

E.T.S. de Ingeniería Industrial,
Informática y de Telecomunicación

Desarrollo y caracterización de recubrimientos
superficiales de PCL mediante la técnica de
electrospinning



Grado en Ingeniería
en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Autor: Álvaro Mata Ruiz

Directores: Dr. Pedro José Rivero
Fuente y Dr. Juan Pablo Fuertes Bonel

Pamplona, septiembre 2021



ABSTRACT

En el presente Trabajo de Fin de Grado, se ha realizado una experimentación donde, a través de la técnica de electrospinning y haciendo uso de una disolución polimérica de policaprolactona (PCL) y los disolventes DCM y DMF, se han generado diferentes recubrimientos de fibras sobre dos tipos de sustratos (portas de vidrio BPB017 y acero inoxidable AISI 304) combinando de manera estratégica los parámetros operacionales de entrada (concentración del polímero, voltaje y caudal aplicados, distancia de deposición y aplicación de inhibidores). Una vez finalizado lo cual, haciendo uso de la instrumentación precedente, se han realizado mediciones de distintos parámetros de salida (diámetro de fibra, rugosidad, velocidad de corrosión y mojabilidad), a partir de las cuales, se ha tratado de identificar y caracterizar la influencia de los parámetros de entrada sobre los de salida, y de esta manera, ser capaces de obtener recubrimientos optimizados en función de lo deseado, como superhidrofóbicos o anticorrosivos. Cabe destacar, que se ha seleccionado un polímero con características específicas como naturaleza hidrofóbica intrínseca con el fin de hacer viable el cumplimiento de los objetivos mencionados.

Keywords

- Electrospinning
- Policaprolactona (PCL)
- Diclorometano (DCM)
- Dimetilformamida (DMF)
- Diámetro de fibra
- Rugosidad
- Velocidad de corrosión
- Mojabilidad
- Superhidrofóbico

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.	INTRODUCCIÓN	7
2.	ESTADO DEL ARTE	9
2.1.	Introducción	9
2.2.	Aplicaciones.....	9
2.2.1.	Industria textil	9
2.2.2.	Industria biomédica.....	11
2.2.3.	Industria alimentaria	12
2.2.4.	Industria electrónica	12
2.3.	Limitaciones de la técnica	12
2.4.	Posible solución.....	13
3.	TÉCNICA DE ELECTROSPINNING	15
3.1.	Introducción	15
3.2.	Historia	15
3.3.	Fundamentos	16
3.4.	Parámetros de la técnica de electrospinning.....	18
3.4.1.	Parámetros de la solución.....	19
3.4.2.	Parámetros del proceso	20
4.	SELECCIÓN DE MATERIALES	26
4.1.	Selección del polímero: PCL	26
4.2.	Disolventes requeridos.....	27
	28
4.3.	Lista de reactivos utilizados	29
5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	32
5.1.	Selección de los parámetros operacionales de entrada	32
5.1.1.	Concentración de la solución polimérica	32
5.1.2.	Caudal y voltaje aplicados	36
5.1.3.	Distancia entre la aguja y el colector	36
5.1.4.	Aplicación de inhibidores	37
5.2.	Obtención de las muestras.....	37
5.3.	Análisis de las medidas de caracterización	40
5.3.1.	Rugosidad superficial	41

5.3.2.	Diámetro de las fibras	42
5.3.3.	Morfología superficial	43
5.3.4.	Mojabilidad (ángulo de contacto)	43
5.3.5.	Resistencia a la corrosión	46
6.	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	52
6.1.	Morfología superficial	52
6.2.	Mojabilidad	57
6.3.	Resistencia a la corrosión.....	59
7.	CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	64
7.1.	Conclusiones.....	64
7.2.	Líneas futuras	65
8.	CONTRIBUCIONES EN CONGRESOS.....	67
	3rd Coatings and Interfaces Conference.....	67
9.	ANEXOS	75
9.1.	ANEXO 1: Valores de rugosidad superficial (S_a)	75
9.2.	ANEXO 2: Valores de diámetro de fibra	77
9.3.	ANEXO 3: Evaluación de la morfología superficial	79
9.4.	ANEXO 4: Valores de Ángulo de contacto	81
9.5.	ANEXO 5: Valores de velocidad de corrosión.....	83

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Se denomina acero a las aleaciones de hierro y carbono en las que el contenido de carbono en disolución sólida en el hierro está por debajo del 2,1%, a su vez, tanto el hierro como el carbono se encuentran en altas proporciones en la corteza terrestre, por ello, el acero se trata de un material con alta disponibilidad [1].

Por otro lado, entre las propiedades del acero destacan la conformabilidad y durabilidad, resistencia a la tracción y su buena resistencia a la fluencia, buena conductividad térmica, y, para los aceros inoxidable, la resistencia a la corrosión.

De este modo, debido a las notables características mencionadas, en la ingeniería y como material de construcción, el acero es posiblemente el más importante en el mundo [2].

Por ello y conociendo lo cual, se ha seleccionado el acero como material base en gran parte de la experimentación en cuestión, concretamente el acero inoxidable AISI 304, el cual, es considerado el material más común en los aceros inoxidables. En cuanto a la composición, contiene 18% de cromo y 8% de níquel.

Con respecto a las propiedades y características de dicho material, posee una densidad de 7.9 g/cm^3 y un peso equivalente de 25.24 g/mol . Además, contempla una gran procesabilidad, soldabilidad, resistencia a la corrosión, resistencia al calor, resistencia a baja temperatura y propiedades mecánicas, además, presenta una notable trabajabilidad en caliente, como estampado y doblado, y ningún endurecimiento por tratamiento térmico.

Por otro lado, cabe destacar entre sus aplicaciones de uso su alta utilización en el ámbito industrial, decoración de muebles, industria alimentaria y médica, etc. [3].

Así pues, como se observa, se ha tratado de recubrir y experimentar sobre un material (AISI 304) básico y extremadamente común en términos ingenieriles con el objetivo de otorgar aplicación directa y universal al trabajo en cuestión.

De este modo, con el fin de obtener recubrimientos con propiedades concretas se ha tratado de determinar la influencia de los parámetros de entrada sobre los de salida, y así posibilitar la optimización de dichos recubrimientos según sea procedente.

CAPÍTULO 2:

ESTADO DEL ARTE

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. Introducción

El electrospinning se trata de un método moderno y eficiente que utiliza el campo eléctrico para la producción de fibras que permiten la fabricación de estructuras porosas y altamente versátiles [4], así pues, dichas fibras se constituyen a través de un estiramiento coaxial de una solución viscoelástica, las cuales, poseen diámetros que oscilan entre las sub-micras y los nanómetros, rangos en los que es posible encontrar características únicas, tales como áreas superficiales muy grandes en relación al volumen, flexibilidad en la superficie, alta porosidad, poros interconectados o un rendimiento mecánico superior comparado con otras formas ya conocidas del material. Debido a las características mencionadas, las nanofibras son óptimos candidatos para variedad de aplicaciones, entre las cuales, destacan las siguientes [6]:

- Ingeniería de tejidos.
- Industria textil.
- Elementos para cubrir heridas.
- Medios de filtración.
- Membranas especiales.
- Aplicaciones médicas (reemplazo de huesos, implantes dentales, sistemas de liberación de fármacos, injertos vasculares, vasos sanguíneos artificiales...)

2.2. Aplicaciones

2.2.1. Industria textil

Los textiles pueden proporcionar un sustrato adecuado para el crecimiento de microorganismos, especialmente por la humedad y temperatura apropiada al estar en contacto con el cuerpo humano. Un crecimiento rápido y descontrolado de microorganismos puede provocar la degradación del colorante, el deterioro de las fibras, olores indeseables y el aumento de un riesgo potencial para la salud. Varios factores como la temperatura y humedad adecuada, polvo, manchas de comida y bebida derramada, el sudor, secreciones de las glándulas de la piel y los materiales de acabado de la superficie de los textiles, pueden ser cultivos de enriquecimiento óptimos para un rápido crecimiento de microorganismos. Por esta razón, se han realizado numerosas investigaciones para la modificación antimicrobiana de los textiles [6].

La aplicación de nanofibras inorgánicas y sus nanocompuestos puede ser una buena alternativa, entre las cuales se encuentran materiales nanoestructurados de dióxido de titanio, plata, oro, óxido de zinc, cobre, nanotubos de carbón, arcilla, galio, así como también nanoestructuras inorgánicas cargadas con vehículos orgánicos como ciclodextrinas, micro y nanocápsulas, dendrímeros de nanocompuestos y liposomas cargados [6].

Debido a lo anterior, para satisfacer las necesidades del mercado de nuevos materiales, se han aplicado nuevas tecnologías, entre las cuales cabe destacar la aplicación de los nanomateriales en la industria textil, donde estos materiales son utilizados por sus propiedades químicas y físicas para mejorar la calidad de los productos, así pues, algunas de dichas tecnologías se concretan en la siguiente tabla [6]:

MATERIAL UTILIZADO	OBJETIVO DE APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA TEXTIL
Nanofibras de dióxido de titanio (NO A TRAVÉS DE TÉCNICA DE ELECTROSPINNING).	Aportación de propiedades únicas que pueden ser aplicadas en auto limpieza, agentes antibacterianos y agentes protectores de rayos ultravioleta.
Nanofibras de óxido de Zinc (NO A TRAVÉS DE TÉCNICA DE ELECTROSPINNING).	Protección de la radiación UV, de este modo, se da pie a la creación de textiles apropiados que proporcionen protección a la exposición solar.
Nanofibras de poliamida 6 con ZnO y polipropileno con nanopartículas de ZnO (NO A TRAVÉS DE TÉCNICA DE ELECTROSPINNING).	Inhibición del crecimiento bacteriano que ocurre sobre la superficie de los textiles.
Nanopartículas de plata (NO A TRAVÉS DE TÉCNICA DE ELECTROSPINNING).	Amplia actividad antibacteriana, antifúngica y antiviral.
Diversos materiales para formar materiales multifuncionales.	Elaboración de ropa de protección.
Nanofibras de poliuretano.	Incorporación de las mismas a los tejidos y de esta manera proteger la ropa de la penetración de líquidos.
Nanopartículas de sílice incorporadas con un colorante termocrómico.	Producción de diferentes colores, detectar cambios ambientales y brindar una mayor protección contra los rayos ultravioleta.

Tabla 1. Ejemplos de aplicación de la nanotecnología en la industria textil.

2.2.2. Industria biomédica

Las nanofibras elaboradas mediante el método de electrospinning permiten su utilización en el área biomédica a través de la adición de nutrientes para tejidos en crecimiento, aumentando con esto las ventajas de su utilización en ingeniería de tejidos. Así pues, a diferencia y en adición al uso de las nanofibras utilizadas en la ingeniería de tejidos, es necesario considerar aspectos como la selección del material (biodegradable o no biodegradable, aunque lo más importante es que el material sea biocompatible), orientación de las fibras, porosidad, modificación de la superficie y el tejido donde se aplicará. De este modo, en la siguiente tabla se concretan algunas de las aplicaciones de uso en dicha industria [6]:

MATERIAL UTILIZADO	OBJETIVO BIOMÉDICO
Polímeros biodegradables y no tóxicos.	Nanoencapsulación de moléculas bioactivas.
Nanofibras de gelatina.	Desarrollo de una matriz artificial extracelular para realizar biosimulaciones en ingeniería de tejidos, apósitos de curaciones y liberación de fármacos.
Seda producida por el gusano Bombyxmori.	Producción de nanofibras altamente biocompatibles con excelentes propiedades intrínsecas, tales como reacciones inflamatorias mínimas y formas controlables en forma de polvos, películas y fibras.
Nanofibras de poliuretano.	Aplicación directa en diferentes tejidos, incluyendo el vascular, óseo, neural y tendón/ligamento.
Nanopartículas con agentes antioxidantes.	Capturar radicales libres y así incidir sobre el cáncer, enfermedades cardiovasculares, diabetes, desórdenes autoinmunes y desórdenes neurológicos.
Nanopartículas de oro y plata.	Monitorear la hibridación del ADN en tiempo real.

Tabla 2. Ejemplos de aplicación de la nanotecnología en la industria biomédica.

2.2.3. Industria alimentaria

En la industria alimentaria la aplicación de la nanotecnología tiene un amplio campo de acción. Puede ser utilizada en la mejora de suplementos, envases alimentarios, aumento de la gama de texturas, colorantes y saborizantes, en el aumento de la eficiencia de los filtros para productos en estado líquido, etc. Por tal motivo, el uso de nanopartículas en este sector cubre un gran número de aspectos, entre ellos la seguridad alimentaria. La aplicación de las nanopartículas en los alimentos se enfoca principalmente en optimizar la utilización de los sistemas de dispersión, la liberación de compuestos bioactivos a través de liposomas y micelas, para de esta manera incrementar su biodisponibilidad. La elaboración de alimentos mediante el uso de técnicas de nanoingeniería como es el caso de la técnica de electrospinning, permite proteger de la degradación a nutrientes importantes, antioxidantes y otras moléculas bioactivas durante su elaboración y almacenamiento [6].

2.2.4. Industria electrónica

Otro campo de aplicación que abarca la técnica de electrospinning es la industria electrónica, así pues, dicha técnica se pone en práctica para la síntesis de fibras cerámicas que puedan ser empleadas como constituyentes de electrodos de pilas de combustible de óxido sólido. Concretamente se ha demostrado el aumento en la capacidad de producción de fibras cerámicas (en un orden de magnitud) gracias a la sustitución de un inyector simple por uno múltiple (provisto de 10 agujas). Además, los diámetros, longitudes, tamaños de cristal y área superficial de las fibras obtenidas indican que estas podrían ser empleadas para fabricar electrodos con una microestructura altamente porosa, fácilmente infiltrable y donde se maximice la región donde tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno y el transporte de gases y cargas [7].

2.3. Limitaciones de la técnica

Si bien es cierto que la técnica de electrospinning se encuentra en un periodo de avance tecnológico, sigue existiendo un notorio desconocimiento sobre la misma, esto se debe, a que se trata de un técnica novedosa y reciente en la que relativamente pocos científicos han trabajado.

Así pues, se desconoce con precisión la influencia general de los parámetros de entrada sobre las fibras depositadas, además, solo para algunas disoluciones concretas minuciosamente trabajadas están caracterizados los parámetros esperados de salida en

función de los de entrada, no obstante, como se indica, no se trata de un avance general, si no que solo se conoce dicha caracterización para polímeros y disolventes concretos. De hecho, para cada disolución, se desconoce en qué intervalos de parámetros de entrada (voltaje, caudal, distancia de la aguja a la placa de deposición, etc.) es viable la correcta deposición de fibras mediante la técnica de electrospinning, por ello, a la hora de experimentar haciendo uso de esta técnica es necesario optar por el “ensayo y error” para encontrar dichos intervalos, los cuales, son concretos para cada disolución polimérica.

Por todo ello, al existir la mencionada incertidumbre, sigue siendo una técnica en potencia sin, probablemente, haber llegado a su esplendor tecnológico esperado en los próximos años.

2.4. Posible solución

Una de las soluciones procedentes consiste en seguir caracterizando disoluciones poliméricas concretas, con el objetivo de encontrar patrones generales o simplemente ir abordando una cantidad de disoluciones considerable con disolventes y polímeros habituales y comunes en la comunidad científica.

Por ello, se ha planteado realizar un análisis con el fin de conocer para una disolución concreta seleccionada la influencia de los parámetros de entrada sobre los de salida, y así se podrá obtener una deposición de fibras optimizada para cada caso.

De este modo, se conocerá como y en qué medida modificar los parámetros de entrada para obtener morfologías de fibras, resistencias a la corrosión, hidrofobicidades o rugosidades superficiales pertinentes para cada caso deseado.

CAPÍTULO 3:

TÉCNICA DE

ELECTROSPINNING

3. TÉCNICA DE ELECTROSPINNING

3.1. Introducción

La técnica de electrospinning consiste en someter a soluciones poliméricas a altos campos eléctricos, de este modo, se debe lograr aplicar suficientes fuerzas eléctricas que superen las fuerzas de la tensión superficial en la solución de polímero cargado, así pues, a un valor de voltaje determinado, finos chorros de solución son expulsados desde el capilar hasta el plato colector. Posteriormente, el chorro se mueve en la dirección del campo eléctrico, elongándose de acuerdo a las fuerzas externas e internas y experimentando inestabilidad en algunas ocasiones. Una vez realizado lo cual, el disolvente se evapora y los segmentos de fibras son depositados al azar en un sustrato [5].

3.2. Historia

Se trata de una técnica estudiada y analizada por primera vez por Rayleigh y Zeleny en 1897 y 1914 respectivamente, y a su vez, patentada por autores como Cooley, Morton y Formhals, siendo precisamente éste último en 1934 quien logró describir de forma explícita el proceso. Cabe destacar, que, en dicho trabajo, utilizó acetato de celulosa para producir hilos textiles. Además, en su segundo desarrollo ensambló un nuevo sistema con un mayor control de la distancia entre el capilar y el colector, con el cual redujo de forma considerable los inconvenientes observados en sus primeras investigaciones [8].

No obstante, desde su iniciación la técnica permaneció un tanto aislada realizándose escasas publicaciones, no fue hasta principios de los 90, donde varios grupos de investigación, especialmente el Grupo de Reneker en la Universidad de Akron, reavivaron el interés en esta técnica, mediante el uso de la misma para la producción de fibras de pequeños diámetros de una gran variedad de polímeros orgánicos. De hecho, fue a partir de este momento cuando el término electrospinning comenzó a ser comúnmente encontrado en la literatura, apareciendo en numerosos artículos de investigación [8].

La Figura 1 recoge ese crecimiento exponencial en el número de publicaciones durante el periodo que se trata, ya que solo desde hace pocos años, debido a la gran demanda de materiales con dimensiones en escala nanométrica, la técnica de electrospinning se ha convertido en un proceso notablemente atractivo debido a la capacidad de transformar una gran cantidad de materiales en forma de nanofibras a bajo costo y con relativa simplicidad [8].

