

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA TEXTIL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TESIS DOCTORAL

“Funcionalización de textiles mediante encapsulación por
electrohilatura”

Autor:

David Mínguez García

Dirigida por:

Dra. D^a. María Ángeles Bonet Aracil

Dr. D. Jaime Gisbert Paya

Enero de 2024

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA TEXTIL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TESIS DOCTORAL

“Funcionalización de textiles mediante encapsulación por
electrohilatura”

David Mínguez García

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a todas las personas que han contribuido de una forma u otra en la realización de esta tesis doctoral.

A mis directores de tesis, Marilés y Jaime, por confiar en mí desde el primer día. Gracias por vuestros consejos y apoyo en cada momento durante estos años, por enseñarme que en el mundo de la investigación no siempre salen los resultados que quieres o los que esperas, pero que, pese a eso, todo resultado es bueno para abrir la mente hacia una nueva investigación.

Al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, especialmente al grupo de investigación GIITEX, Pablo, Nacho, Eva y Raquel, por haberme permitido aprender de cada uno de vosotros. Agradecer también a Manolo y Lucía por los consejos y momentos de charleta en el laboratorio.

A todos y cada uno de mis compañeros del despacho, no tengo ninguna duda que pasar cada día con vosotros ha hecho esta experiencia infinitamente más fácil. Gracias Inés, Ainhoa, María, Iván, Jordi, Rubi, Rubén, Vicky, Pablo, Sergi y Paolo, por cada almuerzo a las 11.00h, por todas las cenas y fiestas en Casablanca, por el viaje a Oporto, por los viajes por la tarde a la playa o simplemente por estar ahí para desahogarme cuando estaba agobiado. Aunque muchas veces me habéis agotado mentalmente, no sabéis lo que me habéis ayudado. Ojalá seguir juntos muchos años más.

A mis “mejores” de Insta, gracias por aguantar todos los stories contando mi vida que he publicado, por contestarme cuando pedía consejo sobre cualquier cosa de la tesis, por los ánimos y principalmente por hacerme saber que, aunque ya no estemos todos en Alcoy, seguís estando ahí.

A mi familia, mis padres y hermanos, por hacerme ver que soy capaz de conseguir cualquier cosa que me proponga, por creer en mí y apoyarme. Sin vosotros no habría sido posible nada.

Al grupo de investigación Textile Materials Technology de la universidad Textile Technology University of Borås, especialmente a mis supervisores Vincent, Neaz y Tuser por guiarme y brindarme la oportunidad de investigar junto a ellos durante unos meses.

Finalmente, y no por ello menos importante, agradecer al Instituto Valenciano de la Competitividad Empresarial (IVACE) por financiar este proyecto.

Resumen

Esta memoria de tesis presenta una contribución al estudio de la funcionalización de sustratos textiles mediante la encapsulación de diferentes compuestos empleando la técnica del electrohilado. La variabilidad de la electrohilatura, tanto a nivel del equipo empleado como del propio proceso de electrohilado, permite la posibilidad de obtener morfologías y composiciones de nanofibras completamente distintas.

En este trabajo se han abordado dos técnicas de preparación de la solución polimérica a emplear durante el proceso, los métodos de emulsión y dispersión. Ambas técnicas han posibilitado la adición de varios compuestos que han aportados nuevas características a nanofibras de PVA electrohiladas.

Tras analizar los resultados obtenidos de las nanofibras extruidas a partir de la solución por emulsión, se ha demostrado la capacidad de encapsular aceites esenciales, tomillo y salvia, mediante electrohilatura. La caracterización realizada a los velos nanofibrosos demuestran la aparición de microcápsulas a lo largo de la sección longitudinal de las fibras debido a la encapsulación del aceite en su interior.

Por otro lado, el método de dispersión ha sido evaluado mediante la adición de cúrcuma, compuesto no soluble en agua, a una solución de PVA. Los datos resultantes de las caracterizaciones han evidenciado la capacidad de la cúrcuma de actuar como sensor halocrómico aún estando encapsulada en el interior de las nanofibras electrohiladas. Al mismo tiempo, se ha examinado si esta capacidad halocrómica se mantiene cuando las nanofibras de PVA, que inicialmente son solubles en agua, se someten a un proceso de reticulación con ácido cítrico para su insolubilización. Los resultados han demostrado la continuidad del halocromismo, aunque difiere en la tonalidad del color resultante.

Finalmente, se concluye con una comparativa por adición de materia colorante mediante los dos métodos explicados a una solución polimérica. Los velos nanofibrosos fabricados a partir de la solución dispersada presentaban una notable coloración en su superficie, mientras que las nanofibras producidas a partir de la solución por emulsión no presentaban color, lo cual vuelve a justificar la encapsulación del aceite coloreado en el interior de la nanofibra.

Abstract

This thesis report presents a contribution to the study of the functionalisation of textile substrates through the encapsulation of different compounds using the electrospinning technique. The variability of electrospinning, both at the level of the equipment used and of the electrospinning process itself, allows the possibility of obtaining completely different morphologies and compositions of nanofibres.

In this work, two techniques for the preparation of the polymer solution to be used during the process have been addressed, the emulsion and dispersion methods. Both techniques have allowed the addition of several compounds that have provided new properties to electrospun PVA nanofibres.

After analysing the results obtained from the nanofibres extruded from the emulsion solution, the ability to encapsulate essential oils, thyme and sage, by electrospinning was demonstrated. The characterisation of the nanofibrous mats shows the appearance of microcapsules along the longitudinal section of the fibres, due to the encapsulation of the oil inside them.

On the other hand, the dispersion method was evaluated by adding turmeric, a non-water soluble compound, to a PVA solution. The data obtained from the characterisations have showed the ability of turmeric to act as a halochromic sensor even when encapsulated in the electrospun nanofibres. At the same time, it was investigated whether this halochromic capacity is maintained when the PVA nanofibres, which are initially soluble in water, undergo a cross-linking process with citric acid to insolubilise them. The results have shown the continuity of the halochromism, although the resulting shade is different.

Finally, we compare the addition of dyes to a polymer solution using the two methods described above. The nanofibrous veils produced from the dispersed solution showed a noticeable colouration on their surface, whereas the nanofibres produced from the emulsion solution were colourless, which again justifies the encapsulation of the coloured oil inside the nanofibre.

Resum

Aquesta memòria de tesi presenta una contribució a l'estudi de la funcionalització de substrats tèxtils mitjançant l'encapsulació de diferents compostos emprant la tècnica de l'electrofilat. La variabilitat de l'electrofilatura, tant a nivell de l'equip emprat com del procés d'electrofilat propi, permet la possibilitat d'obtenir morfologies i composicions de nanofibres completament diferents.

En aquest treball s'han abordat dues tècniques de preparació de la solució polimèrica a emprar durant el procés, els mètodes d'emulsió i de dispersió. Ambdues tècniques han possibilitat l'addició de diversos compostos que han aportat noves característiques a nanofibres de PVA electrofilades.

Després d'analitzar els resultats obtinguts de les nanofibres extruïdes a partir de la solució per emulsió, s'ha demostrat la capacitat d'encapsular olis essencials, farigola i sàlvia, mitjançant electrofilatura. La caracterització realitzada a les estores nanofibroses demostren l'aparició de microcàpsules al llarg de la secció longitudinal de les fibres a causa de l'encapsulació de l'oli al seu interior.

D'altra banda, el mètode de dispersió s'ha avaluat mitjançant l'addició de cúrcuma, compost no soluble en aigua, a una solució de PVA. Les dades resultants de les caracteritzacions han evidenciat la capacitat de la cúrcuma d'actuar com a sensor halocròmic encara estant encapsulada a l'interior de les nanofibres electrofilades. Alhora, s'ha examinat si aquesta capacitat halocròmica es manté quan les nanofibres de PVA, que inicialment són solubles en aigua, se sotmeten a un procés de reticulació amb àcid cítric per a la seua insolubilització. Els resultats han demostrat la continuïtat de l'halocromisme encara que difereix en la tonalitat del color resultant.

Finalment, es conclou amb una comparativa per addició de matèria colorant mitjançant els dos mètodes explicats a una solució polimèrica. Els vels nanofibrosos fabricats a partir de la solució dispersada presentaven una notable coloració a la superfície, mentre que les nanofibres produïdes a partir de la solució per emulsió no presentaven color, la qual cosa torna a justificar l'encapsulació de l'oli acolorit a l'interior de la nanofibra.

Tabla de contenidos

| | |
|---|-----------|
| Listado de figuras..... | 13 |
| Listado de tablas | 15 |
| Capítulo I. Introducción..... | 17 |
| I.1. Nanotecnología | 17 |
| I.1.1. Nanotecnología en la industria textil | 19 |
| I.2. Técnicas de producción de nanofibras | 21 |
| I.3. La electrohilatura | 24 |
| I.3.1. Principios de la electrohilatura..... | 26 |
| I.3.2. Parámetros..... | 28 |
| I.3.2.1. Parámetros de la solución | 28 |
| I.3.2.2. Parámetros del proceso | 30 |
| I.3.2.3. Parámetros ambientales | 32 |
| I.3.3. Variabilidad del equipo de electrohilado..... | 33 |
| I.3.4. Estados del polímero..... | 39 |
| I.3.4.1. Disolución..... | 40 |
| I.3.4.2. Emulsión | 40 |
| I.3.4.3. Dispersión | 42 |
| I.3.5. Aplicabilidad de las nanofibras | 42 |
| I.4. Referencias..... | 45 |
| Capítulo II. Objetivos y planificación..... | 57 |
| II.1. Objetivo general | 57 |
| II.2. Objetivos específicos..... | 58 |
| Capítulo III. Contribuciones académicas..... | 61 |
| Capítulo IV. Resultados y discusión | 65 |
| IV.1. Liquid Oil Trapped inside PVA Electrospun Microcapsules | 67 |
| Abstract | 69 |
| Introduction | 69 |
| Materials and Methods | 71 |
| Results | 73 |
| Discussion | 89 |
| Conclusions | 90 |
| References | 90 |
| IV.2. PVA Nanofibers as an Insoluble pH Sensor | 95 |
| Abstract | 97 |

| | |
|--|------------|
| Introduction | 97 |
| Materials and Methods | 100 |
| Results | 102 |
| Discussion | 110 |
| Conclusions | 119 |
| References | 120 |
| IV.3. Emulsion Nanofibres as a Composite for a Textile Touch Sensor..... | 125 |
| Abstract | 127 |
| Introduction | 127 |
| Materials and Methods | 129 |
| Results | 132 |
| Discussion | 146 |
| Conclusions | 148 |
| References | 149 |
| Capítulo V. Conclusiones | 155 |
| V.1. Conclusiones parciales..... | 155 |
| V.2. Conclusión general | 158 |
| Capítulo VI. Líneas futuras | 163 |
| Anexos | 165 |
| Anexo I..... | 167 |
| Anexo II | 177 |
| Anexo III | 185 |
| Anexo IV | 193 |
| Anexo V | 203 |
| Anexo VI..... | 213 |
| Anexo VII..... | 227 |
| Anexo VIII | 235 |
| Anexo IX..... | 245 |
| Anexo X..... | 255 |

Listado de figuras

| | |
|---|-----|
| Figura I.1. Gráfico representativo de escala de tamaños [42]. | 22 |
| Figura I.2. Clasificación de las técnicas de producción de nanofibras [41]. | 23 |
| Figura I.3. Técnica del electrohilado. Imagen modificada de la referencia [55]. | 25 |
| Figura I.4. Deformación de la gota de solución al aplicar corriente eléctrica hasta la formación del cono de Taylor [60]. | 27 |
| Figura I. 5. Influencia de la viscosidad sobre la morfología de las nanofibras [63]. | 29 |
| Figura I. 6. Distintas tipologías de extrusión mediante el uso de capilares en el electrohilado [75]. | 34 |
| Figura I. 7. Componentes extrusores rotatorios parcialmente sumergidos en la solución de electrohilado [76]. | 35 |
| Figura I. 8. Componentes extrusores no sumergidos para el electrohilado [62]. | 37 |
| Figura I. 9. Disposición vertical y horizontal del sistema de electrohilado básico [62]. | 38 |
| Figura I. 10. Variedad de superficies colectoras [69]. | 38 |
| Figura I.11. Sinergia entre la tecnología de impresión 3D y la técnica del electrohilado [80]. | 39 |
| | |
| Figura II. 1. Planificación de la fase de investigación. | 59 |
| | |
| Figure IV.1.1. Structure of thymol and carvacrol present in thyme essential oil. (a) Carvacol; (b) thymol. | 72 |
| Figure IV.1.2. PVA emulsion from thyme essential oil under optical microscope. (a) 500 rpm; (b) 1000 rpm. | 74 |
| Figure IV.1.3. Size distribution of sage and thyme 4% emulsions on PVA solution. (a) Sage; (b) thyme. | 75 |
| Figure IV.1.4. PVA nanofiber veil. (a) PVA 5 K; (b) PVA + 4% sage essential oil 5 K. | 76 |
| Figure IV.1.5. Nanofibers from essential oil emulsions. (a) Sage 14 kV; (b) sage 20 kV; (c) thyme 14 kV; (d) thyme 20 kV. | 77 |
| Figure IV.1.6. Differentiation between the particles formed in the nanofiber web electrospun with essential oil (thyme 14 kV). | 78 |
| Figure IV.1.7. Shell detail from some microspheres. | 81 |
| Figure IV.1.8. Infrared spectrum of nanofibers. (a) Sage essential oil; blue line: PVA nanofibers; orange line: sage emulsion nanofibers; grey line: sage oil. (b) Thyme essential oil; blue line: PVA nanofibers; orange line: thyme emulsion nanofibers; grey line: thyme oil. | 83 |
| Figure IV.1.9. DSC of nanofibers. (a) Sage: (A) sage essential oil; (B) PVA nanofibers; (C) PVA–sage nanofibers. (b) Thyme (A) thyme essential oil; (B) PVA nanofibers; (C) PVA–thyme nanofibers. | 87 |
| Figure IV.1.10. Surface of the nanofiber veils with beads after the pressure test. (a) Sage; (b) thyme. | 88 |
| | |
| Figure IV.2.1. Curcumin structure depending on pH. | 99 |
| Figure IV.2. 2. Visual observation of electrospun nanofibers. (a) PVA_F_30; (b) PVA_F_120; (c) PVA_NF_30; (d) PVA_NF_120. | 103 |
| Figure IV.2. 3. Halochromic behavior for PVA nanofibers: (a) non-cross-linked; (b) cross-linked. | 106 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.2. 4. PVA nanofibers. (a) Irregular nanofibers, solvent not evaporated; (b) regular nanofibers, solvent correctly evaporated (PVA non-cross-linked 30 min)..... | 107 |
| Figure IV.2. 5. Effect of filtering and cross-linking on nanofibers. (a) Non-filtered non-cross-linked (NF-NCL); (b) filtered and non-cross-linked (F-NCL); (c) filtered and cross-linked (F-CL). | 108 |
| Figure IV.2. 6. Effect of NaOH solution (H) on nanofibers. (a) Filtered and non-cross-linked (F-NCL_H); (b) filtered and cross-linked (F-CL_H)..... | 108 |
| Figure IV.2. 7. ATR–FTIR spectra from PVA nanofibers with turmeric and citric acid solution. (a) Comparison of filtered (F) and non-filtered samples (NF) that were cross-linked (CL) or non-cross-linked (NCL); (b) comparison of halochromic behavior for cross-linked (CL) and non-cross-linked (NCL) samples as obtained or following alkaline treatment (H). | 109 |
| Figure IV.2. 8. Colorimetry results for the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates; blue circle: wax paper (standard); orange circle: PVA_NF_30 nanofibers; grey circle: PVA_NF_120 nanofibers; yellow circle: PVA_F_30 nanofibers; green circle: PVA_F_120 nanofibers. | 111 |
| Figure IV.2. 9. Colorimetry results for the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates; blue circle: wax paper (standard); orange circle: PVA_NF_30 nanofibers; grey circle: PVA_NF_120 nanofibers; yellow circle: PVA_F_30 nanofibers; green circle: PVA_F_120 nanofibers; blue square: cross-linked wax paper; orange square: PVA_NF_30_CL nanofibers; grey square: PVA_NF_120_CL nanofibers; yellow square: PVA_F_30_CL nanofibers; green square: PVA_F_120_CL nanofibers. | 113 |
| Figure IV.2. 10. Colorimetry results for the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates; blue circle: wax paper (standard); orange circle: PVA_NF_30 nanofibers; grey circle: PVA_NF_120 nanofibers; yellow circle: PVA_F_30 nanofibers; green circle: PVA_F_120 nanofibers; blue square: cross-linked wax paper; orange square: PVA_NF_30_H nanofibers; grey square: PVA_NF_120_H nanofibers; yellow square: PVA_F_30_H nanofibers; green square: PVA_F_120_H nanofibers..... | 115 |
| Figure IV.2. 11. Colorimetry results for the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates; blue circle: wax paper (standard); orange circle: PVA_NF_30_CL nanofibers; grey circle: PVA_NF_120_CL nanofibers; yellow circle: PVA_F_30_CL nanofibers; green circle: PVA_F_120_CL nanofibers; blue square: cross-linked wax paper; orange square: PVA_NF_30_CL_H nanofibers; grey square: PVA_NF_120_CL_H nanofibers; yellow square: PVA_F_30_CL_H nanofibers; green square: PVA_F_120_CL_H nanofibers. | 116 |
| Figure IV.2. 12. PVA and CA reaction during the cross-linking reaction..... | 119 |
| | |
| Figure IV.3. 1 Chemical structures of the dyes. (a) Acid Black 194; (b) Solvent Black 3. | 129 |
| Figure IV.3. 2. Different solutions under an optical microscope. (a) PVA solution; (b) PVA + Acid Black 194 solution; (c) PVA + sage oil + Solvent Black 3 emulsion. | 133 |
| Figure IV.3. 3. PVA + sage oil + Solvent Black 3 emulsion under an optical microscope. (a) Solution extracted from the extruder capillary where the electric current is applied, red circles show different size drops; (b) solution extracted from the syringe where the emulsion is held. | 133 |
| Figure IV.3. 4. Solutions used in the experiment. (a) PVA 9%; (b) PVA + Acid Black 194; (c) PVA + sage oil + Solvent Black 3. | 134 |
| Figure IV.3. 5. Nanofibres on polyester fabric. (a) PVA + Acid Black 194 nanofibres; (b) PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres. | 135 |
| Figure IV.3. 6. Results of the colourimetry of the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates: blue point: PES fabric (standard); yellow point: PVA 9% nanofibres; | |

| | |
|--|-----|
| orange point: PVA + Acid Black 194 nanofibres; grey point: PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres..... | 137 |
| Figure IV.3. 7. Luminescence (L^*) results of the samples after the rubbing test. | 139 |
| Figure IV.3. 8. Results of colour difference (DE^*ab) of the samples after the rubbing test. ... | 139 |
| Figure IV.3. 9. Infrared spectra of the nanofibres. (a) Acid Black 194; blue line: PVA nanofibres; orange line: Acid Black 194 dye; grey line: PVA+Acid Black 194 dye nanofibres. (b) Solvent Black 3; blue line: PVA nanofibres; orange line: sage oil; yellow line: Solvent Black 3 dye; green line: PVA + sage oil + Solvent Black 3 dye nanofibres. | 141 |
| Figure IV.3. 10. SEM images of the nanofibres. (a) PVA + Acid Black 194 nanofibres (5.00 kx) in bad condition (with beds); (b) PVA + Acid Black 194 nanofibres (5.00 kx); (c) PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres (5.00 kx)..... | 144 |
| Figure IV.3. 11. SEM images of the nanofibres after the rubbing test. (a) PVA + Acid Black 194 nanofibres (24x); (b) control fabric for the rubbing test on PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibre sample (200x); (c) PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibre (24x); (d) control fabric for the rubbing test on PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibre sample (200x). | 146 |
| Figura V. 1. Esquema de entrecruzamiento y reacción entre PVA-CA-Cúrcuma. | 157 |

Listado de tablas

| | |
|--|-----|
| Table IV.1. 1 Properties of the emulsions used..... | 73 |
| Table IV.1. 2. Organoleptic test results..... | 76 |
| Table IV.1. 3. Size distribution of microspheres from sage and thyme microemulsions electrospun at 14 kV or 20 kV..... | 79 |
| Table IV.1. 4. Comparison between embedded and nonembedded spheres. | 80 |
| Table IV.1. 5. Nanofiber cross-section dimensions (nm)..... | 81 |
| Table IV.1. 6. Band intensity of FTIR spectra of PVA, sage, and electrospun PVA–sage nanofiber veils..... | 84 |
| Table IV.1. 7. Band intensity of FTIR spectra of PVA, thyme, and electrospun PVA–thyme nanofiber veils..... | 85 |
| Table IV.1. 8. Intensity of other characteristic bands of the FTIR spectrum of the less-relevant thyme-essential-oil nanofiber veils. | 85 |
| Table IV.1. 9. Intensity of other characteristic bands of the FTIR spectrum of the less-relevant thyme-essential-oil nanofiber veils. | 88 |
| Table IV.2. 1 Characterization of the PVA solutions: polyvinyl alcohol without additives (PVA), PVA with non-filtered turmeric (PVA_NF), and PVA with filtered turmeric (PVA_F). | 102 |
| Table IV.2. 2. Visual color test results. | 104 |
| Table IV.2. 3. CIE $L^*a^*b^*$ coordinates of the wax paper collector, PVA_NF_30 nanofibers, PVA_NF_120 nanofibers, PVA_F_30 nanofibers, and PVA_F_120 nanofibers..... | 104 |
| Table IV.2. 4. CIE $L^*a^*b^*$ coordinates of the cross-linked samples: wax paper (standard); cross-linked wax paper; PVA_NF_30_CL nanofibers; PVA_NF_120_CL nanofibers; PVA_F_30_CL nanofibers; PVA_F_120_CL nanofibers..... | 105 |

| | |
|---|-----|
| Table IV.2. 5. CIE L*a*b* coordinates of the wax paper collector, PVA_NF_30_H nanofibers, PVA_NF_120_H nanofibers, PVA_F_30_H nanofibers, and PVA_F_120_H nanofibers after the halochromic test. | 106 |
| Table IV.2. 6. CIE L*a*b* coordinates of the cross-linked samples: the wax paper collector (standard), cross-linked wax paper, PVA_NF_30_CL_H nanofibers, PVA_NF_120_CL_H nanofibers, PVA_F_30_CL_H nanofibers, and PVA_F_120_CL_H nanofibers after the halochromic test. | 107 |
| Table IV.3. 1. The electrospinning parameters. | 130 |
| Table IV.3. 2. Solution parameters. | 132 |
| Table IV.3. 3. Visual colour test results. | 135 |
| Table IV.3. 4. CIE Lab* data of the samples. | 136 |
| Table IV.3. 5. CIE Lab* data of the samples after the rubbing test. | 138 |
| Table IV.3. 6. Band intensity of FTIR spectra of electrospun PVA nanofibres, Acid Black 194 dye, and electrospun PVA+ Acid Black 194 nanofibres..... | 142 |
| Table IV.3. 7. Band intensity of the FTIR spectra of electrospun PVA nanofibres, sage oil, and PVA+ sage oil + Solvent Black 3 nanofibres. | 143 |
| Table IV.3. 8. Average diameter of the nanofibres and beads..... | 144 |

Capítulo I

Introducción

I.1. Nanotecnología

Los rápidos avances y los cambios en el estilo de vida han atraído a las personas hacia una vida más cómoda y suntuosa, donde el diseño y desarrollo de productos más pequeños, seguros, asequibles y rápidos es uno de los principales objetivos de multitud de sectores industriales. Desde hace décadas se han introducido en el mercado dispositivos de dimensiones considerablemente reducidas, como microchips, nanocápsulas, tubos de carbono, nanopartículas, entre otros, los cuales no solo aportan su cualidad de tamaño, sino que en muchos casos es posible realizar una función que en su forma y tamaño original sería inviable. La nanotecnología ha acaparado el foco de interés de la actualidad tecnológica, puesto que juega un papel esencial en la creación y desarrollo de infinidad de productos en sectores muy diversos [1].

La nanotecnología se caracteriza por la comprensión, manipulación y control de la materia a una escala de longitud del nanómetro. Esto implica la capacidad de sintetizar o modificar las propiedades físicas, químicas y biológicas de cada material para desarrollar las próximas generaciones de materiales, dispositivos, estructuras y sistemas [2]. La aplicación de esta tecnología aún requiere de una mayor modernización industrial y una mayor inversión en los campos de la investigación y el desarrollo, por este motivo, Europa, China y Estados Unidos se encuentran invirtiendo grandes cuantías económicas para aprovechar al máximo el inmenso potencial de esta nueva ciencia [3].

La tecnología a escala nanométrica está experimentando avances significativos en una amplia variedad de sectores industriales, abriendo la puerta a numerosas posibilidades de aplicación.

Uno de los ejemplos más conocidos de aplicación de esta ciencia es la industria informática; hace unos años, resultaba impensable concebir dispositivos portátiles, teléfonos móviles y otros aparatos prácticos con la delgadez que presentan en la actualidad. Incluso para el ciudadano común, resulta difícil imaginar que con el transcurso del tiempo estos dispositivos informáticos no solo se vuelven más avanzados y sofisticados, sino que también se vuelven más livianos y se integran cada vez más en nuestro uso cotidiano. En este sector existe una extensa demanda de disminuir el tamaño y peso al mismo tiempo que se aumenta su almacenamiento y velocidad, por ejemplo, se investiga en las memorias de acceso aleatorio magnetorresistivas como sustitutas de los dispositivos de almacenamientos convencionales [4,5], o en los transistores de nanotubos de carbono como alternativa a los dispositivos de silicio convencionales [6]. Actualmente, la nanotecnología junto a la computación se encuentra desarrollando dispositivos como drones y robots, diversificando su abanico de aplicaciones en áreas de producción, mantenimiento, inspección, transporte, análisis de datos, etc [7,8].

La impresión 3D constituye otra aplicación crucial en el ámbito de la nanotecnología, esta tecnología ha contribuido a disminuir la necesidad de infraestructuras industriales, a minimizar las operaciones de postprocesamiento, a reducir la generación de residuos y a disminuir la dependencia del ser humano en la gestión industrial. Además, los beneficios derivados de la impresión 3D y tecnologías afines han ampliado la flexibilidad en términos de productos personalizados, con impactos ambientales mínimos y prácticas sostenibles que implican un menor consumo de recursos y energía. La utilización de resinas procesadas a nanoescala, materias primas metálicas, termoplásticos y otros materiales permite la adaptación de propiedades específicas en la tecnología de impresión 3D [9,10].

Otro sector donde la nanotecnología ha impactado y ha supuesto un cambio en el desarrollo industrial convencional ha sido en la industria del bioprocesamiento. La integración de la nanotecnología en este sector ha catalizado una revolución en diversos aspectos clave de la producción alimentaria y biomaterial. Desde la identificación de patógenos, los dispositivos y materiales de embalaje inteligentes con función de biosensores, reutilizables y biodegradables, hasta la nanoencapsulación de ingredientes bioactivos; la nanotecnología ha desencadenado avances notables en la eficiencia de los procesos y controles de calidad de los productos alimenticios [11]. Uno de los desarrollos más significativos ha sido la aplicación de la nanotecnología en los procesos de fermentación, proporcionando una mayor eficiencia y producción de biomoléculas a un costo considerablemente más bajo en comparación con los métodos tradicionales [12,13].

Por otra parte, la mejora constante en la calidad de vida humana se ha logrado gracias a las exitosas aplicaciones de la nanotecnología en el ámbito médico, dando origen a un nuevo campo de aplicación conocido como nanomedicina. Este avance ha capacitado a los científicos para desarrollar opciones nuevas y mejoradas de prevención de enfermedades, detección y diagnóstico, tratamiento, secuenciación, y en la toma de acciones proactivas en el cuidado de la salud [14]. En el caso de la medicina regenerativa, se está empleando nanomateriales en multitud de procedimientos médicos, como la ingeniería de tejidos y la terapia celular para el tratamiento y

reparación de células, tejidos y órganos. Por ejemplo, los primeros marcapasos cardiacos eran relativamente grandes puesto que tenían un diámetro de hasta 55 mm y eran inflexibles y se encontraban alimentados por una batería de níquel-cadmio [15], sin embargo, gracias a la nanotecnología, actualmente se emplean nanocables suaves y flexibles de oro o silicio, los cuales se tienen mayor parecido al tejido cardiaco donde se injertan, es decir, son biocompatibles [16]. Los tipos de nanopartículas y nanomateriales más utilizados en el ámbito clínico son las micelas, liposomas, dendrímeros, nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas y puntos cuánticos [17].

La nanotecnología también ha supuesto un gran avance en la administración de fármacos, especialmente en el tratamiento del cáncer. De esta forma se facilita el suministro y la liberación controlada del medicamento en un sitio objetivo focalizado, se mejora la estabilidad y el metabolismo del fármaco, se consigue reducir la frecuencia de administración de este y se obtienen mejores rendimientos en tratamientos específicos [17,18].

Mediante este método se pueden reducir considerablemente los efectos secundarios de los fármacos, así como garantizar su eficacia atacando y eliminando las células objetivo. La administración mediante la encapsulación del fármaco permite emplear mayores dosis [18], así como compuestos que presentan una alta toxicidad; por ejemplo, la doxorubicina puede administrarse directamente sobre las células tumorales mediante el uso de liposomas sin afectar negativamente al corazón y los riñones [17,19].

La nanotecnología ha emergido como un campo revolucionario que va más allá de la escala microscópica, ofreciendo innovaciones significativas con aplicaciones que trascienden los límites convencionales. Además de sus notables contribuciones en la electrónica y la medicina, la nanotecnología ha encontrado aplicación en sectores tan diversos como la agricultura [20], la industria alimentaria [21,22], el sector de la construcción e ingeniería civil [23,24], la industria de la automoción [25], entre muchas otras. Su capacidad para manipular materiales a escala nanométrica promete transformar radicalmente diversas industrias, desencadenando avances que moldearán el futuro de la tecnología y la ciencia.

I.1.1. Nanotecnología en la industria textil

La industria textil es la más antigua entre todas las existentes en el mundo y durante siglos ha explotado fuentes de origen natural y artificial para la producción de distintos productos convencionales, tales como hilos, prendas de vestir, textil para el hogar, etc. Durante años se ha investigado en la mejora de estos productos, sus propiedades mecánicas, tonalidades de color, textura y su vida útil, sin embargo, la incesante demanda de los consumidores por nuevos productos textiles con novedosas e innovadoras características ha enfrentado a la industria textil a un forzado y acelerado avance tecnológico [26].

Tras el desarrollo innovador sobre los textiles convencionales han aparecido los conocidos “textiles inteligentes”, que pueden definirse como aquel textil que es capaz de detectar cambios en su entorno y responder ante él modificando uno o más de sus parámetros como respuesta.

Durante el desarrollo de los textiles inteligentes han aparecido tres generaciones: la primera generación de textiles inteligentes, o también llamados textiles inteligentes pasivos, son aquellos que tienen la habilidad de detectar un cambio en su entorno, pero no pueden ofrecer una respuesta. Dentro de esta clasificación pueden englobarse multitud de textiles con características antibacteriana, antiestática, retardante a la llama, protección UV, etc. Por otro lado, se encuentran los textiles inteligentes de segunda generación, es decir, los textiles inteligentes activos, los cuales son capaces de detectar alteraciones en el entorno y responder mediante la modulación de alguno de sus parámetros, por ejemplo, los textiles con capacidad termocrómica que cambian de color en función de la temperatura, los textiles con memoria de forma, entre otros. Por último, se encuentran los textiles de tercera generación o “súper inteligentes”, estos se encuentran integrados con electrónica, por lo tanto, además de responder ante una alteración del entorno también son capaces de adaptarse a él. Estos textiles “súper inteligentes” integran sensores, dispositivos ópticos, nanogeneradores y dispositivos de almacenamiento de energía. Un ejemplo son aquellos textiles capaces de detectar la temperatura del ambiente y responder mediante calentamiento o enfriamiento para mantener la temperatura corporal idónea [26,27].

La nanotecnología ha tenido un impacto significativo en el desarrollo de textiles inteligentes al proporcionar herramientas y procesos que permiten manipular la materia a escala nanométrica. La aplicación de nanotecnología en textiles inteligentes ha llevado a la creación de materiales con propiedades mejoradas en términos de resistencia, durabilidad, capacidad de respuesta y funcionalidad. Además, la nanotecnología puede sustituir a los dispositivos electrónicos utilizados recurrentemente en los textiles inteligentes de tercera generación, de esta forma se evita que la electrónica afecte a la suavidad, aspecto y peso de la materia textil.

La introducción de nanotecnología y nanomateriales en la industria textil ha redefinido la investigación sobre textiles inteligentes. Actualmente, la nanotecnología ha encontrado multitud de aplicaciones sobre materiales textiles; un ejemplo es la protección antibacteriana. La incorporación química o física a textiles de agentes antibacterianos de tamaño nanométrico tales como TiO_2 [28,29], quitosano [30,31], sales metálicas de Ag [32], Cu [33] o ZnO [34], entre otros nanomateriales pueden encargarse de eliminar la presencia de bacterias en los sustratos textiles o inhibir directamente el crecimiento [26,27].

También se ha hecho uso de los nanomateriales para aportar cualidades hidrófobas y oleóforas textiles convencionales. Mediante el empleo de nanotubos de carbono prístinos (CNT) [35] o nanopartículas de SiO_2 junto con un poli(metacrilato de glicidilo) (PGMA) [36] se consiguieron grandes ángulos de contacto entre la gota de agua y la superficie del textil, lo cual representa una elevada hidrofobicidad. La protección frente a la radiación ultravioleta también se consigue mitigar mediante la encapsulación de TiO_2 [29] y ZnO [34], los cuales son capaces de dispersar o absorber este tipo de radiación. Como se ha mencionado anteriormente, la nanotecnología ha supuesto un avance en el sector de la electrónica, se han incorporado numerosos nanomateriales conductores con el fin de alterar la estructura superficial de las fibras, permitiendo así la consecución de diversas funcionalidades inteligentes. Al mismo tiempo, investigadores enfocan su esfuerzo en conseguir supercondensadores para el almacenamiento de energía sin alterar la flexibilidad y las características de usabilidad de los textiles [27].

El principio de los textiles inteligentes en la percepción de un cambio en el entorno, es decir, la materia textil debe ser capaz de actuar como sensor frente a una alteración externa. Se ha explorado extensamente el potencial de los nanomateriales carbonosos, como las nanopartículas de carbono, el grafeno y los nanotubos de carbono (CNT), para desempeñar funciones como sensores livianos, flexibles y de alta sensibilidad. Estos materiales tienen aplicaciones prometedoras en campos como prendas inteligentes, monitoreo de la salud y detección de movimiento humano [37-39].

La nanotecnología ha demostrado ser un terreno prometedor en el ámbito de la innovación, y su aplicación va más allá de la mera adición de nanomateriales a diversos productos textiles con la intención de mejorar sus características. A medida que avanzamos, la esencia de la nanotecnología en la industria textil se extiende a la búsqueda de tecnologías que permitan la fabricación de textiles a escala nanométrica.

La verdadera revolución radica en la capacidad de diseñar y producir textiles con características únicas a nivel molecular. La nanotecnología textil no solo se limita a la miniaturización de materiales, sino que abre las puertas a la producción de textiles con propiedades personalizadas, como resistencia, porosidad y conductividad, a una escala antes inimaginable. Esta perspectiva holística busca no solo mejorar productos existentes, sino también redefinir la forma en que conciben y fabrican los textiles, explorando un mundo donde la precisión a nivel nanométrico redefine las posibilidades de su aplicación.

La producción de fibras con una sección transversal mínima representa uno de los desafíos más significativos dentro de la industria textil, especialmente en el ámbito de la hilatura química. La búsqueda de soluciones eficaces para este desafío en particular se ha convertido en un impulsor clave para la investigación y desarrollo en dicho ámbito, donde la innovación y la mejora continua son fundamentales para alcanzar unos objetivos ambiciosos.

I.2. Técnicas de producción de nanofibras

Las nanofibras han surgido como una ideal opción para producir nanomateriales unidimensionales (1D) con una alta aplicabilidad en multitud de industrias.

Como el resto de los nanomateriales, las nanofibras presentan varias características interesantes que han incentivado un crecimiento exponencial en su investigación. Sus cualidades más destacadas son su alta relación área superficial-volumen y su elevada porosidad, estas cualidades las convierten en unas candidatas excepcionales para muchas aplicaciones avanzadas.

Las nanofibras presentan una sección transversal 1000 veces más pequeña que el cabello humano, además tienen la capacidad de ser flexibles y poseer unas cualidades mecánicas y químicas idóneas para la aplicación que se requiere en función de los materiales que se empleen [40,41].

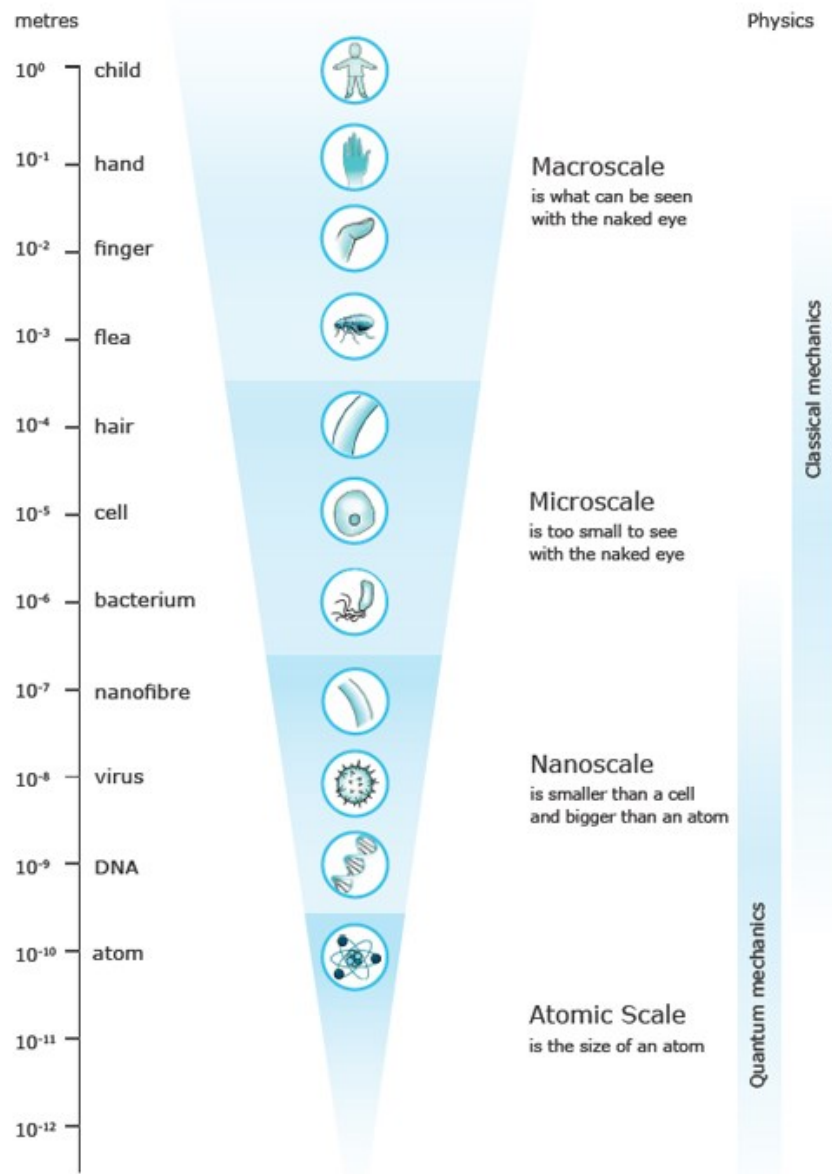


Figura I.1. Gráfico representativo de escala de tamaños [42].

Actualmente se han estudiado multitud de técnicas capaces de producir fibras con una sección transversal nanométrica, estas se prestan a la clasificación en varias categorías según ciertos criterios. En la Figura I.2. se muestran las distintas clasificaciones.

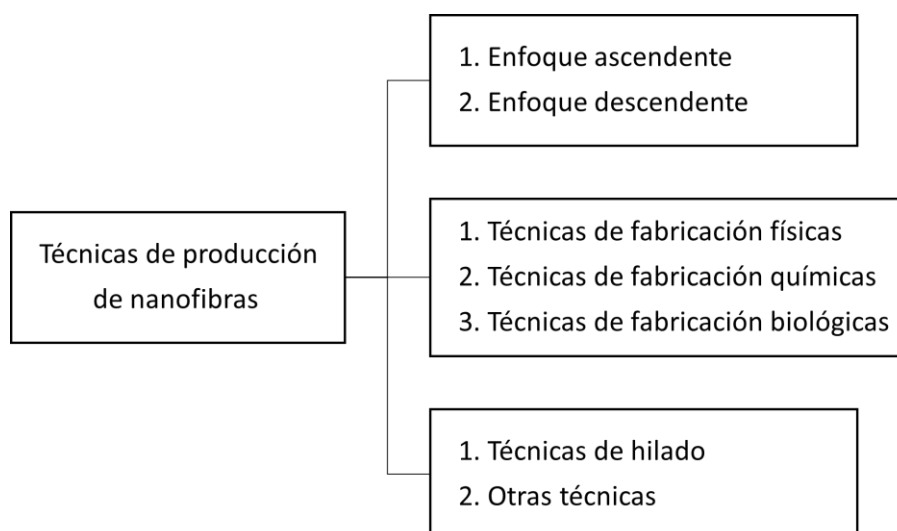


Figura I.2. Clasificación de las técnicas de producción de nanofibras [41].

Los métodos con enfoque ascendente se asemejan a una síntesis química, en estos, las unidades más simples como átomos, iones o moléculas pequeñas se ensamblan y organizan para formar una morfología unidimensional larga, es decir, la nanofibra. Las técnicas químicas suelen encontrarse dentro de esta categoría ascendente, como el proceso de autoensamblaje [43], las técnicas de deposición de vapor [41,44], entre muchas otras.

Por el contrario, las técnicas que se encuentran dentro de la categoría de “enfoque descendente” son aquellas en las cuales se emplea un material inicial más grande y se reduce su tamaño mediante distintos procesos físicos o químicos hasta alcanzar la escala nanométrica. Un ejemplo de este tipo de técnicas es la ablación mediante tecnología láser, en la cual se emplea un láser de alta potencia para fundir un pequeño volumen de material precursor y posteriormente, mediante la inyección de un chorro de gas supersónico se alarga el material fundido hasta conseguir las nanofibras [45].

Además de las mencionadas anteriormente, existen diversas técnicas avanzadas para la producción de nanofibras que amplían aún más el espectro de posibilidades en la ingeniería nanomaterial. Entre estas destacan el hilado por soplado de la solución, el cual implica la extrusión de una solución polimérica a través de una boquilla mientras se aplica un flujo de gas, resultando en la formación de fibras ultrafinas debido al estiramiento inducido por la fuerza del aire [46]. Otra técnica es el hilado centrífugo, este se genera mediante la aplicación de fuerzas centrífugas a una solución en rotación, lo que lleva a la creación de nanofibras a medida que la solución se dispersa [47]. El proceso de estirado implica la extrusión de un polímero fundido en forma de fibra de elevado diámetro seguido de un estiramiento mecánico, lo que conduce a la formación de fibras con diámetros reducidos [48].

Otro método utilizado para la formación de nanofibras es la síntesis de plantillas porosas, este se basa inicialmente en la creación de estructuras porosas que sirven como moldes para la formación de nanofibras, permitiendo un control preciso sobre la morfología y la distribución de tamaño de las fibras [49]. En el método de separación de fases se mezclan un polímero y un solvente

inmiscibles, posteriormente con la evaporación del solvente se forman las estructuras nanofibrosas [50].

Otras técnicas también utilizadas han sido la polimerización interfacial [51], la síntesis inducida por plasma [52], la deposición electroquímica [53] y un largo etcétera.

Sin embargo, en las últimas décadas una tecnología está destacando por encima del resto debido a su sencillo uso y su amplia variabilidad, esta es la electrohilatura [49].

I.3. La electrohilatura

La electrohilatura, también conocida como electrohilado o electrospinning en inglés, se define como una técnica avanzada de fabricación de materiales nanofibrosos que ha emergido como una herramienta poderosa en el campo de la nanotecnología.

Esta técnica se presenta como un método sencillo, económico, eficaz y prometedor para la producción de fibras continuas con diversas características, abarcando tamaños de diámetro que van desde sub-micras hasta nanómetros. Mediante la electrohilatura, es posible producir extensas áreas de superficie electrohilada, una alta relación entre el área de superficie electrohilada y su volumen, una elevada y ajustable distribución de poros y la capacidad de funcionalizar física o químicamente para diversas aplicaciones [54].

El electrohilado es un método notablemente versátil capaz de producir nanofibras ultrafinas en 1D, sustratos no tejidos en 2D y estructuras en 3D. Esta técnica ha ganado creciente interés tanto en la comunidad científica como en la industria.

Tal y como se representa en la Figura I.3., el equipo requerido para la electrohilatura consta de tres componentes: el componente extrusor, una fuente de alimentación de alto voltaje y la superficie colectora.

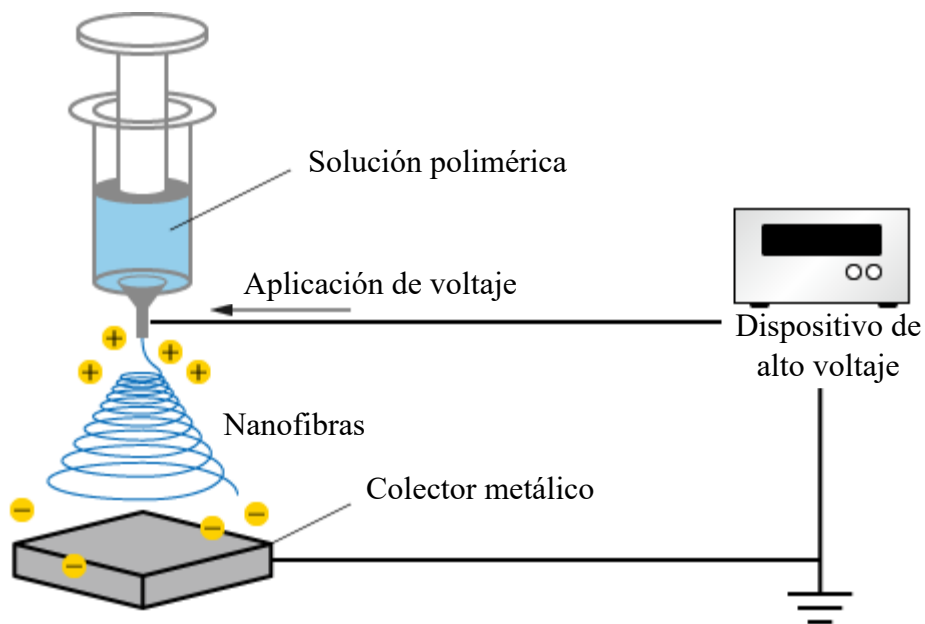


Figura I.3. Técnica del electrohilado. Imagen modificada de la referencia [55].

La disposición más básica se compone de una jeringa con un capilar metálico, en ella se almacena la solución a extruir, esta debe estar conectada a una bomba de inyección para aportar un caudal de alimentación constante. Por otro lado, el componente donde se recogen las nanofibras debe estar conectado a tierra, aunque no siempre es así.

El fundamento principal del proceso de electrohilado se sustenta en la interacción entre las fuerzas de tensión superficial de la solución retenida en el capilar extrusor y las fuerzas electrostáticas presentes entre el electrodo extrusor y el electrodo colector, las cuales facilitan la transformación de una solución viscoelástica en una serie de chorros que dan forma a las nanofibras al solidificarse [56].

El principio físico de la electrohilatura tiene sus raíces en la observación de fenómenos como la atracción eléctrica, la fuerza eléctrica y los polos magnéticos, inicialmente mencionados por William Gilbert en su libro "On the Loadstone and Magnetic Bodies, and on That Great Magnet the Earth" en 1800 [57]. Este concepto explica cómo una gota esférica de disolución puede deformarse en una forma cónica cuando se le aplica corriente eléctrica. Tiempo más tarde, Lord Rayleigh, al descubrir la interacción entre las fuerzas electrostáticas y los líquidos, publicó el libro "On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged With Electricity" donde estableció el Límite de Rayleigh, calculando la máxima fuerza que una gota podía soportar mientras se mantenía estable [58].

John F. Cooley patentó en 1900 la primera maquinaria de electrohilado, que utilizaba electrodos para dispersar fluidos sobre un colector cilíndrico giratorio. Posteriormente, Anton Formhals se enfocó en diseñar y desarrollar métodos y maquinaria de electrospinning, patentando 22 invenciones entre 1934 y 1944 [58]. En la década de 1960, Geoffrey Ingram Taylor desarrolló un

modelo matemático que explicaba el cambio de una forma esférica a cónica de una gota o solución polimérica al aplicarle una fuerte fuerza eléctrica. A medida que la fuerza del campo eléctrico incrementaba más allá del nivel crítico, la forma esférica de la gota evolucionaría gradualmente hasta una forma cónica, lo que más tarde se conocería como cono de Taylor. Después de ese periodo de investigación, la evolución del electrohilado se detuvo durante dos décadas, ya que no atrajo mucha atención por parte de la comunidad científica o la industria. Este estancamiento se debió principalmente a la carencia de herramientas de caracterización capaces de medir con precisión los tamaños de las fibras, especialmente aquellos con diámetros en el rango submicrométrico [56].

Aunque hubo avances tecnológicos, no fue hasta los años 90 que la nanociencia y la nanotecnología generaron un interés exponencial en el electrospinning, resultando en un aumento significativo de publicaciones e investigaciones; esto se logró gracias a la mayor disponibilidad de microscopios electrónicos capaces de discernir características a una escala nanométrica [56].

Actualmente, multitud de empresas han desarrollado e implementado líneas de producción industrial para la fabricación a gran escala de nanofibras electrohiladas en sus instalaciones. En el mercado actual las nanofibras electrohiladas gozan de una extensa aplicación en la purificación tanto del agua como del aire, abarcando productos industriales como filtros para vehículos automotores, así como bienes civiles que incluyen máscaras faciales y sistemas de filtración de agua [56,59].

I.3.1. Principios de la electrohilatura

El proceso de electrohilado de nanofibras viene determinado por un fenómeno electrohidrodinámico, donde una gota de solución se carga eléctricamente para generar un chorro, el cual experimenta un estiramiento y alargamiento, dando lugar a la formación de la nanofibra. Durante el proceso entran en juego multitud de fuerzas, tales como la tensión superficial, la fuerza electrostática, la fuerza viscoelástica, la fuerza repulsiva coulombica, la gravedad y la fuerza de arrastre del aire [54].

Inicialmente se presenta una gota de forma esférica en la punta del capilar extrusor conectado a la fuente de alto voltaje. Luego, el aplicar corriente eléctrica a la solución provoca que las cargas superficiales de igual signo de la gota esférica se repelan electroestáticamente entre sí mismas. Las fuerzas repulsivas actúan en dirección opuesta a la fuerza de la tensión superficial de la solución, por lo que somete a la gota a una deformación, de esta manera, la forma esférica deriva a una forma cónica, conocida como anteriormente se ha mencionado como cono de Taylor [54,56].

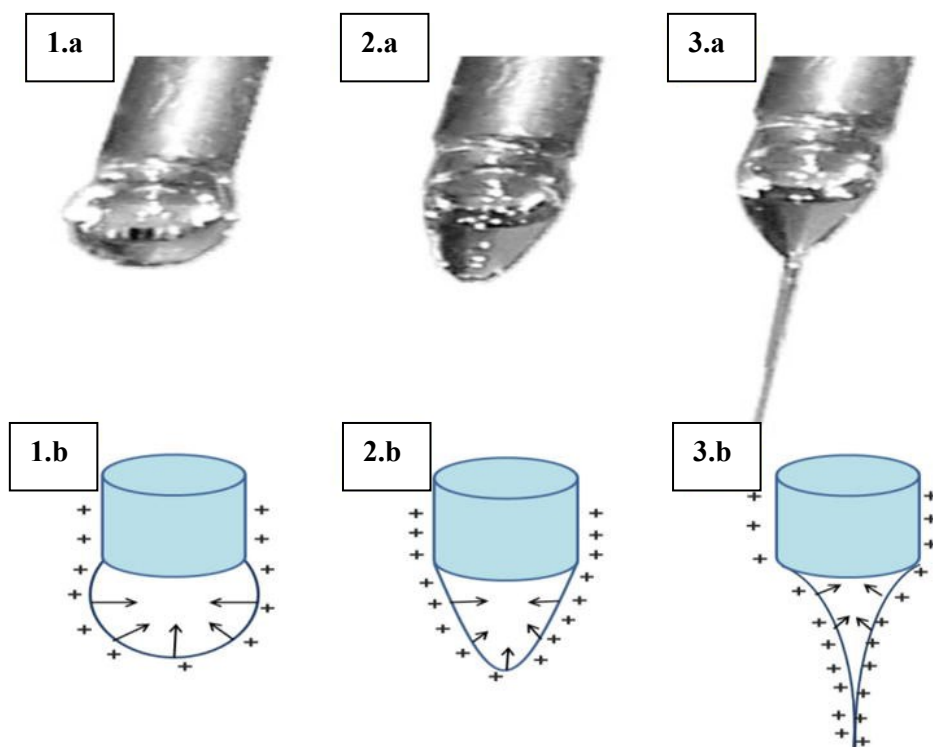


Figura I.4. Deformación de la gota de solución al aplicar corriente eléctrica hasta la formación del cono de Taylor [60].

Del vértice de este cono, se emite un chorro cargado eléctricamente que se acelera por el campo eléctrico. Inicialmente, el chorro se extiende en línea recta en el espacio cercano al capilar extrusor, espacio conocido como región de campo cercano. Posteriormente, fuera de esta región experimenta movimientos de latigazo intensos debido a inestabilidades de flexión.

A medida que el chorro en línea recta se estira hasta alcanzar diámetros más reducidos, durante el adelgazamiento en la región del campo lejano pueden sucederse diferentes perturbaciones o inestabilidades que pueden provocar hasta la fragmentación del chorro en múltiples gotas. Durante el proceso de estiramiento de la fibra, esta comienza a solidificarse debido a la evaporación del solvente o el enfriamiento de la materia fundida. Finalmente, las nanofibras electrohiladas, estiradas y solidificadas se depositan sobre una superficie colectora formando un velo nanofibroso [56].

A pesar de su básico concepto, que implica la aplicación de un campo eléctrico a una solución viscoelástica para producir nanofibras, la variabilidad y complejidad inherentes a la técnica demandan una consideración minuciosa de diversos parámetros.

I.3.2. Parámetros

Para lograr un resultado óptimo en el proceso de electrohilado, es esencial tener en consideración una extensa variedad de parámetros.

Estos pueden clasificarse en tres categorías: aquellos determinados por la composición de la solución de polímero y disolvente, los asociados al propio proceso de electrohilado, y los vinculados a las condiciones ambientales del lugar donde se lleva a cabo el experimento. La modificación de estos parámetros ejerce un impacto significativo, especialmente sobre la morfología y el diámetro de las nanofibras resultantes.

I.3.2.1. Parámetros de la solución

Las características físicas y químicas de la solución a extruir determinan ciertos parámetros que influyen directamente en la calidad y características de las nanofibras producidas. A continuación, se explican brevemente la influencia de cada uno de estos parámetros:

Concentración de la solución

La formación de fibras en el proceso de electrohilado se ve significativamente influenciada por la concentración de la solución polimérica. Este factor desempeña un papel crucial, ya que se encuentra estrechamente ligado a la viscosidad y la tensión superficial de la solución, factores determinantes en el desarrollo de las fibras.

Cuando se presenta una concentración muy baja, la capacidad de hilatura es deficiente, por lo que debido a la tensión superficial de la solución se genera un proceso de electropulverización, es decir, se forman gotas dirigidas hacia el colector en lugar de nanofibras. Cuando se emplea una concentración media, el electrohilado se produce de forma inestable lo que ocasionará la aparición de perlas en la sección longitudinal de las nanofibras [61].

Al emplear concentración de materia en la solución altas se obtienen nanofibras sin perlas, además, múltiples estudios han demostrado que el aumento paulatino de la concentración deriva en distancias promedio más grandes entre perlas, el cambio de forma de perla esférica a forma de huso y la obtención de diámetros mayores [61].

Peso molecular

El peso molecular de los polímeros influye en su comportamiento y capacidad para formar estructuras entrelazadas en soluciones. En general, polímeros con pesos moleculares más altos tienden a exhibir una mayor capacidad de entrelazamiento debido a sus largas cadenas, lo que favorece la formación de redes tridimensionales.

Aparecen nanofibras perladas cuando se utilizan polímeros con bajo peso molecular, sin embargo, estas pueden desaparecer cuando se emplea un material con un alto peso molecular, aunque se utilice una baja concentración en la solución polimérica [61,62].

Viscosidad

La viscosidad es otro parámetro crucial en el electrohilado, desempeña un papel fundamental en la determinación del diámetro y la morfología final de las nanofibras. Una viscosidad baja resulta en la formación de gotas en lugar de fibras continuas, ya que la solución gotea a través del capilar. Por el contrario, una viscosidad demasiado alta puede obstruir el capilar, impidiendo la salida de la solución y evitando de igual forma la formación de nanofibras. Por lo tanto, es esencial encontrar un equilibrio óptimo entre la viscosidad y la concentración de polímero en la solución para lograr los diámetros deseados en las nanofibras. En general, a mayores valores de viscosidad y concentración, se obtienen fibras con mayor diámetro y uniformidad [63,64].

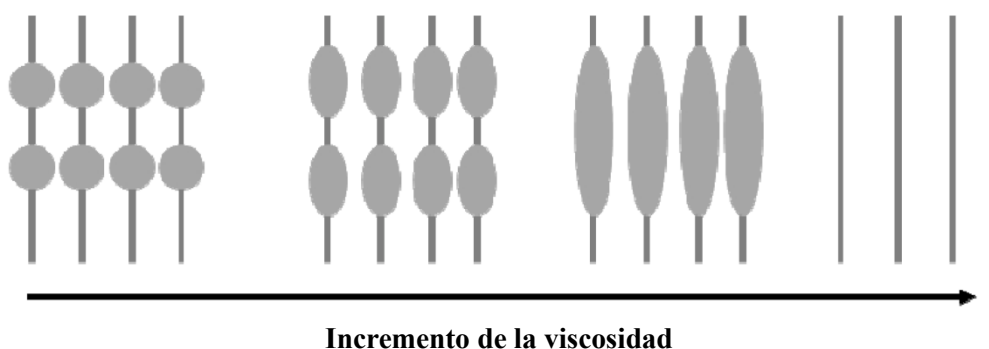


Figura I. 5. Influencia de la viscosidad sobre la morfología de las nanofibras [63].

Tensión superficial

Este parámetro tiene un efecto importante sobre la morfología de las nanofibras electrohiladas. El coeficiente de tensión superficial depende directamente del polímero y del disolvente utilizados. Investigaciones han demostrado una disminución en la formación de perlas al disminuir la tensión superficial y lograron obtener nanofibras manteniendo concentraciones constantes [61].

Conductividad

La conductividad en el proceso de electrohilado está influenciada por varios factores, incluido el tipo de polímero utilizado, el solvente empleado y la capacidad de incorporar sales ionizables. Se ha comprobado que el incremento en la conductividad de la solución provoca una reducción en el diámetro de la fibra y un aumento en su alargamiento. En contraste, cuando la conductividad es baja, indicando un transporte limitado de iones cargados, no se logra el alargamiento necesario para obtener una fibra uniforme, y en su lugar se forman perlas en su sección.

Para mejorar la conductividad de la solución, se pueden agregar sales, lo que resulta en una mayor uniformidad de las fibras y una disminución en la formación de perlas [62].

Volatilidad del solvente

La elección del disolvente desempeña un papel de suma importancia en el proceso de electrohilado. La solubilidad del polímero en el disolvente y el punto de ebullición del disolvente son aspectos clave que deben considerarse cuidadosamente al seleccionar el disolvente adecuado. Se prefieren los disolventes volátiles, ya que facilitan la deshidratación de las nanofibras a lo largo de la trayectoria desde la punta del capilar hasta la superficie colectora. Además, un bajo punto de ebullición resulta en una rápida tasa de evaporación.

No obstante, es importante evitar disolventes altamente volátiles con puntos de ebullición extremadamente bajos, ya que podrían evaporarse directamente en la punta del capilar, causando obstrucciones y afectando el flujo de la solución de polímero. Por otro lado, los disolventes con puntos de ebullición elevados pueden no deshidratarse completamente antes de llegar al colector, lo que puede resultar en una morfología de nanofibras plana y en forma de cinta o en una aglomeración de nanofibras sin solidificarse completamente [54].

I.3.2.2. Parámetros del proceso

Como se ha mencionado previamente, la obtención de resultados satisfactorios en el proceso de electrohilado no solo depende exclusivamente de los parámetros de la solución, sino que también está influida por los otros que están directamente involucrados en la fase de producción.

Voltaje aplicado

La influencia del voltaje en el proceso de electrohilado de nanofibras es un factor de gran relevancia. Estudios existentes han generado perspectivas divergentes sobre su efecto. Se ha observado que cuando la viscosidad es muy baja, no se logra una formación continua de fibras, mientras que una viscosidad excesivamente alta dificulta la expulsión fluida de los chorros de la solución polimérica. Esto destaca la importancia de mantener una viscosidad óptima para el proceso de electrohilado [62].

Por un lado, algunos investigadores sostienen que el aumento del voltaje conlleva a una mayor cantidad de solución en el chorro, resultando en la obtención de fibras con un diámetro de mayor tamaño [65,66]. Por el contrario, otros autores sugieren que el aumento del voltaje aplicado incrementa las fuerzas de repulsión del campo eléctrico, estirando más el chorro y, por ende, disminuyendo el diámetro de la fibra [61,67].

Es importante señalar que niveles de voltaje excesivamente altos pueden dar lugar a la formación de perlas en el resultado final. Por otro lado, aplicar un voltaje demasiado bajo puede obstaculizar el proceso de electrohilado, ya que las fuerzas de repulsión pueden no superar la tensión

superficial de la solución, impidiendo la formación de fibras de manera efectiva. Este equilibrio en la aplicación del voltaje es crucial para obtener resultados controlados y reproducibles en el electrohilado de nanofibras [61].

Caudal de alimentación

Para mantener una producción continua en el proceso de electrohilado, es esencial mantener un caudal mínimo constante. Investigaciones han demostrado que se logran resultados superiores, como la obtención de fibras lisas y uniformes, cuando se utiliza un caudal de alimentación más bajo, pues de esta forma la solución tiene tiempo de polarizarse adecuadamente [54,61,62].

Contrariamente, al emplear un caudal de alimentación alto, se acelera la expulsión del chorro, lo que puede llevar a que el disolvente no se evapore completamente y la nanofibra no se solidifique, resultando en la formación de nanofibras gruesas y perladas. Un flujo muy alto puede ocasionar directamente un goteo continuo de la solución.

Generalmente se prefiere aplicar un flujo de alimentación bajo para mantener una producción del chorro de nanofibras continuo y estable.

Distancia entre electrodos

El espacio existente entre el electrodo extrusor y el colector ejerce su influencia en el tiempo disponible para que el solvente se volatilice, impactando así directamente en la morfología de las fibras [68].

Se requiere una distancia mínima entre los electrodos para permitir que el disolvente se evapore adecuadamente después de la expulsión del chorro, de lo contrario, se obtiene un resultado con la presencia de perlas. A medida que se incrementa la distancia entre los electrodos, las fibras resultantes tienen un diámetro menor debido al mayor estiramiento que experimenta el chorro durante el proceso de electrohilado [54]. No obstante, es importante destacar que tanto distancias extremadamente grandes como extremadamente pequeñas pueden propiciar la formación de nanofibras perladas debido a la inestabilidad del chorro [61,69].

Morfología de la superficie colectora

El aspecto de la superficie donde se depositan las nanofibras electrohiladas puede influir en gran medida a la formación de los velos.

Los resultados de nanofibras alineadas se pueden conseguir en función de 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.

El uso de colectores metálicos y conductores facilita la reducción de las cargas y, consecuentemente, de las fuerzas de repulsión entre las fibras. Esto se traduce en la obtención de fibras con superficies lisas y estructuras más densas [61].

En apartados posteriores se ahondará en la variabilidad de los dispositivos de recolección de nanofibras utilizados en la electrohilatura.

I.3.2.3. Parámetros ambientales

Además de los factores relacionados con el proceso de electrohilado y la composición de la solución, se ha señalado recientemente la influencia de las condiciones ambientales, como la humedad relativa, la temperatura y la presión del aire, sobre el diámetro y la morfología de las nanofibras.

Temperatura ambiente

Se ha evidenciado una relación inversa entre la viscosidad y la temperatura; a medida que la temperatura aumenta, la viscosidad de la solución disminuye, lo que puede resultar en la aparición de nanofibras más delgadas con un diámetro inferior [54,62].

De igual forma, una temperatura alta puede causar una evaporación más rápida del solvente, sin embargo, este aspecto puede provocar la obstrucción del componente extrusor al solidificarse directamente sobre la punta del capilar.

Humedad relativa

La presencia de humedad durante el electrohilado muestra un impacto significativo en la morfología de las nanofibras.

Investigaciones han corroborado que el incremento de la humedad durante el proceso de electrohilado conlleva a la aparición de diminutos poros circulares en la superficie de las nanofibras, así como a un aumento en su número, diámetro, forma y distribución. Una humedad relativamente baja produce fibras con un diámetro pequeño, mientras que, una humedad alta produce fibras más gruesas y generalmente porosas. Además, la orientación de las nanofibras sobre la superficie colectora puede desaparecer con una humedad elevada [70].

En condiciones de humedad extremadamente baja, un disolvente volátil tiene la capacidad de evaporarse a un ritmo acelerado. En ocasiones, la velocidad de evaporación es tan veloz en la punta de la capilar que puede generar problemas en el proceso de electrohilado [70].

Presión del aire

El electrohilado debe llevarse a cabo bajo condiciones de presión atmosférica. Si se producen fluctuaciones en la presión del aire durante el proceso, es probable que surjan inestabilidades en el chorro de electrohilado. Estas variaciones también pueden incidir en la volatilidad del solvente empleado en la solución, lo que a su vez puede afectar la morfología final de la nanofibra [69].

I.3.3. Variabilidad del equipo de electrohilado

A lo largo de los años, la técnica de electrohilado ha experimentado una evolución notable, respaldada por una extensa investigación y desarrollo, lo que destaca su versatilidad en el proceso y la obtención de resultados.

Se han introducido diversas variaciones en los componentes de la maquinaria de electrohilado, tanto en los sistemas de extrusión de la solución como en la tipología del colector. Aunque el sistema convencional de extrusión sigue siendo mediante un capilar monoaxial conectado a una jeringa que contiene una solución polimérica, se han explorado alternativas como el capilar coaxial [71], triaxial [72] e incluso multiaxial [73]. Estas configuraciones permiten la producción de nanofibras de distintos materiales u otras que incluyen principios activos o aditivos en su interior, siendo denominadas fibras núcleo-membrana. Además, se ha investigado la producción de fibras con dos componentes lado a lado [74], como en el electrohilado de soluciones en emulsión, donde un compuesto inmisible se encuentra en una fase dispersa [75], entre otros métodos, como se ilustra en la Figura I.6.

Este nivel de diversificación en la técnica de electrohilado ha ampliado significativamente las posibilidades de diseño y aplicación de nanofibras en diversas áreas [75].

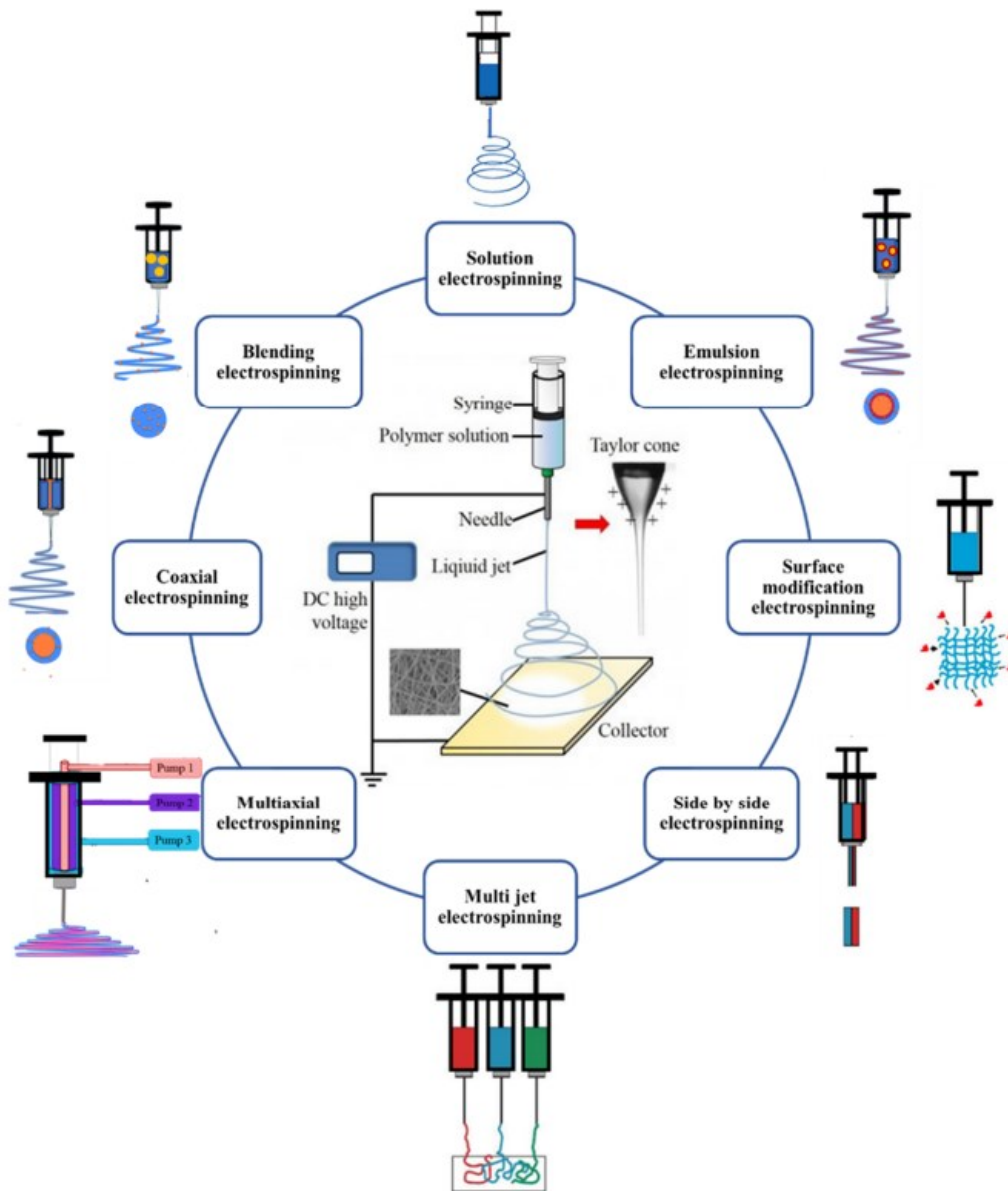


Figura I. 6. Distintas tipologías de extrusión mediante el uso de capilares en el electrohilado [75].

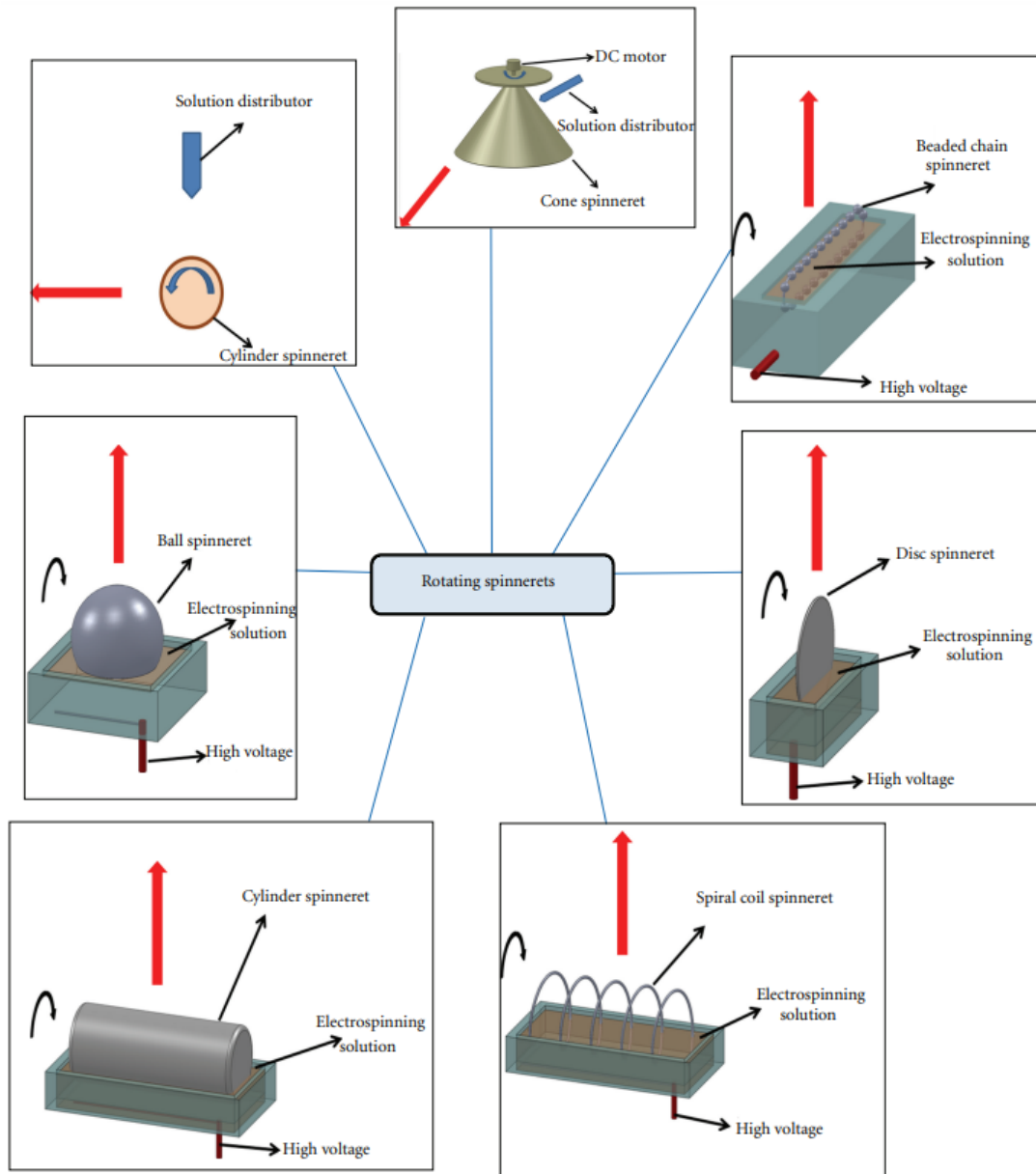


Figura I. 7. Componentes extrusores rotatorios parcialmente sumergidos en la solución de electrohilado [76].

