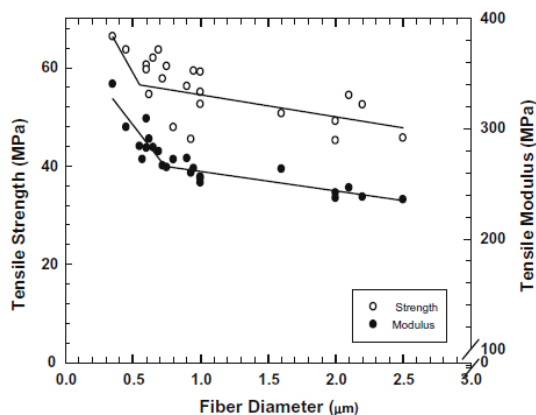


Figura 15. Grafico módulo de elasticidad y esfuerzo último a la tensión versus diámetro de las fibras.

Fuente: (Aristein A et al.,2007)

El efecto del tamaño de las fibras puede ser atribuido también a la estructura fibrilar que esta densamente compactada en forma laminar. En diámetros más pequeños, las estructuras fibrilares se alinean a lo largo del eje de las fibras, esto juega un papel crucial en el comportamiento mecánico de las fibras. Las estructuras fibrilares tienen un mayor grado de orientación molecular y provee de alta resistencia a fuerzas axiales. Al contrario, cuando el diámetro de las fibras aumenta, se pierde esa orientación y el porcentaje de estructuras orientadas en el eje de las fibras se reduce, dando lugar a la disminución de las propiedades mecánicas.

2.3.2.3 Efecto del colector estacionario

La morfología usando colectores estacionarios se muestran en la figura 15, la deformación mecánica está fuertemente relacionado con el grado de alineamiento de las fibras, el arreglo y el contacto entre las mismas. Generalmente, el módulo de Elasticidad y el esfuerzo último a la tensión de un arreglo de fibras desordenados es menor al arreglo orientado de fibras. Esto debido a la morfología porosa del arreglo de fibras

desordenados. Además, durante la prueba de tensión solo las fibras que están paralelas a la dirección de la carga son sometidas a la fuerza uniaxial mientras que las que están orientadas perpendicularmente no experimentan ninguna fuerza.

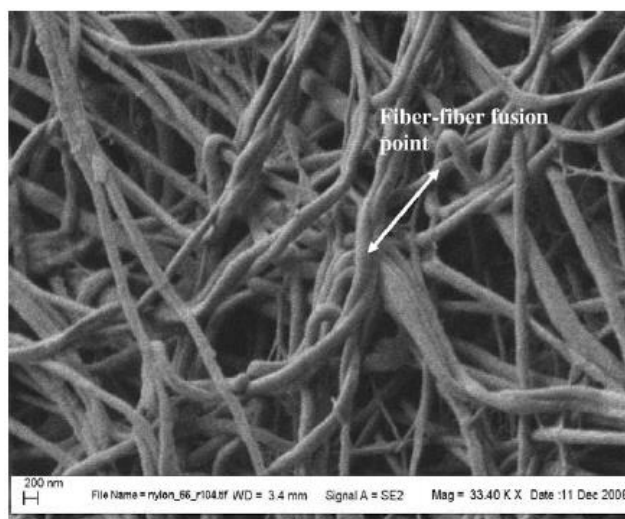


Figura 16. Micrografía SEM de fibras con unión de las mismas.
Fuente: (Baji, et al., 2010)

Las fibras tienden a orientarse en la dirección de la carga antes de alcanzar la región no-lineal. A partir del punto no lineal se daña el arreglo de fibras y la orientación de las fibras a lo largo de la dirección de carga mejora, la orientación mejora hasta que llega al punto de esfuerzo máximo haciendo que la rotura de varias fibras sea visible. Este comportamiento en la deformación en el arreglo de fibras aleatorio es debido a la falta de unión en las fibras, la falta de unión entre las fibras puede producir una mayor elongación antes de la fractura.

El uso de solventes muy volátiles durante el proceso de electrohilado puede inducir a que la formación de fibras sea más desordenada con poca unión entre fibras. La falta de unión entre las fibras es debido a la débil interacción intermolecular, sin embargo, el

módulo de fibras desordenadas aumenta y la elongación disminuye. La unión de las fibras se produce cuando el solvente no se ha evaporado completamente durante el proceso de electrohilado.

2.3.2.4 Efecto del colector rotatorio

La obtención de fibras alineadas macroscópicamente se puede lograr al modificar el sistema de recolección de fibras, esto hace que el material tenga propiedades anisotrópicas, que pueden ser aplicadas en el campo óptico y bio-medico. El módulo de Elasticidad y el esfuerzo último a la tensión suelen ser más elevados que en fibras desordenadas (Huang ZM, 2003). Cuando las fibras están alineadas en la dirección de la fuerza uniaxial, la orientación de las fibras ayuda a que la distribución de las fibras sea igual en todas ellas. Además, debido a que las cadenas moleculares en las fibras están alineadas a lo largo del eje de las fibras, las muestras presentan mejores propiedades mecánicas, estas propiedades también dependen de la técnica usada para recolectar las fibras, existen otras fuerzas adicionales que se presentan en este proceso debido a la velocidad de rotación de los colectores. Esta fuerza además de las fuerzas cortantes y de elongación aumenta la alineación y el adelgazamiento de las cadenas poliméricas en la dirección axial de las fibras. Además, la velocidad de rotación determina la densidad de apilamiento, a mayor velocidad de rotación, las fibras depositadas tienden a tener mayor densidad de apilamiento y un espacio entre fibras mucho menor. Además, las fibras tienden a tener una morfología uniforme y un diámetro menor, esto contribuye a mejorar las propiedades mecánicas de las muestras.

2.4 Aplicaciones

Los investigadores han encontrado varias aplicaciones relacionadas a las membranas formadas por fibras electrohiladas debido a que estas poseen muchas ventajas como una alta relación superficie-volumen, alto contenido de poros y mejores propiedades físico-mecánicas, así como grandes ventajas al momento de fabricarlas por este método. La morfología y las características mecánicas de las fibras pueden ser manipuladas mediante los parámetros de la solución y del proceso. Adicionalmente, las fibras electrohiladas se requieren en una pequeña cantidad y el proceso de electrohilado en sí mismo es un proceso versátil, ya que las fibras se pueden hilar en cualquier forma utilizando una amplia gama de polímeros. Las nanofibras electrohiladas pueden ser usadas en muchas aplicaciones como en aplicaciones biomédicas, ingeniería de tejidos, curación de heridas, liberación de fármacos, filtración, implantes vasculares de pequeño diámetro, biotecnología, ingeniería ambiental y en la industria energética (Smith & Ma, 2004).

Realizando una revisión al número de patentes relacionados al proceso de electrohilado, se puede concluir que aproximadamente dos tercios de todas las aplicaciones relacionadas a esta técnica se encuentran en el campo médico. El resto de las patentes, la mitad está relacionada a aplicaciones para procesos de filtración, mientras que la otra mitad se encuentran el resto de aplicaciones (Burger, Hsiao, & Chu, 2006), en la figura 18 podemos observar un diagrama esquemático de las aplicaciones relacionadas al proceso de electrohilado.



Figura 17. Aplicaciones de fibras electrohiladas en diversos sectores.

Fuente: (Bhardwaj N, 2010)

2.5 El futuro de las fibras electrohiladas

Para mejorar la aplicabilidad de estas fibras, nuevas técnicas de electrohilado están siendo desarrolladas, estas innovaciones incluyen electrohilado coaxial, electrohilado múltiple, electrohilado asistido por gas, entre otros. El electrohilado coaxial incluye el hilado nanofibras de dos diferentes polímeros, esto es posible mediante el uso de un capilar coaxial donde se encuentran los dos polímeros y como resultado la fibra está formada de dos polímeros, uno sería el núcleo de la fibra y el otro la corteza. Con esta tecnología algunos polímeros que eran difíciles de procesar pueden ser electrohilados y formar una especie de fibra compuesta de dos polímeros, este método llama la atención debido a que provee de propiedades y funcionalidades únicas de

dispositivos a nanoescala mediante la combinación de materiales poliméricos en la dirección axial y radial (Sun, Han, Wang, & Lim, 2008).

El esquema de este método se puede observar en la figura 19. Las nanofibras electrohiladas por este método suelen ser usados en la liberación de fármacos debido a que permite un mayor control sobre la liberación de la medicina, la solución que forma la corteza de la fibra puede servir como una especie de transporte de la solución principal, haciendo posible el encapsulamiento de fármacos de diferente naturaleza y características.

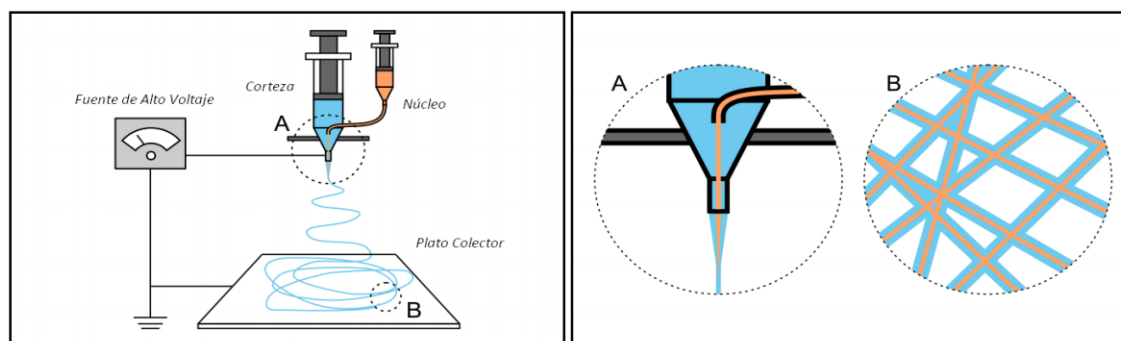


Figura 18. Electrohilado coaxial
Fuente: (Duque, Rodríguez, & López, 2013)

En años recientes el interés en usar membranas de nanofibras ha ido aumentando debido a su aplicación en la ingeniería de tejidos en la fabricación de andamios celulares. Un andamio de nanofibras electrohiladas imita de mejor manera la matriz extracelular que otros andamios celulares hechos con materiales a macroescala, además un andamio de nanofibras provee un ambiente tridimensional.

Con andamios de nanofibras electrohiladas es posible la adhesión y la proliferación de diferentes tipos de células, incluyendo células madre de la médula ósea.

De esta manera, los andamios celulares de nanofibras electrohiladas poseen un gran potencial en el desarrollo de futuras aplicaciones en el campo de la ingeniería de tejidos. En la figura 20 podemos observar los distintos tejidos y huesos que pueden ser regenerados mediante el uso de andamios de nanofibras electrohiladas.

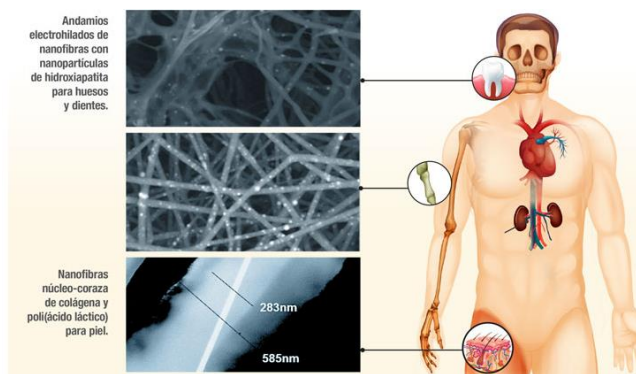


Figura 19. Andamios celulares para la regeneración de diferentes tejidos y huesos
Fuente: (Guzmán, 2015)

CAPÍTULO III: EXPERIMENTACIÓN

3.1 Metodología de Trabajo

Una vez terminado con la revisión bibliográfica nos planteamos la metodología de trabajo con el cual procederemos a realizar la investigación, basándonos en varios trabajos científicos en el que realizaron el estudio morfológico y mecánico de nanofibras electrohiladas de soluciones poliméricas de PVP-Etanol, la figura 21 muestra la metodología de trabajo usada en este proyecto de investigación.

