



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Adhesión de nanofibras a distintos tejidos de calada

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Textil

AUTOR/A: Mínguez García, David

Tutor/a: Bonet Aracil, María Angeles

Cotutor/a: Capablanca Francés, Lucía

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

RESUMEN

La electrohilatura es actualmente una técnica sencilla y de bajo coste para la producción de fibras a escala nanométrica. La aplicabilidad de esta técnica a diversos sectores industriales se encuentra limitada por las bajas propiedades mecánicas que poseen las membranas de nanofibras producidas.

En este estudio se evalúa la influencia de la hidrofiliidad de las fibras del tejido colector respecto a la fuerza adhesiva entre este y las nanofibras, se propone un protocolo propio cualitativo para su medición. Se electrohila durante distintos tiempos sobre un tejido hidrófilo y otro hidrófobo para realizar una comparativa de deposición de nanofibras y su influencia en la adhesión. También, se realizan procesos de electrohilado a distintos tiempos para estudiar la influencia en la capacidad transpirable del conjunto nanofibras-tejido colector en función de si se depositan más cantidad de fibras en determinadas zonas. Finalmente, se estudian dos tejidos de calada con distintos ligamentos para evaluar si existe una influencia del ligamento empleado en obtener una mejor o peor capacidad adhesiva.

Los resultados evidencian que la hidrofiliidad de las fibras no es un factor determinante a la hora de obtener mejores rendimientos en el recubrimiento de tejidos con nanofibras por electrohilatura. Sin embargo, se ha demostrado que la rugosidad de la tela sí que influye.

PALABRAS CLAVE

Electrohilatura, hidrofobicidad, hidrofiliidad, adherencia, rugosidad.

ABSTRACT

Electrospinning is currently a simple and low-cost technique for the production of nano-scale fibres. The applicability of this technique to various industrial sectors is limited by the low mechanical properties of the nanofibre membranes produced.

In this study, the influence of the hydrophilicity of the fibres of the collector fabric on the adhesive force between the fabric and the nanofibres is evaluated, and a qualitative protocol for its measurement is proposed. Hydrophilic and hydrophobic fabrics are electrospun for different times to compare the deposition of nanofibres and their influence on adhesion. Electrospinning processes are also carried out at different times to study the influence on the breathability of the nanofibre-collecting fabric assembly depending on whether more fibres are deposited in certain areas. Finally, two plain fabrics with different ligaments are studied to evaluate whether there is an influence of the ligament used in obtaining a better or worse adhesive capacity.

Results show that the hydrophilicity of fibers is not a determining factor when it comes to obtaining better yields in the coating of fabrics with nanofibers by electrospinning. However, it has been shown that the roughness of the fabric does have an influence.

KEY WORDS

Electrospinning, hydrophobicity, hydrophilicity, adhesion, roughness.

RESUM

L'electrofilatura és actualment una tècnica senzilla i de baix cost per a la producció de fibres a escala nanomètrica. L'aplicabilitat d'esta tècnica a diversos sectors industrials es troba limitada per les baixes propietats mecàniques que posseïxen les membranes de nanofibres produïdes.

En este estudi s'evalua l'influència de l'hidrofilicitat de les fibres del teixit col·lector respecte a la força adhesiva entre aquest i les nanofibres, es proposa un protocol propi qualitatiu per al seu mesurament. S'electrofila durant diferents temps sobre un teixit hidròfil i un altre hidròfob per a realitzar una comparativa de deposició de nanofibres i la seua influència en l'adhesió. També, es realitzen processos d'electrofilat a diferents temps per a estudiar l'influència en la capacitat transpirable del conjunt nanofibres-teixit col·lector en funció de si es depositen més quantitat de fibres en determinades zones. Finalment, s'estudien dos teixits de calada amb diferents lligaments per a evaluar si hi ha una influència del lligament fent servir una millor o pitjor capacitat adhesiva.

Els resultats evidencien que l'hidrofilicitat de les fibres no és un factor determinant a l'hora d'obtindre millors rendiments en el recobriment de teixits amb nanofibres per electrofilatura. No obstant això, s'ha demostrat que la rugositat de la tela sí que influïx.

PARAULES CLAU

Electrofilatura, hidrofobicitat, hidrofilicitat, adherència, rugositat.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. PRINCIPIOS DEL ELECTROSPINNING	8
1.2. HISTORIA DE LA TÉCNICA	9
1.3. VARIACIONES DE LA SOLUCIÓN A ELECTROHILAR	11
1.3.1. NANOFIBRAS ORGÁNICAS	11
1.3.2. NANOFIBRAS INORGÁNICAS	12
1.3.3. NANOFIBRAS ORGÁNICAS/INORGÁNICAS	12
1.4. VARIACIONES DEL PROCESO	12
1.5. PARÁMETROS	17
1.5.1. PARÁMETROS DE LA SOLUCIÓN	17
1.5.2. PARÁMETROS DEL PROCESO	18
1.5.3. PARÁMETROS AMBIENTALES	20
1.6. TIPOLOGÍA DE LAS NANOFIBRAS	22
1.7. APLICABILIDAD	24
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	26
2.1. PRINCIPIOS DE LA ADHESIÓN	26
2.2. ADHESIÓN DE NANOFIBRAS A SUSTRATOS TEXTILES	29
3. ANTECEDENTES	30
4. OBJETIVOS	33
5. EXPERIMENTAL	33
5.1. MATERIALES	33
5.2. MÉTODOS	34
6. RESULTADOS	37
6.1. PROCESO DE ELECTROHILADO	37
6.1.1. PARÁMETROS DEL ELECTROHILADO	38
6.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS	43
6.3. ENSAYOS	52
6.3.1. ENSAYO HIDROFILIDAD	52
6.3.2. ENSAYO RESPIRABILIDAD	54

6.3.3. ENSAYO ADHESIÓN.....	58
7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	62
7.1. HIDROFILIDAD DE TEJIDOS.....	62
7.2. TRANSPIRABILIDAD DE LAS MUESTRAS ELECTROHILADAS	63
7.3. MEDIDA DE LA ADHESIÓN ENTRE NANOFIBRAS-TEXTIL COLECTOR	64
7.4. INFLUENCIA DE OTROS PARÁMETROS EN LA ADHESIÓN.....	66
8. CONCLUSIÓN.....	71
9. ACCIONES FUTURAS	71
10. AGRADECIMIENTOS	72
11. BIBLIOGRAFÍA	73
12. ANEXOS.....	80

1. INTRODUCCIÓN

El creciente avance de la aplicación, diseño, manipulación y caracterización de materiales a escala nanométrica ha ocasionado un impulso en el conocimiento de la nanoingeniería. La obtención de fibras con el menor tamaño de sección transversal posible se ha convertido en uno de los mayores desafíos de la industria textil, concretamente del sector de la hilatura.

La técnica del electrospinning se plantea como un método prometedor y eficiente capaz de producir fibras continuas de distintas características con un tamaño de diámetro comprendido entre las sub-micras y los nanómetros. Con la tecnología se puede obtener grandes superficies de área electrohilada, una elevada relación entre el área de superficie electrohilada y el tamaño de poro entre las fibras y una distribución uniforme de la porosidad [Ray et al., 2019].

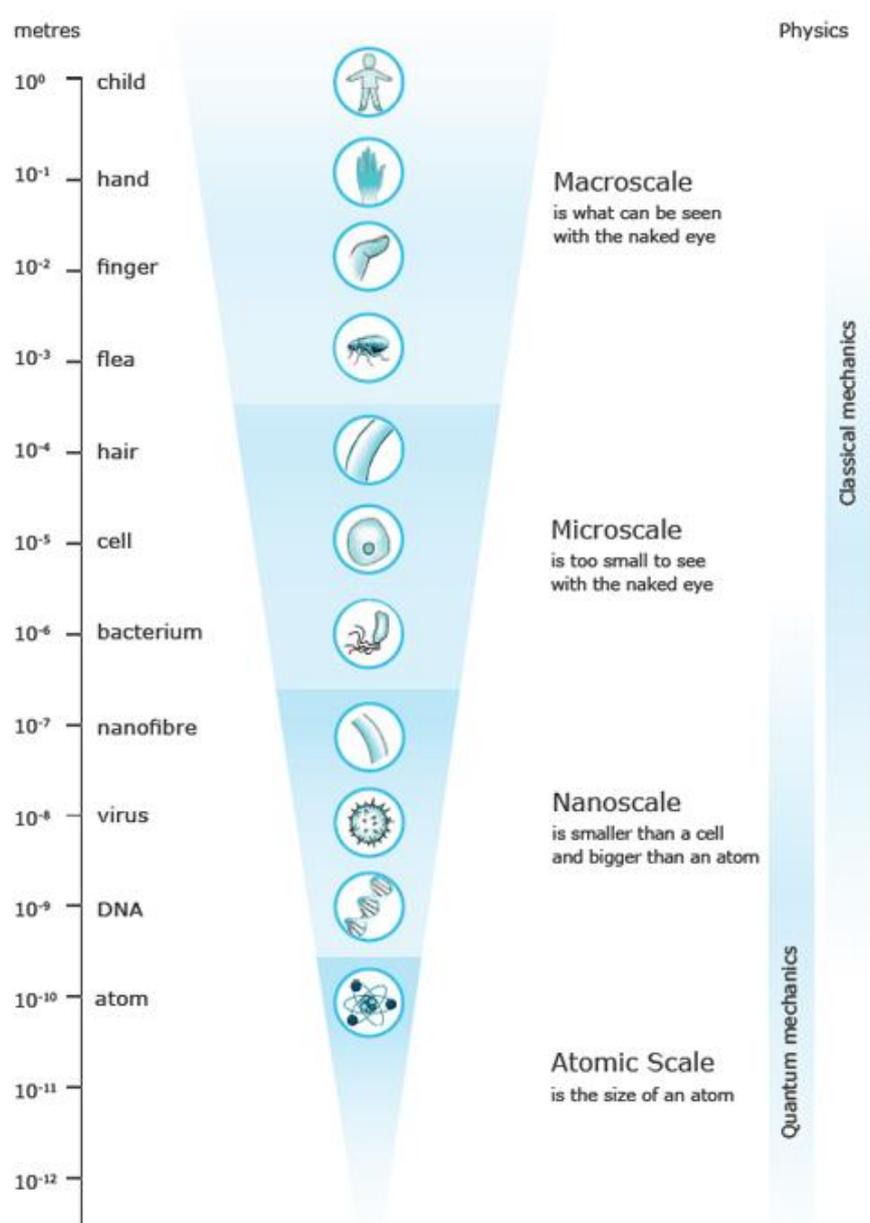


Figura 1 – Gráfico representativo de la escala de tamaño [Science Learning Hub Pokapū Akoranga Pūtaiao].

1.1. PRINCIPIOS DEL ELECTROSPINNING

La técnica de la electrohilatura, también conocida como electrohilado o electrospinning, no requiere de una gran superficie e infraestructura para su desarrollo, la maquinaria utilizada se compone de:

- Recipiente que contiene la solución a electrohilar en estado líquido.
- Superficie o capilar a través del cual se extruye la solución.
- Superficie colectora conectada a tierra.
- Fuente de alimentación de alto voltaje con dos electrodos, uno conectado al capilar y el otro a la superficie colectora.

El principio básico del electrohilado se basa en la interacción entre la tensión superficial y las fuerzas electrostáticas que propician el cambio de forma de una solución viscoelástica en multitud de chorros que conforman las nanofibras cuando se solidifican [Reneker y Yarin, 2008].

Para llevar a cabo un proceso convencional de electrohilado se presenta una solución retenida en un capilar debido a su tensión superficial, cuando se aplica sobre esta una carga eléctrica provocada por la aplicación de un campo eléctrico y se alcanza el valor crítico, en el cual las fuerzas eléctricas repulsivas entre los electrodos, es decir, las fuerzas de repulsión de Coulomb son superiores a la tensión superficial de la solución, se deforma la gota generada en el capilar hasta alcanzar una forma conocida como cono de Taylor, del cual se genera un chorro de solución contra la superficie colectora [Khajavi y Abbasipour, 2017]. Para una obtención perfecta de nanofibras, durante el espacio existente entre los electrodos componentes se debe evaporar el solvente utilizado para la disolución del polímero, transformándose así la solución de estado líquido a completamente sólido [Bhardwaj y Kundu, 2010].

Para obtener un exitoso resultado durante el proceso de electrospinning se deben ajustar varios parámetros (se explican detalladamente en posteriores apartados):

- **Parámetros de la solución:**
 - Concentración de la solución.
 - Viscosidad.
 - Peso molecular.
 - Tensión superficial.
 - Conductividad de la solución.
 - Volatilidad del solvente.
- **Parámetros del proceso:**
 - Voltaje aplicado.
 - Caudal de alimentación.
 - Tipo de superficie colectora.
 - Distancia entre electrodos.
- **Parámetros ambientales:**
 - Humedad.
 - Temperatura.
 - Presión del aire.

1.2. HISTORIA DE LA TÉCNICA

El concepto del electrohilado deriva de la observación de la atracción eléctrica, la fuerza eléctrica y los polos magnéticos mencionados por primera vez en el libro “On the Magnet and Magnetic Bodies, and on That Great Magnet the Earth” escrito por William Gilbert in 1600; así se explica cómo la gota de disolución puede deformarse hasta alcanzar una forma cónica cuando se le aplica corriente eléctrica. Posteriormente, a finales del siglo XIX, tras descubrir una interacción existente entre las fuerzas electrostáticas y los líquidos, Lord Rayleigh publicó “On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged With Electricity” donde calculaba la máxima fuerza capaz de soportar una gota aun manteniéndose estable, este límite se conoce como Límite de Rayleigh [Figen, 2020] [Williams et al., 2018].

A partir de los estudios publicados durante las últimas décadas del siglo XIX, fue John F. Cooley quién patentó en 1900 la primera maquinaria de electrohilado que incluía el uso de electrodos para la dispersión eléctrica de fluidos sobre un colector cilíndrico giratorio [Cooley, 1902]. Posteriormente, Anton Formhals se centró en el diseño y desarrollo de métodos y maquinaria de electrospinning llegando a patentar hasta 22 invenciones entre los años 1934 y 1944 [Figen, 2020].

Durante los años 60, Geoffrey Ingram Taylor trabajó en un modelo matemático capaz de explicar la forma cónica producida sobre la gota de solución al aplicar una fuerza eléctrica sobre ella, confirmando la teoría de Rayleigh se estableció la característica forma de la gota conocida como el Cono de Taylor [Figen, 2020].

En 1966 Harold L. Simons publicó la patente “Process and apparatus for producing patterned non-woven fabrics” [Simons, 1966] donde describía la formación de no tejidos electrohilados sobre distintas superficies colectoras. Además, al mismo tiempo destacó la importancia de controlar varios parámetros de la solución utilizada, tales como la volatilidad, la viscosidad, la constante dieléctrica y la conductividad [Williams et al., 2018].

Tras el accidente de Chernóbil en 1986 la técnica del electrohilado fue utilizada para la fabricación de filtros de humo para las máscaras de gas [Williams et al., 2018].

Pese a los diversos avances en la tecnología no fue hasta los años 90 cuando surgió un interés exponencial en la nanociencia y la nanotecnología, a partir de ese momento aumentaron drásticamente las publicaciones e investigaciones que contenían el término “electrospinning” [Williams et al., 2018].

Sin embargo, el incremento exponencial de publicaciones no fue paralelo a la publicación de patentes relacionadas con la técnica; fue a comienzos de los años 2000 cuando comenzó un crecimiento exponencial en el patentado de invenciones sobre electrospinning, alcanzando un total de 7388 patentes (búsqueda realizada el 23/02/2022), alcanzándose su pico máximo de patentes en 2018 con un total de 749. En la Figura 2 se muestra un histograma de documentos patentados desde el año 1968 hasta el 2022 [Lens.org]. (En el apartado 12. ANEXOS se exponen los filtros de búsqueda utilizados para la obtención del número de patentes).

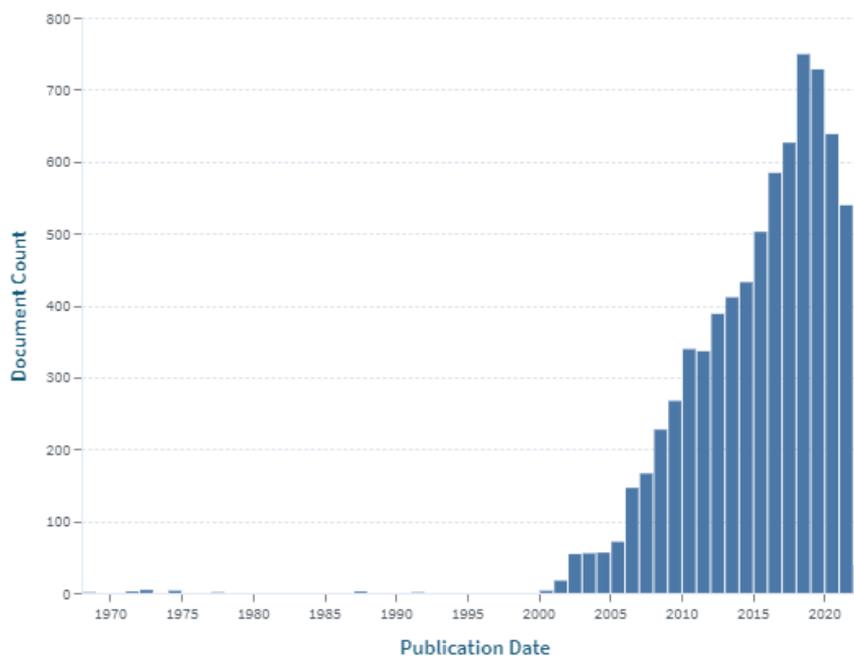


Figura 2.- Histograma Documentos Patentados a lo largo de los años. Elaboración propia a través de TheLens [Lens.org].

La electrohilatura y su patentado no se distribuyen de forma homogénea en todo el mundo, destacan algunas jurisdicciones desarrolladas por encima de países subdesarrollados u otros en vías de desarrollo [Figura 3].

Principalmente, destaca Estados Unidos con un total de 2304 patentes, seguido de China con 1418, la WO-WIPO con 1230, la República de Korea con 1016 y las Patentes Europeas con un total de 684. España se encuentra dentro del TOP 20 con un total de 6 documentos patentados.

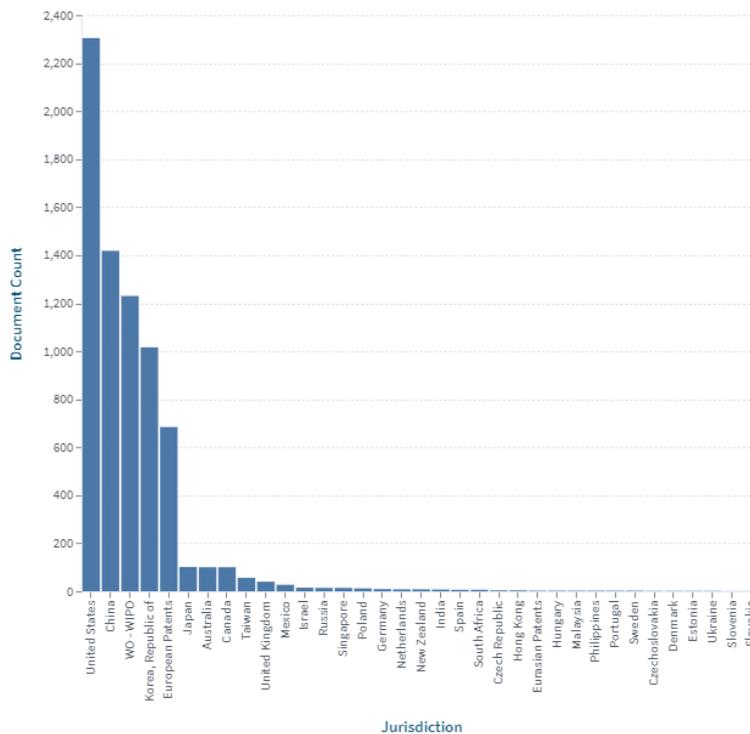


Figura 3 - Histograma Actividad Inventora en el Mundo. Elaboración propia a través de TheLens.

1.3. VARIACIONES DE LA SOLUCIÓN A ELECTROHILAR

La electrohilatura es una técnica capaz de producir una multitud de nanofibras con distinta morfología y características a partir de distintos materiales; la solución a electrohilar debe tener ciertas características necesarias para que se produzca un correcto electrohilado.

Se pueden utilizar para la obtención de nanofibras compuestos orgánicos, inorgánicos y una mezcla de ambos.

1.3.1. NANOFIBRAS ORGÁNICAS

Las nanofibras orgánicas son las más utilizadas en multitud de sectores industriales, estas se pueden categorizar en [Sun et al., 2019]:

- **Nanofibras poliméricas naturales:** los polímeros naturales pueden ser tanto de origen animal (colágeno, quitosano, quitina, gelatina) como de origen vegetal (alginato de sodio, proteínas vegetales, celulosa, lignina, caucho natural, almidón). Generalmente estos polímeros presentan características de biocompatibilidad y biodegradabilidad. Yousefi et al. (2017) fabricaron membranas de nanofibras a partir de quitosano y extracto de hojas de henna para su aplicación como apósitos biodegradables y antibacterianos para la cicatrización de heridas; Séon-Lutz et al. (2019) desarrollaron una estera de nanofibras de ácido hialurónico y PVA que realizaba la función de apósito para heridas con una liberación controlada de un fármaco durante varios días; Li et al. (2013) prepararon nanofibras de celulosa funcionalizadas mediante nanopartículas de dióxido de cerio para la protección frente a la radiación UV.
- **Nanofibras poliméricas sintéticas:** las nanofibras sintéticas son las más utilizadas actualmente, debido a la gran capacidad de modificación química de los polímeros sintéticos se pueden obtener una infinidad de distintas características. Lolla et al. (2016) realizaron una estera de nanofibras de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con una aplicación en filtración de aire; Casasola et al. (2014) evaluaron el efecto sobre la morfología y diámetro de las nanofibras según el método de disolución del polímero PLA.
- **Nanofibras mezcladas:** este tipo de nanofibras se consigue al mezclar en una misma fibra polímeros naturales y sintéticos, mejorando y combinando sus características. Song et al. (2012) realizaron nanofibras electrohiladas de alcohol de polivinilo, colágeno y hidroxiapatita (PVA-Col-HA) con la finalidad de implantarse como prótesis en una articulación y mejorar la adhesión y proliferación de células óseas; Abasian et al. (2019) desarrollaron nanofibras compuestas de PLA/quitosano donde se incorporó doxorubicina como fármaco contra el cáncer, la función del velo de nanofibras producido consistía en liberar el fármaco y reducir la cantidad de células del carcinoma.

1.3.2. NANOFIBRAS INORGÁNICAS

Las nanofibras inorgánicas tienen una aplicación limitada, pese a ello se utilizan en ingeniería electrónica, en aplicaciones catalíticas, biomedicina, entre otros campos de investigación. Algunos compuestos utilizados en distintas investigaciones como soluciones a electrohilar son los siguientes: Lei et al. (2020) produjeron nanofibras de carbono electrohiladas funcionalizadas con nanopartículas de metales con función de electrocatalizadores; Anis et al. (2016) utilizaron nanofibras de zeolitas con la finalidad de utilizarse como catalizadoras en la industria de la refinación de petróleo; Zhang et al. (2012) produjeron nanofibras compuestas de TiO_2 y un agente de captura celular capaces de detectar células tumorales en pacientes con cáncer colorrectal y gástrico [Sun et al., 2019].

1.3.3. NANOFIBRAS ORGÁNICAS/INORGÁNICAS

Las nanofibras compuestas electrohiladas orgánicas inorgánicas se forman a partir de la adición de óxidos inorgánicos (TiO_2 , SiO_2 , ZnO , y Fe_3O_4), grafeno, metales (Ag, Pt, Au, Cu, Fe), nanotubos de carbono (CNT) y diversos nanomateriales [Sun et al., 2019].

Estas se producen mediante distintos métodos, son los siguientes [Sun et al., 2019]:

- Los nanomateriales inorgánicos se dispersan en una solución polimérica.
- Los nanomateriales inorgánicos se incrustan en las nanofibras orgánicas durante el electrohilado.
- La fase líquida inorgánica se mezcla con la disolución orgánica (electrohilado sol-gel).
- Se realiza un post-tratamiento a las nanofibras electrohiladas.

1.4. VARIACIONES DEL PROCESO

A lo largo de los años la técnica ha experimentado una destacable evolución, investigación y desarrollo, destacando así su variabilidad de proceso y obtención de resultados.

Se ha empleado una cuantiosa variedad de polímeros, tanto de origen natural como sintético, tales como el ácido poliláctico [Casasola et al., 2014], poliestireno [Jarusuwannapoom, 2005], poliamida 6 [Heikkilä y Harlin, 2008], alcohol de polivinilo [Koski et al., 2004], quitosano [Ohkawa et al., 2004], etilcelulosa [Muñoz et al., 2019], colágeno [Matthews et al., 2002], ácido hialurónico [Um et al., 2004], y una extensa pluralidad más.

De igual forma, también han surgido distintas variaciones en los componentes que conforman la maquinaria de electrospinning, tanto en los sistemas de extrusión de la solución como en la tipología del colector.

El sistema convencional de extrusión es mediante un capilar monoaxial conectado a una jeringa que contiene una solución polimérica, sin embargo, también se ha investigado en la técnica del

electrohilado mediante un capilar coaxial, triaxial e incluso multiaxial para la producción de nanofibras que generalmente contienen en su interior un principio activo o aditivo, denominándose así fibras núcleo-membrana. De igual forma se ha experimentado con la producción de fibras con dos componentes side by side, en el electrohilado de soluciones en emulsión donde un compuesto inmiscible se encuentra en una fase dispersa [Zare y Ramakrishna, 2020], entre otros métodos que se reflejan en la Figura 4.

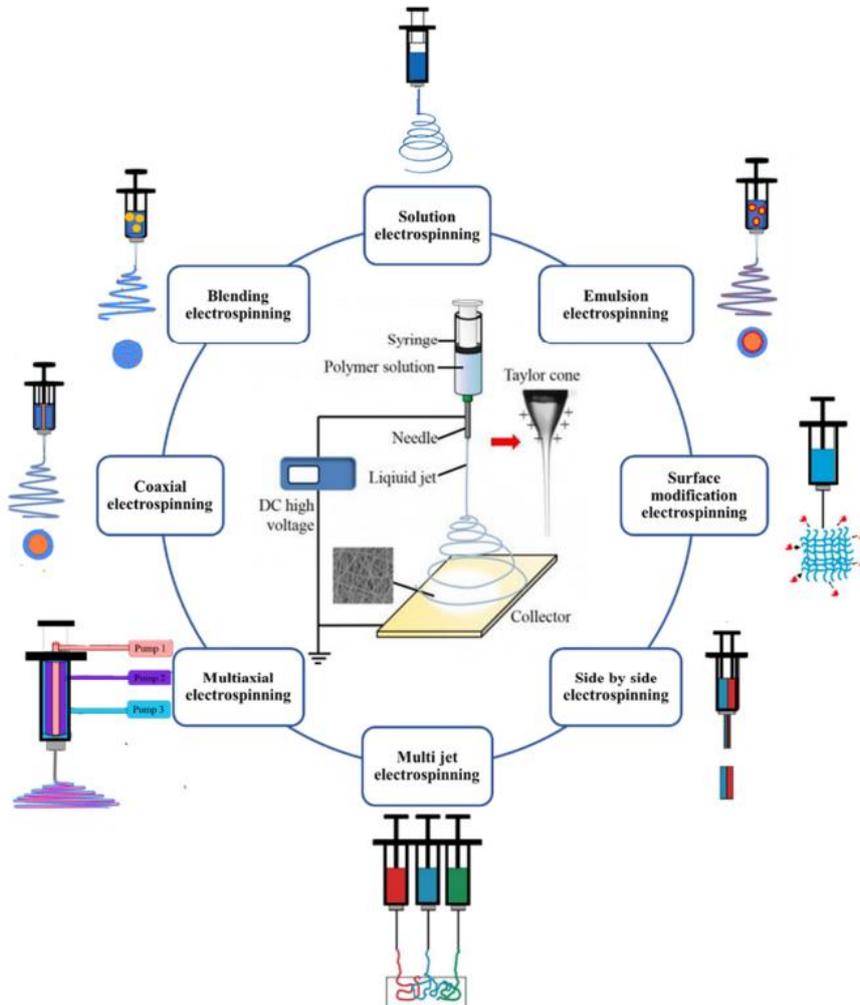


Figura 4.- Diferentes tipos de extrusión mediante capilares en electrospinning [Zare y Ramakrishna, 2020].

De igual forma, no es estrictamente necesario el empleo de un capilar para la extrusión, también se ha encontrado literatura donde se emplean distintos elementos metálicos sumergidos parcialmente en la solución polimérica, los cuales realizan la función del componente a partir del cual se produce el electrohilado. En la Figura 5 se presentan distintos elementos que propician la extrusión y formación de las nanofibras; elementos rotatorios con forma cónica, cilíndrica, esférica, en espiral, en forma de disco o compuesto de eslabones.