Asimismo, la versatilidad del proceso de electrohilado se evidencia en la diversidad de elementos utilizados para la extrusión de la solución polimérica. No se limita únicamente al uso de capilares, sino también se han encontrado estudios que emplean diversos elementos metálicos parcialmente sumergidos en la solución polimérica.

La Figura I.7. muestra la variedad de elementos empleados con este propósito, destacando formas como cónicas, cilíndricas, esféricas, en espiral, en forma de disco o compuestos de eslabones. Esta amplia gama de opciones para la extrusión refleja la adaptabilidad del electrohilado a distintas configuraciones experimentales, ofreciendo oportunidades para la optimización del proceso y la obtención de nanofibras con propiedades específicas [76].

Otro enfoque para la extrusión de la solución polimérica implica el uso de superficies no sumergidas en la disolución, las cuales se cubren con la solución mediante una alimentación continua, tal como se representa en la Figura I.8.

Estos métodos de extrusión ofrecen ciertas ventajas frente a las técnicas que emplean capilares extrusores. Con estos elementos extrusores se consigue una mayor productividad de electrohilado debido a la generación de una mayor cantidad de conos de Taylor a lo largo de toda la superficie. Sin embargo, también presentan algunas desventajas, como la rápida evaporación del solvente cuando es volátil, lo que podría resultar en una modificación en la concentración del polímero en la solución [77].

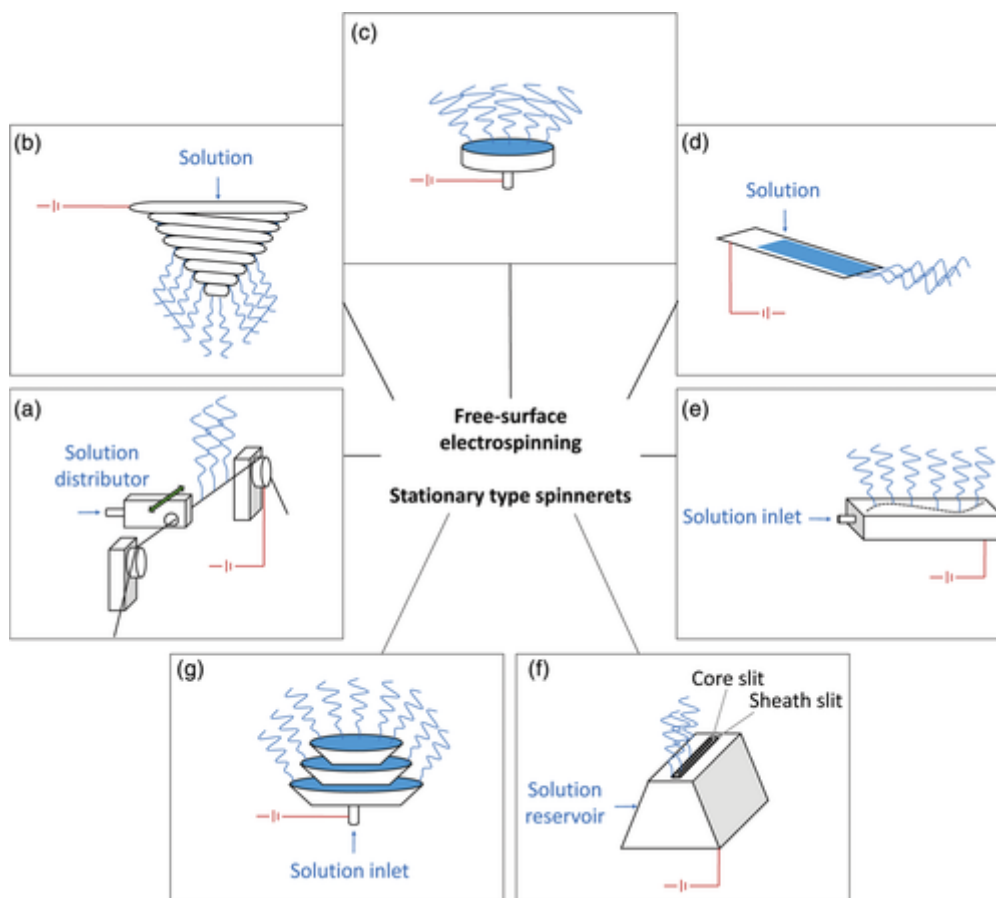


Figura I. 8. Componentes extrusores no sumergidos para el electrohilado [62].

No solo ha habido innovaciones en los componentes de extrusión del electrohilado, sino que también se han empleado diversas superficies colectoras. Estas superficies pueden configurarse en disposición vertical u horizontal [62]. No obstante, se presenta un inconveniente en la disposición horizontal del colector, como se muestra en la Figura I.9., ya que, si la solución posee baja viscosidad, es posible que esta se escape por el capilar y caiga sobre la superficie en forma de gotas, generando defectos en la superficie nanofibrosa recogida y provocando un electrohilado inestable. Entre los colectores empleados, según la bibliografía, se encuentran superficies planas, rejillas, cilindros rotatorios, discos giratorios y cilindros rotatorios compuestos de alambres, entre una gran variedad [69,78].

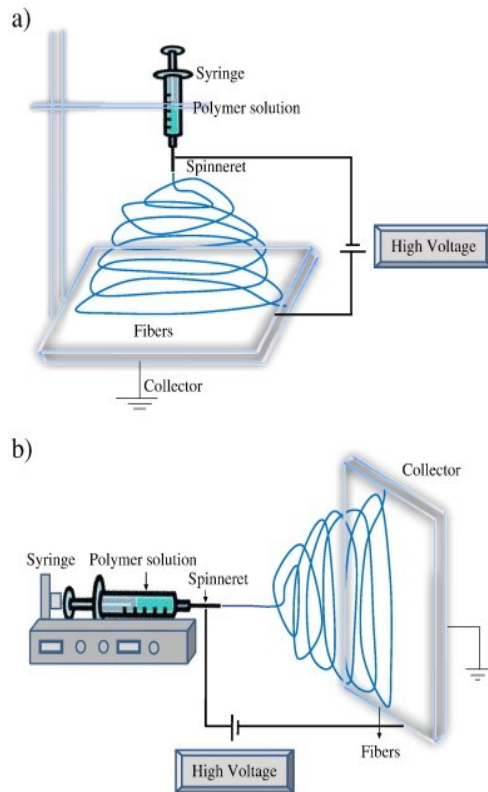


Figura I. 9. Disposición vertical y horizontal del sistema de electrohilado básico [62].

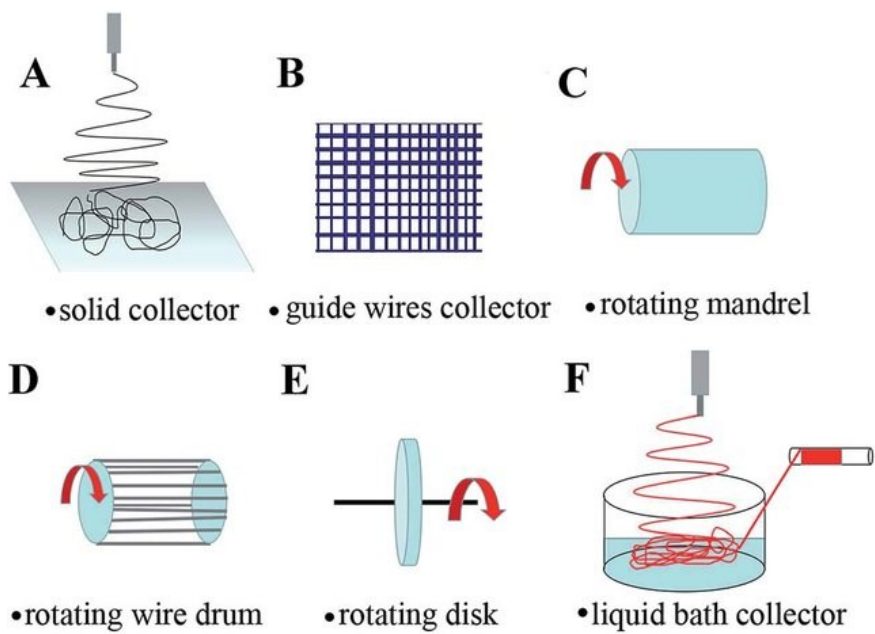


Figura I. 10. Variedad de superficies colectoras [69].

Además, la aplicación final del velo de nanofibras en diversos sectores ha propiciado una sinergia entre la técnica del electrohilado y la tecnología 3D. La impresión 3D es capaz de fabricar multitud de elementos con formas completamente diversas, los cuales posteriormente pueden utilizarse como superficies colectoras de nanofibras. El proceso de electrohilado se realiza directamente sobre el colector impreso en 3D, adaptándose el velo nanofibroso a la morfología presentada, posteriormente, se pueden retirar las nanofibras del soporte obteniéndose así un velo nanofibroso con una forma exactamente idéntica a la del colector [79,80].

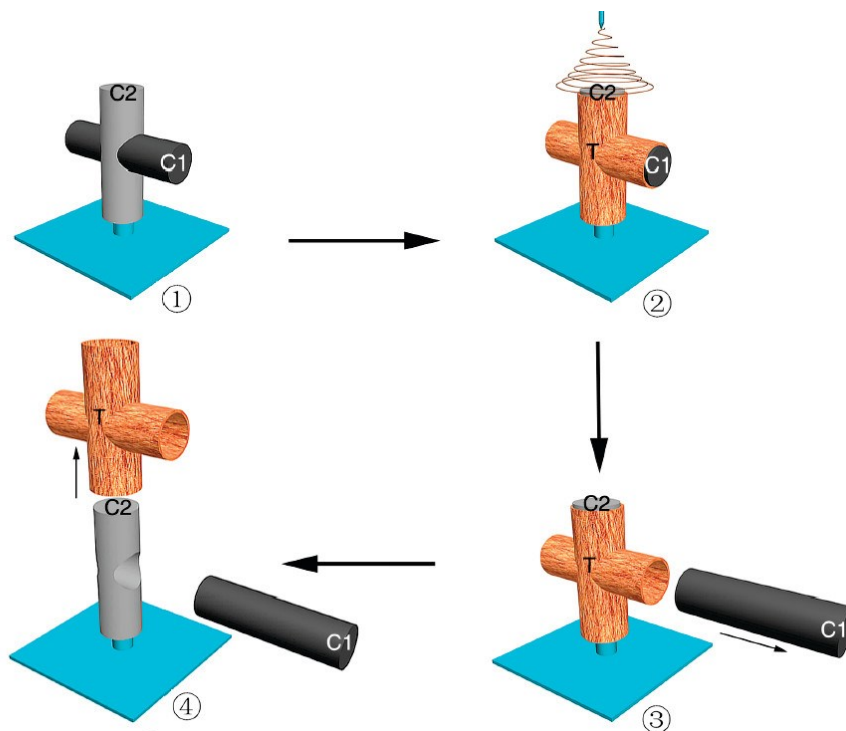


Figura I.11. Sinergia entre la tecnología de impresión 3D y la técnica del electrohilado [80].

I.3.4. Estados del polímero

Para lograr resultados óptimos en la electrohilatura, es esencial contar con una solución que posea características específicas, siendo la viscoelasticidad un factor importante. La viscoelasticidad de la solución es vital porque influye directamente en la formación y estabilidad de las fibras durante el proceso de electrohilatura. Una solución viscoelástica permite una adecuada fluidez y deformación bajo la acción de las fuerzas aplicadas durante el proceso de electrohilado, facilitando así la formación de fibras finas y uniformes.

Hasta la fecha la electrohilatura se ha empleado en multitud de sectores muy diversos, los cuales poseen unos requerimientos técnicos muy diferentes, por esta razón multitud de investigadores han utilizado materias primas muy diversas para preparar las soluciones a electrohilar.

A continuación, se detallan distintos métodos de preparación de la solución requerida para el proceso de electrohilado.

I.3.4.1. Disolución

El método de disolución es el más sencillo, se disuelve la materia polimérica en un solvente adecuado para formar una solución. Como se discutió anteriormente, la elección del polímero y del solvente es crítica para obtener una solución viscoelástica que permita la formación de fibras nanométricas según los requerimientos de su aplicación.

Multitud de investigaciones han empujado tanto polímeros de origen sintético como de origen natural. Algunos de los polímeros sintéticos más utilizados en el electrohilado son el poli(ácido L-láctico) (PLA) [81-83], poli(alcohol vinílico) (PVA) [84,85], policaprolactona (PCL) [86], poliuretano termoplástico (TPU) [87,88], entre muchos otros.

Por otra parte, la celulosa [89,90], quitosano [91,92], almidón [93,94] o el algitano [95,96] son algunos de los polímeros de origen natural más utilizados en la técnica del electrohilado. La aplicación de estos polímeros de origen natural facilita la biodegradación, biocompostabilidad y biocompatibilidad de los productos finales.

En el presente proyecto el polímero seleccionado ha sido el PVA, este es un polímero polihidroxivinílico soluble en agua. A diferencia de muchos otros polímeros que son hidrófobos, el PVA tiene grupos hidroxilo (-OH) en su estructura, este lo confiere propiedades hidrofílicas. Debido a su cualidad biodegradable, su simple limpieza, seguridad, excelente resistencia química, su estabilidad térmica y la capacidad de modificarse fácilmente a través de sus grupos -OH, se ha utilizado ampliamente en procesos de extrusión en caliente. Además, el PVA, mediante un fácil proceso de reticulación es posible transformarlo en un polímero hidrófobo, esta cualidad aumenta exponencialmente su aplicabilidad [84, 97-99].

El método de disolución se posiciona como el fundamento básico, del cual derivan los métodos de emulsión y dispersión, explicados en los siguientes apartados. En este enfoque, la disolución actúa como la base primaria, estableciendo el punto de partida para la evolución de procesos secundarios como la emulsión y la dispersión con la finalidad de añadir diversos compuestos que aporten nuevas características o faciliten el proceso y obtención de nanofibras.

I.3.4.2. Emulsión

Una emulsión se define como una mezcla coloidal de dos líquidos inmiscibles, como agua y aceite. La fase dispersa, que en este caso podría ser el polímero, se dispersa en forma de pequeñas micelas o “gotas” en la fase continua, que podría ser el solvente. En muchas ocasiones se hace uso de un agente tensioactivo que se encarga de reducir la tensión superficial entre las dos fases.

Generalmente, la estabilidad de la emulsión es un factor clave para su utilidad, es decir, la fase dispersa debe mantenerse estable en forma de micela durante el tiempo en la fase continua. Para encontrar esta estabilidad y evitar la coalescencia de la fase dispersa se hace uso de agentes estabilizantes.

En la electrohilatura, las emulsiones desempeñan un papel fundamental al dotar de nuevas características a las nanofibras producidas. Además, la elección cuidadosa de los componentes de la emulsión permite la introducción de funcionalidades adicionales, como propiedades hidrófobas o capacidades de liberación controlada, ampliando así las aplicaciones potenciales de las nanofibras electrohiladas en diversos campos, desde la medicina hasta la industria del packaging.

Por ejemplo, investigadores desarrollaron una técnica para la administración de fármacos insolubles en agua mediante la encapsulación de tangeretina (TAN) por medio de una emulsión con PVA/PAA como fase continua [100]. Otro ejemplo utilizó una emulsión de PLA/GG y aceite esencial de tomillo para electrohilar un sistema prometedor en la seguridad y vida útil de los alimentos envasados [101].

La incorporación estratégica de emulsiones en el proceso de electrohilatura se convierte así en una herramienta versátil para desarrollar multitud de investigaciones que buscan personalizar las propiedades de las nanofibras a medida que avanzan en la innovación de materiales avanzados.

Multitud de investigaciones han sustituido la adición directa del principio activo embebido en el polímero por la microencapsulación de este. Esta técnica es particularmente útil cuando se requiere una liberación direccional del principio activo en momentos o en lugares específicos. Los principales beneficios que se generan frente a la retención del principio activo embebido en el polímero son:

- La microencapsulación proporciona una barrera física más robusta alrededor del principio activo, ya que este queda contenido dentro de una cápsula. Esto puede ofrecer una mayor protección contra factores externos como la luz, el oxígeno y la humedad, lo que resulta en una mayor estabilidad y vida útil del principio activo.
- La microencapsulación permite la inclusión de principios activos que podrían ser incompatibles con el polímero en la forma de distribución homogénea. Esto amplía la gama de principios activos que pueden ser utilizados en una formulación.
- Dependiendo de la formulación de las microcápsulas, se puede lograr una liberación controlada a lo largo del tiempo o en respuesta a condiciones específicas (por ejemplo, pH, temperatura, presión). En el caso planteado en esta tesis, la liberación se produce por presión. Esto puede ser crucial en aplicaciones farmacéuticas, cosméticas o en sistemas de liberación controlada para agricultura o textiles técnicos.
- La concentración de principio activo en la microcápsula es mayor que si se retiene de forma homogénea en el polímero, por lo que su liberación da lugar a mayores cantidades. Aunque se debe resaltar que ello hace que se pierda homogeneidad de concentraciones a lo largo del velo de nanofibras. En aplicaciones donde las propiedades organolépticas son críticas (como en la industria cosmética o alimentaria), la concentración del principio

activo puede ser crítica, y la microencapsulación puede permitir una liberación de fragancias o sabores de manera más controlada y precisa, con cantidades que sean sensibles a la pituitaria o a las papilas gustativas.

I.3.4.3. Dispersión

En este método, la materia se dispersa en el solvente sin llegar a formar una solución homogénea. Las partículas se distribuyen en el solvente, y la estabilidad de esta dispersión es crucial para el proceso de electrohilado.

Una inadecuada dispersión de las partículas puede llegar a formar agregados, lo cual, en función del tamaño es capaz de obstruir el componente extrusor del equipo de electrohilatura e impedir la realización de un proceso uniforme.

Al igual que el método de emulsión, la dispersión ofrece la posibilidad de añadir múltiples compuestos a una solución inicial, obteniendo de esta forma una mejora en el proceso de electrohilatura por la modificación de distintos parámetros, o nuevas cualidades en las nanofibras. Algunos autores han investigado la adición de aditivos conductores (pigmentos) en una solución de PLA con la finalidad de observar cómo decrece el diámetro de las nanofibras al aumentar la conductividad de la dispersión [102].

La adición de nanopartículas mediante dispersión también ha sido ampliamente estudiada como una alternativa para la elaboración de soluciones para electrohilar. Por ejemplo, autores han añadido dióxido de titanio (TiO_2) a una solución polimérica con la finalidad de obtener velos nanofibrosos con capacidad autolimpiante, con protección UV y actividad antibacteriana [28, 104]. Otra partícula ampliamente utilizada por sus excepcionales características es la plata (Ag), por ejemplo, su adición en un velo nanofibroso de acetato de celulosa y nanotubos de carbono propició un efecto antibacteriano de larga duración [104].

En resumen, el método de dispersión emerge como una técnica altamente efectiva para la introducción de diversos compuestos en soluciones, posibilitando la distribución uniforme de partículas.

I.3.5. Aplicabilidad de las nanofibras

La evolución tecnológica y la diversificación en la producción de nanofibras han impulsado la innovación en diversos sectores gracias a sus características únicas y singulares. Estas nanofibras ofrecen una excepcional relación entre superficie y volumen, una cualidad inigualable por otras estructuras textiles. Esta particularidad ha adquirido especial relevancia en la fabricación de estructuras laminares no tejidas.

Filtración

Un campo donde el electrohilado se presenta como una técnica altamente prometedora para mejorar la eficiencia en la producción es el sector de la filtración. La demanda en este ámbito experimentó un crecimiento significativo en un periodo breve, impulsado por la emergencia del Covid-19, lo que ha estimulado la innovación en productos con alta capacidad filtrante. Las membranas de nanofibras, caracterizadas por su tamaño de poro y fibra en el rango nanométrico, una elevada relación entre área superficial y volumen, así como una alta cohesión superficial, ofrecen una eficiencia de filtración notable frente a partículas de tamaño inferior a 0,5 μm [66].

Se han diseñado estructuras nanofibrosas para prevenir la inhalación de partículas con diámetros inferiores a 2,5 μm , las cuales según muchos estudios pueden provocar serios problemas en el ser humano, tales como cáncer, asma, insuficiencia cardiaca e incluso la muerte [105].

Las membranas electrohiladas presentan la capacidad de simular filtros en entornos húmedos, filtrar partículas del aire [106], absorber sustancias tóxicas de gases y aguas residuales [107], así como separar agua y aceite [108]. Además, demuestran cualidades aislantes tanto acústicas [109] como térmicas [110].

Medicina

Actualmente, las nanofibras están siendo aplicadas de manera destacada en el ámbito de la medicina, desempeñando un papel fundamental como sustituto biológico y soporte para la reconstrucción, cuidado y mejora de tejidos nerviosos y musculares. La investigación en materiales biocompatibles ha avanzado de forma paralela a la aplicación del electrohilado. La formación de velos de nanofibras compatibles con los tejidos humanos se utiliza como matriz para el crecimiento celular, la cicatrización y la formación de nuevas matrices extracelulares naturales [111].

Otra faceta interesante en el uso de las nanofibras en el sector de la biomedicina es su aplicación en la administración controlada de fármacos. La alta área específica lograda mediante la técnica del electrohilado, junto con la variabilidad en diámetros y morfología de las fibras, así como la facilidad de procesamiento y la flexibilidad en la selección de materiales, son aspectos destacados y deseados para esta aplicación.

Se proponen dos métodos de encapsulación de compuestos farmacológicos en las nanofibras. En el primero, se mezcla el fármaco con la solución polimérica, lo que da como resultado nanofibras con el fármaco posiblemente ubicado en la superficie, permitiendo una liberación instantánea del compuesto. En el segundo método, se crean nanofibras con una estructura núcleo-membrana, donde el agente farmacológico suele encapsularse en el interior de la membrana. Este enfoque logra inhibir la liberación inicial instantánea, permitiendo un rendimiento controlado y más prolongado [112], útil, por ejemplo, en tratamientos oncológicos por quimioterapia [113] o en apósitos para heridas crónicas como úlceras [114].

Equipos de protección

Las membranas de nanofibras surgen como una opción ideal para la fabricación de ropa de protección, gracias a sus propiedades fundamentales de ligereza, amplia área superficial, permeabilidad al aire y al vapor de agua debido a su tamaño de poro minúsculo, eficiencia de filtración destacada, y resistencia a la penetración de aerosoles de agentes químicos perjudiciales. La técnica de electrohilado ha sido empleada en la producción de prendas de protección contra micro/nanopartículas [115], líquidos [116], productos químicos [117], microorganismos [118] y exposición térmica (calor, calor radiante y superficies calientes) [119].

Packaging

La aplicación de nanofibras en el sector del embalaje es más reciente que en muchos otros casos. El nuevo enfoque se orienta hacia la incorporación de agentes activos en los materiales de embalaje con el objetivo de mejorar la seguridad y calidad de los alimentos. Específicamente, la fusión de antioxidantes con los materiales de embalaje pretende contrarrestar el deterioro de propiedades físicas, tales como el sabor y el color de los productos alimentarios [120].

El electrohilado no solo elimina posibles sabores u olores indeseados de los nutrientes, sino que también facilita la inmovilización de células y enzimas, permite la liberación controlada de agentes bioactivos, mejora la viabilidad de los probióticos y simplifica su manipulación. Asimismo, contribuye a la creación de alimentos funcionales [120].

Autores han diseñado nanofibras de gelatina para usarse como agentes espesantes, estabilizadores para emulsiones alimentarias y para ralentizar la separación del aceite de los alimentos. También se han preparado una mezcla de nanofibras de quitosano y celulosa, la cual ha obtenido buenas cualidades mecánicas y actividad anti-oxidante, así como una capacidad de doblarse sin agrietarse, lo cual podría aplicarse a un envase de alimentos activos [121].

También se han encapsulado multitud de proteínas en velos nanofibrosos, tales como: proteína de soja, proteína de suero, zeína, caseína, colágeno, entre otras [120].

Almacenamiento de energía

Las aplicaciones de las nanofibras se han ampliado significativamente en el ámbito de la generación y almacenamiento de energía. Estas incluyen su utilización en baterías de iones de litio, supercondensadores flexibles, portátiles y ligeros. Además, se han sintetizado nanofibras como material de fotoelectrodo en las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC), y se exploran velos nanofibrosos que actúan como generadores de energía piezoeléctricos. También se ha investigado su aplicación en el almacenamiento y generación de hidrógeno, con el objetivo de impulsar fuentes de energía basadas en combustibles renovables [122].

Sensores

Otro ámbito donde las nanofibras encuentran aplicación es en el diseño de biosensores para la detección de diversos parámetros biológicos y su conversión en una señal. Estos sensores se distinguen por su rápida respuesta, alta sensibilidad y excelente biocompatibilidad en comparación con los sensores convencionales. Se han desarrollado diversos tipos de biosensores, como termométricos, ópticos, impedimétricos y electroquímicos [123]. Además, se han llevado a cabo investigaciones en la creación de sensores electrohilados capaces de detectar la glucosa [124] y, de manera notable, de identificar ciertos tipos de cáncer, así como de realizar la monitorización continua del oxígeno en las células tumorales [125].

Tratamiento enzimático

Las enzimas, catalizadores biológicos altamente específicos, enfrentan limitaciones en sus aplicaciones debido a su inestabilidad y la falta de reutilización. Una estrategia eficaz para superar estas restricciones es la inmovilización de enzimas en una matriz polimérica.

Se han estudiado multitud de métodos de inmovilización enzimática, siendo uno de ellos su incorporación en nanofibras. Su incorporación en velos nanofibrosos le aporta multitud de ventajas como la estabilización, la posibilidad de recuperación y reutilización, además de la propia cualidad de las nanofibras producidas por electrohilatura de tener una elevada relación superficie-volumen, lo cual permite un mayor contacto de las enzimas con el sustrato.

Diversos estudios han utilizado multitud de nanofibras con enzimas en su composición, tales como: celulasa [126], glucosa oxidasa [124], lacasa [127], lipasa, entre otras [128].

I.4. Referencias

1. Malik, S., Muhammad, K., & Waheed, Y. (2023). Nanotechnology: A revolution in modern industry. *Molecules*, 28(2), 661.
2. Patra, K. (2013). Application of nanotechnology in textile engineering: An overview. *Journal of Engineering and Technology Research*, 5(5), 104-111.
3. Schulte, J. (Ed.). (2005). *Nanotechnology: global strategies, industry trends and applications*. John Wiley & Sons.
4. Gorchon, J., Hehn, M., Malinowski, G., & Mangin, S. (2022). Electronic transport induced ultrafast magnetization switching. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 169919.
5. Hillebrands, B., & Fassbender, J. (2002). Ultrafast magnetic switching. *Nature*, 418(6897), 493-495.

6. Cao, Q. (2021). Carbon nanotube transistor technology for More-Moore scaling. *Nano Research*, 14(9), 3051-3069.
7. Kumar, N., Dixit, A., Kumar, N., & Dixit, A. (2019). Role of nanotechnology in futuristic warfare. *Nanotechnology for Defence Applications*, 301-329.
8. Taha, T. B., Barzinjy, A. A., Hussain, F. H. S., & Nurtayeva, T. (2022). Nanotechnology and computer science: Trends and advances. *Memories-Materials, Devices, Circuits and Systems*, 2, 100011.
9. dos Santos, J., de Oliveira, R. S., de Oliveira, T. V., Velho, M. C., Konrad, M. V., da Silva, G. S., ... & Beck, R. C. (2021). 3D printing and nanotechnology: a multiscale alliance in personalized medicine. *Advanced functional materials*, 31(16), 2009691.
10. Yamamoto, B. E., Trimble, A. Z., Minei, B., & Ghasemi Nejjhad, M. N. (2019). Development of multifunctional nanocomposites with 3-D printing additive manufacturing and low graphene loading. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 32(3), 383-408.
11. Bajpai, V. K., Kamle, M., Shukla, S., Mahato, D. K., Chandra, P., Hwang, S. K., ... & Han, Y. K. (2018). Prospects of using nanotechnology for food preservation, safety, and security. *Journal of food and drug analysis*, 26(4), 1201-1214.
12. Palit, S. (2020). Recent advances in the application of nanotechnology in food industry and the vast vision for the future. *Nanoengineering in the beverage industry*, 1-34.
13. Garde-Cerdán, T., Souza-da Costa, B., Rubio-Bretón, P., & Pérez-Álvarez, E. P. (2021). Nanotechnology: Recent advances in viticulture and enology. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 101(15), 6156-6166.
14. Nikolova, M., Slavchov, R., & Nikolova, G. (2020). Nanotechnology in medicine. *Drug discovery and evaluation: methods in clinical pharmacology*, 533-546.
15. Aquilina, O. (2006). A brief history of cardiac pacing. *Images in paediatric cardiology*, 8(2), 17.
16. Bolonduro, O. A., Duffy, B. M., Rao, A. A., Black, L. D., & Timko, B. P. (2020). From biomimicry to bioelectronics: Smart materials for cardiac tissue engineering. *Nano Research*, 13, 1253-1267.
17. Sim, S., & Wong, N. K. (2021). Nanotechnology and its use in imaging and drug delivery. *Biomedical reports*, 14(5), 1-9.
18. Alghamdi, M. A., Fallica, A. N., Virzi, N., Kesharwani, P., Pittalà, V., & Greish, K. (2022). The promise of nanotechnology in personalized medicine. *Journal of Personalized Medicine*, 12(5), 673.
19. Gibney, S., Hicks, J. M., Robinson, A., Jain, A., Sanjuan-Alberte, P., & Rawson, F. J. (2021). Toward nanobioelectronic medicine: Unlocking new applications using

- nanotechnology. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 13(3), e1693.
20. Usman, M., Farooq, M., Wakeel, A., Nawaz, A., Cheema, S. A., ur Rehman, H., ... & Sanaullah, M. (2020). Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities. *Science of the Total Environment*, 721, 137778.
 21. Yu, H., Park, J. Y., Kwon, C. W., Hong, S. C., Park, K. M., & Chang, P. S. (2018). An overview of nanotechnology in food science: Preparative methods, practical applications, and safety. *Journal of Chemistry*, 2018.
 22. Biswas, R., Alam, M., Sarkar, A., Haque, M. I., Hasan, M. M., & Hoque, M. (2022). Application of nanotechnology in food: Processing, preservation, packaging and safety assessment. *Heliyon*.
 23. Papadaki, D., Kiriakidis, G., & Tsoutsos, T. (2018). Applications of nanotechnology in construction industry. In *Fundamentals of nanoparticles* (pp. 343-370). Elsevier.
 24. Ali, A. A. (2020). Nanotechnology in civil engineering construction. *International Journal of Structural and Civil Engineering Research*, 9(1), 87-90.
 25. Shafique, M., & Luo, X. (2019). Nanotechnology in transportation vehicles: An overview of its applications, environmental, health and safety concerns. *Materials*, 12(15), 2493.
 26. Shaheen, T. I. (2022). Nanotechnology for modern textiles: highlights on smart applications. *The Journal of The Textile Institute*, 113(10), 2274-2284.
 27. Shah, M. A., Pirzada, B. M., Price, G., Shibiru, A. L., & Qurashi, A. (2022). Applications of nanotechnology in smart textile industry: A critical review. *Journal of Advanced Research*, 38, 55-75.
 28. Radetić, M. (2013). Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 16, 62-76.
 29. Abd El-Hady, M. M., Farouk, A., Saeed, S. E. S., & Zaghloul, S. (2021). Antibacterial and UV protection properties of modified cotton fabric using a Curcumin/TiO₂ nanocomposite for medical textile applications. *Polymers*, 13(22), 4027.
 30. Li, J., Tian, X., Hua, T., Fu, J., Koo, M., Chan, W., & Poon, T. (2021). Chitosan natural polymer material for improving antibacterial properties of textiles. *ACS Applied Bio Materials*, 4(5), 4014-4038.
 31. Arif, D., Niazi, M. B. K., Ul-Haq, N., Anwar, M. N., & Hashmi, E. (2015). Preparation of antibacterial cotton fabric using chitosan-silver nanoparticles. *Fibers and Polymers*, 16, 1519-1526.
 32. Wu, Y., Yang, Y., Zhang, Z., Wang, Z., Zhao, Y., & Sun, L. (2019). Fabrication of cotton fabrics with durable antibacterial activities finishing by Ag nanoparticles. *Textile Research Journal*, 89(5), 867-880.

33. Marković, D., Deeks, C., Nunney, T., Radovanović, Ž., Radoičić, M., Šaponjić, Z., & Radetić, M. (2018). Antibacterial activity of Cu-based nanoparticles synthesized on the cotton fabrics modified with polycarboxylic acids. *Carbohydrate polymers*, 200, 173-182.
34. Belay, A., Mekuria, M., & Adam, G. (2020). Incorporation of zinc oxide nanoparticles in cotton textiles for ultraviolet light protection and antibacterial activities. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 10, 1847980420970052.
35. Liu, Y., Tang, J., Wang, R., Lu, H., Li, L., Kong, Y., ... & Xin, J. H. (2007). Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles. *Journal of Materials chemistry*, 17(11), 1071-1078.
36. Yu, M., Gu, G., Meng, W. D., & Qing, F. L. (2007). Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent. *Applied surface science*, 253(7), 3669-3673.
37. Kim, H., & Ahn, J. H. (2017). Graphene for flexible and wearable device applications. *Carbon*, 120, 244-257.
38. Suzuki, K., Yataka, K., Okumiya, Y., Sakakibara, S., Sako, K., Mimura, H., & Inoue, Y. (2016). Rapid-response, widely stretchable sensor of aligned MWCNT/elastomer composites for human motion detection. *Acs Sensors*, 1(6), 817-825.
39. Naikoo, G. A., Awan, T., Hassan, I. U., Salim, H., Arshad, F., Ahmed, W., ... & Qurashi, A. (2021). Nanomaterials-based sensors for respiratory viral detection: a review. *IEEE Sensors Journal*, 21(16), 17643-17656.
40. Lim, C. T. (2017). Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in polymer science*, 70, 1-17.
41. Barhoum, A., Pal, K., Rahier, H., Uludag, H., Kim, I. S., & Bechelany, M. (2019). Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications. *Applied Materials Today*, 17, 1-35.
42. Science Learning Hub Pokapu Akoranga Putaiao. (2013). Nanofibers are nanoscale materials. Recuperado de: <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/1675-nanofibres-are-nanoscale-materials>
43. Wang, L., Gong, C., Yuan, X., & Wei, G. (2019). Controlling the self-assembly of biomolecules into functional nanomaterials through internal interactions and external stimulations: A review. *Nanomaterials*, 9(2), 285.
44. Yang, X., Simpson, M. L., Randolph, S. J., Rack, P. D., Baylor, L. R., Cui, H., & Gardner, W. L. (2005). Integrated tungsten nanofiber field emission cathodes selectively grown by nanoscale electron beam-induced deposition. *Applied Physics Letters*, 86(18).

45. Tavangar, A., Tan, B., & Venkatakrishnan, K. (2011). Synthesis of bio-functionalized three-dimensional titania nanofibrous structures using femtosecond laser ablation. *Acta Biomaterialia*, 7(6), 2726-2732.
46. Gao, Y., Zhang, J., Su, Y., Wang, H., Wang, X. X., Huang, L. P., ... & Long, Y. Z. (2021). Recent progress and challenges in solution blow spinning. *Materials Horizons*, 8(2), 426-446.
47. Zhang, X., & Lu, Y. (2014). Centrifugal spinning: an alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. *Polymer Reviews*, 54(4), 677-701.
48. Xing, X., Wang, Y., & Li, B. (2008). Nanofiber drawing and nanodevice assembly in poly (trimethylene terephthalate). *Optics express*, 16(14), 10815-10822.
49. Alghoraibi, I., & Alomari, S. (2018). Different methods for nanofiber design and fabrication. *Handbook of nanofibers*, 1-46.
50. He, L., Zhang, Y., Zeng, X., Quan, D., Liao, S., Zeng, Y., ... & Ramakrishna, S. (2009). Fabrication and characterization of poly (l-lactic acid) 3D nanofibrous scaffolds with controlled architecture by liquid-liquid phase separation from a ternary polymer-solvent system. *Polymer*, 50(16), 4128-4138.
51. Abdolahi, A., Hamzah, E., Ibrahim, Z., & Hashim, S. (2012). Synthesis of uniform polyaniline nanofibers through interfacial polymerization. *Materials*, 5(8), 1487-1494.
52. Hu, X., Zhang, X., Shen, X., Li, H., Takai, O., & Saito, N. (2014). Plasma-induced synthesis of CuO nanofibers and ZnO nanoflowers in water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34, 1129-1139.
53. Firat, Y. E., & Peksoz, A. H. M. E. T. (2017). Electrochemical synthesis of polyaniline/inorganic salt binary nanofiber thin films for electrochromic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 3515-3522.
54. Li, Y., Zhu, J., Cheng, H., Li, G., Cho, H., Jiang, M., ... & Zhang, X. (2021). Developments of advanced electrospinning techniques: A critical review. *Advanced Materials Technologies*, 6(11), 2100410.
55. Matsusada Precision. (s.f.). Electrospinning (formation of ultra-fine polymer fibers). Recuperado de: <https://www.matsusada.com/application/ps/electrospinning/>
56. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, 119(8), 5298-5415.
57. Gilbert, W. (1893). *On the loadstone and magnetic bodies, and on the great magnet the earth: a new physiology, demonstrated with many arguments and experiments*. Wiley.
58. Figen, A. K. (2020). History, basics, and parameters of electrospinning technique. *Electrospun Materials and Their Allied Applications*, 53-69.

59. Persano, L., Camposeo, A., Tekmen, C., & Pisignano, D. (2013). Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review. *Macromolecular materials and engineering*, 298(5), 504-520.
60. Haider, S., Haider, A., Alghyamah, A. A., Khan, R., Almasry, W. A., & Khan, N. (2019). Electrohydrodynamic processes and their affecting parameters. *Electrospinning and Electrospaying-techniques and Applications*, 1-25.
61. Khajavi, R., & Abbasipour, M. (2017). Controlling nanofiber morphology by the electrospinning process. In *Electrospun nanofibers* (pp. 109-123). Woodhead Publishing.
62. Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325-347.
63. Zander, N. E. (2013). Hierarchically structured electrospun fibers. *Polymers*, 5(1), 19-44.
64. Nezarati, R. M., Eifert, M. B., & Cosgriff-Hernandez, E. (2013). Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology. *Tissue Engineering Part C: Methods*, 19(10), 810-819.
65. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A., & Tan, N. B. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42(1), 261-272.
66. 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.
67. Dhanalakshmi, M., Lele, A. K., & Jog, J. P. (2015). Electrospinning of Nylon11: Effect of processing parameters on morphology and microstructure. *Materials Today Communications*, 3, 141-148.
68. Haider, A., Haider, S., & Kang, I. K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165-1188.
69. 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.
70. Mailley, D., Hebraud, A., & Schlatter, G. (2021). A review on the impact of humidity during electrospinning: From the nanofiber structure engineering to the applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306(7), 2100115.
71. Pant, B., Park, M., & Park, S. J. (2019). Drug delivery applications of core-sheath nanofibers prepared by coaxial electrospinning: a review. *Pharmaceutics*, 11(7), 305.
72. Ghosal, K., Augustine, R., Zaszczynska, A., Barman, M., Jain, A., Hasan, A., ... & Thomas, S. (2021). Novel drug delivery systems based on triaxial electrospinning based nanofibers. *Reactive and Functional Polymers*, 163, 104895.

73. Udomluck, N., Koh, W. G., Lim, D. J., & Park, H. (2019). Recent developments in nanofiber fabrication and modification for bone tissue engineering. *International journal of molecular sciences*, 21(1), 99.
74. Yu, Y., Zhang, F., Liu, Y., Zheng, Y., Xin, B., Jiang, Z., ... & Jin, S. (2020). Waterproof and breathable polyacrylonitrile/(polyurethane/fluorinated-silica) composite nanofiber membrane via side-by-side electrospinning. *Journal of Materials Research*, 35(9), 1173-1181.
75. Zare, M., & Ramakrishna, S. (2020, December). Current progress of electrospun nanocarriers for drug delivery applications. In *Proceedings* (Vol. 4, p. 8790).
76. Niu, H., & Lin, T. (2012). Fiber generators in needleless electrospinning. *Journal of nanomaterials*, 2012, 1-13.
77. 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.
78. Alghoraibi, I., & Alomari, S. (2018). Different methods for nanofiber design and fabrication. *Handbook of nanofibers*, 1-46.
79. 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.
80. Zhang, D., & Chang, J. (2008). Electrospinning of three-dimensional nanofibrous tubes with controllable architectures. *Nano letters*, 8(10), 3283-3287.
81. Li, Y., Lim, C. T., & Kotaki, M. (2015). Study on structural and mechanical properties of porous PLA nanofibers electrospun by channel-based electrospinning system. *Polymer*, 56, 572-580.
82. Natarajan, L., New, J., Dasari, A., Yu, S., & Manan, M. A. (2014). Surface morphology of electrospun PLA fibers: mechanisms of pore formation. *RSC advances*, 4(83), 44082-44088.
83. Wu, J. H., Hu, T. G., Wang, H., Zong, M. H., Wu, H., & Wen, P. (2022). Electrospinning of PLA nanofibers: Recent advances and its potential application for food packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 70(27), 8207-8221.
84. Ge, J. C., Wu, G., Yoon, S. K., Kim, M. S., & Choi, N. J. (2021). Study on the preparation and lipophilic properties of polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber membranes via green electrospinning. *Nanomaterials*, 11(10), 2514.
85. ge, X. H., & Wang, S. Y. (2008). Electrospun nanofibers from crosslinked poly (vinyl alcohol) and its filtration efficiency. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(2), 951-956.

86. Mochane, M. J., Motsoeneng, T. S., Sadiku, E. R., Mokhena, T. C., & Sefadi, J. S. (2019). Morphology and properties of electrospun PCL and its composites for medical applications: A mini review. *Applied Sciences*, 9(11), 2205.
87. Guo, Y., Guo, Y., He, W., Zhao, Y., Shen, R., Liu, J., & Wang, J. (2021). PET/TPU nanofiber composite filters with high interfacial adhesion strength based on one-step co-electrospinning. *Powder Technology*, 387, 136-145.
88. Mistry, P., Chhabra, R., Muke, S., Narvekar, A., Sathaye, S., Jain, R., & Dandekar, P. (2021). Fabrication and characterization of starch-TPU based nanofibers for wound healing applications. *Materials Science and Engineering: C*, 119, 111316.
89. Deng, L., Young, R. J., Kinloch, I. A., Zhu, Y., & Eichhorn, S. J. (2013). Carbon nanofibres produced from electrospun cellulose nanofibres. *Carbon*, 58, 66-75.
90. da Silva, B. A., de Sousa Cunha, R., Valério, A., Junior, A. D. N., Hotza, D., & González, S. Y. G. (2021). Electrospinning of cellulose using ionic liquids: An overview on processing and applications. *European Polymer Journal*, 147, 110283.
91. Cui, C., Sun, S., Wu, S., Chen, S., Ma, J., & Zhou, F. (2021). Electrospun chitosan nanofibers for wound healing application. *Engineered Regeneration*, 2, 82-90.
92. Anisie, A., Oancea, F., & Marin, L. (2023). Electrospinning of chitosan-based nanofibers: From design to prospective applications. *Reviews in Chemical Engineering*, 39(1), 31-70.
93. Palanisamy, C. P., Cui, B., Zhang, H., Gunasekaran, V. P., Ariyo, A. L., Jayaraman, S., ... & Long, Q. (2022). A critical review on starch-based electrospun nanofibrous scaffolds for wound healing application. *International Journal of Biological Macromolecules*.
94. Ashraf, R., Sofi, H. S., Malik, A., Beigh, M. A., Hamid, R., & Sheikh, F. A. (2019). Recent trends in the fabrication of starch nanofibers: electrospinning and non-electrospinning routes and their applications in biotechnology. *Applied biochemistry and biotechnology*, 187, 47-74.
95. Mokhena, T. C., Mochane, M. J., Mtibe, A., John, M. J., Sadiku, E. R., & Sefadi, J. S. (2020). Electrospun alginate nanofibers toward various applications: A review. *Materials*, 13(4), 934.
96. Taemeh, M. A., Shiravandi, A., Korayem, M. A., & Daemi, H. (2020). Fabrication challenges and trends in biomedical applications of alginate electrospun nanofibers. *Carbohydrate polymers*, 228, 115419.
97. Qin, X. H., & Wang, S. Y. (2008). Electrospun nanofibers from crosslinked poly (vinyl alcohol) and its filtration efficiency. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(2), 951-956.
98. Picón, D., Torasso, N., Baudrit, J. R. V., Cerveny, S., & Goyanes, S. (2022). Bio-inspired membranes for adsorption of arsenic via immobilized L-Cysteine in highly hydrophilic electrospun nanofibers. *Chemical Engineering Research and Design*, 185, 108-118.

99. Tian, H., Yuan, L., Wang, J., Wu, H., Wang, H., Xiang, A., ... & Rajulu, A. V. (2019). Electrospinning of polyvinyl alcohol into crosslinked nanofibers: An approach to fabricate functional adsorbent for heavy metals. *Journal of hazardous materials*, 378, 120751.
100. Zhan, F., Yan, X., Li, J., Sheng, F., & Li, B. (2021). Encapsulation of tangeretin in PVA/PAA crosslinking electrospun fibers by emulsion-electrospinning: Morphology characterization, slow-release, and antioxidant activity assessment. *Food Chemistry*, 337, 127763.
101. Maroufi, L. Y., Ghorbani, M., Mohammadi, M., & Pezeshki, A. (2021). Improvement of the physico-mechanical properties of antibacterial electrospun poly lactic acid nanofibers by incorporation of guar gum and thyme essential oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 622, 126659.
102. Balakrishnan, N. K., König, K., & Seide, G. (2020). The effect of dye and pigment concentrations on the diameter of melt-electrospun polylactic acid fibers. *Polymers*, 12(10), 2321.
103. Chen, K. N., Sari, F. N. I., & Ting, J. M. (2019). Multifunctional TiO₂/polyacrylonitrile nanofibers for high efficiency PM_{2.5} capture, UV filter, and anti-bacteria activity. *Applied Surface Science*, 493, 157-164.
104. Jatoi, A. W., Ogasawara, H., Kim, I. S., & Ni, Q. Q. (2020). Cellulose acetate/multi-wall carbon nanotube/Ag nanofiber composite for antibacterial applications. *Materials Science and Engineering: C*, 110, 110679.
105. Bian, Y., Wang, R., Wang, S., Yao, C., Ren, W., Chen, C., & Zhang, L. (2018). Metal-organic framework-based nanofiber filters for effective indoor air quality control. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(32), 15807-15814.
106. 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.
107. 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.
108. Ge, J., Zong, D., Jin, Q., Yu, J., & Ding, B. (2018). Biomimetic and superwetable nanofibrous skins for highly efficient separation of oil-in-water emulsions. *Advanced Functional Materials*, 28(10), 1705051.
109. Hajimohammadi, M., Soltani, P., Semnani, D., Taban, E., & Fashandi, H. (2022). Nonwoven fabric coated with core-shell and hollow nanofiber membranes for efficient sound absorption in buildings. *Building and Environment*, 213, 108887.

110. 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.
111. 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.
112. Cui, W., Zhou, Y., & Chang, J. (2010). Electrospun nanofibrous materials for tissue engineering and drug delivery. *Science and technology of advanced materials*.
113. Khodadadi, M., Alijani, S., Montazeri, M., Esmailizadeh, N., Sadeghi-Soureh, S., & Pilehvar-Soltanahmadi, Y. (2020). Recent advances in electrospun nanofiber-mediated drug delivery strategies for localized cancer chemotherapy. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 108(7), 1444-1458.
114. Madhukiran, D. R., Jha, A., Kumar, M., Ajmal, G., Bonde, G. V., & Mishra, B. (2021). Electrospun nanofiber-based drug delivery platform: advances in diabetic foot ulcer management. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 18(1), 25-42.
115. 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.
116. 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.
117. 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.
118. 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.
119. 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.
120. Kumar, T. S. M., Kumar, K. S., Rajini, N., Siengchin, S., Ayrilmis, N., & Rajulu, A. V. (2019). A comprehensive review of electrospun nanofibers: Food and packaging perspective. *Composites Part B: Engineering*, 175, 107074.ISO 690
121. Hai, L. V., Zhai, L., Kim, H. C., Panicker, P. S., Pham, D. H., & Kim, J. (2020). Chitosan nanofiber and cellulose nanofiber blended composite applicable for active food packaging. *Nanomaterials*, 10(9), 1752.
122. Lim, C. T. (2017). Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in polymer science*, 70, 1-17.

123. 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.
124. Senthamizhan, A., Balusamy, B., & Uyar, T. (2016). Glucose sensors based on electrospun nanofibers: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408(5), 1285-1306.
125. Mane, P. P., Ambekar, R. S., & Kandasubramanian, B. (2020). Electrospun nanofiber-based cancer sensors: A review. *International Journal of Pharmaceutics*, 583, 119364.
126. Hung, T. C., Fu, C. C., Su, C. H., Chen, J. Y., Wu, W. T., & Lin, Y. S. (2011). Immobilization of cellulase onto electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibrous membranes and its application to the reducing sugar production from microalgae. *Enzyme and microbial technology*, 49(1), 30-37.
127. Chen, H. Y., Cheng, K. C., Hsu, R. J., Hsieh, C. W., Wang, H. T., & Ting, Y. (2020). Enzymatic degradation of ginkgolic acid by laccase immobilized on novel electrospun nanofiber mat. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(6), 2705-2712.
128. Rather, A. H., Khan, R. S., Wani, T. U., Beigh, M. A., & Sheikh, F. A. (2022). Overview on immobilization of enzymes on synthetic polymeric nanofibers fabricated by electrospinning. *Biotechnology and Bioengineering*, 119(1), 9-33.

Capítulo II

Objetivos y planificación

II.1. Objetivo general

En la actualidad, la funcionalización de textiles ha emergido como un campo de investigación clave en la búsqueda de soluciones innovadoras para mejorar y expandir las propiedades y aplicaciones de los materiales textiles. La encapsulación de compuestos funcionales mediante la electrohilatura se presenta como una técnica prometedora en este contexto, a partir de la cual se pueden fabricar infinidad de nuevos productos de manera eficiente y controlada.

El objetivo general de este trabajo se basa en la funcionalización de las nanofibras mediante la técnica de electrohilatura. Dado que se trata de un objetivo muy genérico, se debe acotar el tipo de funcionalización que se persigue, para ello se recurre a la funcionalización mediante dos procesos de electrohilatura, la electrohilatura de emulsión y la electrohilatura de dispersión. Concretamente, se persigue entender el comportamiento de la nanofibra con los principios activos empleados y definir posibles aplicaciones.

Por un lado, se recurrirá a estudiar la viabilidad de encapsular aceites esenciales que puedan aportar las propiedades que derivan del aceite encapsulado, tomillo y salvia. La combinación de los aceites esenciales con la disolución de PVA implica la formación de emulsiones (O/W) lo que deriva en la electrohilatura de emulsión.

Por otro lado, se pretende estudiar la funcionalización de las nanofibras mediante la electrohilatura de dispersión. En este caso en la disolución de PVA empleado como polímero se dispersará cúrcuma que es insoluble y se caracteriza por poseer un comportamiento halocrómico.

II.2. Objetivos específicos

Con la finalidad de alcanzar satisfactoriamente el objetivo principal se han establecido una serie de objetivos específicos que han sido desarrollados a lo largo de la tesis doctoral. Estos objetivos han sido:

Electrohilatura de emulsión

La disolución de PVA se caracteriza por ser altamente hidrofílica. Los aceites esenciales de tomillo y salvia al ser de base oleosa dan lugar a que se trate de líquidos inmiscibles. Ello permite tomar como punto de partida que es factible obtener emulsiones, aunque se deberán definir aditivos como los tensioactivos que nos ayuden a dotar de estabilidad a las emulsiones, como mínimo durante un periodo de tiempo que sea superior al tiempo que dura el proceso de electrohilado. Partiendo de una emulsión relativamente estable, se genera la hipótesis de partida: La electrohilatura de emulsiones puede derivar en la encapsulación de los aceites. Definiendo, por tanto, algunos de los objetivos secundarios de esta tesis:

- Determinar la presencia de los aceites en las nanofibras o si se han volatilizado durante el proceso de formación del cono de Taylor y la posterior evaporación del disolvente.
- Estudiar la viabilidad de encapsular los aceites en estado líquido en la red de nanofibras.
- Evaluar la influencia de la emulsión en las nanofibras.

Electrohilatura de dispersión

La disolución de PVA contendrá cúrcuma, rica en curcumina, principio que es insoluble en disoluciones acuosas y soluble en grasa y aceites. Dado que la variación de color de la cúrcuma en función del pH del medio se debe a su alteración tautomérica, en este caso se plantea la hipótesis de ver si se mantiene el comportamiento halocrómico una vez queda atrapada en la matriz polimérica y por tanto los objetivos secundarios que derivan de esta parte serán:

- Evaluar el efecto de la incorporación de un agente reticulante como el ácido cítrico (CA) en la matriz polimérica.
- Estudiar el efecto de la matriz polimérica en el halocromismo de la cúrcuma una vez se encuentra dispersada en una matriz polimérica de PVA.

En la Figura II.1. se representa la planificación de forma esquemática de la fase de investigación para la consecución de los objetivos planteados.

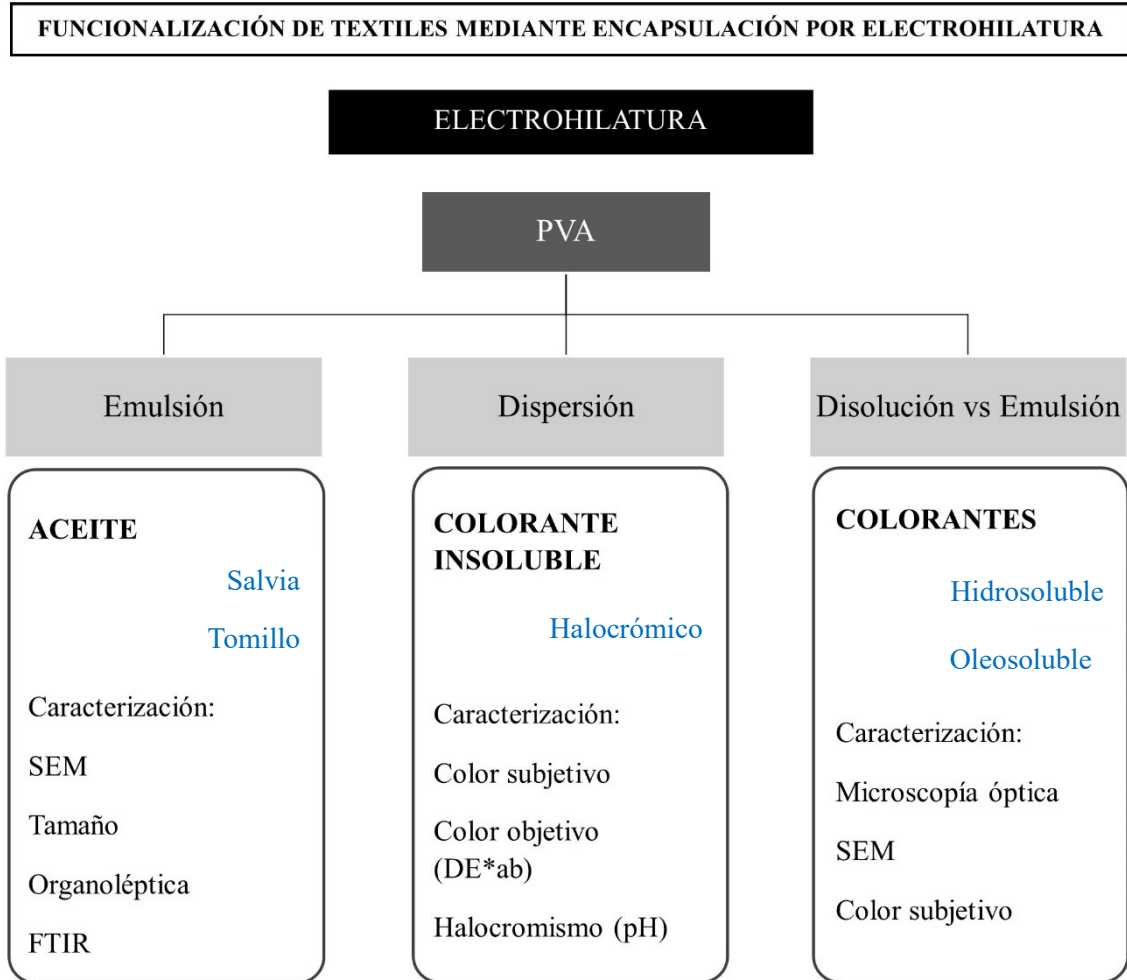


Figura II. 1. Planificación de la fase de investigación.

Capítulo III. Contribuciones académicas

En este capítulo se incluyen las contribuciones académicas de artículos y conferencias realizadas que no han sido incluidas en el compendio de la tesis (ver Anexos).

Estos estudios realizados simultáneamente al desarrollo de la tesis han sido de gran ayuda para evaluar la influencia de varios factores sobre la producción y morfología de las nanofibras, así como optimizar las variables de proceso que permiten el desarrollo de los procesos descritos en los artículos de los que se compone la tesis.

Revistas técnico-divulgativas

- **Mínguez-García, David; Capablanca, Lucía; Montava-Seguí, Ignacio; Díaz-García, Pablo. (2022) Nanofibras sobre sustratos textiles. Revista de Química e Industria Textil, 24, 24 - 29. (Anexo I).**
 - En este estudio se analiza la influencia del tiempo de proceso y el tipo de sustrato textil colector sobre la deposición de las nanofibras.
 - Debido a los resultados obtenidos respecto a la diferencia de deposición de nanofibras en función del tiempo, se decidió realizar 2 tiempos de proceso diferentes en el artículo *IV.2. PVA Nanofibers as an Insoluble pH*

Sensor. También fue decisivo para la utilización de un tejido de calada en los artículos *IV.1. Liquid Oil Trapped inside PVA Electrospun Microcapsules* y *IV.3. Emulsion Nanofibres as a Composite for a Textile Touch Sensor.*

- **Mínguez-García, David; Díaz-García, Pablo; Montava-Seguí, Ignacio; Bonet-Aracil, Marilés. (2023) Influencia del estado de agregación de los principios activos encapsulados en la morfología de las nanofibras. Revista de Química e Industria Textil, 247, 43 - 47. (Anexo II).**
 - Este estudio se basa en determinar la influencia del estado en el que se encuentra el material a encapsular en las nanofibras sobre la morfología final de estas.
 - Este estudio fue el primer paso para determinar que existía una influencia entre las nanofibras electrohiladas a partir de una solución emulsionada o dispersada. Los resultados instaron a realizar una comparativa en el estudio *IV.3. Emulsion Nanofibres as a Composite for a Textile Touch Sensor.*

Conferencias nacionales

- **Mínguez-García, David; Bou-Belda, Eva; Montava-Seguí, Ignacio; Díaz-García, Pablo (2022). Evaluación de la influencia de la vellosidad de los tejidos en la deposición de nanofibras. EN IX Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias. (177 - 180). Alcoy, España: Compobell, S.L. (Anexo III).**
 - En esta conferencia se expone la influencia de que un sustrato, en función de su tipo de hilo, presente cierta vellosidad en su superficie sobre la deposición de nanofibras en esta.
 - Los resultados fueron determinantes para seleccionar un tejido conformado por filamentos para obtener una deposición homogénea en los artículos *IV.1. Liquid Oil Trapped inside PVA Electrospun Microcapsules* y *IV.3. Emulsion Nanofibres as a Composite for a Textile Touch Sensor.*
- **López-Ricart, María; Mínguez-García, David; Bou-Belda, Eva; Díaz-García, Pablo (2023). Desarrollo de NF de PVA insolubles en H₂O. EN X Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias. (85 - 88). Alcoy, España: Compobell, S.L. (Anexo IV).**
 - Esta conferencia explica el proceso para obtener velos de nanofibras de PVA insolubles en H₂O utilizando ácido cítrico.

- El proceso analizado se siguió para la insolubilización de las nanofibras en el artículo *IV.2. PVA Nanofibers as an Insoluble pH Sensor*.
- **Mínguez-García, David; Montava-Seguí, Ignacio; Gisbert Paya, Jaime; Díaz-García, Pablo (2023). Influencia de la humedad de los sustratos colectores en el electrohilado. EN X Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias (97 - 100). Alcoy, España: Compobell, S.L. (Anexo V).**
 - Se analiza el efecto de la humedad presente en el tejido colector y cómo se depositan las nanofibras sobre él.
 - Los resultados se tuvieron en cuenta principalmente para disminuir la humedad en el interior del equipo durante cada uno de los procesos de electrohilado.

Conferencias internacionales

- **Mínguez-García, David; Bou-Belda, Eva; Montava-Seguí, Ignacio; Díaz-García, Pablo; Bonet-Aracil, Marilés; Gisbert Paya, Jaime (2021). Selective Deposition Of Nanofibers Net On Textile Structures. EN The 10th International Conference TEXTEH 2021. (109 - 115). Online: National Research and Development Institute for Textiles and Leather. (Anexo VI).**
 - En esta conferencia se presenta la variabilidad de deposición de nanofibras en función de la morfología del sustrato colector.
 - Estos resultados fueron determinantes para seleccionar como sustratos colectores de nanofibras un tejido de calada frente a un tejido de punto o no tejido.
- **Ljungberg, Ida; Sánchez-Martínez, Ainhoa; Martínez-González, Inés; Mínguez-García, David; Montava-Seguí, Ignacio; Díaz-García, Pablo (2022). Fabric topography influence on nanofibers deposition. EN 21st AUTEX World Textile Conference. (502 - 505). Online: Association of Universities for Textile (AUTEX). (Anexo VII).**
 - Esta conferencia muestra la influencia del ligamento presente en el tejido colector sobre la deposición de nanofibras.
 - El resultado fue decisivo para seleccionar un ligamento simple en los tejidos de calada utilizados como colector para obtener una mayor uniformidad de deposición en el menor tiempo de proceso.

- **Mínguez-García, David; L. Capablanca; Montava-Seguí, Ignacio; Díaz-García, Pablo (2022). Fiber cross-section influence on the deposition of nanofibers on textile weaved structures. EN 21st AUTEX World Textile Conference. (498 - 501). Online: Association of Universities for Textile (AUTEX). (Anexo VIII).**
 - Esta conferencia expone la influencia sobre la deposición de nanofibras de la sección transversal del hilo que compone el sustrato colector.
 - Los resultados expusieron una mínima influencia de la sección transversal de los hilos frente a la deposición de las nanofibras, por lo que no se tuvo en cuenta este aspecto en la selección de los sustratos colectores.

- **Mínguez-García, David; Capablanca, Lucía; Díaz-García, Pablo; Gisbert Paya, Jaime (2022). Influence of temperature on the preparation of orange oil emulsion electrospinning microcapsules. EN 18th Romanian Textiles and Leather Conference (CORTEP 2022). (71 - 77). Iasi, Romania: Sciendo. (Anexo IX).**
 - En esta conferencia se analizan distintas temperaturas durante la preparación de la emulsión y su efecto sobre la morfología de la nanofibra.
 - Los resultados de este estudio determinaron que se obtiene una mayor estabilidad de la emulsión cuando se prepara a temperatura ambiente.

Capítulo IV. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los estudios que se enmarcan dentro del compendio de artículos:

IV.1. Liquid Oil Trapped inside PVA Electrospun Microcapsules

IV.2. PVA Nanofibers as an Insoluble pH Sensor

IV.3. Emulsion Nanofibres as a Composite for a Textile Touch Sensor

Adaptación del artículo

IV.1. Liquid Oil Trapped inside PVA Electrospun Microcapsules

David Mínguez-García ¹, Noel Breve ², Lucía Capablanca ¹, Marilés Bonet-Aracil ¹, Pablo Díaz-García ¹ and Jaime Gisbert-Payá ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.

² Centre for Textile Science and Engineering, Univeristeit Gent, 9000 Gent, Belgium.



polymers



Polymers 2022, 14(23), 5242

Article

Liquid Oil Trapped inside PVA Electrospun Microcapsules

David Mínguez-García ¹, Noel Breve ², Lucía Capablanca ¹, Marilés Bonet-Aracil ^{1,*}, Pablo Díaz-García ¹ and Jaime Gisbert-Payá ¹

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain

² Centre for Textile Science and Engineering, Univeriteit Gent, 9000 Gent, Belgium

* Correspondence: maboar@txp.upv.es; Tel.: +34-966528470

Abstract: Electrospinning makes it possible to obtain solid fibers, in addition to core-shell fibers, using coextrusion. However, an exhaustive control of parameters allows the core-shell fibers from emulsion electrospinning to be obtained. The solvent in the outer surface tends to evaporate and the polymer density increases, moving the emulsion drops towards the center, which in turn promotes coalescence, thus creating the core. The aim of this work was to avoid coalescence and obtain a net of nanofibers entrapping oil microcapsules. We obtained an emulsion oil in water (O/W), with polyvinyl alcohol (W) and two essential oils (O), sage and thyme. An electrospinning process was used to place the microcapsules of oil inside a net of nanofibers. The electrospun veil was characterized by organoleptic testing, SEM microscopy, FTIR spectroscopy, DSC thermal analysis, and pressure tests. Organoleptic testing, FTIR spectroscopy, and DSC thermal analysis demonstrated the presence of the oil, which was retained in the spheres observed by SEM microscopy, while pressure tests revealed that the oil remained in a liquid state. Furthermore, we demonstrated a strong relationship between the emulsion size and the final microcapsules created, which are slightly larger due to the shell formation. The size of the emulsion determines whether the spheres will be independent or embedded in the nanofibers. Furthermore, the nanofiber diameter was considerably reduced compared to the nanofibers without the oil.

Keywords: shell; essential oil; sage; thyme; nanofibers



Citation: Mínguez-García, D.; Breve, N.; Capablanca, L.; Bonet-Aracil, M.; Díaz-García, P.; Gisbert-Payá, J. Liquid Oil Trapped inside PVA Electrospun Microcapsules. *Polymers* **2022**, *14*, 5242. <https://doi.org/10.3390/polym14235242>

Academic Editor: Davood Kharaghani

Received: 13 November 2022

Accepted: 29 November 2022

Published: 1 December 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

NF veils have a wide range of applications. They can be used for filtration [1,2], biomedicine [3–5], or even for protection against COVID-19 [6–8]. NFs can be made of different polymers, such as polypropylene (PP) [9], polyamide (PA) [10], polyvinyl alcohol (PVA) [11], polylactic acid (PLA) [12], etc.

Electrospinning makes it possible to obtain solid fibers, in addition to core-shell fibers, using coextrusion. When the core is not fed, hollow nanofibers are produced. The production of nanofibers through electrospinning is controlled by a multitude of parameters that affect the final result. These are solution parameters: polymer concentration, viscosity, surface tension, molecular weight, conductivity, and solvent volatility; variables of the electrospinning process: voltage, supply flow, type of collecting surface, and distance between electrodes; and environmental parameters: humidity, temperature, and air pressure. However, in recent years there has been an increase in the number of publications related to sustainable electrospinning, or green electrospinning. This type of electrospinning is mainly characterized by the solvent used, which can be the universal solvent, water, or organic solvents, the latter not meaning those that can be classified as green electrospinning [13,14].

The encapsulation of active principles, essential oils, drugs, enzymes, vitamins, etc., inside the nanofibers has led to great advances in different industrial sectors, such as in filtration, in the controlled release of drugs, in dressings for wounds, and in the immobilization of enzymes. Taking this to the next stage, it is possible to electrospin the active compound dispersed within the polymer, i.e., an emulsion.

Abstract

Electrospinning makes it possible to obtain solid fibers, in addition to core-shell fibers, using coextrusion. However, an exhaustive control of parameters allows the core-shell fibers from emulsion electrospinning to be obtained. The solvent in the outer surface tends to evaporate and the polymer density increases, moving the emulsion drops towards the center, which in turn promotes coalescence, thus creating the core. The aim of this work was to avoid coalescence and obtain a net of nanofibers entrapping oil microcapsules. We obtained an emulsion oil in water (O/W), with polyvinyl alcohol (W) and two essential oils (O), sage and thyme. An electrospinning process was used to place the microcapsules of oil inside a net of nanofibers. The electrospun veil was characterized by organoleptic testing, SEM microscopy, FTIR spectroscopy, DSC thermal analysis, and pressure tests. Organoleptic testing, FTIR spectroscopy, and DSC thermal analysis demonstrated the presence of the oil, which was retained in the spheres observed by SEM microscopy, while pressure tests revealed that the oil remained in a liquid state. Furthermore, we demonstrated a strong relationship between the emulsion size and the final microcapsules created, which are slightly larger due to the shell formation. The size of the emulsion determines whether the spheres will be independent or embedded in the nanofibers. Furthermore, the nanofiber diameter was considerably reduced compared to the nanofibers without the oil.

Introduction

NF veils have a wide range of applications. They can be used for filtration [1,2], biomedicine [3,4,5], or even for protection against COVID-19 [6,7,8]. NFs can be made of different polymers, such as polypropylene (PP) [9], polyamide (PA) [10], polyvinyl alcohol (PVA) [11], polylactic acid (PLA) [12], etc.

Electrospinning makes it possible to obtain solid fibers, in addition to core-shell fibers, using coextrusion. When the core is not fed, hollow nanofibers are produced. The production of nanofibers through electrospinning is controlled by a multitude of parameters that affect the final result. These are solution parameters: polymer concentration, viscosity, surface tension, molecular weight, conductivity, and solvent volatility; variables of the electrospinning process: voltage, supply flow, type of collecting surface, and distance between electrodes; and environmental parameters: humidity, temperature, and air pressure. However, in recent years there has been an increase in the number of publications related to sustainable electrospinning, or green electrospinning. This type of electrospinning is mainly characterized by the solvent used, which can be the universal solvent, water, or organic solvents, the latter not meaning those that can be classified as green electrospinning [13,14].

The encapsulation of active principles, essential oils, drugs, enzymes, vitamins, etc., inside the nanofibers has led to great advances in different industrial sectors, such as in filtration, in the controlled release of drugs, in dressings for wounds, and in the immobilization of enzymes.

Taking this to the next stage, it is possible to electrospin the active compound dispersed within the polymer, i.e., an emulsion.

Emulsion electrospinning has recently become one of the techniques used to obtain core-shell fibers without the need for the coaxial electrospinning system. In emulsion electrospinning, the starting point is an emulsion which can be O/W (an oil is emulsified in an aqueous solution), in order that, due to the conditions of the emulsion and the electrostatic field, the polymer solidifies. The solidification of the polymer increases its density, displacing the emulsified oil droplets towards the center of the polymer jet and, therefore, the oil tends to be located in a central channel, after which coalescence of the droplets occurs. As a result of the fusion of these droplets, the core is finally generated and the polymer from the aqueous phase surrounds it, forming the shell [13,15,16]. During the electrospinning process, the solvent in the near-surface region evaporates faster than the central part of the polymer, leading to a rapid increase in the viscosity of the outer layer compared to that of the inner layer. Consequently, movement of the droplets towards the inside of the polymer jet is induced, and the oil droplets are simultaneously condensed and stretched into elliptical shapes in the axial direction of nanofibers under the force of a high-voltage electric field [15]. The high-velocity jet is also subject to drag forces derived from its interactions with the surrounding air, which can play a key role in the deformation and attenuation of the emulsion droplets. Moreover, other forces, including gravity, the repulsive force between two charges known as Coulomb's law, surface tension, and viscoelastic forces also act on the charged jet [17]. Repulsion according to Coulomb's law and electrostatic forces are responsible for the expansion of the droplets. Surface tension and viscoelastic forces contribute to the contraction of the charged droplet to minimize the interface area between the air and the jet [18].

There are many types of oils, but essential oils are characterized by their extremely diverse range of applications in the fields of medicine [19], biology [20], and aromatherapy [21], among others. Their stability has been extensively studied, but there is a broad consensus that these oils are highly sensitive to light, temperature, and oxygen, among other factors [22]. Electrospinning is a protection mechanism for these oils, allowing their gradual release.

In this work, we focused on the encapsulation of two essential oils: sage (S) and thyme (T), by means of the technique of emulsion electrospinning, from a solution of polyvinyl alcohol (PVA). The preparation of stable O/W emulsions requires exhaustive control of process parameters such as the type of agitation, speed, time, temperature, oil/water proportions, presence or absence of surfactant, etc. When these emulsions are intended for electrospinning, it is extremely important to keep the emulsion stable for the period elapsed between the preparation of the emulsion and the application of the electrospinning process. PVA has been selected as a polymer because it is a water-soluble polymer and is compatible with electrospinning. Thyme has been chosen as an essential oil because it has antioxidant and antimicrobial properties [23] and contains thymol, one of its components and one of the representative elements of essential oils [22]. The essential oil sage has also been selected because, like thyme, it has antioxidant and antimicrobial properties [24]. The objective of this paper was to demonstrate the possibility of generating PVA microencapsulated oil from emulsion electrospinning. The authors aimed to demonstrate the presence of the oil within the PVA capsules, characterize the capsules' shapes and sizes, determine the ideal electrospinning conditions, and test whether the encapsulation maintains the oil's antibacterial properties.

Materials and Methods

Materials

Polyvinyl alcohol (PVA) Mw 61,000 g/mol, purchased from Sigma–Aldrich (Akralab, Alicante, Spain), was used to obtain the emulsions. The solutions were prepared with distilled water. The essential oils purchased were sage and thyme, both purchased from Lozano Essences (Esencias Lozano, S.L., Murcia, Spain). Tween 80 from Panreac (Akralab, Alicante, Spain) was used as surfactant.

