



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

# **ANÁLISIS Y OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE FIBRAS POLIMÉRICAS TIPO CORE-SHELL MEDIANTE ELECTROSPINNING COAXIAL.**

AUTOR: RUBÉN MERCHANTE ORTÍ

TUTOR: ENRIQUE GIMÉNEZ TORRES

COTUTOR: ÓSCAR SAHUQUILLO NAVARRO

**Curso Académico: 2015/2016**

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi tutor D. Enrique Giménez Torres, la oportunidad que me brindó al poder trabajar en su equipo y poder facilitar un tema de interés científico en el que poder indagar y crecer tanto científica como profesionalmente. También, a mi cotutor Óscar Sahuquillo Navarro, pues, estuvo presente en todo momento en el que surgía alguna duda durante el transcurso del trabajo.

Agradecer también a D. José Luís Reyes su apoyo, sabiduría y experiencia en este campo de trabajo durante su estancia en Valencia.

También, y en gran medida, dar las gracias a mi familia, pues, han sido como hormigas que me han apoyado cada año cursado de titulación, y en especial en este tramo final de carrera. Papá, mamá, Paquito y Lucas, sin vuestra base y ayuda no sería tal y como soy.

Por otra parte, quería agradecer a una persona muy especial que es parte de mi familia y de mi día a día que me ayudó a recorrer esos metros finales, gracias Marcella.

Por último, agradecer a una persona con la cual me siento muy identificada, la cual me comprende, y con la cual hemos convertido cada momento, hasta el más amargo en una situación risueña y amena, gracias Manuel.

## **RESUMEN**

El presente trabajo aborda el estudio y optimización de nuevas membranas nanocompuestas de intercambio protónico con incorporación de nanopartículas magnéticas para su empleo en pilas de combustible.

Dichas membranas incorporan una malla de nanofibras poliméricas alineadas como refuerzo obtenidas mediante la técnica de electrohilado. Asimismo, se pretende adicionar pequeños contenidos de nanopartículas superparamagnéticas de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en el interior de las nanofibras a través de un proceso de electrohilado coaxial.

Para ello se empleará una de las técnicas de síntesis de nanofibras poliméricas en auge en los últimos tiempos, conocida como electrohilado (traducido del término inglés *electrospinning*), haciendo especial énfasis en una de sus modalidades, *electrospinning* coaxial. Se realizará un estudio y optimización de las diferentes variables que intervienen en el proceso, destacando principalmente el caudal de impulsión de solución polimérica, el voltaje aplicado en el equipo y la distancia que separa el capilar de impulsión de solución polimérica y el elemento colector de fibras.

Aprovechando las ventajas que ofrece el proceso de electrohilado coaxial, es posible conjugar polímeros de diferente naturaleza en una misma estructura, para dar lugar a una estructura conocida por el término inglés como *core-shell*. En este caso particular, se llevará a cabo la obtención de nanofibras basadas en un recubrimiento exterior compuesto por PVA (Polivinil alcohol) y nanopartículas de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y un núcleo formado por la combinación de SPEEK/PVB (Poliéter-éter-cetona sulfonado/Butirato de Polivinilo).

Debido a la interacción y confinamiento de las partículas hidrofílicas con la parte hidrofílica de las cadenas poliméricas sulfonadas que conforman las nanofibras, se espera que existan trayectorias preferentes para el transporte protónico a lo largo de las nanofibras alineadas. En otras palabras, se espera que las nanofibras actúen como canales preferentes dentro de la membrana nanocompuesta dando lugar a una mayor conductividad protónica, además de mejorar su estabilidad térmica y resistencia mecánica.

Sobre las membranas nanocompuestas, se llevará a cabo una caracterización morfológica mediante microscopía electrónica, así como una caracterización mecánica a través de ensayos de microtracción, y finalmente ensayos de conductividad.

**Palabras Clave:** Energía limpia, celdas de combustible, membranas, membranas de intercambio protónico, fibras poliméricas, electrospinning, coaxial, core-shell, optimización, variables, voltaje, caudal, PEEK, SPEEK, PVB, PVA, DMAc, Ferrita.

# **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

## **Abreviaturas**

PEEK: Poliéter-éter-cetona.

S-PEEK: Poliéter-éter-cetona sulfonado.

PVA: Alcohol de Polivinilo.

PVB: Butirato de Polivinilo.

DMAc: Dimetilacetamida.

SEM: Microscopio Electrónico de Barrido.

PEFC: Celdas de combustible de intercambio protónico.

MFC: Celdas de Combustible Microbianas.

## **RESUM**

En el present treball s'aborda l'estudi i optimització de noves membranes nanocompostes d'intercanvi protònic amb incorporació de nanopartícules magnètiques per a emprar-se en piles de combustible.

Les membranes incorporen una malla de nanofibres polimèriques alineades com a reforç obtingudes per mig de la tècnica de electrofilat. D'aquesta manera, es pretén adicionar xicotets continguts de nanopartícules superparamagnètiques de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en l'interior de les nanofibres a través d'un procés d'electrofilat coaxial.

Per a aconseguir-ho s'emprarà una de les tècniques de síntesi de nanofibres polimèriques que cada vegada s'està emprant més, coneguda com electrofilat (traduït del terme anglès *electrospinning*), fent especial énfasi en una de les seues modalitats, *electrospinning* coaxial. Es realitzarà un estudi i optimització de les diferents variables que intervenen en el procés, destacant principalment el caudal d'impulsió de solució polimèrica, el voltatge aplicat en l'equip i la distancia que separa el capilar d'impulsió de solució polimèrica i element col·lector de fibres.

Aprofitant els avantatges que oferix el procés d'electrofilat coaxial, és possible que conjuguar polímers de diferent natura en una mateixa estructura, per a donar lloc a una estructura coneguda pel seu terme en anglès com *core-shell*. En aquest cas particular, es durà a terme l'obtenció de nanofibres basades en un recubriment exterior compost per PVA (Polivinil Alcohol) i nanopartícules de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i un nucli format per la combinació de SPEEK/PVB (Poliéter-éter-cetona sulfonat/Butirat de Polivinil).

Per la interacció i el confinament de les partícules hidrofíliques amb la part hidrofílica de les cadenes polimèriques sulfonades que conformen les nanofibres, s'espera que es donen camins preferents per al transport protònic al llarg de les nanofibres alineades. En altres paraules, s'espera que les nanofibres actúen com a Canals preferents dins de la membrana nanocomposta donant lloc a una major conductivitat protònica, a més de millorar la seua estabilitat tèrmica i resistència mecànica.

Sobre les membranes nanocompostes, es durà a terme una caracterització morfològica mitjançant microscopia electrònica, així com una caracterització mecànica a través de assatjos de microtracció, i finalment, assatjos de conductivitat.

**Paraules Clau:** Energia neta, cel·les de combustible, membranes, membranes de intercanvi protònic, fibres polimèriques, electrospinning, coaxial, core-shell, optimització, paràmetres de procés, voltatge, caudal, PEEK, SPEEK, PVB, PVA, DMAc, Ferrita.

## **SUMMARY**

In this thesis we are going to deal study and optimization of new nanocomposites membranes of protonic exchange with magnetic nanoparticles inside to use in fuel cells.

These membranes incorporate a network of aligned polymeric nanofibers like support got it by electrospinning technique. So, we want to add few amounts of superparamagnetic Ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles in nanofibers by coaxial electrospinning.

To get it, We apply electrospinning technique, particularly coaxial electrospinning, a boom technique in the last times. We will make a study and optimization of process variables, mainly, on polymeric solution flux, voltage machine and distance between polymeric solution and fiber collector.

It is possible mixing different polymers in the same structure, to get a core-shell structure. In this case, We will get nanofibers based on outside layer of PVA (polyvinyl alcohol) and ferrite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and inside core made by combination SPEEK/PVB (Polyether-ether-ketone sulfonated/Polyvinyl Butirate).

Due to interaction and confinement of hydrophilic particles with hydrophilic layer of sulfonated polymeric chains nanofibers, we hope that there are priority trajectories to protonic transport across aligned nanofibers. In other words, We hope that nanofibers play as priority channels inside nanocomposite membrane to produce high protonic conductivity, besides to improve thermic stability and mechanic resistance.

About nanocomposite membranes, a morphological characterization will be made by electronical microscopy just like a mechanical characterization through microtraction test, and finally, conductivity test.

**Key Words:** Clean energy, fuel cells, membranes, protonic exchange membrane fuel cells, polymeric fibers, electrospinning, coaxial, core-shell, optimization, process parameters, voltage, flux, PEEK, PVB, PVA, DMAc, Ferrite.

## ÍNDICE GENERAL

### Documento I: Memoria

1. Introducción.....	pág. 9
1.1. Objetivos.....	pág. 9
1.2. Motivación.....	pág. 9
1.3. Antecedentes.....	pág. 11
2. Estado del Arte.....	pág. 12
2.1. Situación energética actual/Nuevos retos energéticos.....	pág. 12
2.2. Celdas de Combustible Microbianas.....	pág. 17
2.3. Técnica de Electrospinning.....	pág. 21
2.3.1. Electrospinning Coaxial.....	pág. 26
2.3.2. Parámetros de la técnica.....	pág. 28
2.3.3. Incorporación de nanopartículas.....	pág. 34
3. Materiales .....	pág. 35
3.1. Materiales.....	pág. 36
4. Instrumentación empleada.....	pág. 42
4.1. Microscopio Electrónico de Barrido.....	pág. 42
4.2. Microscopio Electrónico de Transmisión.....	pág. 43
4.3. Microscopio Óptico.....	pág. 44
4.4. Agitador Mecánico de varilla.....	pág. 45
4.5. Equipo de ultrasonidos.....	pág. 46
4.6. Estufa de secado analógica.....	pág. 47
4.7. Equipo de Electrospinning.....	pág. 48
4.8. Prensa de platos calientes.....	pág. 49
4.9. Equipo de Microtest.....	pág. 50
5. Plan de Trabajo.....	pág. 52
5.1. Diagrama de Bloques.....	pág. 52
5.2. Síntesis de SPEEK.....	pág. 53
5.3. Disolución PVA/agua.....	pág. 59
5.4. Disolución de PVB/SPEEK en DMAc.....	pág. 60
5.5. Optimización de parámetros SPEEK/PVB en DMAc.....	pág. 61
5.6. Optimización de Parámetros PVA/agua.....	pág. 63
5.7. Obtención de nanofibras tipo core-shell (PVA – SPEEK/PVB).....	pág. 64
5.8. Obtención de nanofibras tipo core-shell (PVA – SPEEK/PVB) con ferrita...pág.65	

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

6. Ensayos de Caracterización.....	pág. 68
6.1. Caracterización Morfológica.....	pág. 68
6.1.1. PVA/agua.....	pág. 68
6.1.2. PVB/SPEEK en DMAc.....	pág. 72
6.1.3. Coaxial.....	pág. 74
6.1.3.1. 1% Ferrita.....	pág. 74
6.1.3.2. 7% Ferrita.....	pág. 75
6.2. Caracterización Mecánica.....	pág. 76
6.2.1. Membranas sin ferrita.....	pág. 77
6.2.2. Membranas con 1% de Ferrita.....	pág. 78
6.2.3. Membranas con 7% de Ferrita.....	pág. 79
6.3. Caracterización Magnética.....	pág. 82
7. Conclusiones.....	pág. 82
8. Bibliografía.....	pág. 84
9. Anexo I.....	pág. 92
9.1. Fichas de Seguridad.....	pág. 93

## Documento II: Presupuesto

1. Presupuesto Parcial.....	pág. 107
1.1. Recursos Humanos.....	pág. 107
1.2. Materiales Químicos.....	pág. 108
1.3. Fungibles.....	pág. 108
1.4. Equipos.....	pág. 108
1.5. Costes Indirectos.....	pág. 110
2. Presupuesto Total.....	pág. 110

# Documento I: Memoria

## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. Objetivo**

En el presente trabajo final de grado se pretende sintetizar membranas compuestas para celdas de combustible de intercambio protónico. En particular, se pretende hacer uso de la técnica de electrohilado coaxial para la obtención de nanofibras de refuerzo con estructura *core-shell* en las que se incorporarán nanopartículas de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) con el objetivo de obtener una mayor conductividad protónica así como una mayor estabilidad mecánica. De este modo, se llevará a cabo el estudio y optimización de las variables que intervienen en el proceso de síntesis de las membranas, para su posterior escalado a nivel industrial.

### **1.2. Motivación**

Las *tecnologías limpias* continúan en esa contenciosa y duradera batalla que inició la inquieta ciencia frente a las metodologías de obtención de energía convencionales. De ello se deriva el desarrollo de las pilas de combustible, las cuales presentan unas propiedades que suscitan cierto interés para aplicaciones en transporte. Cabe destacar que los diferentes tipos de pilas presentan rendimientos del orden del 50%, mayores que los propios motores de combustión; y además, da lugar a emisiones totales menores (independientemente del origen del hidrógeno, lo cual ayudaría a catalogar dicha tecnología como total o parcialmente limpia, pero, dicho tema constituiría mención aparte del presente trabajo).

Las diferentes tipologías de celda vienen dadas en función de la temperatura y del electrolito empleado, aunque es más habitual emplear el segundo criterio, pues es el que da nombre al tipo de pila. La función del electrolito es esencial, pues, por un lado aísla las semireacciones que tienen lugar en ánodo y cátodo; y por otro, permite la circulación de iones entre electrodos, constituyendo así un circuito cerrado<sup>[1]</sup>.

Se prestará especial atención a las pilas de combustible de electrolito polimérico (siglas en inglés PEMFC, *Protonic Exchange Membrane Fuel Cells*) en las cuales el electrolito lo constituye un polímero orgánico sólido, generalmente perfluorosulfonado<sup>[2,3]</sup>.

Actualmente, las membranas más comúnmente utilizadas en las pilas de intercambio protónico están formadas por un ionómero perfluorosulfonado, de entre los que cabe destacar al Nafion® (Nombre comercial del producto creado por la empresa DuPont). Dicha membrana se caracteriza por poseer una cadena principal perfluorosulfonada tipo PTFE (politetrafluoroetileno) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfonato<sup>[4]</sup>.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Dicho polímero presenta una excelente conductividad protónica a temperaturas bajas debido a su buena estabilidad química y mecánica. Pero, dichas óptimas propiedades se manifiestan en valores de temperatura por debajo de los 100°C, pues su conductividad protónica decae con temperaturas altas ya que se produce un fenómeno de deshidratación. El tamaño de los canales disminuye cayendo así la movilidad de los protones, y derivado de ello, la conductividad cesa. De ahí, que se limite un máximo de rango de operatividad del Nafion® por debajo de 80°C garantizando así buenas propiedades<sup>[5,6]</sup>.

Ello motiva la búsqueda de nuevos materiales que permitan operar en rangos de temperatura elevados, lo cual abriría un amplio campo de oportunidades por ejemplo en el sector de la automoción<sup>[7, 8, 9]</sup>.

Un gran número de esfuerzos en investigación se han centrado en trabajar con nuevos polímeros técnicos. En particular, uno de ellos es un polímero ionomérico no fluorado, como es el poliéter-éter-cetona sulfunado *SPEEK*. Corresponde a una polietercetona que aporta gran estabilidad térmica a las membranas, pues su temperatura de transición vítrea ( $T_g > 170^\circ\text{C}$ ) permite operar en un rango alto de temperaturas tanto en las celdas de membrana de intercambio protónico (*DEMFC*) como en las pilas de metanol directo (*DMFC*) aprovechando las ventajas anteriormente nombradas<sup>[7, 10, 11-17]</sup>.

Este tipo de celdas presentan gran versatilidad a temperaturas elevadas (100 – 200)°C, destacando ciertas ventajas, tales como evitar el uso de sistemas de refrigeración y potencia el uso de energía térmica para procesos de cogeneración; así como evitar el uso de sistemas humidificadores en el aporte de gas para garantizar cierta hidratación de la membrana; o una aceleración de las reacciones catalíticas de los gases reactantes, entre otros<sup>[7, 10, 8, 9, 18, 19, 20]</sup>.

Resulta curioso destacar que el polímero de partida *PEEK* presenta por sí solo unas propiedades más que interesantes en cuanto a estabildades, pero, no es capaz de permitir el transporte de protones, de ahí que se le incorporen los grupos de ácido sulfónico<sup>[13-15]</sup>.

Para la obtención de nanofibras poliméricas como refuerzo de la membrana se aplica una técnica, conocida en inglés como *electrospinning*. Con el método de electrohilado se pueden conseguir estructuras con porosidad, orientación de fibras y dimensión del *matt* controladas, lo cual suscita gran interés, controlando las diferentes variables de proceso<sup>[21-34]</sup>.

Se pretende ir más allá, pues se desea particularizar en una variante de esta técnica, la modalidad de *electrospinning coaxial*, con la cual se puede electrohilar diferentes soluciones poliméricas, de diferente naturaleza incluso, en una misma estructura de tipo *core-shell*. Con ello, se pueden obtener sistemas de nanofibras con estructura de núcleo y corteza diferentes.

En el presente trabajo la parte exterior vendrá dada por una mezcla entre *SPEEK* y PVB (Butirato de Polivinilo), mientras que el núcleo interior vendrá compuesto por la combinación de PVA (Alcohol de Polivinilo) con nanopartículas de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 1.3. Antecedentes

Las celdas de combustible no configuran una alternativa energética reciente, sino que las primeras celdas datan de pasados del siglo XIX, demostrándose en 1839 la hipótesis de que combinando hidrógeno y oxígeno se obtenía electricidad, además de agua y calor. Ya en el siglo XX, la multinacional americana General Electric patentó en 1959 una pila de combustible en la cual se aplicó por primera vez una resina polimérica como electrolito sólido<sup>[35-37]</sup>.

Los electrolitos avanzados y diseñados por General Electric para la NASA en 1960 incorporaban poliestireno sulfonado como electrolito. Diez años más tarde tiene lugar un importante cambio, pues, el gigante americano DuPont creó membranas perfluorosulfonadas, el conocido Nafion<sup>®</sup><sup>[35]</sup>. Dicho producto se ha extendido en gran medida pasando a ser el más utilizado en membranas para celdas de combustible. Obviamente, dicho producto fue evolucionando y fueron naciendo productos competitivos al paso que mejoraban las prestaciones de las membranas. Por ello, Dow Chemical Company y DuPont junto a competidores asiáticos establecieron un tira y afloja por conseguir ser líderes en este mercado. Sin lugar a dudas, el producto más estudiado y extendido fue el Nafion<sup>®</sup>. Pero, como se citó anteriormente, presentaba una gran limitación con el aumento de la temperatura.

Ello despertó gran interés entre diferentes grupos de investigación, los cuales se centraron en explorar otros posibles polímeros alternativos al uso del Nafion<sup>®</sup><sup>[36, 38, 41]</sup>.

Se hicieron varias aproximaciones destacando entre ellas el trabajo con polímeros sulfonados no perfluorados, los cuales se tuvieron que sulfonar para obtener membranas conductoras de protones, en los que se encuentran los polifeniléteres, polietersulfonas, polietercetonas (PEEK) y poliimidadas, entre otros. Dichos polímeros presentan grupos arileno en la cadena principal, lo cual aporta gran estabilidad térmica.<sup>[38, 39, 40, 42]</sup>

Bien es cierto, que todos necesitan una elevada humedad para mantener una óptima conductividad protónica. En este punto cabe destacar la labor realizada por el grupo de investigación de la Universidad Politécnica de Valencia formado por profesores del departamento de Termodinámica y del área de Ciencia de Materiales pues centró su atención en el uso de SPEEK. El principal contratiempo encontrado fue que dicho polímero se hinchaba excesivamente y se disolvía en agua caliente, lo cual inhabilitaba su uso en las pilas de metanol directo<sup>[21, 22]</sup> pero no en el caso de las PEMFC alimentadas con hidrógeno. Es entonces cuando se demostró que si sometía a una proceso de entrecruzamiento a la membrana de SPEEK su estabilidad mecánica a elevadas temperaturas podía mejorar.<sup>[23, 43-45]</sup>

Otra aproximación que realizó el mismo grupo de trabajo, pero que no resultó exitosa fue la preparación de membranas constituidas en su base por Polibenzimidazol (PBI) adicionándole nanofibras de ácido fosfórico. Resultaba interesante pues el PBI es un polímero más económico frente al Nafion<sup>®</sup>, y además la gestión de la humedad no adquiere tanta relevancia en este caso. Resultó imposible generar nanofibras de base PBI incorporando ácido fosfórico y embeberlas posteriormente en una estructura de PBI.

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

Todos los estudios realizados hasta el momento destacan que la técnica de electrohilado es la más versátil, puesto que permite realizar un estudio y ajuste de las diferentes variables del proceso para optimizar el *matt* de fibras a obtener.<sup>[24-33]</sup>

Por ello, la estrategia del actual trabajo de fin de grado se centra en aplicar la modalidad de *electrospinning* coaxial no utilizada anteriormente para la obtención de nanofibras de tipo *core-shell*, formadas por SPEEK/PVB en el exterior y PVA/Ferrita en el núcleo.. Resulta novedosa la inclusión de nanopartículas de ferrita a la estructura, pues, se trata de comprobar si mejorará la conductividad protónica a través de los canales preferentes introducidos con las nanofibras.

En concreto, se centrará la atención en las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (*PEMFC* siglas en inglés de *Protonic Exchange Membranes Fuel Cells*) haciendo hincapié en una modalidad de las mismas que le aporta todavía un mayor valor añadido, las celdas de combustible microbianas (*MFC*, *Microbian Fuel Cells*).

## **2. Estado del Arte.**

### **2.1. Situación energética Actual/Nuevos retos energéticos**

La economía y sociedad actuales giran en torno a un factor común: la energía. Trabajo, ocio y bienestar dependen de que el abastecimiento de energía sea suficiente y no se detenga. Conocedores de ello, la población actúa como si dicho suministro estuviera garantizado de forma indefinida, y la demanda continúa creciendo año tras año. Las fuentes de energía convencionales basadas en los combustibles fósiles son limitadas, siendo desequilibrada la balanza entre una creciente demanda y una oferta en descenso, lo cual se debería compensar en un futuro próximo.<sup>[46]</sup>

Existen comunicados alarmantes emitidos por asociaciones que estudian la producción, consumo y reservas energéticas que informan que las reservas de combustibles se agotarán en un horizonte temporal de 40 años aproximadamente. Es cierto que dicho comunicado se viene afirmando desde hace tiempo atrás, pero, el desfase existente entre el nivel de producción y el nivel de reservas es cada vez más distante. Así como en décadas pasadas el nivel de producción necesario para atender a la demanda energética se situaba por debajo del nivel de reservas, desde hace escasos años está claramente por encima.

Parece evidente que si los recursos fósiles deben compensar el crecimiento de la actual demanda energética, el mundo estaría tomando rumbo en la dirección errónea, pues el agotamiento de dichos recursos es algo real dependiente de la situación económica, tecnológica y política internacional. Se debe tener en cuenta que más de la mitad de las reservas de petróleo se encuentran en zonas políticamente inestables, lo cual es un detonante a contemplar.<sup>[47]</sup>

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

Debido a ello, resulta necesaria la implantación de una estrategia energética acorde tanto con la oferta como con la demanda, y que contemple toda la cadena de factores involucrados como la producción, distribución y ciclo de vida del combustible en cuestión, así como el impacto que tendrá esa forma de energía sobre fabricantes, usuarios finales y el medio que envuelve a todos los anteriores. Se trata de dar giro tanto a corto como a largo plazo, aumentar la eficiencia energética basada en el uso de energías renovables y limpias.

Dicho marco económico y energético debe satisfacer una serie de requisitos para ser competitivo, así pues, debe mitigar los efectos del cambio climático, reducir la producción de contaminantes tóxicos y poder compensar la disminución de las reservas de petróleo (principal fuente de uso).

Es por ello, que se destaca la propuesta de uso de las **celdas de combustible** como herramienta alternativa a los métodos convencionales, pues supone más allá de una medida correctora inmediata. Su uso se extendería a una gran variedad de productos convencionales del sector doméstico e industrial, tales como teléfonos móviles, ordenadores y vehículos de transporte, entre otros.

Si además se considera el funcionamiento de dichas pilas de combustible basadas en el hidrógeno, el salto sería todavía mayor, pues las emisiones de carbono serían nulas o muy bajas, así como las emisiones de sustancias nocivas como el dióxido de nitrógeno o el dióxido de azufre serían prácticamente inexistentes. Bien es cierto que el hidrógeno no constituye una fuente de energía primaria como sí lo es el carbón y el gas, y que inicialmente no podría saciar la cuantía energética que exige todo el sector del transporte o el sector industrial, pero, constituye un vector energético a analizar, pues se debe indagar en su coste de obtención así como en su abastecimiento, principales puntos críticos que tratar más a fondo.<sup>[46]</sup>

Las celdas de combustible podrían cubrir y proporcionar cualquier necesidad de energía. Pero lo que es más interesante, pueden también contribuir a solucionar muchos de los crecientes problemas medioambientales.

En el mundo industrializado continúa creciendo la demanda de energía, y ella se incrementará aún más en la medida que se vayan incorporando los países en vías de desarrollo, como por ejemplo, India y China que en conjunto ya superan los dos mil millones de habitantes. Con las tecnologías actuales, aumentaría aún más el impacto sobre el medio ambiente, ya que es la quema de combustibles fósiles la principal causa de la alta contaminación ambiental que amenaza cambiar el clima del planeta. Pero lo verdaderamente alarmante es que son recursos no renovables que necesariamente tienen que llegar a agotarse en un futuro cercano.

Las **celdas de combustible** pueden ayudarnos a lograr ambos objetivos. Primero, ellas convierten la energía más eficientemente que las fuentes energéticas convencionales, tales como la combustión interna de los motores (en algunos casos llegan a ser incluso dos veces más eficientes). Segundo, las celdas de combustible casi no producen contaminación. Dos aspectos en los que cabe incidir en profundidad.

También tienen ventajas mecánicas, ya que en ellas no hay partes móviles (lo cual minimiza su mantenimiento), tampoco generan ruidos y vibraciones asociados con turbinas que giran, ni pistones que se mueven. Esto hace que ellas sean más robustas y menos proclives a desgastarse o dañarse.

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

Sin embargo hay ciertos problemas, relacionados principalmente con el costo y su densidad de potencia energética (la cantidad de potencia que producen con relación al volumen o masa de los equipos). Además tienen que competir con tecnologías ya establecidas por mucho tiempo. Los vehículos que utilicen las celdas de combustible requieren de una innovación total de la infraestructura de propulsión.

La celda de combustible no conforma un equipo reciente sino que se remonta al año 1839, fecha en que el juez y científico británico, Sir William Grove demostró que la unión electroquímica de hidrógeno y oxígeno generaba electricidad. Desde entonces muchas personas trataron de desarrollar la idea, pero se desanimaron por los pobres resultados y altos costos. Sólo ha sido después de 1960, que renació el interés, cuando el programa espacial de Estados Unidos ideó utilizar celdas de combustible para producir electricidad dentro de las naves espaciales, en lugar de los arriesgados generadores nucleares y la entonces costosa energía solar. Fueron celdas de combustible las que proporcionaron electricidad y agua a las naves Géminis y Apolo. Hasta hoy en día se usan en todos los lanzamientos espaciales dada su gran eficacia.

Más tarde los expertos han vuelto a pensar en ellas, cada vez que se ha producido una crisis de combustible y se ha elevado el precio del petróleo, como sucedió en 1973 y 1979. Ha sido durante este último tiempo cuando se ha comenzado a resolver problemas de costos, rendimiento y reducción del volumen de los equipos requeridos.

Se han desarrollado distintos tipos de celdas de combustible, pero esencialmente todas ellas trabajan bajo el mismo principio básico.

El mayor rango de aplicación de las celdas de combustible se da sin duda en el sector del transporte. Ya los buses equipados con celdas de combustible, han sido exitosamente probados en América del Norte. Otras pruebas ya están en marcha en Munich y Erlagen, en Alemania. Desde el año 2002 se están realizando pruebas en diez ciudades de Europa y también en Australia. De acuerdo a lo programado, en Londres se ensayaron en taxis; en Hamburgo en camiones; y en California en los autobuses. En respuesta a las exigencias legales de California de "contaminación cero", los autos ya están siendo construidos por los fabricantes automovilísticos americanos Ford, General Motors y Chrysler. Según la legislación registró que para el año 2002, el 2% de los autos vendidos en el Estado conformaban vehículos con emisión cero (movidos con baterías eléctricas o celdas de combustible con hidrógeno). Dichos requerimientos se elevaron al 8% de emisión cero, para el siguiente ejercicio, 2003. Mientras tanto, las celdas de combustible alcalinas, ya están siendo probadas en algunos vehículos prototipos exclusivos.

Por otra parte, las celdas de combustible están también siendo utilizadas como fuente de energía, en forma estacionaria. Unas cuantas casas en Japón, Alemania y Estados Unidos, ya usan el sistema PEM para todo su consumo energético y de calor. También están en operación sistemas más grandes. Una estación de policía en Central Park de Nueva York, cuenta con una celda de combustible de ácido fosfórico que le proporciona 200 kW, la que le provee de electricidad y calor. El sistema fue construido por la Compañía Internacional Fuel Cells, con un coste de un millón de dólares. La empresa Internacional Fuel Cells ya ha vendido alrededor de 200 de estas unidades en el mundo. En Japón se instalaron las celdas de combustible más grandes del mundo en la década de 1990 (de ácido fosfórico de 10 MW), que suministraron energía eléctrica para la Compañía Eléctrica

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

de Tokio. En Yokohama, otras instalaciones incluyen una unidad de ácido fosfórico de 200 kW, la cual proporciona calor y energía para trabajo de alcantarilla, además de una unidad de carbonato fundido de 2 MW que está siendo probada por Chubu Electric Power. Otras celdas de combustible que utilizan carbonato fundido, están siendo probadas en Estados Unidos, Alemania y Japón, para generar electricidad en procesos industriales corrientes. Unidades de óxido de alrededor de 3 kW, fabricadas por la compañía Suiza Sulzer, están siendo probadas en Suiza para proveer de calefacción central a las casas. Prototipos industriales del sistema de óxido soluble, fabricado por Siemens, están siendo probados en Holanda y Estados Unidos.