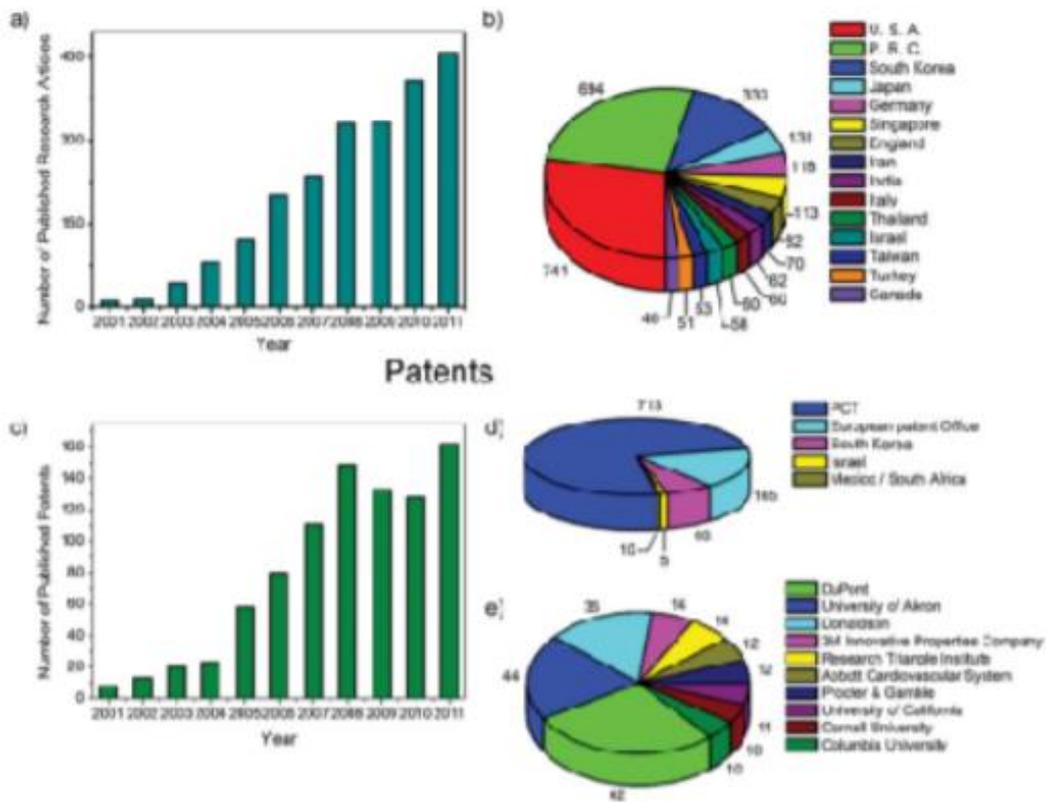


Fig. 1. Publicaciones anuales sobre electrospinning [8].

3.3. Fundamentos

La configuración instrumental necesaria para desarrollar la técnica de electrospinning consta de una bomba infusora, que presiona al líquido (disolución polimérica) a través de un capilar de pequeño diámetro (aguja) formándose una gota colgante en la punta de la misma); un palto colector donde se depositan las fibras; y una fuente de corriente continua de alto voltaje acondicionada de dos electrodos (uno se conecta a la salida de la disolución, es decir, en la punta de la aguja, y otro al plato colector).

Si bien es cierto que la técnica se puede ejecutar tanto de manera horizontal como en vertical, la disposición vertical posee el beneficio de la fuerza gravitatoria, que facilita la deposición de las fibras sobre el plato colector, por ello, se ha seleccionado dicha configuración para desarrollar la experimentación pertinente [5].

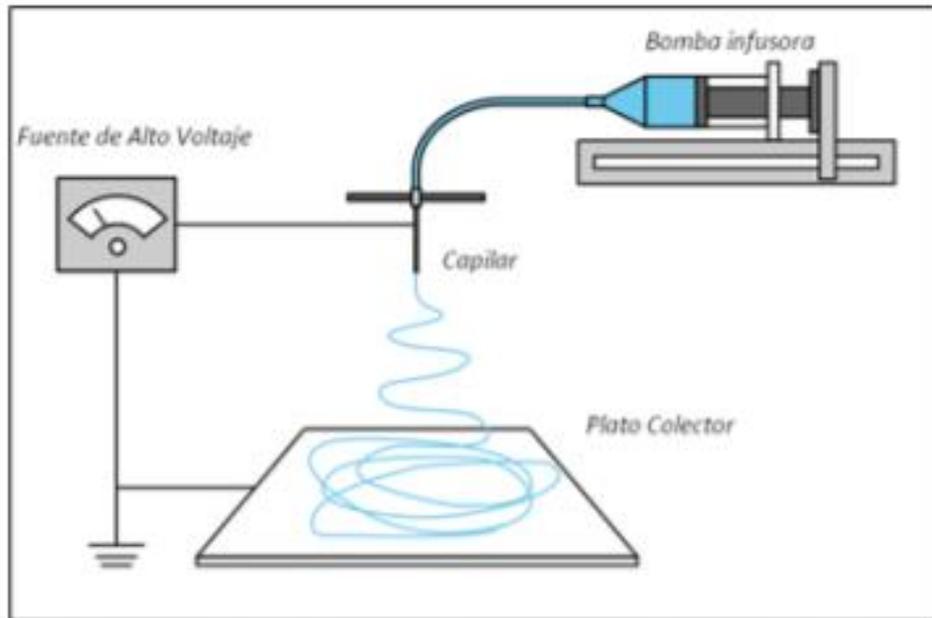


Fig. 2. Disposición vertical de la configuración instrumental relativa a la técnica de electrospinning [5].

Una vez dispuesta la configuración adecuada, se procede a ejecutar la técnica de electrospinning, de este modo, al aumentar la fuerza del campo eléctrico, comienzan a aparecer fuerzas de tracción en el líquido (disolución polimérica) debido a las fuerzas repulsivas existentes entre las cargas de la misma polaridad presentes en el líquido y las fuerzas atractivas presentes entre el líquido y el colector que se encuentran cargados opuestamente [9], [10].

Así pues, en el momento en el que la fuerza de repulsión electrostática entre cargas similares supera la tensión superficial del líquido se forma el llamado cono de Taylor, emitiéndose una especie de spray de fibras que se proyectan en el plato colector conectado a tierra [9], [10].

Cabe destacar, que el trascurso de dicho spray de fibras carece de estabilidad y fluidez estacionarios, ya que en ocasiones surgen fluctuaciones que provocan que el flujo se curve en distintas direcciones, debiéndose lo cual a las interacciones repulsivas que aparecen entre las cargas de la disolución polimérica. Este fenómeno, aumenta el tiempo que tarda la fibra en llegar al colector, lo que favorece la evaporación del disolvente y provoca que las fibras sufran mayores estiramientos, reduciendo así su diámetro [9], [10].

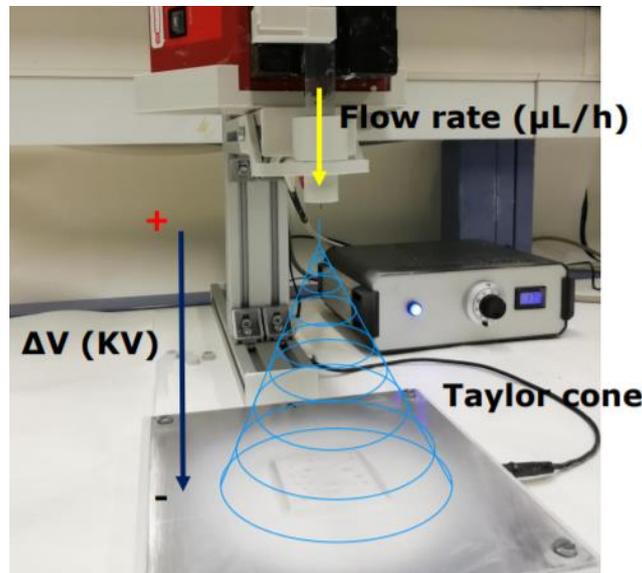
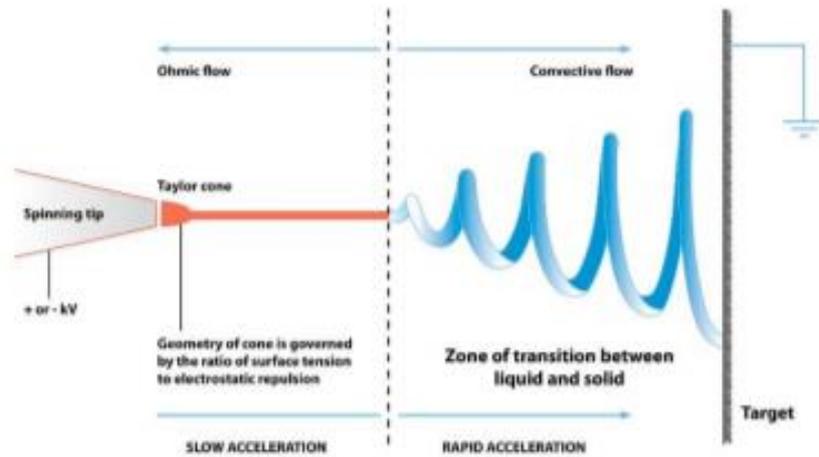


Fig. 3. Disposición del flujo de fibras a lo largo de su trascurso desde la punta de la aguja hasta el plato colector, (a) tanto a nivel esquemático, (b) como en imagen real [17].

3.4. Parámetros de la técnica de electrospinning

Como se ha comentado, uno de los objetivos planteados es conocer la influencia de los parámetros de entrada sobre los de salida, y así tener la capacidad de optimizar recubrimientos de fibras en función de lo deseado. Por ello, se procede a describir los parámetros de entrada que cobran mayor importancia en la presente experimentación.

3.4.1. Parámetros de la solución

3.4.1.1. *Concentración polimérica de la solución*

La concentración del polímero en la disolución influye de manera directa en la viscosidad y la tensión superficial de la misma, los cuales, resultan ser parámetros claves tanto en el desarrollo de la técnica como en las propiedades finales de las fibras [9], [10].

Así pues, la concentración debe permanecer en un intervalo variable para cada disolución para que sea viable la ejecución de la técnica de electrospinning, ya que, si la disolución es muy diluida, las fibras se romperán en pequeñas gotas antes de llegar al sustrato debido a la baja tensión superficial, imposibilitando la creación de un recubrimiento en la superficie del plato colector. Por otro lado, si la concentración es muy alta, las fibras ni si quiera llegarán a formarse, debido a la alta viscosidad de la disolución [9], [10].

Como se ha comentado, el intervalo de operación es variable para cada disolución, no obstante, estudios anteriores han determinado rangos óptimos de operación donde es viable la técnica de electrospinning, en el cual, al aumentar la viscosidad, también lo hace el rango de fibras generadas [9], [10].

3.4.1.2. *Tensión superficial*

La tensión superficial de la disolución es función de la naturaleza del polímero y disolventes utilizados, así pues, es consecuencia de la aparición de estructuras defectuosas en las fibras (beads). Por ello, es procedente trabajar con disolventes con baja tensión superficial, y de este modo, menor número de estructuras defectuosas y presencia de fibras más lisas [9], [10].

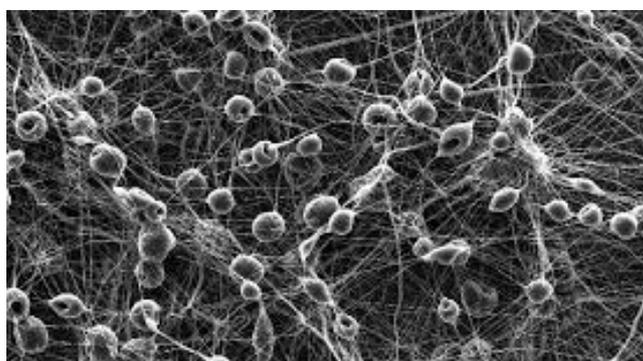


Fig. 4. Ejemplo de una estructura con una gran cantidad de beads debido a una elevada tensión superficial de la disolución.

3.4.1.3. *Volatilidad del disolvente*

La volatilidad del disolvente, entre otras, tiene una consecuencia notable en la porosidad de las fibras, además, dicha propiedad es determinante en términos de ejecución, ya que en función de la misma será o no viable realizar electrospinning [9], [10].

El disolvente debe evaporarse conforme transcurre disuelto en la disolución desde la aguja al plato colector, por lo que, en este sentido, es procedente utilizar disolventes altamente volátiles con el objetivo de garantizar esta evaporación durante el transcurso mencionado. No obstante, una volatilidad alta genera una mayor porosidad sobre la superficie de la fibra, por lo que, será necesario escoger el disolvente adecuado con una volatilidad concreta con el objetivo de satisfacer y equilibrar dicho balance [9], [10].

3.4.1.4. *Conductividad de la solución*

Si bien la conductividad no cobra tanta importancia como los otros parámetros de la solución, también tiene cierta influencia en las características de las fibras depositadas.

La presencia de una solución con elevada conductividad conlleva una mayor capacidad para transportar cargas, esto se debe, a que existe una mayor fuerza eléctrica para estirar el chorro de fibras, lo cual, provoca una reducción en el diámetro de las propias fibras [9].

3.4.2. Parámetros del proceso

3.4.2.1. *Voltaje aplicado*

La tensión superficial resulta ser uno de los parámetros más relevantes en el proceso. Así pues, el diámetro de las fibras se ve muy influenciado por la magnitud del campo eléctrico aplicado, esto se debe, a que conforme aumenta dicha fuerza eléctrica, mayor es el estiramiento que sufren las fibras, y por ello menor es su sección [9], [10].

Además, también existe un intervalo de tensión (variable para cada disolución polimérica) donde es viable la ejecución de la técnica de electrospinning, y por ello, si dicha tensión es inferior al cual ocurrirán defectos en las fibras, incluso no se llegará a formar el cono de Taylor en la gota. Por otro lado, si la tensión se excede del intervalo, el flujo de fibras aumenta considerablemente su inestabilidad, produciéndose una gran expulsión de material descontrolada (formación de beads), provocando que el cono de

Taylor que se había generado retroceda hacia el interior de la aguja y desaparezca [9], [10].

En el caso de que la tensión aplicada este comprendida en el rango óptimo de operación, para valores pequeños de potencial eléctrico el cono de Taylor se forma en la punta de la gota que sobresale de la aguja. Así pues, conforme el valor aumenta, el volumen de la gota disminuye hasta permanecer solamente el cono de Taylor sobre la salida de la aguja [9], [10].

Por lo general, si el campo eléctrico, tanto por exceso como por defecto, sale del rango óptimo de operación, se inducirá la formación de estructuras defectuosas en las fibras (beads) con propiedades no deseadas [9].

Además, cabe destacar que el tiempo de deposición desde la aguja hasta el plato colector disminuye conforme aumenta la tensión eléctrica aplicada, lo que puede provocar que el disolvente no se haya evaporado por completo y las fibras lleguen húmedas, generándose así defectos en el recubrimiento [10].

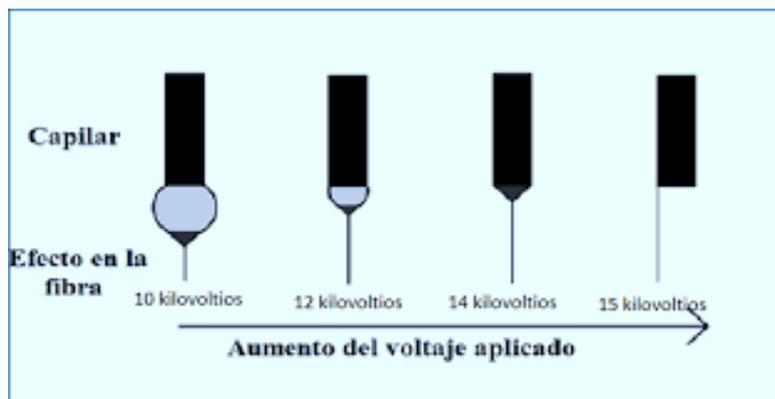


Fig. 5. Variación del cono de Taylor sobre la gota en suspensión en función del voltaje aplicado [10].

3.4.2.2. Distancia entre la aguja y el colector

Al igual que ocurre con la mayoría de parámetros de operación, la distancia de deposición (distancia entre la aguja y el plato colector) debe permanecer en un intervalo de valores para posibilitar la correcta realización de la técnica de electrospinning.

De este modo, si esta distancia es excesiva, las fibras pueden llegar a romperse antes de su deposición en el sustrato, mientras que si, por el contrario, dicha distancia es demasiado pequeña, el tiempo de transcurso de las propias fibras desde la aguja hasta el plato colector no será el suficiente como para lograr la evaporación completa de las

mismas, y por ello, no serán depositadas adecuadamente en términos de secado provocando defectos considerables en el recubrimiento [9], [10].

Por otro lado, y como es evidente, conforme disminuye la distancia de deposición, es decir, conforme disminuye la distancia entre electrodos, el campo eléctrico generado aumenta, lo que puede provocar la expulsión de gotas a través de la aguja en lugar de las fibras deseadas [9], [10].

En general, dicho parámetro tiene influencia directa en la morfología de las fibras, así como en la superficie de deposición, de tal manera que, si aumenta la distancia en cuestión, se reduce el diámetro de las fibras, mientras que aumenta el área de deposición abarcado de las mismas sobre el sustrato [9,10].

3.4.2.3. *Caudal*

El caudal es uno de los parámetros de operación más relevantes en la técnica de electrospinning, de hecho, en primera instancia y junto al voltaje aplicado, resulta clave en cuanto a la iniciación de la calibración del proceso, donde se trata de ajustar el intervalo de valores conjunto para ambos parámetros donde la técnica de electrospinning es viable e incluso notable para la disolución polimérica en cuestión.

Así pues, en valores de caudal pertenecientes al intervalo mencionado, las fibras depositadas presentan una grata uniformidad, lo cual se debe, a la relativa estabilidad del cono de Taylor durante la deposición [9].

No obstante, si el caudal sobrepasa el intervalo por exceso, el material expulsado por la punta lo hará en forma de gotas, interrumpiendo, de esta manera, el cono de Taylor, es decir, paralizando la adecuada deposición de fibras sobre el sustrato produciendo estructuras defectuosas (beads) [9], [10].

Por otro lado, si sobrepasa el intervalo por defecto, la gota de disolución formada en el extremo de la aguja no será capaz de mantenerse debido a que la cantidad de material que es expulsado en forma de fibras es superior a la que se repone en la gota, lo cual, provoca constantes interrupciones en el proceso [9], [10].

Además, el diámetro de las fibras y la porosidad del recubrimiento generado tiene una fuerte dependencia con el caudal, así pues, ambas propiedades aumentan conforme lo hace el propio caudal, ya que, como es evidente, aumenta el material expulsado [9,10].

3.4.2.4. Tipo de colector

Otro factor relevante en la técnica de electrospinning es el tipo de colector seleccionado para la misma, el cual, toma un papel importante en relación a la morfología de las fibras depositadas, así pues, se procede a describir los más utilizados:

- Colector de tipo plano (el utilizado en la presente experimentación): Las fibras se depositan de manera aleatoria sobre el colector donde el diámetro de las mismas es proporcional a la distancia entre la aguja y el colector [11].
- Colector de tipo rotatorio: Las fibras se depositan de manera ordenada sobre el colector debido a que se encuentran totalmente alineadas en una única dirección [11].