Methods

To obtain the emulsions, a 9% (w/v) PVA solution was prepared by heating the water to 80 °C with magnetic stirring until the PVA was completely dissolved. Subsequently, 2% or 4% (v/v) of the essential oil to be tested was added to the PVA solution. The essential oil was added to the PVA at room temperature. Initially, the PVA solution was placed in the reactor and the homogenizer was activated at the revolutions established for each test. When the desired revolutions were reached, the amount of oil was gradually added. Once the addition of the oil was complete, the revolutions were maintained for a period of 60 or 3 min. The homogenizers and conditions were as follow: a propeller homogenizer (500 rpm or 1000 rpm; 60 min) or Ultraturrax homogenizer, and a toothed accessory (7000 rpm; 3 min).

The emulsions obtained were characterized using different methods. The viscosity of the emulsions was measured with the Visco Elite R viscosimeter. The measuring device was selected according to the manufacturer's instructions for the measuring range obtained. For each of the emulsions, in addition to the viscosity, the conductivity was measured with a Crison Conductimeter Basic 30 (Hach Lange Spain, S.L.U., L' Hospitalet de Llobregat, Spain). The surface tension was measured as well, using a Krüss tensiometer K9 (Krüss, Hamburg, Germany).

The electrospinning process was carried out with a BIOINICIA electrospinning system (Bioinicia, Paterna, Spain). During the electrospinning, the nozzle-collector distance was 15 cm. The collector was placed vertically. The same flow rate (0.5 mL/h) and voltage values of 14 and 20 kV were used. Subsequently, after adjusting the voltage, electrospinning was carried out for periods of 15 min.

The first characterization carried out on the electrospun samples was the detection of the essential oil by means of an organoleptic test. To do this, the samples were presented to 5 individuals, and they were asked to identify odor in front of samples referenced with letters of the alphabet, avoiding the power of suggestion on the volunteers. Both the fabrics with PVA nanofibers and those with the essential oil in the nanofibers were shown. They were asked to identify whether or not they smell any essence and then, if possible, to identify the type of oil.

For the morphological characterization, FESEM ULTRA 55, (Carl Zeiss, Jena, Germany) scanning electron microscopy (SEM) was used, using an accelerating voltage of 2 kV on the surfaces to be analyzed of each of the samples and at the magnifications considered appropriate

in each case. The sample was previously coated with gold/platinum to give the sample the conductivity required for correct observation.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed for the characterization of the starting materials (oils and PVA) as well as for the characterization of the nanofibers obtained. A JASCO FT/IR-4700 type A spectrophotometer (Jasco Spain, Madrid, Spain) with the ATR accessory (Jasco Spain, Madrid, Spain) was used. Sixteen spectra with a resolution of 4 cm^{-1} were performed for each sample. Thus, the main components of thyme, timol, and carvacol, as represented in Figure IV.1.1., were used to study FTIR spectra.

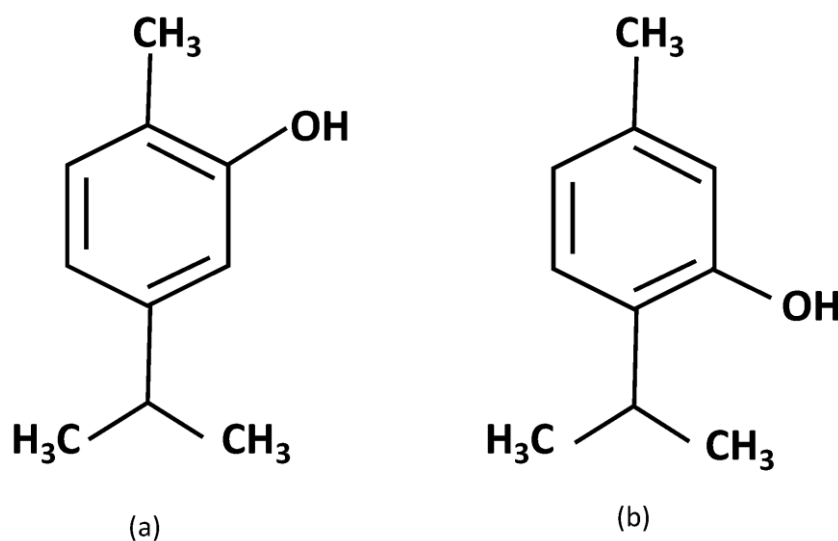


Figure IV.1.1. Structure of thymol and carvacol present in thyme essential oil. (a) Carvacol; (b) thymol.

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler-Toledo 821 DSC (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland) at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in an oxygen atmosphere (60 mL min^{-1}). The samples (approximately 3 mg in weight) were placed in a standard aluminum crucible with a volume of $40\text{ }\mu\text{L}$ and a sealing capacity to avoid the loss of material.

To obtain uniformity in the size distribution measurements, the image analysis software Image J 1.52p (Wayne Rasband, MD, USA) was used. Each of the images of the samples to be analyzed were suitably calibrated to obtain measurements in the correct units. The different measurements were transferred to Excel and the corresponding representations were obtained.

In order to determine whether the essential oil remained solid or liquid, a pressure test was applied. This test consists of applying a force of 5 N on the surface for 5 min and then analyzing the tested surface using scanning electron microscopy (SEM).

The antibacterial effect from the oils was tested according to ASTM E 2149-13 against *Escherichia coli* (Origin ATCC25922).

Results

Emulsion Characterization

The characteristics of the samples and the emulsions obtained were analyzed (see Table IV.1.1). Emulsions were based on 4% sage (S) or thyme (T) oil in an aqueous solution.

Table IV.1. 1 Properties of the emulsions used.

| REFERENCE | PVA 9% | S | T | 4% S | 4% T |
|-------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| Viscosity (cP) | 173.2 | 30.7 | 28.9 | 338 | 230 |
| Conductivity μS | 270 | -- | -- | 242 | 268 |
| Surface Tension (mN/m) | 70 | 27.82 | 32.76 | 37.12 | 33.25 |

The correct characterization of the emulsions involves measuring the viscosity of each of the components as well as that of the prepared emulsion. Figure IV.1.1a shows the optical microscope image of a PVA emulsion (9% w/v) with the thyme essential oil (4%) made in a propeller homogenizer, working at 500 and 1000 rpm for 60 min. The manner in which the micro-drops of different sizes were obtained can be seen, demonstrating that, as expected given the hydrophilic and hydrophobic nature of the components, an emulsion was obtained between the PVA (aqueous) and the essential oil thyme (oil). The formation of aggregates or clusters of these droplets can also be seen at 500 rpm. After 15 min, the emulsion broke, easily separating the two phases and clearly showing the difference between the aqueous zone and the oil used, so this emulsion was discarded due to its low stability. When the revolutions were increased to 1000 rpm and the time was 60 min, the formation of smaller droplets was observed, as can be seen in Figure IV.1.2. It can also be seen (see area marked with a circle (Figure IV.1.2.b)) that the emulsion was not stable, with some of the droplets tending to coalesce after 30 min, which is an indicator of low emulsion stability.

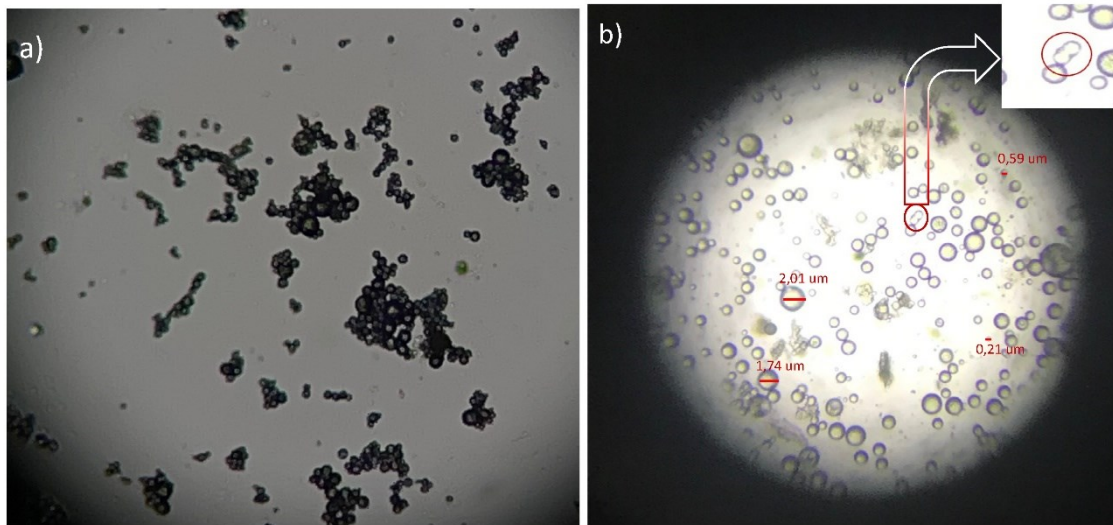
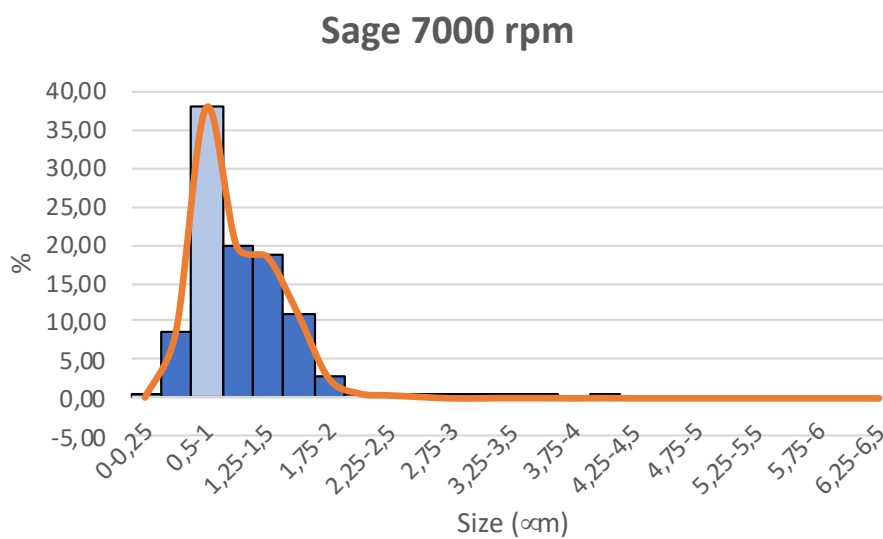


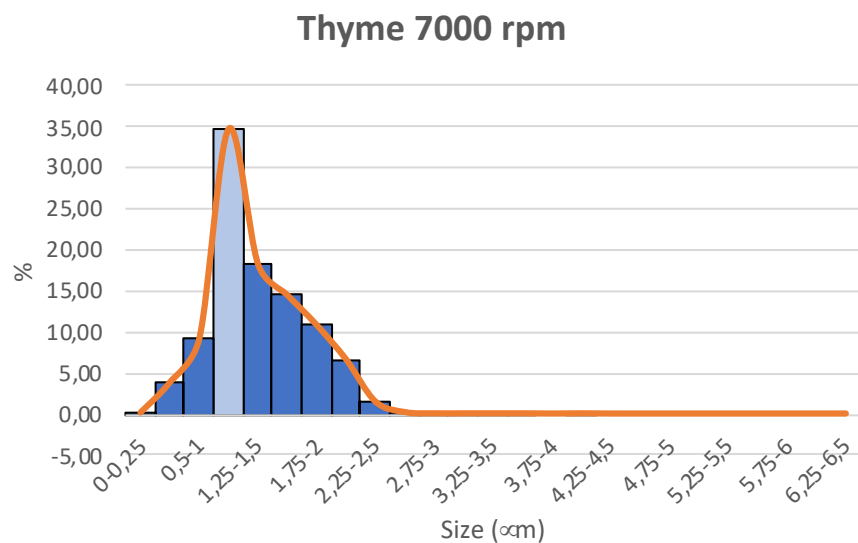
Figure IV.1.2. PVA emulsion from thyme essential oil under optical microscope. (a) 500 rpm; (b) 1000 rpm.

The poor stability of the emulsions together with the high dispersion of sizes seen when working with the propeller homogenizer and working between 500 and 1000 rpm led to the decision to work with a slot homogenizer at 7000 rpm for 3 min. In this case, it was observed that the emulsion was more stable. In the last 180 min after the end of the agitation, there was no tendency for them to melt, as in Figure IV.1.2.b, therefore, this emulsion was stable for extrusion by means of the electrospinning process.

The emulsions were measured using Image J software, determining the size of the droplets created and their size distribution. Figure IV.1.3. shows that, when working at 7000 rpm, it is evident that the Sage droplets were uniformly distributed. The majority (76%) were between 0.75–1.5 μm , with a maximum peak (38%) of around 0.1–1 μm .



(a)



(b)

Figure IV.1.3. Size distribution of sage and thyme 4% emulsions on PVA solution. (a) Sage; (b) thyme.

Nanofiber Characterization

Organoleptic Test

The organoleptic test was carried out with 5 volunteers, and they were asked to identify the aroma, initially without reference and then offering a sample of the aroma of sage and pure thyme.

As can be seen from the results of the survey (Table IV.1.2), all respondents were able to identify an odor in the nanofiber samples that came from the emulsion with essential oils, while no odor was discernible in the samples with PVA alone. When asked to identify the perceived odor, the answers were different, including definitions such as grass (3) or mountain (1) or, more precisely, aromatic plants (1). In the case of essence identification, prior to being shown two essences (A = sage essential oil) (B = thyme essential oil), essence identification also occurred in 100% of these cases.

Table IV.1. 2. Organoleptic test results.

| REFERENCE | PVA | PVA +S | PVA +S | PVA +T | PVA +T |
|--|-----------|------------|------------|------------|------------|
| | 9% | 14 kV | 20 kV | 14 kV | 20 kV |
| Odor identification (volunteers) | No (5) | Yes (5) | Yes (5) | Yes (5) | Yes (5) |
| Fragrance identification (volunteers) | -- | Yes (5) | Yes (5) | Yes (5) | Yes (5) |

SEM

The characterization of the nanofiber veils from the emulsions implies the need to distinguish two specific measurements. On the one hand, the PVA nanofibers were found in the same conditions as electrospinning without emulsion, which presented a tubular geometry and a cylindrical shape, as can be seen in Figure IV.1.4.a. Moreover, the solvent evaporation was correct, and no porosity was observed in the fiber. On the other hand, we can distinguish the spheres that were generated due to the extrusion process in the emulsion of essential oil in the PVA solution (Figure IV.1.4.b).

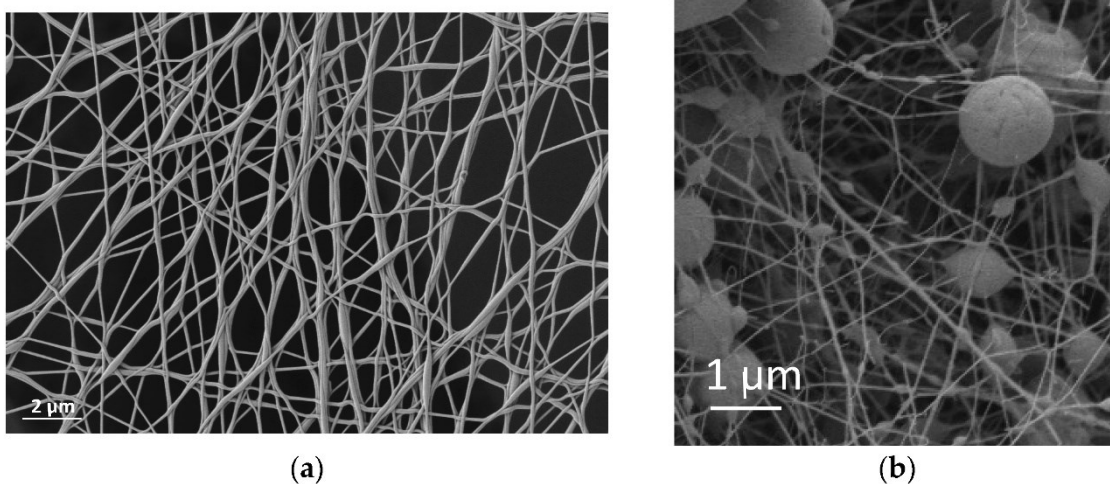


Figure IV.1.4. PVA nanofiber veil. (a) PVA 5 K; (b) PVA + 4% sage essential oil 5 K.

As mentioned previously, the extrusion of emulsions can result in the formation of core-shell nanofibers [15]. Çalioğlu et al. [16] show that the addition of the essential oil in percentages of between 1% and 5% and surfactant help to eliminate the formation of what are called beds, which, in this work, we considered to be the formation of microspheres. One of the objectives of this work was to demonstrate whether they were solid (microspheres) or had the oil encapsulated (microcapsules).

When thyme essential oil was taken and extruded at different concentrations of oil (2% and 4%) and the same concentration of surfactant (1%), the formation of the spheres was maintained, so it can be understood that the formation of the spheres was attributable to the surface tension of the oil with the surfactant. In this case, given that this work focused on encapsulating the oil, 4% O/W formulation was considered to be optimal and the focus moved on to characterization.

Observational analysis of the nanofibers extruded with the 4% essential oil of sage and thyme showed the presence of spheres and not the presence of a central channel with the oil and the PVA polymeric membrane covering it, as would be expected in the formation of core-shell nanofibers. This effect, the appearance of spheres, was observed in the two essential oils tested, sage and thyme, as shown in Figure IV.1.5. This shows how an addition of 4% of essential oil generated the formation of spheres in the nanofibers, but also shows the differences in behavior between the two essential oils (a, b = sage vs. c, d = thyme) and the voltage applied to each of the samples during the electrospinning process (a, c = 14 kV vs. b, d = 20 kV).

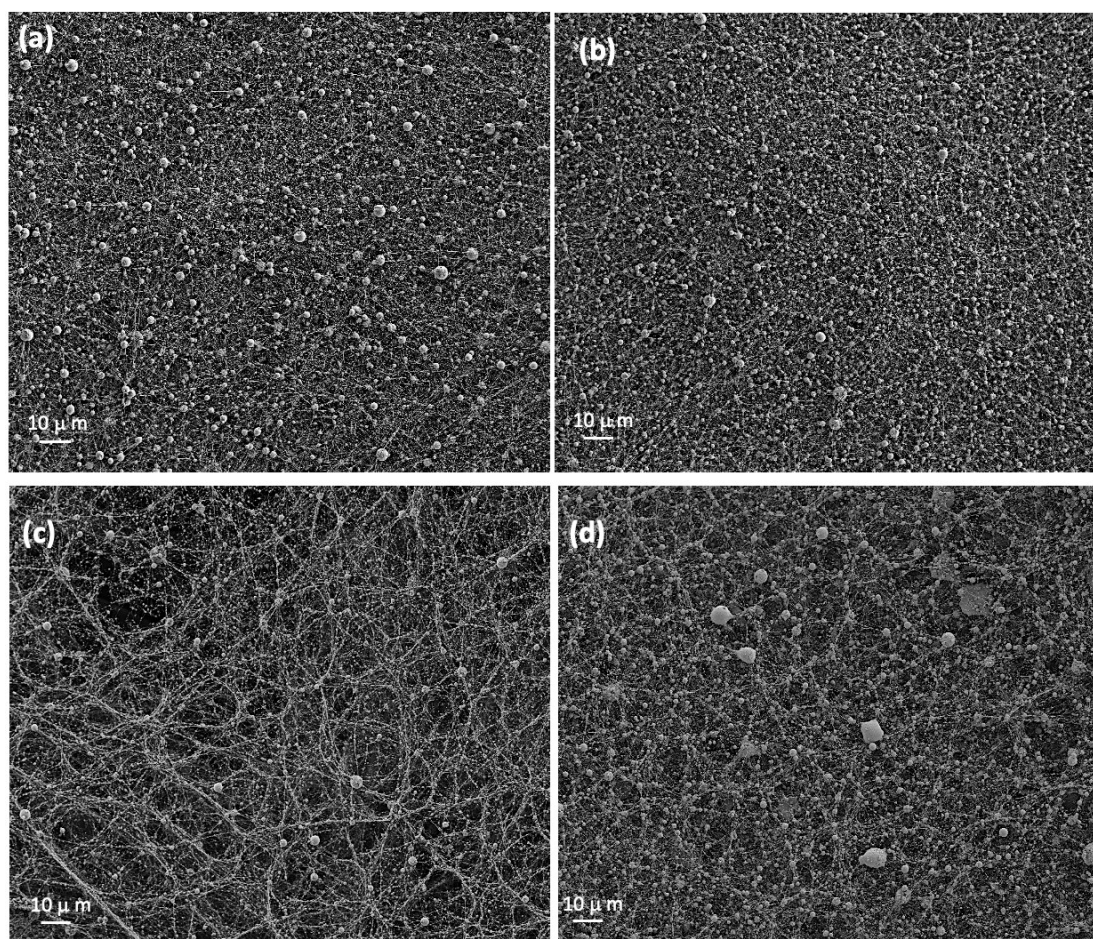


Figure IV.1.5. Nanofibers from essential oil emulsions. (a) Sage 14 kV; (b) sage 20 kV; (c) thyme 14 kV; (d) thyme 20 kV.

The sage samples possessed a more regular surface, with a uniformly distributed nanofiber veil, while the thyme samples possessed clearly differentiated grooves, forming preferential directions

in the deposition of the nanofibers on the collector. This effect was mitigated when we increased the potential difference from 14 kV to 20 kV (Figure IV.1.5.c with respect to Figure IV.1.5.d), such that the increase in voltage favored the homogeneity of the jet and it is likely that at 14 kV a jet that was not uniformly distributed was achieved. The thyme samples also showed a larger capsule size when the voltage was increased, behavior which was not observed in the sage samples. In order to be able to objectively analyze what was happening in each of the samples obtained, the particles were counted, and their size and distribution were measured using images at a higher magnification, specifically images at 5000 magnification (5 K).

Observation of the images at higher magnification (Figure IV.1.6.) revealed two types of particles, some of which were embedded in the nanofiber, and others that seemed to have overcome the electrostatic forces and resulted in the formation of individual spherical particles trapped by the nanofiber network that was deposited previously or afterwards. These images show that a higher voltage (20 kV) created more spherical spheres, while at lower voltage, especially in the smaller particles, more elliptical shapes were obtained. An example of both is marked in red.

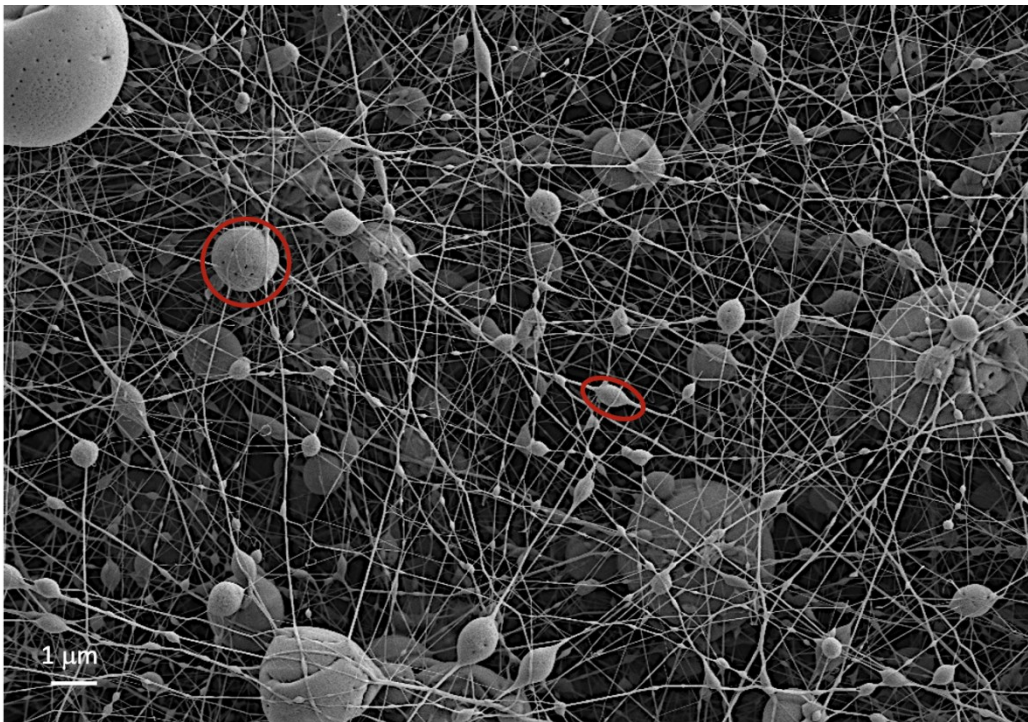


Figure IV.1.6. Differentiation between the particles formed in the nanofiber web electrospun with essential oil (thyme 14 kV).

When the study was taken beyond visual observation and size measurements were taken for each of the spheres obtained, the analysis of the size distribution in the samples (Table IV.1.3) showed that, at higher field strength (20 kV), a greater homogeneity seemed to be obtained in the size distribution, this is due to the strong influence that existed in the particles of smaller sizes that were retained in the nanofibers with respect to the particles that managed to become independent of the jet and form themselves as independent spheres. In order to further the study, a particle analysis was carried out by segregating the results of the embedded particles from the ones that were not embedded.

Table IV.1. 3. Size distribution of microspheres from sage and thyme microemulsions electrospun at 14 kV or 20 kV.

| SIZE | S | S | T | T |
|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| µm | 14 kV | 20 kV | 14 kV | 20kV |
| 0-0.25 | 18.02 | 15.23 | 25.5 | 41.83 |
| 0.25-0.5 | 29.73 | 43.71 | 52.5 | 31.73 |
| 0.5-0.75 | 18.92 | 17.22 | 12 | 3.85 |
| 0.75-1 | 15.32 | 9.27 | 5 | 3.37 |
| 1-1.25 | 5.41 | 7.28 | 1.5 | 5.29 |
| 1.25-1.5 | 8.11 | 3.97 | 0.5 | 4.33 |
| 1.5-1.75 | 0.00 | 0.66 | 1 | 3.37 |
| 1.75-2 | 0.90 | 1.32 | 0.5 | 1.44 |
| 2-2.25 | 0.00 | 0.66 | 0.5 | 3.85 |
| 2.25-2.5 | 0.00 | 0.00 | 0.5 | 0.48 |
| 2.5-2.75 | 0.90 | 0.66 | 0 | 0.48 |
| 2.75-3 | 0.00 | 0.00 | 0 | 0.00 |
| 3-3.25 | 0.00 | 0.00 | 0 | 0.00 |
| 3.25-3.5 | 1.80 | 0.00 | 0 | 0.00 |
| 3.5-3.75 | 0.90 | 0.00 | 0 | 0.00 |

Analysis of the size distributions (Table IV.1.3) demonstrated that the greatest homogeneity was in the distribution when working at 20 kV, both in the embedded and nonembedded microspheres, and for both sage and thyme essential oils. Thus, it can be affirmed that the greater intensity of the electric field resulted in more rounded microparticles with a more uniform size distribution. Furthermore, observing the contribution of the nonembedded spheres compared to the total number of spheres obtained in each of the tests carried out, the number of particles generated was higher for higher voltages, so it can be concluded that a greater number of independent particles were generated.

The nonembedded particles, which appeared as individual entities retained by the nanofiber network, were larger than the aligned ones (Table IV.1.4). This leads to the conclusion that the larger emulsion droplets, as they contain more oil, generated greater surface tension, a force which is capable of overcoming electrostatic forces, generating independent particles. The smaller particles were not able to break their bond with the jet polymer and were retained.

Table IV.1. 4. Comparison between embedded and nonembedded spheres.

| SIZE μM | S 14 kV | | S 20 kV | | T 14 kV | | T 20 kV | |
|-----------------------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| | % | | % | | % | | % | |
| | No Emb. | Emb. | No Emb. | Emb. | No Emb. | Emb. | No Emb. | emb. |
| 0-0.25 | 0.00 | 20.62 | 0.00 | 18.85 | 0.00 | 28.18 | 0.00 | 55.41 |
| 0.25-0.5 | 0.00 | 34.02 | 0.00 | 54.10 | 0.00 | 58.01 | 0.00 | 42.04 |
| 0.5-0.75 | 0.00 | 21.65 | 6.90 | 19.67 | 31.58 | 9.94 | 9.80 | 1.91 |
| 0.75-1 | 14.29 | 15.46 | 37.93 | 2.46 | 21.05 | 3.31 | 11.76 | 0.64 |
| 1-1.25 | 14.29 | 4.12 | 27.59 | 2.46 | 10.53 | 0.55 | 21.57 | 0.00 |
| 1.25-1.5 | 35.71 | 4.12 | 17.24 | 0.82 | 5.26 | 0.00 | 17.65 | 0.00 |
| 1.5-1.75 | 0.00 | 0.00 | 3.45 | 0.00 | 10.53 | 0.00 | 13.73 | 0.00 |
| 1.75-2 | 7.14 | 0.00 | 3.45 | 0.82 | 5.26 | 0.00 | 5.88 | 0.00 |
| 2-2.25 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.82 | 5.26 | 0.00 | 15.69 | 0.00 |
| 2.25-2.5 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.26 | 0.00 | 1.96 | 0.00 |
| 2.5-2.75 | 7.14 | 0.00 | 3.45 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.96 | 0.00 |
| 2.75-3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 3-3.25 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 3.25-3.5 | 14.29 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 3.5-3.75 | 7.14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

The microspheres from the sage emulsions resulted in particles with more homogeneous size distributions than those from the thyme. There seems to be a direct relationship between the sizes of the emulsions obtained and the microspheres obtained. The majority of droplets in the sage emulsion (0.75–1 μm) were slightly smaller in size than those in the thyme emulsion (1–1.25 μm). This relationship was maintained in the microspheres obtained, showing, for example, in the samples obtained at 20 kV, most of the sage spheres (38%) between 0.75 and 1 μm and thyme spheres (21%) between 1 and 1.25 μm . However, it is worth noting the presence of a large number of particles in the two sizes immediately above, which can be justified as an increase in the size

(diameter) of the spheres as a consequence of the formation of a PVA membrane covering the essential oil.

The existence of independent particles requiring a polymer coating implied an increase in polymer consumption around the sphere and generated tensions in the polymer jet with the consequent stretching of the PVA, giving rise to much finer nanofibers, as can be seen in the measurements shown in the following table (Table IV.1.5).

Table IV.1. 5. Nanofiber cross-section dimensions (nm).

| REFERENCE | PVA 9% | PVA +S 14 kV | PVA +S 20 kV | PVA +T 14 kV | PVA +T 20 kV |
|--------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Size (nm) | 0.2256 | 0.098 | 0.0972 | 0.1408 | 0.1238 |

During the microscopy analysis, some images were observed showing microspheres which had not been completely closed and some with perforations. Initially, it was assumed that there was not enough polymer to completely envelop the large spheres. However, a detailed analysis of the surface showed that some microspheres had very rough and porous surfaces characteristic of the rapid evaporation of the solvent [25]. It seems that evaporation of the highly volatile essential oil occurred (Figure IV.1.7) as a consequence of the generation of the Taylor cone and the evaporation of the solvent from the polymer as the nanofibers and microspheres reach the collector.

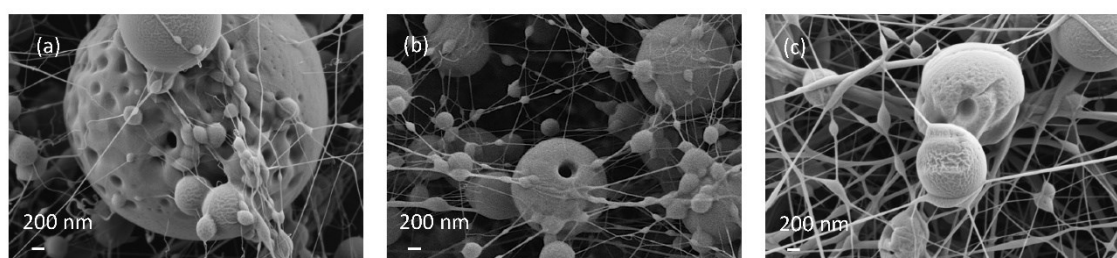
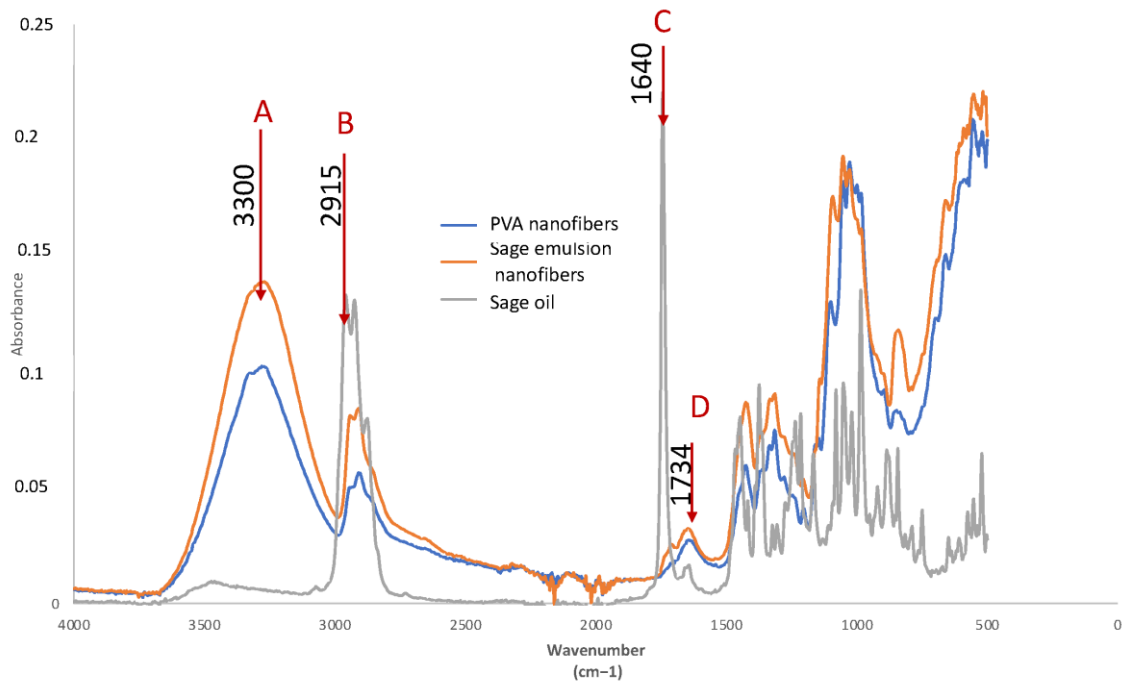


Figure IV.1.7. Shell detail from some microspheres.

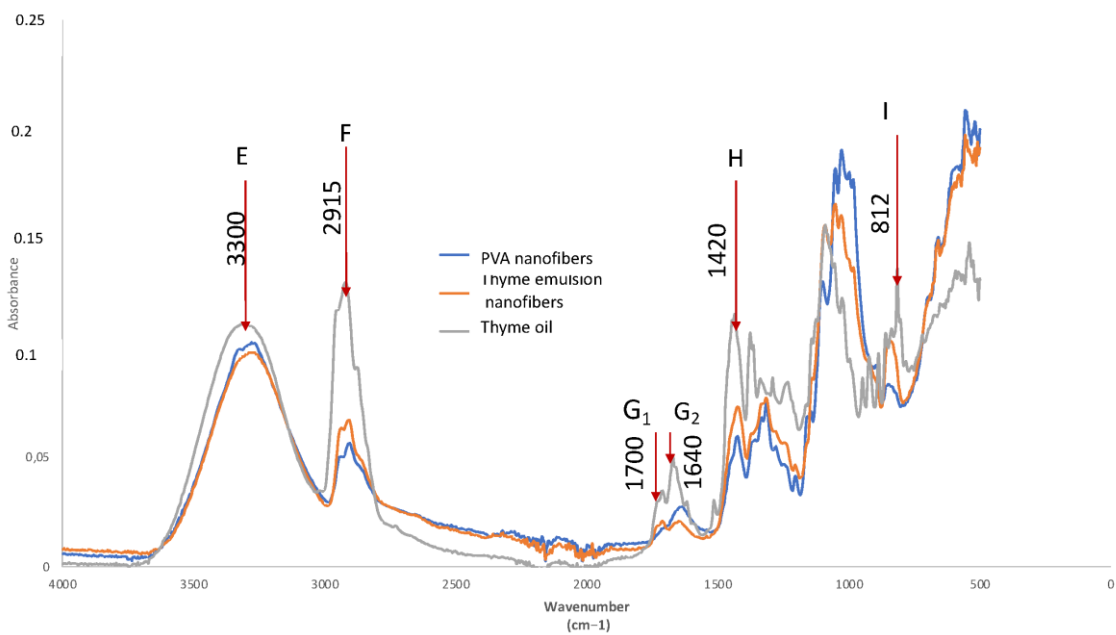
FTIR

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was very useful for the identification of functional groups with special vibrations in certain areas of the spectrum between $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, however, a quantitative determination requires very precise calibrations, and is more complex to carry out due to the superposition of the vibration of the molecules in some areas of the spectrum [26]. This can cause fluctuations in the center of the band. In this case, we aimed to identify the presence of the essential oil in the nanofiber by means of FTIR, so as to be sufficient to identify

the characteristic functional groups of the essential oil used and to determine the evolution of the PVA curve when the active compound was included. When the spectrum of the nanofibers obtained was analyzed and compared with the spectrum of the essential oil used, the presence of characteristic peaks of sage could be observed (Figure IV.1.8a). This figure shows the spectrum of polyvinyl alcohol in nanofiber on cotton fabric (blue), and the spectrum of the PVA nanofibers from an emulsion with sage.



(a)



(b)

Figure IV.1.8. Infrared spectrum of nanofibers. (a) Sage essential oil; blue line: PVA nanofibers; orange line: sage emulsion nanofibers; grey line: sage oil. (b) Thyme essential oil; blue line: PVA nanofibers; orange line: thyme emulsion nanofibers; grey line: thyme oil.

These peaks were named A, B, C, and D. These are 4 characteristic peaks that have already been cited by some other authors who have analyzed sage [27].

The band centered at A corresponded to the peaks centered at 3300 cm^{-1} and essentially corresponded to OH stretching, a peak that was practically nonexistent in sage. However, next to this band we found band B, which corresponded to the band $2956\text{--}2849\text{ cm}^{-1}$, assigned to both symmetrical and asymmetrical CH stretching (CH_3 and CH_2) [27] and which, when tested with the essential oil sage, also presented considerable intensity. Thus, the presence of sage can be identified as an increase in the CH band with respect to the OH band. This can be seen in Table IV.1.6 where the spectrum of the electrospun PVA nanofibers on cotton (PVA), the spectrum of the sage essential oil (S) as supplied by the supplier, and the spectrum of the electrospun PVA-sage emulsion are displayed. The intensity analysis showed that the presence of sage caused the CH stretching band intensity (I_{2915}) to increase with respect to the OH stretching (I_{3300}). Therefore, when we analyzed the ratio of these two bands (I_{3300}/I_{2915}), there was a large difference between PVA (1.8443) and sage (0.0481). This means that the presence of sage in the PVA was demonstrated by a decrease in this ratio with respect to the PVA without sage.

Table IV.1. 6. Band intensity of FTIR spectra of PVA, sage, and electrospun PVA-sage nanofiber veils.

| REFERENCE | A | B | A/B | C | D | C/D |
|-------------------|------------|------------|---------------------|------------|------------|---------------------|
| | I_{3300} | I_{2915} | I_{3300}/I_{2915} | I_{1640} | I_{1734} | I_{1640}/I_{1734} |
| PVA | 0.1007 | 0.0546 | 1.8443 | 0.0263 | 0.0153 | 1.7189 |
| SAGE (S) | 0.0062 | 0.1288 | 0.0481 | 0.0156 | 0.219 | 0.0712 |
| PVA-S Electrospun | 0.1381 | 0.0827 | 1.6699 | 0.0307 | 0.0231 | 1.3290 |

However, camphor and thujone, characteristic of sage, presented C=O stretching vibrations centered around 1730 cm^{-1} . In addition, there was the presence of pinene, evidenced by the -C=C-alkene bond, the band of which was centered at 1640 cm^{-1} [16,27]. These bands are characteristic of the terpenes found in essential oils [28]. If analyzed in the spectra of nanofibers (Figure IV.1.8) these peaks corresponded to the named C and D bands, respectively, of the sage spectrum. When we analyzed the behavior of these bands in the sage sample used in the study, it was observed that the presence of pinene was much lower than that of camphor and thujone, showing a band with a very characteristic peak at 1730 cm^{-1} . Table IV.1.6 shows that PVA nanofibers with sage decreased the ratio ($I_{1640}/I_{1734} = 1.3290$) compared to that of PVA without sage ($I_{1640}/I_{1734} = 1.7189$). Therefore, these band intensities also confirmed the presence of sage inside the nanofibers.

When we move to the sage and thyme essential oil, the bibliography indicates that it is mainly composed of the volatile agents: thymol and terpinene [23], although other authors indicate that its main composition is thymol and carvacrol [28], which are very similar in their chemical structure, as can be seen in Figure IV.1.1. However, other authors assign the main component as carvacrol [16].

The peak at 3001 cm^{-1} was associated with the CH stretching vibration in the benzene ring of the thymol [26] and was also present in the carvacrol, a band identified by the letter F, according to the spectrum shown in Figure IV.1.8b. This peak is characterized by being more intense than the OH stretching band centered at 3300 cm^{-1} , labelled with the letter E. The ratio between these bands, I_{3300}/I_{3001} , was very different between thyme (where $I_{3300}/I_{3001} < 1$) and PVA (where $I_{3300}/I_{3001} > 1$), so the presence of thyme essential oil was observed with the decrease in this ratio as can be seen in Table IV.1.7. This is due to the fact that the E band, centered around 3300 cm^{-1} , which was practically constant, was slightly increased in the case of thyme essential oil due to the presence of NH groups, whose band is found in this region [16]. There were different absorption bands related to amide I (C=O stretching), amide II (NH bending and CH stretching), and amide III (CN stretching plus NH phase bending). Amide I, amide II, and amide III peaks appeared in the spectrum around 1705 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} , and 1232 cm^{-1} , respectively. In the case that they appear in thyme essential oil, this may be due to the presence of lignin residues that have been included in the essential oil even after purification treatments, as shown by Choi et al. [29]. Table IV.1.7 and Table IV.1.8 show a summary of the values obtained in each of the characteristic bands of the study for the electrospun thyme essential oil.

Table IV.1. 7. Band intensity of FTIR spectra of PVA, thyme, and electrospun PVA–thyme nanofiber veils.

| REFERENCE | E I_{3300} | F I_{2915} | E/F I_{3300}/I_{2915} | I I_{812} | I/E I_{812}/I_{3300} |
|-------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|----------------|---------------------------|
| PVA | 0.1018 | 0.0532 | 1.9135 | 0.0805 | 0.7908 |
| Thyme (T) | 0.1100 | 0.1261 | 0.8723 | 0.1329 | 1.2082 |
| PVA-T Electrospun | 0.0963 | 0.0639 | 1.5070 | 0.1011 | 1.0498 |

Table IV.1. 8. Intensity of other characteristic bands of the FTIR spectrum of the less-relevant thyme-essential-oil nanofiber veils.

| REFERENCE | E I_{3300} | H I_{1420} | H/E I_{1420}/I_{3300} | I I_{1226} | I/E I_{1226}/I_{3300} | G1 I_{1700} | G2 I_{1640} | G1/G2 I_{1700}/I_{1640} |
|-------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|------------------|------------------|------------------------------|
| PVA | 0.1018 | 0.0535 | 1.1863 | 0.0451 | 0.4430 | 0.0123 | 0.0265 | 0.4642 |
| Thyme (T) | 0.1100 | 0.1112 | 1.3745 | 0.0809 | 0.7355 | 0.032 | 0.0491 | 0.6517 |
| PVA-T Electrospun | 0.0963 | 0.068 | 1.2274 | 0.0554 | 0.5753 | 0.0156 | 0.0188 | 0.8298 |

The peak around $800\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ was also associated with the presence of thymol and carvacrol [19,28] as a consequence of the presence of substituted aromatic rings, a band which was clearly seen in the spectrum of the thyme essential oil analyzed, which we labelled I, and which was also

identified by Popa et al. [26]. When the ratio I_{812}/I_{3300} was established, it was observed that $I_{812}/I_{3300} < 1$ for PVA (blue) and $I_{812}/I_{3300} > 1$ for thyme essential oil (grey). The spectrum of the PVA nanofibers with essential oil (orange) gave values of $I_{812}/I_{3300} > 1$, so this ratio also demonstrated the presence of thyme essential oil in the PVA nanofibers.

Observation of the spectrum showed two strong bands in the essential oil of Thyme, but which did not create such a strong influence as in the two previously analyzed bands, the band at 1420 cm^{-1} (labeled H) and the band centered at 1226 cm^{-1} (labeled I), the results of which can be seen in Table IV.1.8.

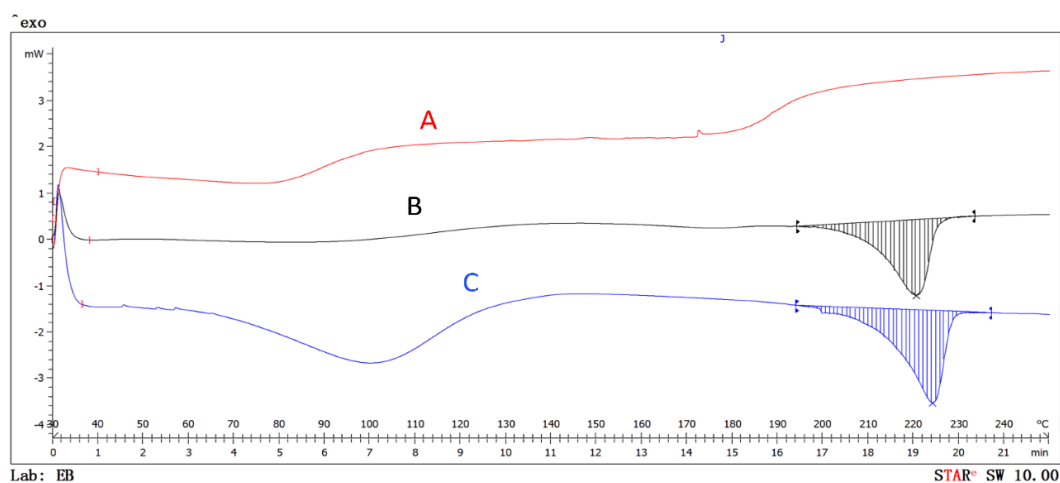
The H band (1420 cm^{-1}) was also characteristic of thyme and was attributed to CO stretching vibrations (amide), CC stretching from phenyl groups, COO-symmetric stretching, and CH_2 bending [28]. In PVA, only the CH_2 bending vibration was seen, so the spectrum of the essential oil of thyme (green) offered greater intensity in the G band than PVA (blue) due to the greater number of groups vibrating at this wavelength. When the essential oil was incorporated into the PVA nanofibers, this band was also slightly increased.

The band at 1226 cm^{-1} , assigned to amide group III, also showed the presence of thyme essential oil in the nanofibers obtained by increasing the ratio I_{1226}/I_{3300} when thyme was introduced into the PVA, and indicated not only the presence of the essential oil, but also that the essential oil included traces of lignin from the plant [29]. When we analyzed the G band assigned to the presence of the terpenes characteristic of essential oils [28], it was observed that the I_{1734}/I_{1640} ratio detected was not as pronounced as in the case of sage, because the 1734 cm^{-1} band did not appear as such but a band was found around 1700 cm^{-1} , which corroborates the presence of lignin, so in this case it cannot be considered an appropriate indicator to determine the presence of thyme. Although there was evidence of an increase in the PVA electrospun with the emulsion of this band with respect to the PVA, this demonstrates the presence of the essential oil containing lignin.

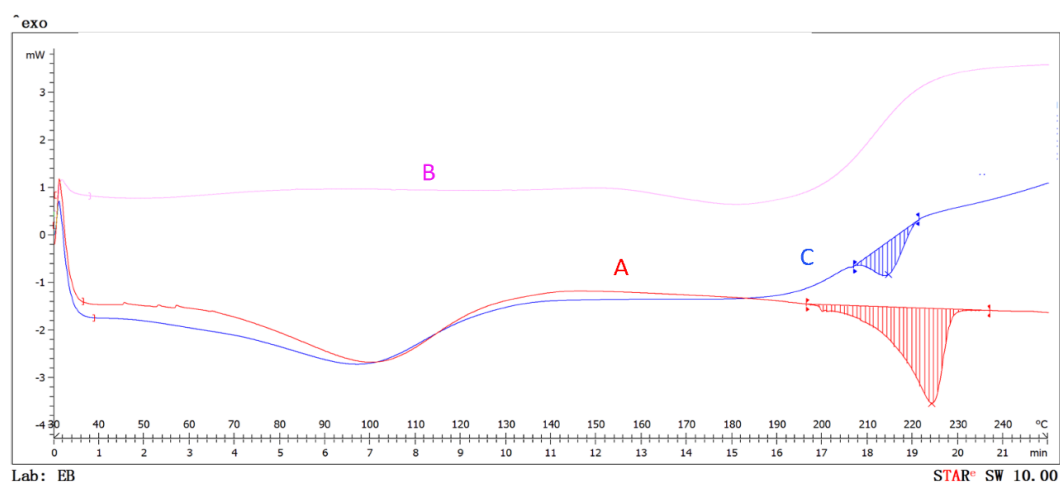
DSC

The differential scanning calorimetry (DSC) technique allows the stability of materials versus temperature to be categorized. In this case, the PVA nanofibers without essential oil, the essential oil, and the nanofibers obtained from the essential oil with the microcapsules were tested. The following figures show the behavior of the different samples tested.

As can be observed from the thermograms (Figure IV.1.9a,b), both sage and thyme essential oils showed characteristic curves with degradation starting at around $180\text{ }^\circ\text{C}$, and in the case of sage, degradation was also seen at around $70\text{ }^\circ\text{C}$.



(a)



(b)

Figure IV.1.9. DSC of nanofibers. (a) Sage: (A) sage essential oil; (B) PVA nanofibers; (C) PVA-sage nanofibers. (b) Thyme (A) thyme essential oil; (B) PVA nanofibers; (C) PVA-thyme nanofibers.

The PVA did not show any alterations in these areas, but showed an abrupt peak at around 210 °C. When the nanofibers included the essential oils, an alteration of the curve was seen because of the influence of the essential oil, which showed that the microspheres contained essential oil, as expected from the results of the organoleptic test and in view of the FTIR results. However, it could not be determined whether the oil had been solidified to create solid microspheres.

Pressure Test

To determine whether the essential oil seen in the FTIR spectrum was encapsulated in the spheres or whether it had partially solidified and evaporated, a pressure test was carried out on the

nanofiber veils. This test consisted of applying a force of 5 N on the surface for 5 min and then analyzing the tested surface by microscopy (SEM) (Figure IV.1.10).

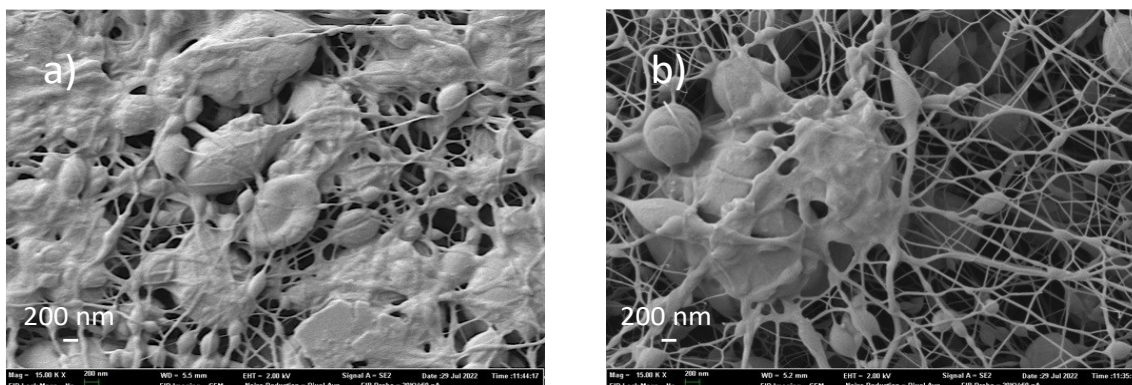


Figure IV.1.10. Surface of the nanofiber veils with beads after the pressure test. (a) Sage; (b) thyme.

Some of the microspheres degraded as a consequence of the pressure exerted on them, and a sort of polymeric mass from the broken spheres was observed. They lost their spherical geometry and became part of a flat layer together with the nanofibers. In some cases (Figure IV.1.10a), some partially deflated capsules were also seen. It was also observed that it was essentially the larger ones that degraded due to the pressure, and some of the smaller ones remained undegraded. This effect has already been observed in the application of microcapsules on textiles [30], where results showed that the smaller microcapsules fit between the fibers, finding a gap that frees them from the pressure, and higher pressures are required to ensure enough compaction to cause degradation. In the case of the test on thyme samples (Figure IV.1.10b), the appearance of a flattened polymeric membrane was detected, without detecting the presence of empty capsules, the obvious conclusion being that the test contributed to the complete rupture of the membrane, releasing the oil.

Antibacterial Effect

The antibacterial effect of both oils was tested, and its high efficiency can be observed in Table IV.1.9. Once the oil was encapsulated into the PVA and crosslinked by the nanofiber mesh, the antibacterial effect remained for both the sage and thyme oils. These results show that encapsulation does not impact the antibacterial effect, which may be due to the presence of a semipermeable shell.

Table IV.1. 9. Intensity of other characteristic bands of the FTIR spectrum of the less-relevant thyme-essential-oil nanofiber veils.

| % Reduction | S | T | S 20 kV | T 20kV |
|------------------|-------|-------|------------|------------|
| (cfu/mL) | oil | oil | nanofibers | nanofibers |
| Escherichia Coli | 99.99 | 99.99 | 99.99 | 99.99 |

Discussion

In order to carry out a correct extrusion, it is important to start with stable, homogeneous emulsions. If the two emulsions from different essential oils are compared, as expected, for the same composition, at higher revolutions, a smaller sphere size was obtained. There is also a difference in behavior between Sage and Thyme, with the Thyme droplets being slightly larger than those of Sage, which coincides with the higher viscosity of the Sage emulsion.

The identification of aroma in the samples that came from emulsions with Sage and Thyme essential oil, as well as the correct identification of the aroma that had been encapsulated, suggests that the nanofiber veils created have generated the retention of the essential oil in some way.

The formulation of 1% surfactant with 4% oil used is sufficient to achieve uniform emulsions which result in microspheres either embedded in the nanofiber or as an individual entity which is interlinked by the multiple nanofibers generated in the process.

A higher voltage in electrospinning process results in more regular microspheres, and regular distributions in the nanofiber veil of both the nanofibers themselves and the generated spheres, as well as larger microspheres.

The generated microspheres are closely related to the starting emulsion droplet sizes, although an increase in the % of microspheres is observed at slightly larger sizes and is attributed to the formation of a PVA polymeric membrane around the oil drop in the emulsion.

The components of the essential oils used (Sage and Thyme) in the PVA nanofibers can be identified in PVA nanofiber by FTIR. Specifically, the results showed that the bands corresponding to the OH stretching vibrations centered at 3300 cm^{-1} and CH stretching centered around 3000 cm^{-1} for Thyme and 2915 cm^{-1} for Sage, were decisive for the two oils used. In addition, each of the oils used showed characteristic bands that demonstrated the alterations in the behavior of the PVA.

Calorimetric tests confirm the conclusions reached using FTIR, the presence of essential oils trapped inside the electrospun spheres.

The pressure of 5 N on the microspheres caused many of the larger ones to lose their spherical shape as a consequence of having been subjected to the pressure, and therefore the oil that was encapsulated inside them was released. Thus, it can be affirmed that the spheres that can be seen are in fact microcapsules containing the essential oil and not microspheres.

The presence of the essential oils in liquid state, as demonstrated by the pressure test was confirmed. It was also concluded that the detail of some of the microspheres that apparently had lost the essential oil by evaporation through the membrane during the encapsulation process corresponds to smaller spheres.

Conclusions

The organoleptic analysis revealed the presence of the aromas in the nanofiber veils and therefore we proceed with the analysis of the samples obtained in order to identify whether the aroma is retained in the fiber and whether it has solidified or is retained in the form of oil.

SEM scanning electron microscopy made it possible to observe the geometry of PVA nanofibers electrospun from emulsions with essential oils of Sage and Thyme, showing that there is a certain size of the emulsion that is capable of generating tensions in the nanofibers, creating deformations in them. When the size of the emulsion is large enough, the tensions are such that the nanofibers break, protecting the essential oil in the form of a nanosphere. The field strength influences the size of the spheres and the homogeneity of the spheres in terms of size distribution.

The size ratio of the droplets in the emulsion and the microspheres in the nanofiber veils suggests that an increase in the size of the microspheres is generated as a consequence of the formation of a polymeric membrane covering the emulsion droplets. The formation of this polymeric membrane around the oil droplet leads to a consumption of PVA and a consequent tension of the jet, resulting in PVA nanofibers with diameters considerably smaller than those obtained when starting from PVA without oil.

Given the FTIR results obtained, it can be concluded that the FTIR spectrum using the ATR technique is capable of detecting the presence of the essential oils used to obtain the emulsions. This leads on to the following conclusion: that both Sage oil and Thyme oil have been trapped in the nanofibers and the electrostatic field generated for the evaporation of the PVA solvent is not powerful enough to evaporate all the volatile compounds such as the thymol present in the Thyme oil or those from Sage, such that these are retained and can therefore confer some of their properties on to the nanofibers.

The DSC calorimetry test corroborated the presence of oil in the nanofiber veils, confirming that the microspheres are in fact essential oil microcapsules.

The pressure test on the nanofiber veils revealed that the microspheres observed in the veils are spherical cavities inside which part of the emulsified essential oil is housed, so it can be concluded that the microspheres are in fact microcapsules.

Therefore, the results show that in the formation of the Taylor Cone, the essential oil is retained by the PVA polymer, maintaining its liquid state, thus proving the hypothesis stated at the beginning of the paper.

References

1. Wang, X.; Xiang, H.; Song, C.; Zhu, D.; Sui, J.; Liu, Q.; Long, Y. Highly efficient transparent air filter prepared by collecting-electrode-free bipolar electrospinning apparatus. *Journal of hazardous materials* **2020**. 385, 121535.

2. Liu, C.; Hsu, P. C.; Lee, H. W.; Ye, M.; Zheng, G.; Liu, N.; Cui, Y. Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture. *Nature communications* **2015**, *6*(1), 1-9.
3. Whang, C., Wang, X., Zhang, E., Yang, L., Yuan, H., Tu, W., Zhang, Y. An epigenetic bioactive composite scaffold with well-aligned nanofibers for functional tendon tissue engineering. *Acta biomaterialia* **2018**, *66*, 141-156.
4. Ren, G., Xu, X., Liu, Q., Cheng, J., Yuan, X., Wu, L., Wan, Y. Electrospun poly (vinyl alcohol)/glucose oxidase biocomposite membranes for biosensor applications. *Reactive and Functional Polymers* **2006**, *66*(12), 1559-1564.
5. Si, Y.; Zhang, Z.; Wu, W.; Fu, Q.; Huang, K.; Nitin, N.; Sun, G.. Daylight-driven rechargeable antibacterial and antiviral nanofibrous membranes for bioprotective applications. *Science advances* **2018**, *4*(3), eaar5931.
6. Khanzada, H.; Salam, A.; Qadir, M. B.; Phan, D. N.; Hassan, T.; Munir, M. U.; Kim, I. S. Fabrication of promising antimicrobial aloe vera/PVA electrospun nanofibers for protective clothing. *Materials* **2020**, *13*(17), 3884.
7. Zhang, L.; Li, L.; Wang, L.; Nie, J.; Ma, G. Multilayer electrospun nanofibrous membranes with antibacterial property for air filtration. *Applied Surface Science* **2020**, *515*, 145962.
8. Chowdhury, M. A.; Shuvho, M. B. A.; Shahid, M. A.; Haque, A. M.; Kashem, M. A.; Lam, S. S.; Mofijur, M. Prospect of biobased antiviral face mask to limit the coronavirus outbreak. *Environmental Research* **2021**, *192*, 110294.
9. Cho, D.; Zhou, H.; Cho, Y.; Audus, D.; Joo, Y. L. Structural properties and superhydrophobicity of electrospun polypropylene fibers from solution and melt. *Polymer* **2010**, *51*(25), 6005-6012.
10. Heikkilä, P., Harlin, A. Parameter study of electrospinning of polyamide-6. *European Polymer Journal* **2008**, *44*(10), 3067-3079.
11. Koski, A.; Yim, K.; Shivkumar, S. J. M. L. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters* **2004**, *58*(3-4), 493-497.
12. Chen, Y.; Lin, J.; Fei, Y.V; Wang, H.; Gao, W. Preparation and characterization of electrospinning PLA/curcumin composite membranes. *Fibers and Polymers* **2010**, *11*(8), 1128-1131.
13. Agarwal, S.; Greiner, A. On the way to clean and safe electrospinning—green electrospinning: emulsion and suspension electrospinning. *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, *22*(3), 372-378.
14. Lv, D.; Zhu, M.; Jiang, Z.; Jiang, S. ; Zhang, Q.; Xiong, R.; Huang, C. Green electrospun nanofibers and their application in air filtration. *Macromolecular Materials and Engineering* **2018**, *303*(12), 1800336.
15. Zhang, C.; Feng, F.; Zhang, H. Emulsion electrospinning: Fundamentals, food applications and prospects. *Trends in Food Science & Technology* **2018**, *80*, 175-186.

16. Çallıoğlu, F. C.; Güler, H. K.; Çetin, E. S. Emulsion electrospinning of bicomponent poly (vinyl pyrrolidone)/gelatin nanofibers with thyme essential oil. *Materials Research Express* **2019**, *6(12)*, 125013.
17. Ding, B.; Li, C.; Miyauchi, Y.; Kuwaki, O.; Shiratori, S. Formation of novel 2D polymer nanowebs via electrospinning. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3685–3691.
18. Almería, B.; Deng, W.; Fahmy, T. M.; Gomez, A. Controlling the morphology of electrospray-generated PLGA microparticles for drug delivery. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *343*, 125–133.
19. Raut, J. S.; Karuppiah, S. M. (2014). A status review on the medicinal properties of essential oils. *Industrial crops and products* **2014**, *62*, 250-264.
20. Adorjan, B.; Buchbauer, G. Biological properties of essential oils: an updated review. *Flavour and Fragrance Journal* **2010**, *25(6)*, 407-426.
21. Ali, B.; Al-Wabel, N. A.; Shams, S.; Ahamad, A.; Khan, S. A.; Anwar, F. (2015). Essential oils used in aromatherapy: A systemic review. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* **2015**, *5(8)*, 601-611.
22. Turek, C.; Stintzing, F. C. Stability of essential oils: a review. *Comprehensive reviews in food science and food safety* **2013**, *12(1)*, 40-53.
23. Hu, J.; Zhang, Y.; Xiao, Z.; Wang, X. Preparation and properties of cinnamon-thyme-ginger composite essential oil nanocapsules. *Industrial crops and products* **2018**, *122*, 85-92.
24. Sepahvand, R.; Delfan, B.; Ghanbarzadeh, S.; Rashidipour, M.; Veiskarami, G. H. ; Ghasemian-Yadegari, J. (2014). Chemical composition, antioxidant activity and antibacterial effect of essential oil of the aerial parts of Sage sclareoides. *Asian Pacific journal of tropical medicine* **2014**, *7*, S491-S496.
25. D. M., Papantonakis; M., Collins, B.; Brookes, E.; Wood, J.; Gurudas, U. The influence of solvent parameters upon the surface roughness of matrix assisted laser deposited thin polymer films. *Chemical Physics Letters* **2007**, *448(4-6)*, 194-197.
26. Popa, R. M.; Fetea, F.; Socaciu, C. (2021). ATR-FTIR-MIR Spectrometry and Pattern Recognition of Bioactive Volatiles in Oily versus Microencapsulated Food Supplements: Authenticity, Quality, and Stability. *Molecules* **2021**, *26(16)*, 4837.
27. Ciko, L.; Andoni, A.; Ylli, F.; Plaku, E.; Taraj, K.; Çomo, A. Extraction of essential oil from Albanian sage officinalis L. and its characterization by FTIR Spectroscopy. *Asian Journal of Chemistry* **2016**, *28(6)*, 1401.
28. Carvalho, R.A.; de Oliveira, A.C.S.; Santos, T.A. et al. WPI and Cellulose Nanofibers Bio-nanocomposites: Effect of Thyme Essential Oil on the Morphological, Mechanical, Barrier and Optical Properties. *J Polym Environ* **2020**, *28*, 231–241 <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01598-6>

29. Choi, H. S.; Cho, J. Y., Jin; M. R., Lee, Y. G.; Kim, S. J.; Ham, K. S.; Moon, J. H. (2016). Phenolics, acyl galactopyranosyl glycerol, and lignan amides from *Tetragonia tetragonioides* (Pall.) Kuntze. *Food science and biotechnology* **2016**, 25(5), 1275-1281.
30. Bonet, M.; Bou-Belda, E.; Monllor, M.; Gisbert, J. Binder effectiveness of microcapsules applied onto cotton fabrics during laundry. *Journal of The Textile Institute* **2016**, 107(3), 300-306.

Adaptación del artículo

IV.2. PVA Nanofibers as an Insoluble pH Sensor

David Mínguez-García ¹, Ignacio Montava ¹, Marilés Bonet-Aracil ¹, Jaime Gisbert-Payá ¹ and Pablo Díaz-García ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.



polymers



Polymers 2023, 15(23), 4480

Article

PVA Nanofibers as an Insoluble pH Sensor

David Mínguez-García , Ignacio Montava , Marilés Bonet-Aracil , Jaime Gisbert-Payá 
and Pablo Díaz-García * 

Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell nº1, 03801 Alcoy, Spain

* Correspondence: pdiazga@txp.upv.es; Tel.: +34-966-528-470

Abstract: Turmeric has been widely studied as a color indicator for pH variations due to its halochromic properties. It has been tested in solution or included in some polymeric matrices. Some studies have demonstrated that its change in color is due to the tautomeric species of curcumin, and this property can be observed even if turmeric is assimilated in a film or nanofiber. Chitosan/polyethylene oxide (PEO) polymers have been tested in previous studies. Polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers are used as potential carriers of drugs once they are insolubilized. The aim of this work is to cross-link PVA with citric acid (CA) to insolubilize the nanofibers and determine the effect on turmeric's halochromic properties. The nanofibers were treated with a sodium hydroxide (NaOH) solution, and a chromatic study was undertaken to determine color change. The change in color was assessed by eye (subjective) and by spectroscopy (objective). The nanofibers were characterized, in addition to the colorimetric study, by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) as well. The results demonstrate how thermal treatment induces cross-linking between the nanofibers, allowing them to keep their shape once the NaOH solution is applied to them. The opposite effect (solubilization) can be observed for non-cross-linked (NCL) samples. Although the final color varied, the cross-linked (CL) nanofibers' halochromic behavior was maintained. It was demonstrated that during cross-linking, ester groups are formed from the free carboxyl group in the cross-linked CA and the ketones present in the curcumin under acid conditions. So, CA acts as an acid catalyst to bond turmeric to the cross-linked PVA nanofibers.

Keywords: turmeric; citric acid; cross-linking



Citation: Mínguez-García, D.; Montava, I.; Bonet-Aracil, M.; Gisbert-Payá, J.; Díaz-García, P. PVA Nanofibers as an Insoluble pH Sensor. *Polymers* **2023**, *15*, 4480. <https://doi.org/10.3390/polym15234480>

Academic Editor: Francisco Javier Espinach Orús

Received: 3 November 2023

Revised: 14 November 2023

Accepted: 17 November 2023

Published: 21 November 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The substantial progress and development that society has undergone in recent decades has brought about a significant change in many people's lifestyles. Nowadays, human beings are purchasing smaller, safer, cheaper, and more rapidly produced products. Nanotechnology is a technique capable of producing and manipulating matter at the nanometer scale to create new structures, materials, and products [1].

Nanotechnology has been able to demonstrate that materials at the nanometer scale can offer different characteristics than when they are at a larger scale. For example, ceramic materials have high brittleness except when they are present as nanoparticles, when they can be malleable. When working at the nanometer scale, elements such as copper can form substances that turn from opaque to transparent, and gold can change from insoluble to soluble [1].

The advance of nanotechnology has driven development and innovation in the textile industry, enabling the manufacture of smart and multifunctional textiles with applications in various areas of health, pharmaceuticals, fashion, sports, transportation, protection, and high-performance products. Smart textiles are able to detect an external stimulus, whether mechanical, thermal, chemical, magnetic, electrical, optical, or physiological, and respond to it. Functional fabrics are designed to exhibit functions in addition to their aesthetic properties [2].

Abstract

Turmeric has been widely studied as a color indicator for pH variations due to its halochromic properties. It has been tested in solution or included in some polymeric matrices. Some studies have demonstrated that its change in color is due to the tautomeric species of curcumin, and this property can be observed even if turmeric is assimilated in a film or nanofiber. Chitosan/polyethylene oxide (PEO) polymers have been tested in previous studies. Polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers are used as potential carriers of drugs once they are insolubilized. The aim of this work is to cross-link PVA with citric acid (CA) to insolubilize the nanofibers and determine the effect on turmeric's halochromic properties. The nanofibers were treated with a sodium hydroxide (NaOH) solution, and a chromatic study was undertaken to determine color change. The change in color was assessed by eye (subjective) and by spectroscopy (objective). The nanofibers were characterized, in addition to the colorimetric study, by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) as well. The results demonstrate how thermal treatment induces cross-linking between the nanofibers, allowing them to keep their shape once the NaOH solution is applied to them. The opposite effect (solubilization) can be observed for non-cross-linked (NCL) samples. Although the final color varied, the cross-linked (CL) nanofibers' halochromic behavior was maintained. It was demonstrated that during cross-linking, ester groups are formed from the free carboxyl group in the cross-linked CA and the ketones present in the curcumin under acid conditions. So, CA acts as an acid catalyst to bond turmeric to the cross-linked PVA nanofibers.

Introduction

The substantial progress and development that society has undergone in recent decades has brought about a significant change in many people's lifestyles. Nowadays, human beings are purchasing smaller, safer, cheaper, and more rapidly produced products. Nanotechnology is a technique capable of producing and manipulating matter at the nanometer scale to create new structures, materials, and products [1].

Nanotechnology has been able to demonstrate that materials at the nanometer scale can offer different characteristics than when they are at a larger scale. For example, ceramic materials have high brittleness except when they are present as nanoparticles, when they can be malleable. When working at the nanometer scale, elements such as copper can form substances that turn from opaque to transparent, and gold can change from insoluble to soluble [1].

The advance of nanotechnology has driven development and innovation in the textile industry, enabling the manufacture of smart and multifunctional textiles with applications in various areas of health, pharmaceuticals, fashion, sports, transportation, protection, and high-performance products. Smart textiles are able to detect an external stimulus, whether mechanical, thermal, chemical, magnetic, electrical, optical, or physiological, and respond to it. Functional fabrics are designed to exhibit functions in addition to their aesthetic properties [2].

The modification of textiles at the nanoscale allows the implementation of new functionalities or improvements in their performance without overshadowing their initial characteristics of lightness, flexibility, comfort, and aesthetics. The new functions provided can include hydrophobicity [3,4,5], oleophobicity [6,7], antistatic properties [8,9], resistance to wrinkling [10], improved resistance to mechanical stress [11,12,13], protection against ultraviolet radiation [14,15], antibacterial capacity [14,16,17,18], and complex developments such as flexible bioelectronics [19] among other characteristics.

In the textile industry, nanotechnology has also made its presence felt in the production of fibers. One of the main objectives of chemical spinning is to produce fibers with the smallest possible cross-section. Based on this objective, electrospinning has emerged as one of the most promising technologies capable of producing fibers with a sub-micrometer or even nanometer cross-section. Moreover, electrospinning is also a simple and versatile technique capable of producing nanofibers with a multitude of morphologies using highly diverse materials, from polymeric to ceramic materials, for example. The technique is able to offer exceptional characteristics, such as a high surface-to-volume ratio, an ultrafine fibrous structure connected to itself at a multitude of points, and high porosity and lightness [2,19,20,21].

Another feature of the electrospinning technique is the possibility of adding different compounds to nanofibers, both superficially adhered and encapsulated inside them. Due to the simplicity and versatility of the nanofiber morphologies that can be obtained, this technology has been implemented in many industrial sectors, including self-cleaning textiles with applications in medical devices and protective clothing [2,22], agrotexiles with living matter inside the nanofibers [23], air filtration products, water treatment filters, catalysis processes, enzyme immobilization, and solar cells. Nanofibers are used in a wide variety of products in the biomedical sector, with applications including cellular tissue repair and regeneration, wound healing and scarring, musculoskeletal tissue regeneration, tendon/ligament regeneration, cancer diagnosis and treatment, and implant coating [2].

However, most of the research carried out to date has focused on the technical aspects of nanofibers, and their aesthetic side has been completely overshadowed by their excellent and diverse qualities that provide great value across many different sectors. However, their aesthetic aspect can also provide technical value; several authors have used different halochromic compounds encapsulated inside electrospun nanofibers as sensors to detect pH changes in the environment. The incorporation of halochromic compounds into nanofibers involves a dyeing process since the principle of halochromism is based on a color change in the compound as a function of the pH in which it is found.

Agarwal et al. made electrospun PA 6 nanofibers that could encapsulate different halochromic dyes, such as Phenol Red, Methyl Red, Bromothymol Blue, phenolphthalein, and Bromocresol Green, with the aim of being able to detect color changes from pH 1 to pH 10, in a study that also determined the effect of the compound on fiber morphology [24]. Van der Schueren et al. used the halochromic dyes Bromocresol Purple and Brilliant Yellow to dye PA 6.6. nanofibers, and they concluded that the incorporation of the pH indicator did not influence the average diameter of the fibers; however, they did find an influence on the formation of droplets during the process when the dye had not been properly dissolved. Nanofibers incorporating both dyes demonstrated

good characteristics as pH indicators [25]. Tripathy et al. developed PA 6 nanofibers dyed with the halochromic dyes Phenol Red, Bromocresol Purple, and phenolphthalein to determine the pH change of milk as a function of its purity [26]. In the medical field, nanofibrous biosensors have been designed with the dye Bromothymol Blue for the rapid and visual detection of wound infection [27].