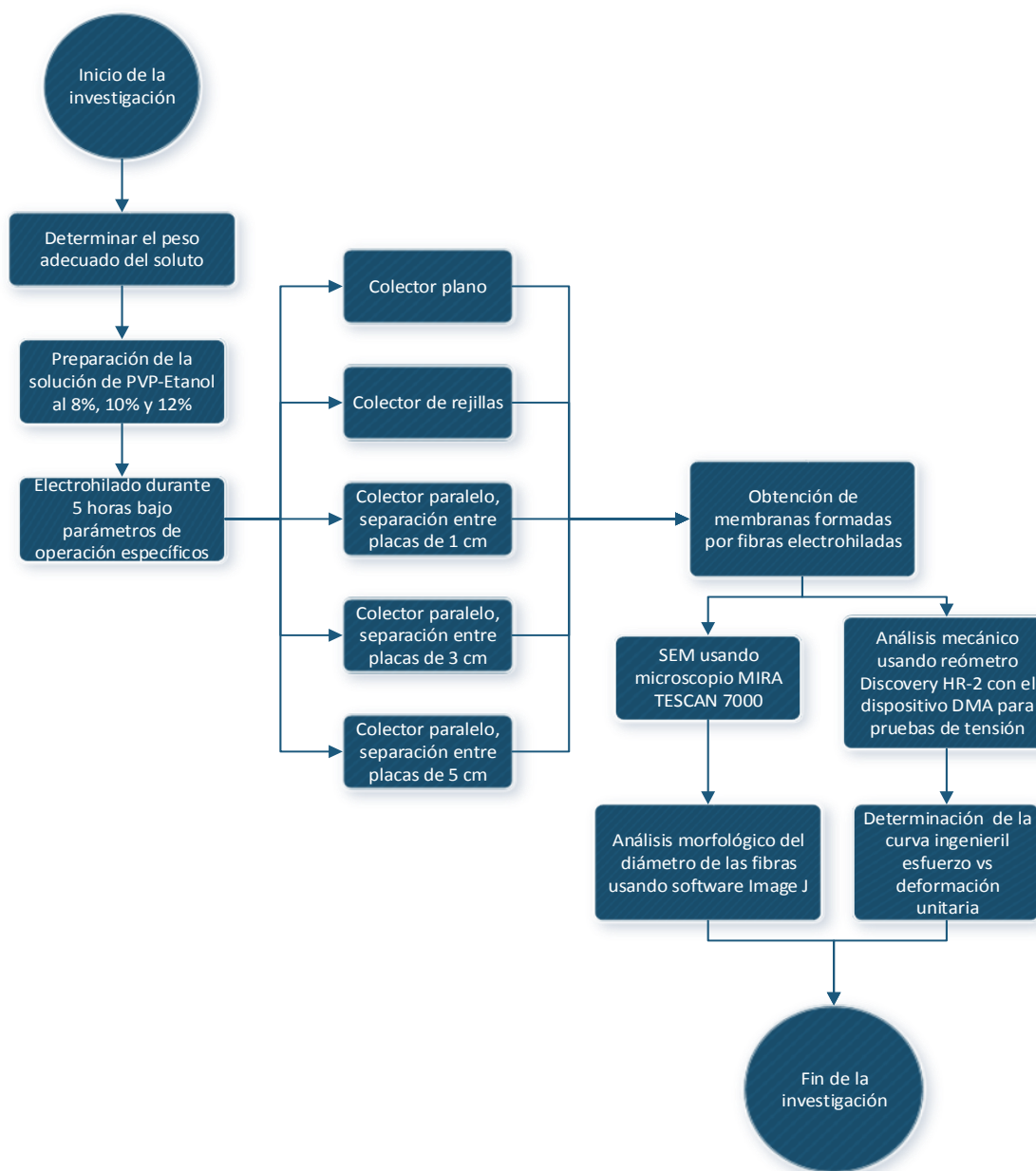


Figura 20. Diagrama de flujo referente al trabajo de investigación

Cabe recalcar que para el análisis morfológico se usaron membranas fabricadas en 20 minutos debido a que se necesitaba de un cuadrado de 0.5 cm por 1 cm para ser introducidas en el microscopio electrónico de barrido, mientras que para el análisis

mecánico se fabricaron membranas en 5 horas debido a que se necesitaba un área más grande para realizar el análisis.

3.1.1 Fase 1: Determinación del peso adecuado del soluto

Acorde a lo investigado se especificó que las concentraciones a ser usadas en este trabajo investigativo sean 8%w, 10% y 12 % porcentaje en peso de solución de PVP-Etanol. A continuación, se detalla el procedimiento que se siguió para determinar el peso adecuado del soluto y del solvente.

- 1) Establecemos el peso de la solución en 30 gr.
- 2) Por medio de la ecuación 1 que relaciona el porcentaje en peso del soluto con la solución se determina el peso del soluto, en este caso el soluto vendría a ser la Polivinilpirrolidona (PVP) en polvo.

$$\% \frac{w}{w} = \frac{\text{Peso soluto}}{\text{Peso solución}} * 100 \quad [1]$$

- 3) Conociendo que los porcentajes en peso de la solución son al 8, 10 y 12 % w/w se procede a determinar el peso del soluto para las tres distintas soluciones

$$\text{Peso soluto} = \frac{\% \frac{w}{w} * \text{Peso solución}}{100}$$

$$\text{Peso soluto } 8\% = \frac{8 * 30 \text{ [gr]}}{100} = 2.4 \text{ [gr]}$$

$$\text{Peso soluto } 10\% = \frac{10 * 30 \text{ [gr]}}{100} = 3 \text{ [gr]}$$

$$\text{Peso soluto } 12\% = \frac{12 * 30 \text{ [gr]}}{100} = 3.6 \text{ [gr]}$$

3.1.2 Fase 2: Preparación de las soluciones

Una vez determinado el peso del soluto para los diferentes valores de concentración procedemos a preparar las soluciones, a continuación, se detalla el proceso con el cual se preparó las soluciones.

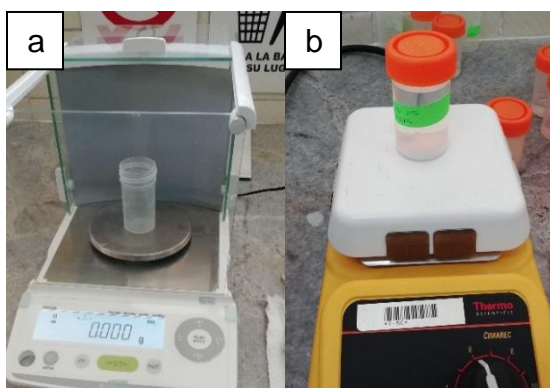


Figura 21. a) Balanza electrónica
b) Agitador magnético

- 1) Mediante el uso de una balanza electrónica de apreciación 1 mg y un recipiente de plástico se procedió a verter el PVP en polvo hasta llegar a la cantidad de soluto previamente calculada y mediante una pipeta se procede a introducir el solvente, en este caso Etanol, mediante una pipeta en el recipiente hasta que la lectura de la balanza nos señale los 30 gr de la solución, se realiza este procedimiento con las tres concentraciones.
- 2) Haciendo uso de un agitador magnético se procede a mezclar la solución durante aproximadamente 8 horas, verificar que el PVP se haya disuelto totalmente y se obtenga una solución

3.1.3 Fase 3: Proceso de electrohilado

En esta fase de la investigación se procede a realizar el proceso de electrohilado, teniendo en cuenta que hay varios parámetros que afectan a las características morfológicas y mecánicas de las fibras electrohiladas se usaron los parámetros óptimos investigados en el artículo científico desarrollado por Teja Reddy et al., (2013), el cual involucra el caudal y la distancia entre el capilar y el colector. El voltaje óptimo se lo encontró bajo experimentación, lo que se varió en esta investigación fue la concentración de la solución polimérica y el tipo de colector, en la tabla 3 podemos ver los parámetros usados durante este experimento y sus variables.

Tabla 3

Parámetros usados en el proceso de electrohilado

<i>Voltaje</i>	5.5 [kV]
<i>Caudal</i>	0.5 [ml/hr]
<i>Distancia entre el capilar y el colector</i>	12 [cm]
<i>Porcentaje de concentración</i>	8,10,12 %
<i>Colectores usados</i>	Plano, rejilla y paralelo

A continuación, se detallará el protocolo del proceso de electrohilado:

- 1) Realizar una inspección sobre el estado del equipo, si es necesario limpiar el área de trabajo incluyendo el equipo de electrohilado.
- 2) Por medio de una jeringa de 10 ml colocar la solución que corresponde, 8, 10 o 12% hasta llegar a los 3 ml aproximadamente. Se procede a ensamblar el tubo capilar con la jeringa y se coloca la jeringa en la bomba de inyección.

- 3) Una vez que se tiene la jeringa puesta en la bomba de inyección se procede a enfocar la cámara de acercamiento hacia la punta del capilar, esto se hace con el fin de observar el cono de Taylor y que este sea estable durante todo el proceso.
- 4) Se procede a colocar papel aluminio sobre la superficie del colector, con la intención de que las fibras sean recolectadas en el papel aluminio y de esta manera la extracción sea más eficiente.
- 5) Conectar el terminal negativo a la punta del capilar y el positivo al plato colector.
- 6) Una vez terminado con la puesta a punto de todos los elementos que son usados para realizar el proceso de electrohilado, se procede a setear la bomba de inyección a un caudal de 0.5 ml/hr, la fuente de alta tensión a 5.5 kV y se verifica que la distancia entre la punta del capilar al colector sea de 12 cm.
- 7) Al momento de encender la fuente de alta tensión el proceso de electrohilado comienza, tener en cuenta que el cono de Taylor sea estable durante todo el proceso.
- 8) El proceso continua hasta formar una membrana.
- 9) Una vez concluido el proceso se procede a doblar y almacenar la muestra con su respectiva denominación para su posterior análisis.

Este protocolo se realiza tanto para las muestras que van hacia el microscopio electrónico de barrido como para las muestras que se usan para realizar el análisis mecánico, se sigue el mismo protocolo para los diferentes colectores y concentraciones usados en esta investigación.

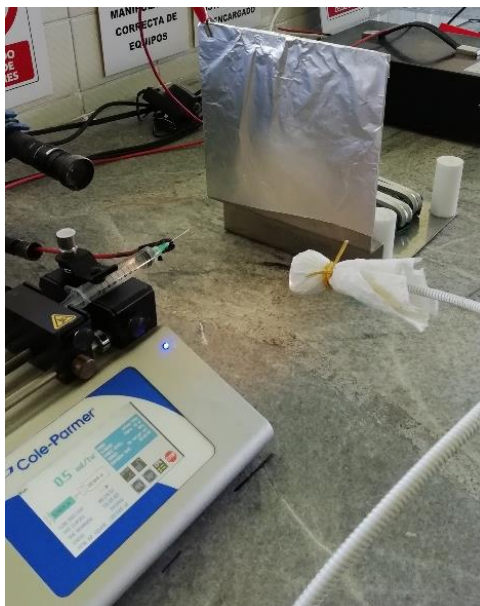


Figura 22. Proceso de electrohilado

3.1.4 Fase 4: Análisis de las fibras usando Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Mediante el uso del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) se pudo apreciar la morfología de las fibras, el microscopio se encuentra en el laboratorio de Microscopia en la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

El proceso se llevó a cabo en el siguiente orden:

- 1) Separación de las membranas del papel aluminio.
- 2) Con mucho cuidado se procedió a cortar la membrana en pequeños rectángulos de 0.5x1 cm.
- 3) Por medio de guantes se manipulo los pequeños rectángulos y procedimos a pegar las muestras en una cinta doble cara que estaba adherido a un portamuestras.

- 4) Una vez teniendo las muestras listas se procedió a introducirlas en un baño de oro para de esta manera aumentar su conductividad y las fibras se hagan visibles al microscopio.
- 5) Al tener las muestras preparadas se procede a introducirlas en el SEM.
- 6) Se tomaron y procesaron 5 imágenes en diferentes zonas y a diferentes resoluciones.

Este proceso se lo realizó analizando 6 muestras por semana, debido al volumen de trabajo que manejan en el laboratorio de Microscopia y a la capacidad del SEM.

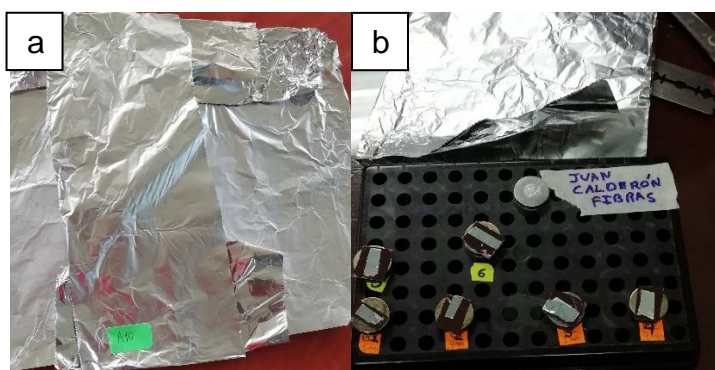


Figura 23. Preparación de las muestras, a) Muestra con su respectiva denominación b) Muestras con su respectiva denominación

3.1.5 Fase 5: Análisis morfológico usando el software ImageJ

Con las imágenes que se recopilaron se procede a determinar el diámetro de las fibras usando un software de análisis de imagen ImageJ, midiendo la distancia entre dos puntos que representa el diámetro de la fibra, esto se hace en varios puntos de referencia de las fibras que se encuentren en un plano similar.

Se realiza el análisis mediante la recopilación de un número importante de pixeles y se determina el diámetro promedio y la desviación estándar que representa a esa muestra, de la misma manera mediante el plugin del software denominado como OrientationJ se determinó la distribución de la orientación y el porcentaje de orientación.

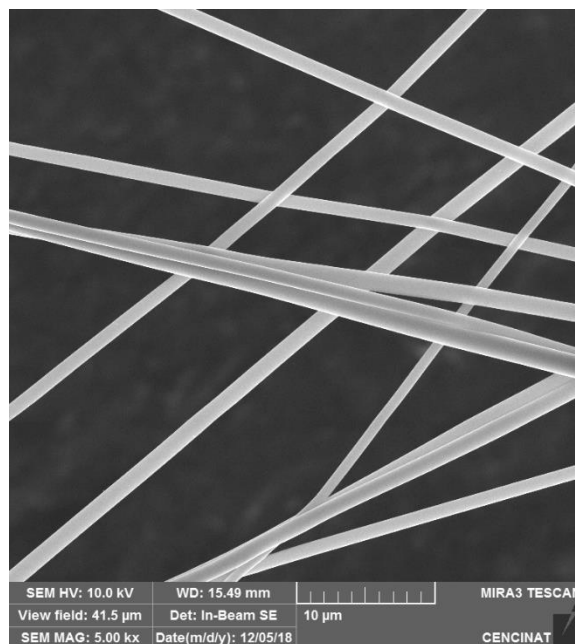


Figura 24. Imagen SEM fibras de PVP al 12% en colector paralelo con 5 cm de separación

3.1.6 Fase 6: Análisis mecánico

Para realizar el análisis mecánico de las muestras se procedió a electrohilar durante 5 horas membranas más robustas para poder manipularlas de mejor manera, una vez fabricadas las membranas se cortó en forma rectangular una muestra de 5 x 3 cm por cada membrana fabricada, esto se realizó con el fin de pesar la muestra y por medio de la ecuación 2 determinar el espesor equivalente.