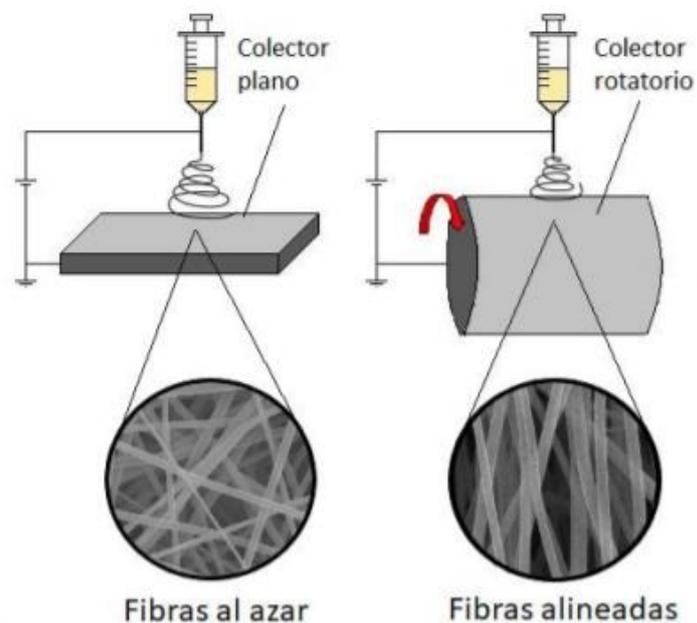


Fig. 6. Tipos de colectores relativos a la técnica de electrospinning [11].

3.4.2.5. Temperatura y humedad

Por un lado, la temperatura de la disolución tiene una notable influencia en el resultado, ya que tiene una gran dependencia en la viscosidad, así como en el tiempo de evaporación del disolvente, los cuales, son factores cruciales en el proceso de electrospinning.

Y, por otro lado, la humedad de operación tiene una influencia directa en la aparición de poros en la superficie de fibras, por lo que es procedente que no sea elevada para reducir la aparición de los mismos [9,10].

<i>Parámetro</i>		<i>Característica que aporta</i>
Concentración de la solución de polímero	↑	Dificulta el paso de la solución a través del capilar.
	↓	Las fibras se rompen en gotas antes de llegar al plato colector.
Tensión Superficial	↑	Aparición de defectos (beads) en las fibras.
	↓	Obtención de fibras lisas, para disminuir la tensión superficial se pueden adicionar solventes con baja tensión como el etanol.
Conductividad de la solución	↑	Mayor transporte de cargas, mayor estiramiento de la solución, fibras más delgadas.
	↓	Menor transporte de cargas, menor estiramiento de la solución, fibras más gruesas.
Voltaje	↑↑	Fibras gruesas, distorsión del jet, aparición de beads.
	↓	Poco impulso para llegada de la solución al plato colector.
Flujo de Salida	↑	Fibras más gruesas, beads con mayores tamaños.
	↓	Mayor tiempo para evaporación del solvente, fibras sin defectos.
Distancia aguja-colector	↑	Las fibras pueden romperse debido a su propio peso. Mayor estiramiento de la solución, obtención de fibras delgadas
	↑↑	Aparición de defectos (beads) en las fibras al trabajar con muy altas o muy bajas distancias
	↓↓	
	↓	Poco tiempo para la evaporación del solvente por tanto, las fibras llegan húmedas al plato colector.
Humedad Relativa	↑	Aparición de poros en las nanofibras.

Tabla 3. Parámetros de entrada de la técnica de electrospinning con sus respectivas características [5].

CAPÍTULO 4: SELECCIÓN DE MATERIALES

4. SELECCIÓN DE MATERIALES

4.1. Selección del polímero: PCL

A lo largo de los últimos años la técnica de electrospinning, en consecuencia de su aceptación y notorio auge en la comunidad científica, ha sido desarrollada en investigada haciendo uso de variedad de polímeros, concretamente termoplásticos. De hecho, en el mismo laboratorio y de manera simultánea a la presente investigación, se ha experimentado con fluoruro de polivinilideno (PVDF), u otros años con otros como cloruro de polivinilo (PVC) o poliestireno (PS).

Por otro lado, se establece como punto de partida, no solo ampliar el abanico de polímeros investigados haciendo uso de la técnica, si no también darle utilidad científica en relación a futuras aplicaciones.

Además, se conocen de manera clara los objetivos experimentales a realizar con el polímero a seleccionar, los cuales se basan en desarrollar recubrimientos de fibras mediante la técnica de electrospinning con el fin de caracterizarlos y así describir la influencia de los parámetros de entrada sobre los de salida en los propios recubrimientos, y de esta manera, poder optimizarlos en función de lo que se desee, como por ejemplo lograr recubrimientos con características superhidrofóbicas.

Una vez conocido lo cual, se plantean diversos aspectos y características que debe poseer el polímero a seleccionar:

- Coste económico: Se van a realizar numerosos recubrimientos, por ello, se va a hacer uso de una gran cantidad de polímero, así pues, se considera relevante que el coste del polímero sea relativamente bajo.
- Biodegradable: Se propone que el polímero sea bio-asimilable, lo cual, resulta muy beneficioso.
- Notable adherencia a gran variedad de sustratos, concretamente al utilizado en la presente investigación (acero inoxidable AISI 304).
- Hidrofóbico: Uno de los objetivos planteados es realizar recubrimientos con características superhidrofóbicas, por ello, el hecho de que el polímero tenga de manera intrínseca naturaleza hidrofóbica posibilitará lograr el objetivo en cuestión.
- Capacidad de realizar electrospinning con el polímero haciendo uso de disolventes adecuados, lo cual, por motivos obvios, resulta primordial.
- Resistente a la humedad.

Conociendo lo cual, se plantea la utilización de la policaprolactona (PCL), el cual, se trata de un polímero de la familia de los poliésteres alifáticos elaborado a partir de derivados del petróleo. Debido a que cumple con creces las especificaciones recientemente descritas, resulta muy beneficioso la utilización del mismo para la presente experimentación [12].

4.2. Disolventes requeridos

En cuanto a la selección de disolventes requeridos se partió de una referencia base, ya que, como se ha comentado anteriormente, de manera simultánea al inicio de la presente experimentación y en el mismo laboratorio de ensayos (Laboratorio de Materiales de la UPNA) se estaban realizando recubrimientos a través de la técnica de electrospinning haciendo uso de la disolución polimérica PVDF-HFP de manera gratamente satisfactoria. Así pues, por extrapolación se conocía de manera aproximada lo deseado para nuestra disolución en términos de viscosidad, concentración, etc. Además, se había contrastado lo cual con otras experimentaciones realizadas años anteriores, como, por ejemplo, la realizada por Iker Rosagaray Burdaspar, donde hizo uso del polímero PVC y el sistema de disolventes binario DMF/THF [9].

Polymers	Solvent
PVC	DMF:THF
PVC + ZnO	DMF:THF
PS + ZnO	DMF:THF
PVDF	DMF:ACE
PVDF co HFP	DMF:ACE

Fig. 7. Polímeros y disolventes utilizados para la deposición de fibras a través de la técnica de electrospinning [17].

Conocido lo cual y de la mano del método “ensayo y error”, se trató de llegar a una solución seleccionando disolventes estándares y altamente utilizados en experimentaciones anteriores, en primera instancia, se ensayó con DCM y Metanol, sin embargo, no fructificó debido a la inviabilidad de realizar la técnica de electrospinning con los mismos, dado que se producía “gelación”, es decir, la punta de la aguja se taponaba al aparecer una masa de disolución polimérica en la misma imposibilitando la transmisión del flujo, y por ello, la deposición de fibras sobre el sustrato.

Posteriormente, con el objetivo de evitar que se produjera “gelación” se probaron multitud de alternativas, así como modificar la concentración de los disolventes, añadir otros componentes como NiO o ZnO, incluso la adición de Triton x 100. No obstante, ninguna de las posibles soluciones evitaba la “gelación”, por lo que se decidió modificar uno de los disolventes, incorporando DMF en lugar de Metanol. De este modo, haciendo uso de DMF y DCM como disolventes, se logró palear el problema de la “gelación” realizando deposiciones de fibras altamente satisfactorias, por ello, se decidió la utilización de los mismos para el presente estudio.

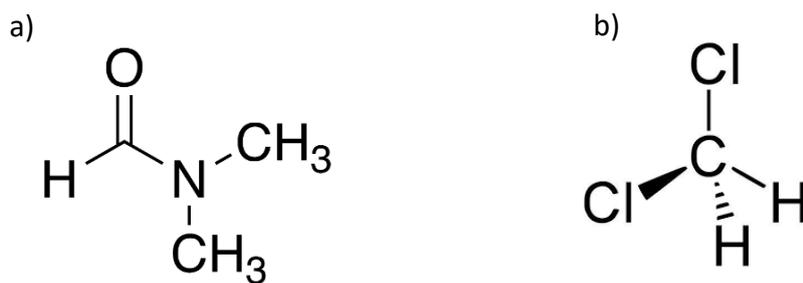


Fig. 8. Estructura química del (a) DMF y (b) DCM.

4.3. Lista de reactivos utilizados

Se adjunta la lista de reactivos utilizados a lo largo de la experimentación, los cuales, provienen de Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA).

- **Policaprolactona (PCL), $M_n = 80000$ g/mol**



Fig. 9. Recipiente de Policaprolactona (PCL)

- **Diclorometano (DCM)**



Fig. 10. Recipiente de Diclorometano (DCM)

CAPÍTULO 5:

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. Selección de los parámetros operacionales de entrada

A lo largo del desarrollo introductorio, se ha hecho hincapié en la importancia de los intervalos de operación de cada parámetro de entrada, ya que solo para valores pertenecientes a los mismos, la realización de la técnica de electrospinning es viable, incluso notable, por ello, se procede a definirlos de manera concreta.

Como ya se conoce, los parámetros de entrada para la experimentación resultan ser la concentración de la solución polimérica, el caudal y voltaje aplicados, la distancia de deposición, y lo relativo a la aplicación de inhibidores.

Así pues, a través de ensayos, se ha de definir un límite superior e inferior perteneciente al intervalo de operación de cada uno de los parámetros de entrada, y a su vez, el valor medio de dichos límites, abarcando y representando de manera óptima y equilibrada cada intervalo en cuestión. Cabe destacar, que los límites seleccionados han de poseer un factor de seguridad, no seleccionando justamente los valores limítrofes entre la viabilidad y la no viabilidad de la realización de electrospinning, si no escogiendo valores más conservadores donde ya de manera clara la deposición de fibras es satisfactoria.

Una vez conocidos los cuales, utilizando la metodología de Diseño de Experimentos, se seleccionará analítica y estratégicamente un conjunto de combinaciones con el objetivo de realizar las respectivas muestras y así, obtener un representatividad completa e indicativa de la influencia de los parámetros de entrada sobre los de salida.

5.1.1. Concentración de la solución polimérica

La experimentación se va a llevar a cabo haciendo uso de la disolución polimérica formada por PCL y los disolventes acordados DCM y DMF, que, a su vez, tienen una relación de volumen 7:3 (7 ml de DCM por cada 3 ml DMF), la cual, ha sido obtenida a través de interpolación de ensayos dando lugar a óptimas deposiciones de fibras.

En este caso, el parámetro a analizar es la concentración de polímero, así pues, se procede a concretar los límites superior e inferior, así como el punto central. Para ello, se han tenido en cuenta experimentaciones anteriores y semejantes donde es común escoger concentraciones de polímero entre el 8% y el 20% en peso. Sin embargo, si bien con concentraciones cercanas al 8% en peso la deposición de fibras resultaba gratamente satisfactoria, realizando otros ensayos con distintas concentraciones de polímero pertenecientes al intervalo mencionado (8-20% en peso de PCL), se observó

que con más de 12% de PCL en peso, la disolución comenzaba a resultar demasiado viscosa y dificultaba la ejecución de la técnica de electrospinning. Por ello, el límite superior del parámetro en cuestión se fijó antes de este fenómeno, siendo, de este modo, concretados en 8 y 12% en peso. Además, para los puntos centrales se fija el valor medio de ambos límites, es decir, el 10% en peso de PCL.

Una vez seleccionados los límites de concentración de polímero, así como el valor central, se procede a calcular la masa de PCL para cada límite, es decir, la masa (en gramos) equivalente a cada porcentaje en peso de PCL en la disolución, para lo cual, es necesario conocer la densidad de los disolventes:

	DCM	DMF
DENSIDAD	1.325 g/ml	0.944 g/ml

Tabla 4. Densidad de los disolventes utilizados.

- Cálculo de la masa de PCL (soluto) en la disolución para 8% en peso de PCL:

$$\frac{\% \text{ de PCL}}{100} = \frac{Ms(g) \text{ de PCL}}{Ms(g) \text{ de PCL} + [\rho\left(\frac{g}{ml}\right) \text{ de DCM} * V(ml) \text{ de DCM} + \rho\left(\frac{g}{ml}\right) \text{ de DMF} * V(ml) \text{ de DMF}]} ;$$

$$\frac{8}{100} = \frac{Ms(g) \text{ de PCL}}{Ms(g) \text{ de PCL} + [1.325 \frac{g}{ml} \text{ de DCM} * 7 \text{ ml de DCM} + 0.944 \frac{g}{ml} \text{ de DMF} * 3 \text{ ml de DMF}]} ;$$

Por lo que Ms (g) de PCL = 1.0528 g (8% en peso de PCL)

- Cálculo de la masa de PCL (soluto) en la disolución para 10% en peso de PCL:

$$\frac{\% \text{ de PCL}}{100} = \frac{Ms(g) \text{ de PCL}}{Ms(g) \text{ de PCL} + [\rho\left(\frac{g}{ml}\right) \text{ de DCM} * V(ml) \text{ de DCM} + \rho\left(\frac{g}{ml}\right) \text{ de DMF} * V(ml) \text{ de DMF}]} ;$$

$$\frac{10}{100} = \frac{Ms(g) \text{ de PCL}}{Ms(g) \text{ de PCL} + [1.325 \frac{g}{ml} \text{ de DCM} * 7 \text{ ml de DCM} + 0.944 \frac{g}{ml} \text{ de DMF} * 3 \text{ ml de DMF}]} ;$$

Por lo que Ms (g) de PCL = 1.345 g (10% en peso de PCL)

- Cálculo de la masa de PCL (soluto) en la disolución para 12% en peso de PCL:

$$\frac{\% \text{ de PCL}}{100} = \frac{Ms(g) \text{ de PCL}}{Ms(g) \text{ de PCL} + [\rho(\frac{g}{ml}) \text{ de DCM} * V(ml) \text{ de DCM} + \rho(\frac{g}{ml}) \text{ de DMF} * V(ml) \text{ de DMF}]} ;$$

$$\frac{12}{100} = \frac{Ms(g) \text{ de PCL}}{Ms(g) \text{ de PCL} + [1.325 \frac{g}{ml} \text{ de DCM} * 7 \text{ ml de DCM} + 0.944 \frac{g}{ml} \text{ de DMF} * 3 \text{ ml de DMF}]} ;$$

Por lo que Ms (g) de PCL = 1.651 g (12% en peso de PCL)

Así pues, se recogen los datos obtenidos en la siguiente tabla resumen:

	8% de PCL en peso	10% de PCL en peso	12% de PCL en peso
Volumen DCM (ml)	7	7	7
Volumen DMF (ml)	3	3	3
Masa PCL (g)	1.0528	1.345	1.651

Tabla 5. Masa de PCL y volumen de los disolventes para cada porcentaje en peso de PCL en la disolución.

Como se observa, en cada disolución se insertan como disolventes 7 ml de DCM y 3 ml de DMF, y como soluto, lo procedente en función del porcentaje en peso de PCL pertinente, cuya masa aparece en la tabla para cada uno de ellos.



Fig. 13. Báscula de precisión digital empleada para pesar la masa de PCL.

Cabe destacar, que cada disolución se realiza sobre campana extractora atribuyéndole una posterior agitación de 200 rpm durante 2 horas a temperatura ambiente y haciendo uso de un agitador magnético. Así pues, una vez realizado lo cual, es viable proceder a la deposición de fibras mediante la técnica de electrospinning.

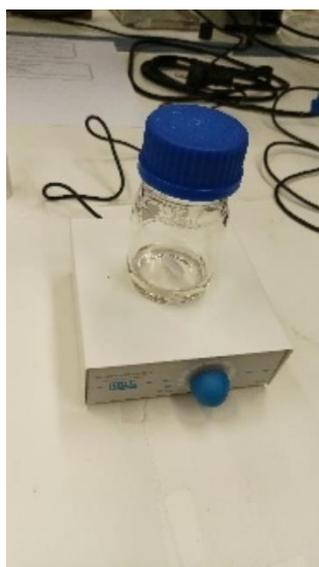


Fig. 14. Agitador magnético empleado para la preparación de disoluciones.

5.1.2. Caudal y voltaje aplicados

El caudal y el voltaje, como ya se ha justificado en capítulos anteriores, son probablemente los dos parámetros operaciones de entrada con más relevancia en las fibras depositadas. Así pues, gran parte de la calibración inicial consiste en definir los intervalos conjuntos donde se produce de manera notable electrospinning.

Una vez definidos, los valores a seleccionar no han de coincidir justamente con los límites entre la viabilidad y la no viabilidad de la realización de la técnica de electrospinning, sino que se le aplica un factor de seguridad hacia el interior del intervalo con el fin de garantizar la correcta deposición aun en caso de cualquier perturbación no contemplada en los ensayos.

De este modo, se definen los siguientes valores, así como la media de los mismos (punto central):

	CAUDAL (μl/h)	VOLTAJE (kV)
Valor superior	2200	17.5
Valor inferior	1000	12.5
Valor medio (punto central)	1600	15

Tabla 6. Valores de caudal y voltaje utilizados para la deposición de fibras a través de la técnica de electrospinning.

5.1.3. Distancia entre la aguja y el colector

Otro de los parámetros operacionales de entrada utilizado como variable es la distancia de deposición de las fibras sobre el sustrato, es decir, la distancia entre la punta de la aguja donde se expulsan las fibras y el plato colector.

Así pues, se realizaron ensayos en el laboratorio con distintas distancias de deposición para diferentes disoluciones, concluyendo que, por lo general, desde los 10 cm a los 20 cm de distancia el modo de deposición de fibras era óptimo. Además, se ha observado que en otras experimentaciones donde se ha hecho uso de la técnica de electrospinning se utilizan valores en torno a dicho intervalo, concretamente, la

distancia de 15 cm es ampliamente utilizada, lo cual, concuerda a la perfección con los ensayos realizados.

Por ello, se fijan como límites superior e inferior 20 y 10 cm respectivamente, obteniendo, de esta manera, 15 cm de distancia como punto central.

5.1.4. Aplicación de inhibidores

Con el fin de ampliar aun en mayor medida el campo de investigación se aplica una quinta variable a manipular, así pues, se quiere estudiar la influencia conjunta de la aplicación de inhibidores a la disolución en los recubrimientos realizados.