Naturally occurring dye compounds that offer halochromic characteristics have been used by other authors due to their chemical composition, in addition to being renewable, non-toxic, non-polluting, safe and biocompatible. Devarayan and Kim prepared electrospun cellulose nanofibers containing a natural pigment extracted from red cabbage; the pigment's anthocyanin content results in a color change across a pH range of 1 to 14. They suggest a possible application in medical monitoring of alcohol intake levels via a saliva test [28]. Maftoonazad and Ramaswamy also employed red cabbage pigment along with polyvinyl alcohol for the production of electrospun nanofibrous mats for monitoring pH changes in fresh date packaging [29]. Extensive study has also been performed on curcumin, a natural lipophilic pigment found in turmeric and extracted from *Curcuma longa*, which possesses the ability to change its color due to its diketone groups being converted to the keto-enol form when exposed to alkaline conditions [30] (see Figure IV.2.1). Researchers have fabricated various nanofibers with encapsulated turmeric for visual monitoring of the pH of fresh food packaging [30,31,32].

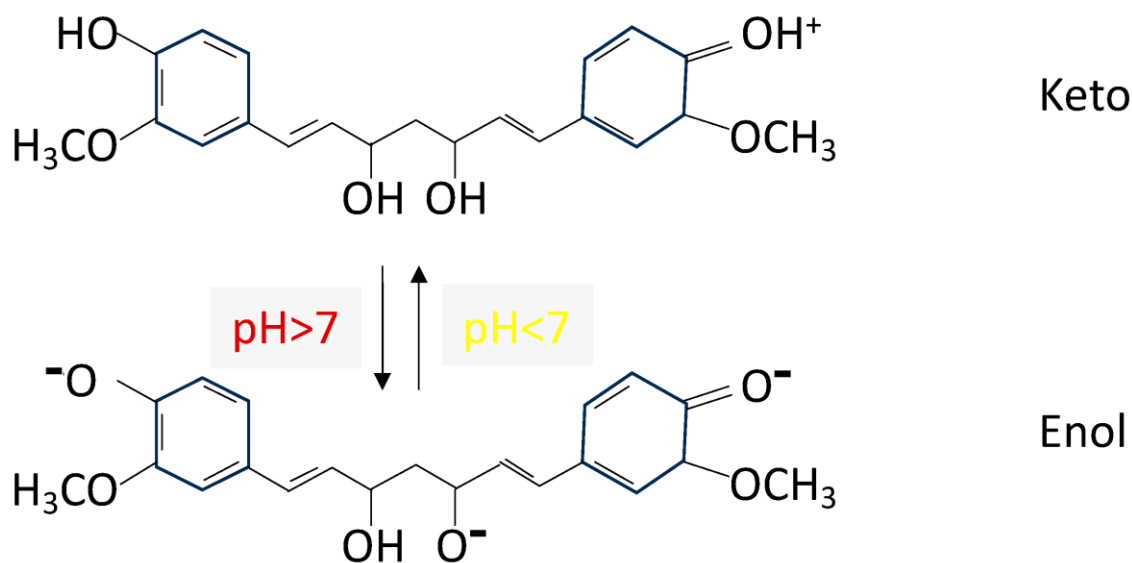


Figure IV.2.1. Curcumin structure depending on pH.

The present research proposes polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers incorporating turmeric as a coloring agent in the polymeric solution for future application as a pH sensor in the field of air filtration. PVA is characterized by being a hydrophilic, non-toxic, biodegradable, biocompatible, semicrystalline polymer, qualities that allow it to be used in a wide variety of sectors. However, it has low water stability, which limits its applicability; as a result, PVA is often treated to ensure prolonged stability and improve its performance [33]. The methods studied to improve its stability

in water have included crystallization by freezing and thawing, irradiation, acid-catalyzed dehydration, heat treatments, radical production, and treatment with formaldehyde or glutaraldehyde [34]. However, some of these methods are toxic or expensive; therefore, several authors have used citric acid (CA) as a green method for PVA cross-linking. CA is a non-toxic polycarboxylic acid that can react with the hydroxyl groups of PVA chains and give rise to intermolecular and intramolecular ester bonds between them. The cross-linking reaction between PVA and CA occurs upon heating to high temperatures, from 130 to 220 °C, for long periods of time, depending on the temperature [33,35,36].

The objective of this study was to determine if cross-linking between PVA and CA influences the ability of the halochromic sensor to detect pH changes and generate color changes in turmeric. The possibility of creating non-water-soluble halochromic PVA nanofibers will increase PVA's field of application. Due to the possible presence of suspended substances in the turmeric dispersion, the dispersion used in the study was filtered to avoid alterations in the electrospinning process. Another unfiltered dispersion was used to evaluate whether there are differences after filtration in terms of coloration and detection of pH change.

Materials and Methods

Materials

The nanofibers were composed of polyvinyl alcohol (PVA) Mw 61,000 g/mol with a degree of hydrolysis of 98.0–98.8 mol% at 99% ± 0.8 purity, purchased from Sigma-Aldrich (Akralab, Alicante, Spain); turmeric, purchased from a local herbalist; and citric acid (CA) at 99% purity purchased from Sigma Aldrich. The PVA with CA and turmeric dispersion was prepared in distilled water.

The vertical metal collector of the electrospinning system was covered with wax paper supplied by Bosque Verde (Tarragona, Spain). The halochromic effect was evaluated using a 10 g/L solution of sodium hydroxide (NaOH) supplied by Sigma Aldrich, which has a pH value of 11–12.

Methods

To produce the dispersion to be electrospun, the turmeric was first dispersed at 5 g/L in distilled water with electromagnetic stirring for 2 h. After this time, half of the prepared dispersion was filtered using a sintered glass fiber disc with a nominal pore diameter of 1.2 µm. Subsequently, in both turmeric dispersions (filtered and unfiltered), PVA was added at 9% w/v and CA at 10% w/v with respect to the weight of PVA and stirred with an electromagnetic stirrer at 80 °C until complete dissolution of the PVA.

To characterize the viscosity of the dispersions, a FUNGILAB Visco Elite R viscometer from Instrumentación Analítica (Barcelona, Spain) was used with an R3 spindle and a stirring speed of 200 RPM. The electrical conductivity was measured at a temperature of approximately 22 °C in both solutions with a Crison Basic 30 Conductimeter (Hach Lange Spain. S.L.U., L' Hospitalet de Llobregat, Spain). Surface tension was measured with a KRÜSS K9 tensiometer (Krüss, Hamburg, Germany). For pH measurement, a GLP 22 pH meter from CRISON (CRISON, Barcelona, Spain) was used.

The electrospinning process was carried out using a Spinbox instrument from Bioinicia (Bioinicia, Paterna, Spain). The instrument's vertical metallic collector was covered with white waxed paper, which the nanofibers were deposited onto to facilitate their handling. A 16-gauge capillary was chosen for the extrusion of the solutions to avoid clogging by the non-dispersed compounds. The extrusion had the following characteristics: a rate of 0.8 mL/h, an applied voltage of 19 kV, a distance between the extruder electrode and the collector of 12 cm, and a process duration of 30 and 120 min. The temperature of the environment where the experiment was performed was 25 °C, with a relative humidity of 53%.

To cross-link the nanofiber veils, a TCF 120 oven from ARGO LAB (ARGO LAB, Carpi, Italy) was used at a temperature of 190 °C for 10 min.

The first characterization of the nanofibrous veils was undertaken with the naked eye by 5 volunteers to determine whether there was coloration in the electrospun nanofibers and to determine which of them had a greater or lesser color tonality.

The color of the nanofiber veils was determined by using a MINOLITA CM-3600d (Konica Minolta Business Solutions Spain, Barcelona, Spain) reflection spectrophotometer. UV energy was included. The measurements were made with the CIE-Lab 10° standard observer and the standard illuminant D65 [37]; the values for L, a, and b for the evaluation of color and the total color difference (ΔE) were calculated using Equation (1).

$$\Delta E = \sqrt{(L - L^*)^2 + (a - a^*)^2 + (b - b^*)^2} \quad (1)$$

As the electrospun samples were circular in shape (see Figure IV.2.2), the color measurement was conducted in the center of the circle.

The samples were examined by electron microscopy using a field emission scanning electron microscope FESEM ULTRA 55 (Carl Zeiss, Jena, Germany). Each sample was placed on a surface and covered with a layer of gold and palladium using a sputter coater in order to make the samples conductive. The samples were analyzed with the appropriate magnification and with an acceleration voltage of 2 kV.

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded in order to characterize each fabric's surface. A JASCO FT/IR-4700 type A spectrometer (Jasco Spain, Madrid, Spain) with an ATR accessory was used to record 16 spectra with a 4 cm^{-1} resolution.

Results

Solution Characterization

As a starting basis for sample characterization, a single polyvinyl alcohol dilution was tested against filtered (PVA_F) and unfiltered (PVA_NF) turmeric dispersions.

The dispersion was filtered through a sintered glass fiber disc to remove any turmeric particles larger than 1.2 μm that could interfere with the electrospinning process by obstructing the capillary exit or hindering the formation of the Taylor cone. Table IV.2.1 shows the characterization parameters for the PVA preparations for electrospinning.

Table IV.2. 1 Characterization of the PVA solutions: polyvinyl alcohol without additives (PVA), PVA with non-filtered turmeric (PVA_NF), and PVA with filtered turmeric (PVA_F).

| REFERENCE | PVA | PVA_NF | PVA_F |
|------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Viscosity (cP) | 149.13 \pm 0.81 | 192.70 \pm 4.68 | 129.02 \pm 7.30 |
| Conductivity (mS) | 250.66 \pm 13.67 | 1534.60 \pm 13.56 | 1315.2 \pm 12.77 |
| Surface tension (mN/m) | 65.38 \pm 0.34 | 52.40 \pm 0.82 | 56.78 \pm 0.36 |
| pH (pH) | 5.30 \pm 0.01 | 2.59 \pm 0.01 | 2.54 \pm 0.01 |

The characterization demonstrated the changes that occurred in the PVA starting solution when citric acid and turmeric were added. It can be seen how the presence of these compounds increased the viscosity up to 192.70 cP in the case of the PVA_NF dispersion; however, when the dispersion was filtered, it had a value slightly lower than that of the starting solution, 129.02 cP. The large increase in the conductivity parameter also observed was due to the addition mainly of CA, since it dissociates into hydrogen ions and citrate ions. The surface tension decreased only slightly in both dispersions with respect to the PVA solution. However, there was a noticeable reduction in pH in the dispersions due to their CA content with respect to the neutral pH from the initial submission.

Nanofiber Veil Characterization

Visual Color Test

In order to prove that, in addition to the filtration of the solution, there is also a difference in the color of the nanofiber mat due to the electrospinning time, two electrospinning process times were employed, 30 and 120 min; thus, four samples were obtained: the samples from the filtered (F) solution electrospun for 30 min (PVA_F_30) and 120 min (PVA_F_120) and the nanofibers

produced from the non-filtered (NF) solution electrospun for 30 min (PVA_NF_30) and 120 min (PVA_NF_120). The visual appearance of the samples can be seen in Figure IV.2.2. As can be observed, the PVA without turmeric is white for both the 30 and 120 min samples (Figure IV.2.2a and IV.2.2b, respectively). As can also be seen, turmeric inclusion gives a yellow color for both the 30 min and 120 min samples (Figure IV.2.2c and IV.2.2d, respectively). The SEM results for the samples are show in Section *SEM*.

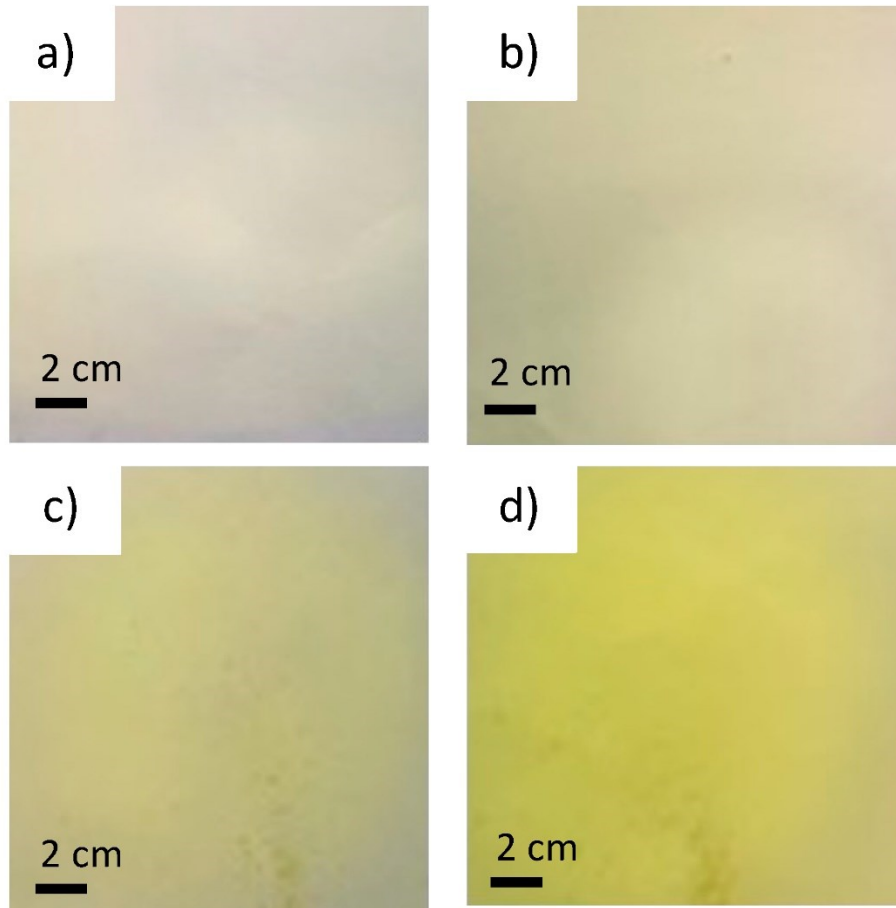


Figure IV.2. 2. Visual observation of electrospun nanofibers. (a) PVA_F_30; (b) PVA_F_120; (c) PVA_NF_30; (d) PVA_NF_120.

The visual test was carried out by five volunteers. They were presented with the four samples prior to cross-linking and were asked to rank, from highest to lowest, which sample had the yellowest coloration following the incorporation of turmeric as a dye. Figure IV.2.2 shows the samples presented to the volunteers. The samples were presented to the individuals unlabeled; the volunteers simply had to order them from left to right, from highest appreciation of yellowish hue to lowest.

All the volunteers, without knowing the order decided by the other volunteers or the conditions for the electrospinning, ordered the samples in the same way, as shown in Table IV.2.2.

Table IV.2. 2. Visual color test results.

| REFERENCE | Color +++++ | Color +++ | Color ++ | Color + | No Color |
|---------------------------|-------------|-----------|-----------|----------|----------|
| Volunteers (5) | PVA_NF_120 | PVA_NF_30 | PVA_F_120 | PVA_F_30 | -- |

Reflectance Spectroscopy

Initial Samples

Reflectance spectroscopy was carried out to determine the coloration of each sample accurately and quantitatively. Measurements of the chromatic coordinates of each sample were taken at four different positions.

Table IV.2.3 shows the CIE L*a*b* values obtained from the electrospun samples. Waxed paper was used as the standard sample because it was used as the collector substrate on which the nanofibers were collected and was kept during the analysis to facilitate the handling of the nanofibers.

Table IV.2. 3. CIE L*a*b* coordinates of the wax paper collector, PVA_NF_30 nanofibers, PVA_NF_120 nanofibers, PVA_F_30 nanofibers, and PVA_F_120 nanofibers.

| REFERENCE | L* | a* | b* | DL* | Da* | Db* | DE*ab | Difference |
|----------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------------|
| Wax paper (Standard) | 94.45 | 0.69 | -5.70 | - | - | - | - | Original |
| PVA_NF_30 | 94.63 | -3.72 | 15.07 | 0.18 | -4.42 | 20.77 | 21.23 | Yes |
| PVA_NF_120 | 96.42 | -2.92 | 19.36 | 1.97 | -3.61 | 25.06 | 25.40 | Yes |
| PVA_F_30 | 95.38 | -0.41 | -0.59 | 0.93 | -1.11 | 5.11 | 5.31 | Yes |
| PVA_F_120 | 97.60 | -0.48 | 0.62 | 3.15 | -1.17 | 6.32 | 7.16 | Yes |

Table IV.2.3 shows that all the samples present a difference with respect to the standard sample in their DE*ab values. It can be seen that the nanofiber samples produced from the unfiltered PVA solution have higher color difference values, with the 30 min electrospun sample having a value of 21.23 DE*ab and the 120 min sample having a value of 25.40 DE*ab. Similarly, it can be observed that all the samples have very similar brightness values that are close to the value obtained for the collector wax paper; however, it is noteworthy that the samples electrospun for a longer time, PVA_NF_120 and PVA_F_120, have higher brightness values, 96.42 and 97.60 L*, respectively.

Cross-Linked Samples

Due to the high solubility of PVA in water, a cross-linking process must be carried out to facilitate the handling and applicability of the electrospun veils. After cross-linking, a change in the color shade of the samples, including the waxed paper, can be observed. The CIE L*a*b* color coordinates of the electrospun samples after cross-linking are shown in Table IV.2.4.

Table IV.2. 4. CIE L*a*b* coordinates of the cross-linked samples: wax paper (standard); cross-linked wax paper; PVA_NF_30_CL nanofibers; PVA_NF_120_CL nanofibers; PVA_F_30_CL nanofibers; PVA_F_120_CL nanofibers

| REFERENCE | L* | a* | b* | DL* | Da* | Db* | DE*ab | Difference |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| Wax paper (Standard) | 94.45 | 0.69 | -5.7 | - | - | - | - | Original |
| Wax paper_CL | 92.11 | -1.24 | 9.37 | -2.34 | -1.93 | 15.07 | 15.37 | Yes |
| PVA_NF_30_CL | 94.07 | -2.29 | 11.03 | -0.38 | -2.98 | 16.73 | 17 | Yes |
| PVA_NF_120_CL | 95.71 | -3.83 | 19.82 | 1.26 | -4.52 | 25.52 | 25.95 | Yes |
| PVA_F_30_CL | 94.21 | -1.37 | 7.89 | -0.24 | -2.06 | 13.59 | 13.75 | Yes |
| PVA_F_120_CL | 96.24 | -1.35 | 8.59 | 1.78 | -2.04 | 14.3 | 14.55 | Yes |

The waxed paper was also subjected to the same cross-linking process to see if it undergoes alterations on its own.

The results obtained from the measurements of the cross-linked nanofibers show chromatic differences in relation to the original samples. The values obtained for the color differences with respect to the base surface on which the solutions were electrospun, waxed paper, are shown. The brightness values were hardly altered after cross-linking.

The value of 15.37 DE*ab obtained for the cross-linked waxed paper shows a notable color difference with respect to the original sample (0 DE*ab). The cross-linking of the unfiltered samples, PVA_NF_30_CL and PVA_NF_120_CL, hardly alters the initial coloration as the DE*ab values are similar to those before cross-linking. On the other hand, the color difference for the PVA_F_30_CL and PVA_F_120_CL nanofibers has increased with respect to the original samples, with values of 13.75 DE*ab and 14.55 DE*ab, respectively, obtained after cross-linking.

In all cases, the samples show high luminosity values. It can be seen that the samples electrospun for 120 min both present a higher luminosity than the samples that have been electrospun using the same solution but for 30 min.

Halochromic Study

After the halochromic test was performed on the electrospun samples, both thermally cross-linked and non-cross-linked, new chromatic values were obtained.

Table IV.2.5 shows the CIE $L^*a^*b^*$ values obtained from the electrospun samples after the halochromic test was performed on the nanofibers. Waxed paper was still used as the standard sample.

*Table IV.2. 5. CIE $L^*a^*b^*$ coordinates of the wax paper collector, PVA_NF_30_H nanofibers, PVA_NF_120_H nanofibers, PVA_F_30_H nanofibers, and PVA_F_120_H nanofibers after the halochromic test.*

| REFERENCE | L^* | a^* | b^* | DL^* | Da^* | Db^* | DE^*ab | Difference |
|-------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|----------|------------|
| Wax paper (Standard) | 94.45 | 0.69 | -5.70 | - | - | - | - | Original |
| PVA_NF_30_H | 80.13 | 10.71 | -9.79 | -14.32 | 10.01 | -4.09 | 17.94 | Yes |
| PVA_NF_120_H | 78.86 | 12.34 | -10.13 | -15.59 | 11.65 | -4.42 | 19.96 | Yes |
| PVA_F_30_H | 93.77 | 1.34 | -5.56 | -0.68 | 0.64 | 0.15 | 0.95 | Yes |
| PVA_F_120_H | 93.88 | 0.32 | -3.37 | -0.57 | -0.37 | 2.33 | 2.43 | Yes |

Figure IV.2.3 clearly shows the color change resulting from performing the halochromic test. Figure IV.2.3a shows the results when the NaOH solution is in contact with the sample with the unfiltered turmeric solution electrospun for 120 min (PVA_NF_120).

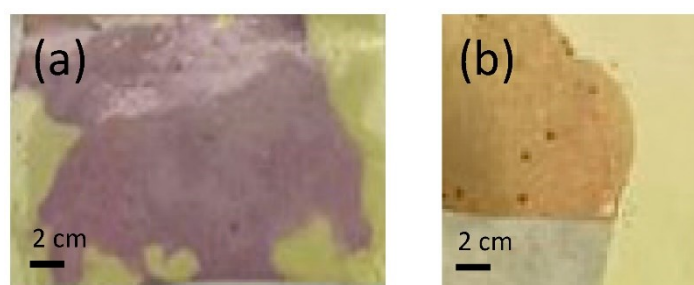


Figure IV.2. 3. Halochromic behavior for PVA nanofibers: (a) non-cross-linked; (b) cross-linked.

The halochromic test was also performed on the electrospun samples that were cross-linked to obtain an insoluble PVA (Figure IV.2.3b). The values obtained are shown in Table IV.2.6.

Table IV.2. 6. CIE $L^*a^*b^*$ coordinates of the cross-linked samples: the wax paper collector (standard), cross-linked wax paper, PVA_NF_30_CL_H nanofibers, PVA_NF_120_CL_H nanofibers, PVA_F_30_CL_H nanofibers, and PVA_F_120_CL_H nanofibers after the halochromic test.

| REFERENCE | L^* | a^* | b^* | DL^* | Da^* | Db^* | DE^*ab | Difference |
|----------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|----------|------------|
| Wax paper (Standard) | 94.45 | 0.69 | -5.7 | - | - | - | - | Original |
| Wax paper_CL | 92.11 | -1.24 | 9.37 | -2.34 | -1.93 | 15.07 | 15.37 | Yes |
| PVA_NF_30_CL_H | 90.23 | 2.55 | 8.45 | -4.22 | 1.86 | 14.15 | 14.88 | Yes |
| PVA_NF_120_CL_H | 90.06 | 2.95 | 7.87 | -4.39 | 2.25 | 13.57 | 14.44 | Yes |
| PVA_F_30_CL_H | 91.56 | -0.41 | 9.93 | -2.89 | -1.11 | 15.64 | 15.94 | Yes |
| PVA_F_120_CL_H | 92.33 | -0.03 | 9.4 | -2.12 | -0.72 | 15.11 | 15.27 | Yes |

SEM

The conditions used for PVA electrospinning were defined based on the microscopy analysis to ensure that no bed or solvent presence was visible. Figure IV.2.4a shows PVA nanofibers that have no bed but arrive at the collector without the complete evaporation of the solvent. In contrast, Figure IV.2.4b shows clearly defined nanofibers with no solvent present. Thus, these were the conditions selected when conducting this study and the ones reported in Section *Methods*.

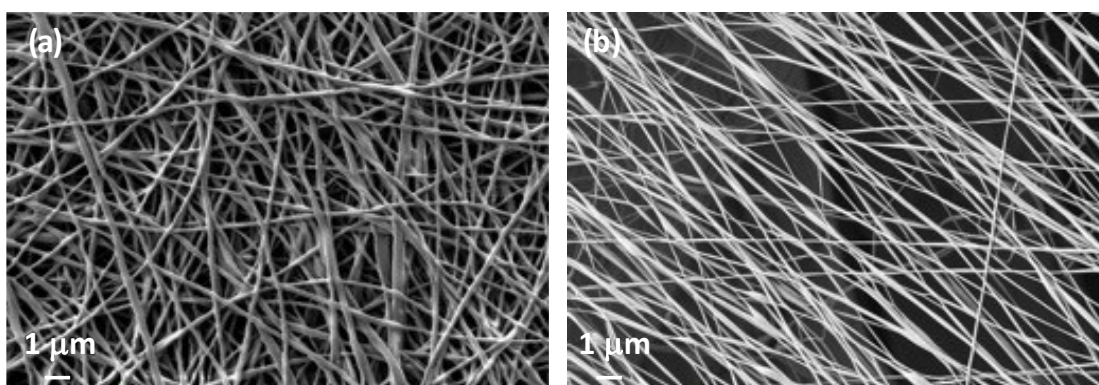


Figure IV.2. 4. PVA nanofibers. (a) Irregular nanofibers, solvent not evaporated; (b) regular nanofibers, solvent correctly evaporated (PVA non-cross-linked 30 min).

When the citric acid and turmeric were included in the PVA solution, the parameters varied, and although, apparently, a Taylor cone was created, the nanofibers generated beds, which indicated that the conditions should be changed (Figure IV.2.5). However, no changes were made to the electrospinning conditions as the solution parameters for conductivity and viscosity were considerably increased by the addition of turmeric and CA (Figure IV.2.5a), but they slightly decreased when filtered (Figure IV.2.5b), and in both cases, the Taylor cone was consistent. Small changes in the parameter resulted in no nanofibers being formed. Figure IV.2.5c shows the nanofibers' appearance once the nanofibers had been cross-linked (CL) by thermal treatment.

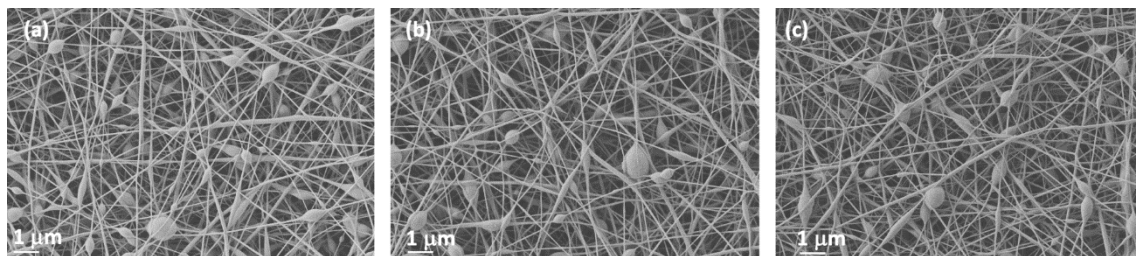


Figure IV.2. 5. Effect of filtering and cross-linking on nanofibers. (a) Non-filtered non-cross-linked (NF-NCL); (b) filtered and non-cross-linked (F-NCL); (c) filtered and cross-linked (F-CL).

Once the nanofiber veils were obtained, a drop of NaOH solution was placed on the surface of the nanofibers and left to dry. This was done on both cross-linked (CL) and non-cross-linked (NCL) nanofibers. The veils were subsequently analyzed by SEM in order to determine the effect. As can be seen in Figure IV.2.6, the NCL nanofibers completely dissolved, whereas the ones that had been thermally treated to induce cross-linking between the PVA and CA still showed a nanofiber net.

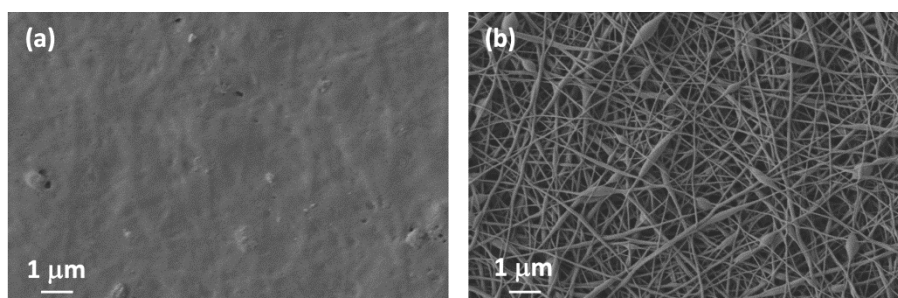
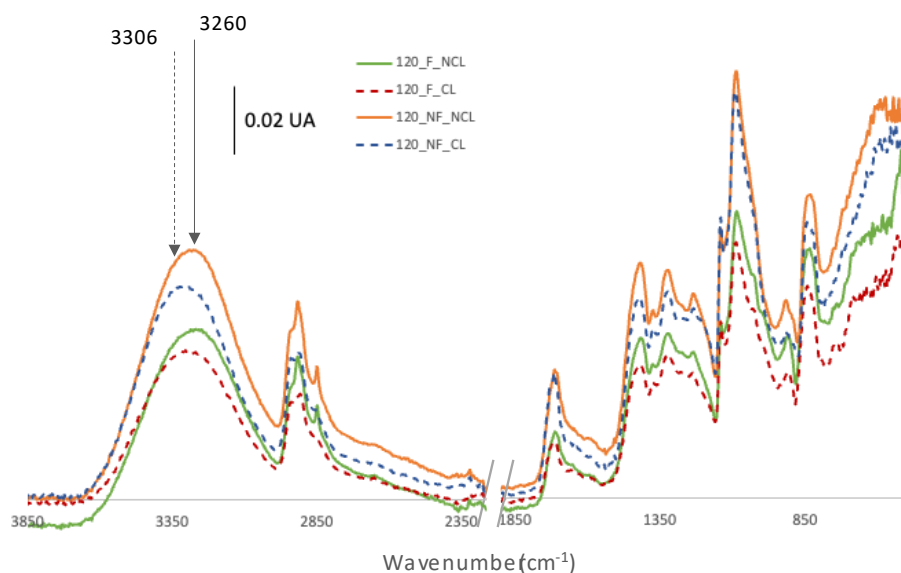


Figure IV.2. 6. Effect of NaOH solution (H) on nanofibers. (a) Filtered and non-cross-linked (F-NCL_H); (b) filtered and cross-linked (F-CL_H).

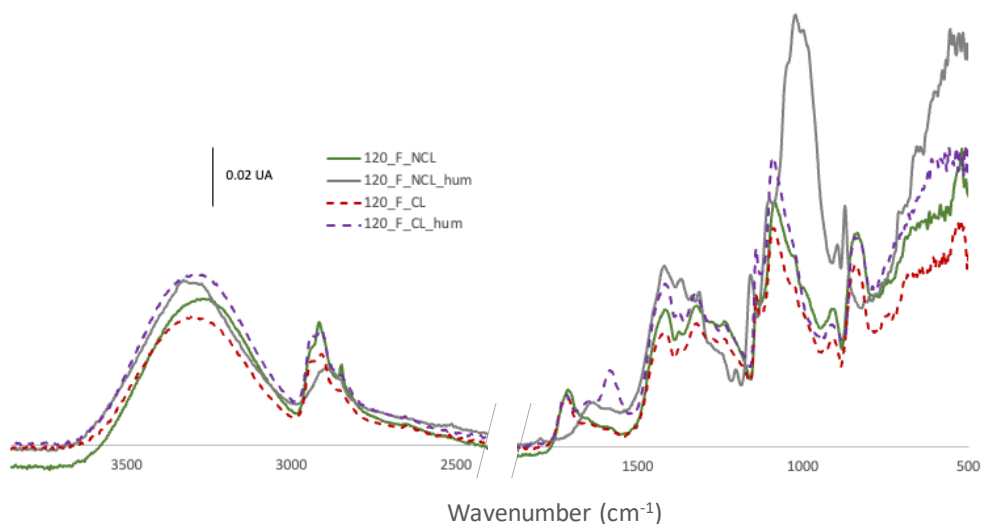
FTIR

The FTIR spectra for the different samples were analyzed; the most important findings are shown in Figure IV.2.7. The influence of CA cross-linking can be appreciated when the spectra are compared with samples without the thermal treatment (NCL). The OH stretching band is altered due to the cross-linking. As can be seen in Figure IV.2.7a, the peak is centered around 3260 cm^{-1} for the non-cross-linked (NCL) samples and represented by lines, whereas the samples with

thermal treatment show a shift towards a higher wavelength centered around 3306 cm^{-1} . When the effect of filtration is compared (filtered (F) versus non-filtered (NF)), it can be clearly seen that there is a slight difference, mainly observed in the region $800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, which corresponds to the ring and OH bands [38]. For the non-filtered samples, the peaks in that region were lower, and this may be due to the presence of agglomerated particles that were retained by the filter.



(a)



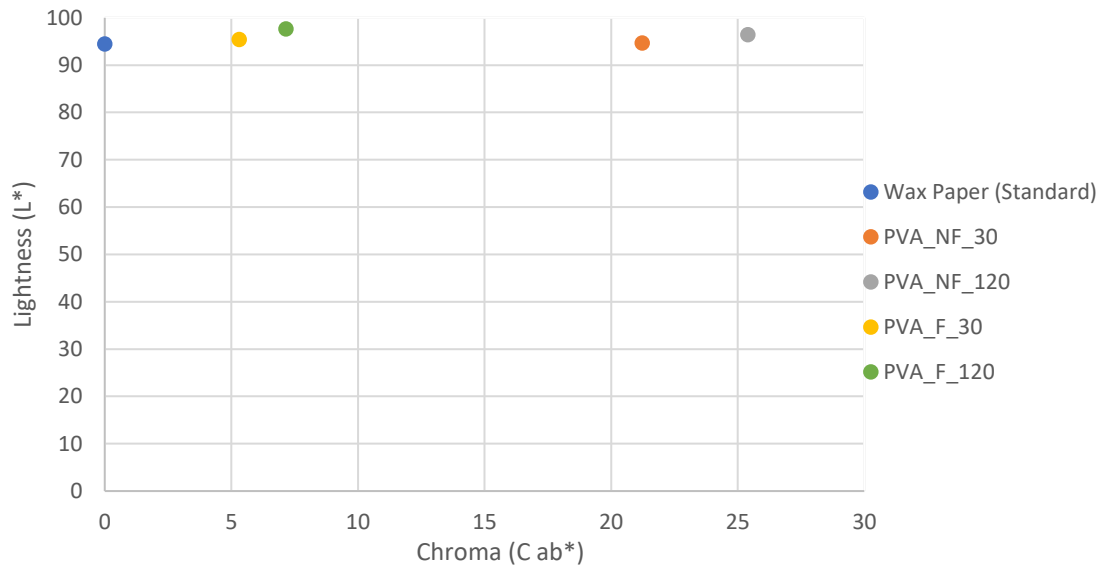
(b)

Figure IV.2. 7. ATR-FTIR spectra from PVA nanofibers with turmeric and citric acid solution. (a) Comparison of filtered (F) and non-filtered samples (NF) that were cross-linked (CL) or non-cross-linked (NCL); (b) comparison of halochromic behavior for cross-linked (CL) and non-cross-linked (NCL) samples as obtained or following alkaline treatment (H).

Discussion

Effect of Solution Filtration and Electrospinning Time on Nanofiber Color

Figure IV.2.8 shows the coordinates on the CIE L*a*b* space of the electrospun samples and the collector wax paper of the nanofibers. The results show a brightness value for the collector wax paper of 94.45 L*; however, the rest of the samples have values higher than this, indicating a higher brightness in all the electrospun samples (Figure IV.2.8a).



(a)

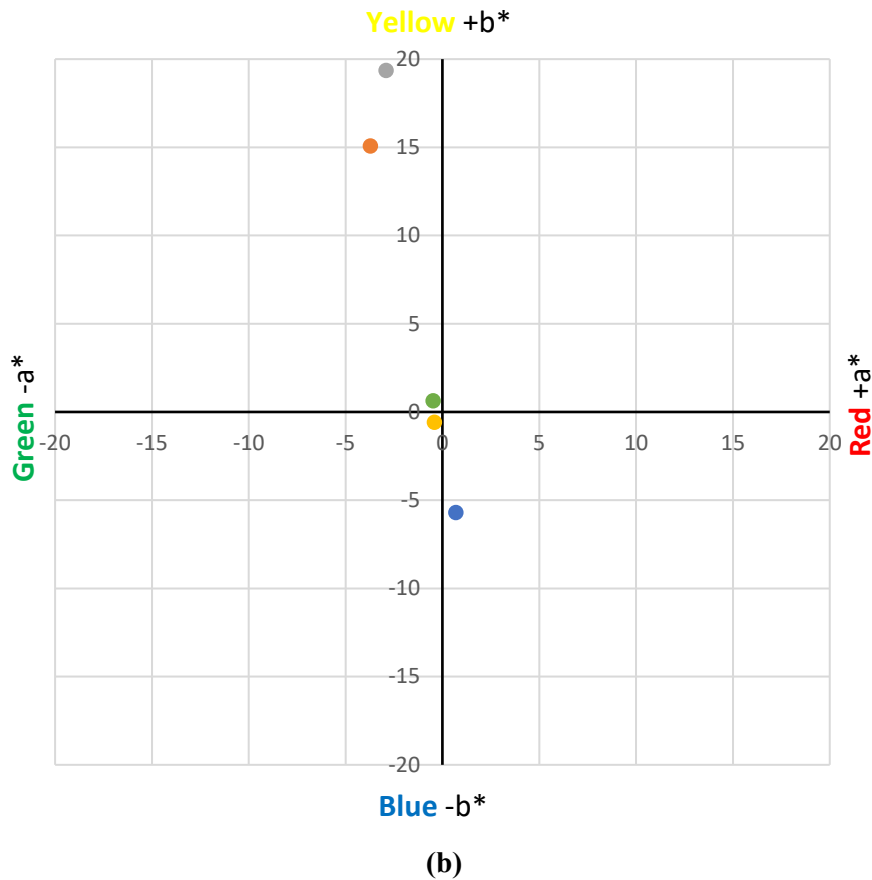


Figure IV.2. 8. Colorimetry results for the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates; blue circle: wax paper (standard); orange circle: PVA_NF_30 nanofibers; grey circle: PVA_NF_120 nanofibers; yellow circle: PVA_F_30 nanofibers; green circle: PVA_F_120 nanofibers.

For the electrospinning samples, the lowest value obtained is for the PVA_NF_30 sample, with a value of 94.63 L*, while the filtered sample with the same electrospinning process time, i.e., the PVA_F_30 sample, has a slightly higher brightness, with a value of 95.38 L*. The samples electrospun for a longer time, 120 min, have higher brightness values. The sample electrospun from the unfiltered solution (PVA_NF_120) has a value of 96.42 L*, while the filtered sample, PVA_F_120, has the highest brightness value, 97.60 L*.

Therefore, with respect to the electrospun samples, it is possible to state that the filtration of the turmeric solution increases the luminosity of the nanofibrous mats, in addition to it being possible to observe that a longer electrospinning time, i.e., a higher deposition of nanofibers, is also a parameter that increases the luminosity value.

Regarding the color differences (DE*ab) (Figure IV.2.8b) with respect to the standard sample, it can be observed that the unfiltered samples, PVA_NF_30 and PVA_NF_120, have higher values than the filtered samples, 21.23 and 25.40 DE*ab, respectively. The nanofibrous sample obtained from the turmeric solution filtered and electrospun for 30 min (PVA_F_30) has a value of 5.31

DE*ab, a lower value than the sample electrospun for 120 min from the same solution (PVA_F_120), which has a value of 7.16 DE *ab.

The results demonstrate in both cases the higher color difference, i.e., the higher presence of color, in the nanofibers when electrospinning takes place for longer process times, 120 min in this case. They also show a notable difference in coloration depending on whether the PVA solution has been filtered or not, with the presence of darker areas observed when the solutions have not been filtered (Figure IV.2.2).

In Figure IV.2.8b, the chromatic coordinates measured on the samples show that the waxed paper has a slight and barely noticeable blue coloration, with a value of $-5.70 b^*$. The coordinates of the PVA_F_30 nanofibers increase on the Y-axis with respect to the standard sample, with a value of $-0.59 b^*$; however, they remain very close to the center of both axes, so no color predominates on the nanofiber surface. The sample filtered and electrospun for 120 min (PVA_F_120) shows a slight increase in coloration with respect to the previous sample since it has chromatic coordinates of $-0.48 a^*$ and $0.62 b^*$, which is explained by a slightly higher coloration in the nanofibers.

The electrospun nanofibers from the unfiltered turmeric solution have very different chromatic coordinates than those obtained from the filtered solution. The PVA_NF_30 nanofibers have coordinates of $-3.72 a^*$ and $15.07 b^*$, which reflect a noticeable yellow coloration due to their high value on the Y-axis. The PVA_NF_120 sample has coordinates of $-2.92 a^*$ and $19.36 b^*$, where the value of $+b^*$, responsible for the yellow coloration, is higher than that for the rest of the samples, so this sample is the one with the greatest yellow coloration.

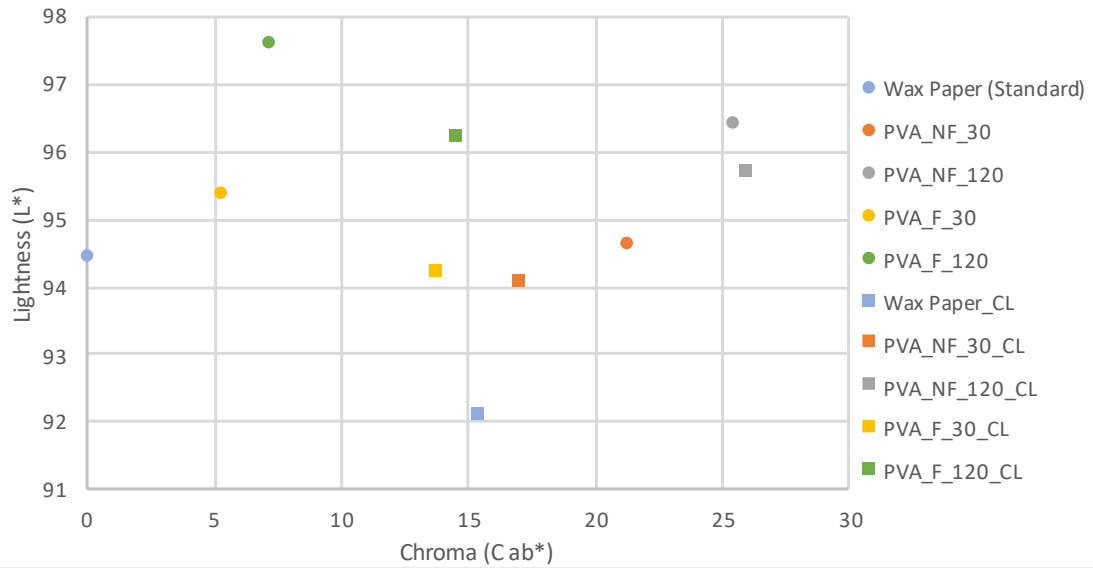
The chromatic coordinates have demonstrated that a greater coloration is obtained for the nanofibers when the turmeric solution is not filtered, in addition to the fact that a more intense color is obtained with longer electrospinning times. These results, as could be expected, agree with the results obtained from the volunteers' observations (Table IV.2.2).

The filtration of the solution did not make any difference to the appearance of the nanofibers; while the image for the non-filtered samples has some areas with a higher intensity of color (see Figure IV.2.2), the color was the same for the filtered (F) samples compared to the non-filtered (NF) samples.

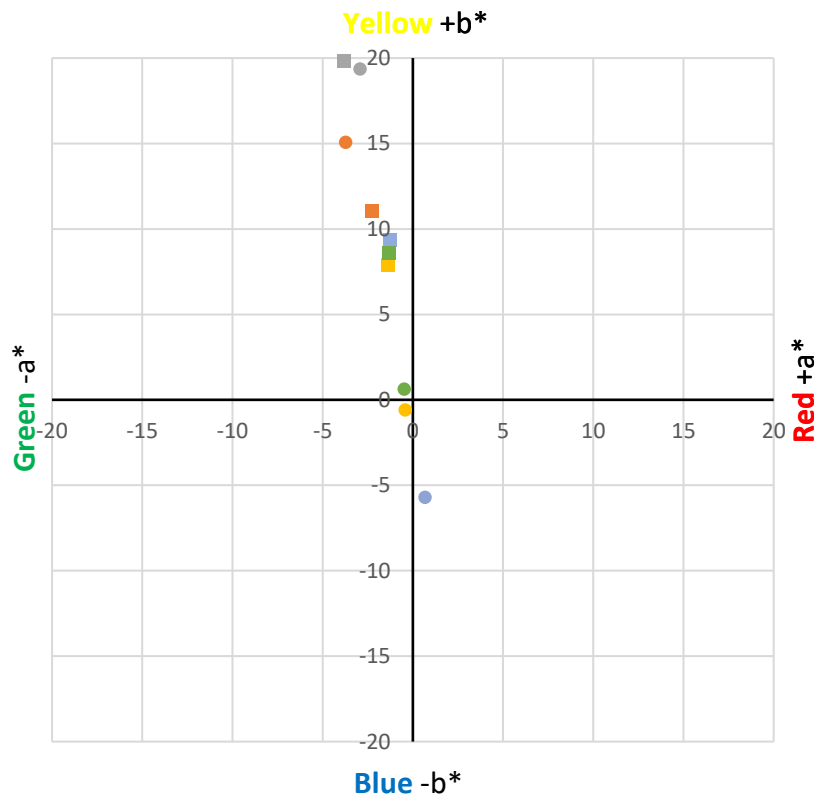
Effect of Cross-Linking on Nanofiber Color

From the data shown in IV.2.3 and Table IV.2.4, it can be determined whether the thermal cross-linking process has an influence on the color present in the electrospun nanofibers.

Figure IV.2.9a represents the values obtained from the original samples versus the cross-linked nanofibrous samples. First of all, it is worth noting the influence of the thermal process on the colorimetry of the waxed paper used as a collecting surface; it can be seen that, after cross-linking, its brightness value has decreased to $92.11 L^*$, and at the same time it has moved along the X-axis to give a value of $15.37 DE^*ab$, which shows an increase in coloration with respect to its original color.



(a)



(b)

Figure IV.2. 9. Colorimetry results for the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates; blue circle: wax paper (standard); orange circle: PVA_NF_30 nanofibers; grey circle: PVA_NF_120 nanofibers; yellow circle: PVA_F_30 nanofibers; green circle: PVA_F_120 nanofibers; blue square: cross-linked wax paper; orange square: PVA_NF_30_CL nanofibers; grey square: PVA_NF_120_CL nanofibers; yellow square: PVA_F_30_CL nanofibers; green square: PVA_F_120_CL nanofibers.

The electrospun samples after cross-linking show slightly lower values in terms of brightness, as can be seen in the points plotted in Figure IV.2.9a; this could be due to the fact that the heat treatment partially opacifies the light of the samples. Regarding the color differences, the same figure shows how the cross-linking process in the filtered samples, PVA_F_30_CL and PVA_F_120_CL, increases their DE_{ab} values until they are very close to the DE_{ab} value of the collector wax paper.

From Figure IV.2.9b, it can be deduced that after cross-linking, the +b* value of the PVA_NF_120_CL sample has remained stable since it had a value of 19.36 b* before the heat treatment and a value of 19.82 b* afterward. In the case of the PVA_NF_30_CL sample, while the cross-linking increased the chromatic coordinates on the Y-axis for the other samples, these coordinate values slightly decreased in this case.

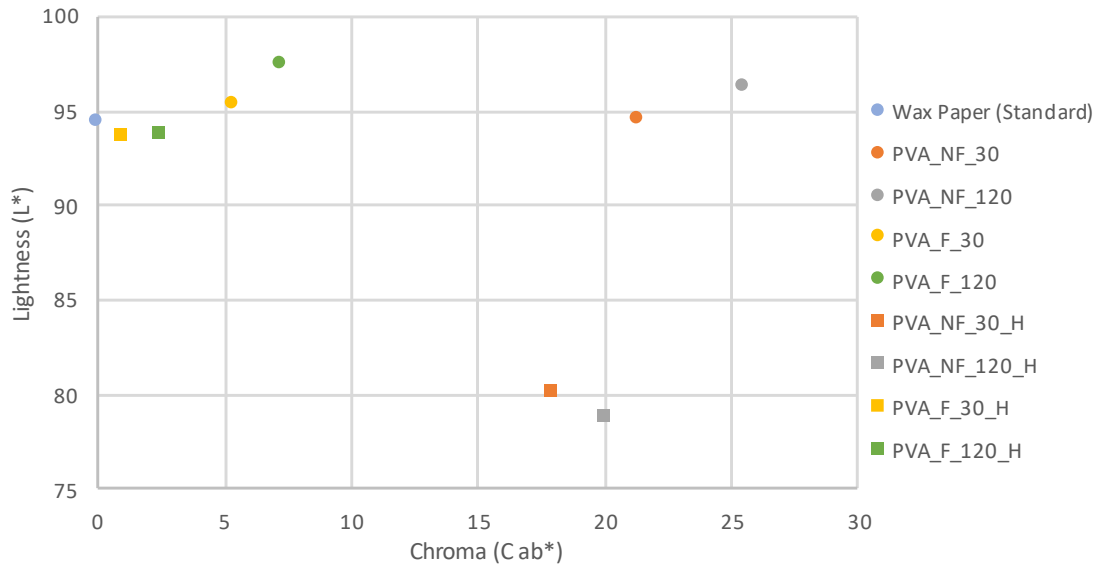
The +b* value of the heat-treated collector wax paper increased. Initially, it had a cold white shade, and hence its value of -5.70 b* is towards the bluish area of the CIE L*a*b* space. After cross-linking, it had a yellowish hue, as indicated by the 9.37 b* value.

The electrospun samples from the filtered solution (PVA_F_30_CL and PVA_F_120_CL) underwent significant color changes after the cross-linking of the polymer. The original samples presented a* and b* values very close to the center of the axes (0.0), thus representing a whitish coloration. However, the location of the points plotted for the cross-linked samples in Figure IV.2.9b demonstrates the existence of a yellowish hue in the nanofibers. It is noteworthy that although the b* values of these samples have increased, they remain below the value obtained for the waxed paper; however, this can be explained by the nature of the components. The wax of the paper may have undergone an oxidation process when a high temperature was applied for the cross-linking of the PVA, which resulted in the yellowish coloration.

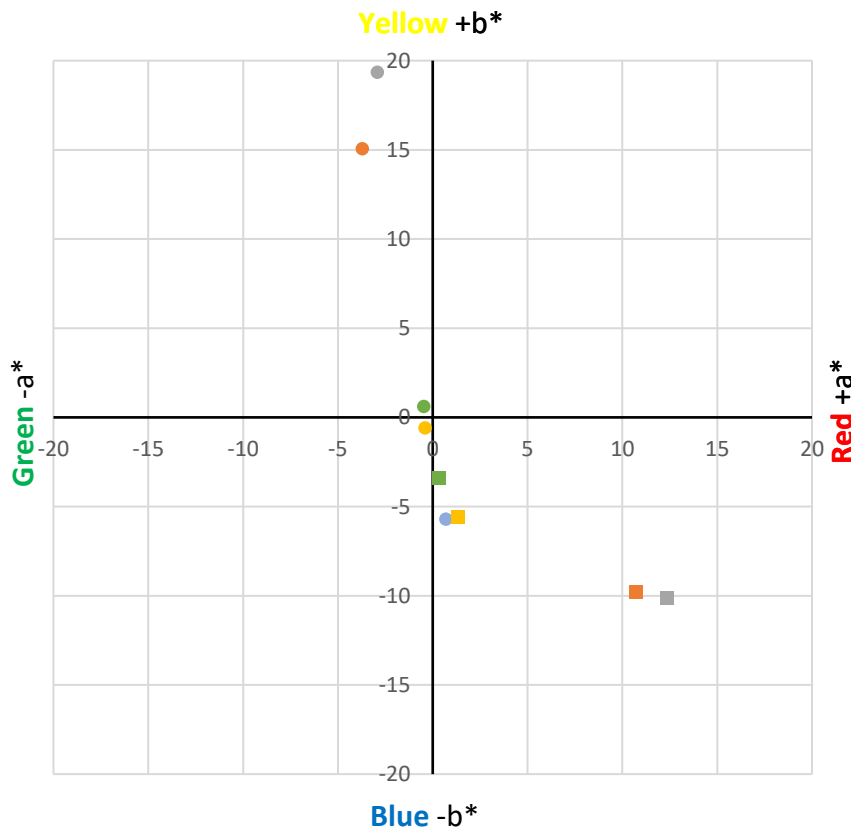
Halochromic Behavior

The visual analysis performed allowed the determination of the color change in the electrospun nanofibers after the halochromic test was performed on them. The data in Table IV.2.3 and Table IV.2.5 represent the color differences graphically and quantitatively.

Firstly, with respect to the brightness values, it can be seen in Figure IV.2.10a that the initial samples have higher brightness values in all cases and that these values decrease slightly when the final color is evaluated after the halochromic test. On the other hand, in Figure IV.2.11a, it is also noticeable how a relationship is maintained between the initial color difference versus the color difference after the color change; that is, the PVA_F_30 sample represented by the yellow circle has the smallest color difference compared to this sample after being subjected to the halochromic test, as indicated by the yellow square representing the PVA_F_30_H sample.

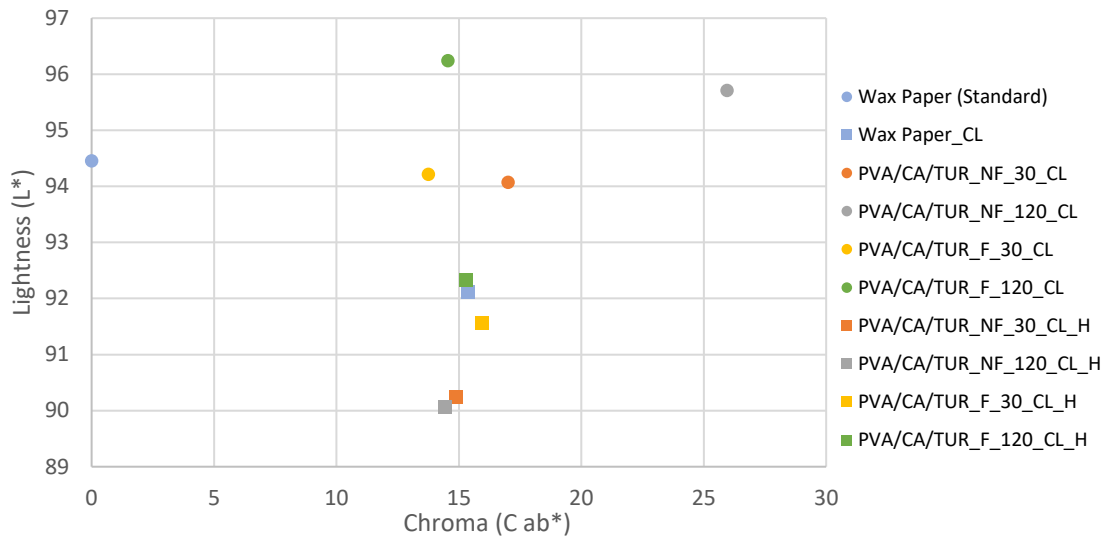


(a)

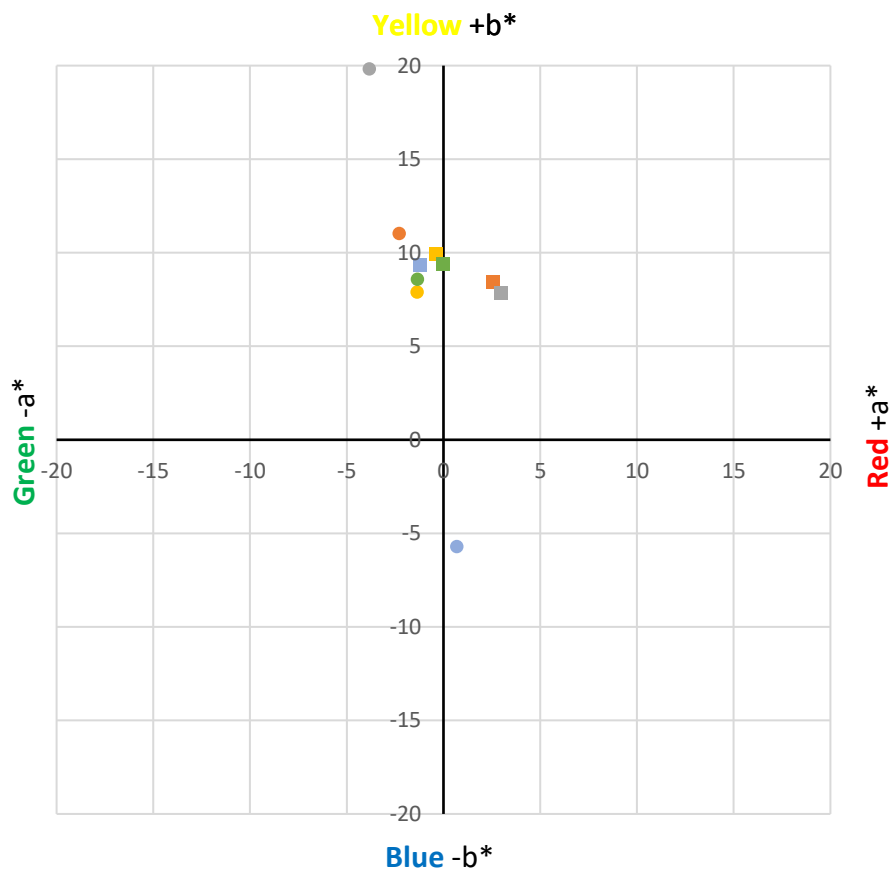


(b)

Figure IV.2. 10. Colorimetry results for the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates; blue circle: wax paper (standard); orange circle: PVA_NF_30 nanofibers; grey circle: PVA_NF_120 nanofibers; yellow circle: PVA_F_30 nanofibers; green circle: PVA_F_120 nanofibers; blue square: cross-linked wax paper; orange square: PVA_NF_30_H nanofibers; grey square: PVA_NF_120_H nanofibers; yellow square: PVA_F_30_H nanofibers; green square: PVA_F_120_H nanofibers.



(a)



(b)

Figure IV.2. 11. Colorimetry results for the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates; blue circle: wax paper (standard); orange circle: PVA_NF_30_CL nanofibers; grey circle: PVA_NF_120_CL nanofibers; yellow circle: PVA_F_30_CL nanofibers; green circle: PVA_F_120_CL nanofibers; blue square: cross-linked wax paper; orange square: PVA_NF_30_CL_H nanofibers; grey square: PVA_NF_120_CL_H nanofibers; yellow square: PVA_F_30_CL_H nanofibers; green square: PVA_F_120_CL_H nanofibers.

Therefore, it is possible to affirm that the color shade after the halochromic test is also influenced by the electrospinning process time and the filtration of the solution used. It is noticeable how, in both the filtered and unfiltered solutions, the PVA_NF_120_H and PVA_F_120_H samples, electrospun for 120 min, show a greater color difference after the test than the samples made employing a shorter process time. The unfiltered samples, PVA_NF_30_H and PVA_NF_120_H, show greater color differences with respect to the filtered samples and the collector wax paper.

On the other hand, in Figure IV.2.10b, drastic changes in color shades are noticeable. The initial sample PVA_NF_120 is shown in the upper left quadrant of the graph because it has colorimetric values of $-2.92 a^*$ and $19.36 b^*$, which explains its notable yellowish hue. However, the PVA_NF_120_H sample has values of $12.34 a^*$ and $-10.13 b^*$, which places the gray square in the lower right quadrant of the graph, thus giving a final purple hue. The same occurs with the rest of the samples, however, as in the DE *ab color difference graph, the influence of lower coloration is maintained due to the electrospinning time and the filtration of the electrospun solutions.

Therefore, by means of the halochromic test, it has been possible to determine the existence of a color change from yellow to purple for the nanofibers electrospun from the PVA and turmeric solutions. It has also been possible to affirm that the color intensity ratio is maintained with respect to the electrospinning and filtration time of the solutions.

The curcumin in turmeric varies from a keto to an enol tautomer depending on the pH. The enol form is present when it is dissolved in organic solvents or alkaline solutions, whereas the keto form dominates in acid media [39,40]. This halochromic behavior is kept when turmeric is included in some polymeric films or nanofibers [30-32]. In this paper, we focus on PVA, and we demonstrate that PVA has the capability to form yellow nanofibers which change their color when in contact with alkaline solutions. This is due to the fact that alkaline solutions make the curcumin lose protons to give a net charge of -3 . This shift from the enol to the keto tautomeric form of curcumin is demonstrated by the FTIR spectra (Figure IV.2.7b), where a variation can be seen in the OH stretching band ($3800-3000 \text{ cm}^{-1}$). This is because the number of OH groups decreases when the curcumin moves from the keto to the enol form, and consequently, this is directly related to the color change from yellow ($\text{pH} \leq 7$) to a reddish hue ($\text{pH} > 7$), as many authors have reported [39,40].

Effect of Cross-Linking on Halochromic Behavior

In the previous sections, the effect of thermal cross-linking on the colorimetric values of the dyed nanofibers has been confirmed; similarly, the color change from yellow to purple after the halochromic test has also been demonstrated. Therefore, in this section, we analyze both of the factors that induce changes; i.e., we evaluate whether the thermal treatment to which the nanofibrous veils are subjected to produce a water-insoluble polymer affects the halochromic capacity generated by the encapsulation of turmeric inside the fibers. The data shown in Table IV.2.4 and Table IV.2.6 are plotted in Figure IV.2.11.

Figure IV.2.11a clearly demonstrates that all the cross-linked samples initially show higher brightness values before, rather than after, the halochromic test. This phenomenon may be due to the fact that the nanofibers change from a yellow color with high lightness to a dark brownish shade, as can be seen in Figure IV.2.3. As an example of this, the sample PVA_NF_120_CL (represented by a gray circle) had a lightness value of 95.71 L* and a color difference value of 25.95 DE *ab (the highest of all the cross-linked samples) after cross-linking; however, after the halochromic test, it had values of 90.06 L* and 14.44 DE *ab, which also suggests a change in color and luminosity with respect to the collector surface, but to a lesser extent.

Figure IV.2.11b shows the colorimetric values of each sample. It can be seen that the values of the sample PVA_NF_120_CL place it in the upper left quadrant, with values $-3.83 a^*$ and $19.82 b^*$, thus demonstrating its yellowish coloration. However, when the halochromic test was performed, the PVA_NF_120_CL_H sample had values of $2.95 a^*$ and $7.87 b^*$, which placed it in the upper right quadrant, the sample having a brownish color. In the PVA_NF_30_CL_H sample, the same occurs as for the sample electrospun for 120 min; however, its values are lower due to the shorter deposition time during the electrospinning and therefore its shorter coloration time.

The electrospun nanofibers from the filtered turmeric solution hardly underwent a color change when the halochromic test was performed after cross-linking. As shown in Figure IV.2.11b, the values obtained after the halochromic color change of the PVA_F_30_CL_H and PVA_F_120_CL_H samples are very close to the values recorded for the same samples after thermal cross-linking; moreover, it is observed that all the values are very close to the color shade of the cross-linked wax paper.

The cross-linking between PVA and CA takes place following the reaction shown in Figure IV.2.12. As can be seen, after the cross-linking, there are still free hydroxyl groups from both PVA and CA; furthermore, there are carboxyl groups from CA as well. Turmeric added to this solution can take part in different reactions that establish turmeric retention. It is unlikely that hydrogen bonds can be formed between PVA and curcumin because neither compound has functional groups that are predisposed to form hydrogen bonds with each other, as they are formed between hydrogen atoms and another electronegative atom. However, it is possible that ester bonds are established between CA and certain ketones found in curcumin (see curcumin structure in Figure IV.2.1). Thus, we suggest that, due to the cross-linking, an ester bond is established between the free carboxyl group in the cross-linked CA and the ketones present in curcumin under acid conditions. Therefore, CA acts as an acid catalyst to bond with curcumin. Due to this reaction, the hydroxyl groups from curcumin are involved in the reaction, and consequently, the number of OH groups to be ionized (O^-) at $pH > 7$ is reduced. This could be the reason for the color change associated with the halochromic effect when the nanofibers are cross-linked (CL) in comparison to the non-cross-linked ones.

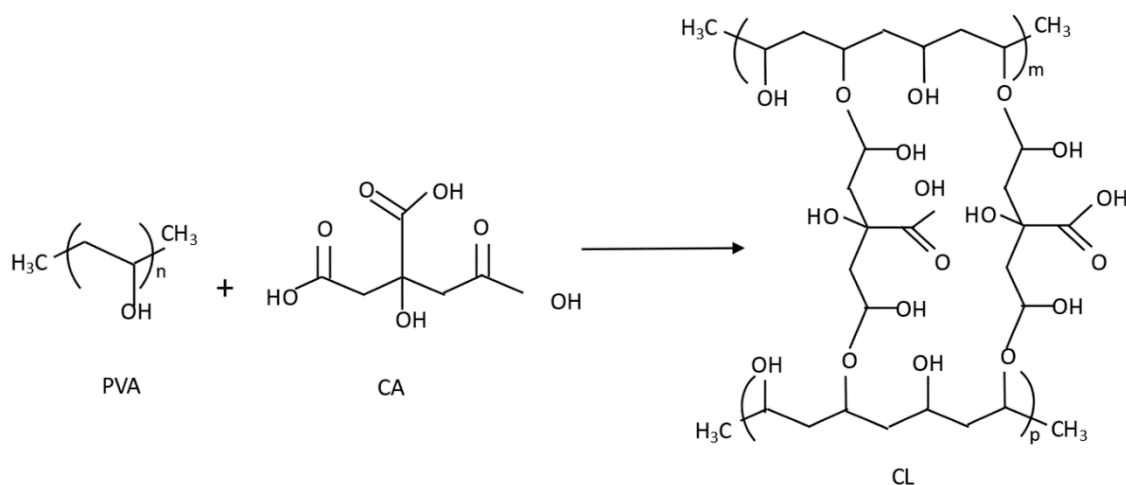


Figure IV.2. 12. PVA and CA reaction during the cross-linking reaction.

Samples with thermal treatment show a cross-linked (CL) effect, as can be observed in the FTIR spectra (Figure IV.2.7). The OH stretching bands show a shift in the maximum from 3260 cm^{-1} for non-cross-linked samples (NCL) to 3306 cm^{-1} when the treated (CL) samples were analyzed. This indicates that OH groups were involved in the cross-linking reaction [41,42,43]. This behavior is also due to the hydroxyl groups from the keto form of curcumin that react with carboxyl groups from CA to create ester groups. This cross-linking between PVA and CA results in the insolubilization of the PVA nanofibers, as can be seen from the SEM results (Figure IV.2.6). The characteristic absorption of the C=O group in citric acid is observed at $1690\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$. The SEM images show how a drop of alkaline liquid can dissolve the NCL samples, whereas the CL samples remain unaltered. This suggests that the thermal treatment enables the cross-linking of CA with PVA and converts soluble nanofibers into insoluble ones. This thermal procedure increases the applications of PVA as it can now be used in applications in which previously its high solubility would have prevented this use. Furthermore, CA acts by bonding the turmeric within the PVA-CA structure.

Conclusions

The use of turmeric as a natural pH indicator is well known; however, its halochromic behavior when incorporated into PVA nanofibers insolubilized by cross-linking with CA has not previously been demonstrated.

SEM microscopy showed the presence of PVA nanofibers, and their appearance, apart from some beds, was not altered by the inclusion of CA or turmeric in the solution. This means that both the turmeric and CA were completely dissolved. When the solution was filtered, no variations were observed either.

The halochromic effect was determined subjectively by visual analysis and objectively by spectrometry. Both results allow us to conclude that the non-filtered samples show higher color

intensity, even though some areas of darker color can be observed in the non-filtered (NF) samples.

FTIR spectroscopy confirmed the tautomeric variation from the keto to the enol form when NaOH was added to the surface of the nanofiber veil. Furthermore, this technique demonstrated a cross-linking effect between CA and PVA.

The cross-linking treatment modifies the halochromic response but does not cancel it out altogether. This is due to the ester formed between CA and the keto form of curcumin, and we can conclude that CA plays a double role, on one hand, cross-linking with the PVA nanofibers to make them insoluble, and on the other hand, acting as an acid catalyst allowing the keto form to react with CA and bonding it to the nanofibers.

The advantage of this treatment is that the nanofibers maintain their structure even when in an alkaline environment, whereas the non-cross-linked nanofibers become completely dissolved.

This response allows insoluble PVA nanofibers to be generated and used as a non-soluble sensor, opening the door to multiple applications, including applications in the food industry and medicine.

In summary, we can highlight that CA acts as a catalyst, converting curcumin into the keto tautomeric form. This form is able to react with CA in an esterification reaction. Consequently, turmeric is entrapped by CA. The ester reaction binds some of the hydroxyl groups and thus reduces the number of O-groups, which causes the change in color. This implies a decrease in the color intensity, but the halochromic effect remains.

References

1. Patra, K. (2013). Application of nanotechnology in textile engineering: An overview. *Journal of Engineering and Technology Research*, 5(5), 104-111.
2. Pereira, C., Pereira, A. M., Freire, C., Pinto, T. V., Costa, R. S., & Teixeira, J. S. (2020). Nanoengineered textiles: from advanced functional nanomaterials to groundbreaking high-performance clothing. In *Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications* (pp. 611-714). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816787-8.00021-1>
3. Zhang, J., France, P., Radomyselskiy, A., Datta, S., Zhao, J., & van Ooij, W. (2003). Hydrophobic cotton fabric coated by a thin nanoparticulate plasma film. *Journal of applied polymer science*, 88(6), 1473-1481. <https://doi.org/10.1002/app.11831>
4. Bae, G. Y., Min, B. G., Jeong, Y. G., Lee, S. C., Jang, J. H., & Koo, G. H. (2009). Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent. *Journal of colloid and interface science*, 337(1), 170-175. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.066>

5. Yu, M., Gu, G., Meng, W. D., & Qing, F. L. (2007). Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent. *Applied surface science*, 253(7), 3669-3673. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.07.086>
6. El-Khatib, E. M. (2012). Antimicrobial and self-cleaning textiles using nanotechnology. *Research Journal of Textile and Apparel*, 16(3), 156-174. <https://doi.org/10.1108/RJTA-16-03-2012-B016>
7. Artus, G. R., Zimmermann, J., Reifler, F. A., Brewer, S. A., & Seeger, S. (2012). A superoleophobic textile repellent towards impacting drops of alkanes. *Applied Surface Science*, 258(8), 3835-3840. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.041>
8. Zhang, F., & Yang, J. (2009). Preparation of nano-ZnO and its application to the textile on antistatic finishing. *International Journal of Chemistry*, 1(1), 18.
9. Shyr, T. W., Lien, C. H., & Lin, A. J. (2011). Coexisting antistatic and water-repellent properties of polyester fabric. *Textile research journal*, 81(3), 254-263. <https://doi.org/10.1177/004051751038077>
10. Wang, C. C., & Chen, C. C. (2005). Physical properties of crosslinked cellulose catalyzed with nano titanium dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(6), 2450-2456. <https://doi.org/10.1002/app.22018>
11. Kumar, S., Doshi, H., Srinivasarao, M., Park, J. O., & Schiraldi, D. A. (2002). Fibers from polypropylene/nano carbon fiber composites. *polymer*, 43(5), 1701-1703. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00744-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00744-3)
12. Jiang, K., Li, Q., & Fan, S. (2002). Spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature*, 419(6909), 801-801. <https://doi.org/10.1038/419801a>
13. Liu, Y., Wang, X., Qi, K., & Xin, J. H. (2008). Functionalization of cotton with carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 18(29), 3454-3460. <https://doi.org/10.1039/B801849A>
14. Saito, M. (1993). Antibacterial, deodorizing, and UV absorbing materials obtained with zinc oxide (ZnO) coated fabrics. *Journal of Coated Fabrics*, 23(2), 150-164. <https://doi.org/10.1177/152808379302300205>
15. Yang, H., Zhu, S., & Pan, N. (2004). Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(5), 3201-3210. <https://doi.org/10.1002/app.20327>
16. Calamak, S., Shahbazi, R., Eroglu, I., Gultekinoglu, M., & Ulubayram, K. (2017). An overview of nanofiber-based antibacterial drug design. *Expert opinion on drug discovery*, 12(4), 391-406. <https://doi.org/10.1080/17460441.2017.1290603>
17. Kong, H., & Jang, J. (2008). Antibacterial properties of novel poly (methyl methacrylate) nanofiber containing silver nanoparticles. *Langmuir*, 24(5), 2051-2056. <https://doi.org/10.1021/la703085e>

18. Yeo, S. Y., Lee, H. J., & Jeong, S. H. (2003). Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect. *Journal of Materials science*, 38, 2143-2147. <https://doi.org/10.1023/A:1023767828656>
19. Wan, X., Zhao, Y., Li, Z., & Li, L. (2022). Emerging polymeric electrospun fibers: From structural diversity to application in flexible bioelectronics and tissue engineering. In *Exploration*. 2(1), 20210029). <https://doi.org/10.1002/EXP.20210029>
20. Fadil, F., Affandi, N. D. N., Misnon, M. I., Bonnia, N. N., Harun, A. M., & Alam, M. K. (2021). Review on electrospun nanofiber-applied products. *Polymers*, 13(13), 2087. <https://doi.org/10.3390/polym13132087>
21. Shah, M. A., Pirzada, B. M., Price, G., Shibiru, A. L., & Qurashi, A. (2022). Applications of nanotechnology in smart textile industry: A critical review. *Journal of Advanced Research*, 38, 55-75. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2022.01.008>
22. Pereira, C., Pereira, A. M., Freire, C., Pinto, T. V., Costa, R. S., & Teixeira, J. S. (2020). Nanoengineered textiles: from advanced functional nanomaterials to groundbreaking high-performance clothing. In *Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications* (pp. 611-714). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816787-8.00021-1>
23. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, 119(8), 5298-5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>
24. Sheng, J., Zhang, M., Xu, Y., Yu, J., & Ding, B. (2016). Tailoring water-resistant and breathable performance of polyacrylonitrile nanofibrous membranes modified by polydimethylsiloxane. *ACS applied materials & interfaces*, 8(40), 27218-27226. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09392>
25. Salalha, W., Kuhn, J., Dror, Y., & Zussman, E. (2006). Encapsulation of bacteria and viruses in electrospun nanofibres. *Nanotechnology*, 17(18), 4675. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/18/025>
26. Agarwal, A., Raheja, A., Natarajan, T. S., & Chandra, T. S. (2012). Development of universal pH sensing electrospun nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1), 1097-1101.
27. Van der Schueren, L., Mollet, T., Ceylan, Ö., & De Clerck, K. (2010). The development of polyamide 6.6 nanofibres with a pH-sensitive function by electrospinning. *European polymer journal*, 46(12), 2229-2239. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.09.016>
28. Tripathy, S., Reddy, M. S., Vanjari, S. R. K., Jana, S., & Singh, S. G. (2019). A step towards miniaturized milk adulteration detection system: Smartphone-based accurate pH sensing using electrospun halochromic nanofibers. *Food Analytical Methods*, 12, 612-624. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1391-y>
29. Bazbouz, M. B., & Tronci, G. (2019). Two-layer electrospun system enabling wound exudate management and visual infection response. *Sensors*, 19(5), 991. <https://doi.org/10.3390/s19050991>

30. Devarayan, K., & Kim, B. S. (2015). Reversible and universal pH sensing cellulose nanofibers for health monitor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 281-286. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.120>
31. Maftoonazad, N., & Ramaswamy, H. (2019). Design and testing of an electrospun nanofiber mat as a pH biosensor and monitor the pH associated quality in fresh date fruit (Rutab). *Polymer Testing*, 75, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.01.011>
32. Duan, M., Sun, J., Huang, Y., Jiang, H., Hu, Y., Pang, J., & Wu, C. (2023). Electrospun gelatin/chitosan nanofibers containing curcumin for multifunctional food packaging. *Food Science and Human Wellness*, 12(2), 614-621. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2022.07.064>
33. Mohseni-Shahri, F., Mehrzad, A., Khoshbin, Z., Sarabi-Jamab, M., Khanmohamadi, F., & Verdian, A. (2023). Polyphenol-loaded bacterial cellulose nanofiber as a green indicator for fish spoilage. *International Journal of Biological Macromolecules*, 224, 1174-1182. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.203>
34. Yildiz, E., Sumnu, G., & Kahyaoglu, L. N. (2021). Monitoring freshness of chicken breast by using natural halochromic curcumin loaded chitosan/PEO nanofibers as an intelligent package. *International Journal of Biological Macromolecules*, 170, 437-446. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.160>
35. López-Córdoba, A., Castro, G. R., & Goyanes, S. (2016). A simple green route to obtain poly (vinyl alcohol) electrospun mats with improved water stability for use as potential carriers of drugs. *Materials Science and Engineering: C*, 69, 726-732. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.058>
36. Bolto, B., Tran, T., Hoang, M., & Xie, Z. (2009). Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes. *Progress in polymer science*, 34(9), 969-981. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.05.003>
37. Picón, D., Torasso, N., Baudrit, J. R. V., Cervený, S., & Goyanes, S. (2022). Bio-inspired membranes for adsorption of arsenic via immobilized L-Cysteine in highly hydrophilic electrospun nanofibers. *Chemical Engineering Research and Design*, 185, 108-118. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.042>
38. Reddy, N., & Yang, Y. (2010). Citric acid cross-linking of starch films. *Food chemistry*, 118(3), 702-711. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.050>
39. Bich, V. T., Thuy, N. T., Binh, N. T., Huong, N. T. M., Yen, P. N. D., & Luong, T. T. (2009). Structural and spectral properties of curcumin and metal-curcumin complex derived from turmeric (*Curcuma longa*). In *Physics and engineering of new materials* (pp. 271-278). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
40. Perera, K. D., Weragoda, G. K., Haputhanthri, R., & Rodrigo, S. K. (2021). Study of concentration dependent curcumin interaction with serum biomolecules using ATR-FTIR spectroscopy combined with Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Square Regression (PLS-R). *Vibrational Spectroscopy*, 116, 103288. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2021.103288>

41. Jingrong Liu, Hualin Wang, Pengfei Wang, Min Guo, Suwei Jiang, Xingjiang Li, Shaotong Jiang. (2018). Films based on κ -carrageenan incorporated with curcumin for freshness monitoring, *Food Hydrocolloids*, 83, 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.012>
42. Pažarauskaitė, A.; Noriega Fernández, E.; Sone, I.; Sivertsvik, M.; Sharmin, N. Combined Effect of Citric Acid and Polyphenol-Rich Grape Seed Extract towards Bioactive Smart Food Packaging Systems. *Polymers* 2023, 15, 3118. <https://doi.org/10.3390/polym15143118>
43. de Campos, B.A.; da Silva, N.C.B.; Moda, L.S.; Vidinha, P.; Maia-Obi, L.P. pH-Sensitive Degradable Oxalic Acid Crosslinked Hyperbranched Polyglycerol Hydrogel for Controlled Drug Release. *Polymers* 2023, 15, 1795. <https://doi.org/10.3390/polym15071795>

Adaptación del artículo

IV.3. Emulsion Nanofibres as a Composite for a Textile Touch Sensor

David Mínguez-García ¹, Pablo Díaz-García ¹, Jaime Gisbert-Payá ¹ and Marilés Bonet-Aracil ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.