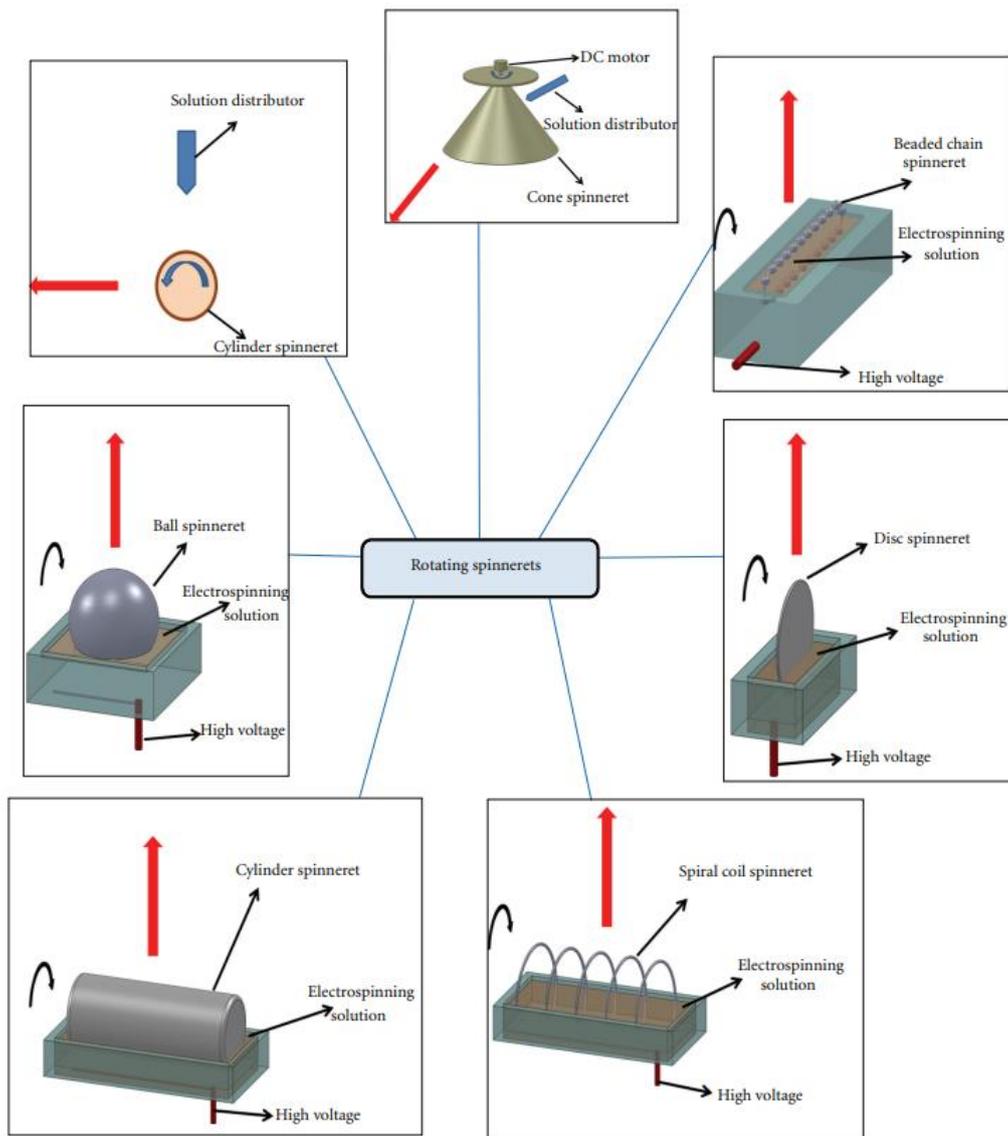


Figura 5.- Distintos elementos que realizan la función de hilera para la extrusión y formación de nanofibras [Niu y Lin, 2012].

Otro método de extrusión de la solución polimérica se basa en el empleo de superficies libres no sumergidas en la disolución, estas superficies se cubren con la disolución mediante una alimentación continua [Figura 6]. Este tipo de extrusión presenta ciertas ventajas como la mayor productividad de electrohilado al producirse mayor cantidad de conos de Taylor en la superficie, al igual que las superficies sumergidas en la disolución, pero presenta algunas desventajas como la rápida evaporación del solvente cuando es volátil, lo cual puede suponer una modificación en la concentración del polímero en la disolución [Vass et al., 2020].

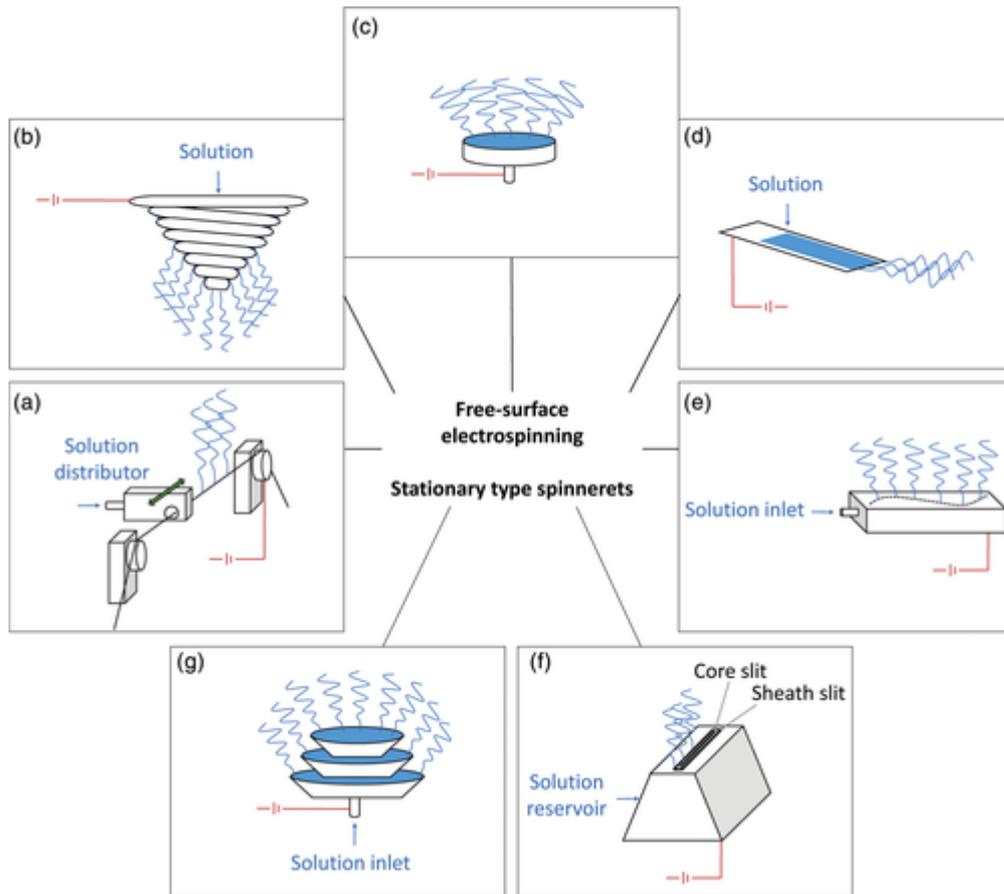


Figura 6.- Distintas superficies que realizan la función de hilera para la extrusión y formación de nanofibras [Vass et al, 2020].

No solamente han surgido variaciones en el componente extrusor de la maquinaria, también se han empleado multitud de superficies colectoras; las superficies colectoras pueden disponerse tanto de forma vertical como horizontal [Bhardwaj y Kundu, 2010], sin embargo se encuentra un inconveniente en la posición horizontal del colector [Figura 9 (a)] debido a que si la disolución posee una escasa viscosidad es posible que ésta salga por el capilar y caiga sobre la superficie en forma de gotas, ocasionando defectos sobre la superficie nanofibrosa recogida e interrumpiendo el proceso de hilatura. A partir de la bibliografía se puede afirmar que algunos de los colectores utilizados son: superficies colectoras planas, rejillas, cilindros rotatorios, discos giratorios o cilindros rotatorios compuestos de alambres [Sun et al., 2019].

De igual forma, en función de la aplicación final del velo de nanofibras también se disponen estructuras 3D que se recubren de fibras, posteriormente se extrae la estructura que realiza el papel de soporte y se obtiene una estructura nanofibrosa con una forma exactamente igual a la del soporte [Figura 8] [Han et al., 2019].

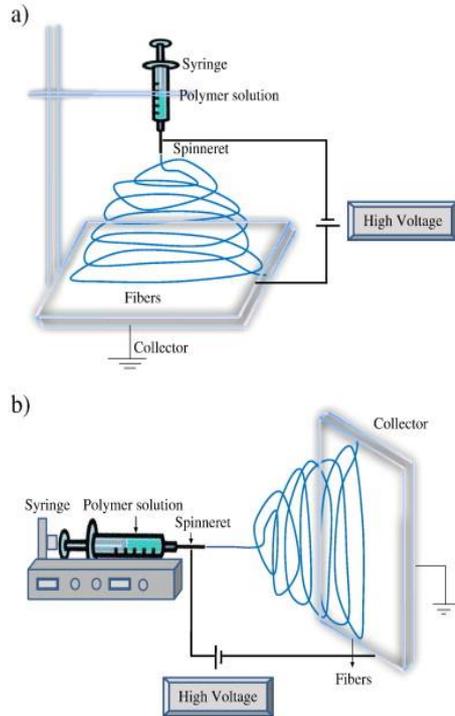


Figura 7.- Variaciones de la posición de la superficie colectora plana. Horizontal (a) y vertical (b) [Bhardwaj y Kundu, 2010].

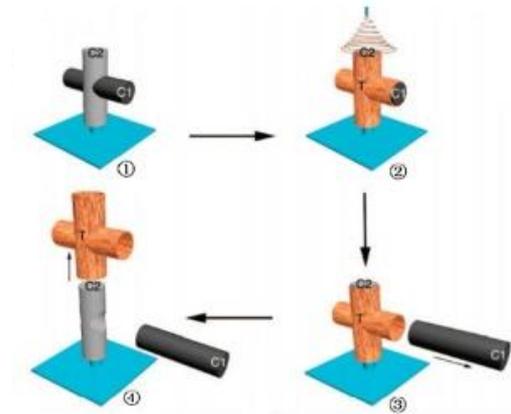


Figura 8.- Esteras de nanofibras recubiertas sobre estructuras 3D [Han et al., 2019].

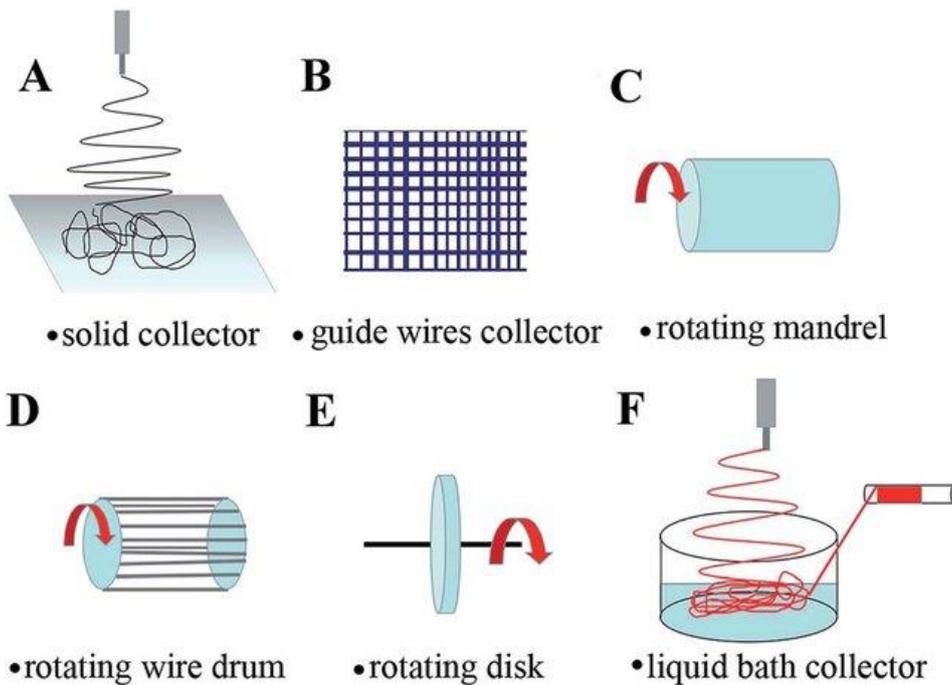


Figura 9.- Distintos tipos de superficies colectoras de nanofibras [Sun et al., 2019].

1.5. PARÁMETROS

Para obtener un resultado idóneo del proceso de electrohilado se deben tener en cuenta una multitud de parámetros, los cuales se pueden dividir en aquellos que vienen determinados por la solución preparada de polímero y disolvente, aquellos que se originan en el propio proceso de electrohilado y los parámetros ambientales. La manipulación de estos parámetros afecta principalmente a la morfología y diámetro de las nanofibras producidas.

1.5.1. PARÁMETROS DE LA SOLUCIÓN

La solución polimérica a extruir determina parámetros básicos para obtener una electrohilatura correcta y buenos resultados, son los siguientes [Bhardwaj y Kundu, 2010]:

- **Concentración de la solución:** es uno de los parámetros más importantes de la solución, pues la concentración de polímero influye la viscosidad, el diámetro de la fibra y la tensión superficial. Según estudios se explica que cuando el polímero presenta una densidad de enredos inferior a un valor crítico, el chorro de electrohilado se rompe en el proceso de extrusión por lo que se forma una mezcla de fibras y perlas. Al aumentar la concentración las perlas aumentan su tamaño y cambian de forma esférica a forma de huso hasta transformarse en una fibra. Otros estudios también han demostrado que a mayor concentración de polímero en la solución se obtienen fibras de mayor diámetro, esto puede deberse al aumento de la viscosidad [Zeng, 2003].
- **Viscosidad:** este parámetro posee gran importancia en cuanto al diámetro y morfología final de las nanofibras. Con una viscosidad baja no se producen fibras continuas, sino que la solución gotea a través del capilar. En cambio, cuando se presenta una solución con muy alta viscosidad es posible que obstruya el capilar y no salga la solución por ella, tampoco se consigue la producción de nanofibras. Por lo tanto, se debe encontrar la viscosidad óptima, junto con la concentración de polímero en la solución para obtener los diámetros de nanofibras que se desean. A mayor viscosidad y concentración se obtienen fibras más grandes y uniformes [Bhardwaj y Kundu, 2010].

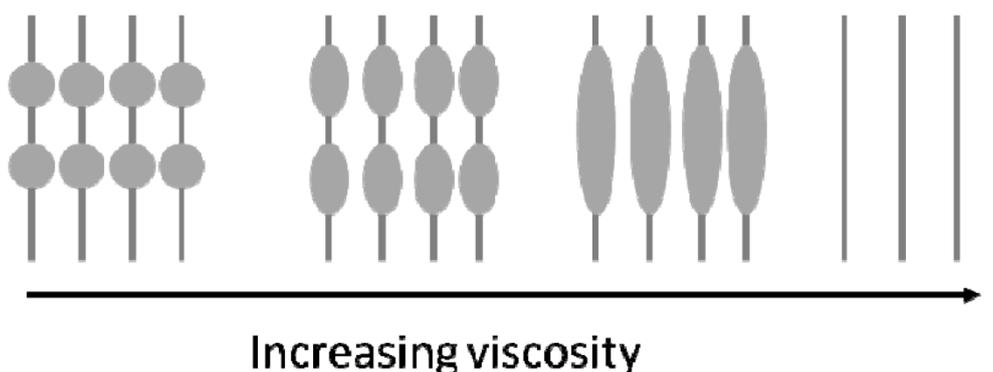


Figura 10.- Cambio de la morfología de las nanofibras al aumentar la concentración y viscosidad de la solución [Zander, 2013].

- **Peso molecular:** el peso molecular del polímero también cumple un papel muy importante en la viscosidad, la tensión superficial y la conductividad de la disolución. Se ha demostrado que el peso molecular, es decir, el entrelazamiento de las cadenas del polímero en la solución, beneficia la viscosidad, por lo tanto, aunque se presente una baja concentración del polímero si éste tiene un alto peso molecular se podrán formar nanofibras sin la presencia de perlas [Bhardwaj y Kundu, 2010].
- **Tensión superficial:** cuando se presenta una alta tensión superficial en la solución se dificulta el proceso de electrohilado debido a la inestabilidad del chorro y la generación de perlas. Con una baja tensión superficial, el electrohilado puede ocurrir en un campo eléctrico más bajo y producir nanofibras lisas sin perlas. Para disminuir la tensión superficial se pueden añadir solventes de baja tensión como el etanol [Fong et al., 1999].
- **Conductividad de la solución:** la conductividad viene determinada por el tipo de polímero, el solvente empleado y la posibilidad de añadir sales ionizables. Se ha demostrado que al aumentar la conductividad de la solución se genera una disminución en el diámetro de la fibra y un mayor alargamiento. Contrariamente, cuando se presenta una baja conductividad, es decir, un bajo transporte de iones cargados, no se produce el alargamiento suficiente para obtener una fibra uniforme, se obtienen perlas. Para aumentar la conductividad de la solución se puede adicionar con sal, aumentando así la uniformidad de las fibras y disminuyendo la cantidad de perlas [Bhardwaj y Kundu, 2010].
- **Volatilidad del solvente:** el solvente utilizado para disolver el compuesto polimérico debe tener buena conductividad, solubilidad y volatilidad. La volatilidad del solvente es un parámetro muy importante debido a que afecta a la morfología final de las nanofibras electrohiladas [Sun et al., 2019].

1.5.2. PARÁMETROS DEL PROCESO

En el proceso de electrohilatura se introducen ciertos parámetros a la maquinaria para obtener los resultados deseados. A continuación, se explican [Bhardwaj y Kundu, 2010]:

- **Voltaje aplicado:** el voltaje es un factor importante en el electrohilado de nanofibras. Existen estudios que afirman que el incremento de voltajes provoca una mayor cantidad de solución en el chorro y la obtención de fibras con mayor diámetro [Huang et al., 2003], en cambio, otros autores afirman lo contrario, que al aumentar el voltaje aplicado consecuentemente aumenta las fuerzas de repulsión del campo eléctrico por lo que estira más el chorro, disminuyendo el diámetro de la fibra [Sencadas et al., 2012]. En la mayoría de los casos se demuestra que al aplicar un mayor voltaje en el proceso se obtiene un mayor alargamiento del chorro lo que provoca una disminución del diámetro de la fibra. Al aplicar un voltaje muy alto es posible la aparición de perlas en el resultado, en cambio, al aplicar un voltaje muy bajo es posible que no se pueda realizar el electrohilado ya que las fuerzas de repulsión no superen la tensión superficial de la solución.

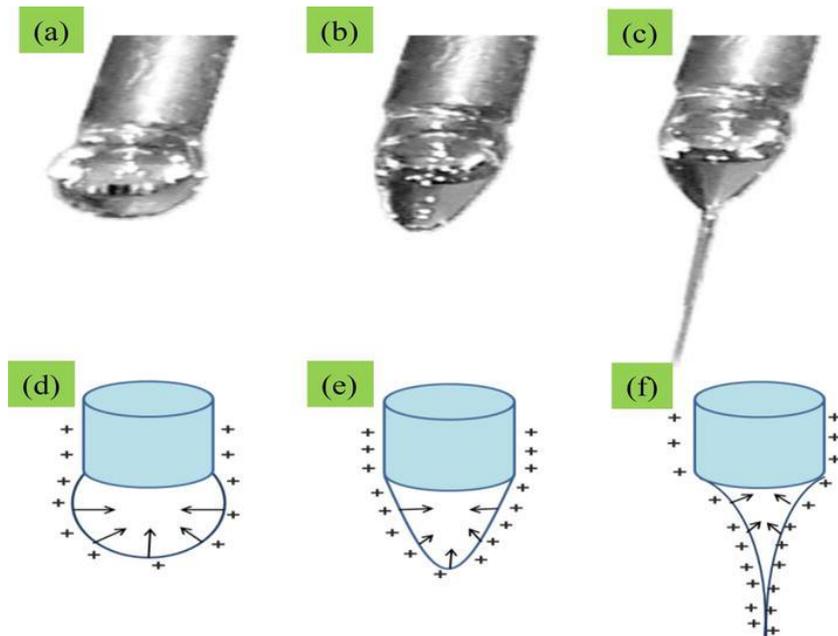


Figura 11.- Deformación de la gota presente en la punta del capilar en función del aumento del voltaje aplicado. Formación del Cono de Taylor [Haider et al., 2019].

- **Caudal de alimentación:** para la producción continua del chorro de electrohilatura debe haber un caudal mínimo constante. Se ha demostrado que se obtiene mejores resultados como fibras lisas y uniformes cuando se realiza una alimentación más baja, de esta forma el disolvente tiene suficiente tiempo para disolverse y no causar defectos en el resultado. Cuando se emplea un alto caudal de alimentación se aumenta la velocidad de expulsión del chorro y provoca que el disolvente no se evapore, produciendo perlas en el resultado final.
- **Tipos de superficies recolectoras:** este parámetro se elige en función de la estructura final que se pretende conseguir. Los resultados de nanofibras alineadas se provocan por la superficie recolectora elegida y su velocidad de rotación. Se debe prestar atención a la conductividad de la superficie recolectora, esta no debe interferir en el voltaje aplicado durante el proceso, pues podría alterar la distribución y deposición uniforme de las nanofibras.
- **Distancia entre el capilar y la superficie colectoras:** este parámetro influye al tiempo que posee el solvente para volatilizarse, por lo tanto, afecta a la morfología de las fibras. Se requiere una distancia mínima para que el disolvente sea capaz de evaporarse tras la expulsión del chorro, sino es así se presenta un resultado con perlas. Al aumentar la distancia entre electrodos se obtienen fibras de menor diámetro debido al mayor estiramiento que padece el chorro de electrohilado. Además, cuando la distancia es muy grande o pequeña es posible la aparición de perlas en el resultado debido a la inestabilidad del chorro [Sun et al., 2019].

Cabe mencionar que algún autor cita el diámetro del capilar extrusor como otro parámetro de influencia a estudiar, se expone que el diámetro de la nanofibra aumenta en función el diámetro interno del capilar, manteniendo el resto de los parámetros constantes. Esta característica se

explica como que al reducir el diámetro interior del capilar se reduce de igual forma la gota de solución que se genera en él, por lo que aumenta la tensión superficial de la misma. Entonces, al mantener constante el voltaje, se requiere de una mayor fuerza de Coulomb para que aparezca el chorro de electrohilado, lo que provoca una disminución de la aceleración del chorro y, como consecuencia, se requiere más tiempo para que la solución se estire y se alargue [Sencadas et al., 2012].

1.5.3. PARÁMETROS AMBIENTALES

Generalmente, tanto la solución como el propio proceso de electrohilatura se realizan bajo unas condiciones de temperatura y humedad determinadas.

- **Humedad:** Estudios han demostrados que el aumento de la humedad durante el proceso de electrohilatura provoca la aparición de pequeños poros circulares en la superficie de las nanofibras, así como un aumento en el número, diámetro, forma y distribución de éstos [Casper et al., 2004]. Esta característica es idónea para el almacenamiento de microcápsulas o fármacos que requieren una dispersión lenta. También se puede afirmar que, a muy baja humedad, un solvente volátil puede evaporarse rápidamente, provocando errores en el electrohilado al obstruir el capilar. Se ha demostrado que existe una relación inversa entre la viscosidad y la temperatura. Al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad de la solución, provocando de esta forma una disminución en el diámetro de la fibra [Bhardwaj y Kundu, 2010].
- **Temperatura:** Se ha demostrado que existe una relación inversa entre la viscosidad y la temperatura. Al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad de la solución, provocando de esta forma una disminución en el diámetro de la fibra [Bhardwaj y Kundu, 2010]. El aumento de movimiento de las moléculas de la solución provocado por el aumento de la temperatura provoca un aumento en la conductividad, de igual forma, también se acelera la velocidad de evaporación del solvente [Sun et al., 2019].
- **Presión del aire:** el proceso de electrospinning se debe a hacer bajo la presión atmosférica, si se producen variaciones en la presión del aire durante el proceso es posible que se presenten inestabilidades en el chorro de electrohilado. También puede afectar a la volatilidad del solvente utilizado en la solución, por lo tanto, puede afectar a la morfología final de la nanofibra [Sun et al., 2019].

Por lo tanto, trabajando bajo la presión atmosférica, se deben realizar distintos ensayos para encontrar la temperatura y humedad idóneas para obtener los mejores resultados. En otros casos, se mantienen constantes unos parámetros de temperatura y humedad y se varían el resto de los parámetros del proceso, desde el polímero y disolvente empleados, concentraciones, voltajes aplicados, caudal de alimentación, entre otros. Por ejemplo, en una patente presentada por la empresa BIOINICIA S.L. y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), plantea la obtención de estructuras filtrantes manteniendo una temperatura de 30 °C y una humedad relativa del 30% durante el proceso de electrohilado, sin embargo, presentan distintas

composiciones de materias como fluoruro de polivinilideno (PVDF) disuelto en dimetilformamida (DMF) y acetona; poliacrilonitrilo (PAN) en dimetilformamida (DMF); poly (3-hidroxi butirato-co-3- hidroxi valerato) (PHBV) en trifluoroetanol (TFE); entre otras variaciones de composiciones, distancias entre el extrusor y la superficie recolectora, etc [Lagarón et al., 2020].

Otros ejemplos muestran que para obtener resultados satisfactorios el PLA debe tratarse a una temperatura ambiente (aprox. 18 °C) y una humedad relativa del 47% [Casasola et al., 2014]. En cambio, para trabajar el PLLA se requiere una temperatura aproximada a 25 °C y una humedad del 50% [Zhang et al., 2018].

A continuación, se describe un breve resumen de la influencia de los distintos parámetros al proceso de electrohilado, así como a la morfología de las nanofibras resultantes:

PARÁMETRO		INFLUENCIA RESULTANTE
Concentración de polímero en la solución	↑	Dificulta el paso de la solución a través del capilar.
	↓	No se crean nanofibras, se expulsan gotas contra el colector.
Tensión superficial	↑	Aparecen defectos (perlas) en las nanofibras.
	↓	Aparecen fibras lisas, para disminuir la tensión se pueden añadir solventes con baja tensión superficial.
Conductividad de la solución	↑	Fibras de sección transversal menor, la solución se estira más.
	↓	Menor estiramiento de la solución, fibras más gruesas.
Voltaje aplicado	↑↑	Fibras gruesas, aparición de perlas. No se produce un electrohilado continuo.
	↓	Se crea una gota en la punta del capilar, no se crea el cono de Taylor que requiere el electrohilado.
Caudal de alimentación	↑	Se expulsan gotas de la solución al colector, las nanofibras producidas son de mayor grosor.
	↓	Se utiliza un mayor tiempo para la evaporación del disolvente, nanofibras sin defectos.
	↑	Obtención de nanofibras con una sección transversal menor debido al mayor estiramiento de la solución.

Distancia entre el capilar y la superficie colectora	↑↑	Si se trabaja con distancias muy altas o muy bajas pueden aparecer perlas en las nanofibras por un proceso de electrohilado irregular.
	↓↓	
	↓	Si existe poca distancia entre ambos electrodos el disolvente utilizado no llega a evaporarse, por lo tanto, las nanofibras llegan húmedas al colector.
Humedad relativa	↑	Aparecen poros circulares en la superficie de las nanofibras.

Tabla 1.- Influencia de los parámetros en el proceso de electrospinning y la morfología de las nanofibras.

1.6. TIPOLOGÍA DE LAS NANOFIBRAS

La técnica del electrospinning es capaz de producir nanofibras con distintas morfologías y con ellas distintas propiedades y destinadas a diferentes aplicaciones. La obtención de la distinta tipología de fibras se consigue a partir de la modificación de los parámetros mencionados anteriormente.

A continuación, se muestran varias morfologías de nanofibras y el método empleado para su obtención:

- **Planas:** la aparición de fibras aplanadas suele deberse a la desigual evaporación del disolvente empleado en la solución, la presión atmosférica tiende a aplastar la forma redondeada de las fibras. Las fibras planas tienden a aparecer cuando se utiliza un polímero de alto peso molecular, de igual forma, cuando se aumenta la concentración de polímero las fibras tienden a aumentar su diámetro, aumentar el espacio entre ellas y cambiar de una forma redondeada a aplanada. Cuando se utiliza un polímero de menor peso molecular se requiere mayor concentración para que aparezcan este tipo de fibras que en el caso de un polímero de mayor peso molecular [Koski et al., 2004].
- **Helicoidales:** se forman por el pandeo que sufren las fibras al impacto sobre la superficie colectora, la cual se sitúa de forma inclinada. Esta forma también se ve favorecida por el ángulo de expulsión del chorro y por la alta concentración de polímero en la solución [Yu et al., 2008]. Otra forma de conseguir nanofibras con morfología helicoidal viene definida a partir de la extrusión syde by syde, donde se utilizan dos polímeros de distinta tipología, uno de ellos debe ser un elastómero termoplástico flexible y el otro rígido, y es la diferencia de contracción entre los polímeros electrohilados lo que consigue generar la forma helicoidal [Wu et al., 2015].
- **Ramificadas:** las fibras ramificadas pueden deberse al equilibrio entre la tensión superficial y las fuerzas electroestáticas, pues se puede generar una extrusión del chorro

inestable, por lo que del chorro principal pueden surgir varios chorros más pequeños [Koombhongse et al., 2001].

- **Huecas:** se pueden producir nanofibras huecas utilizando un capilar coaxial, el polímero se extruye en la membrana exterior de la nanofibra y en el interior se extruye otro compuesto inmiscible con la membrana, pero de fácil disolución, suele tratarse de aceites. Normalmente el compuesto exterior tiene una menor tensión superficial [Khajavi y Abbasipour, 2012].
- **Perladas:** las fibras con perlas en su morfología son de las más habituales, como se ha explicado anteriormente, la aparición de perlas viene dada por la baja concentración de polímero en la solución. Al aumentar la viscosidad de la solución también aumenta fuerza viscoelástica que se opone a las fuerzas de Coulomb, por lo que se obtendrán fibras lisas, es decir, con viscosidades bajas es posible que aparezcan perlas [Casasola et al., 2014].
- **Porosas:** se forman por la presencia de una alta humedad durante el proceso de electrohilado de las fibras [Casper et al., 2004]. Otra forma de obtener nanofibras con una superficie porosa es a partir de soluciones heterogéneas con separación de fases durante el electrohilado, debido a la inmiscibilidad de los compuestos, el solvente forma pequeñas islas dentro de la fibra polimérica sólida que mediante una posterior inmersión en líquido criogénico y secado al vacío se consigue eliminar el solvente y obtener una superficie porosa [Han et al., 2019].
- **Membrana-Núcleo:** este tipo de fibras se obtienen mediante un electrohilado coaxial multifuídico de tres capas, de esta forma se pueden utilizar dos compuestos incompatibles o miscibles entre ellos separándolos con una capa intermedia que posteriormente se puede eliminar [Chen et al., 2010].
- **Multicanal:** este tipo de fibras se consigue mediante un electrohilado multicanal donde se presenta un capilar con un compuesto exterior que realiza la función de membrana y en su interior se introducen tres capilares de menor tamaño que extruyen otro material inmiscible con la membrana. Posteriormente, mediante un proceso químico se elimina el compuesto interior [Zhao et al., 2007].