La medición del espesor de estas membranas suele ser dificultoso por el hecho de ser blando y a sus irregularidades en la superficie, por lo que sí es medido mediante un micrómetro electrónico nos daría lecturas incorrectas, existen otros métodos para la medición del espesor, pero estos suelen ser muy tediosos o en algunos casos se requiere de equipo muy especializado y costoso, como es el caso de la tecnología de ultrasonido o la lectura sin contacto por láser. Es por ello que se decidió calcular el espesor equivalente, calcular el área transversal y poder realizar la caracterización mecánica de las membranas, este método fue usado en una tesis de maestría (Cheng, 2013) y es altamente recomendada en páginas web como ResearchGate.

$$t = \frac{\text{Peso [gr]}}{\frac{\text{Area [cm}^2\text{]}}{\rho_{pvp} \left[\frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}\right]}} \quad [2]$$

Donde

t : es el espesor equivalente de una membrana de PVP

ρ_{pvp} : es la densidad del PVP

Tabla 4

Cálculo del espesor equivalente y el área transversal de las muestras

Colector	Concentración [%]	Área [cm ²]	Peso muestra [gr]	Densidad [gr/cm ³]	Espesor equivalente [cm]	Espesor Equivalente [mm]	Área transversal [mm ²]
Plano	8	15	0.008	1.2	0.000444	0.004444	0.04444
	10	15	0.019	1.2	0.001056	0.010556	0.10556
	12	15	0.045	1.2	0.002500	0.025000	0.25000
Paralelo	8	15	0.002	1.2	0.000111	0.001111	0.01111
	10	15	0.008	1.2	0.000444	0.004444	0.04444
	12	15	0.019	1.2	0.001056	0.010556	0.10556
Rejilla	8	15	0.018	1.2	0.001000	0.010000	0.10000
	10	15	0.032	1.2	0.001778	0.017778	0.17778
	12	15	0.068	1.2	0.003778	0.037778	0.37778

Después de haber calculado el área transversal se procede a realizar los ensayos de tracción hasta la fractura en el reómetro Discovery HR-2, por medio del dispositivo DMA Tensile Test y el software TRIOS. Una vez que se montó el dispositivo en el reómetro se procede a realizar la calibración y posterior montaje de las probetas en el dispositivo, siguiendo el protocolo de esta manera:

- 1) Se procedió a realizar la calibración del equipo mediante una galga metálica que estaba incluida en el set del dispositivo DMA Tensile Test, ajustándola en las mordazas del dispositivo. Una vez ajustada la galga se procede a leer la posición de alineamiento y a calibrar mediante el Mapeo Axial en el software TRIOS, como se observa en la figura 27 b).

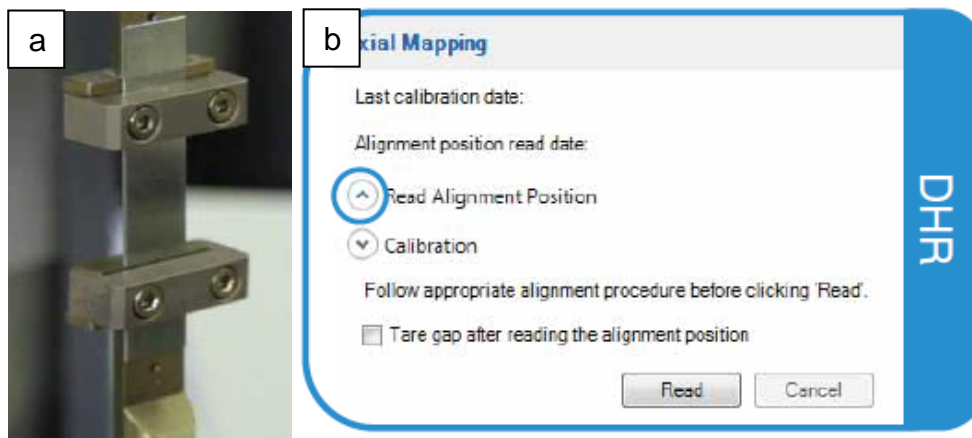
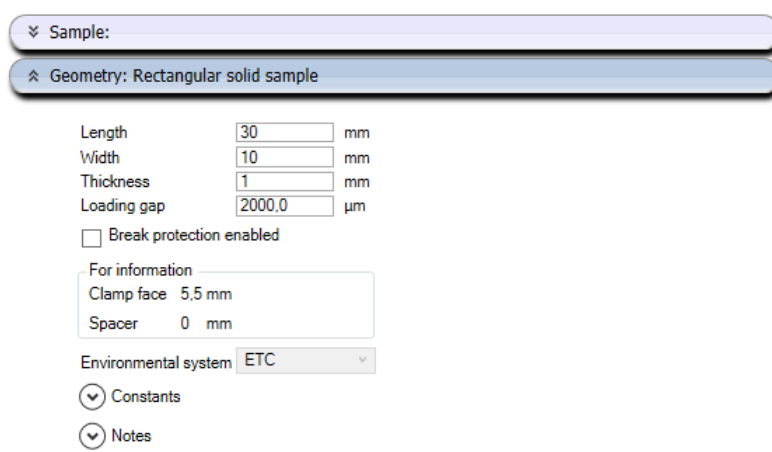


Figura 25. a) Galga ajustada en las mordazas, b) Lectura de la posición de alineamiento en el software TRIOS

- 2) Una vez terminado con la calibración se procede a definir, la geometría de las probetas y el procedimiento con el cual se realizará la prueba, para todas las pruebas se seteo el Strain Rate en 0.001 1/s y la duración en 600 s.



The screenshot displays the configuration window for a sample in the TRIOS software. It is organized into several sections:

- Sample:** A dropdown menu showing the selected sample type.
- Geometry: Rectangular solid sample:** A section containing input fields for:
 - Length: 30 mm
 - Width: 10 mm
 - Thickness: 1 mm
 - Loading gap: 2000.0 μm
- Break protection enabled:** A checkbox that is currently unchecked.
- For information:** A sub-section with:
 - Clamp face: 5,5 mm
 - Spacer: 0 mm
- Environmental system:** A dropdown menu set to "ETC".
- Constants:** A dropdown menu with a downward arrow.
- Notes:** A dropdown menu with a downward arrow.

Figura 26. Definición de la geometría y del procedimiento en el software TRIOS

- 3) Finalmente se obtiene la curva ingenieril Esfuerzo Axial-Deformación Unitaria de las probetas, para realizar el análisis se usaron 5 probetas para cada caso, de esas 5 muestras se obtuvo el promedio y la desviación estándar del esfuerzo último y del módulo de Elasticidad.

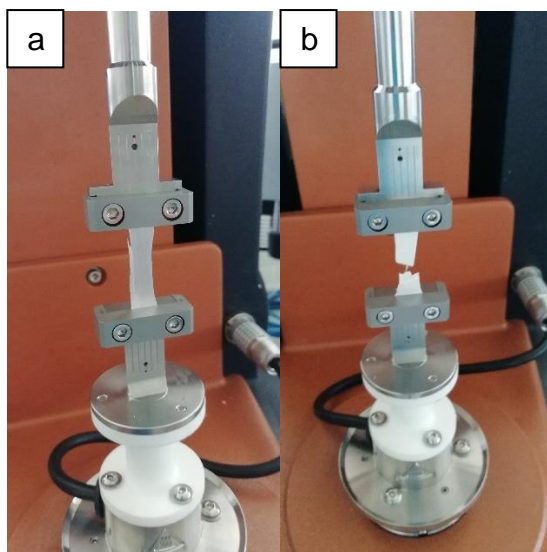


Figura 27. Muestras en el dispositivo DMA Tensile Test, a) Durante la prueba de tensión, b) Después de la prueba de tensión

3.2 Materiales

3.2.1 Polivinilpirrolidona (PVP)

Para realizar este trabajo investigativo se usó Polivinilpirrolidona (PVP) en polvo con un peso molecular aproximado de 1300kg/mol. El PVP es un polímero sintético, soluble en agua que se lo obtiene a partir del monómero N-vinilpirrolidona que en su estado puro es carcinógeno y es extremadamente tóxico para la vida acuática, al contrario, el polímero (PVP) en su estado puro no representa ningún peligro al momento de su uso, tuvo sus primeras aplicaciones como expansor del plasma sanguíneo durante la Segunda Guerra Mundial y la Guerra de Corea, el plasma fue diluido con PVP y de

este modo existía mayor abundancia de plasma para que más heridos puedan ser tratados.

Propiedades:

- Densidad: 1.2 [gr/cm³]
- Punto de fusión: 150-180 [°C]
- Absorbe hasta un 40% de su peso en agua
- Soluble en agua, alcohol, metanol y disolventes polares

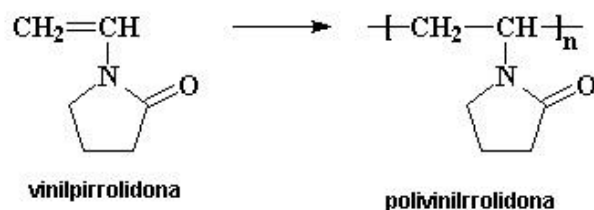


Figura 28. Estructura molecular de la Polivinilpirrolidona (PVP)

Fuente: (Azofeita, 2012)

Aplicaciones técnicas:

- Como adhesivo para ensamblados, debido a su buena adhesividad.
- El PVP es transparente por lo que se puede usar en la estética del producto.
- Debido a que es inocuo, no representa ningún peligro en caso de absorción o inhalación, esto hace que sea usado en aplicaciones farmacéuticas.
- Este polímero suele ser usado en aplicaciones cosméticas y para el cabello debido a su inercia química y biológica, son muy estables en caso de contacto corporal, por lo que no representan ningún peligro para ser usado en la piel o en el cabello.

- Presenta alta compatibilidad con muchos medios, son solubles en agua y solventes polares. Debido a esto es ideal como componente o aditivo de pinturas, y es posible su mezcla con otros polímeros, como los poliacrílicos.
- Es usado en la industria cervecera y en la elaboración de vinos como agente clarificante para extraer impurezas, y en el caso de las cervezas para obtener cervezas claras con espuma estable.



Figura 29.
Polivinilpirrolidona
(PVP) en polvo

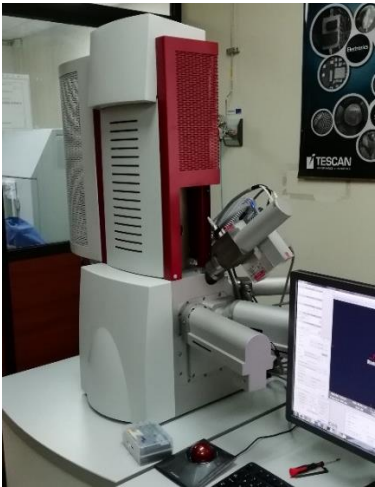
3.2.2 Etanol

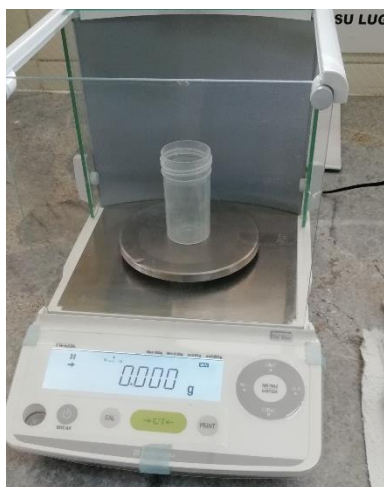
Es un compuesto químico conocido también como alcohol etílico, es un alcohol incoloro, inflamable y volátil, generalmente este alcohol es diluido y es posible encontrarlo con una combinación de 95% alcohol y 5% de agua. Es posible encontrarlo en bebidas alcohólicas como la cerveza y el vino, también es usado en los sectores farmacéuticos e industriales, como combustible doméstico. El etanol usado en este trabajo investigativo se usó etanol con una concentración 95% alcohol y 5 % agua.