Actualmente, IFC (International Finances Corporation) es la única compañía que vende las celdas de combustible en estanques. El próximo año, la compañía canadiense Ballard Power System, espera comercializar un sistema pequeño, portátil (500 W) de celdas de combustible para actividades recreativas, tales como camping o emergencias. Sin embargo hay que reconocer que la mayoría de las celdas de combustible están aún en etapa de desarrollo y sus costes son hasta ahora demasiado altos como para competir con las tecnologías convencionales. Sin embargo, estos han estado bajando rápidamente durante los últimos años.

Múltiples han sido las ciudades que han apostado por este modo de generación de energía.

Profundizando de nuevo en el sector automovilístico, pues es el que más fuerte está apostando (ya que constituye un medio físico, visible y cercano al ciudadano), si los vehículos del futuro van a usar celdas de combustible, el hidrógeno sería lo óptimo, ya que no produce residuos contaminantes. El problema reside en cómo producirlo, porque no se encuentra en estado puro en la naturaleza, por lo que tiene que ser extraído de otras fuentes. Los hidrocarburos, que incluyen los combustibles fósiles y la biomasa (materias orgánicas en desecho), pueden ser procesados para descomponerlos en hidrógeno y CO<sub>2</sub>. La alternativa puede ser la hidrólisis del agua, proceso que requiere de electricidad. Para que el resultado final fuera completamente limpio, la electricidad necesaria habría que generarla utilizando recursos renovables, como por ejemplo la energía eólica. Para suministrar hidrógeno a los vehículos, existen dos posibles vías: tanques de hidrógeno comprimido o generadores de hidrógeno instalados en los propios vehículos. Los depósitos de hidrógeno ya han sido utilizados exitosamente en buses. El problema está en que éste es un gas, que para transformarlo en líquido, se requiere enfriarlo hasta -253°C. Ello constituye un proceso costoso económicamente y además es difícil de almacenar. Los buses que hasta ahora se han puesto a prueba, han usado tanques que contienen cerca de 250 bares de hidrógeno comprimido, pero requieren de 7 u 8 estanques instalados en el techo, con lo que tienen un alcance de 250 kilómetros. Algunos buses usan hidrógeno líquido, lo que les da una mayor autonomía. Sin embargo hay que considerar el costo que significa licuarlo. Si ello se generalizara, se requeriría toda una nueva infraestructura de distribución.

La alternativa es generar hidrógeno en los vehículos, mediante la transformación de un combustible líquido, que puede ser metanol o petróleo. La ventaja de esto es que el combustible líquido tiene una alta densidad energética (necesita menos volumen para un mismo recorrido). La desventaja es que los convertidores pequeños y livianos son complejos y caros. En los sistemas estacionarios es más fácil, ya que se puede utilizar un convertidor cuyo peso y tamaño no es limitante, pero, en un elemento móvil el diseño de dicho elemento sería un factor condicionante.

Sin embargo, existe una presión social que genera desconfianza en el uso del hidrógeno como combustible, pues considera que almacenar hidrógeno en los estanques de los automóviles sería demasiado peligroso. Por otra parte, se deja de lado que la gasolina ha sido usada

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

durante muchos años, siendo conocedores de que es un líquido explosivo peligroso. El hidrógeno es también inflamable, pero a diferencia de la gasolina, cuando está en un espacio confinado, requiere de un volumen grande de oxígeno para inflamarse. Además, la llama del hidrógeno casi no irradia calor y se dispersa y quema más rápidamente que la gasolina. Es por estas razones que el hidrógeno es mucho menos peligroso que la gasolina.

El verdadero limitante está en los costos para la utilización del hidrógeno. La esperanza está en que en el futuro próximo mejoren aún más la tecnología, y seguramente que cuando sean las celdas fabricadas en serie, ellos bajarán sustancialmente. Actualmente, habría que pagar 500 \$/kW generado por una celda energética, mientras que un motor de automóvil lo hace por 50 \$/kW.

Se han hecho una serie de aproximaciones en dicha dirección disminuyendo la cantidad de platino (catalizador que favorece la reacción) consiguiendo una disminución de coste por un factor de veinte.<sup>[48]</sup>

Con todo, ya se están construyendo las primeras plantas de producción, incluyendo una planta de combustible alcalina por la firma Anglo-Belga Ze Tek Power en la ciudad de Colonia, una planta de PEM en San Diego, por la firma Ballard y una de óxido sólido, por la Compañía Canadian Global Termoelectric en Calgary. Sin duda existe una fuerte inversión por estas energías del futuro.

Todos ellos esperan que ante el grave problema de la contaminación proveniente de los motores de combustión y el inminente agotamiento de las reservas de energía fósil, lleve a los distintos gobiernos a legislar como lo hizo el estado de California y que incentiven la producción de vehículos con emisión cero.

Otro ejemplo cercano, sería el de las compañías electrónicas. Se conocen empresas como Motorola que están investigando las celdas de combustible como una manera de potenciar las minicomputadoras portátiles y los teléfonos móviles. Las celdas de combustible podrían presentar una mayor vida útil y ser más ligeras y fáciles de recargar que las baterías convencionales.

Entre las diferentes tipologías de pilas de combustible, el candidato más prometedor es la celda de combustible de metanol directo (DMFC), una variante de la membrana de intercambio de protones convencional (PEMFC), celda que trabaja en una mezcla de cerca de 2% de metanol en agua. El metanol es convertido en CO<sub>2</sub> e hidrógeno, en el ánodo. El hidrógeno reacciona con el oxígeno como en una PEMFC.

La conversión a bajas temperaturas de metanol a hidrógeno y CO<sub>2</sub> requiere una gran cantidad de catalizador de platino. Esto hace a las DMFC potencialmente más caras y menos eficientes que las celdas estándares PEMFC. Sin embargo, estos problemas pueden ser compensados por los beneficios que trae usar un combustible líquido, y al hecho de que no necesitan de un procesado especial de combustible.

Las celdas DMFC no están tan desarrolladas como las celdas PEMFC, pero una compañía de Nuevo México llamada Energy Related Devices ha probado teléfonos móviles alimentados con DMFC y el Instituto de Sistemas de Energía Solar Fraunhofer en Freiburg, Alemania, ha probado las celdas en computadores personales.

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

La obtención de hidrógeno constituye una primera etapa crucial previa instauración de las celdas de combustible.

El metanol es el más fácil de procesar porque no tiene enlaces fuertes carbono-carbono para romper y un simple procesador llamado renovador de vapor es adecuado para ello. Una mezcla de metanol agua es vaporizada y almacenada en un contenedor cubierto con un catalizador basado en Níquel alrededor de los 250°C. El vapor es también suministrado a un convertidor donde reacciona con el metanol para formar hidrógeno, CO<sub>2</sub> y algo de monóxido de carbono. La mezcla es entonces llevada a una segunda cámara, donde el monóxido de carbono es oxidado a CO<sub>2</sub> en presencia de un catalizador de platino. El gas producido contiene cerca de un 70 % de hidrógeno.

La gasolina es más difícil de procesar. Es una mezcla de hidrocarburos de cadena larga, por lo que hay gran número de enlaces que romper. También contiene impurezas como sulfuro que deben ser removidas. La gasolina es tratada en un procesador muy complejo llamado reactor parcial de oxidación. El combustible vaporizado es llevado a un recipiente donde es parcialmente quemado para producir una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. La mezcla entra entonces en una segunda cámara, donde sufre una "reacción forzada" en la cual el monóxido de carbono reacciona con el vapor para producir CO<sub>2</sub> y más hidrógeno. La mezcla final contiene alrededor de un 40 % de hidrógeno. Con ello, el rendimiento de obtención de hidrógeno es menor que a partir de metanol. No existen aún vehículos que trabajen con hidrógeno obtenido de un procesador de gasolina, pero General Motors espera probar uno muy pronto.<sup>[49, 50]</sup>

### **2.2. Celdas de Combustible Microbianas (MFC)**

Dentro de las PEMFC es interesante abordar un subtipo de celda curioso y novedoso por el catalizador que emplea, microorganismos, pues ello puede dotar de valor mayor añadido a las propias celdas de combustible.

Conforman dispositivos que emplean microorganismos (bacterias) como catalizadores para oxidar tanto materia orgánica como inorgánica con el fin de generar corriente eléctrica.<sup>[51, 55]</sup> Se postulan como una potente herramienta y alternativa a las fuentes de energía renovables (sol, viento, entre otras) las cuáles presentan cierta limitación debido a las vastas extensiones de espacio que necesitan así como por su carácter estacional.<sup>56</sup> Sin embargo, cabe resaltar que las MFC no son algo novedoso o reciente, puesto que el uso de microorganismos como catalizadores se empezó a estudiar desde 1970.<sup>[57, 58]</sup>

Las pilas de combustible microbianas suponen un alivio a la creciente preocupación por la depresión o crisis energética futura, pues pueden servir como fuentes de suministro de electricidad en industria, tratamiento de aguas residuales domésticas y en centrales de

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

tratamiento de reducción de metales.<sup>[59]</sup> De hecho, la producción de bioelectricidad y el tratamiento de aguas residuales configuran dos de las funciones más destacables de estos elementos.<sup>[61]</sup> Esta última actividad viene dándose desde 1991.<sup>[60]</sup>

Las MFC convencionales constan de una cámara anódica y otra catódica. El proceso de oxidación de substrato anteriormente nombrado tiene lugar en el compartimento anódico.<sup>[62]</sup> Los electrones producidos por la bacteria son transportados al ánodo (terminal negativo) y desde éste fluyen al cátodo (terminal positivo) (mientras que el flujo de corriente circula en sentido contrario, es decir, desde el cátodo hasta el ánodo) a través de un material conductor que contiene una resistencia. Las MFC deben ser capaces de oxidar de forma continua el substrato, pues, en caso contrario, serían biobaterías.<sup>[63, 64]</sup>

A continuación se muestra una celda de combustible microbiana anteriormente descrita:

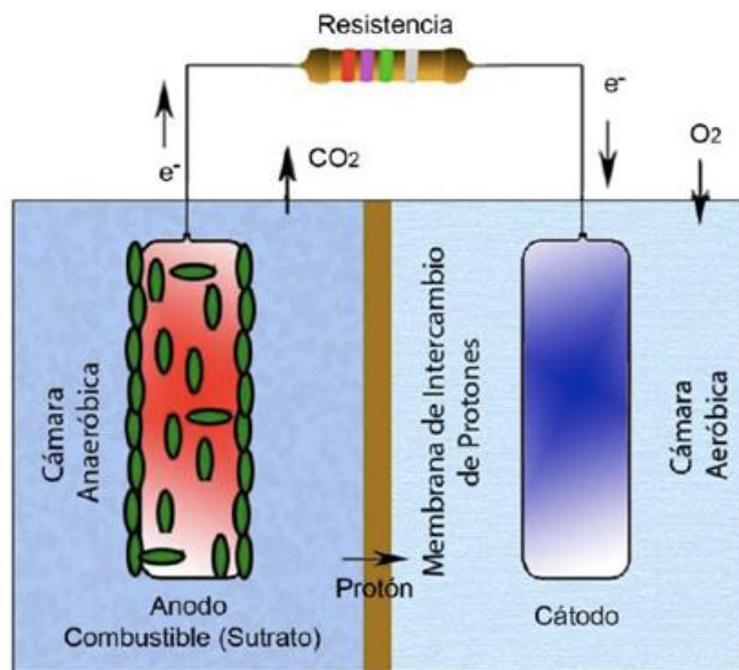


Figura 1. Detalles principales de una CCM de cámara doble. Modificada a partir de Du et al (2007).

Cabe destacar cinco ventajas que presentan las MFC respecto de las actuales tecnologías empleadas para generar energía a partir de materia orgánica: En primer lugar, la posibilidad de convertir directamente la energía almacenada en el substrato en electricidad, lo cual supone una elevada eficiencia en la conversión; también, la versatilidad en cuanto a condiciones de operación, puesto que puede trabajar a temperatura ambiente incluso a bajas temperaturas; por otra parte, no requiere elevadas inversiones en tratamiento de gases ya que el dióxido de carbono constituye el elemento mayoritario, y la cantidad producida es mucho menor que en cualquier otra tecnología actual que emplee combustibles fósiles; y finalmente, no se necesitan elevados esfuerzos económicos en aporte de energía para airear el cátodo puesto que éste se airea de forma pasiva.<sup>[65]</sup> Destacable es el papel que desarrollan las membranas o separadores de los compartimentos anódico y catódico, pues su ausencia podría provocar un incremento en la difusión de oxígeno y de substrato, lo cual supondría una disminución de la

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

eficiencia de Coulomb y de la actividad bioelectrocatalítica de los microorganismos en el ánodo.<sup>[65]</sup> Para superar el efecto negativo de difusión del oxígeno se debería garantizar cierto espacio lo cual se traduciría además en una resistencia interna elevada.<sup>[66, 67]</sup> Respecto a la difusión de sustrato, dicho fenómeno desembocaría en una rápida acumulación de microorganismos y en una desactivación del cátodo, deteriorando así la función de la MFC.<sup>[68]</sup> Se deduce y entiende pues la presencia necesaria de un separador asegurando así una funcionalidad eficiente y sostenible de las celdas.

Sin embargo, no todos los aspectos son beneficiosos, puesto que el uso de separadores también comporta ciertos problemas. La restricción más destacable es el retraso producido en la transferencia de protones desde el ánodo hasta el cátodo, lo cual provoca un desequilibrio en el pH de ambos compartimentos puesto que el pH se incrementaría en la cámara catódica mientras que en el espacio anódico dada la mayor presencia de protones, el pH sería menor.<sup>[69-71]</sup> También, la presencia de un separador supone un aumento de la resistencia interna de la celda<sup>[72]</sup> así como un incremento en el coste global del dispositivo. Dichos aspectos suponen objeto de estudio e investigación hacia el desarrollo de separadores más eficientes.

Existe una gran variedad de separadores empleados en el diseño de MFC: Membranas de intercambio catiónico (*Cation Exchange Membrane, CEM*), membranas de intercambio aniónico (*Anionic Exchange Membrane, AEM*), membranas bipolares (*Bipolar Membranes, BPM*), membranas de microfiltración (*Microfiltration Membrane, MFM*), membranas de ultrafiltración (*Ultrafiltration Membrane, UFM*), entre otros materiales porosos. Con ello, según su poder de filtración dichos separadores se pueden clasificar en tres grandes familias: Membranas de intercambio iónico (*Ion Exchange Membranes, IEMs*); separadores selectivos (tamaño) y puentes salinos.<sup>[73]</sup>

De los anteriores tipos se focalizará el escrito fundamentalmente en las membranas de intercambio iónico (*IEMs*), puesto que constituye en parte el marco del presente trabajo final de grado. Fundamentalmente, cabe destacar el papel de las de intercambio catiónico y aniónico, las cuáles además del propio interés del escrito, alcanzan elevadas cuotas de mercado.

En concreto, las *CEMs* están diseñadas para transferir protones. Una de las más comúnmente usadas es la de *Nafion*<sup>®</sup>, un ácido perfluorosulfónico cuya cadena principal contiene fluorocarbonada es hidrófoba ( $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ) y a la cual se anclan grupos hidrofílicos sulfonados ( $\text{SO}_3^-$ ).<sup>[74]</sup> La carga negativa de dichos grupos sulfónicos provoca que el *Nafion*<sup>®</sup> presente una elevada conductividad.<sup>[75]</sup> Se conocen otras membranas de intercambio catiónico que presentan valores de conductividad similares a la del *Nafion*<sup>®</sup> pero otras propiedades tales como una elevada resistencia óhmica<sup>[76]</sup> o una elevada permeabilidad al oxígeno<sup>[77]</sup> sitúan al *Nafion*<sup>®</sup> en cabeza en aplicación en *CEMs*.

Bien es cierto que a pesar de dichas diferencias en cuanto a composición, las actuales membranas de intercambio catiónico presentan una restricción importante, y esta es, una pobre capacidad de transferencia de protones (para lo cual fueron diseñadas) presentando una conducción preferente para cationes tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , entre otros. De hecho, queda registrado que, bajo condiciones normales, la concentración de dichos iones es  $10^5$  veces más grande que la concentración de protones.<sup>[73]</sup> Con ello, se establece cierta

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

competencia en el transporte de cationes-protones lo cual da lugar a ciertos problemas tales como un posible desarrollo o crecimiento de una capa de carbonato de cualquier sal (según el ion) en el compartimento catódico afectando al funcionamiento de éste. También, e inevitable pues va asociado a la propia *MFC*, durante largos tiempos de operación se forma una capa de microorganismos o *biofilm* que aumentará la permeabilidad del oxígeno, traduciéndose en costes elevados y limitando la aplicación de la propia celda.

Sin embargo, a pesar de la gran estabilidad hidrolítica y oxidativa y la excelente conductividad protónica que presenta el *Nafion*<sup>®</sup> presenta una serie de contratiempos tales como su alto coste o una baja conductividad a elevadas temperaturas (por encima de los 80°C) lo cual justificó en parte el uso de una alternativa más versátil o apropiada que pudiera cubrir dicho rango de temperaturas. Es por ello que se centró la atención en polímeros basados en termoplásticos aromáticos.<sup>[78-84]</sup>

en concreto, en el poli(éter-éter-cetona) (de forma abreviada, *PEEK*) un polímero orgánico derivado de la familia de los poli(aril-éter-cetona) (recogido de forma abreviada, *PAEK*) los cuáles presentan resistencia química interesante, buenas propiedades mecánicas y bajo coste (se hace especial énfasis en este último aspecto). No obstante, se propone la sulfonación de dicho polímero, de forma que da lugar al poli(éter-éter-cetona)-sulfonado (identificado con las siglas *SPEEK*).

La presencia de los grupos sulfón ayudan a mejorar las propiedades de la membrana en relación a aspectos como una mejor mojabilidad, mayor permeoselectividad o un incremento de la solubilidad en los disolventes a emplear en el proceso.<sup>[83, 84]</sup>

Se puede observar la estructura química de los anteriores compuestos (*PAEK*, *SPEEK*) en las imágenes siguientes:

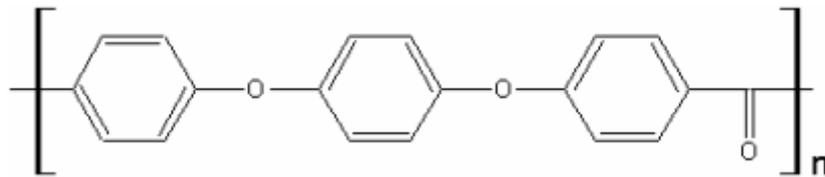


Figura 2. Estructura química de la familia poli(aril-éter-cetona), PAEK.

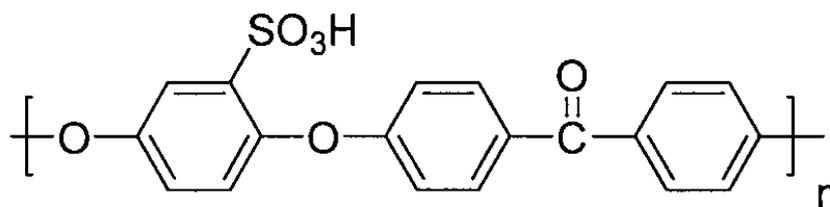


Figura 3. Estructura química de la familia poli(aril-éter-cetona), PAEK.

Por otra parte, se plantea otra cuestión, y es qué grado de sulfonación alcanzar. Pues se surge un pequeño conflicto, puesto que incrementar el grado de sulfonación posibilitaría un aumento de la conductividad protónica, pero, ello podría provocar la presencia de un contenido elevado de agua lo cual podría debilitar así las propiedades mecánicas, hecho no deseable sobre todo a elevadas temperaturas.<sup>[85, 86]</sup>

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 2.3. Técnica de electrospinning.

También conocido como *electrostatic spinning*, configura un proceso empleado para la síntesis de fibras poliméricas de pequeño diámetro, comprendido éste en un rango que varía desde el rango de los micrómetros (10-100)  $\mu\text{m}$  hasta los nanómetros ( $10 \times 10^{-3}$  –  $100 \times 10^{-3}$ )  $\mu\text{m}$ , y con una elevada área específica.<sup>[96]</sup>

Representa una técnica antigua observada por primera vez en 1897 por Rayleigh, estudiada con mayor profundidad por Zeleny en 1914 y patentada por Formhals en 1934. El término electrohilado (*electrospinning*) como tal ha sido utilizado relativamente desde tiempos recientes (en torno a 1994).<sup>[97]</sup> La primera de las patentes fue expedida para la producción de tejidos textiles, aplicando para ello un voltaje de 57 KV en el electrohilado de acetato de celulosa empleando acetona y monometil éter como disolventes.<sup>[98]</sup> Las condiciones de trabajo eran más bien pobres en aquellos tiempos, debido a la sencillez de los equipos empleados. Desde 1980, aproximadamente, dicha técnica fue centro de atención debido en gran parte al interés que despertó en el campo de la nanociencia y nanotecnología, pues permitía la obtención de estructuras y fibras ultrafinas de un modo sencillo.<sup>[97]</sup>

La formación de fibras no está basada en fuerzas mecánicas sino en fuerzas eléctricas, y además, el proceso de ensamblaje de las fibras no tiene lugar debido a fuerzas atractivas, sino por fuerzas electrostáticas repulsivas.<sup>[99-106]</sup> La organización de las fibras viene controlada por interacciones de *Coulomb* entre las partículas del fluido, de forma que se pretende conseguir una energía de interacción de *Coulomb* mínima. Actualmente, hay dos equipos estándar de electrohilado, vertical y horizontal. Con el avance tecnológico, los distintos grupos investigadores han desarrollado complejas estructuras más sofisticadas.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Seguidamente se muestran dos imágenes en las que se recogen tanto la modalidad de electrohilado vertical como horizontal:

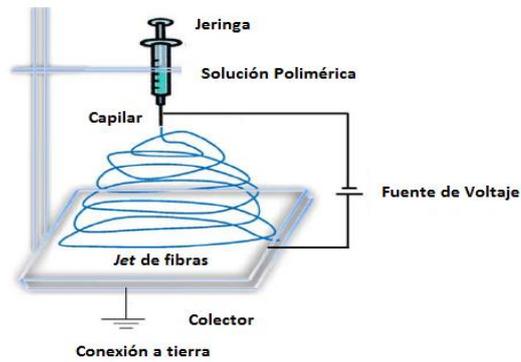


Figura 4. Proceso de electrospinning vertical.

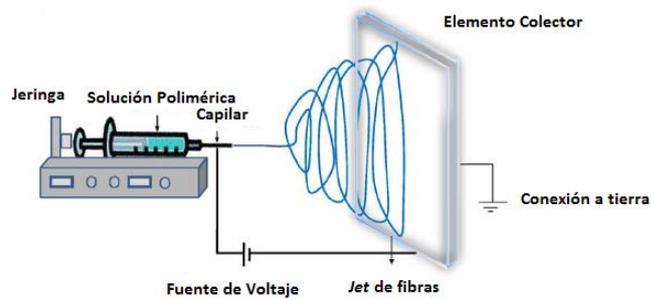


Figura 5. Proceso de Electrospinning horizontal.

Se aplica principalmente en materiales basados en polímeros, tanto naturales como sintéticos, mezclas de polímeros o polímeros cargados con nanopartículas; pero, en los últimos tiempos se ha extendido su uso a la producción de nanofibras en presencia de agentes activos, metálicos y cerámicos.

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

Se considerarán a continuación los detalles técnicos que configuran un equipo básico de electrohilado:

- Fuente de alto voltaje (corriente con un rango de microamperios)



**Figura 6. Fuente de alimentación de alto voltaje.**

- Elemento contenedor de la solución de polímero (jeringa propiamente dicho)



**Figura 7. Jeringa contenedora de la disolución polimérica.**

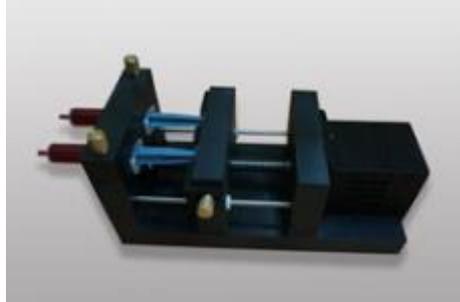
- Capilar o aguja con extremo metálico (que permita la conducción inducida por el campo eléctrico) con un diámetro interior en el rango de varios micrómetros (100  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 8. Capilar (izquierda, electrohilado de una única solución polimérica; derecha, capilar con acople lateral para segunda disolución polimérica para operar en modo coaxial.**

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

- Bomba o dispositivo encargado del control de la velocidad de flujo de la solución polimérica a través del capilar.



**Figura 9. Bomba impulsora de las disoluciones poliméricas (en este caso operando en modo coaxial) regulada por un software de control.**

- Cámara o región aislante del proceso.



**Figura 10. Cámara que alberga todo el proceso de electrohilado garantizando la seguridad del usuario y del sistema.**

- Contraelectrodo de metal, recubierto con una fina capa de papel de aluminio, con el fin de recoger las fibras formadas lanzadas desde el capilar.



**Figura 11. Contraelectrodo colector de metal del manto de fibras poliméricas formado.**

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Se trata de una técnica en la que se aplica un campo eléctrico entre el capilar por el cual circula y es lanzada la solución polimérica, y el colector de metal encargado de recopilar las fibras obtenidas, de forma que se crea un *jet* o chorro cargado que viaja desde el capilar hasta el elemento recolector, evaporándose en dicho transcurso el disolvente presente inicialmente en la solución.<sup>[110]</sup>

El aporte de voltaje se utiliza para formar un *jet* o chorro (corriente) cargada eléctricamente a partir de la solución de polímero. Previo a su llegada al elemento metálico el disolvente se evapora, reuniéndose así el haz de fibras en el colector.<sup>[111, 112]</sup> Uno de los electrodos está conectado con el capilar de salida de la solución mientras que el otro electrodo está en contacto con el colector. En la mayoría de casos, el colector está simplemente conectado a tierra. El campo eléctrico debe vencer la tensión superficial de la solución para poder transformarlo en fibras. Por ello, el campo induce carga en la superficie del fluido de forma que se crean fuerzas repulsivas que se oponen a la tensión superficial.<sup>[113]</sup>

El voltaje aplicado provoca la deformación de la gota de polímero presente en el extremo de la cánula en forma de cono, en dirección al contraelectrodo.<sup>[114, 115]</sup> El ángulo que forma dicho cono es de 30°. <sup>[116, 117]</sup> Mientras circula el *jet* desde el capilar hasta el contraelectrodo, el disolvente (de la solución polimérica) se evapora, de forma que las fibras sólidas se van depositando a elevadas velocidades (40 m·s<sup>-1</sup> o más).<sup>[118, 119]</sup> Como valores máximos de los generadores para este tipo de equipos se fijan para el voltaje 30 KV, y para corriente 10 mA.

Referente al almacenamiento e impulsión de la fórmula polimérica, un enfoque práctico podría resultar el uso de jeringas comerciales (las de uso médico, por ejemplo), las cuáles constan de un émbolo que ayudaría a impulsar la disolución expulsándola por la ranura cilíndrica superior. Se trata de jeringas de pequeños volúmenes (5-12 mL), las cuáles conectan con un conducto (generalmente de plástico, pues la conexión no describe una línea recta) que las une con el capilar o cánula (con extremo formado por un elemento conductor como el acero), a través del cual se lanzará la disolución. Dicha cánula sirve además como uno de los electrodos. Se menciona la presencia de un único capilar, el cual lanza una cantidad de fibras por unidad de tiempo limitada, pero, existen otras posibles combinaciones las cuales vienen marcadas por la disposición arquitectónica que se quiera conseguir, que implican el lanzamiento de múltiples flujos de polímero a la par (bautizado como *Multijet*), o la síntesis de varias capas concéntricas procedentes de diferentes soluciones poliméricas (conocido como *Coaxial* o estructura *core-shell*), ambas, abordadas a lo largo del escrito.

El uso de una cámara o espacio que encierre el proceso en sí es una cuestión de seguridad. Puede incluir una puerta de acceso a dicho espacio, de forma que facilite la regulación de las distintas partes; siendo recomendable conectar dicho elemento de cierre a un dispositivo de seguridad de forma que en caso accidental de apertura de la puerta, se detuviera la aplicación de voltaje al proceso. Si la puerta contuviese elementos conductores de la electricidad, debería estar conectada a tierra. Por ello, es aconsejable el uso de materiales aislantes pues la

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

proyección del cono de polímero no se recoge de forma perfecta en el contraelectrodo, sino que presenta derivas o desviaciones del chorro; y también, que fuera transparente, de manera que se pueda observar la evolución del proceso. Además, cabe añadir que los solventes empleados en la disolución del polímero, y que serán evaporados, pueden ser tóxicos o dañinos para la salud si se inhalan, así como pueden ser inflamables. Ello implica que dicha cámara debe conectar con un sistema de extracción propio del equipo, y éste a su vez con un medio de extracción localizado (presente en la sala en la que se disponga la máquina de *electrospinning*) evitando así la exposición a ambientes hostiles. Por otra parte, y en avanzadilla a lo que se comentará más adelante, dicha cámara sirve para controlar parámetros influyentes en el proceso, tales como la humedad del ambiente, pues, ésta podría provocar inestabilidades en el proceso.