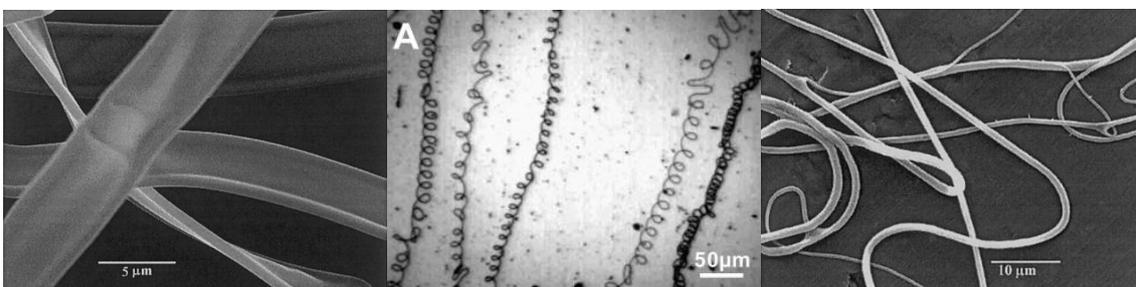


Figura 12.- Distintas morfologías de nanofibras. Fibras planas (izq.) [Koombhongse et al., 2001]. Fibras helicoidales (centro) [Yu et al., 2008]. Fibras ramificadas (dcha.) [Koombhongse et al., 2001].

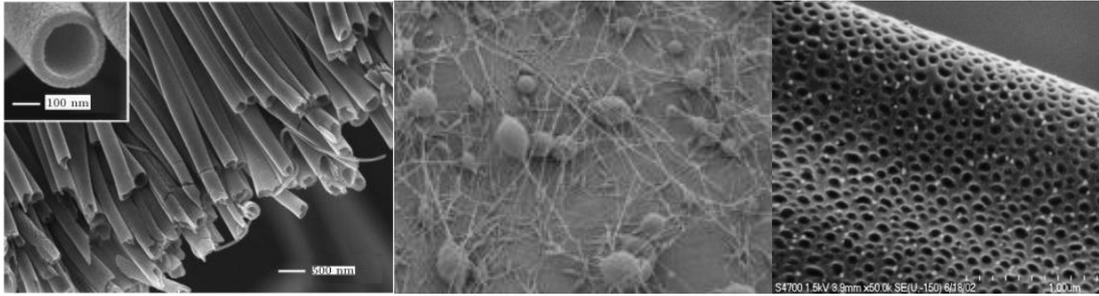


Figura 13.- Distintas morfologías de nanofibras. Fibras huecas (izq.) [Khajavi y Abbasipour, 2012]. Fibras perladas (centro) [Casasola et al., 2014]. Fibras porosas (dcha.) [Casper et al., 2004].

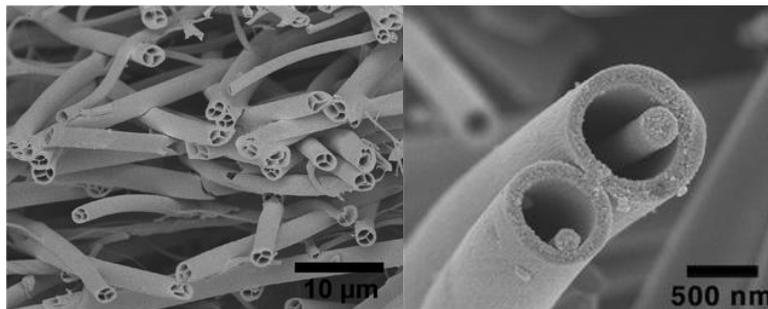


Figura 14.- Distintas morfologías de nanofibras. Fibras multicanal (izq.) [Zhao et al., 2007]. Fibras Membrana-Núcleo (dcha.) [Chen et al., 2010].

1.7. APLICABILIDAD

El desarrollo de la tecnología y la variabilidad de producción de nanofibras ha impulsado la innovación en una amplia variedad de sectores debido a sus únicas características, proporcionan una relación superficie-volumen que ninguna otra estructura textil puede superar. Esta característica es de gran relevancia para la producción de estructuras laminares no tejidas.

Las nanofibras se están aplicando actualmente en el sector de la biomedicina; su función como sustituto biológico, soporte para la restauración, mantenimiento y mejora de los tejidos nerviosos y musculares se encuentra en un momento de auge. La investigación en materiales biocompatibles se ha desarrollado de forma paralela a su aplicación en el electrospinning. La formación de velos de nanofibras compatibles con los tejidos humanos se emplea como matriz para el crecimiento celular, la cicatrización y formación de nuevas matrices extracelulares naturales [Hinderer et al., 2012].

Otra rama interesante del empleo de las nanofibras en el sector de la biomedicina es la administración controlada de fármacos, el alto área específica capaz de producirse en la técnica del electrohilado, la variabilidad de diámetros y morfología de fibras, así como el fácil procesamiento y la flexibilidad en la selección de materiales, son algunos aspectos destacables y deseados para esta aplicación. Se plantean dos métodos de encapsulación del compuesto farmacológico en las nanofibras, por un lado, se realiza una mezcla del fármaco sobre la solución polimérica produciéndose de esta forma nanofibras con el fármaco posiblemente ubicado en la superficie, obteniendo así una liberación instantánea del compuesto. Por otro lado, también se

han realizado nanofibras con una estructura núcleo-membrana donde el agente farmacológico se suele encapsular en el interior de la membrana. Con este método se consigue inhibir la liberación inicial instantánea y conseguir un rendimiento controlado y más prolongado [Cui et al., 2010].

El uso de membranas nanofibrosas en el sector cosmético se encuentra en una fase de crecimiento y mejora con el fin de evitar la aplicación de lociones tópicas, polvos o aerosoles líquidos que pueden entrar en contacto indebidamente con zonas sensibles del cuerpo del usuario. Similar al uso para la cicatrización de heridas, se fabrican máscaras cosméticas de nanofibras poliméricas electrohiladas para la aplicación de principios activos o para la limpieza e hidratación cutánea. Fathi-Azarbayjani et al. (2010) diseñaron una máscara facial antiarrugas con distintos principios activos capaces de retrasar el envejecimiento, tales como el ácido ascórbico, ácido retinoico, nanopartículas de oro y colágeno. La ventaja de esta máscara frente a la competencia es su posible venta en seco, posteriormente el usuario debe humedecerla, esto es contrario a las máscaras comerciales que se encuentran previamente humedecidas en el packaging.

Un sector donde el electrohilado promete ser una excelente técnica para la mejora en la producción de resultados es el sector de filtración. La aplicación en este sector ha sufrido un crecimiento enorme en un corto periodo de tiempo debido a la aparición del Covid-19, el cual ha fomentado la producción e innovación en productos filtrantes. Las membranas de nanofibras, debido al nanométrico tamaño de poro y fibra, la elevada relación área superficial-volumen y la alta cohesión superficial, ofrecen una alta eficiencia de filtración frente a partículas de tamaño inferior a 0,5 μm [Huang et al., 2003]. Las membranas electrohiladas tienen la cualidad de simular filtros en ambientes húmedos, filtrar partículas del aire [Lolla et al., 2016], absorber sustancias tóxicas de gases y aguas residuales [Qayum et al., 2019], así como son capaces de separar el agua del aceite [Ge et al., 2018]. También tiene la capacidad de ser aislantes acústicos [Rabbi et al., 2013] y térmicos [Zhang et al., 2021].

Las membranas de nanofibras se plantean como una opción ideal para la ropa de protección debido a sus características básicas de ligereza, gran área de superficie, permeabilidad al aire y al vapor de agua debido a su elevado pero minúsculo tamaño de poro, alta eficiencia de filtración y su resistencia a la penetración de aerosoles de agentes químicos nocivos. La electrohilatura se ha utilizado para la producción de ropa de protección contra micro/nanopartículas [Zhu et al., 2017], contra la penetración de líquidos [Kang et al., 2007], contra productos químicos [Ramaseshan y Ramakrishna, 2007], contra microbios [Quirós et al., 2015], contra la exposición térmica (calor, calor radiante y superficies calientes) [Moon et al., 2009] y contra la radiación ultravioleta (UV) [Li et al., 2013].

Otro sector de aplicación de las nanofibras es el diseño de biosensores para la detección de distintos parámetros biológicos y su traducción en una señal. Las mayores diferencias de estos sensores frente a los comunes son su rápido tiempo de respuesta, su alta sensibilidad y su excelente biocompatibilidad. Algunos tipos de biosensores desarrollados son: termométrico, óptico, impedimétrico o electroquímico [Liu et al., 2020].

También se han llevado a cabo investigaciones en el desarrollo de sensores electrohilados capaces de detectar la glucosa [Senthamizhan et al., 2016] e incluso de detectar algunos tipos de cáncer y la monitorización continua del oxígeno en las células tumorales [Mane et al., 2020].

El uso de las nanofibras también se ha extendido en el campo de la generación y almacenamiento de energía, desde su aplicación en baterías de iones de litio, en

supercondensadores flexibles, portátiles y ligeros, se han sintetizado nanofibras como el material de fotoelectrodo componente en las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC), hasta el empleo de esteras nanofibrosas que actúan como generadores de energía piezoeléctricos. También se ha estudiado su uso en el almacenamiento y generación de hidrógeno con el fin de potenciar una fuente de energía con combustible renovable [Lim, 2017].

Las membranas nanofibrosas tienen un potencial de aplicación excelente, con una multitud de sectores donde se pueden investigar y desarrollar.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

A continuación, se exponen los principios básicos que se utilizan y se persiguen en el presente estudio con la finalidad de evaluar la adhesión de las membranas nanofibrosas sobre estructuras tejidas de calada.

2.1 PRINCIPIOS DE LA ADHESIÓN

La adhesión se define como el fenómeno de unión que se produce entre dos superficies, esta unión puede surgir a partir de una modificación química o física. Generalmente se utiliza una materia adhesiva como nexo de unión entre ambas superficies.

La adecuada unión entre dos superficies viene definida por las características de la interfase entre estas. La interfase se subdivide en tres zonas claramente diferenciadas [Martín, 2014]:

- **Región comprendida entre la superficie del sustrato adherente hasta 1 nm:** se encuentran enlaces químicos entre la superficie adhesiva y la superficie adherente, para una unión duradera y adecuada se debe conseguir alcanzar un alto número de enlaces.
- **Región comprendida entre 1 y 103 nm:** esta zona se caracteriza por presentar cambios morfológicos en las cadenas poliméricas, se produce la reticulación y curado del adhesivo consiguiendo de este modo un mayor número de puntos de unión entre el adhesivo y el adherente.
- **Región superior a 103 nm:** esta zona es la que sufre y donde se transmiten los esfuerzos mecánicos que sufren las superficies unidas. Las propiedades de esta zona vienen determinadas por las propiedades reológicas y viscoelásticas del adhesivo.

Se plantean distintos métodos de adhesión, estos se determinan en función de las propiedades y naturaleza de las superficies y adhesivos utilizados. Entre los modelos de adhesión, los más destacados son [Martín, 2014]:

- **Adhesión mecánica:** la unión es producida por el anclaje del adhesivo entre las rugosidades y poros superficiales de la superficie. Algunos investigadores argumentan la mayor adhesión debido al enclavamiento ocasionado por la rugosidad de la superficie,

otros en cambio, exponen que se mejora la adhesión debido a que la rugosidad en la superficie del sustrato aumenta el área superficial, por lo tanto, existe mayor superficie donde pueden aparecer interacciones de enlaces primarios [Vasconcelos et al., 2004].

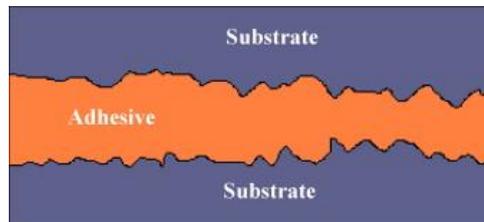


Figura 15.- Adhesión mecánica entre sustratos y adhesivo [Awaja et al. 2009].

- **Adhesión por enlace químico:** esta unión se presenta a partir de la aparición de fuerzas intermoleculares entre el adhesivo y el sustrato, tales como las interacciones químicas (enlaces iónicos, covalentes y metálicos), interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de Van der Waals.
- Enlaces iónicos y covalentes entre el adhesivo y el sustrato, para que tenga lugar la presencia de estos enlaces primarios se debe realizar un tratamiento a la superficie del sustrato o utilizar adhesivos reactivos.

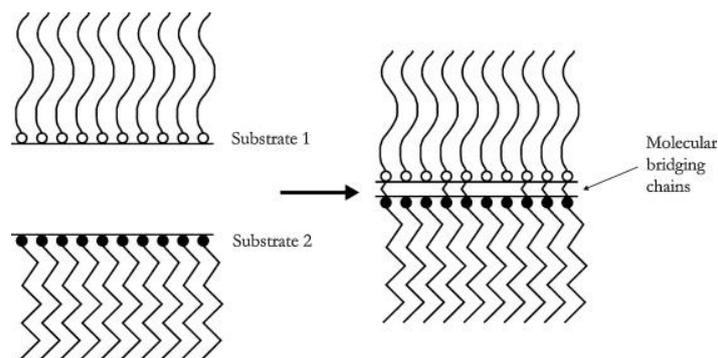


Figura 16.- Adhesión por enlace químico [Awaja et al. 2009].

- **Adhesión eléctrica:** esta unión es producida entre un adhesivo polimérico y una superficie metálica, la cual se encarga de la transferencia de electrones hacia el adhesivo para equilibrar los niveles de Fermi en las dos superficies. Cuando se consigue separar la unión adhesivo/metal aparecen entre ellos unos destellos eléctricos los cuales aumentan la adhesión nuevamente.
- **Autoadhesión:** esta unión es únicamente viable cuando se emplea el mismo polímero como adhesivo y superficie a adherir. Cuando ambas superficies se unen ocurre una migración de cadenas poliméricas entre ambos, produciéndose un aumento en la cohesión. La autoadhesión tiene lugar gracias a la aplicación de soldadura mediante calor o el uso de disolventes.
- **Adhesión termodinámica:** para que se produzca este tipo de unión no se requiere de una interacción molécula, solo se requiere que se produzca un equilibrio en las fuerzas intermoleculares que se generan en la interfase. La teoría de la termodinámica se conoce también como el mojado superficial, es de relevante importancia la energía superficial del del sólido y la tensión superficial de adhesivo [Madrid, 2002].

Existen diversos parámetros que determinan el nivel de adhesión entre superficies, estos son los siguientes [Marshall et al., 2010]:

- Limpieza superficial.
- Rugosidad de la superficie.
- Humectación del sustrato y ángulo de contacto.
- Viscosidad del adhesivo.
- Resistencia a la separación de fases.
- Solidificación adhesiva.

La adhesión no suele ser un proceso simple y que pueda realizarse en cualquier tipo de superficie, por esta razón se llevan a cabo procesos distintos procesos químicos y físicos para mejorar la capacidad adherente. Estos procesos tienen la capacidad de [Comyn, 2021]:

- Eliminar sustancias contaminantes (grasas, óxido, siliconas, fluorocarbonos, etc) de la superficie del sustrato.
- Modificar químicamente la superficie del sustrato introduciendo nuevos grupos químicos.
- Modificar la morfología y superficie del sustrato.

Algunos de los métodos de modificación superficial son los siguientes [Comyn, 2021]:

- **Procesos abrasivos:** estos métodos son capaces de eliminar la contaminación superficial del sustrato y modificar su superficie. Algunos son: chorro de arena y otras partículas en aire, chorro de silicato de aluminio, papeles de lija, etc.
- **Uso de solventes:** la superficie del sustrato puede limpiarse mediante el uso de solventes o un desengrasado con vapor, sin embargo, este método presenta como mayor desventaja su toxicidad frente al ser humano y el medio ambiente.
- **Llama, Corona y Plasma:** la clave de estos procesos es el uso de moléculas de gas excitadas (iones, electrones y neutrones) que generan una modificación en la superficie del sustrato. Estos tratamientos pueden llevarse a cabo tanto en materiales poliméricos como metálicos, y sus efectos pueden ser la limpieza superficial, la reticulación y modificación topológica de la superficie y la introducción de nuevos grupos químicos funcionales.
- **Grabado en metales:** este tratamiento se realiza cuando los sustratos metálicos adheridos se encuentran expuestos al agua o en un ambiente húmedo, puesto que los tratamientos de abrasión y uso de solventes solo producen una unión fuerte cuando el sustrato se expone a un ambiente seco.
- **Anodización en metales:** este tipo de tratamiento produce una adhesión muy resistente al agua en los sustratos de aluminio y sus aleaciones, se emplea en la construcción de aeronaves. El anodizado se puede llevar a cabo con ácido crómico o ácido fosfórico.

2.2 ADHESIÓN DE NANOFIBRAS A SUSTRATOS TEXTILES

Los velos de nanofibras resultantes de los procesos de electrospinning tienen ciertas características idóneas como su alta porosidad y elevada área superficial que influyen en su ascendente aplicabilidad en multitud de sectores, sin embargo, también presentan otras cualidades que suponen una dificultad para su aplicación.

Las membranas nanofibrosas son muy sensibles a la manipulación mecánica, a las fuerzas de tracción y abrasión, por lo tanto, es necesario la presencia de un sustrato que realice la función de superficie colectora, que facilite su manipulación, así como que mejore las características mecánicas para acrecentar su aplicación. En el proceso de electrohilado las nanofibras se depositan sobre una superficie colectora de acero, la cual se encuentra conectada a tierra y forma parte del campo electroestático producido, sin embargo, sobre esta se debe disponer otra superficie que junto al velo de nanofibras conforme una estructura con mayor aplicabilidad. Las superficies colectoras pueden tratarse de estructuras textiles tejidas y no tejidas.

Se encuentran dos aspectos claves que afectan directamente a la deposición de las nanofibras sobre el sustrato colector textil: la naturaleza dieléctrica del textil colocado sobre la superficie colectora supone un obstáculo presente en el campo electroestático formado entre los dos electrodos; y la adhesión de las nanofibras sobre el sustrato textil [Rombaldoni et al., 2013]. Según estudios, la débil adhesión de las nanofibras a la superficie colectora es debido a la baja hidrofiliidad de los textiles colectores [Pavliňák et al., 2018] [Martins et al., 2009].

Varesano et al. (2010) estudiaron la influencia de cubrir la superficie colectora de la máquina de electrohilado con una estructura textil no tejida dieléctrica. Los resultados concluyeron que, utilizando los mismos parámetros de proceso, se produce un incremento de los defectos en la membrana de nanofibras (aparición de fibras perladas y con sección poco uniforme) conforme aumenta el espesor del no tejido utilizado como colector. La solución a este problema es variar y ajustar los parámetros del proceso (distancia entre electrodos, voltaje aplicado y caudal de alimentación) según el espesor de la estructura textil dispuesta sobre el colector metálico. Al igual, demostraron que se obtiene un menor recubrimiento de nanofibras en una mayor área cuanto mayor es el espesor del colector textil, pues posee mayor resistencia dieléctrica.

Actualmente se utilizan diversos métodos para exponer a los tejidos a una modificación superficial para mejorar su hidrofiliidad, tanto físicamente como químicamente. Algunos de estos procesos ya se han explicado en el apartado anterior.

La técnica más empleada es el plasma atmosférico, la cual se encarga de modificar la superficie textil eliminando la contaminación superficial, modificar la característica hidrofílica o hidrófoba del material, mejorar las propiedades mecánicas en función de las condiciones del proceso e introducir grupos funcionales que muestren afinidad o sean capaces de formar enlaces químicos con el polímero mejorando de esta forma su adhesión superficial.

También se han realizado estudios donde se ha llevado a cabo procesos químicos mediante recubrimientos para mejorar la adhesión del conjunto nanofibras-colector textil. Por ejemplo, Varesano et. al. (2014) trataron de mejorar la adhesión de nanofibras de PA6 sobre tejidos de composición 100% algodón y 100% poliamida, para ello trataron los tejidos colectores previamente con unas disoluciones de NaOH y EtOH respectivamente. Los resultados del estudio concluyeron una mejor adhesión de las nanofibras sobre los tejidos recubiertos con las distintas soluciones que sobre los tejidos sin recubrimiento.

Otra técnica empleada para acrecentar la adhesión es la soldadura ultrasónica entre las esteras de nanofibras termoplásticas y el textil colector [Wirth et. al., 2018].

Previamente se ha comentado que un factor de alto impacto en la débil adhesión de las nanofibras es la característica hidrófoba que presentan algunas superficies colectoras, sin embargo, existe una amplia variedad de fibras hidrófilas que sí son capaces de almacenar humedad en su interior. Las fibras de origen natural tienen, generalmente, una mayor capacidad hidrófila, es decir, tienen unos valores de tasa legal de humedad e imbibición más altos que las fibras de origen químico. Por ejemplo, la fibra de algodón (Co) tiene una tasa legal de humedad (TLH) del 11% y una capacidad de imbibición entre un 42 y 53%, esto representa una elevada capacidad hidrófila ya que puede absorber la mitad de su peso en agua. En cambio, la fibra de poliéster (PES) posee una TLH del 1,5% y una capacidad de imbibición del 2 al 5%, lo que la define como una fibra con muy poca capacidad hidrófila, es decir, se trata de una fibra hidrófoba [Bonet, 2021].

3. ANTECEDENTES

Las bases y objetivos del presente proyecto se han definido a partir de, la revisión del estado del arte y de los resultados obtenidos en análisis previos. Dichos análisis fueron realizados con la finalidad de poner en marcha y realizar un protocolo de uso para la maquinaria de electrohilado adquirida por el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universitat Politècnica de València, Campus de Alcoy.

En dichos análisis previos se realizaron distintas disoluciones de PVA hasta encontrar una con una viscosidad idónea para ser electrohilada; de igual forma, se testaron y variaron los distintos parámetros de proceso con el fin de obtener los mejores resultados.

Se realizaron distintos procesos de electrohilado variando la duración del proceso, de esta forma se podría establecer una regla sobre cuánto recubrimiento se conseguiría en determinado tiempo. Las muestras electrohiladas se realizaron sobre dos tejidos de calada distintos, por un lado, se encontraba un tejido 100% Co con un ligamento de tafetán, mientras que el otro tejido utilizado se trataba de 100% PES con un ligamento raso de curso 5.

La Figura 17 muestra las membranas nanofibrosas producidas durante distintos tiempos de electrohilado (5', 10', 15', 20', 25' y 30'). Los parámetros del proceso fueron (los parámetros ambientales no pudieron ser controlados debido a que en el momento que se realizaron las muestras aún no se disponía de un sensor de temperatura y humedad):

- **Voltaje aplicado:** 12 kV.
- **Caudal alimentación:** 0,3 mL/h.
- **Distancia entre electrodos:** 15 cm.
- **Temperatura ambiente:** -
- **Humedad ambiente:** -

Los resultados muestran la creación inicial de una estera de nanofibras en los tomos del ligamento, es decir, en aquellas zonas que se encuentran más cercanas al electrodo extrusor. Con un electrohilado durante 5' se observa una deposición definida a partir del ligamento tafetán que posee el tejido (Figura 17 (a)), también se observa como al aumentar los tiempos de procesos la cantidad de nanofibras aumenta. En la muestra electrohilada durante 15' (Figura 17 (c)) se observa como el recubrimiento comienza a tapar las zonas de deajo del tejido, hasta alcanzar un recubrimiento completo cuando se alcanzan los 30' de proceso (Figura 17 (f)).

Los procesos de electrohilado sobre los tejidos de calada 100% PES obtuvieron unos resultados muy similares a los presentados en la Figura 17, por lo tanto, estos resultados confirmaron la teoría de obtener una mayor uniformidad en la estera de nanofibras cuanto mayor es el tiempo de electrohilado.

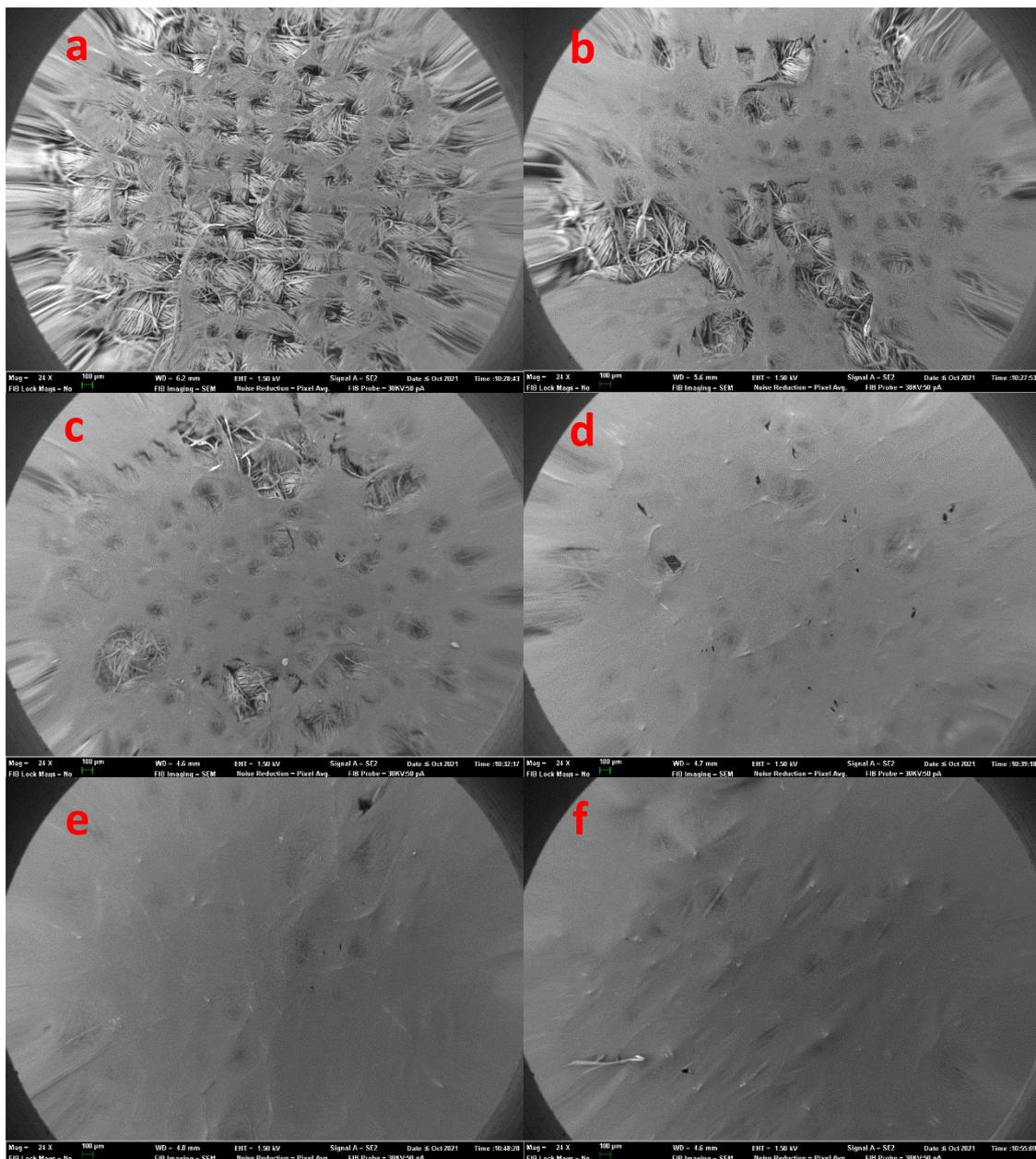


Figura 17.- Influencia del tiempo de proceso de electrohilado sobre la deposición de nanofibras sobre tejido 100% Co. Tiempos de proceso: 5' (a), 10' (b), 15' (c), 20' (d), 25' (e), 30' (f).

Tras los procesos de electrohilado se manipularon las muestras para realizar las imágenes en microscopía que se han mostrado anteriormente, durante dicha manipulación se observó una notable diferencia en la característica adhesiva que existía entre la estera de nanofibras y los tejidos de calada. Se pudo apreciar a simple vista, a mismos tiempos de electrohilado, como existía una mayor adhesión entre ambos sustratos cuando se electrohiló sobre el tejido de calada 100% algodón, en cambio, sobre los tejidos 100% PES la membrana de nanofibras se despegaba fácilmente.

En la Figura 18 se observa como la membrana de nanofibras electrohilada se encuentra parcialmente despegada en el espacio que mayor deposición de fibras ha existido, el tiempo de proceso de esta muestra fue de 20'.



Figura 18.- Muestra de tejido 100% PES electrohilada con PVA durante 20' parcialmente despegada.

Por lo tanto, a partir de esta visible diferencia de adhesión entre el sustrato textil colector y la membrana nanofibrosa, y la escasez de publicaciones al respecto, se plantea realizar un análisis para determinar si la naturaleza de la fibra constituyente del tejido colector de nanofibras supone un factor de elevado interés.

Además, al encontrarse con la membrana parcialmente despegada sin haberle realizado ningún tipo de esfuerzo cuando se electrohila durante 20', se plantean tiempos de electrohilado inferiores a este para estudiar en el presente proyecto.

4. OBJETIVOS

Partiendo de la hipótesis de que si se electrohila sobre un textil es porque se persigue que las nanofibras se adhieran al sustrato colector, en este caso el tejido. Tomando como punto de partida que existen distintos factores que pueden afectar la adhesión de las nanofibras al textil, uno de los principios básicos para producirse la adhesión entre las nanofibras y el textil colector, puede ser la diferencia en la hidrofiliidad del sustrato. Así pues, se establece que el objetivo principal de este estudio es determinar la influencia de la característica hidrófila sobre la adhesión nanofibras-sustrato, utilizando para ello un textil de origen natural con capacidad hidrófila y un textil sintético hidrófobo.

Por otra parte, los objetivos secundarios a estudiar son los siguientes:

- ❖ Determinar la hidrofiliidad de los tejidos mediante la medición del ángulo de contacto de una gota sobre ellos.
- ❖ Determinar la transpirabilidad de los tejidos iniciales y los tejidos recubiertos con nanofibras durante distintos tiempos de proceso.
- ❖ Diseñar un protocolo cualitativo para medir la energía adhesiva entre la membrana de nanofibras y los tejidos colectores.
- ❖ Determinar la influencia del tiempo de deposición de las nanofibras sobre la adhesión de estas al tejido colector.