Además, como ya se ha aclarado, uno de los objetivos de la experimentación consiste en obtener recubrimientos de fibras optimizadas, es decir, con propiedades de gran interés, como características superhidrofóbicas o anticorrosivas. Por ello, se considera de gran interés, el aplicar un inhibidor que posea de manera intrínseca una de estas propiedades, ya que lo cual, podría facilitar el cumplimiento de uno de los objetivos mencionados.

Se ha observado que el zinc es un inhibidor altamente eficiente en relación a un comportamiento anticorrosivo, ya que evita la degradación del metal ejerciendo una protección de sacrificio. Por ello, se ha concretado la utilización de óxido de zinc como inhibidor en la presente experimentación [13].

En este caso, no se ha utilizado la metodología a través de ensayos de escoger límites de óptimo cumplimiento y el valor medio de los mimos, sino que se han seleccionado dos valores típicos de utilización (1% y 3% en peso de ZnO) así como la ausencia del mismo (0% en peso de ZnO), abarcando representatividad en este aspecto.

5.2. Obtención de las muestras

Una vez definidos los cinco parámetros operacionales de entrada, así como los valores adoptados por cada uno de ellos para la realización del estudio, se procede a realizar los recubrimientos de fibras pertinentes mediante la técnica de electrospinning. De esta manera, de acuerdo a la metodología de Diseño de Experimentos (DOE), se realizarán un conjunto de muestras seleccionadas, concretamente 45, abarcando y combinando de manera estratégica los parámetros de entrada con el objetivo de obtener representatividad completa de la influencia de los mimos sobre las propiedades finales de los recubrimientos realizados, es decir, sobre los parámetros de salida.

Puntualizar, que existe una muestra (la número 20) definida por los puntos centrales que será repetida 3 veces debido a su gran relevancia en la metodología utilizada (DOE).



Fig. 15. Configuración instrumental utilizada para la deposición de fibras a través de la técnica de electrospinning.

Por otro lado, se han tenido en cuenta los siguientes parámetros fijos en el proceso:

- Temperatura de 25°C
- Humedad relativa del 40%
- Tiempo de deposición: 20 minutos.

Además, se realizaron las 45 muestras sobre dos tipos de sustratos en función del objetivo de medida:

TIPO DE SUSTRATO	OBJETIVO DE MEDIDA
<u>Porta de Vidrio BPB017</u> ○ Dimensiones: 76 x 52 mm ²	- Ensayos morfológicos y ópticos. - Ensayos de mojabilidad (ángulo de contacto).
<u>Acero inoxidable AISI 304</u> ○ Dimensiones: 80 x 60 mm ²	- Ensayos de corrosión.

Tabla 7. Tipos de sustratos utilizados en función del objetivo de medida.

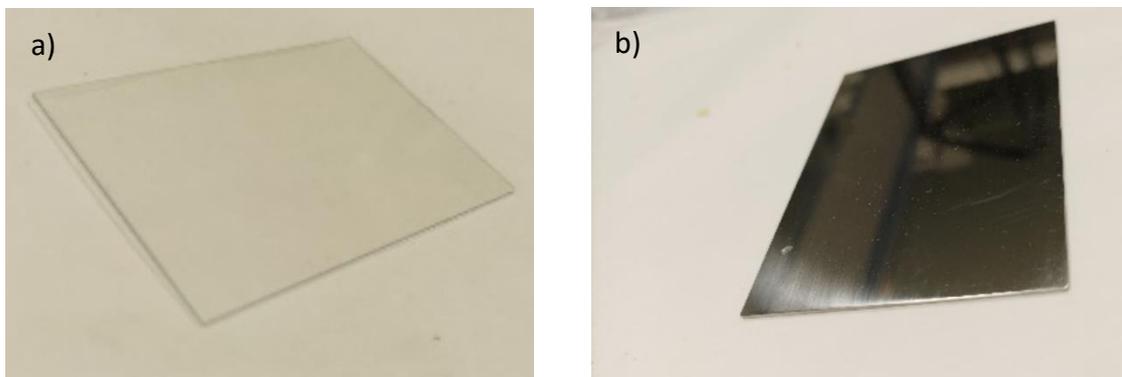


Fig. 16. Tipos de sustratos. (a) Sustrato de vidrio BPB017 y (b) sustrato de acero inoxidable AISI 304.

Cabe destacar, que la deposición de fibras se llevó a cabo a partir de un sistema jeringa-aguja (jeringa de 10 ml y aguja de calibre 21 con diámetro exterior de 0.8 mm).



Fig. 17. Jeringa y aguja utilizada para la deposición de fibras.

5.3. Análisis de las medidas de caracterización

Una vez realizadas las 45 muestras en ambos tipos de sustrato, acordes a la combinación estratégica de valores de los parámetros de entrada (Diseño de Experimentos), se procede a realizar distintas mediciones de cada una de ellas haciendo uso de la instrumentación pertinente posteriormente especificada, es decir, se procede a cuantificar los parámetros de salida. Antes de los cual, cabe recordar los valores superior, medio e inferior de cada parámetro de entrada.

	VALOR SUPERIOR	VALOR MEDIO	VALOR INFERIOR
Concentración en peso de PCL	12%	10%	8%
Voltaje	17.5 kV	15 kV	12.5 kV
Caudal	2200 $\mu\text{l/h}$	1600 $\mu\text{l/h}$	1000 $\mu\text{l/h}$
Distancia de deposición	20 cm	15 cm	10 cm
Aplicación de inhibidores (concentración en peso de ZnO)	3%	1%	0%

Tabla 8. Valores empleados de cada parámetro de entrada.

5.3.1. Rugosidad superficial

El primer parámetro de salida a cuantificar en cada recubrimiento de fibras es la rugosidad superficial de los mismos, de este modo, el precedente análisis se ha llevado a cabo haciendo uso de un microscopio confocal (modelo S-mart, SENSOFAR METROLOGY, Barcelona, España), el cual, aplica un algoritmo “Corse Shift” a través de un objetivo EPI 50X v35 para un área de $340.03 \times 283.73 \mu\text{m}^2$. Además, de acuerdo a la norma ISO 25178, el procedimiento de medida se realizó haciendo uso de tres filtros diferentes: un filtro bajo (F-operator-level), un filtro alto (S-filter, standard cut off λ_c : 2.5 μm), y un filtro gaussiano (L-filter, standard cut off λ_c : 0.08 mm, $S_a < 0.02 \mu\text{m}$) [14].

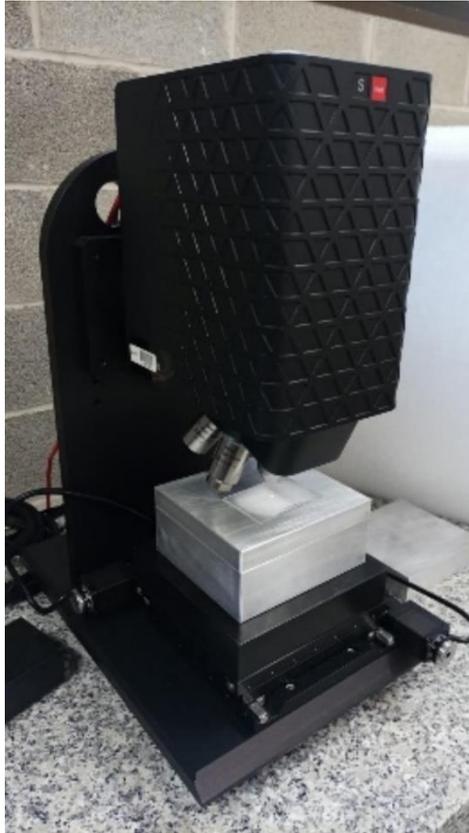


Fig. 18. Microscopio confocal (modelo S-mart, SENSOFAR METROLOGY, Barcelona, España) utilizado en la experimentación.

Así pues, a través de la tecnología mencionada, se obtuvieron las medidas de rugosidad superficial (S_a) para las 45 muestras, así como la desviación estándar de cada una de ellas, lo cual, queda reflejado en la tabla 14 del Anexo 1.

Cabe destacar, que se han observado tres imágenes de cada muestra (distribuidas de manera repartida a lo largo del recubrimiento de fibras), recogiendo una medida en cada una de ellas, es decir, se han tomado tres medidas de rugosidad superficial para cada muestra.

5.3.2. Diámetro de las fibras

Por otro lado, se describe la medición del diámetro de las fibras de cada recubrimiento, para lo cual, se ha utilizado la misma metodología e instrumentación que la especificada en el apartado de rugosidad superficial.

Así pues, se han observado tres imágenes de cada muestra, seleccionando un total 20 medidas por muestra, concretamente, las más representativas de las tres imágenes observadas.

De esta manera, se determina para cada muestra el diámetro de fibra medio (media aritmética) de las medidas realizadas, así como la desviación estándar de las mismas. Cabe destacar, que las medidas realizadas para cada muestra se han obtenido de manera homogénea y repartida a lo largo del recubrimiento, otorgando representatividad y veracidad a la toma de datos. Así pues, todo lo cual queda plasmado en la tabla 15 del Anexo 2.

5.3.3. Morfología superficial

De igual manera, el procedimiento e instrumentación seleccionados con el fin de contemplar y evaluar la morfología superficial de cada recubrimiento de fibras, son los mismos que los utilizados en lo relativo a la medición de la rugosidad superficial y el diámetro de fibras. Así pues, el objetivo en cuestión consiste en determinar cualitativamente y por observación si cada recubrimiento presenta o no estructuras de fibras con beads, para lo cual, se han observado tres imágenes por muestra.

De antemano es conocido, que la morfología superficial de las fibras muestra una gran dependencia con la concentración polimérica, así pues, si la cual es suficientemente alta, también lo es la viscosidad resultante, y por ello, el chorro que surge a lo largo del electrospinning se alarga estirándose hacia el palto colector conectado a tierra, permitiendo la formación de fibras libres de defectos. Por el contrario, si la concentración de polímero, y por ello la viscosidad resultante, no es lo suficientemente elevada como para vencer la tensión superficial, se produce la generación de beads durante el proceso de deposición de fibras [9], [10].

Una vez realizada la observación, se indica en la tabla 16 del Anexo 3 la presencia o no de estructuras de fibras con beads para cada muestra, así pues, como se observa, el concepto teórico destacado en el anterior párrafo se confirma a nivel experimental, ya que de las 45, a excepción de las muestras 40 y 41 (las cuales poseen una concentración de PCL de 12% en peso), solo se aprecia presencia de beads en muestras con una concentración de PCL de 8% en peso, es decir, la menor de las tres concentraciones poliméricas presentes en la experimentación.

5.3.4. Mojabilidad (ángulo de contacto)

Con el objetivo de caracterizar la mojabilidad de cada uno de los recubrimientos realizados, se determina un parámetro que posee relación directa con dicha propiedad,

el ángulo de contacto. Así pues, se trata de una medida cuantitativa que describe la capacidad de un líquido (se utilizó agua destilada) para mojar la superficie de un sólido (cada uno de los recubrimientos de fibras). Además, cabe destacar que la forma que adopta una gota en una superficie depende tanto de la tensión superficial del líquido como de la naturaleza de la superficie [15].

Como se observa en la figura 19, la tensión superficial provoca un contorno curvo en el límite entre las gotas y el entorno gaseoso, así pues, el ángulo de contacto es definido por la interfase líquido/sólido y la tangente a la interfase líquido/gas que nace desde el borde de la gota, donde el contorno curvo se fusiona con el sólido [15].

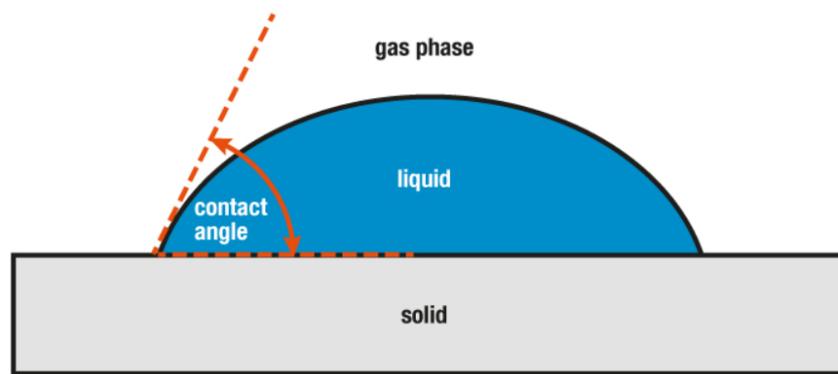


Fig. 19. Descripción esquemática y visual del ángulo de contacto [15].

De este modo, en función del valor del ángulo de contacto, se caracteriza el grado de hidrofobicidad de la superficie; en la siguiente tabla se plasman los valores límite que definen dichos grados:

GRADO DE HIDROFOBICIDAD	Superficie hidrofílica	Superficie hidrofóbica	Superficie superhidrofóbica
VALOR DEL ÁNGULO DE CONTACTO	Menor que 90°	Mayor o igual que 90°	Mayor que 150°

Tabla 9. Grado de hidrofobicidad en función del valor del ángulo de contacto.

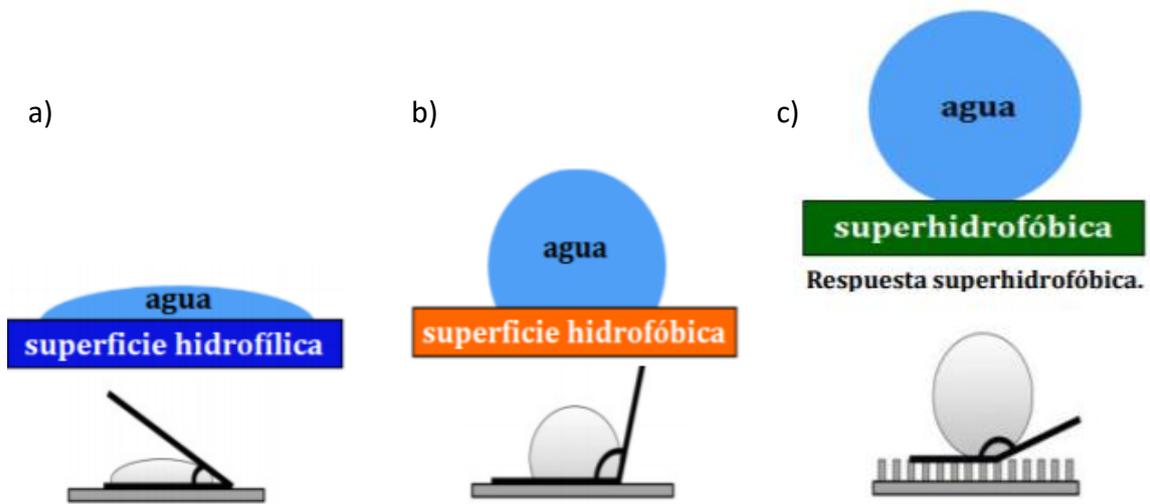


Fig. 20. Descripción esquemática y visual de las distintas naturalezas hidrofóbicas de las superficies. (a) Superficie hidrofílica, (b) superficie hidrofóbica y (c) superficie superhidrofóbica [16].

Con el fin de medir el valor del ángulo de contacto relativo a cada recubrimiento realizado, se ha hecho uso de un goniómetro de ángulo de contacto CAM 100 (CAM 100, KSV Instruments, Burlington, VT, EE. UU.), utilizando como líquido agua destilada [14].

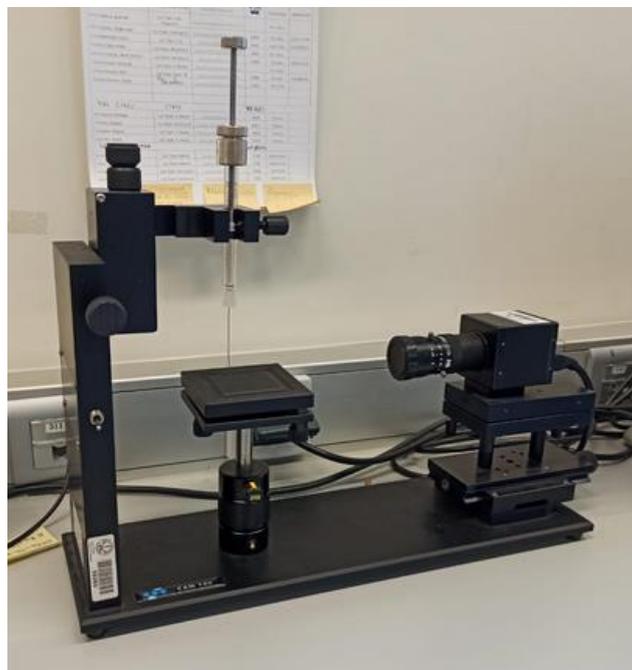


Fig. 21. Goniómetro de ángulo de contacto CAM 100 (CAM 100, KSV Instruments, Burlington, VT, EE. UU.) utilizado en la experimentación.

Se ha realizado la medida de tres ángulos de contacto correspondientes a tres gotas depositadas de manera repartida a lo largo de cada recubrimiento, y a su vez, se ha calculado la media aritmética de esos tres valores, así como la desviación estándar, lo cual, queda plasmado en la tabla 17 del Anexo 4. De esta manera, se logra representatividad y veracidad en los datos obtenidos en cada muestra.

Como se observa, la totalidad de los recubrimientos medidos poseen naturaleza hidrofóbica (ángulo de contacto mayor o igual que 90°), lo cual en parte se debe, a la intrínseca propiedad hidrofóbica del polímero utilizado (PCL). Además, también es fruto de otras dependencias directas, como la estructura molecular (hidrofobicidad inicial), rugosidad superficial de las fibras o presencia de paquetes de aire en la película de la fibra [9].

No obstante, se aprecia una notoria variabilidad entre los valores del parámetro para las diferentes muestras, debiéndose lo cual, a las diferencias morfológicas de cada recubrimiento.

El valor mínimo observado de ángulo de contacto toma el valor de 104.92° (muestra 41), tratándose de una superficie hidrofóbica; mientras que el valor máximo, toma el valor de 149.08° (muestra 19), el cual, se aproxima considerablemente a los 150° , conllevando, por ello, características excelentes de repulsión del agua.

5.3.5. Resistencia a la corrosión

Los ensayos de corrosión basados en las curvas de polarización Tafel se ejecutaron a través de un Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Herisau, Suiza), lo cual, queda reflejado en la figura 22.



Fig. 22. Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Herisau, Suiza) utilizado en la experimentación.



Fig. 23. Configuración instrumental adicional empleada para medir la resistencia a la corrosión.

Así pues, dicha configuración instrumental dispone de una celda convencional de tres electrodos: un electrodo de trabajo (muestra de aluminio desnuda o revestida), un electrodo de referencia de cloruro de plata (Ag-AgCl) y un hilo de platino.

