

Electrospinning vs Electrospaying para la
optimización de los parámetros de deposición en
el diseño de recubrimientos
nanoestructurados de uso biomédico.



Grado en Ingeniería
Biomédica

Trabajo Fin de Grado

Nombre y apellidos del autor

Ainhoa Sánchez Fuertes

Nombre y apellidos del director/es

Rafael Rodríguez Trías

Pedro José Rivero Fuente

Pamplona , Junio 2022

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

RESUMEN	4
SUMMARY	4
1.INTRODUCCIÓN	5
1.1Recubrimientos	5
1.2 Historia Electrospinning	8
1.3 Necesidad del Proyecto	9
2.OBJETIVOS	11
3.ESTADO DEL ARTE	12
3.1 Electrospinning	12
3.1.1 Proceso de electrospinning	12
3.1.2 Parámetros de la solución , proceso y ambientales.	13
3.1.3 Tipos de Electrospinning	17
3.3 Aplicaciones	20
3.4 Fotocatálisis	24
4.METODOLOGÍA	26
4.1 Materiales y Reactivos	26
4.2 Procesos de Fabricación	28
4.2.1 Electrospinning	28
4.2.2 Electrospaying	29
4.3 Técnicas de Caracterización	31
4.3.1 Morfología Superficial	31
4.3.2 Mojabilidad	31
4.3.3 Tribología	32
4.3.4 Ensayo Fotocatalítico	33
5.RESULTADOS	34
5.1 Morfología de Superficie	34
5.1.1 Microscopía Confocal	34
5.1.2 Microscopía SEM	37
5.2 Determinación del grado de mojabilidad	40
5.3 Tribología	43
5.3.1 Coeficiente de fricción	43
5.3.2 Coeficiente de desgaste	48
5.4 Eficiencia Fotocatalítica	50
6.CONCLUSIONES	53
7.REFERENCIAS	54
8.CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS	57

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría dar las gracias Pedro Jose Rivero Fuente y Rafael Rodriguez Trias , profesores de la Universidad Pública de Navarra y directores de este trabajo, por darme la oportunidad de realizar este trabajo.

Me gustaría agradecer a todas las personas del laboratorio de materiales siempre dispuestas a colaborar y enseñarme todo lo necesario. En especial me gustaría agradecer a Xabier Sandua Fernández por ser la persona que me ha acompañado a lo largo de todo este trabajo en el laboratorio.

Además quiero acordarme de todas las personas que me han acompañado día a día durante estos 4 años . Aquí me gustaría destacar en primer lugar a mis compañeros de clase que han sido un gran apoyo y han ayudado a hacer todas las clases , trabajos o momentos en la biblioteca más amenos. Agradecer el apoyo de mi familia en especial de mis padres y mi hermano que han aguantado todas mis alegrías , logros pero también todos los agobios y momentos duros a lo largo de la carrera. Gracias por estar ahí siempre y recordarme que puedo conseguir lo que me proponga a pesar de las dificultades. Por último quiero dar las gracias a mis amigos ya que son un gran pilar en mi vida y han hecho que estos 4 años sean más especiales y fáciles.

RESUMEN

Uno de los retos de la ingeniería de superficies es el desarrollo de recubrimientos con un alto grado de adherencia superficie-sustrato que presenten funcionalidad y durabilidad. En este trabajo, se plantea un estudio comparativo en función de los parámetros operacionales (voltaje, caudal, distancia) y de disolución (concentración, disolvente) para la obtención de recubrimientos poliméricos con técnicas por vía húmeda (electrospinning y electro spraying). El principal objetivo es comparar ambos tratamientos y optimizarlos con el objetivo de dotar a las superficies de una adecuada mojabilidad, resistencia al desgaste y actividad fotocatalítica. La actividad fotocatalítica del recubrimiento permite la eliminación de infecciones víricas y bacterianas hecho de interés mundial en los últimos años ante la aparición del virus SARS-CoV-2 (Covid -19). Asimismo, la utilización de estos recubrimientos permanentes sobre diversos componentes de uso habitual reduce la necesidad de desinfección de estas superficies mediante productos químicos, minimizando el impacto ambiental resultante.

SUMMARY

One of the challenges of surface engineering is the development of coatings with a high degree of surface-substrate adhesion that offer functionality and durability. In this work, a comparative study is proposed based on the operational parameters (voltage, flow, distance) and dissolution parameters (concentration, solvent) for obtaining polymer coatings by wet techniques (electrospinning and electro spraying). The main objective is to compare both treatments to optimize them in order to provide the surfaces with adequate wettability, wear resistance and photocatalytic activity. The photocatalytic activity of the coating allows the elimination of viral and bacterial infections, a fact of worldwide interest in recent years due to the appearance of the SARS-COV-2 virus (Covid 19). Furthermore, the use of these permanent coatings on various commonly used components reduces the need to disinfect these surfaces with chemical products, minimising the resulting environmental impact.

LISTA PALABRAS CLAVE

Electrospinning, Electro spraying, electrohilado, fotocatalisis, recubrimiento, morfología.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la aparición de infecciones bacterianas y víricas y su creciente resistencia a los antibióticos ha impulsado el desarrollo de una amplia variedad de técnicas para su eliminación. Además desde el comienzo de la pandemia por el virus SARS-CoV-2 en 2020 el interés mundial se ha focalizado en buscar soluciones y medidas para mejorar la situación sanitaria. La eliminación de patógenos y bacterias se ha realizado a través de la utilización constante de desinfectantes y productos químicos. El uso elevado y continuo de este tipos de productos repercute en un gran impacto medioambiental además de una elevada toxicidad .

Por ello en este presente trabajo se estudia otra forma de conseguir la desinfección sin utilización de productos químicos y sin impacto negativo medioambiental. Se ha estudiado la utilización de nanofibras (fibras poliméricas del rango nanométrico) con capacidad antibacteriana. Este tipo de nanofibras son aplicables en diversos sectores : automoción, textil, construcción.. como técnica de recubrimiento.

El presente trabajo es una colaboración al proyecto del gobierno de Navarra ARGITU “Recubrimientos fotocatalíticos depositados mediante MS-PVD y ES con capacidad de eliminación de virus y bacterias aplicables en el sector de automoción” en el cual trabajan conjuntamente la Universidad Pública de Navarra y la Asociación de la Industria Navarra (AIN). Se han estudiado las técnicas de electrospinning vs electro spraying para la optimización de los parámetros de deposición en el diseño de recubrimientos nanoestructurados bactericidas.

1.1 Recubrimientos

Los primeros recubrimientos desarrollados en la prehistoria fueron empleados en el arte ,en la pintura ,pero la función industrial de los recubrimientos surgió después de la revolución industrial.

Un recubrimiento es un material que se instala sobre la superficie de un sustrato para su protección o el perfeccionamiento de alguna de sus propiedades. La superficie de un material es la región que entra en contacto con otros materiales o medios y por tanto juega un papel fundamental en muchas aplicaciones. La aplicabilidad de un recubrimiento de superficie a un determinado material va a depender de las propiedades y funcionalidades que se desean obtener. Existen distintas técnicas a nivel industrial para la fabricación de los recubrimientos.

Según el método empleado se pueden clasificar distintas técnicas como recubrimientos electroquímicos, láser , químicos vía húmeda y deposición física o química por vapor. En función de las características deseadas se puede emplear el recubrimiento más beneficioso. Algunos ejemplos de los recubrimientos empleados en la industria son los siguientes:

- Proyección Térmica: Se envían gotas del material fundido a alta velocidad a la superficie donde se produce la solidificación y crecimiento del recubrimiento. Es una técnica que se caracteriza por ser eficiente y conveniente para muchas aplicaciones industriales debido a la gran cantidad de materiales que puede emplear. Además es una técnica de bajo coste y con gran versatilidad ya que se utiliza en diferentes geometrías. Por ejemplo , se utiliza en palas de turbinas, recubrimientos de calderas eléctricas o implantes médicos.
- Oxidación controlada u oxidación por plasma: Recubrimientos con alta función de protección debido a que ofrecen una mayor resistencia al material gracias al crecimiento de una capa de óxido.
- PVD o deposición física de vapor : Es un proceso en el cual el material pasa de una fase condensada a una fase de vapor y luego vuelve a una fase condensada formando la película delgada que es el recubrimiento. Se suele aplicar en distintas herramientas para protección al desgaste.
- Láser: Proceso por el cual se deposita material en la superficie para reparar superficies o crear una superficie nueva. Proporciona recubrimientos sin porosidad, uniformes, precisos en un bajo tiempo de procedimiento.

Por tanto ,los recubrimientos por su capacidad de protección y perfeccionamiento pueden resultar de gran utilidad en diversas aplicaciones a nivel industrial. Para aplicaciones antibactericidas destacan aquellos recubrimientos que usan métodos químicos por vía húmeda como el dip coating/ sol-gel , layer-by-layer o las técnicas de electrospinning y electrospinning.

- Dip coating: El dip coating consiste en la inmersión de un sustrato en solución para aplicar capas muy delgadas de material. Se utiliza sobre todo en la deposición de tipo sol-gel y para depositar matrices de tipo poliméricas.

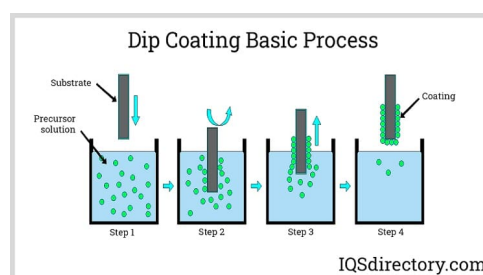


Figura 1: Esquema de la técnica Dip Coating

- Layer by Layer:** El layer by layer es un tipo particular de dip coating en el cual las muestras se sumergen en líquidos con moléculas de distinta polaridad. Gracias a esta técnica se crean multicapas de polielectrolitos que pueden ser cargadas con antibióticos, péptidos antibacterianos, nanopartículas bactericidas o además pueden ser capaces de disminuir o restringir la adhesión de bacterias a la superficie.

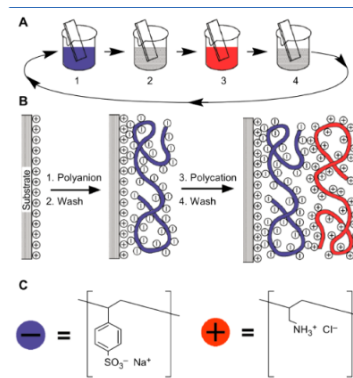


Figura 2: Esquema de la técnica Layer by Layer

- Electrospinning:** Es una tecnología en rápido desarrollo en las cuales un polímero es proyectado gracias a un potencial sobre una superficie formando fibras de distintos diámetros. Estas fibras pueden tener un gran número de aplicaciones entre ellas la capacidad antibacteriana.

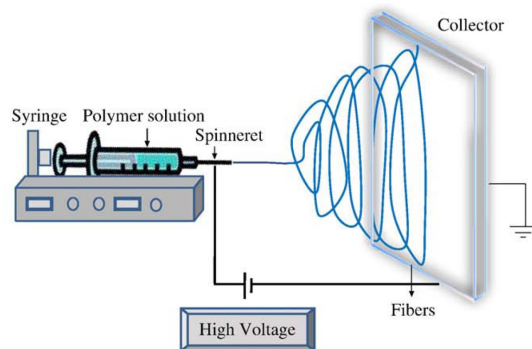


Figura 3: Esquema de la técnica de Electrospinning.

1.2 Historia Electrospinning

Se considera que el electrospinning nace gracias a los primeros descubrimientos del inglés William Gilbert sobre las fuerzas electrostáticas de un líquido. Gilbert fue médico de la reina Isabel I de Inglaterra y presidente del Royal College of Physicians. En el año 1600 descubrió que podía existir una influencia del ámbar eléctrico sobre una gota de agua. Registró un movimiento del líquido bajo la influencia de un campo hidroeléctrico. Para ello frotó el ámbar y lo electrificó debido a la separación de una carga inducida. Cuando colocó el ámbar cerca de la gota esta perdió su forma de semiesfera y se distorsionó en una forma cónica que posteriormente fue denominada el cono de Taylor.

Después de este gran descubrimiento otros investigadores como el inglés Hooke, el alemán Bose o el francés Nollet observaron otros fenómenos como los aerosoles provocados por gotas de fluido utilizando alto potencial eléctrico o el fenómeno electrodinámico de pulverización por fractura de una corriente de agua. No obstante, ninguno de estos descubrimientos dio como resultado el desarrollo de ninguna tecnología de electrohilado.

El científico John William Strutt, más conocido como Rayleigh, en 1882 realizó un trabajo de gran relevancia para el electrohilado ya que calculó la carga crítica durante la cual una gota de un determinado radio se volvía inestable. También llevó a cabo experimentos para observar la estabilidad de las gotas cargadas eléctricamente. Además observó el fenómeno por el cual una carga eléctrica aumenta la estabilidad durante un flujo ascendente y que cuando se supera un nivel crítico la carga pierde estabilidad. [1],[2]

La primera patente del primer dispositivo de electrospinning la obtuvo John Francis Cooley, inventor profesional y electricista originario de Penn Yan, Nueva York, en 1900. Su patente se tituló "Métodos y aparatos mejorados para separar eléctricamente el componente líquido volátil del componente de sustancias relativamente fijas de fluidos compuestos". Su dispositivo constaba de tres tipos de cabezales de hilado con carga indirecta: un cabezal convencional, un cabezal coaxial y un modelo asistido por aire. Analizó la precipitación producida por una solución polimérica al ser situada entre dos electrodos. Dos años más tarde, Cooley patentó otro dispositivo de electrospinning en el cual la novedad fue el uso de electrodos auxiliares que en el giro eléctrico lograban una mayor estabilidad. También propuso la recuperación del disolvente y el uso de un líquido dieléctrico.

Probablemente, la mayor contribución al desarrollo del proceso de electrospinning en el siglo XX fue introducida por Formhals con sus 22 patentes de electrospinning para uso textil y en ciencia polimérica. A lo largo de los años diversos investigadores fueron mejorando la técnica y obteniendo diversas patentes. En 1964 Sir Geoffrey Ingram Taylor realizó un estudio muy significativo de la evolución del proceso de electrospinning

en el cual modeló matemáticamente como se ve afectada la forma de una gota por un campo eléctrico. A partir de entonces a la gota formando un cono se le denominó cono de Taylor.

A pesar de que los primeros usos de la técnica se centraron en la industria textil de fibras en 1977 surge su primera aplicación en otro gran ámbito como es el sector biomédico. En primer lugar esta tecnología emerge en el campo de los apósitos para heridas y a continuación como recubrimiento protésico. Tras estos primeros estudios y avances se descubre su gran utilidad en otro tipo de campos biomédicos como la ingeniería de tejidos, drug delivery, biosensores o como recubrimientos anti bactericidas. [2],[3]

1.3 Necesidad del Proyecto

El 31 de diciembre de 2019 la Comisión Municipal de Salud y Sanidad de Wuhan (provincia de Hubei), China informó sobre un grupo de 27 casos de neumonía e insuficiencia respiratoria desconocida. Una semana más tarde las autoridades chinas identificaron la causa de este brote como un nuevo tipo de virus de la familia Coronaviridae. Posteriormente este virus fue denominado SARS-Cov-2 y se propagó primero dentro de China y luego en varios países de Asia. Además durante las primeras semanas causó grandes brotes en Irán e Italia. A pesar de algunos éxitos iniciales en la contención, el SARS-CoV-2 acabó imponiéndose tanto en Europa como en América del Norte durante los dos primeros meses de 2020. El 11 de marzo de 2020 la OMS declaró la pandemia mundial siendo a finales de marzo Europa el nuevo epicentro de esta. Unos meses más tarde, el 28 de junio de 2020 se confirmaron los 10 millones de contagios y medio millón de muertos a nivel mundial. En tan solo 2 meses el número de contagios confirmados ascendió al doble superando los 20 millones. La rápida propagación del virus se debe en gran parte a sus distintas vías de transmisión.[4]

El covid-19 o coronavirus es una enfermedad infecciosa causada por el SARS-Cov-2 y su transmisión se puede dar de diversas maneras: aerosoles (inhalación directa por tos, estornudos, habla), contacto entre superficie afectada y membranas (mucosas orales o nasales) y por la saliva entre personas.

Por tanto, desde la aparición de la pandemia en 2020 causada por este virus el interés mundial se ha focalizado en buscar soluciones para mejorar la situación ya sea para intentar reducir los contagios o para mejorar el pronóstico en caso de enfermedad.

A pesar de las distintas medidas propuestas por los países ya sean restricciones, vacunas o material sanitario el virus ha continuado propagándose. El 2020 acabó con más de 84 millones de contagiados, pero el nuevo año no frenó la pandemia sino que en julio de 2021 se habían superado los 180 millones de contagios de los cuales se estiman 4 millones de fallecidos. [5]

A día de hoy se han contabilizado más de 500 millones de contagios y 6 millones de muertes por la enfermedad. Entre los países más afectados destacan Estados Unidos, India o Brasil. Además España representa alrededor de un 2,31 % de los casos siendo una cifra de gran relevancia a nivel mundial. [6]

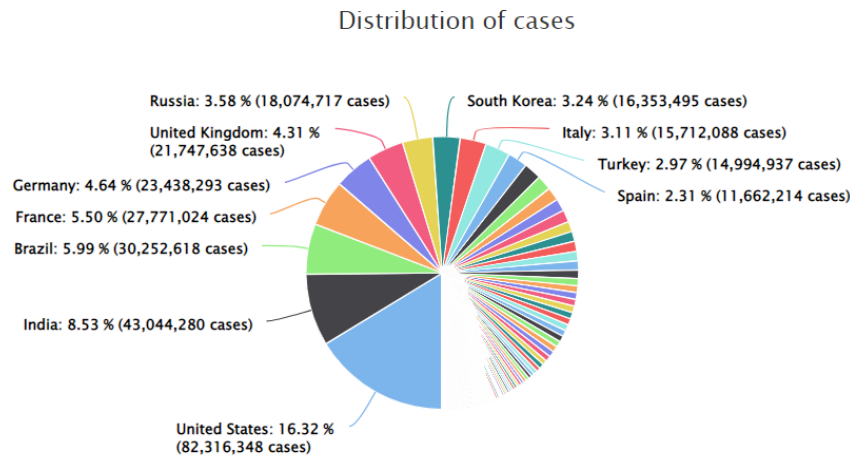


Figura 4: Gráfico de la distribución de casos de COVID en el mundo[6]

Como se ha mencionado con anterioridad a lo largo de los dos últimos años se ha intentado frenar la pandemia de distintas maneras. Una de las vías de transmisión del virus es el contacto entre superficie afectada y membranas. A lo largo de la pandemia se ha visto como permanece el virus de manera estable en diferentes superficies de distintos materiales contribuyendo así a la infección y transmisión del virus. Este problema se puede solucionar a través de la limpieza y desinfección pero en diversas situaciones este proceso puede suponer un gran costo a nivel tanto económico como de tiempo además de tener impacto ambiental. Además un mal uso de productos de desinfección puede generar intoxicaciones. A lo largo de los primeros meses de la pandemia el servicio médico de información toxicológica alertó del gran número de llamadas por problemas con los desinfectantes y lejías en los hogares.

En conclusión otra manera interesante de reducir la probabilidad de contagio de enfermedades causadas por microorganismos como virus y bacterias es la creación de un recubrimiento con capacidad antibactericida. Este tipo de recubrimiento puede ser de gran relevancia para el COVID-19 pero también para otro tipo de virus o bacterias que puedan aparecer a futuro. Uno de los sectores que puede tener un gran beneficio de este producto es el sector de la automoción y el transporte en general. En 2021 este sector en especial el transporte público ha sufrido las consecuencias de la pandemia debido a la dificultad y costo que suponen las medidas de limpieza y desinfección. Por ejemplo el transporte escolar andaluz reclamó hasta 1,2 millones de euros para hacer frente a las nuevas labores de mantenimiento en cuanto a limpieza y desinfección.

2. OBJETIVOS

- Desarrollo de técnicas de Electrospinning y Electrospaying capaces de albergar agentes fotocatalíticos.
- Optimización de los parámetros de deposición en ambas técnicas de Electrospinning y Electrospaying.
- Validación de ensayos fotocatalíticos de los recubrimientos optimizados.
- Aplicación de técnicas de caracterización de morfología superficial (microscopía confocal y microscopía SEM), grado de mojabilidad y pruebas tribológicas (resistencia desgaste y fricción).

3. ESTADO DEL ARTE

3.1 Electrospinning

El electrospinning es considerado una potente técnica para transformar soluciones o fundidos de polímeros en fibras continuas con diámetros que van desde los nanómetros hasta los sub micrómetros. Es una tecnología extremadamente versátil y escalable capaz de producir fibras de distintas formas a partir de más de doscientos polímeros sintéticos y naturales.