En el presente proyecto se realizan una serie de muestras electrohiladas y distintos ensayos de laboratorio para evaluar y obtener resultados satisfactorios que logren alcanzar los objetivos buscados.

5. EXPERIMENTAL

En el presente apartado se detallan los materiales utilizados en el estudio, así como los métodos y protocolos que se han seguido para su desarrollo. Se describe el proceso y parámetros utilizados durante el electrohilado de nanofibras. Finalmente se ensayan las muestras obtenidas para caracterizarlas y obtener los resultados perseguidos en el proyecto.

5.1. MATERIALES

Como sustratos textiles colectores sobre los que depositar las nanofibras se han utilizado dos tejidos de calada proporcionados por el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universitat Politècnica de València. El tejido 100% algodón blanqueado presentaba un ligamento tafetán, un gramaje de 125 g/m², una densidad de urdimbre de 24 hilos/cm y una densidad de trama de 22 pdas/cm. Por otro lado, el tejido 100% poliéster presentaba el mismo ligamento, un gramaje de 195 g/m², y unas densidades de 50 hilos/cm y 13 pdas/cm. Ambos tejidos están compuestos de hilos de fibra cortada.

5.2. MÉTODOS

La disolución utilizada para la extrusión de nanofibras se compone de alcohol de polivinilo (PVA) de peso molecular Mw 61.000 g/mol suministrado por Sigma-Aldrich. Se utiliza el PVA debido a fácil procesabilidad, se trata de un polímero soluble en agua, por lo tanto, facilita el proceso de disolución, así como evita la evaporación de solventes tóxicos durante el propio electrohilado. Este polímero posee buena resistencia química, es biodegradable y biocompatible.

La disolución del polímero se realiza al 9% w/v en agua destilada utilizando para ello un agitador electromagnético con una temperatura de 80°C y una agitación de 900 r.p.m. hasta su completa disolución.

Caracterización de la disolución de PVA		
Polímero en granza	g/L	0,9
Viscosidad de solución (al 9%)	cps	98,4
pH	pH	6,37
Conductividad eléctrica	$\mu\text{S cm}^{-1}$	354

Tabla 2.- Características de la disolución de PVA utilizada para electrohilar.

VISCOSIDAD, pH, CONDUCTIVIDAD

La medición de la viscosidad se ha realizado con el viscosímetro Visco Elite de FUNGILAB, se ha utilizado un husillo R3 y una velocidad de agitación de 200 RPM. Para conocer el valor del pH de la disolución se ha empleado el peachímetro pH METER GLP 22 de CRISON. La conductividad eléctrica se ha medido a una temperatura de 21,7°C con el equipo CRISON CM 35.

ELECTROHILATURA

El proceso de electrohilado se lleva a cabo con la maquinaria sistema de electrohilado Spinbox de Bioinicia, con una boquilla de calibre 22 y una superficie plana y vertical colectora, ambos de acero inoxidable.

MICROSCOPIA

Se ha procedido a realizar la microscopía electrónica de barrido (SEM) Phenom Microscope (FEI Company, Hillsboro, OR, USA). Cada muestra se coloca en una superficie y se recubre con una capa de oro y paladio con la finalidad de transformarlas en conductoras utilizando el Sputter Coater EMITECH mod. SC7620 (Quorum Technologies Ltd., EastSussex, UK). Se han analizado las muestras con los aumentos convenientes y con una tensión de aceleración de 1 kV.

Para la observación de imágenes y el análisis de la superficie, de aquellas muestras que precisaban mayor calidad de imagen. se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido (SEM) FIB de Zeiss a 1,5 kV junto con un aumento adecuado.

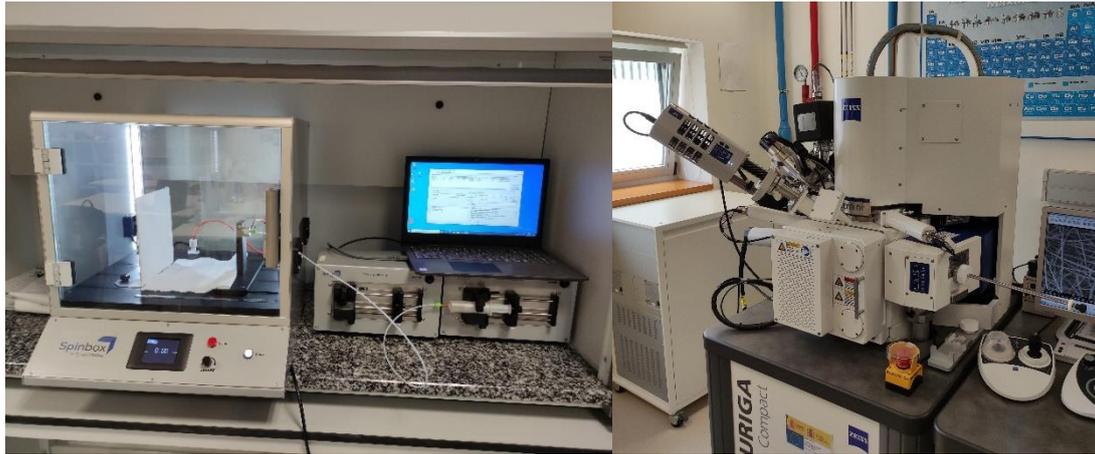


Figura 19.- Equipo de electrohilatura Bioinicia (izqda.). Microscopio electrónico de barrido FIB (dcha.).

HUMECTABILIDAD

El ensayo se realiza siguiendo el método del goniómetro. Este método se basa en depositar una gota de una solución sobre la superficie textil y medir su ángulo de contacto. En el caso de este estudio, se ha ensayado con agua y glicerol, dos compuestos con viscosidades muy distintas que ofrecen la capacidad de comparar la hidrofiliadad. Para poder determinar el ángulo formado por la gota, se ha utilizado la cámara KRUSS WEEE-Reg.-Nr.: DE 99379424 para el análisis.

RESPIRABILIDAD

En primer lugar, dado que se trata de un equipo de nueva adquisición en el laboratorio, se debe validar el micromanómetro para comprobar que no existen fugas, se inicia la bomba y ajusta hasta registrar un caudal de aire de 8 L/min. Las muestras de ensayo deben proporcionar una superficie de ensayo circular de 25 mm de diámetro (área total 4,9 cm²). Las muestras se colocan alineadas perpendicularmente respecto al flujo de aire entre la parte superior e inferior del soporte del manómetro.



Figura 20.- Manómetro diferencial digital.

Tras realizar distintas pruebas de ensayo, a continuación, se define el protocolo de transpirabilidad que nos ha permitido obtener resultados suficientemente reproducibles a partir de la norma *UNE-EN 14683:2019+AC. Mascarillas quirúrgicas. Requisitos y métodos de ensayo*.

PROTOCOLO ENSAYO DE RESPIRABILIDAD

A continuación, se detalla paso a paso el protocolo a seguir para la realización del ensayo de transpirabilidad realizado a los tejidos estudiados en el presente proyecto. Se ha utilizado un micromanómetro diferencial digital AIRFLOW PVM610 de TSI.

1. Se monta el equipo y abre la llave del gas para comprobar que no existen fugas de aire y el caudal es 8 L/min.
2. Luego, se cortan 3 muestras representativas del tejido con una superficie de 25 mm de diámetro (4,9 cm²). Para que las 3 muestras posean una gran similitud en la cantidad de nanofibras depositadas se cortan las muestras en la misma ubicación, pero en 3 tejidos distintos electrohilados con los mismos parámetros.
3. Se sitúa la muestra textil de forma paralela a la superficie del equipo y se sitúa el disco superior del equipo sobre esta. La muestra se coloca con la membrana de nanofibras hacia abajo, pues el flujo de aire entra por la parte superior, de esta forma entra en contacto en primer lugar con el tejido de calada.
4. Se abre la llave del caudal del aire y se espera unos segundos hasta obtener un resultado de presión diferencial estable en el micromanómetro.
5. Se cierra la llave del caudal, se desmonta el equipo y se extrae la muestra.
6. El equipo ofrece directamente la diferencia de presión para una superficie de 4,9 cm², se debe realizar el cálculo para obtener el resultado en 1 cm².

ANÁLISIS DE RUGOSIDAD

La medición de la topografía del tejido y la finura de las nanofibras se ha realizado con ayuda de un software libre de análisis de imagen denominado Image J. A partir de imágenes adquiridas con el microscopio, se procede a definir la escala que permite mantener las dimensiones de las probetas a analizar. Posteriormente, mediante el empleo de distintos comandos, se puede realizar simulaciones de la topografía del tejido y obtener las secciones transversales.

FUERZA DE ADHESIÓN

La débil adhesión existente entre la membrana de nanofibras y los sustratos textiles colectores se ha planteado en el proyecto como una de las grandes desventajas en la aplicabilidad de las nanofibras en gran cantidad de sectores industriales.

Debido a la débil adhesión existente entre la membrana de nanofibras y los sustratos textiles colectores, así como se ha decidido realizar un método propio para evaluar dicha característica.

El método consiste en situar una pequeña lámina de acetato transparente sobre una pequeña probeta de tejido con nanofibras electrohiladas, posteriormente se le aplica una serie de fuerzas durante un tiempo determinado y finalmente se comprueba si se ha producido un traspaso de las nanofibras al acetato o se han mantenido adheridas al colector textil.

Se genera un protocolo propio de ensayo para realizar en el laboratorio y evaluar la adhesión de nanofibras sobre colectores textiles:

PROTOCOLO ENSAYO ADHESIÓN NANOFIBRAS-SUSTRATO:

- Se corta una probeta de tamaño 20x20 mm del tejido con las nanofibras electrohiladas.
- Se coloca sobre la probeta una lámina de acetato transparente de tamaño similar a la muestra textil.
- Se sitúa sobre el acetato un peso (200, 594 y 742,5 g) [Figura 21].
- Se mantiene el peso sobre el acetato durante 2 min.
- Pasado el tiempo se retira el peso y el acetato delicadamente con una pinza.

Se comprueba si las nanofibras se han adherido a la lámina de acetato o se han mantenido en la muestra textil.



Figura 21.- Pesos utilizados en el ensayo de adherencia.

6. RESULTADOS

En este apartado se exponen todos los resultados obtenidos en el estudio, comenzando desde los resultados propios del electrohilado, así como de las muestras ensayadas.

6.1. PROCESO DE ELECTROHILADO

En primer lugar, se cortaron los tejidos de calada con la medida de la superficie colectora metálica que posee el equipo de electrospinning. Posteriormente se plancharon los tejidos para eliminar cualquier arrugar que pudiese afectar al proceso de electrohilado, puesto que, si el tejido presenta una superficie poco homogénea, es decir, presenta volúmenes a distintas alturas, la deposición de nanofibras no es uniforme. La escasa uniformidad en la formación del

velo de fibras se debe a que se obtiene una deposición inicial en las zonas que se encuentran más elevadas respecto a la superficie metálica colectora, es decir, se encuentran más cercanas al electrodo de extrusión de la solución.

Los tejidos de calada utilizados como superficie colectora para las nanofibras se colocaron sobre el colector vertical de acero inoxidable y se pegaron con cinta adhesiva en su parte posterior [Figura 22].

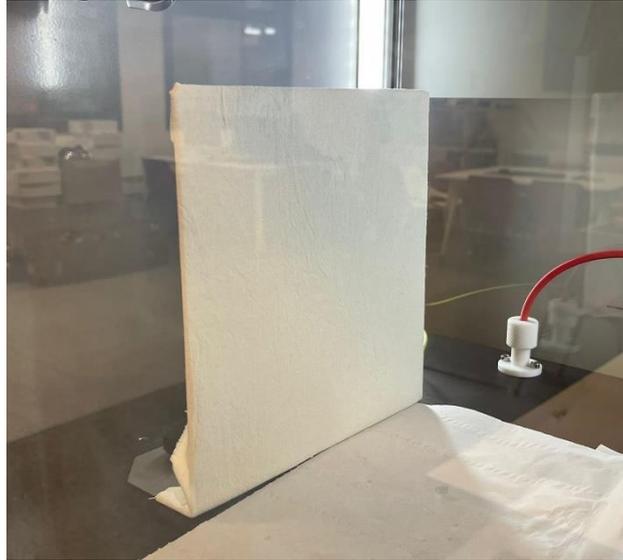


Figura 22.- Tejido de calada de Co situado sobre el colector plano y vertical metálico.

Debido a la característica destructiva de alguno de los ensayos sometidos, se realizan un total de 3 muestras iguales para realizar la medición de los posteriores ensayos en exactamente la misma ubicación. Se realizan un total de 42 muestras, 21 de algodón y 21 de poliéster.

Para evaluar si el tiempo de deposición de nanofibras también presenta un efecto en la calidad de la adhesión se realizan procesos de electrohilado durante distintos períodos de tiempo: 30", 60", 90", 120", 300", 600", 900".

6.1.1. PARÁMETROS DEL ELECTROHILADO

La electrohilatura es una técnica minuciosa donde se deben tener en cuenta la relación entre distintos parámetros, tanto de la solución como del proceso y las ambientales, para obtener un resultado de nanofibras exitoso.

Los parámetros del proceso, voltaje aplicado y flujo de alimentación principalmente deben estar equilibrados para que se genere un único cono de Taylor continuo y estable. De igual forma, para que no se produzcan parones en la extrusión se debe equilibrar la cantidad de caudal al voltaje aplicado; en cambio, si el caudal es superior al necesario para ese voltaje el capilar escupe gotas de solución hacia la superficie colectora y alrededores.

En primer lugar, se ha realizado un proceso de electrohilado con la disolución de PVA sobre los tejidos de PES y Co, los parámetros de proceso y ambientales son los siguientes:

- **Voltaje aplicado:** 12 kV.
- **Caudal alimentación:** 0,25 mL/h.
- **Distancia entre electrodos:** 15 cm.
- **Temperatura ambiente:** 23,7 – 26,4°C.
- **Humedad ambiente:** 42 - 51%.

La combinación de valores de caudal de alimentación y voltaje produce un electrohilado estable y continuo, no se producen paradas de extrusión, tampoco conos de Taylor inestables, ni se genera una gota de solución en la punta del capilar de extrusión, la cual también puede generar un problema si se evapora el solvente y esta se solidifica en el capilar.

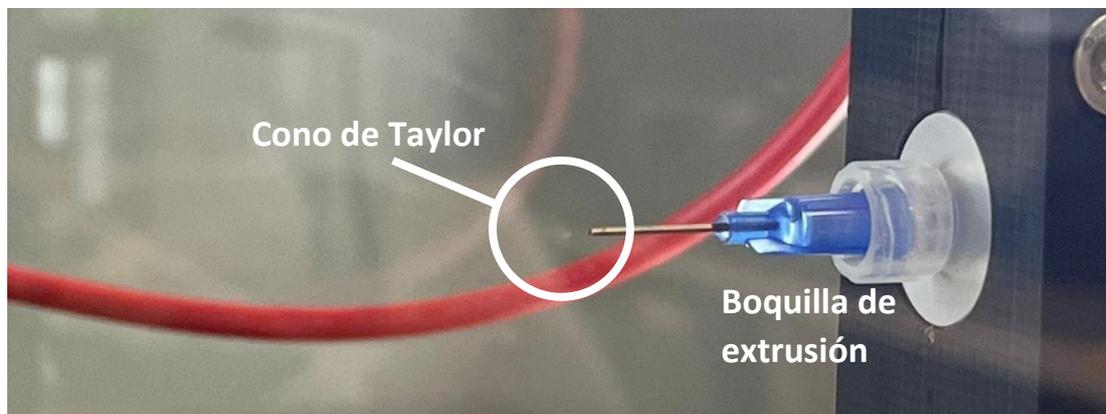


Figura 23.- Boquilla de extrusión de solución y cono de Taylor con voltaje de 12 kV y caudal de alimentación 0,25 mL/h.

Se esperaba obtener un buen resultado debido a la estabilidad constante del cono de Taylor durante el electrohilado, sin embargo, cuando se ha observado bajo el microscopio electrónico se ha apreciado que los resultados no eran los esperados.

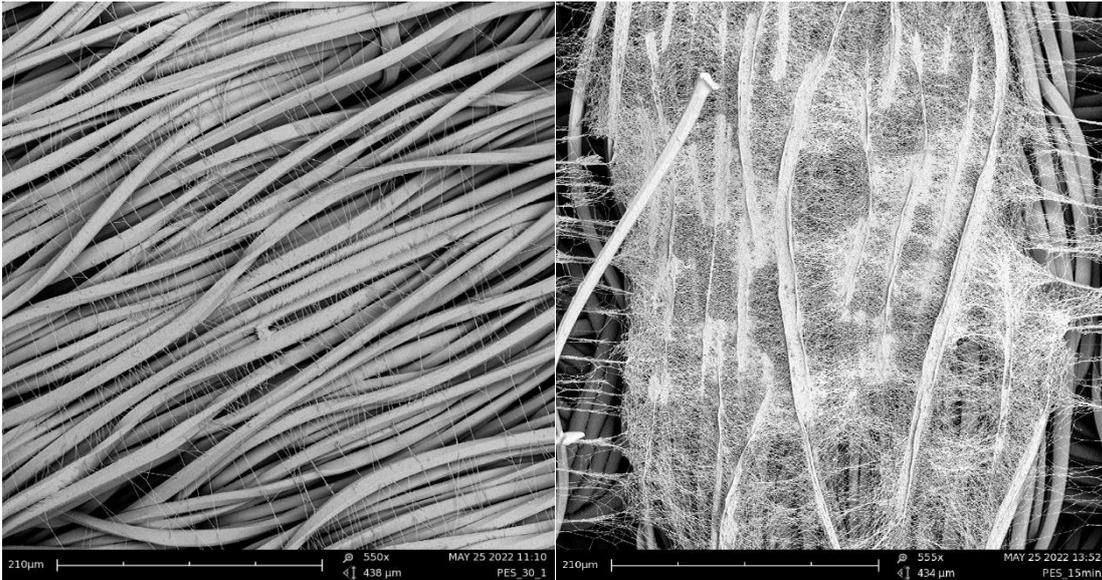


Figura 24.- Diferencia de recubrimiento de nanofibras de PVA sobre tejido 100% PES influenciado por el tiempo de electrohilado. Muestras observadas a 550x y 555x aumentos. Electrohilado de 15" (izqda.). Electrohilado de 900" (dcha.).

En la Figura 24 se observa como existe una diferencia en la cantidad de nanofibras depositadas sobre el sustrato textil debido a los distintos tiempos de electrohilado (30" y 900").

Sin embargo, en la Figura 25 se puede observar cómo se ha producido una especie de recubrimiento polimérico sobre las fibras del sustrato textil que se encuentran en un plano superior, lo cual supone un error de proceso al no obtener nanofibras individuales. Este fenómeno puede deberse a una falta de evaporación del solvente cuando entra en contacto con el tejido colector, es posible que se produzca debido a la tasa de humedad (43%) que se encontraba en el ambiente durante el proceso de electrohilado. En la Figura 25 se localizan estas zonas coloreadas de blanco.

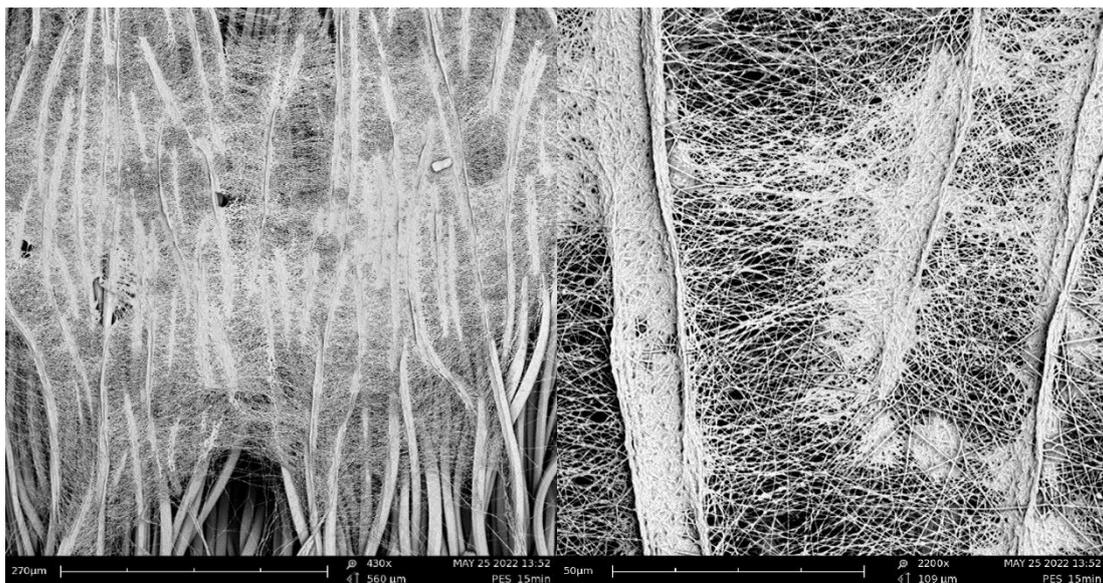


Figura 25.- Recubrimiento polimérico sobre los hilos que se encuentran en un plano superior del tejido 100% PES. Electrohilado durante 900". 430x (izqda.) y 2200x (dcha.).

De igual forma, se observa una gran cantidad de irregularidad en la morfología de las nanofibras, pues estas presentan infinidad de perlas de distintos diámetros en su sección, tanto sobre el tejido de PES como el de Co, por lo tanto, se puede descartar que la hidrofilia del tejido sea un factor concluyente para la aparición de fibras perladas.

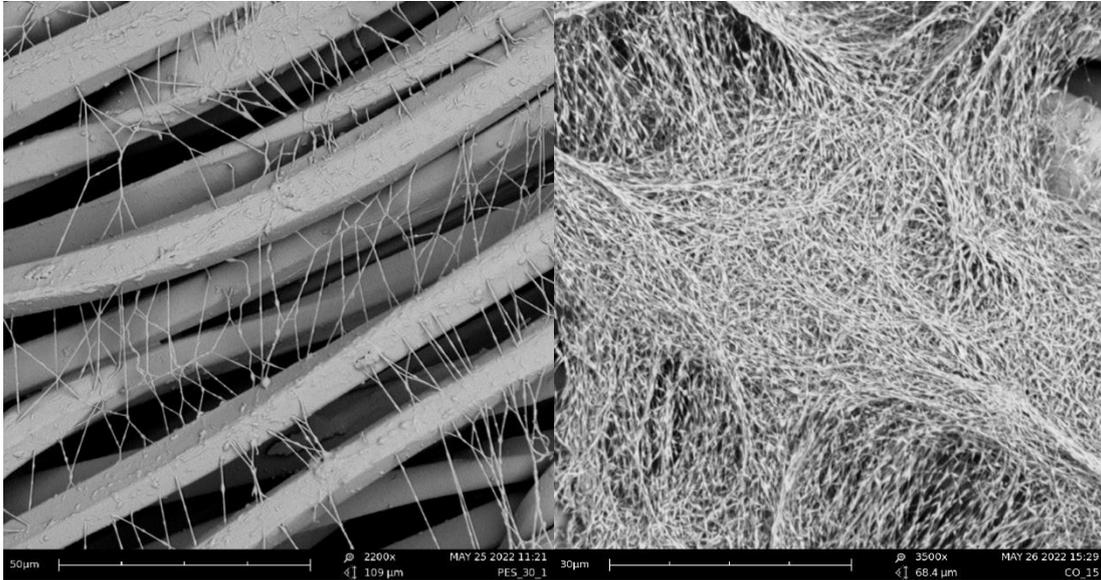


Figura 26.- Nanofibras con perlas en su morfología. Electrohilado sobre tejido 100% PES durante 30" (izqda.) y sobre tejido 100% Co durante 900" (dcha.).

Para subsanar los problemas ocasionados en el primer proceso de electrohilado se decide realizar nuevamente las muestras variando ciertos parámetros del proceso, debido a que no se pueden controlar los parámetros ambientales de temperatura y humedad, únicamente se aumenta el flujo de alimentación de 0,25 mL/h a 0,32 mL/h. Los parámetros resultarían ser los siguientes:

- **Voltaje aplicado:** 12 kV.
- **Caudal alimentación:** 0,32 mL/h.
- **Distancia entre electrodos:** 15 cm.
- **Temperatura ambiente:** 23,6 – 25,1 °C.
- **Humedad ambiente:** 40 - 45%.

En la Figura 27 se puede observar como al aumentar el caudal de alimentación se genera una pequeña gota en la punta del capilar extrusor, para evitar que se solidifique y produzca problemas se limpia con agua destilada continuamente. Con los nuevos parámetros introducidos se mejora el resultado y la homogeneidad de las nanofibras producidas, las imágenes realizadas se muestran en el apartado 6.2. *CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS.*



Figura 27.- Boquilla de extrusión de solución y cono de Taylor con voltaje de 12 kV y caudal de alimentación 0,32 mL/h.

En las siguientes tablas se detallan los parámetros de proceso utilizados en los procesos de electrohilado, también se muestran las condiciones ambientales presentes durante la realización de las muestras:

Electrohilado sobre PES					
Tiempo (s)	Voltaje (kV)	Caudal (mL/h)	Distancia (cm)	Temperatura (°C)	Humedad (%)
30	12	0,32	15	24,5	41
30	12	0,32	15	24,6	41
30	12	0,32	15	22,8	44
60	12	0,32	15	24,7	41
60	12	0,32	15	24,7	41
60	12	0,32	15	22,8	44
90	12	0,32	15	25,0	40
90	12	0,32	15	25,1	41
90	12	0,32	15	22,8	45
120	12	0,32	15	25,0	40
120	12	0,32	15	25,0	40
120	12	0,32	15	22,8	45
300	12	0,32	15	24,6	41
300	12	0,32	15	24,6	41
300	12	0,32	15	22,7	43
600	12	0,32	15	24,1	42
600	12	0,32	15	23,7	43
600	12	0,32	15	22,7	44
900	12	0,32	15	22,7	43
900	12	0,32	15	22,6	43
900	12	0,32	15	22,9	42

Tabla 3.- Parámetros de proceso de electrohilado de PVA sobre tejido de calada de PES.

Electrohilado sobre Co					
Tiempo (s)	Voltaje (kV)	Caudal (mL/h)	Distancia (cm)	Temperatura (°C)	Humedad (%)
30	12	0,25	15	23,5	40
30	12	0,25	15	23,5	40
30	12	0,25	15	23,5	40
60	12	0,25	15	23,5	40
60	12	0,25	15	23,6	40
60	12	0,25	15	23,6	40
90	12	0,25	15	23,6	40
90	12	0,25	15	23,6	40
90	12	0,25	15	23,6	40
120	12	0,25	15	23,6	40
120	12	0,25	15	23,6	40
120	12	0,25	15	23,7	41
300	12	0,25	15	23,7	41
300	12	0,25	15	23,7	41
300	12	0,25	15	23,7	40
600	12	0,25	15	23,8	40
600	12	0,25	15	23,8	40
600	12	0,25	15	23,8	40
900	12	0,25	15	24,0	40
900	12	0,25	15	24,0	40
900	12	0,25	15	24,4	40

Tabla 4.- Parámetros de proceso de electrohilado de PVA sobre tejido de calada de Co.

Sin embargo, los parámetros ambientales de temperatura y humedad relativa no han podido ser controlados debido a que no se dispone del equipo necesario, por lo tanto, se observan unas pequeñas variaciones que apenas producen grandes diferencias de valores. La temperatura ambiente durante el electrohilado se encuentra alrededor de los 23-25°C y la humedad relativa sobre el 40-45%.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS

Las muestras de nanofibras depositadas sobre los tejidos de calada se analizan mediante la toma de imágenes con un microscopio electrónico de barrido (SEM) FIB de Zeiss y un microscopio Phenom. Las muestras se han recubierto con platino para poder observarse en el microscopio. A partir de las imágenes se puede observar la morfología de las nanofibras, su diámetro medio y la forma de deposición en función del tiempo de proceso de electrohilado.

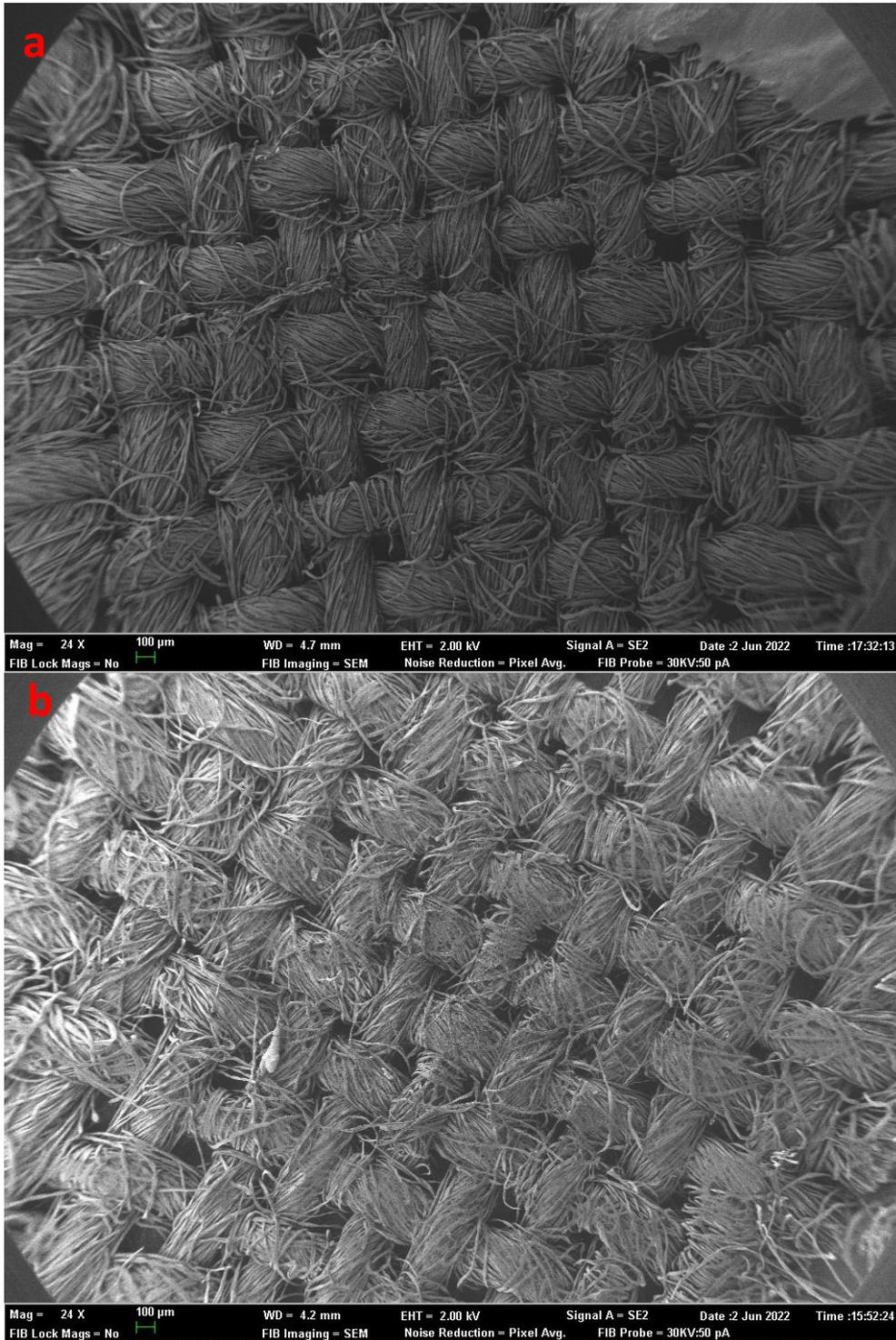


Figura 28.- Diferencia de formación de velos de nanofibras en función del tiempo de proceso sobre tejido 100% Co. 30" (a) y 900" (b).