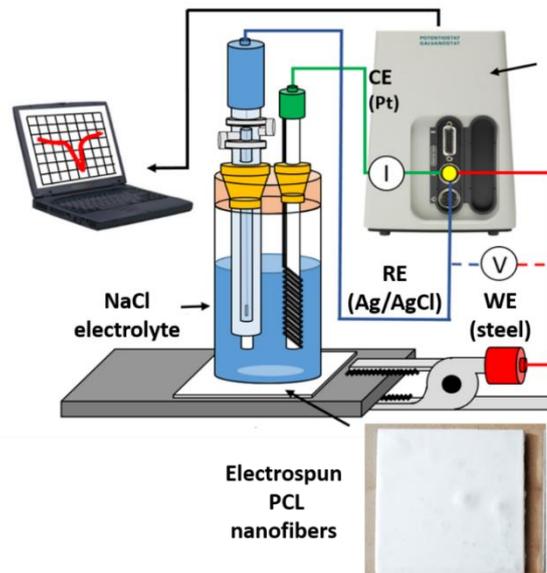


Fig. 24. Esquema de montaje necesario para la realización de las curvas de polarización Tafel.

A su vez, todas las medidas de corrosión se llevaron a cabo a temperatura ambiente y haciendo uso de una disolución acuosa de NaCl al 6% de concentración en peso, de tal manera, que, de manera previa a la realización de los ensayos, las muestras se expusieron a la solución electrolítica (disolución acuosa de NaCl al 6% de concentración en peso) durante 24 horas con el objetivo de estabilizar el sistema, así como el potencial de circuito abierto (OCP).

Además, las medidas de polarización Tafel se obtuvieron escaneando el potencial del electrodo de manera automática desde -200 mV a +200 mV con respecto al voltaje OCP, a una velocidad de escaneo de 2 mV/s.

Así pues, se obtiene como elemento de salida fruto de la presente experimentación la curva de polarización, resultado de enfrentar gráficamente la densidad de corriente y el voltaje aplicado. Además, es posible calcular la corriente de corrosión resultante realizando un análisis de la pendiente de la curva de polarización Tafel, donde se establece una relación entre la densidad de corriente y el potencial del electrodo durante la polarización.

Finalmente, destacar que también se requieren otros parámetros de corrosión como parámetros de entrada al sistema, como las propiedades del sustrato metálico utilizado para la deposición de fibras (AISI304, densidad de 7.9 g/cm³, peso equivalente de 25.24 g/mol), y la superficie expuesta. Así, a partir de esta información y realizando el procedente ajuste de la curva a través de dos rectas, el software genera el conjunto completo de parámetros de corrosión.

Cabe decir que, para los ensayos en cuestión, se ha hecho uso de dos tipos de tubos, conllevando dos superficies expuestas diferentes. Por un lado, se ha utilizado un tubo de diámetro interior de 16 mm (superficie expuesta de 2.011 cm²), y por otro, un tubo de 46 mm de diámetro interior (superficie expuesta de 16.62 cm²).

Primeramente, se iban a realizar la totalidad de los ensayos con los tubos de diámetro interior de 46 mm, sin embargo, las muestras realizadas con la menor distancia de deposición (10 cm) presentaban una superficie de recubrimiento inferior a la del tubo de 46 mm (16.62 cm²), por ello, para este tipo de recubrimientos, se utilizó un tubo de menor diámetro con el fin de que toda la superficie definida por el diámetro interior del tubo estuviera con recubrimiento de fibras, otorgando, de este modo, veracidad al posterior ensayo de corrosión.

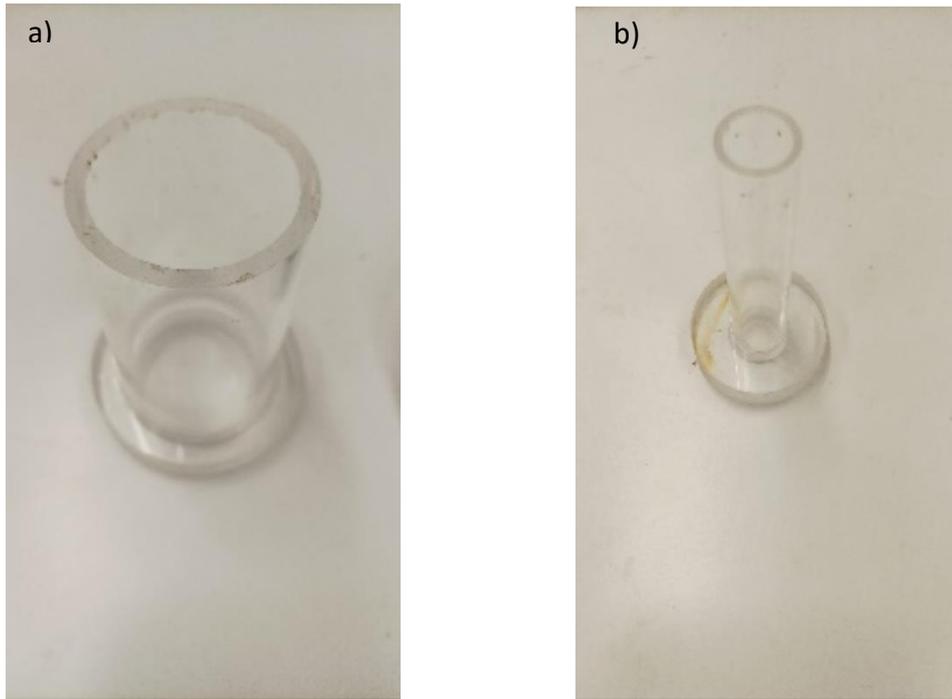


Fig. 25. Tubos utilizados en los ensayos de corrosión. (a) Tubo de 46 mm de diámetro interior (superficie expuesta de 16.62 cm²) y (b) tubo de diámetro interior de 16 mm (superficie expuesta de 2.011 cm²).

Si bien es cierto que se ha obtenido el parámetro de la velocidad de corrosión para cada recubrimiento a partir de lo otorgado por el software, es posible realizar su cálculo de la siguiente manera [14]:

$$\text{Velocidad de corrosión} = 327 * \frac{I_{\text{corr}} * M}{V * D * A} * 100\%$$

- 327 = 1 año (en segundos) / 96500
- 96500 = 1 F en culombios
- I_{corr} = Corriente de corrosión (determinada por la intersección de las porciones lineales de las zonas anódica y catódica de las curvas Tafel).
- M = Masa atómica
- V = Valencia
- D = Densidad
- A = Área expuesta de la muestra

Como ya se ha comentado, se ha realizado este procedimiento para cada uno de los recubrimientos, obteniendo a través del software distintos parámetros de salida, así como la velocidad de corrosión, lo cual, queda plasmado en la tabla 18 del Anexo 5.

Puntualizar que se trata de un ensayo destructivo, conllevando la inviabilidad de repetir los propios ensayos con el objetivo de contrastar los resultados obtenidos.

Como se observa, se ha logrado cumplir uno de los objetivos principales de la experimentación, el cual, consistía en reducir de manera considerable la velocidad de corrosión de la mayoría de las muestras recubiertas con respecto a la del sustrato metálico desnudo (AISI304), es decir, sin recubrir (se ha realizado el ensayo en cuestión para el sustrato sin recubrir obteniendo una velocidad de corrosión de $1.18 \cdot 10^{-2}$ mm/año). Esto se aprecia de manera todavía más evidente si se analiza el resultado más favorable, concretamente, el obtenido en la muestra 1, cuya velocidad de corrosión toma el valor más bajo de todas las muestras ensayadas ($9,73 \cdot 10^{-7}$ mm/año), apreciándose una disminución exuberante de dicho parámetro con respecto al obtenido con el sustrato desnudo.

Cabe destacar, que, de las 45 muestras realizadas, únicamente en la 19, 25, 27 y 40 no se ha logrado disminuir la velocidad de corrosión con respecto a la del sustrato sin recubrir, considerando lo cual un resultado más que satisfactorio.

CAPÍTULO 6:

ANÁLISIS DE LOS

RESULTADOS

6. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

6.1. Morfología superficial

Se trata de analizar la influencia de los parámetros operativos de entrada (caudal, voltaje, distancia de deposición y aplicación del inhibidor ZnO NPs) sobre la morfología de las fibras en los recubrimientos. Para lo cual, se han analizado un conjunto de muestras en las que el restante parámetro de operacional de entrada (concentración en peso de PCL) permanece constante al 10%.

De este modo, se plantea realizar un estudio aislado para cada parámetro de entrada, analizando en cada uno de ellos, las muestras donde el resto de parámetros de entrada permanezcan constantes, con el fin de que las diferencias en los recubrimientos sean consecuencia únicamente del parámetro que varía, es decir, el analizado en cada estudio. Como se indica en la figura 26, se seleccionan tres muestras para cada estudio con el objetivo de apreciar resultados y conclusiones a nivel morfológico en cada uno de ellos.

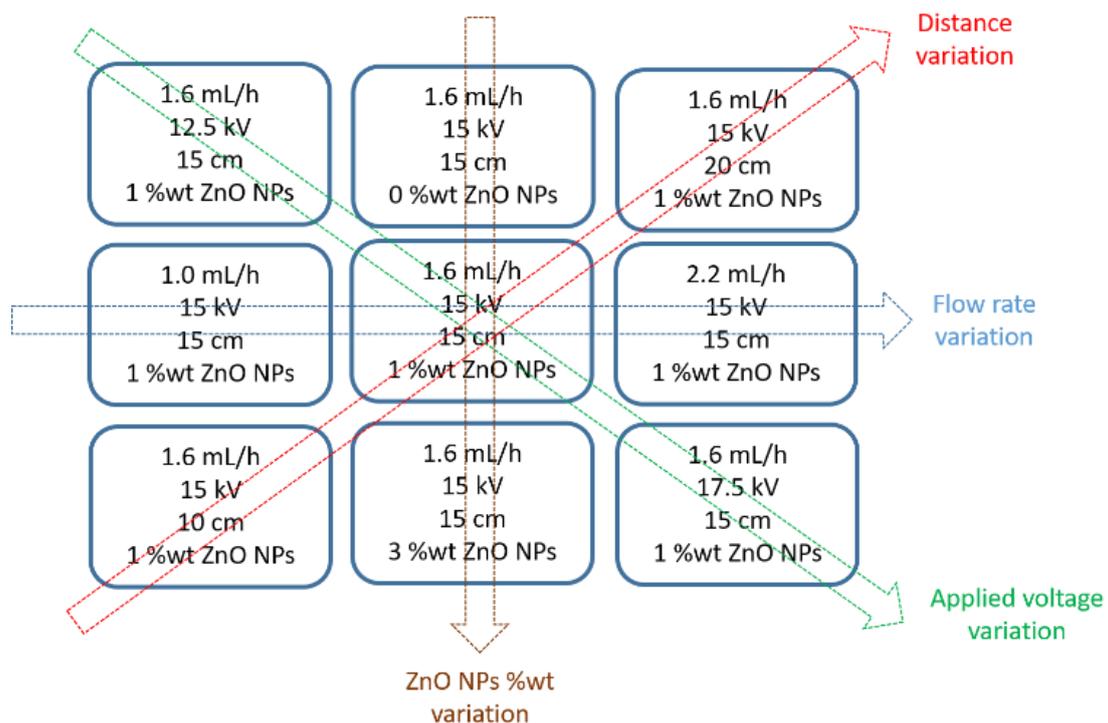


Fig. 26. Descripción esquemática de las muestras seleccionadas y combinadas de manera estratégica en función de la variación de los parámetros operacionales de entrada (caudal, voltaje, distancia de deposición y aplicación del inhibidor ZnO NPs) manteniendo constante la concentración en peso de PCL (10%).

Una vez seleccionados los recubrimientos a analizar, se procede a realizar el estudio morfológico descrito, para lo cual, es necesario conocer el valor del parámetro de salida diámetro de fibra para cada muestra. Cabe destacar, que también se han seleccionado las muestras S10 y S11 con concentraciones en peso de PCL de 8% y 12% respectivamente, con el objetivo de también contemplar, de manera posterior, la influencia de este parámetro sobre la morfología superficial.

Además, por simplicidad, se ha modificado el nombre de las muestras seleccionadas, lo cual, se indica entre paréntesis en la tabla 10.

Number of Sample	PCL (%wt)	ZnO NPs (%wt)	Distance (cm)	Voltage (kV)	Flow rate ($\mu\text{L}/\text{h}$)	Fiber diameter (μm)
S1 (18)	10	1	15	15	1000	3.21 ± 0.11
S2 (19)	10	1	15	12.5	1600	4.21 ± 0.13
S3 (20)	10	1	15	15	1600	3.66 ± 0.21
S4 (21)	10	1	15	17.5	1600	3.18 ± 0.11
S5 (22)	10	1	15	15	2200	4.02 ± 0.13
S6 (24)	10	1	10	15	1600	3.95 ± 0.32
S7 (23)	10	1	20	15	1600	3.32 ± 0.07
S8 (1)	10	0	15	15	1600	3.68 ± 0.16
S9 (25)	10	3	15	15	1600	3.71 ± 0.11
S10 (26)	8	1	15	15	1600	2.13 ± 0.09
S11 (27)	12	1	15	15	1600	4.11 ± 0.08

Tabla 10. Características de deposición de las muestras seleccionadas, así como el valor de diámetro de fibra.

A partir de los resultados experimentales plasmados en la tabla, se demuestra que al aumentar de manera gradual el voltaje aplicado desde 12.5 kV hasta 17.5 kV, pasando por 15 kV, disminuye el diámetro de fibra de los recubrimientos, desde $4,21 \pm 0,13 \mu\text{m}$ (S2) hasta $3,18 \pm 0,11 \mu\text{m}$ (S4), pasando por $3,66 \pm 0,21 \mu\text{m}$ (S3), respectivamente.

Este fenómeno entra en concordancia con la bibliografía [22] – [24], ya que de antemano y a nivel teórico se conocía que el hecho de aumentar el voltaje aplicado conlleva la producción de una mayor fuerza repulsiva electrostática sobre el chorro del fluido, y en consecuencia la obtención de fibras más estrechas.

Otro resultado que muestra gran relevancia es que al aumentar el caudal desde $1000 \mu\text{L} / \text{h}$ hasta $2200 \mu\text{L} / \text{h}$, pasando por $1600 \mu\text{L} / \text{h}$, también lo hace el

diámetro de fibra de los recubrimientos, desde $3,21 \pm 0,11 \mu\text{m}$ (S1) hasta $4,02 \pm 0,13 \mu\text{m}$ (S5), pasando por $3,66 \pm 0,21 \mu\text{m}$ (S3), respectivamente.

De nuevo, este resultado tiene coherencia a nivel teórico, ya que conforme aumenta el caudal el volumen de polímero disponible es mayor, y por ello, se produce un incremento en el diámetro de las fibras depositadas [25] – [28].

Por otro lado, el efecto de aumentar la distancia entre la punta de la aguja y el plato colector (distancia de deposición), ha conllevado la formación de fibras más delgadas, desde $3,95 \pm 0,32 \mu\text{m}$ (10 cm, S6) hasta $3,32 \pm 0,13 \mu\text{m}$ (20 cm, S7), pasando por $3,66 \pm 0,21 \mu\text{m}$ (15 cm, S3), lo cual, también es coherente con la literatura [29], [30].

Con respecto a la adición de inhibidores (ZnO NPs), dicho efecto no ha producido cambios considerables en el diámetro de fibra, lo cual, se puede observar analizando las muestras S8 ($3,68 \pm 0,16 \mu\text{m}$ sin presencia de ZnO NPs), S3 ($3,66 \pm 0,21 \mu\text{m}$ para 1% en peso) y S9 ($3,71 \pm 0,11 \mu\text{m}$ para 3% en peso).

Puntualizar, que este resultado obtenido a nivel experimental se corrobora en trabajos anteriores donde se hizo uso de PVC [31] o PS [32].

Además, en relación al efecto de variar la concentración en peso de PCL, se ha observado que conforme aumenta dicho parámetro también lo hace el diámetro de las fibras depositadas: $2,13 \pm 0,09 \mu\text{m}$ (8% peso, S10), $3,66 \pm 0,21 \mu\text{m}$ (10 % en peso, S3) y $4,02 \pm 0,13 \mu\text{m}$ (12% en peso, S11). De nuevo, dicho concepto se confirma a nivel teórico [33].

Con el fin de profundizar en el análisis de la influencia de los parámetros operacionales de entrada sobre la morfología de los recubrimientos, se estudia la variación del diámetro de fibra en función del voltaje y caudal aplicados de manera combinada (figura 27a), así como su variación en función de la distancia de deposición y la concentración en peso de PCL, también de manera combinada (figura 27b).

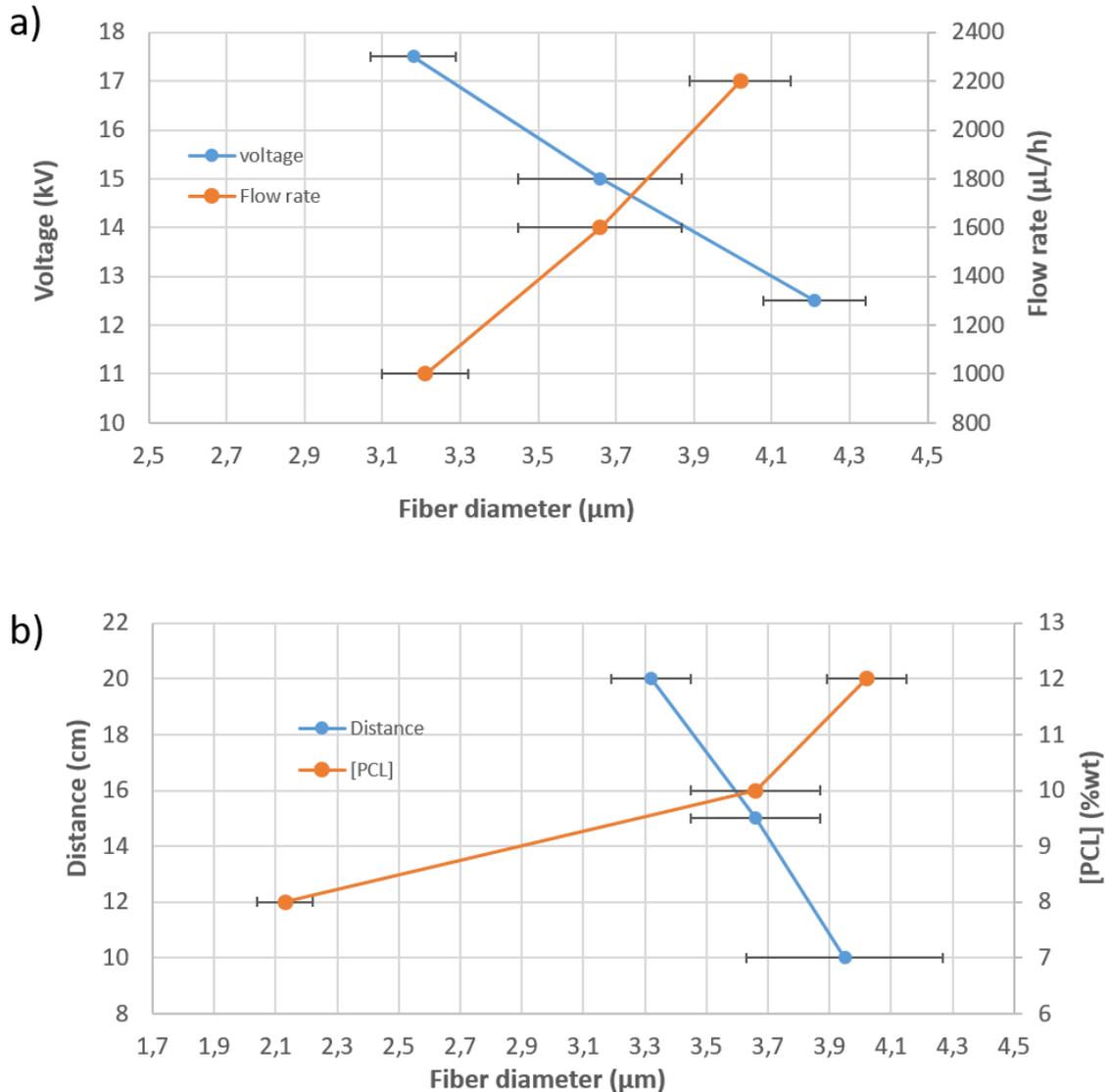


Fig. 27. Representaciones graficas de (a) la variación del diámetro de fibra en función del voltaje y caudal aplicados de manera combinada y de (b) la variación del diámetro de fibra en función de la distancia de deposición y la concentración en peso de PCL, también de manera combinada.