Consta de tres componentes principales que son una fuente de alimentación de alto voltaje, una jeringa con una aguja conectada a una bomba y un colector conectado a tierra.[7]

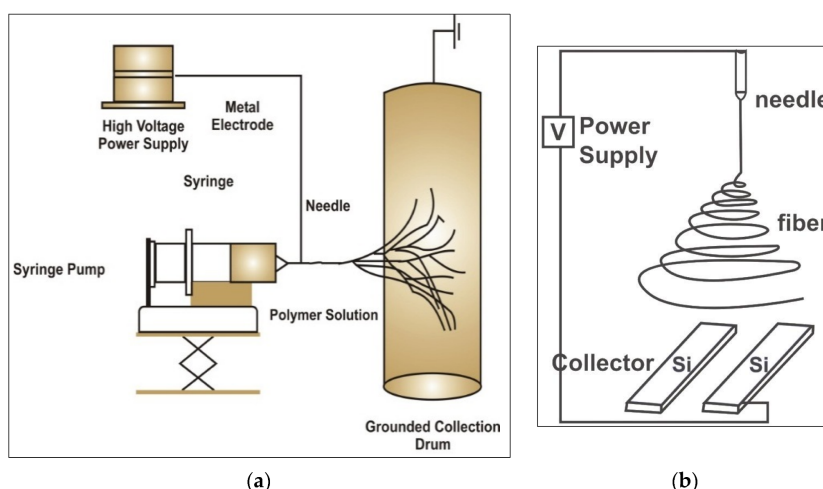


Figura 5: Esquema de los componentes en un dispositivo de Electrospinning

3.1.1 Proceso de electrospinning

Se aplica tensión elevada en forma de corriente continua habitualmente desde los 5kv hasta los 25kv sobre la aguja capilar. Este voltaje crea un fuerte campo eléctrico que va a interactuar con las cargas de la disolución y las fuerzas de atracción entre la disolución y el colector.

Debido a esta interacción entre las fuerzas de repulsión electrostáticas y la fuerza del campo eléctrico la superficie semiesférica de la gota se deforma en una forma cónica formando el cono de Taylor. Un aumento del campo eléctrico conlleva en que la fuerza electrostática contrarresta la tensión superficial de tal manera que se produce la expulsión del polímero en forma de "jet" (chorro) desde la punta del cono de Taylor. [7]-[9]

A medida que el chorro es conducido al colector se produce una inestabilidad es decir un movimiento de latido o de flexión. Por tanto se produce una elongación (la fibra tarda más tiempo en llegar al colector) favoreciendo así una rápida evaporación del disolvente y una correcta deposición de la fibra en el colector. [8],[9]

Existen distintos parámetros claves que afectan en el proceso ya sean parámetros en la solución o parámetros de procesamiento.

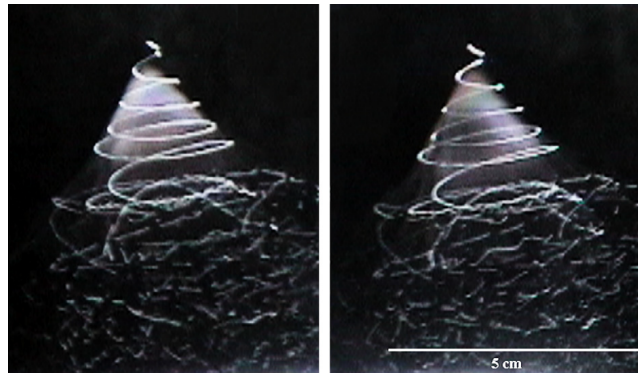


Figura 6: Cono de Taylor formado en el proceso de Electrospinning

3.1.2 Parámetros de la solución , proceso y ambientales.

Existen distintos parámetros claves que afectan en el proceso ya sean parámetros en la solución o parámetros de procesamiento.

Los Parámetros más destacados de la solución son :

- Concentración y viscosidad: Para que tenga lugar la formación de fibras mediante electrospinning es necesaria una concentración mínima por encima de un umbral. Si la concentración de la solución polimérica no supera este umbral el fenómeno que se produce es la formación de perlas o nanofibras perladas es decir las cadenas del polímero se fragmentan antes de llegar al colector por el campo eléctrico y la tensión superficial. Por otra parte, en el caso contrario en el cual la concentración es muy elevada la formación de fibras es defectuosa por la incapacidad de mantener el flujo de la solución en la punta de la aguja. Es necesario buscar la concentración más óptima que permita formar fibras uniformes. Se puede relacionar la concentración con la viscosidad. Una mayor concentración supone una viscosidad mayor ,es decir, un entrecruzamiento mayor entre las cadenas poliméricas que supone una resistencia al alargamiento y un tamaño de fibra superior. En la técnica de electrospinning la viscosidad juega un papel relevante en la determinación del rango de concentraciones a partir del cual se pueden obtener fibras continuas. Por una parte en soluciones de baja viscosidad la tensión superficial va ser el factor determinante para la formación de perlas pero en soluciones de alta viscosidad su morfología se ve afectada por la concentración de la solución.[9],[10]

- Peso molecular: El peso molecular se define como la suma de las masas atómicas de los elementos que forman una molécula y más en concreto en el caso de los polímeros es una medida de la longitud de cadena de polímero. Se puede relacionar con la viscosidad ya que un peso molecular más alto da como resultado soluciones viscosas. Pero también influye en otras propiedades como la tensión superficial, conductividad y rigidez dieléctrica. Por ello afecta en la morfología de la fibra. Normalmente se requiere un polímero de alto peso molecular que proporciona la viscosidad necesaria para que no se produzcan perlas y se de un buen conformado de las fibras.
- Tensión Superficial: Como se ha mencionado anteriormente durante el proceso la tensión superficial juega un papel fundamental. La tensión superficial de un líquido es la cantidad de energía necesaria para aumentar la superficie del líquido por unidad de área. Cuando existe una baja concentración lo que ocurre es que una alta proporción de moléculas de solvente se ensamblan formando una forma esférica, es decir perlas. Por ello para obtener una fibra uniforme se deben usar solventes de baja tensión superficial. Sin embargo, no necesariamente una tensión superficial más baja siempre es lo más adecuado ya que hay que tener en cuenta el resto de parámetros. [10]-[12]
- Conductividad: La conductividad no solo afecta a la formación del cono de Taylor sino que también va permitir controlar el diámetro de las fibras. La formación del cono de Taylor se rige por las fuerza electrostática de las cargas superficiales por tanto un polímero que presenta cierta conductividad presenta suficientes cargas libres en la superficie para la formación del cono. Además un aumento en la conductividad provoca una disminución en el diámetro de la fibra. Sin embargo se debe tener en cuenta que una conductividad muy alta da lugar a un diámetro mayor pero también puede llegar a dar una inestabilidad en el cono. La conductividad de una solución de polímero viene determinada por el tipo de polímero, el disolvente utilizado y la disponibilidad de sales ionizables. [10],[11]
- Disolvente: El disolvente cumple dos funciones importantes que son en primer lugar disolver las moléculas del polímero y a continuación llevar las moléculas del polímero hasta el colector. El disolvente debe ser soluble y con punto de ebullición moderado. El punto de ebullición se encuentra relacionado con la volatilidad. Si el disolvente es volátil la evaporación entre la punta aguja y el colector ocurre de manera fácil. Sin embargo hay que tener en cuenta que si la volatilidad es muy alta los puntos de ebullición son muy bajos y se producirá un secado en la punta de la aguja sin llegar al colector. [12]

No obstante, no solo los parámetros relacionados con la solución son relevantes sino que ciertos parámetros del proceso son de gran influencia.

- Voltaje: Para conseguir electrospinning y la formación del cono de Taylor es necesario aplicar un voltaje pero solo después de alcanzar un umbral se va producir la formación de fibras . Además diversas investigaciones han demostrado que un aumento del voltaje significa un menor diámetro de las fibras, eso sí, siempre y cuando no se supere un valor crítico. Hay que tener en cuenta que el voltaje si que influye en el diámetro de la fibra pero el nivel de importancia va variar en función de otros parámetros como la concentración o la distancia entre la punta y el colector.
- El caudal o tasa de flujo : Este parámetro del proceso puede afectar a características como el diámetro, la porosidad y la geometría. Es necesario un caudal constante y estable para minimizar la formación de perlas por ello se suele requerir un flujo bajo para dar tiempo a la evaporación. al igual que ocurre con otros parámetros es necesario un caudal mínimo. Además el flujo influye en el diámetro de tal manera que a mayor flujo mayor diámetro.
- Distancia entre la punta de la aguja y el colector: puede influir en el diámetro y la morfología de las fibras. Por una parte si no existe una distancia mínima no se puede dar el secado o evaporación antes de la llegada al colector. En cambio si la distancia es demasiado lejana se pueden producir gotas o la fibra se puede quebrar debido a su propio peso . En cuanto a la morfología este parámetro no es tan significativo pero sí que se producen fibras más planas a distancias más cercanas y más redondas conforme se aumenta la distancia . [10]-[12],[13]

Por último debemos tener en cuenta los parámetros ambientales como temperatura y humedad.

- Temperatura: Un aumento de la temperatura se relaciona con un diámetro de fibras disminuido debido a que este aumento supone una disminución de la viscosidad.
- Humedad: Provoca cambios en el diámetro de las nanofibras al controlar el proceso de solidificación. Sin embargo, este fenómeno depende de la naturaleza química del polímero. Al aumentar la humedad pueden aparecer poros en la superficie. A muy baja humedad un solvente volátil puede secarse rápidamente ya que la evaporación tiene lugar de manera más rápida. [14],[15]

PARÁMETROS DE LA SOLUCIÓN	EFFECTOS EN LAS FIBRAS
↑ Concentración y Viscosidad	Aumenta diámetro de la fibra
↑ Peso Molecular	Reduce número de perlas
↑ Tension Superficial	Inestabilidad del jet o chorro
↑ Conductividad	Disminuye diámetro fibra
Disolvente	Soluble y punto ebullición moderado

PARÁMETROS DEL PROCESO	EFFECTOS EN LAS FIBRAS
↑ Voltaje	Disminuye diámetro de la fibra
Caudal/flujo	↑ Generación de perlas ↓ Disminuye el diámetro
Distancia aguja-colector	Distancia mínima para fibras uniformes (ni grande ni pequeña)

PARÁMETROS AMBIENTALES	EFFECTOS EN LAS FIBRAS
↑ Temperatura	Disminución del diámetro de la fibra
↑ Humedad	Formación de poros

Figura 7: Tabla resumen de los parámetros más relevantes en electrospinning/ electrospraying

3.1.3 Tipos de Electrospinning

Actualmente la configuración estándar del electrospinning es el electrohilado básico basado en agujas tanto horizontal como vertical explicado anteriormente.

Sin embargo existen distintos tipos de configuraciones de electrohilado : electrospinning básico basado en agujas, electrospinning de aguja múltiple y electrospinning sin aguja .

Dentro del electrohilado básico basado en agujas podemos encontrar 2 grupos : electrospinning multi-axial y el electrospinning bi componente.

El electrospinning multi-axial permite el control de la composición y morfología de las nanofibras para formar fibras de núcleo-envoltura utilizando hileras de dos o tres capilares coaxiales. Dentro de este grupo nos encontramos el electrospinning coaxial y el electrospinning triaxial :

- Coaxial: Esta configuración se compone de una aguja externa y una interna de tal manera que se generan fibras a partir de dos polímeros. Uno de ellos forma el núcleo y el otro la carcasa. Gracias a las dos agujas se alimentan dos fluidos el externo y el interno que están inter separados y son coaxiales a la hilera
- Triaxial: Esta configuración como su nombre indica se suministran tres soluciones de polímeros que forman un cono de Taylor compuesto a través de una hilera. Destaca el control de la hidrofobicidad y la resistencia mecánica en este tipo de nanofibras.

Por otra parte el electrospinning bicomponente es aquel en el cual las dos jeringas cada una con una solución de polímero se encuentran una al lado de la otra. El caudal de las dos soluciones es controlado por una bomba de jeringa común. La ventaja lograda con esta configuración es que una única fibra puede expresar las características de los dos componentes.

El electrospinning de múltiples agujas su objetivo es aumentar la productividad gracias a que la solución de polímero se encuentra en múltiples agujas conectadas a un suministro de voltaje. Gracias a esta configuración se pueden bombear diferentes soluciones de forma independiente. A pesar de que parece la configuración más prometedora cuenta con ciertas limitaciones y problemas. Para controlar una gran masa de solución es necesario un voltaje muy alto pero también se puede dar lugar a un campo eléctrico inestable y a una variación en la morfología de la fibra. Además la repulsión de chorros adyacentes en las agujas múltiples es un problema a tener en cuenta. Debido a los esfuerzos industriales de aumentar la productividad se han diseñado 4 distintas configuraciones dentro de el electrospinning de múltiples agujas : electrohilado por gas, electrohilado por campo magnético, electrohilado conjugado y electrohilado centrífugo.

- Electrohilado por gas: En esta técnica se aumenta la eficiencia del proceso contribuyendo a la formación del cono de Taylor con un flujo de aire que se combina con la fuerza del campo eléctrico para la formación de fibras.
- Electrohilado por campo magnético: Al igual que en la configuración anterior se busca aumentar la eficiencia y mejorar la morfología y la formación de fibras. En este caso se hace a través de un campo magnético con una combinación de bobinas.
- Electrohilado conjugado: En este tipo de configuración se utilizan dos o tres fuentes de alimentación de alta tensión, dos o tres bombas y un tambor colector. De esta manera se quiere lograr conseguir un tambor giratorio controlado por un motor paso a paso.
- Electrohilado Centrifugo : En este caso se emplea una combinación de fuerza centrífuga y fuerza electrostática. Gracias a la fuerza centrífuga que gira a miles de revoluciones por minuto el voltaje necesario es más bajo ya que se combina con la rotación mecánica.

Por último se puede hablar del electrospinning sin aguja el cual pretende superar las limitaciones que a veces suponen el uso de agujas y capilares. En esta técnica cuando tienes una solución de polímero eléctricamente conductor las ondas se organizan y forman chorros siempre y cuando la intensidad del campo eléctrico sea superior a un valor crítico. [16],[17],[18]

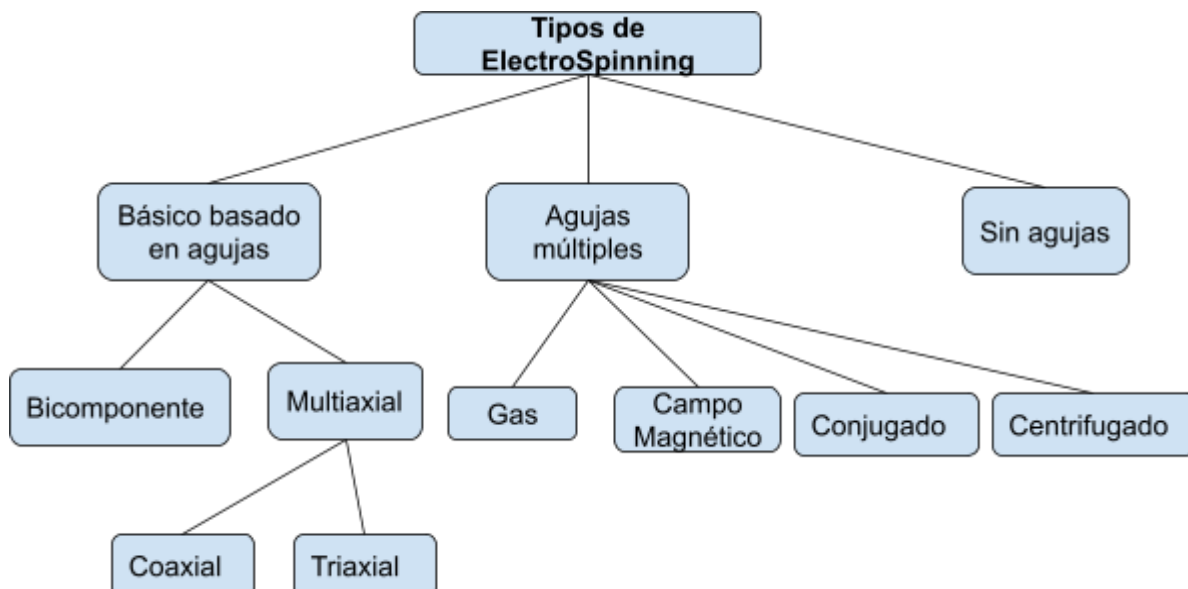


Figura 8: Esquema de los tipos de Electrospinning

3.2 Electrospaying

El electrospaying es una técnica similar al electrospinning de baja energía, bajo coste y que da lugar a la fabricación de nano-micro partículas. Es un método de atomización de líquidos también conocido como atomización electrohidrodinámica. Al igual que en el electrospinning consta de 3 elementos principales que son la fuente de alto voltaje, la aguja conectada a la bomba y el colector conectado a tierra. Además también el proceso se ve influido por distintos parámetros como el voltaje, la concentración o la viscosidad. [7]

Para que se produzca este efecto es necesario una concentración baja de , es decir, una baja viscosidad de tal manera que se produce un efecto distinto al de formación de fibras en electrospinning. En este caso ya no se forma el cono de Taylor sino que el chorro se estabiliza formando gotas finas. Estas gotas altamente cargadas se auto dispersan en el espacio

Al aplicar una carga eléctrica a la solución de polímero se deforma la interfaz de la gota produciendo las gotas de tamaño micro o nanométrico. Esto ocurre debido a que al aplicar el campo eléctrico a una gota de líquido se genera una fuerza electrostática es decir una fuerza de coulomb que va a competir con las fuerzas de cohesión en la gota. Las moléculas en estado líquido experimentan fuertes fuerzas de atracción intermolecular que si tienen lugar entre moléculas iguales son denominadas fuerzas cohesivas. En la superficie esta atracción es muy fuerte ya que da lugar a la tensión superficial. Si la fuerza de coulomb supera a la fuerza de cohesión va dar lugar a la formación de las micro-nano gotas por la liberación de la tensión superficial. Existe un límite de Rayleigh que es el punto de descomposición de la gota de solución en gotas de tamaño micro o nano) y tiene lugar cuando la tensión superficial es vencida por la fuerza electrostática aplicada.[12]-[23]

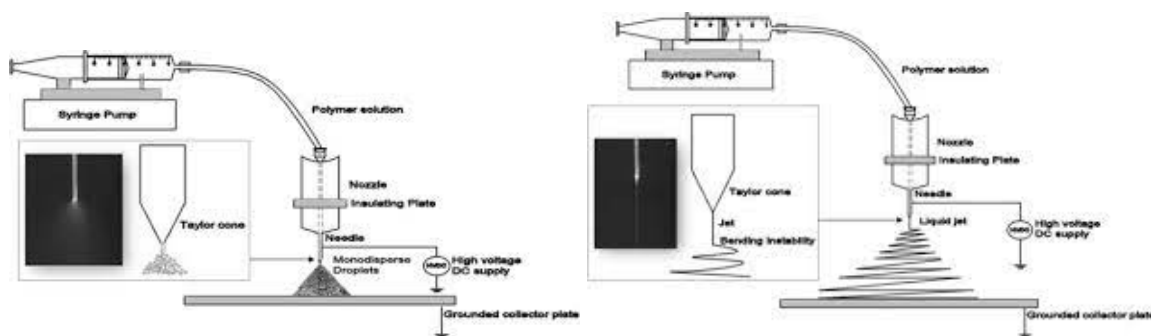


Figura 9: Esquema comparativo de Electrospaying vs Electrospinning

3.3 Aplicaciones

La tecnología de electrohilado (electrospinning) se utiliza para la fabricación de nanofibras que presentan una alta área superficial, una alta porosidad y un diámetro pequeño. Gracias además a estas propiedades se logra una alta absorción/ absorbencia superficial, alta eficiencia de filtración y alta capacidad de separación y aislamiento. Además se puede obtener la morfología y resistencia mecánicas deseadas variando la solución y los parámetros del proceso. Por todo ello las nanofibras electrohiladas se utilizan en distintos campos de aplicación como filtración y separación, sensores, catálisis, campo biomédico y almacenamiento y generación de energía. [21]

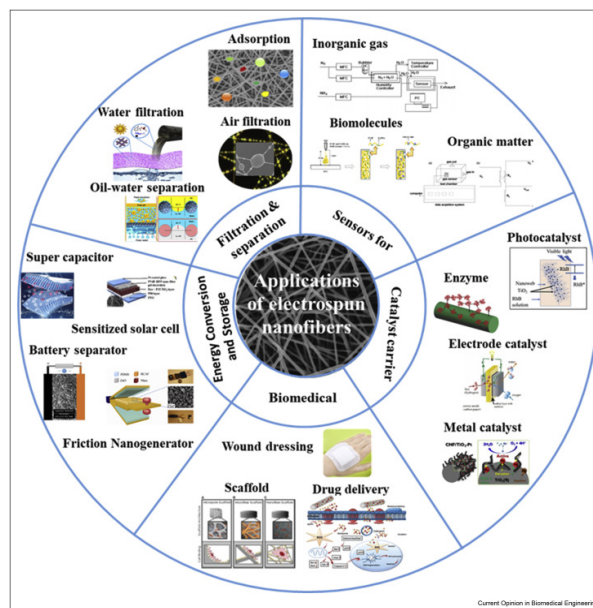


Figura 10: Esquema de las aplicaciones de Electrospinning/ Electrospinning.

Dentro de los diversos campos encontramos un gran sector aplicaciones en el campo biomédico.