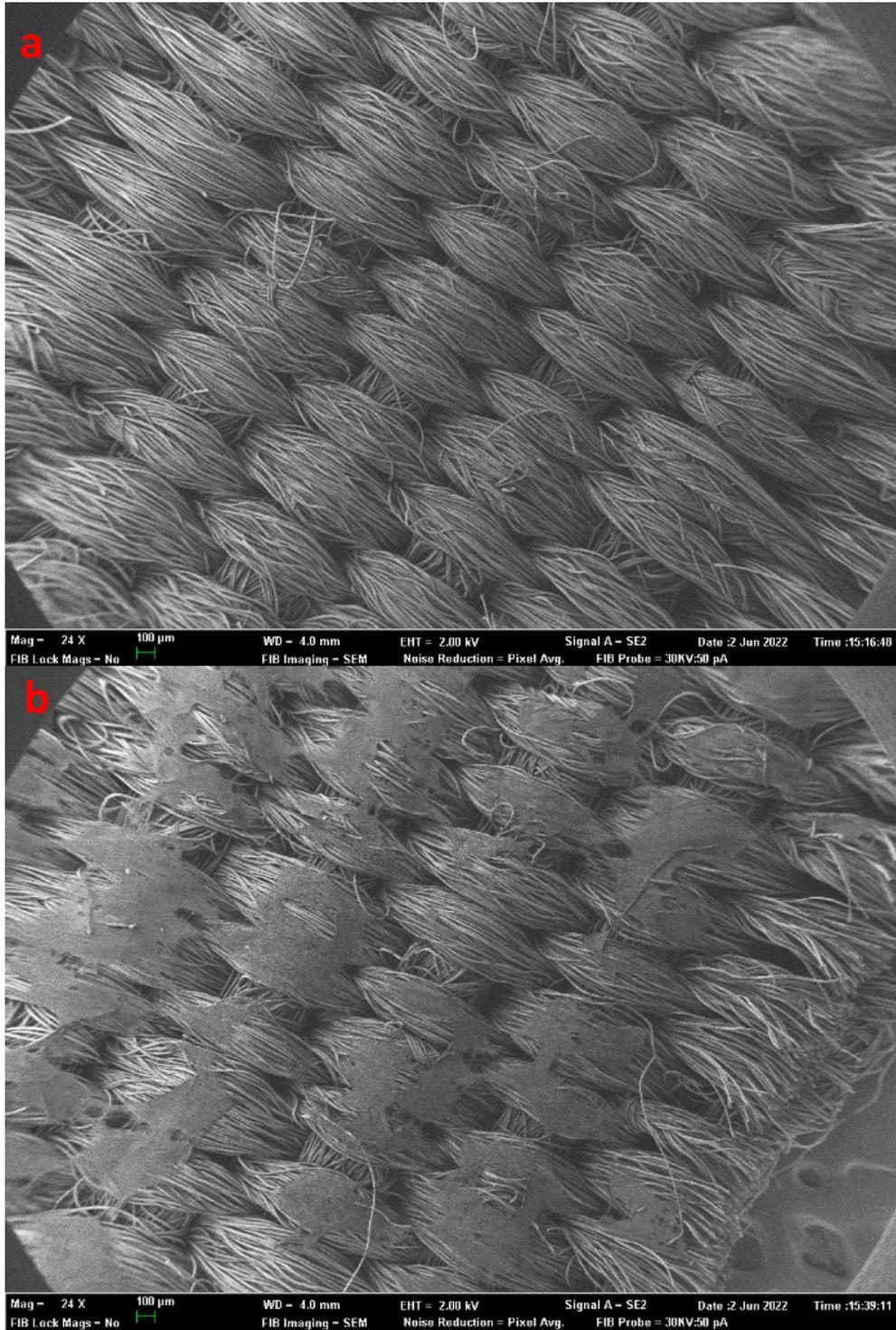


Figura 29.- Diferencia de formación de velos de nanofibras en función del tiempo de proceso sobre tejido 100% PES. 30" (a) y 900" (b).

En las Figuras 28 y 29 se observa como el tiempo de proceso de electrohilado es un parámetro importante en la cantidad de nanofibras depositadas sobre el colector textil, puesto que en un proceso realizado durante 30" no se aprecian nanofibras utilizando 24x aumentos, en cambio, cuando el electrohilado se desarrolla durante 900" se obtiene gran cantidad de nanofibras depositadas sobre los tomos de ambos tejidos.

Pese a que parece que no se hayan depositado nanofibras sobre los tejidos durante los procesados de 30", cuando se trabaja a mayores aumentos se puede comprobar que si, en las Figuras 30 y 31 se muestran las nanofibras producidas. Estas parecen tener varias irregularidades en su morfología, esto puede deberse a la inestabilidad inicial del cono de Taylor al comenzar el electrohilado o la falta de evaporación del solvente en el espacio existente entre los dos electrodos de la máquina.

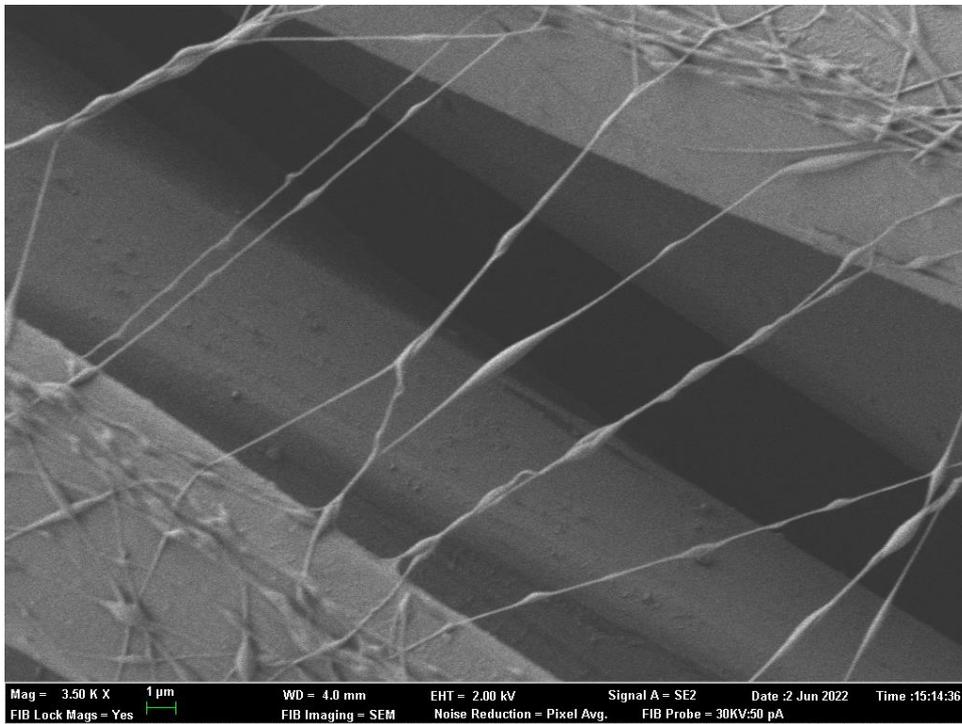


Figura 30.- Nanofibras de PVA producidas sobre tejido PES con un electrohilado durante 30".

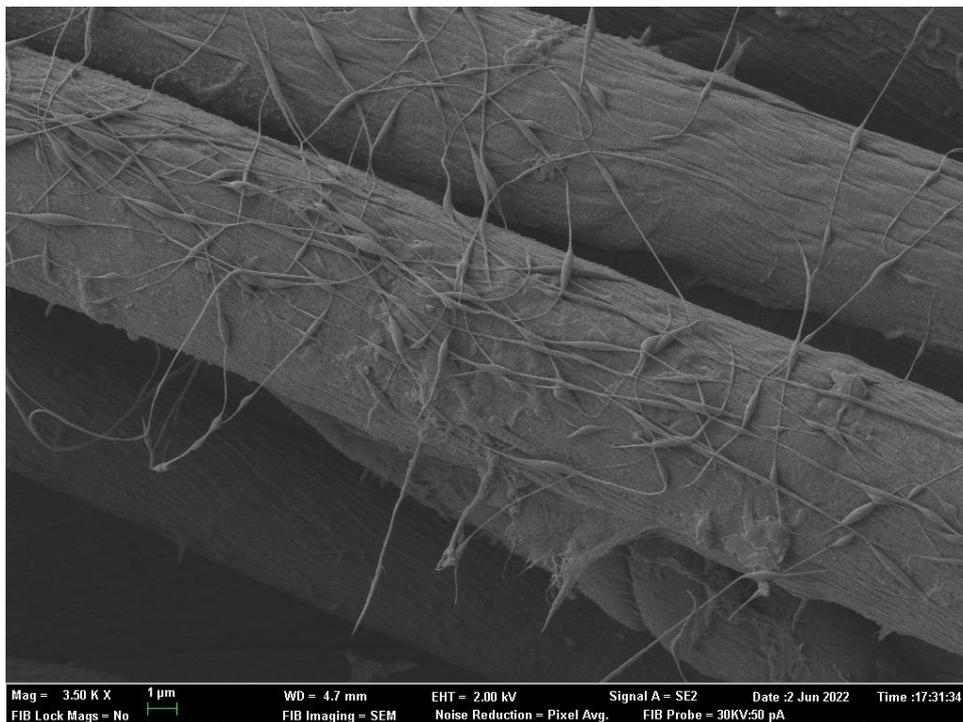


Figura 31.- Nanofibras de PVA producidas sobre tejido Co con un electrohilado durante 30".

En la Figura 32 se refleja la variación de deposición de nanofibras producida por los distintos tiempos de electrohilado sobre el tejido de calada compuesto de poliéster. Cabe tener en cuenta que todas las imágenes se han tomado sobre un tomo del ligamento, es decir, sobre un hilo que se encuentra en un plano superior respecto a otro hilo. Se observa un incremento exponencial del número de nanofibras desde los tiempos más bajos hasta los más duraderos, produciéndose un cambio notable en los 300" [Figura 32 (e)].

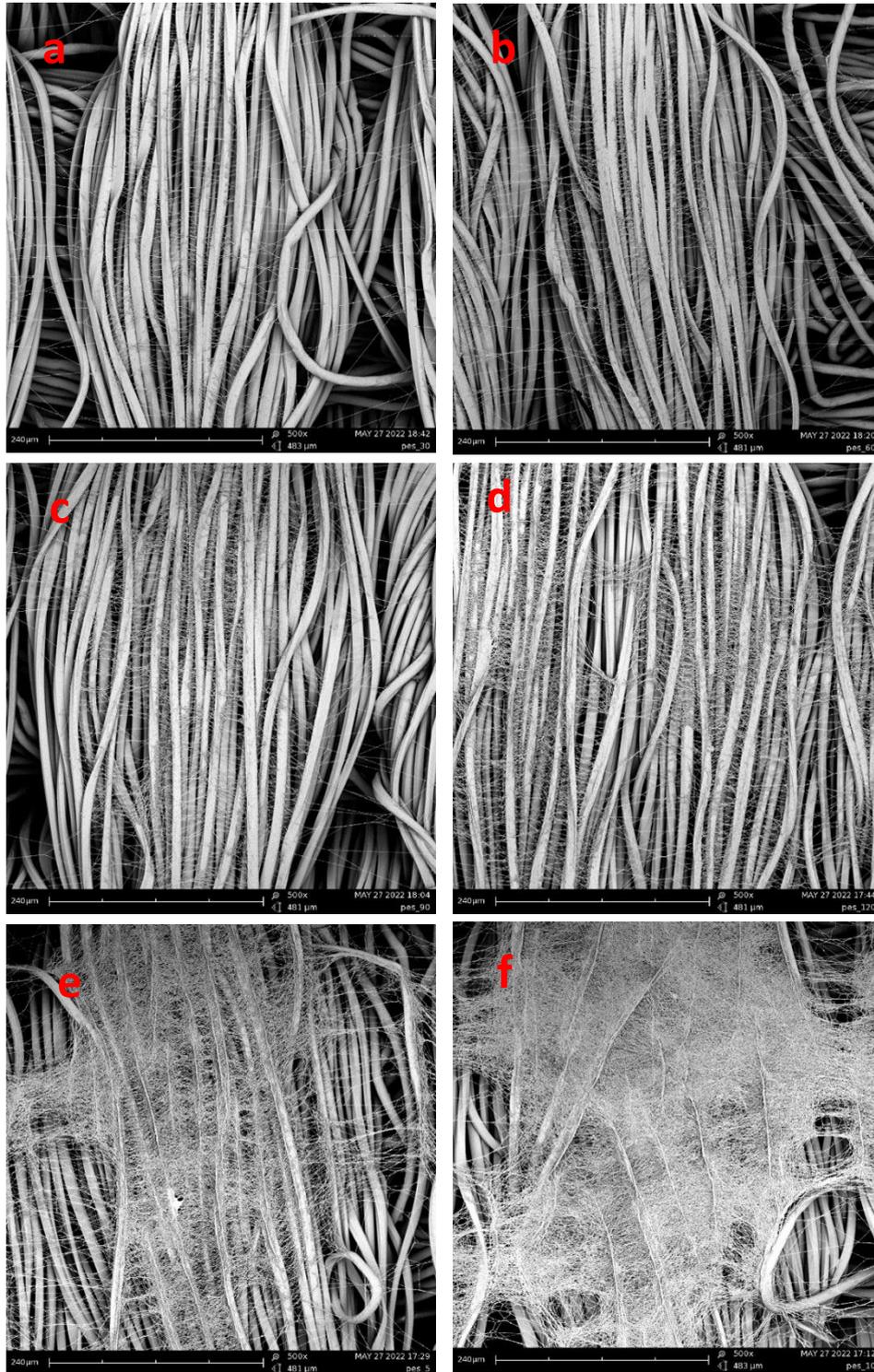


Figura 32.1.- Influencia del tiempo de proceso de electrohilado sobre la deposición de nanofibras sobre tejido 100% PES. Tiempos de proceso: 30" (a), 60" (b), 90" (c), 120" (d), 300" (e), 600" (f), 900" (g).



Figura 32.2.- Influencia del tiempo de proceso de electrohilado sobre la deposición de nanofibras sobre tejido 100% PES. Tiempos de proceso: 30" (a), 60" (b), 90" (c), 120" (d), 300" (e), 600" (f), 900" (g).

A continuación, se muestran las imágenes obtenidas sobre el tejido de algodón:

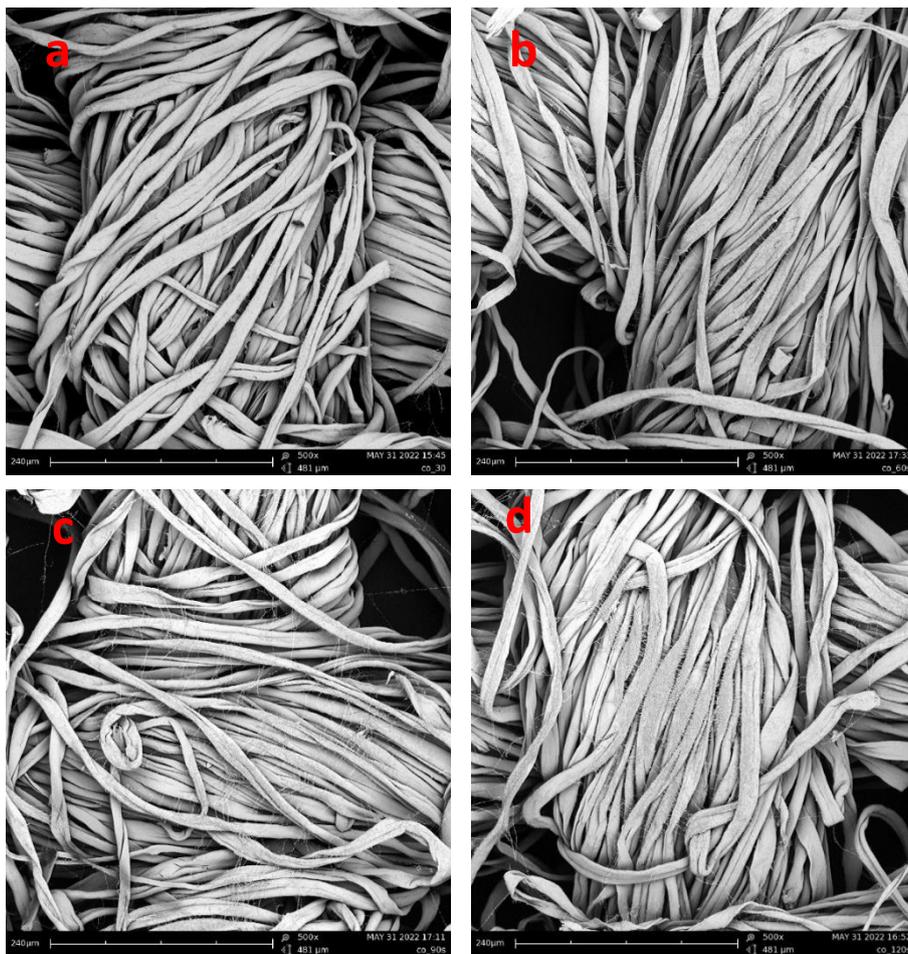


Figura 33.1.- Influencia del tiempo de proceso de electrohilado sobre la deposición de nanofibras sobre tejido 100% Co. Tiempos de proceso: 30" (a), 60" (b), 90" (c), 120" (d), 300" (e), 600" (f), 900" (g).

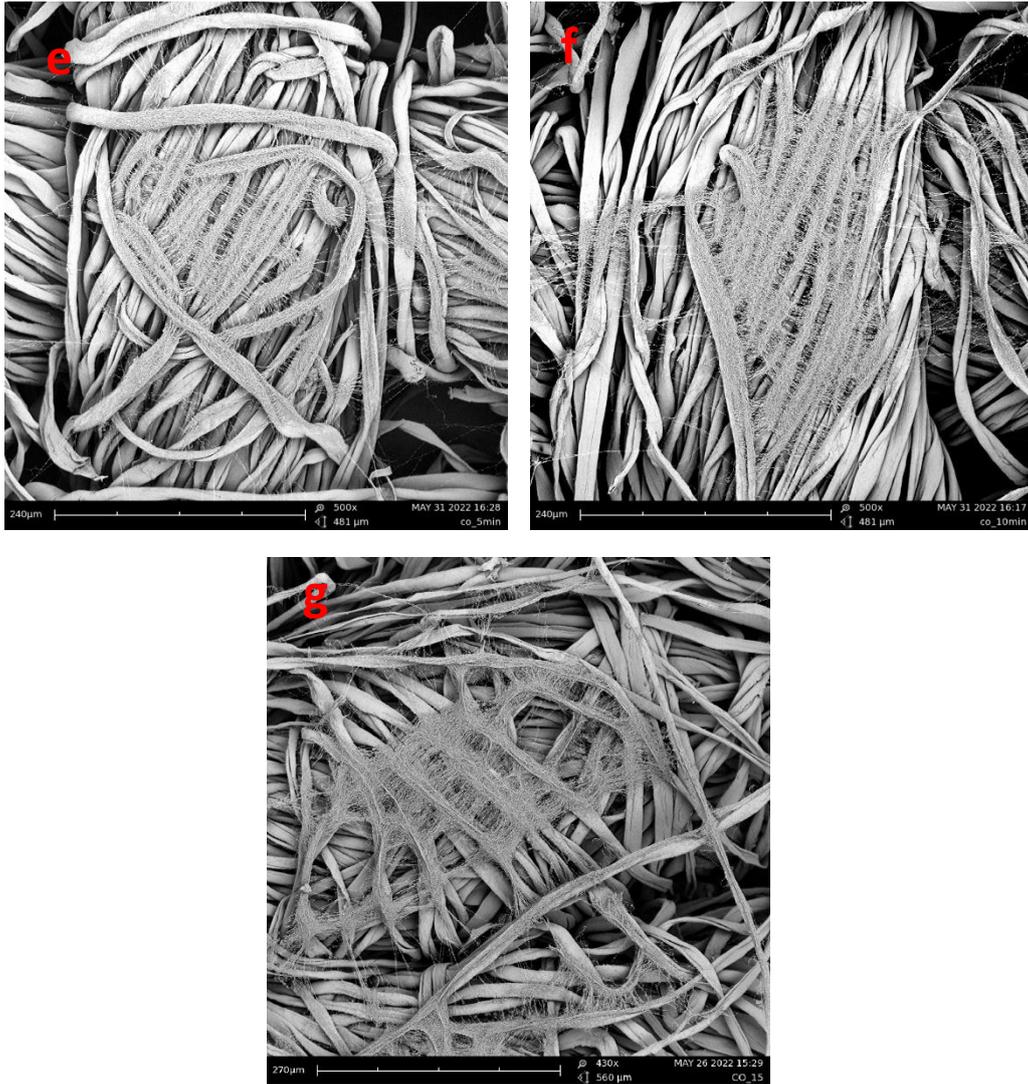


Figura 33.2.- Influencia del tiempo de proceso de electrohilado sobre la deposición de nanofibras sobre tejido 100% Co. Tiempos de proceso: 30" (a), 60" (b), 90" (c), 120" (d), 300" (e), 600" (f), 900" (g).

A partir de las imágenes obtenidas mediante el uso del microscopio electrónico, se utiliza el software ImageJ para el procesamiento de la imagen y la medición del diámetro medio de las nanofibras electrohiladas.

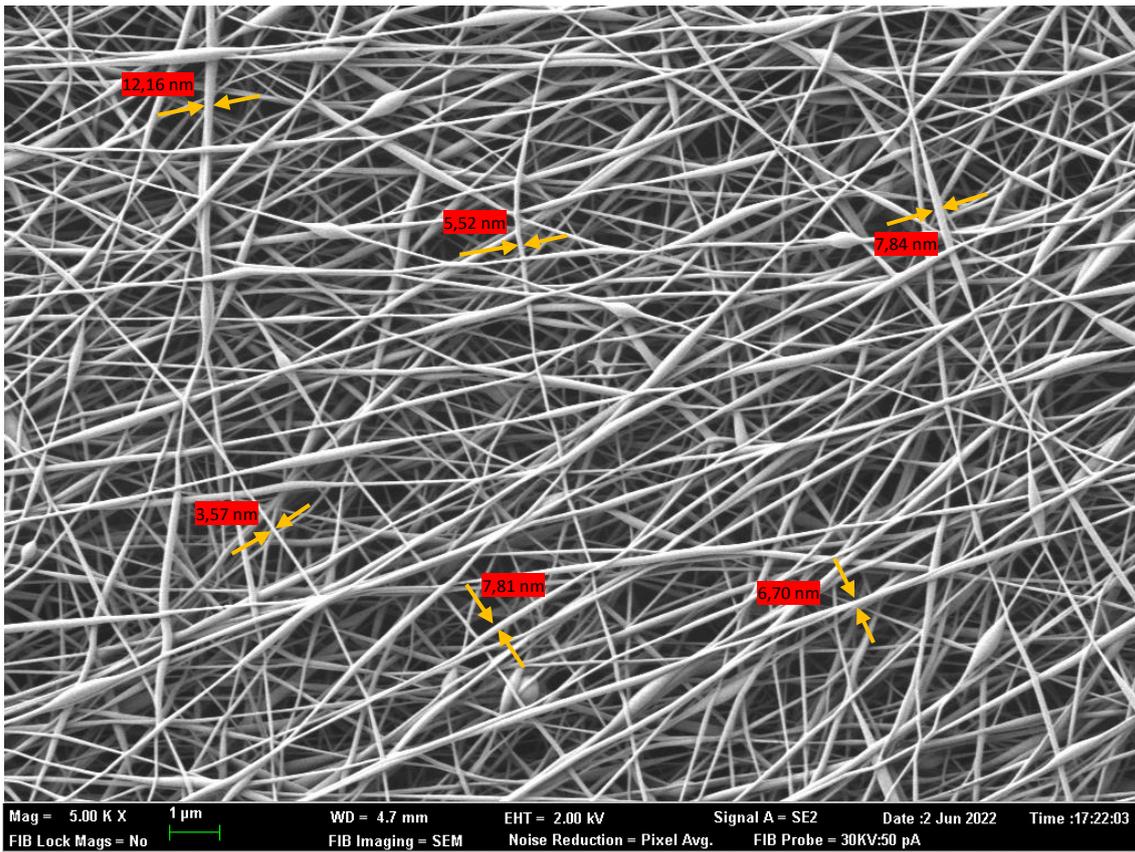


Figura 34.- Medida del diámetro de las nanofibras mediante el software ImageJ. Las medidas se han realizado sobre el tejido Co con 900" de electrohilado.

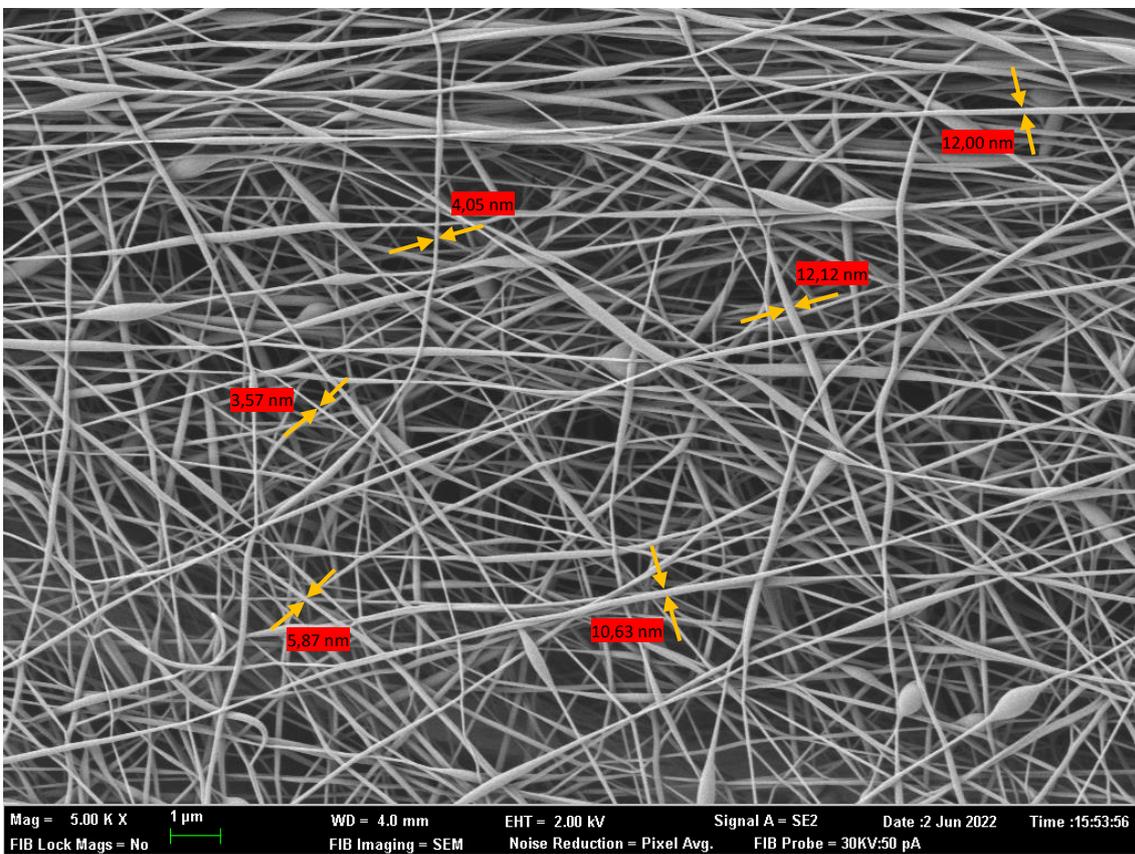


Figura 35.- Medida del diámetro de las nanofibras mediante el software ImageJ. Las medidas se han realizado sobre el tejido PES con 900" de electrohilado.

A partir de la medición de la sección transversal de diversas nanofibras se puede calcular una media de estas:

	Promedio Diámetro Nanofibras Electrohiladas	Desviación Estándar
Tejido calada 100% Co	7,26 nm	2,88 nm
Tejido calada 100% PES	8,04 nm	3,99 nm

Tabla 5.- Medida media de los diámetros de las nanofibras electrohiladas de PVA sobre los tejidos de PES y Co.

Los diámetros promedio de las nanofibras producidas, tanto sobre el tejido de Co como el de PES, son muy similares, además, la desviación estándar obtenida en cada caso refleja que se puede confirmar que no existe diferencia de diámetros influenciada por la naturaleza del tejido colector.

Cabe mencionar alguna particularidad que se ha producido durante el proceso de electrohilado, la cual puede afectar directamente a la adhesión entre las nanofibras y el sustrato textil colector.