Finalmente, se observa que la concentración en peso de PCL tiene una gran influencia en la morfología superficial de los recubrimientos, lo cual, se aprecia de manera evidente al analizar el conjunto de muestras, ya que las formadas a partir de una solución de PCL más diluida (8% en peso) presentan beads en su estructura, mientras que las formadas a partir de soluciones de PCL más concentradas (10 o 12% en peso) muestran estructuras carentes de beads con fibras notablemente uniformes, lo cual, se aprecia en las imágenes obtenidas a partir del microscopio confocal de la figura 28.

Trabajos previos constatan la coherencia de lo obtenido, ya que se ha demostrado que la concentración de la solución polimérica tiene un efecto significativo en la estructura obtenida [27], [34]. Esto se debe, a que la formación de beads está asociada a soluciones de viscosidades bajas, es decir, concentraciones bajas.

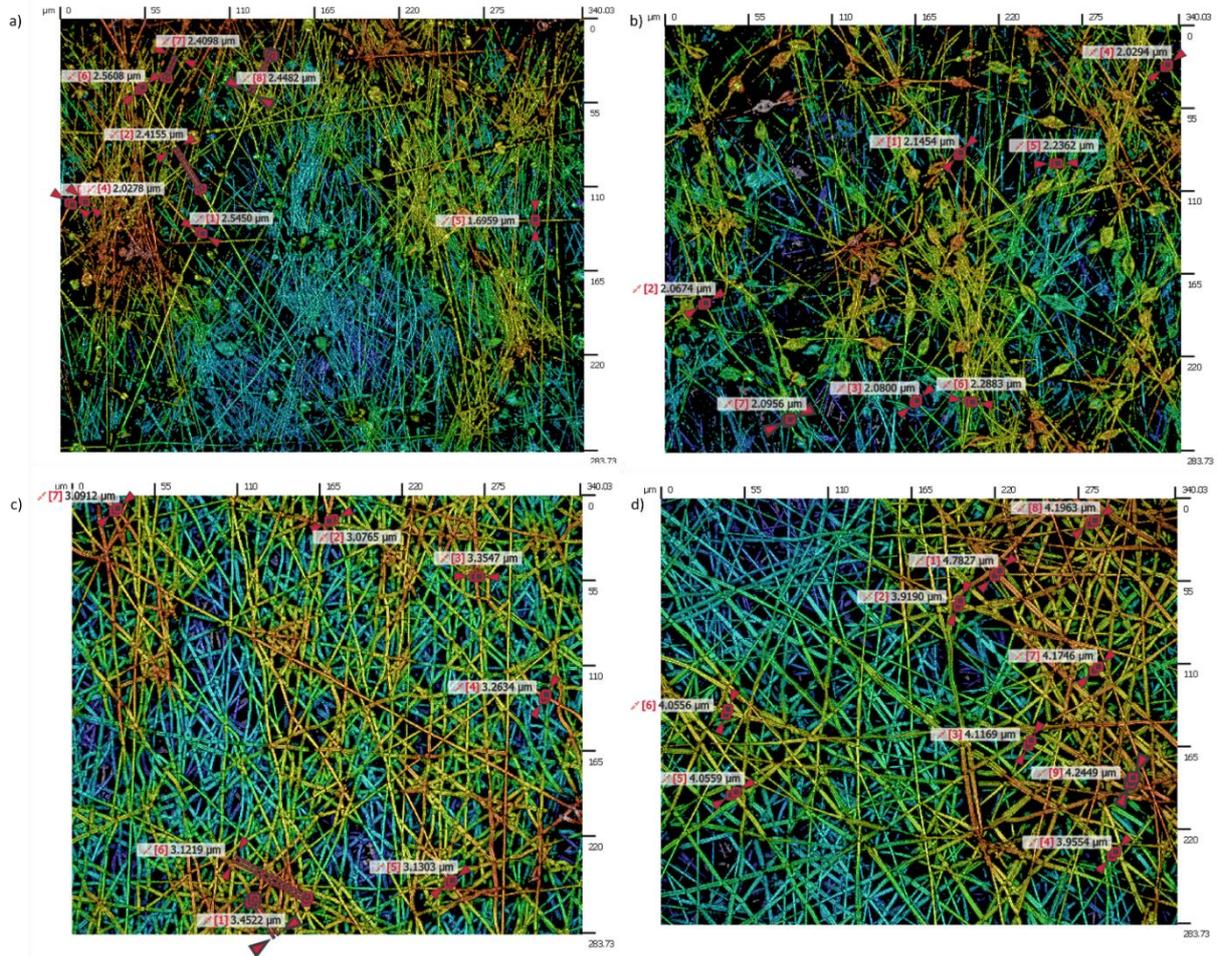


Fig. 28. Imágenes obtenidas a partir del microscopio confocal donde se muestra la morfología superficial, así como el diámetro de fibra. En la deposición de fibras obtenida a partir de la solución de 8% en peso de PCL se observa (a) beads con forma esférica y (b) beads con forma de huso. En la deposición de fibras obtenida a partir de la solución de 10% en peso de PCL se observan (c) fibras con estructura uniforme, y en la correspondiente al 12% en peso de PCL se aprecia (d) algo semejante, pero con el precedente aumento en el diámetro de fibra.

6.2. Mojabilidad

Como se ha puntualizado de manera anterior, uno de los principales motivos por el que se ha seleccionado el PCL como polímero de la experimentación, es que está fuertemente asociado al diseño de superficies altamente hidrofóbicas [35] – [37]. A su vez, también se ha demostrado que haciendo uso del mismo se obtienen recubrimientos con diferentes morfologías, presentando o no beads en su estructura, así como variaciones en el diámetro de las fibras, todo lo cual, función de los parámetros operacionales de entrada en el proceso de electrospinning.

Con el objetivo de contemplar la influencia de los parámetros de entrada (concentración en peso de PCL, aplicación del inhibidor ZnO NPs y caudal aplicado) sobre el valor del ángulo de contacto (mojabilidad), se han seleccionado un conjunto de muestras, las cuales, presentan como parámetros de entrada fijos tanto la distancia de deposición (10 cm) como el voltaje aplicado (17.5 kV).

Así pues, se plasma en la tabla 11 las muestras seleccionadas, así como sus características de deposición y medidas obtenidas de parámetros de salida (rugosidad superficial, diámetro de fibra, ángulo de contacto y presencia o no de beads).

Además, por simplicidad, se ha modificado el nombre de las muestras seleccionadas, lo cual, se indica entre paréntesis en la propia tabla 11.

Number of Sample	PCL (%wt)	ZnO NPs (%wt)	Flow rate ($\mu\text{L/h}$)	Roughness Sa (μm)	Fiber diameter (μm)	WCA ($^\circ$)	Presence of beads
S12 (11)	8	0	1000	1.76 ± 0.10	2.11 ± 0.28	141.86 ± 1.61	Ok
S13 (10)	8	0	2200	1.88 ± 0.09	2.35 ± 0.15	145.09 ± 1.90	Ok
S14 (28)	8	3	1000	2.09 ± 0.04	2.04 ± 0.21	139.74 ± 2.21	Ok
S15 (30)	8	3	2200	2.02 ± 0.10	2.44 ± 0.19	137.98 ± 2.29	Ok
S16 (17)	12	0	1000	1.49 ± 0.03	3.03 ± 0.51	126.59 ± 3.71	No
S17 (15)	12	0	2200	1.74 ± 0.04	3.48 ± 0.44	122.71 ± 4.66	No
S18 (41)	12	3	1000	1.67 ± 0.14	3.70 ± 0.44	104.92 ± 2.21	No
S19 (42)	12	3	2200	1.58 ± 0.13	4.04 ± 0.29	109.22 ± 3.21	No

Tabla 11. Características de deposición de las muestras seleccionadas, así como el valor de diámetro de fibra, rugosidad superficial, ángulo de contacto y la presencia o no de beads.

Realizando un análisis de los valores obtenidos a partir de las muestras seleccionadas, se obtienen de manera clara tres conclusiones principales, primeramente, se observa que la adición de un 3% en peso de ZnO NPs a la solución de PCL proporciona recubrimientos de fibras con un menor ángulo de contacto, es decir, con naturaleza más hidrófila [38].

Este fenómeno se aprecia de forma evidente analizando las muestras obtenidas a partir de la solución compuesta por 12% en peso de PCL, donde se observa un cambio desde $126.59 \pm 3.71^\circ$ (S16 sin ZnO NPs) hasta $104.92 \pm 2.21^\circ$ (S18 con ZnO NPs) para un caudal de $1000 \mu\text{L} / \text{h}$, o desde $122,71 \pm 4,66^\circ$ (S17 sin ZnO NP) hasta $109,22 \pm 3,21^\circ$ (S19 con ZnO NP) para un caudal de $2200 \mu\text{L} / \text{h}$.

En segundo lugar, se observa que el valor del ángulo de contacto en estructuras que presentan beads (8% en peso de PCL) es mayor que el medido en estructuras carentes de beads (12% en peso de PCL) [39], siendo dichos valores de ángulo de contacto mayores para recubrimientos con menor diámetro de fibra.

Finalmente, se destaca otra conclusión importante, la cual es que los recubrimientos que presentan una estructura de fibras más delgadas y con beads presentan una mayor rugosidad superficial, y por ello, valores de ángulo de contacto más altos que las estructuras con mayor diámetro de fibra y carentes de beads [40] – [42].

Así pues, en la figura 29 se observa la representación esquemática de los valores de ángulo de contacto en función de la concentración en peso de PCL, así como de la presencia de ZnO NPs.

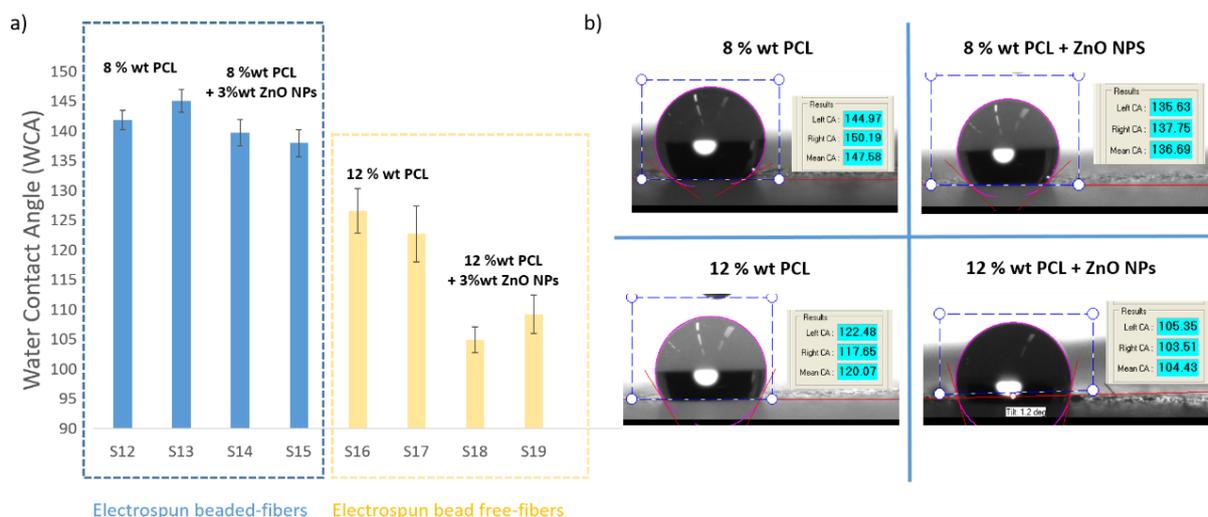


Fig. 29. (a) Representación esquemática del valor del ángulo de contacto en función de la concentración en peso de PCL, así como de la presencia de ZnO NPs. (b) Imágenes de la forma de las gotas con sus correspondientes valores de ángulo de contacto.

6.3. Resistencia a la corrosión

Estudios previos han demostrado que la realización de recubrimientos de fibras a través de la técnica de electrospinning a partir de un polímero con comportamiento hidrofóbico intrínseco por naturaleza sobre sustratos metálicos han dado lugar a superficies anticorrosivas notablemente eficaces [9], [10].

Con el fin de corroborar lo cual haciendo uso de PCL, se han realizado pruebas de polarización Tafel para las muestras S1-S19 (las seleccionadas en las tablas 10 y 11). Así pues, se muestran los resultados obtenidos en las tablas 12 y 13, y las representaciones gráficas en las figuras 30 y 31.

SAMPLES	E _{corr} , Obs (V)	j _{corr} (A/cm ²)	i _{corr} (A)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω)
S1	-0,29781	1,4085E-07	2,3945E-06	0,0014718	13655
S2	-0,31447	0,000001242	0,000021114	0,0012978	13571
S3	-0,26843	1,2729E-07	0,000002164	0,0013302	12158
S4	-0,26843	1,2119E-07	2,0602E-06	0,0012664	12154
S5	-0,29484	0,000000591	0,000010047	0,0061757	5701,1
S6	-0,288	2,3193E-07	3,9428E-06	0,0024235	10795
S7	-0,33844	5,6535E-07	9,6109E-06	0,0059076	5113,5
S8	0,052605	9,3124E-11	1,5831E-09	0,0096889	50616000
S9	-0,31703	1,7042E-06	0,000028971	0,00080209	2767,3
S10	-0,2914	4,2422E-07	7,2118E-06	0,0044329	8478,7
S11	-0,24882	3,8455E-06	3,8455E-06	0,0044684	11901
S12	-0,079322	1,6479E-09	2,8015E-08	0,0081531	521490
S13	-0,20795	7,9806E-08	1,3567E-06	0,0098039	25639
S14	-0,27102	8,5247E-08	1,4492E-06	0,00089079	39139
S15	-0,30841	1,2548E-07	2,1332E-06	0,0013112	12131
S16	-0,27897	1,7936E-07	3,0492E-06	0,016079	12397
S17	-0,22431	7,6759E-08	1,3049E-06	0,0091553	45670
S18	-0,28954	1,2764E-07	2,1699E-06	0,0013338	15735
S19	-0,34638	7,2676E-07	0,000012355	0,0018654	5856,3

Tabla 12. Primer conjunto de parámetros de corrosión obtenidos de las muestras seleccionadas.

SAMPLES	E _{corr} , Calc (V)	b _a (V/dec)	b _c (V/dec)	E Begin (V)	E End (V)
S1	-0,30068	0,15445	0,14689	-0,3363	-0,25543
S2	-0,32593	0,16762	-0,22472	-0,34958	-0,26718
S3	-0,26614	0,19654	0,087576	-0,30899	-0,23575
S4	-0,26451	0,17846	0,085178	-0,31052	-0,24338
S5	-0,29563	0,39129	0,19894	-0,34256	-0,24948
S6	-0,28888	0,54653	0,11942	-0,33432	-0,23972
S7	-0,33502	0,33339	0,17131	-0,3923	-0,29617
S8	0,06315	-0,25461	0,10698	0,014648	0,086365
S9	-0,31649	0,59155	0,26834	-0,36682	-0,26611
S10	-0,29182	0,35691	0,23252	-0,32806	-0,25482
S11	-0,24657	0,88792	0,11957	-0,29755	-0,2121
S12	-0,0793	0,14107	0,044174	-0,097504	-0,054779
S13	-0,20711	0,81862	0,088777	-0,2449	-0,17166
S14	-0,26683	0,71064	0,16001	-0,31967	-0,23727
S15	-0,30815	0,17886	0,089351	-0,34637	-0,27466
S16	-0,27871	0,23825	0,13715	-0,32593	-0,23438
S17	-0,22509	1,0217	0,15852	-0,27023	-0,17868
S18	-0,28757	0,41468	0,097008	-0,33585	-0,2504
S19	-0,34527	0,51866	0,24543	-0,38605	-0,30975

Tabla 13. Segundo conjunto de parámetros de corrosión obtenidos de las muestras seleccionadas.