- Ingeniería de tejidos/ andamios: Se han estudiado los andamios fibrosos biocompatibles debido a su gran capacidad de siembra invasión, proliferación celular de manera muy similar a la matriz extracelular. Sin embargo esta técnica presenta limitaciones. El poro generado dentro de las fibras es de pequeño tamaño de tal manera que se inhibe la infiltración celular dando lugar a tejidos casi bidimensionales que eventualmente no logran simular el ambiente fisiológico del tejido 3D. Este problema actualmente se está estudiando buscando fibras de diferentes tamaños con tamaños de poro controlados cambiando algunos parámetros como la solubilidad concentración voltaje o distancia entre aguja o colector. [19]-[22]

- Drug delivery : Gracias a este tipo de técnicas se puede proporcionar un recubrimiento adecuado para mejorar su capacidad de ser digerido o absorbido en el sitio objetivo. La ventaja que aporta el uso de nanofibras se basa en que gracias al aumento del área de superficie de transporte y del fármaco la tasa de disolución es mayor. Se proporciona una liberación controlada en el sitio objetivo adaptando la cinética de liberación durante un periodo de tiempo . De esta manera se presenta una gran eficacia terapéutica y toxicidad reducida pudiendo diseñar en función del polímero una disolución rápida/ lenta según las características deseadas en cada uso determinado.
- Apósitos heridas: La cicatrización de heridas es un proceso con diversos eventos como homeostasis, inflamación, proliferación y remodelación que influyen para la fabricación de los vendajes para heridas. Estos vendajes o apósitos deben tener ciertas características que garanticen la eficiencia de estos procesos. Por una parte deben proporcionar un sitio húmedo que mejore la cicatrización pero además debe tener la capacidad de hacer frente a bacterias especialmente aquellas resistentes a los antibióticos. Además una buena capacidad homeostática y de absorción de exceso de exudados van a condicionar la elección de sus métodos de fabricación. Gracias a las nanofibras electro hiladas se pueden garantizar estas propiedades y otras como facilitar la proliferación celular.[22],[23]
- Biosensores: Continuando con las aplicaciones biomédicas que ofrece las técnicas del electrohilado está su uso en los biosensores. Un biosensor convencional se forma por membranas que su función es reconocer las sustancias y por otra parte los transductores que son los encargados de convertir las señales. En todos los biosensores se busca mejorar el rendimiento , la sensibilidad, selectividad y reproducibilidad. Las nanofibras electro hiladas pueden lograr aumentar considerablemente la sensibilidad gracias a la relación superficie- volumen que permite más sitios de unión es decir más lugares para el reconocimiento de analitos. [20],[21]

- Recubrimientos bactericidas: La última aplicación biomédica comúnmente desarrollada son las fibras electro hiladas antibacterianas, para el desarrollo de estas nanofibras la estrategia es incorporar biocidas en las fibras. Para lograr esto existen varias maneras : mezclar el agente activo en la solución de polímero, confinar el agente activo en la fibra gracias al electrohilado coaxial, encapsular el agente activo en nanoestructuras antes de dispersarse , con post-tratamiento de la fibra para convertir el precursor en su forma activo o por último con la unión del agente activo a la superficie de la fibra. En primer lugar, el agente antibiótico se puede disolver en el mismo solvente y agregar lentamente a la solución de polímero. Se debe tener en cuenta que afecta a la morfología de las fibras debido a los cambios en la viscosidad, tensión superficial y conductividad. Esta técnica es sencilla pero también puede presentar limitaciones debido a la filtración del antibiótico en una solución acuosa. Se han empleado varias estrategias para superar esta limitación y lograr una capacidad antibacteriana más controlada. Una estrategia es el uso del electrohilado coaxial en el cual una solución exterior contiene el polímero y una solución interior el antibiótico de esta manera el polímero crea una cubierta que encapsula el componente antibiótico en las nanofibras. Otro enfoque o técnica distinta a las ya mencionadas es absorber o encapsular el fármaco en una nanoestructura antes de dispensar en la solución de polímero.

Además de los antibióticos ya mencionados se han desarrollado diversos biocidas de amplio espectro contra bacterias grampositivas y gram negativas pero con baja toxicidad para los humanos. Se emplean sobre todo a nivel industrial y doméstico.

Por último se ha estudiado la adición de nanopartículas de plata u óxidos metálicos como el zinc y el titanio. La plata se ha utilizado desde hace mucho tiempo como un agente antibacteriano eficaz. Se puede introducir en las nanofibras en diferentes etapas por ejemplo mezclandola con la solución polimero antes del electrohilado pero también a través de síntesis de AgNP de novo en la solución polimérica a partir de un precursor o a través de la síntesis in situ de AgNP en la nanofibra después del electrohilado.

Por otra parte los óxidos metálicos tanto el zinc como el titanio presentan actividad fotocatalítica es decir tienen una excelente propiedad antibacteriana durante o después de la iluminación ultravioleta. También se pueden añadir sus partículas de diversas maneras según las necesidades de cada aplicación.[19]-[22]-[24]

Además del sector biomédico que es un campo con un gran número de aplicaciones el electrospinning/electrospraying se emplea a nivel industrial en otro tipo de sectores.

- Filtración: Gracias a las características de las nanofibras como su alta capacidad de filtración, separación, absorción y aislamiento son una gran opción para aplicaciones de filtración de partículas de aire, agua o cualquier líquido. En el caso del agua contaminada debido a su relación única de superficie/ longitud y su porosidad son altamente eficientes en la filtración de iones pesados. Los iones metálicos pesados se mezclan fácilmente con el depósito de agua y pueden causar graves daños tanto como para la salud humana como para el medio ambiente. El cromo es uno de los iones más peligrosos y en el cual más se han centrado los investigadores para buscar soluciones para su eliminación. Gracias a las nanofibras electro hiladas de diferentes polímeros como los prístinos o el quitosano se han logrado muy buenos resultados. Además las nanofibras poliméricas han sido ampliamente empleadas en aplicaciones de filtración de aire. Debido al pequeño diámetro de las fibras se pueden adaptar a la escala de las partículas o gotas que debe capturar el filtro. Proporcionan soluciones para eliminación de partículas del rango de las sub micras y por la alta relación área superficial/volumen y la alta cohesión superficial se mejora su eficiencia. Consigue una eliminación 100% en partículas en el aire con diámetros entre $1\mu\text{m}$ y $5\mu\text{m}$ por atrapamiento físico y además por captura electrocinética. Una manera de aumentar la eficiencia de filtración es cargar electrostáticamente las nanofibras de tal manera que se modifica su capacidad de atracción. [22],[23]
- Almacenamiento y generación de energía: Hoy en día los dispositivos de conversión y almacenamiento de energía son un gran campo de investigación debido al agotamiento de combustibles y al cambio climático. Los materiales de nanofibras se han estudiado como partes constituyentes de este tipo de dispositivos para mejorar su rendimiento, la durabilidad, la densidad de potencia y la eficiencia de conversión. Tienen alto potencial en aplicaciones de disipación electrostática, protección contra la corrosión , protección contra interferencias, dispositivos fotovoltaicos etc... Pero dentro de este campo las aplicaciones más destacadas son las baterías de iones de litio, los supercondensadores , las celdas de combustible y las celdas solares. Las baterías de litio a nivel industrial sus electrodos suelen estar basados en materiales en polvo lo cual genera problemas por expansión de volumen y bajo rendimiento. Sin embargo gracias a las nanofibras electro hiladas se obtiene una buena actividad electroquímica , alta resistencia mecánica y gran área de superficie específica. La gran área superficial de las nanofibras también ofrece ventajas en los supercondensadores que se utilizan en diversos campos por su alta densidad de potencia, ciclos de vida prolongados y rápida carga y descarga. [21]

3.4 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un fenómeno en el cual se genera un par electrón-hueco al exponer un material semiconductor a la luz. El término fotocatálisis se puede dividir en dos: fotón y catálisis: fenómeno de alteración de velocidad reacción. Se pueden clasificar dos tipos de reacciones fotocatalíticas en función del estado físico en el cual se encuentren los reactivos. Por una parte la fotocatálisis homogénea es aquella en la cual semiconductor y reactivo se encuentran en la misma fase y la heterogénea cuando se encuentran en distintas fases. Un semiconductor consta de una banda de valencia, una banda de conducción y una banda prohibida. Los semiconductores funcionan como fotocatalizadores es decir al ser expuesto a una longitud de onda deseada la energía de los fotones es absorbida por electrón de banda de valencia y se excita a la banda de conducción. Durante este proceso se crea un hueco h^+ en la banda de valencia y se forma un estado de fotoexcitación generando el par $e^- - h^+$. El electrón excitado va dar lugar a una reacción de reducción y el hueco de oxidación. El proceso por tanto se puede resumir en 3 pasos:

1. Absorción de luz y generación de huecos.
2. Separación de cargas excitadas en pares.
3. Reacciones redox de las cargas.

En la fotocatálisis se dan reacciones que requieren suministro de energía, es decir, $\Delta G > 0$ como por ejemplo hidrólisis del agua para generar hidrógeno y oxígeno. [25][26]

El TiO_2 es un óxido metálico muy abundante en la corteza terrestre. Presenta una alta estabilidad química, actividad fotocatalítica y no toxicidad lo cual lo hace relevante para aplicaciones en biosensores, bactericidas, liberación de fármacos...

Es un semiconductor de tipo n que cuenta con defectos superficiales debidos a electrones desapareados que son transferidos del orbital 2p del oxígeno a los 3d del Ti. Se encuentra en la naturaleza de 3 formas cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita. Para tamaños de partícula de entre 10-20 nanómetros la fase más estable es la anatasa la cual presenta su banda prohibida en 3,2v y es la más fotoactiva. La banda prohibida o band gap es la diferencia de energía que existe entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Para que se produzca la fotoexcitación se debe incidir con fotones en el rango de ultravioleta, es decir, con una longitud de onda menor a 390 nm. De esta manera se produce además la generación de pares de $e^- - h^+$. [27]

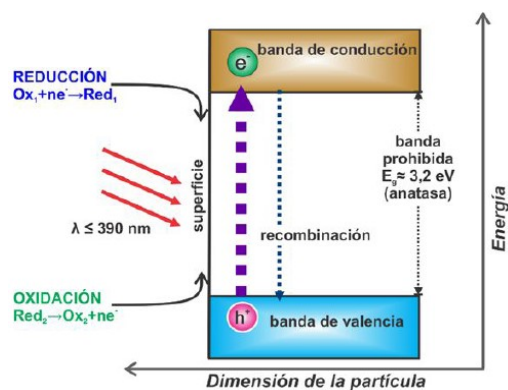


Figura 11: Esquema del proceso de fotocatalisis

Los huecos h^+ y los radicales hidroxilo OH se encargan de la oxidación de las moléculas de TiO_2 que se encuentran cerca de la superficie. Sin embargo los electrones de banda de conducción se encargan de la reducción, reaccionan con las moléculas de oxígeno del aire para producir los aniones O_2^- .

Se debe tener en cuenta que al general el par $e^- - h^+$, en el TiO_2 , la vida de este par es relativamente larga y gracias a ello pueden actuar como agente oxidante y producir el efecto fotocatalítico. Esto no ocurre en todos los materiales sino que sólo en algunos como el TiO_2 u otros óxidos de metales de transición. [28]

Sin embargo se debe tener en cuenta que a pesar de su alta actividad fotocatalítica no todos los pares de $e^- - h^+$ participan en la reacción redox de tal manera que se disminuye el rendimiento.

La fotocatalisis del TiO_2 es heterogénea lo cual la hace superior a muchos procesos oxidativos homogéneos ya que a diferencia de algunos de estos se puede realizar a temperatura y presión ambiente y pH neutro sin necesidad de ningún tipo de producto químico adicional. Tiene interés para actividades ambientales de descontaminación de aire o agua pero también por su actividad antibacteriana.

Las reacciones resultantes tras la fotocatalisis dan lugar a especies reactivas como peróxido de hidrógeno y radicales libres que son capaces de atacar a estructuras de microorganismos (membranas de bacterias) o las proteínas de los virus que se introducen en las células para reproducirse. [27],[28]

4. METODOLOGÍA

4.1 Materiales y Reactivos

Electrospinning

- **Ácido poliacrílico (PAA)** : Es un polímero sintético de alto peso molecular que consiste en macromoléculas de carbono cargadas. Es un polielectrolito aniónico hidrofílico y altamente soluble debido a las cargas aniónicas
- **β -ciclodextrina (β - CD) pureza 98%**: Es un agente reticulante y actúa como entrecruzador . Consta de anillos con varios grupos terminales OH que se unen químicamente a más de una cadena de PAA. [29]
- **Etanol**: Es un líquido incoloro inflamable a presión y temperatura ambiente. Se denomina también alcohol etílico y es un compuesto orgánico alifático con un grupo funcional hidroxilo. Su fórmula empírica es C₂H₆O y su peso molecular de 46,0684.
- **Agitador**: Es un instrumento utilizado en laboratorios de química que genera un campo magnético. Dentro de la disolución que se desea agitar se coloca un imán que gira a la velocidad deseada a la vez que agita la disolución.

Electrospraying

- **Óxido de Titanio (TiO₂)** : Es un óxido metálico abundante : dentro de la corteza terrestre el 0,44% es titanio y la producción de óxido anual a nivel mundial puede alcanzar los 4 millones de toneladas. Tiene gran actividad fotocatalítica, no es tóxico, resiste a la corrosión y es biocompatible .
- **Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)**: Es una sal de amonio cuaternario. Su fórmula química es (C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br) .Es un surfactante catiónico es decir presenta una parte soluble en agua otra soluble en grasas o aceite una cabeza hidrofílica con carga positiva (catión).
- **Óxido de polietileno (PEO)**: Es un poliéster sintético con peso molecular superior a 20000 g/mol. Es soluble en agua y otros solventes como etanol, acetona o hexano. Además es biocompatible y versátil razones por las cuales se utiliza habitualmente en el campo biomédico.

Ensayo Fotocatalítico

- **Azul de metileno:** Es un compuesto químico heterocíclico aromático. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Tiene una estructura de anillo policromático que le da su baja biodegradabilidad. Es un colorante como su nombre indica de color azul y el tinte mas utilizado para algodón y seda. Sin embargo también es un contaminante del agua y causa problemas de salud como problemas respiratorios, confusión mental y metahemoglobinemia.
- **Espectrómetro UV-VIS:** Instrumento utilizado para observar espectros que cuenta con un fotómetro para determinar la intensidad relativa de las radiaciones de dos espectros luminosos en cada punto. Puesto que es UV-VIS quiere decir que trabaja en las longitudes de onda ultravioletas y del visible.
- **Ocean View:** Es un software de espectroscopia empleado para el procesado y control de las mediciones del espectrómetro a tiempo real. Permite obtener datos de absorbancia, transmisión reflectancia y otras muchas funcionalidades.

4.2 Procesos de Fabricación

4.2.1 Electrospinning

Los parámetros tanto de la solución como del proceso juegan un papel fundamental en la formación y la morfología de las fibras.

En primer lugar para la solución se disuelven 0,8 gramos de PAA Y 0,128 gramos de β -ciclodextrina en 11,6 mL de etanol (8,2 gramos) y se agita magnéticamente durante 24h a temperatura ambiente.

Para la fabricación de los recubrimientos se utiliza una aguja de calibre 20 con un diámetro interior de 0.6mm que se coloca en la jeringuilla.

Se deben de tener en cuenta 3 parámetros fundamentales que son el caudal, la distancia punta-colector y el voltaje. La distancia punta-colector se fija a 20 cm y el caudal a 1,3mL/h. Se aplica un voltaje ascendente hasta lograr observar el fenómeno del cono de Taylor alrededor de los 13,5 Kv aproximadamente. En ese momento comienza el proceso de formación de nanofibras sobre el portaobjetos de vidrio. El proceso dura entre 10-15 minutos. Tras el electrohilado de las fibras se les realiza un tratamiento térmico . Se introducen las muestras en el horno a 180° durante 1h.

En la figura 11 se representa como es el montaje experimental empleado y cuál es el aspecto de las fibras. [8]

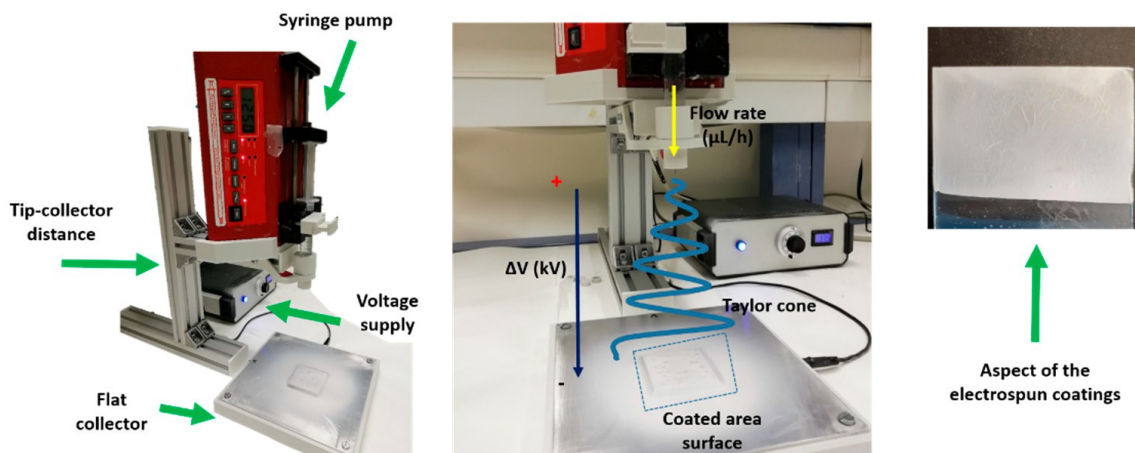


Figura 12: Esquema del montaje empleado y el aspecto de las fibras generadas .[8]

4.2.2 Electrospraying

Para realizar electrospinning se prepara una disolución con 20mL de agua pura y 0.02 gramos de TiO_2 . Se agita la disolución durante 2h y se le añade 0,5 gramos de CTAB (2,5% en peso). Nuevamente se agita durante 2h.

Por otra parte se realiza una disolución de PEO (8%) con 20mL de agua pura la cual se agita magnéticamente durante 24h. Se mezcla 1mL de esta solución con la ya obtenida de CTAB+ TiO_2 . La solución preparada presenta una baja viscosidad favoreciendo el proceso de electrospinning.

Una vez obtenida la solución es importante tener en cuenta los parámetros del proceso y los ambientales ya que van a determinar la formación de nanopartículas. Para el proceso de electrospinning se empleó un montaje casero formado por fuente , bomba y colector, sin embargo para el electrospinning se empleó el equipo profesional de Doxa Microfluidics.

Es un equipo de electrospinning y electrospinning para la producción de nanofibras y nanopartículas a mediana escala. Está fabricado en acero, acero inoxidable y vidrio laminado. Cuenta con dos modos de funcionamiento: el seguro y el normal . El primero de ellos garantiza el apagado del voltaje y de las partes móviles en caso de que las puertas se abran y el modo normal ofrece un servicio de alerta mediante una baliza roja parpadeante. El equipo cuenta con un colector de dimensiones de 400x500mm y 2 fuentes de alto voltaje (positiva y negativa) que alcanzan hasta los 30kv cada una. Todo el sistema se controla a través de un cuadro de mandos digital excepto el voltaje que cuenta con dos ruedas para un manejo más preciso. Se pueden utilizar jeringas de 1 mL a 60 mL y además el caudal se puede variar de 1 a 4-ml/h a 3000 ml/h. Por último cuenta con un sistema de visualización de conos formado por una cámara USB conectada a lentes y a un PC para la visualización de los fenómenos mediante un software. [30]

Se deben establecer las distintas condiciones a las cuales va trabajar el equipo para que tenga lugar la electropulverización. Para el voltaje debemos establecer dos tensiones la del inyector y la del colector. El inyector es la tensión positiva la cual se establece a 9,2Kv y la del colector es la negativa la cual se fija a 3Kv. El siguiente parámetro a tener en cuenta es el caudal el cual se establece a 2ml/h. Además este equipo tiene en cuenta las condiciones ambientales de temperatura y humedad. La temperatura establecida es de 22,4°C y la humedad relativa del 29,09%. Por último se debe establecer el tiempo en el cual se va estar formando el recubrimiento ya que dependiendo de este el espesor final será distinto. Para lograr un buen espesor suficiente para nuestra aplicación son necesarios alrededor de 10-15 minutos por muestra. Con este equipo se pueden obtener más de una muestra a la vez por tanto se debe ajustar el tiempo al número de muestras. Tras el electropulverizado a algunas de las muestras se les realizó un tratamiento térmico para estudiar sus diferencias.

Gracias al sistema de cámaras conectado al PC se puede ver en todo momento cómo tiene lugar el proceso , si el electro spraying se está desarrollando de manera correcta o si por el contrario es necesario variar algún parámetro.



Figura 13: Imágenes del equipo DOXA Microfluidics empleado. [3]

4.3 Técnicas de Caracterización

4.3.1 Morfología Superficial

Para el estudio de la morfología superficial de los recubrimientos en el presente trabajo se han empleado técnicas de microscopía confocal y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (SEM).

La microscopía confocal permite la obtención de imágenes eliminando la luz proveniente de planos fuera del foco. Para ello necesita de un filtro óptico espacial que evite que la luz de zonas por encima o por debajo del plano del foco sean detectadas. La herramienta que emplea es un diafragma o "pinhole". Además emplea una fuente de luz láser que al iluminar la muestra a diferentes alturas genera secciones ópticas. La radiación del área iluminada es recogida por un detector de tal manera que la imagen se genera punto a punto al sincronizar el barrido de la fuente del láser y del detector.

El microscopio confocal empleado en el análisis de las muestras es el modelo S-mart, SENSOFAR METROLOGY, Barcelona, España que aplica un algoritmo de desplazamiento de curso único con un objetivo de EPI 50X v35 para un área final de 340.03283.73 μm .

El microscopio electrónico de barrido SEM utiliza un haz de electrones para la formación de la imagen. Tiene una gran profundidad de campo que permite el enfoque de gran parte de la muestra. Alcanza altas resoluciones pudiendo examinar características espacialmente cercanas de la muestra con gran magnificación. El microscopio SEM empleado es el modelo (FE-SEM Hitachi S4800, Tokio, Japón) presente en la Asociación de la Industria Navarra (AIN).

4.3.2 Mojabilidad

La mojabilidad de las fibras se ha estudiado a través de la obtención de su ángulo de contacto. El ángulo de contacto es una medida sobre la capacidad de un líquido para mojar la superficie de un sólido. Se mide determinando el ángulo que forma la superficie del líquido al entrar en contacto con el sólido. Dependiendo del resultado obtenido se puede clasificar en super hidrofílico $<10^\circ$, hidrofílico $<90^\circ$, hidrofóbico $90-150^\circ$ y superhidrofóbico $150-180^\circ$.