En la Figura 36 se observa claramente como la deposición de nanofibras se realiza sobre los hilos del tejido que se encuentran realizando la función del tomo en el ligamento, se es capaz de apreciar cómo se conectan las nanofibras de un tomo a otro situado a su lado, en cambio, estas no se depositan sobre los hilos que se encuentran en estado de deajo. Para que se produzca este fenómeno se debe realizar un tiempo de electrohilado prolongado, en el caso de la imagen son 900". Esta explicación reafirma lo mencionado anteriormente de que las nanofibras se depositan en primer lugar sobre los hilos que se encuentran en un plano superior respecto al resto.

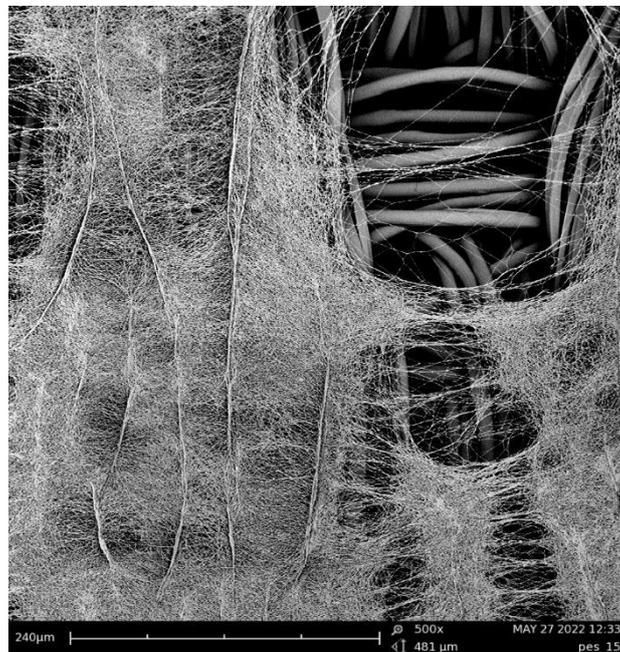


Figura 36.- Nanofibras sobre tomo del ligamento se unen a las nanofibras de otro tomo.

6.3. ENSAYOS

Las muestras realizadas deben ser testeadas para probar su capacidad de adhesión entre ambos sustratos, además, se realiza un ensayo de hidrofiliidad para comprobar si existe una clara diferencia entre el tejido de PES y Co respecto a este aspecto. También se realiza un ensayo de transpirabilidad para evaluar la resistencia al paso de aire que oponen las nanofibras al ser electrohiladas sobre un sustrato textil base.

Debido a las posibilidades que ofrecen los equipos y maquinaria de la Universitat Politècnica de València algunos ensayos no se realizan siguiendo la normativa estrictamente, es decir, se adaptan y genera un protocolo para posibles futuros estudios.

6.3.1. ENSAYO HIDROFILIDAD

Para medir la capacidad hidrófila de los tejidos de algodón y poliéster se realiza el ensayo de la gota de contacto con ayuda de un goniómetro. El análisis del ángulo de contacto de una gota sobre una superficie es un método altamente sensible para conocer la humectabilidad superficial.

El ensayo se realiza siguiendo el método del goniómetro, para medir su ángulo de contacto. En el caso de este estudio, se ha ensayado con agua y glicerol, dos compuestos con viscosidades muy distintas que ofrecen la capacidad de comparar la hidrofiliidad.

Durante los ensayos realizados se observó la absorción ipso facto de la gota de agua cuando se trabaja sobre el tejido de calada 100% algodón, en cambio, cuando se ensaya con glicerol se obtiene una absorción de la gota mucho más lenta, la cual permite medir el ángulo de contacto. Debido a la rápida absorción de la gota no se pudieron tomar fotografías, por lo que se puede acceder a los vídeos realizados durante el ensayo clicando [aquí](#).

Las medidas de ángulo de contacto se realizan sobre el ensayo con glicerol debido a la rápida absorción de la gota de agua en ambos textiles, la cual impide la toma de fotografías.

La medición del ángulo de contacto se realiza instantáneamente cuando la gota toca la superficie textil, posteriormente se realiza la medición a distintos tiempos.

Ensayo Hidrofiliidad Co (Compuesto: Glicerol)	
Tiempo de contacto	Ángulo de contacto
0"	106,44°
5"	105,10°
10"	66,31°
15"	50,58°
20"	45,88°
25"	31,48°
30"	29,32°
40"	24,26°

50"	20,47°
60"	16,70°
70"	11,88°
80"	9,76°
90"	Imposible medida*
100"	Imposible medida *
110"	Imposible medida *

Tabla 6.- Ensayo de hidrofiliidad del tejido de algodón utilizando glicerol.

(*) No es posible medir el ángulo de contacto debido a que la gota está muy aplanada sobre el tejido, es decir, absorbida por el tejido de Co.

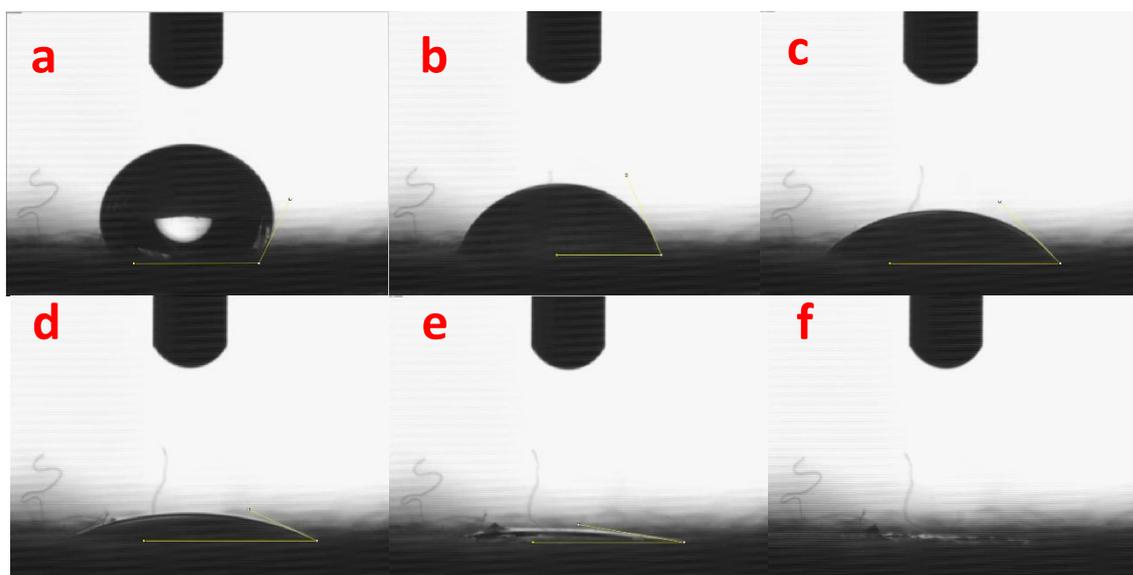


Figura 37.- Imágenes de una gota de glicerol sobre el tejido 100% Co. 0" (a), 10" (b), 20" (c), 60" (d), 80" (e), 110" (f).

En el caso del tejido de calada 100% PES se obtiene una absorción de la gota de agua un poco más lenta que en el tejido de algodón, en cambio, cuando se utilizaba el glicerol como el compuesto a ensayar sí se puede apreciar una absorción incompleta y más lenta de la gota, así se puede determinar que este tejido tiene baja característica hidrófila. Para acceder a los videos del ensayo sobre el tejido de 100% PES se puede acceder clicando [aquí](#).

Ensayo Hidrofiliidad PES (Compuesto: Glicerol)	
Tiempo de contacto	Ángulo de contacto
0"	127,01°
5"	75,00°
10"	56,11°
15"	44,44°
20"	41,94°
25"	33,92°
30"	30,44°

40''	27,17°
50''	24,21°
60''	21,94°
70''	21,15°
80''	18,32°
90''	17,34°
100''	16,84°
110''	16,17°

Tabla 7.- Ensayo de hidrofiliadad del tejido de poliéster utilizando glicerol.

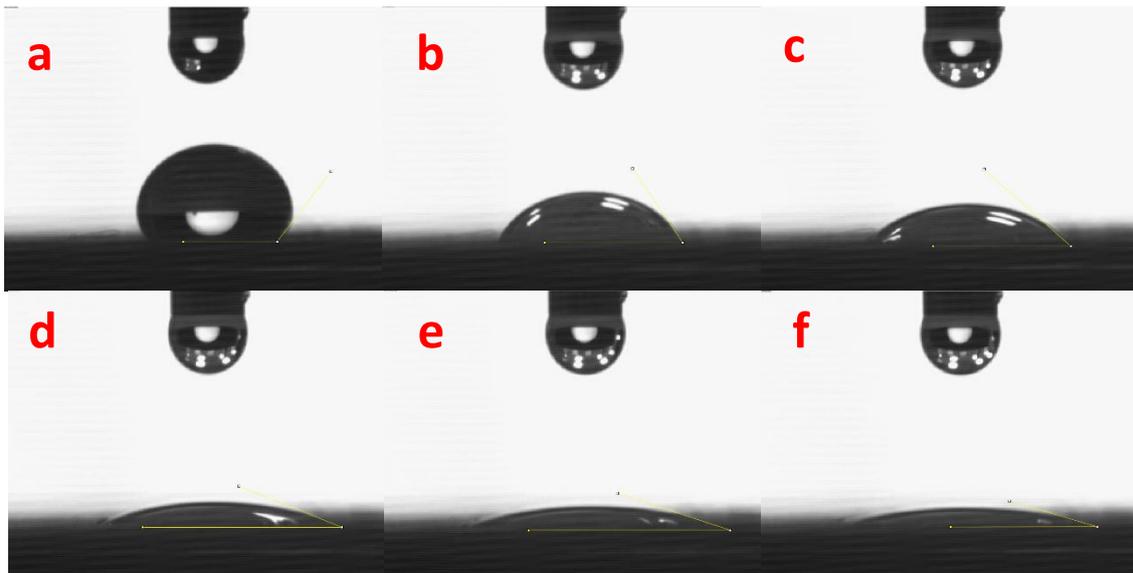


Figura 38.- Imágenes de una gota de glicerol sobre el tejido 100% PES. 0'' (a), 10'' (b), 20'' (c), 60'' (d), 80''(e), 110''(f).

6.3.2. ENSAYO RESPIRABILIDAD

Las nanofibras sobre sustratos textiles se emplean en multitud de aplicaciones como métodos de filtración, tanto en mascarillas faciales como en equipos de protección individual.

El objetivo de realizar este ensayo es determinar la capacidad de transpirabilidad que poseen los tejidos de calada cubiertos con una membrana de nanofibras en función del tiempo de electrohilado, es decir, comprobar si una mayor deposición de nanofibras, obstruye el paso de aire a través del tejido o en cambio, al encontrarse a tamaño nanométrico y con un tamaño de poro entre fibras muy pequeño apenas afecta a la transpirabilidad.

La membrana de nanofibras generada sobre los textiles colectores no presenta uniformidad en toda su superficie, debido a la instalación inmóvil del capilar extrusor y superficie colectora de la maquinaria de electrospinning se encuentra una mayor deposición de fibras en la parte central, mientras que en las partes exteriores se presentan una menor cantidad de estas.

Debido a esta desigualdad de deposición de nanofibras y la capacidad destructiva de estas debido a la aplicación de aire a presión, se genera un protocolo de ensayo a partir de la norma *UNE-EN 14683:2019+AC. Mascarillas quirúrgicas. Requisitos y métodos de ensayo.*, la cual expone un total de 5 muestras representativas a ensayar de un mismo tejido, sin embargo, en el protocolo previamente explicado se establecen 3 muestras con el mismo tiempo de electrohilado y se toma una probeta de cada una de ellas de exactamente la misma ubicación.

En primer lugar, se ensayan las muestras de tejidos 100% algodón y 100% poliéster sin el recubrimiento de nanofibras [Figura 39] para observar el valor de transpirabilidad inicial de la tela, es decir, se mide la diferencia de presión necesaria para hacer pasar aire a través de un área superficial medida (4,9 cm²) a un caudal constante de aire.

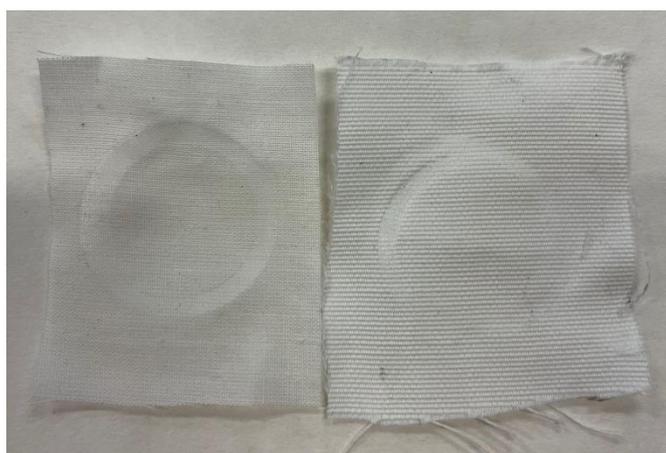


Figura 39.- Muestras ensayadas en el micromanómetro. Muestra de algodón ensayada (izqda.). Muestra de poliéster ensayada (dcha.).

Se utiliza el micromanómetro diferencial digital AIRFLOW PVM610 de TSI. Los ensayos se realizan con una temperatura ambiente de 23,5°C y una humedad del 48%.

A continuación, en las Tablas 9 y 11 se detallan los resultados obtenidos en los ensayos:

Ensayo de Transpirabilidad sobre Tejido 100% PES		
PES SIN NANOFIBRAS (Pa/4,9cm²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	161,4	163,46
Muestra 2	163,8	
Muestra 3	165,2	
PES ELECTROHILADO 30" (Pa/4,9cm²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	161,8	165,63
Muestra 2	170,3	
Muestra 3	164,8	
PES ELECTROHILADO 60" (Pa/4,9cm²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	197,3	173,06
Muestra 2	152,0	
Muestra 3	169,9	
PES ELECTROHILADO 90" (Pa/4,9cm²)		

	Ensayo	Media
Muestra 1	165,5	164,73
Muestra 2	168,3	
Muestra 3	160,4	
PES ELECTROHILADO 120" (Pa/4,9cm ²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	175,7	174,90
Muestra 2	181,5	
Muestra 3	167,5	
PES ELECTROHILADO 300" (Pa/4,9cm ²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	174,6	179,13
Muestra 2	169,7	
Muestra 3	193,1	
PES ELECTROHILADO 600" (Pa/4,9cm ²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	175,6	168,80
Muestra 2	165,9	
Muestra 3	164,9	
PES ELECTROHILADO 900" (Pa/4,9cm ²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	166,9	163,66
Muestra 2	162,4	
Muestra 3	161,7	

Tabla 8.- Resultados del ensayo de transpirabilidad para los tejidos de poliéster.

Ensayo Presión Diferencial PES		
Muestra	Pa/4,9cm ²	Pa/cm ²
Sin nanofibras	163,46	33,36
Electrohilado 30"	165,63	33,80
Electrohilado 60"	173,06	35,32
Electrohilado 90"	164,73	33,62
Electrohilado 120"	174,90	35,69
Electrohilado 300"	179,13	36,56
Electrohilado 600"	168,80	34,45
Electrohilado 900"	163,66	33,40

Tabla 9.- Conversión de resultados del ensayo de transpirabilidad para los tejidos de poliéster.

En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos al ensayar los tejidos de algodón.

Ensayo de Transpirabilidad sobre Tejido 100% Co		
Co SIN NANOFIBRAS (Pa/4,9cm ²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	35,7	38,03
Muestra 2	40,8	
Muestra 3	37,6	
Co ELECTROHILADO 30" (Pa/4,9cm ²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	24,4	

Muestra 2	27,7	26,5
Muestra 3	27,4	
Co ELECTROHILADO 60" (Pa/4,9cm²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	28,7	30,03
Muestra 2	29,5	
Muestra 3	31,9	
Co ELECTROHILADO 90" (Pa/4,9cm²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	25,9	26,76
Muestra 2	26,2	
Muestra 3	28,2	
Co ELECTROHILADO 120" (Pa/4,9cm²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	27,1	28,1
Muestra 2	27,5	
Muestra 3	29,7	
Co ELECTROHILADO 300" (Pa/4,9cm²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	28,6	29,13
Muestra 2	28,9	
Muestra 3	29,9	
Co ELECTROHILADO 600" (Pa/4,9cm²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	31,3	31,2
Muestra 2	31,6	
Muestra 3	30,7	
Co ELECTROHILADO 900" (Pa/4,9cm²)		
	Ensayo	Media
Muestra 1	29,1	30,03
Muestra 2	28,9	
Muestra 3	32,1	

Tabla 10.- Resultados del ensayo de transpirabilidad para los tejidos de algodón.

Ensayo Presión Diferencial Co		
Muestra	Pa/4,9cm²	Pa/cm²
Sin nanofibras	38,03	7,76
Electrohilado 30"	26,5	5,40
Electrohilado 60"	30,03	6,12
Electrohilado 90"	26,76	5,46
Electrohilado 120"	28,1	5,73
Electrohilado 300"	29,13	5,94
Electrohilado 600"	31,2	6,36
Electrohilado 900"	30,03	6,12

Tabla 11.- Conversión de resultados del ensayo de transpirabilidad para los tejidos de algodón.

6.3.3. ENSAYO ADHESIÓN

El protocolo para medir la adhesión explicado en el apartado 5.2. *MÉTODOS* se trata de un ensayo cualitativo, pues no se puede determinar de forma exacta la cantidad de nanofibras que se han mantenido unidas al textil y cuál se ha adherido al acetato. Para próximos estudios se prevé realizar un estudio gravimétrico para determinar de forma cuantitativa dicha cantidad de nanofibras y obtener unos mejores resultados.

Por ahora, el método cualitativo se define por:

Interpretación de Resultados del Ensayo de Adhesión según Protocolo Propio (El resultado se interpreta sobre el acetato)	
Buena adhesión nanofibras-textil	No hay nanofibras sobre el acetato
Adhesión media nanofibras-textil	Hay pocas nanofibras sobre el acetato
Mala adhesión nanofibras-textil	Todas las nanofibras se encuentran en el acetato

Tabla 12.- Interpretación de resultados obtenidos a partir del ensayo de adhesión cualitativo.

A continuación, se muestran distintas imágenes de los resultados obtenidos al realizar los ensayos, cabe mencionar que los distintos pesos se han situado en todos los casos de izquierda a derecha, 200 g, 594 g y 742,5 g.

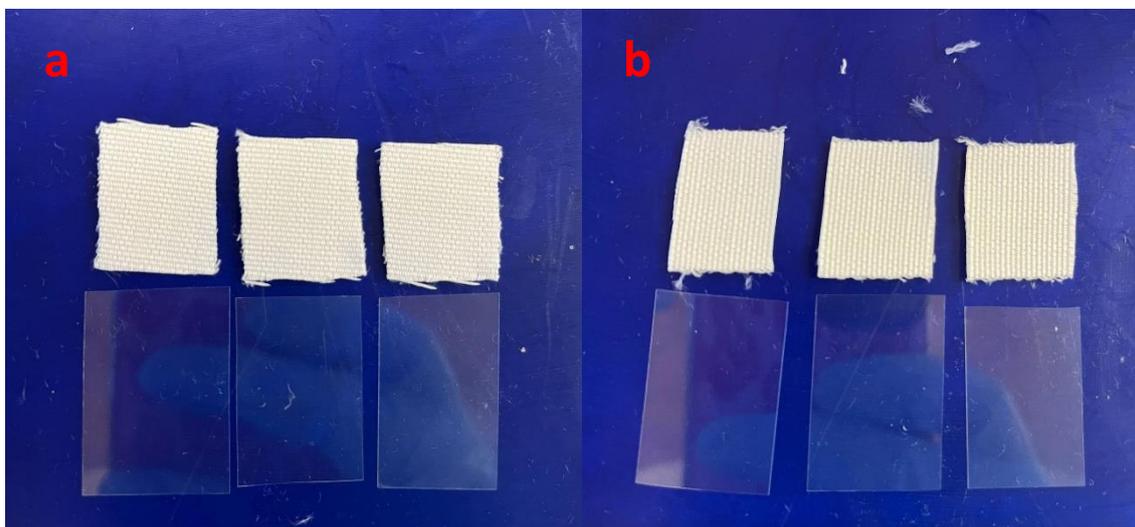


Figura 40.1.- Ensayo de adhesión sobre tejido 100% PES. Tiempos de proceso: 30" (a), 60" (b), 90" (c), 120" (d), 300" (e), 600" (f), 900" (g).

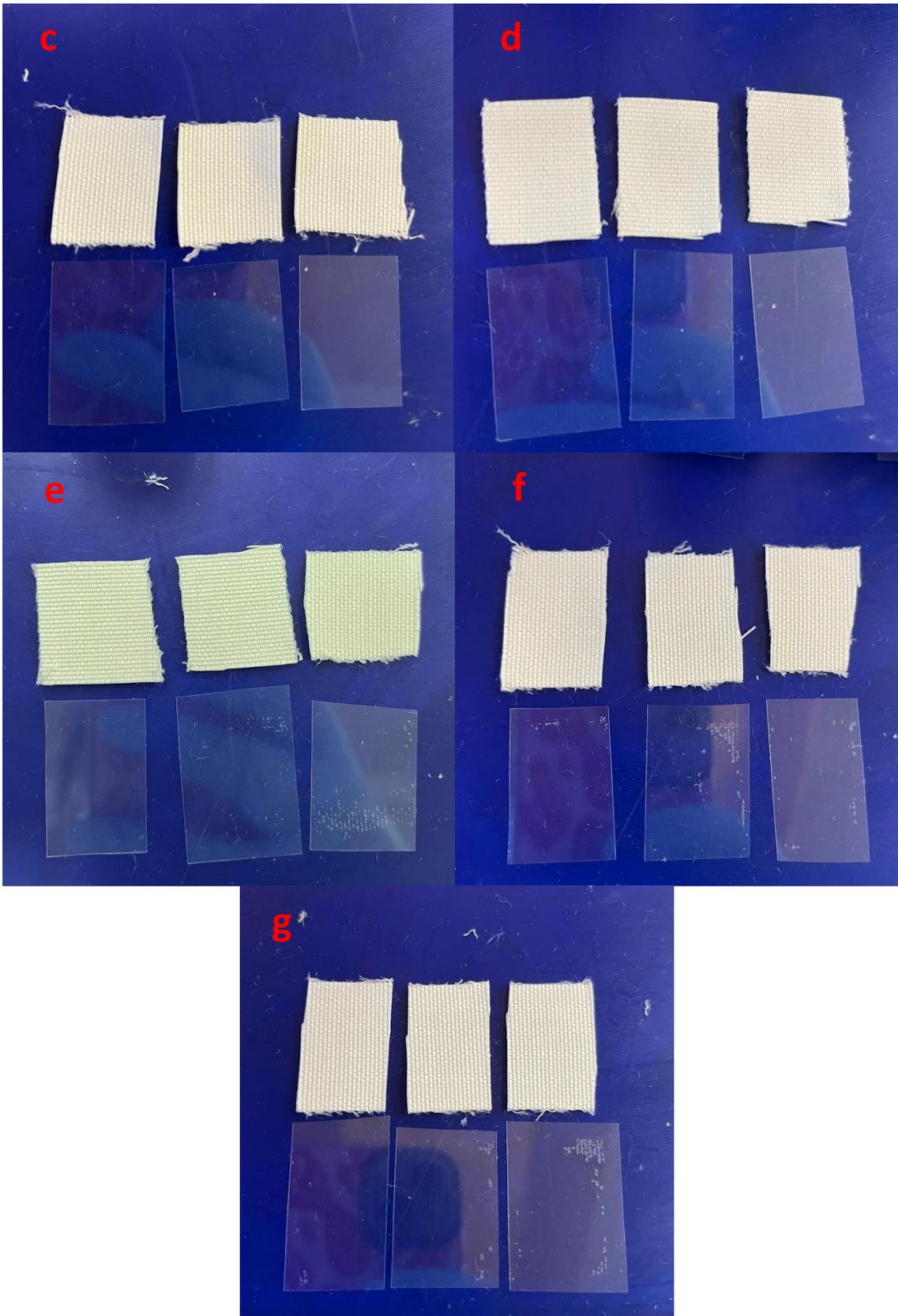


Figura 40.2.- Ensayo de adhesión sobre tejido 100% PES. Tiempos de proceso: 30'' (a), 60'' (b), 90'' (c), 120'' (d), 300'' (e), 600'' (f), 900'' (g).

En la Figura 41 se muestran las probetas textiles de algodón y los acetatos sobre los que se han realizado los ensayos de adhesión. Al igual que sobre el tejido de poliéster, los pesos se han dispuesto de izquierda a derecha como: 200 g, 594 g y 742,5 g.

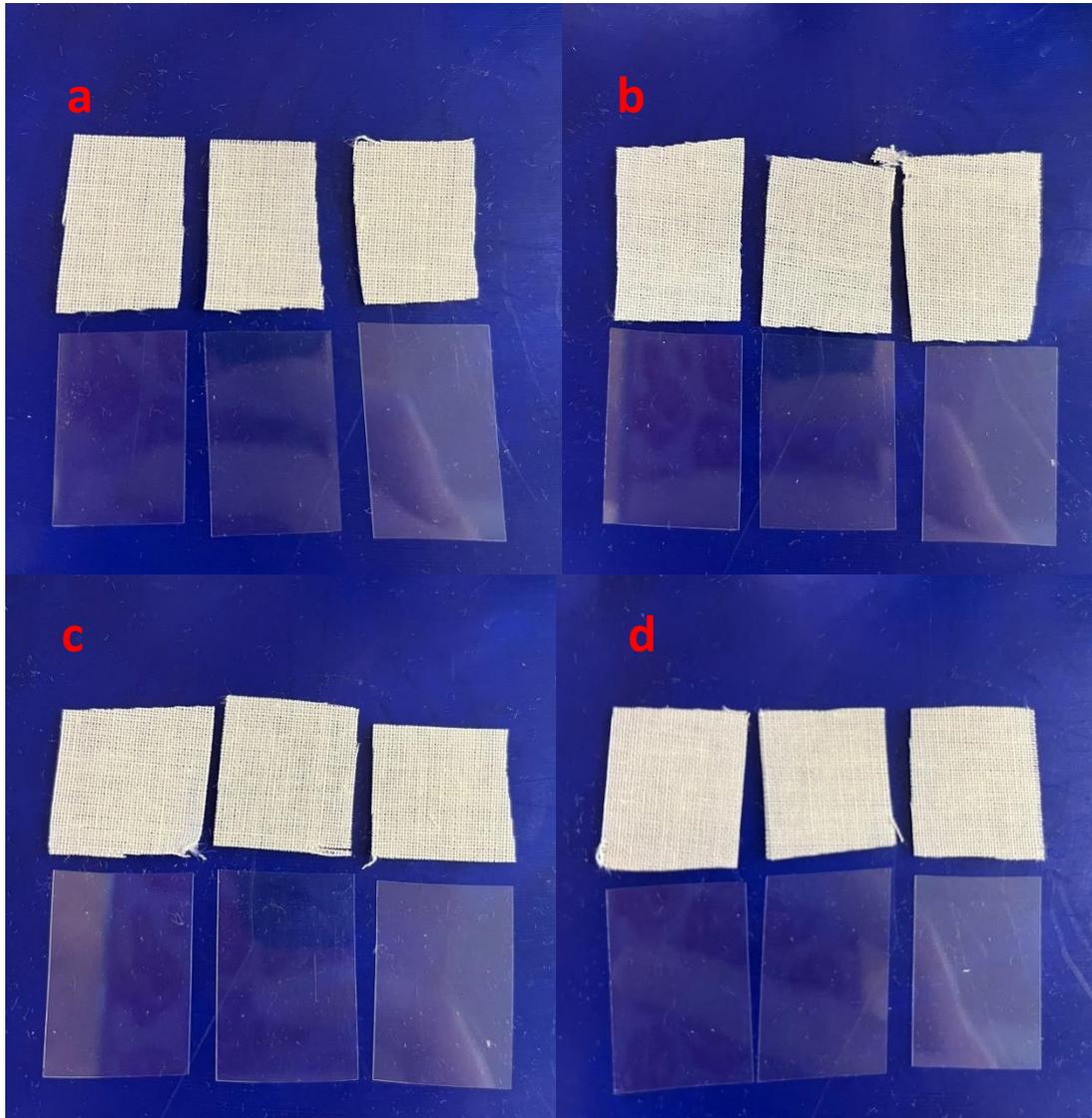


Figura 41.1.- Ensayo de adhesión sobre tejido 100% Co. Tiempos de proceso: 30" (a), 60" (b), 90" (c), 120" (d), 300" (e), 600" (f), 900" (g).