Propiedades:

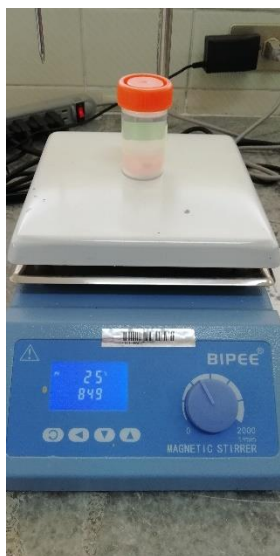
- Densidad: 0.810 [gr/cm³]
- Punto de fusión: -114.1 [°C]
- Punto de ebullición: 78.6 [°C]
- Temperatura crítica: 241 [°C]
- Presión crítica: 63 [atm]
- Acidez: 15.9 [pKa]

Tabla 5*Equipo utilizado*


NOMBRE	CARACTERÍSTICAS Y ESPECIFICACIONES
<p data-bbox="228 1224 768 1291">Microscopio Electrónico de Barrido Tescan Mira 3</p> 	<p data-bbox="824 1224 992 1255">Resolución:</p> <ul data-bbox="873 1266 1289 1392" style="list-style-type: none"> • 1 [nm] a 30 [kV] • 1.8 [nm] a 1 [kV] • 0.8 [nm] a 30 [kV] (STEM) <p data-bbox="824 1402 1421 1472">Modo presión variable: 5-5000 Pa para muestras no conductoras.</p> <p data-bbox="824 1482 1421 1556">Equipado con tecnología de desaceleración del haz de electrones.</p> <p data-bbox="824 1566 1276 1598">Plantina con 5 ejes motorizados</p> <p data-bbox="824 1608 987 1640">Detectores:</p> <ul data-bbox="873 1650 1421 1818" style="list-style-type: none"> • Detector de Electrones Secundarios E-T(SE) • Detector de Electrones Secundarios a bajo vacio (LVSTD)

Balanza electrónica Shimadzu TW423L

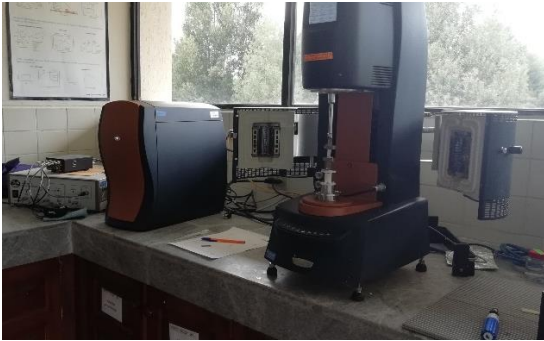
- Capacidad: 420 [gr]
- Apreciación: 0.001 [gr]
- Rango de pesas para calibración: 100-420 [gr]
- Repetitividad <math><0.001</math> [gr]
- Linealidad: ± 0.002 [gr]
- Tiempo de respuesta: 2.5 [s]
- Temperatura ambiente: 5-40 °C

Agitador digital magnético Bipee SH-4C

- Velocidad: 200-2000 [RPM]
- Potencia de agitación: 20 [W]
- Potencia de calentamiento: 600[W]
- Volumen máximo de agitación: 5 [L]
- Temperatura máxima: 350 [°C]
- Dimensión del plato: 190x190 [mm]

CONTINÚA 

Reometro Discovery HR-2 con el dispositivo DMA Tensile Test



- Resolución de desplazamiento: 10 [nrad]
 - Tiempo de apreciación para tasa de esfuerzo: 10 [ms]
 - Tiempo de apreciación para tasa de deformación: 5 [ms]
 - Tipo de transductor de fuerza normal/axial: FRT
 - Fuerza normal máxima: 50 [N]
 - Sensibilidad de fuerza normal: 0.005 [N]
 - Resolución de la fuerza normal: 0.5 [mN]
 - Geometría de la probeta:
Longitud máxima: 35[mm]
Espesor máximo: 1.5[mm]
Ancho máximo: 12.7 [mm]
-

3.2.3 Equipo de electrohilado

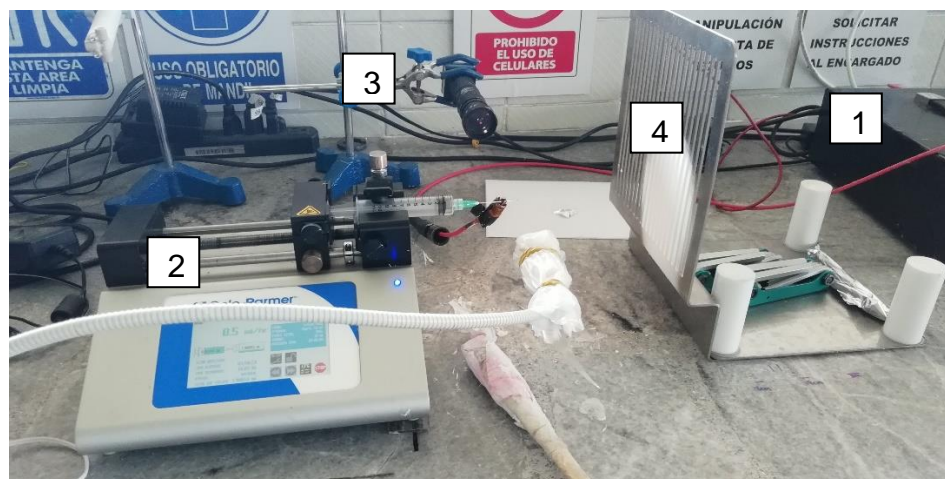



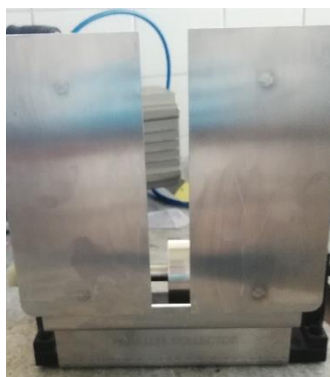
Figura 30. Equipo de electrohilado

NOMBRE	CARACTERÍSTICAS Y ESPECIFICACIONES
1. Fuente de alto voltaje Genvolt 73030	<ul style="list-style-type: none"> • Rango de voltaje: 0-30 [kV] • Máxima salida de corriente: 1 [mA] • Potencia eléctrica: 30[W]
2. Bomba de inyección Cole Parmer 78-8110C	<ul style="list-style-type: none"> • Caudal máximo: 88.28 [mL/min] • Caudal mínimo: 1.28 [pL/min] • Fuerza: 30 [lbs] • Número de jeringas: 1 • Capacidad de jeringa máxima: 60 [mL] • Capacidad de jeringa mínima: 0.5 [mL] • Reproducibilidad: +-0.05% • Exactitud: +-0.5%

CONTINÚA 

3. Cámara Imaging Source DFK 22BUC03

- Rango dinámico: 8 [bit]
- Formato del video: 744x480 (0.4MP) Y800 a 76 FPS
- Sensor 1/3" Micron CMOS (MT9V024)
- Tamaño del pixel: 6x6 [um]
- Temperatura de operación: -5 a 45 [°C]

4. Configuración de los colectores de acero inoxidable usados en este trabajo**Colector plano****Colector paralelo****Colector rejilla**

CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los nanomateriales juegan un papel importante en el desarrollo de nanotecnología, debido a sus características mecánicas, físicas y químicas que son casi imposible de replicar en otra clase de materiales. Las nanofibras continuas atraen mucho interés por sus muchas aplicaciones como separación de membranas, sensores ultrasensitivos, micro y nanoactuadores, andamios celulares, ropa inteligente y protectora y una infinidad de compuestos multifuncionales, muchas de estas aplicaciones requieren de ciertas características morfológicas y mecánicas.

En este capítulo realizaremos el análisis de las características morfológicas y mecánicas de las membranas electrohiladas con 3 concentraciones y 3 configuraciones distintas del colector.

La caracterización morfológica fue realizada por membranas electrohiladas en 20 minutos y se procedió a cuantificar estadísticamente el diámetro promedio y su desviación estándar, también se obtuvo el gráfico de la distribución de orientación de las fibras de dos micrografías en dos zonas diferentes. En cuanto a la caracterización mecánica fue realizada por membranas electrohiladas en 5 horas y se procedió a cuantificar estadísticamente mediante 5 muestras el módulo de Elasticidad promedio, tensión última a la fractura promedio y sus respectivas desviaciones estándar. Todas las membranas se electrohilaban en condiciones normales de laboratorio de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ y un porcentaje de humedad relativa de $50\pm 5\%$.

4.1 Análisis morfológico

Una vez terminado con las membranas electrohiladas para realizar el análisis morfológico se realizó la caracterización se colocaron las membranas bajo el microscopio electrónico de barrido, se realizó el análisis morfológico mediante el software ImageJ siguiendo el protocolo descrito en el capítulo III, el resultado y el código de las muestras están especificados en la tabla 6.

Tabla 6
Resultados análisis morfológico

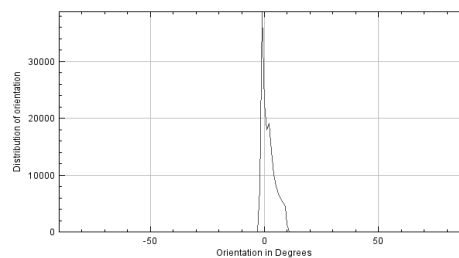
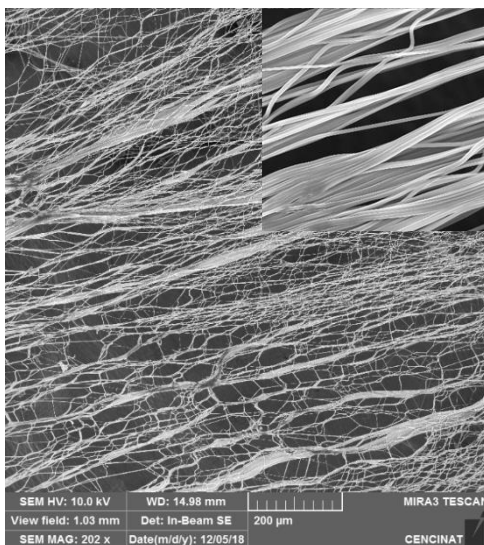
Colector	Concentración [%]	Código	Diámetro promedio [μm]	Desviación estándar [μm]	Porcentaje de orientación [%]
Placas paralelas distancia entre placas: 1 cm	8	A01	0.72	0.18	43.42
	10	A02	0.93	0.22	55.84
	12	A03	1.18	0.16	35.29
Placas paralelas distancia entre placas: 3 cm	8	A04	0.92	0.16	52.47
	10	A05	1.19	0.16	61.22
	12	A06	1.28	0.07	58.51
Placas paralelas distancia entre placas: 5 cm	8	A07	0.97	0.23	29.85
	10	A08	1.38	0.06	44.24
	12	A09	1.69	0.15	22.24
Rejilla	8	A10	0.42	0.23	15.35
	10	A11	0.88	0.08	15.22
	12	A12	1.36	0.08	13.47
Plano	8	A13	0.66	0.1	12.89
	10	A14	1.43	0.2	6.65
	12	A15	1.82	0.25	13.56

Colector y porcentaje de solución

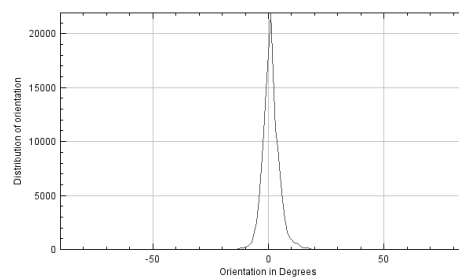
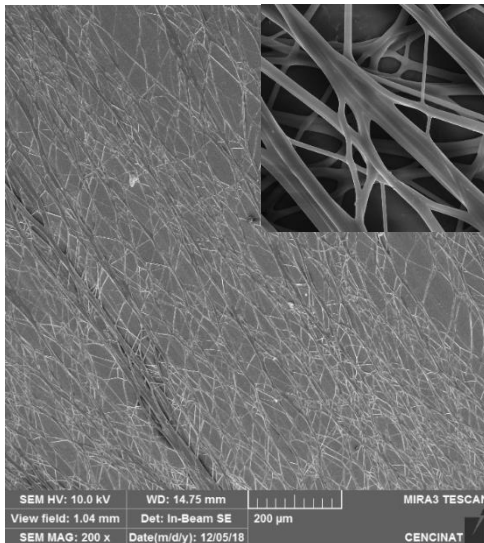
Micrografías SEM


Distribución del porcentaje de orientación

*Placas paralelas
distancia entre
placas: 1 cm
con una
concentración al
8%*

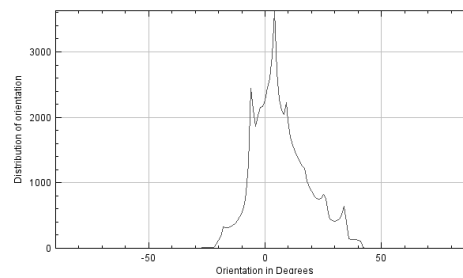
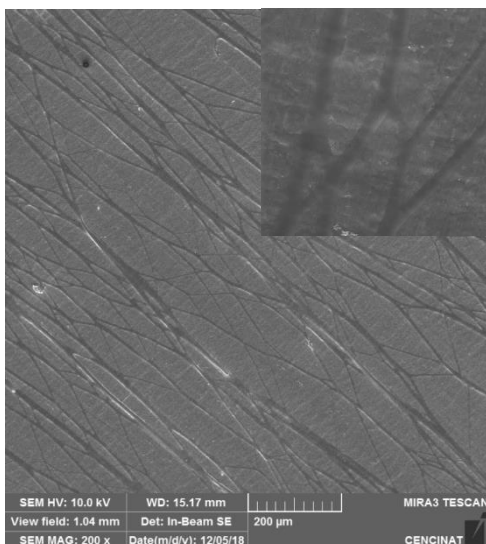


*Placas paralelas
distancia entre
placas: 1 cm
con una
concentración al
10%*

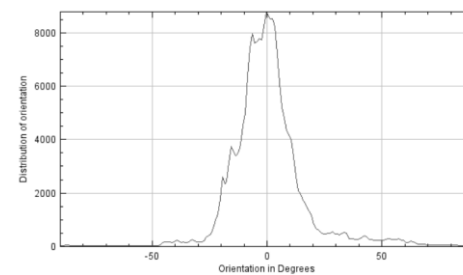
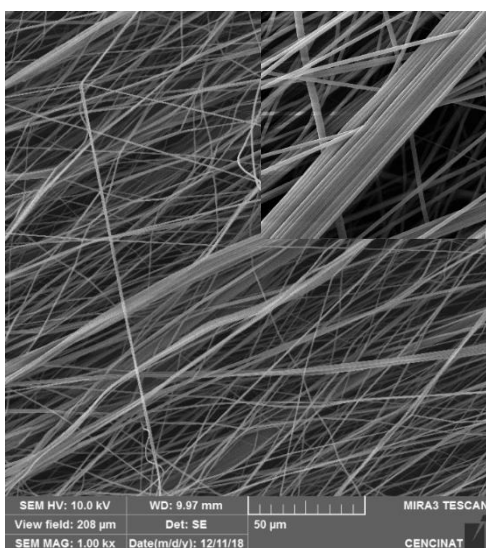