El tipo de colector empleado en el proceso desempeña un papel importante, pues actúa como elemento final en el cual las nanofibras sintetizadas quedan recogidas. La geometría que presente condicionará la disposición de las fibras recolectadas. Dichos elementos podrán ser estáticos o bien ser rotatorios. Respecto a los que no presentan rotación, es común encontrar un diseño plano, de lo cual se desprende una orientación aleatoria y no preferencial de las fibras.<sup>[120, 121]</sup> Lo cual puede ser deseable o no en función de la aplicación. Otro tipo de disposición viene dado por el contra electrodo tipo “marco” (frame-type counter electrode) consistente en dos electrodos paralelos que rompen con la simetría axial de la deposición y provocan ordenación paralela de las fibras.<sup>[102]</sup> Respecto a los rotatorios, se tiene un electrodo cilíndrico que gira a elevada velocidad (varios miles de vueltas por minuto), la cual se puede controlar, y además, se puede incidir en la deformación de la fibra de forma que provoque un incremento del módulo de elasticidad y de la tensión de la misma. Cabe añadir a ello, que la probabilidad de que se produzcan derivas o desviaciones del *jet* respecto de la dirección preferencial, es bastante significativo.

Como elemento en común se sabe que un área pequeña del contra electrodo influye negativamente en el proceso, pues, una menor superficie conductora implica generación de gotas.<sup>[122]</sup>

### 2.3.1. Electrospinning Coaxial

El *electrospinning* coaxial expande la versatilidad del *electrospinning* convencional al permitir la formación de nano o microfibras con estructura de núcleo (*core*) y cubierta (*shell*). De esta forma se pueden originar fibras bicomponentes combinando así sus características.

Además, la técnica convencional de *electrospinning* presenta ciertas limitaciones, pues, cuando se desea integrar componentes tales como proteínas, enzimas, o biomoléculas, entre otros, debido al bajo peso molecular que presentan dichos agentes, resulta imposible obtener fibras mediante electrohilado. Ello justifica la aplicación de *electrospinning coaxial*,<sup>[123-133]</sup> formándose un *jet* compuesto por ambas soluciones poliméricas, las cuales comparten idéntica dirección radial y axial en el espacio.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Zaicheng Sun fue el primero en demostrar, en 2003, que el sistema coaxial se podía emplear utilizando diferentes soluciones poliméricas para el núcleo y el recubrimiento exterior. A diferencia de la aguja empleada en el *electrospinning* convencional, la boquilla coaxial consta de dos agujas concéntricas la cual es alimentada simultáneamente por las dos soluciones poliméricas, una de las cuales formará el núcleo de la fibra y la otra la cubierta.

Dicho proceso se inicia, al igual que el proceso de electrohilado estándar, cuando se ve salir la primera gota compuesta de las fases poliméricas de la aguja coaxial. Seguidamente, tras la aplicación de una tensión suficiente, entre la aguja y el colector, se forma el *cono de Taylor*; estando compuesto éste por las dos soluciones. La membrana o manto fibroso que resulta en este caso es un material compuesto bicomponente. [134, 135] Se puede observar de forma resumida en la imagen siguiente la disposición y recorrido de las fibras poliméricas:

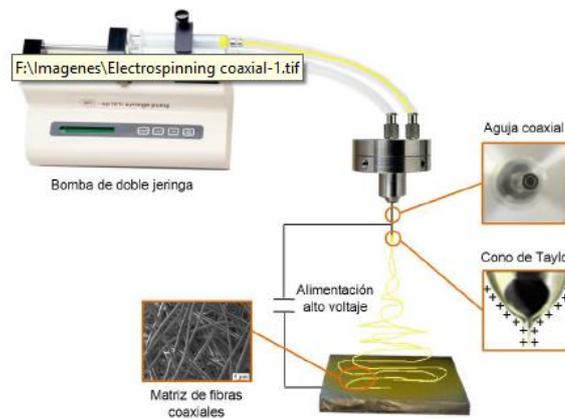


Figura 12. Modalidad Electrospinning Coaxial.

No exento de problemas, en los procesos experimentales se ha observado que la parte central de la fibra (*core*) podría no incorporarse al *jet* quedando retenida en el capilar en forma de gota, de forma que el chorro lanzado hacia el contra electrodo solo conste de la solución exterior. Dicho inconveniente puede atribuirse a que la solución interior no quede cargada eléctricamente de forma que no haya cargas suficientes que puedan vencer la tensión superficial rompiendo así la gota en forma de chorro o *jet*.<sup>[130]</sup>

Se propone como una posible solución el ajuste del capilar interior respecto a la exterior, es decir, modificar su posición relativa, de forma que no quede embebida dentro del capilar exterior sino que sobresalga mínimamente sobre éste.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 2.3.2. Parámetros de la técnica

La morfología de las fibras obtenidas por *electrospinning*, ya sea convencional o coaxial, depende de varios factores que se pueden clasificar en tres grupos:

- Propiedades de la solución polimérica: volatilidad del solvente, concentración del polímero, viscosidad, peso molecular, conductividad y tensión superficial.
- Parámetros del proceso: voltaje, velocidad de flujo y distancia aguja-colector.
- Entorno: Temperatura y humedad.

#### 2.3.2.1. Propiedades de la solución polimérica

##### Diámetro de las fibras

El diámetro de las fibras obtenidas constituye un elemento clave pues marcará la aplicabilidad de las fibras. De hecho, es el parámetro condicionante, pues todas las variables giran en torno a ello. Con el diámetro de las fibras se pueden controlar características estructurales tales como el tamaño de poro y el área superficial, las cuáles influyen en la actividad catalítica, la permeabilidad o la selectividad de ciertos sistemas, por ejemplo, empleados en la inmovilización de catalizadores o en la proliferación de células en ingeniería tisular mediante el uso de *scaffolds* o andamiajes poliméricos basados en nanofibras.<sup>[99, 120, 121, 136]</sup>

##### Volatilidad del solvente

El primer y más importante de los pasos en *electrospinning* es la etapa de disolución del polímero en un disolvente apropiado. El disolvente debe mostrar, entre otras, ciertas propiedades como una buena volatilidad y debe preservar la integridad de la solución polimérica. Convierte la elección del disolvente en un elemento indispensable. El tipo de solvente marcará cómo serán las interacciones en el sistema binario formado por ambos, de forma que éstas serán atractivas o repulsivas.<sup>[137]</sup> Un buen disolvente debe presentar una rápida evaporación (lo cual es función de la presión de vapor), y una mínima separación de fases dentro de la disolución que forme (lo cual depende de la volatilidad del mismo).<sup>[138-140]</sup> Atendiendo a las propiedades de los disolventes, tienen un efecto acentuado sobre el diámetro de las fibras. Pues, propiedades tales como la constante dieléctrica, punto de ebullición, densidad, o la tensión superficial previamente tratada, deben someterse a examen previo proceso. Se atribuyen dos claras funciones al disolvente: Por un lado, se encarga de disolver al polímero para dar lugar al *jet* o cono; y por otra parte, sirve como vehículo del propio polímero disuelto hacia el colector.<sup>[141]</sup> El conocimiento del disolvente puede proveer previamente de información útil que ayude a prever ciertos efectos o comportamientos durante el proceso. Por ejemplo, si se requiere que las fibras resultantes posean cierto valor de conductividad, por requisito de la aplicación, resultaría más que apropiado el uso de un

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

disolvente que presentase elevada constante dieléctrica y buen momento dipolar, de forma que garantizara dicho comportamiento deseado a priori.<sup>[142-145]</sup>

### **Concentración**

Dicho parámetro da lugar a comportamientos extremos, pues, bajas concentraciones se traducen en la formación de gotas en lugar de fibras, mientras, que soluciones con elevadas concentraciones sí que favorecen la producción de fibras, pero, tampoco es favorable debido a la dificultad de mantener dichos valores de caudal en el extremo del capilar.<sup>[146]</sup> Por ello, se debe tratar de encontrar la concentración óptima. Bien es cierto que se requiere un valor mínimo o valor de compromiso de concentración. Se ha observado que a medida que la concentración de la solución se incrementa, la forma de la gota vira desde una forma inicial esférica a una conformación en forma de huso, consiguiendo fibras uniformes, a la par que se obtienen mayores diámetros debido a un aumento de la viscosidad.<sup>[147-152]</sup>

Varios grupos de investigación extrapolaron una relación entre concentración de la solución polimérica y el diámetro de las fibras obtenidas (manteniendo otros parámetros del proceso constantes) la cual indica que ambas magnitudes son proporcionales.<sup>[151, 153]</sup> La evaporación del disolvente de la solución justifica por qué a bajas concentraciones de polímero se obtienen diámetros de fibra pequeños. Se han estipulado ciertas relaciones numéricas, pues en general, para variaciones de concentración en un factor de diez o menor, se consiguen fluctuaciones en el diámetro en un factor de 100. El efecto que ejerce la variación de la concentración en el diámetro de la fibra resultante deriva también en cambios en la viscosidad y en la respuesta viscoelástica del *jet* proyectado, pues ambas presentan una dependencia férrea con la concentración del polímero.

Dichas relaciones entre magnitudes no siguen una ley empírica, sino, que son parte de aproximaciones y observaciones experimentales. Pues, se ha comprobado que los diámetros conseguidos para ciertas concentraciones no se mantienen constantes sino que dibujan cierta distribución.

Relacionado con la elevada dependencia o limitación que presenta el proceso de electrohilado a elevadas concentraciones de solución polimérica, con el fin de modificar las propiedades viscoelásticas y viscosas de la solución se propuso la aplicación de introducir agitación mediante ultrasonido en el extremo del capilar a la salida del polímero. Con ello, se cubrieron dos aspectos: Por un lado, se consigue la obtención de fibras a valores de elevadas concentraciones fuera del rango accesible sin la aplicación de la sonicación; y por otra parte, se consigue modificar el diámetro de las fibras obtenidas.

### **Viscosidad**

Parámetro a tener presente en cuanto al tamaño y morfología durante la síntesis de fibras. Para valores muy bajos de viscosidad no se observa formación continua de fibras, mientras que, en la cara opuesta, para valores muy elevados, se encuentra dificultad en la proyección del cono. Se deduce pues la búsqueda de un valor óptimo.

El rango de viscosidad apropiado para trabajar será diferente para cada solución de polímero.<sup>[142, 154-156]</sup>

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

La viscosidad, junto a la concentración de polímero y el peso molecular, guardan conjuntamente cierta relación, fuente de numerosos estudios. Para soluciones de polímeros muy viscosas se suelen dar largos tiempos de relajación de esfuerzos y tensiones, lo cual podría evitar o ralentizar la rotura del cono emitido desde el capilar.

Se desprende de lo anterior que un aumento en la viscosidad o en la concentración de la solución da pie a la formación de diámetros de fibra mayores y más homogéneos/uniformes.<sup>[147]</sup> Se ensalza pues el importante papel que desempeña la viscosidad en la determinación de un rango de concentraciones apropiado con el que se puedan obtener fibras de forma continua. Por el contrario, para bajas viscosidades la tensión superficial es el factor dominante, formándose defectos o fibras salpicadas por gotas, por encima de la concentración crítica.<sup>[155]</sup>

### **Peso Molecular**

El peso molecular tiene efectos en las propiedades reológicas (relación entre el esfuerzo y la deformación) y eléctricas, tales como la viscosidad, la tensión superficial, la conductividad y el esfuerzo dieléctrico.<sup>[152]</sup> Se trata de un parámetro que influye también en la morfología de las fibras, pues, se emplean soluciones poliméricas con elevado peso molecular puesto que permiten obtener valores de viscosidad interesantes. Se ha establecido que bajos valores de dicha magnitud conducen a la formación de gotas en lugar de fibras, mientras que elevados valores provocan la obtención de fibras con diámetros grandes.

También, cabe decir que el peso molecular refleja el número de enlaces entre cadenas del polímero. El entrecruzamiento de cadenas dibuja un papel importante en el proceso, pues, aunque se trabaje con concentraciones poliméricas pequeñas, si se emplea una solución con peso molecular elevado que presente un número de enlaces en cierta medida elevado, puede garantizar cierto nivel de viscosidad, la cual aseguraría la formación de un cono o *jet* uniforme contrarrestando los efectos de la tensión superficial, enemigo a tener en cuenta en la formación de gotas.<sup>[159, 160]</sup> Se ha podido demostrar que a medida que a valores mayores de peso molecular, la cantidad de gotas y defectos es menor. Se ha tratado de avanzar más, de forma que el peso molecular no sea un condicionante para poder ejecutar el proceso de electrohilado, tal que si hay suficientes interacciones moleculares, éstas puedan proveer un sustituto para la conexión entre cadenas a través de los enlaces. Por ello, se está experimentando con oligómeros (estado intermedio entre monómero y polímero).<sup>[159, 160]</sup>

### **Conductividad**

Otra vía interesante enfocada al control del diámetro de las fibras consiste en tratar de estirar el rango de concentración del polímero hacia valores más pequeños y por consiguiente, diámetros más pequeños de fibra por adición de componentes que varíen la conductividad eléctrica del disolvente. Un aumento de la conductividad tiende a provocar un incremento de la densidad de carga en la superficie del chorro, minimizando así la posibilidad de formación de gotas durante el electrohilado.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### Tensión Superficial

Parámetro dependiente de la composición del disolvente que determinará barreras e impedimentos más severos o más suaves al proceso si el resto de variables del mismo se mantienen constantes.<sup>[163-165]</sup> Generalmente, una elevada tensión superficial inhibe el electrohilado debido a la inestabilidad del *jet* y a la proyección de gotas<sup>[164]</sup> mientras que cuando tiende a la baja favorece que el proceso tenga lugar con un campo eléctrico pequeño.<sup>[152]</sup> Sin embargo, valores bajos no tienen por qué ser siempre apropiados para el proceso.

### 2.3.2.2. Parámetros del proceso

#### Voltaje

Hay gran variedad de opiniones acerca del efecto creado por el voltaje aplicado. Es cierto que la forma de la gota inicial cambia con una variación del voltaje. Según lo observado por un grupo de investigación, el efecto del voltaje sobre el diámetro de fibra obtenida es más bien diminuto.<sup>[165]</sup> Sin embargo, otros investigadores han sugerido que a valores elevados de dicho parámetro hay mayor lanzamiento de polímero facilitando así la obtención de diámetros de fibra mayores.<sup>[143, 162]</sup> Otros autores afirman que un incremento de la tensión se traduce en un aumento de las fuerzas electrostáticas repulsivas en el *jet* lo cual favorece diámetros de fibra pequeños. En la mayoría de casos valores elevados de voltaje derivan en mayores estiramientos de las fibras debido a las crecientes fuerzas de Coulomb así como por un campo eléctrico más potente, conduciendo a una reducción del diámetro final y a una rápida evaporación del disolvente. También, elevadas tensiones pueden comportar una mayor probabilidad en la formación de gotas.<sup>[98, 142, 143, 147, 152, 166, 167, 170]</sup>

Experimentalmente se aprecia que el diámetro del *jet* decrece inicialmente con un aumento del voltaje pero que incrementa pasado cierto tiempo si se continuase elevando el valor del voltaje. Viene justificado por el fuerte incremento de la cantidad de solución polimérica creada por el campo eléctrico en el extremo del capilar.

Con ello, se debe confirmar el voltaje como parámetro influyente en el diámetro, pero, su nivel de significatividad variará en función de la concentración de polímero y de la distancia entre el extremo del capilar y el colector.<sup>[168]</sup>

#### Caudal de Alimentación

Valores pequeños del flujo favorecen en gran medida la evaporación del disolvente, concediéndole más tiempo para ello.<sup>[169]</sup> Se extrajo de varias experiencias, realizadas con poliestireno, que tanto el diámetro de las fibras como el de los poros aumentaba a valores crecientes de flujo; y que variando el mismo se podía conseguir modificar la estructura morfológica ligeramente.<sup>[170, 171]</sup> Elevadas tasas de caudal provocan la obtención de fibras salpicadas por gotas debido a la falta del tiempo necesario para evaporar el disolvente antes de que se alcance el colector.<sup>[139, 171, 174]</sup>

Se dedujo que la velocidad de alimentación de la solución polimérica configura un parámetro de control primario sobre el *jet* y sobre el diámetro de la fibra obtenida. Queda garantizada

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

una fuerte relación entre diámetro y flujo pues se obtienen estrechos valores de diámetro para caudales de alimentación pequeños. De forma cuantitativa y aproximada se anotó que el diámetro oscilaba en un factor de seis para variaciones de flujo en un factor de diez.

### **Distancia aguja-recolector**

La distancia entre el extremo del capilar y el contra electrodo se emplea para influir sobre el diámetro de fibra, pues se requiere una mínima separación para conceder a las fibras tiempo suficiente para secar antes de fijarse al colector.<sup>[151, 167, 173]</sup> Sin embargo, el efecto que provoca sobre la morfología de las fibras es menos significativo respecto a otros parámetros que sí influyen en mayor medida, como el caudal y la concentración de polímero. Un grupo de investigadores pudo comprobar que pequeñas distancias se traducían en fibras planas mientras que largas distancias daban lugar a fibras más redondeadas.<sup>[142]</sup> Con ello, lo que se trata es de fijar la longitud óptima que separe capilar y colector para permitir la evaporación del disolvente.

### **2.3.2.3. Parámetros del entorno**

Además de los parámetros propios del proceso como de la solución de polímero, existen magnitudes propias del ambiente o entorno físico en el que ocurre el proceso, tales como la temperatura y la humedad, los cuáles resultan interesantes.

#### **Temperatura**

Referente a la temperatura, ésta guarda una relación inversa con la viscosidad. Se observa pues que al incrementar la primera, el diámetro de las fibras decae, lo cual se atribuye a su vez a una disminución de la viscosidad.<sup>[174]</sup>

#### **Humedad**

La humedad, magnitud importante a controlar en el equipo de electrohilado, pues si no se tiene registro de ella, puede conducir a la formación de gotas. Incrementos de la misma guían la aparición de pequeños poros con forma circular en las fibras.<sup>[175]</sup> Se conoce que humedades del orden de un 25 % hasta un 50 % generalmente permiten que se desarrolle el proceso facilitando la elección de cierto grado de humedad (dentro de dicho rango) dependiendo a su vez del disolvente empleado (agua; disolventes orgánicos) así como de la estructura de nanofibras perseguida. Es cierto, que para valores muy bajos de humedad, un disolvente volátil puede secar más rápidamente puesto que la evaporación del disolvente es más rápida. Pero, en ocasiones, la velocidad de evaporación del disolvente es tan rápida, comparada con la eliminación o salida del disolvente del extremo del capilar, que puede dar lugar a inconvenientes en el propio proceso. Como consecuencia de ello, el electrohilado puede darse únicamente durante varios minutos antes de que el extremo del capilar se obstruya.<sup>[154]</sup> También, y en contraposición a lo anterior, queda demostrado que valores elevados de humedad pueden facilitar la descarga/proyección de las fibras.<sup>[176]</sup>

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

A continuación se ha conformado una tabla resumen en la cual se recoge a *grosso* modo cómo afectan los factores anteriores a la morfología de la fibra:

**Tabla 1. Efecto de las variables de la solución polimérica sobre el proceso de electrohilado.**

<b>Solución Polimérica</b>	<b>Viscosidad - Concentración</b>	Ambas propiedades están directamente relacionadas. A valores de baja concentración y viscosidad se obtienen fibras en forma de gotas, mientras que a medida que se incrementan se pueden alcanzar valores idóneos de ambos parámetros de forma que se recogiesen fibras continuas, de mayor diámetro y discontinuas.
	<b>Peso Molecular</b>	Se requieren polímeros de elevado número de peso molecular para la obtención de fibras en buenas condiciones.
	<b>Conductividad</b>	El tamaño de las fibras disminuye a medida que aumenta la conductividad.
	<b>Tensión Superficial</b>	Delimita los extremos de operación para llevar a cabo la técnica de electrohilado. Se conoce que a bajos valores da lugar a mejores fibras.
<b>Proceso</b>	<b>Voltaje</b>	Valores de tensión elevados se traducen en la creación de campos eléctricos que conducen a la obtención de diámetros de fibra menores favoreciendo así la evaporación del solvente.
	<b>Velocidad de Flujo</b>	Cuanto más bajo es dicho parámetro más atractivas serán las fibras obtenidas, facilitando además la evaporación del solvente.
	<b>Distancia Capilar-Colector</b>	Tratando de evitar la formación de gotas, se ajustará la distancia óptima entre ambos elementos consiguiendo un manto de fibras lo más homogéneo posible.
<b>Entorno</b>	<b>Temperatura</b>	Valores de temperatura elevados provocarán una caída de la viscosidad, reflejándose ello en la obtención de diámetros de fibra menores.
	<b>Humedad</b>	Por un lado, con una elevada humedad en el ambiente se puede ocasionar la formación de poros en las fibras. Por otro, para poca humedad, un disolvente volátil podría evaporarse tanto más rápido que provocase una obstrucción en la aguja.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

--	--	--

### 2.3.3. Incorporación de nanopartículas

No obstante, además del buen funcionamiento observado con membranas de SPEEK, destacando el bajo tránsito de oxígeno desde el cátodo hasta el ánodo, se conocen grupos de investigación que propusieron la adición de nanopartículas generando así *composites*. Resultó una prueba positiva puesto que además de enriquecer la función separadora de la membrana (por generación de caminos preferenciales para el paso de los protones) y evitar la permeación de especies indeseadas<sup>[87]</sup> supuso un progreso en cuanto a propiedades mecánicas y térmicas.<sup>[88]</sup> Con ello, se demostró que la adición de rellenos inorgánicos comportaba una mejora de la actuación de las membranas en las celdas de combustible microbianas.

Ello derivó en el estudio de los óxidos cerámicos, debido a su gran conductividad protónica a elevadas temperaturas.<sup>[89]</sup> Además, y recientemente, se ha mostrado especial interés en la inclusión de magnetita ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ya que sus propiedades magnéticas, catalíticas, y la facilidad de síntesis resultan de gran utilidad para ciertas aplicaciones.<sup>[90-95]</sup>

La magnetita posee un mecanismo de “salto” de protones mediado por agua específica el cual facilita la conductividad de los protones a través de la difusión de hidrógeno a temperaturas tan bajas como (105-300) °K. Dicha reacción implica la transferencia de protones en superficie a las moléculas de agua y la formación de iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) de corta duración. Posteriormente, uno de los protones del agua es transferido a un átomo de oxígeno de la superficie.<sup>[110]</sup> Dicho fenómeno es totalmente favorable en el campo de las celdas de combustible microbianas, en las cuales las membranas están en contacto con los protones (procedentes del hidrógeno) producidos en el compartimento anódico.

### 3. Materiales y metodología experimental

#### 3.1. Materiales

##### 3.1.1. PVA

El alcohol de polivinilo (identificado bajo las siglas PVOH, PVA o PVal) también llamado polietenol o poli (alcohol vinílico) es un polímero sintético soluble en agua, de fórmula química general  $(C_2H_4O)_n$ . No debe confundirse con el acetato de polivinilo (también bajo las siglas PVA), el cuál sí es insoluble en agua.

Presenta la siguiente estructura química:

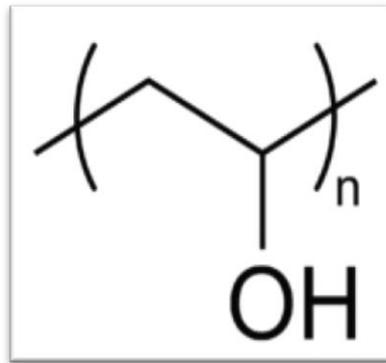


Figura 13. Estructura química Polivinil Alcohol.

Cabe destacar que a diferencia de la gran mayoría de polímeros vinílicos, el PVA no se sintetiza mediante la polimerización del correspondiente monómero, sino que se sigue un camino indirecto puesto que el PVOH es inestable con respecto a la isomerización a acetaldehído. El polivinil alcohol se prepara por alcoholólisis parcial o total de acetato de polivinilo eliminando así los grupos acetato.

Por lo que respecta a las propiedades del alcohol polivinílico, éste muestra gran facilidad en la formación de películas, como emulsionante y como adhesivo, siendo resistente en presencia de aceites, grasas y disolventes. Es inodoro y no tóxico. Presenta elevada resistencia y flexibilidad, así como una barrera al paso del oxígeno. Sin embargo, las anteriores propiedades son dependientes del grado de humedad, pues, cuanto mayor es la humedad mayor será la cantidad de agua absorbida. Se desprende de ello pues que su elongación y resistencia al desgarro aumentarían a costa de ver reducida su resistencia a la tracción.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

De forma cuantitativa, presenta un punto de fusión de 230°C cuando está totalmente hidrolizado, mientras que cuando lo está de forma parcial oscila en un rango de (180-190)°C. A temperaturas ligeramente superiores a los 200°C se descompone con cierta facilidad debido a una pérdida de agua de dos grupos hidroxilos adyacentes. Se observa también que a medida que se van desprendiendo dichas moléculas de agua, mientras que los enlaces dobles permanecen en la cadena, un mayor número de posiciones conjugadas tiene lugar, aportando ello una coloración importante al compuesto.

El PVA se disuelve con mayor rapidez a temperaturas elevadas, no obstante, en torno a 90°C puede disolverse sin obstáculos. La estabilidad de dichas disoluciones acuosas no es estable, agravándose en presencia de trazas de ácido o base.

Son múltiples los usos que derivan de su aplicación, destacando:

La formación de fibras, en las cuales la forma final del polímero resulta insoluble en agua debido a un tratamiento químico llevado a cabo. Dichas fibras poseen una absorción de agua aproximada de un 30 %, superior al resto de fibras conocidas. Ello lo convierte en un potente candidato a reemplazar al algodón en aquellos usos en los que la fibra contacta con el cuerpo. Además, presenta valores de tenacidad y resistencia a la abrasión interesantes. También, combinado con ácido nítrico, dan lugar a un éster empleado en algunos propulsores y explosivos moldeables. Por otra parte, se observa su presencia en revestimientos de papel; en juguetes para niños, en combinación con *bórax* dando lugar a productos gelatinosos viscosos (por ejemplo, bajo el nombre comercial de *Flubber*); como espesante o modificador de colas de acetato de polivinilo; empleado en protección de guantes resistentes a agentes químicos; o como barrera de dióxido de carbono en botellas de tereftalato de polietileno (PET), entre otras aplicaciones.<sup>[181, 182]</sup>

### 3.1.2. DMAc

La dimetilacetamida es un disolvente líquido incoloro, de olor desagradable, que pertenece a la familia de las amidas comúnmente utilizado en la industria química. De fórmula molecular,  $C_4H_9NO$ , se presenta como un disolvente interesante para un amplio rango de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Además, es miscible en agua, éteres, ésteres, cetonas y compuestos aromáticos. Su naturaleza polar le permite interaccionar con otros solventes dando lugar a reacciones con elevados rendimientos y productos de elevada pureza, en cortos períodos de tiempo.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Presenta la siguiente estructura química:

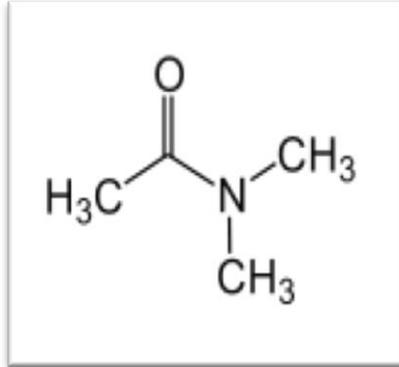


Figura 14. Estructura química Dimetilacetamida.

Debido a su elevado punto de ebullición ( $T^a \approx 166^\circ\text{C}$ ) y a que presenta una excelente estabilidad desde el punto de vista químico y térmico, se le considera un disolvente versátil con múltiples aplicaciones. Entre ellas, cabe destacar las siguientes:

En la síntesis de fibras a partir de polímeros, conocido dicho proceso como hilado (traducción del término inglés *spinning*), el cual conforma un método basado en la extrusión que aplica hiladores (del término inglés *spinneret*) dando lugar a una producción múltiple y continua de filamentos. Cabe diferenciar dos modalidades dentro de este proceso de producción: seco, basado en la evaporación del disolvente, lo cual comporta que la fibra no precise de secado; y húmedo, en el cual los polímeros necesitan ser disueltos para ser hilados. De ello se derivan dos usos importantes de la DMAc, el primero relacionado con la formación de fibras acrílicas aplicando proceso de hilado húmedo (*wet spinning*); y el segundo, bien sea por el proceso en seco o en húmedo, debido a la velocidad de evaporación de la DMAc, se emplea ésta en la síntesis de fibras de elastano basadas en poliuretano. También, la DMAc constituye un buen solvente para resinas de poliimida, aplicados en la producción de películas y recubrimientos. Se emplea en la producción de membranas de diálisis basadas en polisulfones. La combinación entre DMAc y cloruro de litio constituye un disolvente común para fibras de celulosa.<sup>[183]</sup>

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 3.1.3. Ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

La ferrita o hierro- $\alpha$  es una de las estructuras cristalinas del hierro. Posee cantidades de carbono mínimas; cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo (bajo las siglas BCC) y presenta atractivas propiedades magnéticas, las cuáles le permite almacenar campos magnéticos con más fuerza que el hierro. Da lugar a piezas con elevada resistencia mecánica y dureza.

La ferrita se suele presentar en forma de polvo, y está compuesta por hierro, boro, bario, estroncio o molibdeno. Dicho granulado, de tamaño nanométrico presenta diámetros en el rango de (1-100) nm. Además de un excelente magnetismo, posee propiedades eléctricas, químicas y estructurales. Presenta una estructura tipo espinela inversa, una clase de óxidos complejos que presentan una fórmula química  $\text{AB}_2\text{O}_4$  en la cual los iones de A son generalmente cationes bivalentes que ocupan sitios tetraédricos y los iones de B son cationes trivalentes en sitios octaédricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ). En el caso que nos ocupa, el hecho de ser espinelas inversas implica que son ferrimagnéticas, es decir, que el momento magnético de spin en un sitio tetraédrico está alineado de forma antiparalela a un momento magnético de spin en un sitio octaédrico. Los iones  $\text{Fe}^{3+}$  están repartidos al 50% entre huecos octaédricos y tetraédricos.