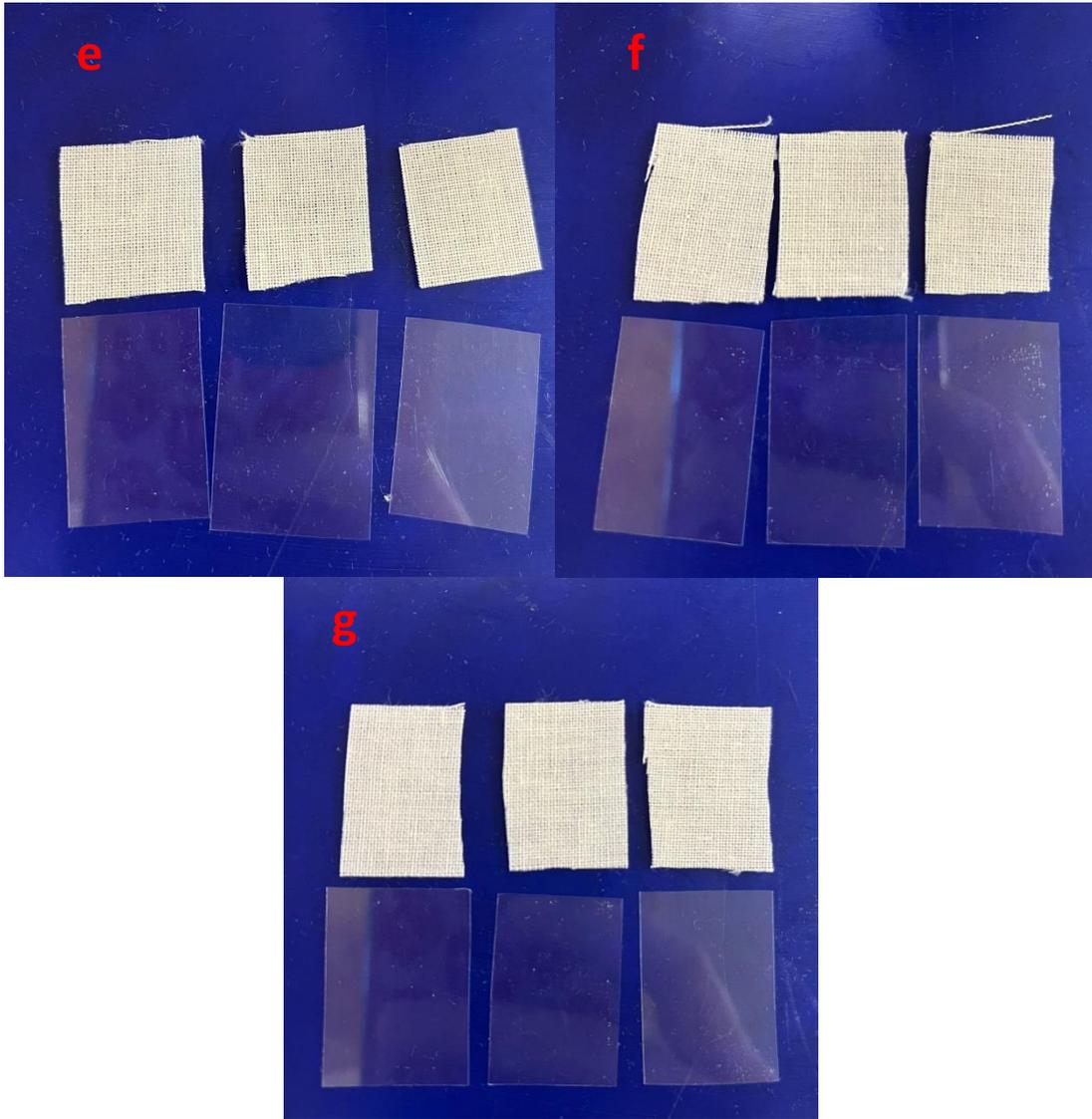


Figura 41.2.- Ensayo de adhesión sobre tejido 100% Co. Tiempos de proceso: 30" (a), 60" (b), 90" (c), 120" (d), 300" (e), 600" (f), 900" (g).

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El estudio realizado ha comprobado la posibilidad de producir nanofibras de PVA al 9% w/v sobre tejidos de calada de distinta naturaleza, además, ha determinado que estos no influyen en el diámetro de las fibras producidas, pues se han obtenido diámetros promedio de 7,26 y 8,04 nm, sobre algodón y poliéster respectivamente.

Cabe la posibilidad de que la existencia de nanofibras de menores diámetros depositadas sobre el tejido colector de algodón venga definido por el gramaje de este, pues al tener menor gramaje ejerce menor resistencia frente a la creación del campo electrostático entre los electrodos de la maquinaria.

7.1. HIDROFILIDAD DE TEJIDOS

En primer lugar, a partir del ensayo de hidrofiliidad donde se ha medido el ángulo de contacto entre dos compuestos (agua y glicerol) y las superficies textiles, algodón y poliéster.

Se observa como el ángulo de contacto formado entre el textil de poliéster y la gota de glicerol ($127,01^\circ$) es superior al ángulo formado con el tejido 100% algodón ($106,44^\circ$) [Figura 42]. De igual forma, se observa como sobre el tejido de algodón, pasados 110'', la gota de glicerol se ha absorbido casi en su totalidad por lo que es imposible medir el ángulo de contacto, en cambio, sobre el tejido 100% PES sí es posible realizar la medida ($16,17^\circ$) ya que se observa un pequeño relieve creado por la gota aplanada [Figura 43].

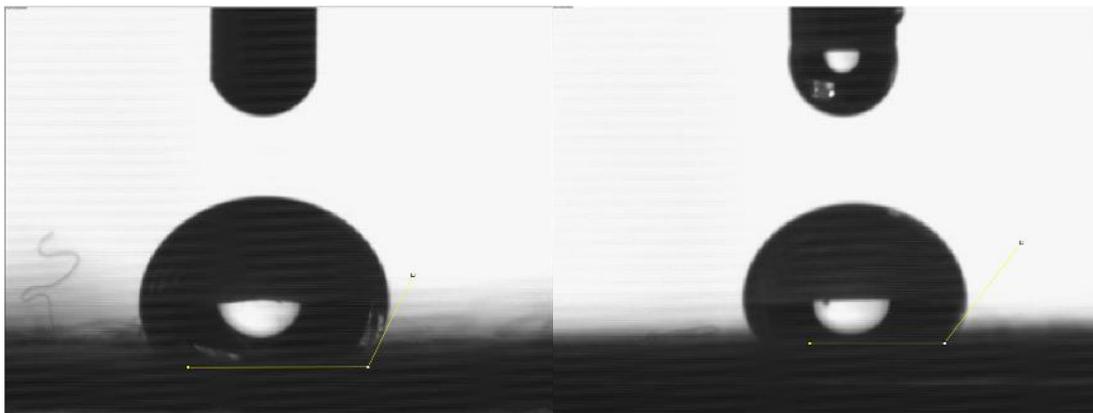


Figura 42.- Imágenes de una gota de glicerol cuando entra en contacto con el tejido. Tejido 100% Co (izqda.) y tejido 100% PES (dcha.).



Figura 43.- Imágenes de una gota de glicerol al estar en contacto con el tejido durante 110". Tejido 100% Co (izqda.) y tejido 100% PES (dcha.).

A partir de los resultados obtenidos se ha determinado una mayor característica hidrófila en el tejido 100% algodón al poseer un mayor ángulo de contacto inicial y ser imposible la medida de la goa después de haber pasado 110". Este ensayo afirma la cualidad teórica hidrófila que posee la fibra de algodón al tratarse de una fibra de origen natural. En cambio, el tejido de poliéster resulta tener capacidad hidrófoba, concordando con toda la bibliografía que afirma esta cualidad al tratarse de una fibra química de origen sintético.

Entonces, comprobando que en el presente estudio se ensayan dos textiles con característica hidrófila distinta, se concluye que son idóneos para evaluar la influencia de la hidrofiliidad del sustrato base sobre la deposición de nanofibras.

7.2. TRANSPIRABILIDAD DE LAS MUESTRAS ELECTROHILADAS

La característica transpirable es indispensable en multitud de aplicaciones donde se emplean las nanofibras, tales como la biomedicina o su uso en mascarillas sanitarias y EPIS.

Los tejidos electrohilados se han ensayado empleando un micromanómetro para evaluar la capacidad de transpirabilidad que poseían al tener una membrana de nanofibras en su superficie.

En primer lugar, se ha evaluado la transpirabilidad de los tejidos originales 100% PES Y 100% Co, sin ningún proceso de electrohilado. Los resultados obtenidos han mostrado una lógica esperada; el tejido de calada 100% PES ha obtenido un valor de diferencia de presión de 33,36 Pa/cm², mientras que el tejido 100% Co ha obtenido un resultado de 7,76 Pa/cm². Los resultados se pueden observar en las Tablas 9 e 11.

Además, observando el ligamento de ambos tejidos bajo una lupa y utilizando los mismos aumentos [Figura 44], y teniendo en cuenta las distintas densidades y títulos de hilos que tiene cada tejido, se consigue apreciar a simple vista mayor ligado en el tejido 100% poliéster. El tejido de algodón es menos tupido y presenta mayores espacios entre los hilos que conforman su ligamento, este simple aspecto confirma la mayor capacidad de transpiración en el tejido de algodón que en el de poliéster.

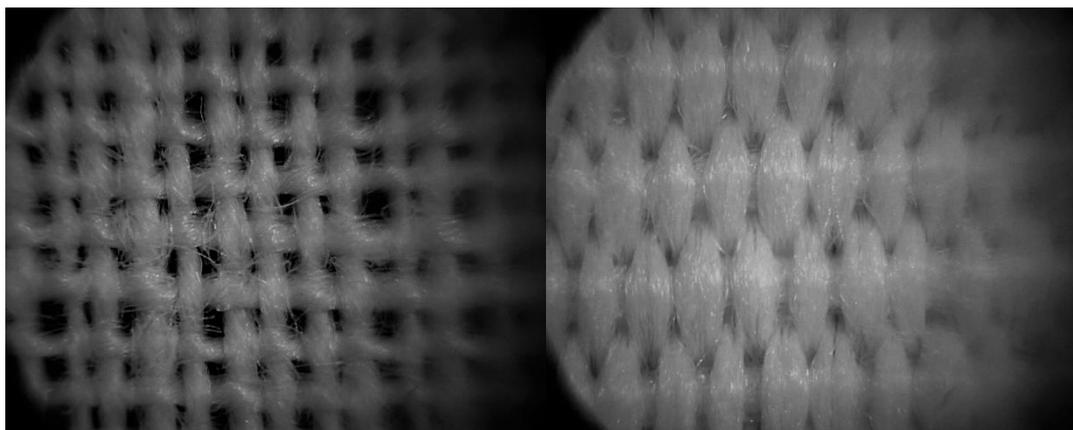


Figura 44.- Ligamentos de los tejidos 100% Co (izqda.) y PES (dcha.) observados bajo la lupa.

Luego, cuando se ensayan los tejidos electrohilados a distintos tiempos se observa cómo no se produce un crecimiento o decrecimiento exponencial de la transpirabilidad. En el caso del tejido de poliéster el resultado inferior de diferencia de presión se encuentra en el tejido sin nanofibras con un valor de $33,36 \text{ Pa/cm}^2$, seguido del tejido electrohilado durante $900''$ con un valor de $33,40 \text{ Pa/cm}^2$; en cambio, la mayor diferencia de presión para este tejido aparece con el electrohilado durante $300''$, obteniendo un valor de $36,56 \text{ Pa/cm}^2$.

En cambio, el tejido 100% Co presenta una mayor diferencia de presión en el tejido sin nanofibras ($7,76 \text{ Pa/cm}^2$), al contrario de lo ocurrido con el tejido de poliéster. La menor diferencia de presión de este tejido se presenta con el electrohilado durante $30''$, obteniendo un valor de $5,46 \text{ Pa/cm}^2$.

Al observar la diferencia que existe entre las medias de los ensayos realizados, se puede deducir que ésta aparece al realizarse únicamente 3 muestras distintas para cada tiempo de proceso, es posible que si se hubieran realizado una mayor cantidad de ensayos se hubiera reducido la variabilidad del ensayo.

Finalmente, tras analizar los resultados obtenidos en el ensayo de transpirabilidad se puede concluir que el proceso de electrohilado y su respectiva formación de una membrana nanofibrosa sobre los tejidos de calada no desfavorece la capacidad de transpiración que se posee inicialmente. Esta cualidad puede favorecer la aplicación de esta tecnología en diversos sectores, por ejemplo, sería de gran utilidad en la fabricación de mascarillas sanitarias, pues no perjudicaría la respirabilidad del usuario mientras puede ofrecer una mayor protección de filtración debido a la mayor cantidad de fibras existentes en su parte externa.

7.3. MEDIDA DE LA ADHESIÓN ENTRE NANOFIBRAS-TEXTIL COLECTOR

La fuerza adhesiva presente entre la superficie colectoras textil y las nanofibras depositadas sobre la misma ha sido el aspecto principal a estudio en este proyecto.

A partir del protocolo propio diseñado y explicado anteriormente se han realizado un total de 14 ensayos para determinar si la naturaleza hidrófila o hidrófoba de la fibra componente del

tejido supone un factor relevante respecto a la mejor o peor adhesión entre las nanofibras y el colector.

Además, también se ha analizado si el tiempo de electrohilado influye en cuanto a la mejora de la adhesión, es decir, si se obtiene una mejor adhesión cuando las nanofibras se encuentran directamente en contacto con las fibras del tejido colector (tiempos de 30", 60" o 90"), o por el contrario, si se mejora la adhesión cuánta mayor deposición exista debido a mayores tiempos de electrohilado (300", 600" o 900").

Tras realizar los ensayos y observar los acetatos resultantes, se puede confirmar que en general las nanofibras tienen una buena adherencia con los sustratos textiles donde se han depositado.

Se ha observado como las nanofibras depositadas sobre el tejido 100% PES a partir del tiempo de 300" de electrohilado sí se separan del tejido y se traspasan a la superficie del acetato cuando se aplican las mayores fuerzas; cabe mencionar que la cantidad de nanofibras que se traspasa es mínima [Figura 45 (izqda.)]. Esto no ocurre en las nanofibras depositadas durante los mismos tiempos de proceso sobre el sustrato de algodón [Figura 45 (dcha.)], por lo cual, se podría concluir que sobre el tejido 100% Co se obtiene una mejor adhesión, aunque la diferencia es mínima.

En conclusión, se puede afirmar que la característica hidrófila de las fibras colectoras no resulta ser un factor de gran relevancia en cuanto al nivel de adhesión sobre las nanofibras.

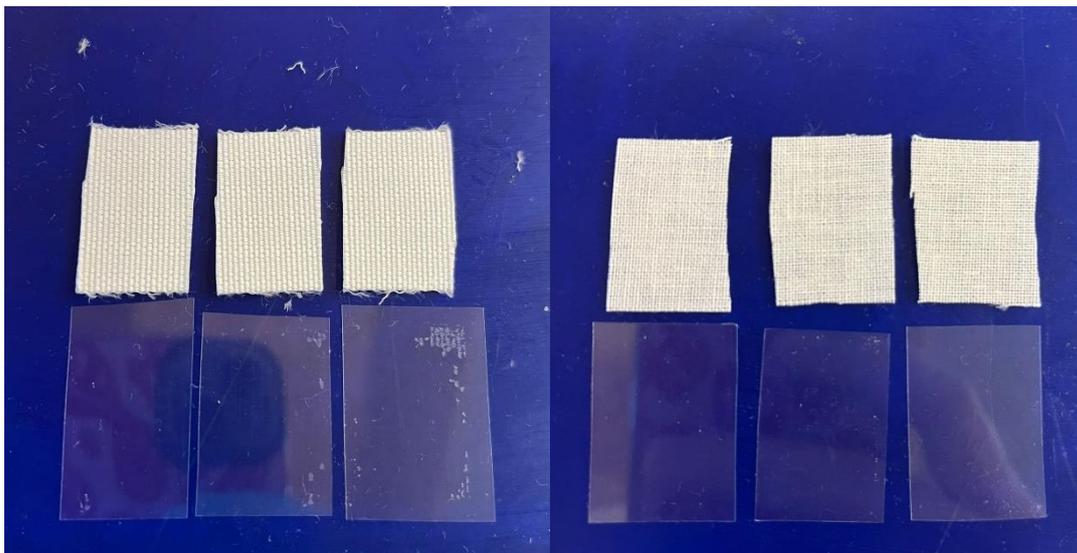


Figura 45.- Ensayo de adhesión de nanofibras sobre tejido 100% PES (izqda.) y Co (dcha.) tras un electrohilado de 900".

7.4. INFLUENCIA DE OTROS PARÁMETROS EN LA ADHESIÓN

Los ensayos realizados desmontan la teoría surgida a partir de los análisis previos realizados a este estudio, por lo que si se descarta la influencia de la hidrofilia de las fibras colectoras debe existir otro factor importante que determine el nivel de adhesión entre las fibras y el textil colector.

Se plantea la posibilidad de que el nivel de adhesión viene determinado por el ligamento utilizado en el tejido colector. Esto se explica debido a que el tejido de algodón utilizado en los análisis previos fue el mismo que el ensayado en este estudio, sin embargo, el tejido 100% PES se había tejido en el telar Jacquard de la Universitat Politècnica de València (Campus de Alcoy) y tenía un ligamento distinto al tafetán, era un raso de curso 5.

El ligamento empleado en la producción de los tejidos de calada determina la rugosidad superficial del mismo, por lo que, como se ha comentado en otros apartados, la uniformidad del tejido favorece la deposición de las nanofibras, así como estas se depositan preferiblemente en aquellos lugares que se encuentran en un plano superior al resto, como puede ser un tomo, un hilo sin torcer, la vellosidad superficial, etc.

Para comprobar si existe influencia respecto al ligamento empleado, se tejen dos tejidos de calada 100% PES con distinto ligamento; un raso ligero de curso 5 [Figura 46] y un ligamento con relieve de curso 8 [Figura 47] son los elegidos. Ambos tejidos tienen una densidad de 60 hilos/cm y 30 pdas/cm.

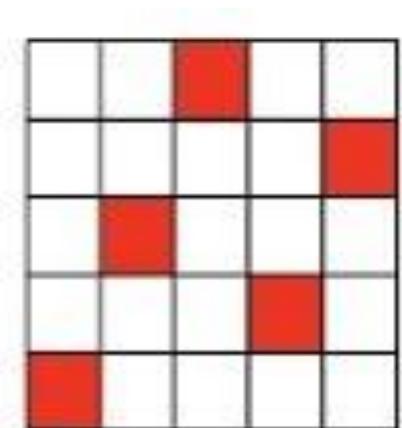


Figura 46.- Ligamento raso de curso 5.

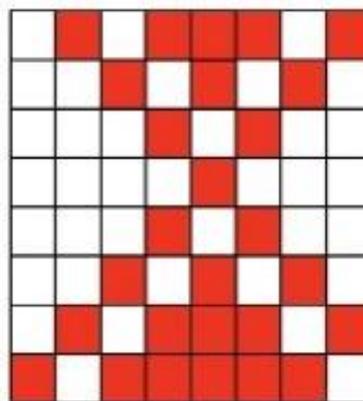


Figura 47.- Ligamento con relieve de curso 8.

En primer lugar, mediante el uso del software ImageJ se realiza una simulación 3D del tejido y se calcula la rugosidad de este para determinar si la elección del ligamento genera una clara distinción en la fuerza de adhesión.

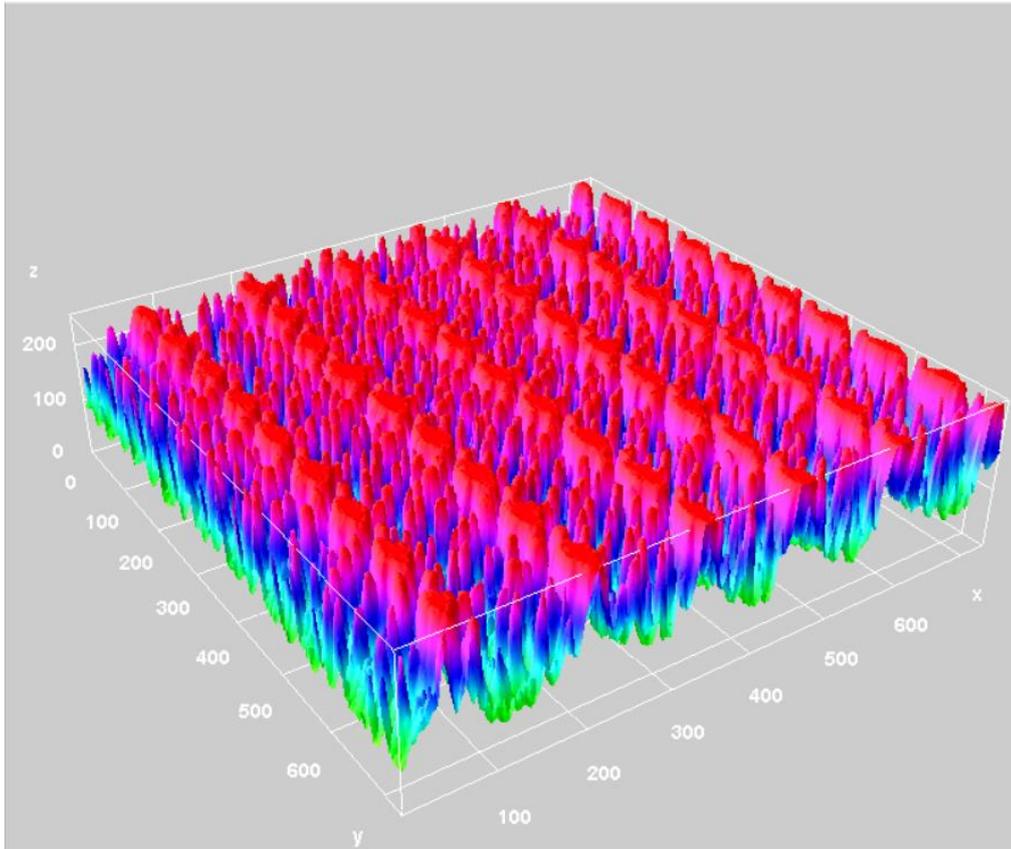


Figura 48.- Simulación 3D de la rugosidad del tejido 100% PES con ligamento de relieve de curso 8. La imagen se ha obtenido a partir del software ImageJ.

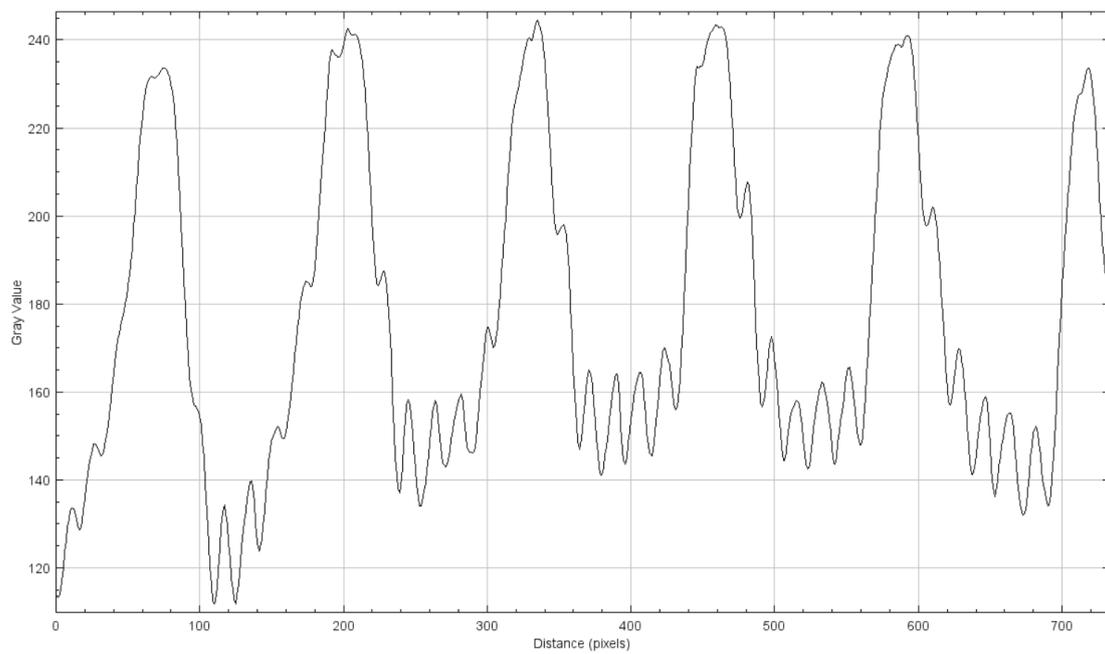


Figura 49.- Gráfico de la rugosidad del tejido 100% PES con ligamento de relieve de curso 8. La imagen se ha obtenido a partir del software ImageJ.

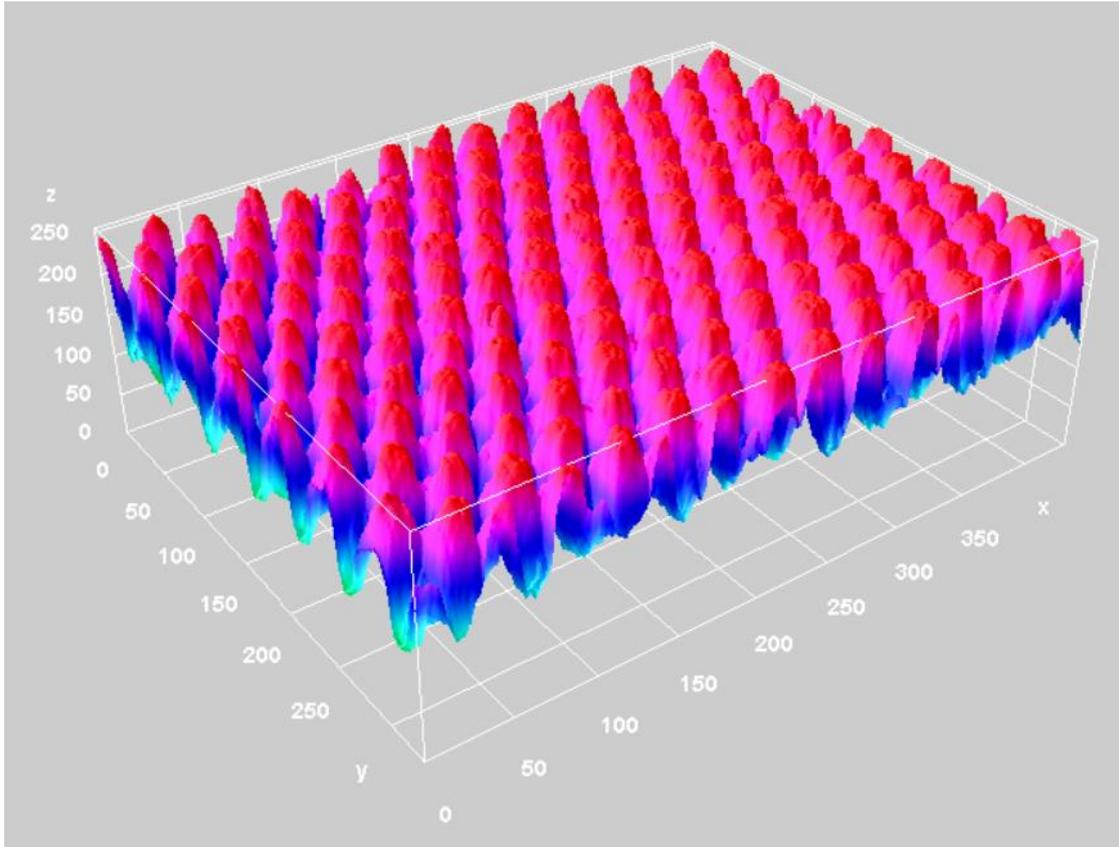


Figura 50.- Simulación 3D de la rugosidad del tejido 100% PES con ligamento raso de curso 5. La imagen se ha obtenido a partir del software ImageJ.

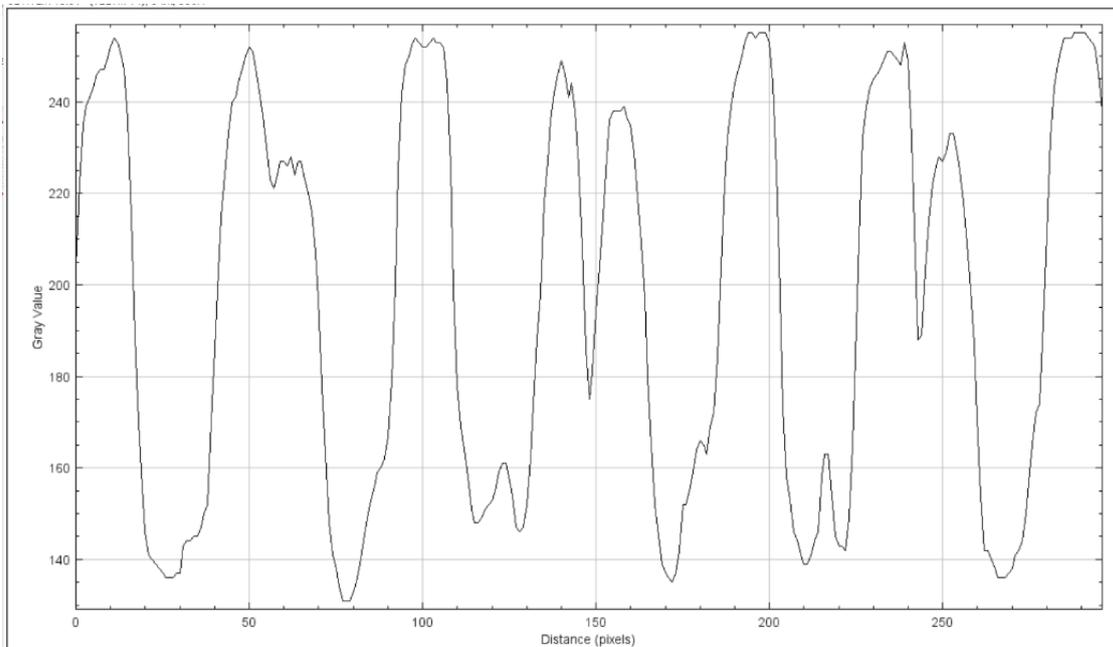


Figura 51.- Gráfico de la rugosidad del tejido 100% PES con ligamento raso de curso 5. La imagen se ha obtenido a partir del software ImageJ.

En las Figuras 48 y 50 se reflejan de forma coloreada de rojo los hilos que se encuentran en una parte superior del plano principal del tejido, son estas zonas las primeras en ser recubiertas por la membrana de nanofibras. En las Figuras 49 y 51 se muestra el perfil resultante de la topografía de los tejidos, aparecen zonas altas que simulan los tomos del tejido y zonas valle que simulan los dejos o zonas que se encuentran en un plano inferior al resto.

En las Figuras 52 y 53 que se puede observar una deposición localizada en las partes superiores del tejido.