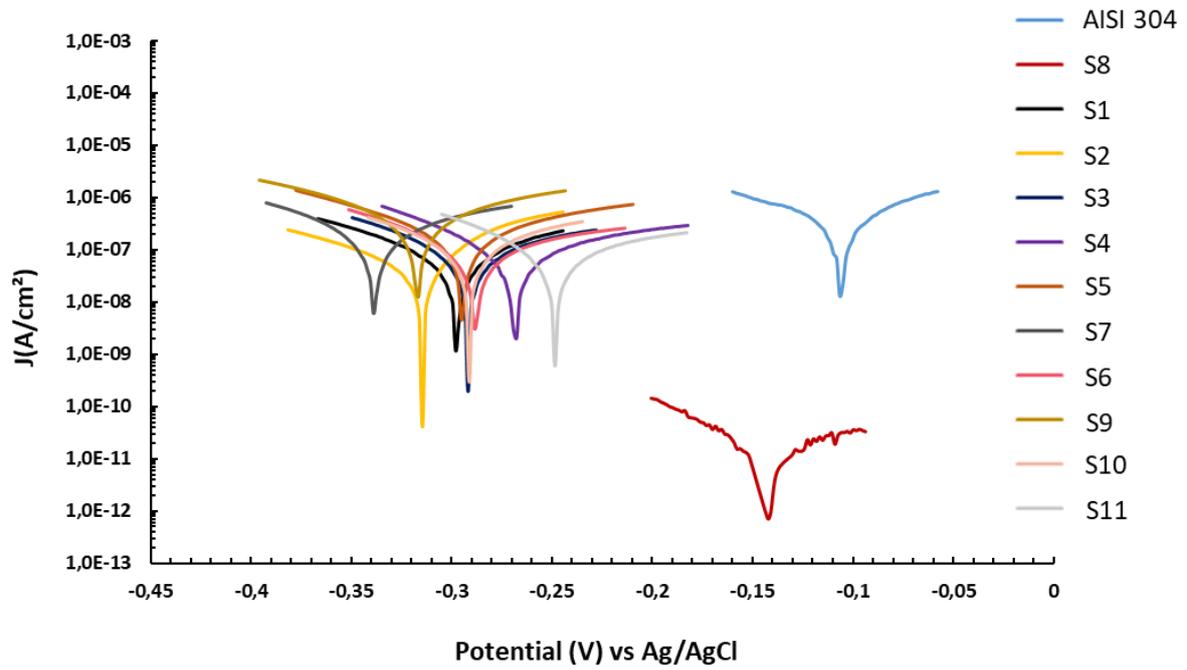


Fig. 30. Gráficos de polarización Tafel correspondientes al sustrato desnudo (AISI 304) y a las muestras S1-S11.

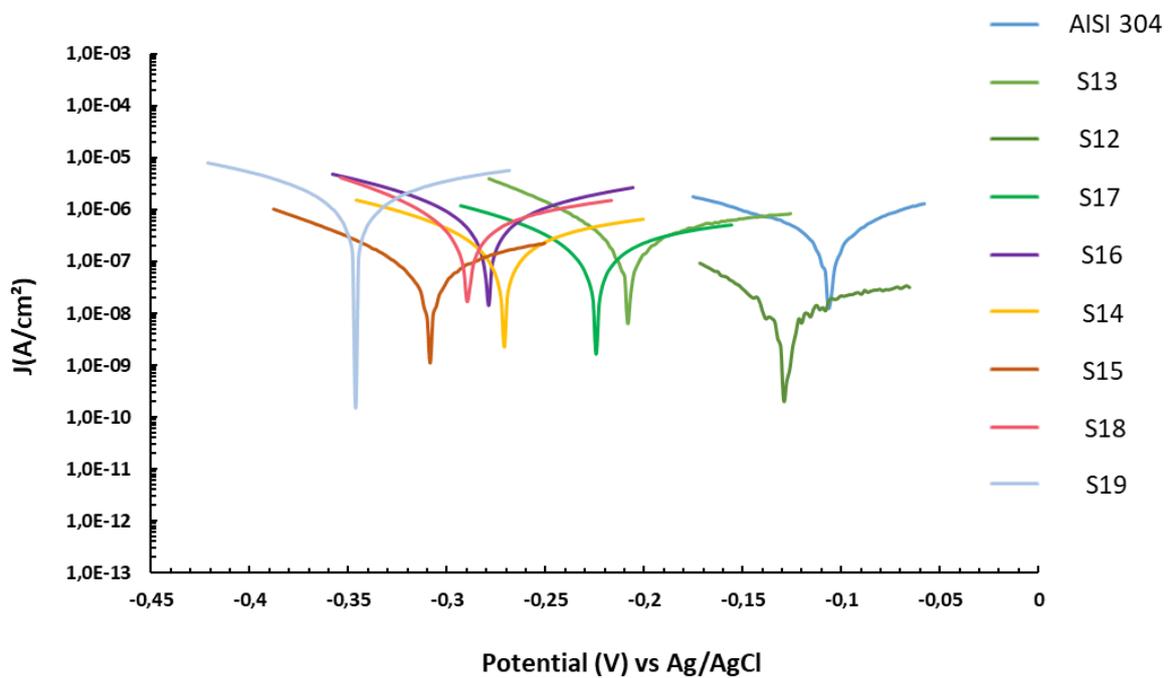


Fig. 31. Gráficos de polarización Tafel correspondientes al sustrato desnudo (AISI 304) y a las muestras S12-S19.

Como se observa, se ha logrado cumplir uno de los objetivos principales de la experimentación, el cual, consistía en reducir de manera considerable la velocidad de corrosión de la mayoría de las muestras recubiertas con respecto a la del sustrato metálico desnudo (AISI304), es decir, sin recubrir.

No obstante, se plantea dilucidar que parámetros operacionales de entrada cobran mayor importancia en relación a la mejora de la resistencia a la corrosión. Antes de lo cual, se conoce y ha sido corroborado por trabajos anteriores [31], [32], que la adición de ZnO NPs a la solución polimérica con la que se van a depositar las fibras a través de la técnica de electrospinning, conlleva una disminución del parámetro velocidad de corrosión en los recubrimientos. Así pues, se trata de comprobar si se cumple lo cual en la presente experimentación, para ello, se procede a analizar los valores obtenidos para las muestras seleccionadas (tablas 12 y 13).

Las muestras que presentan la mayor concentración en peso de ZnO NPs (3%) se corresponden a S9, S14, S15, S18, S19. Como se observa, poseen valores de velocidad de corrosión notablemente bajos en comparación con las otras muestras analizadas, de hecho, las muestras S9 (0,00080209 mm/año) y S14 (0,00089079 mm/año) presentan una reducción extraordinaria en dicho parámetro, tratándose de las que poseen el mejor comportamiento a corrosión.

Por ello, se demuestra en la presente experimentación el concepto teórico anteriormente mencionado, el hecho de que si se adhiere ZnO NPs a la solución polimérica se obtiene una reducción de la velocidad de corrosión en los recubrimientos de fibras, es decir, una mejora en cuanto a características corrosivas.

En relación al grado de influencia de otros parámetros operacionales de entrada en la mejora de la resistencia a la corrosión, se puntualiza que se trata de un aspecto relativamente complejo e indetectable a simple vista si no se hace uso de una metodología analítica, como puede ser la de Diseño de Experimentos (DoE), lo cual, queda establecido como una línea futura de investigación con el objetivo de expandir y completar el estudio realizado. Así pues, una vez se realice dicha metodología, se podrá contemplar la influencia de dichos parámetros de entrada sobre la resistencia a corrosión.

CAPÍTULO 7:

CONCLUSIONES Y

LÍNEAS FUTURAS

DE INESTIGACIÓN

7. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

7.1. Conclusiones

Como conclusión, se destaca el cumplimiento de la mayoría de los objetivos establecidos al comienzo de la experimentación, los cuales, residían en realizar un conjunto estratégico de recubrimientos (un total de 45) función de la combinación de los parámetros operacionales de entrada (concentración en peso de PCL, caudal y voltaje aplicados, distancia de deposición y adición de ZnO NPs), a través de la deposición de fibras de PCL mediante la técnica de electrospinning.

A continuación, se procedió a medir los parámetros de salida (diámetro de fibra, rugosidad superficial, si se aprecia por observación la presencia de beads, ángulo de contacto y parámetros relativos a la resistencia a corrosión) de cada una de las muestras. Para lo cual, se hizo uso de un microscopio confocal (evaluaciones de morfología superficial), un goniómetro de ángulo de contacto (evaluaciones de mojabilidad) y un potencióstato/Galvanostato Autolab (evaluaciones de corrosión).

Una vez realizado lo cual, se había planteado, de manera inicial, el realizar la caracterización de los recubrimientos a través de la metodología de Diseño de Experimentos (DoE), sin embargo, el tiempo disponible no fue el suficiente como el necesario para su correcta realización, por ello, se estableció como una línea futura con objetivo de aliviar los plazos de ejecución.

Como alternativa, se planteó reducir las muestras a analizar con el fin de apreciar por observación la influencia de los parámetros operacionales de entrada sobre los de salida a tres niveles (morfología superficial, mojabilidad, resistencia a corrosión).

Con respecto al estudio de la morfología superficial de los recubrimientos, se observó proporcionalidad directa entre el diámetro de fibra y los parámetros de entrada caudal y concentración en peso de PCL; mientras que con el voltaje y la distancia de deposición ocurría lo contrario, conforme dichos parámetros aumentaban el diámetro de fibra disminuía. Además, se observó que la adición de ZnO NPs no tenía influencia en el diámetro de fibra.

Por otro lado, en relación a la mojabilidad, se apreció que las estructuras con beads conllevaban un mayor ángulo de contacto, además, conforme disminuía el diámetro de fibra aumentaba la rugosidad superficial, y por ello, también lo hacía el ángulo de contacto. Otro aspecto que cobra gran importancia, es que se observó que las muestras que poseían un 3% en peso de ZnO NPs mostraban valores de ángulo de contacto reducidos, es decir, poseían una naturaleza más hidrófila.

En cuanto a la resistencia a corrosión, se trata de un aspecto notablemente complejo de caracterizar, lo cual, será viable una vez haya sido realizado el Diseño de Experimentos (DoE), no obstante, se observó que las muestras que poseían la mayor concentración en peso de ZnO NPs (3%) ocasionaban velocidades de corrosión considerablemente bajas, es decir, presentaban mejor comportamiento a corrosión.

7.2. Líneas futuras

En primer lugar, como ya se ha comentado, se ha establecido como línea futura de investigación la aplicación de la metodología de Diseño de Experimentos (DoE) con el objetivo de expandir y completar la caracterización y resultados obtenidos en la presente experimentación.

Por otro lado, en relación a términos globales, el electrospeñing, al tratarse de un técnica novedosa y reciente en la que relativamente pocos científicos han trabajado, sigue contemplando un notorio desconocimiento e incertidumbre en lo que sus conocimientos y aplicaciones se refiere, por ello, continúa siendo una técnica en potencia sin, probablemente, haber llegado a su esplendor tecnológico esperado en los próximos años.

Así pues, con el objetivo ejecutar dicho avance y expandir los conocimientos de la técnica en la comunidad científica, se considera necesario desarrollar y caracterizar recubrimientos para una gran cantidad de polímeros haciendo uso de la misma (realizando el mismo procedimiento que el utilizado en la presente experimentación con el PCL), así como para un mayor número de parámetros de salida. De este modo, a través de la metodología de Diseño de Experimentos (DOE), se conocerá la influencia de los parámetros operacionales de entrada sobre los de salida en cada recubrimiento para multitud de polímeros, y así, en función de la aplicación deseada, se escogerá uno u otro con las propiedades de entrada correspondientes.

Realizando lo cual, se lograría ampliar extraordinariamente el abanico de recubrimientos disponibles mediante la técnica de electrospeñing, de hecho, conforme aumente el número de polímeros caracterizados, en mucha mayor medida lo hará el número de posibles recubrimientos, ya que para un único polímero se es capaz de obtener una gran cantidad de ellos, cuya limitación queda marcada por el número de parámetros operacionales de entrada a manipular (cinco en la presente experimentación).

CAPÍTULO 8:

CONTRIBUCIONES

EN CONGRESOS

8. CONTRIBUCIONES EN CONGRESOS

3rd Coatings and Interfaces Conference

The Sciforum logo is displayed in white text on a dark blue rectangular background. The word "sciforum" is in a lowercase, sans-serif font, with a small white icon resembling a stylized 'J' or a checkmark to the right of the 'm'.

Dear Dr. Rivero,

Thank you for sending us your abstract. It will be evaluated by the Scientific Committee and you will be notified about acceptance by 15th October 2021. If revisions are necessary, you will be contacted prior to that date.

Submission ID: sciforum-049930

Title: Optimization of the experimental parameters for the design PCL-ZnO electrospun fibers with tunable hydrophobicity

Authors: Alvaro Mata, Juan Pablo Fuertes, Pedro J. Rivero *, Adrian Vicente, Rafael J. Rodriguez

Event: 3rd Coatings and Interfaces Conference

Section: Advances in Coatings Deposition and Surface Functionalization

<https://sciforum.net/dashboard/author/submissions/e0011c5d25d5b2fc7a0f6ff64d4285d6>

Kind regards,

Your CIC2021 Organizing Team

cic@mdpi.com

Fig. 32. Envió de la contribución al 3rd Coatings and Interfaces Conference

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su más sincero agradecimiento a sus directores del presente Trabajo de Fin de Grado Dr. Pedro José Rivero Fuente y Dr. Juan Pablo Fuertes Bonel, así como a Adrián Vicente Gómara por su entera ayuda y disposición.

REFERENCIAS

- [1] Pág. Web: <https://unesid.org/siderurgia-que-es-el-acero.php>
- [2] Pág. Web:
<https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=propiedadesdelacero&LN=ES>
- [3] Pág. Web: <https://www.materialmundial.com/acero-inoxidable-ss-astm-sae-aisi-304-ficha-tecnica/>
- [4] H. Mauricio Gonzales Molfino, Alexander Alcalde-Yañez, Valery Valverde-Morón, Dulce Villanueva-Salvatierra. Rev. Fac. Med. Hum. vol.20 no.4 Lima oct./dic 2020.
- [5] Lina Marcela Duque Sánchez, Leonardo Rodríguez, Marcos López.
ELECTROSPINNING: LA ERA DE LAS NANOFIBRAS.
- [6] Robles-García Miguel Ángel, Rodríguez-Félix Francisco, Márquez-Ríos Enrique, Barrera-Rodríguez Arturo, Aguilar-Martínez Jacobo y Del-Toro-Sánchez Carmen Lizette.
APLICACIONES BIOMÉDICAS, TEXTILES Y ALIMENTARIAS DE NANOESTRUCTURAS ELABORADAS POR ELECTROHILADO.
- [7] Roberto Campana, Gema Sevilla, Carolina Herradón, Aitor Larrañaga y Jesús Rodríguez. Uso de multiinyector para electro-hilado de fibras cerámicas en aplicaciones energéticas.
- [8] Adrián Calzón Gutiérrez. DESARROLLO DE UN EQUIPO DE ELECTROSPINNING PARA OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS ALINEADAS DE RECOMBINÁMEROS TIPO ELASTINA.
TRABAJO DE FIN DE GRADO.
- [9] Iker Rosagaray Burdaspar. Optimización de superficies superhidrofóbicas obtenidas mediante la técnica de electrospinning a través de la metodología de Diseño de Experimentos (DOE). TRABAJO DE FIN DE GRADO.
- [10] David Yurrita Silanes. Diseño de recubrimientos por electrospinning para la mejora de la resistencia a corrosión de superficies metálicas. TRABAJO DE FIN DE GRADO.

- [11] Rocío Jazmín Sabbatella. FABRICACIÓN DE MATRICES NANOFIBROSAS BASADAS EN GELATINA PARA CULTIVO CELULAR. TRABAJO DE FIN DE GRADO.
- [12] Pág. Web: <https://www.mexpolimeros.com/pcl.html>
- [13] Pág. Web: <https://quivacolor.com/proteccion-anticorrosiva-con-zinc/>
- [14] Adrián Vicente, Pedro J. Rivero, José F. Palacio y Rafael Rodríguez. The Role of the Fiber/Bead Hierarchical Microstructure on the Properties of PVDF Coatings Deposited by Electrospinning.
- [15] Pág. Web: <https://www.linseis.com/es/propiedades/angulo-de-contacto/>
- [16] Center for Nanotechnology Education. Superhidrofobicidad: Un balance entre fuerzas.
- [17] Adrián Vicente. Design of ice-phobic and hydrophobic coatings obtained by the electrospinning technique.
- [18] Pág. Web: <https://www.sensofar.com/metrology/technology/measuring-principles/confocal/s-mart-confocal-png/>
- [19] Pág. Web: <https://blogthinkbig.com/ultra-ever-dry-nanotecnologia-hidrofobica>
- [20] Pág. Web: <https://www.cromtek.cl/2021/03/31/angulo-de-contacto-que-es-y-como-se-calcula/>
- [21] Álvaro Iribarren Zabalegui. Electrospinning of superhydrophobic nanocomposite films for corrosion protection of aluminum substrates. TRABAJO DE FIN DE GRADO.
- [22] K. H. Lee, H. Y. Kim, Y. M. La, D. R. Lee, and N. H. Sung, "Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 40, no. 19, pp. 2259–2268, 2002, doi: 10.1002/polb.10293.
- [23] S. Megelski, J. S. Stephens, D. Bruce Chase, and J. F. Rabolt, "Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers," *Macromolecules*, vol. 35, no. 22, pp. 8456–8466, 2002, doi: 10.1021/ma020444a.

- [24] D. S. Katti, K. W. Robinson, F. K. Ko, and C. T. Laurencin, "Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: Optimization of fabrication parameters," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 70, no. 2, pp. 286–296, 2004, doi: 10.1002/jbm.b.30041.
- [25] T. J. Sill and H. A. von Recum, "Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering," *Biomaterials*, vol. 29, no. 13, pp. 1989–2006, 2008, doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.01.011.
- [26] P. Agarwal, P. K. Mishra, and P. Srivastava, "Statistical optimization of the electrospinning process for chitosan/polylactide nanofabrication using response surface methodology," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 10, pp. 4262–4269, 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6276-7.
- [27] P. J. Rivero, I. Rosagaray, J. P. Fuertes, J. F. Palacio, and R. J. Rodríguez, "Designing multifunctional protective PVC electrospun fibers with tunable properties," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 9, 2020, doi: 10.3390/POLYM12092086.
- [28] L. Q. Pham, M. V. Uspenskaya, R. O. Olekhovich, and R. A. O. Bernal, "A review on electrospun pvc nanofibers: Fabrication, properties, and application," *Fibers*, vol. 9, no. 2, pp. 1–22, 2021, doi: 10.3390/fib9020012.
- [29] J. Doshi and D. H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers," *J. Electrostat.*, vol. 35, no. 2–3, pp. 151–160, 1995, doi: 10.1016/0304-3886(95)00041-8.
- [30] P. J. Rivero, D. M. Redin, and R. J. Rodríguez, "Electrospinning: A powerful tool to improve the corrosion resistance of metallic surfaces using nanofibrous coatings," *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 3, 2020, doi: 10.3390/met10030350.
- [31] A. Iribarren *et al.*, "Multifunctional protective PVC-ZnO nanocomposite coatings deposited on aluminum alloys by electrospinning," *Coatings*, vol. 9, no. 4, 2019, doi: 10.3390/coatings9040264.
- [32] P. J. Rivero, A. Iribarren, S. Larumbe, J. F. Palacio, and R. Rodríguez, "A comparative study of multifunctional coatings based on electrospun fibers with incorporated ZnO nanoparticles," *Coatings*, vol. 9, no. 6, 2019, doi: 10.3390/coatings9060347.