A nivel macroscópico se manifiesta dicho comportamiento ferrimagnético, de forma que se genera un campo magnético permanente. Sin embargo, a medida que el tamaño de la partícula se reduce hasta escala nanométrica, cada una de las partículas se considera un dominio magnético único orientado de forma aleatoria, pero, ordenado bajo la acción de un campo magnético externo. Es entonces, en dicha reducción de tamaño cuando se pierde la propiedad ferrimagnética manifestándose el paramagnetismo. Se conocen elevados valores de susceptibilidad magnética (definiéndose ésta como el grado de magnetización de un material en respuesta a la acción de un campo magnético) a escala nanométrica conformando con ello estructuras superparamagnéticas.<sup>[184]</sup>

En cuanto a aplicaciones, cabe destacar su utilización en sistemas de liberación de fármacos. Con ello, se está trabajando de forma que el fármaco se dirigiese directamente a un área concreta del cuerpo humano. Las nanopartículas de magnetita serían llevadas al hígado y con ello la sustancia portada liberada. También, en un ámbito ambiental, se utiliza dichas partículas para captar las partículas contaminantes halladas en aguas residuales (mediante interacciones electroquímicas). Tras ello, las nanopartículas de ferrita se pueden recuperar aplicando un campo magnético. Con ello se podrían eliminar de las aguas productos radiactivos y metales tóxicos/carcinógenos.<sup>[185]</sup>

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 3.1.4. PVB

El **butiral de polivinilo**, también conocido simplemente como Butiral (PVB), es un compuesto químico resultado de mezclar alcohol de polivinilo (PVA) con [butiraldehído](#). El material resultante es un polímero de gran adherencia y durabilidad, utilizado principalmente en la industria del vidrio.

De fórmula empírica  $(C_8H_{14}O_2)_n$  presenta la siguiente estructura química:

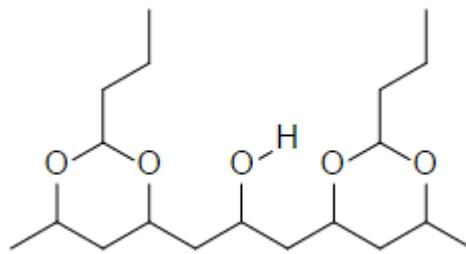


Figura 15. Estructura química Polivinil Butiral.

La reacción de síntesis del PVB implica una modificación del poli-alcohol vinílico mediante una reacción de policondensación con butiraldehído en medio ácido.

Sus propiedades de adherencia y transparencia lo convierten en un material idóneo para la unión de hojas de vidrio. De ello nace su principal aplicación, el vidrio laminado.<sup>[188-191]</sup> Consiste en una estructura de dos hojas de vidrio unidos entre sí con una capa intermedia de una película o lámina de polímero (PVB) que se coloca entre las dos láminas de vidrio.

Permite la transmisión de esfuerzos entre los vidrios, creando una unión entre ellos, aunque el propio material carece de resistencia mecánica. La lámina de butiral se utiliza para impedir el desprendimiento de fragmentos de vidrio si se produce una rotura, por lo que se emplea en lunas de vehículos y en vidrios que puedan presentar riesgo para las personas en la edificación, como ventanas o claraboyas, o en escaparates de tiendas.

El vidrio laminado combina las propiedades específicas del vidrio, tales como la transparencia y durabilidad, con las del PVB, cualidades como su adherencia al vidrio, elasticidad y resistencia a los impactos, protección acústica y contra los rayos UV, además de ofrecer una amplia gama cromática.

La gran elasticidad del PVB confiere una alta resistencia frente a impactos. Es por ello que, ante un golpe sobre el vidrio laminado, la película de PVB absorbe la energía del choque, y, por su flexibilidad, mantiene su adherencia al cristal. Estas son las propiedades que convierten al

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

vidrio laminado en una excelente barrera de protección. Por otra parte, no altera la transparencia del vidrio.

Además, el uso como intercalario de un polivinilbutiral acústico hace que a estas propiedades de seguridad le proporcionen un excepcional aislamiento acústico, ayudando así a crear ambientes protegidos y confortables.

Sin embargo, dada la naturaleza viscoelástica de este copolímero, encuentra otras aplicaciones en pinturas,<sup>[190]</sup> adhesivos,<sup>[186, 190]</sup> como sustrato para suspensiones cerámicas de BaTiO<sub>3</sub> para la fabricación de capacitores multicapa,<sup>[191]</sup> fluidos magnetoreológicos<sup>[190]</sup> y electrets o micrófonos de condensador<sup>[194]</sup> entre otros. El comportamiento reológico que define al PVB permite aplicaciones como las -mencionadas anteriormente, por lo que resulta evidente la importancia de caracterizar sus propiedades reológicas. Esto radica en el efecto que tendrá la combinación de la matriz polimérica con el material inorgánico desde el punto de vista reológico.

### 3.1.5. PEEK

El poliéter cetona (PEEK) es un polímero orgánico termoplástico incoloro utilizado en aplicaciones de ingeniería que ofrece una combinación única de altas propiedades mecánicas, resistencia a la temperatura y excelente resistencia química. Es por dicho conjunto de características que lo convierten en un material apropiado para trabajar bajo condiciones extremas de temperatura, agresividad química o elevada energía radiante. Las industrias aeroespacial, nuclear, química, eléctrica y alimenticia lo incorporan en gran parte de sus productos.

Su estructura química es la siguiente:

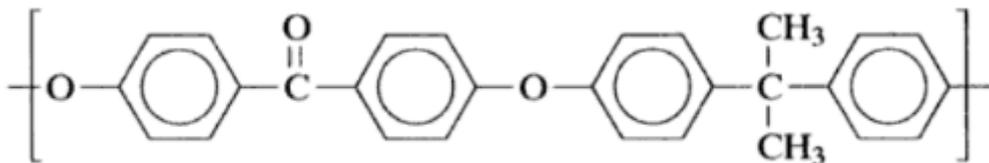


Figura 16. Estructura química Poli-éter-éter-cetona.

Dicho termoplástico cristalino presenta un módulo de Young de 3,6 GPa y un valor de tracción comprendido entre (90-100) MPa. Su temperatura de transición vítrea se encuentra en torno a los 143°C y la de fusión oscila los 343°C. Altamente resistente a la degradación térmica, así como los ataques de ambientes tanto acuosos como orgánicos. Sin embargo, sí es atacado por halógenos y ácidos fuertes de Lewis y Bronsted así como también por ciertos hidrocarburos aromáticos a altas temperaturas. El rango operativo de temperatura recomendable de trabajo se encuentra en ((-60) – 250) °C.

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

Presenta una característica interesante, y es que se puede dopar con fibras de vidrio, lo cual incrementaría sus prestaciones mecánicas. Su rango de aplicaciones es amplio, pues, debido a su robustez se utiliza en la fabricación de artículos usados en aplicaciones exigentes tales como cojinetes, partes de pistones, bombas, aislamiento de cables y piezas de aislación eléctrica, entre otras. Es destacable añadir que se encuentra entre los pocos plásticos compatibles con aplicaciones de ultra-alto vacío. También se contempla su uso en ingeniería tisular.

### **3.1.6. SPEEK**

Dicho material no es más que la sulfonación del material original, PEEK. Dicha reacción de sulfonación confiere nuevas propiedades químicas al polímero original, destacando sobre todo la capacidad de formar un nuevo material capaz de comportarse como conductor iónico, en concreto para usos en celdas de combustible de baja temperatura, donde se necesitan membranas sólidas que desempeñen una función electrolítica entre ánodo-cátodo e incentiven el intercambio de protones entre dichas zonas.

En la reacción de sulfonación tiene lugar una sustitución electrofílica en la cual el sitio activo en el cual se produce depende de la densidad electrónica de los átomos que conforman el monómero de PEEK. La reacción puede llevarse a cabo utilizando ácido sulfúrico, el cual a temperatura ambiente disolvería sin problemas el PEEK aportando un único grupo sulfón ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Con temperatura y mayores tiempos de reacción se podrían conseguir un mayor número de anclajes, marcando ello el grado de sulfonación.

El SPEEK, el cual es un conductor iónico en medio acuoso, puede correr el peligro de disolverse en agua caliente si el grado de sulfonación que presenta es lo suficientemente elevado (aproximadamente en torno al 95%) lo cual implicaría un grave problema en celdas de combustible, en las cuales se podrían alcanzar los  $80^\circ\text{C}$  fácilmente.

## 4. Instrumentación empleada.

### 4.1. Microscopio Electrónico de Barrido



Figura 17. Microscopio Electrónico de Barrido.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM 2). Marca: JEOL. Modelo: JSM6300.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un equipo que analiza a elevados aumentos la superficie de la muestra ofreciendo un amplio abanico de información. Su funcionamiento consiste en barrer un haz de electrones sobre un área en concreto (se pueden variar los aumentos de la imagen) mientras en el monitor se visualiza la información en función de los detectores disponibles.

Para que la técnica del SEM se pueda aplicar sobre el material es necesario que la muestra sea conductora. En el caso de que no sea conductora se le debe hacer un pretratamiento, consistente en recubrir la muestra con una capa delgada de material conductor (oro o carbono). Es común llevarlo a cabo por pulverización catódica utilizando un campo eléctrico y gas argón, trabajando en condiciones de vacío.

Dicho modelo presenta cinco posibles modos de trabajo:

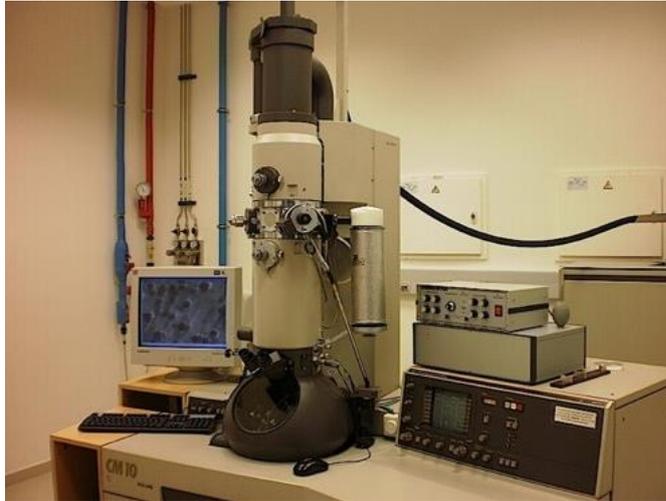
- Detector de electrones secundarios
- Detector de electrones retrodispersados
- Detector de rayos X
- Detector de electrones retrodispersados difractados

En el presente trabajo se optó por la primera de las opciones, detección de electrones secundarios, la cual consiste en plasmar una imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie analizada. Presenta una potente resolución. Con ello, se llevó a cabo una caracterización morfológica de la superficie de los *matts* de nanofibras obtenidos. De esa

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

forma se observó la disposición de la población fibrilar presente, así como su morfología (diámetro, grosor, longitud) a diferentes aumentos.

### 4.2. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)



**Figura 18. Microscopio Electrónico de Transmisión.**

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM 2). Marca: PHILIPS. Modelo: CM10.

El funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión (TEM) consiste en aprovechar los fenómenos físico-atómicos que tienen lugar cuando un haz de electrones lo suficientemente acelerado impacta con una muestra. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, se da una dispersión selectiva pues hay electrones que atraviesan la muestra de forma directa, y otros que resultan desviados. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes, dando a conocer detalles de la estructura en cuestión, ya sea amorfa o cristalina.

Además, si la muestra es cristalina, es decir, contiene una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción el cual ofrece una información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes en la muestra.

En el trabajo presente, se utilizó para observar la morfología concreta que ofrecían las fibras poliméricas que incorporaban ferrita. De esa forma se pudo observar la dispersión de la ferrita en el interior de la fibra, contenida en un *mat*.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 4.3. Microscopio Óptico



**Figura 19. Microscopio óptico binocular.**

Microscopio óptico *Nikon*, empleado en las primeras aproximaciones, para observar la existencia de fibras tras ensayos de corta duración. Se utilizó básicamente para dar viabilidad a ensayos más consistentes observando la compatibilidad polímero-disolvente la cual se daba si se apreciaban fibras ordenadas. Supuso un primer filtro de pruebas.

#### **4.4. Agitador mecánico de varilla**



**Ilustración 1. Agitador mecánico de varilla.**

Marca: Heidolph Instruments. Modelo: RZR 2102 Control.

Instrumento que proporciona una agitación por regulación electrónica de la velocidad que la mantiene estable incluso ante cambios bruscos de carga. La energía requerida para el proceso es dosificada automáticamente dependiendo del esfuerzo realizado. Ha sido especialmente diseñado para aquellas muestras en las que su viscosidad varía durante el proceso.

Presenta una pantalla en la cual se puede realizar una lectura digital del par de giro (N·cm), también se puede monitorizar los cambios de viscosidad. Se puede seleccionar la velocidad visionándola de forma digital en pantalla.

Presenta un arranque suave y progresivo para evitar posibles salpicaduras.

Como parámetros físicos del equipo:

- Volumen máximo de agitación: 100 L (agua).
- Viscosidad máxima de agitación: 100000 mPa·s.
- Engranaje de dos rangos de velocidad para un máximo rendimiento.
- Par de giro estable en todo el rango de velocidad.
- 45 N·cm en engranaje hasta 400 rpm.
- 200 N·cm en engranaje hasta 2000 rpm.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

En este caso concreto, se empleó el agitador en el proceso de sulfonación del *PEEK*, pues mediante la agitación se impedía que los hilos que se iban formando precipitaran en el fondo.

### 4.5. Equipo de Ultrasonidos



Figura 20. Ultrasonidos con punta de acero.



Figura 21. Ultrasonidos de baño.

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

Ultrasonidos con punta de acero. Marca: Qsonica. Modelo: Q500.

Ultrasonidos de baño. Marca: ATU (Aplicaciones Técnicas de Ultrasonidos). Modelo: ATM40-3LCD.

Los equipos de ultrasonidos producen ondas acústicas que tienen lugar debido a vibraciones mecánicas. Dichas vibraciones forman micro-burbujas o cavidades que actúan como miles de minúsculos cepillos. Con ello se consigue arrancar la suciedad de la superficie en cuestión sin dañarla o rayarla.

El sonicador Q500 es un potente equipo de ultrasonidos programable que contiene una pantalla digital en la que fijar los parámetros de operación. Los pulsos se pueden programar desde 1 segundo hasta 1 minuto. Se puede programar hasta un máximo de diez horas.

Las especificaciones técnicas son las siguientes:

- Potencia (trabajo): 500 W.
- Frecuencia: 20 kHz.
- Voltaje: 110 V, 50/60 Hz.

El equipo de ultrasonidos de baño es otro tipo de sonicador un tanto menos preciso pues no permite regular la frecuencia de los pulsos de actuación, sino que vienen dados.

Sus especificaciones técnicas son las siguientes:

- Medidas útiles: 265x164x100 mm
- Potencia ultrasonidos: 100 W
- Volumen: 3 L
- Peso: 18 kg
- Válvula Desagüe: ½"
- Potencia calefacción: 320 W

Se puede observar que sendos equipos se empleaban para llevar a cabo un mezclado eficiente de la solución polimérica, previa introducción en el equipo de electrohilado. De esa forma se conseguía una mezcla homogénea evitando posibles sedimentaciones en los recipientes que las contenían. El sonicador vertical se presta más eficiente puesto que posee una barra de acero inoxidable que tiene mayor poder que el baño de agua del otro equipo.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 4.6. Estufa de secado analógica



**Figura 23. Estufa de secado analógica.**

Marca: DO RAYPA. Modelo: DO-150.

Estufa de capacidad 150 L, que funciona bajo convección natural del aire. Presenta temperaturas regulables desde 40°C, hasta 250°C por termostato hidráulico. Presenta una potencia de 2000 W.

Su uso se enfatizó en mayor medida en el proceso de entrecruzamiento y curado de las membranas poliméricas obtenidas tras tiempos largos de proceso de electrochilado. Facilitó el secado de la capa de PVB-SPEEK aplicada sobre la membrana polimérica, en ambas caras de la misma, aumentando así la resistencia mecánica de la misma.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 4.7. Equipo de Electrospinning



Figura 24. Unidad de *electrospinning*.

Unidad de Electrospinning. Marca E-SPIN NANOTECH. Modelo: Super ES-2.

Se citan a continuación las especificaciones técnicas más destacadas:

- Presenta la posibilidad de trabajar las modalidades de electrohilado vertical, horizontal y coaxial
- Fuente de alimentación (Voltaje): (0 – 50) kV.
- Potencia: 20 W.
- Intensidad: (0 – 400)  $\mu$ A.
- Caudal de alimentación: (0,1  $\mu$ L/min – 3 mL/min)
- Velocidad de giro (colector): (220 – 5500) rpm.
- Ajuste de la bomba de impulsión en los tres ejes axiales mediante control computacional.
- Sistema de extracción de vapores tóxicos interior.

Este equipo fue la herramienta fundamental o corazón del estudio, pues, permitió sintetizar las membranas y conocer cómo afectan las variables de proceso en la estructura de éstas. A partir del estudio por separado de cada una de las soluciones poliméricas, se optimizaron parámetros de las mismas, para luego realizar el estudio conjunto y aunar condiciones para el proceso coaxial. Se trata de una herramienta de trabajo potente cada vez más presente en los diferentes grupos de investigación que indagan en la síntesis de membranas a partir de materiales poliméricos. Resulta muy curioso la formación del *jet* o cono de Taylor que tiene lugar cuando se aplica un alto voltaje, las cargas se acumular dando lugar a la formación de

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

una gota en el extremo del capilar, de forma que a medida que se incrementa la intensidad del campo eléctrico dicha gota se estira creando una forma cónica conocida como el cono de Taylor.

### 4.8. Prensa de platos calientes

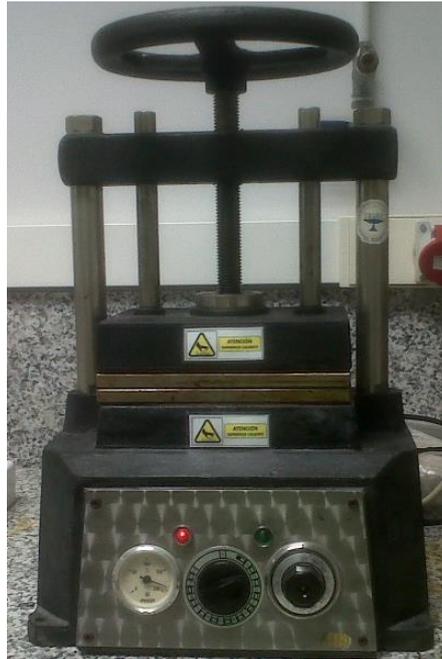


Figura 25. Prensa de platos calientes.

Prensa de platos calientes. Marca: Comra. Modelo: R-3. Prensa robusta de gran capacidad diseñada para la elaboración de caucho o silicona vulcanizable. Fabricada en fundición de acero y esmaltada al horno. De accionamiento manual, mediante un gran volante superior, es capaz de ejercer una gran presión sin gran esfuerzo. Presenta dos placas, la superior contiene una resistencia que aporta temperatura y es desplazable. Tiene un termostato regulador de temperatura. Dispone además de un indicador de temperatura y de un reloj-temporizador para programar el tiempo exacto.

Especificaciones técnicas destacadas:

- Temperatura: (0 – 200) °C
- Reloj – Temporizador: (0 – 120) min.
- Potencia: 0,85 kW.

Dicho equipo se empleó una vez se tenían las membranas cubiertas por inmersión con PVB-SPEEK, tras entrecruzar a la estufa. Se colocaban en dicha prensa para lograr una mayor

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

homogeneidad en las membranas eliminando el excedente de resina y aire ocluido, así como para terminar el entrecruzamiento del polímero PVB-SPEEK.

### **4.9. Equipo microtracción**



**Figura 26. Equipo de caracterización mecánica.**

Marca: DEBEN. Modelo: Microtest.

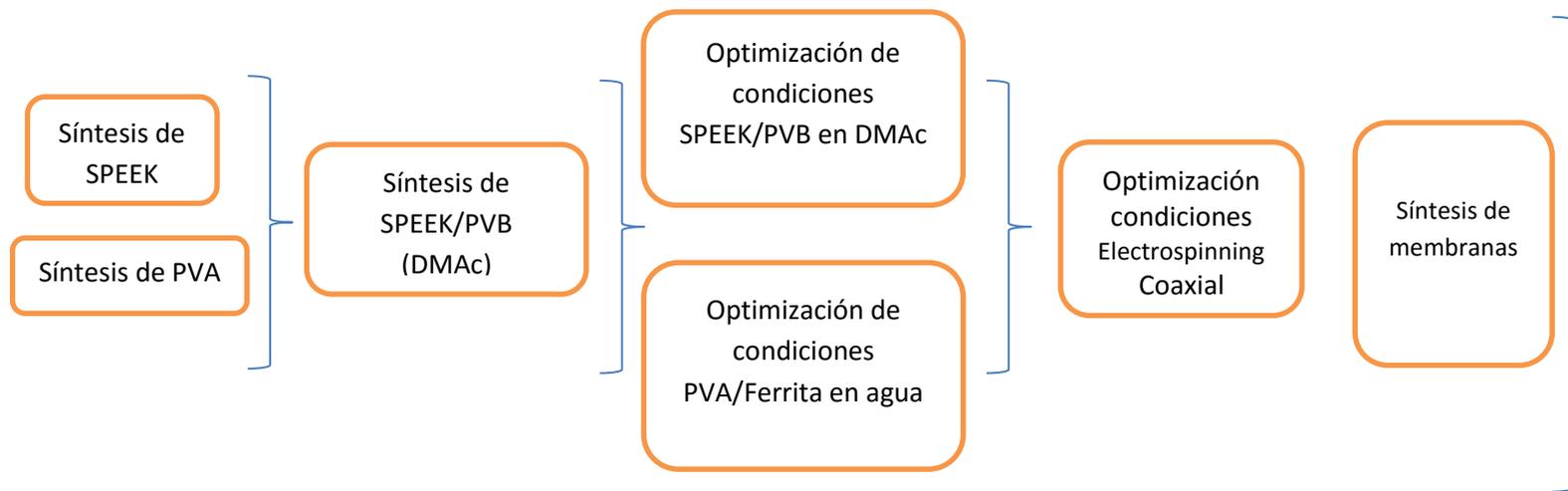
Equipo diseñado para llevar a cabo ensayos micromecánicos de muestras pequeñas, entre 1 y 4 cm de dimensiones. Dicho dispositivo permite realizar ensayos de tracción, aplicando fuerzas de bajo nivel: 150 N ó 2000 N.

Para cada condición se ensayaron un mínimo de cinco muestras con la finalidad de obtener valores medios de cada indicador mecánico.

## 5. Plan de Trabajo

### 5.1. Diagrama de Bloques

Se propone un diagrama de bloques representativo que manifiesta el plan de trabajo llevado a cabo:



Esquema 1. Plan de trabajo trazado en el proyecto.

Analizado el diagrama de bloques anterior, y siguiendo un orden lógico:

Se llevaron en paralelo los siguientes procesos de síntesis: Por un lado se realizó el proceso de sulfonación del PEEK, lo cual merece mención a parte debido a la complejidad del proceso. Una vez obtenido el SPEEK, se mezcló éste con PVB y se llevó a cabo la preparación de la disolución en DMAc.

A partir de las disoluciones obtenidas se optimizaron los parámetros del equipo de electrohilado, tales como voltaje, distancia capilar-recolector, caudal, con la finalidad de lograr morfología de nanofibras estables y regulares.

Una vez optimizados dichos parámetros de proceso de forma individual para cada disolución, se intentó optimizar las condiciones para la obtención de nanofibras con estructura *core-shell* mediante el sistema de electrohilado coaxial. En este caso particular la disolución PVA/Ferrita se utilizó como corteza y la mezcla SPEEK/PVB como núcleo.

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

Una vez optimizado el proceso, tiene lugar la producción de *matts* de nanofibras de espesores altos a través de dejar operativa la máquina de electrohilado durante tiempos altos. Asimismo, se prepararon sistemas de nanofibras con estructura *core-shell* con diferente contenido de ferrita en el interior (1%; 4'5%; 7%). Tras ello, se someten éstas a un proceso de curado y entrecruzamiento de forma que adquieran una mayor resistencia mecánica.

### **5.2. Síntesis de SPEEK**

Para la preparación de *SPEEK* (Poli-éter-éter-cetona sulfonado) se emplea una proporción de 5 g de *PEEK* para 95 mL de ácido sulfúrico 95 %. Conocida dicha relación, se propuso utilizar 800 mL de ácido sulfúrico, para los cuáles se requieren 42.105 g de *PEEK*.



**Figura 27. Reactivo de partida en polvo PEEK.**

**Figura 28. Ácido sulfúrico 98%.**

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Dada la masa de compuesto, se introdujeron en estufa 45.001 g a 150°C durante aproximadamente tres horas. Se pesa tras dicho tiempo y se toman los 42.105 g (calculados previamente). Seguidamente se almacena en un recipiente sellado para evitar cualquier contacto con la humedad del ambiente.

Se empleará un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 1000 mL. Dicho matraz de reacción descansará sobre un depósito de silicona líquida que actuará como transmisor de calor. Se utiliza un agitador mecánico de revolución, con la precaución de no contactar con la sonda de temperatura que habitará dentro del matraz.



**Figura 29. Adición de ácido sulfúrico y aporte de temperatura.**

Se añade el ácido sulfúrico en primer lugar, y se mantiene a una velocidad de giro de 500 rpm. La temperatura de trabajo fue de 55°C (se recomienda no superar). Se conoce como referencia que el ácido alcanza dicho valor en un tiempo aproximado de noventa minutos. Una vez se alcanza dicha cifra de temperatura, se añade el *PEEK* (estado de polvo), dando lugar a una mezcla rojiza viscosa. De ahí que se aumente la velocidad de agitación a 700 rpm.

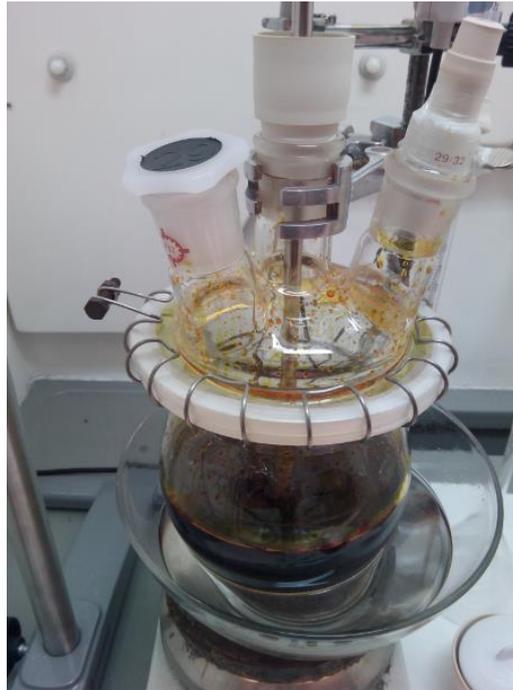
## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial



**Figura 30. Mezcla de ácido sulfúrico y PEEK con temperatura.**

Tras ello, se esperó unos 45 minutos, aproximadamente, pues se debía observar cierta homogeneidad en el medio. Es entonces cuando se inicia la cuenta de doce horas (de reacción), manteniendo la velocidad de giro anteriormente nombrada. Transcurrido dicho tiempo el color de la mezcla se tornó marrón.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

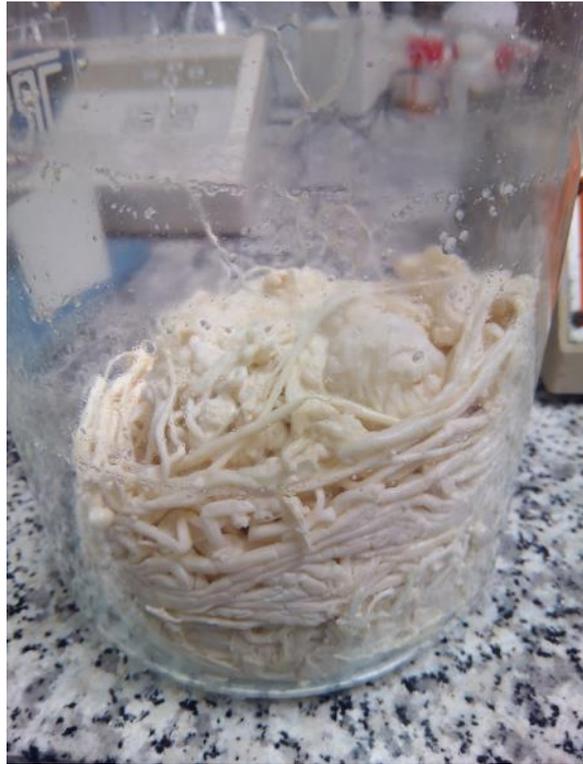


**Figura 31. Etapa final de mezclado PEEK - Ácido sulfúrico.**

Para extraer el *SPEEK* obtenido de la base del matraz se emplea una jeringa de 60 mL a la cual se acopla una pipeta. De esa forma se extrae en forma de hilos finos. Si solamente se emplease la jeringa, se conseguirían filamentos gruesos, lo cual no interesa.