Para el análisis y determinación del grado de mojabilidad se utilizó un medidor de ángulo de contacto (CAM 100 KSV Instruments, Burlington, VT, EE.UU.) El ángulo de contacto estático se obtuvo analizando las imágenes capturadas mediante el algoritmo del método de la tangente. El valor medio del ángulo de contacto entre las superficies de las muestras y un mínimo de tres gotas de agua desionizada se midió mediante el método de la gota sésil.

4.3.3 Tribología

Se ha estudiado el coeficiente de desgaste y de fricción de las muestras a través de pruebas tribológicas. Para ello se ha empleado un tribómetro de tipo ball on disc; de la empresa MicroTest serie MT.

Este equipo tribológico está formado por una bola y un disco; en el disco se coloca la muestra de la cual se quiere obtener información y la bola de un material de referencia que será el que estará en movimiento contra el material de ensayo. Para poder obtener las propiedades tribológicas del material es necesario simular la fuerza tangencial o de fricción que habrá entre los 2 materiales y para ello en estos ensayos se aplica una fuerza de carga sobre la bola que estará en contacto con el disco.

Al hacer girar el disco aparecerá una fuerza tangencial debida al rozamiento entre ambas superficies. De tal manera que se puede determinar el coeficiente de fricción como :

$$\text{Coeficiente de fricción: } \frac{F_n}{F_t}$$

Para la determinación del coeficiente de desgaste se ha empleado el mismo dispositivo y en primer lugar se calcula el volumen de desgaste con el estándar ASTM G99-17.

Debe medirse el ancho y la longitud del surco que se genera como consecuencia del movimiento entre los 2 cuerpos que forman parte del ensayo tribológico. Gracias a estas medidas se calcula el volumen perdido.

$$\text{Volumen Perdido: } \frac{\text{Volumen medido} * 2\pi * \text{Radio}}{\text{Longitud medida}}$$

Una vez obtenido el volumen perdido se puede calcular el coeficiente de desgaste

$$\text{Coeficiente de Desgaste : } \frac{\text{Volumen Perdido}}{2\pi * n^2 * \text{Carga} * \text{Radio}}$$

Para los ensayos se ha utilizado una bola de polipropileno de diámetro de 6mm cargas de 2 y 5N, velocidad de 60 rpm y 100 ciclos.



Figura 14 : Equipo de tribología MicroTest serie MT

4.3.4 Ensayo Fotocatalítico

Tras la realización de los distintos recubrimientos de las nanofibras se sumergen las muestras en una solución que consiste en 150ml de agua y 300 mL de azul de metileno. Tras unas horas se puede observar que las muestras adquieren un tono azulado lo cual demuestra la incorporación del azul de metileno a las fibras. A continuación se extrae la muestra de la solución para dejarla secar. La muestra resultante presenta un aspecto similar al representado en la siguiente figura.



Figura 15: Aspecto de la muestra con azul de metileno (MB)

Una vez realizado este procedimiento se puede comenzar con la monitorización de la actividad fotocatalítica de las muestras. Para ello se debe emplear un montaje de transmisión óptica. Este montaje consiste en 2 fuentes de luz : luz de radiación ultravioleta y luz visible halógena blanca, conectadas a una fibra bifurcada. A continuación, la luz pasa a través de la muestra por un punto de la zona coloreada de azul y mediante fibra óptica se conecta con un espectrómetro UV-Vis (Ocean Optics HR4000, Ocean Insight, FL, USA). El espectrómetro se conecta con el PC para que con el programa Ocean View se puedan obtener los datos espectrales necesarios. El esquema de este montaje se muestra en la Figura 16.

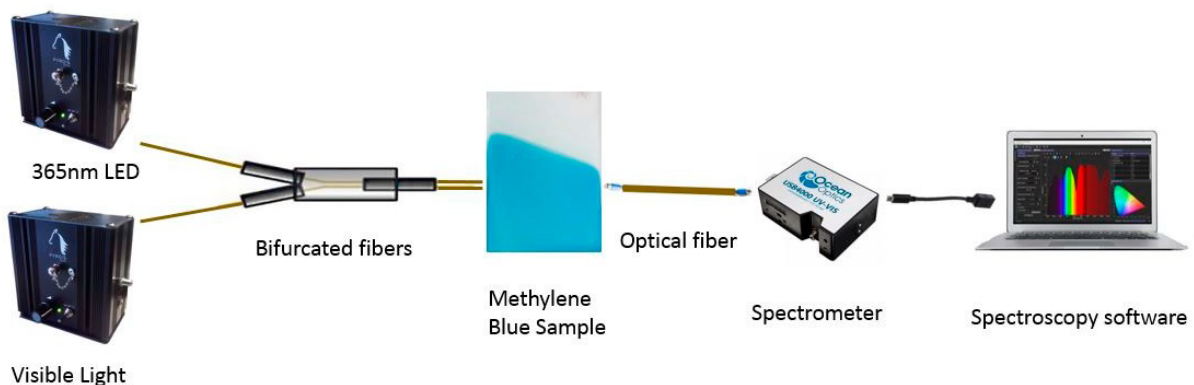


Figura 16: Esquema del montaje utilizado para la monitorización de la eficiencia fotocatalítica . [8]

5. RESULTADOS

En el presente trabajo se muestran los resultados analizados en 3 tipos de muestras diferentes:

Muestra 1 : Electrospinning (base)

PAA+ β - CD

Muestra 2: Electrospinning + electrospaying **sin** tratamiento térmico :

PAA+ β - CD+CTAB+TiO₂+PEO

Muestra 3 : Electrospinning + electrospaying **con** tratamiento térmico :

PAA+ β - CD+CTAB+TiO₂+PEO

5.1 Morfología de Superficie

5.1.1 Microscopía Confocal

La morfología de la superficie resultante de los 3 tipos recubrimientos de las muestras se estudió utilizando un microscopio confocal. En las imágenes obtenidas se pueden ver los diámetros de las fibras y las diferencias entre muestras de **tipo 1** con solo base de electrospinning o las que presentan electrospinning + electrospaying (**tipos 2 y 3**). En el caso de los **tipos 2 y 3** los resultados obtenidos no muestran diferencias apreciables. En la **muestra 1** se aprecia el entramado fibroso formado por el electrospinning de ácido poliacrílico y beta ciclodextrina

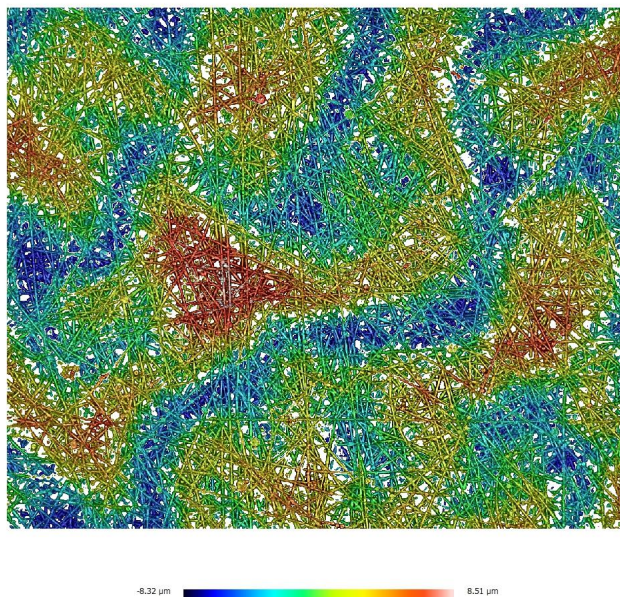


Figura 17 : Imagen 2D confocal fibras de muestra 1

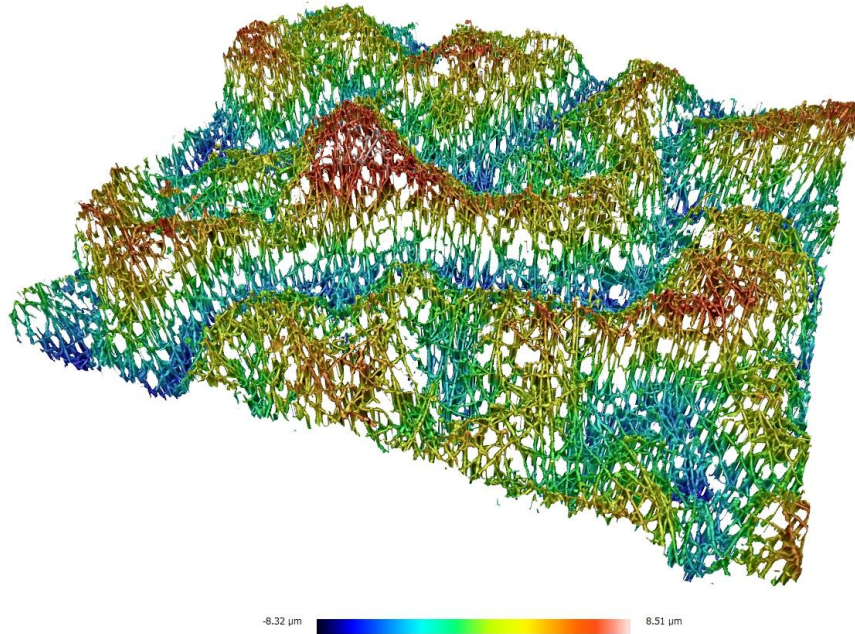


Figura 18 : Imagen 3D confocal fibras de PAA+β- CD

Por otra parte se estudió la morfología de las muestras de fibras + electrospaying de partículas de óxido de titanio (**muestras 2 y 3**). A partir de estas imágenes confocales, se puede observar cómo en ambos tipos de muestras se obtuvo una esfera fibrosa con una estructura porosa con precursores de óxido metálico distribuidos uniformemente en la superficie de las fibras. Se pueden observar las imágenes tanto en 2D como en 3D.

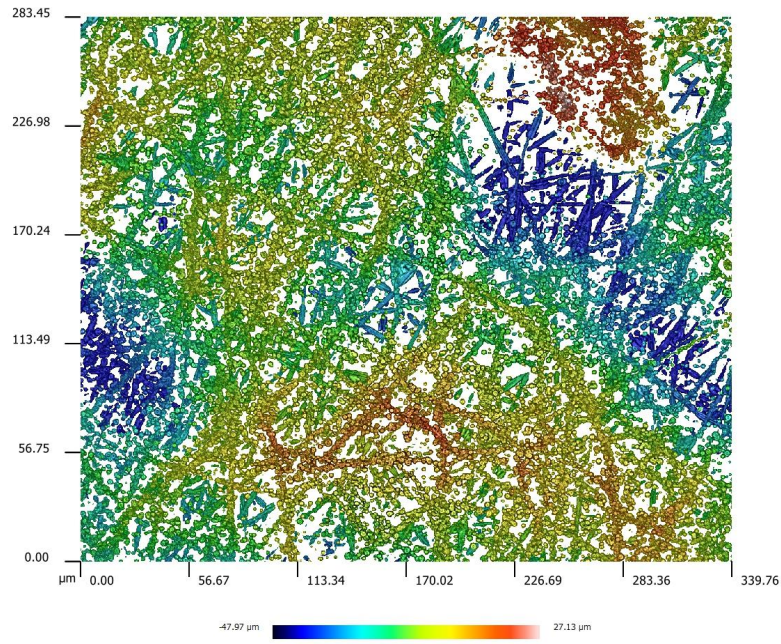


Figure 19: *Imagen 2D confocal muestras 2-3*

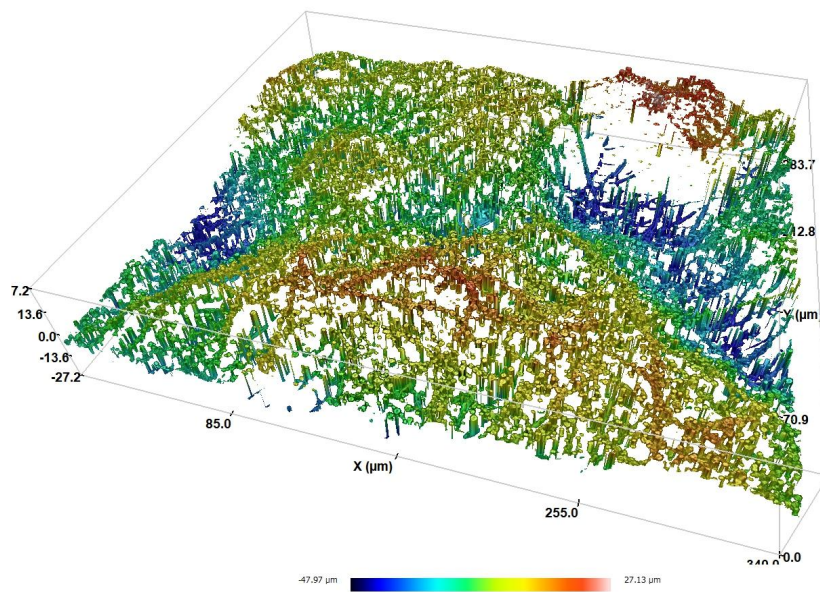


Figura 20 : *Imagen 3D confocal muestras 2-3*

5.1.2 Microscopía SEM

Además, se analizó la morfología de la superficie de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo. De nuevo se obtuvieron imágenes para los 3 tipos de muestras con tamaños de 50 y 10 μm .

En primer lugar en las muestras de **tipo 1** al igual que con la microscopia confocal se observa el entramado fibroso

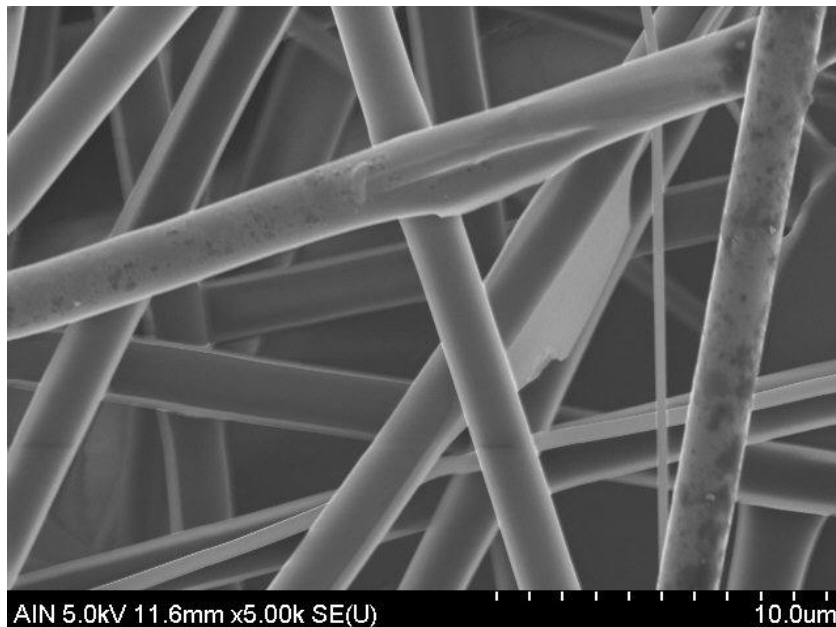
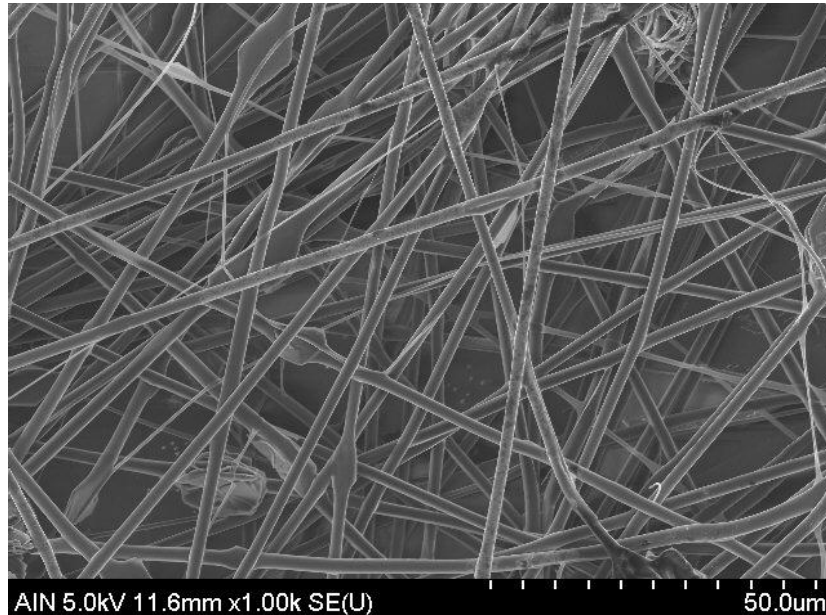


Figura 21: Imagen SEM de entramado fibroso de muestra tipo 1

Sin embargo ,en las muestras **tipo 2 y tipo 3** se observa el entramado fibroso formado por el ácido poliacrílico y la beta ciclodextrina pero también la distribución de nanopartículas de TiO_2 la cual se aprecia en mayor medida en la muestra sin tratamiento térmico (tipo 2).