- [33] A. Frenot and I. S. Chronakis, "Polymer nanofibers assembled by electrospinning," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 64–75, 2003, doi: 10.1016/S1359-0294(03)00004-9.
- [34] C.-M. Hsu and S. Shivkumar, "Nano-sized beads and porous fiber constructs of Poly(ϵ -caprolactone) produced by electrospinning," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 9, pp. 3003–3013, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000025826.36080.cf.
- [35] G. Zhang, P. Wang, X. Zhang, C. Xiang, and L. Li, "The preparation of PCL/MSO/SiO₂ hierarchical superhydrophobic mats for oil-water separation by one-step method," *Eur. Polym. J.*, vol. 116, pp. 386–393, 2019, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.04.011.
- [36] G. Zhang, P. Wang, X. Zhang, C. Xiang, and L. Li, "Preparation of hierarchically structured PCL superhydrophobic membrane via alternate electrospinning/electrospraying techniques," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 57, no. 8, pp. 421–430, 2019, doi: 10.1002/polb.24795.
- [37] F. B. Semiromi, A. Nejaei, and M. Shojaee, "Effect of Methanol Concentration on the Morphology and Wettability of Electrospun Nanofibrous Membranes Based on Polycaprolactone for Oil-water Separation," *Fibers Polym.*, vol. 20, no. 12, pp. 2453–2460, 2019, doi: 10.1007/s12221-019-1047-6.
- [38] J. Kim, H. M. Mousa, C. H. Park, and C. S. Kim, "Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of AZ31 Mg alloy using PCL/ZnO NPs via electrospinning," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 249–258, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.10.092.
- [39] M. Ma, Y. Mao, M. Gupta, K. K. Gleason, and G. C. Rutledge, "Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition," *Macromolecules*, vol. 38, no. 23, pp. 9742–9748, 2005, doi: 10.1021/ma0511189.
- [40] A. Daskalova *et al.*, "Biomimetic hierarchical structuring of pla by ultra-short laser pulses for processing of tissue engineered matrices: Study of cellular and antibacterial behavior," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 15, 2021, doi: 10.3390/polym13152577.
- [41] T. Darmanin and F. Guittard, "Recent advances in the potential applications of bioinspired superhydrophobic materials," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 39, pp. 16319–16359, 2014, doi: 10.1039/c4ta02071e.

[42] A. Vicente, P. J. Rivero, J. F. Palacio, and R. Rodríguez, “The role of the fiber/bead hierarchical microstructure on the properties of pvdF coatings deposited by electrospinning,” *Polymers (Basel)*., vol. 13, no. 3, pp. 1–18, 2021, doi: 10.3390/polym13030464.

CAPÍTULO 10:

ANEXOS

9. ANEXOS

9.1. ANEXO 1: Valores de rugosidad superficial (S_a)

Se adjuntan en la siguiente tabla los valores obtenidos de rugosidad superficial, S_a , (así como la desviación estándar de las medidas realizadas para cada muestra) en función de las distintas combinaciones de parámetros de entrada de acuerdo a la metodología de Diseño de Experimentos (DOE):

Nº DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PCL (% en peso)	INHIBIDOR ZnO (% en peso)	DISTANCIA DE DEPOSICIÓN (cm)	VOLTAJE (kV)	CAUDAL (μ l/h)	S_a (μ m)	DESVIACIÓN ESTANDAR (μ m)
1	10	0	15	15	1600	1,62	0,09
2	12	0	20	12.5	1000	2,37	0,07
3	12	0	20	12.5	2200	2,44	0,42
4	12	0	20	17,5	2200	1,94	0,07
5	12	0	20	17,5	1000	1,30	0,16
6	8	0	20	12.5	2200	1,70	0,13
7	8	0	20	12.5	1000	2,68	0,57
8	8	0	20	17,5	2200	2,21	0,24
9	8	0	10	12.5	1000	1,56	0,03
10	8	0	10	17,5	2200	1,88	0,09
11	8	0	10	17,5	1000	1,26	0,10
12	8	0	10	12.5	2200	1,64	0,02
13	8	0	20	17,5	1000	1,19	0,03
14	12	0	10	12.5	2200	1,76	0,05
15	12	0	10	17,5	2200	1,84	0,04
16	12	0	10	12.5	1000	2,09	0,26
17	12	0	10	17,5	1000	1,49	0,03
18	10	1	15	15	1000	1,93	0,05
19	10	1	15	12.5	1600	2,31	0,18
20	10	1	15	15	1600	1,98	0,16
20	10	1	15	15	1600	1,98	0,16
20	10	1	15	15	1600	1,98	0,16
21	10	1	15	17,5	1600	1,89	0,05

Nº DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PCL (% en peso)	INHIBIDOR ZnO (% en peso)	DISTANCIA DE DEPOSICIÓN (cm)	VOLTAJE (kV)	CAUDAL (µl/h)	S _a (µm)	DESVIACIÓN ESTANDAR (µm)
22	10	1	15	15	2200	1,70	0,05
23	10	1	20	15	1600	2,14	0,05
24	10	1	10	15	1600	1,35	0,02
25	10	3	15	15	1600	1,50	0,06
26	8	1	15	15	1600	1,85	0,03
27	12	1	15	15	1600	1,89	0,00
28	8	3	10	17,5	1000	2,09	0,04
29	8	3	10	12,5	2200	2,70	0,05
30	8	3	10	17,5	2200	2,02	0,10
31	8	3	10	12,5	1000	2,00	0,11
32	8	3	20	17,5	1000	1,48	0,09
33	8	3	20	12,5	2200	1,49	0,07
34	8	3	20	17,5	2200	1,30	0,08
35	8	3	20	12,5	1000	1,36	0,05
36	12	3	20	17,5	1000	1,47	0,06
37	12	3	20	12,5	1000	1,82	0,06
38	12	3	20	12,5	2200	2,31	0,17
39	12	3	20	17,5	2200	2,25	0,34
40	12	3	10	12,5	2200	2,47	0,20
41	12	3	10	17,5	1000	2,37	0,14
42	12	3	10	17,5	2200	1,58	0,13
43	12	3	10	12,5	1000	1,77	0,21

Tabla 14. Valores obtenidos (media aritmética y desviación estándar) de rugosidad superficial para cada una de las muestras.

9.2. ANEXO 2: Valores de diámetro de fibra

Se adjuntan en la siguiente tabla los valores obtenidos de diámetro de fibra (así como la desviación estándar de las medidas realizadas para cada muestra) en función de las distintas combinaciones de parámetros de entrada de acuerdo a la metodología de Diseño de Experimentos (DOE):

Nº DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PCL (% en peso)	INHIBIDOR ZnO (% en peso)	DISTANCIA DE DEPOSICIÓN (cm)	VOLTAJE (kV)	CAUDAL (μ/h)	DIÁMETRO DE FIBRA (μm)	DESVIACIÓN ESTANDAR (μm)
1	10	0	15	15	1600	3,68	0,16
2	12	0	20	12,5	1000	3,40	0,24
3	12	0	20	12,5	2200	4,59	0,19
4	12	0	20	17,5	2200	3,30	0,49
5	12	0	20	17,5	1000	2,68	0,26
6	8	0	20	12,5	2200	2,64	0,14
7	8	0	20	12,5	1000	2,17	0,25
8	8	0	20	17,5	2200	2,21	0,09
9	8	0	10	12,5	1000	2,41	0,10
10	8	0	10	17,5	2200	2,35	0,15
11	8	0	10	17,5	1000	2,11	0,28
12	8	0	10	12,5	2200	2,78	0,16
13	8	0	20	17,5	1000	1,96	0,11
14	12	0	10	12,5	2200	4,40	0,20
15	12	0	10	17,5	2200	3,48	0,44
16	12	0	10	12,5	1000	4,31	0,11
17	12	0	10	17,5	1000	3,03	0,50
18	10	1	15	15	1000	3,21	0,10
19	10	1	15	12,5	1600	4,31	0,13
20	10	1	15	15	1600	3,66	0,41
20	10	1	15	15	1600	3,66	0,41
20	10	1	15	15	1600	3,66	0,41
21	10	1	15	17,5	1600	3,18	0,30

Nº DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PCL (% en peso)	INHIBIDOR ZnO (% en peso)	DISTANCIA DE DEPOSICIÓN (cm)	VOLTAJE (kV)	CAUDAL (μ l/h)	DIÁMETRO DE FIBRA (μ m)	DESVIACIÓN ESTANDAR (μ m)
22	10	1	15	15	2200	4,02	0,13
23	10	1	20	15	1600	3,95	0,07
24	10	1	10	15	1600	3,32	0,46
25	10	3	15	15	1600	3,70	0,10
26	8	1	15	15	1600	2,13	0,09
27	12	1	15	15	1600	4,11	0,08
28	8	3	10	17,5	1000	2,04	0,21
29	8	3	10	12,5	2200	2,69	0,15
30	8	3	10	17,5	2200	2,44	0,19
31	8	3	10	12,5	1000	2,33	0,20
32	8	3	20	17,5	1000	1,84	0,16
33	8	3	20	12,5	2200	2,52	0,20
34	8	3	20	17,5	2200	2,18	0,22
35	8	3	20	12,5	1000	2,20	0,14
36	12	3	20	17,5	1000	2,89	0,25
37	12	3	20	12,5	1000	3,24	0,49
38	12	3	20	12,5	2200	3,48	0,30
39	12	3	20	17,5	2200	3,12	0,56
40	12	3	10	12,5	2200	6,56	0,95
41	12	3	10	17,5	1000	3,70	0,44
42	12	3	10	17,5	2200	4,04	0,29
43	12	3	10	12,5	1000	4,17	0,12

Tabla 15. Valores obtenidos (media aritmética y desviación estándar) de diámetro de fibra para cada una de las muestras.

9.3. ANEXO 3: Evaluación de la morfología superficial

Se adjuntan en la siguiente tabla la evaluación realizada en relación a la morfología superficial, de tal manera, que si en la muestra medida se aprecia la presencia de beads se representará en la tabla con el valor de 1, mientras que si, por el contrario, no se aprecian beads, se representara con el valor 0 (binario). De igual manera, se ha realizado el análisis en función de las distintas combinaciones de parámetros de entrada de acuerdo a la metodología de Diseño de Experimentos (DOE):

Nº DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PCL (% en peso)	INHIBIDOR ZnO (% en peso)	DISTANCIA DE DEPOSICIÓN (cm)	VOLTAJE (kV)	CAUDAL (μl/h)	PRESENCIA DE BEADS (binario)
1	10	0	15	15	1600	0
2	12	0	20	12.5	1000	0
3	12	0	20	12.5	2200	0
4	12	0	20	17,5	2200	0
5	12	0	20	17,5	1000	0
6	8	0	20	12.5	2200	1
7	8	0	20	12.5	1000	1
8	8	0	20	17,5	2200	1
9	8	0	10	12.5	1000	1
10	8	0	10	17,5	2200	1
11	8	0	10	17,5	1000	1
12	8	0	10	12.5	2200	1
13	8	0	20	17,5	1000	0
14	12	0	10	12.5	2200	0
15	12	0	10	17,5	2200	0
16	12	0	10	12.5	1000	0
17	12	0	10	17,5	1000	0
18	10	1	15	15	1000	0
19	10	1	15	12.5	1600	0
20	10	1	15	15	1600	0
20	10	1	15	15	1600	0
20	10	1	15	15	1600	0
21	10	1	15	17,5	1600	0

Nº DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PCL (% en peso)	INHIBIDOR ZnO (% en peso)	DISTANCIA DE DEPOSICIÓN (cm)	VOLTAJE (kV)	CAUDAL (µl/h)	PRESENCIA DE BEADS (binario)
22	10	1	15	15	2200	0
23	10	1	20	15	1600	0
24	10	1	10	15	1600	0
25	10	3	15	15	1600	0
26	8	1	15	15	1600	1
27	12	1	15	15	1600	0
28	8	3	10	17,5	1000	1
29	8	3	10	12.5	2200	1
30	8	3	10	17,5	2200	1
31	8	3	10	12.5	1000	1
32	8	3	20	17,5	1000	0
33	8	3	20	12.5	2200	0
34	8	3	20	17,5	2200	0
35	8	3	20	12.5	1000	0
36	12	3	20	17,5	1000	0
37	12	3	20	12.5	1000	0
38	12	3	20	12.5	2200	0
39	12	3	20	17,5	2200	0
40	12	3	10	12.5	2200	1
41	12	3	10	17,5	1000	1
42	12	3	10	17,5	2200	0
43	12	3	10	12.5	1000	0

Tabla 16. Evaluación morfológica en relación a la presencia de beads para cada una de las muestras.

9.4. ANEXO 4: Valores de Ángulo de contacto

Se adjuntan en la siguiente tabla los valores obtenidos de ángulo de contacto (así como la desviación estándar de las medidas realizadas para cada muestra) en función de las distintas combinaciones de parámetros de entrada de acuerdo a la metodología de Diseño de Experimentos (DOE):

Nº DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PCL (% en peso)	INHIBIDOR ZnO (% en peso)	DISTANCIA DE DEPOSICIÓN (cm)	VOLTAJE (kV)	CAUDAL (µl/h)	ÁNGULO DE CONTACTO (°)	DESVIACIÓN ESTANDAR (°)
1	10	0	15	15	1600	145,49	4,55
2	12	0	20	12.5	1000	142,32	10,33
3	12	0	20	12.5	2200	144,73	3,24
4	12	0	20	17,5	2200	134,87	3,74
5	12	0	20	17,5	1000	137,03	2,14
6	8	0	20	12.5	2200	145,55	4,43
7	8	0	20	12.5	1000	139,67	7,21
8	8	0	20	17,5	2200	146,77	1,05
9	8	0	10	12.5	1000	141,97	4,92
10	8	0	10	17,5	2200	145,09	1,90
11	8	0	10	17,5	1000	141,86	1,61
12	8	0	10	12.5	2200	138,46	4,44
13	8	0	20	17,5	1000	136,95	3,48
14	12	0	10	12.5	2200	143,12	6,55
15	12	0	10	17,5	2200	122,71	4,66
16	12	0	10	12.5	1000	140,26	1,79
17	12	0	10	17,5	1000	126,59	7,22
18	10	1	15	15	1000	138,27	0,73
19	10	1	15	12.5	1600	149,08	0,49
20	10	1	15	15	1600	142,51	0,74
20	10	1	15	15	1600	142,51	0,74
20	10	1	15	15	1600	142,51	0,74
21	10	1	15	17,5	1600	139,68	6,70

Nº DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PCL (% en peso)	INHIBIDOR ZnO (% en peso)	DISTANCIA DE DEPOSICIÓN (cm)	VOLTAJE (kV)	CAUDAL (µl/h)	ÁNGULO DE CONTACTO (°)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (°)
22	10	1	15	15	2200	142,91	1,19
23	10	1	20	15	1600	138,09	2,90
24	10	1	10	15	1600	137,96	1,89
25	10	3	15	15	1600	136,55	2,92
26	8	1	15	15	1600	136,44	4,69
27	12	1	15	15	1600	136,11	1,20
28	8	3	10	17,5	1000	137,74	7,10
29	8	3	10	12.5	2200	143,13	2,57
30	8	3	10	17,5	2200	137,98	5,30
31	8	3	10	12.5	1000	138,87	5,72
32	8	3	20	17,5	1000	142,10	7,03
33	8	3	20	12.5	2200	140,73	5,57
34	8	3	20	17,5	2200	134,40	5,66
35	8	3	20	12.5	1000	137,17	6,18
36	12	3	20	17,5	1000	129,99	5,59
37	12	3	20	12.5	1000	137,99	2,18
38	12	3	20	12.5	2200	138,52	2,47
39	12	3	20	17,5	2200	134,70	2,95
40	12	3	10	12.5	2200	110,53	7,36
41	12	3	10	17,5	1000	104,92	2,21
42	12	3	10	17,5	2200	116,22	7,59
43	12	3	10	12.5	1000	127,86	2,39

Tabla 17. Valores obtenidos (media aritmética y desviación estándar) de ángulo de contacto para cada una de las muestras.

9.5. ANEXO 5: Valores de velocidad de corrosión

Se adjuntan en la siguiente tabla los valores obtenidos de velocidad de corrosión en función de las distintas combinaciones de parámetros de entrada de acuerdo a la metodología de Diseño de Experimentos (DOE):

Nº DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PCL (% en peso)	INHIBIDOR ZnO (% en peso)	DISTANCIA DE DEPOSICIÓN (cm)	VOLTAJE (kV)	CAUDAL (μl/h)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mm/año)
1	10	0	15	15	1600	9,73E-07
2	12	0	20	12.5	1000	1,07E-04
3	12	0	20	12.5	2200	8,77E-05
4	12	0	20	17,5	2200	3,19E-05
5	12	0	20	17,5	1000	3,28E-05
6	8	0	20	12.5	2200	3,27E-03
7	8	0	20	12.5	1000	3,19E-04
8	8	0	20	17,5	2200	1,21E-03
9	8	0	10	12.5	1000	7,05E-05
10	8	0	10	17,5	2200	8,34E-04
11	8	0	10	17,5	1000	1,72E-05
12	8	0	10	12.5	2200	5,12E-03
13	8	0	20	17,5	1000	1,17E-03
14	12	0	10	12.5	2200	3,19E-03
15	12	0	10	17,5	2200	8,02E-04
16	12	0	10	12.5	1000	8,01E-06
17	12	0	10	17,5	1000	1,87E-03
18	10	1	15	15	1000	1,47E-03
19	10	1	15	12.5	1600	1,30E-02
20	10	1	15	15	1600	1.33E-03
20	10	1	15	15	1600	1.33E-03
20	10	1	15	15	1600	1.33E-03
21	10	1	15	17,5	1600	1,27E-03

Nº DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE PCL (% en peso)	INHIBIDOR ZnO (% en peso)	DISTANCIA DE DEPOSICIÓN (cm)	VOLTAJE (kV)	CAUDAL (μl/h)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mm/año)
22	10	1	15	15	2200	6,18E-03
23	10	1	20	15	1600	5,91E-03
24	10	1	10	15	1600	2,42E-03
25	10	3	15	15	1600	1,78E-02
26	8	1	15	15	1600	4,43E-03
27	12	1	15	15	1600	4,47E-02
28	8	3	10	17,5	1000	8,91E-04
29	8	3	10	12.5	2200	2,41E-03
30	8	3	10	17,5	2200	1,31E-03
31	8	3	10	12.5	1000	5,69E-04
32	8	3	20	17,5	1000	7,11E-03
33	8	3	20	12.5	2200	7,80E-04
34	8	3	20	17,5	2200	5,88E-04
35	8	3	20	12.5	1000	4,45E-03
36	12	3	20	17,5	1000	8,15E-04
37	12	3	20	12.5	1000	1,27E-03
38	12	3	20	12.5	2200	1,08E-02
39	12	3	20	17,5	2200	3,83E-03
40	12	3	10	12.5	2200	1,95E-02
41	12	3	10	17,5	1000	1,33E-03
42	12	3	10	17,5	2200	7,59E-03
43	12	3	10	12.5	1000	1,87E-03

Tabla 18. Valores obtenidos de velocidad de corrosión para cada una de las muestras.