CONTINÚA 

*Placas paralelas
distancia entre
placas: 1 cm
con una
concentración al
12%*

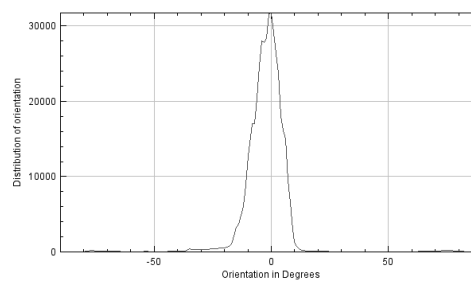
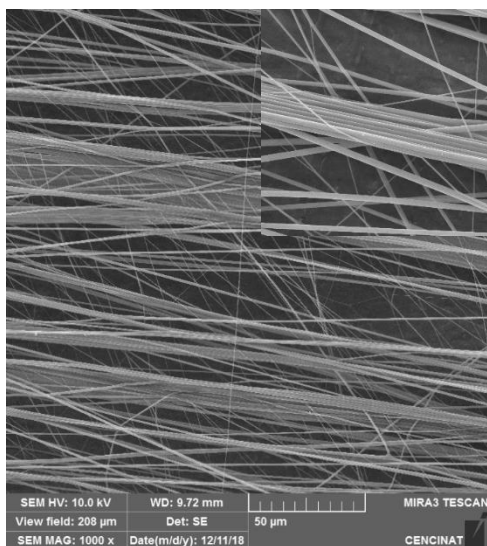


*Placas paralelas
distancia entre
placas: 3 cm
con una
concentración al
8%*

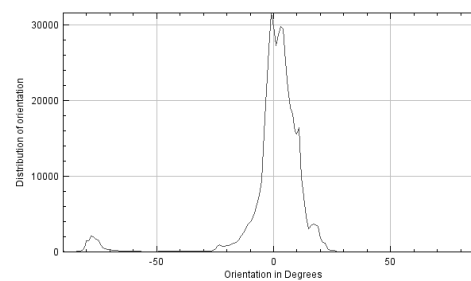
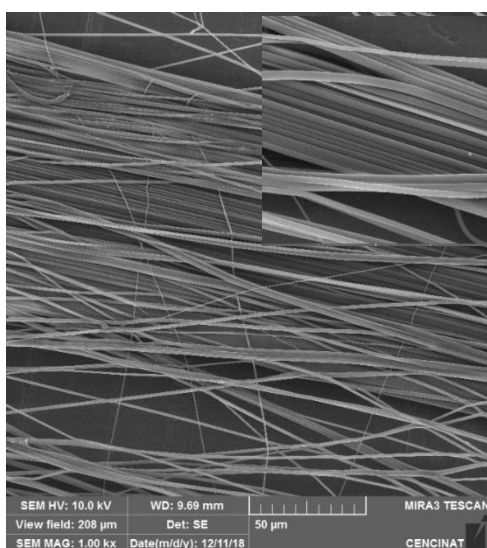



CONTINÚA 

*Placas paralelas
distancia entre
placas: 3 cm
con una
concentración al
10%*

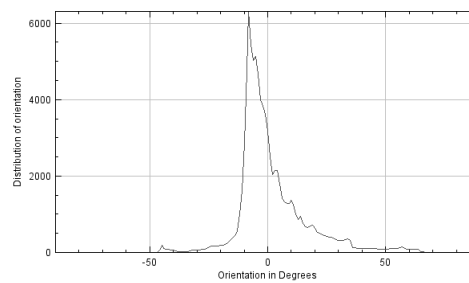
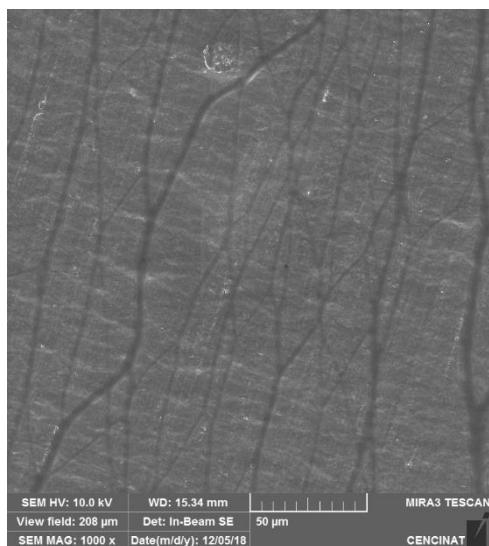


*Placas paralelas
distancia entre
placas: 3 cm
con una
concentración al
12%*

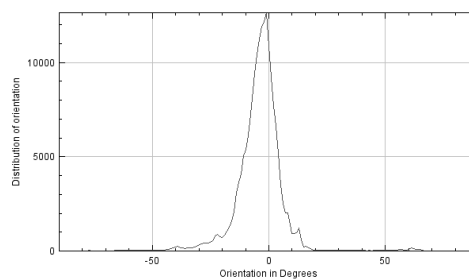
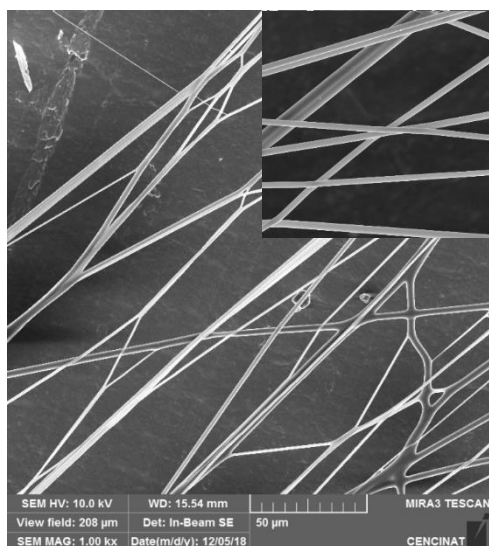



CONTINÚA 

*Placas
paralelas
distancia entre
placas: 5 cm
con una
concentración al
8%*

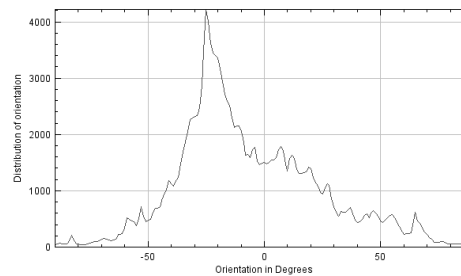
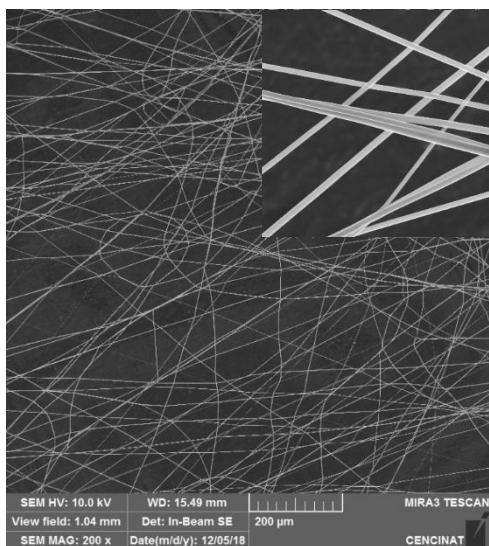


*Placas
paralelas
distancia entre
placas: 5 cm
con una
concentración al
10%*

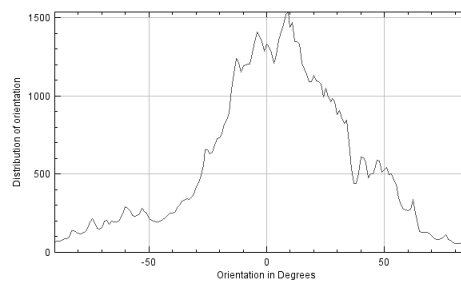
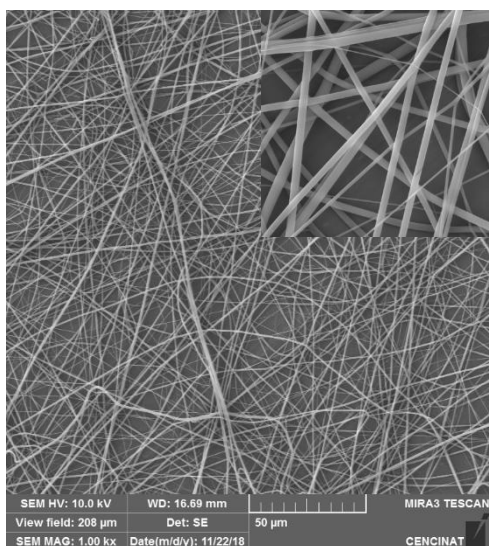



CONTINÚA 

*Placas paralelas
distancia entre
placas: 5 cm
con una
concentración al
12%*

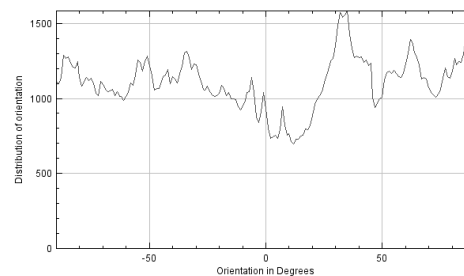
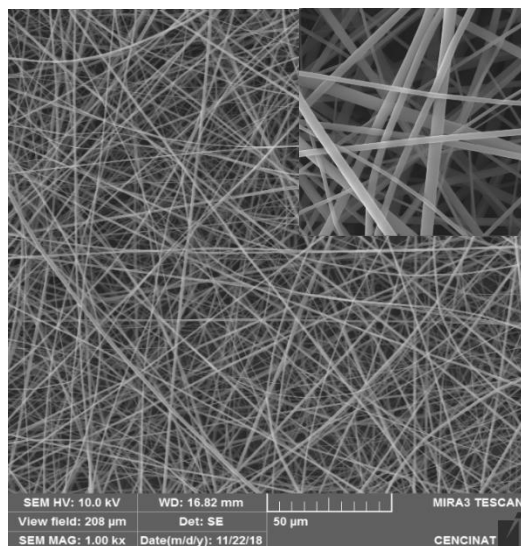


*Rejilla con una
concentración al
8%*

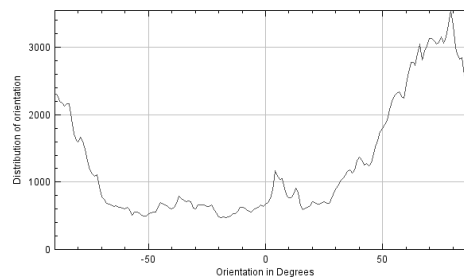
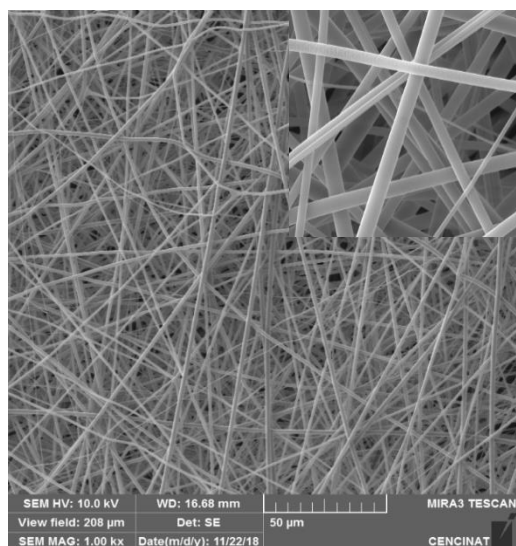



CONTINÚA 

*Rejilla con
una
concentración
al 10%*

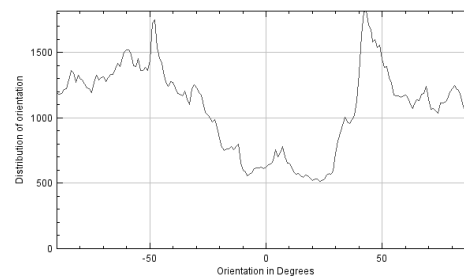
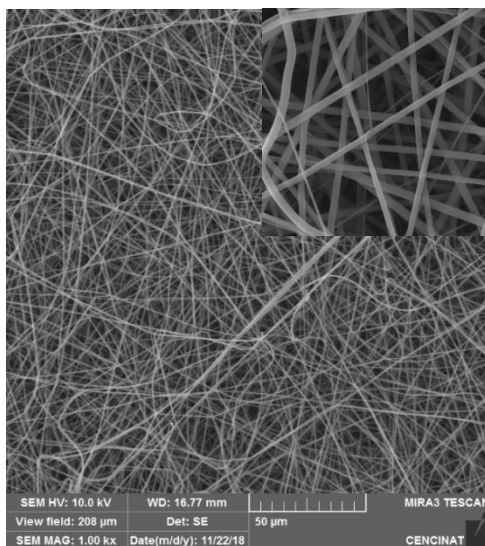


*Rejilla con
una
concentración
al 12%*

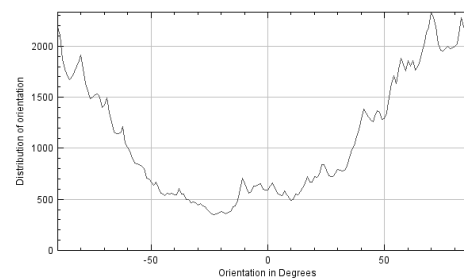
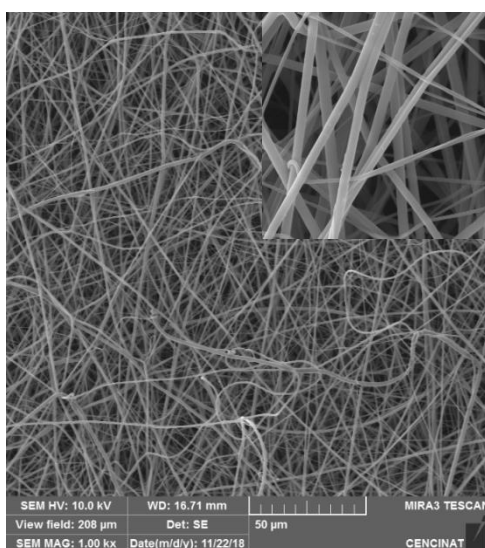