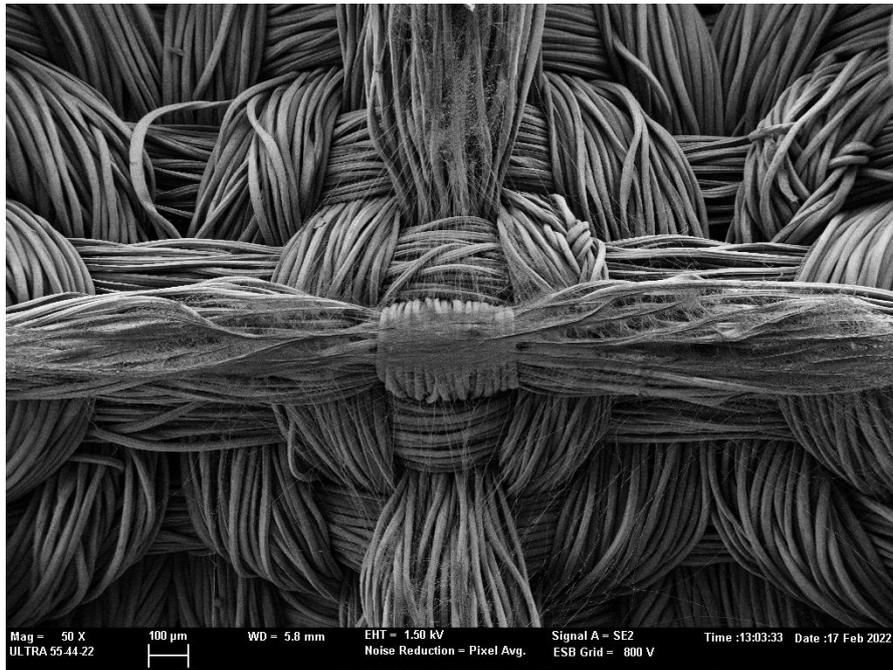


Figura 52.- Imagen SEM donde se muestran las nanofibras depositadas sobre el tejido 100% PES con un ligamento con relieve.

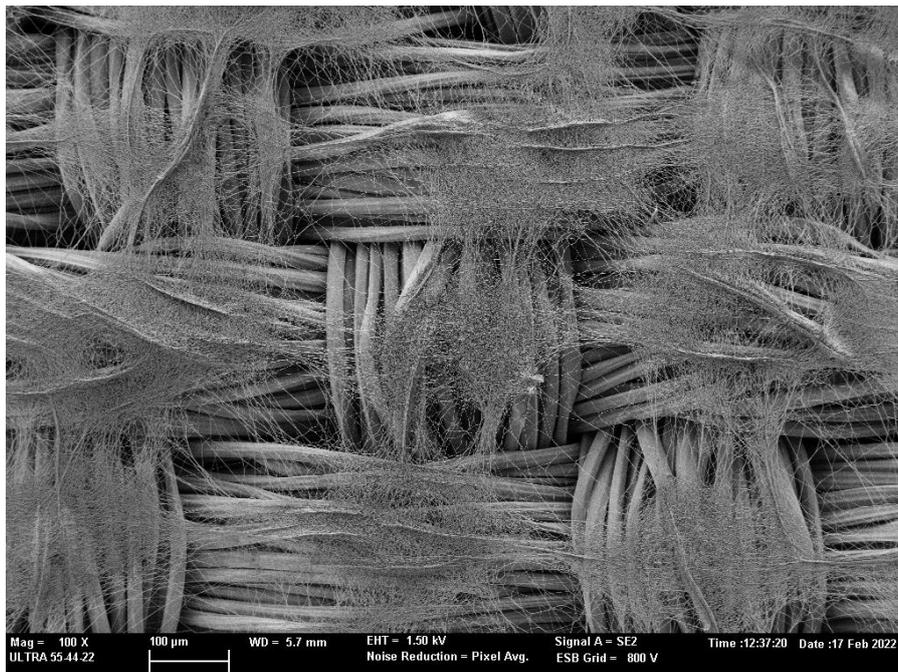


Figura 53.- Imagen SEM donde se muestran las nanofibras depositadas sobre el tejido 100% PES con un ligamento raso ligero de curso 5.

Para evaluar la influencia del ligamento en la fuerza de adhesión se decide realizar el test de adhesión sobre estos dos nuevos tejidos. Las muestras se ensayan según el protocolo explicado en apartados anteriores.

En la Figura 54 se muestra el resultado de aplicar un peso de 742,5 g durante 2 segundos sobre las probetas de los tejidos electrohiladas durante 900". La totalidad de las nanofibras depositadas en ambos tejidos se han transferido al acetato, por lo tanto, se concluye una muy débil fuerza adhesiva entre las nanofibras y el textil colector cuando se utilizan ligamentos que poseen bastante irregularidad en la distribución de sus planos superiores (tomos) e inferiores.

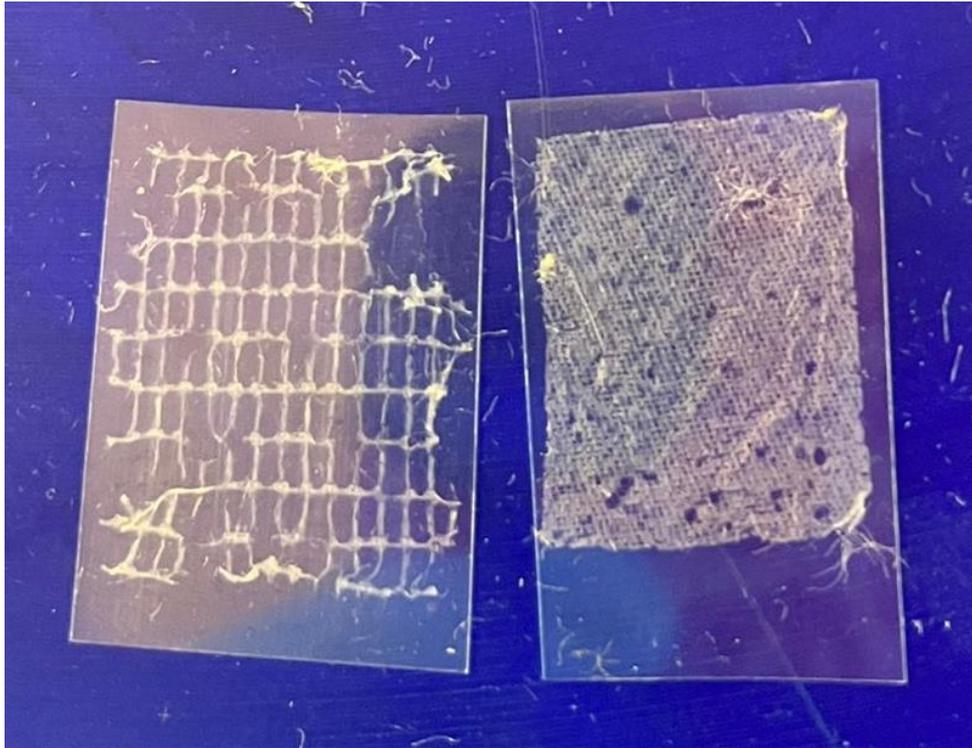


Figura 54.- Ensayos de adhesión sobre los tejidos de calada con ligamento de relieve (izqda.) y raso de curso 5 (dcha.).

En conclusión, a partir de los últimos resultados obtenidos se puede asegurar una influencia en el nivel de adhesión a partir del ligamento presente en el tejido de calada. El tafetán, al tener el mayor coeficiente de ligadura (1) presenta una mayor uniformidad en sus superficies superiores e inferiores, lo que provoca un mayor entrelazamiento de las nanofibras que se encuentran entre un tomo y otro, por el contrario, tanto el raso ligero como el ligamento con relieve, presentan mayores distancias entre sus tomos, lo que supone una desventaja para la formación de una membrana uniforme y bien adherida al colector.

8. CONCLUSIÓN

La técnica del electrohilado se encuentra actualmente en un proceso constante de investigación para alcanzar su máximo auge en los próximos años, su aplicabilidad en multitud de sectores debido a su bajo coste y fácil producción le hace destacar frente a otros métodos de producción de fibras a escala nanométrica.

La limitada aplicabilidad de las nanofibras en varios sectores industriales se explica por sus malas características mecánicas, para subsanar este problema se electrohilan sobre estructuras textiles tejidas o no tejidas que realizan la función de colectores y mejorar las propiedades mecánicas para facilitar su aplicación. Sin embargo, las investigaciones se han encontrado con una débil fuerza de adhesión entre las nanofibras y los textiles colectores.

En el presente estudio se ha evaluado la influencia de la hidrofiliidad de las fibras colectoras sobre una mejor adhesión de las nanofibras frente a fibras hidrófobas como el poliéster.

Los resultados han concluido que la naturaleza del sustrato colector no se considera un factor relevante en cuanto a la fuerza adhesiva, pues los resultados han sido muy similares tanto sobre un tejido hidrófilo como el algodón, como sobre un tejido hidrófobo como el poliéster.

Por lo tanto, para justificar los análisis previos realizados donde se observó una menor adhesión de las nanofibras sobre un tejido de poliéster se ha decidido realizar un escueto estudio sobre la influencia del ligamento del tejido sobre la adhesión. Los resultados han sido concluyentes, existe una mejor adhesión entre nanofibras-sustrato colector cuando se emplea un ligamento con mayor coeficiente de ligadura, el tafetán, por ejemplo; cuando se emplean ligamentos que poseen pocos tomos, o estos se encuentran muy separados entre sí, empeora la adhesión debido a la débil unión entre tomos que conforman la membrana de nanofibras.

En resumen, se puede concluir que se ha demostrado que la hidrofiliidad del sustrato colector no influye en la deposición de las nanofibras, sin embargo, se ha evidenciado la influencia de la topografía en la adhesión. El protocolo de adhesión ha demostrado ser viable para un ensayo cualitativo.

9. ACCIONES FUTURAS

Como líneas futuras, se propone realizar un análisis exhaustivo de la adhesión desarrollando protocolos que permitan obtener resultados cuantitativos. Para ello se propone como punto de partida realizar ensayos gravimétricos por diferencia de pesada.

Una vez puesto a punto el protocolo, se propone evaluar la influencia de diferentes parámetros estructurales de las telas en la mayor o menor deposición de nanofibras sobre las telas.

10. AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su agradecimiento por el apoyo del patrocinador. La investigación ha sido financiada por el INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD (IVACE), con la línea nominativa a favor de la Universitat Politècnica de València, aprobada por la Ley de Presupuestos de la Generalitat Valenciana del año 2021.

11. BIBLIOGRAFÍA

Abasian, P., Radmansouri, M., Jouybari, M. H., Ghasemi, M. V., Mohammadi, A., Irani, M., & Jazi, F. S. (2019). Incorporation of magnetic NaX zeolite/DOX into the PLA/chitosan nanofibers for sustained release of doxorubicin against carcinoma cells death in vitro. *International journal of biological macromolecules*, 121, 398-406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.215> (Fecha de consulta: 30/05/2022)

Anis, S. F., Khalil, A., Singaravel, G., & Hashaikeh, R. (2016). A review on the fabrication of zeolite and mesoporous inorganic nanofibers formation for catalytic applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 236, 176-192. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.043> (Fecha de consulta: 30/05/2022)

Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., & Pigram, P. J. (2009). Adhesion of polymers. *Progress in polymer science*, 34(9), 948-968. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007> (Fecha de consulta: 05/05/2022)

Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325-347. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004> (Fecha de consulta: 02/03/2022)

Bonet Aracil, M.A. (2021). Apuntes de la asignatura Innovación en fibras textiles, Máster en Ingeniería Textil, 2021. (Fecha de consulta: 26/04/2022)

Casasola, R., Thomas, N. L., Trybala, A., & Georgiadou, S. (2014). Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. *Polymer*, 55(18), 4728-4737. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.032> (Fecha de consulta: 07/03/2022)

Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B., & Rabolt, J. F. (2004). Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, 37(2), 573-578. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma0351975> (Fecha de consulta: 07/03/2022)

Chen, H., Wang, N., Di, J., Zhao, Y., Song, Y., & Jiang, L. (2010). Nanowire-in-microtube structured core/shell fibers via multifluidic coaxial electrospinning. *Langmuir*, 26(13), 11291-11296. DOI: <https://doi.org/10.1021/la100611f> (Fecha de consulta: 11/03/2022)

Comyn. (2021). Adhesion science. Royal Society of Chemistry. Enlace: https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=N3kfEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=5mReHFky5k&sig=pwA2eKTVxClQqi7bN5hQsD7E2EQ&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (Fecha de consulta: 04/05/2022)

Cooley, J. F. (1902). U.S. Patent No. 692,631. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (Fecha de consulta: 23/02/2022)

Cui, W., Zhou, Y., & Chang, J. (2010). Electrospun nanofibrous materials for tissue engineering and drug delivery. *Science and technology of advanced materials*. DOI: <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/1/014108> (Fecha de consulta: 21/03/2022)

Fathi-Azarbayjani, A., Qun, L., Chan, Y. W., & Chan, S. Y. (2010). Novel vitamin and gold-loaded nanofiber facial mask for topical delivery. *Aaps Pharmscitech*, 11(3), 1164-1170. DOI: <https://doi.org/10.1208/s12249-010-9475-z> (Fecha de consulta: 02/05/2022)

Figen, A. K. (2020). History, Basics, and Parameters of Electrospinning Technique. *Electrospun Materials and Their Allied Applications*, 53-69. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119655039.ch2> (Fecha de consulta: 23/02/2022)

Fong, H., Chun, I., & Reneker, D. H. (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40(16), 4585-4592. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00068-3) (Fecha de consulta: 03/05/2022)

Ge, J., Zong, D., Jin, Q., Yu, J., & Ding, B. (2018). Biomimetic and superwetttable nanofibrous skins for highly efficient separation of oil-in-water emulsions. *Advanced Functional Materials*, 28(10), 1705051. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201705051> (Fecha de consulta: 02/05/2022)

Haider, S., Haider, A., Alghyamah, A. A., Khan, R., Almasry, W. A., & Khan, N. (2019). Electrohydrodynamic Processes and Their Affecting Parameters. In *Electrospinning and Electro spraying-Techniques and Applications*. London, UK: IntechOpen. DOI: 0.5772/intechopen.89929 (Fecha de consulta: 07/03/2022)

Han, J., Xiong, L., Jiang, X., Yuan, X., Zhao, Y., & Yang, D. (2019). Bio-functional electrospun nanomaterials: From topology design to biological applications. *Progress in Polymer Science*, 91, 1-28. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.006> (Fecha de consulta: 09/03/2022)

Heikkilä, P., & Harlin, A. (2008). Parameter study of electrospinning of polyamide-6. *European Polymer Journal*, 44(10), 3067-3079. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.06.032> (Fecha de consulta: 02/03/2022)

Hinderer, S., Schesny, M., Bayrak, A., Ibold, B., Hampel, M., Walles, T., ... y Schenke-Layland, K. (2012). Ingeniería de matrices de decorina fibrilar para una tráquea diseñada por tejido. *Biomateriales*, 33 (21), 5259-5266. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.03.075> (Fecha de consulta: 08/03/2022)

Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*, 63(15), 2223-2253. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7) (Fecha de consulta: 04/03/2022)

Jarusuwannapoom, T., Hongrojanawiwat, W., Jitjaicham, S., Wannatong, L., Nithitanakul, M., Pattamaprom, C., ... & Supaphol, P. (2005). Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European polymer journal*, 41(3), 409-421. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.010> (Fecha de consulta: 02/03/2022)

Kang, Y. K., Park, C. H., Kim, J., & Kang, T. J. (2007). Application of electrospun polyurethane web to breathable water-proof fabrics. *Fibers and Polymers*, 8(5), 564-570. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02875881> (Fecha de consulta: 23/03/2022)

Khajavi, R., & Abbasipour, M. J. S. I. (2012). Electrospinning as a versatile method for fabricating coreshell, hollow and porous nanofibers. *Scientia Iranica*, 19(6), 2029-2034. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.10.037> (Fecha de consulta: 07/03/2022)

Khajavi, R., & Abbasipour, M. (2017). Controlling nanofiber morphology by the electrospinning process. In *Electrospun Nanofibers* (pp. 109-123). Woodhead Publishing. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100907-9.00005-2> (Fecha de consulta: 04/03/2022)

Koombhongse, S., Liu, W., & Reneker, D. H. (2001). Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39(21), 2598-2606. DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.10015> (Fecha de consulta: 07/03/2022)

Koski, A., Yim, K., & Shivkumar, S. J. M. L. (2004). Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, 58(3-4), 493-497. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00532-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00532-9) (Fecha de consulta: 02/03/2022)

Lagarón Cabello, J. M., de las Mercedes, P. F. M., & Chiva Flor, A. (2020). Filtro multicapa con propiedades antimicrobianas y su uso en aplicaciones de respiradores y mascarillas protectoras. No. ES 2 765 374. España: BIOINICIA, S.L. (70.0%) (Fecha de consulta: 07/03/2022)

Lei, Y., Wang, Q., Peng, S., Ramakrishna, S., Zhang, D., & Zhou, K. (2020). Electrospun inorganic nanofibers for oxygen electrocatalysis: design, fabrication, and progress. *Advanced Energy Materials*, 10(45), 1902115. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201902115> (Fecha de consulta: 30/05/2022)

Lens.org. (s.f.). Lens Patent Search. The Lens. Australia. Recuperado de: <https://www.lens.org/>. (Fecha de consulta: 23/02/2022)

Li, C., Shu, S., Chen, R., Chen, B., & Dong, W. (2013). Functionalization of electrospun nanofibers of natural cotton cellulose by cerium dioxide nanoparticles for ultraviolet protection. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(3), 1524-1529. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.39264> (Fecha de consulta: 23/03/2022)

Lim, C. T. (2017). Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in polymer science*, 70, 1-17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.002> (Fecha de consulta: 02/05/2022)

Liu, Y., Hao, M., Chen, Z., Liu, L., Liu, Y., Yang, W., & Ramakrishna, S. (2020). A review on recent advances in application of electrospun nanofiber materials as biosensors. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 13, 174-189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2020.02.001> (Fecha de consulta: 02/05/2022)

Lolla, D., Lolla, M., Abutaleb, A., Shin, H. U., Reneker, D. H., & Chase, G. G. (2016). Fabrication, polarization of electrospun polyvinylidene fluoride electret fibers and effect on capturing nanoscale solid aerosols. *Materials*, 9(8), 671. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma9080671> (Fecha de consulta: 02/05/2022)

Madrid, M. (2002). Tecnología de la adhesión. Departamento Técnico de Loctite España. (Fecha de consulta: 06/05/2022)

Mane, P. P., Ambekar, R. S., & Kandasubramanian, B. (2020). Electrospun nanofiber-based cancer sensors: A review. *International Journal of Pharmaceutics*, 583, 119364. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119364> (Fecha de consulta: 02/05/2022)

Martín Martínez. (2014). Conceptos básicos de adhesión y de uniones adhesivas. PUBLICACIONES UNIVERSITAT ALACANT. (Fecha de consulta: 04/05/2022)

Martins, A., Pinho, E. D., Faria, S., Pashkuleva, I., Marques, A. P., Reis, R. L., & Neves, N. M. (2009). Surface modification of electrospun polycaprolactone nanofiber meshes by plasma treatment to enhance biological performance. *small*, 5(10), 1195-1206. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.200801648> (Fecha de consulta: 06/04/2022)

Matthews, J. A., Wnek, G. E., Simpson, D. G., & Bowlin, G. L. (2002). Electrospinning of collagen nanofibers. *Biomacromolecules*, 3(2), 232-238. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm015533u> (Fecha de consulta: 02/03/2022)

Marshall, S. J., Bayne, S. C., Baier, R., Tomsia, A. P., & Marshall, G. W. (2010). A review of adhesion science. *Dental materials*, 26(2), e11-e16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.157> (Fecha de consulta: 04/05/2022)

Moon, S., Ku, B. C., Emrick, T., Coughlin, B. E., & Farris, R. J. (2009). Flame resistant electrospun polymer nanofibers from deoxybenzoin-based polymers. *Journal of applied polymer science*, 111(1), 301-307. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.29067> (Fecha de consulta: 23/03/2022)

Muñoz, V., Buffa, F., Molinari, F., Hermida, L. G., García, J. J., & Abraham, G. A. (2019). Electrospun ethylcellulose-based nanofibrous mats with insect-repellent activity. *Materials Letters*, 253, 289-292. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.06.091> (Fecha de consulta: 02/03/2022)

Niu, H., & Lin, T. (2012). Fiber generators in needleless electrospinning. *Journal of nanomaterials*, 2012. (Fecha de consulta: 04/03/2022)

Ohkawa, K., Minato, K. I., Kumagai, G., Hayashi, S., & Yamamoto, H. (2006). Chitosan nanofiber. *Biomacromolecules*, 7(11), 3291-3294. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm0604395> (Fecha de consulta: 02/03/2022)

Pavliňák, D., Galmiz, O., Pavliňáková, V., Poláček, P., Kelar, J., Stupavská, M., & Černák, M. (2018). Application of dielectric barrier plasma treatment in the nanofiber processing. *Materials Today Communications*, 16, 330-338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.07.010> (Fecha de consulta: 06/04/2022)

Qayum, A., Wei, J., Li, Q., Chen, D., Jiao, X., & Xia, Y. (2019). Efficient decontamination of multi-component wastewater by hydrophilic electrospun PAN/AgBr/Ag fibrous membrane. *Chemical Engineering Journal*, 361, 1255-1263. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.161> (Fecha de consulta: 02/05/2022)

Quirós, J., Borges, J. P., Boltes, K., Rodea-Palomares, I., & Rosal, R. (2015). Antimicrobial electrospun silver-, copper- and zinc-doped polyvinylpyrrolidone nanofibers. *Journal of hazardous materials*, 299, 298-305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.028> (Fecha de consulta: 23/03/2022)

Rabbi, A., Bahrambeygi, H., Shoushtari, A. M., & Nasouri, K. (2013). Incorporation of nanofiber layers in nonwoven materials for improving their acoustic properties. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 8(4), 155892501300800412. DOI: <https://doi.org/10.1177/155892501300800412> (Fecha de consulta: 02/05/2022)

Ramaseshan, R., & Ramakrishna, S. (2007). Zinc titanate nanofibers for the detoxification of chemical warfare simulants. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(6), 1836-1842. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01633.x> (Fecha de consulta: 23/03/2022)

Ray, S. S., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Nguyen, H. T. (2019). Electrospinning: A versatile fabrication technique for nanofibrous membranes for use in desalination. In *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 247-273). Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00014-8> (Fecha de consulta: 23/02/2022)

Reneker, D. H., & Yarin, A. L. (2008). Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49(10), 2387-2425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002> (Fecha de consulta: 02/03/2022)

Rombaldoni, F., Mahmood, K., Varesano, A., Songia, M. B., Aluigi, A., Vineis, C., & Mazzuchetti, G. (2013). Adhesion enhancement of electrospun nanofiber mats to polypropylene nonwoven fabric by low-temperature oxygen plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*, 216, 178-184. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.056> (Fecha de consulta: 10/04/2022)

Sánchez, L. D., Rodríguez, L., & López, M. (2013). Electrospinning: la era de las nanofibras. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 14(1), 10-27. (Fecha de consulta: 04/03/202)

Science Learning Hub Pokapū Akoranga Pūtaiao. Nanofibres are nanoscale materials. Enlace: <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/1675-nanofibres-are-nanoscale-materials> (Fecha de consulta: 03/05/2022)

Sencadas, V., Correia, D. M., Areias, A., Botelho, G., Fonseca, A. M., Neves, I. C., ... & Mendez, S. L. (2012). Determination of the parameters affecting electrospun chitosan fiber size distribution and morphology. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1295-1301. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.017> (Fecha de consulta: 06/03/2022)

Senthamizhan, A., Balusamy, B., & Uyar, T. (2016). Glucose sensors based on electrospun nanofibers: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408(5), 1285-1306. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9152-x> (Fecha de consulta: 02/05/2022)

Simons, H. L. (1966). U.S. Patent No. 3,280,229. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (Fecha de consulta: 23/02/2022)

Séon-Lutz, M., Couffin, A. C., Vignoud, S., Schlatter, G., & Hébraud, A. (2019). Electrospinning in water and in situ crosslinking of hyaluronic acid/cyclodextrin nanofibers: Towards wound dressing with controlled drug release. *Carbohydrate polymers*, 207, 276-287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.085> (Fecha de consulta: 30/05/2022)

Song, W., Markel, D. C., Wang, S., Shi, T., Mao, G., & Ren, W. (2012). Electrospun polyvinyl alcohol–collagen–hydroxyapatite nanofibers: a biomimetic extracellular matrix for osteoblastic cells. *Nanotechnology*, 23(11), 115101. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/23/11/115101> (Fecha de consulta: 30/05/2022)

Sun, Y., Cheng, S., Lu, W., Wang, Y., Zhang, P., & Yao, Q. (2019). Electrospun fibers and their application in drug controlled release, biological dressings, tissue repair, and enzyme immobilization. *RSC advances*, 9(44), 25712-25729. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA05012D> (Fecha de consulta: 04/03/2022)

Um, I. C., Fang, D., Hsiao, B. S., Okamoto, A., & Chu, B. (2004). Electro-spinning and electro-blowing of hyaluronic acid. *Biomacromolecules*, 5(4), 1428-1436. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm034539b> (Fecha de consulta: 02/03/2022)

Varesano, A., Rombaldoni, F., Tonetti, C., Di Mauro, S., & Mazzuchetti, G. (2014). Chemical treatments for improving adhesion between electrospun nanofibers and fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(2). DOI: <https://doi.org/10.1002/app.39766> (Fecha de consulta: 26/04/2022)

Varesano, A., Rombaldoni, F., Mazzuchetti, G., Tonin, C., & Comotto, R. (2010). Multi-jet nozzle electrospinning on textile substrates: observations on process and nanofibre mat deposition. *Polymer International*, 59(12), 1606-1615. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.2893> (Fecha de consulta: 02/05/2022)

Vasconcelos, P. V., Lino, F. J., Neto, R. J., & Henrique, P. (2004). Contribution of the phase-matrix interface to the behaviour of aluminium filled epoxies. In *Materials Science Forum* (Vol. 455, pp. 635-638). Trans Tech Publications Ltd. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.455-456.635> (Fecha de consulta: 05/05/2022)

Vass, P., Szabó, E., Domokos, A., Hirsch, E., Galata, D., Farkas, B., ... & Nagy, Z. K. (2020). Scale-up of electrospinning technology: Applications in the pharmaceutical industry. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 12(4), e1611. DOI: <https://doi.org/10.1002/wnan.1611> (Fecha de consulta: 03/05/2022)

Williams, G. R., Raimi-Abraham, B. T., & Luo, C. J. (2018). *Electrospinning fundamentals. Nanofibres in Drug Delivery*; UCL Press: London, UK, 24-59. DOI: <https://doi.org/j.ctv550dd1.6> (Fecha de consulta: 23/02/2022)

Wirth, E., Sabantina, L., Weber, M. O., Finsterbusch, K., & Ehrmann, A. (2018). Preliminary study of ultrasonic welding as a joining process for electrospun nanofiber mats. *Nanomaterials*, 8(10), 746. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano8100746> (Fecha de consulta: 26/04/2022)

Wu, H., Zheng, Y., & Zeng, Y. (2015). Fabrication of helical nanofibers via co-electrospinning. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(3), 987-993. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie504305s> (Fecha de consulta: 03/05/2022)

Yousefi, I., Pakravan, M., Rahimi, H., Bahador, A., Farshadzadeh, Z., & Haririan, I. (2017). An investigation of electrospun Henna leaves extract-loaded chitosan based nanofibrous mats for skin tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, 75, 433-444. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.076> (Fecha de consulta: 30/05/2022)

Yu, J., Qiu, Y., Zha, X., Yu, M., Yu, J., Rafique, J., & Yin, J. (2008). Production of aligned helical polymer nanofibers by electrospinning. *European Polymer Journal*, 44(9), 2838-2844. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.05.020> (Fecha de consulta: 07/03/2022)

- Zander, N. E. (2013). Hierarchically structured electrospun fibers. *Polymers*, 5(1), 19-44. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym5010019> (Fecha de consulta: 04/03/2022)
- Zare, M., & Ramakrishna, S. (2020, December). Current Progress of Electrospun Nanocarriers for Drug Delivery Applications. In *Proceedings* (Vol. 4, p. 8790). (Fecha de consulta: 04/03/2022)
- Zeng, J., Haoqing, H., Schaper, A., Wendorff, J. H., & Greiner, A. (2003). Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning—Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. *e-Polymers*, 3(1). DOI: <https://doi.org/10.1515/epoly.2003.3.1.102> (Fecha de consulta: 04/03/2022)
- Zhang, C., Wang, X., Zhang, E., Yang, L., Yuan, H., Tu, W., ... & Ouyang, H. (2018). An epigenetic bioactive composite scaffold with well-aligned nanofibers for functional tendon tissue engineering. *Acta biomaterialia*, 66, 141-156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.09.036> (Fecha de consulta: 07/03/2022)
- Zhang, M., Jiang, S., Han, F., Li, M., Wang, N., & Liu, L. (2021). Anisotropic cellulose nanofiber/chitosan aerogel with thermal management and oil absorption properties. *Carbohydrate Polymers*, 264, 118033. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118033> (Fecha de consulta: 02/05/2022)
- Zhang, N., Deng, Y., Tai, Q., Cheng, B., Zhao, L., Shen, Q., ... & Zhao, X. Z. (2012). Electrospun TiO₂ nanofiber-based cell capture assay for detecting circulating tumor cells from colorectal and gastric cancer patients. *Advanced materials*, 24(20), 2756-2760. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201200155> (Fecha de consulta: 30/05/2022)
- Zhao, Y., Cao, X., & Jiang, L. (2007). Bio-mimic multichannel microtubes by a facile method. *Journal of the American Chemical Society*, 129(4), 764-765. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja068165g> (Fecha de consulta: 10/03/2022)
- Zhu, M., Han, J., Wang, F., Shao, W., Xiong, R., Zhang, Q., ... & Huang, C. (2017). Electrospun nanofibers membranes for effective air filtration. *Macromolecular Materials and Engineering*, 302(1), 1600353. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201600353> (Fecha de consulta: 23/03/2022)

12. ANEXOS

El filtro de búsqueda utilizado en Lens.org para la búsqueda de las patentes relacionadas con la técnica del electrohilado es el siguiente:

```
((title:(electrospu*) OR abstract:(electrospu*) OR claim:(electrospu*)) OR (title:(electrospi*) OR abstract:(electrospi*) OR claim:(electrospi*)) OR (title:("electro spin"~4) OR abstract:("electro spin"~4) OR claim:("electro spin"~4)) OR (title:("electro spun"~4) OR abstract:("electro spun"~4) OR claim:("electro spun"~4))) AND class_cpc.symbol:D*
```