Polymers 2023, 15(19), 3903

Article

Emulsion Nanofibres as a Composite for a Textile Touch Sensor

David Mínguez-García , Pablo Díaz-García , Jaime Gisbert-Payá  and Marilés Bonet-Aracil 

Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain; damingar@epsa.upv.es (D.M.-G.); pdiazga@txp.upv.es (P.D.-G.); jaigispa@txp.upv.es (J.G.-P.)

* Correspondence: maboar@txp.upv.es; Tel.: +34-966528470

Abstract: The combination of a nanofibre net and textile support represents an interesting composite capable of conferring various properties. Nanofibres are so thin that they can be easily damaged by human touch. In this study, we hypothesised that dyeing nanofibres with different colours from their textile supports would result in a colour difference upon their degradation, providing evidence that the composite has been touched and acting as a touch sensor. Two different methods were studied: directly inserting the dye into the polymer via electrospinning or creating a coloured liquid emulsion encapsulated by the polymer via electrospinning. Two black dyes were studied. Colour index (CI) Acid Black 194 was added directly to polyvinyl alcohol (PVA) as the polymer. Sage oil was used for CI Solvent Black 3. The nanofibre nets were conveniently electrospun on a white polyester fabric; the fabrics were then characterised by colour coordinate analysis, FTIR, and SEM. The results showed that the dyed solution in oil was encapsulated, and the black colour could only be observed when rubbed, whereas the dyed polymer showed a black colour that was removed when rubbed. Therefore, the hypothesis was confirmed, and both samples demonstrated the desired touch sensor behaviour.

Keywords: electrospun; polyvinyl alcohol; fibre; colour



Citation: Mínguez-García, D.; Díaz-García, P.; Gisbert-Payá, J.; Bonet-Aracil, M. Emulsion Nanofibres as a Composite for a Textile Touch Sensor. *Polymers* **2023**, *15*, 3903. <https://doi.org/10.3390/polym15193903>

Academic Editor: Rajesh Mishra

Received: 31 August 2023

Revised: 19 September 2023

Accepted: 21 September 2023

Published: 27 September 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The application of nanofibrous veils in multiple industrial sectors has increased dramatically in recent decades. Interest in electrospun nanofibres has arisen due to their exceptional characteristics, high surface-area-to-volume ratio, high porosity, ultra-thin interconnected and lightweight fibrous structure, and their potential for use with a multitude of synthetic and natural polymers and compounds that provide different characteristics [1]. Nanofibre veils have been widely studied in filtration-related fields, including air filtration [2–4], water filtration [5–7], biomedicine [8–10], sensors [11,12], soundproofing [13,14], defence and protection garments [15,16], food packaging [17,18], cosmetics [19,20], and home furnishing [21,22].

Currently, across various fields of application, there is a growing need for the creation of a singular matrix that possesses multiple functional traits. By integrating functional nanoparticles and active ingredients into electrospun fibres, it becomes possible to fulfil the demands for enhanced mechanical strength, electrochemical properties, and other technical performances all at once. In the food sector, authors have combined thymol essential oil with PLGA nanofibres via coaxial electrospinning to prevent microbial growth in fruits during storage [23]. In the biomedicine field, the addition of camptothecin (CPT), a natural hydrophobic chemotherapy agent, to electrospun amphiphilic peptide (AP) nanofibres has demonstrated the inhibition of breast cancer tumour growth [24]. Nanofibre veils have also been used in the design of protective clothing. The activation of Ag nanoparticles and Zn nanowires in electrospun poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofibres has provided conventional garments with antibacterial, antiviral, and self-cleaning properties [25].

To date, most studies related to nanofibres have mainly focused on their functional properties and technical applications, leaving the aesthetic aspect of these nano-sized structures largely unexplored. While significant progress has been made in understanding

Abstract

The combination of a nanofibre net and textile support represents an interesting composite capable of conferring various properties. Nanofibres are so thin that they can be easily damaged by human touch. In this study, we hypothesised that dyeing nanofibres with different colours from their textile supports would result in a colour difference upon their degradation, providing evidence that the composite has been touched and acting as a touch sensor. Two different methods were studied: directly inserting the dye into the polymer via electrospinning or creating a coloured liquid emulsion encapsulated by the polymer via electrospinning. Two black dyes were studied. Colour index (CI) Acid Black 194 was added directly to polyvinyl alcohol (PVA) as the polymer. Sage oil was used for CI Solvent Black 3. The nanofibre nets were conveniently electrospun on a white polyester fabric; the fabrics were then characterised by colour coordinate analysis, FTIR, and SEM. The results showed that the dyed solution in oil was encapsulated, and the black colour could only be observed when rubbed, whereas the dyed polymer showed a black colour that was removed when rubbed. Therefore, the hypothesis was confirmed, and both samples demonstrated the desired touch sensor behaviour.

Introduction

The application of nanofibrous veils in multiple industrial sectors has increased dramatically in recent decades. Interest in electrospun nanofibres has arisen due to their exceptional characteristics, high surface-area-to-volume ratio, high porosity, ultra-thin interconnected and lightweight fibrous structure, and their potential for use with a multitude of synthetic and natural polymers and compounds that provide different characteristics [1]. Nanofibre veils have been widely studied in filtration-related fields, including air filtration [2,3,4], water filtration [5,6,7], biomedicine [8,9,10], sensors [11,12], soundproofing [13,14], defence and protection garments [15,16], food packaging [17,18], cosmetics [19,20], and home furnishing [21,22].

Currently, across various fields of application, there is a growing need for the creation of a singular matrix that possesses multiple functional traits. By integrating functional nanoparticles and active ingredients into electrospun fibres, it becomes possible to fulfil the demands for enhanced mechanical strength, electrochemical properties, and other technical performances all at once. In the food sector, authors have combined thymol essential oil with PLGA nanofibres via coaxial electrospinning to prevent microbial growth in fruits during storage [23]. In the biomedicine field, the addition of camptothecin (CPT), a natural hydrophobic chemotherapy agent, to electrospun amphiphilic peptide (AP) nanofibres has demonstrated the inhibition of breast cancer tumour growth [24]. Nanofibre veils have also been used in the design of protective clothing. The activation of Ag nanoparticles and Zn nanowires in electrospun poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofibres has provided conventional garments with antibacterial, antiviral, and self-cleaning properties [25].

To date, most studies related to nanofibres have mainly focused on their functional properties and technical applications, leaving the aesthetic aspect of these nano-sized structures largely unexplored. While significant progress has been made in understanding and exploiting the unique properties of nanofibres and the other technical characteristics of various materials, it is surprising to note that the visual and aesthetic impact of these fibres has often taken a back seat. As nanofibres are increasingly integrated into various products and materials, it is essential to consider how they will visually affect the result. It is essential to recognise that aesthetics is not merely a superficial aspect but can influence the overall perception of a product's quality and usefulness.

The study of the aesthetic aspect of nanofibres involves understanding how they interact with light, how they influence colour perception, and how they can be modified to achieve desirable visual effects [26]. Regarding the interplay between light and materials, a single nanofibre is not visible to the naked eye or through an optical microscope because the obtained nanometer diameters (50–1000 nm) [27] are generally in the same wavelength magnitude range as visible light (400–700 nm) [28]. However, a single nanofibre is only visible with an electron microscope. While it is feasible to visually detect the existence of nanofibres through the naked eye or optical microscopy under circumstances where these nanofibres create a dense layer enveloping a substrate, the reality is that a substantial accumulation of nanofibres, when illuminated by white light, presents itself as a white, impenetrable, and uniformly even surface. This white colour occurs when a thick layer of nanofibres is produced due to the physical phenomenon of light scattering [26].

Recent advancements in nanofibre dyeing have enabled the enhancement of their aesthetic properties. Researchers have studied two methods of dyeing nanofibres. The first method involves the incorporation of the dye compound directly into the polymer solution before the electrospinning process [26,29,30]. As the fibres are generated from the solution and deposited on the collector structure, an increase in the deposition of nanofibres leads to an increase in the perceived colour intensity. This approach can achieve more intense and uniform colours from the outset due to the direct incorporation of dyes into the fibre structure itself. In contrast, the other method of dyeing nanofibres takes place after the electrospinning process, i.e., the fibres are immersed in a dye solution [31,32,33]. This allows more precise control over the intensity and uniformity of the colour, as the fibres can be immersed in the solution for different periods to achieve the desired shade.

In this work, we focused on composites made of a textile and coated with a nanofibre layer. The nanofibres were colour-treated by encapsulating dyes inside them using two different techniques: polymer colouration and liquid solution encapsulation. Two different polymer solutions were prepared for electrospinning, thus comprising two different types of dyeing. To obtain one solution, the dye was dispersed directly on an aqueous polymeric solution of polyvinyl alcohol (PVA). To prepare the other solution, the dye was solubilised in an oily solution of sage essential oil, which was then emulsified in a polymeric solution of PVA with a surfactant. PVA was selected as the polymer because it is a water-soluble polymer and is compatible with electrospinning. The two dyes were used, one water-soluble and the other oil-soluble, and were black in colour. This colour was selected because of its high contrast with the surface where the nanofibres were collected (which was white), as, in this way, the colour can be seen with the naked eye and with

short electrospinning process times. The dyes were selected based on their molecular weights since their very similar values rule out their influence on the dyeing power of the nanofibres or the obtained colour. Sage essential oil was used because it has shown good levels of encapsulation in the nanofibres in previous studies as well as because it is an almost colourless oil, which facilitates the appreciation of the dyeing.

Materials and Methods

Materials

Polyvinyl alcohol (PVA) with a molecular weight (M_w) of 61,000 g/mol was obtained from Sigma-Aldrich (Akralab, Alicante, Spain) and used to create the solutions. Distilled water was utilised to prepare both solutions. As colouring compounds, the water-soluble dye Acid Black 194 (AB194) supplied by BASF (Tarragona, Spain) and the oil-soluble dye Solvent Black 3 (SB3) supplied by ANALEMA were used, its chemical structure is shown in Figure IV.3.1. The essential oil used in the experiment was sage, which was purchased from Lozano Esencias (Esencias Lozano, S.L., Murcia, Spain). For surfactant purposes, Tween 80 from Panreac (Akralab, Alicante, Spain) was employed.

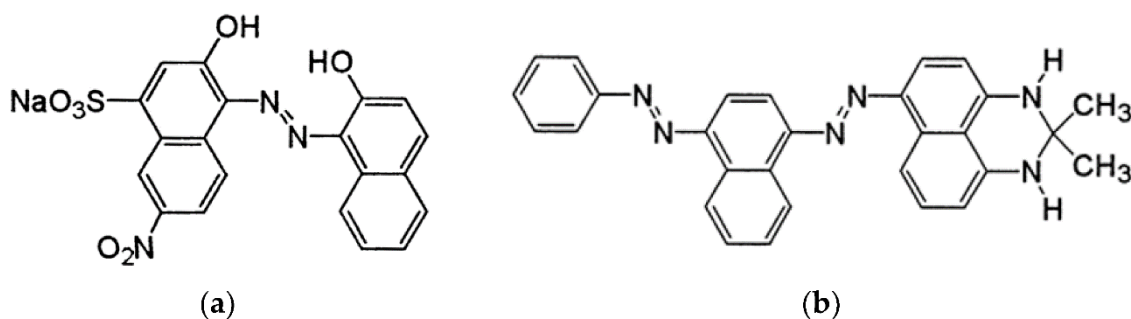


Figure IV.3. 1 Chemical structures of the dyes. (a) Acid Black 194; (b) Solvent Black 3.

The nanofibres were deposited on a plain white weave fabric comprising 100% polyester (PES), 200 g/m².

Methods

Preparation of the Solutions

Both solutions were obtained by preparing a 9% (w/v) PVA solution. This involved heating the water to 80 °C via magnetic stirring until the PVA was completely dissolved. To prepare the solution with the Acid Black 194 dye, it was added to the PVA solution at a concentration of 5

g/L and left to stir for 2 h at room temperature in a propeller homogeniser. To prepare the emulsion, the essential oil was added to the PVA at room temperature. Sage oil was added at 3% (v/v) and Tween 80 surfactant at 1% (v/v) to the PVA solution. Initially, the PVA solution was placed in the homogeniser and when the desired speed was reached, the amount of Tween 80 was gradually added. Subsequently, a set amount of sage essential oil was gradually added. After the addition of oil was finished, the revolutions were sustained for 5 min. The homogeniser and its respective conditions were as follows: an Ultraturrax homogeniser with a toothed accessory at 4000 rpm for 10 min for the surfactant and 1500 rpm for 5 min for the sage oil.

Characterisation of the Solutions

The obtained solutions were characterised using a variety of methods. The viscosity of the two solutions was measured with the Visco Elite R viscometer (Fungilab, Sant Feliu de Llobregat, Spain). The selection of the measuring device was based on the manufacturer's guidelines for the specific measuring range achieved. For each solution, the conductivity was measured using a Crison Conductimeter Basic 30 (Hach Lange Spain, S.L.U., L' Hospitalet de Llobregat, Spain). Additionally, the surface tension was measured using a Krüss tensiometer K9 (Krüss, Hamburg, Germany). The pH was measured with the GLP 22 CRISON pH metre (CRISON, Barcelona, Spain). Three samples were prepared, and every sample was tested for each parameter (viscosity, conductivity, surface tension, and pH) five times.

Electrospinning Process

The electrospinning process was conducted using a BIOINICIA electrospinning system (Bioinicia, Paterna, Spain). A 100% polyester (PES) bleached fabric with a taffeta weave was placed on the vertical stainless steel flat collector, where the nanofibres were later collected. A 22-gauge extruder capillary was used for all electrospinning processes. The parameters of the electrospinning process are listed in Table IV.3.1, which were optimised to avoid beds [34].

Table IV.3. 1. The electrospinning parameters.

| Reference | PVA | PVA + Acid Black 194 | PVA + Sage oil + Solvent Black 3 |
|--------------------------------|------------|-----------------------------|---|
| Flow Rate (mL/h) | 0.3 | 0.45 | 0.35 |
| Voltage (kV) | 10.5 | 10 | 11.5 |
| Nozzle–collector distance (cm) | 15 | 15 | 15 |
| Process time (min) | 90 | 90 | 90 |
| Room temperature (°C) | 24 | 22.5 | 26 |
| Room humidity (%) | 44 | 57 | 40 |

The parameters given in Table IV.3.1 were selected to facilitate a constant and stable electrospinning process. A balance between the selected voltage and the flow rate is imperative; if an excessively low flow rate is applied relative to the applied voltage, electrospinning will be interrupted, whereas if a greater flow rate than the voltage can withstand is applied, an irregular Taylor cone will form and solution droplets will be deposited on the collector, not just the nanofibres. The nozzle–collector distance was selected so that the solvent used in the solutions evaporates in that space–time. All parameters have proven effective in previous research.

Characterisation of Nanofibres

The first characterisation of the nanofibres was performed to determine if there was visible colouring to the naked eye due to the encapsulation of the dye in each of them. Three different electrospun samples, PVA nanofibres, PVA + Acid Black 194 nanofibres, and PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres, were presented to five individuals who were asked to determine the appearance of colour in each sample referenced with letters of the alphabet, avoiding the power of suggestion on the volunteers' opinions.

Subsequently, in parallel with the opinions of the five individuals, reflection spectroscopy was carried out to determine the chromatic coordinates of the produced nanofibres. For this purpose, measurements were carried out with the Datacolor Spectro 700 reflection spectrophotometer; the measurement parameters were illuminant D65 and observer at 10°, including the specular component, and an aperture size of 3 cm. Analysis of the samples' colours was conducted via the CIEL*a*b* colour space, as it is the most comprehensive colour space. The three coordinates of CIELAB space represent the lightness of the colour ($L^* = 0$ indicates black and $L^* = 100$ indicates white), its position between red and green ($a^* < 0$ indicates green colour while $a^* > 0$ indicates red), and its position between yellow and blue ($b < 0$ indicates blue while $b > 0$ indicates yellow colour). The three veils were measured, and each one was measured in five different zones.

For the morphological characterisation, scanning electron microscopy (SEM) was employed via a FESEM ULTRA 55 (Carl Zeiss, Jena, Germany) with an accelerating voltage of 2 kV. The surfaces of each sample were analysed at appropriate magnifications for the study. Before observation, the samples were coated with gold/platinum to ensure the necessary conductivity.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was conducted to characterise the starting materials (PVA, dyes, and sage oil) and the obtained nanofibres. A JASCO FT/IR-4700 type A spectrophotometer (Jasco Spain, Madrid, Spain) with an ATR accessory (Jasco Spain, Madrid, Spain) was used. Each sample underwent sixteen spectra measurements with a resolution of 4 cm^{-1} .

To ensure uniformity in size distribution measurements, we utilised the image analysis software ImageJ 1.52p (Wayne Rasband, MD, USA). Each image of the samples under analysis was accurately calibrated to obtain measurements in the correct units. The obtained measurements were then transferred to Excel, and corresponding representations were generated. Three different nanofibre veils were obtained, and 20 measures were made from every image.

Finally, to evaluate the staining capacity of the nanofibres after subjection to a 20-cycle rubbing process, the Crockmeter model CM-1 from ATLAS ELECTRIC DEVICES Co. (Chicago, IL, USA) was used. The control fabric used during the test was the same fabric on which the nanofibres were deposited, i.e., a 100% polyester fabric.

Results

Solution Characterization

The characteristics of all the solutions and the components used are given in Table IV.3.2. All measurements were carried out at room temperature so as not to influence the parameters.

Table IV.3. 2. Solution parameters.

| Reference | PVA 9% | PVA + Acid Black 194 | PVA + sage oil + Solvent Black 3 |
|--|--------|----------------------|----------------------------------|
| Viscosity (cP) (SD 3.47) | 143.88 | 177.36 | 181.66 |
| Conductivity (μ S) (SD 6.78) | 294.2 | 2620 | 248.8 |
| Surface tension (mN/m) (SD 1.76) | 59.58 | 54.24 | 33.86 |
| pH (SD 0.03) | 5.62 | 6.32 | 5.09 |

We correctly characterised the solutions by measuring the viscosity, surface tension, conductivity, and pH of each one, as well as the starting solution of 9% (w/v) PVA. We also measured the solution parameters of Solvent Black 3 dye and sage oil to determine their influence on the emulsion. Table IV.3.2 shows how the viscosity values increase with the addition of the colouring substances in the PVA solution. However, the opposite was true for surface tension values, which decreased. The conductivity parameter increased considerably when AB194 dye was added; however, it decreased slightly when SB3 dye and sage oil were added. The pH values remained partially stable.

Figure IV.3.2 shows the images of the solutions under an optical microscope. As expected, no compounds or aggregates were found in the PVA solution (Figure IV.3.2a), which means that the polymer was correctly dissolved. The same happened with the dissolution of the AB194 dye in the PVA solution (Figure IV.3.2b); a completely homogeneous solution was observed due to the great solubility of the dye in the aqueous solution. However, at first glance, it can be observed that the solution had lost its initial transparency attributed to the PVA and now had a high black colouring. Finally, due to the hydrophilic and hydrophobic nature of the components, an emulsion was obtained between PVA (aqueous) and sage essential oil dyed with Solvent Black 3

(oil). Figure IV.3.2c shows the microdroplets generated by the emulsion, which were characterised by a homogeneous distribution of the encapsulations' radial sizes.

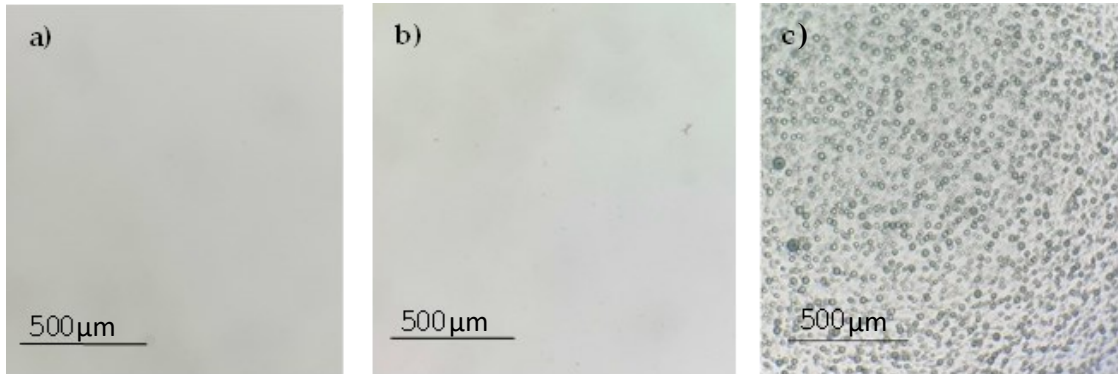


Figure IV.3. 2. Different solutions under an optical microscope. (a) PVA solution; (b) PVA + Acid Black 194 solution; (c) PVA + sage oil + Solvent Black 3 emulsion.

Maintaining the stability of an emulsion over time is complicated, and this becomes even more difficult when voltage is applied to the solution. The electrospinning technique requires the creation of an electrostatic field between two electrodes by applying an electric current to the extruder component. Figure IV.3.3 shows the effect of voltage application on the stability of the emulsion.

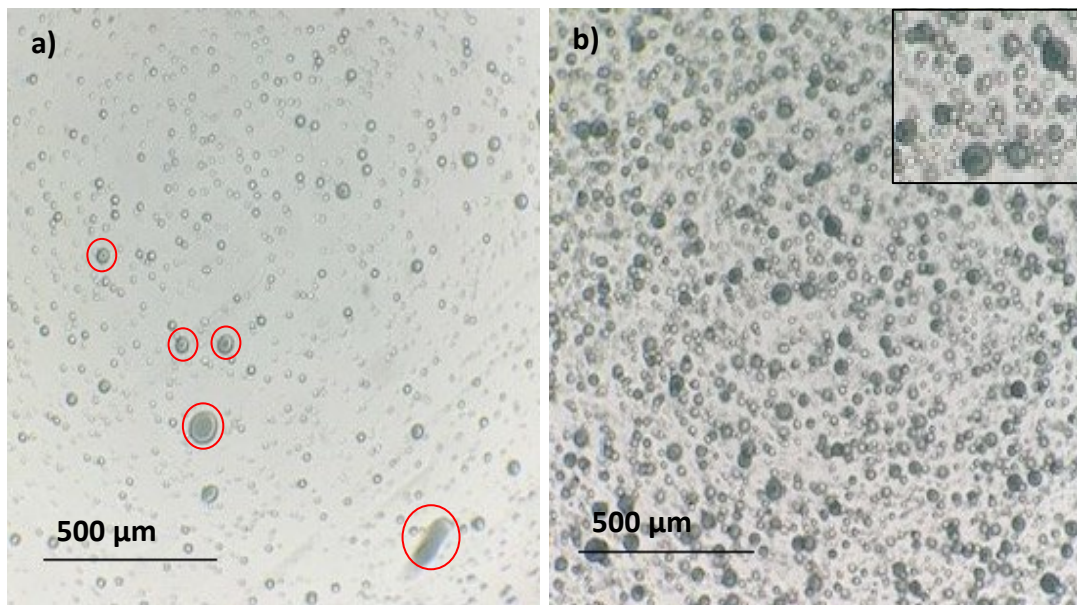


Figure IV.3. 3. PVA + sage oil + Solvent Black 3 emulsion under an optical microscope. (a) Solution extracted from the extruder capillary where the electric current is applied, red circles show different size drops; (b) solution extracted from the syringe where the emulsion is held.

The application of electric current to an emulsion can separate its component phases; in this case, PVA is the aqueous phase and sage oil is the oily phase. For years, many researchers have shown interest in electrostatic phase separation for the separation of oil from water. When an electric current is applied to an emulsion, electrocoalescence can occur. This means that when an electric field is applied, the dispersed emulsion droplets start to move and experience electrostatic forces that can lead to coalescence until they merge. In addition, if the outer membrane of the droplet becomes too narrow, it can break and separate the dispersed and dispersing phases [35,36]. Figure IV.3.3a shows a big difference from the initial emulsion image; the encapsulated droplets were greatly reduced, and a different size distribution was generated. Figure IV.3.3a shows a big difference concerning the image of the initial emulsion. After applying electric current in the electrospinning process, the encapsulated droplets were greatly reduced, and a different size distribution was generated. In addition, it can be seen (Figure IV.3.3a, marked in red circles) that the encapsulation of the oil in the droplets has apparently decreased. However, as shown in Figure IV.3.3b, the emulsion that was retained in the syringe of the equipment was stable, just like the initial emulsion, and the encapsulated black-dyed sage oil could be seen (see Figure IV.3.4).

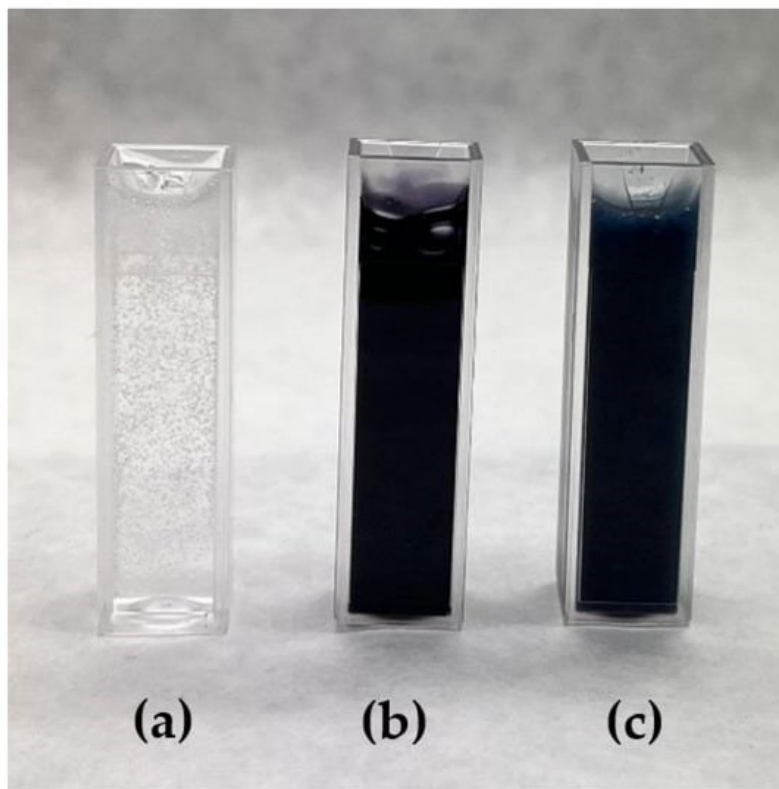


Figure IV.3. 4. Solutions used in the experiment. (a) PVA 9%; (b) PVA + Acid Black 194; (c) PVA + sage oil + Solvent Black 3.

Nanofibre Characterisation

Visual Colour Test

The visual staining test was carried out with five volunteers who were shown three samples and asked to answer which one had black staining. Figure IV.3.5 shows the electrospun dye nanofibres.

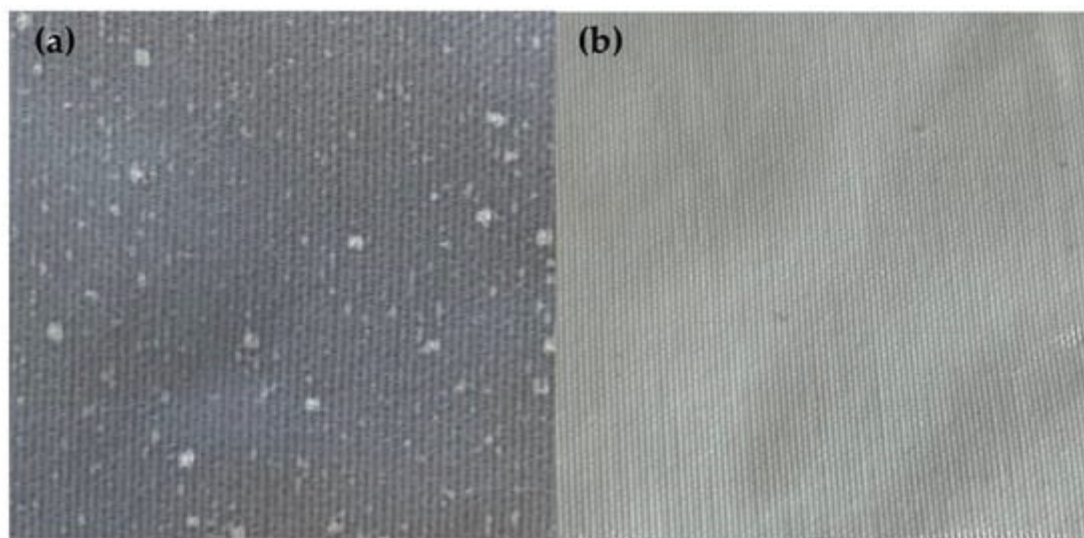


Figure IV.3. 5. Nanofibres on polyester fabric. (a) PVA + Acid Black 194 nanofibres; (b) PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres.

As can be seen from the survey results (Table IV.3.3), all respondents were able to identify the colour black in only one sample; the other two apparently showed a white colour.

Table IV.3. 3. Visual colour test results.

| Reference | PVA 9% | PVA + Acid Black 194 | PVA + sage oil + Solvent Black 3 |
|--|--------------|----------------------|----------------------------------|
| Colour Identification (five volunteers) | White (5) | Black (5) | White (5) |

Diffuse Reflectance Spectroscopy

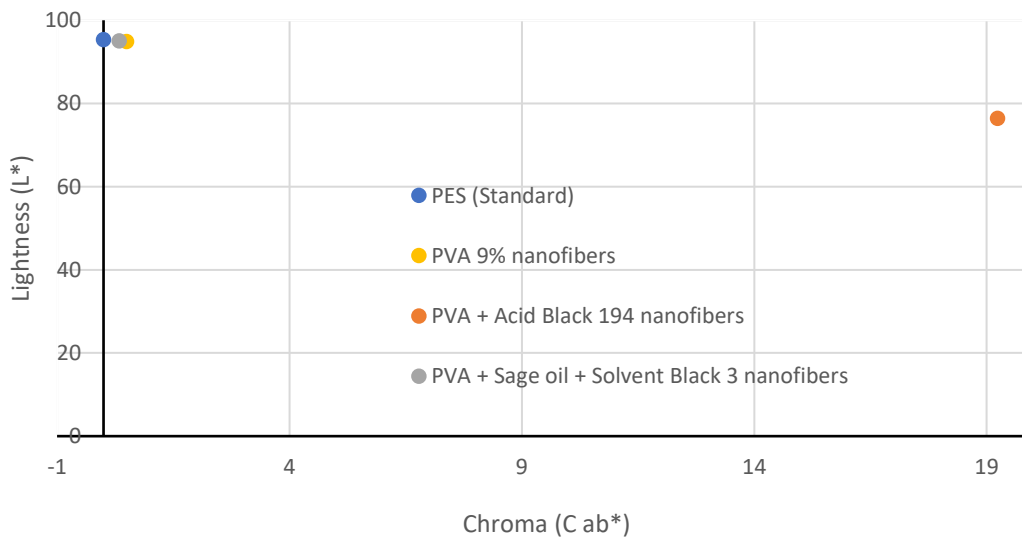
Diffuse reflectance spectroscopy was used to perform a detailed and quantitative analysis of the obtained colour data. The chromatic coordinates of the samples were determined by averaging at least four measurements of the samples.

Table IV.3.4 shows the CIE Lab* colourimetry values obtained for each sample. The 100% PES textile was used as the standard sample because the nanofibres were electrospun on it.

Table IV.3. 4. CIE Lab* data of the samples.

| Reference | L* (SD 0.81) | a* (SD 0.19) | b* (SD 0.21) | dL* | da* | db* | dE*ab | Difference |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------|------|-------|-------|------------|
| PES (Standard) | 95.29 | -0.89 | 1.91 | - | - | - | - | - |
| PVA 9% | 94.83 | -0.87 | 2.12 | -0.46 | 0.02 | 0.21 | 0.50 | No |
| PVA + Acid Black 194 | 76.39 | -0.75 | -1.73 | -18.89 | 0.14 | -3.64 | 19.24 | Yes |
| PVA + sage oil + Solvent Black 3 | 94.99 | -0.88 | 2.07 | -0.3 | 0.01 | 0.16 | 0.34 | No |

Figure IV.3.6 shows the location of the values obtained in CIE Lab* space. The values obtained for the PVA nanofibres (yellow point) showed minimal colour variation with respect to the white polyester fabric. This could be because, although the PVA solution is transparent in its liquid state, when it solidifies, it turns white or slightly yellow. The brightness of the sample was very similar to the standard sample.



(a)

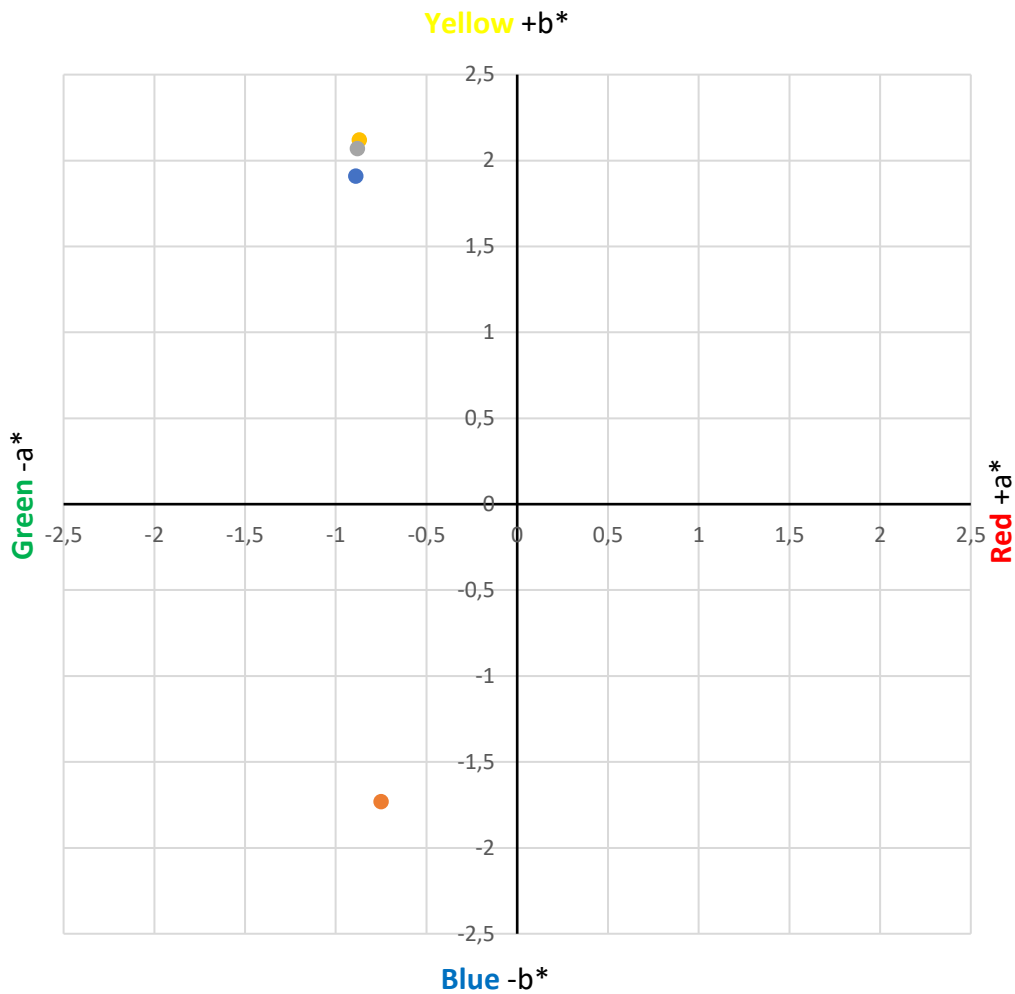


Figure IV.3. 6. Results of the colourimetry of the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates: blue point: PES fabric (standard); yellow point: PVA 9% nanofibres; orange point: PVA + Acid Black 194 nanofibres; grey point: PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres.

Figure IV.3.6. Results of the colourimetry of the samples. (a) Sample brightness results. (b) Chromatic coordinates: blue point: PES fabric (standard); yellow point: PVA 9% nanofibres; orange point: PVA + Acid Black 194 nanofibres; grey point: PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres.

On the contrary, the results showed that the addition of Acid Black 194 dye to the PVA solution generated bluish-coloured nanofibres, as indicated by its value ($-1.73 b^*$), which can be seen in the position of the orange point in Figure IV.3.6b. This result is compatible with what the five volunteers answered in the visual test. It also decreased the brightness value ($76.39 L^*$) of the sample compared to the standard ($95.29 L^*$) due to dyeing.

However, although the emulsion of PVA + sage oil + black solvent 3 had a greyish colour in the liquid state, this colour did not appear on the nanofibres when they were electrospun. The CIE Lab* measurements showed a value of -0.88 for parameter a^* and a value of 2.07 for b^* for the nanofibres generated from the PVA + sage oil + Solvent Black 3 emulsion. These values are very close to those obtained for the standard sample ($-0.89 a^*$ and $1.91 b^*$), which indicate that the nanofibres generated from the emulsion did not show a black colouring on their surface but showed a slightly yellowish–whitish shade, similar to the PVA nanofibres.

Rubbing Test

We sought to determine what happens to both types of nanofibres when subjected to a rubbing process. After the test, the colours of the rubbed sample and the control used for the rubbing were evaluated. Table IV.3.5 shows the colourimetry results obtained after rubbing.

Table IV.3. 5. CIE Lab* data of the samples after the rubbing test.

| Reference | L* (SD 0.76) | a* (SD 0.17) | b* (SD 0.18) | DL* | Da* | Db* | DE*ab | Difference |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------|-------|-------|-------|------------|
| PES (Standard) | 95.29 | -0.89 | 1.91 | - | - | - | - | - |
| PVA + Acid Black 194_Rubbed | 91.45 | -0.94 | 0.78 | -3.84 | -0.05 | -1.14 | 4.01 | Yes |
| PVA + Acid Black 194_Control | 76.91 | -0.64 | -2.7 | -18.38 | 0.25 | -4.62 | 18.95 | Yes |
| PVA + sage oil + Solvent Black 3_Rubbed | 94.24 | -0.78 | 2.11 | -1.05 | 0.11 | 0.19 | 1.07 | Yes |
| PVA + sage oil + Solvent Black 3_Control | 93.41 | -0.82 | 2.06 | -1.88 | 0.07 | 0.14 | 1.89 | Yes |

Figure IV.3.7 shows the brightness results obtained after the rubbing tests. Concerning the nanofibres containing the AB194 dye (PVA + Acid Black 194), it can be seen that after performing the test on the electrospun sample (PVA + Acid Black 194_Rubbed), the brightness value of the

latter increased to 91.45 L*, a value that almost reached that of the standard PES sample, 95.29 L*. In the same way, it can be seen that the brightness value of the control fabric (PVA + Acid Black 194_Control), which would initially be 95.29 L* as it is the same standard fabric, decreased to 76.91 L*, a value very similar to that of the PVA + Acid Black 194 sample, 76.39 L*. These results can be explained by the fact that the rubbing process caused the nanofibres to detach from the PES fabric, where they were deposited and transferred to the used control fabric.

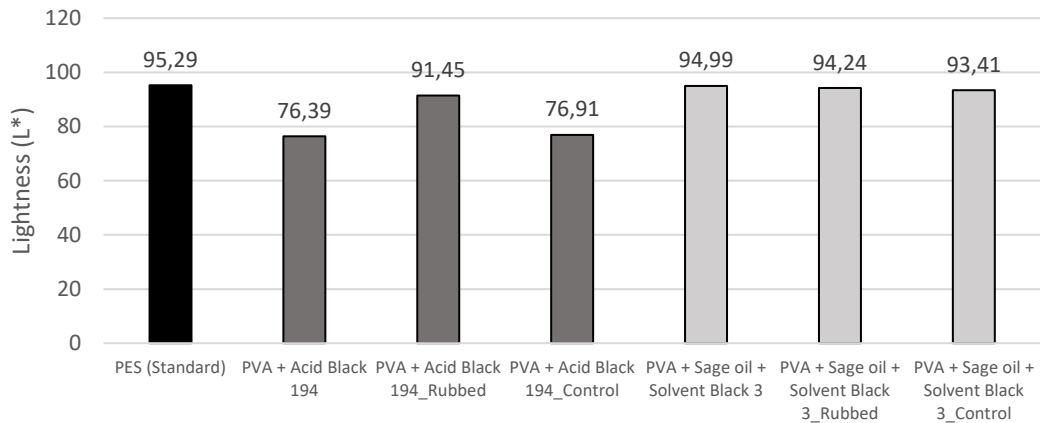


Figure IV.3. 7. Luminescence (L*) results of the samples after the rubbing test.

However, when analysing the brightness values of the rubbed sample with the encapsulated SB3 dye (PVA + sage oil + Solvent Black 3_Rubbed) and the control fabric (PVA + swage oil + Solvent Black 3_Control), these values are not very different from those obtained with the original sample.

Figure IV.3.8 shows the colour difference results obtained after the rubbing tests.

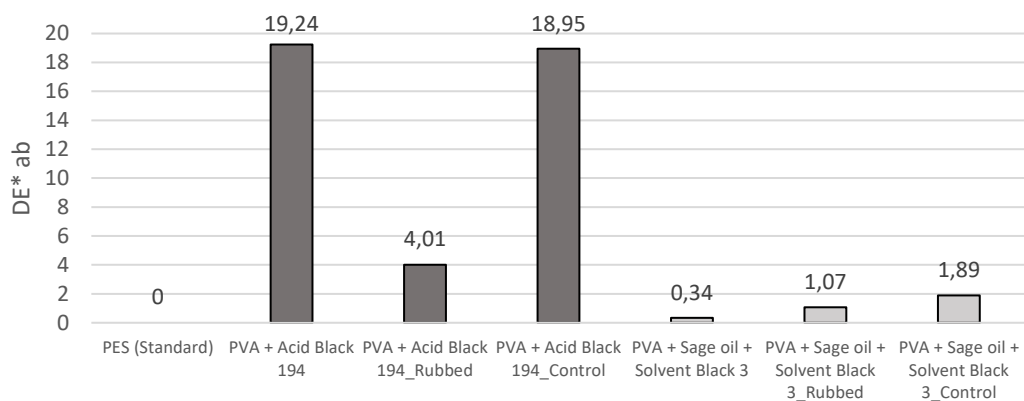


Figure IV.3. 8. Results of colour difference (DE*ab) of the samples after the rubbing test.

The colour difference data obtained corroborate the abovementioned; in the case of the PVA + Acid Black 194 sample, the dyed nanofibres or dye was directly transferred to the control fabric (PVA + Acid Black 194_Control) used. For this reason, the control, which was initially white after the test, had a DE*ab value of 18.95. As the value increased in the control sample, it decreased in the rubbed sample, as it obtained a value of 4.01 DE*ab.

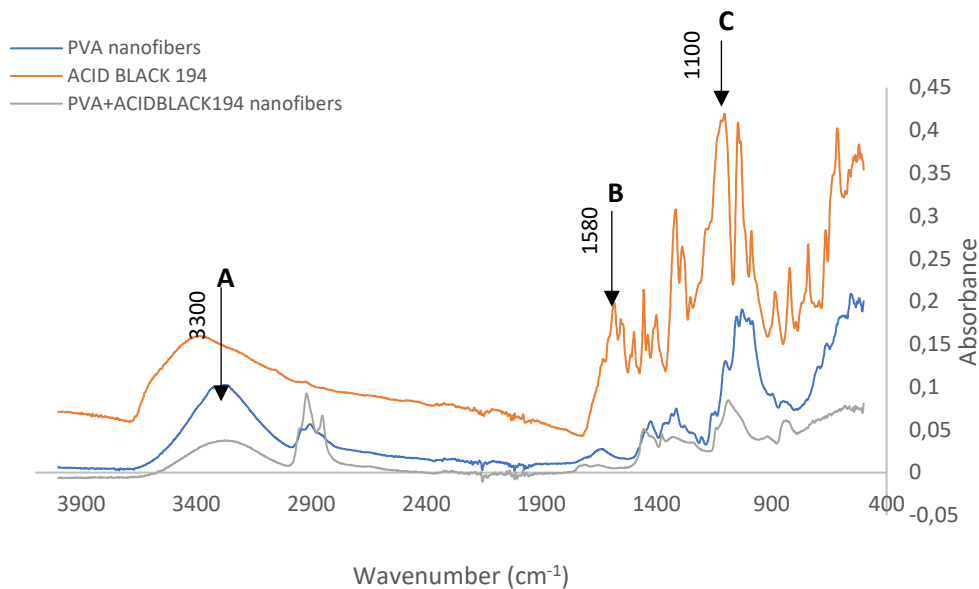
After the rubbing of the PVA + sage oil + Solvent Black 3 sample, the DE*ab value increased slightly (1.07 DE*ab) compared to the original sample (0.34 DE*ab). However, a higher increase in the control sample was observed, which reached a value of 1.89 DE*ab.

Despite the rubbing tests, a greater colour difference was still observed in the samples containing the Acid Black 194 dye compared with the nanofibres produced from the emulsion with sage oil and Solvent Black 3 dye.

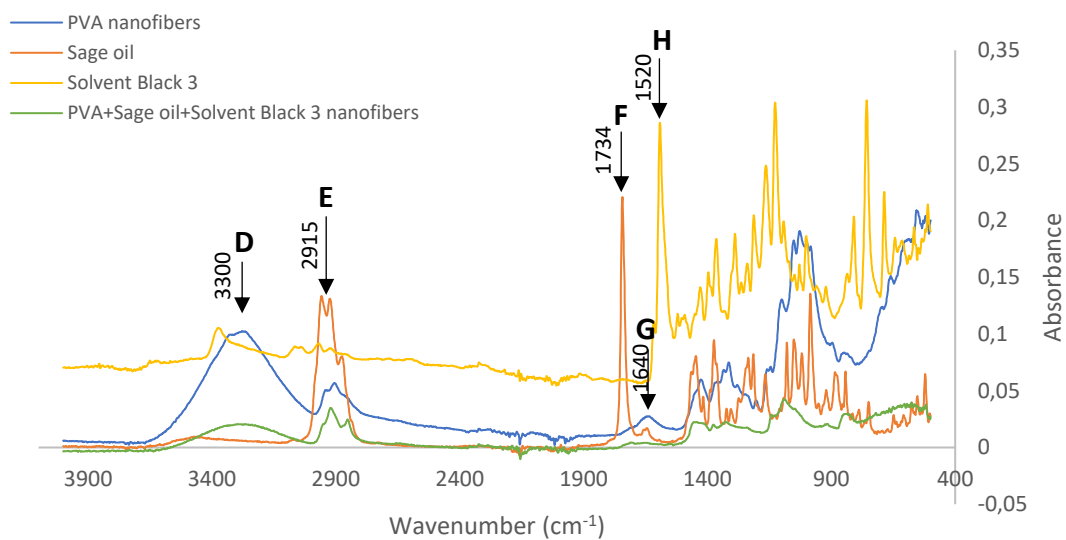
FTIR

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is highly valuable in discerning functional groups exhibiting distinct vibrations within specific spectral ranges, typically between 4000 and 400 cm^{-1} . Nonetheless, achieving quantitative determinations demands meticulous calibrations and involves increased complexity due to the overlapping molecular vibrations in certain regions of the spectrum [37]. These overlaps can lead to fluctuations in the centre of the vibrational bands, making accurate measurements more challenging. In this case, we intended to use FTIR to identify the presence of the different dyes and the essential oil of sage in the nanofibres so as to identify the functional groups characteristic of the type of dye and the essential oil used and determine the evolution of the PVA curve when the additive compounds are included.

When analysing the spectrum of the nanofibres obtained from the PVA + Acid Black 194 solution and comparing it with the spectra of the PVA and the dye, the presence of peaks characteristic of both can be seen in Figure IV.3.9. This graphic shows the polyvinyl alcohol nanofibre in blue, the spectrum of the AB194 dye in orange, and the spectrum of the PVA + Acid Black 194 in grey.



(a)



(b)

Figure IV.3. 9. Infrared spectra of the nanofibres. (a) Acid Black 194; blue line: PVA nanofibres; orange line: Acid Black 194 dye; grey line: PVA+Acid Black 194 dye nanofibres. (b) Solvent Black 3; blue line: PVA nanofibres; orange line: sage oil; yellow line: Solvent Black 3 dye; green line: PVA + sage oil + Solvent Black 3 dye nanofibres.

The characteristic peaks, named A, B, and C, have already been cited by several authors who have analysed the same or similar compounds. Point A marks a characteristic peak of PVA at wavelength 3300 cm^{-1} ; this is due to its -OH groups [38]. The characteristic peak of the dye called B at 1580 cm^{-1} is due to the presence of the azo bond (-N=N-), characteristic of azo dyes [39,40]. Finally, the C peak at wavelength 1100 cm^{-1} shows the aromatic nature of the dye, i.e., it reflects the presence of carbon-carbon bonds (C=C) [40,41].

The presence of the AB194 dye should provide an increase in the -N=N- band with respect to the OH band. This is reflected in Table IV.3.6, where the spectrum of PVA nanofibres, the spectrum of Acid Black 194, and the spectrum of the PVA+ Acid Black 194 nanofibre veil are analysed.

Table IV.3. 6. Band intensity of FTIR spectra of electrospun PVA nanofibres, Acid Black 194 dye, and electrospun PVA+ Acid Black 194 nanofibres.

| Reference | A I ₃₃₀₀ | B I ₁₅₈₀ | B/A I ₁₅₈₀ / I ₃₃₀₀ | C I ₁₁₀₀ | A/C I ₃₃₀₀ / I ₁₁₀₀ |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|--|------------------------|--|
| PVA nanofibres | 0.3435 | 0.0772 | 0.1650 | 0.0618 | 0.7946 |
| ACID BLACK 194 | 0.1591 | 0.1922 | 1.2080 | 0.4142 | 0.3841 |
| PVA + Acid Black 194 nanofibres | 0.0364 | 0.0492 | 1.3516 | 0.0777 | 0.4684 |

The intensity analysis showed that the presence of AB194 in the PVA nanofibres increased the ratio ($I_{1580}/I_{3300} = 1.3516$) with respect to that of the nanofibres without dye ($I_{1580}/I_{3300} = 0.1650$). The opposite occurred when the C=C band was studied with respect to the OH band. In this case, the presence of the dye could be seen when the absorbance of the coloured nanofibres ($I_{3300}/I_{1100} = 0.4684$) decreased with respect to the PVA nanofibres ($I_{3300}/I_{1100} = 0.7946$). In this way, it is possible to demonstrate the presence of Acid Black 194 in the PVA nanofibres, even if it is already visually observed.

Similarly, to determine the presence of sage oil and SB3 dye in the electrospun PVA nanofibres, their FTIR spectra were analysed and are shown in Figure IV.3.9b. In this case, the remarkable peaks were named D, E, F, G, and H.

The peak centred around point D aligned with the peaks at 3300 cm^{-1} , primarily indicating OH stretching. This peak was notably absent in sage oil. Adjacent to this feature, we observed another peak labelled E, aligning with the range of $2956\text{--}2849\text{ cm}^{-1}$. This range is attributed to both symmetrical and asymmetrical stretching of CH bonds (in CH₃ and CH₂ groups) [42]. Notably, this band exhibited significant intensity even when tested with sage essential oil. Consequently, the presence of sage can be recognised by an elevated CH band in comparison to the OH band. This observation is evident in Table IV.3.7, which displays the spectra of three samples: electrospun PVA nanofibres, the sage essential oil spectrum provided by the supplier, the spectrum of the Solvent Black 3 dye, and the spectrum of the PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres.

The intensity assessment revealed that the presence of sage led to an augmentation in the intensity of the CH stretching band (I_{2915}) in relation to the OH stretching band (I_{3300}). As a result, the calculation of the ratio between these two bands (I_{3300}/I_{2915}) exhibited a substantial contrast between PVA (1.9902) and sage (0.0450). This discrepancy signifies that the presence of sage in sample PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres (0.6412) was confirmed through a reduction in this ratio compared to PVA devoid of sage.

Table IV.3. 7. Band intensity of the FTIR spectra of electrospun PVA nanofibres, sage oil, and PVA+ sage oil + Solvent Black 3 nanofibres.

| Reference | D I_{3300} | E I_{2915} | D/E I_{3300}/I_{2915} | F I_{1734} | G I_{1640} | G/F I_{1640}/I_{1734} | H I_{1520} | D/H I_{3300}/I_{1520} |
|---|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|
| PVA nanofibres | 0.1017 | 0.0511 | 1.9902 | 0.0139 | 0.0259 | 1.8633 | 0.0212 | 4.7972 |
| Sage oil | 0.0058 | 0.1288 | 0.0450 | 0.2193 | 0.0143 | 0.0652 | 0.0040 | 1.4500 |
| Solvent Black 3 | 0.0871 | 0.0849 | 1.0259 | 0.0597 | 0.0570 | 0.9547 | 0.2846 | 0.3092 |
| PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres | 0.0202 | 0.0315 | 0.6412 | 0.0027 | 0.0037 | 1.3703 | 0.0022 | 9.1818 |

Likewise, the distinct characteristics of salvia, namely camphor and thujone, displayed C=O stretching vibrations with a central frequency of 1730 cm^{-1} . Additionally, the presence of pinene was identifiable by the -C=C- alkene bond, as evidenced by a peak centred at 1640 cm^{-1} [43,44], which corresponds to typical features of terpenes found in essential oils [45]. In the spectra of the nanofibres (Figure IV.3.9b), these specific peaks aligned with the designated F and G peaks of the sage oil spectrum. Upon scrutinising the behaviour of these bands within the sage sample utilised in the study, it was evident that the presence of pinene was notably less prevalent in comparison to camphor and thujone. This was reflected by a distinctive peak at 1730 cm^{-1} . The data presented in Table IV.3.7 demonstrate that PVA nanofibres with sage led to a reduction in the ratio ($I_{1640}/I_{1734} = 1.3703$) when contrasted with PVA without sage ($I_{1640}/I_{1734} = 1.8633$). Consequently, the intensities of these bands provided further substantiation for the existence of sage within the nanofibres.

To identify the Solvent Black 3 dye inside the nanofibres, the so-called H peak (Figure IV.3.9b) was observed at wavelength 1520 cm^{-1} due to the stretching of the azo groups (N=N) [46]. By studying the ratios in Table IV.3.7, it can be seen that with the addition of the SB3 dye, the ratio ($I_{3300}/I_{1520} = 9.1818$) increased with respect to that observed when the nanofibres were produced without dye ($I_{3300}/I_{1520} = 4.7972$), which may be evidence of the presence of dye inside the PVA and sage oil nanofibres.

SEM

SEM characterisation was performed to assess whether there was any difference at the nanoscale according to the electrospinning solution. Figure IV.3.10a shows the nanofibres generated from the dissolution of AB194 dye in the PVA solution. It can be seen that the aqueous solvent evaporated correctly during the electrospinning process, as the nanofibres did not have pores on their surfaces. The nanofibres were mostly tubular in cross-section, but there were many elongated beads of similar size along them. Due to the long process time of 90 min, a high deposition of the nanofibres and the creation of different nanofibrous layers on the PES collector substrate were observed.

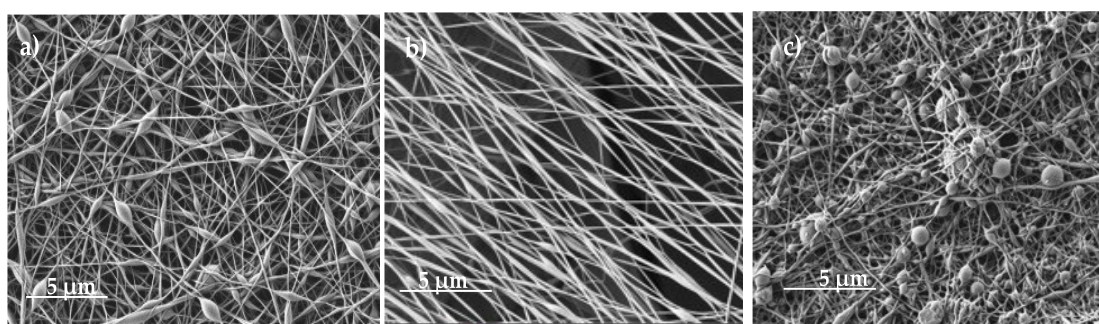


Figure IV.3. 10. SEM images of the nanofibres. (a) PVA + Acid Black 194 nanofibres (5.00 kx) in bad condition (with beads); (b) PVA + Acid Black 194 nanofibres (5.00 kx); (c) PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres (5.00 kx).

On the other hand, when the solution prepared from the emulsion of sage oil dyed with SB3 dye in an aqueous solution of PVA was electrospun, a different result was obtained. Figure IV.3.10b shows the produced nanofibres, which had more beads in their cross-section; in this case, the beads were also more spherical in shape. Previous studies have shown that the spherical beads contain the sage oil used in the emulsion [34]. In both cases, it is observed that the deposition of the nanofibres was completely random due to the use of a static collector. Table IV.3.8 shows the average diameter of the nanofibres and beads.

Table IV.3. 8. Average diameter of the nanofibres and beads.

| Reference | PVA + Acid Black 194 | PVA + sage oil + Solvent Black 3 |
|--------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| Ø Nanofibres (nm) (SD 2.81) | 87.83 | 68.94 |
| Ø Beads (nm) (SD 1.99) | 271.04 | 430.20 |

Bead formation in nanofibre veils can be due to multiple factors. However, it is generally attributed to an unstable Taylor cone due to an inexact balance between the feed flow rate and applied voltage. A lower viscosity favours the appearance of larger-diameter beads. When Acid

Black was added to 9% PVA, as shown in Table IV.3.2, the viscosity slightly increased from 143.88 cP to 177.36; the flow rate and voltage need to be adjusted as described in Table IV.3.1; otherwise, beads appear (Figure IV.3.10a). Once the parameters were adapted to the solution's viscosity, no beads were present in the PVA + Acid Black 194 nanofibres, as can be seen in Figure IV.3.10b. The nanofibres showed a diameter of around 87.3 nm, and slight widening was observed, which is attributed to the dyestuff presence in the polymer solution, whose size is 271.04 nm. In contrast, the PVA + sage oil + Solvent Black 3 solution had a higher viscosity, 181.66 cP, so the beads formed in the nanofibres were of a higher diameter, 430.20 cP. It can be seen that the beads showed a spherical shape, which is likely due to the round shapes that keep the oil inside [34]. When the nanofibres were measured, it can be easily appreciated (Table IV.3.8) that the fineness decreased considerably when the 9% PVA was electrospun from the oil emulsion (68.94 nm) in comparison to the 9% PVA with dyestuff (87.83). This can be due to the stretching generated by the oil sphere in the polymer in order to be fully coated with PVA.

SEM images of the nanofibrous samples that were subjected to a rubbing test demonstrate the non-existence of nanofibres on the polyester fabric after the test (Figure IV.3.11a,c). This also demonstrates the low adhesion of the dyed PVA nanofibres to the collector substrate.

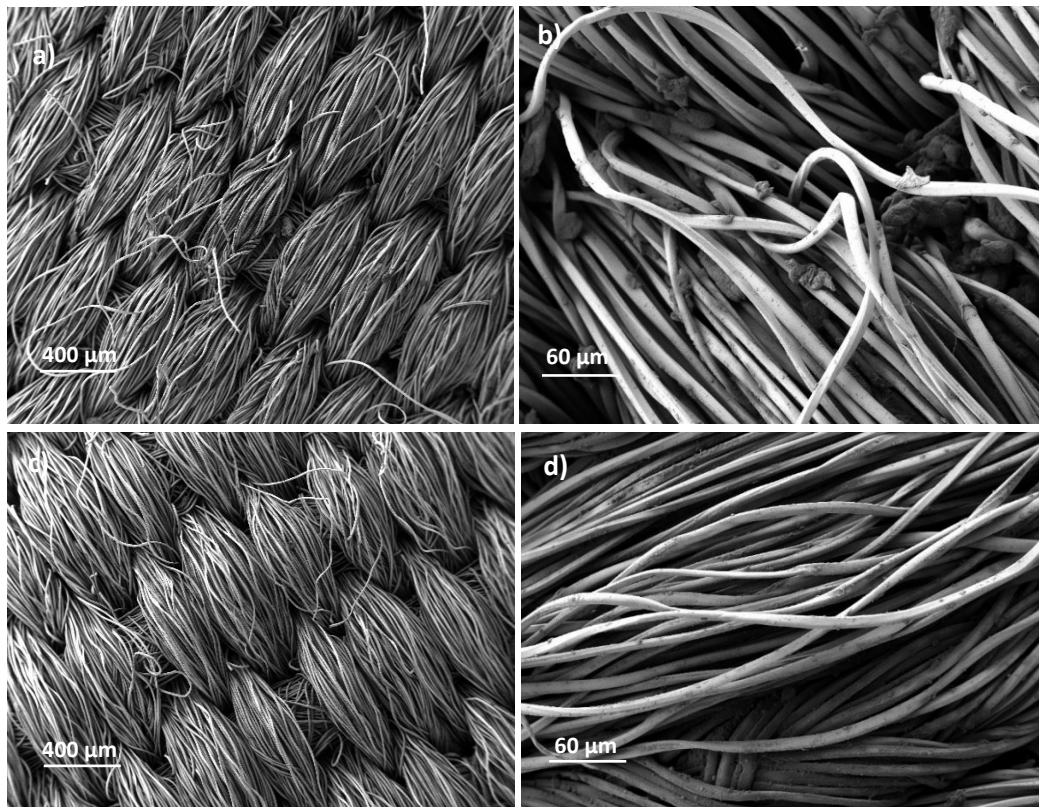


Figure IV.3. 11. SEM images of the nanofibres after the rubbing test. (a) PVA + Acid Black 194 nanofibres (24x); (b) control fabric for the rubbing test on PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibre sample (200x); (c) PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibre (24x); (d) control fabric for the rubbing test on PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibre sample (200x).

In addition, on the control fabric used to rub the nanofibres, a multitude of small bulges appeared along the polyester fibres and between them (Figure IV.3.11b,d). These bulges were not present on the original fabric before the test was carried out.

Discussion

In the electrospinning technique, the use of different compounds can significantly alter the morphology of the nanofibres. The initial characterisation of the two studied solutions shows how the initial values of the PVA solution can be modified by adding various compounds. Nevertheless, very similar electrospinning process values were established for both processes.

The optical microscopy performed on the polymeric solutions demonstrated the difference between dissolving the AB194 dye in an aqueous solution of PVA, where the obtained image was very similar to that of the PVA solution compared with the image obtained from the emulsion of the RB3 dye dissolved in sage essential oil together with the PVA solution. The image of the emulsion showed the microcapsules generated where the coloured oil was stored due to its darker appearance.

The 5 g/L concentration of dye in the PVA solution was shown to be able to colour the nanofibres and be visible to the naked eye. However, when this amount was added to the sage oil and the emulsion was prepared, the produced nanofibres showed no noticeable colouring.

A quantitative analysis of the colour of the nanofibres by means of diffuse reflectance spectroscopy enabled us to establish the exact colour differences between the samples. The PVA and PVA + sage oil + Solvent Black 3 nanofibres presented brightness values very close to the values obtained by the collector substrate where the nanofibres were deposited, i.e., 94.83 and 94.99 L*, respectively. However, the PVA + Acid Black 194 sample presented a lower brightness value than the rest, 76.39 L*, due to the dark colouring obtained. In addition, the latter sample shifted on the X-axis shown in Figure IV.3.6a, which is explained by the large colour difference in the sample compared with the standard polyester collector sample.

The nanofibre veils produced from the solution of AB194 in the PVA solution had a greyish colour, as can be seen in the lower-left grid of Figure IV.3.6b, closer to the blue colour due to its value of $-1.73 b^*$. In the case of the nanofibrous veils produced from the emulsion of sage oil dyed with the SB3 dye in the PVA solution, the location of the point that represents it in the graph is very close to the representative of the PVA nanofibres and the standard polyester fabric, which reflects the non-existence of surface colour in the generated nanofibres.

Rubbing tests are useful to determine what happens to the dyed nanofibres when the fabric is rubbed. The results on the PVA + Acid Black 194 sample showed that when the fabric with nanofibres was subjected to a rubbing test, the brightness of the fabric increased (91.45 L*). This could be attributed to the removal of the nanofibres from the fabric, as this results in a value very similar to that obtained on the collector fabric (95.29 L*). When analysing the control fabric with which the test was carried out, which initially had a value of 95.29 L* as it was the same fabric, this value dropped to 76.91 L*. This decrease could mean that a large part of the nanofibres that were initially on the sample to be tested were transferred to this control fabric. On the PVA + sage oil + Solvent Black 3 sample, no significant changes were observed after the rubbing test.

The previously assumed transfer of the nanofibres to the control fabric was confirmed by the evaluation of the colour difference shown in Figure IV.3.8. The obtained values showed a large decrease in the value of the rubbed PVA + Acid Black 194 sample (4.01 DE*ab) compared with the initial value (19.24 DE*ab), which reflects the disappearance of the nanofibres from the surface. Similarly, the value of the control sample increased to 18.95 DE*ab, which means that it can be categorically stated that almost all the nanofibres were transferred to the fabric with which the rubbing test was carried out. In the case of the nanofibres produced from the emulsion, it is worth noting that the values increased with respect to their original values after the rubbing test. The rubbed fabric reached a value of 1.07 DE*ab, a higher value than the 0.34 DE*ab of the original sample. The value of the control sample was 1.89 DE*ab. Therefore, as with the other solution, greater differences in colour were obtained in the rubbed sample because the nanofibres remained adhered to it.

The colourimetry results after the rubbing test on the nanofibres produced from the PVA + sage oil + Solvent Black 3 emulsion confirm the presence of encapsulated dye inside the nanofibres, which comes out when the polymeric shell from the nanofibre is destroyed. For this reason, the nanofibre veil generated from the emulsion looks very similar to the one produced from the PVA

solution, as the SB3 dye remained encapsulated inside the fibre and only PVA was present on the outside.

FTIR characterisation was useful in demonstrating the presence of the Acid Black 194 and Solvent Black 3 dyes, as well as a sage essential oil, in the electrospun nanofibres.

SEM microscopy was able to demonstrate that nanofibres can be generated from both solutions and also provided information regarding the morphology of the fibres, highlighting the appearance of elongated beads along the tubular section of the nanofibres electrospun from PVA and AB194. In this case, an average value of 87.83 nm was obtained for the tubular diameter of the nanofibres and an average diameter of 471.04 nm for the beads. SEM images showed the difference when electrospinning the SB3 sage oil emulsion with PVA. These showed a greater number of beads along the nanofibres with a much more spherical shape. The beads had an average diameter of 430.20 nm, while the nanofibres had an average diameter of 68.94 nm, both values being lower than those obtained from the PVA and AB194 solution.

In agreement with diffuse reflectance spectroscopy, SEM images also showed that the nanofibre veils disappeared in the scrubbed sample and were transferred as aggregates to the test fabric.

Conclusions

Nanofibres have been extensively studied in terms of their technical aspects; however, the aesthetics of nanofibres have hardly been of interest. In recent decades, nanofibres have become integrated into a multitude of sectors due to their specific characteristics. However, in some of them, such as fashion and biomedicine, the aesthetics of these nanometric structures are beginning to be important.

Conventional textile dyeing can be carried out in multiple ways; however, the dyeing of electrospun nanofibrous structures has not been extensively studied. In this study, the influence of producing electrospun nanofibres from two dyed solutions, one from a dye solution and the other from an emulsion, including oil-soluble dyestuffs, was studied. The results proved the ability to incorporate a dye compound by both processes and its correct subsequent electrospinning process with slight modifications in comparison to the polymer electrospun without dyestuff. Furthermore, although both solutions were initially quite similar in colour, a large difference in colour was evident when the nanofibres were obtained.

The results showed a higher colouring of the nanofibres produced from the PVA+ Acid Black 194 solution. Therefore, we conclude that if a product requires visibly coloured nanofibres, dissolving the dye directly in the PVA solution is the best solution.

On the other hand, the electrospinning of the Solvent Black 3 dye emulsion in the essential oil of sage and PVA showed a non-existent surface colouring due to the fact that the dye remained encapsulated inside the nanofibre, so a completely white surface was obtained on the outside. Subsequently, when this fibre was destroyed, the dye was visible on the surface. This result is ideal for those applications where an initial surface colouring modification is not required, and it

is necessary to provide evidence when some stimulus comes into contact with the surface and consequently touches nanofibres and destroys them.

In addition, rubbing tests showed the disappearance of the colour when rubbing the collector substrate where the nanofibres were collected, which is evidence of the weak adhesion between the nanofibres and the polyester fabric. The low adhesion between the collector fabric and the electrospun nanofibres can open up different fields of application, but it can also prevent its application in other fields where a stronger bonding of the two structures is required.

This study aimed to open up new fields of application where aesthetics is important or a touch sensor is necessary, based on the two types of nanofibre colourings studied. These conclusions are limited to 9% PVA solutions and the dyestuff tested. Further studies with different polymers, dyestuffs, and surfaces should be conducted to generalise this behaviour.