CONTINÚA 

*Plano con una
concentración al
8%*

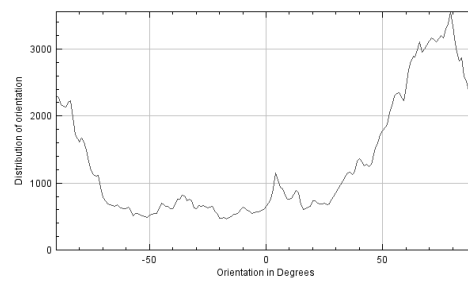
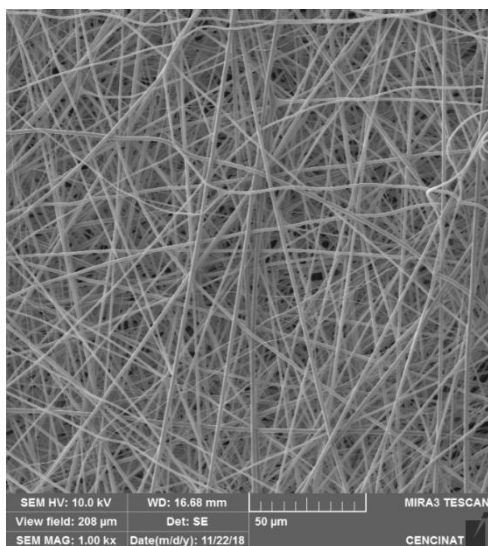


*Plano con una
concentración al
10%*



CONTINÚA 

*Plano con una
concentración al
12%*



- Observando las micrográficas obtenidas en el anterior apartado se puede concluir que los parámetros de operación fueron elegidos correctamente debido a que se puede constatar que se obtuvieron fibras lisas sin ningún tipo de defectos.

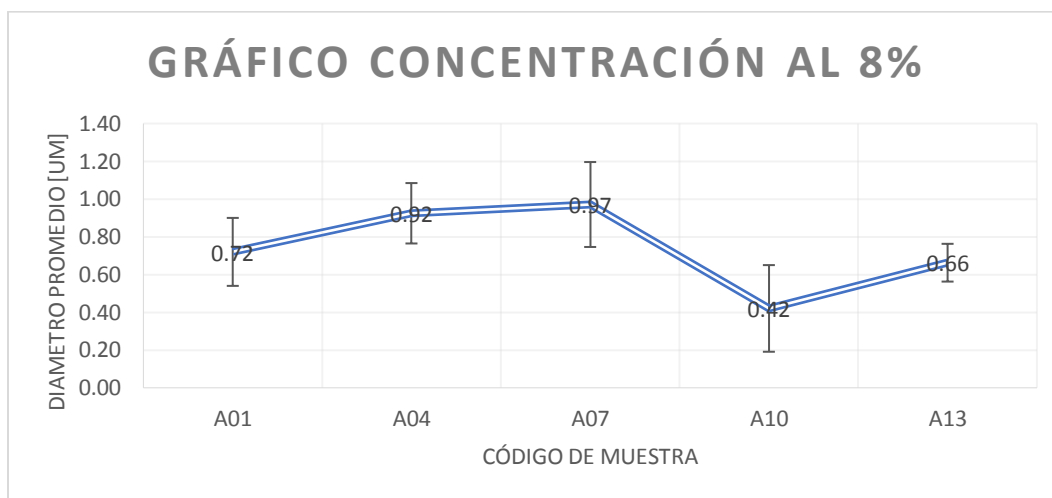


Figura 31. Gráfico comparativo entre todos los colectores con concentración al 8%

- En cuanto a la tendencia de los datos de la figura 68 se puede constatar en el gráfico 22 existe un aumento del 21.74% entre el diámetro correspondiente a la muestra A01 con respecto a la A04, y un incremento de 5.15% la muestra A04 y la muestra A07, con esto se evidencia que al aumentar la distancia entre las placas el diámetro de las fibras aumenta. El diámetro menor fue 0.42 [um] correspondiente al colector tipo rejilla y el mayor correspondiente al colector tipo paralelo con una distancia de 5 cm y un diámetro promedio de 0.97 [um], lo que representa un incremento en un 58.51%.

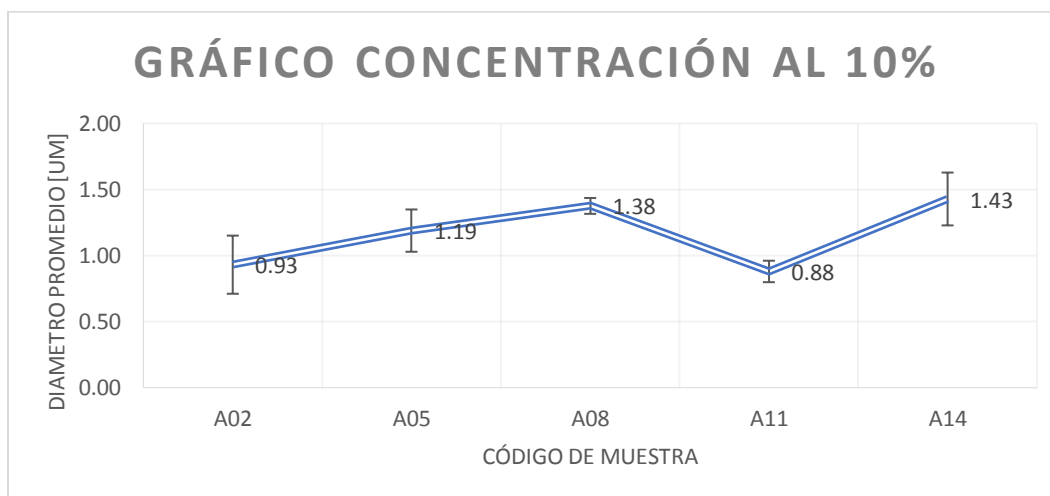


Figura 32. Gráfico comparativo entre todos los colectores con concentración al 10%

- Analizando los datos de la figura 69 se puede seguir constatando el aumento del diámetro de las fibras con respecto a la separación entre las placas paralelas, existe un aumento de 21.84% entre las muestras A02 y A05. Un aumento de 13.77% entre las muestras A05 y A08. Sigue prevaleciendo que el diámetro menor corresponde al colector tipo rejilla con un valor de 0.88 [um], y el diámetro mayor corresponde al colector tipo plano con un valor de 1.43 [um], lo que representa en un aumento del 38.46%.

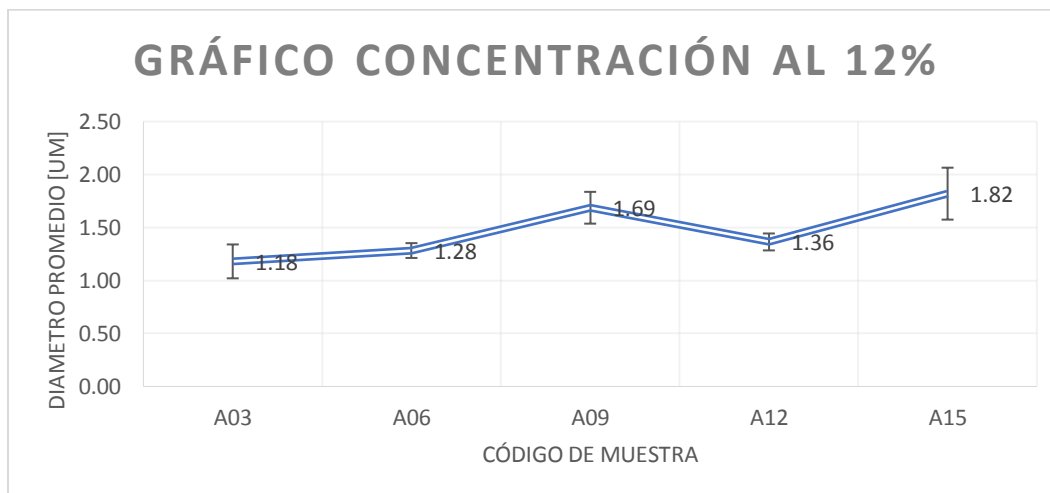


Figura 33. Gráfico comparativo entre todos los colectores con concentración al 12%

- De la misma manera en la figura 70 se evidencia la tendencia del aumento de las fibras con respecto al aumento de la distancia entre las placas del colector paralelo pero esta vez con una tendencia menos pronunciada de 7.81% entre las muestras A03 y A06, un aumento de 24.26% entre las muestras A06 y A09. En la figura 70 se evidencia que el diámetro menor corresponde al colector tipo paralelo con una distancia entre placas de 1 cm con un diámetro promedio de 1.18 [µm] y el mayor al colector plano con un diámetro promedio de 1.82 [µm], lo que representa un aumento del 35.16%.

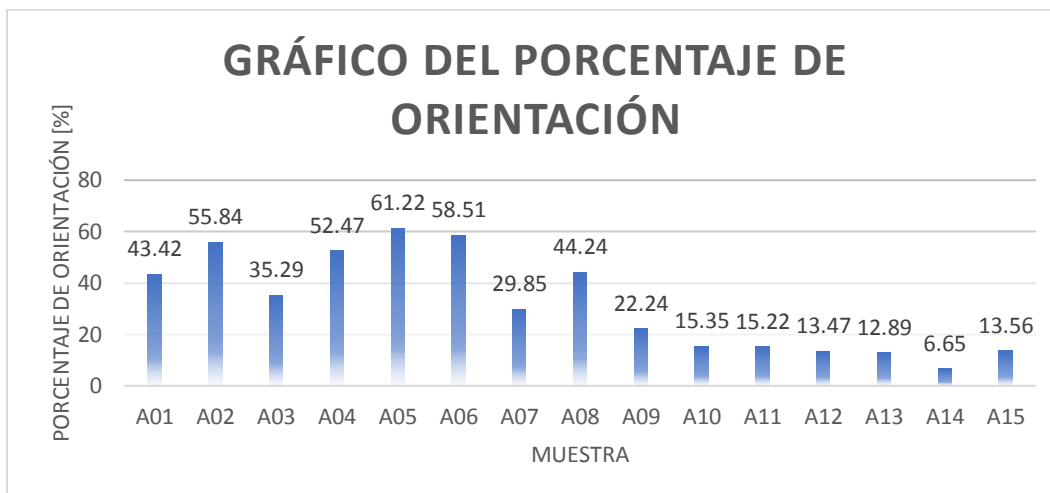


Figura 34. Gráfico de barras referente al porcentaje de Orientación

- En el gráfico 71 se puede apreciar que el mayor grado de orientación se encuentra en el colector paralelo a 3 cm de distancia y un porcentaje de solución al 10% mientras que los valores más bajos son los referentes al colector tipo rejilla y plano.

4.2 Análisis mecánico

En esta fase de la investigación se procedió a realizar el análisis mecánico de las membranas electrohiladas de los tres colectores estáticos con cinco muestras para cada solución que se usaron, las membranas fueron cortadas, como se muestra en la figura 72, e identificadas. Se electrohilaron un total de 45 muestras que fueron analizadas en el dispositivo DMA Tensile Test, mediante el software TRIOS se obtuvieron las gráficas esfuerzo-deformación ingenieril y de esta manera obtener el módulo de elasticidad y el esfuerzo último a la tensión. En el colector paralelo se usó la distancia a 3 cm debido a que estas presentaron mejor porcentaje de orientación que en los otros dos casos.