Paralelo a ello, se prepara una cubeta de 3 L de capacidad con dos litros de agua desionizada muy fría (para lo cual se emplea un baño de hielo en el cual se sumerge la cubeta) que debe estar en agitación, pues si no lo estuviese, al añadir el polímero se formaría una pasta viscosa no deseable. Es entonces cuando los filamentos de polímero, en contacto con el agua, se tornan de color blanco.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial



**Figura 32. SPEEK en forma de hilos continuos.**

A continuación, se procedió al lavado y secado de los hilos de *SPEEK*. Para ello, se filtra empleando un paño poroso. Se envuelven los hilos en dicho paño y se estruja extrayendo la máxima cantidad de agua ácida. De nuevo se sumerge en otro vaso con 2 L de agua desionizada repitiendo dicho proceso tantas veces como fuese necesario para conseguir un pH de agua ácida de 6 (valor neutro). La inmersión en agua duró entorno a treinta minutos. Se utilizaron 18 L agua desionizada en total. El filtrado final tras conseguir pH neutro se hace con un filtro de malla.)

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial



Figura 33. Proceso de lavado de los hilos de SPEEK con agua desionizada.

Seguidamente se coloca el *SPEEK* en estufa ( $T^a \approx 50^{\circ}\text{C}$ ) durante 16 horas para secarlo (configurando ello una etapa de presecado). Pasado cierto tiempo se observó que la parte inferior contenía mayor humedad, lo cual facilitó su troceado.



Figura 34. Obtención final de SPEEK tras presecado.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Es entonces cuando se introdujo de nuevo a estufa, a  $T^{\circ} = 100^{\circ}\text{C}$  durante un tiempo de 18 horas. Finalmente se obtuvo un compuesto de coloración marrón que se guardó en un recipiente sellado para evitar así cualquier contacto con la humedad.



Figura 35. SPEEK tras proceso de secado final.

### 5.3. Disolución de PVA/AGUA

Se preparó una disolución de PVA en agua al 12% de polímero, eligiendo dicha concentración pues permitía conseguir la viscosidad necesaria en el proceso de electrohilado y que pudieran formarse fibras a medida que el solvente se evaporaba. Para ello, se mezclan en un matraz polímero y líquido junto a un imán, una sonda de temperatura conectada a una manta calefactora y a la par un agitador magnético que provoca el movimiento del imán.

Tras obtener dicha disolución de PVA, la cual adquiere una coloración blanquecina-transparente (lo cual se puede apreciar en la *ilustración 31*) se almacena en un recipiente que se mantiene en agitación (baño de ultrasonidos) previo a su utilización en el equipo de *electrospinning*.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

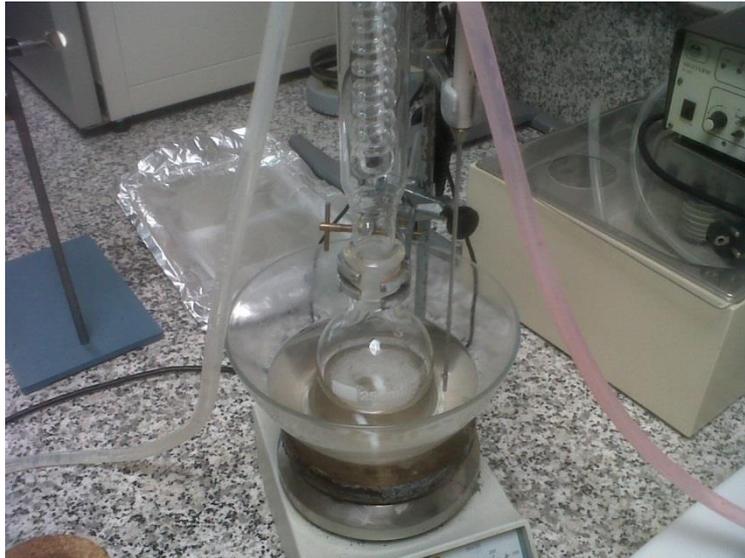


Figura 36. Proceso de obtención de solución PVA/agua.

### 5.4. Disolución de PVB/SPEEK en DMAc

Se preparó una disolución de la mezcla de polímeros PVB/SPEEK en dimetilacetamida (DMAc) para la cual se tomaron 50 mL de disolvente DMAc, y se disolvieron 10,5 g del conjunto SPEEK/PVB, lo cual corresponde a un 21% en concentración. Se utilizó DMAc como disolvente porque disolvía de manera homogénea los polímeros, y además presenta una rápida evaporación (bajo punto de ebullición). Ello es una condición que se requiere pues durante el trayecto de la gota hacia el contraelectrodo debe eliminarse el solvente y tener lugar la formación de la fibra polimérica. En cuanto al porcentaje de polímero aplicado, se toma dicho valor porque en un trabajo anterior llevado a cabo en el departamento de ciencia de materiales se optimizó dicha cantidad, con el fin de lograr fibras homogéneas sin la presencia de defectos tales como engrosamientos, entre otros.

La proporción SPEEK/PVB es de 70 % y 30 % respectivamente, lo cual indica que de los 10,5 g la gran parte (7,355 g) se asocian al SPEEK mientras que los 3,150 g restantes son de PVB.

El método de preparación de PVB/SPEEK en DMAc fue el siguiente:

En un matraz de 100 mL se añadió el disolvente, el SPEEK previamente sintetizado y finalmente el polivinil butiral. Dicho matraz de reacción estaba sobre una vasija de vidrio que contenía silicona, buena conductora del calor, y ésta a su vez, sobre una manta calefactora, con la cual además se agitaba el imán que contenía el matraz. Se fijó una temperatura comprendida entre (80 – 90)°C y se mantuvo en agitación moderada y continua durante 3 horas hasta que se garantizó la homogeneidad del producto, o lo que es equivalente, la disolución completa del polímero SPEEK. Se taponó la boca del matraz con la sonda de temperatura y cierta cantidad de teflón evitando así la evaporación de disolvente.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

El aspecto final que adquiere la muestra toma un color marrón verdoso muy viscoso, de forma que previa utilización requiere una agitación vigorosa:



Figura 37. Etapa final de obtención de la solución SPEEK/PVB en DMAc.

La masa final recogida no coincide con la inicial pues al tratar de extraer el producto final del matraz, éste quedó adherido en las paredes imponiendo dificultad en su retirada, de forma que se le aplicó calor con un secador convencional tratando de recuperar el máximo posible.

### 5.5. Optimización de Parámetros SPEEK/PVB en DMAc

Tomando de referencia el trabajo previo realizado en el grupo de investigación sobre el electrohilado de la mezcla SPEEK/PVB, se seleccionaron los valores óptimos para los principales parámetros de proceso: Distancia entre electrodos ( $d$ ); voltaje ( $V$ ); flujo o caudal de disolución ( $Q$ ). De este modo, se prepararon varias muestras con diferentes espesores de malla a través de la utilización de tiempos de aplicación diferentes tal y como se recoge en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros Electrospinning PVB/SPEEK en DMAc.

i	d (cm)	V (kV)	Q (mL/h)	t (h)
1	12	20	0,4	0,5
2	12	20	0,4	1
3	12	20	0,4	2
4	12	(20-25)*	0,4	4

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

\*Para tiempos altos de proceso, era necesario ajustar ligeramente el voltaje a alimentar pues en ocasiones se producía en el extremo del capilar la solidificación del polímero que dificultaba la continuidad del chorro o flujo de disolución, como consecuencia de las condiciones de temperatura ambientales donde pequeños incrementos de temperatura afectan a la rapidez de evaporación del solvente.



**Figura 38. Sustancia pegajosa en el extremo del capilar la cual dificultaba el proceso de electrohilado.**

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 5.6. Optimización Parámetros PVA/agua

En este caso, no se tenían estudios anteriores que indicasen las condiciones más idóneas de trabajo y para ello se llevó a cabo un pequeño estudio en el que se modificaron los parámetros que presentan una mayor influencia en el proceso de electrohilado como son el voltaje y el flujo de disolución, mientras se mantuvo constante la distancia entre electrodos.

Tabla 3. Estudio parámetros electrospinning PVA/agua.

i	d (cm)	Q (mL/h)	V (KV)	Ø jeringa (mm)	t (min)
1	13	0,5	15	13	7
2	13	1	15	13	7
3	13	0,3	20	13	10
4	13	1	12	13	10
5	13	1	17	13	10
6	13	1	20	13	10
7	13	1	23	13	10
8	13	0,1	20	13	10
9	13	0,5	20	13	10
10	13	1	20	13	10
11	13	2	20	13	10

Como se observa en la tabla anterior, la distancia entre el capilar de salida del *jet* respecto al elemento colector de fibras se mantiene constante así como la jeringa en la cual se almacena la disolución (diámetro) y el tiempo de ensayo (de esa forma se comprenderá mejor cómo afectan el resto de variables). Se trata de tiempos cortos, pero que son más que suficientes para observar fenómenos tales como gotas, o secado de polímero en el extremo del capilar, disposición del manto de fibras, formación de fibras, entre otros comportamientos básicos.

Se decide oscilar tanto caudal de impulsión de polímero como el voltaje aplicado en el equipo.

En la prueba 1 ( $i_1$ ) no se aprecian fibras. En la muestra 2 ( $i_2$ ) y en la muestra 3 ( $i_3$ ) sí se observa formación de fibras, pero en el primero de los casos conforman una banda central mientras que en el segundo caso se da una banda ancha. Respecto a las condiciones de las muestras 4 ( $i_4$ ) y 5 ( $i_5$ ) (se decide mantener flujo a 1 mL/h y manipular voltaje) el sistema presentó un comportamiento oscilatorio pues la temperatura aumentaba de 0°C a 100°C de forma descontrolada. Por ello, no se tuvo en cuenta lo observado en ambas pruebas. Con ello, se desea indagar más a partir de los parámetros de  $i_3$ , de donde surgen las restantes pruebas. Para la muestra 7 ( $i_7$ ) se formaban gotas de solución polimérica que rápidamente se desprendían tal cual del capilar, pues el voltaje era probablemente tan elevado que rápidamente impactaba sobre el colector dando lugar a defectos. En la prueba 8 ( $i_8$ ) el caudal era demasiado bajo, tal que no se observaba formación de gota en el extremo del capilar.

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

En la prueba 9 ( $i_9$ ) se observaba un fenómeno similar al de  $i_3$  pero le costaba cierto tiempo estabilizar el *jet* que proyectaba. Para la prueba 11 ( $i_{11}$ ) se observan los tamaños de gota mayores, puesto que se compensa el fenómeno de rotura potente debido al voltaje elevado y de gota grande debido a un caudal elevado. Ello se traducía en gotas sobre el papel de aluminio del colector (defectos).

En el capítulo de caracterización morfológica se podrá observar los apuntes anteriormente efectuados en la distribución de las fibras así como su homogeneidad.

### **5.7. Obtención de nanofibras tipo *core-shell* (PVA – SPEEK/PVB)**

Una vez optimizadas las condiciones para las disoluciones poliméricas de PVA (en agua) y SPEEK/PVB (en DMAc) se pretende combinar ambos flujos en el equipo de *electrospinning* para la obtención de nanofibras con estructura núcleo-corteza (*core-shell*) en las que el PVA formaría la corteza y la mezcla SPEEK/PVB el núcleo.

En principio y manteniendo las condiciones iniciales que se habían estudiado por separado se aplicó un valor de voltaje 20 kV y una distancia capilar-colector de 13 cm; mientras que el caudal para bombear la disolución de PVA/agua fue de 0.3 mL/h y el de la disolución SPEEK/PVB fue 0.4 mL/h.

Se comprobó en pruebas de corta duración que las condiciones optimizadas por separado no permitían la formación de fibras cuando se combinan ambos flujos. Por ello, se procedió a modificar de la forma siguiente:

La bomba exterior opera bien en coaxial a un flujo de 0.1 mL/h (mientras que por separado trabajaba bien a 0.3 mL/h). Respecto al flujo de la disolución interior, a 0.4 mL/h no se observaba flujo a través del capilar por lo que se tuvo que variar en un rango de (0.2-0.5) mL/h pues no se conseguía un flujo muy estable. En cuanto a los parámetros comunes por ambas disoluciones, se pasó de trabajar a 20 kV para aplicar un rango de voltaje comprendido entre (15-17) kV en el cual no se observaba formación de chispas. Además, la distancia capilar-colector de 13 cm pasó a 15 cm puesto que a esa distancia se observaba goteo y con ello defectos sobre el papel de aluminio del colector.

### 5.8. Obtención de nanofibras tipo *core-shell* (PVA – SPEEK/PVB) con incorporación de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Conocidas las condiciones óptimas de trabajo de PVA en agua, se desea introducir nanopartículas de ferrita en diferentes contenidos (1%, 4,5%, 7%) para estudiar el efecto en las membranas poliméricas a fabricar.

Inicialmente, las nanopartículas de ferrita fueron suministradas en una disolución acuosa de concentración 17.7 mg/mL a partir de la cual se prepararon las disoluciones de ferrita en PVA/agua al 1%, 4,5% y al 7% de ferrita. Los cálculos efectuados para tomar los diferentes volúmenes son los siguientes:

- Densidad (ferrita) = 1.0076 g/mL.
- Concentración (ferrita/agua) = 46.42 mg/mL.
- Densidad (PVA/agua) = 1.098 g/mL.
- Concentración (PVA en agua): 12%.

Conocidos dichos datos, se proporcionan los cálculos para las diferentes concentraciones de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

- **1% de ferrita (para un volumen mínimo de PVA/agua tomado):**

$$m_{\frac{PVA}{agua}} = 9 \text{ mL} \left( \frac{PVA}{agua} \right) \cdot 1.098 \left( \frac{g}{mL} \frac{PVA}{agua} \right) = 9.882 \text{ g} \frac{PVA}{agua}$$

$$m_{PVA} = 0.12 \cdot 9.882 = 1.186 \text{ g}$$

$$\frac{1 \text{ g ferrita}}{100 \text{ g PVA}} = \frac{m_{ferrita}}{1.186 \text{ g PVA}}$$

$$m_{ferrita} = 0.012 \text{ g}$$

$$V_{ferrita} = \frac{m_{ferrita}}{C_{ferrita}} = \frac{12}{46.42} = 0.259 \text{ mL} = 259 \mu\text{L}$$

- **4.5% de ferrita (para un volumen mínimo de PVA/agua tomado):**

$$m_{\frac{PVA}{agua}} = 9 \text{ mL} \left( \frac{PVA}{agua} \right) \cdot 1.098 \left( \frac{g}{mL} \frac{PVA}{agua} \right) = 9.882 \text{ g} \frac{PVA}{agua}$$

$$m_{PVA} = 0.12 \cdot 9.882 = 1.186 \text{ g}$$

$$\frac{4.5 \text{ g ferrita}}{100 \text{ g PVA}} = \frac{m_{ferrita}}{1.186 \text{ g PVA}}$$

$$m_{ferrita} = 0.054 \text{ g}$$

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

$$V_{ferrita} = \frac{m_{ferrita}}{C_{ferrita}} = \frac{54}{46.42} = 1.165 \text{ mL} = 1165 \mu\text{L}$$

- **7% de ferrita (para un volumen mínimo de PVA/agua tomado):**

$$m_{\frac{PVA}{agua}} = 9 \text{ mL} \left( \frac{PVA}{agua} \right) \cdot 1.098 \left( \frac{g \text{ PVA}}{\text{mL agua}} \right) = 9.882 \text{ g} \frac{PVA}{agua}$$

$$m_{PVA} = 0.12 \cdot 9.882 = 1.186 \text{ g}$$

$$\frac{7 \text{ g ferrita}}{100 \text{ g PVA}} = \frac{m_{ferrita}}{1.186 \text{ g PVA}}$$

$$m_{ferrita} = 0.083 \text{ g}$$

$$V_{ferrita} = \frac{m_{ferrita}}{C_{ferrita}} = \frac{83}{46.42} = 1.788 \text{ mL} = 1788 \mu\text{L}$$

Dicho estudio sirvió también para descartar una tipología de capilares con los que se trabajó. De forma separada la longitud del capilar pasa inadvertida, pero, al aplicar coaxial tiene bastante peso. Se debe entender que en esta metodología el capilar de la solución interior debiera sobresalir una mínima distancia sobre el capilar exterior que lo abraza pues se desea que la unión polimérica se dé en los extremos de ambos capilares. Además, el capilar de longitud mayor daba lugar a fibras finas mientras que el otro formaba agregados y fibras gruesas que no interesaban en el proceso.

Tras los cálculos efectuados anteriormente, se recogen a continuación las condiciones de operación para cada una de las proporciones de ferrita:

- **1% de Ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )**

Se prueba con ferrita al 1% en PVA/agua a las siguientes condiciones:

Manteniendo una distancia capilar-colector de 13 cm, un voltaje de 20 kV, y se varía el caudal exterior para el flujo de polímero SPEEK/PVB en un rango (0.1-0.3) mL/h pues no se conseguía estabilizar el chorro de disolución lanzada, observándose en el colector la presencia de gotas en lugar de la formación de fibras.

Debido a la complejidad de estabilizar el flujo se da una gran variabilidad de caudales para ambos flujos:

- Caudal Exterior: (0.1 – 0.2 – 0.3) mL/h

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

- Caudal Interior: (0.1 – 0.15 – 0.2 – 0.25 – 0.3 – 0.4) mL/h
- Distancia: 15 cm.
- Voltaje: (20-21) kV.

Se comprobó que las condiciones más estables que daban lugar a un *mat* de fibras homogéneo y continuo correspondían cuando ambas bombas operaban a 0.1 mL/h, así que se dejó un tiempo de seis horas para que se formara un *mat* de mayor espesor. En este caso, la bomba exterior no mostró problemas al operar a elevado voltaje. Se podía cotejar la formación de fibras pues la ferrita teñía de un color más pardo las fibras obtenidas, ya que sin presencia de ferrita el tono de la malla de nanofibras era completamente blanco.

Las condiciones restantes probadas fueron descartadas porque no lograban estabilizar un flujo continuo, formándose la solidificación de polímero en el extremo del capilar e interrumpiendo así la salida del flujo de disolución. Además, se observaba también como se proyectaban gotas directamente sobre el colector constituyendo ello defectos; así como se daban desviaciones del flujo como consecuencia de desviaciones del campo eléctrico que impedían la deposición de las fibras sobre el colector.

- **4,5% Ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )**

Para 4.5% de ferrita en PVA se realizaron ensayos breves (tiempos aproximados de treinta minutos) de los cuáles se extrajeron que las condiciones óptimas de aplicación eran:

- Voltaje: 17 kV
- Caudal Exterior: 0.1 mL/h
- Caudal Interior: 0.2 mL/h
- Distancia (Capilar-Colector): 15 cm

Se hace hincapié en que no hay suficiente material para producir mats consistentes; simplemente se optimizan las condiciones de operación que garantizan un proceso continuo e ininterrumpido.

- **7% Ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )**

Para 7% de ferrita, se aplican como condiciones para prueba larga (tiempo aproximado de seis horas):

- Voltaje: 21 kV
- Caudal (Exterior): 0.1 mL/h
- Caudal (Interior): 0.1 mL/h
- Distancia (Capilar – Colector): 15 cm.

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

A continuación en la tabla 4 se muestra un resumen con las condiciones aplicadas para la elaboración de los diferentes mats de fibras:

**Tabla 4. Parámetros de proceso aplicados en la modalidad de electrospinning coaxial.**

		<b>d (cm)</b>	<b>Q (mL/h)</b>	<b>U (kV)</b>	<b>Ø jeringa (mm)</b>
<b>PVA (agua)</b>	<b>Sin Ferrita</b>	13	0,1	(15 - 17)	14
	<b>1% Ferrita</b>	15	0,1	(20 - 21)	14
	<b>4'5% Ferrita</b>	15	0,1	17	14
	<b>7% Ferrita</b>	15	0,1	21	14
<b>SPEEK/PVB (DMAc)</b>	<b>Sin Ferrita</b>	13	(0,2-0,5)	(15 - 17)	13
	<b>1% Ferrita</b>	15	0,1	(20 - 21)	13
	<b>4'5% Ferrita</b>	15	0,2	17	13
	<b>7% Ferrita</b>	15	0,1	21	13

## 6. Ensayos de Caracterización

### 6.1. Caracterización Morfológica

#### 6.1.1. PVA/agua

Se llevaron a fotografiar al microscopio electrónico las muestras correspondientes a las pruebas 2, 3, 6, 9 y 10 a diferentes aumentos observándose las siguientes distribuciones:

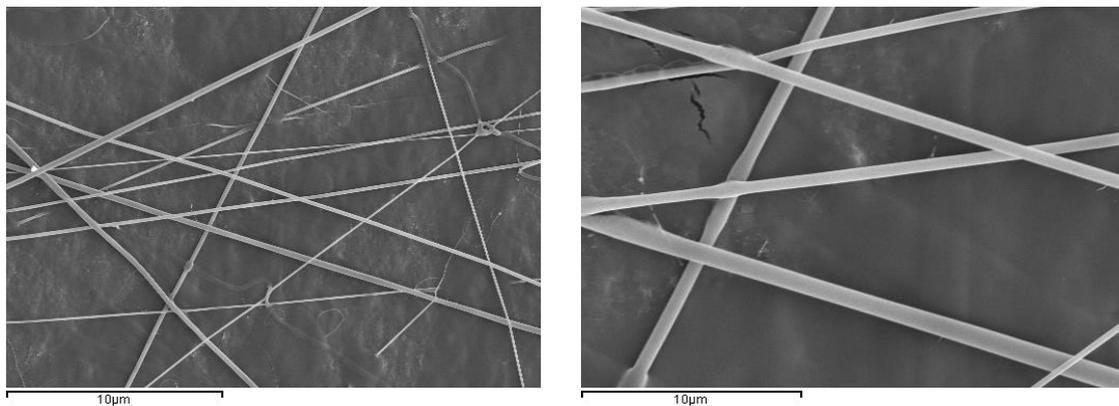


Figura 39. (Prueba 2): 1mL/h, 15 KV, 13 cm, (x1000, x3500).

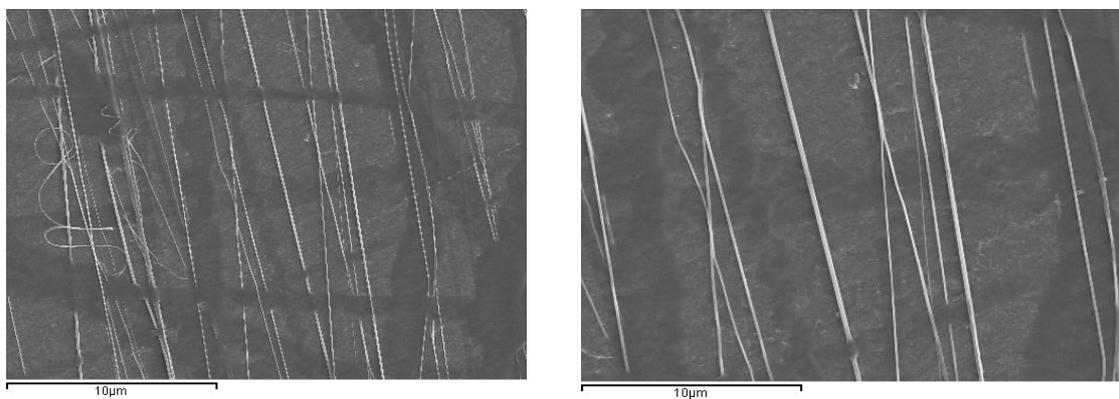
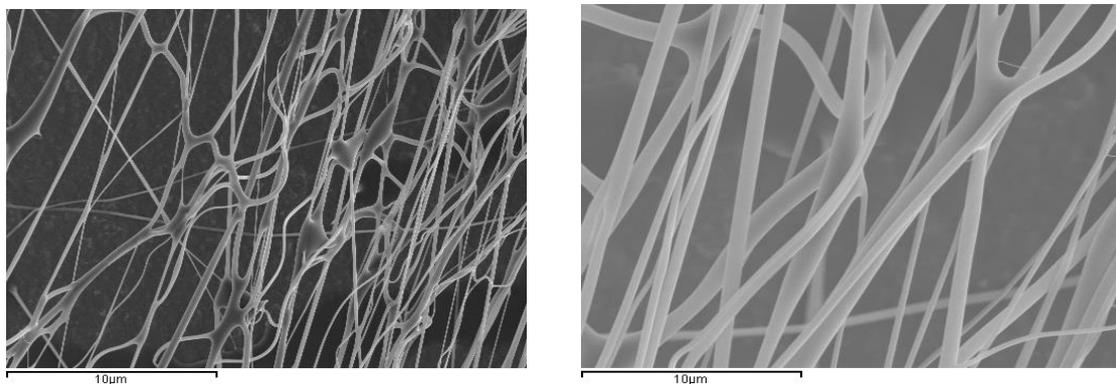
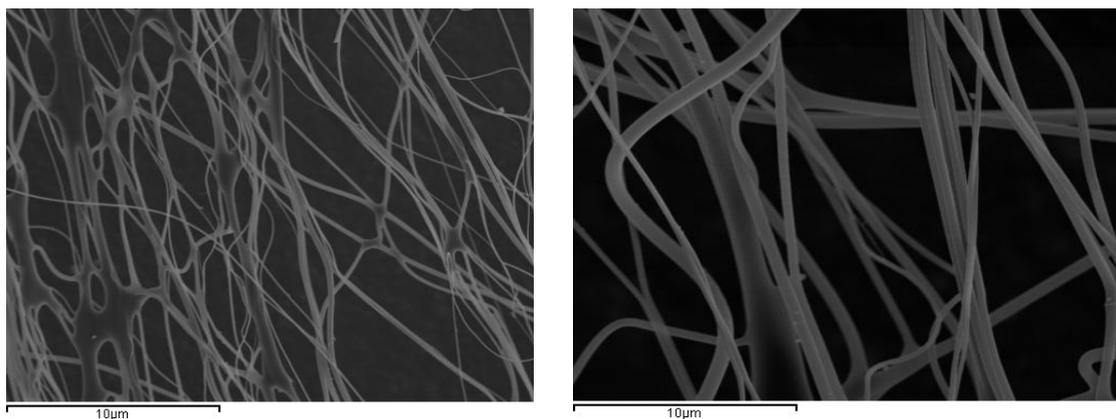


Figura 40. (Prueba 3): 0,3 mL/h, 20 KV, 13 cm, (x500, x1000).

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

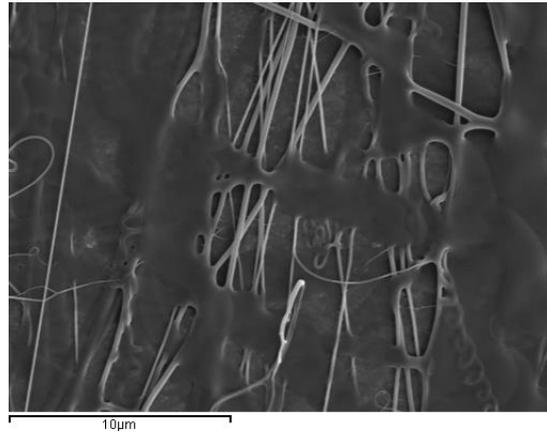


**Figura 41. (Prueba 6): 1 mL/h, 20 KV, 13 cm, (x1000, x3500).**



**Figura 42. (Prueba 9): 0,5 mL/h, 20 KV, 13 cm, (x1000, x3500).**

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial



**Figura 43. (Prueba 10): 2 mL/h, 20 KV, 13 cm, (x1000).**

De las anteriores imágenes tomadas al microscopio electrónico de barrido (desde la *Figura 38* hasta la *Figura 42*) se sacaron las siguientes conclusiones:

Para la prueba 2 se observa gran multidireccionalidad de las fibras, así como cierta variabilidad en el diámetro de éstas. También, poca población.

Para las condiciones de la prueba 3 se aprecia que todas las fibras siguen una dirección preferencial, y se confirma el espaciado entre fibras correspondiente a lo observado en el proceso, un manto expandido. Se observa cierta homogeneidad de diámetros.

Para la prueba 6 se da una gran población de fibras, lo cual era lógico dado un alto caudal y un elevado voltaje, pero se observan aglomeraciones de fibras que rompen cualquier homogeneidad esperada. No siguen una dirección común, sino más bien aleatoria. Los diámetros de las fibras son los más grandes observados hasta el momento.

Para la prueba 9 se aprecia gran disparidad de diámetros entre fibras, acumulaciones y uniones entre fibras, y un entramado fibrilar sin ninguna dirección prefijada.

En el caso de la prueba 10, el cual presenta máximo valor de caudal, es tal flujo que no se definen las fibras como tal sino que se observa una defectología debida a la acumulación de gotas proyectadas directamente sobre el colector.

Resulta evidente que la prueba 3 presenta las mejores condiciones de operación, pues, se trata de un ensayo rápido por así decirlo, en el cual se extrae unidireccionalidad de las fibras, diámetros medios próximos, ninguna defectología debido a proyección de gotas. Se espera pues que a largos tiempos de operación se consigan mantos homogéneos con alineaciones correctas de las fibras.