References

44. Fadil, F., Affandi, N. D. N., Misnon, M. I., Bonnia, N. N., Harun, A. M., & Alam, M. K. Review on electrospun nanofiber-applied products. *Polymers* 2021, 13(13), 2087. <https://doi.org/10.3390/polym13132087>
45. Lyu, C., Zhao, P., Xie, J., Dong, S., Liu, J., Rao, C., & Fu, J. Electrospinning of nanofibrous membrane and its applications in air filtration: A review. *Nanomaterials* 2021, 11(6), 1501. <https://doi.org/10.3390/nano11061501>
46. Lv, D., Zhu, M., Jiang, Z., Jiang, S., Zhang, Q., Xiong, R., & Huang, C. Green electrospun nanofibers and their application in air filtration. *Macromolecular Materials and Engineering* 2018, 303(12), 1800336. <https://doi.org/10.1002/mame.201800336>
47. Zhu, M., Han, J., Wang, F., Shao, W., Xiong, R., Zhang, Q., ... & Huang, C. Electrospun nanofibers membranes for effective air filtration. *Macromolecular Materials and Engineering* 2017, 302(1), 1600353. <https://doi.org/10.1002/mame.201600353>
48. El-Aswar, E. I., Ramadan, H., Elkik, H., & Taha, A. G. A comprehensive review on preparation, functionalization and recent applications of nanofiber membranes in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management* 2022, 301, 113908. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113908>
49. Cui, J., Li, F., Wang, Y., Zhang, Q., Ma, W., & Huang, C. Electrospun nanofiber membranes for wastewater treatment applications. *Separation and Purification Technology* 2020, 250, 117116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117116>
50. Chen, H., Huang, M., Liu, Y., Meng, L., & Ma, M. (2020). Functionalized electrospun nanofiber membranes for water treatment: A review. *Science of the Total Environment*, 739, 139944. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139944>

51. Eatemadi, A., Daraee, H., Zarghami, N., Melat Yar, H., & Akbarzadeh, A. Nanofiber: Synthesis and biomedical applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology* 2016, 44(1), 111-121. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.922568>
52. YHu, X., Liu, S., Zhou, G., Huang, Y., Xie, Z., & Jing, X. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *Journal of controlled release* 2014, 185, 12-21. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.04.018>
53. Rasouli, R., Barhoum, A., Bechelany, M., & Dufresne, A. Nanofibers for biomedical and healthcare applications. *Macromolecular bioscience* 2019, 19(2), 1800256. <https://doi.org/10.1002/mabi.201800256>
54. Liu, Y., Hao, M., Chen, Z., Liu, L., Liu, Y., Yang, W., & Ramakrishna, S. A review on recent advances in application of electrospun nanofiber materials as biosensors. *Current Opinion in Biomedical Engineering* 2020, 13, 174-189. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2020.02.001>
55. Moon, J., Park, J. A., Lee, S. J., Zyung, T., & Kim, I. D. Pd-doped TiO₂ nanofiber networks for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2010, 149(1), 301-305. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.033>
56. Elkasaby, M. A., Utkarsh, U., Syed, N. A., Rizvi, G., Mohany, A., & Pop-Iliev, R. Evaluation of electro-spun polymeric nanofibers for sound absorption applications. In *AIP Conference Proceedings* 2020, 2205.1. AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5142957>
57. Rabbi, A., Bahrambeygi, H., Shoushtari, A. M., & Nasouri, K. Incorporation of nanofiber layers in nonwoven materials for improving their acoustic properties. *Journal of engineered fibers and fabrics*, 2013, 8.4, 155892501300800412. <https://doi.org/10.1177/155892501300800412>
58. Sinha, M. K., Das, B. R., Prasad, N., Kishore, B., & Kumar, K. (Exploration of nanofibrous coated webs for chemical and biological protection. *Zaštita materijala* 2018, 59.2, 189-198.
59. Dhineshbabu, N. R., Karunakaran, G., Suriyaprabha, R., Manivasakan, P., & Rajendran, V. Electrospun MgO/Nylon 6 hybrid nanofibers for protective clothing. *Nano-Micro Letters* 2014, 6, 46-54. <https://doi.org/10.1007/BF03353768>
60. Moreira, J. B., de Moraes, M. G., de Moraes, E. G., da Silva Vaz, B., & Costa, J. A. V. Electrospun polymeric nanofibers in food packaging. In *Impact of nanoscience in the food industry* Academic Press. 2018, 387-417). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811441-4.00014-5>
61. Amna, T., Yang, J., Ryu, K. S., & Hwang, I. H. Electrospun antimicrobial hybrid mats: Innovative packaging material for meat and meat-products. *Journal of food science and technology* 2015, 52, 4600-4606. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1508-2>
62. Miletić, A., Pavlić, B., Ristić, I., Zeković, Z., & Pilić, B. Encapsulation of fatty oils into electrospun nanofibers for cosmetic products with antioxidant activity. *Applied Sciences*, 2019, 9(15), 2955. <https://doi.org/10.3390/app9152955>

63. Zanin, M. H. A., Cerize, N. N., & de Oliveira, A. M. Production of nanofibers by electrospinning technology: overview and application in cosmetics. *Nanocosmetics and Nanomedicines: New Approaches for Skin Care*, 2011. 311-332.
64. Akduman, C., & Kumbasar, E. P. A. Electrospun polyurethane nanofibers. *Aspects of Polyurethanes*, 2017, 17.
65. Knoff, W. F., & Kawka, D. W. U.S. Patent Application 2008. No. 11/506,022.
66. Zhang, Y., Zhang, Y., Zhu, Z., Jiao, X., Shang, Y., & Wen, Y. Encapsulation of thymol in biodegradable nanofiber via coaxial eletrospinning and applications in fruit preservation. *Journal of agricultural and food chemistry* 2019, 67(6), 1736-1741. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b06362>
67. Soukasene, S., Toft, D. J., Moyer, T. J., Lu, H., Lee, H. K., Standley, S. M., ... & Stupp, S. I. Antitumor activity of peptide amphiphile nanofiber-encapsulated camptothecin. *ACS nano* 2011, 5(11), 9113-9121. <https://doi.org/10.1021/nn203343z>
68. Karagoz, S., Kiremitler, N. B., Sarp, G., Pekdemir, S., Salem, S., Goksu, A. G., ... & Yilmaz, E. Antibacterial, antiviral, and self-cleaning mats with sensing capabilities based on electrospun nanofibers decorated with ZnO nanorods and Ag nanoparticles for protective clothing applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2021, 13(4), 5678-5690. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15606>
69. Fantini, D., & Costa, L. Dye, fluorophores and pigment coloration of nanofibers produced by electrospinning. *Polymers for advanced technologies* 2009, 20(2), 111-121.
70. Wen, X., Xiong, J., Lei, S., Wang, L., & Qin, X. Diameter refinement of electrospun nanofibers: From mechanism, strategies to applications. *Advanced Fiber Materials* 2021, 1-17. <https://doi.org/10.1007/s42765-021-00113-8>
71. Tilley, R. J. *Colour and the optical properties of materials*. 2020. John Wiley & Sons.
72. Yan, X., You, M. H., Lou, T., Yu, M., Zhang, J. C., Gong, M. G., ... & Long, Y. Z. Colorful hydrophobic poly (vinyl butyral)/cationic dye fibrous membranes via a colored solution electrospinning process. *Nanoscale research letters* 2016, 11, 1-9. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1763-4>
73. Fadil, F., Adli, F. A., Affandi, N. D. N., Harun, A. M., & Alam, M. K. Dope-dyeing of polyvinyl alcohol (PVA) nanofibres with remazol yellow FG. *Polymers* 2020, 12(12), 3043. <https://doi.org/10.3390/polym12123043>
74. Khatri, Z., Mayakrishnan, G., Hirata, Y., Wei, K., & Kim, I. S. Cationic-cellulose nanofibers: preparation and dyeability with anionic reactive dyes for apparel application. *Carbohydrate polymers*, 2013, 91(1), 434-443. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.046>
75. Khatri, M., Ahmed, F., Jatoi, A. W., Mahar, R. B., Khatri, Z., & Kim, I. S. Ultrasonic dyeing of cellulose nanofibers. *Ultrasonics sonochemistry* 2016, 31, 350-354. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.020>

76. Khatri, M., Ahmed, F., Shaikh, I., Phan, D. N., Khan, Q., Khatri, Z., ... & Kim, I. S. Dyeing and characterization of regenerated cellulose nanofibers with vat dyes. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174, 443-449. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.125>
77. Mínguez-García, D., Breve, N., Capablanca, L., Bonet-Aracil, M., Díaz-García, P., & Gisbert-Payá, J. Liquid oil trapped inside PVA electrospun microcapsules. *Polymers* 2022, 14(23), 5242. <https://doi.org/10.3390/polym14235242>
78. Mhatre, S., Vivacqua, V., Ghadiri, M., Abdullah, A. M., Al-Marri, M. J., Hassanpour, A., ... & Kermani, B. Electrostatic phase separation: A review. *Chemical engineering research and design* 2015, 96, 177-195. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.02.012>
79. Yang, D., Wu, H., Sun, H., He, L., & Guo, Y. Ultra-high frequency and Self-adaptive voltage technology for water separation from oil emulsion. *Separation and Purification Technology* 2021, 279, 119732. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119732>
80. Popa, R. M., Fetea, F., & Socaciu, C. ATR-FTIR-MIR Spectrometry and Pattern Recognition of Bioactive Volatiles in Oily versus Microencapsulated Food Supplements: Authenticity, Quality, and Stability. *Molecules* 2021, 26(16), 4837. <https://doi.org/10.3390/molecules26164837>
81. Pirzada, T., Arvidson, S. A., Saquing, C. D., Shah, S. S., & Khan, S. A. Hybrid silica–PVA nanofibers via sol–gel electrospinning. *Langmuir* 2012, 28(13), 5834-5844.
82. Bartošová, A., Blinová, L., Sirotiak, M., & Michalíková, A. Usage of FTIR-ATR as non-destructive analysis of selected toxic dyes. *Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology* 2017, 25(40), 103-111.
83. He, Z., Huang, C., Wang, Q., Jiang, Z., Chen, J., & Song, S. Preparation of a praseodymium modified Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrode and its application in the anodic degradation of the azo dye acid black 194. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2011, 6(9), 4341.
84. Dhanve, R. S., Kalyani, D. C., Phugare, S. S., & Jadhav, J. P. Coordinate action of exiguobacterial oxidoreductive enzymes in biodegradation of reactive yellow 84A dye. *Biodegradation*, 2009, 20, 245-255.
85. Mitter, E. K., & Corso, C. R. FT-IR analysis of acid black dye biodegradation using *Saccharomyces cerevisiae* immobilized with treated sugarcane bagasse. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224, 1-9.
86. Ciko, L., Andoni, A., Ylli, F., Plaku, E., Taraj, K., & Çomo, A. Extraction of essential oil from albanian *salvia officinalis* L. and its characterization by FTIR Spectroscopy. *Asian Journal of Chemistry* 2016, 28(6), 1401. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2016.19658>
87. Çallioğlu, F. C., Güler, H. K., & Çetin, E. S. Emulsion electrospinning of bicomponent poly (vinyl pyrrolidone)/gelatin nanofibers with thyme essential oil. *Materials Research Express*, 2019, 6(12), 125013.
88. Carvalho, R. A., de Oliveira, A. C. S., Santos, T. A., Dias, M. V., Yoshida, M. I., & Borges, S. V. WPI and cellulose nanofibres bio-nanocomposites: effect of thyme essential oil on the

morphological, mechanical, barrier and optical properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28, 231-241. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01598-6>

89. Gurav, R., Bhatia, S. K., Choi, T. R., Kim, H. J., Choi, Y. K., Lee, H. J., ... & Yang, Y. H. Adsorptive removal of synthetic plastic components bisphenol-A and solvent black-3 dye from single and binary solutions using pristine pinecone biochar. *Chemosphere*, 2022, 296, 134034. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134034>

Capítulo V. Conclusiones

V.1. Conclusiones parciales

De acuerdo con los objetivos específicos planteados en la presente tesis, las conclusiones más relevantes de cada uno de los procesos de electrohilatura se resumen a continuación:

Electrohilatura de emulsión

En este proceso de hilatura, se emulsionaron dos aceites esenciales (salvia y tomillo) y se caracterizan los velos de nanofibras a partir de emulsiones (O/W) en PVA al 9%.

El análisis organoléptico reveló la presencia de aromas en los velos de nanofibras evidenciando que no se había generado la volatilización del aceite. Esto llevó a caracterizaciones más exhaustivas que determinarían el estado de dichos aceites.

La microscopía por SEM permite observar la geometría de nanofibras de PVA electrohiladas a partir de emulsiones con los aceites esenciales de salvia y tomillo. Gracias a los histogramas de tamaño se demuestra que en las emulsiones se genera una determinada tensión sobre el polímero de PVA que es capaz de generar, deformaciones, en las nanofibras. Cuando el tamaño de la emulsión es suficientemente grande, las tensiones son tales que las nanofibras se rompen, protegiendo el aceite esencial en forma de nanoesfera.

La intensidad del campo electrostático generado para la obtención de las nanofibras influye en el tamaño de las esferas y la homogeneidad de estas en términos de distribución de diámetro.

La relación de tamaño de las gotas en la emulsión y las microesferas obtenidas en el velo de nanofibras sugiere que se genera un aumento en el tamaño de las microesferas como consecuencia de consumir polímero de PVA en la formación de una membrana polimérica que cubre las gotas de la emulsión. La formación de esta membrana polimérica alrededor de la gota de aceite conduce a un consumo de PVA y la consiguiente tensión del chorro, lo que da como resultado nanofibras de PVA con diámetros considerablemente menores que los obtenidos al partir de PVA sin aceite.

Dados los resultados FTIR obtenidos, se puede concluir que el espectro FTIR utilizando la técnica ATR es capaz de detectar la presencia de los aceites esenciales utilizados para la obtención de emulsiones. Esto lleva a la siguiente conclusión: que tanto el aceite de salvia como el de tomillo quedan atrapado en las nanofibras y el campo electrostático generado por la evaporación del disolvente de PVA (agua desionizada) no era lo suficientemente potente como para evaporar todos los compuestos volátiles presentes en el aceite de tomillo o los de salvia, de manera que estos fueron retenidos y, por tanto, podrían conferir algunas de sus propiedades a las nanofibras. La prueba de calorimetría DSC, confirma los resultados de FTIR y corrobora la presencia de aceite en los velos de nanofibras, confirmando que las microesferas eran en realidad microcápsulas de aceites esenciales.

La prueba de presión sobre los velos de nanofibras reveló que las microesferas observadas en los velos eran cavidades huecas de forma más o menos esférica o elíptica, en cuyo interior se alojaba parte del aceite esencial emulsionado, por lo que se puede concluir que las microesferas eran en realidad microcápsulas.

Todo ello permite corroborar la hipótesis de partida que suponía la capacidad de encapsular aceites al 4 % a partir de electrohilatura de emulsión en PVA al 9 %.

Cuando el aceite se emplea para encapsular un colorante negro soluble en aceite, y se compara con la formación de un velo de nanofibras de PVA que contienen colorante hidrosoluble, depositado los velos sobre un tejido, se puede observar que las nanofibras que encapsulan el colorante generan una leve modificación del color mientras que las que contienen el colorante disuelto derivan en un cambio más acusado del color de la superficie. Esto permite concluir que en este caso el colorante ha sido encapsulado con el aceite. Lo cual se evidencia mediante el ensayo de frote que genera un cambio en la coloración de la superficie por rotura de las cápsulas debido a la presión y generando la correspondiente liberación del colorante.

Electrohilatura de dispersión

El uso de la cúrcuma como indicador natural del pH es bien conocido; sin embargo, se desconoce si dicho comportamiento halocrómico se mantiene cuando se incorpora a nanofibras de PVA insolubilizadas mediante reticulación con CA.

En este estudio la microscopía SEM muestra la presencia de nanofibras de PVA y su apariencia, cuando se incluya la cúrcuma se observa la presencia de perlas que indican la influencia de esta en la conductividad de la dispersión, afectando a las variables del proceso de electrohilatura tanto si se filtraba la dispersión como si no se filtraba.

El efecto halocrómico se determinó subjetivamente mediante análisis visual y objetivamente por espectroscopía de reflexión. Ambos resultados nos permiten concluir que las muestras no filtradas muestran mayor intensidad de color, aunque se pueden observar algunas áreas de color más oscuro, con efecto moteado, en las muestras no filtradas (NF), evidenciando la incorporación de partículas que son retenidas durante el filtrado y dando pie a coloraciones irregulares en aquellas muestras no filtradas.

La espectroscopia FTIR confirma la variación tautomérica de la curcumina de la forma ceto a la enol cuando se añade NaOH a la superficie del velo de nanofibras. Además, esta técnica demuestra un efecto de reticulación entre CA y PVA. El tratamiento térmico que induce el entrecruzamiento, modifica la respuesta halocrómica pero no la anula por completo. Esto se debe al éster formado entre CA y la forma ceto de la curcumina, lo que permite concluir que CA juega un doble papel, por un lado, entrecruzándose con las nanofibras de PVA para hacerlas insolubles y, por otro lado, actúa como catalizador ácido, permitiendo que la forma ceto de la curcumina reaccione con CA y uniéndose a su vez a las nanofibras de PVA. A continuación, en la Figura V.1 se muestra un esquema simulando el efecto que genera dicho comportamiento.

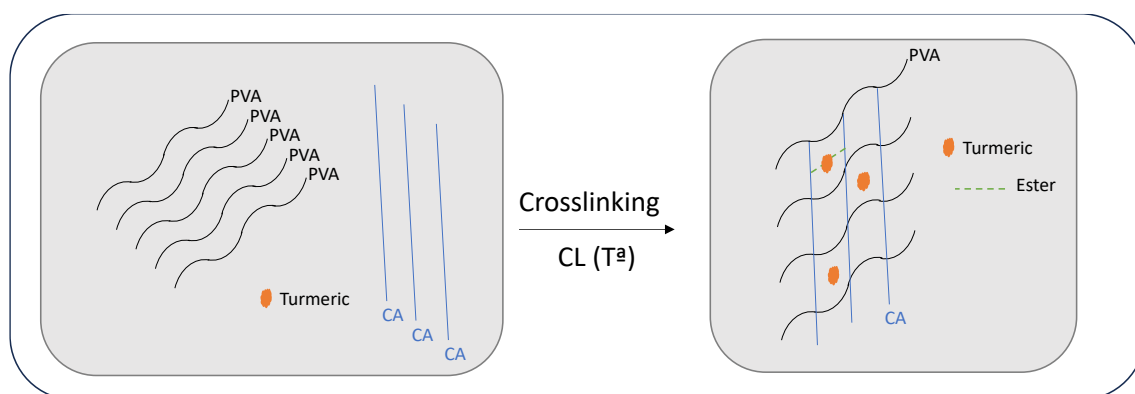


Figura V. 1. Esquema de entrecruzamiento y reacción entre PVA-CA-Cúrcuma.

La microscopía electrónica permite demostrar que, tras el tratamiento de una disolución con determinado pH, las nanofibras mantienen su estructura de velo.

V.2. Conclusión general

Los resultados y su análisis posterior muestran que es viable la funcionalización de las nanofibras bien por electrohilatura de emulsión o por electrohilatura de dispersión.

En el caso de la electrohilatura de emulsión, en la formación del cono de Taylor, el aceite esencial es retenido por el polímero PVA, manteniendo su estado líquido y por tanto permitiendo incorporar compuestos activos que sean solubles en aceite.

En el caso de la electrohilatura de dispersión, se demuestra que el CA actúa como catalizador favoreciendo la reacción con la cúrcuma y manteniendo esta retenida, efecto que modifica el comportamiento halocrómico pero no lo anula.

Ante las funcionalizaciones propuestas se puede concluir que en ambos casos se puede considerar el velo de nanofibras como un sensor de color, en el caso de la electrohilatura por emulsión se trataría de un sensor de tacto (**ver Anexo X, patente publicada**), mientras que en el caso de la electrohilatura de dispersión se obtiene un sensor de pH.

V.3. Viabilidad económica

La presente tesis se ha planteado desde la perspectiva científica y como consecuencia se han generado los artículos científicos vinculados directamente a ella. Así pues, una vez demostrada la viabilidad técnica de los desarrollos planteados en la presente tesis, se aporta un pequeño análisis de la viabilidad económica del proceso.

La viabilidad económica de la electrohilatura dependerá de diversos factores, y es importante evaluar cuidadosamente estos elementos para determinar la sostenibilidad financiera del proceso en un contexto específico. A continuación, se definen algunos aspectos a considerar al evaluar la viabilidad económica de la electrohilatura tomando como ejemplo la electrohilatura por emulsión:

Costos de equipamiento

La inversión inicial en equipos para la electrohilatura puede ser significativa. Se deben considerar los costos de la maquinaria, los generadores de alto voltaje y otros equipos necesarios para el proceso. En el caso que ocupa esta investigación la inversión del equipo oscila los 20.000 € y unos 5.000 € de mantenimiento anual. Se trata de un equipo de laboratorio, aunque se pueden obtener equipos más económicos desarrollados por uno mismo mediante la compra y ensamblaje de los componentes, o se puede recurrir a equipos de producción industrial cuyo coste es mayor.

Se supone una amortización a 10 años y una producción de unas 1000 muestras, lo que implica 2,5 €/muestra.

Costos de materias primas

Es importante evaluar los costos de los polímeros y otros materiales necesarios para la producción de las nanofibras mediante electrohilatura por emulsión. Además, es crucial analizar la disponibilidad y estabilidad de suministros a precios competitivos.

En cuanto al coste de las materias primas se puede indicar:

- PVA al 9% (240 €/kg) → 0,0216 €/mL.
- Aceite esencial de tomillo (198 €/kg) → 0,8 €/mL.
- Agua: Se estima que el coste, incluida la amortización del sistema de ósmosis, es de 0,01 €/L → 0,00001 €/mL.

Para muestras de exposición de 15 minutos, se obtienen velos de 0,00000625 g/m². Dado que dicha muestra requiere un consumo de 0,00021 mL, esto supone un coste en concepto de materias primas de 0,0001695 €/muestra.

Eficiencia del proceso

La eficiencia del proceso de electrohilatura es esencial para determinar la cantidad de producto que se puede fabricar en un período de tiempo determinado. La productividad del equipo y la optimización de los parámetros de proceso afectarán directamente los costos de producción, la ineficiencia derivará en mermas que se estiman en un 10%.

Consumo de energía

El consumo de energía durante el proceso de electrohilatura debe ser evaluado. Una eficiencia energética más alta puede tener un impacto positivo en los costos operativos a lo largo del tiempo.

El coste de la energía se estima en 0,01 €/muestra.

Mano de obra

Considera el tiempo y la mano de obra requeridos para operar el equipo de Bioinicia. Para el cálculo se estima la contratación de una persona con un salario bruto de 26.000 €/año, realizando 1000 muestras/año, se obtiene un coste de 8,67 €/muestra. Como se puede apreciar, esto hace que el coste de la muestra a partir de los productos descritos dependa prácticamente del coste del personal.

Regulaciones y cumplimiento

Cumplir con las regulaciones y estándares de calidad puede afectar a los costos asociados con la fabricación y comercialización de productos basados en nanofibras.

En el caso que se estima, donde no se contemplan certificaciones, se es consciente que en función del mercado de aplicación esta partida puede incluso superar a la de personal.

Ante todo ello, el coste de cada muestra sería:

- Materias primas: 0,0001695 €.
- Personal: 8,6 €.
- Electricidad: 0,01 €.
- Mermas: 10 %.
- Otros costes indirectos (gastos de administración, local, marketing, etc): 10 %.
- Propiedad intelectual: 0,6 €.
- Total muestra = 11,13 €.

Todo ello redunda en un coste aproximado de 12 €/muestra.

Aplicaciones y demanda del mercado:

La viabilidad económica también depende de la demanda del mercado y las aplicaciones específicas para las que se destinan las nanofibras producidas. Evaluar la competitividad en el mercado y la disposición de los clientes a pagar por productos basados en nanofibras es esencial.

Esto depende del valor añadido que se puede aplicar al producto, en este caso se aporta un margen del 200 % lo que permitiría su venta por 24 €.

Desarrollo de aplicaciones innovadoras

En resumen, la viabilidad económica de la electrohilatura por emulsión depende de la optimización de costos, eficiencia operativa, calidad del producto y la capacidad para satisfacer la demanda del mercado. Realizar un análisis detallado de estos factores específicos a la situación y mercado en cuestión permitirá una evaluación más precisa de la viabilidad económica del proceso. Se debe considerar que, productos de gran nivel innovador o mercados donde el producto puede tener un impacto considerable como el de la medicina, pueden reflejar márgenes de beneficio superiores, aunque conllevarían también un mayor coste por certificaciones.

Como conclusión queda patente la gran influencia del coste de personal, y la técnica de inserción del principio activo (dispersión o emulsión) influye mínimamente.

Ante los datos reflejados, se puede concluir que queda demostrada la viabilidad económica de los resultados que se han demostrado frente a la viabilidad técnica publicada en los artículos de esta tesis. No obstante, se debe matizar que el equipo empleado es un equipo de laboratorio destinado a la realización de pruebas experimentales y que está lejos de cualquier producción industrial, por

lo que se estima que estos valores podrían verse mejorados ante equipos destinados a producciones industriales.

Capítulo VI.

Líneas futuras

Los trabajos de investigación en que se ha basado esta tesis han dejado abiertas distintas líneas o ensayos que permitirían bien profundizar en los estudios o bien diversificar los resultados. A continuación, se exponen algunos de los cuales se pretende trabajar en un futuro próximo.

- Funcionalización por disolución de otros principios activos como el quitosano.
- Modificar variables del proceso de electrohilatura y de la emulsión para obtener nanofibras con un canal central de aceite.
- Determinar variaciones térmicas de las nanofibras con aceites encapsulados para determinar su acción como materiales de cambio de fase (PCM).
- Evaluar la influencia en el halocromismo de la encapsulación de la cúrcuma disuelta en aceite o en alcohol.
- Determinar la reversibilidad de halocromismo y el número de ciclos que se mantiene activo.
- Funcionalización por dispersión de enzimas, por ejemplo, glucosa oxidasa.

Anexos

Anexo I

Nanofibras sobre sustratos textiles

David Mínguez-García ¹, Lucía Capablanca ¹, Ignacio Montava-Seguí ¹ and Pablo Díaz-García ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.





REVISTA DE
**QUÍMICA E
INDUSTRIA TEXTIL**

ORGANO OFICIAL DE LA ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE QUÍMICOS Y COLORISTAS TEXTILES

Nº240 / MARZO 2022

www.aeqct.org

Miembro de la IFATCC

Miembro Adherido a la FLAQT

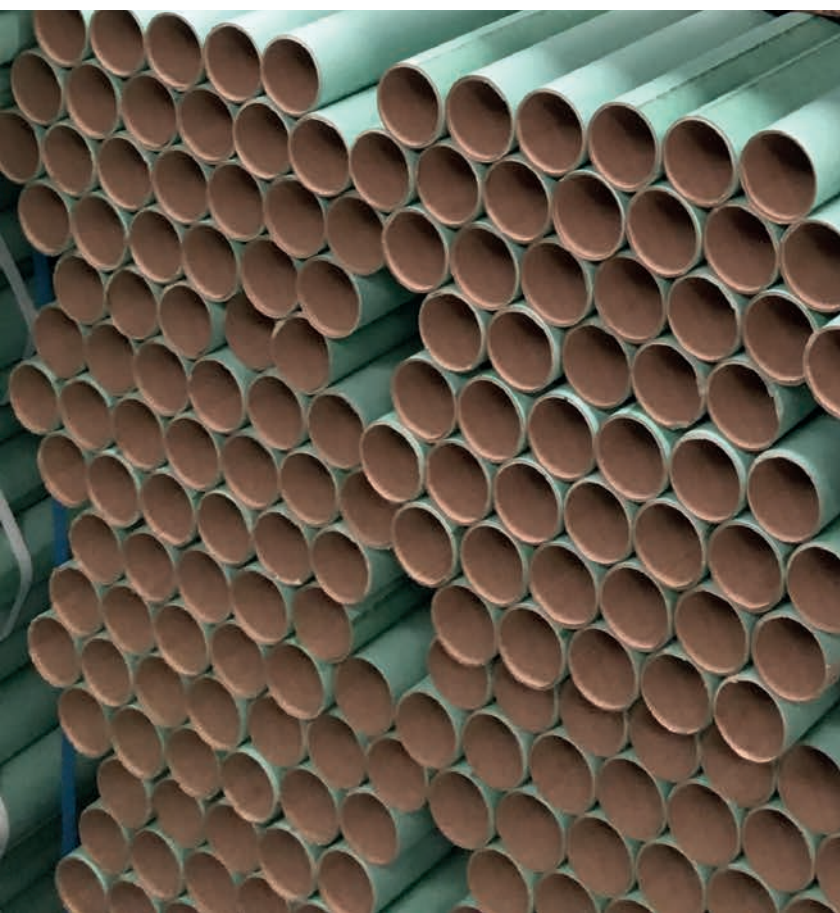
**47º SIMPOSIO
SIGUIENDO EL HILO**



Sumario

- 004** Editorial
- 006** Memoria 2021
- 010** Asamblea general ordinaria 2022
- 011** Programa 47 simposium AEQCT: siguiendo el hilo
- 015** Presentación del Alumni club de la AEQCT
- 018** Ferrer Dalmau; Grau S.A; Fepla; Tanatex Chemicals; Intexter y Lumaquin
- 024** Nanofibras sobre sustratos textiles
D. Mínguez, L. Capablanca, I. Montava, P. Díaz-García
- 030** Effect of functional groups of reactive dyes on the dyeing properties of cotton knit fabric
K. Islam, I. Hossain, A. Islam, R. Shaha
- 037** Artículos de investigación
- 057** Uso del ácido acético bio basado en la fabricación de ligantes VAE
B. Strasser
- 061** Una pequeña historia de los colorantes reactivos visto por un técnico (Parte I)
A. Marco

- 070** Tencel™ Lyoncel: acabado easy care (resina) para obtener estabilidad al lavado de los efectos conseguidos
M. Köllerer
- 073** Reducir el uso de agua y energía en los procesos de tintura: ayuda a nuestro planeta.
Tanatex Chemicals B.V.
- 077** Una huella en el textil
Don Federico López-Amo
- 078** Perfiles profesionales habituales en la industria textil
- 079** Mini anuncios
- 083** Entrevista al Dr. Pablo Monllor
- 085** Entrevista al Dr. Xavier Roca
- 088** Asociarse



La Revista de Química e Industria Textil con cuatro números anuales, pretende informar sobre las novedades tanto nacionales como internacionales relacionadas con el sector textil. Se distribuye de forma gratuita a los asociados de la AEQCT. La publicación en la misma es abierta a cualquier persona que considere que puede aportar información relevante al sector. La propuesta de publicación de artículos, comunicaciones y notas se deberán redactar siguiendo las instrucciones de autor publicadas en la página web de la asociación www.aeqct.org y dirigir al equipo editorial de la revista vía correo electrónico a la dirección aeqct@aeqct.org. Los autores son los responsables de las ideas y opiniones expresados. Los trabajos recibidos serán asignados a un editor quien definirá dos revisores del trabajo. La aceptación del trabajo recaerá sobre el equipo editorial. Los trabajos aceptados serán revisados por el autor y remitidos en el plazo de 15 días.

Depósito legal: B6382-66
ISSN: 2385-4804 (Ed. impresa)
ISSN: 2385-4812 (Internet)

EDITOR

Asociación Española de Químicos y Coloristas Textiles (AEQCT)

DIRECTOR

Carlos Aguilar Peyra

EQUIPO EDITORIAL

Mª Ángeles Bonet, Antònia Domínguez,
Manel Lis, Meritxell Martí, Josep Simón
Fotos cedidas por Grau SA, Ramon Caus S.A., Tinfer S.L.U. y otros

IMPRESIÓN Y MAQUETACIÓN

9•dissen s.l.

REDACCION Y ADMINISTRACION AEQCT

Pl. España s/n - 08004 Barcelona
Tel. (+34) 93 233 2087
www.aeqct.org · e-mail: aeqct@aeqct.org



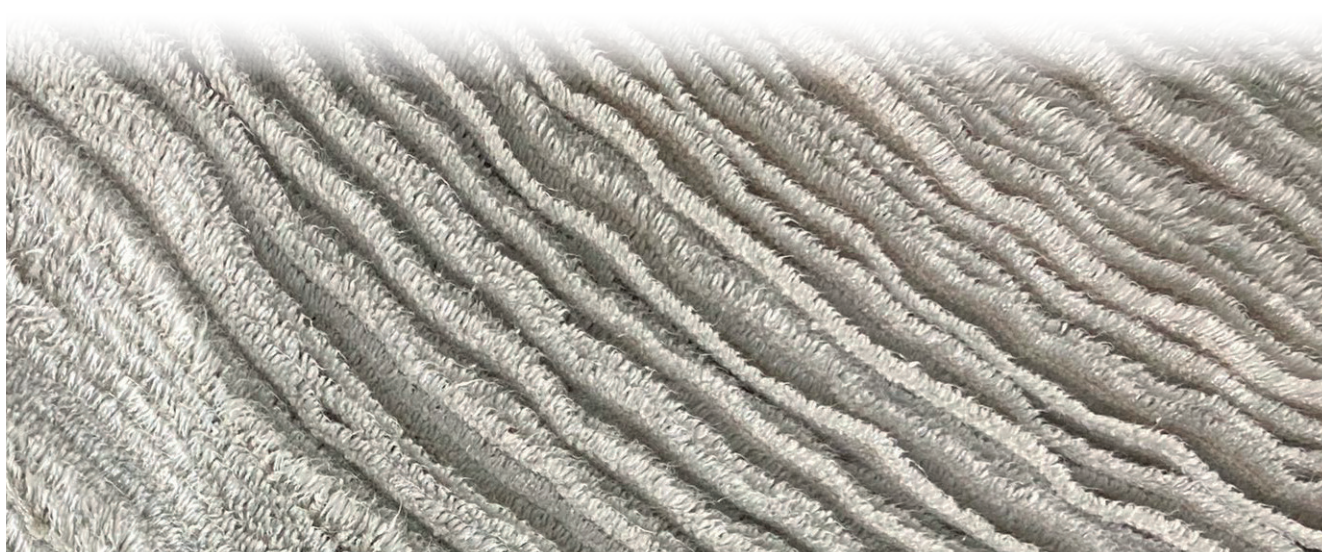
AEQCT colabora con TEXTFOR y ATEVAL

Nanofibras sobre sustratos textiles

D. Mínguez, L. Capablanca, I. Montava, P. Díaz-García.

*Departamento de Ingeniería Textil y Papelera
Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy (Alicante)*

e-mail: maboar@txp.upv.es



RESUMEN

En este artículo se realiza una introducción básica a los principales parámetros que influyen en la obtención de nanofibras, evaluando la obtención de nanofibras homogéneas y analizando los tiempos necesarios para poder obtener una superficie textil totalmente recubierta de nanofibras. Se trabaja con un polímero de alcohol de polivinilo (PVA) sobre dos tipos de telas, calada y punto. Además, en cuanto a variables de proceso se modifica el voltaje aplicado y los tiempos de recubrimiento. Como conclusiones se observa que la capacidad cubriente de los velos de nanofibras depende del tiempo de electrohilado aplicado, por lo que la capacidad de filtración debe optimizarse para cada aplicación filtrante perseguida, entre las que se puede encontrar la protección frente a virus y bacterias.

Palabras clave: electrohilado, nanofibras, porosidad, densidad, filtración.

ABSTRACT

This article provides a basic introduction to the main parameters influencing the production of nanofibers, evaluating the production of homogeneous nanofibers and analyzing the time required to obtain a textile surface completely covered with nanofibers. It works with a polyvinyl alcohol (PVA) polymer on two types of fabrics, weaved and knit. In addition, in terms of process variables, the applied voltage and the coating times are modified. As conclusions, it is observed that the covering capacity of the nanofiber veils depends on the electrospinning time applied, so the filtration capacity must be optimized for each filtering application pursued, among which protection against viruses and bacteria can be found.

Key words: electrospinning, nanofibres, porosity, density, filtration.

1. Introducción

El *electrospinning* o electrohilado es una técnica que utiliza fuerzas eléctricas para producir fibras poliméricas de pequeño diámetro, comprendido en un rango que varía desde los micrómetros (10-100) μm hasta los nanómetros (10×10^{-3} – 100×10^{-3}) μm , y con una elevada área específica, de una forma relativamente simple y poco costosa (1).

La técnica consiste en la aplicación de un campo electrostático elevado entre una solución polimérica y una superficie colectora. El polo positivo está unido a un sistema de inyección, en este caso la aguja (capilar metálico) y el negativo a una placa metálica o colector (conectado a tierra) que se encuentra entre 5 cm y 30 cm de distancia del capilar metálico (1, 2). Sobre el colector colocaremos un sustrato donde se depositan las fibras nanométricas formando un tejido con textura, densidad y color característicos (2).

La gota líquida queda sujeta a la punta del capilar gracias a la tensión superficial hasta que la repulsión es mayor y provoca una fuerza en sentido contrario a la contracción de la gota. Como consecuencia de esta aplicación se forma un menisco electrificado conocido como el Cono de Taylor, es debido a la polarización y carga, provocando una fuerza transversal y otra normal. A medida que el cono acelera el proceso de elongación llega a un punto que las componentes tangencial y normal son iguales, en este momento el cono se solidifica creando fibras y depositándose sobre la placa colectora (1, 2).

Parámetros

Los parámetros que afectan a la electrohilatura se pueden clasificar en tres grupos: parámetros de la disolución (solución polimérica), parámetros del proceso y parámetros ambientales o entorno. Todos ellos influyen en la morfología y las propiedades de las fibras (1, 2).

Propiedades de la disolución

- **Concentración:** es uno de los parámetros más determinantes en el tamaño y la morfología de las fibras. La concentración afecta tanto a la viscosidad como a la tensión superficial de esta. Si la concentración es muy alta, a parte de dificultar el paso de la disolución a través del capilar, puede ser que aumente el diámetro de la fibra. En cambio, si hay una baja concentración de polímero, lo que pasará es que la disolución será tan líquida que las gotas romperán antes de llegar al plato colector debido al efecto de la tensión superficial (1, 2).

- **Peso molecular:** El peso molecular del polímero tiene un efecto significativo en cuanto a la reología y las propiedades eléctricas tales como la viscosidad, tensión superficial, conductividad y resistencia dieléctrica. Se ha observado que las disoluciones con bajo peso molecular tienden a formar perlas en lugar de fibras, y una de alto peso molecular tiende a formar fibras con grandes diámetros. El peso molecular también influye en el número de enredos de cadenas de polímero en una disolución, por tanto, la viscosidad y el enmarañamiento de la cadena juegan un papel importante en el proceso de electrospinning (2, 3).

- **Viscosidad:** Como se nombra también en la concentración, la viscosidad juega un papel muy importante en la electrohilatura, ya que si la viscosidad es muy baja no habrá una formación continua de fibra, las gotas romperán antes de llegar al colector. En cambio, si la viscosidad es muy alta el polímero podría presentar dificultades en su paso por el capilar (1 - 3).

- **Tensión superficial:** La tensión superficial dependerá del polímero y el disolvente utilizado. Tiene un papel relevante en la obtención de fibras sin presencia de beads (perlas). La tensión superficial determina los límites superior e inferior del campo eléctrico, si todas las demás variables se mantienen constantes (2).

- **Conductividad:** La conductividad de la disolución está determinada por el tipo de polímero, el disolvente utilizado, y la disponibilidad de sales ionizables (2). Soluciones con alta conductividad tendrán mayor capacidad de transportar cargas que aquellas con baja conductividad. La adición de sales a la disolución aumenta la conductividad y por tanto la fuerza eléctrica para el estiramiento del jet, lo que significa la obtención de fibras con un diámetro menor (1). La falta o baja conductividad eléctrica de la disolución provoca que el alargamiento del jet por la fuerza eléctrica resulte insuficiente, y por tanto, impide producir fibras uniformes.

- **Efecto dieléctrico del disolvente:** El disolvente cumple dos trabajos dentro del proceso de electrohilado; en primer lugar, disuelve las moléculas del polímero para formar el chorro con carga eléctrica, y en segundo lugar lleva las moléculas del polímero disueltas hasta el colector (2).

Debido a eso, generalmente una disolución con buenas propiedades dieléctricas reduce la formación de beads (perlas) y también el diámetro de las fibras resultantes.

Parámetros del proceso

Son los parámetros que se pueden modificar durante el proceso. Son parámetros que se pueden manipular con facilidad directamente desde los displays de la máquina que utilizemos.

- **Voltaje (tensión aplicada):** El voltaje es uno de los parámetros más fundamentales, ya que solamente después de alcanzar la tensión umbral ocurre la formación de las fibras (3). Se ha demostrado que al aplicar mayores valores de tensión, se permite un mayor estiramiento de la disolución ya que aumenta la fuerza repulsiva electrostática (fuerza de Culomb) provocando una reducción del diámetro de las fibras. También al aumentar el voltaje se favorece la rápida evaporación del disolvente. Por otro lado, al aumentar el voltaje también aumenta la probabilidad de obtener fibras con defectos (beads o perlas) (1, 2).
- **Caudal:** El caudal o flujo de salida, también es un parámetro importante del proceso. Una menor velocidad del flujo sería deseable ya que se le da al disolvente más tiempo para evaporarse, evitando de esta forma la formación de defectos en la fibra. En cambio, cuando el flujo de salida se incrementa hay un aumento en el diámetro de las fibras y en el tamaño de los defectos. El mínimo valor de caudal para conseguir un cono de Taylor estable es el que debería mantenerse para evitar defectos en la fibra y permitir al disolvente evaporarse (1, 2).

- **Distancia aguja-colector:** Se requiere una distancia mínima entre la aguja y el colector, esta es la distancia mínima que se le debe dar a la fibra para permitir al disolvente evaporarse. En cambio, en distancias muy grandes, las fibras pueden llegar a romperse por su propio peso o formación de beads.

Parámetros ambientales

- **Temperatura:** La temperatura puede disminuir el tiempo de evaporación del disolvente. Además, hay una relación directa entre la temperatura y viscosidad, a mayor temperatura menor viscosidad. La disminución de la viscosidad puede provocar una disminución del diámetro de la fibra (1, 2).
- **Humedad:** Una alta humedad en el ambiente puede provocar pequeños poros en la superficie de las fibras debido al agua condensada que se deposita en ellas mientras van de la aguja al colector, teniendo influencia en la morfología de las fibras especialmente cuando se trabaja con disolventes volátiles (1). En cambio, una tasa baja de humedad puede producir que el disolvente se evapore muy rápido, provocando que en algunos casos el proceso debe llevarse a cabo en el menor tiempo posible para que la disolución no se seque en la punta de la aguja y llegue a obstruirla (2).

Tabla 1.- Resumen de los parámetros y su influencia en la producción de nanofibras.

| PARÁMETROS | TENDENCIA | EFEECTO |
|------------------------------------|-----------|---|
| Parámetros de la disolución | | |
| Concentración polímero | Aumenta | Dificulta el paso de la disolución a través del capilar |
| | Disminuye | Las gotas de disolución rompen antes de llegar al colector |
| Peso molecular | Aumenta | Dificulta el paso de la disolución a través del capilar |
| | Disminuye | Las gotas de disolución rompen antes de llegar al colector |
| Viscosidad | Aumenta | Dificulta el paso de la disolución a través del capilar |
| | Disminuye | Las gotas de disolución rompen antes de llegar al colector |
| Tensión superficial | Aumenta | Se generan nanofibras sin presencia de beads (perlas) |
| | Disminuye | Se generan beads en las nanofibras |
| Conductividad | Aumenta | Se reduce el diámetro de las nanofibras |
| | Disminuye | Fuerzas electrostáticas derivan en la ampliación del jet, impide producir fibras uniformes. |
| Parámetros del proceso | | |
| Voltaje | Aumenta | Disminuye el diámetro de fibra, aparecen beads. |
| | Disminuye | La solución no llega hasta el colector |
| Caudal | Aumenta | Fibras de menor diámetro, mayor presencia de perlas |
| | Disminuye | Mayor tiempo de evaporación para el solvente, fibras homogéneas |
| Distancia aguja-colector | Aumenta | Mayor alargamiento de la disolución. Fibras más finas |
| | Disminuye | No hay suficiente tiempo para la evaporación del solvente, las fibras húmedas llegan al colector. |
| Parámetros ambientales | | |
| Temperatura | Aumenta | El solvente se evapora demasiado rápido y aparece polímero seco en la aguja. |
| | Disminuye | El solvente no se evapora. Dificultad para que la solución pase a través del capilar. |
| Humedad | Aumenta | El disolvente no se evapora correctamente. Nanofibras porosas |
| | Disminuye | Rápida evaporación del disolvente. Aparece polímero seco en la aguja. |

El presente trabajo persigue optimizar las condiciones de extrusión del polímero de alcohol de polivinilo y evaluar la influencia del tiempo en el poder cubriente de las nanofibras sobre la superficie del tejido.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

El Sistema de electrohilatura es un Nanospider by Bioinicia. Las nanofibras empleadas eran de Alcohol de Polivinilo alcohol (PVA) Mw 61.000 g/mol, adquirido de Sigma-Aldrich. Las disoluciones se prepararon con agua destilada.

El colector del equipo de electrohilatura se recubrió por un tejido 100% de algodón blanqueado químicamente de 115 g/m² y una tela de punto de poliamida 100% de 60 g/m².

2.2. Métodos

Las nanofibras se electrohilaron en una solución de polímero al 9% p/v que se preparó con PVA y agua destilada a 80 °C hasta su completa disolución con la ayuda de un agitador magnético. El proceso de electrohilado se realizó con una distancia Boquilla-colector de 15 cm. El colector se colocó en forma vertical. En primer lugar, se utilizó un mismo caudal (0,5 mL/h) y unos valores de voltaje de 12, 15 y 20 kV. Posteriormente, tras haber determinado el voltaje ideal se electrohiló durante periodos de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos.

Para la caracterización del tejido, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la superficie de los tejidos y la formación de NanoFibras. Se utilizó un microscopio FIB de Zeiss como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para analizar la superficie de los tejidos a 1,5 kV y un aumento adecuado. Las muestras se pulverizaron previamente con un recubrimiento de oro/platino.

Los diámetros de las nanofibras se han tomado con el software de medición Image J.

3. Resultados

Cada una de las muestras obtenidas se ha sometido a distintos tiempos de exposición ante el inyector. Las muestras tomadas a intervalos de 5 minutos se han analizado con Microscopía Electrónica de Barrido.

La Figura 1a muestra la presencia de una especie de recubrimiento polimérico sobre las fibras de algodón sin formación de nanofibras (NF) cuando el voltaje es de 12 kV. Cuando se electrohila esta muestra, se pue-

de observar que el cono de Taylor se forma a la salida de la zona de extrusión, sin embargo, la observación al microscopio electrónico nos aporta información valiosa, puesto que nos evidencia que las nanofibras no se han consolidado como tal, y el polímero se desprende sobre la totalidad de la superficie de la fibra sin haber solidificado cuando se recoge en el colector recubierto del tejido. Así pues, se decide proceder a modificar el voltaje. En cambio, cuando se aumenta el voltaje hasta 15 kV se obtienen un velo de nanofibras con una elevada cantidad de perlas (Figura 1b), factor que determina que el incremento de potencial de 12 a 15 kV no es suficiente y en consecuencia se aumentó hasta los 20 kV (Figura 1, c) donde se consiguió una notable reducción de la presencia de beads.

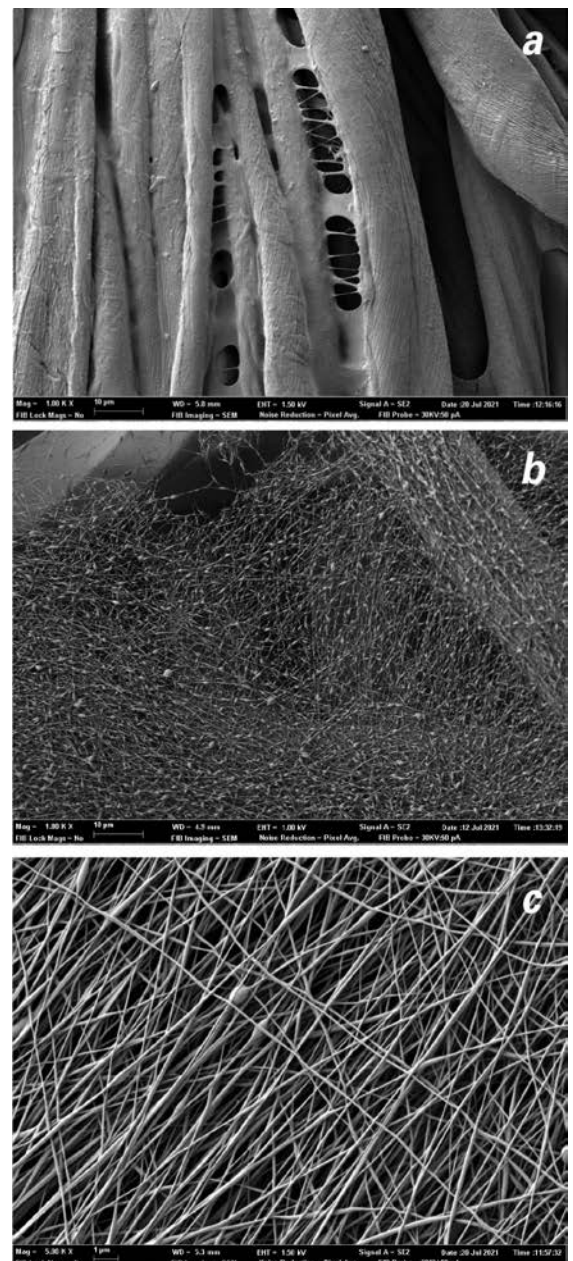


Figura 1. Nanofibras de PVA sobre tejido de algodón con variaciones de voltaje: a) 12 kV, b) 15 kV, c) 20 kV.

Los resultados de las investigaciones son rotundamente concluyentes, en la Figura 2 se observa como las nanofibras se depositan selectivamente orientadas sobre el patrón de diseño del tejido. Se ha percibido como a mayores tiempos de deposición se obtiene un velo de nanofibras más homogéneo, el cual es capaz de ocultar los espacios existentes entre los hilos que conforman el tejido (dejos).

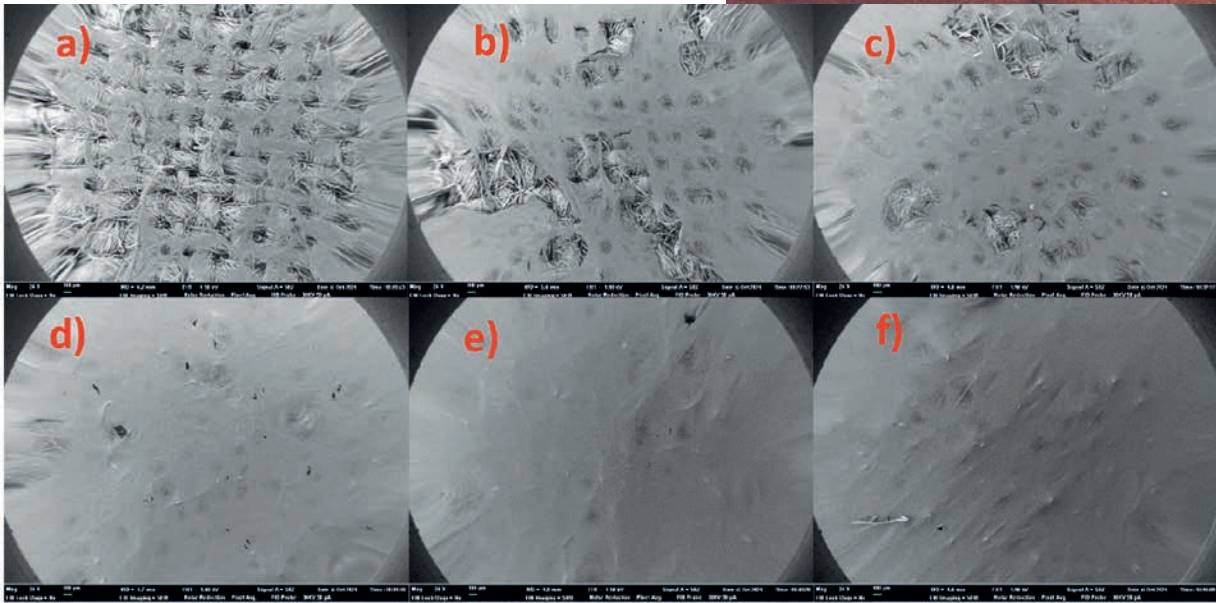
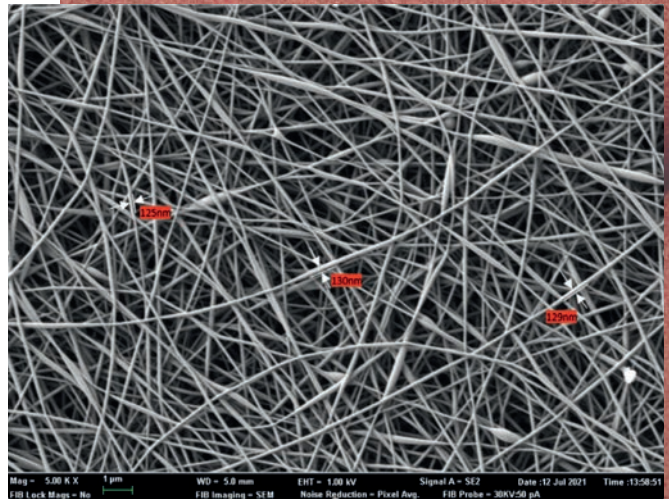


Figura 2. Deposición selectiva de las nanofibras de PVA sobre un tejido de calada de algodón 100% con ligamento tafetán; los tiempos de proceso utilizados han sido los siguientes: 5 min (a), 10 min (b), 15 min (c), 20 min (d), 25 min (e), 30 min (f).

Las nanofibras obtenidas sobre el tejido de calada de algodón resultaron tener un diámetro medio de 128 nm.

Figura 3. Nanofibras de PVA medidas mediante el software ImageJ.



Por otro lado, se utilizó la misma disolución para electrohilar sobre un tejido de punto y observar de nuevo la influencia del patrón del tejido frente a la deposición de las fibras. En la Figura 4 se observa como el ligamento empleado es determinante para la deposición de las nanofibras, al retirar el sustrato textil del colector metálico se puede apreciar como aparecen una serie de puntos sobre los que corresponden a las nanofibras electrohiladas que no se han depositado sobre el tejido de punto.

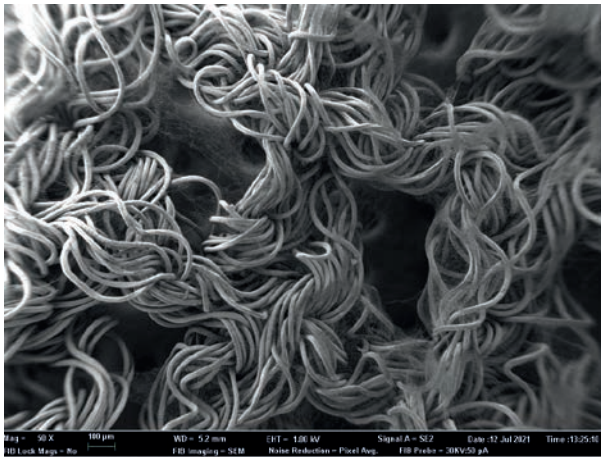
*a**b*

Figura 4. Deposición de nanofibras de PVA sobre un tejido de punto (a). Nanofibras que han traspasado el tejido de punto sobre el colector (b).

4. Conclusiones

El tamaño del diámetro de fibra conseguido mediante la técnica del electrohilado oscila entre las sub-micras y los nanómetros, lo cual permite obtener grandes superficies de área en relación con su volumen, gran flexibilidad en su superficie, alta porosidad y mejora del rendimiento mecánico de los materiales en comparación a otras estructuras de presentación del mismo material.

La elevada porosidad obtenida, así como el nanométrico tamaño del poro permiten el uso de textiles electrohilados como elementos de filtración. Se observa una gran diferencia en la cantidad de nanofibras depositadas en función del tiempo de electrohilado.

Por lo tanto, se puede concluir que cuanto mayor sea el tiempo durante el que se electrohilen las nanofibras sobre una zona localizada del sustrato, se obtiene mayor capacidad filtrante. Esta característica filtrante resulta idónea para su aplicación en textiles que mejoran la protección frente a bacterias y virus.

5. Agradecimientos

Los autores desean 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 de los años 2020, 2021 y 2022.

6. Referencias

- [1] Riascos, Edgar Diaz. *Micro/Nanofibras coaxiales de PLA/PEG para el encapsulamiento de microorganismos de interés biomédico y alimentario*. Ingeniería Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona. 2015.
- [2] Adrián, Sara Gandía. *Estudio del proceso de electrohilatura del DL-PLG para optimizar su biodegradación en aplicaciones médicas*. Ingeniería química, Universitat Politècnica de València. 2016.
- [3] Nandana Bhardwaj, Subhas C.Kundu. *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. 2010, 28 325-347.

Anexo II

Influencia del estado de agregación de los principios activos encapsulados en la morfología de las nanofibras

David Mínguez-García ¹, Pablo Díaz-García ¹, Ignacio Montava-Seguí ¹ and Marilés Bonet-Aracil ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.





REVISTA DE
**QUÍMICA E
INDUSTRIA TEXTIL**

ORGANO OFICIAL DE LA ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE QUÍMICOS Y COLORISTAS TEXTILES
Nº247 / DICIEMBRE 2023

www.aeqct.org

Miembro de la IFATCC

Miembro Adherido a la FLAQT



INFLUENCIA DEL ESTADO DE AGREGACIÓN DE LOS PRINCIPIOS ACTIVOS ENCAPSULADOS EN LA MORFOLOGÍA DE LAS NANOFIBRAS

David Mínguez-García, Pablo Díaz-García, Ignacio Montava, Marilés Bonet-Aracil

*Departamento de Ingeniería Textil y Papelera
Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy (Alicante)
e-mail: maboar@txp.upv.es*

Flash Talk presentado en el 38 Simposio de la AEQCT

RESUMEN

En este artículo se evalúa la influencia del estado de agregación de distintos principios activos sobre la morfología de nanofibras de alcohol de polivinilo (PVA) producidas mediante la tecnología del electrohilado. Los principios activos, aceite esencial de salvia y cúrcuma en polvo, son añadidos a una solución de PVA y posteriormente encapsulados en el interior de las nanofibras electrohiladas. Las nanofibras resultantes presentan distinta morfología en su sección en función del estado de agregación de la materia encapsulada, las nanofibras compuestas por alcohol de polivinilo (PVA) presentan una sección transversal tubular homogénea, la morfología se mantiene similar cuando se aditiva el PVA con cúrcuma en polvo, aunque aparecen pequeños abultamientos con forma de huso. En cambio, cuando se prepara una emulsión de PVA y aceite esencial de salvia se generan nanofibras con multitud de microcápsulas esféricas de distinto diámetro a lo largo de su sección. Los resultados han evidenciado una notable influencia del estado de agregación del compuesto añadido en la morfología de las nanofibras electrohiladas.

Palabras clave: electrohilatura, aceite esencial, cúrcuma, salvia, encapsulación.

ABSTRACT

This article evaluates the influence of the aggregation state of different active ingredients on the morphology of polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers produced by electrospinning technology. The active ingredients, sage essential oil and turmeric powder, are added to a PVA solution and subsequently encapsulated within the electrospun nanofibers. The resulting nanofibers present different morphology in their section depending on the state of aggregation of the encapsulated material, the nanofibers composed of polyvinyl alcohol (PVA) present a homogeneous tubular cross-section, the morphology remains similar when PVA is added with turmeric powder, although small spindle-shaped bulges appear. On the other hand, when an emulsion of PVA and sage essential oil is prepared, nanofibers with a multitude of spherical microcapsules of different diameters along their cross-section are generated. The results have shown a significant influence of the aggregation state of the added compound on the morphology of the electrospun nanofibers.

Key words: electrospinning, essential oil, turmeric, sage, encapsulation.

1. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología ha despertado gran interés en el sector textil debido a las múltiples características que se pueden aportar a textiles convencionales, además, la aplicación de esta tecnología ofrece diversas ventajas frente a procesos textiles convencionales en términos de economía, ahorro energético, respeto del medio ambiente, así como el control y almacenamiento de sustancias a escala micrométrica [1].

Dentro del sector de la hilatura química se encuentra la técnica del electrohilado, también conocido como electrohilatura o electrospinning, un método simple que utiliza fuerzas electroestáticas para la producción de fibras continuas con diámetros comprendidos en el rango de 40 – 2000 nm [2] a partir de una solución viscoelástica. Esta tecnología es capaz de producir grandes superficies flexibles de área electrohilada con una elevada relación área superficial-volumen junto a una alta y uniforme densidad de poros [3].

El equipo presenta una simple configuración, consta de un sistema extrusor de la solución, una fuente de alimentación de alto voltaje y un elemento colector de las nanofibras conectado a tierra. Inicialmente, una gota hemisférica situada en el capilar extrusor del equipo es cargada eléctricamente, posteriormente, bajo la influencia de un campo electroestático, conforme se aumenta el voltaje aumentan las fuerzas de Coulomb entre el electrodo extrusor y el electrodo colector, lo cual provoca el estiramiento de la gota de solución hasta presentar una forma cónica conocida como cono de Taylor. Cuando las fuerzas de Coulomb superan a las fuerzas de la tensión superficial que retienen la solución en la punta del capilar se genera un chorro helicoidal hacia la superficie colector, depositándose de esta forma nanofibras sólidas [4].

La técnica del electrohilado viene controlada por multitud de parámetros que alteran la morfología de las nanofibras, su deposición, orientación y diámetro; estos parámetros se pueden clasificar en: parámetros de la solución viscoelástica, del proceso de electrohilado y ambientales [5].

La elevada variabilidad en las nanofibras obtenidas mediante electrospinning ofrece una amplia aplicabilidad en multitud de sectores. En el campo de la biomedicina se ha estudiado extensamente la encapsulación de principios activos en el interior de las nanofibras para una liberación controlada del fármaco; se han encapsulado desde compuestos orgánicos sintéticos (clorhidrato de quitosano/tetraciclina, clorhidrato de tetraciclina, clor-

hexidina, sales de amonio cuaternario...), partículas inorgánicas (Ag, TiO₂, nanotubos de carbono, derivados del grafeno, etc), polisacáridos (ácido hialurónico, quitosano, acetato de celulosa...), proteínas (gelatina, colágeno, fibroína de seda...), extractos de plantas naturales (aceite esencial de tomillo, aceite esencial de Nigella, aceite de oliva, miel...), entre otros compuestos que pueden aportar multitud de características al textil final [6,7].

En el presente estudio se realiza una comparación de la encapsulación de compuestos en estado sólido frente a compuestos en estado líquido en el interior de nanofibras de alcohol de polivinilo, se analiza la morfología de las fibras resultantes.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

El equipo de electrohilatura utilizado es un Nanospider Spinbox by Bioinicia. Las nanofibras producidas son de alcohol de polivinilo (PVA) Mw 61.000 g/mol, adquirido en Sigma-Aldrich. Las disoluciones se prepararon con agua destilada.

En el interior de las nanofibras se han encapsulado distintos aceites esenciales; aceite esencial de naranja distribuido por Sigma-Aldrich (Akralab, Alicante, España) y aceites esenciales de timol y salvia de Esencias Lozano (Esencias Lozano, S.L., Murcia, España). Para preparar las emulsiones se ha utilizado el surfactante Tween 80 PS de Panreac (Akralab, Alicante, España). También se han encapsulado compuestos sólidos como cúrcuma y rubia tintorea de un proveedor local.

El colector metálico del equipo de electrohilatura se recubrió por un tejido 100% de algodón blanqueado químicamente de 115 g/m² con ligamento tafetán.

2.2. Métodos

Las nanofibras con aceites esenciales se obtuvieron a partir de una solución polimérica de PVA al 9% p/v que se preparó en agua destilada a 80 °C hasta su completa disolución con la ayuda de un agitador magnético. Posteriormente se añadió un 1% de Tween 80 PS y un 4% del aceite gradualmente mientras se agitaba a 7000 rpm durante 3 min con un homogeneizador de palas hasta conseguir una emulsión estable.

El proceso de electrohilado de las emulsiones se realizó con un caudal de alimentación de 0,5 mL/h, un voltaje aplicado de 15 kV y una distancia entre el electrodo extrusor y el colector de 15 cm.

Para la preparación de las dispersiones de cúrcuma y rubia se disuelve 1,5 g/L del compuesto sólido en agua destilada, se filtra la dispersión con un filtro de vidrio sinterizado para eliminar cualquier partícula de cúrcuma de tamaño superior a 0,7 μm . Posteriormente se añade un 9% de PVA y se agita a 80 °C hasta disolverse completamente.

El electrohilado de las dispersiones de cúrcuma y rubia se realizó con un caudal de alimentación de 0,3 mL/h, un voltaje de 15 kV y una distancia entre electrodos de 15 cm. Se utilizaron los mismos parámetros para el electrohilado de la disolución de PVA.

En ambos casos se dispuso el colector metálico de forma vertical y se utilizó un capilar extrusor de calibre 22. Los parámetros ambientales de temperatura y humedad no pudieron ser anotados por indisponibilidad del equipo. Los tiempos de deposición de nanofibras estuvieron comprendidos entre 10 y 15 min.

Se utilizó un microscopio FIB de Zeiss como microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la superficie de los tejidos y la morfología de las nanofibras. El microscopio se utilizó a 1,5 kV y a aumentos adecuados. Las muestras se pulverizaron previamente con un recubrimiento de oro/platino.

3. RESULTADOS

En primer lugar, se tuvieron que caracterizar las soluciones a electrohilar para determinar si los parámetros resultantes eran adecuados para el proceso de electrohilado. Se evaluaron ciertos factores de remarcable importancia que pueden ocasionar defectos en las nanofibras electrohiladas, tales como [8]:

- Viscosidad: este parámetro está estrechamente relacionado con la concentración de polímero en la disolución y el peso molecular de este. Cuando se presenta un valor de viscosidad muy bajo es difícil la formación de fibras continuas, en cambio, cuando la viscosidad es muy alta complica la salida de la solución a través del electrodo extrusor, pudiéndose obstruir.
- Conductividad: este parámetro afecta directamente al diámetro y morfología de las nanofibras producidas, una alta conductividad de la solución disminuye significativamente el diámetro, mientras que con un valor de conductividad extremadamente bajo aparecen fibras multiformes y perladas debido al insuficiente alargamiento del chorro de solución contra el electrodo colector.

- Tensión superficial: este parámetro viene definido por el solvente utilizado en la disolución. Una baja tensión superficial puede ocasionar la aparición de perlas en la sección de la nanofibra, mientras que la alta tensión superficial puede producir una inestabilidad en la extrusión de nanofibras y expulsar gotas.

Tabla 1: Caracterización de las soluciones a electrohilar.

| REFERENCIA | PVA | PVA + Cúrcuma | PVA + Aceite esencial de Salvia |
|---|--------|---------------|---------------------------------|
| Viscosidad (cP) | 149,13 | 131,48 | 338,00 |
| Conductividad (μS) | 250,66 | 352,00 | 242,00 |
| Tensión Superficial (mN/m) | 65,38 | 62,34 | 37,12 |

En la Tabla 1 se observa cómo se produce un considerable aumento de la viscosidad de la solución al añadir el aceite esencial de salvia, mientras que la adición de cúrcuma no supone apenas variación. La tensión superficial también se ve afectada al añadir el aceite esencial a la disolución de alcohol de polivinilo. También es notable el incremento de la capacidad conductiva de la solución que contiene cúrcuma en comparación con las dos soluciones restantes.

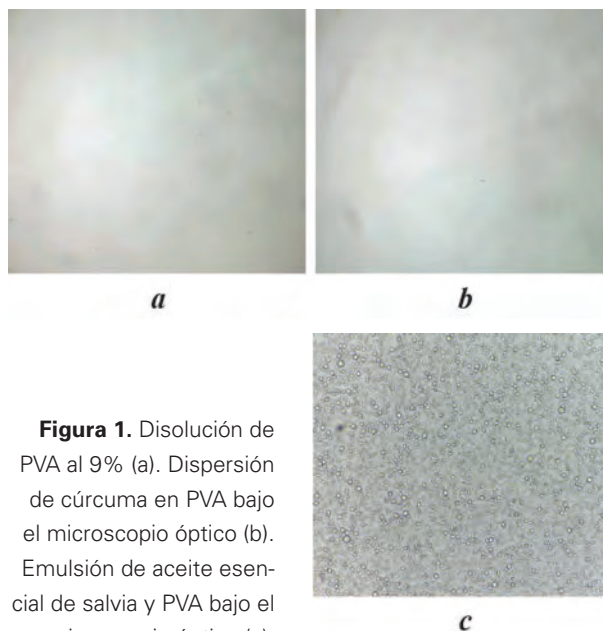
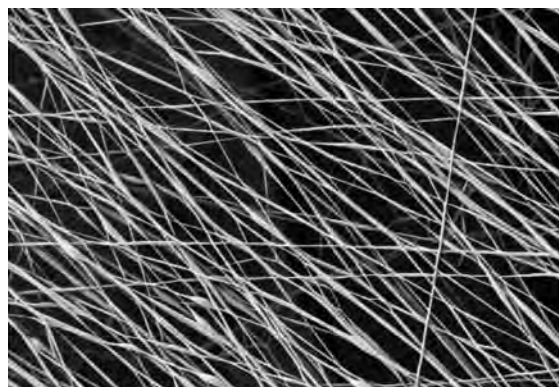


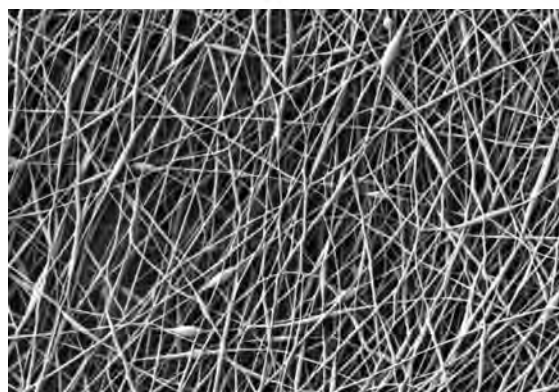
Figura 1. Disolución de PVA al 9% (a). Dispersión de cúrcuma en PVA bajo el microscopio óptico (b). Emulsión de aceite esencial de salvia y PVA bajo el microscopio óptico (c).

En primer lugar, bajo el microscopio óptico aparece una clara diferencia entre ambas soluciones, en la compuesta de PVA + Aceite esencial de salvia + Tween 80 PS (Figura 1 (c)) se observa una microencapsulación de tamaño de cápsula variable del aceite (fase dispersa) en la fase dispersante de alcohol de polivinilo. En cam-

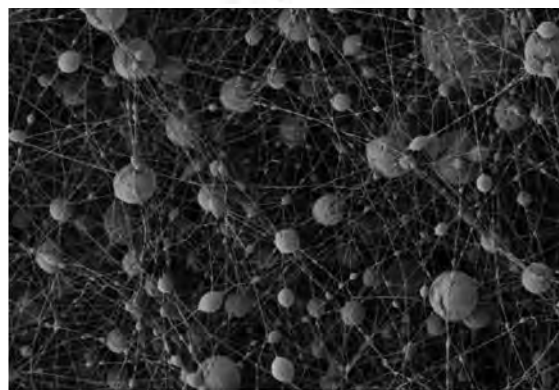
bio, el añadir cúrcuma a una disolución de PVA (b) no se observa apenas diferencia respecto a la disolución de PVA inicial (a).



a



b



c

Figura 2. Nanofibras de PVA al 9%

(a). Nanofibras de PVA + Cúrcuma (b). Nanofibras perladas de PVA + Aceite esencial de salvia + Tween 80 PS (c).

Las imágenes resultantes de microscopía muestran varias diferencias en la sección transversal de las nanofibras. En la Figura 2 (a) se observan las nanofibras producidas a partir de la solución de PVA al 9%, presentan una sección transversal homogéneamente circular. El solvente utilizado se ha evaporado correctamente durante el proceso de electrohilado por lo que no se observan poros en las fibras. Las nanofibras se sitúan en

su mayoría orientadas con una inclinación de -40° respecto al plano horizontal.

Las fibras producidas a partir de la dispersión de PVA y cúrcuma (Figura 2 (b)) también presentan una sección transversal circular y homogénea. El compuesto sólido de cúrcuma genera pequeños abultamientos con forma de huso durante la longitud de la nanofibra. Las nanofibras se encuentran depositadas de forma desorientada sobre el colector metálico.

Finalmente, las nanofibras producidas a partir de la emulsión de PVA + Aceite esencial de salvia + Tween 80 PS (Figura 2 (c)) presentan una morfología completamente distinta al resto de muestras. Las nanofibras presentan poca uniformidad en su sección, aparecen multitud de perlas esféricas a lo largo de las nanofibras, reduciéndose al mismo tiempo el diámetro de estas. La formación de microcápsulas se origina por la diferencia de tensión superficial existente entre el aceite esencial y el alcohol de polivinilo en el momento de la extrusión en la punta del capilar extrusor. En la Tabla 1 se observa como el valor de tensión superficial disminuye desde los 65,38 mN/m del PVA hasta aproximadamente la mitad, 37,12 mN/m, cuando se añade el aceite esencial de salvia y el surfactante.

En otras investigaciones realizadas simultáneamente se ha comprobado la existencia de aceite esencial de salvia encapsulado en el interior de las microesferas presentes entre las nanofibras [9].

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en las investigaciones muestran la capacidad del PVA de producir nanofibras con un diámetro de sección transversal homogéneo y tubular, sin porosidad en su superficie.

Las imágenes SEM han confirmado la posibilidad de encapsulación de distintos principios activos en el interior de nanofibras de PVA. Mediante la encapsulación de la cúrcuma, un principio activo en estado sólido dispersado en una solución de PVA, se es posible obtener nanofibras con un tamaño de diámetro bastante homogéneo en toda su longitud, sin embargo, se aprecia en algunas zonas pequeños abultamientos con forma de huso originados por la encapsulación.

Por otro lado, se observa como la encapsulación del aceite de salvia en el interior de las nanofibras de PVA genera multitud de microcápsulas esféricas de distintos diámetros a lo largo de la sección de las nanofibras debido a la diferencia de tensión superficial entre los compuestos que contiene la emulsión.

Los resultados muestran que utilizando la misma solución de PVA de partida al 9% y unos parámetros de caudal de alimentación y voltaje similares, se obtienen nanofibras con distinta morfología en función del estado de agregación del compuesto encapsulado.

La electrohilatura promete ser una tecnología con un amplio potencial para encapsular distintos compuestos que se caractericen por aportar principios activos diversos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren mostrar su agradecimiento por el apoyo al patrocinador. La investigación ha sido financiada por el INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL (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 2022.

6. REFERENCIAS

- [1] Patra, J. K., & Gouda, S. (2013). Application of nanotechnology in textile engineering: An overview. *Journal of Engineering and Technology Research*, 5(5), 104-111.
- [2] Reneker, D. H., & Chun, I. (1996). Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7(3), 216.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Mínguez-García, D., Capablanca, L., Montava-Seguí, I., & Díaz-García, P. (2022). Nanofibras sobre sustratos textiles. *Revista de Química e Industria Textil*, (240), 24-29.
- [6] Li, H., Chen, X., Lu, W., Wang, J., Xu, Y., & Guo, Y. (2021). Application of electrospinning in antibacterial field. *Nanomaterials*, 11(7), 1822.
- [7] Uddin, M. N., Mohebbullah, M., Islam, S. M., Uddin, M. A., & Jobaer, M. (2022). Nigella/honey/garlic/olive oil co-loaded PVA electrospun nanofibers for potential biomedical applications. *Progress in Biomaterials*, 1-16.
- [8] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325-347.
- [9] Mínguez-García, D., Breve, N., Capablanca, L., Bonet-Aracil, M., Díaz-García, P., & Gisbert-Payá, J. (2022). Liquid oil trapped inside PVA electrospun microcapsules. *Polymers*, 14(23), 5242.