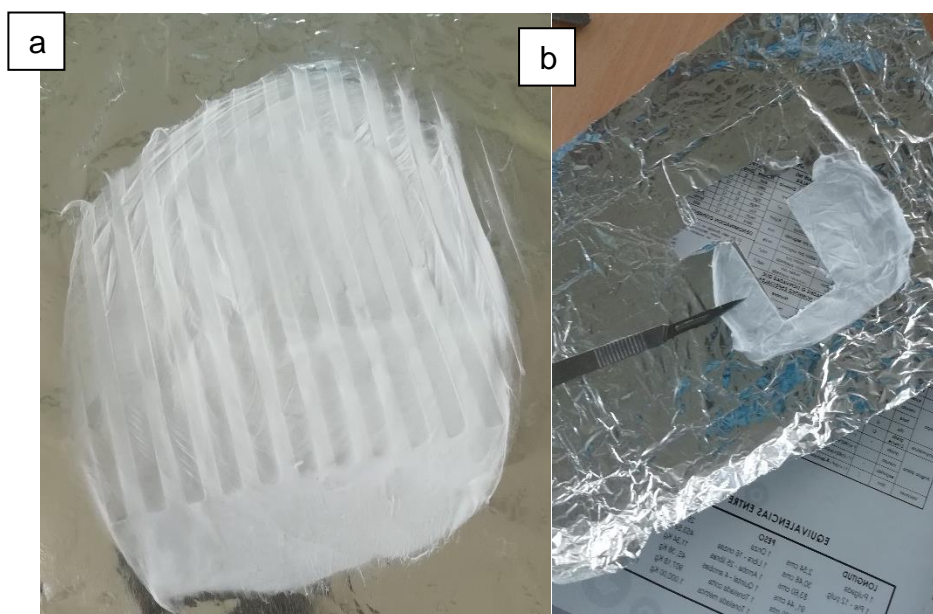


Figura 35. a) Membrana electrohilado, b) Corte mediante un bisturí quirúrgico de las diferentes muestras

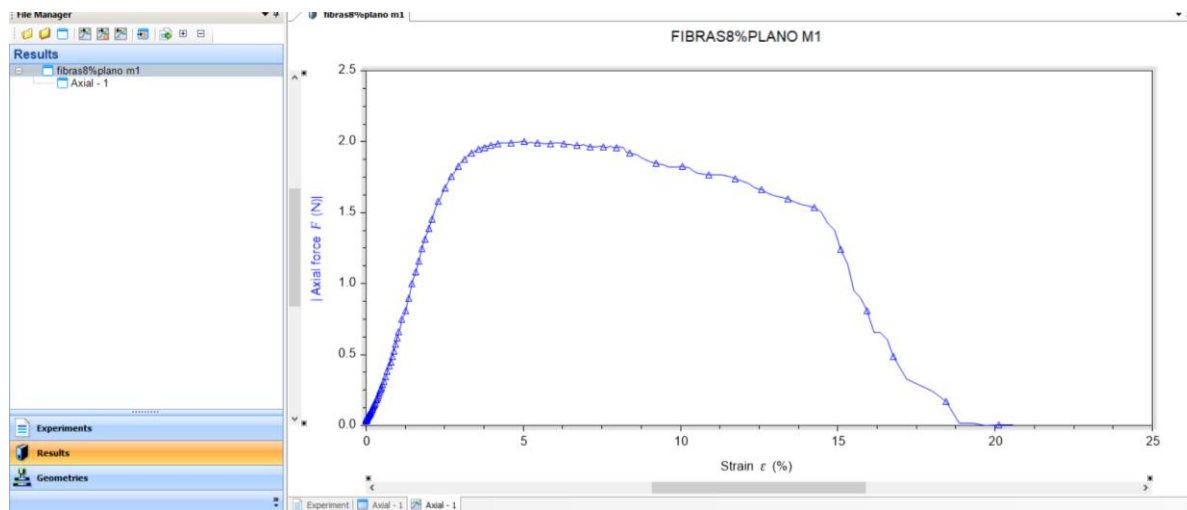


Figura 36. Gráfica Fuerza-Deformación ingenieril

La gráfica Fuerza-Deformación ingenieril determinada por el software TRIOS se la puede apreciar en la figura 73, para determinar los esfuerzos se dividió el valor promedio del esfuerzo último y del módulo de elasticidad para el área transversal equivalente determinado en la tabla 13, y se obtuvieron los resultados expuestos en la tabla 22.

Tabla 7

Resultados del análisis mecánico

TIPO DE COLECTOR	PORCENTAJE DE CONCENTRACIÓN [%]	ESFUERZO ÚLTIMO [MPa]	DESVIACIÓN ESTÁNDAR [MPa]	MÓDULO DE ELASTICIDAD [MPa]	DESVIACIÓN ESTÁNDAR [MPa]
COLECTOR PARALELO	8	31.53	6.98	7.85	0.96
	10	15.86	3.94	2.28	0.55
	12	11.98	1.24	1.23	0.33
COLECTOR REJILLA	8	11	1.59	2.73	0.43
	10	10.39	2.04	2.52	0.39
	12	10.09	0.97	2.07	0.21
COLECTOR PLANO	8	16.72	2.76	3.83	0.1
	10	12.14	1.35	3.07	0.22
	12	10.49	1.5	2.89	0.18

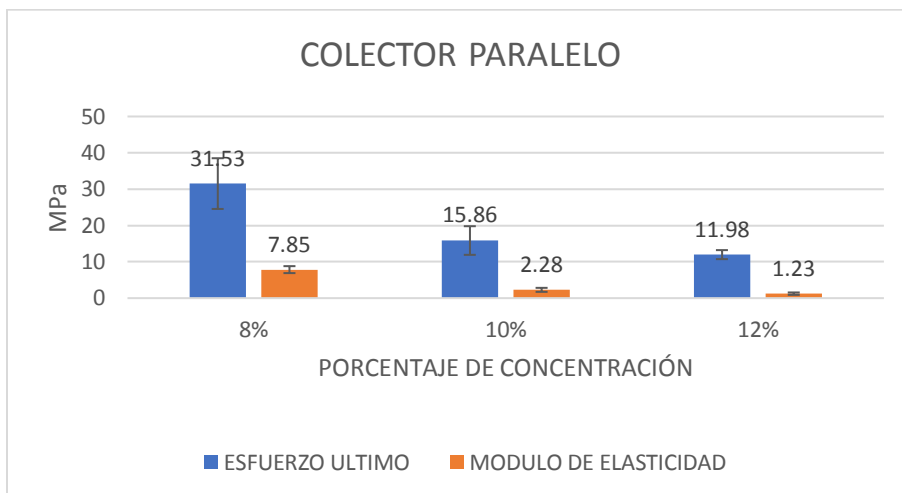


Figura 37. Valor promedio del esfuerzo último y del módulo de elasticidad para el colector paralelo

- En la figura 74 se puede constatar la tendencia de las membranas electrohiladas en el colector paralelo donde existe un decrecimiento en el esfuerzo último a la tensión de 49.65% entre la concentración de la solución al 8% y el 10%, entre el 10% y 12% de la concentración existe una reducción de 24.97%, se reduce casi a la mitad la tendencia de decrecimiento. En cuanto al módulo de elasticidad se puede percibir una reducción del 67.13% entre la concentración al 8 y 10%, y una reducción de 46.05% entre la concentración al 10 y 12%. Lo que se evidencia es que existe una clara tendencia en la reducción de las propiedades mecánicas al momento de reducir la concentración de la solución. La membrana electrohilada al 8% en el colector paralelo con una distancia entre placas de 3 [cm] fue el que presento mejores características mecánicas.

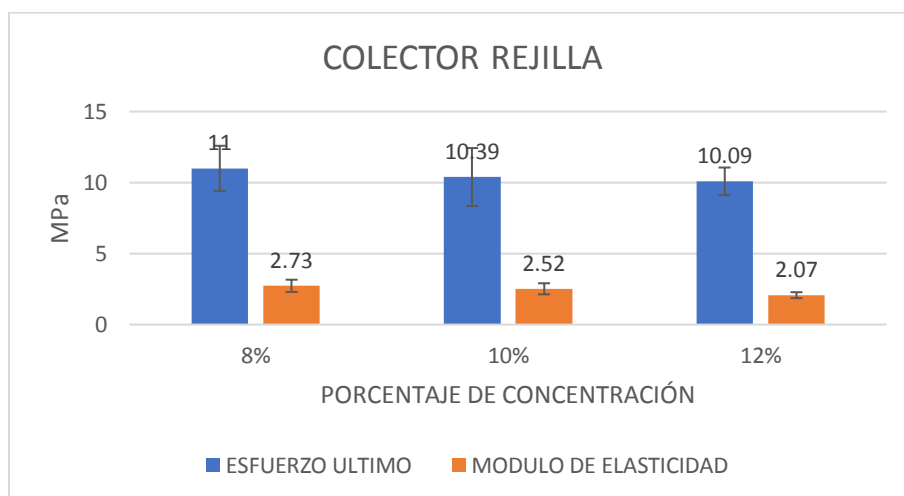


Figura 38. Valor promedio del esfuerzo último y del módulo de elasticidad para el colector rejilla

- En la figura 75 tenemos la representación gráfica de las características mecánicas de las membranas electrohiladas con el colector tipo rejilla, estas membranas muestran una tendencia al decrecimiento de las fibras con una menor tendencia en comparación con la figura 74, el esfuerzo último a la tensión entre las membranas electrohiladas al 8 y 10 % de concentración existe un decrecimiento de tan solo 5.55%, entre las membranas al 10 y 12 % hay un decrecimiento de 2.89%. En cuanto al módulo de elasticidad entre las membranas electrohiladas al 8 y 10% el decrecimiento entre ellas fue de 7.69%, entre las membranas al 10 y 12% de concentración existe un decrecimiento del 17.86%. Si bien es cierto existe la misma tendencia entre las propiedades mecánicas y el porcentaje de concentración que se constató previamente en la figura 74, para este colector no hay gran diferencia con respecto a las propiedades mecánicas de las membranas y el aumento de la concentración de la solución polimérica.

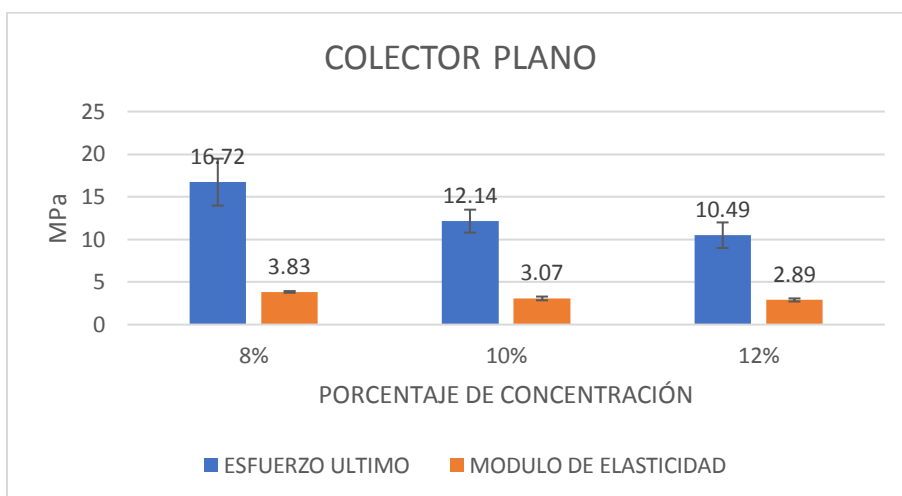


Figura 39. Valor promedio del esfuerzo último y del módulo de elasticidad para el colector plano

- Observando la tendencia en el gráfico 76 se puede apreciar la tendencia a la disminución de las propiedades mecánicas con respecto al porcentaje de concentración. Con respecto al esfuerzo último a la tensión se puede apreciar una reducción de 37.72% entre las membranas electrohiladas al 8 y 10% de concentración, entre las membranas electrohiladas al 10 y 12% se calculó una reducción del 13.59%. Observando la tendencia en el módulo de elasticidad se percibe una reducción del 19.84% entre las membranas al 8 y 10% y una diferencia de 5.86% entre las membranas electrohiladas al 10 y 12%. Para este colector se aprecia que las mejores propiedades mecánicas se las obtiene electrohilado PVP al 8% de concentración con 16.72 [MPa] de esfuerzo último a la tensión y un módulo de elasticidad de 3.83 [MPa].

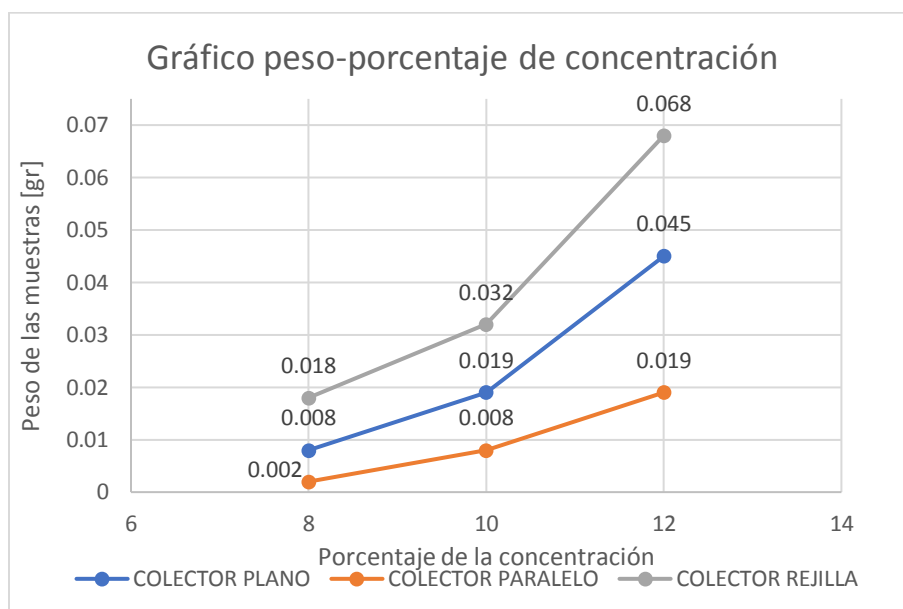


Figura 40. Gráfico comparativo masa-porcentaje de concentración entre los tres diferentes colectores

- Según las mediciones realizadas en el peso de las muestras se pudo constatar la variación del peso y por consiguiente la cantidad de material recolectado en el colector, todas las membranas se electrohilaron en 5 horas. La membrana electrohilada con una solución al 8 % en el colector de configuración rejilla aumento su peso en un 11.11% con respecto a la membrana electrohilada en el colector configuración plano de la misma solución. Con respecto a las membranas electrohiladas al 10 % de concentración se obtuvo un aumento del peso del 75% entre las membranas electrohiladas en el colector configuración rejilla con respecto a las membranas electrohiladas en el colector configuración paralelo. La membrana electrohilada al 10% de concentración en el colector configuración rejilla aumento su peso en un 72.06% con respecto a la membrana electrohilada al 12% de concentración en el colector configuración paralelo.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- Se realizó el proceso de electrohilado con tres concentraciones diferentes de 8, 10 y 12 % sobre tres diferentes colectores estáticos: paralelo, plano y rejilla, los parámetros óptimos de proceso como: caudal y distancia entre punta de la jeringuilla y colector fueron escogidos según un trabajo investigativo realizado por Teja Reddy, Krupakar Reddy, & Ravindra (2013) denominada Effect of Optimization Parameters of the Diameter of PVP Fibers Fabricated by Electrospinning Technique y los resultados fueron muy parecidos excepto por el hecho de que en este trabajo se usó colectores estáticos y en el otro un colector rotatorio, en las características morfológicas se concluyó que el diámetro menor se lo obtuvo en colector tipo rejilla con un diámetro de 0.42 [um] en comparación con el estudio que fue de 0.52 [um] y un porcentaje de solución al 8%. El diámetro mayor se lo obtuvo en el colector plano con un diámetro de 1.82 [um], un porcentaje de solución al 12 %. En cuanto al grado de orientación de las fibras se puede observar claramente que existe un mayor porcentaje de fibras alineadas horizontalmente en colector tipo paralelo que en los otros dos colectores. En el colector tipo rejilla se obtuvieron las fibras con menor diámetro, seguido del colector tipo paralelo y por último el colector tipo plano.