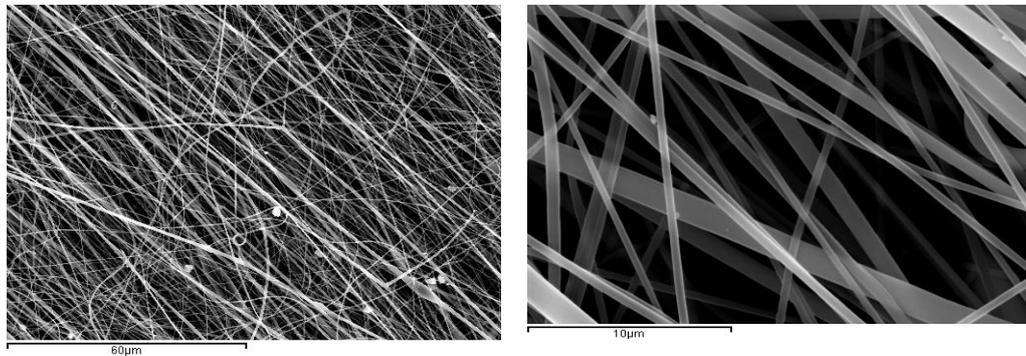
## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 6.1.2. PVB/SPEEK en DMAc

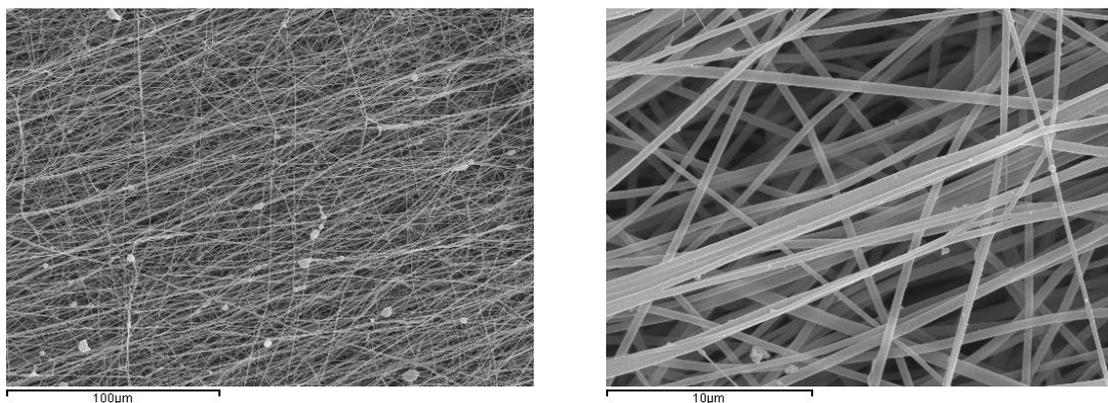
A continuación, se observarán las imágenes al microscopio electrónico de barrido (SEM) de las condiciones aplicadas a la obtención de fibras de SPEEK-PVB.

Las condiciones aplicadas fueron las siguientes:

- Voltaje: 20 kV.
- Caudal: 0.4 mL/h.
- Distancia (capilar-colector): 12 cm.

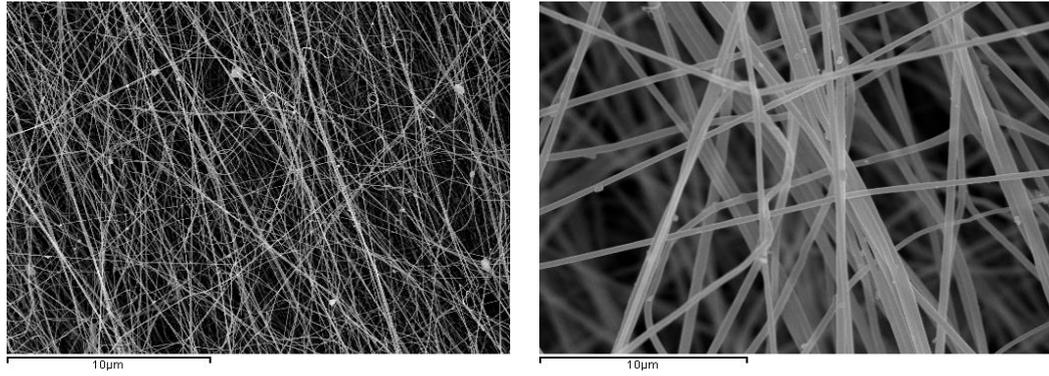


**Figura 44. t: 30 min, espesor (medio): 10 micras, (x500, x5000).**

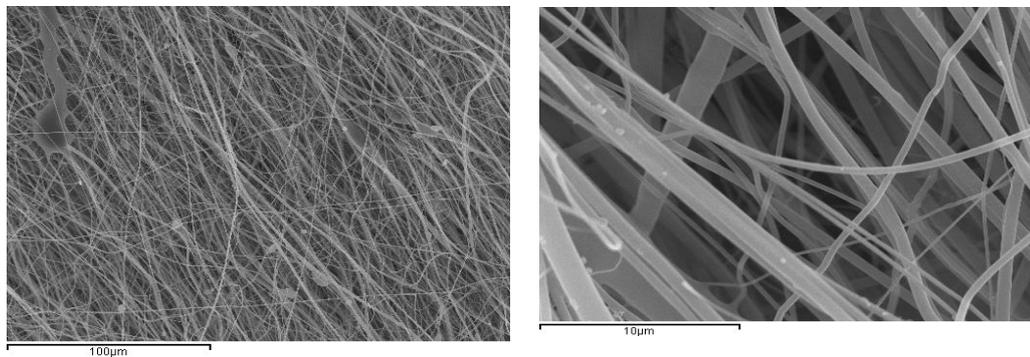


**Figura 45. t: 1 h, espesor (central): 11 micras, espesor (medio): 4 micras, (x500, x5000).**

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial



**Figura 46. t: 2 h, espesor (central): 23,5 micras, espesor (medio): 12,5 micras, (x500, x5000).**



**Figura 47. t: 4 h, espesor (central): 85 micras, espesor (medio): 9 micras, (x500, x5000).**

Observando las imágenes anteriores (Figuras 43 y 44) se extrae que:

Para tiempos de ensayo pequeños (t: 30 min) ya se observa cierta población de fibras. Se aprecia una dirección marcada, y también cómo hay cierta cantidad de fibras de diámetro mucho menor que rompe con esa unidireccionalidad tan marcada. Las diferencias de espesor entre la zona central y los extremos son mínimas.

Para 1 hora de operación, se observa obviamente mayor densidad de fibras, pero, también ciertos defectos en forma de pegotes de fibra, correspondiente a solidificaciones del polímero que ocurren en el extremo del capilar por una rápida evaporación del disolvente y que son proyectadas sobre el *mat* de nanofibras del colector.

Con dos horas, se evidencia diferencias de espesor entre la zona central del manto y las zonas correspondientes al extremo. Ello apunta a que no se dan desviaciones en el proceso. Ello justifica también la acentuada diferencia de diámetros entre fibras, pues el flujo que se proyecta es variable con el tiempo a pesar de que el caudal de bomba sea fijado y constante.

Finalmente, con cuatro horas de proceso, es todavía más marcada la dirección común que siguen la gran mayoría de fibras

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Tras observar las diferentes fotografías se puede afirmar que las condiciones de operatividad fijadas para la síntesis de SPEEK/PVB en DMAc son las óptimas pues dan lugar a un *mat* consistente.

### 6.1.3. Coaxial

En el presente apartado se muestran las imágenes tomadas al microscopio electrónico de transmisión (TEM) para las muestras de nanofibras *core-shell*, con diferentes proporciones de ferrita en el recubrimiento exterior (1% y 7% de ferrita).

#### 6.1.3.1. Coaxial con 1% Ferrita

Las condiciones de ensayo aplicadas fueron:

Tabla 5. Condiciones Electrospinning Coaxial con 1% Ferrita.

	d (cm)	Q (mL/h)	U (kV)	Ø jeringa (mm)
PVA (agua)	15	0,1	(20 - 21)	14
SPEEK/PVB (DMAc)	15	0,1	(20 - 21)	13

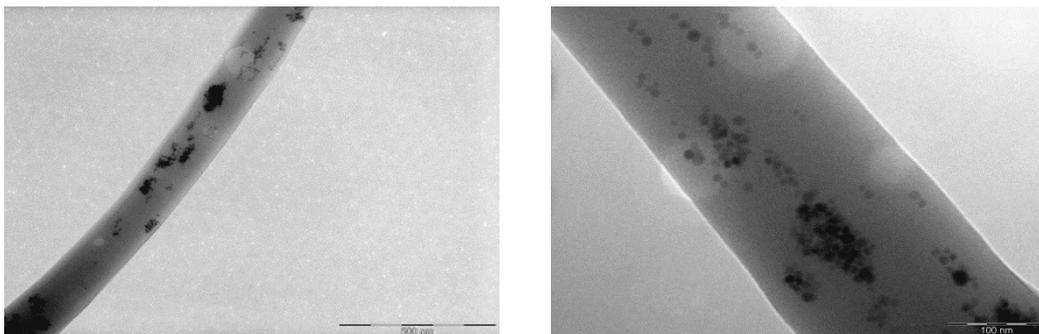


Figura 48. 1 % ferrita, (x15500, x52000).

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 6.1.3.2. Coaxial con 7% Ferrita

Las condiciones de ensayo aplicadas fueron:

Tabla 6. Condiciones Electrospinning Coaxial con 7% Ferrita.

	d (cm)	Q (mL/h)	U (kV)	Ø jeringa (mm)
PVA (agua)	15	0,1	21	14
SPEEK/PVB (DMAc)	15	0,1	21	13

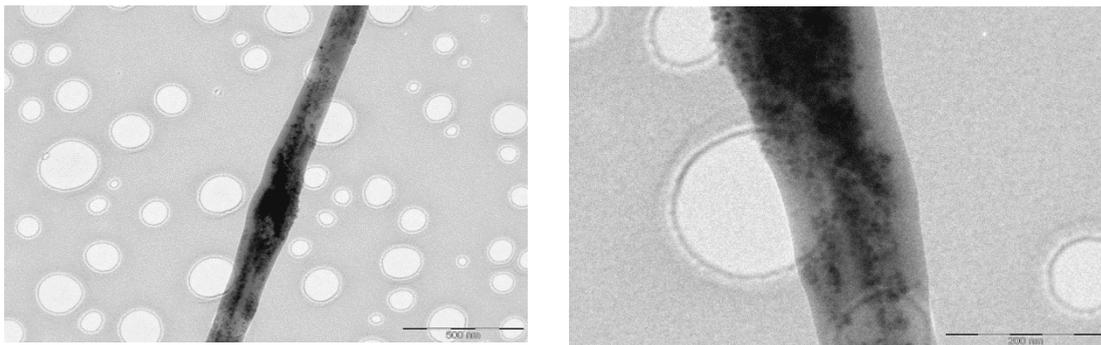


Figura 49. 7 % ferrita, (x11500, x39000).

Tras observar los resultados de microscopía (*Figuras 47 y 48*) se aprecia que en ambas proporciones se observa una alta dispersión de las nanocargas (con mayor facilidad a menores contenidos). Al 7% de ferrita se observan aglomerados de partículas, pues, es coherente que a una mayor proporción se dé una peor dispersión y presente más tendencia a aglomerarse.

Las nanopartículas se sitúan en la capa más externa de la fibra, pues el objetivo es que ayuden a mejorar la conductividad protónica de la membrana final a sintetizar. Si se incluyesen en el núcleo central de la fibra es más que probable que la capacidad magnética que presenta la ferrita por sí sola disminuyera o quedara incluso anulada por las capas poliméricas que la recubriesen, actuando como impedimentos.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 6.2. Caracterización mecánica

A continuación se adjuntan las gráficas obtenidas de los ensayos de tensión-deformación aplicados a las diferentes membranas para analizar sus propiedades mecánicas. Dichos ensayos se efectúan sobre las membranas ya entrecruzadas. A efectos de poder comparar, se ensayaron tanto la membrana sin incorporación de nanopartículas de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como las muestras con porcentajes de carga 1% y 7%. Como se dijo anteriormente, no se pudieron obtener membranas al 4,5 % de ferrita pues no había cantidad suficiente para reproducir el proceso.

Se aplicarán ensayos de tracción, consistentes éstos en someter a la membrana resultante a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que tiene lugar la rotura de la misma. Se mide la resistencia de las fibras poliméricas a una fuerza aplicada lentamente.

Con ello, se medirá la deformación o alargamiento del manto entre dos puntos fijos del mismo a medida que se incrementa la carga aplicada, y se representa gráficamente en función de la tensión (carga aplicada dividida por la sección del manto). De dicha representación gráfica se diferencian cuatro regiones claramente:

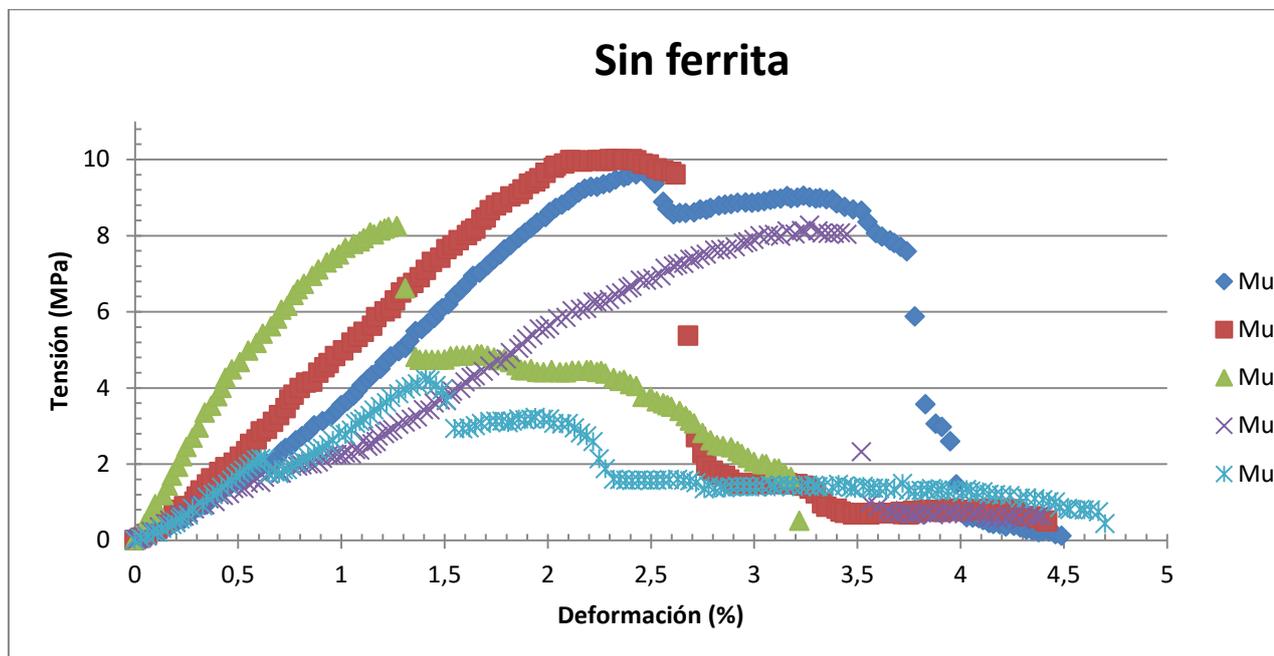
- Deformación elástica: Son de pequeña magnitud, y si se retirase la carga aplicada, el material sometido recuperaría su forma inicial.
- Fluencia: Conocida como la deformación brusca del material experimentada sin darse un incremento de la carga aplicada.
- Deformación plástica: En este caso, si se retirase la carga aplicada el material recuperaría de forma parcial su forma (no regresando de ninguna manera a su estado inicial) quedando deformado de forma permanente.
- Estricción: Se da cuando las deformaciones se concentran en un determinado punto apreciándose visualmente una reducción de la sección en dicho punto del material en cuestión. Es entonces, cuando tendrá lugar la rotura del material en ese punto por acumulación de deformaciones.

Derivado del gráfico tensión-deformación, resulta interesante conocer ciertas características intrínsecas a los materiales, las cuáles se cuantificarán a partir del ensayo de tracción aplicado:

- Módulo de elasticidad o Módulo de Young: Resultado de dividir la tensión por la deformación unitaria, dentro de la región elástica.
- Límite elástico: Es la máxima tensión aplicable sin que se produzcan deformaciones permanentes en el material.
- Tenacidad: Energía total absorbida, la cual viene reflejada como el área comprendida bajo la curva tensión-deformación hasta llegar a rotura.
- Carga de rotura o resistencia a tracción: Carga máxima resistida por el material dividido por la sección inicial del material.

### 6.2.1. Membranas sin ferrita

Se aplicó el ensayo a cinco muestras de espesores similares :



Gráfica 1. Ensayo tensión-deformación en membranas sin ferrita.

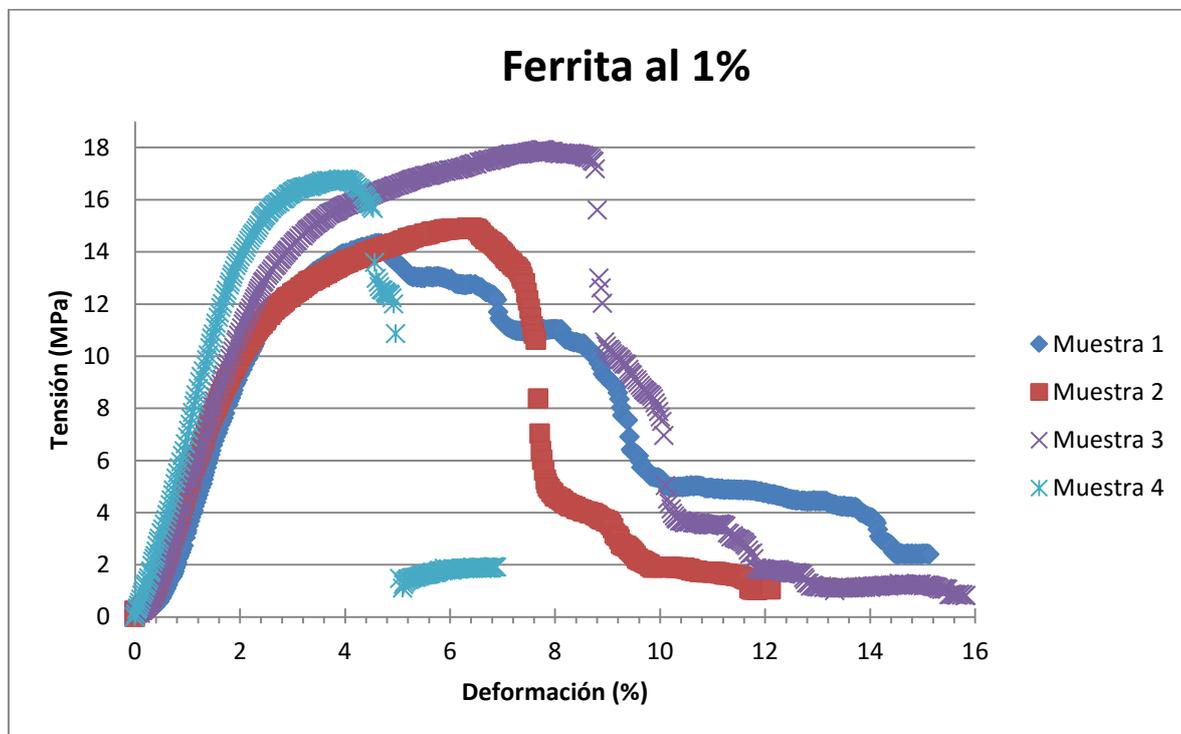
Tabla 7. Parámetros Caracterización Mecánica muestras sin ferrita.

Muestras	E (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Def_ máxima (%)	Tenaci
1	486,57	9,68	2,5	
2	521,71	10,00	2,41	
3	1000,68	8,24	1,27	
4	235,61	8,27	3,27	
5	406,79	4,22	1,41	

Tabla 8. Parámetros Caracterización Mecánica para muestras sin ferrita.

	Valores Medios	Desviaciones estándar	Medida $\pm$ Error
E (MPa)	669,65	287,22	600,0 $\pm$ 200,0
$\sigma$ (Mpa)	9,31	0,94	9,3 $\pm$ 0,9
Deformación (%)	2,06	287,22	0,02 $\pm$ 2,9
Tenacidad (MJ/m3)	0,20	0,94	0,20 $\pm$ 0,9

6.2.2. Membranas con ferrita al 1%:



Gráfica 2. Ensayo tensión-deformación en membranas con ferrita al 1%.

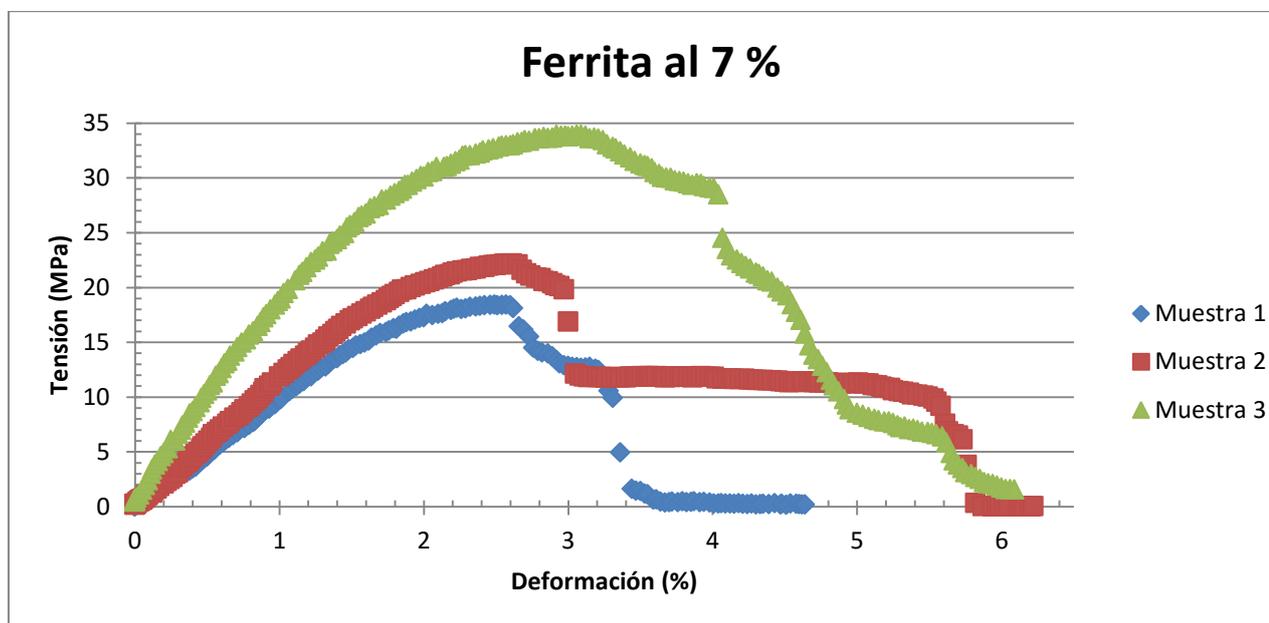
Tabla 9. Parámetros Caracterización Mecánica muestras con ferrita al 1%.

Muestras	E (Mpa)	Tensión máxima (Mpa)	Deformación máxima (%)	Tenacidad (MJ/m3)
1	651,25	14,332	4,69	1,215
2	615,52	14,926	6,34	0,978
3	658,07	17,917	7,76	1,434
4	764,25	16,786	3,96	0,637

Tabla 10. Parámetros Caracterización Mecánica muestras con ferrita al 1%.

	Valores Medios	Desviación estándar	Medida ± Error
E (MPa)	672,276	64,093	672±64
Tensión (Mpa)	15,990	1,656	16±2
Deformación (%)	5,688	1,703	6±2
Tenacidad (MJ/m3)	1,066	0,341	1,1±0,3

### 6.2.3. Membranas con ferrita al 7 %



Gráfica 3. Ensayo tensión-deformación en membranas con ferrita al 7%.

Tabla 11. Parámetros Caracterización Mecánica muestras con ferrita al 7%.

Muestras	E (MPa)	T <sub>máx</sub> (Mpa)	Def_máx (%)	Tenacidad (MJ/m3)
1	1017,82	18,43	2,49	0,40
2	1209,38	22,17	2,61	0,75
3	1782,49	33,94	3,06	1,23

Tabla 12. Parámetros Caracterización Mecánica muestras con ferrita al 7%.

	Valores medios	Desviaciones estándar	Medida ± Error
E (MPa)	1113,60	135,45	1,1±0,1
σ (Mpa)	20,30	2,64	20±3
Deformación (%)	2,55	0,08	0,0255±0,0008
Tenacidad (MJ/m3)	0,57	0,24	0,6±0,2

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Tras la anterior comparativa se adjunta a continuación una gráfica de barras en la que se puede observar la evolución de ciertos parámetros mecánicos en función de la proporción de ferrita presente en las membranas:

**Tabla 13. Comparativa parámetros caracterización mecánica membranas sin ferrita/ferrita al 1%/ferrita al 7%.**

Medidas ± Errores				
Muestras	E (Gpa)	$\sigma$ (Mpa)	Deformación (mm/mm)	Tenacidad (MJ/m <sup>3</sup> )
Sin Ferrita	0,6±0,3	9,0±0,9	0,024±0,008	0,20±0,04
Ferrita al 1%	0,67±0,06	16±2	0,06±0,02	1,1±0,3
Ferrita al 7%	1,1±0,1	20±3	0,0255±0,0008	0,6±0,2

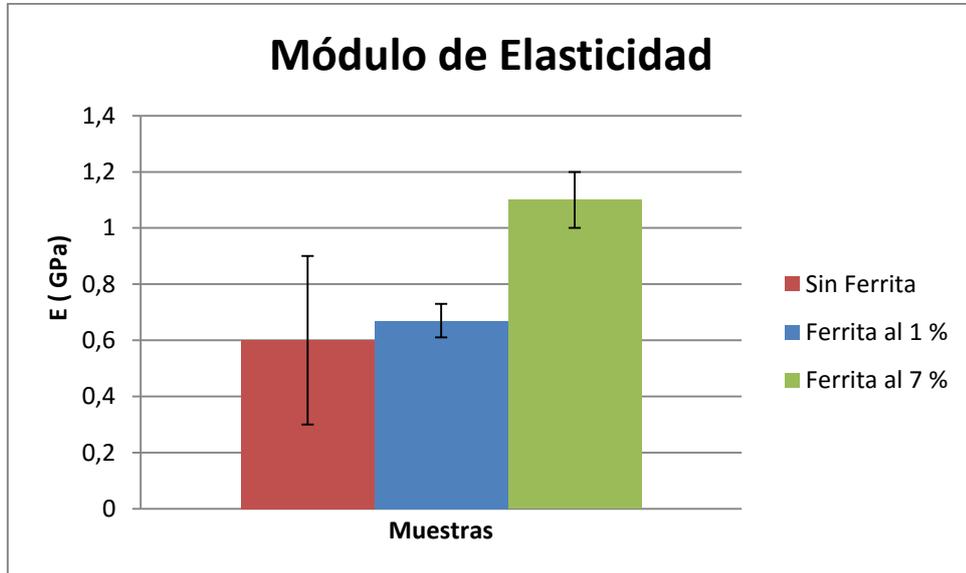
A la vista de los resultados obtenidos en los ensayos de microtracción sobre las membranas de SPEEK/PVB – PVA con diferentes contenidos de nanopartículas de ferrita se observa que la adición de la nanocarga induce un incremento en la resistencia y rigidez mecánica (módulo de elasticidad) de las nanofibras sin pérdida de su ductilidad o capacidad de deformación plástica.

Dicho incremento en los indicadores resistentes es mayor a medida que aumenta el contenido de nanocarga incorporado, llegándose a alcanzar en el caso particular de la adición de un 7% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de un 67 % de mejora en la rigidez de la membrana y un 100% de mejora en la resistencia mecánica.

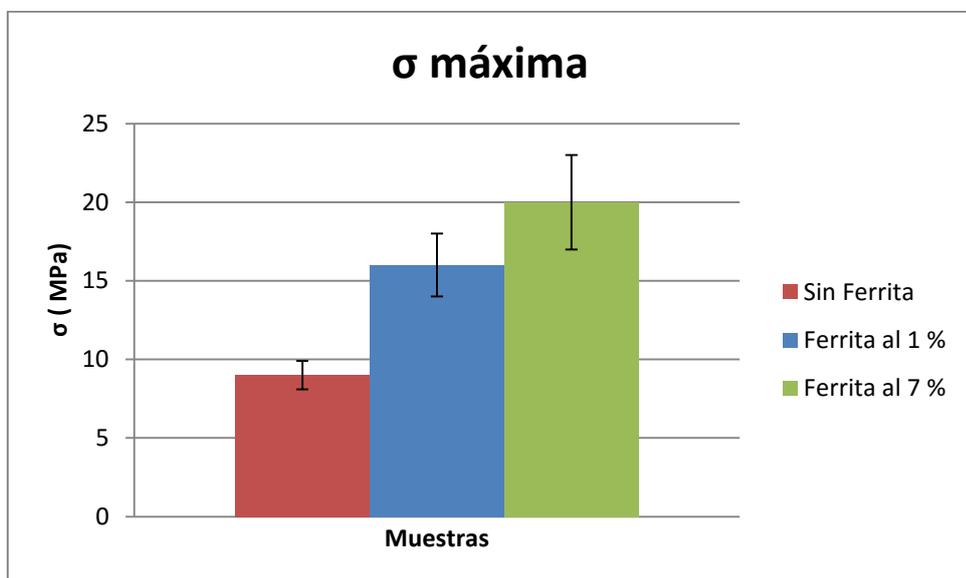
El hecho de que no se observe un aumento de la fragilidad del material, aspecto que se vería reflejado en una disminución de la deformación respecto a la membrana sin nanocarga, puede ser debida a una buena dispersión de las nanopartículas dentro de las fibras tal y como se ha observado en el estudio morfológico, evitando la presencia de aglomerados de nanopartículas de gran tamaño que pudieran actuar como concentradores de tensiones. Analizando el parámetro tenacidad, relacionado con la energía del material absorbida hasta la fractura, se confirma que la adición de las nanopartículas no afecta negativamente e incluso a bajos contenidos puede aumentar de forma leve.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Seguidamente se adjuntan unos gráficos de barras en los cuáles se comparan los valores obtenidos para el módulo de Young y el valor de tensión máxima hasta rotura para las diferentes muestras (sin ferrita – 1% de ferrita – 7% de ferrita):



Gráfica 4. Comparativa Módulo de Young en nanofibras SPEEK/PVB - PVA con diferentes contenidos de ferrita.



Gráfica 5. Comparativa Tensión rotura en membranas sin ferrita/ferrita al 1%/ferrita al 7%.