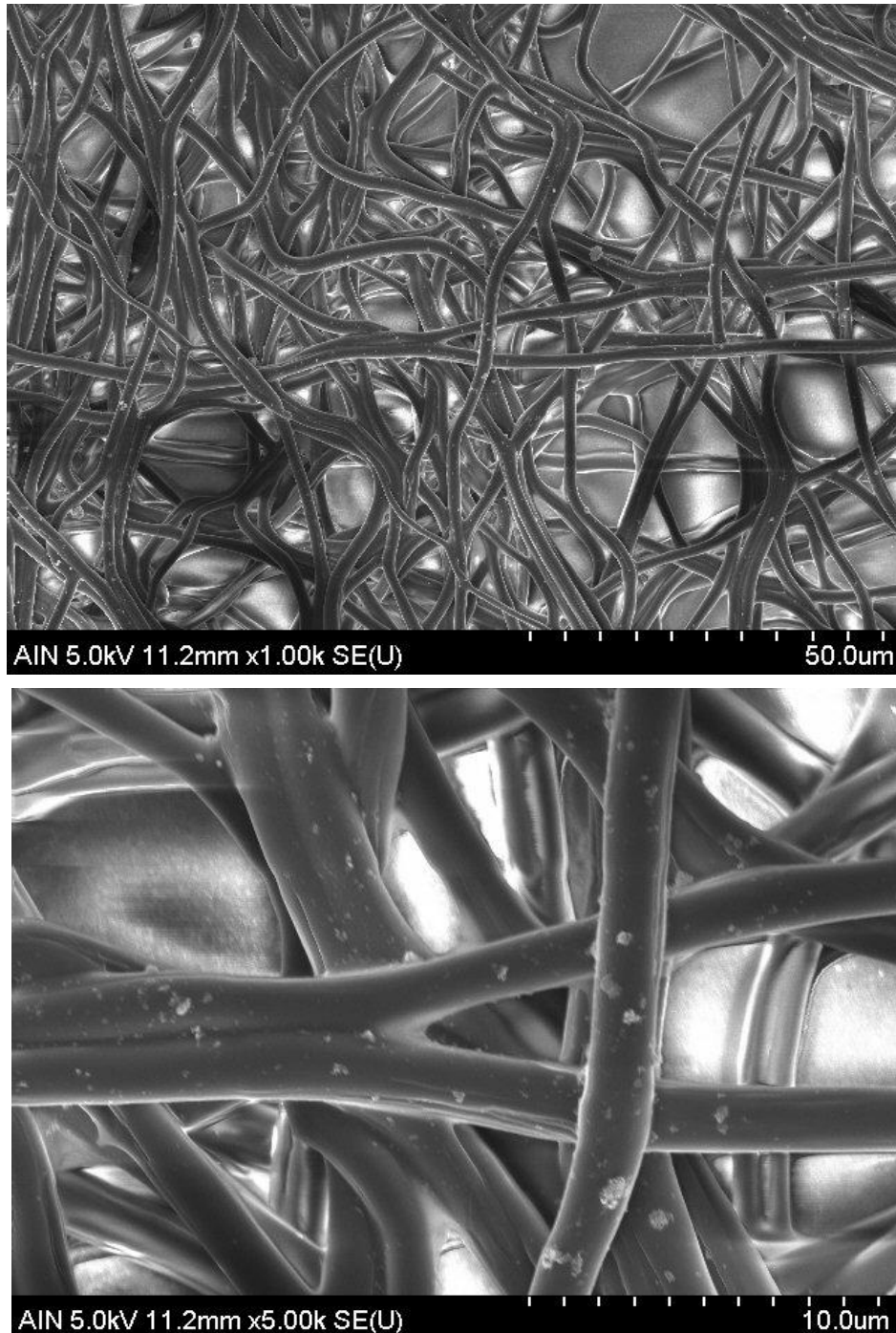


Figura 22:Imagen SEM de entramado fibroso y nanopartículas muestras tipo 2

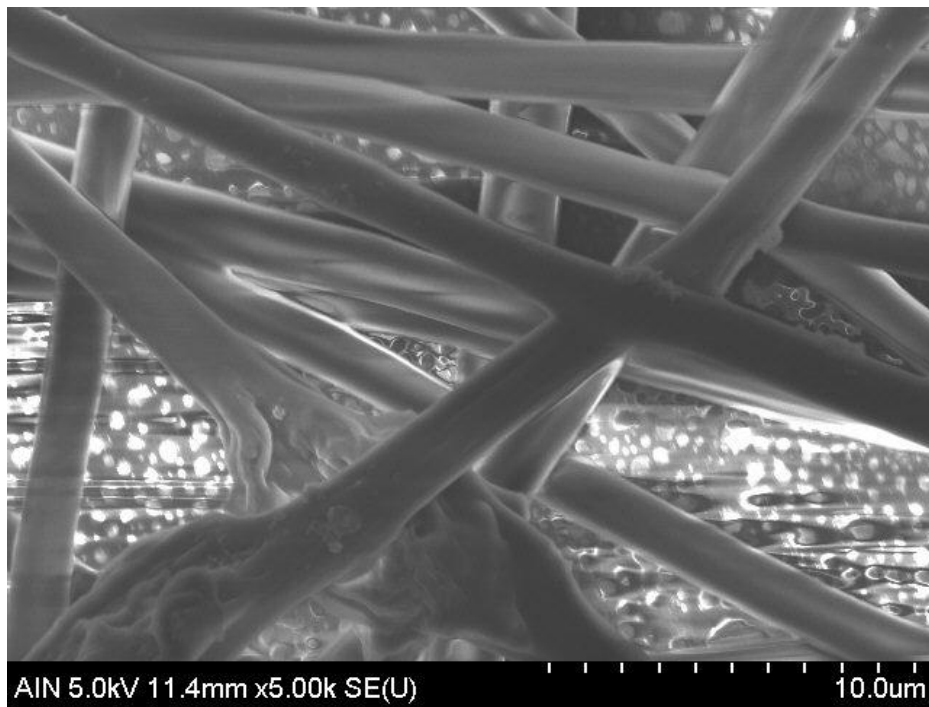
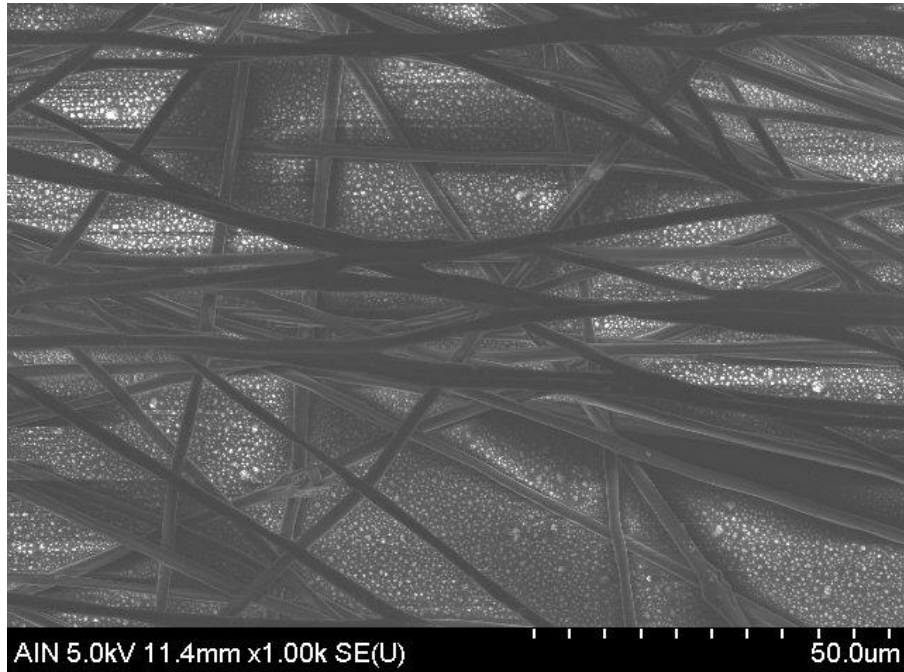


Figura 23: Imagen SEM de entramado fibroso y nanopartículas muestras tipo 3

5.2 Determinación del grado de mojabilidad

Para los 3 tipos de muestras se ha estudiado el ángulo de contacto en 3 zonas distintas asegurando así una mayor exactitud en la medida. Debemos recordar que dependiendo del resultado obtenido se puede clasificar en super hidrofílico $<10^\circ$, hidrofílico $<90^\circ$, hidrofóbico $90-150^\circ$ y superhidrofóbico $150-180^\circ$.

En el caso de la muestra **tipo 1** es una nanofibra de PAA el cual es un polímero hidrofílico. Por ello en las tres zonas la gota obtenida tras el estudio del ángulo de contacto es de $10,18^\circ$ aproximadamente (hidrofílico). *Figura 36*

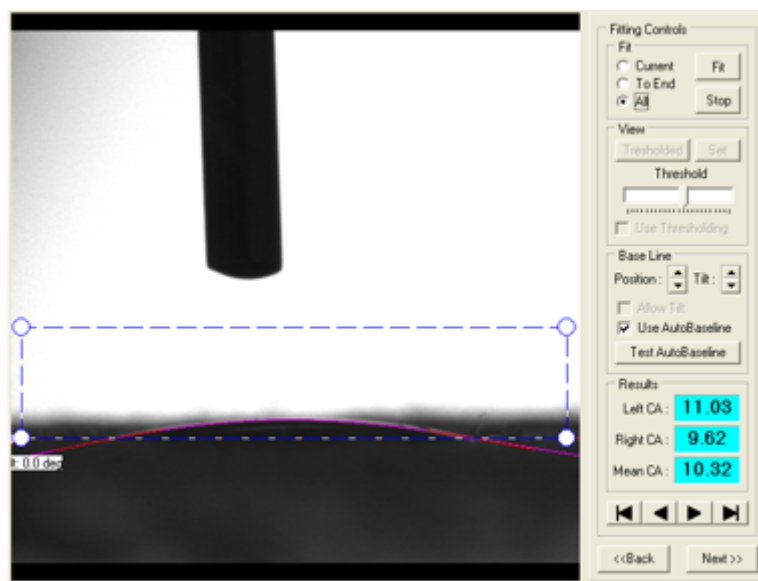


Figura 24 : Ángulo de contacto de muestra 1

En las muestras de **tipo 2** el comportamiento presentado por la gota es de total absorción al entrar en contacto con la superficie. La adición de TiO_2 aumenta el comportamiento hidrofílico dando lugar a una respuesta super hidrofílica. El ángulo de contacto obtenido en la muestra es de $7,5^\circ$ aproximadamente. Al analizar la *Figura 37* resulta imposible apreciar la gota debido a esta gran capacidad hidrofílica.

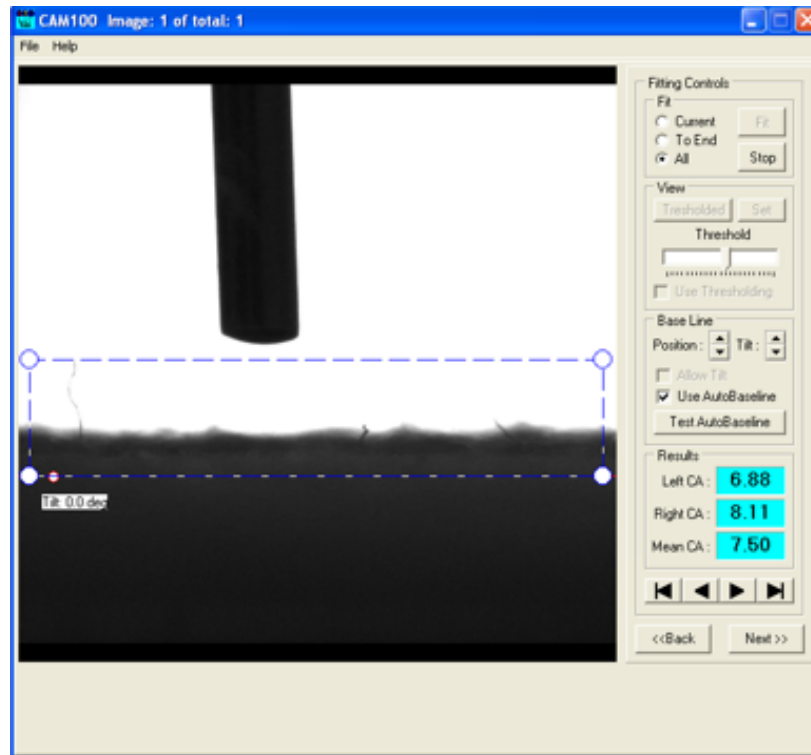


Figura 25 : Ángulo de contacto de muestra 2

Al aplicar un tratamiento térmico (**muestras tipo 3**) se logra una mayor aglomeración de las partículas del óxido metálico , de tal manera que en este caso a pesar de que el resultado obtenido continúa siendo hidrofílico el ángulo de contacto es mayor con respecto a las muestras sin tratamiento térmico (**tipo 2**) . El ángulo de contacto obtenido en las tres zonas de la muestra varía entre los 40-60°. *Figura 38.*

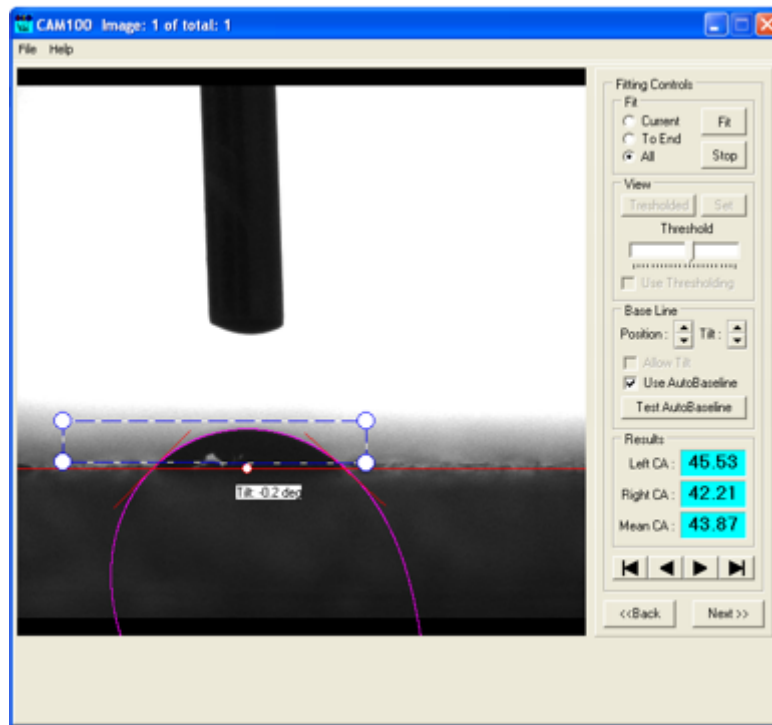


Figura 26 : Ángulo de contacto de una muestra de tipo 3

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Zona 1	10.32°	7.5°	41,37°
Zona 2	12.71°	7.5°	60,34°
Zona 3	7.5°	7.5°	43,87°
Media	10.18°	7.5°	48,53°

Figura 27: Tabla resumen de los ángulos de contacto de las 3 muestras

5.3 Tribología

Debido a la importancia de la resistencia al desgaste de las muestras para garantizar su funcionalidad se realizaron pruebas tribológicas a los recubrimientos . Como se ha mencionado anteriormente se ha empleado un tribómetro ball on disc que es un dispositivo empleado para medir la fricción y el desgaste entre dos superficies .

5.3.1 Coeficiente de fricción

En primer lugar, se ha estudiado el coeficiente de fricción. La fricción es la resistencia al movimiento que presenta una superficie al moverse contra otra y el coeficiente de fricción relaciona la fuerza de deslizamiento y la de retención que ejercen dos superficies en contacto.

Se ha comparado el coeficiente de fricción de las distintas muestras para ver si existen diferencias y cuál de ellas presenta un coeficiente más bajo y por tanto mejor .

Para ello con el tribómetro se registra en tiempo real la fuerza fricción bajo una carga determinada y condiciones de velocidad constantes (60 revoluciones por minuto).

Tras una primera etapa en la cual se da un proceso de consolidación de contacto deslizante el coeficiente llega a un punto en el cual se mantiene constante en el tiempo. Se ha representado el coeficiente de fricción a lo largo del tiempo como el cociente de la fuerza fricción dividido por la carga normal .

Realizando una comparación de las 3 gráficas del coeficiente fricción con carga de 2N se observa que en el caso de la **muestra 1** sin partículas de TiO_2 el coeficiente es de 0.557 *Figura 28*. Sin embargo las otras 2 muestras (**tipo 2 y tipo 3**) presentan un coeficiente de fricción menor de 0,4 aproximadamente *Figuras 29-30*. A pesar de que no existen apenas diferencias En el caso de la muestra sometida a un tratamiento térmico su coeficiente de fricción es ligeramente superior de 0,44 aproximadamente. *Figura 30*

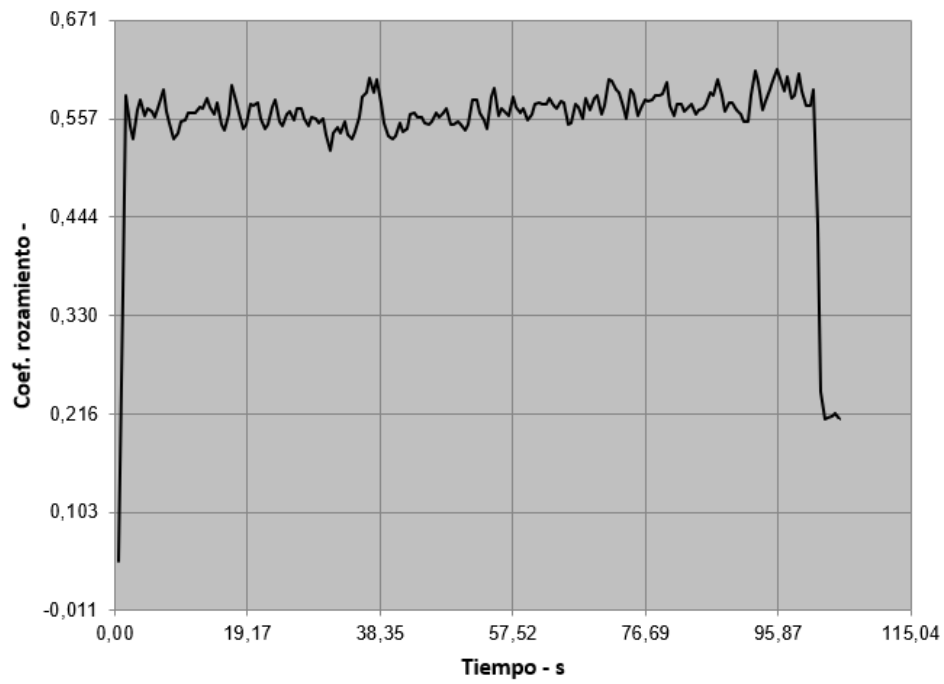


Figura 28 : Coeficiente de fricción muestra 1 y carga de 2N

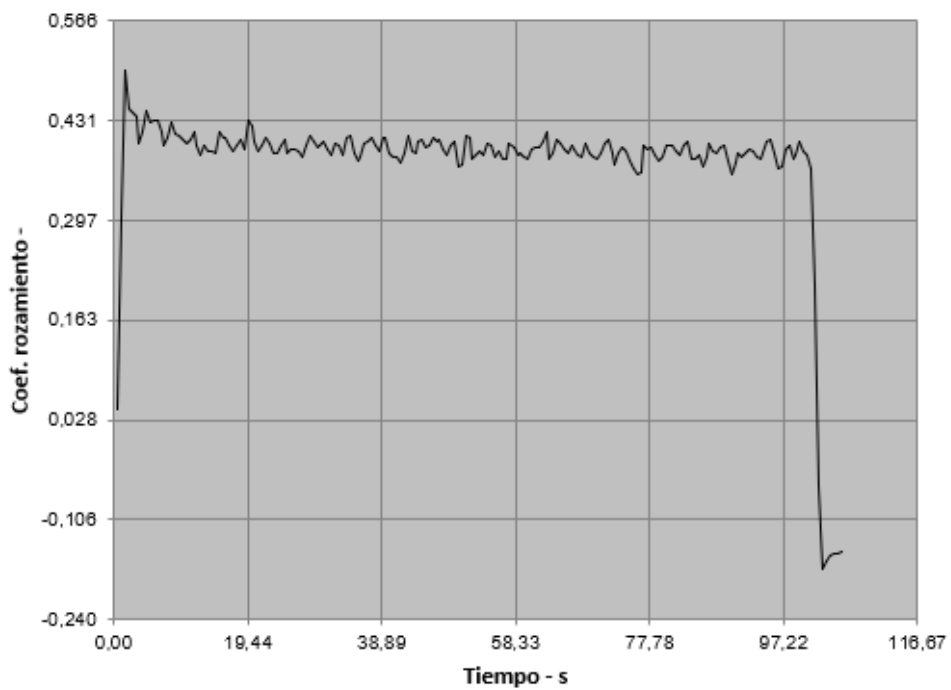


Figura 29 : Coeficiente de fricción de muestra 2 y carga de 2N

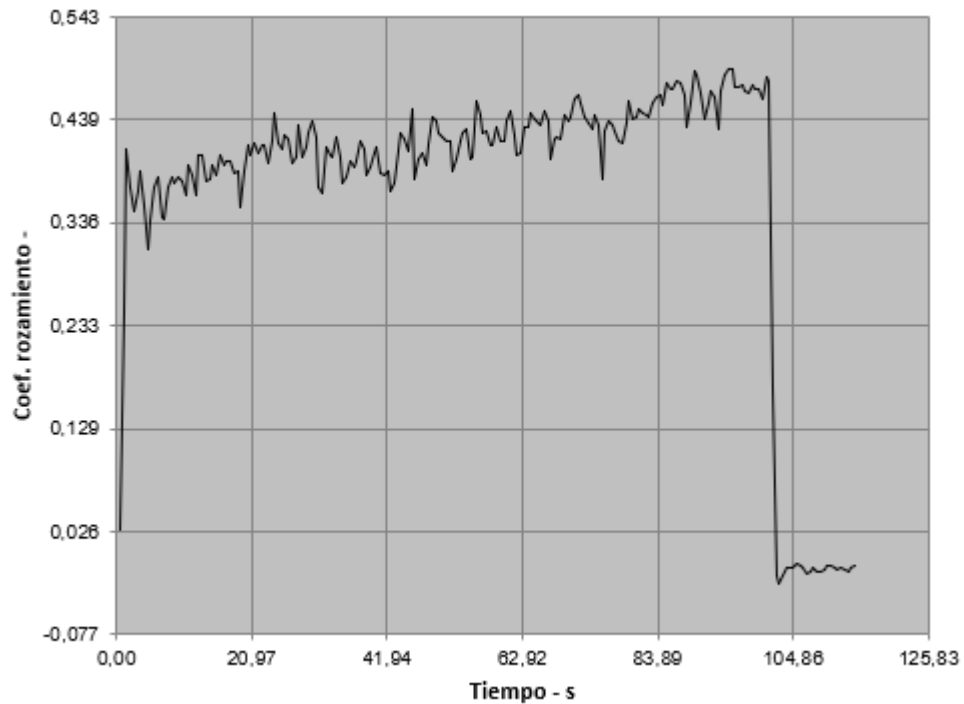


Figura 30 : Coeficiente de fricción de muestra 3 y carga de 2N

En el caso del ensayo con 5N los resultados obtenidos son distintos. El coeficiente de desgaste es más alto en el caso de la muestra con tratamiento térmico (**tipo 3**) con un rango de valores entre 0,46-0,58 *Figura 33*.

Sin embargo las variaciones presentadas entre las muestras tipo 1 y tipo 2 son muy escasas. En el caso de la base (tipo 1) su coeficiente de fricción es ligeramente superior con un valor de 0,348 aproximadamente. *Figuras 31-32*

Empleando una carga de 5N los resultados obtenidos son los siguientes :

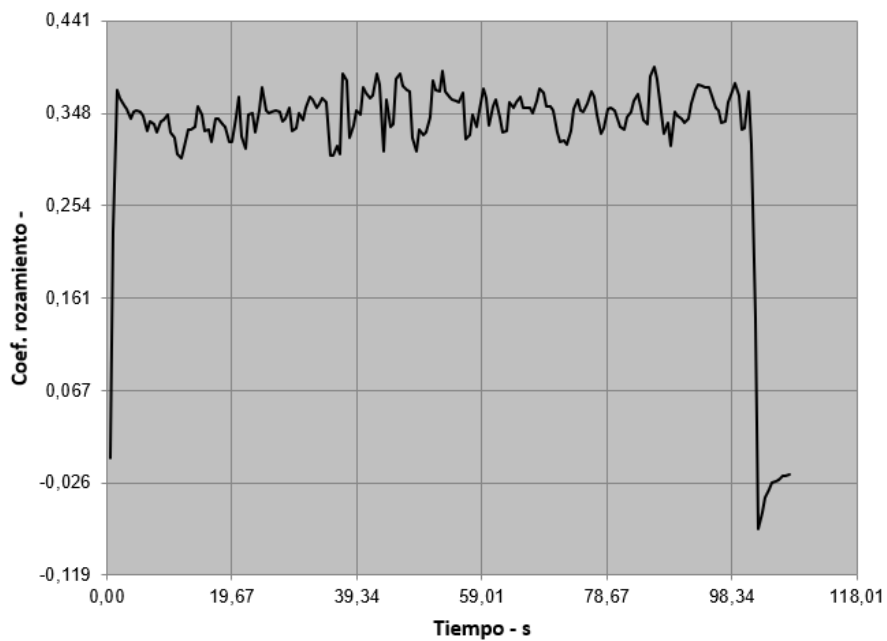


Figura 31 : Coeficiente de fricción de muestra 1 y carga de 5N

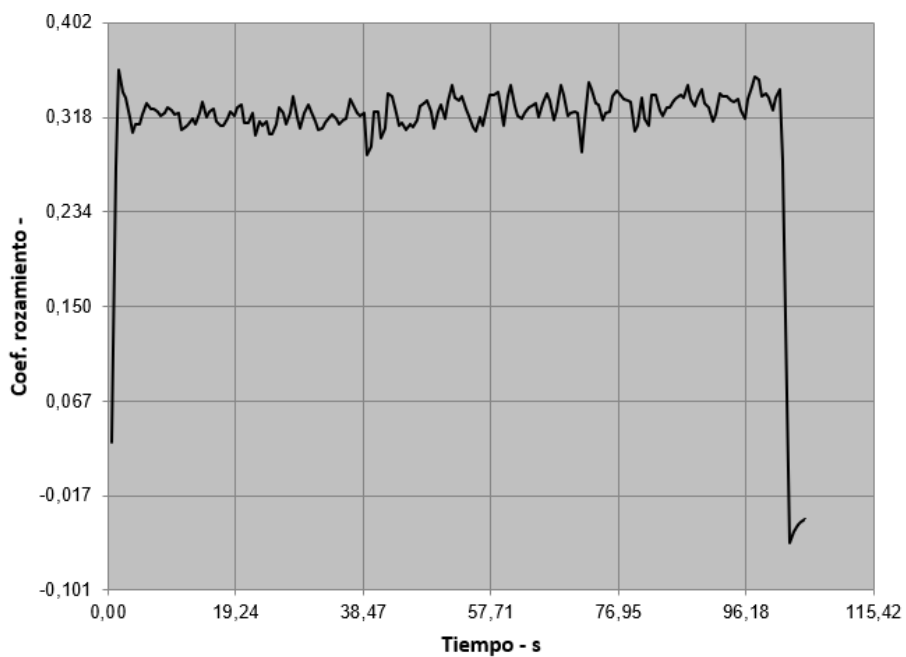


Figura 32 : Coeficiente de fricción de muestra 2 y carga de 5N

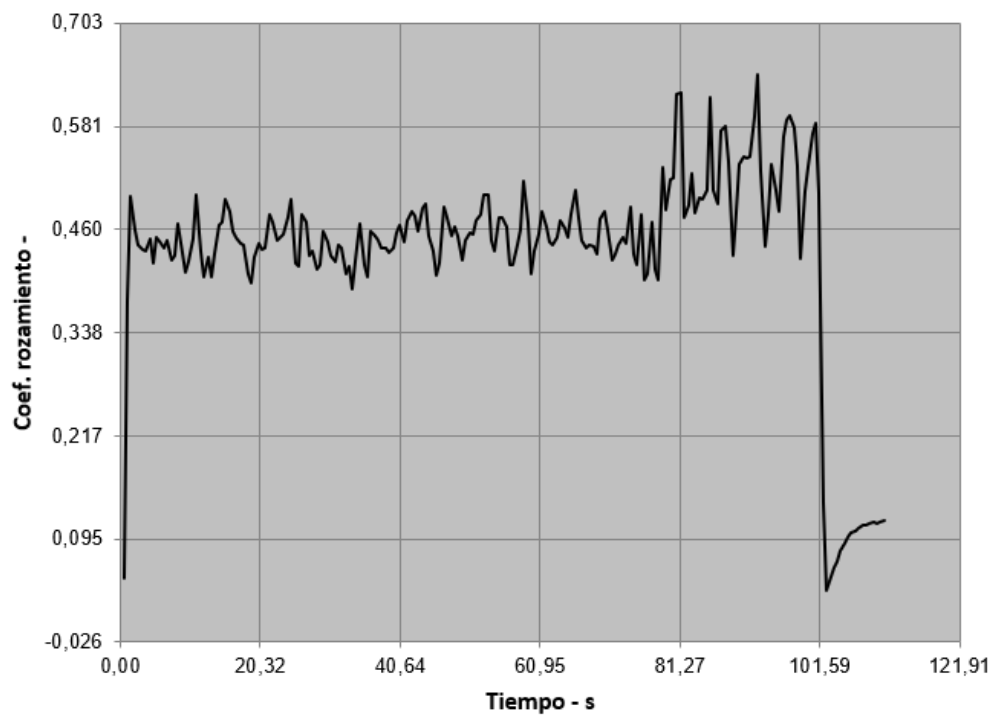


Figura 33 : Coeficiente de fricción de muestra 3 y carga de 5N

Coeficiente de Fricción	2N	5N
Muestra 1	0.557	0.348
Muestra 2	0.43	0.318
Muestra 3	0.44	0.5

Figura 34 : Tabla resumen de los coeficientes de fricción con distintas cargas y muestras

5.3.2 Coeficiente de desgaste

El desgaste es un daño superficial inducido mecánicamente. Su estudio es relevante ya que la aparición de desgaste en las nanofibras es un efecto indeseado y puede suponer un problema.

Para el cálculo de su coeficiente primero se debe calcular el volumen perdido que es el aspecto del surco producido entre las dos superficies al aplicar una carga.

Una vez obtenido este parámetro para el cálculo del coeficiente de desgaste también es necesario saber el número de ciclos, la carga y el radio. El número de ciclos en todos los ensayos ha sido de 100 y la carga y el radio de 2, 5 N y 4, 8 mm respectivamente

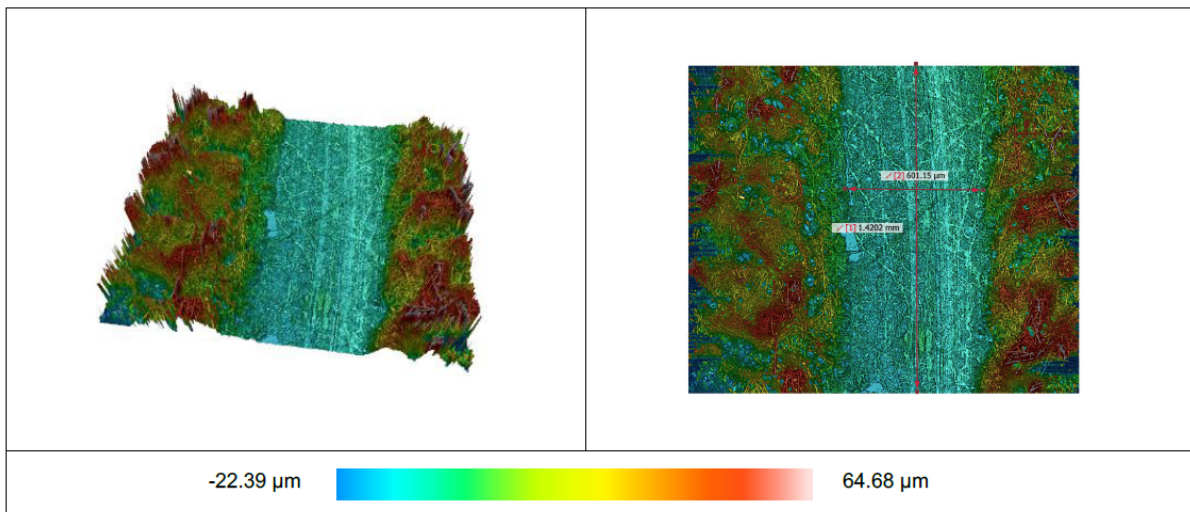


Figura 36 : Ejemplo surco y volumen perdido tras las pruebas tribológicas en una muestra tipo 2

Por tanto las fórmulas necesarias para la obtención del volumen perdido y del coeficiente de desgaste son las siguientes :

$$\text{Volumen perdido: } \frac{\text{volumen medido} * 2\pi * \text{radio}}{\text{longitud medida}}$$

$$\text{Coeficiente de desgaste : } \frac{\text{Volumen Perdido}}{2 * \pi * n^{\circ} \text{ciclos} * \text{Carga} * \text{Radio}}$$

Tras el análisis de 3 muestras distintas con 2 cargas diferentes (2N y 5N) los resultados obtenidos son los siguientes :

Referencia	Radio de ensayo (mm)	nºciclos	carga	Coefficiente de desgaste
Muestra 1_2N	4	100	2	2,18E-11
Muestra1_5N	8	100	5	1,20E-11
Muestra 2_2N	4	100	2	5,55E-11
Muestra 2_5N	8	100	5	2,32E-11
Muestra 3_2N	4	100	2	4,61E-11
Muestra 3_5N	8	100	5	1,69E-11

Figura 37 : Tabla de resultados del coeficiente de desgaste de 3 muestras

En todas las muestras y experimentos realizados se ha obtenido un coeficiente muy similar (del orden de $10e-11$) de tal manera que no se han encontrado evidencias de mejora en la base, o en las muestras con o sin tratamiento térmico.

5.4 Eficiencia Fotocatalítica

Por último, se ha realizado la monitorización de la actividad fotocatalítica de las distintas muestras en función de la decoloración del azul de metileno bajo luz de radiación UV y visible a temperatura ambiente.

En primer lugar se estudió la fotocatalisis en la muestra tipo 1 de electrospinning (PAA+ β -CD). El PAA (ácido poliacrílico) presenta propiedades fotocatalíticas por lo que logra tras 20h degradar el azul de metileno en un 40% como se muestra en los resultados de la *Figura 39*.

A continuación, se realizó la monitorización de la actividad fotocatalítica de las muestras tipo 2 y tipo 3 que cuentan con la misma base de electrospinning de PAA+ β -CD pero también con electrospaying de CTAB + TiO_2 + PEO. Estas nuevas nanopartículas aumentan la actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

Como se ha mencionado en el apartado 3.4 el mecanismo de fotocatalisis del TiO_2 genera pares de electrón-hueco en la superficie lo cual posibilita que se generen especies reactivas de oxígeno. Estas especies reactivas oxidan el colorante azul de metileno.

La β -CD actúa como una eficiente molécula huésped es decir incrementa el atrapamiento de las moléculas de colorante logrando una mejor interacción entre el óxido metálico, TiO_2 , y el azul de metileno.

Al igual que en la muestra 1 se estudió la eficiencia fotocatalítica y la degradación del azul de metileno durante 20 horas. Transcurrido ese tiempo visualmente se observó como gracias a la fotocatalisis del TiO_2 se produce la degradación del azul de metileno. En la *Figura 38* se muestra como en el punto en el cual se le ha aplicado la luz UV el color azulado se ha degradado dejando un punto blanco sobre la muestra.

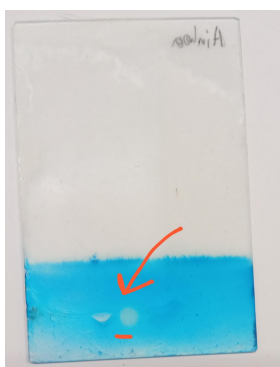


Figura 38: Aspecto de la muestra tras la degradación del azul de metileno

En la gráfica mostrada en la *Figura 40* se evalúa de una manera más exacta como ha tenido lugar esta degradación. Al comienzo, (a las cero horas) , tenemos los picos de absorción en las longitudes de onda entre 550-725 (longitud de onda del color azul) y con amplitud 1.

Tras una hora de irradiación comprobamos como esta amplitud baja en 0,2 aproximadamente. Podemos ver la evolución a distintas horas y como finalmente a las 10 horas el azul de metileno se ha degradado hasta en un 90% y a las 20 horas se ha logrado la degradación total.

Se puede concluir en que añadir la nanopartículas de óxido metálico aumenta en gran medida la eficiencia fotocatalítica ya que en el primer experimento con las muestras de tipo 1 a las 20h la concentración de azul de metileno es de un 60% mientras que en gracias al óxido de titanio en las muestras tipo 2 la degradación es del 100% .

Como último experimento se estudió las muestras de tipo 3 a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico. Al estudiar su eficiencia fotocatalítica se ve una gran mejora durante la primera hora ya que la degradación del azul de metileno es superior a los anteriores casos *Figura 41*. Sin embargo, tras el transcurso de las horas, la fotocatalisis empieza a ser más lenta e ineficiente. Finalmente , a las 10 horas los resultados son similares a los obtenidos en la muestra 2 sin tratamiento térmico.

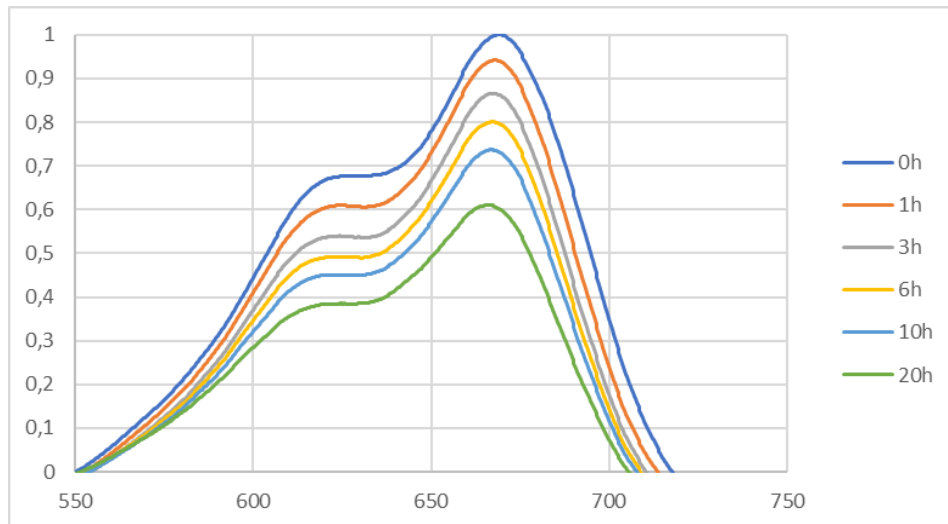


Figura 39 : Degradación del azul de metileno muestra 1

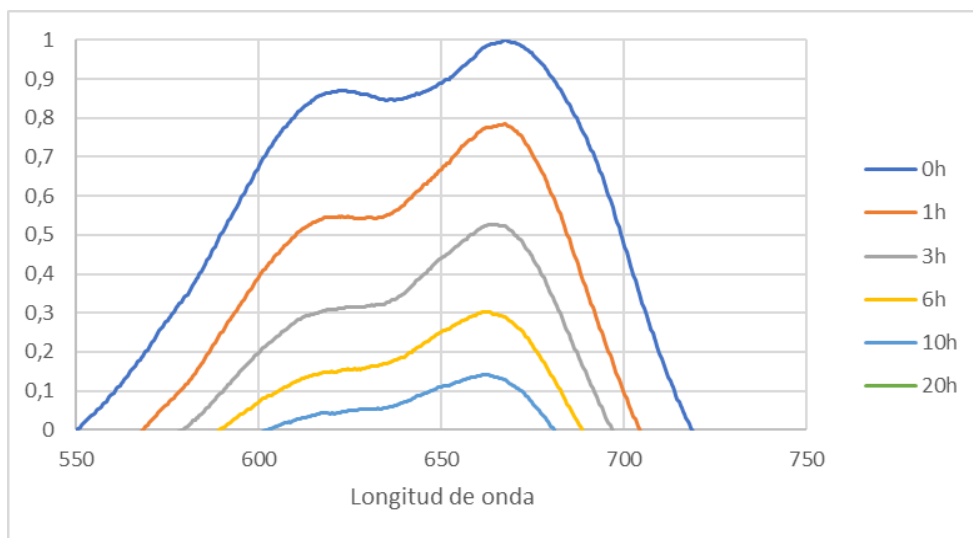


Figura 40 : Degradación del azul de metileno muestra 2

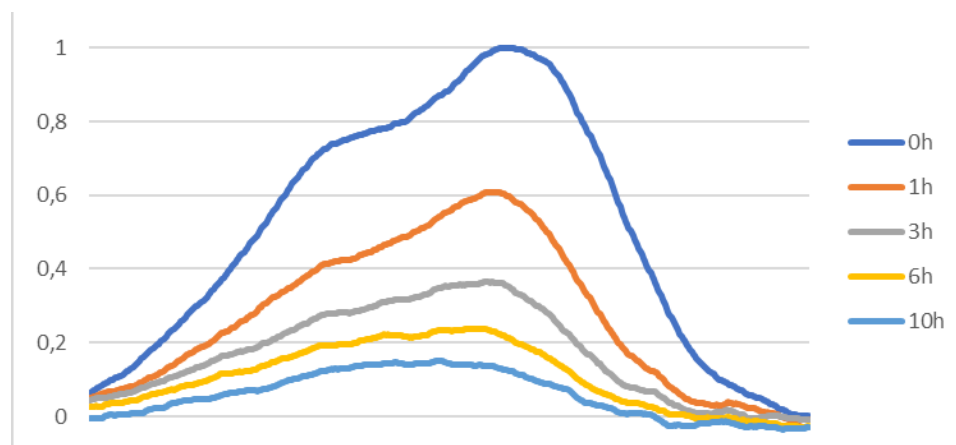


Figura 41 : Degradación del azul de metileno muestra 3

6. CONCLUSIONES

Mediante este trabajo se ha estudiado la optimización de la formación de nanofibras capaces de eliminar patógenos y bacterias gracias a su actividad fotocatalítica. Se han estudiado diferentes muestras con el fin de lograr los resultados más beneficiosos y eficientes variando distintas condiciones.

En primer lugar se han realizado muestras fibrosas de tipo 1 de PAA+ β -CD mediante electrospinning. Estas muestras presentan un carácter hidrofílico debido a la naturaleza del PAA (ácido poliacrílico) con ángulos de contacto de 10,32 ° aproximadamente. Sus coeficientes de fricción y de desgaste son similares a los obtenidos en otras muestras y por tanto no resultan un factor determinante para la elección de recubrimiento. Sin embargo, pese a que las fibras presentan actividad fotocatalítica los resultados obtenidos indican que tras 20h la degradación es de un 40%, valores muy inferiores a los presentados con el resto de muestras.

La adición de partículas de TiO₂+CTAB+PEO mediante electrospraying proporciona grandes ventajas optimizando el proceso. La mojabilidad de las fibras varía en función de la aplicación o no de un tratamiento térmico sobre los recubrimientos. Gracias a este tratamiento se consigue una mayor hidrofobicidad alcanzando ángulos de contacto de 60° aproximadamente (muestras tipo 3). En cuanto a los estudios tribológicos realizados sobre las muestras no confieren resultados muy diferenciados de tal manera que el uso o no de un tratamiento térmico no es un factor muy influyente. Sin embargo el desgaste y la fricción son ligeramente mejores a las muestras obtenidas sólo con fibras de electrospinning (tipo 1). En cuanto a la actividad fotocatalítica se ha demostrado una gran eficiencia y mejora por parte de las muestras con nanopartículas ya que se ha logrado la degradación total del azul de metileno en un tiempo de 20h. La ventaja de un tratamiento térmico en este caso supone una mayor rapidez de la actividad fotocatalítica durante la primera hora.

En conclusión gracias a la experimentación y optimización de los parámetros se han fabricado nanofibras con nanopartículas capaces de albergar actividad fotocatalítica de manera eficiente, hidrofílicas, con buena adhesión y coeficientes de desgaste y fricción adecuados.

Todavía existen algunos retos relevantes para la continuación de esta línea de investigación. El más importante es la optimización de la eficiencia del recubrimiento ampliando a otras longitudes de onda e intentando conseguir una degradación con el espectro visible ya que el espectro ultravioleta solo es una pequeña parte del espectro total.

7. REFERENCIAS

- [1] Ghosal, K., Agatemor, C., Tucker, N., Kny, E., & Thomas, S. (2018). CHAPTER 1. Electrical spinning to electrospinning: A brief history. En *Soft Matter Series* (pp. 1–23). Royal Society of Chemistry.
- [2] Kleivaitė, V., & Milašius, R. (2018). Electrospinning – 100 years of investigations and still open questions of web structure estimation. *AUTEX Research Journal*, 18(4), 398–404. <https://doi.org/10.1515/aut-2018-0021>
- [3] Tucker, N., Stanger, J. J., Staiger, M. P., Razzaq, H., & Hofman, K. (2012). The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7(2_suppl), 155892501200702. <https://doi.org/10.1177/155892501200702s10>
- [4] De, S. (s/f). Centro de Coordinación de Alertas y Emergencias Sanitarias. Gob.es. <https://www.sanidad.gob.es/profesionales/saludPublica/ccayes/alertasActual/nCov/documentos/ITCoronavirus.pdf>
- [5] DatosRTVE. (2022, abril 28). Mapa del coronavirus en el mundo y datos de su evolución. RTVE.es. <https://www.rtve.es/noticias/20220428/mapa-mundial-del-coronavirus/1998143.shtml>
- [6] Coronavirus graphs: Worldwide cases and deaths - worldometer. (s/f). Worldometers.Info. Recuperado el 2 de mayo de 2022, de <https://www.worldometers.info/coronavirus/worldwide-graphs/>
- [7] Anu Bhushani, J., & Anandharamakrishnan, C. (2014). Electrospinning and electrospaying techniques: Potential food based applications. *Trends in food science & technology*, 38(1), 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.03.004>
- [8] Albistur, A., Rivero, P. J., Esparza, J., & Rodríguez, R. (2021). Evaluation of the photocatalytic activity and anticorrosion performance of electrospun fibers doped with metallic oxides. *Polymers*, 13(12), 2011. <https://doi.org/10.3390/polym13122011>
- [9] Reneker, D. H., & Yarin, A. L. (2008). Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49(10), 2387–2425. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>
- [10] Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D., & Beck Tan, N. C. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42(1), 261–272. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(00\)00250-0](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(00)00250-0)
- [11] Gonzales Molfino, H. M., Alcalde Yañez, A., Valverde Morón, V. V., & Villanueva Salvatierra, D. V. (2020). Electrospinning: Advances and applications in the field of

biomedicine. *Revista de la Facultad de Medicina Humana*, 20(4), 706–713. <https://doi.org/10.25176/rfmh.v20i4.3004>

[12] Wang, J., Jansen, J. A., & Yang, F. (2019). Electrospinning: Possibilities and challenges of engineering carriers for biomedical applications-A mini review. *Frontiers in Chemistry*, 7, 258. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00258>

[13] [Zafar, M., Najeeb, S., Khurshid, Z., Vazirzadeh, M., Zohaib, S., Najeeb, B., & Sefat, F. (2016). Potential of electrospun nanofibers for biomedical and dental applications. *Materials*, 9(2), 73. <https://doi.org/10.3390/ma9020073>

[14] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>

[15] Haider, A., Haider, S., & Kang, I.-K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165–1188. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>

[16] Barhoum, A., Pal, K., Rahier, H., Uludag, H., Kim, I. S., & Bechelany, M. (2019). Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications. *Applied Materials Today*, 17, 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.06.015>

[17] Smith, F. (2021, diciembre 14). What is electrospinning? *Science Mystic*. <https://sciencemystic.com/what-is-electrospinning/>

[18] Begum, H. A., & Khan, M. K. R. (2017). Study on the various types of needle based and needleless electrospinning system for nanofiber production. *International Journal of Textile Science*, 6(4), 110–117. <http://article.sapub.org/10.5923.j.textile.20170604.03.html>

[19] Gao, Y., Bach Truong, Y., Zhu, Y., & Louis Kyratzis, I. (2014). Electrospun antibacterial nanofibers: Production, activity, and in vivo applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(18). <https://doi.org/10.1002/app.40797>

[20] Liu, Y., Hao, M., Chen, Z., Liu, L., Liu, Y., Yang, W., & Ramakrishna, S. (2020). A review on recent advances in application of electrospun nanofiber materials as biosensors. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 13, 174–189. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2020.02.001>

[21] Sun, G., Sun, L., Xie, H., & Liu, J. (2016). Electrospinning of nanofibers for energy applications. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 6(7), 129. <https://doi.org/10.3390/nano6070129>

- [22] Zhang, X., Shi, X., Gautrot, J. E., & Peijs, T. (2021). Nanoengineered electrospun fibers and their biomedical applications: a review. *Nanocomposites*, 7(1), 1–34. <https://doi.org/10.1080/20550324.2020.1857121>
- [23] Bock, N., Dargaville, T. R., & Woodruff, M. A. (2012). Electrospaying of polymers with therapeutic molecules: State of the art. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1510–1551. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.03.002>
- [24] Kurakula, M., & Raghavendra Naveen, N. (2021). Electrospaying: A facile technology unfolding the chitosan based drug delivery and biomedical applications. *European Polymer Journal*, 147(110326), 110326. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110326>
- [25] Dobson, R. S., & Burgess, J. E. (2007). Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review. *Minerals Engineering*, 20(6), 519–532. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.10.011>
- [26] Zhu, S., & Wang, D. (2017). Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Advanced Energy Materials*, 7(23), 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>
- [27] Nevárez Martínez, M. C., Espinoza Montero, P. J., Quiroz Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, 12(2), 45–59. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6274258>
- [28] Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- [29] Ismail, I., Bakar, N. F. A., Ling, T. H., Ideris, N., Zain, Z. H. M., & Radacsi, N. (2019). Morphology and conductivity evaluation of electrospun polyacrylic acid (PAA) microfiber. *Materials Today: Proceedings*, 17, 574–583. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.337>
- [30] Microfluidics, D. (s/f). Coaxial Electrospinning & Electrospray Professional Lab Device V2.0. [Doxamicrofluidics.com](https://doxamicrofluidics.com). <https://doxamicrofluidics.com/wp-content/uploads/2020/01/DOXA-PROFESSIONAL-ELECTROSPINNING-EQUIPMENT-V2.0.pdf>

8. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

Los resultados obtenidos en este trabajo han contribuido a la presentación de dos pósteres en el Congreso Nacional de Materiales CNMAT 2022. Los pósteres presentados son los siguientes : “ Encapsulamiento de nanopartículas fotocatalíticas de TiO_2 mediante la combinación de técnicas de deposición de electrospinning y electrospaying “ y “ Estudio comparativo de recubrimientos fotocatalíticos nanoestructurados mediante técnicas de deposición Layer-by-Layer assembly” .

Xabier Sandua^{1,2}, Ainhoa Sánchez¹, Adrián Vicente^{1,2}, Adrián Claver^{1,2}, Pedro Rivero^{1,2}, Joseba Esparza³, Rafael Rodríguez^{1,2}

1. Departamento de Ingeniería, Campus Arrosadía s/n, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, España

2. Institute for Advanced Materials and Mathematics (INAMAT²), Campus Arrosadía s/n, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, España

3. Centro de Ingeniería de Superficies Avanzadas, AIN, 31191 Cordovilla, España

RESUMEN

Este estudio presenta la fabricación de un recubrimiento funcional fotocatalítico al cual se le han introducido nanopartículas de TiO₂ encargadas de aportar la propiedad fotocatalítica al recubrimiento. Como primer paso, se deposita una base de **Electrospinning (ES)**, la cual se adhiere debidamente al sustrato después de un tratamiento térmico. Posteriormente se lleva a cabo la técnica de **Electrospraying (Espr)**, la cual es la encargada de inmovilizar las nanopartículas fotocatalíticas sobre la base de **Electrospinning**. El rendimiento fotocatalítico se mide mediante la **degradación de un colorante y contaminante**, como es el **azul de metileno (MB)**, el cual es depositado sobre el recubrimiento para su posterior fotodegradación. Los análisis fotocatalíticos muestran una completa degradación de dicho colorante sobre el recubrimiento tras varias horas de exposición de luz ultravioleta. La resistencia al desgaste es un parámetro a tener en cuenta en las posibles aplicaciones del recubrimiento, es por ello que se ha realizado un **estudio tribológico** sobre el recubrimiento en diversas condiciones del mismo. La caracterización de las muestras se realiza mediante **Microscopía Confocal** y **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**. Estas dos técnicas de deposición han permitido la obtención de un recubrimiento funcional fotocatalítico con una excelente homogeneidad y un buen control del tamaño de las partículas de TiO₂.

TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN

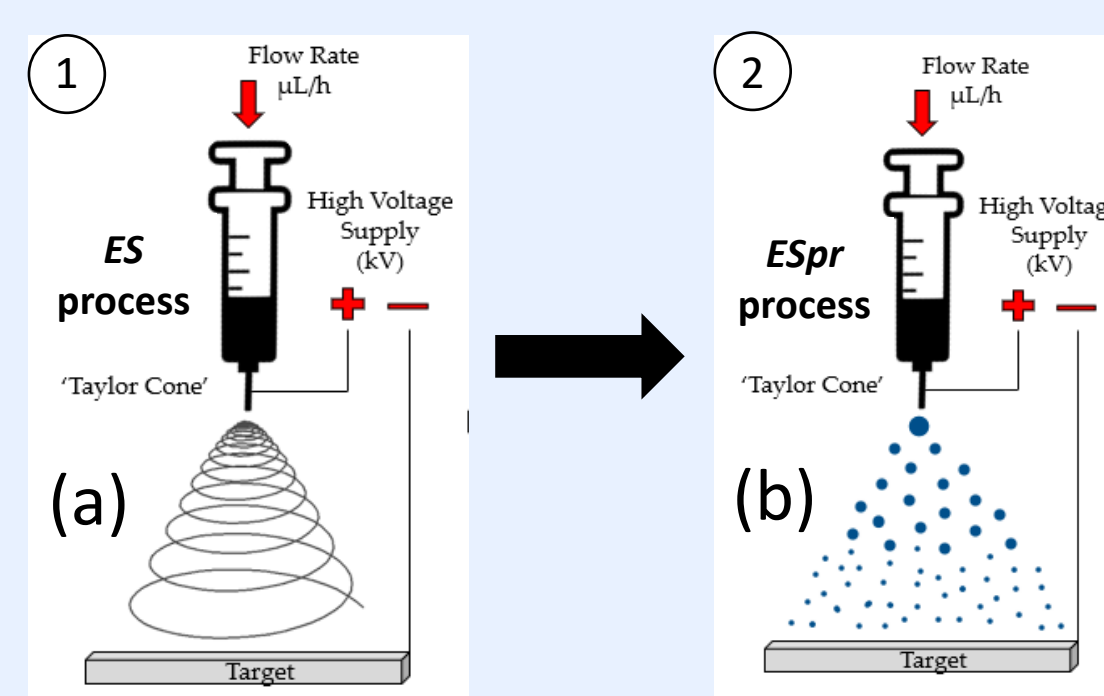


Figura 1. Técnicas de deposición empleadas; (a) base de ES; (b) deposición por ESpr de las partículas de TiO₂ junto con el surfactante CTAB y el polímero PEO

CARACTERIZACIÓN

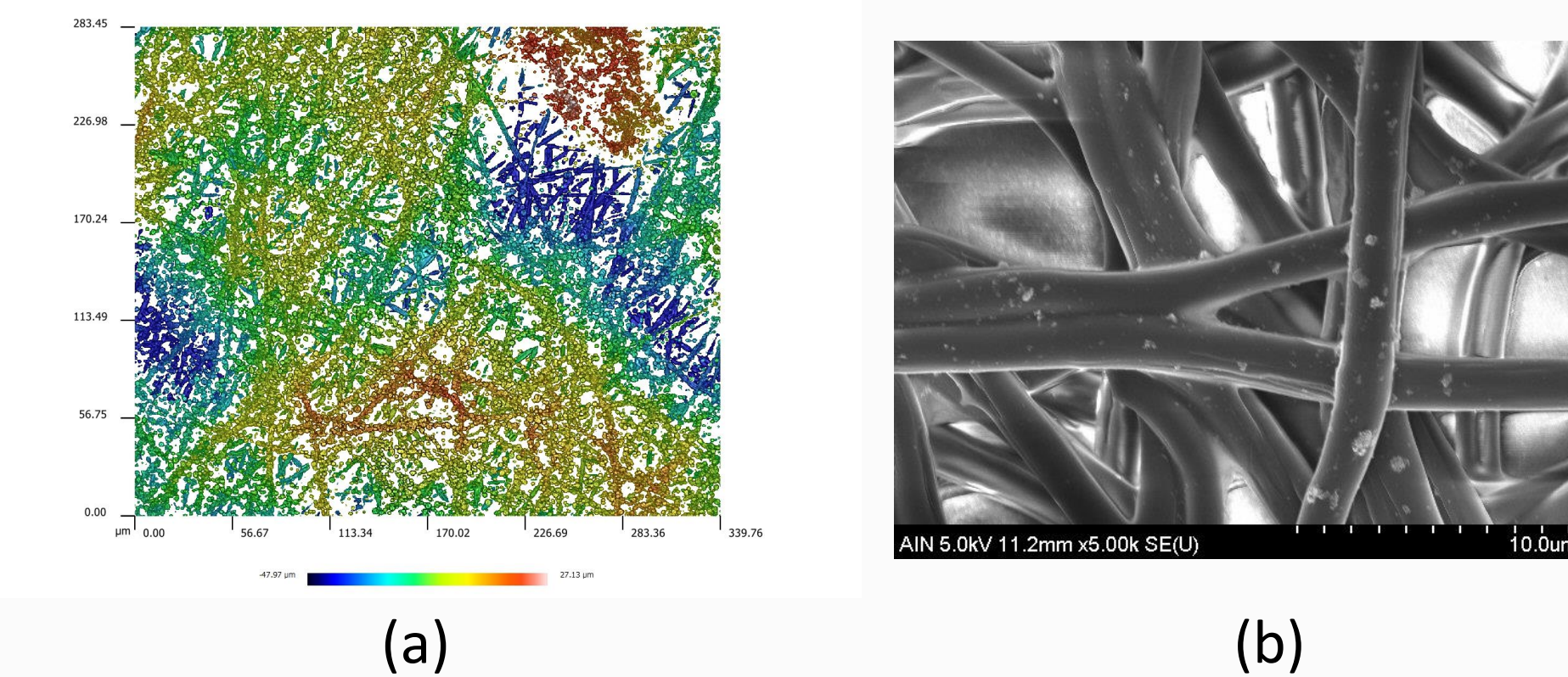


Figura 2. Imágenes donde se muestran la presencia de las partículas de TiO₂ depositadas en las fibras, tomadas mediante microscopio (a) Confocal; (b) SEM

ENSAYO FOTOCATALÍTICO

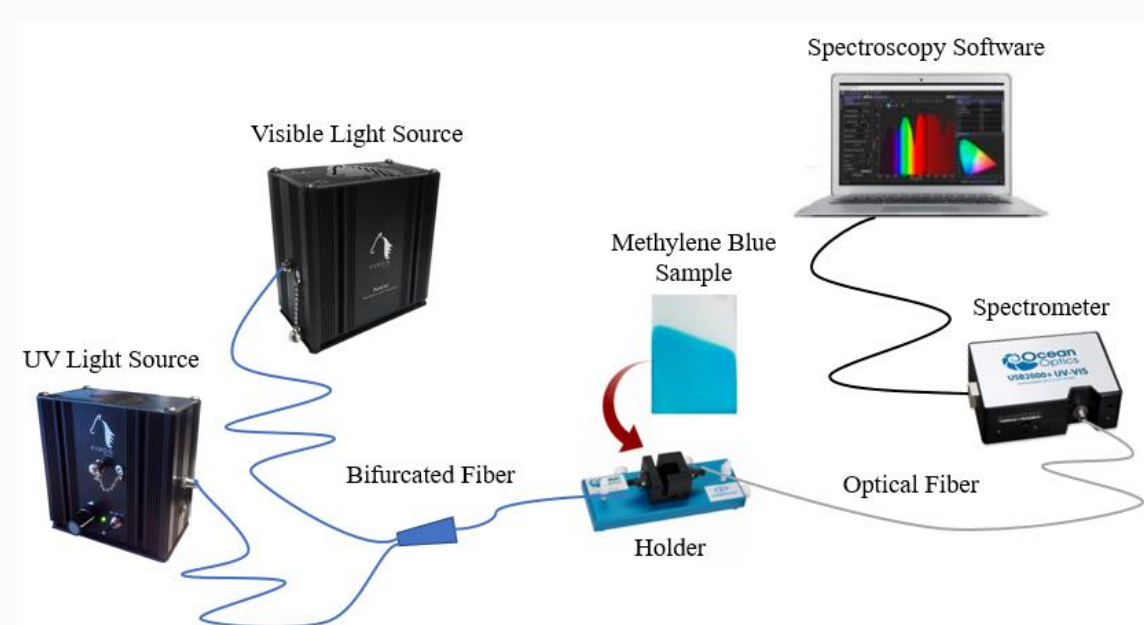


Figura 3. Esquema del sistema utilizado para determinar el rendimiento fotocatalítico de las muestras.

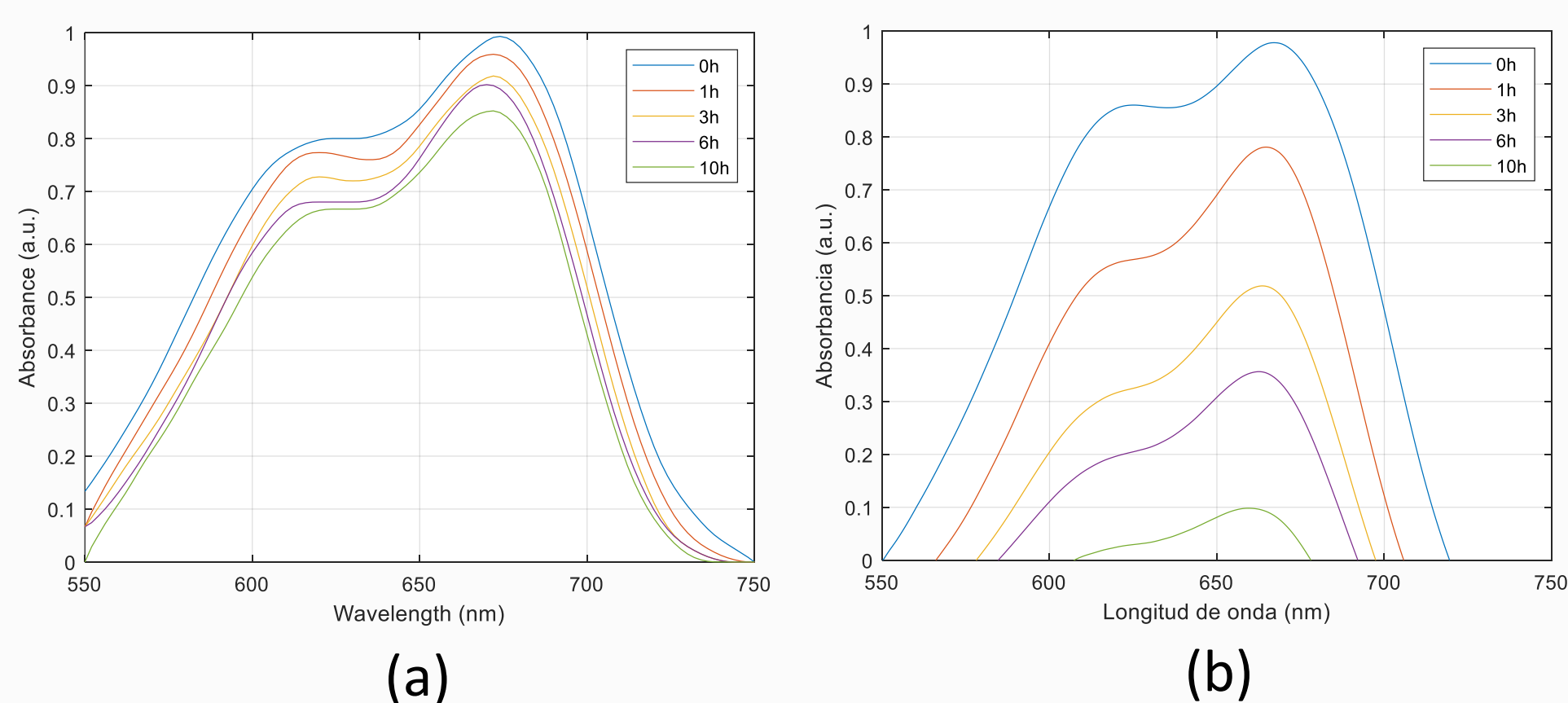


Figura 4. Fotodegradación del MB en las muestras; (a) ES base, (b) ES + ESpr de CTAB + PEO + TiO₂

TRIBOLOGÍA

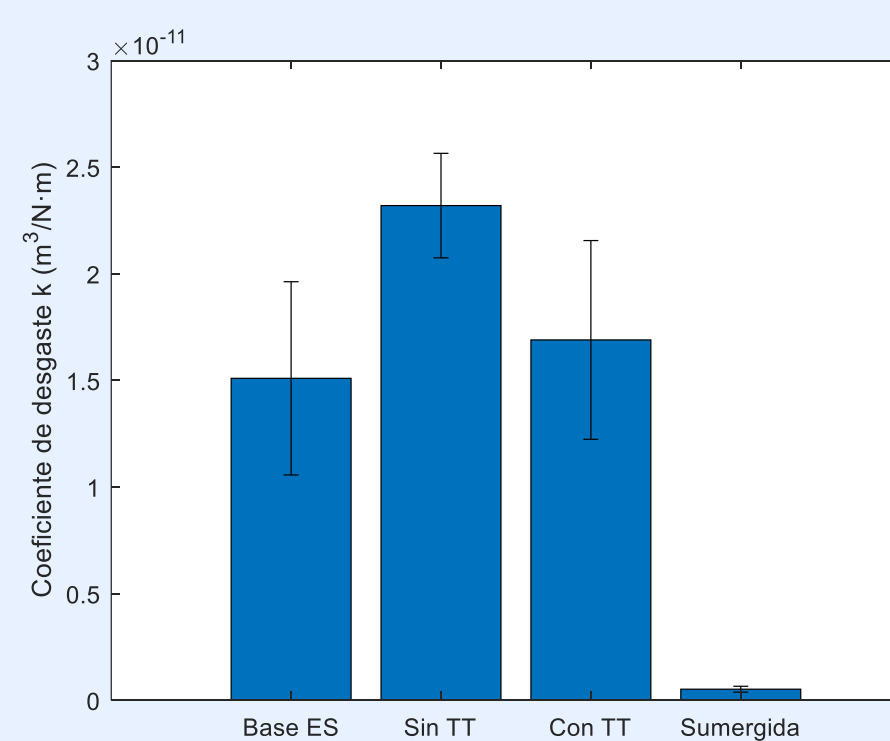
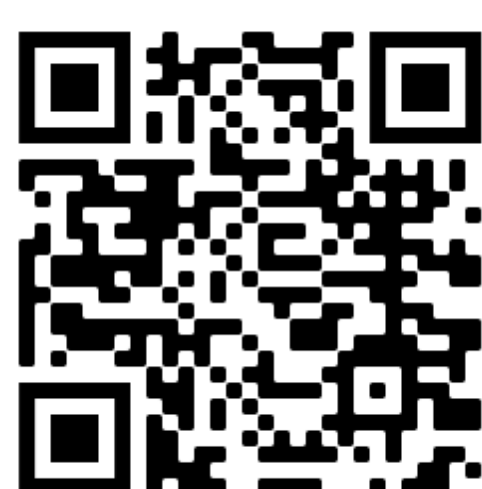


Figura 5. Análisis tribológico de cuatro muestras distintas. Solamente con el recubrimiento base ES, la muestra con TiO₂ sin realizar el Tratamiento Térmico, realizándole el Tratamiento Térmico y sumergiendo la muestra en agua ultrapura

CONCLUSIONES

Este trabajo ha logrado depositar nanopartículas fotocatalíticas de TiO₂ sobre fibras, mediante la combinación de dos técnicas de deposición como son el *Electrospinning* y el *Electrospraying*. Se ha comprobado el efecto fotocatalítico del recubrimiento mediante un sistema óptico que logra analizar la velocidad de degradación de un colorante. Finalmente, el estudio tribológico muestra como la adherencia del recubrimiento mejora notoriamente sumergiendo este en agua pura mediante *Dip-Coating*.



Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno de Navarra—Departamento de economía 366 (Proyecto ARGITU) y por la Universidad Pública de Navarra (Proyecto PJUPNA1929).

ESTUDIO COMPARATIVO DE RECUBRIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS NANOESTRUCTURADOS MEDIANTE TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN *LAYER-BY-LAYER* *ASSEMBLY*

Xabier Sandua^{1,2}, Ainhoa Sánchez¹, Pedro Rivero^{1,2}, Joseba Esparza³, Rafael Rodríguez^{1,2}

1. Departamento de Ingeniería, Campus Arrosadía s/n, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, España

2. Institute for Advanced Materials and Mathematics (INAMAT²), Campus Arrosadía s/n, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, España

3. Centro de Ingeniería de Superficies Avanzadas, AIN, 31191 Cordovilla, España

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de diferentes recubrimientos fotocatalíticos basados en la inmovilización de precursores de óxidos metálicos dentro de fibras poliméricas mediante una combinación de dos técnicas de deposición. En un primer paso, se fabrica una base de fibra polimérica funcional que se utiliza como matriz para los precursores de óxidos metálicos utilizando la técnica de *Electrospinning* (ES) como un control estricto de los parámetros operativos (principalmente voltaje y velocidad de flujo). En un segundo paso, la técnica *Layer-by-Layer* (LbL) ha sido seleccionada como una técnica de deposición prometedora que permite un buen control sobre la dispersión y distribución de los precursores de óxidos metálicos sobre las fibras de *Electrospinning* previamente depositadas. De acuerdo con esto, se han estudiado dos enfoques basados en el proceso LbL de recubrimientos tales como por inmersión y *Spraying*, para comprender mejor el comportamiento fotocatalítico de las muestras. La actividad fotocatalítica se puede extrapolar mediante el análisis de la tasa de degradación de un contaminante orgánico, como es el azul de metileno (MB). Los resultados obtenidos muestran una degradación completa del MB que se aprecia satisfactoriamente por una decoloración casi total de la película delgada en la zona de incidencia de la luz. A su vez, el número de bicapas depositadas por el proceso LbL es un parámetro que se ha tenido en cuenta con el fin de estudiar su influencia en la tasa de degradación del contaminante. Finalmente, la caracterización morfológica de las muestras se ha realizado mediante microscopía SEM. Este estudio no solo muestra una aplicación potencial para problemas ambientales, sino que también representa un nuevo enfoque en términos de la combinación de dos técnicas de deposición de diversos materiales que dan lugar a una amplia gama de interacciones entre materiales fotocatalíticos funcionales.

TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN

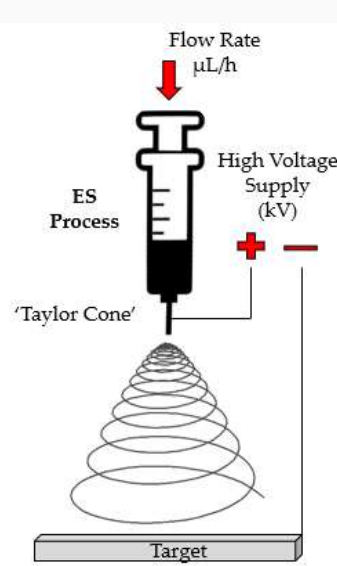


Figura 1. Técnica de deposición por *Electrospinning* utilizada para la base del recubrimiento.

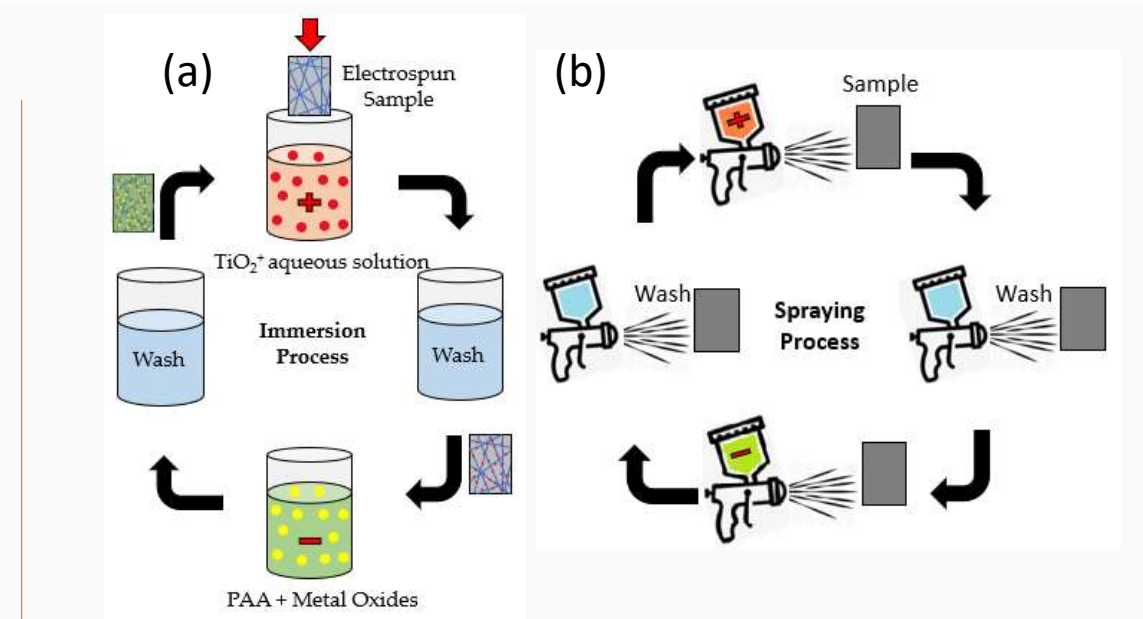


Figura 2. Técnicas de deposición por (a) Inmersión; (b) *Spraying*.

ENSAYO FOTOCATALÍTICO

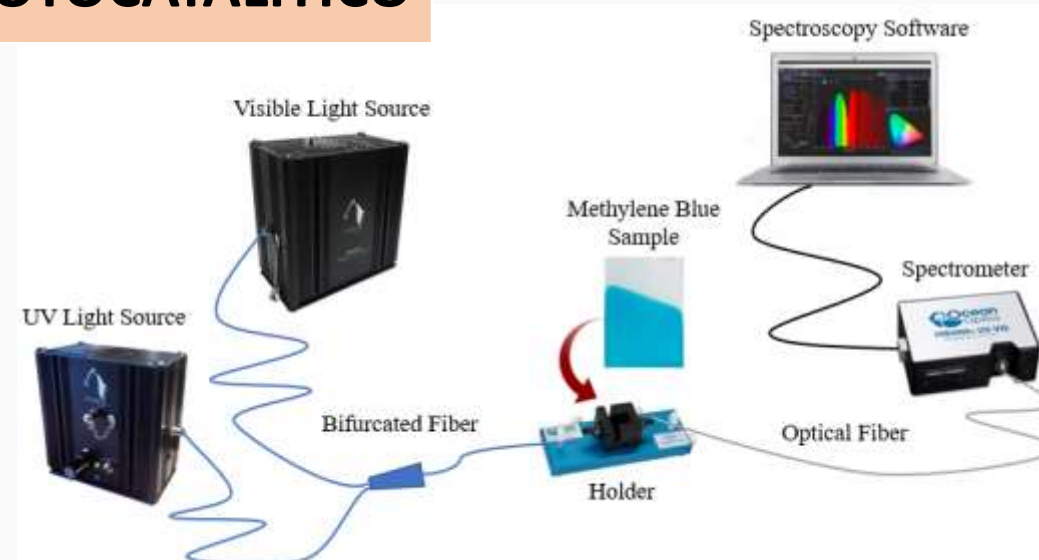


Figura 3. Esquema del sistema utilizado para determinar el rendimiento fotocatalítico de las muestras.

ANÁLISIS FOTOCATALÍTICO

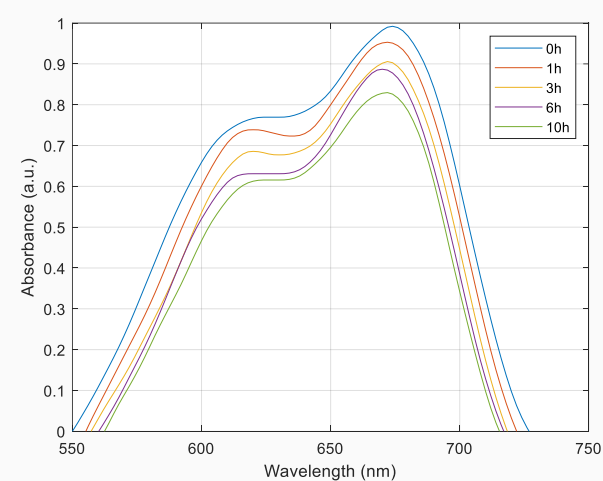


Figura 4. Fotodegradación del MB en la muestra base (solo ES)

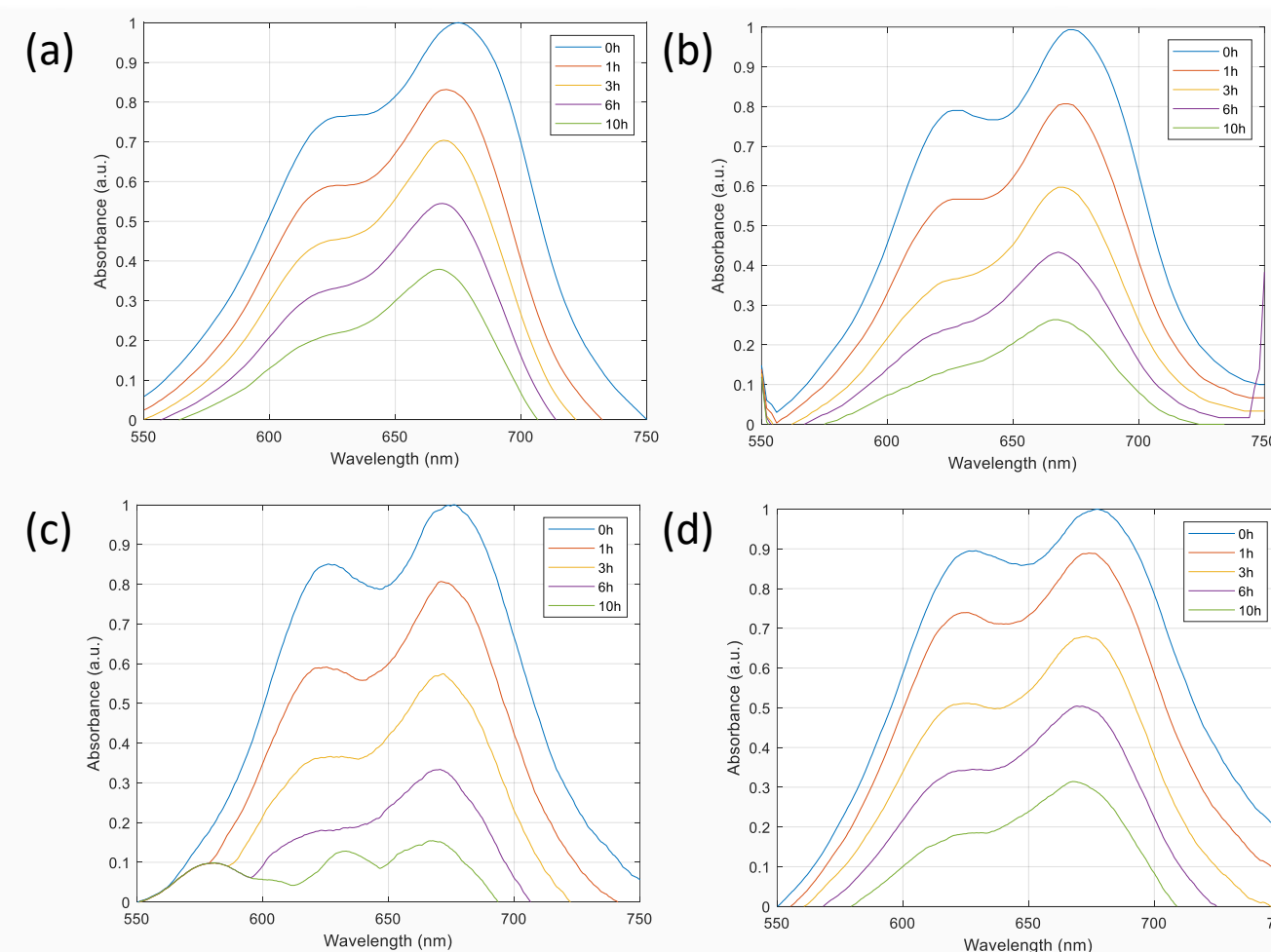


Figura 5. Fotodegradación del MB de muestras obtenidas por Inmersión; (a) PAA + β-CD // TiO₂/PAA; (b) PAA + β-CD // TiO₂/PAA + WO₃; (c) PAA + β-CD // TiO₂/PAA + Fe₂O₃; (d) PAA + β-CD // TiO₂/PAA + SrTiO₃.

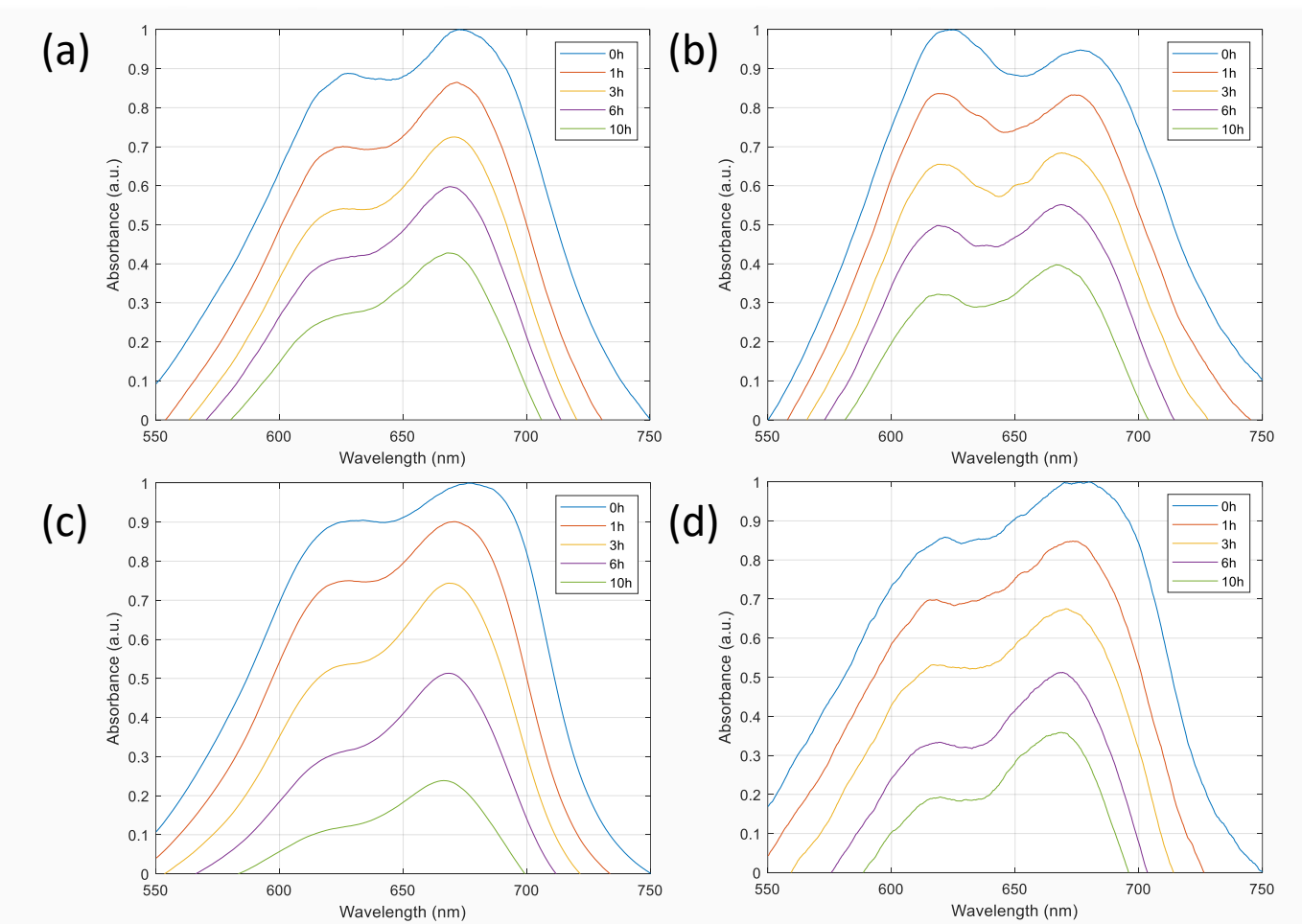


Figura 6. Fotodegradación del MB de muestras obtenidas por *Spraying*; (a) PAA + β-CD // TiO₂/PAA; (b) PAA + β-CD // TiO₂/PAA + WO₃; (c) PAA + β-CD // TiO₂/PAA + Fe₂O₃; (d) PAA + β-CD // TiO₂/PAA + SrTiO₃.

CARACTERIZACIÓN

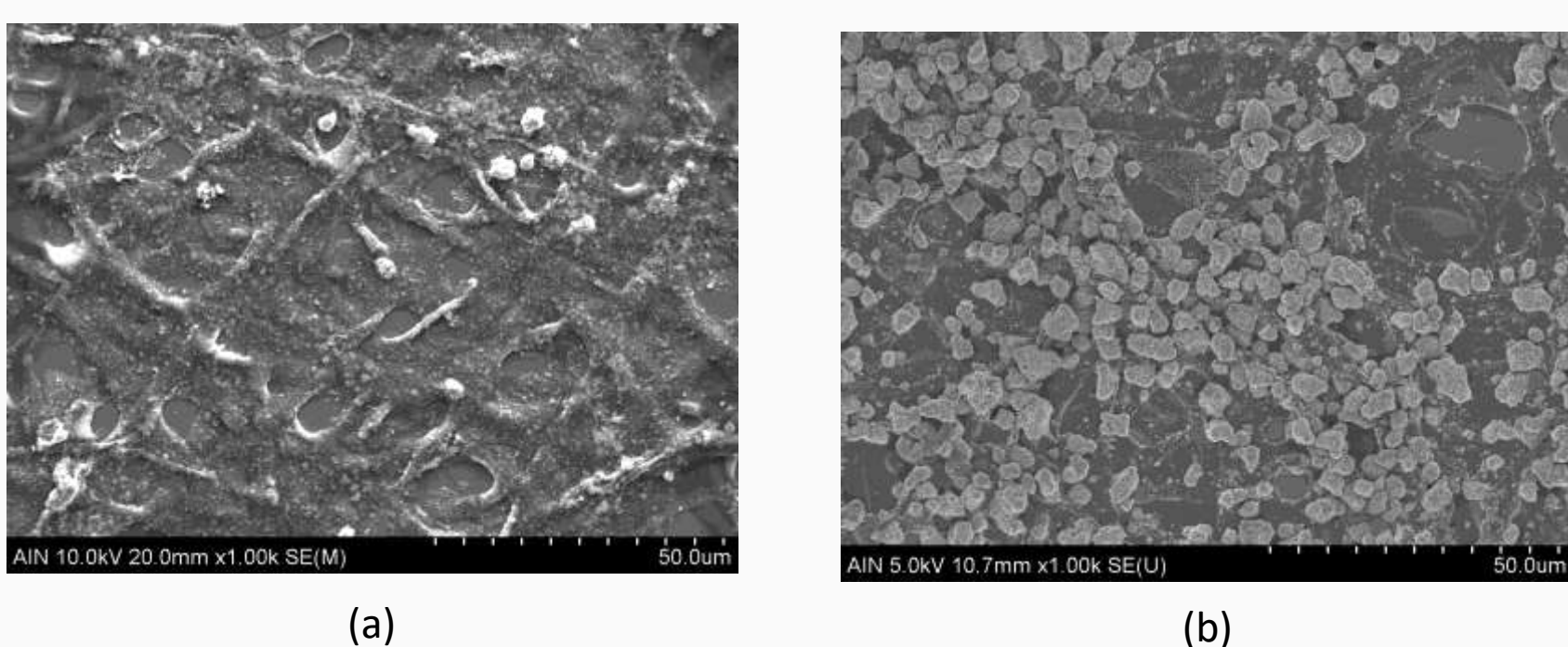


Figura 7. Imágenes obtenidas mediante microscopía SEM del recubrimiento PAA + β-CD // TiO₂/PAA + Fe₂O₃ obtenido por (a) Inmersión; (b) *Spraying*.

CONCLUSIONES

Este estudio ha logrado combinar la técnica de *Layer-by-Layer* (LbL) tanto por Inmersión como por *Spraying* con la técnica de *Electrospinning* logrando variedad de recubrimientos fotocatalíticos funcionales, juntando diferentes precursores de óxidos metálicos con el TiO₂. Se han comparado los resultados fotocatalíticos de los recubrimientos y se observa como para ambas combinaciones, la tendencia en el empleo de los mismos óxidos metálicos es muy similar. Este hecho nos indica la influencia que tienen los óxidos metálicos empleados en el elemento fotocatalítico principal, el cual es el TiO₂. Las imágenes morfológicas muestran por un lado el aumento en el diámetro de fibra en el caso de emplear el LbL por Inmersión. En el caso del empleo del LbL por *Spraying* se observa una distribución homogénea del tamaño de las partículas de los óxidos metálicos sobre las fibras.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno de Navarra—Departamento de economía 366 (Proyecto ARGITU) y por la Universidad Pública de Navarra (Proyecto PJUPNA1929).