Anexo III

Evaluación de la influencia de la vellosidad de los tejidos en la deposición de nanofibras

David Mínguez-García ¹, Eva Bou-Belda ¹, Ignacio Montava-Seguí ¹ and Pablo Díaz-García ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.





UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

IX Congreso I+D+i Campus d'Alcoi Creando sinergias

13 y 14 de Julio de 2022





UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

**IX CONGRESO I+D+i CAMPUS DE ALCOY.
CREANDO SINERGIAS**

LIBRO DE RESÚMENES

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Alcoy, 13 y 14 de julio de 2022

Edita: Compobell, S.L.

ISBN: 978-84-124892-9-3

DEPÓSITO LEGAL: MU 1171-2022

IMPRESIÓN: Compobell, S.L.

Nota editorial: Este libro de resúmenes se ha realizado con las contribuciones de cada autor. Las modificaciones realizadas no han supuesto ningún cambio del contenido científico de las aportaciones.

Evaluación de la influencia de la vellosidad de los tejidos en la deposición de nanofibras.

Mínguez-García, David ⁽¹⁾, Bou-Belda, Eva ⁽¹⁾, Montava, Ignacio ⁽¹⁾, Díaz-García, Pablo ⁽¹⁾

(1) Department of Textile and Paper Engineering, Universitat Politècnica de València, Pl. Ferrándiz Carbonell, 03801 Alcoy-Alicante-Spain, pdiazga@txp.upv.es

RESUMEN

La técnica del electrohilado se encuentra influenciada por multitud de parámetros, tanto de la solución polimérica, del propio proceso y de los parámetros ambientales. En esta investigación se ha tratado la influencia de la aparición de vellosidad superficial sobre la deposición de nanofibras electrohiladas en dos tejidos de calada 100% PES, uno compuesto por fibras cortadas y otro de filamento continuo.

Los resultados obtenidos son determinantes, se obtiene una notable vellosidad sobre el tejido de fibra cortada mientras que en el tejido compuesto de filamentos continuos no se consigue apenas vellosidad superficial.

Posteriormente, tras electrohilar sobre ambos tejidos, se observa la influencia de la vellosidad producida; sobre el tejido de fibra cortada la deposición de nanofibras es orientada siguiendo el diseño de los tomos cuando no se frota el tejido, en cambio, cuando se electrohila sobre el tejido frotado se encuentra una deposición completamente desorientada. En cambio, el frote sobre el tejido de filamento continuo no cambia el aspecto inicial de este, por lo que la deposición de nanofibras tampoco sufre ningún cambio.

Palabras clave: electrohilatura, rugosidad, vellosidad, calada, nanofibras.

INTRODUCCIÓN

La electrohilatura se describe como una técnica eficiente y versátil capaz de producir fibras continuas con distinta morfología y características con un diámetro comprendido entre las sub-micras y los nanómetros. Esta técnica destaca por la producción de grandes superficies de fibra electrohilada, un área superficial muy grande en relación con su volumen y una alta porosidad [1].

Las características de las nanofibras se definen principalmente a partir de distintos parámetros, tales como: la distancia jeringa-colector, el caudal de alimentación, el voltaje aplicado, el tiempo de proceso, la concentración de polímero en la solución, entre otros [2].

Las membranas de nanofibras tienen la gran desventaja de ser muy sensibles a la manipulación y los esfuerzos mecánicos de tracción y abrasión, esto supone un factor muy relevante que limita su aplicación en multitud de sectores industriales. Para subsanar este inconveniente se utiliza un sustrato textil (tejido o no tejido) como superficie colectora de las nanofibras, de esta forma se facilita la manipulación de la membrana, se incrementa sus propiedades mecánicas y se acrecientan sus posibilidades de aplicación.

Investigaciones han demostrado una deposición selectiva de las nanofibras en función del diseño de la superficie colectora, a tiempos cortos de electrohilado las fibras se depositan sobre las protuberancias que se encuentran en un plano superior a la superficie plana. A mayores tiempos de electrohilado se consigue una uniformidad en la estera de nanofibras, esto se produce debido a que la carga positiva acumulada en las protuberancias repele las nuevas fibras entrantes y las direcciona hacia las regiones planas del colector [3].

OBJETIVOS

En el presente estudio se plantea realizar un proceso de frotado sobre dos tejidos de calada con distinta tipología de hilo, uno compuesto de fibra cortada y otro tejido de filamento. Se pretende observar la influencia que posee la creación de vellosidad (protuberancias) a partir del frote en el resultado de la formación de la membrana nanofibrosa electrohilada.

Los objetivos perseguidos durante la investigación se definen como:

- Determinar el cambio superficial del tejido tras realizarle un proceso de frotado.
- Determinación de la influencia de la vellosidad superficial del tejido colector sobre la deposición de nanofibras.

MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES

La disolución utilizada para electrohilar se trata de alcohol de polivinilo (PVA) Mw 61.000 g/mol suministrado por Sigma-Aldrich. Se emplean dos tejidos de calada 100% poliéster (PES), un tejido compuesto de hilos de fibra cortada y ligamento tafetán y otro tejido compuesto por filamentos que emplea un ligamento de esterilla. El sistema de electrohilado utilizado es un Nanospider by Bioinicia.

MÉTODOS

Las nanofibras se fabricaron a partir de una disolución de PVA al 9% p/v disuelto en agua destilada a 80 °C con agitación electromagnética. El electrohilado se llevó a cabo con un caudal de alimentación de 0,5 mL/h, un voltaje aplicado de 16 kV, una distancia entre electrodos de 15 cm y un tiempo de electrohilado de 20 min. El proceso se realizó con una temperatura ambiente de 25°C y una humedad relativa de 48%.

La vellosidad superficial de los tejidos se consiguió a partir de realizarle un ensayo de frote durante 1500 ciclos con un abrasímetro. La caracterización de los tejidos se llevó a cabo a partir de la microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la superficie de los mismos, la vellosidad producida y las nanofibras electrohiladas. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Phenom Microscope (FEI Company, Hillsboro, OR, USA).

RESULTADOS

Los dos tejidos de calada empleados se componen de poliéster 100%, por lo tanto, se decarta esta variable como factor de influencia en la deposición de las nanofibras, de igual forma, ambos poseen un ligamento tafetán, por lo cual es otra variable que se

descarta como influyente en la deposición. De esta forma, se determina a la morfología del hilo componente como la característica distintiva y variable que puede influir en los resultados de este estudio.

A partir del proceso de frotado se han obtenido resultados distintos en cuanto a la aparición de vellosidad en función del tipo de hilo que componía el tejido de calada.

Al realizarle 1500 ciclos de frote sobre el tejido con hilos de fibra cortada se observa cómo desaparece el ligamento tafetán definido del tejido hasta observarse una maraña aleatoria de fibras, esto se produce al presentar fibras cortadas, pues al frotarse se extraen del sentido de torsión del hilo (Figura 1 (b)).

En cambio, sobre el tejido 100% PES compuesto de filamentos apenas se observan cambios después de la realización del frote (Figura 1 (d)), esto sucede debido a la larga longitud de los filamentos.

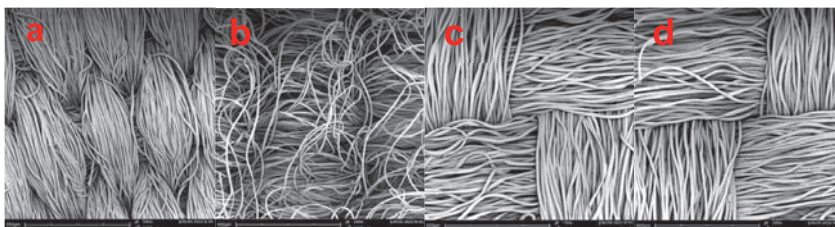


Figura 1. Tejido de calada 100% PES; tejido fibra cortada (a), tejido fibra cortada frotado (b); tejido filamento (c), tejido filamento frotado (d)

Tras el proceso de electrohilado se conforma una membrana de nanofibras sobre ambos tejidos de calada. En la Figura 2 (a) se observa como la membrana de nanofibras se crea con una disposición determinada, las nanofibras se depositan sobre los hilos del tejido que se encuentran haciendo de tomo en el ligamento y se conectan entre sí. En cambio, cuando el tejido sufre un proceso de frote previamente a ser electrohilado, se comprueba como al enmarañar las fibras de los hilos la deposición de las nanofibras es irregular y nada uniforme (Figura 2 (b)).

Por otro lado, el proceso de frote sobre el tejido de calada compuesto de filamentos no supone un factor relevante para la aparición de vellosidad superficial, lo cual provoca que la deposición de nanofibras sea exactamente igual sobre el tejido original que sobre el tejido frotado durante 1500 ciclos. Los resultados se muestran en la Figura 2 (c, d).

CONCLUSIONES

La investigación realizada ha comprobado la influencia de realizar un ensayo de frote sobre un tejido compuesto de filamentos continuos y otro de fibra cortada. Los resultados son coherentes con lo esperado, el frote sobre los hilos de fibra cortada origina que un enmarañamiento de las fibras produciendo una cierta vellosidad sobre la superficie del tejido. Por otro lado, se comprueba que el frote sobre los tejidos compuestos de filamentos no supone ningún problema.

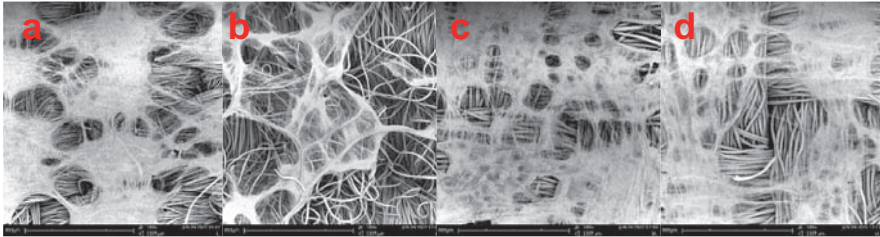


Figura 2. Deposición de nanofibras sobre tejido 100% PES de fibra cortada sin frote previo (a) y sobre tejido 100% PES de fibra cortada después de ser frotado (b); sobre tejido de filamento sin frote (c) y tras ser frotado (d)

Al mismo tiempo, tras realizar un proceso de electrohilado sobre los dos tejidos, tanto sin frotar como frotados, se observa una gran influencia de la vellosidad sobre la deposición y creación de la membrana nanofibrosa.

Las imágenes obtenidas bajo microscópio han reflejado una distinción en la distribución de las nanofibras cuando se ha electrohilado sobre el tejido de fibra cortada sin ser frotado y después del ensayo de frote; sobre el tejido original se crea una red de nanofibras orientadas conforme el diseño del ligamento, mientras que en el tejido frotado las nanofibras se distribuyen aleatoriamente sobre las fibras que se encuentran distribuidas en la superficie del tejido.

Finalmente, el tejido de filamento continuo no sufre ningún cambio al ser frotado, por lo cual la deposición de la estera de nanofibras es exactamente igual sobre el tejido original que sobre el tejido frotado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean 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 de los años 2020, 2021 y 2022.

REFERENCIAS

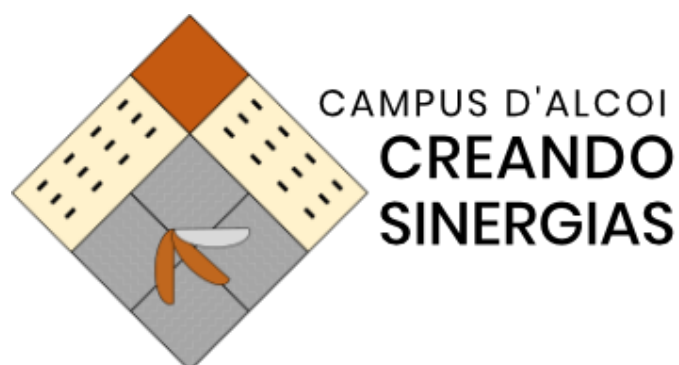
- [1] Saikat,Ray; Shiao-Shing Chen; Nguyen,Cong; Hau,Nguyen (2019). "Electrospinning: A versatile fabrication technique for nanofibrous membranes for use in desalination" *Nanoscale Materials in Water Purification*, p.p. 247-273. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00014-8>
- [2] Nandana,Bhardwaj; Subhas C.,Kundu (2010). "Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique." *Biotechnology advances*, 28(3), p.p.325-347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>
- [3] Zhenwen,Ding; Amani,Salim; and Babak,Ziaie. (2009). "Selective nanofiber deposition through field-enhanced electrospinning". *Langmuir*, 25 (17), p.p.9648-9652. <https://doi.org/10.1021/la901924z>

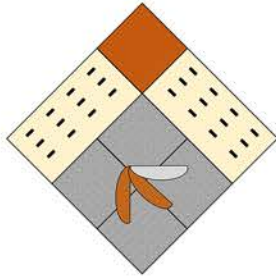
Anexo IV

Desarrollo de NF de PVA insolubles en H₂O

María López-Ricart ¹, David Mínguez-García ¹, Eva Bou-Belda ¹
and Pablo Díaz-García ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.





UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

X Congreso I+D+i

Campus d'Alcoi

Creando Sinergias

5 y 6 de Julio de 2023





UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

**X CONGRESO I+D+i CAMPUS DE ALCOY.
CREANDO SINERGIAS**

LIBRO DE RESÚMENES

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Alcoy, 5 y 6 de julio de 2023

Edita: Compobell, S.L.

ISBN: 978-84-126474-7-1

DEPÓSITO LEGAL:

IMPRESIÓN: Compobell, S.L.

Nota editorial: Este libro de resúmenes se ha realizado con las contribuciones de cada autor. Las modificaciones realizadas no han supuesto ningún cambio del contenido científico de las aportaciones.

Desarrollo de NF de PVA insolubles en H₂O

López-Ricart, María^(1*), Mínguez-García, David⁽¹⁾, Bou-Belda, Eva⁽¹⁾, Díaz-García, Pablo⁽¹⁾

(1) GIITEX. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Universitat Politècnica de València. Plaza Ferrandiz y Carbonell nº 1. 03801 Alcoy. Spain

(*) mlopric@epsa.upv.es

RESUMEN

El PVA (alcohol de polivinilo) se caracteriza por su solubilidad en agua, por lo que para obtener su solución polimérica se utiliza este medio como disolvente. Sin embargo, dependiendo de su aplicación final se busca poder insolubilizarlo. En este artículo se compara la solubilidad de un velo de NF de PVA frente a otro velo de NF de PVA con la presencia de CA (ácido cítrico) en su disolución polimérica.

Tras electrohilar ambas soluciones poliméricas para formar el velo de NF, se aplica un tratamiento térmico para termofijar las nanofibras, con el objetivo de evitar que se deforme la capa de NF facilitando así la separación del velo del sustrato base. Posteriormente, una vez separados los velos del sustrato base, se realizan dos pruebas de solubilidad: una primera prueba donde se sumergen los velos de NF en agua destilada a temperatura ambiente y una segunda prueba donde se sumergen en agua destilada calentada a una temperatura de 100°C, ya que dado el peso molecular del PVA empleado, éste es soluble a 80°C. Ambos ensayos se basan en el mismo proceso, sumergir velos de nanofibras durante 5, 10, 15, 20 y 25 minutos para observar su comportamiento frente al agua.

Palabras clave: PVA, CA, solubilidad, agua, electrohilatura, nanofibras.

INTRODUCCIÓN

El PVA se caracteriza por su buena resistencia química, sus propiedades físicas y su biodegradabilidad, por lo que se ha utilizado en muchas aplicaciones. Sin embargo, sus propiedades mecánicas se ven afectadas por su alto grado de hidrólisis[1]. En cambio, existen diferentes métodos para conservar la estructura de NF de PVA con el contacto de agua. Uno de estos métodos es la utilización de CA en la disolución polimérica del velo de NF. El CA está compuesto por un grupo hidróxilo y tres grupos de cabroxidos, lo que provoca entrecruzamiento debido a la formación de enlaces de puentes de hidrógeno y por tanto cambios en la capacidad de absorción de las moléculas de agua [2].

Por otro lado, para la obtención del velo de NF se ha optado por utilizar la electrohilatura. Esta técnica permite producir NF continuas de tamaño variable, entre los nanómetros y micrómetros, mediante una solución polimérica en este caso de PVA utilizando como disolvente agua destilada. Esta técnica se caracteriza por sus ventajas como son la alta relación existente entre la superficie electrohilada y el volumen y su alto grado de porosidad [3].

OBJETIVOS

En el siguiente artículo se pretende desarrollar NF de PVA insolubles en agua al añadir CA en su disolución polimérica para poder mejorar las propiedades mecánicas del PVA. Para ello, se pretende evaluar esta insolubilidad del PVA mediante dos pruebas, una utilizando agua destilada a temperatura ambiente y otra aplicando agua destilada a una temperatura de 100°C.

Por lo que los objetivos principales de este artículo son los siguientes:

- Determinar la influencia de CA en la disolución polimérica del PVA.
- Evaluar la capacidad de insolubilidad del velo de NF electrohilado con la disolución polimérica de PVA y CA.

MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES

En esta investigación se utilizan dos disoluciones para electrohilar. La primera disolución utilizada en el electrohilado es de alcohol de polivinilo (PVA) Mw 61.000 g/mol suministrado por Sigma-Aldrich y la segunda disolución preparada para electrohilar utiliza el mismo PVA y ácido cítrico (CA) Mw 192,13 g/mol suministrado por Panreac. Se emplea papel celulósico, tejido 100% poliéster y tejido 100% algodón como sustrato base. El equipo empleado para la electrohilatura es un Nanospider by Bioncidea.

MÉTODOS

Las nanofibras de la primera disolución se electrohilieron a partir de una disolución de PVA al 11% p/v disuelto en agua destilada a una temperatura de 80°C con agitación magnética durante 2 horas. Las NF se electrohilieron sobre papel celulósico como sustrato base, con un caudal de alimentación de 0,5 ml/h, aplicando un voltaje de 9,9 kV, a una distancia de 15 cm durante un tiempo de 120 minutos. Este proceso se ha desarrollado con unos parámetros ambientales concretos, una temperatura ambiente de 23,5°C y una humedad relativa de 58%.

Para la segunda disolución, se electrohilieron NF con una disolución de PVA y CA con una concentración del 11% y 10%, respectivamente, disuelto en agua destilada a una temperatura de 80°C mediante agitación magnética durante 2 horas. Se necesita una cantidad elevada de CA para obtener fibras con menor absorción de agua por parte del PVA. Estas NF han sido electrohiladas sobre tres sustratos base distintos: papel celulósico, tejido 100% poliéster y tejido 100% algodón. Las NF se electrohilieron en las tres muestras con un caudal de alimentación de 0,5 ml/h, utilizando un voltaje de 10,9 kV, 10,3 kV y 9,4 kV respectivamente, a una distancia de 15 cm durante un tiempo de 120 minutos. Este proceso se ha desarrollado a una temperatura ambiente entre los 23°C y 24°C y una humedad relativa entre 57- 58%.

La caracterización de los velos de NF se ha realizado a partir de la microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar el tamaño de las fibras y su superficie. Se ha utilizado para ello un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con columna de iones focalizados (FIB) Zeiss Auriga Compact. Las muestras se han recubierto previamente de platino.

Al obtener los velos de NF se aplica un tratamiento térmico 190°C durante 10 minutos con el fin de termofijar las NF y poder separar las NF del sustrato base utilizado. A continuación, se realizan dos pruebas de solubilidad, a temperatura ambiente y a una temperatura de 100°C. En primer lugar, se preparan 5 muestras de cada uno de los velos para sumergirlos en agua destilada a temperatura ambiente. Se van extrayendo las muestras cada 5, 10, 15, 20, 25 minutos para observar su solubilidad en agua. Si las muestras presentan un grado de insolubilidad elevado, se realiza el mismo ensayo a una temperatura de 100 °C.

RESULTADOS

Las dos disoluciones preparadas para electrohilar han sido caracterizadas para observar las diferencias que puede provocar la presencia de CA en una de ellas. Una de las variaciones más notables en la disolución con CA es el aumento de la conductividad que puede afectar en el diámetro de las NF obteniéndolas con un tamaño de diámetro menor. Por otro lado, tal y como cabía esperar, al añadir el CA el pH ha disminuido en esta disolución polimérica frente a la disolución de PVA, obteniendo valores un 50% menores.

La disolución polimérica de PVA se ha electrohilado sobre papel celulósico como sustrato base y la disolución polimérica compuesta por PVA y CA se ha electrohilado en distintos sustratos bases: papel celulósico, tejido 100% poliéster y tejido 100% algodón. Tras realizar la reticulación de las NF electrohiladas en los cuatro sustratos se han generado variaciones. Todas las muestras se han obtenido con un color blanquecino excepto la muestra 3, que ha sido electrohilada en el tejido 100% poliéster, posee un color más amarillento (Figura 1 (C)). Esto ha podido suceder por los tratamientos que han sido aplicados en las fibras de poliéster al generar el tejido y que pueden llegar a reaccionar con el CA al aplicar temperatura, este resultado obtenido suscita a posteriores investigaciones que se podrían realizar. Por otro lado, el tejido de algodón ha formado una superficie irregular (Figura 1 (D)) pudiendo interpretar resultados erróneos, sin embargo, al visualizar las fibras en el microscopio se observa en la Figura 2 D como las fibras se han formado de forma correcta.

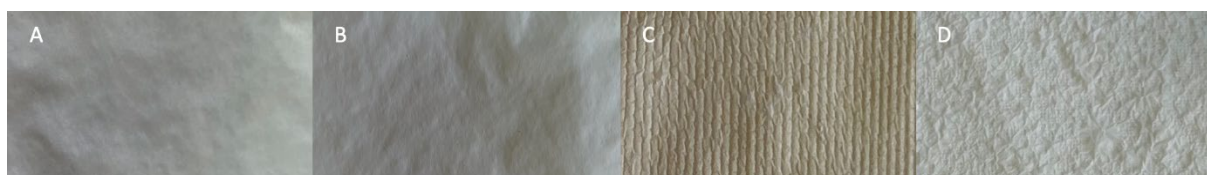


Figura 1. Nanofibras electrohiladas de PVA 11% sobre papel celulósico (A), nanofibras electrohiladas de PVA 11% y CA 10% sobre papel celulósico (B), sobre PES (C) y sobre Co (D).

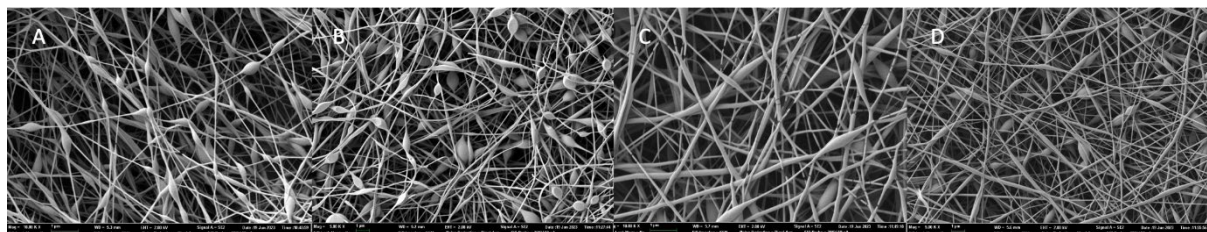


Figura 2. Nanofibras electrohiladas de PVA 11% sobre papel celulósico (A), nanofibras electrohiladas de PVA 11% y CA 10% sobre papel celulósico (B), sobre PES (C) y sobre Co (D).

Una vez analizadas las cuatro muestras se realizan las pruebas de solubilidad de las muestras A y B, ya que ambas han sido electrohiladas sobre el mismo sustrato base, en este caso papel celulósico. A partir de las pruebas de solubilidad de ambos velos de NF se han obtenido resultados distintos. Al realizar la primera prueba utilizando agua destilada a temperatura ambiente, se obtiene que la muestra A es soluble en agua con el mínimo contacto de esta. Sin embargo, la muestra B presenta una alta resistencia frente al agua por lo que es insoluble. Por ello, tras realizar la segunda prueba de solubilidad utilizando agua destilada a 100°C, la muestra B sigue presentando un nivel de insolubilidad en agua alto. No se precisa realizar esta segunda prueba a la muestra A, ya que en la primera prueba no presentó insolubilidad frente al agua.

CONCLUSIONES

La investigación realizada ha demostrado que la presencia de CA en la disolución polimérica de PVA a altos niveles consigue insolubilizar las NF de PVA frente al agua. Esta insolubilización llega a mantenerse desde la aplicación de agua destilada a temperatura ambiente hasta temperaturas superiores a las de la solubilización del PVA, en este caso se ha ensayado hasta los 100°C.

AGRADECIMIENTOS

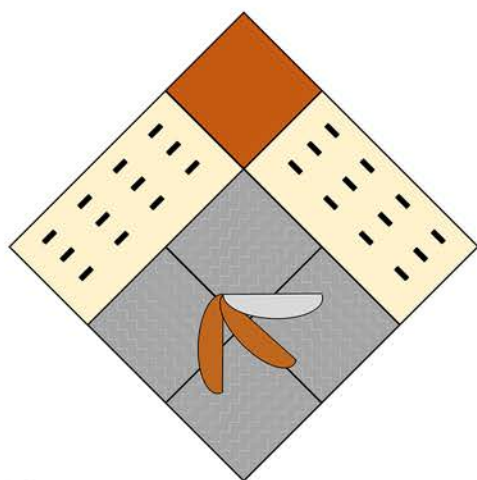
Los autores de este artículo desean expresar su agradecimiento al patrocinador por su apoyo. La investigación ha sido financiada por el INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD (IVACE), con la línea nominativa a favor de la Universitat Politècnica de València, aprobada por la Ley de Presupuesto de la Generalitat Valenciana de los años 2020, 2021, 2022 y 2023.

REFERENCIAS

- [1] Ding, B., Kim, H. Y., Lee, S. C., Lee, D. R., & Choi, K. J. (2002). Preparation and characterization of nanoscaled poly (vinyl alcohol) fibers via electrospinning. *Fibers and Polymers*, 3, 73-79. <https://doi.org/10.1007/BF02875403>
- [2] Espinoza Orellana, S., & Rojas Beltrán, J. (2019). Materiales compuestos de almidón/alcohol polivinílico para la liberación controlada de urea. *Revista de Investigación e Innovación Agropecuaria y de Recursos Naturales*, 6(1), 07-15.
- [3] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325-347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>

Campus d'Alcoi

Creando Sinergias



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

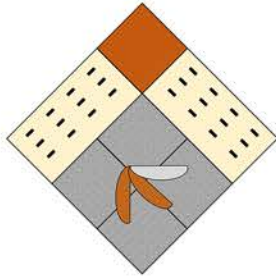
Anexo V

Influencia de la humedad de los sustratos colectores en el electrohilado

David Mínguez-García ¹, Ignacio Montava-Seguí ¹, Jaime Gisbert-Payá ¹ and Pablo Díaz-García ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.





UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

X Congreso I+D+i

Campus d'Alcoi

Creando Sinergias

5 y 6 de Julio de 2023





UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

**X CONGRESO I+D+i CAMPUS DE ALCOY.
CREANDO SINERGIAS**

LIBRO DE RESÚMENES

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Alcoy, 5 y 6 de julio de 2023

Edita: Compobell, S.L.

ISBN: 978-84-126474-7-1

DEPÓSITO LEGAL:

IMPRESIÓN: Compobell, S.L.

Nota editorial: Este libro de resúmenes se ha realizado con las contribuciones de cada autor. Las modificaciones realizadas no han supuesto ningún cambio del contenido científico de las aportaciones.

INFLUENCIA DE LA HUMEDAD DE LOS SUSTRATOS COLECTORES EN EL ELECTROHILADO

Mínguez-García, David⁽¹⁾, Montava, Ignacio⁽¹⁾, Gisbert-Payá⁽¹⁾, Jaime, Díaz-García, Pablo⁽¹⁾.

(1) *Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València-Campus de Alcoi (Spain), damingar@epsa.upv.es*

RESUMEN

El electrospinning o electrohilatura es una tecnología capaz de producir fibras poliméricas de pequeño diámetro, comprendido en un rango que varía desde los micrómetros hasta los nanómetros con una elevada relación volumen-área superficial de una forma relativamente simple y poco costosa. La electrohilatura engloba tres grupos de parámetros que afectan a las nanofibras resultantes, son: parámetros de la solución, parámetros del proceso y parámetros ambientales.

En cuanto a parámetros ambientales, la temperatura y la humedad relativa del ambiente son las variables generalmente estudiadas, sin embargo, en esta investigación se evalúa la influencia de la humedad del tejido colector sobre la deposición de nanofibras en este. Se electrohila una disolución de alcohol de polivinilo (PVA) y colorante negro. Para evaluar la influencia de la humedad presente en el tejido colector, se utiliza un tejido 100% poliéster (PES), el mismo tejido humedecido y un papel encerado.

Los resultados muestran la aparición de poros superficiales en el velo nanofibroso creado sobre el tejido de PES, mientras que en el papel encerado aparece un velo completamente uniforme, en ambos casos se producen nanofibras homogéneas. En el caso del tejido PES humedecido, las imágenes SEM muestran la inexistencia de nanofibras.

Palabras clave: nanofibra, poro, parámetro, PVA, tejido.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología ha despertado un gran interés en el sector textil debido a las numerosas características que se pueden agregar a los textiles convencionales. En el caso de la hilatura química, destaca la tecnología de la electrohilatura o electrospinning, una técnica capaz de producir velos de fibras con un diámetro nanométrico, con una alta relación área superficial-volumen y una elevada porosidad [1].

El equipo utilizado es simple, principalmente consta de dos electrodos, el electrodo extrusor de la solución viscoelástica y el electrodo colector, una superficie colectora de las nanofibras conectada a tierra. También requiere de una fuente de alimentación de alto voltaje.

Pese a su sencillez tangible, el proceso de electrohilado se encuentra controlado por multitud de parámetros que son capaces de inhibir la producción de nanofibras o modificar los resultados finales. Estos parámetros se pueden clasificar en: parámetros de la solución viscoelástica (concentración del polímero, peso molecular, conductividad, viscosidad, volatilidad del solvente, etc), parámetros del proceso de electrohilado (voltaje aplicado, caudal de alimentación, distancia entre electrodos, etc) y los parámetros ambientales (temperatura, humedad relativa y presión de aire) [2].

El proceso de electrohilado se lleva a cabo cuando una gota de la solución, con forma esférica, se sitúa en el capilar extrusor del equipo y es cargada eléctricamente. Consecuentemente, al aumentar las fuerzas del campo electrostático creado entre ambos electrodos, las fuerzas de Coulomb, la gota se estira hasta presentar una forma cónica conocida como cono de Taylor. Cuando las fuerzas de Coulomb superan a las fuerzas de la tensión superficial que retienen la solución en la punta del capilar extrusor se crea un chorro helicoidal direccionado hacia el electrodo colector, depositándose sobre este las nanofibras solidificadas [3].

Es la distancia espacio-tiempo entre los electrodos extrusor y colector en la cual el solvente utilizado en la solución debe evaporarse para obtener un velo nanofibroso óptimo. Investigadores han estudiado la influencia de la humedad relativa en el ambiente donde se realiza el electrohilado [4], sin embargo, en este estudio se quiere evidenciar si existe una influencia de la humedad presente en la superficie sobre la cual se depositan las nanofibras

OBJETIVOS

El objetivo del presente estudio es determinar si existe una influencia de la humedad absorbida por el sustrato colector a la hora de electrohilar nanofibras de alcohol de polivinilo sobre este.

MATERIALES Y MÉTODOS

El polímero empleado para producir el velo de nanofibras es alcohol de polivinilo (PVA) Mw 61.000 g/mol suministrado por Sigma-Aldrich. Como sustratos colectores se utilizan dos tejidos de calada 100% poliéster (PES), uno seco y otro húmedo, y un papel celulósico de la marca Bosque Verde. El equipo de electrohilado utilizado es un Nanospider modelo Spinbox by Bioinicia. El elemento colector utilizado es una placa plana vertical de acero inoxidable. El capilar extrusor empleado tiene un calibre 22.

Se producen velos de nanofibras mediante una disolución de PVA al 9% p/v y colorante Acid Black 194 al 5 g/L disueltos en agua destilada a 80 °C, utilizando agitación electromagnética durante 2 horas. Para el electrohilado, se utiliza un caudal de alimentación de 0,5 mL/h, un voltaje aplicado de 10 kV, una distancia entre electrodos de 15 cm y un tiempo de electrohilado de 90 min. El proceso se ha llevado a cabo a una temperatura ambiente en torno a los 22,5 - 24 °C y una humedad relativa del 55 - 57%, la variabilidad en los parámetros ambientales es debido a la imposibilidad de ser controlados por el equipo utilizado y a la climatización del laboratorio.

Para humedecer el tejido de poliéster se hizo uso de un spray pulverizador.

La caracterización de los tejidos se llevó a cabo a partir de la microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la superficie de los mismos, se empleó el microscopio HRFSEM ZEISS GeminiSEM 500.

RESULTADOS

Para el electrohilado de las distintas muestras se utiliza la misma disolución de PVA, por lo cual, se puede descartar una influencia de los parámetros de la solución

(concentración de polímero, peso molecular, conductividad, tensión superficial, volatilidad del solvente, etc) en los resultados finales.

De igual forma, las variables del proceso (caudal de alimentación, voltaje aplicado, distancia entre electrodos y tiempo de electrohilado) se mantienen constantes, por lo tanto, es posible descartar su influencia. Respecto a los parámetros ambientales durante el proceso, la pequeña variabilidad en las medidas de temperatura y humedad relativa también se descarta como un factor influyente.

Para estudiar la influencia de la humedad presente en el sustrato colector de nanofibras se hace uso de tres superficies diferentes. Por una parte, se utilizan un tejido de calada de poliéster y un papel celulósico, la humedad presente en ellos debe ser la presente en el laboratorio. Por otro lado, se utiliza el tejido de PES húmedo, se duplica su peso pulverizando agua.

Aunque los parámetros influyentes en el proceso de electrohilado se mantuvieron constantes y a simple vista no se observa variabilidad en la estabilidad del cono de Taylor del que se genera el jet de nanofibras. La Figura 1 muestra imágenes del velo de nanofibras, aparecen notables diferencias en los distintos resultados electrohilados. En primer lugar, al electrohilar sobre el tejido de PES se crea el velo de nanofibras en su superficie, sin embargo, aparecen multitud de poros en toda la muestra (Figura 1, a.1), estos presentan un diámetro poco homogéneo y son visibles al ojo humano. Cuando se obtiene una imagen con mayor número de aumentos utilizando la microscopía SEM se es capaz de observar la deposición de nanofibras con multitud de abultamientos en su sección longitudinal (Figura 1, a.2). En cambio, cuando se electrohila sobre el mismo tejido PES, pero esta vez completamente húmedo, se sustituye la porosidad mostrada en el tejido seco por pequeños abultamientos que presentan una tonalidad de color más oscura al resto de la deposición de nanofibras (Figura 1, b.1). Las imágenes SEM realizadas sobre esta muestra evidencian la inexistencia de nanofibras en la superficie, en su lugar se ha realizado una especie de recubrimiento polimérico entre las fibras del tejido (Figura 1, b.2). Finalmente, cuando se realiza el proceso de electrohilado sobre el colector de papel celulósico no aparece ninguna característica destacable, se obtiene un velo de nanofibras completamente homogéneo (Figura 1, c.1), lo cual se puede corroborar con las nanofibras mostradas en la Figura 1, c.2.

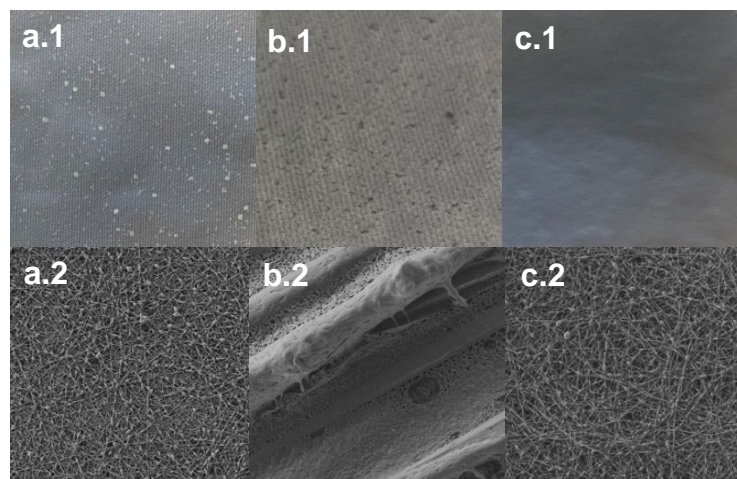


Figura 1. Velos de nanofibras formados con diferentes sustratos y niveles de humedad: a.1) Deposición de nanofibras sobre tejido PES seco; a.2) imágenes SEM de a.1; b.1) deposición sobre tejido PES húmedo; b.2) imágenes SEM de b.1; c.1) deposición sobre papel celulósico; c.2) imágenes SEM de c.1.

Para explicar la notable diferencia entre las dos superficies que no se encuentran húmedas (Figura 1, a.1 y c.1) se determina de forma cualitativa la higroscopicidad de cada una de ellas. Para ello se deja caer una gota de solución directamente sobre ambas superficies. En la Figura 2 se observa como el tejido de poliéster absorbe rápidamente la solución de PVA (Figura 2, izqda.), sin embargo, sobre el papel celulósico la gota se mantiene con forma semiesférica sobre la superficie debido al recubrimiento de silicona que posee (Figura 2, dcha.).



Figura 2. Gota de solución sobre tejido PES (izqda.). Gota de solución sobre papel celulósico (dcha.).

CONCLUSIONES

La técnica del electrohilado se encuentra controlada por multitud de parámetros que afectan en los resultados nanofibrosos. En este estudio se ha demostrado la existente influencia de la humedad presente en las superficies colectoras respecto a la deposición de nanofibras sobre ellas. Los resultados han concluido que al aumentar la humedad del colector aumentan los defectos en él; cuando el colector se encuentra completamente húmedo las nanofibras no son capaces de solidificarse de forma individual, por lo que se unifican y crean una especie de recubrimiento polimérico. Cuando el colector posee capacidad higroscópica y existe cierta humedad en el ambiente, se crean multitud de poros en el velo nanofibroso. En cambio, cuando la superficie es completamente hidrófoba se genera una deposición homogénea sin apenas desperfectos.

AGRADECIMIENTOS

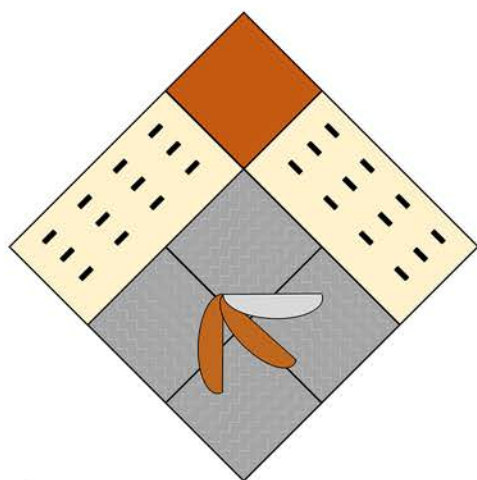
Los autores quieren mostrar su agradecimiento por el apoyo al patrocinador. La investigación realizada ha sido financiada por el INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL (IVACE), con la línea nominativa a favor de la Universitat Politècnica de València, aprobada por la Ley de Presupuestos de la Generalitat Valenciana del año 2023.

REFERENCIAS

- [1] 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.
- [2] Mínguez-García, D., Capablanca, L., Montava-Seguí, I., & Díaz-García, P. (2022). Nanofibras sobre sustratos textiles. *Revista de Química e Industria Textil*, (240), 24-29.
- [3] 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.
- [4] Mailley, D., Hébraud, A., & Schlatter, G. (2021). A review on the impact of humidity during electrospinning: From the nanofiber structure engineering to the applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306(7), 2100115.

Campus d'Alcoi

Creando Sinergias



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Anexo VI

Selective deposition of nanofibers net on textile structures

David Mínguez-García ¹, Eva Bou-Belda ¹, Ignacio Montava-Seguí, Pablo Díaz-García ¹, Marilés Bonet-Aracil ¹ and Jaime Gisbert-Payá ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.





TEXTEH X
INTERNATIONAL CONFERENCE
ON TEXTILES AND CONNECTED R&D DOMAINS

Proceedings of the 10th
International Conference TEXTEH

October 21-22, 2021

Online event



NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT
INSTITUTE FOR TEXTILES AND LEATHER

Description of the National Library of Romania

TEXTEH X INTERNATIONAL CONFERENCE PROCEEDINGS

Coordinator: Alexandra Ene

Cover and design: Florin Prisecaru

DOIs Crossref indexed

Under evaluation for indexing: CrossRef, SCOPUS, EBSCO, ProQuest, Index Copernicus etc.



© Certex Publishing House 16 Lucretiu Patrascanu Street
Bucharest, 030508 Romania

Phone: +040213404200

Fax: +040213405515

e-mail: office@incdtp.ro

10th TEXTEH INTERNATIONAL CONFERENCE PROCEEDINGS
BUCHAREST, ROMANIA, OCTOBER 21 - 22, 2021

Sabina Olaru
EDITOR

TEXTEH X INTERNATIONAL CONFERENCE
PROCEEDINGS

21 - 22, OCTOBER 2021
National Research Development Institute for Textiles and Leather

ISSN 2068-9101, Vol. 10

TEXTEH X INTERNATIONAL CONFERENCE

SCIENTIFIC COMMITTEE

Carmen Ghițuleasa, General Manager INCDTP, Romania
Alina Popescu, Scientific Director INCDTP, Romania
Alexandra Ene, President of Scientific Council INCDTP, Romania
Sabina Olaru, Editor in Chief of Industria Textila journal, INCDTP, Romania
Lucian-Ionel Cioca, Lucian Blaga University of Sibiu, Romania
Bahar Basim, University of Florida, USA
Braz Costa, General Manager CITEVE, Portugal
Xianyi Zeng, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT), France
Luis Almeida, University of Minho, Portugal
Zoran Stjepanović, University of Maribor, Slovenia
Alexandra De Raeve, HOGENT University of Applied Science and Arts, Belgium
Lubos Hes, Technical University of Liberec, Czech Republic
Aminoddin Haji, Yazd University, Yazd, Iran
Simona Di Gregorio, University of Pisa, Italy
Enrique Montiel Parreño, Vesica Piscis Footwear, Spain
Dimosthenis Papakonstantinou, CRE.THI.DEV, Greece
Adnan Mazari, Technical University of Liberec, Czech Republic
António Dinis, University of Minho - TecMinho, Portugal
Miguel Ângelo Carvalho, University of Minho - TecMinho, Portugal
Anton Fikai, "Politehnica" University of Bucharest, Romania
Carmen Loghin, Pro-rector, Faculty of Industrial Design and Business Management, Technical University "Gh. Asachi", Iasi, Romania
Mariana Ursache, Dean, Faculty of Industrial Design and Business Management, Technical University "Gh. Asachi", Iasi, Romania
Daniela Stelescu, INCDTP-ICPI, Romania
Maria Sönmez, INCDTP-ICPI, Romania

ORGANIZING COMMITTEE

Carmen Ghițuleasa, General Manager INCDTP, Romania
Alina Popescu, Scientific Director INCDTP, Romania
Alexandra Ene, President of Scientific Council INCDTP, Romania
Sabina Olaru, Editor in Chief Industria Textila journal, Romania
Andreja Rudolf, University of Maribor, Slovenia
Simona Vasile, HOGENT University of Applied Science and Arts, Belgium
Ana Dias, University of Minho - TecMinho, Portugal
Mohammad Khajeh Mehrizi, Textile Engineering Department, Yazd University, Iran
Mădălin Ioniță, Magurele Science Park, Romania
Carmen Mihai, INCDTP, Romania
Cristina Grosu, INCDTP, Romania
Adrian Săliștean, INCDTP, Romania
Constantin Dragomir, Site Administrator INCDTP, Romania
Florin Prisecaru, Graphic Designer INCDTP, Romania
Cosmina Prisecaru, INCDTP, Romania

Organizers



**INCDTP The National R&D Institute
for Textiles and Leather - Bucharest,
Romania**

[INCDTP](#)



ITA-Texconf Business Incubator

[ITA-Texconf](#)

Co-Organizers



**HOGENT University of Applied
Sciences and Arts, Belgium**

[HOGENT](#)



**University of Maribor, Faculty of
Mechanical Engineering, Slovenia**

[Maribor](#)



**University of Minho - TecMinho,
Portugal**

[TecMinho](#)



**Yazd University, The Textile
Engineering Department, Iran**

[Yazd University](#)



Magurele Science Park, Romania

[Magurele
Science Park](#)



SELECTIVE DEPOSITION OF NANOFIBERS NET ON TEXTILE STRUCTURES

DOI: 10.35530/TT.2021.34

D. Minguez, E.B. Belda, I. Montava, P.D. García, M.B. Aracil*, J.G. Payá

DITEXPA, GIITEX, Universitat Politècnica de València, Spain

(E-mail: damingar@epsa.upv.es, evbobel@upv.es, imontava@txp.upv.es, pdiazga@txp.upv.es, maboar@txp.upv.es, jaigispa@txp.upv.es)

Abstract: Nanotechnology has evolved in the last years and nowadays there are many technologies related with the development of nanoparticles (NPs) or nanofibers (NFs). Due to the wide variety of polymers and diverse applications, filtration, medicine, cosmetic, etc., the study of those NFs is still of interest nowadays. In this work the NFs net created from electrospinning is used as a coating for fabrics. The aim of this work is to demonstrate how fibres are placed on the fabrics and if there is a tendency or they are located randomly. Two different fabrics were used a 100 % cotton plain 115g/m² and a 100% polyamide knitting fabric 60 g/m². A PVA solution (9% w/v) was used to create NFs which were placed on the fabrics. This solution was prepared by heating water at 80° C till complete solution of the polymer. Electrospinning was designed for a vertical collector with 15 cm distance from the needle. The flow rate was 0,5 mL/h with 15 or 20 kV for 15 minutes. Results evidenced the tendency of NFs net to be located on the fibres and consequently we could conclude the fabric is designing the position where the fibres would be placed. Furthermore, we could demonstrate that the presence of a fabric with reduced density implies deposition of NFs on both the fabric and the collector.

Keywords: electrospinning, located, nanofiber, substrate

1. INTRODUCTION

Nanotechnology has evolved in the last years and nowadays there are many technologies related with the development of nanoparticles (NPs) or with nanofibers (NFs). There is a wide field of application for NFs nets, they can be used for filtration [1,2], biomedicine [3-5] or even for protection against COVID-19 [6-8].

NFs net can be made of different polymers such as polypropylene (PP) [9], polyamide (PA) [10], polyvinyl alcohol (PVA) [11], Polylactic acid (PLA) [12], etc.

Electrospinning is a technique based on the use of electrical forces to produce polymeric fibres of small diameter, comprised in a range that varies from micrometres (10-100 µm) to nanometres (10 x 10⁻³ - 100 x 10⁻³ µm), and with a high specific area, in a relatively simple and inexpensive way [13].

The technique consists of the application of a high electrostatic field between a polymeric solution and a collecting surface. The positive pole is attached to an injection system, in this case the needle (metallic capillar) and the negative pole to a metallic plate or collector (connected to ground) which is generally between 5 cm and 30 cm away from the metallic capillar [13-14]. On the collector the nanometric fibres are deposited, forming a fabric (nonwoven) with a characteristic texture, density and color [14].

The liquid drop remains attached to the tip of the capillar thanks to the surface tension until the repulsion is greater and causes a force in the opposite direction to the contraction of the drop. As a consequence of this application, an electrified meniscus known as the Taylor

Cone is formed, it is due to polarization and charge, causing a transverse and a normal force. As the cone accelerates the elongation process, it reaches a point where the tangential and normal components are equal, at this time the cone solidifies creating fibres and depositing them on the collector plate [13-14].

Some parameters affect electrospinning, they can be classified into three groups: dissolution parameters (polymer solution), process parameters and environment parameters. All of them influence the morphology and properties of the fibres [13-14].

1.1 Solution properties

- *Concentration*: it is one of the most determining parameters in the size and morphology of the fibres. Concentration affects both viscosity and surface tension. If the concentration is considerably high, apart from making it difficult for the solution to pass through the capillary, the diameter of the fibre may increase. On the other hand, if there is a low concentration of polymer, the solution will be so liquid that the drops will break before reaching the collecting plate due to the effect of surface tension [13-14].

- *Molecular weight*: The molecular weight of the polymer has a significant effect on rheology and electrical properties such as viscosity, surface tension, conductivity, and dielectric strength. It has been observed that low molecular weight solutions tend to form beads rather than fibres, and a high molecular weight one tends to form fibres with large diameters. The molecular weight also influences the number of polymer chain entanglements in a solution, therefore, the viscosity and entanglement of the chain play an important role in the electrospinning process [14-15].

- *Viscosity*: As it is also named in the concentration, the viscosity plays a very important role in electrospinning, when the viscosity is very low there will not be a continuous formation of fibre, the drops will break before reaching the collector. On the other hand, when the viscosity is relatively high, the polymer could present difficulties in its passage through the capillary [13-15].

- *Surface tension*: The surface tension will depend on the polymer and the solvent used. It has a relevant role in obtaining fibres without the presence of beads. The surface tension determines the upper and lower limits of the electric field, if all other variables are kept constant [14].

- *Conductivity*: The conductivity of the solution is determined by the type of polymer, the solvent used, and the availability of ionizable salts [14]. Solutions with high conductivity will have greater capacity to carry charges than those with low conductivity. The addition of salts to the solution increases the conductivity and therefore the electrical force for stretching the jet, which means obtaining fibres with a smaller diameter [13]. The lack or low electrical conductivity of the solution causes the elongation of the jet by the electrical force to be insufficient, and therefore, prevents the production of uniform fibres.

- *Dielectric effect of the solvent*: The solvent performs two jobs within the electrospinning process; first, it dissolves the polymer molecules to form the electrically charged jet, and second, it carries the dissolved polymer molecules to the collector [13].

Because of this, generally a solution with good dielectric properties reduces the bead formation and also the diameter of the resulting fibres.

1.2 Process parameters

They are the parameters that can be modified during the process. These are parameters that can be easily manipulated directly from the displays of the machine that we use.

- *Voltage (applied voltage)*: Voltage is one of the most fundamental parameters, since only after reaching the threshold voltage does the formation of fibres occur [14]. It has been shown that when applying higher stress values, a greater stretching of the solution is allowed since the electrostatic repulsive force (Coulomb force) increases, causing a reduction in the

diameter of the fibres. Also increasing the voltage favours the rapid evaporation of the solvent. On the other hand, increasing the voltage is directly related with increasing the probability of obtaining fibres with defects (beads) [13-14].

- *Flow*: The flow or outlet flow is also an important parameter of the process. A lower flow rate would be desirable as it gives the solvent more time to evaporate, thus preventing the formation of defects in the fibre. On the other hand, when the outflow increases there is an increase in the diameter of the fibres and in the size of the defects. The minimum flow rate to achieve a stable Taylor cone is the one that should be maintained to avoid fibre defects and allow the solvent to evaporate [13-14].

- *Needle-collector distance*: A minimum distance is required between the needle and the collector; this is the minimum distance that must be given to the fibre to allow the solvent to evaporate. On the other hand, over very long distances, the fibres can break under their own weight or bead formation.

1.3 Room parameters

- *Temperature*: Temperature can decrease the evaporation time of the solvent. In addition, there is a direct relationship between temperature and viscosity, the higher the temperature, the lower the viscosity. The decrease in viscosity, as it was explained previously, can cause a decrease in the diameter of the fibre [13-14].

- *Humidity*: High humidity in the environment can cause small pores on the surface of the fibres due to the condensed water deposited on them as they go from the needle to the collector, having an influence on the morphology of the fibres, especially when working with volatile solvents [13]. On the other hand, a low humidity rate can cause the solvent to evaporate very quickly, causing that in some cases the process must be carried out in the shortest possible time in order to prevent the solution is dried at the tip of the needle obstructing it [14].

Due to the wide variety of polymers and diverse applications the study of those NFs is still of interest nowadays. In this work the NFs is used as a coating of fabrics. The aim of this work is to demonstrate how PVA NFs are placed on the fabrics surface and if there is a tendency created by the geometry of the collector surface, or they are located randomly despite the surface roughness on the collector. Table 1 summarizes the most important parameters with influence on NFs.

Table 1. Summary of parameters influence on NFs.

| PARAMETER | Tendency | Behaviour |
|----------------------------|----------|---|
| Solution parameters | | |
| Concentration | Increase | Difficult for the solution to pass through the capillary |
| | Decrease | Drops before reaching the collector |
| Molecular weight | Increase | Difficult for the solution to pass through the capillary |
| | Decrease | Drops before reaching the collector |
| Viscosity | Increase | Difficult for the solution to pass through the capillary |
| | Decrease | Drops before reaching the collector |
| Surface tension | Increase | No beads in NFs |
| | Decrease | Beads presence in NFs |
| Conductivity | Increase | Reduction in fibres diameter |
| | Decrease | Electrostatic forces derive into jet enlargement and it is not possible to obtain NFs |
| Process parameters | | |
| Voltage | Increase | Thick fibres, jet distosion, beds presence |
| | Decrease | Solution does not reach the collector |
| Flow rate | Increase | Thicker fibres, higher size for beds. |
| | Decrease | Solvent evaporation takes longer, homogeneous fibres. |
| | Increase | Broken fibres due to its weight. |

| | | |
|-------------------------------|----------|--|
| Needle-collector distance | | Higher enlargement of the solution. Thinner fibres |
| | Decrease | Not enough time for solvent evaporation, wet fibres reach the collector. |
| Environment parameters | | |
| Temperature | Increase | Solvent evaporates too quickly and dry polymer appears in the needle. |
| | Decrease | Solvent does not evaporate. Difficult for the solution to pass through the capillary |
| Humidity | Increase | Solvent does not evaporate properly. Porous NFs |
| | Decrease | Fast evaporation of solvent. Dry polymer appears in the needle. |

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

A Nanospider system supplied by Bioinicia was used to produce the nanofibers. Nanofibers were made of Polyvinyl alcohol (PVA) Mw 61000 g/mol, supplied by Sigma-Aldrich. Solutions were prepared with distilled water.

The collector of the Nanospider system was covered by different fabrics. One of the fabrics was a plain fabric 100% cotton, 115 g/m². The other one was a 100% polyamide knitting fabric 60 g/m².

2.2 Methods

Nanofibers were electro spun from polymer solution containing 9% w/v which was prepared with PVA and distilled water at 80° C until complete solution. The electrospinning process was conducted with the same Nozzle-collector distance (15 cm) The collector was placed vertically. Identical flow rate (0.5 ml/h) was used but different Voltage (12, 15 or 20 kV) for 15 minutes.

Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to observe the fabrics surface and the NFs formation. FIB microscope from Zeiss was used as a Scanning Electron Microscopy (SEM) to analyse the fabrics' surface at 1.5 kV and a suitable magnification. Samples were previously sputtered with a gold/platinum coating.

3. RESULTS AND DISCUSSION

As it has been explained in the introduction section the nanofibers are placed on a collector. In this study we covered the collector system with two different fabrics, a weave with a plain rapport, and a Knitting one with low density. The electrospun fibres were placed on different fabrics a plain wave or a knitting one. Initially the voltage should be adapted in order to avoid the presence of beads on the NFs. Figure 1a shows the presence of polymer on the cotton fibres without NFs formation when the voltage is 12 kV. Polyamide fabric (60 g/m²) worked perfectly with 15 kV but cotton due to its higher density (115 g/m²) interfered on the voltage at the collector and 15 kV produced NFs but plenty of beads (figure 1b), and consequently it should be increased up to 20 kV (figure 1, c).

Figure 2 shows the microscopy images where it can be appreciated the coating of PVA nanofibers regularly placed on the surface of cotton fibres and with no beads. Results evidenced that the nanofibers were placed on the fabric acting as a nanospider net coating the fabric, which was also demonstrated by some authors [11]. This web of NFs is placed on the collector or on the fabric when the fabric is covering the collector.

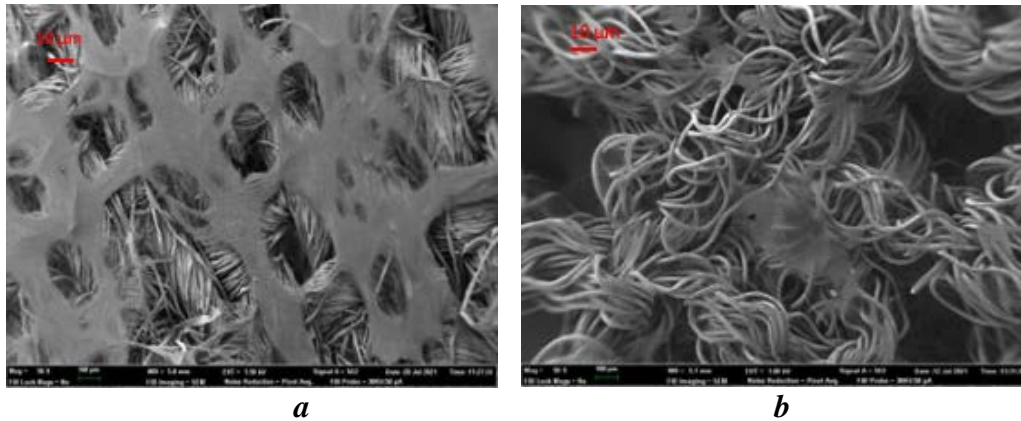


Figure 3. PVA nanofibers coating fabrics: a - plain fabric; b - knitted fabric

Nanofibers width is measured and results reveal there is a similar value obtained for nanofibers deposited on both fabrics, 128 nm for the weaving and 114 nm for the knitting. As the NFs are deposited on the fibres, it is clearly observed there is a higher presence of the nonwoven on the weave than on the knitted fabric due to the higher number of fibres. This is not due to the fabric technology used, weaving or knitting structure it is due to the presence of yarns. Weaving or knitting will only influence on the paths created by the nanofibers.

Figure 4 shows the appearance of the collector once the knitting fabric was removed. It is clearly appreciated a spotted surface. The spots observed can be attributed to the nanofibers which were not placed on the knitting fabric as there was a small holes or spaces between yarns.



Figure 4. Spotted collector once the knitted fabric is removed from collector

It has been demonstrated there is a clear tendency of NFs to be deposited on the fibres from the fabrics. Figure 3 evidences the grid formed by the NFs net on the plain fabric created. Furthermore, the results showed it is possible to create a micronets on the collector when the fabric shows reduced density of yarns, as the NFs pass through the fabric pores.

4. CONCLUSION

The observation of fabric surface at low enlargement, once nanofibers coating was placed on the fabric's surface evidenced the effect that the substrate has on the deposition of nanofibers onto the fabric. Despite being the collector the one which attracts the polymer we have demonstrated that there is a preference for nanofibers to be placed on the yarns of the fabrics, and not only on the collector. Thus, when the density of yarns is not too high the nanofibers are placed both on the collector and on the fabric fibres.

This behaviour allows to conclude that a suitable design with a specific raport can deal

into a selective coating of nanofibers which can be used for different applications such as selective filtration, electric conductivity circuits, etc., or even to create specific NFs nets with concrete shapes throughout the pores of a fabric.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to express appreciation for the support of the sponsor. The research has been funded by the INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD (IVACE), with the nominative line in favour of the Universitat Politècnica de València, approved by the Budget Law of the Generalitat Valenciana on the year 2021.

REFERENCES

- [1] Wang, X., Xiang, H., Song, C., Zhu, D., Sui, J., Liu, Q., Long, Y., *Highly efficient transparent air filter prepared by collecting-electrode-free bipolar electrospinning apparatus*, In: Journal of hazardous materials, 2020, 385, 121535.
- [2] Liu, C., Hsu, P. C., Lee, H. W., Ye, M., Zheng, G., Liu, N., Cui, Y., *Transparent air filter for high-efficiency PM 2.5 capture*, In: Nature communications, 2015, 6, 1, 1-9
- [3] Whang, C., Wang, X., Zhang, E., Yang, L., Yuan, H., Tu, W., Zhang, Y., *An epigenetic bioactive composite scaffold with well-aligned nanofibers for functional tendon tissue engineering*. In: Acta biomaterialia, 2018, 66,141-156
- [4] Ren, G., Xu, X., Liu, Q., Cheng, J., Yuan, X., Wu, L., Wan, Y., *Electrospun poly (vinyl alcohol)/glucose oxidase biocomposite membranes for biosensor applications*, In: Reactive and Functional Polymers, 2006, 66, 12, 1559-1564
- [5] Si, Y., Zhang, Z., Wu, W., Fu, Q., Huang, K., Nitin, N., Sun, G., *Daylight-driven rechargeable antibacterial and antiviral nanofibrous membranes for bioprotective applications*, In: Science advances, 2018, 4, 3, eaar5931
- [6] Khanzada, H., Salam, A., Qadir, M. B., Phan, D. N., Hassan, T., Munir, M. U., Kim, I. S., *Fabrication of Promising Antimicrobial Aloe Vera/PVA Electrospun Nanofibers for Protective Clothing*, In: Materials, 2020, 13, 17, 3884
- [7] Zhang, L., Li, L., Wang, L., Nie, J., & Ma, G., *Multilayer electrospun nanofibrous membranes with antibacterial property for air filtration*, In: Applied Surface Science, 2020, 145962
- [8] Chowdhury, M. A., Shuvho, M. B. A., Shahid, M. A., Haque, A. M., Kashem, M. A., Lam, S. S., Mofijur, M., *Prospect of biobased antiviral face mask to limit the coronavirus outbreak*, In: Environmental Research, 2020, 192, 110294
- [9] Cho, D., Zhou, H., Cho, Y., Audus, D., Joo, Y.L., *Structural properties and superhydrophobicity of electrospun polypropylene fibers from solution and melt*, In: Polymer, 2010, 51, 25, 6005-6012
- [10] Heikkilä, P., Harlin, A., *Parameter study of electrospinning of polyamide-6*, In: European Polymer Journal, 2008, 44, 10, 3067-3079
- [11] Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S., *Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning*, In: Materials Letters, 2004, 58, 3-4, 493-497
- [12] Chen, Y., Lin, J., Fei, Y., Wang, H., Gao, W., *Preparation and characterization of electrospinning PLA/curcumin composite membranes*, In: Fibers and Polymers, 2010, 11, 8, 1128-1131
- [13] Diaz, R.E., *Micro/Nanofibras coaxiales de PLA/PEG para el encapsulamiento de microorganismos de interés biomédico y alimentario*, In: Ingeniería Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2015
- [14] Gandía, A.S., *Estudio del proceso de electrohilatura del DL-PLG para optimizar su biodegradación en aplicaciones médicas*, In: Ingeniería química, Universitat Politècnica de València, 2016
- [15] Bhardwaj, N., Kundu, S.C., *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*, 2010, 28, 325-347.

Organizers



INCDTP The National R&D Institute for Textiles and
Leather - Bucharest, Romania



ITA-Texconf Business Incubator

Co-Organizers



HOGENT University of Applied Sciences and Arts,
Belgium



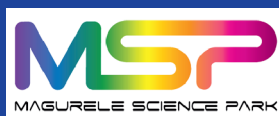
**University of Maribor, Faculty of Mechanical
Engineering, Slovenia**



University of Minho - TecMinho, Portugal



**Yazd University, The Textile Engineering Department,
Iran**



Magurele Science Park, Romania

Anexo VII

Fabric topography influence on nanofibers deposition

Ida Ljungberg ^{1,2}, Ainhoa Sánchez-Martínez ², Inés Martínez-González ², David Mínguez-García ², Ignacio Montava-Seguí ² and Pablo Díaz-García ².

¹ Gent University, Rue du Travail 5, 4460 Grâce-Hollogne, Belgium.

² Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.





AUTEX CONFERENCE PROCEEDINGS

21st World Textile Conference AUTEX 2022
June 7-10, 2022, Lodz, Poland

Passion for Innovation



AUTEX CONFERENCE PROCEEDINGS

**21st World Textile Conference AUTEX 2022
June 7-10, 2022, Lodz, Poland**

Passion for Innovation

Scientific editor

Magdalena Tokarska, Ph.D., D.Sc.

Technical editors

Elżbieta Sąsiadek-Andrzejczak, Malwina Jaszczak

Book cover design

Elżbieta Sąsiadek-Andrzejczak

© Copyright by Lodz University of Technology, Łódź 2022

ISBN: 978-83-66741-75-1

DOI: 10.34658/9788366741751

Lodz University of Technology Press

93-005 Łódź, 223 Wólczajska St.

E-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl

www.wydawnictwo.p.lodz.pl

DOI: 10.34658/9788366741751.106

FABRIC TOPGRAPHY INFLUENCE ON NANOFIBERS DEPOSITION

Ida Ljungerg^{1,2}, Sánchez-Martínez Ainhoa², Martínez-González Inés², Mínguez-García David²,
Ignacio Montava², Díaz-García Pablo^{2(*)}

¹ Gent University, Rue du Travail 5, 4460 Grâce-Hollogne, Belgium

² Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell n1, 03801 Alcoy, Spain

(*) *Email: pdiazga@txp.upv.es*

ABSTRACT

Interest in nanotechnology has increased in recent years and the textile sector has not been left out of this technology. Obtaining nanofibers opens up multiple applications in fields such as filtration. However, due to the fragility of said nanofibers, conventional textiles can serve as a support for the created nanofiber net. In this work we intend to demonstrate the influence of the weave pattern on the homogeneity of nanofibers deposited on the fabric. Two fabrics characterised by wave patterns showing different topography are studied. Authors demonstrate there is a strong influence of topography on the nanofibers deposition. Nanofibers tend to cover wave's fibres in a higher plane first and it requires longer periods to find some fibres on lower planes.

KEYWORDS

Roughness, electrospinning, polyvinyl alcohol, coating.

INTRODUCTION

According to the National Science Foundation (NSF), the term nanotechnology covers engineering and utilization of a functional structure with minimum one dimension on nanoscale [1]. The nanofibers have become popular for several reasons and statistic forecasts indicate that the global market value of nanofiber products will increase from 0.93 up to 4.3 billion U.S. dollars from 2018 to 2023 [2]. Nanomaterials and systems are interesting since they due to their size can be fabricated to perform novel and enhanced chemical, biological and physical properties and processes [3].

Electrospinning technology had its first commercially valuable patents published from 1934 [4] to 1944 [5] by Formhals for solvent-based electrospinning and the use of melt was patented in 1936 by Norton [6]. Thanks to the progress in nanofibrous and electrospinning research, different process parameters have been highlighted to determine the final features of electrospun fibers [7]. By knowing how to control these specific parameters, a good control of the fiber morphology can be realized and the final nanostructure can possess excellent mechanical features certainly flexibility, big specific surface area, high aspect ratio, surface functionality, low density, changeable fiber production from one to three dimensions, and high porosity if desired.

Due to the construction of textile fabrics based on yarn interlacings, they are not appearing with completely flat nor smooth surfaces. Instead, a fabric shows surface irregularities which directly influences the tactile characteristics of the fabric but also has a big impact for further processing [8]. When discussing surface characteristics of a fabric or another material type, it is valuable to break surface down into form, waviness and roughness. These three parameters are together creating the material's original profile and are important to distinguish from each other. Per definition, form, waviness and roughness are the terms for low, mid, and high frequency range variance respectively [9]. The initial



profile for some components may have a substantial form, such as a radius. For conventional textiles however, two dimensional (2D) fabrics more or less, the form could be defined as flat meanwhile waviness and roughness profiles are more of interest to define. In this study authors aim to study the influence of the fabric topography on the nanofiber deposition.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Two 100 % polyester fabrics with considerable differences in their topography were used to be coated by electrospun fibres. Figure 1 and figure 2 show the wave pattern. The solution used for nanofiber production was Polyvinyl alcohol (PVA) Mw 61.000 g/mol, supplied by Sigma-Aldrich. Solutions (9 % w/v) were prepared with distilled water.

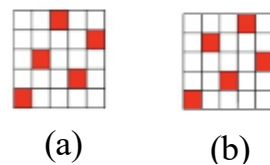


Figure 1. Satin (5x5) with pitch 2 (a) and 3 (b) respectively.

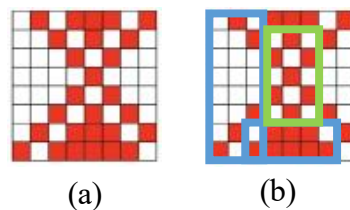


Figure 2. A symmetric waffle weave (a) with blue lining indicating on warp respectively weft floatings and green lining on plain weave sequences (b).

Methods

Nanofibers were produced from a nanospider (Bioinicia). Polymer solution was prepared at 80° C until complete solution. The electrospun process was conducted with nozzle-collector distance 15 cm. The collector was placed vertically with the plain weave fabric on top. The flow rate was 0,3 mL/h and 18 kV for voltage. Different periods of time were tested in order to determine the complete coating of the fabric.

The fabric topography was analysed from Image J software. FIB microscope (Zeiss) was used as a Scanning Electron Microscopy (SEM) to analyze the fabric's surface at 1,5 kV at suitable magnification. Samples were previously sputtered with a gold/platinum coating.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to observe the topography of both fabrics studied, a representation has been done with Image J software. Figure 3 shows a cross section of both fabrics. Figure 3a shows the cross section from satin fabric with some hills and valleys with regular period and frequency if compared with a wave. However there are clear differences between both fabrics when satin fabric is compared to the waffle one. The satin fabric shows fluctuations with shorter periods on the wave, whereas the waffle one shows some kind of flat hills on the top of the fabric and valleys. Such differences on the topography can be clearly observed on the fabric simulation (Figure 4).

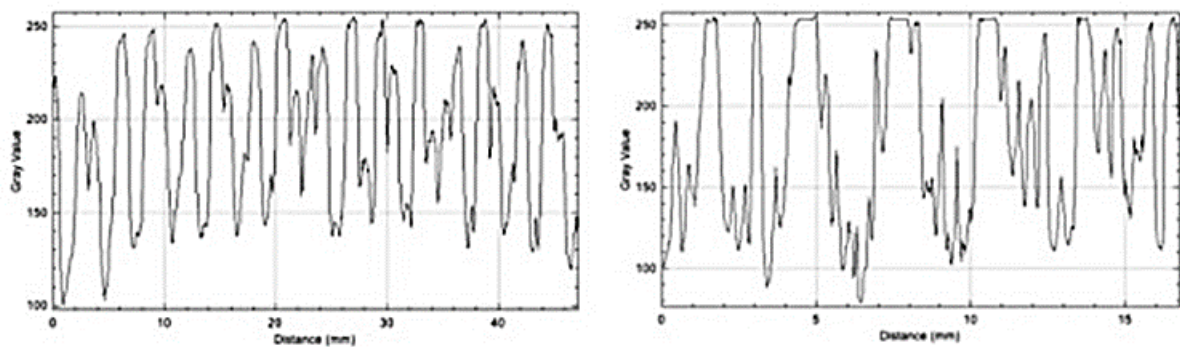


Figure 3. Topography of both fabrics studied. a) Cross section from satin fabric; b) cross section from waffle fabric.

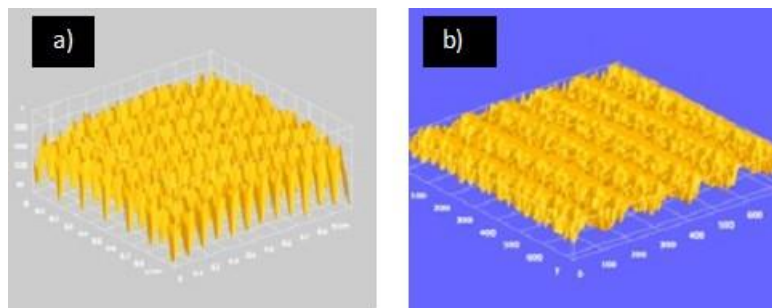


Figure 4. Fabric topography representation.

Once the fabric was coated for a period of time the samples were observed. Figure 4 evidence a difference on the behaviour of nanofibers when they are placed on the fabric. As it was expected, once the nanofibers are placed on the fabrics there is a clearly differenced behaviour. Figure 5a shows nanofibers deposited preferably on the fibers placed on the higher level but with a wide extend of the surface covered with nanofibers. However, waffle fabric, due to high flat hills shows nanofibers deposited preferably on them, showing practically no nanofibers on the fabric valleys.

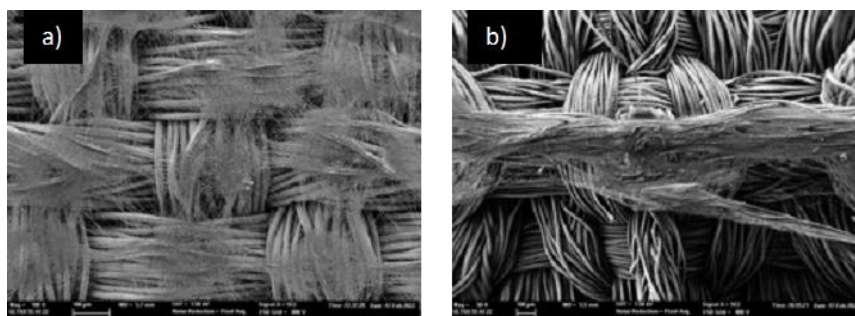


Figure 5. Topography of both fabrics studied. a) Surface from satin fabric; b) Surface from waffle fabric.

The period of coating with nanofibers was increased in order to cover the whole fabric surface with the nanofiber coating. Results showed that even after 6 hours of electrospinning the waffle surface, the fabric was not completely covered.

CONCLUSION

In this study, two wave patterns with clear differences were selected. Such considerable differences have been demonstrated by software analysis and they were useful to demonstrate diverse behaviour on the deposition of nanofibers on the fabric surface.

Results from this study demonstrate there is an inverse relation on the homogeneity of nanofibers coating and the roughness of the fabric. The higher the abrupt topography on the fabric, the higher time is needed to cover the whole surface with the nanofibers coating.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to express appreciation for the support of the sponsor, the INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD (IVACE), with the nominative line in favour of the Universitat Politècnica de València, approved by the Budget Law of the Generalitat Valenciana on the years 2020, 2021 and 2022.

REFERENCES

- [1] Ko F.K., *Nanofiber technology: bridging the gap between nano and macro world* [in:] Guceri S, Gogotsi Y, Kuznetsov V, Wright J, eds., *Nanoengineered Nanofibrous Materials*. 169, Kluwer Academic Publishers, Springer, Amsterdam 2004, p. 1-18.
- [2] Statista, *Nanofiber products market value worldwide 2018 & 2023*, online, <https://www.statista.com/statistics/967727/global-nanofiber-market-value/>. [updated 06.07.2021, access: 14.01.2022]
- [3] Council NSaT, *Nanotechnology Research Directions: Vision for Nanotechnology in the Next Decade* [in:] Rocco MC, William RS, Alivisatos P, eds., *IWGN Workshop*, September, Washington 1999.
- [4] US patent 1,975,504. Formhals A, inventor; Formhals, A, Schreiber-Gastell, R, assignee. Process and apparatus for preparing artificial threads, 2.10.1934.
- [5] US patent 2,349,950. Formhals A, inventor; Formhals, A, assignee. Method and apparatus for spinning. 30.05.1944.
- [6] US patent 2,048,651. Norton C.L., inventor; Massachusetts Institute of Technology, assignee. Method of and apparatus for producing fibrous or filamentary material. 21.07.1936.
- [7] Xue J, Wu T, Dai Y, Xia Y., *Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications*, Chemical reviews 2019, vol. 119, no 8, pp. 5298-415.
- [8] Vassiliadis S.G., Provatidis C.G., *Structural characterization of textile fabrics using surface roughness data*, International Journal of Clothing Science and Technology 2004.
- [9] Mooneghi S.A., Saharkhiz S, Varkiani S.M.H., *Surface roughness evaluation of textile fabrics: a literature review*, Journal of Engineered Fibers and Fabrics 2014, vol, 9, no 2, 155892501400900201.

Anexo VIII

Fiber cross-section influence on the deposition of nanofibers on textile weaved structures

David Mínguez-García ¹, Lucía Capablanca ¹, Ignacio Montava-Seguí ¹ and Jaime Gisbert-Payá ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.





AUTEX CONFERENCE PROCEEDINGS

21st World Textile Conference AUTEX 2022
June 7-10, 2022, Lodz, Poland

Passion for Innovation



AUTEX CONFERENCE PROCEEDINGS

**21st World Textile Conference AUTEX 2022
June 7-10, 2022, Lodz, Poland**

Passion for Innovation

Scientific editor

Magdalena Tokarska, Ph.D., D.Sc.

Technical editors

Elżbieta Sasiadek-Andrzejczak, Malwina Jaszczak

Book cover design

Elżbieta Sasiadek-Andrzejczak

© Copyright by Lodz University of Technology, Łódź 2022

ISBN: 978-83-66741-75-1

DOI: 10.34658/9788366741751

Lodz University of Technology Press

93-005 Łódź, 223 Wólczajska St.

E-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl

www.wydawnictwo.p.lodz.pl

Acknowledgements

The Current Volume Contains The Peer-Reviewed Materials Collected For The 21st World Textile Conference AUTEX 2022. The Organisers Are Grateful To The Team Of Reviewers And All Colleagues And Volunteers Who Contributed To The Organisation And Preparation Of This Event.

Lodz University Of Technology Press Does Not Take Responsibility For The Content Of 21st World Textile Conference AUTEX 2022

DOI: 10.34658/9788366741751.105

FIBER CROSS-SECTION INFLUENCE ON THE DEPOSITION OF NANOFIBERS ON TEXTILE WEAVED STRUCTURES

David Mínguez-García¹, Lucía Capablanca¹, Ignacio Montava¹, Pablo Díaz-García^{1(*)}

¹ Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell n1, 03801 Alcoy, Spain

(*) Email: pdiazga@txp.upv.es

ABSTRACT

Roughness is directly related to the increase of adhesion between surfaces. Different cross section on fibres implies different longitudinal shape of fibres, altering the roughness of filaments. In this study, a procedure to evaluate the nanofibers adhesion to the substrate has been designed. In order to test it, different cross-section shapes are evaluated to demonstrate its influence on the nanofibers net adhesion. Circular, tetralobal and trilobal fibres were tested. Focused on corroborating it, two yarns with different filament fineness were also tested. Different weights are placed on an acetate film which is placed on the nanofibers net. The pressure helps the nanofiber to move to the acetate. This procedure helps to determine the influence of fibre cross-section or roughness, demonstrating the adhesion of nanofibers net on the structures is enhanced with higher roughness.

KEYWORDS

Electrospinning, cross-section, nanofiber, adhesion.

INTRODUCTION

The increasing progress in the application, manipulation and characterization of materials at the nanometer scale has propelled an exponential growth in the field of nanoengineering research. The production of fibers with the smallest possible cross-sectional size has become one of the major challenges in the textile industry, specifically in the spinning sector. The electrospinning technique has become a promising and efficient method capable of producing filaments of different characteristics with a diameter size ranging from sub-micron to nanometer. With this technology it is possible to obtain nanofibers with a multitude of applications, such as filtration [1,2], biomedicine [3–5] or even for protection against COVID-19 [6–8]. The characteristics of the nanofibers are mainly due to the electrospinning parameters such as the syringe-collector distance, the flow speed, the voltage, time of electrospinning, and of course the concentration of the polymer [9].

Although nanofibers have many advantages in their application, such as the ability to obtain large electrospun surface areas, a high ratio of electrospun surface area to pore size between fibers and uniform porosity distribution [10], they have several disadvantages in terms of their mechanical handling against rubbing and tensile forces. Because of this, woven and nonwoven collector structures are used to improve the mechanical characteristics and increase their application [11].

The electrospun fibers have a weak adhesion to textile collector structures [11]. It has been demonstrated that moderated roughness enhances the adhesion of coatings in comparison to smooth surfaces [12]. In this work the nanofiber net is used as a coating of fabrics. The aim of this work is to demonstrate whether there is an influence of the cross section of the collector fabric on the deposition of nanofibers.



MATERIALS AND METHODS

Materials

The solution used for nanofiber production was Polyvinyl alcohol (PVA) Mw 61.000 g/mol, supplied by Sigma-Aldrich. Solutions were prepared with distilled water. Four 100% polyester plain weave fabrics, made up of yarns with different cross-sections (tetralobal, circular and trilobal) and different numbers of filaments (48 and 96), were used as the fabric placed on the collecting surface. Yarns were supplied by ANTEX company.

Methods

A Nanospider (Bioinicia) was used to produce the nanofibers. Polymer solution (9% w/v) was prepared at 80° C until complete solution. The electrospun process was conducted with the same nozzle-collector distance (15 cm). The collector was placed vertically with the plain weave fabric on top. Identical flow rate (0.3 mL/h) and voltage (18 kV) were used over different periods of time (90", 120" and 300") what implies more density of fibers.

A magnifying glass was used to observe the surface of the fabrics and filaments. FIB microscope (Zeiss) was used as a Scanning Electron Microscopy (SEM) to analyze the fabric's surface at 1.5 kV at suitable magnification. Samples were previously sputtered with a gold/platinum coating.

To evaluate the adhesion of the nanofibers on the fabrics collectors different forces (0.002, 0.5, 2 N) were applied on an acetate film which was placed on the electrospun net for the same period (1 min). Then the weight is removed and the acetate film analyzed.

RESULTS AND DISCUSSION

The nanofibers were placed on different plain weave fabrics with yarns of different cross-section in weft direction, in warp direction the same polyester yarns were used. The yarns with different cross sections used were tetralobal, circular, and trilobal as it can be seen in Figure 1. Every fabric was coated with nanofibers (Fig. 1d).

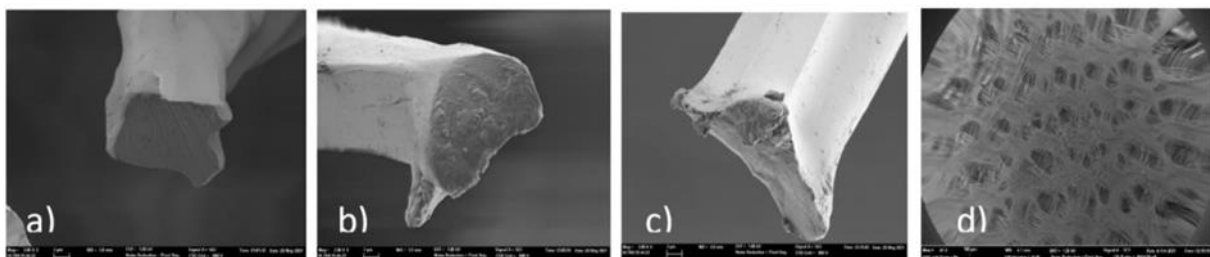


Figure 1. Yarn with different cross-section a) tetralobal; b) circular; c) trilobal; d) electrospun coating.

On the different electrospun samples with different process times, 90", 120" and 300", different forces are exerted for 1 minute to check the adhesion of these to the collector fabric. Figure 2 shows the adhesion test carried out using a yarn composed of 96 tetralobal filaments. Each image shows, from left to right, the effect of applying 0.002, 0.5 and 2 N force. Figures 3 and 4 show the adhesion tests performed on fabrics composed of 96 filament yarns with circular and trilobal cross section, respectively. When Figures 2, 3 and 4 are compared, it can be observed that when applying a force of 2 N the nanofiber membrane detaches from the fabric and remains attached to the acetate for every cross section regardless the coating density. However, trilobal section shows less nanofibers on the acetate than the tetralobal one when comparing the same coating density. This means that trilobal shows better adhesion, and circular the lower, what seems to be directly related to roughness.

To evaluate the influence of the number of filaments on the adhesion, the test is carried out on a fabric formed by a circular cross-section yarn with a number of 48 filaments (Fig. 5). As a result of the

comparison with 96 filaments (Fig. 3) it can be observed the nanofibers produced for 90" remain attached to the fabric with 48 filaments (Fig. 5a) once the forces are applied, whereas fabrics with 96 filaments (Fig. 3a) lose part of the nanofibers, transferring it to the acetate film. This implies better adhesion is found when there is a lower number of filaments.

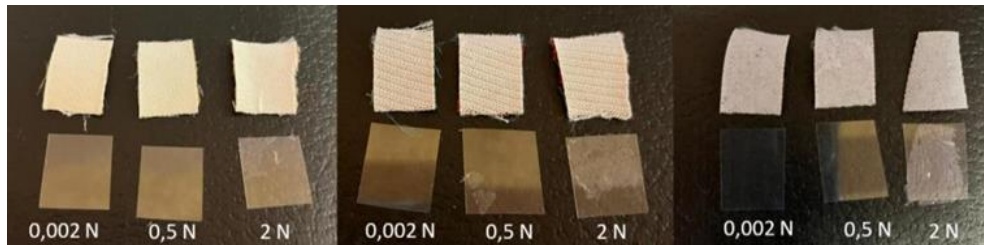


Figure 2. Adhesion test on fabric with tetralobal cross-section 96 filaments. a) 90"; b) 120"; c) 300".

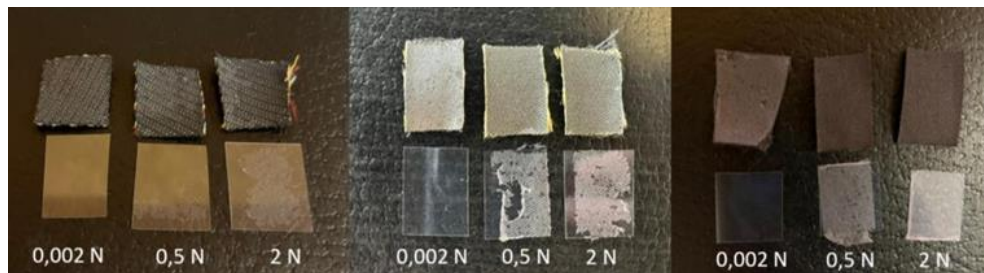


Figure 3. Adhesion test on fabric with circular cross-section 96 filaments. a) 90"; b) 120"; c) 300".

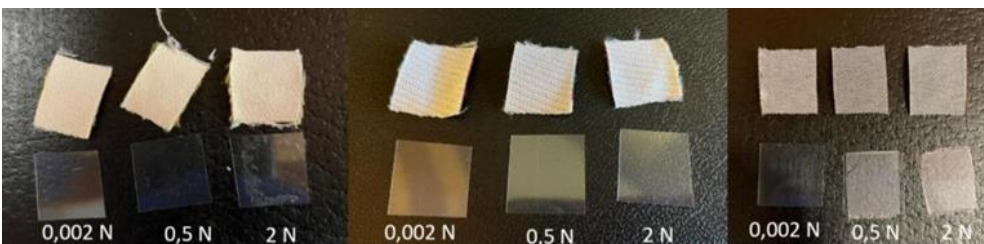


Figure 4. Adhesion test on fabric with trilobal cross-section 96 filaments. a) 90"; b) 120"; c) 300".

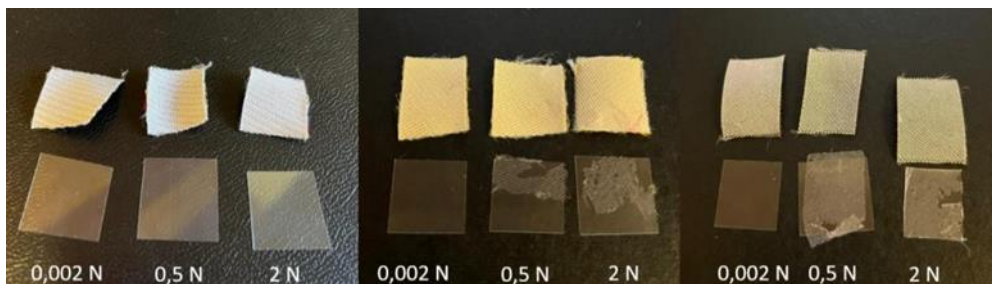


Figure 5. Adhesion test on fabric with circular cross-section 48 filaments. a) 90"; b) 120"; c) 300".

CONCLUSION

The analysis of the results of the adhesion test of the nanofiber coating placed on the fabric surface showed there is a difference on the behaviour of the coating. Firstly, regarding the effect of cross section, it can be concluded that the circular one offers the lower adhesion to the fabric, the trilobal and tetralobal sections have a similar result, although trilobal one seems to enhance slightly the adhesion. This could be explained as the higher roughness of the filaments, due to the cross section, makes them adhere better to the surface, thus improving their overall adhesion to the collector fabric.

Finally, when comparing the adhesion in fabrics formed by yarns with different number of filaments but the same cross-section, it can be concluded that better adhesion is found when there is a lower number

of filaments. Having a lower number of filaments for the same yarn count implies lower fineness for the filament. Consequently, thicker filaments imply higher interstitial space between filaments and therefore higher roughness which is directly related to higher adhesion.

Thus, as a general conclusion we can confirm the method is sensitive enough to determine differences in nanofiber coating adhesion to fabrics, despite that further studies will be conducted in order to polish it. Furthermore, we can confirm that roughness plays an important role on the nanofiber adhesion to the fabric, and the fiber cross-section influences the fabric roughness.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to express appreciation for the support of the sponsor, the INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD (IVACE), with the nominative line in favor of the Universitat Politècnica de València, approved by the Budget Law of the Generalitat Valenciana on the years 2020, 2021 and 2022. And Antex company for the yarn samples.

REFERENCES

- [1] Wang X., Xiang H., Song C., Zhu D., Sui J., Liu Q., Long Y., *Highly efficient transparent air filter prepared by collecting-electrode-free bipolar electrospinning apparatus*, Journal of hazardous materials 2020, vol. 385, no 121535.
- [2] Liu C., Hsu P.C., Lee H.W., Ye M., Zheng G., Liu N., Cui Y., *Transparent air filter for high-efficiency PM 2.5 capture*, Nature communications 2015, vol. 6, no 1, pp. 1-9.
- [3] Whang C., Wang X., Zhang E., Yang L., Yuan H., Tu W., Zhang Y., *An epigenetic bioactive composite scaffold with well-aligned nanofibers for functional tendon tissue engineering*, Acta biomaterialia 2018, vol. 66, pp.141-156.
- [4] Ren G., Xu X., Liu Q., Cheng J., Yuan X., Wu L., Wan Y., *Electrospun poly (vinyl alcohol)/glucose oxidase biocomposite membranes for biosensor applications*, Reactive and Functional Polymers 2006, vol. 66, no 12, pp. 1559-1564.
- [5] Si Y., Zhang Z., Wu W., Fu Q., Huang K., Nitin N., Sun G., *Daylight-driven rechargeable antibacterial and antiviral nanofibrous membranes for bioprotective applications*, Science advances 2018 vol. 4, no 3, eaar5931.
- [6] Khanzada H., Salam A., Qadir M.B., Phan D.N., Hassan T., Munir M.U., Kim I.S., *Fabrication of Promising Antimicrobial Aloe Vera/PVA Electrospun Nanofibers for Protective Clothing*, Materials 2020, vol. 13(17), no 3884.
- [7] Zhang L., Li L., Wang L., Nie J., Ma G., *Multilayer electrospun nanofibrous membranes with antibacterial property for air filtration*, Applied Surface Science 2020, no 145962.
- [8] Chowdhury M.A., Shuvho M.B.A., Shahid M.A. Haque A.M., Kashem M.A., Lam S.S., Mofijur M., *Prospect of biobased antiviral face mask to limit the coronavirus outbreak*, Environmental Research 2020, vol.192, no 110294.
- [9] Bhardwaj N., Kundu S.C., *Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique*, Biotechnology advances 2010, vol. 28, no 3, pp. 325-347.
- [10] Ray S.S., Chen S.S., Nguyen N.C., Nguyen H.T., *Electrospinning: A versatile fabrication technique for nanofibrous membranes for use in desalination [in:] Nanoscale Materials in Water Purification*, Elsevier 2019, pp. 247-273.
- [11] Rombaldoni F., Mahmood K., Varesano A., Songia M.B., Aluigi A., Vineis C., Mazzuchetti G., *Adhesion enhancement of electrospun nanofiber mats to polypropylene nonwoven fabric by low-temperature oxygen plasma treatment*, Surface and Coatings Technology 2013, vol. 216, pp. 178-184.
- [12] Taherian M.H., Rezazadeh M., Taji A., *Optimum surface roughness for titanium-coated PEEK produced by electron beam PVD for orthopedic applications*, Materials Technology 2021, pp.1-14.

Anexo IX

Influence of temperature on the preparation of orange oil emulsion electrospinning microcapsules

David Mínguez-García ¹, Lucía Capablanca ¹, Pablo Díaz-García ¹ and Jaime Gisbert-Payá ¹.

¹ Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy, Spain.





"Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi
Faculty of Industrial Design and Business Management



PROCEEDINGS

OF THE 18th ROMANIAN TEXTILES AND LEATHER CONFERENCE



17-19 November, 2022
Iasi, Romania



| REVIEWERS: | | | |
|--|----------|----------------------------|----------|
| Mirza Mohammad Didarul ALAM | OMAN | Larisa IVASCU | ROMANIA |
| Lidia-Elena ALEXA | ROMANIA | Raluca Petronela LAZARESCU | ROMANIA |
| Andreea APETREI | SPAIN | Ramona-Diana LEON | SPAIN |
| Manuela AVADANEI | ROMANIA | Iuliana Gabriela LUPU | ROMANIA |
| Mirela BLAGA | ROMANIA | Stelian Sergiu MAIER | ROMANIA |
| Ioana-Ingrid BUCISCANU | ROMANIA | Vasilica MAIER | ROMANIA |
| Liliana BUHU | ROMANIA | Arzu MARMARALI | TURKEY |
| Adriana BUJOR | ROMANIA | Ivan MEDEIROS | BRAZIL |
| Elena CODAU | ROMANIA | Aura MIHAI | ROMANIA |
| Irina CRISTIAN | ROMANIA | Daniela NEGRU | ROMANIA |
| Antonela CURTEZA | ROMANIA | Marius PISLARU | ROMANIA |
| Inga DABOLINA | LATVIA | Vasilica POPESCU | ROMANIA |
| Antonio DINIS MARQUES | PORTUGAL | Georgios PRINIOTAKIS | GREECE |
| Corneliu HAMCIUC | ROMANIA | Melinda PRUNEANU | ROMANIA |
| Ionut-Viorel HERGHILIGIU | ROMANIA | Cristina RACU | ROMANIA |
| Liliana HRISTIAN | ROMANIA | Diana SERBEZEANU | ROMANIA |
| Mariana ICHIM | ROMANIA | Melkie Getnet TADESSE | ETHIOPIA |
| Irina IONESCU | ROMANIA | Mariana URSACHE | ROMANIA |
| Dorin IONESI | ROMANIA | Adrian VILCU | ROMANIA |
| Alina IOVAN-DRAGOMIR | ROMANIA | Tachita VLAD- BUBULAC | ROMANIA |
| PUBLISHER: | | | |
|  https://www.sciendo.com/ | | | |
| ISBN: | | | |
| 978-83-67405-13-3 | | | |
| E-PUB ISBN: | | | |
| 978-83-67405-13-3 | | | |
| DOI: | | | |
| https://doi.org/10.0000/9788367405133 | | | |
| MANAGING EDITORS: | | | |
| Rodica HARPA, Cristina PIROI, Adrian BUHU and Luminita CIOBANU | | | |
| ORGANIZERS: | | | |
| Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Romania Faculty of Industrial Design and Business Management | | | |
| WITH THE SUPPORT OF: | | | |
| Alumni Association of the Faculty of Textile – Leather | | | |

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE PREPARATION OF ORANGE OIL EMULSION ELECTROSPINNING MICROCAPSULES

David MÍNGUEZ-GARCÍA, Lucía CAPABLANCA, Pablo DÍAZ-GARCÍA,

Jaime GISBERT-PAYÁ¹,

Universitat Politècnica de València, Alcoy, Spain
pdiazga@txp.upv.es

Abstract. Essential oils, apart from the fragrance they release, are characterized by having countless properties, they can be used in aromatherapy, as antioxidants, antibacterial, etc. Its inclusion in the electrospinning process can be carried out by means of a coaxial extrusion but it is also feasible, under strict control of the parameters, to carry out the electrospinning from an emulsion. The state of the art defines the possibility of obtaining core-shell fibers by electrospinning emulsions, nevertheless, obtaining microcapsules is also a possibility, the viscosity, conductivity, and different conditions must be adjusted in order to break the jet from the Taylor's cone to create the spherical particles. This requires control of the parameters of both the electrospinning process and during the preparation of the emulsion. In this work, oil/water (O/W) emulsions of 4% orange essential oil in a 9% PVA solution are prepared. The addition of the oil during the preparation of the emulsion is carried out at room temperature (22°C) or at higher temperature (70°C). As expected, the viscosity of the emulsions is different due to changes in temperature. The samples are analyzed using instrumental techniques such as electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier Transform InfraRed Spectroscopy FTIR. The results show how an increase in temperature derive into higher core-shell portions whereas lower temperatures contribute to spherical shapes. Further studies will be focused on wider range of temperatures and future applications.

Keywords: Nanofiber, textile, polyvinyl alcohol, PVA, essential oil.

1. INTRODUCTION

Currently, the handling, application and characterisation of materials on a nanometric scale is in a phase of exponential growth in a multitude of industries. The production of fibres with the smallest possible cross-section is one of the main objectives of the textile industry, especially in the spinning sector. The electrospinning technique is presented as a method capable of producing fibres with a diameter between nanometres and sub-microns, with a high ratio between the electrospun surface area and its volume and a high uniformity in the distribution of porosity [1].

The production of nanofibers by electrospinning is controlled by a multitude of parameters that affect the final result. These are parameters of the solution (polymer concentration, viscosity, surface tension, molecular weight, conductivity and volatility of the solvent), of the electrospinning process (voltage, feed rate, type of collector surface and distance between electrodes) and environmental parameters (humidity, temperature and air pressure) [2,3].

The encapsulation of active ingredients such as essential oils, drugs, enzymes, vitamins, etc, inside nanofibers has been a major breakthrough in different industrial sectors, such as their use in filtration, wound dressings, drug delivery or enzyme immobilisation [2].

Encapsulation inside nanofibers can be obtained by different processes, the main one being the production of core-shell fibres from a coextrusion [4], however, they can also be obtained by an emulsion without the need for a coaxial extrusion system. The electrospinning of an emulsion is controlled by several parameters,

such as different parameters of the polymer solution (conductivity, viscosity, type of emulsifier, etc.) or the forces interacting in the extrusion process (electrostatic force, drag force, gravity, coulombic repulsion force, surface tension and viscoelastic forces) [5].

Essential oils are of natural origin, their odour is used in aromatherapy, as well as other properties such as antibacterial, antiviral or antioxidant capacity in biomedicine, pharmaceuticals or food. Essential oils can be made up of a few components or even a mixture of more than 100 different compounds, however, they are mostly composed of lipophilic terpenoids, phenylpropanoids, or short-chain aliphatic hydrocarbon derivatives of low molecular weight, with the first being the most frequent and characteristic constituents [6].

The composition of the oils, as well as their properties, depend to a large extent on the processing and storage of the source plant material, as well as on the distillation process and the subsequent handling of the essential oil itself. Essential oils contain various volatile compounds such as terpenoids, which can affect their composition and properties after processing [6].

Temperature increase during emulsion preparation is a drawback for the stability of the emulsion, temperature has been found to affect other parameters such as viscosity and surface tension of the emulsion. An abnormal increase in temperature can lead to unwanted coagulation of the emulsion, while at the same time it can negatively affect the emulsifier interfacial adsorption, thus separating the emulsion. High temperature increases the probability of collision and coalescence, thus destabilising the emulsion [7].

For this reason, this project studies the changes that an emulsion composed of polyvinyl alcohol and orange essential oil may undergo when produced in a medium at room temperature (22 °C) or in a medium at 70 °C. It is also studied whether there is an effect on the morphology of the nanofibers produced with the different emulsions.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1. Materials

To produce the nanofibers, a Nanospider system supplied by Bioinicia was used. Nanofibers were made of polyvinyl alcohol (PVA) Mw 61000 g/mol, supplied by Sigma-Aldrich. The PVA solution was prepared with distilled water.

Orange oil distributed by Sigma-Aldrich together with Tween 80 PS surfactant by Panreac was used to prepare the emulsions in the PVA dispersant phase.

The nanofibers produced at the electrospinning with the emulsions were deposited on a plain fabric 100% cotton, 115 g/m².

2.2. Methods

Nanofibers were electrospun from polymer solution containing 9% w/v which was prepared with PVA an distilled water at 80 °C until complete solution. Then 1% Tween 80 PS and 2% orange essential oil were added. To generate the emulsions, PVA was used at 22° C and 70° C, the solutions were shaken for 3 min at a speed of 7000 rpm with a paddle blender.

The electrospinning process was performed at a voltage of 14 kV, a flow rate of 0.4 mL/h and a capillary-collector distance of 15 cm for 30 minutes.

In order to determine the emulsion temperature, a METRIA TP3001 digital thermometer was used. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to characterize fabrics' surface, the device was a Zeiss FIB microscope working at 1.5 kV and adjusted magnification as necessary. The samples were previously sputtered, to become them into conductive ones, with a gold/platinum coating.

The identification of functional groups was obtained from Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) with FT/IR-4700 type A from JASCO with ATR accessory was used, 16 spectra were recorded with a 4 cm⁻¹ resolution. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out to determine the evaporation rate of orange essential oil as a function of temperature using the SDT Q600 from TA Instruments at a heating rate of 10 °C/min in the temperature range of 20-800 °C in an oxygen atmosphere.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. SEM

Figure 1 shows the results of electrospinning the emulsions prepared at different temperatures (22 and 70 °C), both of which show the presence of nanofibers with a multitude of microspheres.

The headline of this study is to encapsulate the orange essential oil (OEO) inside the electrospun PVA nanofibers, for this reason, the appearance of microspheres can be beneficial for the greater encapsulation of the oil.

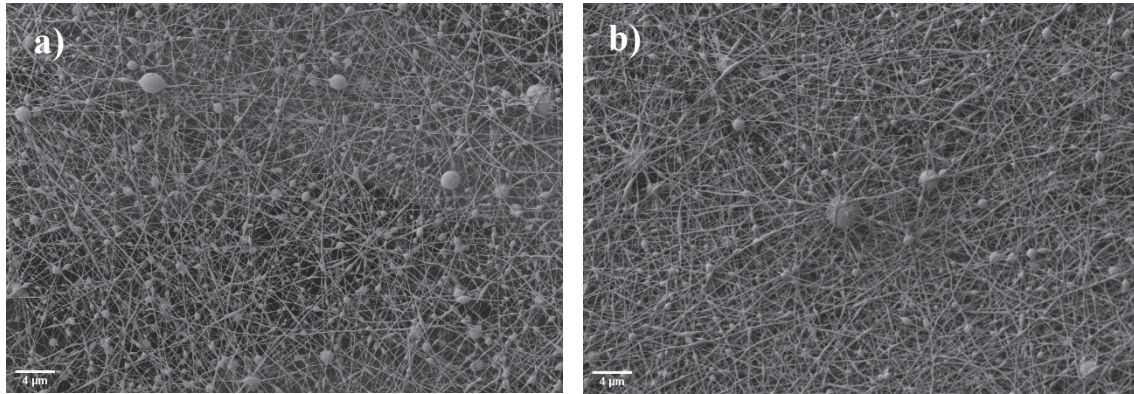


Figure 1. PVA/OEO nanofibers. a) emulsion prepared at 22 °C; b) emulsion prepared at 70 °C.

The observation of the images at high magnification allows us to observe the appearance of two types of particles, some of which are attached and bound to the nanofibers, while others are independently trapped by the nanofiber network that has been deposited before and after extrusion.

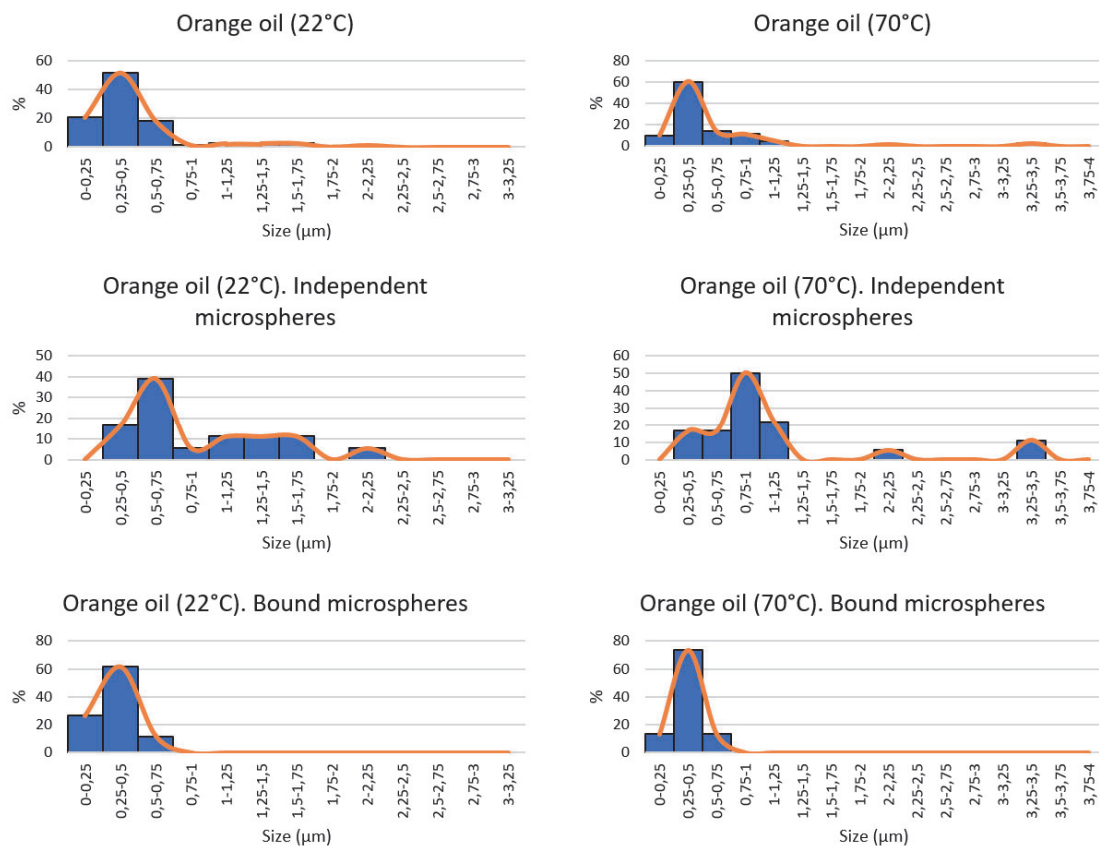


Figure 2. Particle size characterisation of the particles generated in the veil of orange essential oil nanofibers.

After the analysis of the size distributions of the electrospun microspheres (Figure 2), it can be affirmed that the majority of the particle sizes in both emulsions coincide in the range of 0.25 - 0.5 μm . However, in the emulsion prepared at 22 °C, 20.5% of the spheres are between 0 - 0.25 μm in size, while in the emulsion prepared at higher temperature this range represents only 10%. Looking at the spheres sized in the 0 - 0.75 μm range, the room temperature emulsion has 89.74% of its spheres in this range, while the emulsion prepared at 70 °C represents 84.61% of its total.

The low temperature at which the emulsion was prepared (22 °C) may have facilitated its stabilisation, thus achieving a more stable emulsion and, therefore, a smaller particle size.

It is worth noting the difference in size distribution in the independent microspheres, where in the emulsion prepared at room temperature almost 40% of the particles are in the range of 0.5 - 0.75 μm , while in the hot-prepared emulsion 50% of the particles have a size between 0.75 and 1 μm .

Finally, it can be stated that, there is a higher homogeneity in the sizes of the bonded particles present in the hot emulsion, representing 73% of the total, while analysing the same particle size it is found in 61% in the emulsion at room temperature.

3.2. FTIR

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is used for the identification of functional groups in localised areas of the spectrum between 4000 - 400 cm^{-1} . Qualitative identification is performed because quantitative measurement is more complex due to the superposition of the vibration of molecules in some areas of the spectrum which can cause fluctuations in the centre of the band.

The FTIR analysis is carried out to confirm the presence and encapsulation of the essential oil inside the polyvinyl alcohol nanofibers, identifying the presence of several functional groups characteristic of OEO and analysing the evolution of the PVA curve when the oily compound is included.

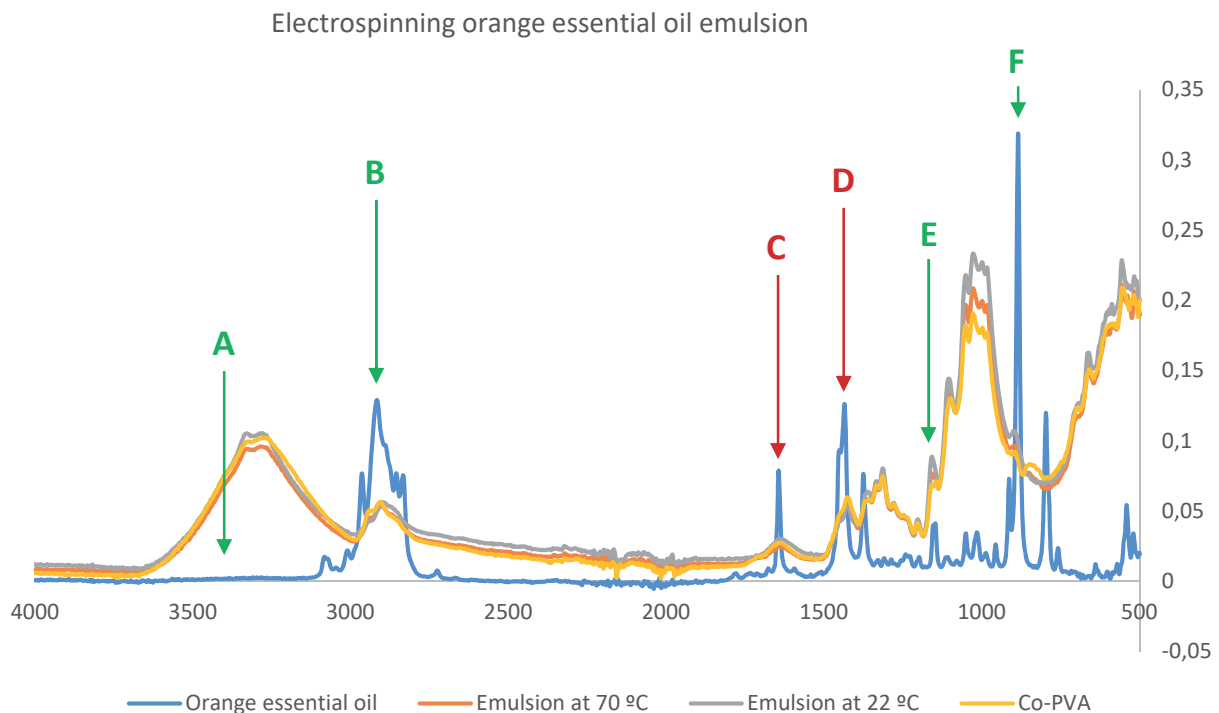


Figure 3. Infrared spectrum of nanofibers with orange essential oil.

Figure 3 shows several characteristic peaks of orange essential oil that stand out in the infrared spectrum. FTIR tests have also been carried out on PVA nanofibers deposited on 100% cotton fabric (Co-PVA), on PVA/OEO nanofibers produced from the emulsion made at 70 °C and electrospun on Co and on PVA/OEO nanofibers produced from the emulsion made at 22 °C and electrospun on cotton fabric.

According to various studies, orange essential oil is composed of between 20 - 60 compounds, of which 85 - 99 % are usually volatile. OEO consists of a multitude of volatile compounds, mainly monoterpenes

(limonene: 32 - 98 %), sesquiterpene hydrocarbons, oxygenated derivatives thereof, aliphatic aldehydes, alcohols and acid esters [8].

Researchers identified limonene in the 886 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} and 1644 cm^{-1} vibrational modes of the spectrum [9]. The peak at 886 cm^{-1} (F) corresponds to the CH stretching vibration of aromatic compounds, the peak at 1436 cm^{-1} (D) to the CH bending vibrations of alkanes and the one at 1644 cm^{-1} (C) corresponds to the C=C stretching vibrations of alkanes. Other peaks also stand out, such as at 1154 cm^{-1} (E), which represents the stretching vibration CO vibrations of tertiary alcohols, or the absence of OH tension vibrational bands of the OEO above 3300 cm^{-1} (A) [10].

Other studies determined that the vibrations in the range 2800 - 3000 cm^{-1} originate from the presence of asymmetric methylene (C - H) which characterise orange essential oil [11]. The peak 2918 cm^{-1} (B) reflects the vibration produced by the asymmetric methyl CH stretching [12].

Table 1.
Band intensity FTIR spectra of PVA, OEO and PVA/OEO electrospun.

| REFERENCE | A I_{3300} | B I_{2866} | A/B I_{3300}/I_{2866} | E I_{1154} | F I_{886} | E/F I_{1154}/I_{886} |
|----------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------------|----------------|---------------------------|
| Co-PVA | 0.0993 | 0.0425 | 2.3364 | 0.0683 | 0.0913 | 0.7481 |
| Emulsion at 70 °C | 0.0943 | 0.0425 | 2.2188 | 0.0769 | 0.0961 | 0.8002 |
| Emulsion at 22 °C | 0.101 | 0.046 | 2.1956 | 0.0883 | 0.1069 | 0.8260 |
| Orange essential oil | 0.0021 | 0.1257 | 0.0167 | 0.0398 | 0.3188 | 0.1248 |

In order to minimise the effect of the signal obtained in the spectrum, a ratio analysis is carried out between the band intensities. The analysis of intensities reflected in Table 1 shows that the nanofibers obtained from the emulsion prepared at 22 °C increase the ratio ($I_{1154}/I_{886} = 0.8260$) with respect to the nanofibers obtained from the emulsion at a higher temperature ($I_{1154}/I_{886} = 0.8002$), as well as with respect to the nanofibers produced only with PVA ($I_{1154}/I_{886} = 0.7481$).

In this way, the presence of orange essential oil inside the nanofibers can be confirmed, in addition, a higher concentration of oil is also determined in the nanofibers electrospun from an emulsion at room temperature.

The band at 2866 cm^{-1} is also able to evidence the presence of orange essential oil encapsulated in the nanofibers by increasing the ratio I_{3300}/I_{2866} when the PVA is added with the oil. For the essential oil the ratio $I_{3300}/I_{2866} < 1$, whereas for PVA $I_{3300}/I_{2866} > 1$, it is around 2.33. when the emulsion is analysed, the ratio shows the presence of orange decreasing from 2.33 to 2.22 when emulsion is prepared at 70° C and 2.19 when emulsion is prepared at 22° C. A lower value in the ratio is obtained in the emulsion prepared at 22 °C, which again evidences the higher concentration of oil in the nanofibers prepared from the emulsion at low temperature.

3.3. TGA

From the thermogravimetric analysis it can be seen in Figure 4 how the orange essential oil has a complete loss of mass at 112 °C. The volatile compounds in the oil start to evaporate at around 20 °C until complete evaporation is reached at 112 °C.

The results of the thermogravimetric analysis manage to explain the data obtained in the FTIR, a lower encapsulation of the oil in the nanofibers produced from the emulsion at 70 °C is obtained due to the fact that above this temperature part of the OEO compounds have already been volatilised.

Similarly, the higher concentration of oil in nanofibers from the emulsion at 22 °C is justified because at this temperature hardly any of the compounds have been volatilised.

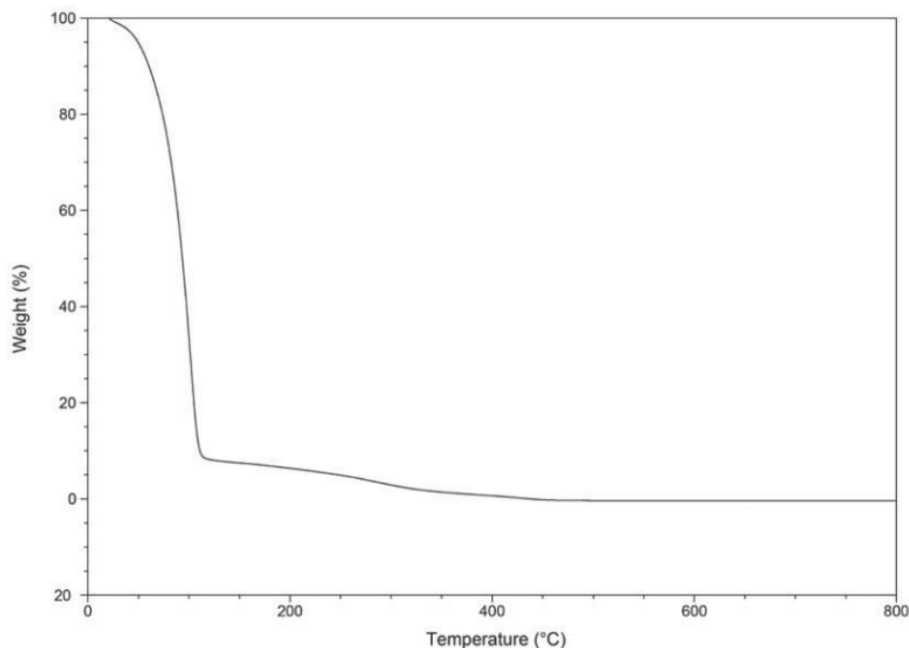


Figure 4. Thermogravimetric analysis of essential orange oil.

4. CONCLUSIONS

The characterisation of the electrospun nanofibres from emulsions prepared at different temperatures has confirmed the encapsulation of the orange essential oil inside them.

Scanning electron microscopy has helped to determine the average size of the microspheres present between the nanofibers during electrospinning, obtaining a minimal difference between the two emulsions, despite the presence of a greater number of smaller microspheres in the emulsion prepared at 22 °C.

The FTIR results confirmed the presence of encapsulated oil inside the electrospun PVA nanofibers, thus showing that the round shapes are not microspheres, but microcapsules with the OEO inside. The FTIR has also shown a higher concentration of encapsulated oil from the emulsion prepared at room temperature, a result that has been contrasted with the data obtained in the TGA regarding the volatilisation of the OEO compounds, where at the process temperature of the emulsion hardly any compounds have been volatilised.

As future actions, it is intended to control the polymer concentration, in order to obtain microcapsules without the presence of nanofibers around them. It is also planned to study the influence on the emulsion preparation and the morphology of the nanofibers by modifying the concentration of the polymer and the essential oil.

Acknowledgements

The authors would like to express appreciation for the support of the sponsor. The research has been funded by the INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL (IVACE), with the nominative line in favour of the Universitat Politècnica de València, approved by the Budget Law of the Generalitat Valenciana on the year 2021.

REFERENCES

- [1] Ray, S. S. et al.: *Electrospinning: A versatile fabrication technique for nanofibrous membranes for use in desalination. In Nanoscale Materials in Water Purification. Elsevier*, (pp. 247-273), (2019). Available from <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00014-8>. Accessed: 2022-09-29.
- [2] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C.: *Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. Biotechnology advances*, 28(3), 325-347, (2010). Available from <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>. Accessed: 2022-09-29.

- [3] Sun, Y. et al.: *Electrospun fibers and their application in drug-controlled release, biological dressings, tissue repair, and enzyme immobilization*. *RSC advances*, 9(44), 25712-25729, (2019). Available from <https://doi.org/10.1039/C9RA05012D>. Accessed: 2022-09-29.
- [4] Barzegar, S. et al.: *Core-shell chitosan/PVA-based nanofibrous scaffolds loaded with *Satureja mutica* or *Oliveria decumbens* essential oils as enhanced antimicrobial wound dressing*. *International Journal of Pharmaceutics*, 597, 120288, (2021). Available from <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120288>. Accessed: 2022-09-29.
- [5] Zhang, C. et al.: *Emulsion electrospinning: Fundamentals, food applications and prospects*. *Trends in Food Science & Technology*, 80, 175-186, (2018). Available from <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.08.005>. Accessed: 2022-09-29.
- [6] Turek, C., & Stintzing, F. C.: *Stability of essential oils: a review*. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 12(1), 40-53, (2013). Available from <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12006>. Accessed: 2022-09-29.
- [7] Chen, G., & Tao, D.: *An experimental study of stability of oil-water emulsion*. *Fuel processing technology*, 86(5), 499-508, (2005). Available from <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.03.010>. Accessed: 2022-09-29.
- [8] Ruiz, B., & Flotats, X.: *Citrus essential oils and their influence on the anaerobic digestion process: An overview*. *Waste management*, 34(11), 2063-2079, (2014). Available from <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.026>. Accessed: 2022-10-03.
- [9] Schulz, H. et al.: *Quantitative analysis of various citrus oils by ATR/FT-IR and NIR-FT Raman spectroscopy*. *Applied spectroscopy*, 56(1), 117-124, (2002). Available from <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?URI=as-56-1-117>. Accessed: 2022-10-03.
- [10] Cebi, N. et al.: *Detection of orange essential oil, isopropyl myristate, and benzyl alcohol in lemon essential oil by ftir spectroscopy combined with chemometrics*. *Foods*, 10(1), 27, (2020). Available from <https://doi.org/10.3390/foods10010027>. Accessed: 2022-10-03.
- [11] Manthey, J. A.: *Fourier transform infrared spectroscopic analysis of the polymethoxylated flavone content of orange oil residues*. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(9), 3215-3218, (2006). Available from <https://doi.org/10.1021/jf053134a>. Accessed: 2022-10-03.
- [12] Velmurugan, P. et al.: *Encapsulation of orange and lavender essential oils in chitosan nanospherical particles and its application in leather for aroma enrichment*. *Surfaces and Interfaces*, 9, 124-132, (2017). Available from <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.08.009>. Accessed: 2022-10-04.

Anexo X

Sensor Textil del Tacto

Patente, N° de publicación: ES 2 946 658 A1

Solicitantes: Universitat Politècnica de València (60.0%) y Fundación para el Fomento de la Investigación Sanitaria y Biomédica de la Comunitat Valenciana (40.0%).

Inventores: María Ángeles Bonet Aracil, David Mínguez García, Eva Bou Belda, Pablo Díaz García, Ignacio José Montava Seguí, Lucía Capablanca Francés, Ana Mesa la Guardia, María Teresa Prats Valls, Mónica Mico Cabedo, Verónica Pons Ferri y Jaime Gisbert Paya.

Agente/Representante: Sénida Remedios Cueto Priede.

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 946 658**

21 Número de solicitud: 202330052

51 Int. Cl.:

A62B 17/04 (2006.01)

A62B 18/02 (2006.01)

A62B 18/08 (2006.01)

A41D 13/11 (2006.01)

D03D 1/00 (2006.01)

D03D 11/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.01.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.07.2023

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(60.0%)**

**Servicio de Promoción y Apoyo a la
Investigación, Innovación y Transferencia - i2T,
Edificio 8G - Acceso A/B, - Planta 3, Camí de
Vera, s/n**

46022 Valencia (Valencia) ES y

**FUNDACIÓN PARA EL FOMENTO DE LA
INVESTIGACIÓN SANITARIA Y BIOMÉDICA DE
LA COMUNITAT VALENCIANA (40.0%)**

72 Inventor/es:

BONET ARACIL, María Ángeles;

MÍNGUEZ GARCÍA, David;

BOU BELDA, Eva;

DÍAZ GARCÍA, Pablo;

MONTAVA SEGUÍ, Ignacio José;

CAPABLANCA FRANCÉS, Lucía;

MESA LA GUARDIA, Ana;

PRATS VALLS, María Teresa;

MICO CABEDO, Mónica;

PONS FERRI, Verónica y

GISBERT PAYA, Jaime

74 Agente/Representante:

CUETO PRIEDE, Sénida Remedios

54 Título: **SENSOR TEXTIL DE TACTO**

57 Resumen:

Sensor textil de tacto.

La presente invención se refiere a un sensor textil de tacto, caracterizado porque comprende:

- un sustrato textil base que comprende al menos una capa de material, y

- una capa de no tejido, de color diferente al del sustrato textil base, dispuesta al menos parcialmente sobre la superficie del sustrato textil.

Y a su uso en sectores en los que se precise saber si un objeto ha sufrido rozamientos susceptibles de degradar su calidad o hacerlo inservible para nuevos usos, como el sector sanitario.

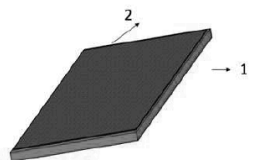


Figura 3

ES 2 946 658 A1

DESCRIPCIÓN
SENSOR TEXTIL DE TACTO

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se enmarca en el campo de la preparación de nuevos sensores de tacto, en particular para superficies textiles

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Al confeccionar los equipos de protección individual (EPIs) se tienen en cuenta los riesgos de las personas que van a proteger, pero no siempre se suele considerar que el trabajador estará durante largos periodos de tiempo en contacto directo con dichos EPIs y que esto puede provocar una serie de efectos en la salud derivados de su uso. La causa de la transmisión de enfermedades por infecciones se ha estudiado por varios autores y se ha determinado que, con prevención, un 70% de las enfermedades se podrían evitar con cierta protección. Aunque los niveles de contagio disminuyan, se
15 ha observado que la mortandad de estas enfermedades se mantiene en el 11% en países como Estados Unidos y puede llegar hasta el 50 % cuando el contagio se genera en las UCIs (unidades de cuidados intensivos) de países desarrollados como por ejemplo los europeos. A pesar de que el problema está muy extendido en el sistema sanitario de todo el mundo no se ha alcanzado todavía una solución válida
20 para evitar el alto número de infecciones que se produce.

25 Las personas nos tocamos la cara con frecuencia diariamente, toques que son la mayoría de las veces de forma inconsciente y su frecuencia, el punto de contacto y el área están relacionados con las demandas cognitivas y emocionales. El toque de producto sanitario puede inducir a contaminaciones de productos como los Equipos de protección individual EPIs, tales como mascarillas u otros como los monos o buzos de protección que se emplean para acercarse a un paciente.

30 Estos auto-toques producidos en las mascarillas contaminadas convierten a estas en un fómite más produciendo un riesgo de contagio por autoinoculación [6], sobre todo, en profesionales sanitarios que están en contacto con pacientes con COVID-19 u otras

enfermedades contagiosas. El promedio de toques observados en estos profesionales es de 3,3 toques por hora.

5 Estos toques o los roces involuntarios generados como consecuencia de la actividad que se desarrolla en una jornada laboral pueden mermar o reducir la protección del EPI, por lo que se hace imprescindible en determinadas ocasiones, renovar la protección con anterioridad al periodo estipulado. De ahí surge la idea de desarrollar un sensor de tacto que evidencie la existencia de tocamientos o roces involuntarios alertando de la necesidad de cambio. No obstante, se deduce que este sensor puede ser de aplicación a otros campos que disten del sector sanitario.

10 En la actualidad los sensores de tacto existentes se centran en dispositivos electrónicos, que se basan en la presencia de transistores y que actúan mediante sistemas capacitivos basados en circuitos electrónicos, de modo que se altera el flujo de corriente. También existen sensores que se pueden activar por presión, pero por norma general se trata de sistemas que incluyen elementos metálicos.

15 El sensor de la presente invención es un elemento textil configurado por distintas partes, pero todas ellas a partir de fibras y elementos textiles.

El documento CN213307598U divulga una máscara que cambia de color, que comprende un cuerpo de máscara y unas bandas elásticas dispuestas a ambos lados del cuerpo de la máscara. El cuerpo de la máscara comprende una capa interior, una
20 capa de filtro, y una primera y una segunda capa de color, con diferentes colores, dispuestos secuencialmente desde el interior hacia el exterior.

La primera capa de color y la segunda capa de color constituyen una capa que cambia de color. La primera capa de color y la segunda capa de color hechas de telas no tejidas están unidas, pero no conectadas de forma fija. La primera capa de color es de
25 un solo color o múltiples colores. La segunda capa de color es de un solo color o múltiples colores. Siendo el color de ambas capas diferente.

A consecuencia del uso de la mascarilla, al no estar las capas fijadas la una sobre la otra, se produce un movimiento relativo entre ambas capas coloreadas, por lo que el color de la mascarilla cambiará en respuesta a la luz recibida por la máscara y dicho
30 movimiento relativo entra capas.

Existen diferencias esenciales entre el producto divulgado por CN213307598U y la presente invención:

- La composición de ambos es distinta, puesto que CN213307598U divulga un producto que comprende:
 - o un cuerpo de máscara con al menos tres capas de material, y
 - o bandas elásticas sobre dicho cuerpo de máscara
- 5 mientras que la presente invención protege un sensor textil de tacto constituido por dos capas:
- Sustrato de naturaleza textil de una o varias capas de material
 - Capa de material no tejido dispuesto sobre el primero, que se dispone sobre toda o parte de la superficie del sustrato textil a diferencia de las bandas elásticas.
- 10 Además presentan diferencias en la naturaleza química de las capas, y derivadas de las diferencias en la constitución del producto, presentan diferencias esenciales en su modo de funcionamiento: el producto divulgado por CN213307598U basa su funcionamiento en cambios de color por el efecto óptico creado por la acción de la superposición de las dos
- 15 de la presente invención se trata de un cambio de color funcional, advirtiendo de la necesidad de cambio por posible contaminación externa de la tela, advirtiendo de una contaminación cruzada por contacto. En el caso de la presente invención se pretende que no se vea la capa de sustrato textil que ha sido recubierta total o parcialmente por el no
- 20 tejido, de modo que cuando empiece a ser visible, está indicando que existe un cierto nivel de degradación del producto. En consecuencia, el sensor textil de tacto de la invención tiene la ventaja de que se puede implantar en cualquier tipo de EPI o material sanitario que requiera de control de aislamiento por contacto o de control de tocamiento por necesidad extrema de esterilidad en su uso. Y además se puede desarrollar con diferentes grados de sensibilidad al tocamiento en función del grado de asepsia que
- 25 requiera dicho producto sanitario o EPI.

El documento WO2016033790A1 divulga una mascarilla para el filtrado de sustancias nocivas para la protección de un usuario. Dicha actividad filtradora se monitoriza por medios de cambio de color e indicar así el fin de vida útil.

La mascarilla cuenta con un material de tela no tejida filtrante, un indicador de fin de vida

30 útil constituido por uno o más productos químicos incorporados al material de tela no tejida. Dichos productos químicos son susceptibles de reaccionar con agua y el dióxido de carbono como indicadores de viraje de pH o gel de sílice. En posibles elaboraciones,

los indicadores químicos se pueden incorporar por medio de la adición de fibras en el material de tela no tejida.

El sensor textil de tacto según la presente invención es de una constitución mucho más simple, ya que no precisa indicadores de pH, lo que constituye una diferencia esencial y
5 además, una ventaja respecto al producto divulgado por WO2016033790A1.

El documento ES1269157U divulga una mascarilla desechable con elementos modificadores del color que sirven para la señalización de la vida útil de la máscara.

La mascarilla desechable, informativa del estado de vida útil, comprende un elemento reactivo (1) que varía de color en función de su grado de saturación y por tanto de su
10 grado de filtración en cada momento.

El sensor textil de tacto según la presente invención es de una constitución mucho más simple, ya que no ningún elemento reactivo como indicador del fin de la vida útil de la mascarilla, lo que constituye una diferencia esencial y además, una ventaja respecto al producto divulgado por ES1269157U.

15 Los documentos CN111602881A y CN112826160A divulgan sendas máscaras con medios de indicación de fin de vida útil por medio de capas de material no textil dispuestas en la cara exterior de la mascarilla. En el caso del documento CN112826160A la capa exterior de material no textil presenta dos franjas sensitivas a la humedad (13 y 14) que reaccionan al tiempo de uso. En el caso del documento CN111602881A los indicadores
20 dispuestos en la máscara reaccionan al pH del medio modificado por el sudor del usuario, que provoca un viraje de color visible para el usuario.

El producto sensor de tacto según la presente invención es de una constitución mucho más simple, ya que no ningún elemento especial (como franjas sensitivas de la humedad en el caso de CN112826160A, o indicador de pH en el caso de CN111602881A) como
25 indicador del fin de la vida útil de la mascarilla, lo que constituye una diferencia esencial y además, una ventaja respecto al producto divulgado por estos documentos.

Los documentos WO2020223638A1, CN111887516A y US4043331A divulgan métodos de elaboración de materiales textiles, adecuados para su uso en mascarillas o equipos EPI. Estos documentos describen diferentes aspectos del método de electrohiladura para
30 formar un sustrato de nanofibras.

Además de las diferencias en los productos divulgados por estos documentos, la presente invención proporciona un mecanismo de señalización de fin de vida útil diferente y

soportado por características técnicas relativas a la constitución física y química del propio producto

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un sensor textil de tacto, caracterizado porque comprende:

- un sustrato textil base que comprende al menos una capa de material, y
 - una segunda capa de no tejido superpuesto de color diferente al del sustrato textil base, dispuesta al menos parcialmente sobre la superficie del sustrato textil. (ver figura
- 10 3)

El término "textil" tiene el significado habitual, es decir, un material capaz de reducirse a hilos y ser tejido.

El sustrato textil puede ser monoaxial, biaxial, triaxial o multiaxial.

El espesor de la capa o capas de sustrato textil es del orden de milímetros, por ejemplo,

15 entre 0,1 mm y 50 mm.

El material del sustrato textil base puede ser de fibras naturales como algodón, cáñamo, yute, ramio, sisal, esparto, lino, lana, seda, fibras artificiales como viscosa, lyocel, modal, cupro, acetato, sintéticas como poliéster, poliamida, polipropileno, polietileno, acrílica, policloruro de vinilo, poliuretano, poliacrilonitrilo, acetato de celulosa, o cualquier otra fibra

20 polimérica, así como fibras inorgánicas, tales como carbono, vidrio, basalto.

El material del sustrato textil base puede ser también un material no tejido, por ejemplo, de polipropileno (PP), mencionado anteriormente.

El sustrato textil de base está al menos parcialmente recubierto por, al menos, una capa de no tejido de color diferente al color del sustrato textil base.

25 La capa de no tejido está compuesta por una deposición de nanofibras. Estas nanofibras son de un material polimérico, el cual debe ser un material capaz de conducir a la obtención de nanofibras. Este material polimérico puede ser, por ejemplo, poliamida, poliuretano, polibenzimidazol, poliacrilonitrilo, polivinil alcohol, ácido poliláctico, polietilen óxido, polietilen tereftalato, poliestireno, polivinil fenol, cloruro de polivinilo, celulosa,

30 acetato de celulosa, colágeno, quitosano, carbono, y combinaciones de estos polímeros.

De manera opcional, se añade al material polimérico de la capa de no tejido cualquier colorante que pueda dar color, para poder diferenciarlo del sustrato, concretamente, que genere un cambio de color. Esta alternativa no es necesaria cuando se parte de un sustrato coloreado.

- 5 La agrupación de nanofibras debe ser de color diferente al del sustrato textil.

La agrupación de nanofibras está formada por nanofibras con un diámetro comprendido entre 10-1000 nm, de manera preferente entre 10-500 nm

La agrupación de nanofibras se desprende del sustrato textil por la acción mecánica de fricción, roce, etc.

- 10 La agrupación de nanofibras se obtiene por un proceso de electrohilatura sobre el sustrato textil.

Las nanofibras tienen un diámetro comprendido entre 10-1000 nm, de manera preferente entre 10 nm y 500 nm.

- 15 El proceso de electrohilatura se lleva a cabo de manera convencional, por ejemplo, mediante la aplicación de un campo eléctrico entre 5 y 50 kV. Con una distancia entre la extrusión y el colector – que puede ser plano o cilíndrico - comprendida entre 5 cm y 30 cm. El sustrato puede ser ubicado en soporte plano (horizontal o vertical) o cilíndrico. El tiempo de extrusión (proceso de electrohilatura) del polímero que da lugar a las nanofibras comprende como mínimos de 2 minutos y un máximo de 120 minutos. La composición
20 del polímero se basa en una disolución comprendida entre el 2% y el 50 %. La concentración del colorante oscila entre el 0,05 % y el 20%. El caudal de inyección se sitúa entre 0,05 y 500 mL /h.

- 25 En el proceso de electrohilatura se usa como material para las nanofibras disoluciones entre el 0,05 y 20 % de polímero (PLA, PVA, PES, etc) en agua desionizada. Las fibras obtenidas por este conjunto de condiciones adoptan diámetros comprendidos entre 10-1000 nm.

- 30 La capa de no tejido se desprende parcialmente como consecuencia del frote o roce, permitiendo ver el color del sustrato textil base. La acción del roce o frote generará el desprendimiento de la capa de no tejido y por consiguiente, un cambio de color del conjunto al descubrir el sustrato textil base. Como consecuencia actuará como un indicador de tacto que puede ser de gran utilidad para las mascarillas u otros EPIS que

permita evidenciar el contacto excesivo y por tanto la necesidad de desechar el producto y su sustitución por un ejemplar nuevo.

Entre las ventajas de la presente invención se encuentran:

- es un material flexible
- 5 - es aplicable utilizar en productos sanitarios, u otro sector en el que se requiera un sensor textil de tacto, por ejemplo, como EPI (equipo de protección individual)
- Facilidad de uso (interpretación del resultado sencilla).

Las áreas de aplicación del sensor textil de tacto de la invención son cualquier sector en el que se precise saber si un objeto ha sufrido rozamientos susceptibles de degradar su
10 calidad, por ejemplo:

- sector sanitario y de protección, tales como en equipos EPI, más particularmente mascarillas. El sensor textil de la invención no se integra en un EPI, sino que puede actuar como un EPI
- filtros, por ejemplo en el sector de alimentación o sanitario,
- 15 - otros sectores que precisen conocer la existencia de tocamiento o roce con una superficie, tales como alimentación, sanitario, salas blancas, biotecnología, textil, electrónica, química.

El sensor textil se puede utilizar para cualquier textil sanitario que pueda requerir de
20 sensor de tacto, sea o no EPI. Puede actuar como EPI o como sensor para pacientes que requieran aislamiento inverso, textiles de un solo uso, como batas quirúrgicas, gorros, peucos, gasas, guantes o como sensor para superficies que requieran ser estériles, etc

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Imagen de sustrato textil no tejido recubierto de nanofibras rojas.

25 **Figura 2:** Imagen de sustrato textil tejido recubierto de nanofibras blancas a); con incidencia de dos dedos b) y sometida a roces diversos c).

Figura 3: Imagen de una realización de la invención mostrando las capas que componen el sensor.

Figura 4: Imagen de un sustrato textil que presenta desgaste por el uso.

30 **Figura 5a:** muestra un ejemplo de estructura del sensor según la invención con una capa de sustrato textil base y una capa de no tejido.

Figura 5b: muestra un ejemplo de estructura del sensor según la invención con una capa de sustrato textil base, una capa de no tejido y capas adicionales interiores.

En las figuras las referencias representan lo siguiente:

- 1: capa de no tejido
- 5 2: sustrato textil base
- 3: otras capas interiores

EJEMPLOS

Para la preparación de la capa de no tejido, se disuelve como polímero alcohol de polivinilo (PVA) al 9% (Peso molecular del PVA = 61.000 g/mol, Proveedor: Sigma-Aldrich) en agua desionizada. Para facilitar y acelerar la disolución del PVA se emplea un agitador electromagnético con una temperatura programa de 80°C y 900 rpm.

A la disolución del 9% de PVA se le añade colorante en una concentración al 1 % y se agita para homogeneizar la mezcla y se añade al equipo de electrohilatura para proceder a su extrusión. La extrusión de la nanofibra sobre el sustrato base ubicado en el colector del equipo de electrohilatura conlleva la unión de los dos materiales: el sustrato textil base y el material de la capa de no tejido.

El sustrato textil base para este ejemplo fue un no tejido de polipropileno (PP) de 50 g/m². El sustrato textil base se situó sobre el electrodo de colección que posee la maquinaria de electrohilatura, todos los procesos se llevaron a cabo con una distancia entre colectores de 15 cm en posición horizontal. Se utilizan distintos parámetros de electrohilado (en este caso 0,3 mL/h y un voltaje aplicado de 15 kV) y tiempo de extrusión de 30 minutos, en función de la materia colectora utilizada.

El equipo empleado es un equipo de electrohilatura suministrado por Bioinicia.

En la figura 1 se puede observar el efecto del sustrato textil base no tejido spunbonded recubierta por electrohilatura de PVA con colorante rojo en una de las zonas y donde se puede evidenciar el cambio de color de blanco de la tela original al rosado de la zona recubierta.

En la figura 2 se puede observar un sustrato textil base tejido de calada de color oscuro recubierta por nanofibras de color blanco y donde se aprecian las zonas que han sido sometidas a algún roce.

REIVINDICACIONES

1. Sensor textil de tacto, caracterizado porque comprende:
 - un sustrato textil base que comprende al menos una capa de material, y
 - una capa de no tejido, de color diferente al del sustrato textil base, dispuesta al menos
- 5 parcialmente sobre la superficie del sustrato textil.

2. Un sensor textil de tacto según la reivindicación 1, en el que el sustrato textil base está seleccionado entre monoaxial, biaxial, triaxial y multiaxial.

3. Un sensor textil de tacto según la reivindicación 1 o 2, en el que el sustrato textil base es de un material seleccionado entre algodón, cáñamo, yute, ramio, sisal, esparto, lino,
- 10 lana, seda, poliéster, poliamida, viscosa, lyocel, modal, polipropileno, polietileno, policloruro de vinilo, poliuretano, poliacrilonitrilo, acetato de celulosa, carbono, vidrio, y sus mezclas.

4. Un sensor textil de tacto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de no tejido está compuesta por una agrupación de nanofibras.

- 15 5. Un sensor de tacto según la reivindicación 4, en el que las nanofibras son de un material polimérico.

6. Un sensor textil de tacto según la reivindicación 5, en el que las nanofibras son de un material polimérico seleccionado entre poliamida, poliuretano, polibenzimidazol, poliacrilonitrilo, polivinil alcohol, ácido poliláctico, polietilen óxido, polietilen tereftalato,
- 20 poliestireno, polivinil fenol, cloruro de polivinilo, celulosa, acetato de celulosa, colágeno, quitosano, carbono, y combinaciones de estos polímeros.

7. Un sensor textil de tacto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las nanofibras tienen un diámetro comprendido entre 10-1000 nm, de manera preferente entre 10 nm y 500 nm.

- 25 8. Uso del sensor textil de tacto definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la industria del sector sanitario, preferentemente, en dispositivos de protección, más particularmente EPIS y de forma especial, mascarillas.

9. Un producto que comprende el sensor textil de tacto definido en una de las reivindicaciones 1 a 7, preferentemente, una mascarilla.



Figura 1



a)



b)



c)

Figura 2

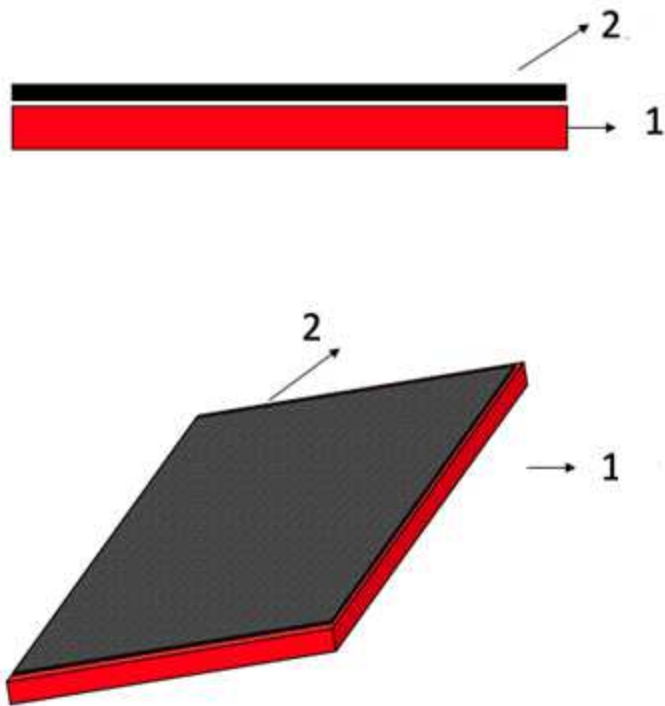


Figura 3

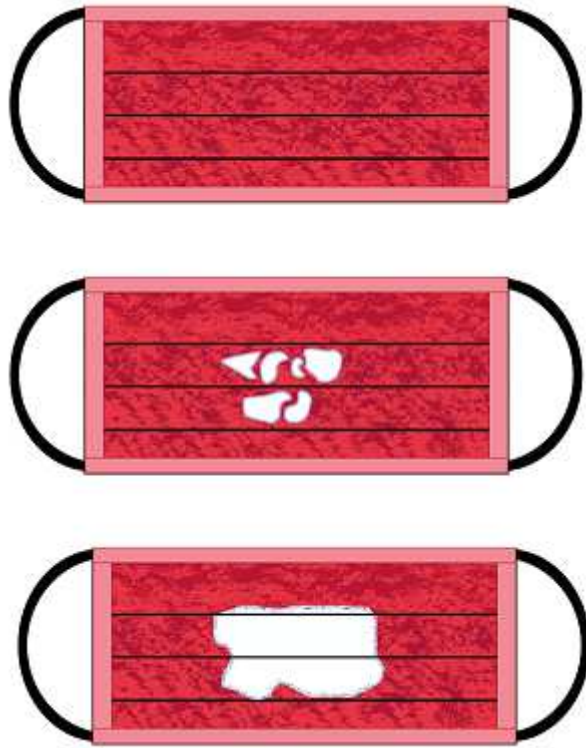


Figura 4

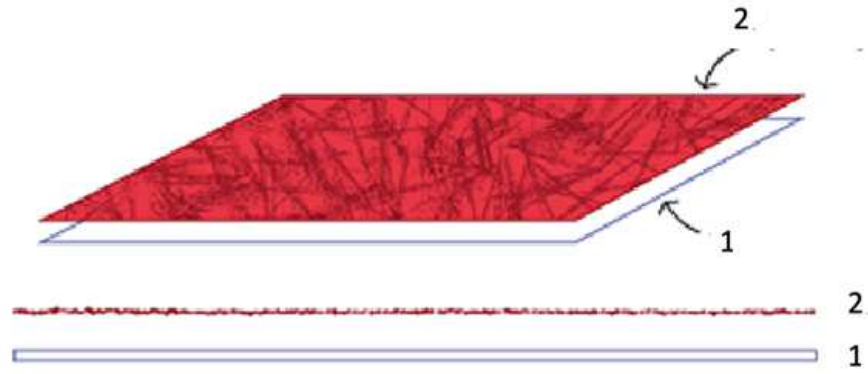


Figura 5a

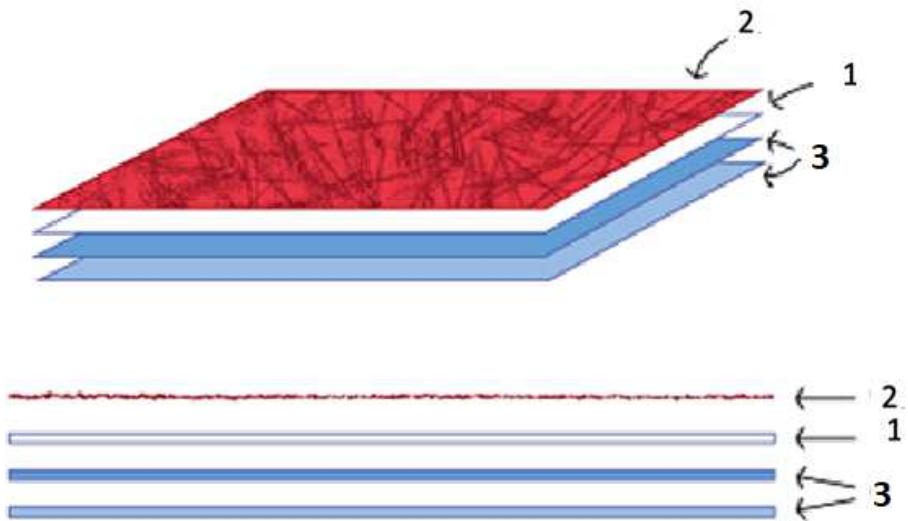


Figura 5b



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202330052

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.01.2023

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| X | WO 2014143039 A1 (CROSSTEX INTERNATIONAL INC et al.) 18/09/2014, Descripción párrafo 0011, 0068 a 0079. Fig. 3 | 1-9 |
| X | CN 111838832 A (SHANDONG T & F NONWOVEN CO LTD) 30/10/2020, Descripción. Fig. 1 y 2 | 1-3, 8, 9 |
| X | WO 2019074651 A1 (VF JEANSWEAR L P) 18/04/2019, Descripción. Fig. 1, 6. | 1-3, 8, 9 |
| X | WO 2005066406 A1 (KB AVIAT INC) 21/07/2005, Descripción. | 1-3, 8, 9 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
13.07.2023

Examinador
P. Brea Prieto

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

A62B17/04 (2006.01)

A62B18/02 (2006.01)

A62B18/08 (2006.01)

A41D13/11 (2006.01)

D03D1/00 (2006.01)

D03D11/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A62B, A41D, D03D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