- Observando las micrografías se puede concluir que los parámetros de proceso fueron los adecuados para realizar el proceso de electrohilado debido a que en ninguna de estas se pudo apreciar ningún tipo de defecto, en todas las micrografías se pudo notar la presencia de fibras lisas.
- La caracterización mecánica se la realizó mediante el reómetro Discovery HR-2 por medio del dispositivo DMA Tensile Test del laboratorio de Reología y Fluidos Compuestos de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, cabe recalcar que este equipo es único en el país. En cuanto a los resultados de la caracterización mecánica se pudo concluir que al aumentar el porcentaje de la solución disminuye las propiedades mecánicas de las fibras recolectadas del colector paralelo y plano, en cuanto al colector tipo rejilla se puede notar que no existe una disminución significativa de las propiedades mecánicas. En el colector paralelo y una concentración al 8% se obtuvo la membrana con mejores características mecánicas con un esfuerzo último a la tensión de 31.53 [MPa] y un módulo de elasticidad de 7.85 [MPa].
- En cuanto a la cantidad de material electrohilado se pudo concluir que en el colector tipo rejilla se pudo recolectar mayor cantidad de material seguido del colector tipo plano y por último el colector tipo paralelo.

- El aumento del diámetro de las fibras tiene un efecto negativo en las características mecánicas debido a la pérdida de orientación de las cadenas moleculares en la dirección axial, otro efecto del aumento de diámetro de las fibras es la restricción del movimiento de las mismas en la dirección de la fuerza, esto se debe a que al aumentar el diámetro el espacio entre las fibras disminuye. En conclusión, las características mecánicas de las membranas dependen de estos dos factores previamente mencionados y del porcentaje de orientación de las fibras a nivel macro.

5.2 Recomendaciones

- Debido al gran volumen de trabajo que tiene el microscopio electrónico de barrido (SEM) que se encuentra en el laboratorio de Biotecnología, se recomienda la adquisición de un microscopio electrónico para el laboratorio de Reología y Fluidos Compuestos, de esta manera se podría caracterizar un mayor volumen de muestras y realizar nuevas investigaciones relacionadas al electrohilado.
- Se recomienda usar todo el equipo de protección personal al momento de manipular los diferentes químicos que se encuentran en el laboratorio, tener muy presente la clasificación NFPA que describe los riesgos asociados a la Salud, Inflamabilidad, Reactividad y Riesgo de los diferentes químicos.
- El reómetro y el dispositivo DMA Tensile Test son equipos muy sensibles por lo que se recomienda manipularlos con extrema cautela, antes de encender el reómetro es necesario abrir la llave de paso del aire comprimido.

En cuanto al dispositivo DMA Tensile Test tener muy en cuenta el montaje del dispositivo y no olvidarse de realizar la calibración y el mapeo axial antes de ponerlo en marcha.

- En la etapa de la preparación de las muestras para el microscopio electrónico de barrido, se recomienda tener en cuenta el tiempo del baño en oro de las muestras, si es muy excesivo el tiempo las muestras se podrían alterar dando lugar a mediciones incorrectas.
- En cuanto a futuras investigaciones se recomienda investigar los parámetros óptimos de operación para los cuatro colectores rotatorios que se encuentran en el laboratorio usando diferentes soluciones poliméricas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alfaro de Prá, M., Ribeiro-do-Valle, R., Maraschin, M., & Veleirinho, B. (2016). Effect of collector design on the morphological properties of polycaprolactone electrospun fibers. *Materials Letters*.
- Argawal S, W. J. (2008). *Use of Electrospinning Technique for Biomedical*. Marburgo, Alemania: Elsevier.
- Arinstein A, Burman, M., Gendelman, O., & Zussman, E. (2007). Effect of supramolecular structure on polymer nanofiber elasticity. *Nat Nanotech*, 2:59–62.
- Azofeita. (3 de Enero de 2012). *Tecnología de los plásticos*. Obtenido de <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/01/polivinilpirrolidona.html>
- Baji, A., Mai, Y.-W., Wong, S.-C., Abtahi, M., & Chen, P. (2010). Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Elsevier*, 703-718.
- Baumgarten, P. (1971). Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *J Colloid Interface Sci*.
- Beachley, V., & Xuejun, W. (2009). Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Materials Science and Engineering*, 663-668.
- Bhardwaj N, K. S. (2010). *Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique*. Biotechnology Advances.

- Burger, C., Hsiao, B., & Chu, B. (2006). Nanofibrous materials and their applications. *Annu Rev Mater Res*, 36:333–68.
- Casper CL, Stephens JS, Tassi NG, Chase DB, Rabolt JF. (2004). Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *American Chemical Society*, 37(2):573–578.
- Cheng, R. (2013). *PAN Nanofibers and Nanofiber Reinforced Composites*. Lincoln: University of Nebraska-Lincoln.
- Chew, S., Wen, J., Yim, E., & Leong KW. (2006b). Mechanical properties of single electrospun drug-encapsulated nanofibres. *Nanotechnology*, 17:3880-91.
- Chong, E., Phan, T., Lim, I., Zhang, Y., Bay, B., & Ramakrishna, S. (2007). Evaluation of electrospun PCL/gelatin nanofibrous scaffold for wound healing and layered dermal reconstitution. *Acta Mater*, 3:321-30.
- Chronakis. (2005). *Novel Nanocomposites and Nanoceramics Based on Polymer Nanofibers Using Electrospinning Process-a Review*. Molndal, Suecia: Elsevier.
- D. Lukas, A. a. (2008). Self organization of jets in electrospinning from free liquid surface - a generalized approach. *Journal of Applied Physics*, 103.
- Deitzel, J., Kleinmeyer, J., Harris, D., & Tan, N. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42:261-72.
- Drozin, V. (1955). The electrical dispersion of liquids as aerosols. *J Colloid Sci*, 158-64.
- Duque, L., Rodriguez, L., & López, M. (2013). Electrospinning: La era de las nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polímeros*.

- Fong, H., & Reneker, D. (1999). Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymers. *Polym Phys*, 37:3488-93.
- Fridrikh, S., SV, Y., Brenner, M., & Rutledge, G. (2003). Controlling the fiber diameter during electrospinning. *Phys Rev*, 90:1-4.
- Geng, X., Kwon, O., & Jang, J. (2005). Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials*, 26:5427-32.
- Gupta, P., Elkins, C., Long, T., & Wilkes, G. (2005). Electrospinning of linear homopolymers of poly (methylmethacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer*, 46: 4799-810.
- Guzmán, F. (12 de Enero de 2015). Andamios celulares para reparar tejidos dañados. *Gaceta Digital UNAM*.
- Hayati, I., Bailey, A., & Tadros, T. (1987). Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids. *J Colloid Interface Sci*, 117:205-21.
- Hohman, M., Shin, M., Rutledge, G., & Brenner, M. (2001). Electrospinning and electrically forced jets. Applications. *Phys Fluids*, 13:2221-36.
- Huang ZM, Z. Y. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos Sci Technol*.
- Ki, C., Baek, D., Gang, K., Lee, K., Um, I., & Park, Y. (2005). Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. *Polymer*, 46:5094-102.

- Kim, W., Lee, K., Khil, M., Ho, S., & Kim, H. (2004). The effect of molecular weight and the linear velocity of drum surface on the properties of electrospun poly(ethylene terephthalate) nonwovens. *Fiber Polym*, ;5:122–7.
- Konkhleng, T., Tashiro, K., Kotaki, M., & Chirachanchai, S. (2008). Electrospinning as a new technique to control the crystal morphology and molecular orientation of polyoxymethylene nanofibers. *J Am Chem Soc*, 130:15460–6.
- Konkhleng, T., Tashiro, K., Kotaki, M., & Chirachanchai, S. (2008). Electrospinning as a new technique to control the crystal morphology and molecular orientation of polyoxymethylene nanofibers. *J Am Chem Soc*, 130:15460–6.
- Larrondo, L., & Manley, R. (1981). Electrostatic fiber spinning from polymer melts, examination of the flow field in an electrically driven jet. *Polym Sci Phys Ed*, 19:909-20.
- Lee, K., Kim, H., Ryu, Y., Kim, K., & Choi, S. (2003C). Mechanical behavior of electrospun fiber mats of poly(vinyl chloride)/polyurethane polyblends. *J Polym Sci, B Polym Phys*, 41:1256–62.
- Li D, X. Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel. *Adv Mater*, 1151-70.
- Lim, C., Tan, E., & Ng, S. (2008). Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers. *Appl Phys Lett*, 92:141908.
- Liu, H., & Hsieh, Y. (2002). Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *J Polym Sci Part B*, 40:2119-29.

- Mituppatham, C., Nithitanakul, M., & Supaphol, P. (2004). Ultrafine electrospun polyamide- fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromol Chem Phys*, 205:2327-38.
- Nakagawa, Y., Wei, K., Byoung-Suhk, K., & Ick-Soo, K. (2010). MORPHOLOGY CONTROLLED ELECTROSPUN POLY(VINYL PYRROLIDONE) FIBERS: EFFECTS OF ORGANIC SOLVENT AND RELATIVE HUMIDITY . *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology*, Volume 2, Number 1, Pages 97-112.
- Narvaez, D. (2017). Influencia de solventes orgánicos en la morfología y propiedades mecánicas de fibras de polivilpirrolidona (PVP) fabricadas mediante Electrospinning.
- Ohkawa, K., Kim, H., Lee, K., & Yamamoto, H. (2004a). Electrospun non-woven fabrics of poly(ε-caprolactone) and their biodegradation by pure cultures of soil filamentous fungi. *Macromol Symp*, 216:301–6.
- Pawlowski, K., Barnes, C., Boland, E., Wnek, G., & Bowlin, G. (2004). Biomedical nanoscience: electrospinning basic concepts, applications, and classroom demonstration. *Mater Res Soc Symp Proc*, 827:17-28.
- Prilutsky , S., Zussman, E., & Cohen, Y. (2008). The effect of embedded carbon nanotubes on the morphological evolution during the carbonization of poly(acrylonitrile) nanofibers. *Nanotechnology*, 19:165603 (9pp).
- PubChem. (2018). *PubChem*. Obtenido de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethanol#section=Top>

- Ramakrishna, T. &. (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Singapore: World Scientific.
- Reksamunandar, Edikresnha, Munir, Damayanti y Khairurrijal. (2017). Encapsulation of β -carotene in poly(vinylpyrrolidone) (PVP) by Electrospinning Technique. *Procedia Engineering*, 170; 19-23.
- Reneker, D., & Chun, I. (1995). Nanometre diameter fibers of polymer, produced by electrospinning. *J Electrostat*, 35:151-60.
- Shin, Y., Hohman, M., Brenner, M., & Rutledge, G. (2001). Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Appl Phys Lett*, 78: 1149-51.
- Simons, H. (1966). Process and Apparatus for Producing Patterned Nonwoven Fabrics. *US Patent 3280229*.
- Smith, L., & Ma, P. (2004). Nano-fibrous scaffolds for tissue engineering. *Colloid Surf B*, 125–31.
- Son, W., Youk, J., Lee, T., & Park, W. (2004b). Electrospinning of ultrafine cellulose acetate fibers: studies of a new solvent system and deacetylation of ultrafine cellulose acetate fibers. *J Polym Sci B Polym Phys*, 42:5-11.
- Sukigara, S., Gandhi, M., Ayutsede, J., Micklus, M., & Ko, F. (2004). Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning. Part 2. Process optimization and empirical modeling using response surface methodology. *Polymer*, 45:3701-8.
- Sun, L., Han, R., Wang, J., & Lim, C. (2008). Modeling the size-dependent elastic properties of polymeric nanofibers. *Nanotechnology*, 19:1–8.

- Sunrabay, B., Subramanian, V., Natarajan, T., Xiang, R., Chang, C., & Fann, W. (2004). Electrospinning of continuous aligned polymer fibers. *Appl Phys Lett*, 84:1222-4.
- Teja Reddy, V., Krupakar Reddy, K., & Ravindra, S. (2013). Effect of Optimization Parameters on the Diameter of PVP Fibers Fabricated by Electrospinning Technique. *Centre for Nanotechnology research, VIT University*.
- Vonnegut B, Newbauer RL. (1952). Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization. *J Colloid Sci*, 616-22.
- Wannatong, L., Sirivat, A., & Supaphol, P. (2004). Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polym Int*, 53:1851-9.
- Wong, S., Baji, A., & Leng, S. (2008). Effect of fiber diameter on tensile properties of electrospun poly (α -caprolactone). *Polymer*, 21:4713-22.
- Xia, Y. (2004). *Adv. Mater.* Weinheim.
- Yang, Q.; Li, Z.; Hong, Y.; Zhao, Y.; Qiu, S.; Wang, C. (2004). Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Volume 42, Issue 20.
- Yuan X, Zhang Y, Dong C, Sheng J. (2004). Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International*, 1704-1710.
- Zhenyu Li, Ce Wang. (2013). *One-Dimensional Nanostructures Electrospinning Technique and Unique Nanofibers*. New York: Springer.