Como se puede comprobar en los dos anteriores gráficos de barras, una mayor proporción de ferrita en masa comporta una mejora de las prestaciones mecánicas de la membrana

### **6.3. Caracterización magnética**

Los ensayos de conductividad se extrapolaron de otro trabajo llevado a cabo por el grupo de investigación del departamento, en el cual se realizó un estudio similar al llevado a cabo en el presente trabajo, en el cual se pudo comprobar que la presencia de ferrita encapsulada sí aportaba conductividad al conjunto, pues, de ausencia de comportamiento magnético en el mismo se pasaba a tenerlo debido a la presencia de las nanopartículas magnéticas. Es cierto que se hallaban también en la corteza o recubrimiento exterior, manteniendo así las propiedades magnéticas que de manera individual tiene.

## **7. Conclusiones**

Tras la realización del trabajo se extraen las siguientes conclusiones:

Respecto al estudio de condiciones para las soluciones poliméricas por separado, las variables optimizadas fueron:

- PVA (en agua):  
Caudal: 0,3 mL/h.  
V: 20 kV.  
Distancia (Capilar-Colector): 13 cm.
  
- PVB/SPEEK en DMAc:  
Caudal: 0,4 mL/h.  
V: 20 kV.  
Distancia (Capilar-Colector): 12 cm.

Como se citó durante el desarrollo del trabajo, las condiciones dadas por separado, no correspondieron con las aplicadas en el modo coaxial, pues, se pasó de trabajar con la bomba correspondiente al equipo de electrohilado, a trabajar con dos bombas en paralelo, una de ellas anclada al equipo desde el exterior, la cual ofreció ciertos problemas al operar con ella, según el voltaje aplicado. No obstante, se pudo llevar a cabo el estudio y obtener así las mejores condiciones que permitían la obtención de fibras estables y continuas.

Además, al probar a diferentes porcentajes de ferrita, 1%, 4'5% y 7% (no considerando como candidato real 4'5% debido a la escasa cantidad que no era suficiente para obtener un manto considerable) se concluye que al 7% mejoran notablemente las condiciones mecánicas del manto producido respecto a la no presencia de ferrita como cuando ésta se encuentra en 1% en composición. También, morfológicamente, se observa que al 7% de ferrita se tiene una mejor dispersión de ésta a lo largo de la fibra, dándose una acumulación o una peor dispersión de ferrita en la fibra cuando ésta se encuentra al 1%.

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

Las condiciones aplicadas en modo coaxial que resultaron más eficientes en el estudio fueron:

- PVA/Ferrita (en agua):  
Caudal: 0,1 mL/h.  
V: 21 kV.  
Distancia (Capilar-Colector): 15 cm.
  
- PVB/SPEEK (en DMAc):  
Caudal: 0,1 mL/h.  
V: 21 kV.  
Distancia (Capilar-Colector): 15 cm.

Independientemente de los resultados obtenidos dicho estudio ha resultado una experiencia enriquecedora pues ha supuesto la toma de contacto con el sector polimérico, un ámbito con potencial crecimiento, así como con una técnica, electrohilado, la cual está extendiendo su uso debido a su versatilidad y eficiencia en el proceso de obtención de fibras. Además, con un fin científico, implementarlo en una celda de combustible, una potente e interesante herramienta que se implementará en un futuro próximo.

# Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

## 8. Bibliografía

1. J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. Núñez, B. Ballesteros, P. Gómez-Romero; *Anales de Química* 2006, vol.102 (3), p.(22-30).
2. K. Kordesh & G. Simader; *Fuel Cells and Their Applications*, 1996, Weinheim: VCH. 375.
3. EG&G Services, P., Inc. and Science Applications International Corporation for the U.S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook*. 5th ed. 2000.
4. B. Wang; Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction, *Power Sources*; 2005, vol. 152, p. (1-15).
5. S. Smitha, S. Sridhar and A. A. Khan, *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 259, p.10.
6. S. Tan and D. B'elanger; *J. Phys. Chem.*, 2005, vol. 109, p.23480.
7. Iulianelli and A. Basile; *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. (15241–15255).
8. Q. Li, R. He, J. O. Jensen and N. J. Bjerrum; *Chem. Mater.* 2003, vol. 15, p. (4896–4915).
9. Y. Shao, G. Yin, Z. Wang and Y. Gao; *J. Power Sources*, 2007, vol. 167, p. (235–242).
10. S. Bose, T. Kuila, T. Nguyen, T. X. H. Nguyen, N. H. Kim, K. Lau and J. H. Lee; *Prog. Polym. Sci.*, 2011, vol. 36, p. (813–843).
11. N. Nishad Fathima, R. Aravindhan, D. Lawrence, U. Yugandhar, T. S. R. Moorthy and B. Unni Nair; *J. Sci. Ind. Res.*, 2007, vol. 66, p. (209–219).
12. S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, G. P. Robertson and M. D. Guiver; *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 233, p. (93–99).
13. R. Y. M. Huang, P. Shao, C. M. Burns and X. Feng; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, vol. 82, p. (2651–2660).
14. P. Knauth, H. Hou, E. Bloch, E. Sgreccia and M. L. Di Vona; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2011, vol. 92, p. (361–365).
15. D. Daoust, J. Devaux and P. Godard, *Polym. Int.*, 2001, vol. 50, p. (917–924).
16. V. R. Hande, S. K. Rath, S. Rao and M. Patri; *J. Membr. Sci.*, 2011, vol. 372, p. (40–48).
17. S. Sambandam and V. Ramani; *J. Power Sources*, 2007, vol. 170, p. (259–267).
18. S. J. Paddison, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, vol. 33, p. (289–319).
19. S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chilson and R. B. Merle; *Nature*, 2001, vol. 410, p. (910–913).
20. G. Liu, H. Zhang, Y. Zhai, Y. Zhang, D. Xu and Z. Shao; *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. (135–141).
21. S. Mollá and V. Compañ; *J. Membr. Sci.*, 2015, vol. 492, p. (123–136).
22. S. Mollá and V. Compañ; *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. (2699–2708).
23. S. Mollá and V. Compañ; *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, p. (5121–5136).
24. J. G. Liu, T. S. Zhao, Z. X. Liang and R. Chen; *J. Power Sources*, 2006, vol. 153, p. (61–67).
25. B. J. Ballengee and P. N. Pintauro; *Macromolecules*, 2011, vol. 44, p. (7307–7314).
26. B. Wu, J. Pan, L. Ge, L. Wu, H. Wang and T. Xu; *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, p. (1–7).
27. T. Tamura, R. Takemori and H. Kawakami; *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, p. (135–141).
28. D. M. Yu, S. Yoon, T.-H. Kim, J. Y. Lee, J. Lee and Y. T. Hong; *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 446, p. (212–219).
29. C. Lee, S. M. Jo, J. Choi, K.-Y. Baek, Y. B. Truong, I. L. Kyratzis and Y.G. Shul; *J. Mater. Sci.*, 2013, vol. 48, p. (3665–3671).
30. S. H. Wang and H.-L. Lin, *J. Power Sources*, 2014, vol. 257, p. (254–263).
31. H. L. Lin and S. H. Wang; *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 452, p. (253–262).
32. M. Shabani, M. Hasani-Sadrabadi, V. Haddadi-Asl and M. Soleimani; *J. Membr. Sci.*, 2011, vol. 368, p. (233–240).
33. Z. Hongwei, Y. Fei and Z. Danying; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, vol. 130, p. (4581–4586).
34. Y. W. Mai, S. C. Wong, M. Abtahi and P. Chen; *Compos. Sci. Technol.*, 2010, vol. 170, p. (703–718).
35. P. Costamagna and S. Srinivasan; *Quantum Jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960s to the Year 2000 Part I and II. J. Power Sources*, 2001, vol. 102: p. (242-252). *Ibid.* p. (253-269).
36. A. Linares and J.L. Acosta; *Los Polímeros Para Generación de Energía Eléctrica. Pilas de Combustible. Revista de Plásticos Modernos*, 1997. Vol. 74(495): p. (244-254).
37. C. Stone and A.E. Morrison; *From Curiosity to "Power to Change the World". Solid State Ionics*, 2002.
38. M. Hogarth and X. Glipa; *High Temperature Membranes for Solid Polymer Fuel Cells*. 2001, John Matthey Technology Centre.
39. J.A. Kerres; *Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells. J. Membr. Sci.*, 2001. Vol. 185, p. (3-27).
40. M. Rikukawa and K. Sanui, *Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers. Prog. Polym. Sci.*, 2000, vol. 25, p. (1643-1502).
41. K. Scott, W.M. Taama, and P. Argyropoulos; *Performance of the Direct Methanol Fuel Cell with Radiation-Grafted Polymer Membranes. J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 171: p. (119-130).
42. O. Savadogo, *Emerging Membranes for Electrochemical Systems: (I) Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Systems. J. New Mat. Electrochem. Systems*, 1998, vol. 1(1): p. (47-66).
43. S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, G. P. Robertson and M. D. Guiver; *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 233, p. (93–99).

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

44. P. Knauth, H. Hou, E. Bloch, E. Sgreccia and M. L. Di Vona; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2011, vol. 92, p. (361–365).
45. V. R. Hande, S. K. Rath, S. Rao and M. Patri, *J. Membr. Sci.*, 2011, vol. 372, p. (40–48).
46. Grupo de Alto Nivel (Comisión Europea), *La energía del hidrógeno y las Pilas de Combustible*, 2003, Informe Especial.
47. I. Guerra, M. Ballesteros, M. R. Heras; *Fuentes de energía para el futuro*; Secretaría General Técnica, 2008, p. (91-100).
48. *New Scientist*, Noviembre 25, edición año 2000, p. 3.
49. D. Hart; *Fuelling the Future*. *New Scientist*, Junio 16, 2001, vol.141 Inside Science.
50. *El Hidrógeno para Reemplazar la Energía Fósil*. *Creces*, Junio 2001, p. 18.
51. R. S. Berk; J. H. Canfield *Bioelectrochemical energy conversion*. *Appl. Microbiol.* 1964, vol. 12, p. (10-12).
52. J. R. Rao; G. J. Richter; F. Von Stum; E. Weidlich; *The performance of glucose electrodes and the characteristics of different biofuel cell constructions*. *Bioelectrochem. Bioenerg.* 1976, vol. 3, p. (139-150).
53. J. B. Davis and H. F. Yarbrough *Preliminary experiments on a microbial fuel cell*. *Science* 1962, vol. 137, p. (615-616).
54. B. Cohen; *The bacterial culture as an electrical half-cell*. *J. Bacteriol.* 1931, vol. 21, p. (18-19).
55. M. C. Potter; *Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds*. *Proc. R. Soc. London Ser. B* 1911, vol. 84, p. (260-276).
56. M. Ghasemia, S. Shahgaldi, M. Ismail, Z. Yaakob, W.R.W. Daud; *New generation of carbon nanocomposite proton exchange membranes in microbial fuel cell systems*, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) p. (82–89).
57. N. V., Prabhu and D. Sangeetha; *Characterization and performance study of sulfonated poly ether ether ketone/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano composite membrane as electrolyte for microbial fuel cell*, *Chemical Engineering Journal* 243 (2014) 564–571.
58. S. Suzuki; *Fuel cells with hydrogen-forming bacteria*. *Hospital hygiene, Gesundheitswesen und desinfektion*, 1976, vol. 159.
59. S.D. Roller et al; *Electron-transfer coupling in microbial fuelcells. Comparison of redox-mediator reduction rates and respiratoryrates of bacteria*. *J. Chem. Technol. Biotechnol. B* *Biotechnol.* 1984, vol. 34, p. (3–12).
60. B. Zhanga, C. Feng, J. Ni, J. Zhang, W. Huang; *Simultaneous reduction of vanadium (V) and chromium (VI) with enhanced energy recovery based on microbial fuel cell technology*, *J. Power Sources* 2012, vol. 204, p. (34–39).
61. W. Habermann and E-H. Pommer; *Biological fuel cells with sulphide storage capacity*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1991, vol. 35, p. (128–133).
62. G. Mostafa, R.W.D. Wan, I. Manal, R. Mostafa, F.I. Ahmad, X.L. Jun, M. Madihah, B.L. Kien; *Effect of pre-treatment and biofouling of proton exchange membrane on microbial fuel cell performance*, *Int. J. Hydrogen Energy* 2013, vol. 38, p. (5480–5484).
63. S. Carlo, L. Baikun, C. Pierangela and S. Gaetano; *Power generation of microbial fuel cells (MFCs) with low cathodic platinum loading*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. (692–700).
64. K Rabaey, N Boon, S. D. Siciliano, M. Verhaege, W. Verstraete, *Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2004 vol. 70, p. (5373-5382).
65. K. Rabaey, N. Boon, M. Hofte, W. Verstraete; *Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells*. *Environ. Sci. Technol.* 2005, vol. 39, p. (3401-3408).
66. H. Liu et al; *Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell*. *Environ. Sci. Technol.* 2004, vol. 38, p. (2281–2285).
67. H. Liu, S. Cheng, B.E. Logan; *Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration*. *Environ. Sci. Technol.* 2005, vol. 39, p. (5488–5493).
68. S. Cheng, H. Liu, B.E. Logan; *Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing*. *Environ. Sci. Technol.* 2006, vol. 40, p. (2426–2432).
69. B. Tartakovsky and S.R. Guiot; *A comparison of air and hydrogen peroxide oxygenated microbial fuel cell reactors*. *Biotechnol. Prog.* 2006, vol. 22, p. (241–246).
70. G.C. Gil, I.S. Chang, B.H. Kim, J.K. Jang, H.S. Park, H.J. Kim; *Operational parameters affecting the performance of a mediatorless microbial fuel cell*. *Biosens. Bioelectron.* 2003, vol. 18, p. (327–334).
71. R.A. Rozendal, H.V.M. Hamelers, C.J.N. Buisman; *Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance*. *Environ. Sci. Technol.* 2006, vol. 40, p. (5206–5211).
72. B.H. Kim, I.S. Chang and G.M. Gadd; *Challenges in microbial fuel cell development and operation*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2007a, vol. 76, p. (485–494).
73. F. Harnisch and U. Schröder; *Selectivity versus mobility: separation of anode and cathode in microbial bioelectrochemical systems*. *ChemSusChem.* 2009, vol. 2, p. (921–926).
74. W. W. Li, G-P. Sheng, X. W. Liu, H-Q. Yu; *Recent advances in the separators for microbial fuel cells*, *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, p. (244–252).
75. K.A. Mauritz, R.B. Moore; *State of understanding of Nafion*. *Chem. Rev.* 2004, vol. 104, p. (4535–4585).
76. S.E. Oh, B.E. Logan; *Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006, vol. 70, p. (162–169).
77. F. Harnisch, U. Schröder and F. Scholz; *The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells*. *Environ. Sci. Technol.* 2008, vol. 42, p. (1740-1746).
78. D. Pant, G.V. Bogaert, M.D. Smet, L. Diels, and K. Vanbroekhoven; *Use of novel permeable membrane and air cathodes in acetate microbial fuel cells*. *Electrochim.* 2010.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

79. W-W. Li, G-P. Sheng, X-W. Liu, H-Q. Yu; Recent advances in the separators for microbial fuel cells, *Bioresource Technology* 102 (2011) 244–252.
80. O. Savadogo, Emerging membranes for electrochemical system. I. Solid polymer membranes for fuel cell systems, *J. New Mater. Electr. Syst.* 1998, vol. 1, p. 47.
81. Kerres; Development of ionomer membranes for fuel cells, *J. Membr. Sci.* 2001, vol. 185.
82. K.D. Kreuer; On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cell, *J. Membr. Sci.* 2001, vol. 185, p. 29.
83. M. Rikukawa and K. Sanui; Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Prog. Polym. Sci.* 2000, vol. 25, p. 1463.
84. G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cell (110–160 °C), *J. Membr. Sci.* 2001, vol. 185, p. 73.
85. M.C. Wijers, M. Jin, M. Wessling, H. Strathmann, Support liquid membranes modification with sulphonated poly(ether ether ketone): permeability, selectivity and stability, *J. Membr. Sci.* 1998, vol. 147, p. 117.
86. F.G. Wilhelm, I.G.M. Punt, N.F. van der Vegt, H. Strathmann, M. Wessling, Cation permeable membranes from blends of sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether sulfone), *J. Membr. Sci.* 2002, vol. 199, p. 167.
87. A. Kerres, F. Ullrich, T. Meier; Solid State Ionics, 1999, vol. 125, p. 243.
88. S. Pasupathi, S. Ji, B.J. Bladergroen, V. Linkov; *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33 p. 3132.
89. J.P. Jolivet, C. Chanéac, P. Prene, L. Vayssieres, E. Tronc; Wet chemistry of spinel iron oxide particles, *J. Phys. IV France*, 1997, vol. 7, p. (573–576).
90. M. Rahimneiad, G.D. Ghasemi, M. Najafpour, A.W. Ismail, A.A. Mohammad, S.H.A. Hassan; Synthesis characterization and application studies of self-made Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PES nanocomposite membranes in microbial fuel cell, *Electacta*, 2012, vol. 85, p. (700–706).
91. K.D. Kreuer; Proton conducting oxides, *Ann. Rev. Mater. Res.* 2003, Vol. 33, p. (333–359).
92. J. Chen, F. Wang, K. Huang, Y. Liu, S. Liu; Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with adjustable morphology, *J. Alloys Compd.* 2009, vol. 475, p. (898–902).
93. L.R. Merte, G. Peng, R. Bechstein, F. Rieboldt, C.A. Farberow, L.C. Grabow, W. Kudernatsch, S. Wendt, E. Lægsgaard, M. Mavrikakis, F. Besenbacher, Water-mediated proton hopping on an iron oxide surface, *Science*, 2012, vol. 336 p. (889–893).
94. H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka; Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis, *J. Colloid Interface Sci.* 2007, vol. 314, p. (274–280).
95. W.C. Conner, J.L. Falconer; Spillover in heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.* 1995, vol. 95, p. (759–788).
96. V.V. Rozanov, O.V. Krylov; Hydrogen spillover in heterogeneous catalysis, *Russ. Chem. Rev.* 1997, vol. 66, p. (107–119).
97. R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic; Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature*, 2002, vol. 418, p. (964–967).
98. R. Mulakaluri, Pentcheva; Hydrogen Adsorption and site-selective reduction of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (001) surface: insights from first principles, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. (16447–16453).
99. Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhangb, M. Kotakic and S. Ramakrishna; A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, 2003.
100. C.F. Huang, F.C. Chang; Comparison of hydrogen bonding interaction between PMMA/PMAA blends and PMMA-co-PMAA copolymers. *Polymer* 2003, vol. 44, p. (2965–74).
101. K.J. Pawlowski, C.P. Barnes, E.D. Boland, G.E. Wnek and G.L. Bowlin; Biomedical nanoscience: electrospinning basic concepts, applications, and classroom demonstration. *Mater Res Soc Symp Proc* 2004, vol. 827, p. (17–28).
102. W. J. Morton, US, 1902, vol. 705, p. 691.
103. J. F. Cooley, US, 1903, vol. 745, p. 276.
104. K. Hagiwaba, O. Oji-Machi, K. Ku, *Jpn J*; 1929, vol. 699, p. 615.
105. Formhals, US 1; 1934, vol. 975, p. 504.
106. W. Simm, K. Gosling, R. Bonart, B. von Falkai, GB 1346231, 1972.
107. Jacobsen, *Chemiefasern/Textilind.* 1991, p. (36 – 41).
108. J. Doshi, G. Srinivasan, D. Reneker, *Polym. News* 1995, vol. 20, p. (206 – 207).
109. J. Hagewood, A. Wilkie; *Nonwovens World* 2003, p. (69 – 73).
110. A. Greiner and J. H. Wendorff; Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5670 – 5703.
111. T. Ondarcuhu and C. Joachim; Drawing a single nanofibre over hundreds of microns. *Europhys Lett* 1998, vol. 42(2), p. (215–20).
112. L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang, et al. Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers. *Angew Chem Int Ed.* 2002, vol. 41(7), p. 1221.
113. C.R. Martin; Membrane-based synthesis of nanomaterials. *Chem Mater*, 1996, vol. 8, p. (46–1739).
114. J. Doshi and D.H. Reneker; Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers, 1995.
115. J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, J.K. Hirvonen, BeckTNC. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer*, 2001, vol. 42, p. (70–8163).
116. H. Fong, D.H. Reneker; Electrospinning and formation of nanofibers. In: Salem DR, editor. Structure formation in polymeric fibers. Munich: Hanser; 2001. p. (225–46).
117. X. Fang, D.H. Reneker; DNA fibers by electrospinning. *J MacromolecularSci-Phys* 1997, vol. B36, p. (169–73).
118. G. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 1964, vol. 280, p. (383 – 397).
119. S. N. Reznik, A. L. Yarin, A. Theron, E. Zussman, *J. Fluid Mech.* 2004, vol. 516, p. (349 – 377).
120. M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *J. Electrostat.* 1989, vol. 22, p. (135 – 159).

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

121. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* 2001, vol. 90, p. (4836 – 4846).
122. D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.* 2000, vol. 87, p. (4531 – 4547).
123. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* 2001, vol. 89, p. (3018 – 3026).
124. G. M. Bose, Recherches sur la cause et sur la véritable théorie de l'électricité, Wittenberg, 1745.
125. J. F. Cooley, *US* 1902, vol. 692, p. 631.
126. S.G. Kumbar, S.P. Nukavarapu, R. James, M.V. Hogan and C.T. Laurencin; Recent patents on electrospun biomedical nanostructures: an overview. *Biomed Eng* 2008, vol. 1, p. (68–78).
127. Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* 2003, Vol. 15, p. (1929 – 1932).
128. G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I. G. Loscertales, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, vol. 125, p. (1154 – 1155).
129. J. H. Yu, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Adv. Mater.* 2004, vol. 16, p. (1562 – 1566).
130. D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* 2004, vol. 4, p. (933 – 938).
131. Y. Zhang, Z. M. Huang, X. Xu, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Chem. Mater.* 2004, vol. 16, p. (3406–3409).
132. D. Li, J. T. McCann, Y. Xia, *Small* 2005, vol. 1, p. (83 – 86).
133. H. Jiang, Y. Hu, Y. Li, P. Zhao, K. Zhu, W. Chen, *J. Controlled Release* 2005, vol. 108, p. (237 – 243).
134. S. N. Reznik, A. L. Yarin, E. Zussman, L. Bercovici, *Phys. Fluids* 2006, vol. 18.
135. M. Wang, J. H. Yu, D. L. Kaplan, G. C. Rutledge, *Macromolecules* 2006, vol. 39, p. (1102 – 1107).
136. X.-J. Han, Z.-M. Huang, C.-L. He, L. Liu, X.-J. Han, Q.-S. Wu, *Polym. Compos.* 2006, vol. 27, p. (381 – 387).
137. Y. Z. Zhang, X.Wang, Y. Feng, J. Li, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Biomacromolecules* 2006, vol. 7, p. (1049 – 1057).
138. D. Han and A.J. Steckl; Superhydrophobic and Oleophobic Fibers by Coaxial Electrospinning. *Langmuir.* 2009, Vol. 25 nº16, p. (9454-9462).
139. Z. Sun, E. Zussman, L.A. Yarin, H.J. Wendorff and A. Greiner; Compound CoreShell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. *Advanced Materials.* 2003, Vol.15 nº22, p. (1929-1932).
140. L. Rayleigh, *Philos. Mag.* 1882, vol. 14, p. (184 – 186).
141. Y. Zhang, J. Qjan, Z. Ke, X. Zhu, H. Bi, K. Nie; Viscometric study of poly (vinyl chloride)/poly(vinyl acetate) blends in various solvents. *Eur Polym J.*, 2002, vol. 38, p. (333–7).
142. W.K. Son, J.H. Youk, T.S. Lee, W.H. Park; Electrospinning of ultrafine cellulose acetate fibers: studies of a new solvent system and deacetylation of ultrafine cellulose acetate fibers. *J Polym Sci, B Polym Phys* 2004b, vol. 42, p. (5-11).
143. L. Wannatong, A. Sirivay and P. Supaphol; Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polym Int* 2004, vol. 53, p. 1851.
144. B. Veleirinho, M.F. Rei and J.A. Lopez-da-Silva; Solvent and concentration effects on the properties of electrospun poly (ethylene terephthalate) nanofiber mats. *J Polym Sci, B Polym Phys* 2008, vol. 46, p. (460–71).
145. K. Ohkawa, H. Kim, K. Lee, H. Yamamoto; Electrospun non-woven fabrics of poly(ε-caprolactone) and their biodegradation by pure cultures of soil filamentous fungi. *Macromol Symp* 2004a, vol. 216, p. (301–6).
146. C.J. Buchko, L.C. Chen, Y. Shen and D.C. Martin; Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer* 1999, vol. 40, p. (407-7397).
147. M.M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman; Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer* 2002, vol. 43, p. (9 – 3303).
148. K.H. Lee, H.Y. Kim, Y.M. La, D.R. Lee and N.H. Sung; Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N, N-dimethylformamide on electrospun poly (vinylchloride) nonwoven mats. *J Polym Sci, B Polym Phys* 2002a, vol. 40, p. (68 – 2259).
149. S.R. Bhattarai, N. Bhattarai, H.K. Yi, P.H. Hwang, D.I. Cha and H.Y. Kim. Novel biodegradable electrospun membrane: scaffold for tissue engineering. *Biomaterials* 2004, vol.25, p. (602-2595).
150. S. Sukigara, M. Gandhi, J. Ayutsede, M. Micklus, F. Ko; Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning—part 1: processing parameters and geometric properties. *Polymer* 2003, vol. 44, p. (7 – 5721).
151. J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C.B. Tan; The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* 2001, vol. 42, p. (72-261).
152. H.Q. Liu and Y.L. Hsieh; Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *J Polym Sci B Polym Phys* 2002, vol. 40, p. (26-2119).
153. Y.J. Ryu, H.Y. Kim, K.H. Lee, H.C. Park, D.R. Lee Transport properties of electrospun nylon 6 non-woven mats. *Eur Polym J* 2003, vol. 39, p. (9-1883).
154. M.G. Mckee, G.L. Wilkes, R.H. Colby, T.E. Long; Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters. *Macromolecules* 2004, vol. 37, p. (7-1760).
155. C.S. Ki, D.H. Baek, K.D. Gang, K.H. Lee, I.C. Um and Y.H. Park; Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. *Polymer* 2005, vol. 46, p. (102-5094).
156. A.K. Haghi, M. Akbari; Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Phys Status Solidi*, 2007, vol. 204, p. (4-1830).
157. Z. Jun, H. Hou, A. Schaper, J.H. Wendorff, A. Greiner; Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning — influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. *e-Polym.* 2003, vol. 9, p. (1–9).
158. P.K. Baumgarten; Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *J Colloid Interface Sci*, 1971, vol. 36, p. (9-71).
159. J. Doshi, D.H. Reneker; Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J Electrostat* 1995, vol. 35, p. (6-151).
160. J.M. Deitzel, W. Kosik, S.H. McKinght, N.C.B. Ten, J.M. Desimone, S. Crette; Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry. *Polymer* 2002, vol. 43, p. (9-1025).

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

161. S.H. Tan, R. Inai, M. Kotaki, S. Ramakrishna; Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer* 2005b, vol. 46, p. (34-6128).
162. P. Gupta, C. Elkins, T.E. Long, G.L. Wilkes; Electrospinning of linear homopolymers of poly(methylmethacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer* 2005, vol. 46, p. (810-4799).
163. M.G. McKee, J.M. Layman, M.P. Cashion, T.E. Long; Phospholipid non-woven electrospin membranes. *Science* 2006, vol. 311, p. (5-353).
164. C. Burger, B.S. Hsiao, B. Chu; Nanofibrous materials and their applications. *Annu Rev Mater Res* 2006, vol. 36, p. (68-333).
165. H. Fong, D.H. Reneker; Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymers. *J Polym Sci B Polym Phys* 1999, vol. 37, p. (93-3488).
166. C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng; Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. *Eur Polym J* 2005b, vol. 41, p. (32-423).
167. Q.P. Pham, U. Sharma, A.G. Mikos; Electrospun poly ( $\epsilon$ -caprolactone) microfiber and multilayer nanofiber/microfiber scaffolds: characterization of scaffolds and measurement of cellular infiltration. *Biomacromolecules* 2006, vol. 7, p. (805-2796).
168. M.M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M.P. Brenner; Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. *Phys Fluids* 2001, vol. 13, p. (36-2221).
169. D.H. Reneker, L. Chun; Nanometre diameters of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* 1996, vol. 7, p. (23-216).
170. D.S. Katti, K.W. Robinson, F.K. Ko, C.T. Laurencin; Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: optimization of fabrication parameters. *J Biomed Mater Res* 2004, vol. 70B, p. (96-286).
171. J.S. Lee, K.H. Choi, H.D. Ghim, S.S. Kim, D.H. Chun, H.Y. Kim, et al. Role of molecular weight of a tactic poly (vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *J Appl Polym Sci* 2004, vol. 93, p. (46 – 1638).
172. O.S. Yordem, M. Papila, Y.Z. Menceloğlu; Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: an investigation by response surface methodology. *Mater Des* 2008, vol. 29, p. (34-44).
173. X.Y. Yuan, Y.Y. Zhang, C.H. Dong, J. Sheng; Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polym Int* 2004, vol. 53, p. (10-1704).
174. S. Megelski, J.S. Stephens, D.B. Chase, J.F. Rabolt; Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules* 2002, vol. 35, p. (66-8456).
175. X. Zong, S. Ran, D. Fang, B.S. Hsiao, B. Chu; Control of structure, morphology and property in electrospun poly (glycolide-co-lactide) non-woven membranes via post-draw treatments. *Polymer* 2003, vol. 44, p. (67-4959).
176. W.W. Zuo, M.F. Zhu, W. Yang, H. Yu, Y.M. Chen, Y. Zhang; Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. *Polym Eng Sci* 2005 vol. 45, p. (9-704).
177. X. Geng, O.H. Kwon, J. Jang; Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials* 2005, vol. 26, p. (32-5427).
178. C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul, P. Supaphol; Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromol Chem Phys* 2004, vol. 205, p. (38-2327).
179. C.L. Casper, J.S. Stephens, N.G. Tassi, D.B. Chase, J.F. Rabolt; Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules* 2004, vol. 37, p. (8-573).
180. D. Li, Y. Xia; Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel. *Adv Mater* 2004, vol. 16, p. (70-1151).
181. C. Burger, S.B. Hsiao, B. Chu; Nanofibrous Materials and Their Applications. *Annual Review Materials Research*. 2006, Vol. 36, p. (333-368).
182. A.L. Yarin; Coaxial electrospinning and emulsion electrospinning of core-shell fibers. *Review. Polymers Advanced Technologies*. 2011, Vol. 22, p. (310-317).
183. D.G. Yu, X. Wang, X.Y. Li, W. Chian, Y. Li, Y.Z. Liao, Electrospun biphasic drug release polyvinylpyrrolidone/ethyl cellulose core/sheath nanofibers. *Acta Biomaterialia*. 2013, Vol. 9, p. (5665-5672).
184. T. Nguyen, C. Ghosch, S.-G. Hwang, N. Chanunpanich, J.S. Park Porous core/sheath composite nanofibers fabricated by coaxial electrospinning as a potential mat for drug release system. *International Journal of Pharmaceutics*. 2012, Vol. 439, p. (296-306).
185. S.Álvarez and J.L. Zaragoza; Principales polímeros comerciales; Universidad Politécnica de Valencia, 2006.
186. F. Wallace; Ciencia de los polímeros, Reverté 2004.
187. [http://fr.aventel.france.com/netcat\\_files/111/90/h\\_a97c5c2425397dd9c1cf9e3979341174](http://fr.aventel.france.com/netcat_files/111/90/h_a97c5c2425397dd9c1cf9e3979341174)
188. K.J. Klabunde; Nanoscale materials in chemistry. Wiley-Interscience. USA, 2001.
189. B. Lee; Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Properties, Synthesis and Applications. 2007. Vol. 15.
190. Z. M. Zhou, D. J. David, W. J. Macknight, F. E. Karasz; "Synthesis, characterization and miscibility of polyvinyl butyrals of varying vinyl alcohol contents", *Tr. J. of Chemistry*, 1997, vol. 21, p. (229-238).
191. D. Posavec, A. Dorsch, U. Bogner, G. Bermhardt, S. Nagl; "Polyvinyl butyral nanobeads: preparation, characterization, biocompatibility and cancer cell uptake", *Microchim Acta*, 2011, vol. 173, p. (391-399).
192. A. K. Dhaliwal, J. N. Hay; "The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis", *Thermochimica Acta*, 2002, vol. 391, p. (245-255).
193. K. Y. Lim, K. Y. Lima, D. H. Kima, U. Paika, S. Kim; "Effect of the molecular weight of poly(ethylene glycol) on the plasticization of green sheets composed of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> particles and

## **Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

- poly(vinyl butyral)", *Materials Research Bulletin*, 2003, vol. 38, p. (1021-1032).
194. P. S. Voskanyan; "Glue Compositions Based on Polyvinyl Acetate and Its Derivatives", *Polymer Science, Series D, Glues and Sealing Materials*, 2009, vol. 2, p. (92-96).
  195. B. J. Park, J. L. You, H. J. Choi, S. Y. Park, B. Lee; "Synthesis and Magnetorheological Characterization of Magnetite Nanoparticle and Poly(VinylButyral) Composite", *IEEE Transactions on Magnetics*, 2009, vol. 45, p. (2460-2463).
  196. J. L. Gil, C. Juhasz; "Thermally stimulated discharge currents in polyvinyl butyral films", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1981, vol. 14, p. (1661-16)

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**



# **Anexo I: Fichas de Seguridad.**

## 9. Fichas de Seguridad

A continuación se adjuntan las fichas de seguridad de los diferentes reactivos químicos que se emplearon en el trabajo.

### 9.1. PVA

<b>FICHA TÉCNICA POLÍMERO NO APTO PARA MOLDEO Y EXTRUSIÓN</b>		FT-1-3-B
POLÍMEROS VINÍLICOS		
<b>Formulación</b>	Alcohol polivinílico PVA.	
<b>Datos técnicos</b>	Polímero de adición. Emulsiones y dispersiones. Gránulos amorfos. Copolímeros plásticos. Poliacetato de vinilo/alcohol vinílico.	
<b>Utilización industrial</b>	Embalaje y material protector soluble en agua. Mangueras y membranas resistentes a aceites y disolventes. Otros usos: Coloides y geles para cosmética y farmacopea.	
<b>Presencia de aditivos</b>	Plastificantes (glicerina y polioles).	
<b>Datos degradación térmica</b>	El PVA se descompone a partir de 100°C.	
<b>Observaciones</b>	Es soluble en agua y formamida. Insoluble en disolventes orgánicos.	

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

**9.2. Ácido Sulfúrico (98%)**

<b>ÁCIDO SULFÚRICO</b>			<b>ICSC: 0362</b>
<b>CAS:</b>	7664-93-9	<b>Ácido sulfúrico 98%</b>	
<b>RTECS:</b>	WS5600000	<b>Aceite de vitriolo</b>	
<b>NU:</b>	1830	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
<b>CE Índice Anexo I:</b>	016-020-00-8	<b>Masa molecular: 98.1</b>	
<b>TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN</b>	<b>PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS</b>	<b>PREVENCIÓN</b>	<b>PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA</b>
<b>INCENDIO</b>	No combustible. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	NO poner en contacto con sustancias inflamables. NO poner en contacto con combustibles	NO utilizar agua. En caso de incendio en el entorno: polvo, espuma, dióxido de carbono.
<b>EXPLOSIÓN</b>	Riesgo de incendio y explosión en contacto con bases, sustancias combustibles, oxidantes, agentes reductores o agua.		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua pero NO en contacto directo con agua.
<b>EXPOSICIÓN</b>		¡EVITAR LA FORMACIÓN DE NIEBLAS DEL PRODUCTO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!
<b>Inhalación</b>	Corrosivo. Sensación de quemazón. Dolor de garganta. Tos. Dificultad respiratoria. Jadeo. Síntomas no inmediatos (ver Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	Corrosivo. Enrojecimiento. Dolor. Ampollas. Quemaduras cutáneas graves.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>	Corrosivo. Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>	Corrosivo. Dolor abdominal. Sensación de quemazón. Shock o colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Proporcionar asistencia médica.
<b>DERRAMES Y FUGAS</b>		<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>	
Consultar a un experto. ¡Evacuar la zona de peligro! NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. Protección personal adicional: traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente.		Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE  Símbolo: C R: 35  S: (1/2-)26-30-45	
<b>RESPUESTA DE EMERGENCIA</b>		<b>ALMACENAMIENTO</b>	

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

<p>Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-80S1830 o 80GC1-II+III Código NFPA: H3; F0; R2; W</p>	<p>Separado de sustancias combustibles y reductoras, oxidantes fuertes bases fuertes, alimentos y piensos, materiales incompatibles. Ver Peligros Químicos. Puede ser almacenado en contenedores de acero inoxidable. Almacenar en un área con suelo de hormigón resistente a corrosión.</p>
<p align="center">Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005</p>	
<p><b>IPCS</b> International</p>	
<p align="center">ÁCIDO SULFÚRICO <span style="float: right;">ICSC: 0362</span></p>	
<p align="center"><b>DATOS IMPORTANTES</b></p>	
<p><b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO</b></p> <p>Líquido higroscópico incoloro, aceitoso e inodoro.</p> <p><b>PELIGROS QUÍMICOS</b></p> <p>La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores. La sustancia es un ácido fuerte, reacciona violentamente con bases y es corrosiva para la mayoría de metales más comunes, originando hidrógeno (gas inflamable y explosivo- ver ICSC 0001). Reacciona violentamente con agua y compuestos orgánicos con desprendimiento de calor (véanse Notas). Al calentar se forman humos (o gases) irritantes o tóxicos (óxido de azufre).</p> <p><b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b></p> <p>TLV: 0.2 mg/m<sup>3</sup>, Fracción torácica, A2 (sospechoso de ser</p>	<p><b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b></p> <p>La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACIÓN</b></p> <p>La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire por pulverización.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN</b></p> <p>Corrosivo. La sustancia es muy corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión. La inhalación del aerosol de esta sustancia puede originar edema pulmonar (ver Notas).</p>
<p align="center"><b>PROPIEDADES FÍSICAS</b></p>	
<p>Punto de ebullición (se descompone): 340°C Punto de fusión: 10°C</p> <p>Densidad relativa (agua = 1): 1.8</p> <p>Solubilidad en agua: miscible</p> <p>Presión de vapor, kPa a 146°C: 0.13</p>	
<p align="center"><b>DATOS AMBIENTALES</b></p>	
<p>La sustancia es nociva para los organismos acuáticos.</p>	
<p align="center"><b>NOTAS</b></p>	
<p>Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. NO verter NUNCA agua sobre esta sustancia; cuando se deba disolver o diluir, añadirla al agua siempre lentamente. Otros números NU: UN1831 Ácido sulfúrico fumante, clase de peligro 8, riesgo subsidiario 6.1, grupo de envasado I; UN1832 Ácido sulfúrico agotado, clase de peligro 8, grupo de envasado II. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2005, ver Límites de exposición, Respuesta de Emergencia, y en enero de 2008: ver Lucha contra incendios.</p>	

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### INFORMACIÓN ADICIONAL

Límites de exposición profesional (INSHT 2014):

VLA-ED (niebla): 0,05 mg/m<sup>3</sup>

Notas: al seleccionar un método adecuado de control de la exposición, deben tomarse en consideración posibles limitaciones e interferencias que pueden surgir en presencia de otros compuestos de azufre. Agente químico que tiene un valor límite indicativo por la UE. Esta sustancia tiene prohibida total o parcialmente su comercialización y uso como fitosanitario y/o biocida. Véase UNE EN 481: "Atmósferas en los puestos de trabajo; Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles".

#### NOTA LEGAL

Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.

© IPCS, CE 2005

# Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

## 9.3. PVB

### MATERIAL SAFETY DATA SHEET

#### SECTION 1 - IDENTIFICATION OF THE MATERIAL AND SUPPLIER

**Material Name:** Butvar B-98  
**Catalogue Number:** C060  
**Other Names:** Polyvinyl Butyral; Vinyl Acetal Polymers; Butyral; BUTVARR B-98 Polyvinyl Butyral;  
Terpolymer of polyvinyl butyral, polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate.  
**Recommended Use:** A resin for thin film support.

**Supplier Name:** ProSciTech  
**Street Address:** 1/11 Carlton Street, Kirwan, Qld. 4817 Australia  
**Telephone Number:** (07) 4773 9444 - 8:30am – 5:00pm, Monday to Friday (excluding Public Holidays)  
**Emergency Contact:** (07) 4773 9444 - 8:30am – 5:00pm, Monday to Friday (excluding Public Holidays)

#### SECTION 2 - HAZARDS IDENTIFICATION

**Hazard Classification:**  
Hazardous according to the criteria for Classifying Hazardous Substances [NOHSC:1008].  
**Hazardous and/or Dangerous Nature:**  
HAZARDOUS SUBSTANCE. NON-DANGEROUS GOODS.  
**Risk Phrases:**  
R11 Highly flammable.  
R36 Irritating to eyes.  
R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking.  
R67 Vapours may cause drowsiness and dizziness.  
**Safety Phrases:**  
S2 Keep out of reach of children.  
S7 Keep container tightly closed.  
S9 Keep container in a well-ventilated place.  
S16 Keep away from sources of ignition - No smoking.  
S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice. S29 Do not empty into drains.  
S33 Take precautionary measures against static discharges.

*Refer to Section 15 for Poisons Schedule.*

#### SECTION 3 - COMPOSITION /INFORMATION ON INGREDIENTS

**Pure Substance (Proportion 100%):**  
**Chemical Identity:** Butvar B-98  
**Common Name(s):** Polyvinyl Butyral; Vinyl Acetal Polymers; Butyral; BUTVARR B-98 Polyvinyl Butyral;  
Terpolymer of polyvinyl butyral, polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate.  
**CAS Number:** 63148-65-2

**Mixture Substance:**

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo  
core-shell mediante electrospinning coaxial**

<b>Ingredients</b>	<b>Cas Number(s)</b>	<b>Proportion (%)</b>
Polyvinyl Butyral	77360-07-02	> 95.6
Diethyl Butyral	26254-89-7	< 2.0
Water	7732-18-5	< 2.0
Butyraldehyde	123-72-8	< 0.2
Ethyl alcohol [Ethanol]	64-17-5	< 0.1
Ethyl Acetate	141-76-6	< 0.1

**SECTION 4 - FIRST AID MEASURES**

**Ingestion:** Seek medical attention if pain or other irregular symptoms occur.

**Inhalation:** Seek medical attention if pain or other irregular symptoms occur.

**Eye Contact:** Seek medical attention if pain or other irregular symptoms occur.

**Skin Contact:** Seek medical attention if pain or other irregular symptoms occur.

**First Aid Facilities:** Eyebath/eyewash, Safety shower & general washroom facilities.

**Medical Attention & Special Treatment:**

Treat symptomatically and supportively.

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

**SECTION 5 - FIRE FIGHTING MEASURES**

**Suitable Extinguishing Media:**

Water spray or any Class A extinguishing agent.

**Hazards from Combustion Products:**

Dust mixed in sufficient quantities in air will form explosive concentrations. Hazardous decomposition products include butyraldehyde, butyric acid, acrolein, crotonaldehyde in trace amounts, and carbon monoxide.

**Precautions for Fire Fighters:**

**Hazchem Code:** Fire fighters or others exposed to products of combustion should wear full protective clothing including self-contained breathing apparatus. Equipment should be thoroughly decontaminated after use.  
Not available.

**SECTION 6 - ACCIDENTAL RELEASE MEASURES**

**Emergency Procedures:**

Wear appropriate protective clothing.

**Containment & Clean up:**

Sweep up and place in a sealed container for disposal.

**SECTION 7 - HANDLING & STORAGE**

**Precautions for Safe Handling:**

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practices. These practices include avoiding unnecessary exposure and removal of the material from eyes, skin and clothing. Wear appropriate protective equipment (refer to Section 8). Avoid generating dusty conditions/breathing dust.

**Precautions for Safe Storage:**

Store in a cool dry place, away and heat.

Ethyl alcohol [Ethanol] Cas No. 64-17-

5: TWA 1000ppm

TWA 1880  
mg/m<sup>3</sup>

from sources of ignition

Ethyl Acetate Cas No. 141-78-6: [below cutoff] TWA 200ppm

**SECTION 8 - EXPOSURE PROTECTION**

**National Exposure Standards:**

TWA 720mg/m<sup>3</sup>

STEL 400ppm

STEL 1440mg/m<sup>3</sup>

No biological limit allocated.

**CONTROLS/PERSONAL**

**Biological Limit Values:**

**Engineering Controls:**

Provide natural or mechanical ventilation to minimize exposure. If practical, use local mechanical exhaust ventilation at sources of air contamination such as open process equipment.

**Personal Protective Equipment:**

Use NIOSH/MSHA approved respiratory protection equipment when airborne exposure is excessive.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Wear suitable protective equipment to prevent contact with skin, eyes, inhalation and ingestion. Safety goggles, gloves and lab apron should be sufficient under normal conditions.

### SECTION 9 - PHYSICAL & CHEMICAL PROPERTIES

<b>Appearance:</b>	White granular solid.
<b>Odour:</b>	Not available.
<b>pH:</b>	Not available.
<b>Vapour pressure (mm of Hg at °C):</b>	Not available.
<b>Vapour density:</b>	Not available.
<b>Boiling point/range (°C):</b>	Not available.
<b>Freezing/melting point (°C):</b>	Softens between 140-200°C.
<b>Solubility:</b>	Not available. <b>Specific gravity or density:</b> 1/1 gm/cc.

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

**Flash Point:** Not available.  
**Flammable (explosive) limits:** 0.020 oz/ft<sup>3</sup> dust in air (14.5% oxygen)  
**Ignition temperature:** ~390°C (dust cloud only)  
**Volatile content:** 1.5% (water and trace organics)  
**Bulk Density:** 0.22 - 0.25 Stable under normal conditions of Heat, sources of ignition and incompatible materials. Strong oxidizers. mg/cc

<b>SECTION 10 - STABILITY AND</b>	<b>REACTIVITY</b>
-----------------------------------	-------------------

**Hazardous Reactions:** C  
h  
e

**Chemical stability:**  
**Conditions to avoid:**  
**Incompatible Materials:**

**Hazardous Decomposition Products:**  
 Butyraldehyde, butyric acid, acrolein, crotonaldehyde in trace amounts, and carbon monoxide.  
 Does not occur.

<b>SECTION 11 - TOXICOLOGICAL INFORMATION</b>
---

**Exposure and Health Effects:**

Occupational exposure to this material has not been reported to cause significant adverse human health effects. On the basis of available information, exposure to BUTVAR B-98 polyvinyl butyral is not expected to cause significant adverse human health effects when recommended safety precautions are followed.

**Ingestion:**  
 Unknown, if any symptoms that are irregular do occur seek medical attention.

**Inhalation:**  
 Unknown, if any symptoms that are irregular do occur seek medical attention.

**Eye Contact:**  
 Unknown, if any symptoms that are irregular do occur seek medical attention.

**Skin Contact:**  
 Unknown, if any symptoms that are irregular do occur seek medical attention.

**Human/Animal data:** No toxicity studies on BUTVAR B-98 polyvinyl butyral have been conducted and no data were obtained in a search of the available scientific literature. However, toxicity data are available on BUTVAR B-72 polyvinyl butyral, a similar material: ORAL LD50 (RAT): > 10,000 mg/kg, practically nontoxic  
 DERMAL LD50 (RABBIT): > 7940 mg/kg, practically nontoxic  
 EYE IRRITATION (RABBIT): (FHSA) 2.8 on a scale of 110.0, slightly irritating  
 SKIN IRRITATION (RABBIT): (FHSA) 0.0 on a scale of 8.0, non irritating

No mutagenic effect was observed when polyvinyl butyral, a component of BUTVAR B-98 polyvinyl butyral, was evaluated in microbial mutagenicity assays utilizing five Salmonella strains and one yeast strain with and without mammalian

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo  
core-shell mediante electrospinning coaxial**

microsomal activation.  
**Carcinogenic Category:** Not classified as a Carcinogen by the IARC.  
**Other Carcinogenic Information:** Not available.

<b>SECTION 12 – ECOLOGICAL INFORMATION</b>
--

<b>Ecotoxicity:</b>	Not available.
<b>Persistence and degradability:</b>	Not available.
<b>Mobility:</b>	Not available.
<b>Additional Information:</b>	Not available.

<b>SECTION 13 - DISPOSAL CONSIDERATIONS</b>
---

**Disposal Methods:**

Burn in an approved incinerator or dispose of in an approved chemical landfill in accordance with all applicable local, State and Federal laws and regulations. Consult your attorney or appropriate regulatory officials for information on such disposal.

**Special Precautions/Additional Informational:**

Not available.

<b>SECTION 14 - TRANSPORT INFORMATION</b>
---

<b>UN Number:</b>	Not regulated.
<b>UN Proper Shipping Name:</b>	Not regulated.

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

## 9.4. DMac

<b>N,N-DIMETILACETAMIDA</b>		<b>ICSC: 0259</b> Octubre 2006	
<b>CAS:</b> 127-19-5 <b>RTECS:</b> AB7700000 <b>CE Índice Anexo I:</b> 616-011-00-4 <b>CE / EINECS:</b> 204-826-4		<b>Dimetilamida del ácido acético</b> <b>Dimetilacetamida</b> $C_4H_9NO / CH_3CON(CH_3)_2$ <b>Masa molecular: 87.1</b>	
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA
<b>INCENDIO</b>	Combustible. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	Evitar las llamas.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua pulverizada o dióxido de carbono.
<b>EXPLOSIÓN</b>	Por encima de 63°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire.	Por encima de 63°C, sistema cerrado y ventilación	
<b>EXPOSICIÓN</b>		¡HIGIENE ESTRICTA! ¡EVITAR LA EXPOSICIÓN DE MUJERES EMBARAZADA	
<b>Inhalación</b>	Dolor de cabeza. Náuseas.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria	Aire limpio y reposo. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	¡PUEDE ABSORBERSE! Enrojecimiento. (Ver Inhalación).	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar la piel con agua y jabón. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>		Pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>	Calambres abdominales. Diarrea. (Ver Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. Dar a beber uno o dos vasos de agua. NO provocar el vómito. Proporcionar asistencia médica.
<b>DERRAMES Y FUGAS</b>		<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>	
Protección personal: Traje de protección química. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro.		Clasificación UE Símbolo: T R: 61-20/21 S: 53-45 Nota: E Clasificación GHS	
<b>RESPUESTA DE EMERGENCIA</b>		<b>ALMACENAMIENTO</b>	
Código NFPA: H2; F2; R0		Bien cerrado. Ventilación a ras del suelo. Separado de oxidantes fuertes.	

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**

<div style="border: 1px solid black; height: 60px; width: 100%;"></div>	
<b>N,N-DIMETILACETAMIDA</b> <span style="float: right;"><b>ICSC: 0259</b></span>	
<b>DATOS IMPORTANTES</b>	
<p><b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO</b> Líquido incoloro, aceitoso y de olor acre.</p> <p><b>PELIGROS QUÍMICOS</b> La sustancia se descompone por calentamiento produciendo humos tóxicos. Reacciona con oxidantes fuertes.</p> <p><b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b> TLV: 10 ppm como TWA; (piel); A4 (no clasificable como cancerígeno humano); BEI establecido (ACGIH 2006). LEP UE: 36 mg/m<sup>3</sup> como TWA, 72 mg/m<sup>3</sup> como STEL (piel) (EU 2006).</p>	<p><b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b> La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACIÓN</b> Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA</b> La sustancia puede afectar al hígado, dando lugar a alteraciones funcionales. La experimentación animal muestra que esta sustancia posiblemente cause efectos tóxicos en la reproducción humana.</p>
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>	
<p>Punto de ebullición: 165°C Punto de fusión: -20°C Densidad relativa (agua = 1): 0.94 Solubilidad en agua: miscible. Presión de vapor, kPa a 20°C: 0.33 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.01</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.01 Punto de inflamación: 63°C c.c. Temperatura de autoignición: 490°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 1.8 - 11.5 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0.77</p>
<b>DATOS AMBIENTALES</b>	
<b>NOTAS</b>	
Está indicado un examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. A concentraciones tóxicas no hay alerta por el olor.	
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>	
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED: 10 ppm; 36 mg/m<sup>3</sup> VLA-EC: 20 ppm, 72 mg/m<sup>3</sup></p> <p>Notas: vía dérmica. Sustancia de las que se sabe o se supone que son tóxicos para la reproducción humana de categoría 1B. VLB: 30 mg/g de creatinina en orina de N-Metilacetamida.</p>	
<b>NOTA LEGAL</b>	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.
© IPCS, CE 2007	

# Documento II: Presupuesto

## 1. Presupuesto Parcial.

Los costes totales se componen de cinco puntos fundamentales que engloban el proyecto: recursos humanos, materiales químicos, equipos de laboratorio, fungibles y costes indirectos.

La investigación se desarrolló en el Departamento de Ciencia de los materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Valencia.

La ultimación del proyecto junto con su memoria llevó un periodo de un año, desde abril (2015) hasta septiembre (2016).

A continuación, se realizará un desglose de los diferentes costes definiendo cada sección fundamental.

### 1.1. RECURSOS HUMANOS

Para la realización del presupuesto de este proyecto se han tenido en cuenta las horas totales de desarrollo del proyecto y toma de datos, considerando un precio unitario de 30 euros/hora como Ingeniero Senior (correspondiente ello al tutor de proyecto). Para ingeniero técnico (en este caso, el sujeto que desarrolla el trabajo el precio unitario es de 10 euros/hora.

Se trata de la parte presupuestaria que tiene mayor peso respecto al resto.

Para calcular el coste del proyecto asociados a las horas de trabajo personal se emplea la siguiente ecuación:

$$\text{Coste Personal } \left( \frac{\text{€}}{\text{horas}} \right) = N^{\circ} \text{ Semanas} \times \frac{N^{\circ} \text{ Horas}}{\text{Semana}} \times \text{Remuneración}$$

Tabla 14. Costes Recursos Humanos.

CONCEPTO	HORAS	PRECIO/HORA (€/h)	IMPORTE
TRABAJO ALUMNO	300	10	3000
TRABAJO SENIOR	75	30	2250

Como el trabajo de laboratorio, así como estudio y descripción de resultados fue realizado por el alumno, se tomará como importe final 3000 euros.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 1.2. MATERIALES QUÍMICOS

Se refleja en la tabla siguiente todo el material a nivel de componente químico utilizado, para poder evaluar el coste que supone sobre la totalidad de los costes imputados en el trabajo:

Tabla 15. Costes Materiales Químicos empleados.

Material	Proveedor	Precio Unitario	Cantidad empleada	Precio
Ácido Sulfúrico	Scharlau	20,22 €/L	1 L	20,22
PEEK	Victrex	450 €/kg	0,3 kg	135
PVA	SIGMA-ALDRICH	321 €/kg	0,35 kg	112,35
PVB	SIGMA-ALDRICH	361 €/kg	0,4 kg	144,4
DMAc	SIGMA-ALDRICH	55,8 €/L	0,85 L	47,43
Ferrita	SIGMA-ALDRICH	54,4 €/kg	0,3 kg	16,32
Coste total	-	-	-	475,72

### 1.3. FUNGIBLE

Los materiales fungibles son aquellos utensilios que no duran mucho tiempo, ya sea por desgaste por el uso y pueden ser materiales reutilizables o bien desechables. Se trata de los costes vinculados a las materias primas empleadas y todo el material que no consideramos como equipo de medición.

Como fungible entendemos elementos de laboratorio, agente de acoplamiento, plásticos, entre otros. Su precio estimado es de 400 euros.

### 1.4. EQUIPOS

Se ha tenido en cuenta el uso de las instalaciones y el equipo del departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia. No se encuentran incluidos los costes de los productos para la preparación de las muestras por formar parte de otro proyecto.

Hay que tener en cuenta los equipos utilizados para realizar las mediciones técnicas, sin embargo, como son aparatos comprados por la universidad, solo se debe tener en cuenta la amortización correspondiente con sus horas de uso durante la experimentación.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

Se aplicará pues la siguiente ecuación:

$$\text{Coste Equipo (€)} = \frac{\text{Coste Equipo Real}}{\text{Horas Servicio}} \times \text{Tiempo Uso Experimental}$$

Seguidamente se adjunta una tabla en la cual se reflejan todos los costes relacionados con el uso de los diferentes equipos:

**Tabla 16. Costes de los equipos aplicados durante el desarrollo del trabajo.**

Equipo	Marca - Modelo	Fuente (Datos)	Precio Inicial (€)	Tiempo uso (h)	Precio Final (€)
Microscopio óptico	Nikon - Labophot	Nikon	575	8	15,33
Microscopio Electrónico de Barrido	JEOL - JSM 6300	UPV	70	20	4,67
Estufa	DO-RAYPA - DO-150	Twister Medical	1488	10	49,60
Agitador mecánico	Heidolph - RZR 2102	Heidolph	1610,15	8	42,94
Sonicador vertical	Qsonica - Q500	Qsonica	3806,79	3	38,07
Sonicador baño	ATU - ATM40-3LCD	Imexdental	308,76	3	3,09
Equipo Microtest	DEBEN - Microtest	UPV	7	4	0,09
Equipo Electrohilado	E-SPIN NANOTECH - Super ES 2	UPV	150000	120	60000,00
Prensa Platos Calientes	Comra - R-3	Comra	499	2	3,33
<b>COSTE TOTAL</b>	-	-	-	178	60157,11

Los diferentes softwares utilizados pueden ser utilizados por todo alumno y personal de la Universidad, de modo que no se tendrá en cuenta su coste, ya que no es relevante.

En las horas dedicadas a la semana se incluyen las horas invertidas para llevar a cabo la síntesis las técnicas de caracterización, la redacción del proyecto y el estudio de éste con sus conclusiones.

## Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial

### 1.5. COSTES INDIRECTOS

Se estima que los costes indirectos corresponden a un 15% del total, estando asociados éstos al uso de instalaciones, limpieza, gastos de luz, agua y calefacción y otros servicios.

$$\text{Costes Indirectos} = 0,15 \times \text{Coste Total}$$

Para obtener los costes indirectos se aplica un trivial sistema de ecuaciones:

$$\text{C.I.} = 0,15 \cdot \text{C.T.}$$

$$\text{C.T.} = 5250 + 475,72 + 60157,11 + 400 + \text{C.I.}$$

Despejando del anterior sistema se tiene que:

$$\text{C.T.} = 77979,8 \text{ €}$$

$$\text{C.I.} = 11696,97 \text{ €}$$

## 2. COSTE TOTAL

A continuación se muestra una tabla con el desglose de los diferentes tipos de costes.

Tabla 17. Desglose de los diferentes costes.

COSTES	
PERSONAL	5250
MATERIAL	475,72
EQUIPO	60157,11
FUNGIBLE	400
INDIRECTOS	11613,02
TOTAL	77979,80

Con ello, el trabajo final de grado desarrollado ha supuesto un coste de 77979,80 euros. Cabe matizar que ciertos cálculos son estimados, por lo cual, dicho coste podría estar sujeto a cierta oscilación. No obstante, da lugar a un valor aproximado de un estudio de tales características.

**Análisis y Optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial**