

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y
Tecnología Avanzada Unidad Legaría



PROPIEDADES ELECTRICAS Y TERMICAS DE NANOFIBRAS POLIMERICAS INCORPORADAS CON NANOPARTICULAS DE PLATA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA

WILSON MELGARES CAMACHO

DIRECTORES DE TESIS

DR. EDUARDO SAN MARTÍN MARTÍNEZ
DR. ALFREDO CRUZ OREA

Ciudad de México; Julio, 2017.

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y
Tecnología Avanzada Unidad Legaría



CICATA-LEGARIA

**PROPIEDADES ELECTRICAS Y TERMICAS DE NANOFIBRAS
POLIMERICAS INCORPORADAS CON NANOPARTICULAS DE
PLATA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA

WILSON MELGARES CAMACHO

DIRECTORES DE TESIS

**DR. EDUARDO SAN MARTÍN MARTÍNEZ
DR. ALFREDO CRUZ OREA**

Ciudad de México; Julio, 2017.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14-BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 09 del mes de Junio del 2017 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Legaria para examinar la tesis titulada:

"PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y TÉRMICAS DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA"

Presentada por el alumno:

Melgares
 Apellido paterno

Camacho
 Apellido materno

Wilson
 Nombre(s)

Con registro:

B	1	5	0	5	7	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

 Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Eduardo San Martín Martínez

Dr. Alfredo Cruz Orea

Dr. Miguel Ángel Aguilar Méndez

Dra. Mónica Rosalía Jaime Fonseca

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dra. Mónica Rosalía Jaime Fonseca



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
 APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
CICATA - LEGARIA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 03 del mes Junio del año 2017, el (la) que suscribe Wilson Melgares Camacho alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B150570, adscrito al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria CICATA-Legaría, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Eduardo San Martin Martínez y el Dr. Alfredo Cruz Orea y cede los derechos del trabajo intitulado “Propiedades eléctricas y térmicas de nanofibras poliméricas incorporadas con nanopartículas de plata”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas y Tecnología Avanzada del IPN, Legaría 649, Colonia Irrigación, 11500 Ciudad de México, teléfono 015557296000 ext. 677609, e-mail melgares.wilson@gmail.com, esanmartin@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Wilson Melgares Camacho

A mis padres, ya que ellos han sido los cimientos de mi crecimiento y por nunca frenar mis emprendimientos, que me lleva a hacer lo que hago y a ser lo que soy.

A mi esposa por su apoyo incondicional, amor y compañía.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la vida y por qué todo lo podemos en él.

Agradezco a mis asesores, el Dr. Eduardo San Martín y el Dr. Alfredo Cruz Orea, por esta oportunidad y su generosa manera de abrirme las puertas a todo su conocimiento en la búsqueda de alternativas para el desarrollo de este proyecto. Gracias, por la amistad, por todo el apoyo moral y profesional a lo largo de estos años.

A mis hermanos Gabriel, Ericka y Olga y mi abuelita Rosa que siempre estuvieron ahí para apoyarme.

También, deseo expresar mi gratitud al Dr. Miguel Ángel Frutis y al Dpto. de Física del CINVESTAV-IPN, a la Ing. Esther Ayala y la Dr. Marcela Guerreo, por el apoyo en la realización de las mediciones.

Gracias a cada uno de los profesores e investigadores que con sus conocimientos hicieron que lograra concluir este trabajo, ya que su orientación y sus enseñanzas fueron un pilar más para desarrollo de esta tesis y de mi crecimiento como estudiante.

A todos mis compañeros del laboratorio de Biomateriales de CICATA-Legaría, de manera especial a Erich, Juan, Fernando, Viviana gracias por todo, contribuyeron a mi formación en este tiempo y fueron la crítica que necesitaba para mejorar.

Al Instituto Politécnico Nacional y al Centro de investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Unidad Legaría por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para la realización de la Maestría en Tecnología Avanzada.

CONTENIDO GENERAL

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABLAS	III
RESUMEN.....	IV
ABSTRACT.....	VI
I. INTRODUCCIÓN.....	- I -
II. ANTECEDENTES	- 4 -
2.1. Nanomateriales	- 4 -
2.1.1. Nanoparticulas metálicas.....	- 4 -
2.1.1.1. Estabilidad de las nanoparticulas en sistemas coloidales	- 5 -
2.1.1.2. Factores que afectan el tamaño y forma de las nanoparticulas metálicas	- 6 -
2.2. Nanoparticulas de plata	- 7 -
2.2.1. Síntesis de nanoparticulas de plata	- 8 -
2.2.1.1. Síntesis química.....	- 8 -
2.2.1.2. Síntesis física	- 10 -
2.2.1.3. Síntesis fotoquímica	- 12 -
2.2.1.4. Síntesis biológica.....	- 13 -
2.3. Polímeros aplicados a la electrónica	- 14 -
2.4. Electrospinning de nanofibras.....	- 17 -
2.4.1. Principio electrospinning.....	- 19 -
2.4.2. Parámetros de la técnica electrospinning	- 20 -
2.4.2.1. Referentes a la solución.....	- 21 -
2.4.2.1.1. Concentración.....	- 21 -
2.4.2.1.2. Viscosidad	- 22 -
2.4.2.1.3. Peso molecular.....	- 23 -
2.4.2.1.4. Tensión superficial	- 24 -
2.4.2.1.5. Conductividad.....	- 25 -
2.4.2.1.6. Solvente	- 26 -
2.4.2.2. Referentes al proceso.....	- 28 -
2.4.2.2.1. Alto voltaje	- 28 -
2.4.2.2.2. Distancia entre los electrodos	- 29 -
2.4.2.2.3. Velocidad de flujo	- 30 -
2.4.2.2.4. Diámetro interno de la aguja	- 31 -

2.4.1.2.5. Efecto del colector	- 31 -
2.4.1.3. Referente a las condiciones ambientales	- 35 -
2.5. Aplicaciones de la nanofibras	- 36 -
2.5.1. Dispositivos electrónicos	- 37 -
2.5.1.1. Nanocables	- 38 -
2.5.1.2. Actuadores	- 41 -
2.5.1.3. Sensores piezoeléctricos	- 41 -
III. JUSTIFICACIÓN.....	- 44 -
IV. HIPÓTESIS.....	- 45 -
V. OBJETIVOS	- 46 -
5.1. Objetivo principal.....	- 46 -
5.2. Objetivos particulares	- 46 -
VI. MATERIALES Y METODOS	- 47 -
6.1. Materiales.....	- 47 -
6.2. Metodología.....	- 47 -
6.2.1. Diseño e implementación del equipo	- 48 -
6.2.1.1. Bomba de inyección y jeringa	- 49 -
6.2.1.2. Fuente de alto voltaje.....	- 49 -
6.2.1.3. Platos colectores	- 49 -
6.2.1.4. Higrómetro digital	- 49 -
6.2.2. Síntesis de nanopartículas de plata	- 49 -
6.2.3. Síntesis de la matriz polimérica incorporada con nanopartículas de plata. ...	- 50 -
6.2.3.1. Preparación de la solución.....	- 50 -
6.2.3.2. Proceso electrospinning.....	- 50 -
6.2.4. Diseños experimentales	- 50 -
6.2.4.1. Diseño factorial fraccionado 2^{5-2} resolución III	- 51 -
6.2.4.2. Diseño central compuesto.....	- 52 -
6.2.5. Análisis estadísticos.....	- 53 -
6.2.5.1. Análisis del diseño factorial fraccionado 2^{5-2} de resolución III.....	- 53 -
6.2.5.1. Análisis del diseño central compuesto.....	- 54 -
6.3. Caracterizaciones.....	- 54 -
6.3.1. Evaluación de las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata (Uv-vis)....-	54 -
6.3.2. Dispersión de luz modo dinámico (DLS).....	- 55 -
6.3.3. Potencial Z.....	- 55 -
6.3.4. Estudio de morfología y tamaño de las nanofibras incorporadas con	
nanopartículas de plata (SEM)	- 56 -

6.3.5. Estudio de la incorporación de las nanopartículas de plata en las nanofibras poliméricas (TEM)	- 56 -
6.3.6. Difracción de Rayos X	- 57 -
6.3.7. Evaluación de las propiedades eléctricas.....	- 57 -
6.3.8. Evaluación de las propiedades térmicas por espectroscopia fotoacústica.....	- 59 -
6.3.8.1. Técnica fotoacústica de celda abierta (CFA).....	- 60 -
6.3.8.2. Técnica fotoacústica de celda cerrada (CFC)	- 61 -
XII. RESULTADOS Y DISCUSION	- 63 -
7.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata	- 63 -
7.1.1. Formación de NPs-Ag por la técnica microondas	- 63 -
7.1.2. Espectroscopia UV-Visible	- 64 -
7.1.3. Dispersión de luz modo dinámico (DLS)	- 65 -
7.1.4. Potencial Z.....	- 66 -
7.2. Síntesis y caracterización de nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag - 67	- 67 -
7.2.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	- 67 -
7.2.2. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	- 73 -
7.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	- 75 -
7.2.4. Evaluación de las propiedades eléctricas por la técnica de efecto hall	- 77 -
7.2.5. Evaluación de propiedades térmicas por técnicas fotoacústica	- 85 -
VIII. CONCLUSIONES	- 94 -
IX. RECOMENDACIONES	- 96 -
X. REFERENCIAS	- 97 -

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.(a) Algunas áreas de aplicación de las NPs-Ag y (b) La tendencia en los artículos de investigación publicados sobre el tema de NPs-Ag [53].</i>	8 -
<i>Figura 2. Mecanismo de formación de nanopartículas de plata a partir de la reducción química en disolución de una sal (AgNO₃) [34].</i>	10 -
<i>Figura 3.Estructuras de algunos polímeros conductores comunes [92].</i>	16 -
<i>Figura 4 Estructura monoméricas del C60. [98]</i>	16 -
<i>Figura 5. La tendencia en los artículos de investigación publicados sobre nanofibras [132].</i>	18 -
<i>Figura 6 (a) Un esquema simple de la instalación de electrospinning para preparar fibras de polímeros. (b) Morfologías de fibras obtenidas por electrospinning [98].</i>	19 -
<i>Figura.7. SEM imágenes de la evolución de los productos con diferentes concentraciones y viscosidades de baja a alta durante electrospinning [150, 151].</i>	22 -
<i>Figura 8 SEM que muestran la estructura típica de un polímero por electrospinning para diferentes pesos moleculares. (a) 9000 - 10.000 g/mol; (b) 13.000-23.000 g/mol; y (c) 31.000-50.000 g/mol (concentración de la solución: 25% en peso) [170].</i>	24 -
<i>Figura 9. (a-c) Imágenes que muestran la deformación en tres etapas de la gotita de PVP bajo la influencia del campo eléctrico creciente. La caricatura (d-f) muestra el mecanismo del efecto de las cargas sobre las gotitas poliméricas[188].</i>	29 -
<i>Figura 10. Imágenes de los diferentes tipos de colectores (a-c)Colectores estáticos y (d-j) Colectores dinámicos [173].</i>	35 -
<i>Figura 11Muestra en pocas palabras las formas en que las nanofibras de polímeros pueden encontrar aplicaciones útiles en el filtrado, ingeniería de tejidos, dispositivos electrónicos, ropa protectora, etc. [98].</i>	37 -
<i>Figura 12. (a) Muestra la característica I-V de la fibra. La resistencia de la nanofibra a la pendiente de la línea es de unos 780 mili-Ohm. (b) Variación de la conductividad de las fibras compuestas simples con una diferente fracción de masa de MWCNT [229].</i>	40 -
<i>Figura 13. Aplicación para sensores piezoeléctricos. (a) Vista esquemática del generador de nanofibras de PZT. (B) Salida de tensión medida cuando se aplica una carga dinámica en la parte superior del generador [244], (c) Ilustración esquemática de un modelo analítico para la respuesta de matrices de fibras P(VDF-TrFe), (d) Voltaje vs. presión a diferentes longitudes efectivas [245].</i>	43 -
<i>Figura 14. Metodología del proceso experimental</i>	48 -
<i>Figura 15. Equipo de electrospinning para la obtención de la nanofibras.</i>	48 -

<i>Figura 16. Nano Zetasizer ZS (CICATA IPN Unidad Legaría)</i> -----	55 -
<i>Figura 17. Microscopio electrónico de barrido (CICATA IPN Unidad Legaría)</i> -----	56 -
<i>Figura 18. Microscopio electrónico de transmisión (Central de microscopia del IPN)</i> -----	57 -
<i>Figura 19. Equipo de medición por efecto hall (CICATA IPN Unidad Legaría)</i> -----	58 -
<i>Figura 20. Voltaje Hall (VH) medido sobre una lámina.</i> -----	59 -
<i>Figura 21. Vista transversal de la celda FA cilíndrica.</i> -----	60 -
<i>Figura 22. Vista transversal de la celda fotoacústica abierta (CFA)</i> -----	61 -
<i>Figura 23. Vista transversal de la celda fotoacústica cerrada (CFC)</i> -----	62 -
<i>Figura 24. Preparación de nanopartículas de plata por irradiación de microondas de AgNO₃/PVP en una solución acuosa.</i> -----	64 -
<i>Figura 25. Espectro típico de absorción UV-vis de un sistema coloidal de nanopartículas de plata por síntesis asistida por microondas.</i> -----	65 -
<i>Figura 26. Grafica por intensidad de tamaño de nanopartículas.</i> -----	66 -
<i>Figura 27. Grafica del potencial Z de las nanopartículas.</i> -----	66 -
<i>Figura 28. Micrografías de las nanofibras poliméricas incorporadas con NPs-Ag.</i> -----	68 -
<i>Figura 29. Histograma de frecuencias de cada muestra.</i> -----	70 -
<i>Figura 30. Diagrama de Pareto y curva media-normal para los diámetros de las nanofibras.</i> -----	71 -
<i>Figura 31. Modelos gráficos en función de los diámetros de las nanofibras.</i> -----	73 -
<i>Figura 32. Micrografías de la incorporación de las nanopartículas de plata.</i> -----	74 -
<i>Figura 33. Patrones de difracción de Rayos X</i> -----	76 -
<i>Figura 34. Conductividades eléctricas de las muestras.</i> -----	79 -
<i>Figura 35. Diagrama de Pareto y curva media-normal.</i> -----	81 -
<i>Figura 36. Modelos gráficos en función de la conductividad eléctrica.</i> -----	82 -
<i>Figura 37. Superficie de respuesta de la conductividad eléctrica.</i> -----	85 -
<i>Figura 38. Datos experimentales para la amplitud de la señal OPC en función de la frecuencia. La línea curva solida representa el mejor ajuste obtenido para los datos experimentales.</i> -----	88 -
<i>Figura 39. Conductividades térmicas de las muestras.</i> -----	89 -
<i>Figura 40. Diagrama de Pareto y curva media-normal.</i> -----	91 -
<i>Figura 41. Modelos gráficos en función de la conductividad térmica</i> -----	92 -

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Parámetros que afectan al proceso de Electrospinning [147].</i>	- 21 -
<i>Tabla 2. Relación de polímeros y disolventes para el proceso de electrospinning. [147]</i>	- 23 -
<i>Tabla 3 Conductividad de Solventes [173].</i>	- 26 -
<i>Tabla 4Propiedades de los solventes más usados [187].</i>	- 28 -
<i>Tabla 5. Factores para el diseño de tamizado y sus niveles de variación.</i>	- 51 -
<i>Tabla 6Diseño factorial fraccionario 25-2 de resolución III.</i>	- 52 -
<i>Tabla 7. Factores para el diseño de optimización y sus niveles de variación.</i>	- 52 -
<i>Tabla 8. Diseño central compuesto</i>	- 53 -
<i>Tabla 9. Cuadro resumen de las morfologías y diámetros promedios.</i>	- 70 -
<i>Tabla 10. Propiedades eléctricas de las muestras con NPs-Ag para el diseño de filtrado.</i>	- 78 -
<i>Tabla 11. Propiedades eléctricas de las muestras con NPs-Ag para el diseño de filtrado.</i>	- 83 -
<i>Tabla 12. Propiedades térmicas de las muestras con nanoparticulas de plata.</i>	- 86 -

RESUMEN

En este estudio, se investigaron las propiedades eléctricas y térmicas de las nanofibras de PVDF (aislantes) que son obtenidas por electrospinning que pueden emplearse para desarrollar materiales con aplicaciones en el área de la electrónica, aprovechando su propiedad piezoeléctrica y una dispersión adecuada de nanopartículas de plata (NPs-Ag) a diferentes concentraciones las cuales fueron obtenidas usando la técnica de irradiación por microondas, que como bien sabemos una de sus ventajas sobre el calentamiento convencional es que produce un calentamiento homogéneo lo que favorece la formación de las nanopartículas y reduce en gran medida el tiempo de reacción. Con el UV-vis se pudo confirmar la presencia de NPs-Ag en la reacción, se pudo deducir a través de su longitud de absorción situada a $408nm$ que eran NPs-Ag de tamaño relativamente pequeño ($< 20nm$), lo que pudo confirmar con el Nanosetaziser que el tamaño hidrodinámico promedio de las NPs-Ag es de $15.75nm$ y un potencial de $3.98mV$.

La incorporación y distribución de NPs-Ag en las nanofibras de PVDF fue también se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión (MET) donde se observó una buena distribución y que esta depende de las condiciones del proceso. También se realizó la Difracción de rayos X (DRx) confirmaron que la estructura predominantemente es la β – *beta* y además se confirma la presencia cristalina de las NPs-Ag por medio de los índices difracción característicos de ambos compuestos.

Las muestras se formularon empleando un modelo estadístico, basado en diseño factorial fraccionario 2^{5-2} con cinco factores: Concentración del PVDF (12 – 16%), Concentración de NPs-Ag (4 – 12%), Caudal ($0.4 - 0.8 \frac{mL}{h}$), Voltaje (15 – 20kV) y Distancia (12 – 15cm) para evaluar el efecto que tiene cada factor en la formación de nanofibras (diámetro) y las propiedades térmicas y eléctricas. En la formación de nanofibras (diámetro) los factores más significativos fueron la concentración de PVDF, el caudal y la distancia de acuerdo con el modelo. La medición de diámetros fue por medio de las micrografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido (MEB), la distribución de tamaños fue desde $159.4nm$ hasta $658.77nm$, respectivamente. Para las propiedades eléctricas los

factores más significativos fueron la concentración de NPs-Ag y el caudal según el diseño de filtrado. Los valores experimentales de la conductividad eléctrica medidos por efecto Hall van desde $\left(5.6E^{-7} \text{ hasta } 1.55E^{-6} \frac{s}{cm}\right)$, lo que de la misma manera la concentración de las NPs-Ag fue un factor significativo para las propiedades térmicas, junto con el caudal y la concentración de PVDF. Se aplicó técnicas fotoacústica para la medición de las propiedades térmicas, los valores experimentales obtenidos fueron desde $\left(1.19E^{+1} \text{ hasta } 3.45E^{+1} \frac{w}{mk}\right)$. Por lo que la variación de estos factores determinara el aumento o disminución de la conductividad eléctrica y térmica, los demás factores que no tienen un efecto reducido se mantienen como constantes, viendo que estos no afecten a la formación de las nanofibras y a la distribución de las NPs-Ag. A partir de estos resultados se establecieron los nuevos niveles de variación, incrementando la concentración de NPs-Ag con la finalidad de mejorar los resultados anteriores.

De acuerdo con nuevos niveles establecidos, las muestras se formularon en base de un modelo estadístico, basados en una metodología de superficie de respuesta 2^2 con dos factores: la concentración de NPs-Ag (25 – 45%) y caudal $\left(0.3 - 0.6 \frac{mL}{h}\right)$ para evaluar sus propiedades eléctricas. El modelo indico la significancia de los factores, de acuerdo con las gráficas de superficie de respuesta de los resultados experimentales fueron desde $\left(1.05E^{-6} \text{ hasta } 1.12E^{-5} \frac{s}{cm}\right)$, Las altas concentraciones de NPs-Ag adicionadas a la matriz de PVDF contribuye para tener un mejor aprovechamiento de la propiedad eléctrica de la plata y comparado con el anterior resultado, se logró mejorar la conductividad hasta en orden de magnitud.

ABSTRACT

In this study, we investigated the electrical and thermal properties of PVDF nanofibers (insulators) that are obtained by electrospinning that can be used to develop materials with applications in the area of electronics, taking advantage of their piezoelectric properties and an adequate dispersion of nanoparticles of (NPs-Ag) at different concentrations which were obtained using the technique by microwave irradiation, which as we know one of its advantages over conventional heating is that it produces a homogenous heating which favors the formation of the nanoparticles and reduces in large measure the reaction time. With the UV-vis the presence of NPs-Ag could be confirmed in the reaction, it was possible to deduce through its absorption length located at $408nm$ that they were NPs-Ag of relatively small size ($< 20nm$), which could confirm with the Nanosetaziser that the average hydrodynamic size of the NPs-Ag is $15.75nm$ and a potential of $3.98mV$.

The incorporated and distribution of NPs-Ag in the PVDF nanofibers was also characterized by transmission electron microscopy (MET) where a good distribution was observed and that this depends on the process conditions. X-ray diffraction (DRx) was also confirmed confirming that the structure is predominantly la $\beta - beta$ and the crystalline presence of the Ag-NPs is confirmed by means of the characteristic diffraction indices of both compounds.

Samples were formulated using a statistical model, based on fractional factorial design 2^{5-2} with five factors: PVDF concentration (12 – 16%), NPs-Ag concentration (4 – 12%), Flow rate ($0.4 - 0.8 \frac{mL}{h}$), Voltage (15 – 20kV), and Distance (12 – 15cm), to evaluate the effect of each factor on the formation of nanofibers (diameter) and thermal and electrical properties. In the formation of nanofibers (diameter) the most significant factors were the concentration of PVDF, the flow and the distance according to the model. The measurement of diameters was by micrographs obtained from the scanning electron microscope (SEM), the size distribution was from, $159.4nm$ to $658.77nm$, respectively. For the electrical properties, the most significant factors were the concentration of NPs-Ag and the flow according to the filtration design. The experimental values of the electrical conductivity

measured by Hall effect range from $(5.6E^{-7} \text{ to } 1.55E^{-6} \frac{s}{cm})$, which in the same way the concentration of the NPs-Ag was A significant factor for the thermal properties, together with the flow and concentration of PVDF. Photoacoustic techniques were applied for the measurement of thermal properties. Experimental values were obtained from $(1.19E^{+1} \text{ to } 3.45E^{+1} \frac{w}{mk})$. As the variation of these factors determines the increase or decrease of the electrical and thermal conductivity, the other factors that do not have a reduced effect are maintained as constant, taking care that these do not affect the formation of the nanofibers and the distribution of the NPs-Ag. From these results the new levels of variation were established, increasing the concentration of NPs-Ag in order to improve the previous results.

According to new established levels, the samples were formulated according to the new statistical model, based on a two-factor response surface methodology: the concentration of NPs-Ag (25 – 45%) and flow rate $(0.3 - 0.6 \frac{mL}{h})$ to evaluate its electrical properties. The model indicated the significance of the factors, according to the response surface graphs of the experimental results were from $(1.05E^{-6} \text{ to } 1.12E^{-5} \frac{s}{cm})$, High concentrations of NPs-Ag added to the matrix of PVDF contributes to have a better use of the electric property of the silver and compared to the previous result, it was possible to improve the conductivity up to order of magnitude.

I. INTRODUCCIÓN

El rápido desarrollo tecnológico demanda nuevos y mejores materiales con propiedades atractivas para aplicaciones innovadoras y eficientes, mediante procesos simples y de bajo costo [1, 2]. Las fibras de poliméricas aislantes pueden convertirse a través de la técnica de electrospinning en materiales conductores o semiconductores mediante una dispersión adecuada de nanopartículas metálicas, cuando agregados en la solución del polímero antes de realizar el proceso de electrospinning [3-6].

Las nanopartículas de plata son gran interés por las diversas propiedades que esta posee como: biosidas, catalíticas, térmicas y eléctricas, tienen grandes áreas de aplicación para desarrollo de diversos materiales como ópticos, superconductores, catalizadores, entre otros [7-9] La eficiencia de las NPs-Ag en estas aplicaciones está relacionada con el tamaño de partícula y con su morfología. Generalmente, el tamaño y la morfología se controlan ajustando las condiciones de reacción según el método de síntesis utilizado.

Un método eficiente es la irradiación con microondas que lleva a obtener nanoestructuras estables, de tamaño pequeño y distribución uniforme. Además la preparación de NPs-Ag por el método asistido por microondas ha reportado tener una mejor promesa sobre el calentamiento térmico ya que el calentamiento homogéneo que genera la irradiación de microondas favorece la nucleación de las partículas plata y por lo tanto reduce en gran medida el tiempo de reacción [10-12].

La estabilización de las NPs-Ag es muy importante en el proceso síntesis por eso el poli (N-vinilpirrolidona) (PVP) ha atraído mucha atención como agente pasivante. Porque el par ion donador de electrones de ambos átomos de oxígeno y nitrógeno en los monómeros de PVP pueden ocupar dos orbitales “sp” de los iones Ag^+ y formar un complejo coordinador que estabiliza de manera efectiva los iones Ag^+ y disminuye su potencial químico, facilitando la reducción de los iones Ag^+ PVP-protector, esto significa que el PVP no sólo promueve la nucleación de nanopartículas de Ag, sino que también evita su agregación[13].

La técnica de electrospinning es una técnica simple y de parámetros controlables, esta técnica ha demostrado ser muy prometedora en la obtención de nanoestructuras 1-D con las ventajas de reducción del tamaño de los dispositivos y la densidad compacta de los componentes en los circuitos [14]. Las nanofibras poliméricas resultantes pueden exhibir distintivas propiedades de acuerdo a las características del polímero y la aplicación en la que se desea implementar.

El polifluoruro de vinilideno (PVDF) es un polímero piezoeléctrico químicamente estable con altas propiedades piezo-, piro- y ferroeléctricas [15, 16]. La película de PVDF bajo polarización es más ampliamente utilizada (fase β) en transductores y sensores por sus extraordinarias propiedades, es particularmente funcional en ambientes agresivos y biológicos [17]. Además, es barato y excepcionalmente sensible ideal para aplicaciones electrónicas. Por ejemplo, los sensores basados en la película de PVDF se han aplicado incluso en medios erosivos para detectar presión [18, 19], en entornos biológicos para ayudar a la cirugía mínimamente invasiva [20], probar y caracterizar tejidos [21] y monitorear la salud humana [22]. Sin embargo, la aplicación de película de PVDF, especialmente para sensores de fuerza, es muy limitada debido a su rigidez y permeabilidad al aire.

El objetivo del presente trabajo fue el desarrollo de nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag para evaluar sus propiedades eléctricas y térmicas. La introducción de este metal a tamaño nanométrico en la estructura del polímero termoplástico persigue la funcionalización de dicha matriz polimérica en su fase piezoeléctrica en términos de propiedades eléctricas y térmicas. Estas NPs-Ag se sintetizaron mediante el método asistido por irradiación de microondas y posteriormente se adicionó a la matriz polimérica de PVDF en solución. Las diferencias estructurales de cada muestra se estudiaron empleando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica Transmisión (MET) y Difracción de Rayos-X (DRx). Las propiedades eléctricas y térmicas de las muestras fueron evaluadas por técnicas Efecto Hall y Fotoacústica. Se utilizó también un diseño de filtrado, seguido de una metodología de superficie de respuesta para evaluar los factores de mayor significancia y obtener las mejores condiciones para la formación de las nanofibras (diámetro) y las propiedades eléctricas y térmicas.

La consecución de este objetivo permitirá la obtención de un material con nuevas propiedades funcionales, como el incremento de la conductividad eléctrica y térmicas posibilitando su aplicación en diversos dispositivos para uso general o bien específicos, en el ámbito de la electrónica: Sensores, Capacitores, Nanogeneradores, Actuadores, etc.

II. ANTECEDENTES

2.1. Nanomateriales

Atendiendo a su naturaleza química, los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro grandes familias:

Nanomateriales derivados del silicio: nanoarcillas, nanoesferas de sílice, nanoesferas de silicio y nanocompuestos tipo POSS.

Nanomateriales derivados del carbono: fullerenos, nanotubos y nanofibras de carbono.

Nanopartículas metálicas y derivados de éstas: plata, oro, cobre, titanio, zinc, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de cerio, etc.

Nanopartículas poliméricas: Dendrímeros.

En base a su naturaleza química y a las excepcionales propiedades que exhiben, cada una de estas nanopartículas se encuentran aplicaciones en diferentes áreas de investigación [23].

2.1.1. Nanopartículas metálicas

En los últimos años la fabricación de nanomateriales y sus usos está emergiendo como una tecnología crítica con aplicaciones en muchos sectores industriales. Las nanopartículas, debido a sus propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, químicas y mecánicas específicas, se utilizan actualmente en muchas áreas de alta tecnología, como el sector médico para el diagnóstico, el antimicrobiano, la administración de fármacos [24], así como en la industria electrónica y optoelectrónica [25] o en el sector químico para la catálisis [26], para la protección del medio ambiente [27] y la conversión de energía [28]. Esas propiedades son producto en gran medida, de la gran área superficial que poseen. Metales como el oro, plata, paladio y cobre han sido empleados para fabricar nanopartículas de diversas formas y tamaños [29-31].

El procedimiento y las condiciones de síntesis de los nanomateriales influyen directamente en su forma y tamaño. Una gran variedad de métodos ha sido desarrollada para sintetizar

nanopartículas metálicas de distintas morfologías: nanotubos, nanodiscos, nanohilos y otras [32]. La síntesis de nanopartículas suele llevarse a cabo mediante diversos métodos físicos, químicos y biológicos, tales como la ablación por láser, biosíntesis, la pirolisis, la deposición química o física en fase vapor, técnica sol gel, la electro-deposición litográfica, síntesis asistida por microondas, entre otras [10, 32, 33]. En general el proceso de nucleación para la formación de nanopartículas metálicas requiere una alta energía de activación mientras que el proceso de crecimiento requiere una baja energía de activación [34].

Recientemente, se han realizado grandes esfuerzos para utilizar métodos respetuosos con el medio ambiente para la síntesis de nanopartículas de metales nobles [35]. Esto se logra principalmente mediante el uso de plantas o extractos de frutas [36] y bioorganismos [37]. Estos métodos verdes han mostrado ser de bajo coste, rápidos, eficientes y generalmente conducen a la formación de nanopartículas cristalinas con una variedad de formas (esferas, barras, prismas, placas, agujas, hojas o dendritas), con tamaños entre 1 y 100 nm. Estas características dependen principalmente de los parámetros del proceso, tales como la naturaleza del extracto de la planta y las concentraciones relativas del extracto y la sal o sales metálicas que reaccionan, el pH, la temperatura y el tiempo de reacción, así como la velocidad de mezcla del extracto de la planta Y sal (es) metálica (s) [38].

2.1.1.1. Estabilidad de las nanopartículas en sistemas coloidales

En solución coloidal, las partículas metálicas tienden a aglomerarse debido a las fuerzas de van der Waals y a la ausencia de fuerzas repulsivas [32]. El principal problema de la síntesis de NPs metálicas es que hay que provocar dos procesos opuestos al mismo tiempo: las partículas tienen que crecer incorporando masa a su superficie, pero si no se bloquea de alguna manera su superficie, las NPs interactúan unas con otras rápidamente (Sinterización) formando micropartículas y finalmente mesopartículas que precipitan rápidamente. En definitiva, controlar su tamaño, pero de tal forma que, además, se controle su forma, naturaleza química y cristalinidad. Por ejemplo en nanopartículas de plata, la oxidación de sus superficies provoca también inestabilidad, lo que conlleva a la agregación [39]. Una de las estrategias es proteger las partículas coloidales con un agente pasivante, el cual puede asociarse con la superficie de las partículas para mantenerlas suspendidas, y por lo tanto prevenir su agregación [40]. Además de funcionar como estabilizantes, los agentes

protectores también influyen en la solubilidad, reactividad, el tamaño y la forma de las nanopartículas[41].

Entre los agentes protectores usados para estabilizar sistemas coloidales se encuentran los polielectrolitos [40] estas pueden estabilizar electrostáticamente y estéricamente [42]. Las sustancias utilizadas para pasivar la superficie de nanopartículas se encuentran la polivinilpirrolidona (PVP) que además mejora la dispersabilidad, por eso es uno de los más ampliamente usados como agentes estabilizantes de nanopartículas metálicas, así como el quitosano, almidón, celulosa y gelatina [43-45], donde la gelatina y el almidón mostraron ser muy efectiva y viable para estabilizar sistemas coloidales de nanopartículas con forma esférica y de tamaño relativamente pequeño (1-20nm) según [45, 46].

Un factor a tomar en cuenta y que influye en la estabilidad de materiales nanoestructurados, es el tipo de solvente empleado durante la síntesis. Por ejemplo, la estabilidad de nanopartículas de plata sintetizadas en glicerol, es mucho mayor que en etilenglicol o en agua, debido a su mayor viscosidad. [47].

2.1.1.2. Factores que afectan el tamaño y forma de las nanopartículas metálicas

En la actualidad, una gran cantidad de métodos están disponibles para generar nanoestructuras metálicas con diferentes tamaños y formas. El tamaño, la distribución de tamaño y la forma de nanopartículas metálicas dependen de algunos parámetros importantes, tales como el método de síntesis, agente protector, tipo de solvente, concentración del precursor, pH y la temperatura de síntesis[43, 45, 48].

El pH de la reacción suele ser un factor importante en el ensamblaje de nanopartículas de plata [39]. Además se ha reportado que a medida que aumenta la concentración de la solución, el diámetro promedio de nanopartículas de plata, y la distribución de tamaños se incrementa de igual manera [49, 50], también se logró reducir el tamaño de nanopartículas de Paladio (Pd) al emplear 2-propanol como solvente en comparación con etanol y metanol [29], la utilización de agentes reductores fuertes como el NaOH generan partículas con un mayor tamaño en comparación con agentes reductores suaves o moderados. Algunos autores señalan que al aumentar la concentración del polímero más allá del valor óptimo, conlleva a un incremento de la viscosidad de la solución, obstaculizando la difusión y disminuyendo las

repulsiones electrostáticas, por lo tanto promoviendo la aglomeración de las partículas [40, 42].

La velocidad a la que se mezclan los reactivos también puede ser un factor que determina el tamaño de las partículas, se observó que al mezclar los reactivos a razón de 1 gota/seg se generaron nanopartículas de plata bien dispersas y de un tamaño de 20-80nm. Por lo contrario, empleando velocidades de mezclado mayores o menores a 1 gota/seg, se obtuvieron partículas de un mayor tamaño [51].

La temperatura de síntesis también juega un papel preponderante en la dimensión y morfología de las partículas. Algunos autores reportaron que el diámetro promedio de nanopartículas de plata se incrementó de 10 a 20nm cuando la temperatura de síntesis aumentó de 80 a 100°C. De igual manera, la forma de las nanopartículas cambió de esférica a nanoprisma poligonal al incrementar la temperatura de síntesis a 120°C [52].

2.2. Nanopartículas de plata

La plata es un metal blanco, brillante, suave y maleable con las más altas conductividades térmica y eléctrica conocidas. Desde el punto de vista químico es considerado un metal noble, entre los cuales se encuentran además oro, platino y paladio, sin embargo, desde el punto de vista comercial es clasificado como un metal precioso. La plata pura es un metal moderadamente suave (2.5-3 en la escala de dureza de Mohs), de color blanco, un poco más duro que el oro. Cuando se pule adquiere un lustre brillante y refleja el 95% de la luz que incide sobre ella [23].

Las nanopartículas de plata (NPs-Ag) están clasificadas como nanopartículas metálicas. Es usado comúnmente como agente antibacteriano y para desarrollo de diversos materiales como ópticos, superconductores, catalizadores, entre otros [7-9]. La eficiencia de las NPs-Ag en estas aplicaciones está relacionada con el tamaño de partícula y con su morfología. Generalmente, el tamaño y la morfología se controlan ajustando las condiciones de reacción según el método de síntesis utilizado. Una de las ventajas que tiene las NPs-Ag es la posibilidad de realizar la síntesis en condiciones ambientales, usando medios acuosos u orgánicos gracias a la estabilidad que tiene este metal cuando presenta valencia cero. En la Fig. 1(a) se muestra algunas de las aplicaciones que tienen las NPs-Ag.

Debido a sus aplicaciones generalizadas, la comunidad científica y la industria han prestado especial atención al tema de investigación de las NPs-Ag. La Fig. 1(b) muestra un análisis de datos estadísticos de la tendencia en trabajos de investigación publicados en esta área. Estas bases de datos fueron recogidas hasta el 30 de septiembre de 2012 de 'ISI Web of Science' utilizando la palabra clave 'nanopartículas de plata' [53]. Se encontró que hay un total de 18825 registros. Durante los 10 años de 2001 a 2011, el número de artículos publicados ha crecido casi un 93% (de 247 artículos en 2001 a 3603 en 2011).

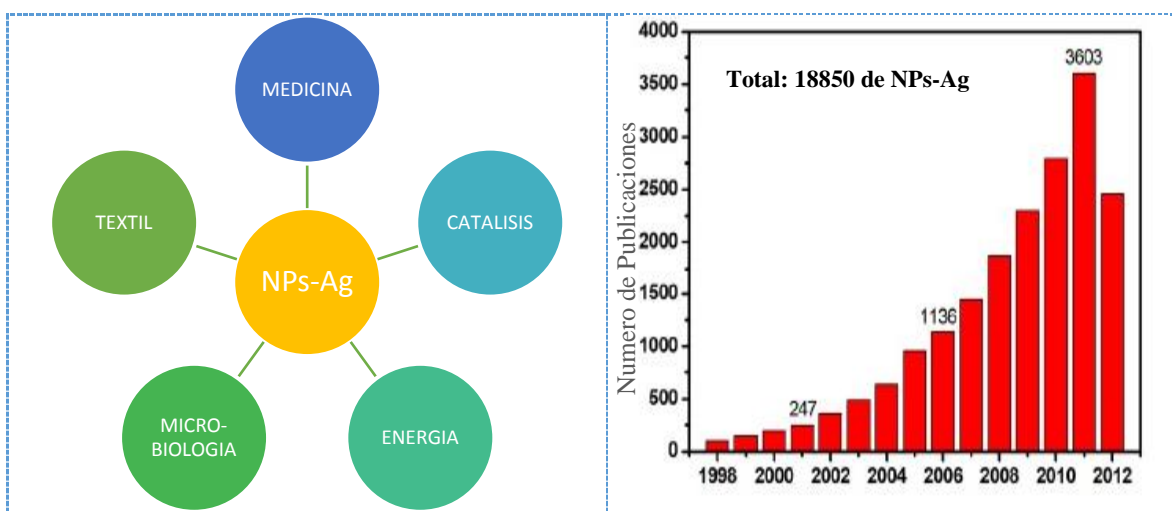


Figura 1.(a) Algunas áreas de aplicación de las NPs-Ag y (b) La tendencia en los artículos de investigación publicados sobre el tema de NPs-Ag [53].

2.2.1. Síntesis de nanopartículas de plata

Actualmente, se han informado muchos métodos para la síntesis de NPs-Ag usando rutas químicas, físicas, fotoquímicas y biológicas. Cada método tiene ventajas y desventajas con problemas comunes que son costos, escalabilidad, tamaños de partícula y distribución del tamaño.

2.2.1.1. Síntesis química

Entre los métodos existentes, los métodos químicos se han utilizado principalmente para la producción de NPs-Ag. Los métodos químicos proporcionan una manera fácil de sintetizar NPs-Ag en solución. Muestras monodispersas de nanocubos de plata fueron sintetizados en grandes cantidades por el proceso del Poliol mediante la reducción de nitrato de plata (AgNO_3) con etilenglicol en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) [54]. En este caso, el

etilenglicol sirvió como reductor y disolvente. Se demostró que la presencia de PVP y su relación molar en relación con el AgNO_3 desempeñaron un papel importante en la determinación de la forma geométrica y el tamaño del producto. Se sugirió que es posible ajustar el tamaño de nanocubos de plata controlando las condiciones experimentales.

Las NPs-Ag esféricas con un tamaño controlable y una alta monodispersidad se sintetizaron usando el proceso de Poliol y una técnica modificada de inyección de precursores [55]. En el método de inyección de precursores, la velocidad de inyección y la temperatura de reacción fueron factores importantes para producir Ag-NPs de tamaño uniforme y reducido. También se obtuvieron Ag-NPs con un tamaño de (17 ± 2) nm a una velocidad de inyección de $2,5 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ y una temperatura de reacción de 100°C . La inyección de la solución precursora en una solución caliente es un medio eficaz para inducir una nucleación rápida en un corto período de tiempo, asegurando la fabricación de NPs-Ag con un tamaño más pequeño y una distribución de tamaño más estrecha.

Se prepararon NPs-Ag casi monodispersas en una sistema simple de oléilamina y parafina líquida [56]. Se demostró que el proceso de formación de Ag-NPs podría dividirse en tres etapas: crecimiento, incubación y etapas de maduración de Ostwald. En este método, sólo se emplearon tres productos químicos durante todo el proceso, incluyendo AgNO_3 , oleilamina y parafina líquida. El punto de ebullición alto de la parafina (300°C) proporciona un intervalo más amplio de temperatura de reacción y hace posible controlar eficazmente el tamaño de las NPs-Ag, solo variando la temperatura de calentamiento sin cambiar el disolvente. Por otra parte, el tamaño de las NPs-Ag coloidales podría ser regulado no sólo cambiando la temperatura de calentamiento, o el tiempo de maduración, sino también ajustando la relación de la oléilamina con el precursor de plata.

El proceso de síntesis química de las NPs-Ag en solución usualmente emplea tres componentes principales: (i) precursores metálicos, (ii) agentes reductores y (iii) agentes estabilizantes y/o recubrimiento, como se ilustra a continuación (Fig. 2):

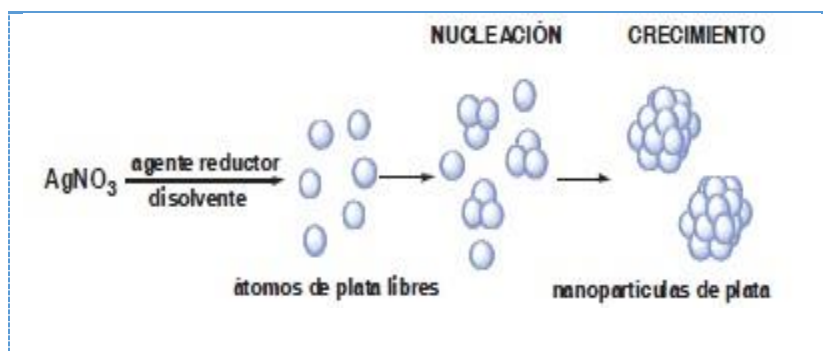


Figura 2. Mecanismo de formación de nanopartículas de plata a partir de la reducción química en disolución de una sal ($AgNO_3$) [34].

En resumen, la formación de soluciones coloidales a partir de la reducción de sales de plata implica dos etapas de nucleación y posterior crecimiento. También se revela que el tamaño y la forma de los NPs-Ag sintetizados dependen fuertemente de estas etapas. Además, para la síntesis de los NPs-Ag monodispersados con distribución uniforme del tamaño, se requiere que todos los núcleos se formen al mismo tiempo. En este caso, es probable que todos los núcleos tengan el mismo tamaño o similar, y luego que tengan el mismo crecimiento posterior. La nucleación inicial y el crecimiento subsiguiente de los núcleos iniciales pueden controlarse ajustando los parámetros de reacción tales como temperatura de reacción, pH, precursores, agentes de reducción (es decir, $NaBH_4$, etilenglicol, glucosa) y agentes estabilizantes (es decir, PVA, PVP, Oleato de sodio) [57-59].

2.2.1.2. Síntesis física

Se han desarrollado varios métodos de síntesis de NPs-Ag basados en el enfoque físico. Un método de descomposición térmica se desarrolló para sintetizar NPs-Ag en forma de polvo [60]. Las NPs-Ag se formaron por descomposición de Ag^{1+} - complejo de oleato, el cual fue preparado mediante una reacción con $AgNO_3$ y oleato de sodio en una solución acuosa, a una temperatura elevada de $290^\circ C$. Se obtuvo un tamaño promedio de NPs-Ag de aproximadamente 9,5 nm con una desviación estándar de 0,7 nm. Esto indica que los NPs-Ag tienen una distribución de tamaños muy estrecha.

En otro trabajo se informó que utilizaron el método de descarga de arco para fabricar la suspensión de NPs-Ag en agua desionizada sin agentes tensioactivos añadidos [61]. En esta síntesis, los alambres de plata (Gredmann, 99,99%, 1 mm de diámetro) se sumergieron en agua desionizada y se usaron como electrodos. Los resultados experimentales muestran que

la suspensión de NPs-Ag fabricadas por este método de descarga de arco sin tensioactivos añadidos contienen NPs-Ag metálicas y plata iónica. Con una tasa de consumo de varilla de plata de $100 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, produciendo NPs-Ag metálicas y plata iónica de 10 nm de tamaño, obtenidos a concentraciones de aproximadamente 11 ppm y 19 ppm, respectivamente.

Más recientemente se reportó sobre el desarrollo de un enfoque no convencional para la síntesis física de NPs-Au y NPs-Ag [62]. Las notables NPs metálicas se sintetizaron mediante pulverización directa de metal en un medio líquido. El método, que combina la deposición física de metal en propano-1,2,3-triol (glicerol), proporciona una interesante alternativa a las técnicas de síntesis química en solución que consumen mucho tiempo. A partir de este método, ambos NPs-Au y NPs-Ag poseen forma redonda con un diámetro promedio de aproximadamente 3,5 nm con una desviación estándar de 1,5 y 2,4 nm, respectivamente. Se observó que la distribución del tamaño de las nanopartículas y la dispersión uniforme de las partículas permanece inalterada para las soluciones acuosas diluidas hasta la relación 1: 20 de glicerol/agua.

Una vía útil para la preparación de materiales a escala nanométricas es el método sonoquímico [63]. El efecto químico de la radiación ultrasónica recae sobre el fenómeno de la cavitación, el cual crea “puntos calientes” en el micro ambiente, elevando la temperatura y presión de una manera importante (5000°K y 1800atm , respectivamente). Estas condiciones extremas pueden ser aprovechadas para la fabricación de NPs-Ag con propiedades diferentes.

Para la preparación de NPs-Ag, el calentamiento por microondas (MW) ha reportado tener una mejor promesa sobre el calentamiento térmico. En el rango de frecuencia de microondas 300MHz a 300 GHz, las moléculas polares como el H_2O se tratan de orientar con el campo eléctrico. Cuando las moléculas dipolares tratan de reorientarse con respecto a un campo eléctrico alterno, pierden energía en forma de calor por lo tanto resulta ser un procedimiento ventajoso y atractivo para la preparación de NPs-Ag, ya que el calentamiento homogéneo favorece la nucleación de las partículas metálicas y por lo tanto reduce en gran medida el tiempo de reacción. La irradiación con microondas con lleva a obtener nanoestructuras estables, de tamaño pequeño y distribución uniforme [10-12].

En resumen, el proceso de síntesis físico de las NPs-Ag usualmente utiliza las energías físicas (térmica, corriente alterna, descarga de arco, microondas) para producir NPs-Ag con una distribución de tamaño casi estrecha. El enfoque físico puede permitir producir grandes cantidades de muestras de NPs-Ag en un solo proceso. Este es también el método más útil para producir polvo de NPs-Ag. Sin embargo, los costos primarios para la inversión de equipo deben ser considerados.

2.2.1.3. Síntesis fotoquímica

Las estrategias síntesis foto-inducidas pueden clasificarse en dos enfoques distintos, es decir, los foto-físicos (top down) y foto-químicos (bottom up). El primero podría preparar las nanopartículas a través de la subdivisión de los metales a granel y el último genera las nanopartículas de precursores iónicos. Las nanopartículas están formados por la foto-reducción directa de una fuente de metal o la reducción de iones metálicos usando intermediarios fotoquímicos generados, tales como moléculas y radicales excitados, que a menudo se llama foto-sensibilización en la síntesis de NPs [64, 65].

El proceso de foto-reducción directa de AgNO_3 en presencia de Citrato de Sodio (NaCit) se llevó a cabo con diferentes fuentes de luz (UV, blanco, azul, cian, verde y naranja) a temperatura ambiente [66]. Se demostró que este proceso de modificación de la luz da lugar a un coloide con propiedades ópticas distintivas que pueden estar relacionadas con el tamaño y la forma de las partículas. Un simple y reproducible método de UV foto-activación para la preparación de Ag-NP estables en Tritón X-100 acuoso (TX-100) se informó [67]. Las moléculas TX-100 desempeñan un doble papel: actúan como agente reductor y también como estabilizador de NPs a través de la acción de plantilla/capa. Además, la solución de surfactante ayuda a llevar a cabo el proceso de crecimiento de NPs en la forma controlada por difusión (disminuyendo la difusión o el coeficiente de transferencia de masa del sistema) y también ayuda a mejorar las distribuciones de las NPs en cuanto a tamaño (aumentando la tensión superficial en la interface disolvente-NPs).

En otro estudio, las NPs-Ag se sintetizaron en una solución acuosa alcalina de AgNO_3 /quitosano carboximetilado (CMCTS) con irradiación de luz UV. El CMCTS, es un derivado de quitosano soluble en agua y biocompatible, simultáneamente sirvió como agente reductor de catión de plata y agente estabilizador de NPs-Ag en este método [68]. También

reveló que el rango de diámetro de las NPs-Ag sintetizadas fueron de 2-8 nm y pueden ser dispersadas de forma estable en solución alcalina de CMCTS durante más de 6 meses.

En resumen, las principales ventajas de la síntesis fotoquímica son: (i) proporcionar las propiedades ventajosas del procesamiento foto-inducido, es decir, proceso limpio y alta resolución espacial, (ii) la generación controlable in situ de agentes reductores; la formación de NPs puede ser activada por la irradiación fotográfica y (iii) tiene gran versatilidad; La síntesis fotoquímica permite fabricar los NPs en diversos medios incluyendo emulsión, micelas de tensioactivos, películas de polímeros, vidrios, células, etc. [65].

2.2.1.4. Síntesis biológica

Como se mencionó anteriormente, cuando se producen NPs-Ag por síntesis química, se necesitan tres componentes principales: una sal de plata (usualmente AgNO_3), un agente reductor (por ejemplo, etilenglicol) y un estabilizante o agente estabilizador (por ejemplo, PVP) para controlar el crecimiento de las NPs-Ag y evitar que se agreguen. En el caso de la síntesis biológica de NPs-Ag, el agente reductor y el estabilizador son reemplazados por moléculas producidas por organismos vivos. Estos compuestos reductores y/o estabilizantes pueden ser bacterias, hongos, levaduras, algas o plantas [69].

Se reportó de una fácil biosíntesis utilizando la bacteria reductora de metales, *Shewanella oneidensis*, sembrada con una solución de AgNO_3 [70]. Se observó la formación de Ag-NPs pequeñas, esféricas, casi monodispersas en el intervalo de tamaño de 2 a 11 nm (tamaño medio de $4 \pm 1,5$ nm). Las NPs-Ag presentan propiedades útiles tales como ser hidrofílicas, estables y que tienen una gran superficie. Este método de síntesis basado en bacterias es económico, simple, reproducible y requiere menos energía en comparación con las vías de síntesis química.]

En otro estudio, el uso del hongo *Trichoderma viride* (T. viride) para la biosíntesis extracelular de NPs-Ag de una solución de nitrato de plata se reportó [71]. A este respecto, el T. viride demuestra ser un componente biológico importante para la biosíntesis extracelular de NPs-Ag estables. La morfología de los NPs-Ag es altamente variable, con nanopartículas esféricas y ocasionalmente con forma de varilla fueron observados en las micrografías. El diámetro obtenido de NPs-Ag estaba en el intervalo de 5 a 40 nm. Así mismo fue reportado

NPs-Ag estables de 5-15 nm de tamaño se sintetizaron mediante el uso de una bacteria (*Bacillus* sp.) y AgNO₃ [72]. Por otro lado, han demostrado la biosíntesis de NPs-Ag biogénicas utilizando péptidos seleccionados por su capacidad para unirse a la superficie de las partículas de plata [73]. Por la naturaleza de la selección de péptidos contra partículas metálicas, se ha impartido un "efecto memoria" a los péptidos seleccionados.

En la síntesis biológica, la pared celular de los microorganismos desempeña un papel importante en la síntesis intracelular de nanopartículas. La pared celular cargada negativamente interactúa electrostáticamente con los iones de metal cargados positivamente y bioreduce los iones metálicos a nanopartículas [74]. Cuando los microorganismos se incuban con iones de plata, se pueden generar NPs-Ag extracelulares como un mecanismo intrínseco de defensa contra la toxicidad del metal. Se han reportado la síntesis verde de NPs-Ag utilizan extractos de plantas como agentes reductores [75, 76].

En resumen, el método biológico proporciona una amplia gama de recursos para la síntesis de NPs-Ag, y este método puede considerarse como un enfoque respetuoso con el medio ambiente y también como una técnica de bajo costo. La velocidad de reducción de los iones metálicos usando agentes biológicos se encuentra que es mucho más rápida y también a las condiciones de temperatura y presión ambiente.

2.3. Polímeros aplicados a la electrónica

La importancia del campo de la electrónica y sus aplicaciones en los tiempos modernos apenas ha sido enfatizada. Sin embargo, el rápido desarrollo en la electrónica demanda nuevos y mejores materiales con atractivas propiedades para la fabricación de diversos dispositivos, componentes especiales y aplicaciones innovadoras [1, 2, 77-79]. Por lo que no es sorprendente que hemos recorrido un largo camino desde los semiconductores inorgánicos convencionales, como el silicio y el germanio, los cuales requieren procesos de preparación muy sofisticados y caros cuando se trata de la fabricación de dispositivos. Las aplicaciones de gran volumen, como la fotovoltaica para la conversión de energía solar, los sensores ultrasensibles, los transistores de película delgada y los dispositivos de visualización electroluminiscentes, entre otros han introducido polímeros e incluso ciertas cerámicas como materiales alternativos útiles para la fabricación de dispositivos electrónicos [80-86]. Estos

nuevos materiales tienen varias propiedades atractivas comparadas con su contraparte inorgánica.

Aparte de ser mecánicamente robusto y térmicamente procesable, ellos no requieren de ninguna tecnología especial de fabricación. Con estos materiales de bajo costo se pueden preparar muy fácilmente dispositivos de gran superficie utilizando esquemas modestos y muy simples tales como recubrimiento por centrifugación, impresión por chorro de tinta, etc. Los plásticos flexibles electrónicos se están convirtiendo en una realidad ya en muchos de nuestros teléfonos celulares, tabletas PCs y lectores de libros electrónicos. La electrónica impresa puede reducir significativamente los costos de producción de sensores y pantallas, de hecho, ha revolucionado las aplicaciones electrónicas [87, 88].

Las industrias eléctricas y electrónicas han estado utilizando polímeros o plásticos extensamente como aislantes de conductores metálicos, fotoresinas, etc. Sin embargo, desde el descubrimiento que el Poli acetileno (Fig. 1) puede doparse químicamente para producir un polímero con una mayor conductividad tan alto como 11 órdenes de magnitud en comparación con el polímero virgen, varios laboratorios han iniciado investigaciones en esta excitante área de polímeros conductores o electro-activa [89-91]. Inicialmente la atención se centró principalmente en permitir que los materiales altamente conductores como reemplazo de metales convencionales, que son relativamente caros, pero más tarde los esfuerzos cambiaron de enfoque para desarrollar varios polímeros semiconductores.

El problema con polímeros semiconductores, tales como: Poli heterociclos no sustituido y Poli tiofeno, son invariables, es decir que ellos son insolubles. Por lo tanto, la investigación se ha dirigido a polímeros que sintetizan con un rendimiento mejorado (Fig. 3) que exhibe mucha mayor solubilidad, estabilidad electroquímica y fáciles de procesar, tales como el poliacetileno (PA), polianilina (PANI), Polipirrol (PPY), Poli (p-fenilenvinileno) (PPV), Poli (3,4-etilen dioxitiofeno) (PEDOT), Polifurano (PF).

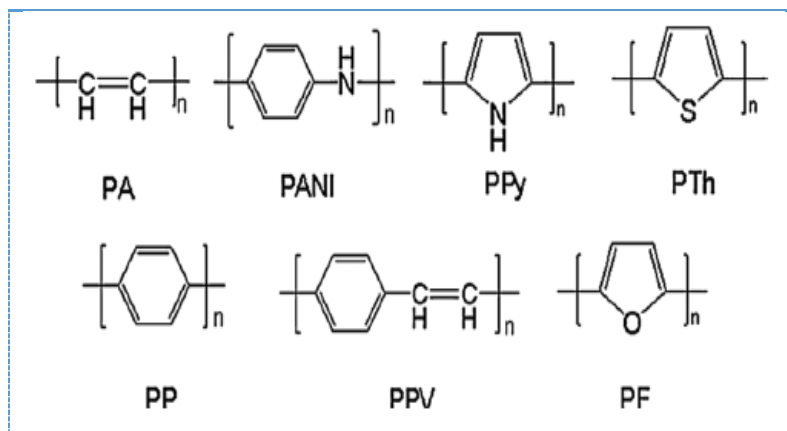


Figura 3. Estructuras de algunos polímeros conductores comunes [92].

De este modo, durante el último par de décadas, un gran número de polímeros han sido sintetizado a partir de nuevas estructuras monoméricas polimerizables, tales como C60 (Fig. 4), que tiene propiedades físicas y químicas útiles para una variedad de dispositivos electrónicos y opto electrónicos, estos han llamado la atención especial en el campo de nanociencia y nanotecnología [93-97].

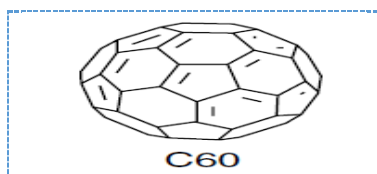


Figura 4 Estructura monoméricas del C60. [98]

Ejemplos de su amplia gama de aplicaciones incluyen: Elementos conductores, transistores de efecto de campo (FET) [99], súper capacitores [100-102], actuadores [103], membranas de separación [104], diodos emisores de luz (LED) [105-107], celdas fotovoltaica (PV) [108-110], sensores y bio-sensores [111-113], foto detectores [114] y los circuitos orgánicos para integración en pantalla tecnológicas y productos electrónicos de bajo costo. La mayor ventaja de trabajar con tales materiales poliméricos es el hecho de que demandan materiales de bajo costo de procesamiento y montaje de dispositivos de alto rendimiento, principalmente vía metodología de impresión, y sobre todo pueden ser procesados a través de técnicas de sol gel, de este modo se elimina la necesidad de la costosa litografía y la deposición en vacío que son pasos necesarios en la microelectrónica basada en silicio. El procesamiento de la solución a baja temperatura permite opciones de procesamiento tales como: spin casting [115], fotolitografía [116], impresión de inyección [117], litografía suave [118, 119], serigrafía [120] y micromodelado [121] en casi cualquier tipo de sustrato, incluidos los flexibles. Por

lo tanto, la electrónica basada en plástico a diferencia de la electrónica de silicio es útil en áreas de gran superficie como pantallas electrónicas enrollables, iluminación eficiente y celdas solares de bajo costo y de larga duración. Dispositivos de plástico y la electrónica tienen encontrado un nicho de mercado por sí mismos a pesar del hecho de que algunas de sus características no pueden compararse con su homólogo semiconductor inorgánico.

Además, en un pasado muy reciente, ha habido una actividad febril entre investigadores de todo el mundo para reducir las dimensiones de estos dispositivos, en películas de 2-D a 1-D, como ser en varillas, tubos y hilos, e incluso de dimensión cero puntos cuánticos [122-124]. Algunos de estos desarrollos están siendo todavía objeto de investigación a escala de laboratorio, pero ya han demostrado características de rendimiento sin precedentes en estas dimensiones nanométricas.

En la literatura, se describen diversas técnicas para la fabricación de nanomateriales. Estos incluyen el procesamiento por dibujo [125-127], síntesis asistida por plantilla [128], auto-ensamblaje [129], separación de fases y técnica de electrospinning [130-132].

En este apartado se revisará las apasionantes investigaciones hechas en el campo de las aplicaciones unidimensionales (1-D) en cuanto a las fibras poliméricas, aplicadas en la microelectrónica, con especial énfasis en la técnica simple y versátil de electrospinning.

2.4. Electrospinning de nanofibras

Electrospinning es una técnica simple y de parámetros controlables, que desempeña un papel vital en la fabricación de nanocables y otros materiales nanoestructurados [14]. Desde que las primeras ideas de electrospinning fueron patentadas por Formhals a finales de la década de 1930 [133-135], la invención había sido olvidada y no reclamada como una técnica, fue hasta mediados de la década de 1990 que con el interés en el campo de la nanociencia y la nanotecnología que los investigadores comenzaron a darse cuenta del enorme potencial del proceso en la producción de fibras [136-138]. La técnica de electrospinning abrió la asombrosa posibilidad de explorar algunas propiedades físicas intrigantes adicionales en la nanoescala. El proceso de electrospinning es relativamente simple, barato, fácil, escalable, sencilla y versátil, que es capaz de lograr nanoestructuras con diferentes morfologías [14, 137]. El incremento de artículos publicados anualmente es un buen indicador de la

importancia que la técnica ha adquirido en los últimos años, el campo de hecho ha crecido a pasos agigantados (Fig. 5), Los datos estadísticos muestran el crecimiento exponencial del número de publicaciones basado en electrospinning por años. Estas bases de datos fueron recogidas hasta mayo del 2016 de 'Scopus' utilizando la palabra clave 'nanofibras por electrospinning' [132].

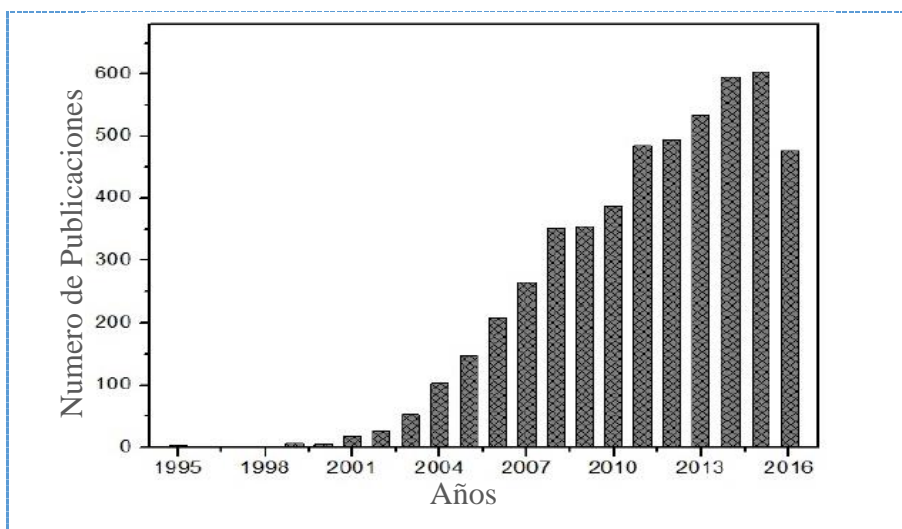


Figura 5. La tendencia en los artículos de investigación publicados sobre nanofibras [132].

Uno de los aspectos sorprendentes de electrospinning es su simplicidad, ya que exige solamente una instalación rápida en laboratorio muy modesto. Si uno tiene un suministro de alto voltaje en algún rincón del laboratorio que puede ir hasta 10 kV (por ejemplo), se puede empezar a hilar nanofibras poliméricas casi inmediatamente. Si, además, uno también puede hacerse con una bomba de jeringa, entonces se hace más fácil hacer un hilado continuo de fibras durante mucho tiempo. Electrospinning, básicamente requiere lo siguiente: (i) una solución de polímero en el disolvente preferentemente de bajo punto de ebullición (por ejemplo, poli (estireno) (PS) o poli (metacrilato de metilo) (PMMA) en cloroformo o tetra hidrofurano (THF)) teniendo una concentración de, por ejemplo, 15% w/w tomada en una jeringa con aguja; (ii) una bomba de jeringa para controlar la velocidad de flujo de la solución de polímero durante electrospinning; (iii) una fuente de alimentación variable de DC en el rango 10 a 30 kV y (iv) plato colector conductor que puede ser de una geometría variable [98].

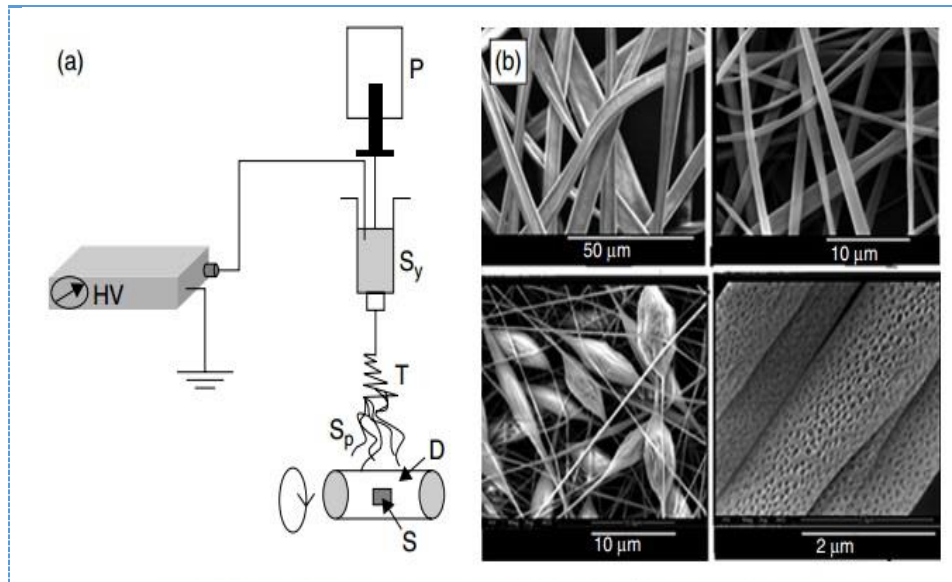


Figura 6 (a) Un esquema simple de la instalación de electrospinning para preparar fibras de polímeros. (b) Morfologías de fibras obtenidas por electrospinning [98].

Dónde: HV = Fuente de alimentación de alto voltaje (0-30 kV), P = Bomba de jeringa controlada por ordenador para regular la velocidad de flujo, S_y = Solución polimérica que contiene la jeringa, T = Cono Taylor, S_p = Ensanchamiento que sale de la punta de la aguja, D = Colector tipo Tambor giratorio, S = Sustrato que puede ser una lámina metálica (contra electrodo) envuelta alrededor del tambor para recoger las fibras.

2.4.1. Principio electrospinning

Un esquema simple se muestra en la (Fig. 6a). Inicialmente se forma una gotita en la punta de la aguja que está conectado al terminal positivo de la fuente de alimentación variable de alto voltaje. La terminal negativa está conectada a una placa de metal que se mantiene a cierta distancia de la punta de la aguja. A medida que aumenta el alto voltaje, la gota en forma de lágrima que está en la punta de la aguja se convierte en un cono invertido debido al campo electrostático que supera la tensión superficial de la solución. Esto se llama el “cono de Taylor” [139]. Conforme se aumenta más el alto voltaje, un chorro electrificado emana de la aguja hacia un colector de metal que está conectado al electrodo negativo. Una vez que el chorro viene a la atmósfera, el disolvente de punto de ebullición se evapora, dejando detrás las hebras del polímero solidificado cargados a la misma polaridad. El chorro se divide en esta etapa, en múltiples chorros debido a la repulsión electrostática mutua entre las distintas hebras del polímero. Este fenómeno se llama 'ensanchamiento' y continúa hasta que los hilos

alcanzan el colector. Después de recoger la deposición sobre el colector, se puede observar con un microscopio de gran alcance; ver que se han formado fibras de tamaños nano o micrométricas. Dado que todo el esquema se lleva a cabo bajo condiciones normales de temperatura y la a presión en el laboratorio, es bastante simple y fácil de configurar.

Aunque la comprensión del proceso de electrospinning es fundamental de hecho un esfuerzo desafiante, ya que implica los principios de la electrodinámica combinados con hidrodinámica, hay muchos informes de intentos de modelar el proceso teóricamente a través de la simulación [140, 141]. Sin embargo, no es fácil para optimizar los parámetros para predecir con precisión el diámetro final de las fibras o para lograr un cierto nivel de control sobre la formación de las fibras es decir como una especie de patrón de las fibras en el colector. Sin embargo, hay una serie de los artículos publicados, que indican los efectos de varios parámetros cuando son los únicos que se cambian de manera selectiva, manteniendo constantes todos los demás parámetros. La fibra polimérica obtenida viene con varios defectos y morfologías, algunos de estos defectos, como las estructuras de cuentas, estructuras planas en forma de cintas y estructuras altamente porosas se muestran en la (Fig. 6b). Pueden ser controlados en gran medida mediante la optimización de algunos de los parámetros tales como la viscosidad, tensión superficial de la solución, etc.

2.4.2. Parámetros de la técnica electrospinning

Los parámetros de trabajo son muy importantes para entender no sólo la naturaleza de electrospinning sino también la conversión de soluciones de polímero en nanofibras a través de electrospinning. Esos parámetros pueden ser ampliamente divididos en tres partes, tales como parámetros de solución, parámetros de proceso y parámetros ambientales. Cada uno de esos parámetros puede afectar a las morfologías de las fibras y mediante un control adecuado de esos parámetros podemos fabricar fibras con morfologías y diámetros deseados. En este apartado, presentaremos una introducción concisa de estos parámetros y su influencia en las propiedades de las fibras. [142-146], como se detalla a continuación (tabla 1).

Tabla 1. Parámetros que afectan al proceso de Electrospinning [147].

Solución	Proceso	Ambientales
Concentración	Alto Voltaje	Temperatura
Viscosidad	Distancia entre los Electroodos	Humedad
Peso molecular	Velocidad del Flujo	Presión
Tensión Superficial	Diámetro interno de la aguja	
Conductividad	Colector	
Solvente		

2.4.2.1. Referentes a la solución

2.4.2.1.1. Concentración

El proceso de electrospinning se basa en el fenómeno del estiramiento uniaxial de un chorro cargado, el estiramiento del chorro cargado se ve afectado significativamente por el cambio de la concentración de la solución polimérica. Por ejemplo, cuando la concentración de la solución polimérica es baja, el campo eléctrico aplicado y la tensión superficial hacen que las cadenas de polímero enredadas se rompan en fragmentos antes de llegar al colector [148]. Estos fragmentos provocan la formación de perlas o nanofibras con cuentas. Aumentar la concentración de la solución polimérica conducirá a un aumento de la viscosidad, que a continuación aumenta el entrelazamiento de la cadena entre las cadenas poliméricas. Estos enredos de cadena superan la tensión superficial y, en última instancia, resultan en uniformes nanofibras de electrospun sin cuentas. Además, el aumento de la concentración más allá de un valor crítico (la concentración a la que se forman nanofibras uniformes sin cuentas) obstaculiza el flujo de la solución a través de la punta de la aguja (la solución de polímero se seca en la punta de la aguja metálica y la bloquea) en nanofibras defectuosas o con cuentas [149]. Para ver claramente la evolución de los productos con diferentes concentraciones críticas de baja a alta, se han utilizado cuatro imágenes SEM típicas para ilustrar el cambio completo (Fig. 7). Usualmente, aumentando la concentración de disolución, el diámetro de la fibra aumentará si la concentración de la solución es adecuada para electrospinning. Además, la viscosidad de la solución puede ajustarse también ajustando la concentración de la solución.

2.4.1.1.2. Viscosidad

La viscosidad de la solución es un parámetro importante que se puede utilizar para modificar las características dimensionales de las nanofibras generadas. Cada solución de polímero tiene un intervalo óptimo de viscosidades en solución para obtener fibras de buena calidad (Fig. 7), que cuando la viscosidad es baja, las moléculas de disolvente coagulan bajo la acción de la tensión superficial. Esto da como resultado la formación de perlas en las fibras. La formación de perlas no es deseable en fibras poliméricas largas, ya que reduce la resistencia mecánica de la fibra y reduce la superficie total disponible. A medida que aumenta la viscosidad, las moléculas de disolvente se distribuyen a lo largo de las moléculas de polímero enredadas, dando fibras poliméricas largas y lisas sin cuentas.

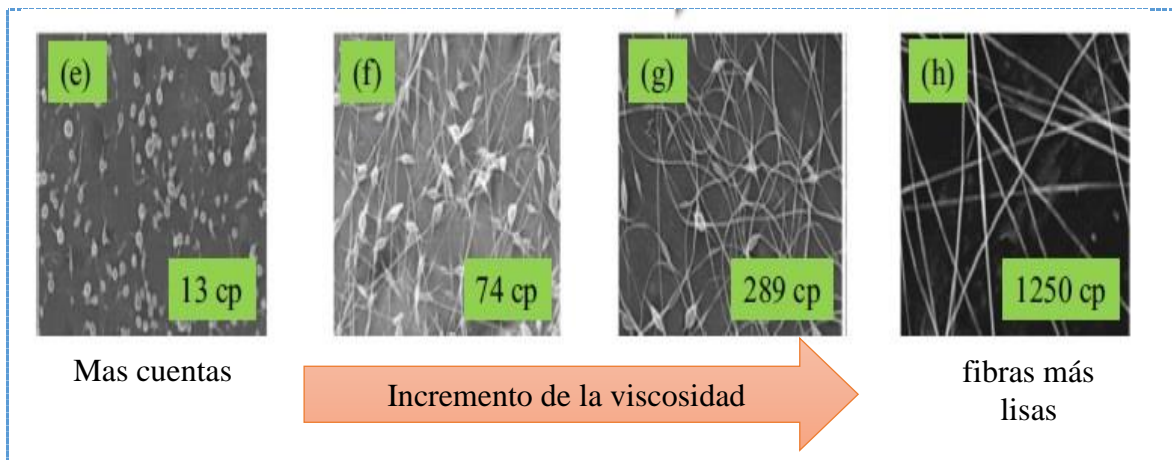


Figura.7. SEM imágenes de la evolución de los productos con diferentes concentraciones y viscosidades de baja a alta durante electrospinning [150, 151].

La viscosidad de la solución polimérica se varía cambiando la concentración del polímero en disolvente. Entonces si a una concentración de solución muy baja, la viscosidad de la solución es baja y no se producen suficientes enmarañamientos de polímero para la formación de la fibra. Debido a las inestabilidades, se produce un fenómeno llamado "electrospraying", en el que se forman partículas en lugar de fibras. Si se aumenta la concentración del polímero, la viscosidad aumenta y concentra la deposición de las fibras en un área más pequeña. Se supone generalmente que la viscosidad por encima del 6% en peso resulta en la producción de fibras de buena calidad. La interacción entre las mezclas tales como la solubilidad del polímero también tendrá un impacto sobre la morfología de las fibras resultantes [150, 152]. Es importante observar que la viscosidad, la concentración de polímero y el peso molecular

polimérico están relacionados entre sí. El efecto de la concentración/viscosidad sobre la morfología de las nanofibras también fue informado por [153] trabajando con PEO, concluyeron que la viscosidad óptima para la generación de nanofibras de electrospun es de 800-4000 cp. También encontraron que una solución binaria de DMF y acetona condujo a diámetros de fibra más pequeños en comparación con solo DMF, así como se muestra a detalle (Tabla 2).

Polímeros	Solventes	Concentración	Ref.
Polimetilmetacrilato (PMMA).	THF/Acetona	10wt %	[154]
Polimetilmetacrilato (PMMA) /	DMF/Tolueno	0-10wt %	[155]
Tetrahidroperfluoro Octilacrilato (TAN).			
Alcohol polivinílico (PVA).	Agua	8-16wt%	[156,
Alcohol polivinílico (PVA)/sílice.	Agua	10wt%	157]
Alcohol polivinílico / Nanocristales de	Agua	-	[158]
Celulosa.			[159]
Polivinil fenol (PVF).	THF	20, 60% (wt/v)	
Cloruro de polivinilo (PVC).	THF/DMF	10-15wt%	[160]
Polivinilcarbazol.	DCM	7.5wt%	[161]
Fluoruro de Polivinilideno (PVDF).	DMF/DMAc	20wt%	[162]
Fluoruro de Polivinilideno-co-	DMF/Acetona	10-15wt%	[163]
hexafluorropileno (PVDF-co-HFP).			[164]
Fluoruro de Polivinilideno-co-	DMF/Acetona	15wt%	
hexafluorropileno (PVDF-co-			[165]
HFP)/Nanocristales de Celulosa.	DMF	15wt%	
Poliacrilonitrilo (PAN).	DMF/Cloroformo	13wt%	[166]
Ácido poliláctico (PLA).	Acetona	10% (wt/v)	[167]
Ácido poliláctico (PLA)/Nanocristales de			[168]
Celulosa.			

Tabla 2. Relación de polímeros y disolventes para el proceso de electrospinning. [147]

Se investigó el efecto de la concentración de la solución en la transición entre electrospraying y electrospinning de polifluoruro de vinilideno (PVDF) en una solución de N, N-dimetilformamida (DMF) [169].

2.4.1.1.3. Peso molecular

El peso molecular del polímero también tiene un efecto importante en las morfologías de la fibra electrospun. En principio, el peso molecular refleja el entrelazamiento de cadenas poliméricas en soluciones, a saber, la viscosidad de la solución. Mantener la concentración fija, disminuyendo el peso molecular de las tendencias del polímero para formar perlas en

lugar de fibras lisas. Aumentando adicionalmente el peso molecular, se obtendrá una micro-cinta (Fig. 8) [170]. También se reportó que es importante notar que un peso molecular demasiado alto favorece la formación de micro-cinta, incluso con la concentración baja [171]. Además, algunos autores encontraron que cuando el peso molecular es muy alto, se puede lograr fibras con un similar patrón que cuando se obtiene a baja concentración. Sin embargo, también es importante señalar que el peso molecular no es siempre esencial para el electrospinning.

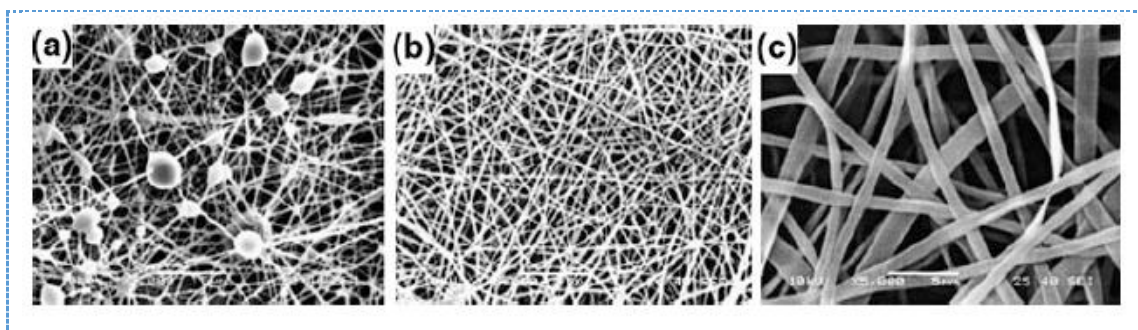


Figura 8 SEM que muestran la estructura típica de un polímero por electrospinning para diferentes pesos moleculares. (a) 9000 - 10.000 g/mol; (b) 13.000-23.000 g/mol; y (c) 31.000-50.000 g/mol (concentración de la solución: 25% en peso) [170].

Por ejemplo, se reportó que obtuvieron con éxito fibras de fosfolípidos de tamaño de un oligómero a partir de soluciones de lecitina por electrospinning [172], se encontró que como la concentración de fosfolípidos es superior a 35% en peso, se pudo obtener fibras lisas.

2.4.1.1.4. Tensión superficial

La tensión superficial también se ha atribuido como un factor que contribuye a la formación de perlas en las fibras de electrospun. En electrospinning, la carga sobre la solución de polímero en la aguja debe ser lo suficientemente alta como para superar la tensión superficial de la solución en el hilado. Si la tensión superficial es alta, existe una tendencia a que las moléculas de disolvente se reúnan [173]. Encontraron que diferentes disolventes pueden contribuir con diferentes tensiones superficiales. Con la concentración fija, reduciendo la tensión superficial de la solución, las fibras con cuentas pueden convertirse en fibras lisas.

Además, también demostraron que la tensión superficial y la viscosidad de la solución se pueden ajustar cambiando la relación de masa de la mezcla de solventes. Básicamente, la tensión superficial determina los límites superior e inferior del rango del electrospinning si

todas las demás condiciones son constantes [174, 175]. Adicionalmente se reportó que la tensión superficial de la solución puede disminuirse añadiendo tensioactivos, que mejoran la morfología de las fibras [173].

2.4.1.1.5. Conductividad

El electrospinning implica el estiramiento del polímero en solución usando la repulsión de cargas en el hilado. La conductividad de la solución no sólo afecta a la formación del cono Taylor, sino que también ayuda a controlar el diámetro de las nanofibras. Una solución con conductividad baja, la superficie de la gotita no tendrá carga para formar un cono de Taylor como resultado no tendrá lugar el electrospinning. Aumentar la conductividad de la solución a un valor crítico no sólo aumentará la carga sobre la superficie de la gotita para formar el cono Taylor, sino que también causará una disminución en el diámetro de la fibra [176]. Aumentar la conductividad más allá de un valor crítico impedirá de nuevo la formación del cono Taylor y el electrospinning. Este fenómeno podría explicarse teniendo en cuenta todo el proceso de electrospinning. El proceso de electrospinning depende de la fuerza de Coulomb entre las cargas sobre la superficie del fluido y la fuerza debida al campo eléctrico externo, sin embargo, la formación del cono de Taylor está gobernada en gran parte por la fuerza electrostática de las cargas superficiales creadas por el campo eléctrico externo aplicado (la componente del campo que es tangente a la superficie del fluido induce esta fuerza electrostática). Una solución de polímero dieléctrico ideal no tendrá suficientes cargas en la solución para moverse sobre la superficie del fluido; Por lo tanto, la fuerza electrostática generada por el campo eléctrico aplicado no será insuficiente para formar un cono Taylor e iniciar el proceso de electrospinning. Por el contrario, una solución polimérica conductora tendrá suficientes cargas libres para moverse sobre la superficie del fluido y formar un cono Taylor e iniciar el proceso de electrospinning [177]. Las soluciones poliméricas (orgánicas) no son conductoras, puede aumentarse su conductividad mediante la adición de sales iónicas como KH_2PO_4 o NaCl , esta afecta al proceso de electrospinning de dos maneras: (i) aumenta el número de iones en la solución polimérica, lo que resulta en el aumento de la densidad de carga superficial del fluido y la fuerza electrostática generada por el campo eléctrico aplicado y (ii) aumenta la conductividad de la solución polimérica, lo que da como resultado la disminución del campo eléctrico tangencial a lo largo de la superficie del fluido. A veces

también se puede lograr una alta conductividad de solución usando ácido orgánico como disolvente. Varios grupos de investigación han estudiado el efecto de la sal sobre el diámetro de las nanofibras; Por ejemplo, se utilizó ácido fórmico como disolvente para disolver el nylon y también se reportó que se agregó NaCl en 1% a la solución de poli (ácido D, L-láctico) (PDLLA). Observaron que después de añadir la sal a la disolución de polímero por separado, las nanofibras no sólo eran lisas, sino que también eran de pequeño diámetro [178, 179].

Tabla 3 Conductividad de Solventes [173].

Nº	Solvente	Conductividad (mS/Cm)	Ref.
1	Acetona	0.0202	[180]
2	DMF	1.09	[181]
3	Tetrahidrofurano	0.037	[180]
4	Agua Desionizada	0.447	[180]
5	Etanol	0.0554	[180]
6	Isopropanol	0.0385	[182]
7	Metanol	0.12	[182]

La Tabla 3 muestra la conductividad de algunos disolventes importantes. La constante dieléctrica de la solución polimérica se modifica para generar fibras con diámetros pequeños. Una solución con una mayor propiedad dieléctrica reduce la formación de perlas y el diámetro de la fibra electrospun resultante. La capacidad de hilar de una solución puede mejorarse mediante la adición de disolventes con constantes dieléctricas superiores.

2.4.1.1.6. Solvente

La selección del disolvente es uno de los factores clave para la formación de una nanofibra lisa y sin cuentas. Por lo general, dos cosas deben tenerse en cuenta antes de seleccionar el disolvente. En primer lugar, los disolventes preferidos para el proceso de electrospinning tienen que ser polímeros completamente solubles. En segundo lugar, el disolvente debe tener un punto de ebullición moderado. Su punto de ebullición da una idea de la volatilidad de un disolvente. Generalmente se cree que los disolventes que son volátiles tienen elevadas velocidades de evaporación que fomentan la fácil evaporación del disolvente de las nanofibras durante su vuelo desde la punta de la aguja hasta el colector. Sin embargo, los

disolventes altamente volátiles se evitan sobre todo porque sus puntos de ebullición bajos y altas velocidades de evaporación provocan el secado del chorro en la punta de la aguja. Este secado bloqueará la punta de la aguja, y por lo tanto obstaculizará el proceso de electrospinning. De forma similar, también se evitan disolventes menos volátiles debido a que sus puntos de ebullición alto evitan su secado durante el vuelo de las nanofibras. La deposición de nanofibras que contienen disolventes en el colector causará la formación de nanofibras con cuentas [183]. Numerosos grupos de investigación han estudiado los efectos del sistema disolvente y solvente sobre la morfología de las nanofibras [184] y concluyeron que similar al voltaje aplicado, el disolvente también afecta al sistema polimérico [139]. Además, el disolvente también desempeña un papel vital en la fabricación de nanofibras altamente porosas. Esto puede ocurrir cuando un polímero se disuelve en dos disolventes: uno de los disolventes actuará como un no disolvente. Las diferentes velocidades de evaporación del disolvente y del no disolvente conducirán a la separación de fases y, por lo tanto, darán como resultado la fabricación de nanofibras altamente porosas [185]. Similares resultados también fueron reportados por [186]. Además de la naturaleza volátil del disolvente, su conductividad y su momento dipolar son también muy importantes. Para investigar los efectos de la conductividad y el momento dipolar, probaron 18 disolventes y llegaron a la conclusión de que de los 18 disolventes utilizados, sólo cinco disolventes (Acetato de etilo, DMF, THF, Metil (etilcetona) y 1,2-dicloroetano) podrían utilizarse para el electrospinning de la solución polimérica de poliestireno, debido a que estos disolventes mostraron comparativamente mejores valores de conductividad y momento dipolar [181]. A continuación (Tabla 4), se muestra los diferentes solventes usados en el proceso electrospinning y sus respectivas propiedades.

Solventes	Tensión Superficial (mN/m)	Constante Dieléctrica	Punto de Ebullición (°C)	Densidad (g/ml)
Cloroformo	26.5	4.8	61.6	1.498
Dimetilformamida	37.5	38.3	153	0.994
Hexafluoroisopropanol	16.1	16.7	58.2	1.596
Tetrahidrofurano	26.4	7.5	66	0.886
Trifluoroetanol	21.1	27	78	1.393
Acetona	25.20	21	56.1	0.786
Agua	72.8	80	100	1.000
Metanol	22.3	33	64.5	0.791
Ácido Acético	26.9	6.2	118.1	1.049
Ácido Fórmico	37	58	100	1.21
Diclorometano	27.2	9.1	40	1.326
Etanol	21.9	24	78.3	0.789
Ácido trifluoroacético	13.5	8.4	72.4	1.525

Tabla 4 Propiedades de los solventes más usados [187].

2.4.1.2. Referentes al proceso

2.4.1.2.1. Alto voltaje

El nivel del voltaje, en electrospinning, proporciona los niveles apropiados de carga a la solución de polímero en la aguja de la jeringa, también determina la velocidad del chorro polimérico resultante y el campo eléctrico entre la punta de la aguja y el colector. El voltaje mínimo requerido para equilibrar la fuerza electrostática con la fuerza de tensión superficial es conocido como voltaje crucial o crítico. En este punto la forma cónica de la gotita se denomina el cono de Taylor (Fig. 9). El valor del voltaje crítico varía de polímero a polímero [188]. La formación de nanofibras de diámetro menor con un aumento en el voltaje aplicado es atribuido al estiramiento de la solución polimérica en correlación con la repulsión de carga dentro del chorro del polímero [185]. Si el voltaje aplicado es mayor que el voltaje crítico requerido por la solución, la mayor cantidad de carga hace que el chorro se acelere más rápido y un mayor volumen se extraerá de la punta de la aguja. Esto da como resultado la formación de un cono de Taylor más pequeño y menos estable y la generación de perlas en las fibras. Se reportó la formación de cuentas con un incremento del voltaje aplicado usando PEO/Agua [189]. La estabilidad del cono de Taylor depende tanto de la tensión y velocidad de alimentación. Tensiones más elevadas proporcionan mayor fuerza de repulsión que son útiles para obtención de fibras largas con diámetros pequeños. Tensiones menores, reducen la

aceleración del chorro y presenta un campo eléctrico más débil y las fibras aumentan su diámetro [190].

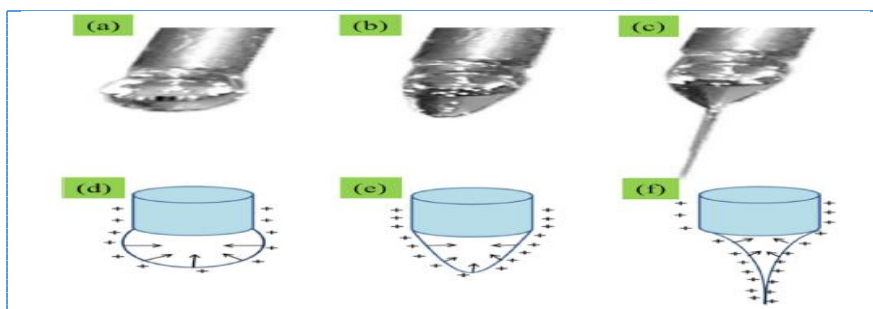


Figura 9. (a-c) Imágenes que muestran la deformación en tres etapas de la gotita de PVP bajo la influencia del campo eléctrico creciente. La caricatura (d-f) muestra el mecanismo del efecto de las cargas sobre las gotitas poliméricas[188].

La aplicación de alto voltaje a la solución de polímero retenida por su tensión superficial crea una carga sobre la superficie del líquido. La repulsión de carga alternada y la contracción de las cargas superficiales al contra-electrodo provocan una fuerza directamente opuesta a la tensión superficial. A medida que se incrementa la intensidad del campo eléctrico, la gota hemisférica formada en la punta de la punta de la aguja se convierte en forma cónica [188].

2.4.1.2.2. Distancia entre los electrodos

Las dimensiones de la fibra también se controlan variando la distancia entre la punta de la aguja metálica y el colector [173], además juegan un papel esencial en la determinación de la morfología de una nanofibra en el proceso de electrospinning. Similar al campo eléctrico aplicado, viscosidad y caudal, la distancia entre la punta de la aguja metálica y el colector también varía con el sistema polimérico. La morfología de las nanofibras podría verse afectada fácilmente por la distancia, ya que depende del tiempo de deposición, de la tasa de evaporación y del intervalo de inmovilización [191]. Por lo tanto, es necesario mantener una distancia crítica para preparar nanofibras de electrospun lisas y uniformes, y cualquier cambio a ambos lados de la distancia crítica afectará la morfología de las nanofibras [187]. Cuando la distancia entre la punta y el colector es pequeña, el chorro viaja una distancia más corta antes de llegar a la placa de colector y se ha encontrado que aumenta la aceleración del chorro hacia el colector. El exceso de disolvente puede hacer que las fibras se fusionen una con otra para formar uniones que pueden proporcionar resistencia adicional [192]. Si la distancia entre la punta y el colector es grande, hay una disminución en el diámetro promedio

de la fibra [193]. Esto es debido al tiempo más largo que la solución tiene para estirarse antes de que se deposite sobre el colector. Si la distancia es demasiado grande, no se depositan fibras en el colector [194]. Numerosos grupos de investigación han estudiado el efecto de la distancia entre la punta de la aguja y el colector y concluyeron que las nanofibras defectivas y de gran diámetro se forman cuando esta distancia se mantiene pequeña, mientras que el diámetro de la nanofibra disminuye conforme aumenta la distancia [190, 191, 195]. Sin embargo, hay casos en los que no se observó ningún efecto sobre la morfología de la nanofibra con un cambio en la distancia entre la aguja metálica y el colector [175].

2.4.1.2.3. Velocidad de flujo

El flujo de la solución polimérica a través de la punta metálica de la aguja determina la morfología de las nanofibras. Se pueden preparar nanofibras por electrospinning sin perlas uniformes mediante un caudal crítico para una solución polimérica. Este valor crítico varía con el sistema polimérico. Por ejemplo, en el caso del poliestireno, cuando se aumentó el caudal a 0,10 ml / min, se observó formación de perlas. Sin embargo, cuando el caudal se redujo a 0,07 ml / min, se formaron nanofibras libres de perlas. El aumento de la velocidad de flujo más allá de un valor crítico no sólo conduce al aumento del tamaño de poro y el diámetro de fibra, sino también a la formación de perlas (debido al secado incompleto del chorro de nanofibra durante el vuelo entre la punta de la aguja y el colector metálico) [154]. Debido a que los incrementos y disminuciones de la velocidad de flujo afectan a la formación y al diámetro de la nanofibra, se prefiere un caudal mínimo para mantener un equilibrio entre la solución polimérica que sale y el reemplazo de dicha solución con una nueva durante la formación del chorro [154, 196]. Esto también permitirá la formación de un cono de chorro estable y, a veces, un chorro retrocedido (un chorro que emerge directamente desde el interior de la aguja sin aparente gotita o cono). Los chorros recónditos no son chorros estables, y durante el proceso de electrospinning, estos chorros se reemplazan continuamente por chorros de cono. Como resultado de este fenómeno, se forman nanofibras con un amplio diámetro [197]. Además de la formación de perlas, en algunos casos, a un caudal elevado, también se han descrito defectos similares a una cinta [154] y gotitas no unidas [197]. La formación de perlas y estructuras de tipo cinta con un caudal aumentado se atribuyó principalmente a la no evaporación del disolvente y al bajo estiramiento de la solución en el

vuelo entre la aguja y el colector metálico. El mismo efecto podría atribuirse también a un incremento en el diámetro de las nanofibras con un aumento en el caudal [198]. La presencia de las gotas no pegadas se atribuye a la influencia de la fuerza gravitatoria [197]. Otro factor importante que puede causar defectos en la estructura de la nanofibra es la densidad de carga superficial. Cualquier cambio en la densidad de carga superficial también puede afectar la morfología de la nanofibra. Por ejemplo, Se reveló que el caudal y la corriente eléctrica están directamente relacionados entre sí. Ellos estudiaron los efectos del caudal y la densidad de carga superficial usando varios polímeros, incluyendo PEO, Acido Poliacrílico (PAA), Alcohol polivinílico (PVA), Poliuretano (PU) y Policaprolactona (PCL). En el caso de PEO, observaron que un aumento en el caudal aumentó simultáneamente la corriente eléctrica y disminuyó la densidad de carga superficial. Una reducción en la densidad de carga superficial permitirá la fusión de nanofibras durante su vuelo hacia el colector [180, 199].

2.4.1.2.4. Diámetro interno de la aguja

El diámetro interior de la aguja de la jeringuilla también tiene un efecto sobre las características físicas de las fibras electrospun. Si el diámetro interior de la aguja es pequeño; Reduce la formación de perlas en las fibras durante el electrospinning [200]. Esta reducción podría deberse a la menor exposición de la solución a la atmósfera durante el electrospinning. La disminución del diámetro interno del orificio provoca una reducción del diámetro de las fibras. Cuando el diámetro interior de la aguja es menor, la tensión superficial de la gotita aumenta y se requiere una mayor fuerza columbina para provocar el inicio del chorro. Como resultado, la aceleración del chorro disminuye y esto permite más tiempo para que la solución se estire y se alargue antes de ser recogida. Sin embargo, si el diámetro del orificio es demasiado pequeño, puede no ser posible extraer una gotita de solución en la punta del orificio [194].

2.4.1.2.5. Efecto del colector

En la mayoría de los experimentos de electrospinning, el colector se fabrica utilizando materiales conductores (tales como papel de aluminio) que están conectados a tierra de manera que existe una diferencia de potencial estable entre la fuente y el colector. Para un colector conductor, las cargas sobre las fibras se disipan permitiendo que más fibras sean

atraídas al colector como resultado, las fibras son capaces de empaquetarse [201]. Si se utilizan materiales no conductores como colector; Las cargas sobre el chorro de electrospinning se acumularán rápidamente en el colector dando como resultado menos fibras depositadas [202]. Por lo tanto, los materiales no conductores suelen tener una densidad de empaquetamiento inferior en comparación con los recogidos en una superficie conductora.

La porosidad del colector, afecta la calidad de la fibra depositada. Los colectores porosos, tales como papel y malla metálica, tienen una densidad de empaque inferior que las superficies lisas tales como hojas de metal. La naturaleza estática o dinámica de los colectores también tiene un efecto en el proceso de electrospinning. Los colectores giratorios dinámicos se han utilizado para obtener las fibras alineadas. El colector giratorio da al disolvente más tiempo para evaporarse y también aumenta la velocidad de evaporación de los disolventes sobre las fibras [203]. Esto mejora la morfología de la fibra donde se requieren fibras distintas. Por ejemplo, la dimetilformamida (DMF) es un buen disolvente para la mayoría de los polímeros en el proceso de electrospinning, pero tiene un punto de ebullición alto que hace que las fibras sigan húmedas cuando se depositan en él colector. Se muestra los diferentes tipos de colectores estáticos y dinámicos (Fig. 10). La fig. 10a ilustra un colector de metal estático muy simple para la instalación de electrospinning que produce una red o malla de fibras. La Fig. 10b muestra dos barras metálicas paralelas que se utilizan como colector en lugar de una placa metálica. Esta configuración produce fibras de mayor y menor diámetro, en comparación con el colector de placas metálicas. Sin embargo, esta configuración da como resultado fibras de longitud limitada. También se pueden obtener fibras alineadas mediante el colector estático con pequeños cambios en el colector, como se muestra en la Fig. 10c. En este proceso dos piezas de cartón se utilizan como un colector cuando se cubre con papel de aluminio para la conductividad. La altura de los dos colectores es la misma, pero ambos están separados por una distancia de unos pocos centímetros. El campo eléctrico se divide en dos fracciones hacia los bordes de los colectores opuestos. Las nanofibras están influenciadas por dos fuerzas diferentes una es la fuerza f_a debido a una carga inducida en la superficie de los dos colectores a tierra y otro es la fuerza f_b debido a la división del campo eléctrico por el alto voltaje. La dirección de la fuerza electrostática f_b debe ser la misma que las líneas de campo eléctrico que juegan un papel clave en tirar de los dos extremos de las nanofibras hacia los dos colectores y alinear las fibras. Además, cuando

las nanofibras se mueven hacia los colectores, se inducirían cargas negativas sobre las superficies de los dos colectores, generando la fuerza electrostática basándose en las interacciones de Coulomb. Esto estira la nanofibra a través del espacio para tenerlo posicionado perpendicular al borde del colector. Después del electrospinning, se puede observar que las nanofibras suspendidas entre los colectores están más alineadas que las depositadas sobre la superficie de los colectores. La Fig. 10d presenta un colector dinámico, el colector de tambor giratorio, que da lugar a fibras más largas con menor diámetro. El método más básico para obtener fibras alineadas es mediante el uso de un colector de tambor giratorio. Las fibras se forman a partir del chorro de electrospinning y se recogen en el tambor, girando a una velocidad muy alta hasta miles de rpm (revolución por minuto). Este método ha tenido éxito en la obtención de poli (ácido glicólico) (PGA) alineado con 1000 rpm y fibras de colágeno con una velocidad de rotación de 4500 rpm [204]. Para alinear las fibras alrededor del tambor, es necesario que el mandril gire a una velocidad muy alta de modo que las fibras pueden ser recogidas sobre la superficie del tambor y enrollarlas alrededor de él. Esta velocidad se conoce como la rotación de alineación. Si la rotación del tambor es más lenta que la rotación de alineación, las fibras se depositarán aleatoriamente sobre el tambor. Se reportó el uso de un colector de tambor cableado para obtener fibras alineadas por [205], debido a la menor velocidad de rotación comparada con otras técnicas de alineación de fibras tales como el mandril giratorio. Cuando el tambor gira a velocidades más bajas, el campo eléctrico creado por los hilos paralelos con espacios entre ellos juega un papel en la alineación de las fibras. El diagrama esquemático de la electrospinning con el colector de tambor de alambre se muestra en la Fig. 10e. La deposición más baja y las fibras alineadas largas pueden ser cosechadas mediante la manipulación del campo eléctrico durante la electrospinning usando cables conductores alrededor del tambor como se muestra en la Fig. 10f. Esta configuración se usa para controlar el área de deposición manipulando la distancia entre los cables conductores. Todas las modificaciones anteriores se utilizan para controlar la trayectoria del chorro, controlando el campo eléctrico entre la punta y el colector. Otra modificación que se puede usar es un colector giratorio con borde afilado como se muestra en la Fig. 10g. Debido a las líneas de campo electrostático que son perpendiculares a las líneas equipotenciales, el chorro de electrospinning tiende a seguir la dirección de las líneas de campo y convergen en el borde afilado. A medida que el chorro se desplaza hacia

el borde afilado, la rotación del disco enrolla continuamente las fibras a lo largo de este borde. Por lo tanto, está claro que las líneas de fuerza convergen hacia el colector de disco conectado a tierra. En principio, las nanofibras se pueden extraer de cualquier superficie colocada en la parte superior del colector de discos y que puede deformarse para ajustarse a la forma del borde afilado. En la Fig. 10h se ha utilizado comúnmente cinta de carbono para cubrir el borde afilado [206]. La velocidad de rotación del colector de disco de borde afilado es de alrededor de 1000 rpm y el diámetro de fibra también está entre 300 nm y 400 nm. Esta configuración se utiliza para extraer una capa más gruesa de fibras que otros colectores dinámicos. La introducción de un pasador afilado con un potencial negativo en el tambor giratorio se puede utilizar para crear un campo eléctrico que comienza en la punta de la aguja y converge en el punto de clavija en el tambor giratorio como se muestra en la Fig. 10i [207]. El pasador en el mandril está montado verticalmente y se encuentra directamente debajo de la aguja de la jeringa cargada positivamente como se muestra en la Fig. 10j. Esta configuración con el tambor se ha probado a velocidades de rotación de hasta 2000 rpm. Se demostró que el poli (metacrilato de metilo) (PMMA) recogido, utilizando el pasador en el mandril, estaba mejor alineado que cuando se recogía en un solo mandril giratorio. En este caso, se encontró que la distancia entre los dos electrodos era de unos pocos cm [207]. La corta distancia es necesaria para mantener el campo eléctrico desde la aguja hasta el pasador afilado. Si la distancia es demasiado grande, el pin afilado no podrá alterar el campo eléctrico para que las líneas de campo converjan hacia él. Dado que el pasador afilado se coloca dentro del tambor, la distancia desde la punta de la aguja al colector sería aún más corta. Estos tipos de colectores se recomiendan si se utilizan disolventes más volátiles para disolver el polímero.

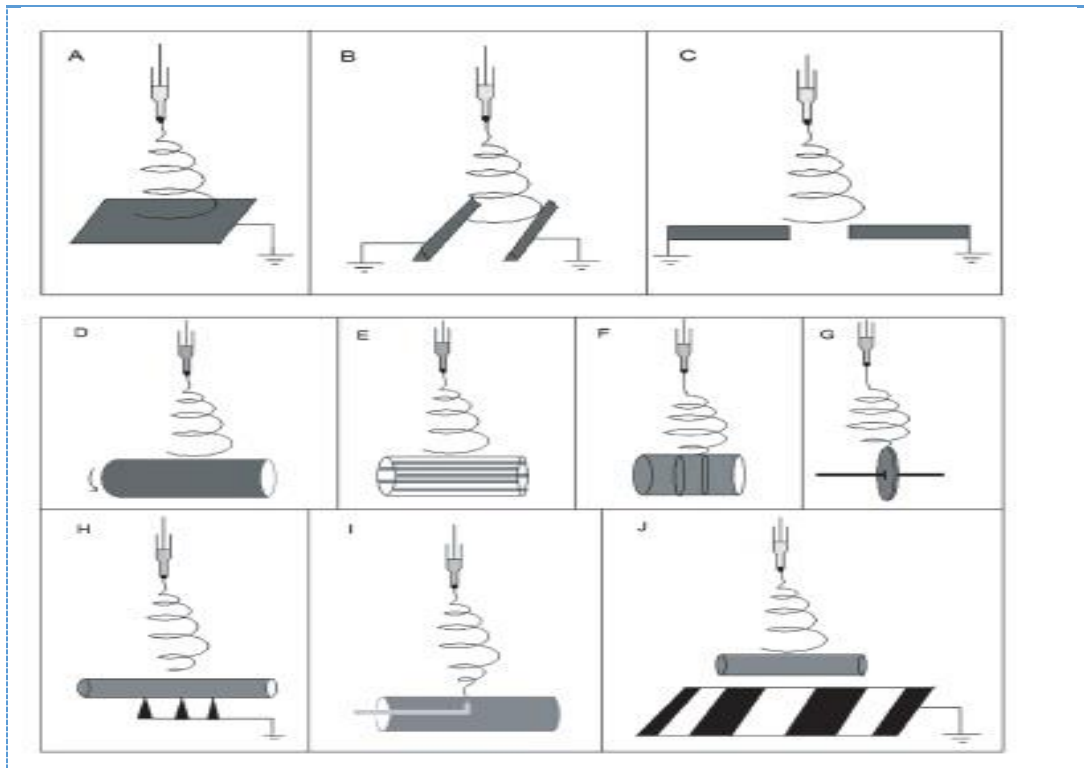


Figura 10. Imágenes de los diferentes tipos de colectores (a-c)Colectores estáticos y (d-j) Colectores dinámicos [173].

2.4.1.3. Referente a las condiciones ambientales

Además de los parámetros de electrospinning y solución, recientemente se ha reportado que factores ambientales (ambientales) como la humedad relativa y la temperatura también afectan el diámetro y la morfología de las nanofibras [208, 209]. La humedad causa cambios en el diámetro de las nanofibras controlando el proceso de solidificación del chorro cargado. Sin embargo, este fenómeno depende de la naturaleza química del polímero. Se estudiaron el cambio en el diámetro de las nanofibras con cambios en la humedad usando PVA, PEO y su solución de mezcla PVA/Ácido hialurónico (HA), PEO/Quitosano (CS). Observaron que el diámetro de las nanofibras disminuyó de 667 nm a 161 nm (PVA) y de 252 nm a 75 nm (PEO) con un aumento de la humedad del 4% al 60%. Para la mezcla, la disminución fue aún mayor; Por ejemplo, la humedad disminuyó de 4% a 50% y el diámetro de las nanofibras para PVA/HA disminuyó de 231 nm a 46 nm y para PEO/CS de 231 nm a 46 nm [209]. Una disminución similar en el diámetro de nanofibras de PEO con el aumento de la humedad también se informa por [210]. La humedad también juega un papel importante en la creación de nanofibras porosas cuando se utiliza el sistema de disolvente binario. Utilizaron PMMA

y un sistema disolvente binario Diclorometano (DCM)/Dimetilformamida (DMF) en una proporción de 8:2 para producir nanofibras altamente porosas. La creación de los poros se atribuyó a las diferentes velocidades de evaporación de los dos disolventes. El disolvente más volátil (DCM) comienza a evaporarse más rápidamente que el disolvente menos volátil (DMF). Esta diferencia en las tasas de evaporación de los dos disolventes produce un efecto de enfriamiento, Fenómeno similar a la transpiración. Este efecto de enfriamiento da lugar a la condensación del vapor de agua en las gotitas de agua (como también se observa durante condiciones nubladas o en la niebla.) Las gotas de agua se asientan en las fibras. Como el agua es miscible con DMF [211], la evaporación completa de los disolventes y las gotitas de agua de las fibras, dando como resultado la formación de fibras electrospun porosas PMMA. Una observación similar fue reportada utilizando acetato de celulosa (CA) y Poli (Vinilpirrolidona) (PVP) [212]. También se ha reportado el efecto de la temperatura en el electrospinning de las fibras de la poliamida-6 que se extienden a partir de 25 a 60 ° C y encontraron que, con el aumento de temperatura, hay un rendimiento de las fibras con un diámetro menor y se le atribuyo este rendimiento a la disminución de la viscosidad de las soluciones poliméricas a temperaturas incrementadas. Existe una relación inversa entre la viscosidad y la temperatura[187].

2.5. Aplicaciones de la nanofibras

Las nanofibras tiene una amplia variedad de aplicaciones, sobre todo en áreas biomédicas tales como vendaje para heridas, la ingeniería de tejidos, los vasos sanguíneos artificiales, etc. pueden ser también muy útil en sistemas de filtrado, sensores, ropa de protección para aplicaciones militares, así como en dispositivos nanoelectrónicos como nanohilos en interconexiones, súper condensadores, celdas de combustible, etc. Una breve descripción de las áreas de aplicación se da en la Fig. 11. Después de haber visto cómo electrospinning se lleva a cabo, es el momento de echar un vistazo a algunos de los impresionantes trabajos que ya se ha hecho en el área de la electrónica basada en estas fibras.

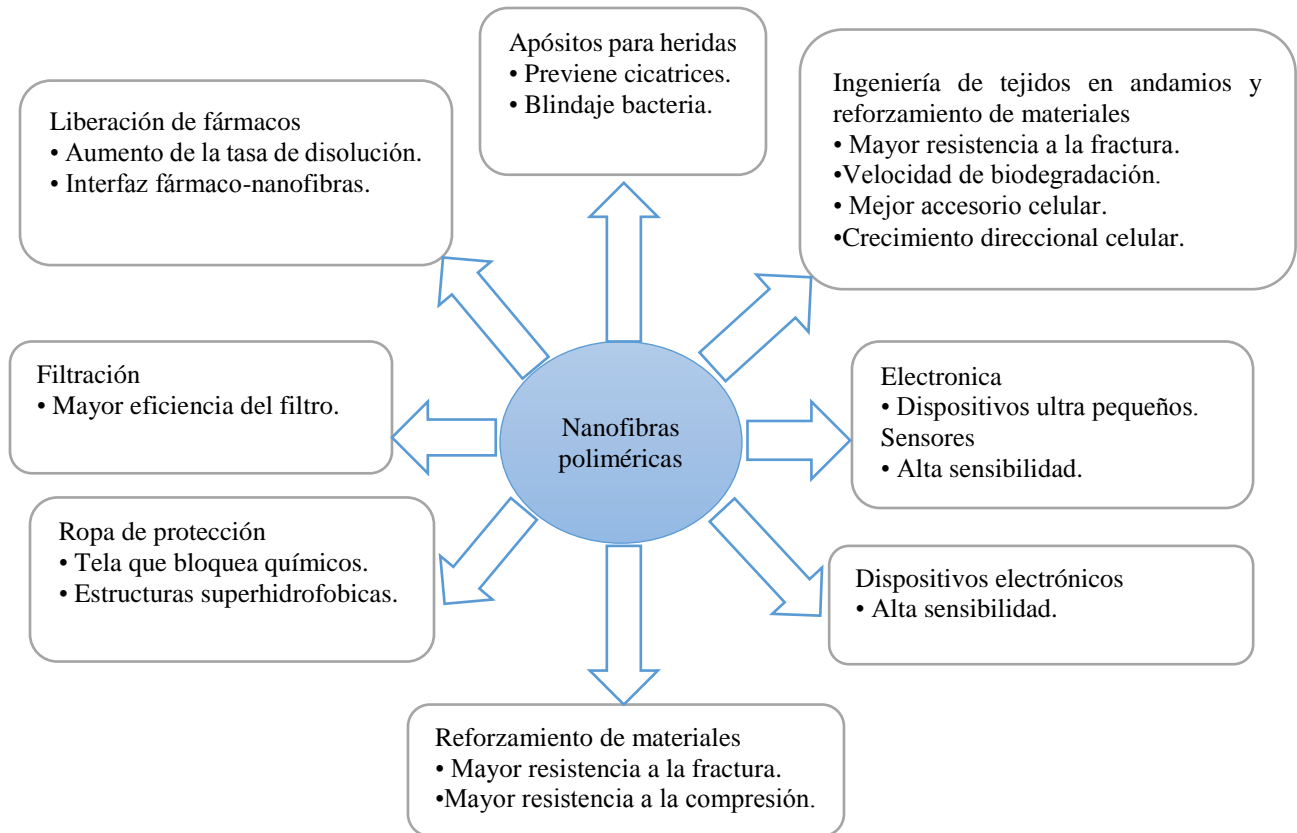


Figura 11 Muestra en pocas palabras las formas en que las nanofibras de polímeros pueden encontrar aplicaciones útiles en el filtrado, ingeniería de tejidos, dispositivos electrónicos, ropa protectora, etc. [98].

2.5.1. Dispositivos electrónicos

La electrónica de plástico, a veces llamados electrónica impresa o electrónica orgánica, se está volviendo cada vez más popular y tiene su propio mercado. A diferencia de la electrónica a base de silicio, la electrónica de plástico es útil en áreas de gran superficie tales como pantallas electrónicas enrollables, iluminación eficiente y de bajo costo, las celdas solares de larga duración. Tiene una gran ventaja sobre la electrónica convencional, en el sentido de que los circuitos se pueden producir a un coste relativamente bajo por impresión a inyección de tinta sobre superficies, ya sea rígido o flexible. Además, los materiales básicos son polímeros y otras sustancias orgánicas; estos no requieren procesos muy costosos a diferencia de la electrónica de semiconductores basados en silicio, los cuales se identifica como un proceso de alta tecnología y de alto costo. Los dispositivos plásticos y electrónicos de este modo han logrado abrirse un mercado por sí mismos, a pesar de que algunas de las

características pueden no llegar a compararse con su homólogo semiconductor inorgánico. En este contexto, las nanofibras y las membranas producidas por electrospinning pueden mostrar una mejor conductividad iónica, la estabilidad electroquímica, resistencia interna baja y la mejora de las características de carga-descarga fueron comparadas con los preparados por los esquemas convencionales. Nanohilos y nanotubos pueden funcionar como dispositivos miniaturizados, así como interconexiones eléctricas. Los nanodispositivos tales como transistores de efecto de campo (FET) [213], diodos Schottky [214], interruptores eléctricos [215] y memorias [216] que hasta ahora se han demostrado. Electrospinning ha mostrado ser muy prometedor en el logro de nanoestructura 1-D con las ventajas de reducción del tamaño de los dispositivos y la densidad compacta de los componentes en los circuitos [217]. Electrodo hecho de nanofibras de poliméricas muestra en las baterías de iones de litio una excelente capacidad de velocidad, alta capacidad reversible y buen ciclo de rendimiento [218]. La gran área de superficie de nanofibras de carbono activado mejora la densidad energética del súper condensador [219]. Nanocompuesto de cables conductores tienen estructuras cuasi-1-D muestran una alta conductividad eléctrica y se han utilizado en sensores químicos ultra-sensible, optoelectrónica y catálisis. También se utilizan en electrodos flexibles. Una vez más, los actuadores sobre la base de fibra por electrospinning muestran un mejor rendimiento ya que exhiben alta tensión y una rápida respuesta [220].

2.5.1.1. Nanocables

Que las propiedades físicas de los materiales dependen críticamente de sus dimensiones ha sido ampliamente demostrada en varias investigaciones en dos dimensiones (2-D) película delgada y tridimensional (3-D) nanocristales simples. Esto ha aumentado el interés en 1-D nanoestructura tales como nanovarillas, nanocables, nanotubos, nanofibras y nanocintas desde sus distintivas geometrías podrían tener una gran ventaja. De hecho, exhiben nuevas propiedades físicas y químicas, y tienen aplicaciones potenciales en nanodispositivos y mostrar menor tamaño y la forma dependiente de la óptica, magnética y propiedades electrónicas [221-224].

Hay muchos esquemas para la preparación de nanomateriales en 1-D, como el método dirigida por molde [225], el enfoque fase-vapor [226], crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS) [227], síntesis solvotermal [228] y auto-ensamblaje. Impresionante los esfuerzos de

investigación se han enfocado hacia la síntesis de nanotubos de carbono y nanocables semiconductores. Los nanocables exhiben varias características sorprendentes, tales como una relación grande entre área de superficie a volumen, flexibilidad en superficies funcionales y rendimientos mecánicos superiores. En una manera similar, polímeros también tienen excelentes propiedades mecánicas y térmicas; ellos pueden ser fácilmente dibujados en forma de láminas finas, cables, etc., o moldeados en diferentes formas y tamaños. Sin embargo, si podemos hacer que estos polímeros, los cuales tienen tales propiedades mecánicas y térmicas maravillosas puedan llevar a cabo también propiedades de conductividad eléctrica, entonces podemos tener lo mejor de ambos mundos y que puede evitar los componentes metálicos que son muy caros, siempre que sea posible reemplazarlos con tales plásticos conductores. De hecho, estos polímeros pueden hacerse conductores eléctricos de dos maneras distintas. Una forma es mediante la combinación de los polímeros con polvos metálicos o de carbón para mejorar de manera razonable la conductividad y moldeándolos en diferentes objetos. Aquí el polímero actúa como una matriz en la cual las partículas de metal conductoras se mantienen en posición para conducir la electricidad. La ventaja es que necesitamos sólo una muy pequeña 'carga' de las partículas metálicas para alcanzar niveles razonables de conducción eléctrica, al mismo tiempo sin deteriorar las propiedades atractivas de la matriz de polimérica, es decir sus propiedades mecánicas y térmicas. La conductividad también se puede ajustar en cierta medida por el cambio de la cantidad de "carga" del polvo de metal. El segundo método para obtener polímeros conductores es modificar intrínsecamente sus estructuras para que puedan conducir la electricidad. El Premio Nobel de Química en el año 2000 fue otorgado a estos tres científicos, MacDiarmid, Shirakawa y A. J. Heeger, por demostrar por primera vez que el poli (acetileno) se puede ser un conductor intrínseco.

Por lo tanto, las fibras de poliméricas aislantes que son obtenidas por electrospinning pueden también desarrollarse como nanocables conductores mediante una dispersión adecuada de nanopartículas de plata, oro, grafito, nanotubos de carbono (CNT), etc., agregados en la solución del polímero antes de realizar el electrospinning [4-6]. Las características de corriente-voltaje de los nanocables conductores obtenidos por electrospinning (Fig. 12a). Los polímeros en este caso es PMMA se le dispersó con 1% MWCNT y adicionalmente se fue aumentando para observar su comportamiento en cuanto a conducción (Fig. 12b) [229].

Además de tales partículas metálicas conductoras y el CNT, varias otras nanopartículas tales como óxidos cerámicos, materiales ferroeléctricos y nanopartículas de compuestos, tales como ZnO, TiO₂, BaTiO₃, etc., fueron agregados para preparar nanofibras y nanocables con atractivas funcionalidades por electrospinning [230-232].

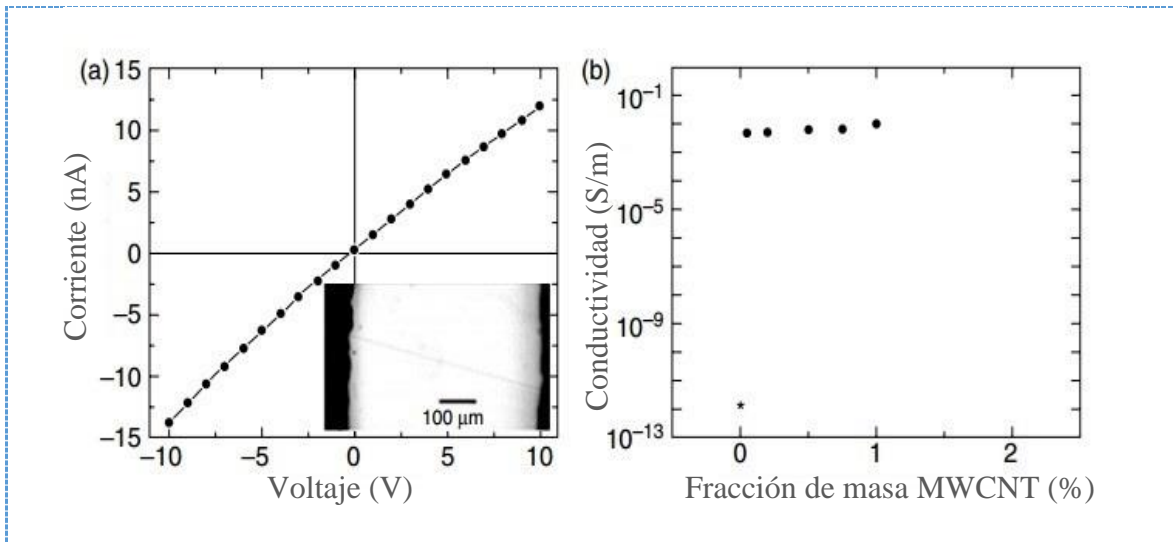


Figura 12. (a) Muestra la característica I-V de la fibra. La resistencia de la nanofibra a la pendiente de la línea es de unos 780 mili-Ohm. (b) Variación de la conductividad de las fibras compuestas simples con una diferente fracción de masa de MWCNT [229].

También será posible evitar de los nanocables poliméricos compuestos mediante el tratamiento térmico controlado cuando los polímeros se descomponen y escapan, dejando atrás los nanocables con materiales especiales. Por lo tanto, la preparación de tales nanocables funcionalizados con óxidos complejos, el cual fue un gran desafío desde hace algunos años, ahora se ha encontrado un método muy simple como el electrospinning. Estas fibras de óxido de cerámica también se pueden preparar directamente mediante con el uso de la combinación de técnicas sol-gel y electrospinning [233]. Las interesantes propiedades de óxidos ferroeléctricos, tales como polarización espontánea, de alta permitividad dieléctrica y piezo-y-piroelectricidad, hacen el ferroeléctricos tenga una nanoestructura 1-D una clase extremadamente interesante de material para la investigación, otra opción para obtener nanocables con propiedades piezoeléctricas es el uso del PVDF que está siendo utilizado intensamente para aplicaciones útiles como sensores [234] y nanogeneradores [234]. Interesantemente, los nanocables tipo collar con monocristalito de titanato de plomo (BaTiO₃) se han reportado en un área a gran escala usando electrospinning [235].

2.5.1.2. Actuadores

El poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF) es un polímero barato, flexible, altamente no reactivo, con buena propiedad piezoeléctrica [236]. Puede ser muy útil para la conversión de energía entre dominios eléctricos y mecánicos y, por tanto, como accionadores electromecánicos, músculos artificiales, sensores de movimiento y cosechadoras de energía. Existen muchos informes sobre actuadores basados en películas de PVDF [234, 237, 238]. PVDF es un polímero semicristalino que consta de cuatro fases cristalinas α , β , γ y δ . Entre éstos, la fase α no polar es la más común y se encuentra usualmente en polvos y películas comercialmente disponibles. Tiene orientación aleatoria de los momentos dipolares, y así los momentos dipolares se cancelan mutuamente. La fase β tiene todos los momentos dipolares apuntando en la misma dirección, de manera que es responsable de las propiedades piezoeléctricas del polímero, ya que el comportamiento piezoeléctrico se basa en la orientación del dipolo dentro de la fase cristalina del PVDF. Se fabricó un actuador piezoeléctrico utilizando una fibra doblemente sujeta (PVDF) preparada por electrospinning [239]. El efecto piezoeléctrico se potenció adicionalmente polarizando la fibra bajo una tensión de 2 kV durante 2 h a una temperatura de 80°C. Se ha detectado un desplazamiento de 2 μm en el centro de una fibra de PVDF suspendida correspondiente a una deformación de 0,004%, como resultado del efecto piezoeléctrico. El campo eléctrico aplicado fue de 1,6 V/ μm . Esta tecnología abre aplicaciones de actuación para sistemas nano/micro electromecánicos (NEMS / MEMS).

2.5.1.3. Sensores piezoeléctricos

Las nanofibras semiconductores con propiedades piezoeléctricas han atraído un gran interés de investigación debido a la aplicación potencial en la conversión de celdas mecánicas en electricidad [240]. Generalmente, los nanomateriales utilizados en la depuración de energía mecánica incluyen: basadas en películas [241], y nanofibras basados en sensores piezoeléctrico [242, 243] Dos típicos nanofibras piezoeléctricas se fabrican a partir de zirconato titanato de plomo (PZT) o fluoruro de polivinilideno (PVDF) por electrospinning [244, 245]. Las nanofibras de PZT preparados por un proceso de electrospinning exhiben una constante de tensión piezoeléctrica extremadamente alta (g_{33} , 0,079 V m N⁻¹), alta flexibilidad y alta resistencia mecánica [246]. Se fabricaron nanofibras alineadas de PZT

mediante el depósito de las nanofibras en los electrodos preparados utilizando placas de platino de hilo fino interdigitadas, el substrato inferior es de silicio. Se usa una capa de polidimetilsiloxano (PDMS) para transportar la presión aplicada (Fig. 13). Los electrodos de extracción a un circuito externo están conectados a los electrodos Pt como se muestra en la Fig. 13a. El voltaje positivo y negativo generado es inducido por el flujo transitorio de electrones cuando la carga externa está activada y removida [247]. Además, el voltaje está relacionado con la presión que se aplica sobre la superficie del sensor piezoeléctrico como se muestra en la Fig. 13b. Sin embargo, para obtener una buena propiedad piezoeléctrica, generalmente se requiere un proceso de recocido a alta temperatura (600 ° C) para las nanofibras de PZT [248].

Las nanofibras de PVDF puede ser un candidato perfecto en dispositivos usables o implantes en cuanto a la combinación de las propiedades del material en peso ligero y flexibilidad [249]. Utilizaron un disco giratorio de alta velocidad para obtener nanofibras alineados de PVDF en los que la longitud de las nanofibras puede alcanzar varios centímetros [245]. La ilustración esquemática de un modelo analítico para la respuesta de matrices de fibras P(VDF-TrFe) se muestra en la Fig. 13c. El efecto piezoeléctrico para diferentes longitudes efectivas se investiga como se muestra en la Fig. 13d. El voltaje se incrementa a medida que la presión aumenta con una relación lineal. Además, los restos de respuesta, definidos como sensibilidad, también aumentan a medida que la longitud efectiva aumenta de 3 a 6 mm. La respuesta de presión teórica consiste en los resultados experimentales a la longitud efectiva de 6 mm.

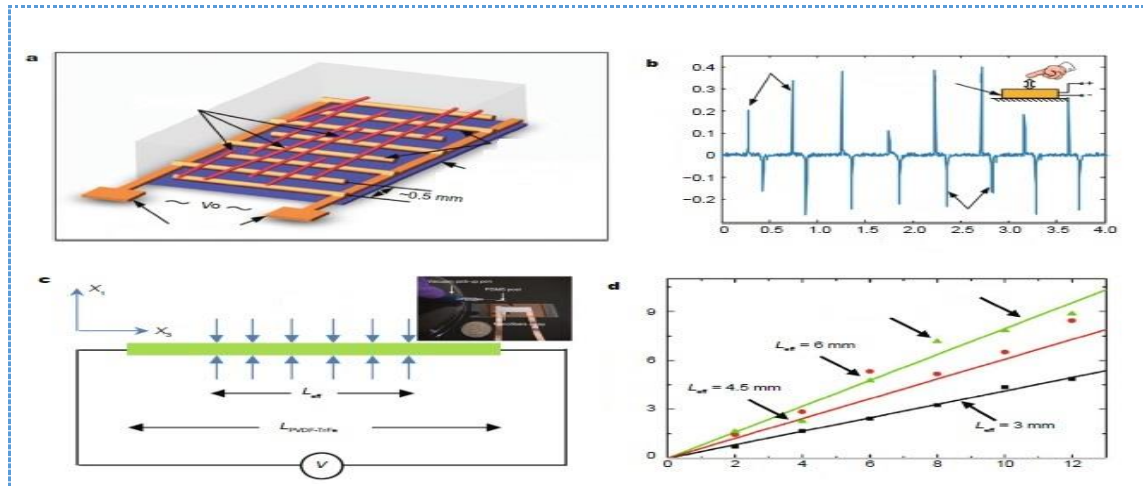


Figura 13. Aplicación para sensores piezoeléctricos. (a) Vista esquemática del generador de nanofibras de PZT. (B) Salida de tensión medida cuando se aplica una carga dinámica en la parte superior del generador [244], (c) Ilustración esquemática de un modelo analítico para la respuesta de matrices de fibras P(VDF-TrFe), (d) Voltaje vs. presión a diferentes longitudes efectivas [245].

III. JUSTIFICACIÓN

El interés por obtener materiales con nuevas y mejores propiedades que sean atractivos para desarrollarlos en diversas aplicaciones innovadoras, además que sean a través de procesos simples y menos costosos, se justifica por el crecimiento y desarrollo tecnológico que demanda la aparición de estos nuevos materiales y así no depender de los materiales convencionales que pasan por procesos sofisticados y costosos.

Hoy en día las aplicaciones de la técnica electrospinning en combinación de la técnica sol-gel se han incrementado exponencialmente gracias a su simplicidad y versatilidad, además de mostrar ser especialistas en lograr nanoestructuras en 1-D. Para ello se propone la utilización de una matriz polimérica termoplástica que aproveche las propiedades electrónicas de la plata que estarán embebidas en la misma, todo esto con la finalidad de desarrollar nanofibras de tipo compuestas, como base para un nuevo material con propiedades eléctricas y térmicas interesantes que permitan ser aplicadas o desarrolladas en el campo de la electrónica, para el desarrollo de dispositivos con mayor rendimiento y/o eficiencia como: sensores, capacitores, celdas solares, actuadores, nanocables, entre otras.

Por lo mencionado en líneas arriba, el planteamiento y desarrollo se justifica para este presente trabajo.

IV. HIPÓTESIS

Es posible obtener películas de nanofibras de PVDF incorporadas con nanopartículas de plata para aplicaciones electrónicas, mediante la técnica de electrospinning en combinación de la técnica sol-gel, controlando el diámetro, características como la morfología y estructura, encontrando los parámetros que más afectan a la producción de las mismas, a través de un diseño de experimento fraccionado 2^{5-2} resolución III y una metodología de superficie de respuesta, donde se tendrá como respuesta las propiedades eléctricas (Efecto Hall) y térmicas (Fotoacústica) para luego las y así determinar la aplicación en un dispositivo electrónico.

V. OBJETIVOS

5.1. Objetivo principal

Evaluar las propiedades eléctricas y térmicas de las nanofibras incorporadas con nanopartículas de plata.

5.2. Objetivos particulares

Con el fin de alcanzar el objetivo principal anteriormente señalado, se han definido los siguientes objetivos particulares:

- I. Diseñar y construir un sistema para desarrollar la metodología por electrospinning para la formación de nanofibras poliméricas que contengan las nanopartículas de plata.
- II. Obtener las nanopartículas de plata mediante el método físico de síntesis asistida por irradiación de microondas.
- III. Realizar las caracterizaciones de las nanopartículas de plata y luego de nanofibras incorporadas con nanopartículas de plata mediante técnicas de UV-vis, Nanozetasizer, MEB, MET y DRx.
- IV. Evaluar el efecto de los factores del proceso mediante un diseño de factorial fraccionario en cuanto al diámetro de las nanofibras y sus propiedades eléctricas (Técnica Efecto Hall) y térmicas (Técnica Fotoacústica).
- V. Implementar la metodología de superficie de respuesta para encontrar las condiciones óptimas en cuanto a la conductividad eléctrica.

VI. MATERIALES Y METODOS

6.1. Materiales

Los reactivos utilizados para la obtención de las nanofibras incorporadas con NPs-Ag se detallan a continuación:

Polivinilpirrolidona (PVP10) – ($M_w = 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) – ($M_w 534000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Nitrato de Plata (AgNO_3 , 99.9%)

N, N-Dimetilformamida (DMF), Acetona Grado Analítico y Etanol grado Absoluto

fueron adquiridos de Sigma Aldrich (USA) y usados como fueron recibidos.

6.2. Metodología

Para poder desarrollar los objetivos anteriormente mencionados, se plantea siguiente metodología (Fig. 14). Donde se combina la técnica sol-gel con la técnica de electrospinning para la obtención de las nanofibras poliméricas incorporadas con NPs-Ag.

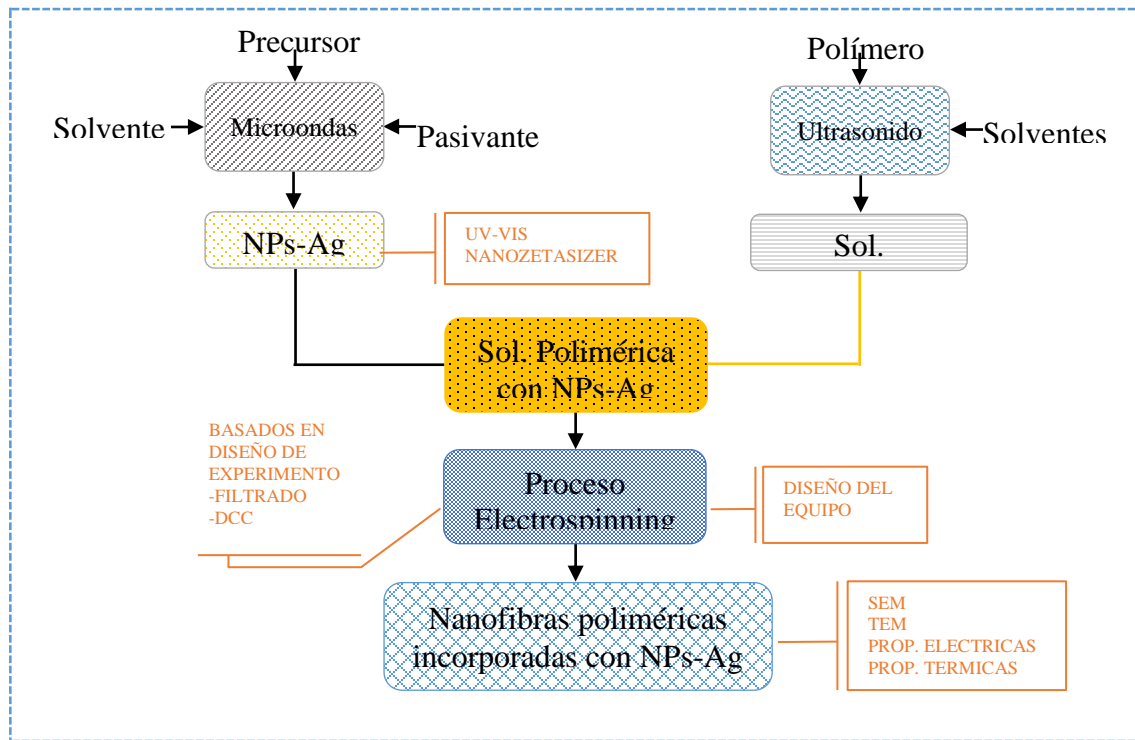


Figura 14. Metodología del proceso experimental

6.2.1. Diseño e implementación del equipo

Se da detalle de la instrumentación utilizada para el diseño y elaboración de la técnica electrospinning en el Laboratorio Biomateriales con el que se han llevado a cabo los experimentos a temperatura y humedad ambiente (Fig. 15). Los instrumentos fueron sufriendo modificaciones con el desarrollo de los experimentos de acuerdo a los resultados preliminares.



Figura 15. Equipo de electrospinning para la obtención de la nanofibras.

6.2.1.1. Bomba de inyección y jeringa

Se utilizó una bomba reguladora de caudal programable de la marca New Era Pump Systems (USA), modelo NE-4000 de doble canal para el control automático y preciso del caudal para la formación adecuada de las nanofibras. Las jeringas con su aguja de punta redonda que se ocuparan son de tipo plástico hipodérmicas de la marca BD Plastipak™ con un volumen de 5ml.

6.2.1.2. Fuente de alto voltaje

El campo eléctrico es generado por una fuente de alimentación de alto voltaje variable de 0 a 40 kV en corriente continua de la marca Spellman (USA), con medidor analógico de alto voltaje y corriente para tener mayor precisión en la regulación del alto voltaje. Además, se construyó dos cajas protectoras para aislar el campo eléctrico generado por la fuente de alta voltaje de material acrílico transparente con un espesor de 0.6 mm de esta manera tener mantener la seguridad en proceso del electrospinning.

6.2.1.3. Platos colectores

Se probaron diferentes platos colectores en las pruebas preliminares con la finalidad de obtener nanofibras lo más alineadas posibles:

Plato colector Tipo cilíndrico de Latón de diámetro 15 cm y longitud 48 cm, este fue obtenido del equipo separador magnético de rueda inducida de marca Carpco y modelo HP16-114, que fue cubierto por una lámina de aluminio para poder extraer la muestra depositada.

Plato colector tipo varillas de cobre en paralelo con espacio entre las varillas de 1.5 cm, este fue elaborado según la revisión bibliográfica.

6.2.1.4. Higrómetro digital

Con la finalidad de conocer las condiciones ambientales con las que se está realizando el proceso de electrospinning de las muestras se ocupó un medidor digital de temperatura y humedad de la marca Termo meter y modelo TA-318.

6.2.2. Síntesis de nanopartículas de plata

La obtención de NPs-Ag fue asistida por irradiación de microondas, para la aplicación de la técnica se utilizó un horno de microondas de la marca DAEWOO, modelo KOR-1N0AS con una potencia de 1500 W y frecuencia 2.45 Hz. de exclusivo uso para el laboratorio.

En un procedimiento típico, se tomaron 5 ml de una solución etanólica de PVP en un frasco de vidrio con tapa rosca de 10 ml, se añadió 1M de AgNO₃. La solución casi incolora fue irradiada por microondas durante 8 segundos, la que se volvió instantáneamente a un color marrón intenso característico, luego se procedió a agitar durante 2 min. La ventaja de la síntesis mediada por microondas sobre el calentamiento convencional es la cinética mejorada de la reacción generalmente por uno o dos orden de magnitud, debido al calentamiento inicial rápido y la generación de zonas localizadas de alta temperatura en los sitios de reacción [250].

6.2.3. Síntesis de la matriz polimérica incorporada con nanopartículas de plata.

6.2.3.1. Preparación de la solución

Cantidades medidas de PVDF se agitaron ultrasónicamente en un co-disolvente de DMF/Acetona a 45°C hasta que se formó una solución de polímero transparente y homogénea. A continuación, la solución se enfrió a temperatura ambiente. Posteriormente se adiciono diferentes alícuotas de nanopartículas de plata a las soluciones de PVDF, las cuales serán mostradas en las tablas de los diseños experimentales propuestos.

6.2.3.2. Proceso electrospinning

Para los procesos de electrospinning para la obtención de nanofibras, se tomó en cuenta lo mencionado en el capítulo de antecedentes, donde pudimos conocer que los principales factores que afectan al proceso dependen de las propiedades de la solución, del proceso y las condiciones ambientales, debido a eso los factores tomados en cuenta para el proceso de electrospinning estarán sujetos a dos modelos de diseños experimentales.

6.2.4. Diseños experimentales

Se plantean dos análisis estadísticos, el primero será un diseño factorial fraccionado 2⁵-2 de resolución III con la finalidad de evaluar los factores que podrían tener mayor efecto en cuanto a la formación de nanofibras (diámetros), propiedades eléctricas y térmicas, el segundo será un diseño central compuesto (DCC) para encontrar las condiciones óptimas en

mediante una metodología de superficie de respuesta solo en cuanto a las propiedades eléctricas de las nanofibras poliméricas incorporadas con nanopartículas de plata esto debido a la aplicación a dispositivos electrónicos.

6.2.4.1. Diseño factorial fraccionado 2^{5-2} resolución III

De acuerdo a la revisión de la literatura y las pruebas preliminares, se optó por este diseño por la cantidad de factores a evaluar, porque este diseño me permite correr una fracción de un diseño completo factorial 2^k , ya que se puede suponer razonablemente que ciertas interacciones de orden superior son insignificantes, por lo tanto, es posible obtener información de los efectos principales y las interacciones de orden inferior. Su principal aplicación de los diseños factoriales fraccionarios son en los experimentos de tamizado o exploración, esto me permite evaluar aquellos factores con efectos grandes y descartar muchos factores que tengan un efecto reducido o nulo sobre la respuesta, es común utilizar esta clase de diseños en las primeras etapas de investigación o de un proyecto, para tener una mayor precisión a la hora de evaluar los factores que intervienen. Los factores codificados y sus niveles de variación de muestran identificados en la Tabla 5.

Tabla 5. Factores para el diseño de tamizado y sus niveles de variación.

Factores codificados	Unidades	-1	1
X₁	%	12	16
X₂	%	4	12
X₃	mL·h ⁻¹	0.4	0.8
X₄	kV	14	20
X₅	cm	12	15

X₁ = Concentración PVDF

X₂ = Concentración NPs-Ag

X₃ = Velocidad de Flujo

X₄ = Voltaje Aplicado

X₅ = Distancia entre la aguja y el colector

El termino resolución III, me indica que ninguno de los efectos principales es alias de ningún otro efecto principal, pero los efectos principales son alias de las interacciones de dos factores, y algunas interacciones pueden ser alias entre sí. Entonces para llevar a cabo la síntesis de nanofibras poliméricas incorporadas con NPs-Ag se tomó una fracción del total

del diseño factorial 25 teniendo en total de 8 experimentos y todos fueron realizados de manera aleatoria (Tabla 6).

Tabla 6 Diseño factorial fraccionario 25-2 de resolución III.

Corridas	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	-1	-1	-1	1	1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	1
4	1	1	-1	1	-1
5	-1	-1	1	1	-1
6	1	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1	-1
8	1	1	1	1	1

X₁ = Concentración PVDF

X₂ = Concentración NPs-Ag

X₃ = Velocidad de Flujo

X₄ = Voltaje Aplicado

X₅ = Distancia entre la aguja y el colector

6.2.4.2. Diseño central compuesto

Después del análisis estadístico del diseño de tamizado, se definieron las variables independientes con mayores efectos, junto con la determinación de los niveles máximos y mínimos para cada variable (tabla 7).

Tabla 7. Factores para el diseño de optimización y sus niveles de variación.

Factores codificados	Unidades	-1.414	-1	0	1	1.414
X ₁	%	14.82	20	32.5	45	50.18
X ₂	mL·h ⁻¹	0.24	0.3	0.45	0.6	0.66

X₁ = Concentración NPs-Ag

X₂ = Velocidad de Flujo

Se llevó a cabo la síntesis de las nanofibras poliméricas incorporadas con NPs-Ag mediante este diseño central compuesto, que está conformado por un factorial 2K (donde K=2), una serie de corridas axiales y 5 puntos centrales, teniendo en total de 13 experimentos y todos fueron realizados de manera aleatoria (tabla 8).

Tabla 8. Diseño central compuesto

Corridas	X ₁	X ₂
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1.414	0
6	1.414	0
7	0	-1.414
8	0	1.414
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

X₁ = Concentración NPs-Ag

X₂ = Velocidad de Flujo

6.2.5. Análisis estadísticos

El análisis de los resultados de las mediciones eléctricas, térmicas de las nanofibras incorporadas con nanopartículas de plata se realizará mediante el uso de un diseño de tamizado y un diseño de superficie de respuesta asistido por un software estadístico (Design-Expert 7, Stat-Ease Inc., EUA), para obtener los modelos matemáticos que describen las interacciones entre las variables independientes y las variables de respuesta. La significancia de los modelos para ambos diseños será probada a través de análisis de varianza (F test) y el coeficiente de determinación (R²).

6.2.5.1. Análisis del diseño factorial fraccionado 2⁵⁻² de resolución III

De acuerdo con el diseño de tamizado, los datos experimentales serán usados para determinar el coeficiente β_i de la ecuación (polinomial lineal), cuyo modelo se establece en la ecuación (1). La influencia de los factores que tienen mayor efecto sobre las respuestas en cuanto a la formación de nanofibras (diámetros), propiedades eléctricas y térmicas serán evaluados por el análisis en la curva media-normal (prueba de Daniel), Pareto (Efecto valor-t) y los gráficos de las respuestas vs los factores, mediante estos análisis determinaremos que factores tienen mayor efecto sobre las respuestas y cuales se mantendrán constantes para la posterior aplicación del diseño de superficie de respuesta.

Modelo lineal para el diseño de tamizado

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \varepsilon \quad (1)$$

donde: Y_i = función respuesta.
 X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 = variables independientes.
 β = coeficiente estimado por mínimos cuadrados.
 ε = residuo que mide el error experimental, representando una distribución con media igual a cero y varianza igual a σ^2 .

6.2.5.1. Análisis del diseño central compuesto

Según la metodología de superficie de respuesta, los datos experimentales serán utilizados para determinar los coeficientes β_i y β_{ij} de la ecuación de expansión de la serie de Taylor (polinomial cuadrática), cuya expresión general se establece en la ecuación (2). La influencia de las variables será analizada a través de los gráficos de superficie de respuesta para determinar las condiciones óptimas en cuanto a las propiedades eléctricas.

Modelo cuadrático para la metodología de superficie de respuesta

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{12} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon \quad (2)$$

donde: Y_i = función respuesta.
 X_1 y X_2 = variables independientes.
 β_i y β_{ij} = coeficientes estimados por mínimos cuadrados.
 ε = residuo que mide el error experimental, representando una distribución con media igual a cero y varianza igual a σ^2 .

6.3. Caracterizaciones

6.3.1. Evaluación de las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata (Uv-vis)

Se obtuvieron espectros de absorción de las nanopartículas de plata utilizando un espectrofotómetro marca Cary 50 (Varían, USA), realizando un barrido de 300 nm hasta 800 nm. Las soluciones coloidales fueron diluidas 50 veces en una relación de 1:10 y posteriormente se colocaron en una celda de cuarzo para realizar la medición.

6.3.2. Dispersión de luz modo dinámico (DLS)

La distribución de tamaño de partícula se determinó mediante dispersión de luz modo dinámico, utilizando un equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) (Fig. 18). La preparación de las muestras se realizó diluyendo 43 μ l de la suspensión de nanopartículas de plata en una solución de 10ml etanol con índice de refracción de 1.361 y viscosidad de 1.74cp, para posteriormente tomar 1 μ l en una cubeta de plástico para medir tamaños. Toda la medición se procesó a una temperatura de 20°C.

6.3.3. Potencial Z

El potencial Z de las nanopartículas de plata (carga de superficie) se determinó por velocímetro láser Doppler, utilizando un equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) (Fig. 16). Las muestras de igual manera se diluyeron 43 μ l de la suspensión de nanopartículas de plata en una solución con 10 ml de etanol y se colocaron en una celda para medir potencial Z, la cual tiene 2 electrodos por donde atraviesa un potencial eléctrico y esto es lo que permite determinar la carga de superficie de la partícula. El volumen necesario para la prueba es aproximadamente 800 μ L. El potencial zeta se calculó usando la ecuación de Henry.



Figura 16. Nano Zetasizer ZS (CICATA IPN Unidad Legaría)

6.3.4. Estudio de morfología y tamaño de las nanofibras incorporadas con nanopartículas de plata (SEM)

La morfología y la distribución de tamaños de las nanofibras incorporadas con nanopartículas de plata fueron evaluadas empleando un Microscopio Electrónico de Barrido JEM-6390 LV (Jeol, Japón) (Fig. 17) y un voltaje de aceleración de 20kV. Las muestras fueron cortadas, montadas sobre porta muestras metálico y recubiertas con oro bajo condiciones de vacío por un proceso de sputtering (Desk IV, Denton Vacuum). En cuanto a la distribución de tamaño se analizaron 150 fibras por cada muestra, empleando un software de diseño para la medición ImageJ.

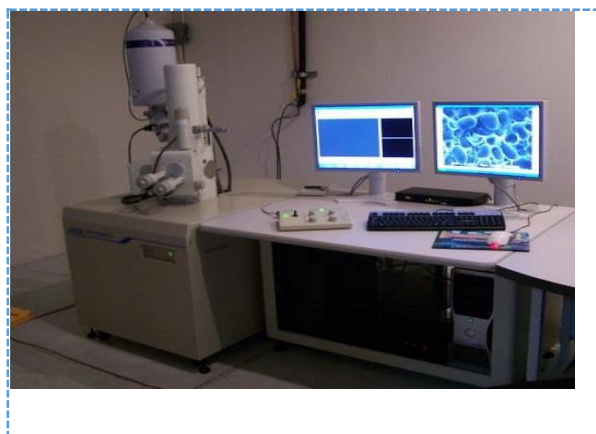


Figura 17. Microscopio electrónico de barrido (CICATA IPN Unidad Legarúa)

6.3.5. Estudio de la incorporación de las nanopartículas de plata en las nanofibras poliméricas (TEM)

La incorporación y la distribución de las nanopartículas de plata en la matriz polimérica fueron examinados empleando un microscopio electrónico de transmisión (JEOL-JEM1010, Japón) (Fig. 18). Las muestras fueron preparadas mediante el crecimiento de las nanofibras incorporadas con nanopartículas de plata sobre una rejilla de cobre. Las micrografías se obtuvieron a distintas magnificaciones utilizando una potencia de 60kV.



Figura 18. Microscopio electrónico de transmisión (Central de microscopia del IPN)

6.3.6. Difracción de Rayos X

El objetivo de esta técnica de caracterización es esencialmente la identificación la fase β – *Beta* de la matriz de PVDF y los picos característicos de las NPs-Ag que están incorporadas en la matriz de PVDF, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único y así determinar su identidad, patrón de difracción y composición química. El equipo empleado fue un difractómetro marca Bruker-AXS, modelo D8-advance acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre de 1.5406 \AA , empleando un monocromador de haz difractado para seleccionar la radiación $K\alpha$.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda corta producidas por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-5} hasta 100 \AA .

El análisis de difracción de rayos X consiste en hacer incidir sobre a muestra a caracterizar un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia, para recoger posteriormente la intensidad de los rayos reflejados. El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg (1912), que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

6.3.7. Evaluación de las propiedades eléctricas

Las mediciones de las propiedades eléctricas de las nanofibras incorporadas con nanoparticulas de plata fueron evaluadas por el sistema de medición de efecto hall de cuatro

puntas (HMS-3000) de tipo comercial (Fig. 19). Se prepararon las muestras y se cortaron en forma cuadrada para luego ser conectada en una placa de montaje con 4 contactos, para luego ser introducidas en el sistema de entrada de densidad de flujo magnético de 0.55T. Es de vital importancia conocer el espesor de cada muestra la cual fue obtenida con ayuda de un medidor digital “Mitotoyo”, este dato es necesario para la determinación de la concentración de portadores.



Figura 19. Equipo de medición por efecto hall (CICATA IPN Unidad Legaría)

Este fenómeno consiste en que si una corriente eléctrica fluye por una lámina de material (conductor, semiconductor) de forma rectangular, y si dicho material se sitúa en el seno de un campo magnético aplicado de manera perpendicular al plano de la lámina, una fuerza (fuerza de Lorentz) actúa sobre los portadores de carga del material. Esta fuerza hace que los portadores de carga se acumulen en el extremo de +x o -x de la lámina (de acuerdo con el sentido de la corriente y del campo aplicado), de tal forma que aparece un voltaje, llamado voltaje Hall en honor a E. H. Hall que lo descubrió en 1879, entre dos puntos situados a un lado y a otro de la lámina (Fig. 20). El efecto Hall está dado por:

$$V_H = \frac{I \cdot B}{n \cdot e \cdot d} \quad (3)$$

Donde I es la corriente que pasa a través de la muestra, B es el campo magnético (0,55 T), n es la densidad de movilidad de carga, e es la carga del electrón y d es el grosor de la muestra.

El estudio del Efecto Hall se utiliza para obtener información sobre el tipo y número de portadores de carga, movilidad y resistividad.

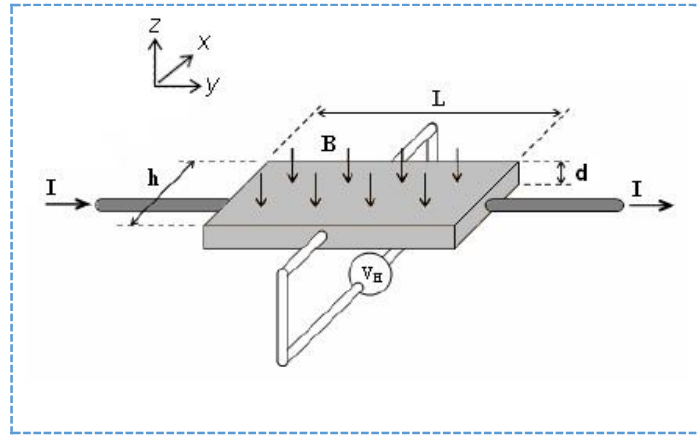


Figura 20. Voltaje Hall (V_H) medido sobre una lámina.

6.3.8. Evaluación de las propiedades térmicas por espectroscopia fotoacústica

El modelado teórico matemático del efecto fotoacústica en sólidos sobre la base de ondas térmicas se dio en 1976 por Allan Rosencwaig y Allen Gersho [251]. El modelo propuesto por RG se fundamenta en la suposición de que el calentamiento periódico de la superficie de una muestra da lugar a flujo de calor en esta y que se difunde hacia un gas contenido en una celda cerrada. En este modelo se considera el flujo de calor unidimensional en una celda cilíndrica y se demuestra que solamente una capa relativamente delgada de aire en su interior adyacente a la superficie del sólido (muestra), responde térmicamente al flujo de calor periódico que proviene de él. Esta capa de aire sufre un calentamiento y un enfriamiento alternado, comportándose como un pistón vibratorio, de tal forma que los cambios de presión generan una señal fotoacústica.

En el modelo se asume una celda FA cilíndrica de diámetro D y longitud L (Fig. 21). El micrófono detecta la presión promedio producida en la celda y la muestra de espesor l_s está ubicada de tal forma que su superficie frontal este expuesta al gas (aire) interno de la celda y su parte posterior en contacto con una base de poca conducción térmica y de espesor l_b . La longitud de la columna de gas l_g está dada por $l_g = L - l_s - l_b$. Se asume que el gas y el material no absorben luz.

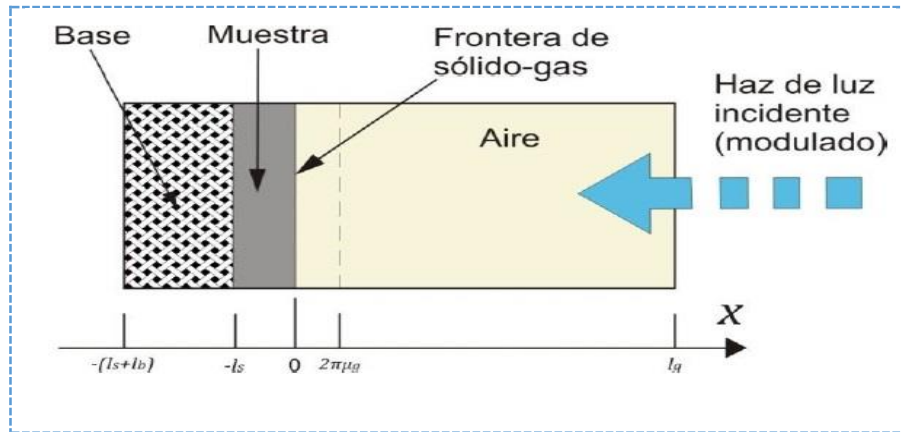


Figura 21. Vista transversal de la celda FA cilíndrica.

6.3.8.1. Técnica fotoacústica de celda abierta (CFA)

Para las mediciones de la difusividad térmica (α) de las nanofibras poliméricas incorporadas con nanopartículas de plata, recurrimos a la técnica fotoacústica de celda abierta CFA (Fig. 22) [252, 253]. Este método consiste en montar la muestra sobre la entrada de sonido delantera de un micrófono de electreto de tal manera que una celda fotoacústica está formada por la muestra, más específicamente por la región de la muestra en la entrada, las paredes interiores y la membrana del micrófono [254]. A través de este método se puede obtener información sobre las propiedades térmicas transversales de la muestra (en realidad, de la región de la muestra en la entrada) ya que el haz de luz modulada ilumina la muestra en la superficie opuesta a la que está en contacto con el micrófono. Las muestras fueron crecidas sobre una lámina de aluminio con un espesor de $29 \mu\text{m}$ durante el proceso de electrospinning por lo que no fue necesario adjuntarlas con pasta térmica, estas muestras obtenidas en el diseño de tamizado fueron cortadas en tamaños de aproximadamente $1 \times 1 \text{ cm}$ y colocadas sobre la celda fotoacústica abierta. La señal de salida del micrófono se amplificó con un amplificador Lock-in y la amplitud de la señal FA y la fase se midieron como una función de la frecuencia de modulación (f). La señal FA fue generada, en altas frecuencias de modulación, por el efecto de flexión termoelástica la cual predice una dependencia de frecuencia $1/f$ en la amplitud de la señal FA. En un régimen térmicamente grueso, $l \gg \left(\frac{\pi f}{\alpha}\right)^{1/2}$, donde l es el espesor total, la expresión de la fase de señal FA (φ) para la señal termoelástica se muestra como sigue [255]:

$$\varphi = \frac{\pi}{2} + \arctan\left(\frac{-1}{z-1}\right) \quad \text{Ec. (4)}$$

donde $z = l \times \left(\frac{\pi f}{\alpha}\right)^{1/2}$, indicando que α puede obtenerse a partir de la dependencia de la frecuencia de la fase de señal FA. Los valores de (α) corresponden a la difusividad térmica de la muestra con la lámina de aluminio. En orden de obtener la difusividad térmica (α_m) de solo de la muestra, usamos la Ec. 4, en la cual tomamos en cuenta la difusividad térmica efectiva (α) para un sistema bicapa se muestra a continuación:

$$\frac{l}{\sqrt{\alpha}} = \frac{l_m}{\sqrt{\alpha_m}} + \frac{l_{al}}{\sqrt{\alpha_{al}}} \quad \text{Ec. (5)}$$

donde l_m y l_{al} son espesores de la película y de la lámina de aluminio, respectivamente. Además, α_m y α_{al} son la difusividad térmica de la muestra y de la lámina de aluminio, respectivamente. Por lo tanto, si tomamos $\alpha_{al} = 0.97 \text{ cm}^2/\text{s}$ de la literatura [256] será posible obtener finalmente la α_m .

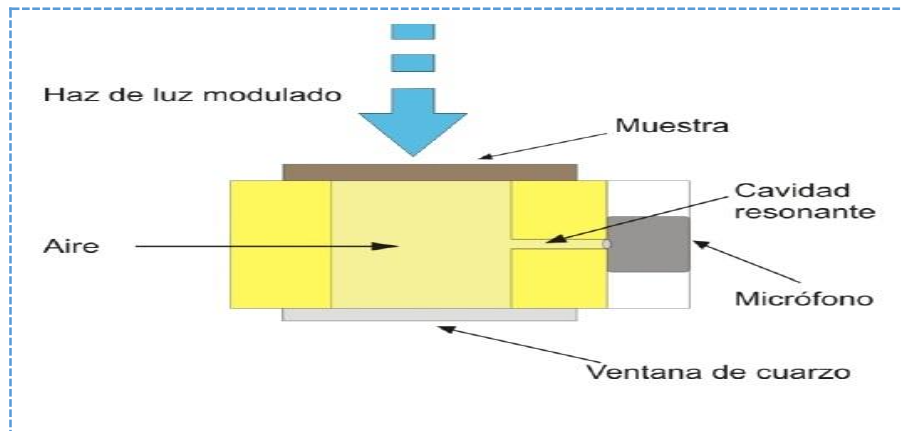


Figura 22. Vista transversal de la celda fotoacústica abierta (CFA)

6.3.8.2. Técnica fotoacústica de celda cerrada (CFC)

Este principio de basa en el uso de un transductor piroeléctrico para detectar la amplitud y la fase de las variaciones de temperatura causadas por el calentamiento periódico inducido por un haz de luz modulado sobre la muestra, en esta configuración la muestra se encuentra en el interior de una celda cerrada que contiene aire u otro gas. La celda esta acoplada a un micrófono que capta la señal producida (Fig. 23). Esta tecnica me permite obtener la efusividad térmica ($e = \sqrt{k\rho c}$, $[Ws^{1/2}m^{-2}k^{-1}]$), así como espectros de absorción de una amplia gama de materiales. La efusividad térmica es una medida de la impedancia térmica

de un cuerpo o de su capacidad de intercambio de calor con el medio ambiente [257]. Esta técnica tiene como sus principales ventajas que no requiere de un tratamiento complejo para preparar la muestra, no requiere de contactos eléctricos y no es destructiva, además presenta alta sensibilidad.

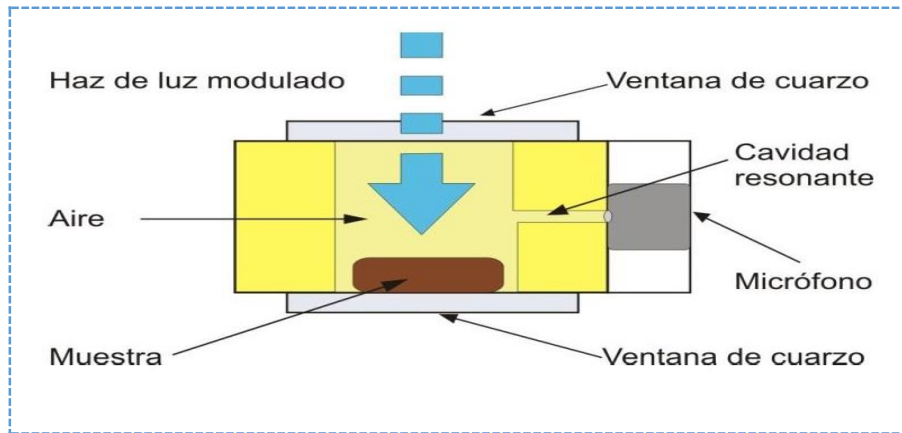


Figura 23. Vista transversal de la celda fotoacústica cerrada (CFC)

Entonces para obtener la efusividad térmica, la configuración del equipo consistió en un láser de Helio-Neón (He-Ne) cuyo haz de luz fue modulado por un modulador acústico-óptico dirigida por fibra óptica. Las muestras de nanofibras de PVDF incorporadas con nanopartículas de plata fueron obtenidas según el diseño de experimento y crecidas sin aluminio, las cuales luego se cortaron a un tamaño de 5x5 mm y fijadas con grasa térmica sobre el detector piroeléctrico. La señal piroeléctrica se amplificó con un amplificador lock-in y la amplitud y la fase se midieron como una función de f .

Para la geometría IPPE, cuando se supone una muestra térmicamente gruesa, la expresión teórica usada para ajustar los datos experimentales es:

$$\theta(w) = \frac{(1 - e^{-\sigma_p l_p})(1 + b) + (e^{-\sigma_p l_p} - 1)(1 - b)}{(1 + b)^2 e^{\sigma_p l_p} - (1 - b)^2 e^{-\sigma_p l_p}} \quad (6)$$

Donde $\theta(w)$ es la señal de salida del detector piroeléctrico, l_p es el espesor piroeléctrico, $b = e_s/e_p$, con e_s y e_p las efusividades térmicas para las muestras y piroeléctrico, respectivamente.

XII. RESULTADOS Y DISCUSION

7.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata

7.1.1. Formación de NPs-Ag por la tecnica microondas

En la síntesis asistida por microondas de las nanopartículas de plata, puede controlarse el tamaño de las nanopartículas eficazmente en una distribución más estrecha que el calentamiento convencional debido a una nucleación homogénea y rápida. Cuando las moléculas dipolares tratan de reorientarse con respecto a un campo eléctrico alterno, estas pierden energía en forma de calor, por fricción molecular. La disipación de la energía de microondas a la energía térmica depende del factor de pérdida dieléctrica. La disipación de potencia del microondas por unidad de volumen en un material (P) está dada por la siguiente ecuación:

$$P = cE^2f\varepsilon'' = cE^2f\varepsilon' \tan \delta \quad (8)$$

Dónde c es una velocidad de radiación, E es el campo eléctrico en el material, f es la frecuencia de la radiación, ε' y ε'' son la constante dieléctrica y pérdida dieléctrica respectivamente. ε' representa la permitividad relativa, que es una medida de la capacidad de una molécula para ser polarizada por un campo eléctrico y $\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ es el factor de disipación de energía o tangente de pérdida. En la ecuación anterior ε'' es el parámetro físico más importante que describe la capacidad de un material para calentar en el campo de la irradiación por microondas. Por lo tanto, el etanol es un solvente ideal para la agitación por microondas ya que su punto de ebullición es de 18°C y sus valores ε'' y ε' son 6.08 y 24.3 respectivamente.

Empleando la síntesis asistida por microondas y los precursores anteriormente listados es posibles que las nanopartículas de plata sigan el mecanismo (Fig. 24) planteado de la siguiente manera:

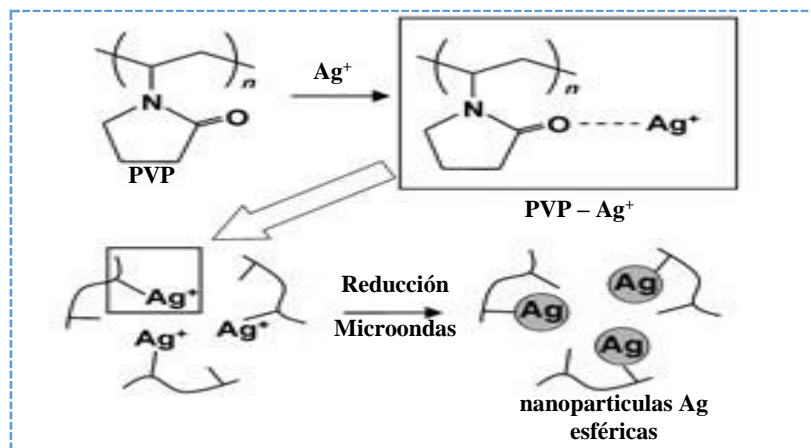


Figura 24. Preparación de nanopartículas de plata por irradiación de microondas de $AgNO_3/PVP$ en una solución acuosa.

La irradiación por microonda acelera el calentamiento del poli (vinilpirrolidona) (PVP) que está estabilizando la superficie metálica, de este modo se crearán puntos calientes en las superficies estabilizadas por el agente tensioactivos. La formación uniforme de puntos calientes y las superficies calientes también aceleran la reducción de los precursores metálicos y la nucleación del clúster metálico, llevando a nanoestructuras uniformes con tamaños pequeños.

7.1.2. Espectroscopia UV-Visible

Se obtuvo el espectro de absorción de las nanopartículas sintetizadas bajo el método asistido por microondas, el cual estuvo dirigido a la aplicación del bien conocido método de reducción de una sal de plata ($AgNO_3$) con un agente pasivante (PVP) las cuales fueron diluidas 50 veces y dispersadas en una solución acuosa de etanol. Los resultados de la respuesta óptica de la dispersión se muestran en la (Fig. 25), en la que se muestra un espectro típico de absorción UV-vis obtenido para un sistema coloidal de nanopartículas de plata. Los espectros analizados presentaron una sola banda simétrica de resonancia de plasmón superficial. La máxima absorbancia UV-vis se ubicó en un rango de longitud de onda de 405 a 410 nm. La aparición de espectros de absorción simétricos con absorbancia máxima a 420nm es debido a la resonancia bipolar de partículas de plata esferoidales relativamente pequeñas, por ejemplo, se ha reportado que la emisión de un pico a 400nm corresponde a nanopartículas de plata de menos de 5nm de diámetro, mientras que, si el pico de absorción se desplaza a 420nm, el tamaño de predominante de las partículas es de alrededor de 20nm [30, 258]. El

color de la solución coloidal fue tendiendo de un color amarillo claro a un color marrón intenso después de la irradiación por microondas. El color de los metales nobles en solución es el resultado de la reflexión y transmitancia de la luz incidente. Estas propiedades están en función de los cambios de la banda de plasmón superficial. Por lo anterior podemos reafirmar que las síntesis realizadas producen nanopartículas con un tamaño inferior a 20 nm.

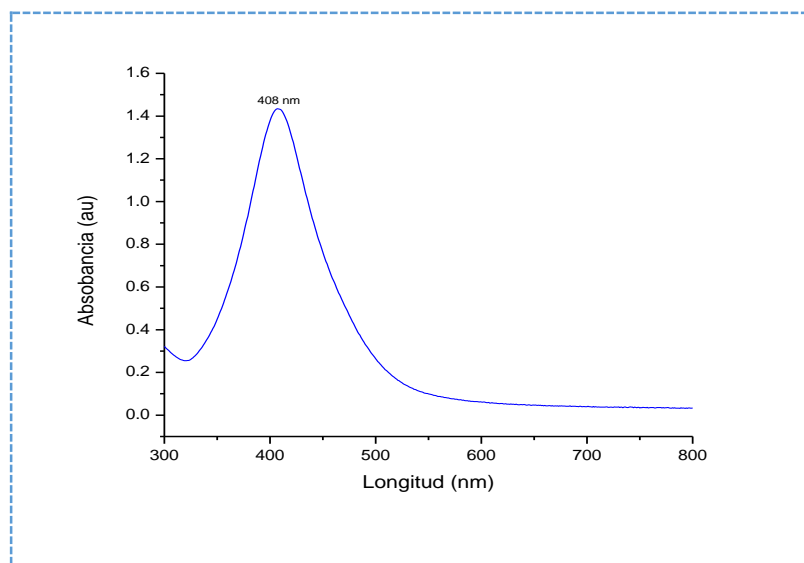


Figura 25. Espectro típico de absorción UV-vis de un sistema coloidal de nanopartículas de plata por síntesis asistida por microondas.

7.1.3. Dispersión de luz modo dinámico (DLS)

A continuación, se muestran los resultados del tamaño hidrodinámico de las nanopartículas de plata (Fig. 26) obtenidos mediante la técnica de dispersión de luz modo dinámico (DLS). De acuerdo a la gráfica de distribución de tamaño en base a la intensidad de luz, se observaron dos valores máximos (picos) de distribución para la reacción de síntesis de nanopartículas de plata asistida por microondas. El valor de distribución de tamaño más grandes (pico 2) corresponde a un tamaño de 4981 nm en un porcentaje de intensidad de 3.8% con una desviación estándar de 618.3nm y el valor de distribución de tamaño más pequeño (pico 1) corresponde a un tamaño de 20.10 nm en un porcentaje de intensidad de 96.2% con una desviación estándar de 9.406 nm. El tamaño promedio de las nanopartículas de plata esta en 15.75nm con una polidispersabilidad de 0.339. Esto nos demuestra que se logró obtener un tamaño casi homogéneo y que el agente pasivante estabilizo correctamente de nanopartículas de plata.

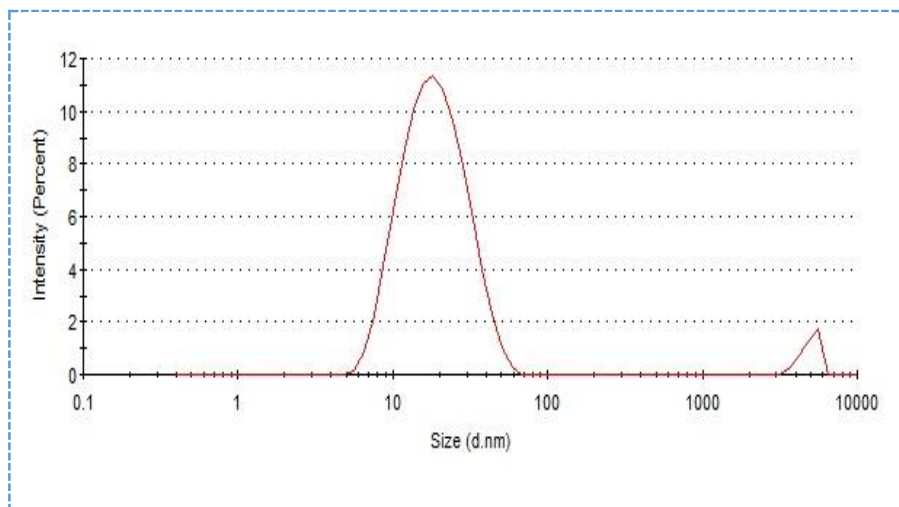


Figura 26. Gráfica por intensidad de tamaño de nanopartículas.

7.1.4. Potencial Z

El potencial Z se midió con el fin de comprobar la estabilidad de las nanopartículas de plata en medio acuoso, ya que esta técnica permite determinar la carga de superficie y esto contribuye a la determinación de la magnitud de atracción o repulsión de las partículas. A continuación, se presentan las gráficas de potencial Z de nanopartículas de plata en suspensión (Fig. 27).

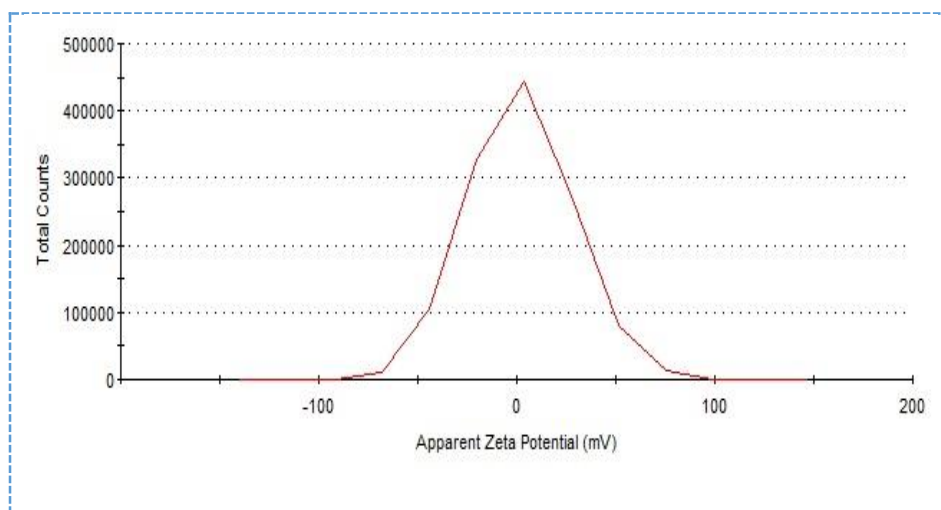


Figura 27. Gráfica del potencial Z de las nanopartículas.

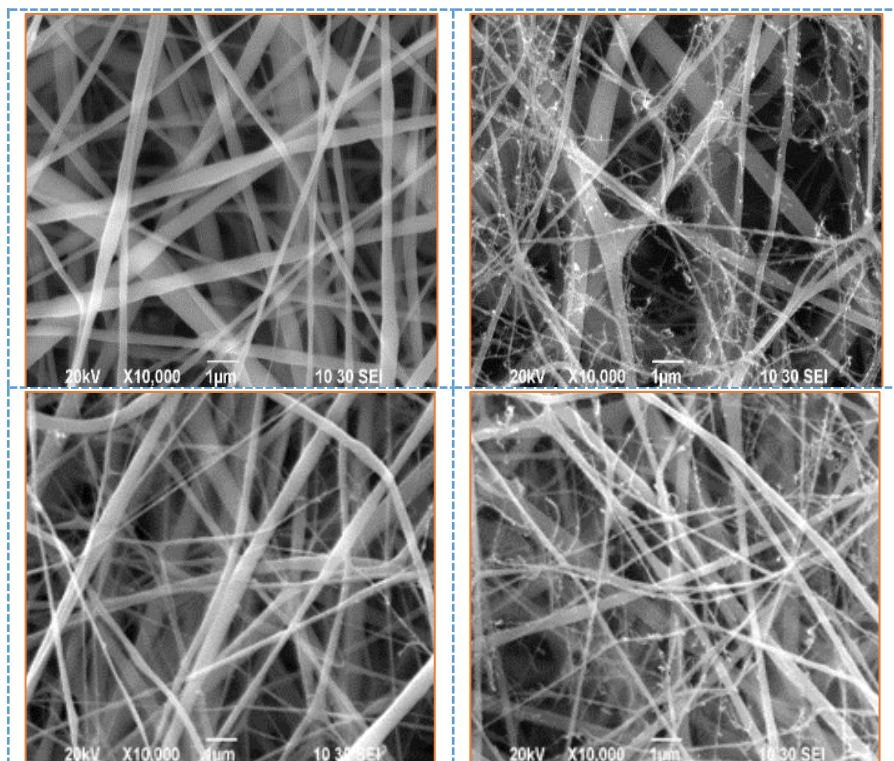
Tomando en cuenta que una suspensión se considera o clasifica como estable cuando el valor promedio de la carga de superficie es superior a 30 mV o bien inferior a - 30 mV (Malvern Instruments, 2004). Se observa una distribución de potencial Z en un área de 100% con un pico en 3.98mV para un conteo total de 550280.00 y una desviación estándar de 23.2mV.

Por lo anterior mencionado se cree que hay una buena estabilidad de las nanopartículas de plata en el sistema coloidal y además el pico situado a 3.98mV está muy próximo al valor de 0mV lo indica que la reducción de iones de plata Ag^+ a plata elemental Ag^0 se realizó en un gran porcentaje y de manera exitosa.

7.2. Síntesis y caracterización de nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag

7.2.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se procesaron por electrospinning las nanofibras de (PVDF) incorporadas con NPs-Ag siguiendo los experimentos mostrados en la tabla 6, empleando un diseño factorial fraccionado 2^{5-2} , realizando un total de 8 experimentos en forma aleatoria. Todas las muestras se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) con la finalidad de observar la morfología y distribución de tamaños promedios de las muestras obtenidas en el proceso de filtrado como se muestran a continuación (Fig. 28).



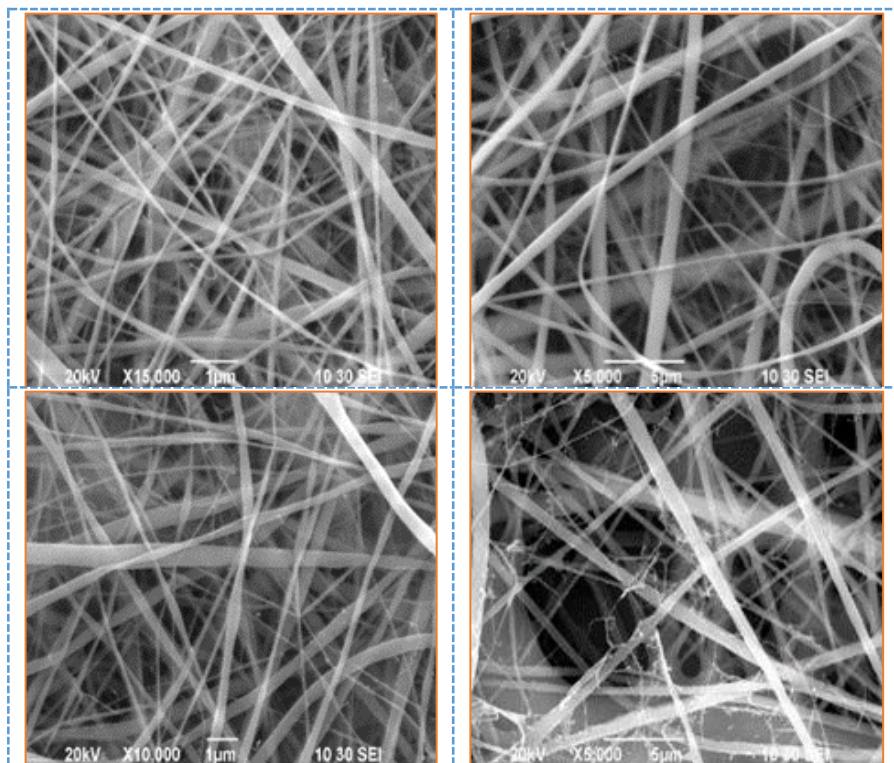
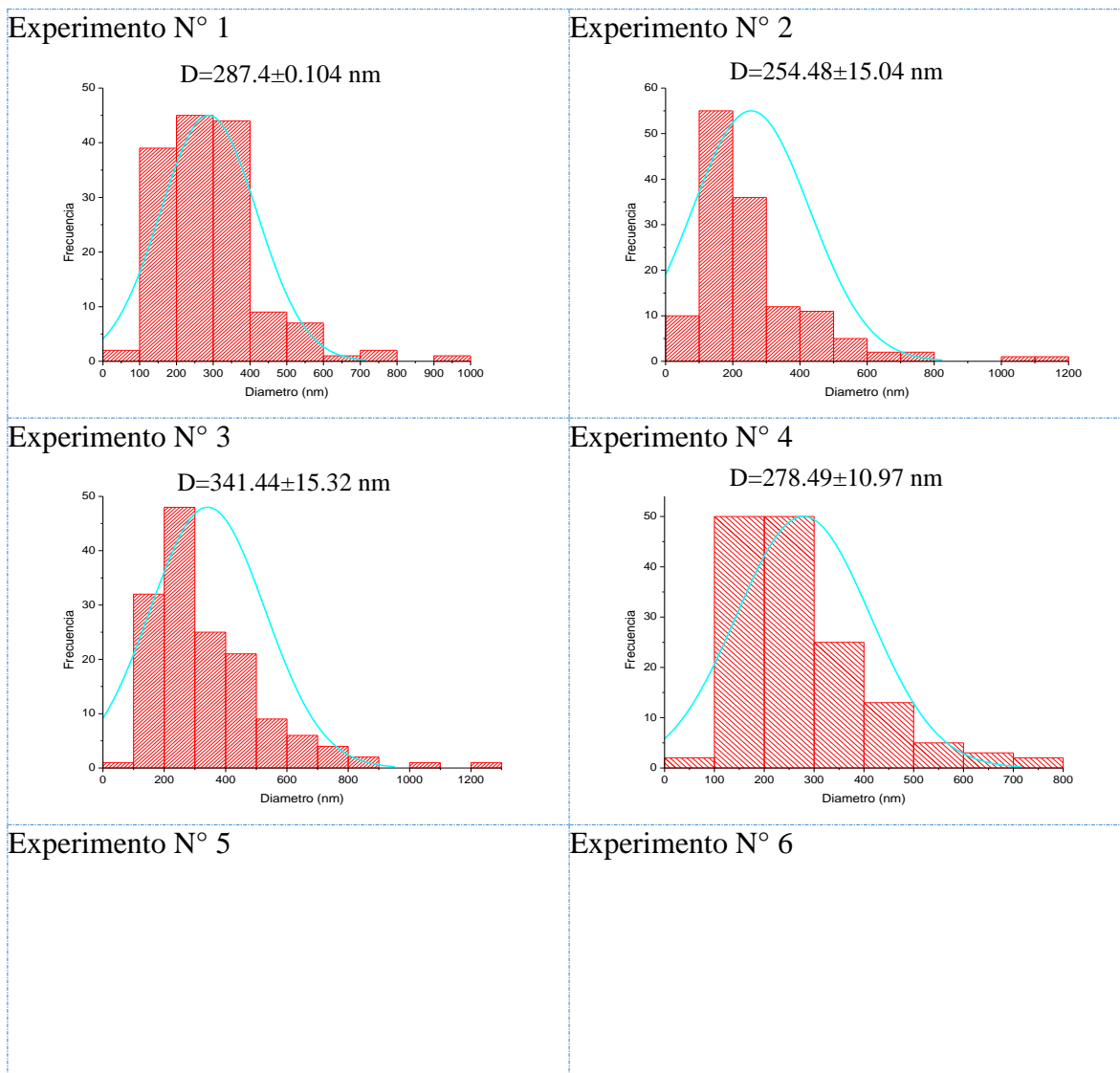


Figura 28. Micrografías de las nanofibras poliméricas incorporadas con NPs-Ag.

Para obtener datos más confiables, se analizaron 150 puntos de cada muestra mediante el apoyo de un software de diseño (ImageJ), se determinó el diámetro promedio de las fibras y se realizó un histograma de frecuencias para cada muestra (Fig. 29).

Entonces la morfología y los diámetros obtenidos se asemejan a los obtenidos por Costa et al. 2010, que en su trabajo estudio una baja concentración de 5% en peso de PVDF, descubrieron la formación de gotitas. Sin embargo, a 10% y 15% en peso de PVDF, se observan fibras lisas, aunque las fibras hiladas a partir de una solución al 15% en peso se tienen diámetros mayores [169]. Además numerosos grupos de investigación han estudiado el efecto de la distancia entre la punta de la aguja y el colector y concluyeron que las nanofibras de gran diámetro se forman cuando esta distancia se mantiene pequeña, mientras que el diámetro de la nanofibra disminuye conforme aumenta la distancia [191]. Sin embargo, eso depende de las características del polímero. En cuanto al flujo se reportó que el aumento de la velocidad de flujo más allá de un valor crítico no sólo conduce al aumento del tamaño de poro y el diámetro de fibra, sino también a la formación de perlas (debido al secado incompleto del chorro de nanofibra durante el vuelo entre la punta de la aguja y el colector metálico) [154]. Los experimentos N° 2,4 y 8 mostraron formación de pequeñas cuentas por

lo que se presume es debido a la distancia y al flujo, mientras que el experimento N° 1 fue todo lo contrario, este mostro una morfología de fibras lisas y casi uniforme con una concentración del 12% de PVDF, distancia de 12cm y caudal de $0.4 \left(\frac{ml}{h}\right)$. Para el experimento N° 5 se asume que su diámetro se redujo por influencia de la distancia 12cm pero no así con el experimento N° 7 a pesar que ambas muestras se corrieron a la misma distancia, esta última tiene un diámetro promedio un tanto mayor. Por lo tanto, para tener una certeza y poder determinar el efecto que tiene cada factor evaluado en la formación de nanofibras es necesario contar con el apoyo del análisis estadístico del software (Design-Expert 7, Stat-Ease Inc., EUA) del diseño de filtrado, realizado por el ANOVA y evaluado por la prueba de F. para evaluar la significancia de cada factor en cuanto a los diámetros.



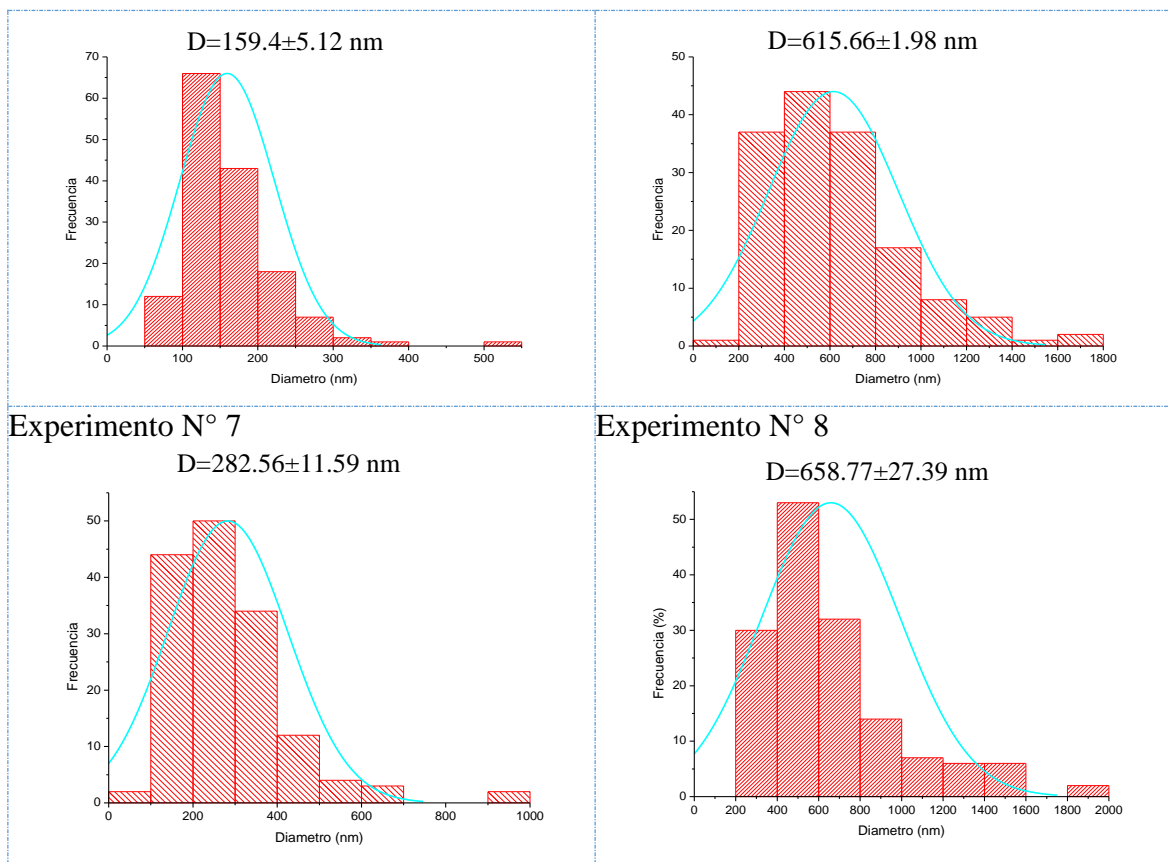


Figura 29. Histograma de frecuencias de cada muestra.

Los diámetros promedios menores lo presentaron los experimentos N° 2 y 5 esto fueron de $159.4nm$ y $254.48nm$ con un error de medición $\pm 0.104\%$ y $\pm 10.97\%$ mientras que los diámetros promedios mayores lo presentaron los experimentos N° 6 y N° 8 los cuales tuvieron un diámetro promedio de $615.66nm$ y $658.77nm$ con un error de medición de $\pm 1.98\%$ y 27.39% respectivamente. Elaboramos un cuadro resumen de las morfologías y las mediciones de los diámetros promedios (tabla 9).

Tabla 9. Cuadro resumen de las morfologías y diámetros promedios.

Experimentos	Morfología nanofibras	Diámetro (nm)	Error (%)
1	Lisas, casi uniforme y sin cuentas.	287.4	± 0.104
2	Muchas cuentas.	254.48	± 15.04
3	Lisas, sin cuentas y no uniformes.	341.44	± 15.32
4	Muchas cuentas.	278.49	± 10.97
5	Lisas, casi uniforme y sin cuentas.	159.4	± 5.12
6	Lisas, sin cuentas y no uniformes.	615.66	± 1.98
7	Lisas, sin cuentas y no uniformes.	282.56	± 11.59
8	Muchas cuentas.	658.77	± 27.39

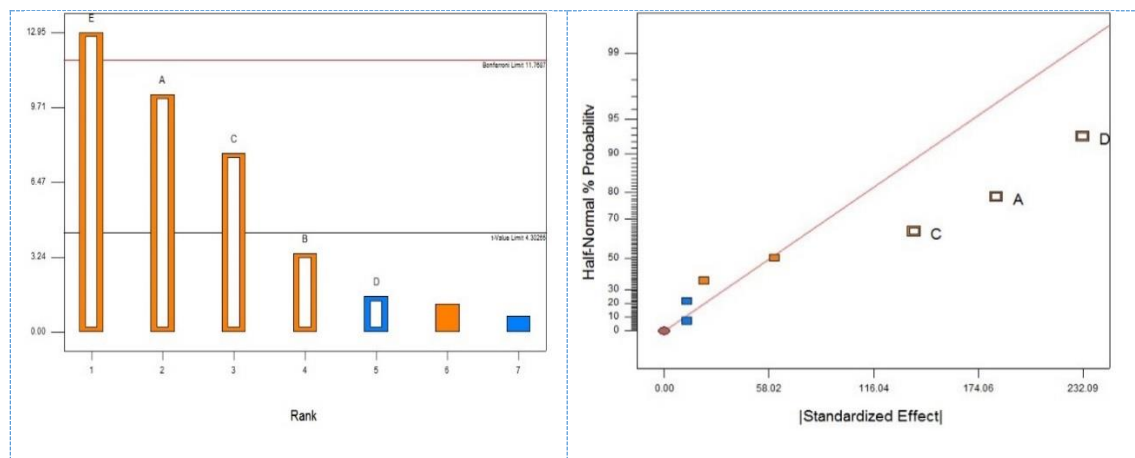
Después de realizar los experimentos y caracterizar se evaluó la respuesta de acuerdo con el diseño experimental (Tabla 6). El modelo matemático propuesto tuvo un coeficiente de determinación (R²) de 0.9943, un coeficiente de variación de 25.35 y una probabilidad (P > F) de 0.0143, lo que demuestra claramente que el modelo es altamente significativo debido al ajuste con los resultados de las variables. Esto se puede correlacionar con los cambios morfológicos de las nanofibras de PVDF incorporados con NPs-Ag presentados en las muestras evaluadas por MEB en función del diámetro promedio.

La aplicación del diseño de filtrado dio como resultado la siguiente ecuación en términos de valores reales:

$$Diametro = -1501.86000 + 46.03750 \cdot Conc.PVDF + 7.63500 \cdot Conc.NPs - Ag + 346.61250 \cdot Flujo - 5.50400 \cdot Voltaje + 77.36167 \cdot Distancia \quad (9)$$

La influencia en la respuesta del sistema ante cambios en las variables puede ser observadas claramente y de manera estandarizada en el diagrama de Pareto y la curva media-normal (Fig. 30) en el cual, se confirma que la concentración del PVDF (A), el flujo (C) y la distancia (E) son los factores de mayor efecto sobre la respuesta. Los factores e interacciones que no sobrepasan el límite estadístico del t-Value, representan un aporte insignificante; por lo cual los efectos de la concentración de las NPs-Ag (B) y el voltaje (D) aplicado tiene una baja contribución a la formación de las nanofibras.

Figura 30. Diagrama de Pareto y curva media-normal para los diámetros de las nanofibras.



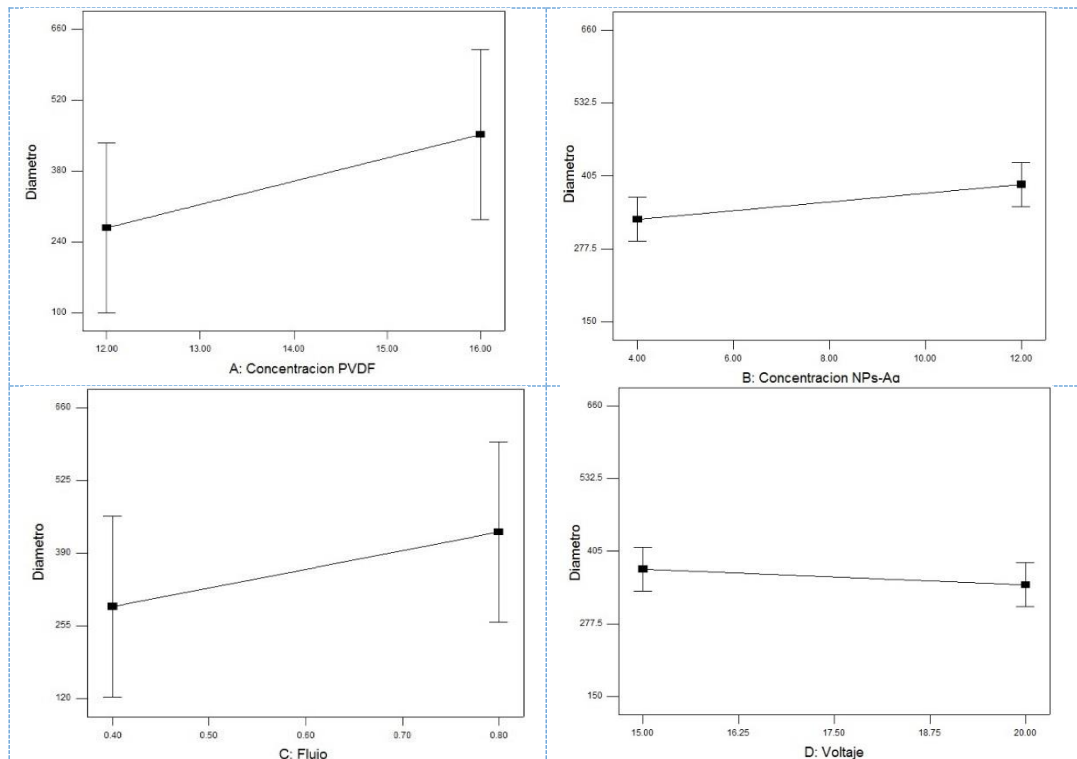
- X₁ = Concentración PVDF - (A)
- X₂ = Concentración NPs-Ag - (B)
- X₃ = Velocidad de Flujo - (C)

X₄ = Voltaje Aplicado - (D)

X₅ = Distancia entre la aguja y el colector - (E)

La curva media-normal indica que los factores más alejados hacia la derecha de la recta normal tienen un efecto significativo, pero los factores que están más abajo que permanecen sobre o lo más próximo a la recta normal su efecto es no significativo, es decir su contribución es muy baja corroborando lo que se analizó en el Pareto.

A continuación, presentamos el Análisis del modelo gráfico para los factores de mayor efecto sobre la respuesta, donde podremos apreciar que a medida que la pendiente sea mayor, es decir, que la diferencia entre el nivel bajo y alto es más grande, el efecto sobre la respuesta es más influyente (Fig. 31).



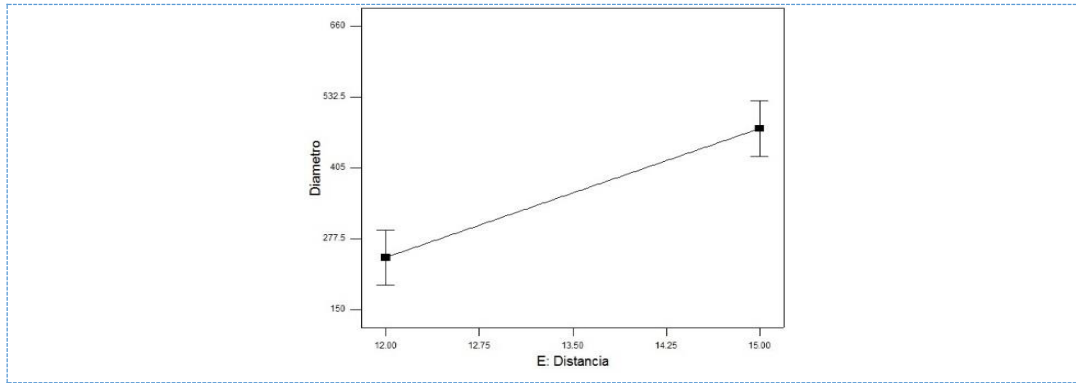


Figura 31. Modelos gráficos en función de los diámetros de las nanofibras.

Ahora bien, si se observa las gráficas del diámetro vs la concentración de PVDF (A), el flujo (C) y la distancia (C) se concluye que un nivel bajo de valores se obtendrán menores diámetros de nanofibras en la muestra y en los niveles altos se obtendrá mayores diámetros de nanofibras en la muestra, lo que marca una misma tendencia para los tres factores considerados. Por lo que se puede concluir que las condiciones favorables del sistema para obtención de diámetros más grandes o más pequeños según la aplicación deseada, los factores que el diseño me indica que puedo los factores que puedo variar son A, C y D.

Es preciso aclarar que fue importante conocer el comportamiento de estos factores ya que se los tomara en cuenta posteriormente, porque se cree que podrían tener influencia en la medición de la propiedades eléctricas y térmicas.

7.2.2. Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Mediante esta técnica de caracterización se obtuvieron las imágenes de las nanofibras poliméricas incorporadas con nanopartículas de plata, las cuales fueron analizadas con el propósito observar la incorporación de las nanopartículas de plata con un tamaño promedio de 15.75nm, de igual manera se puede observar la morfología de las partículas de plata (Fig. 32).

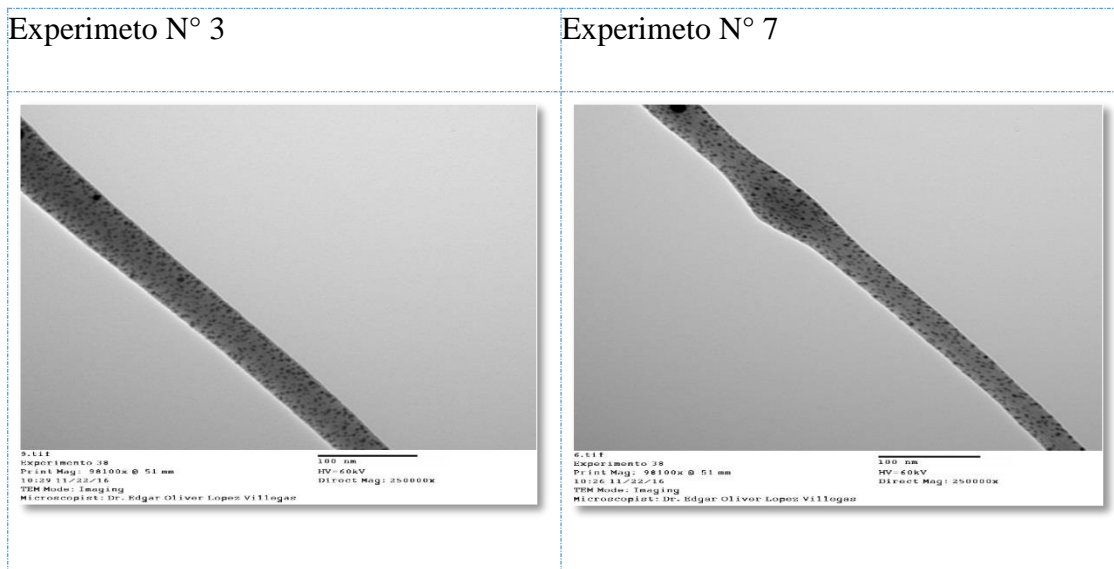


Figura 32. Micrografías de la incorporación de las nanopartículas de plata.

Se hizo la microscopia para los experimentos N°3 y N°7 con la finalidad de comparar si el proceso de obtención de las nanofibras afecta a la incorporación de nanopartículas de plata ya que las variaciones experimentales modifican la tanto el diámetro como morfología de las nanofibras. Entonces ambas muestras se prepararon y se depositaron en una rejilla de cobre para su posterior análisis. La primera imagen representa al experimento N°3 según el diseño experimental fue elaborado bajo las siguientes condiciones: 12% concentración PVDF, 12% concentración NPs-Ag, 0.4 mL/h, 15 kV y 15 cm de distancia entre los electrodos, como resultado en la micrografía se puede apreciar una nanofibra lisa y sin cuentas con una distribución casi uniforme de las nanopartículas sobre su superficie, así mismo se observa la morfología de las nanopartículas de plata que son de tipo esféricas. La segunda imagen pertenece al experimento N°7 según el diseño de experimento fue elaborado bajo las siguientes condiciones: 12% concentración PVDF, 12% concentración NPs-Ag, 0.8 mL/h, 15 kV y 15 cm de distancia entre los electrodos, de igual manera se aprecia una distribución nanopartículas de plata de tipo esféricas sobre la superficie de la nanofibra, pero esta vez no de manera uniforme, esto puede ser debido a que la nanofibra tiene un menor diámetro y también a por que en ella se encuentra una pequeña cuenta, esta es producida por los factores que influyen en el proceso como la velocidad de flujo, distancia y concentración, según el análisis anterior realizado en el MEB.

Se puede decir que una distribución adecuada de las nanopartículas de plata sobre la superficie de las nanofibras no solo depende del tamaño de las nanopartículas si no que principalmente depende de la morfología obtenida en el proceso experimental, ya que si esta presenta una morfología de nanofibras que no son uniformes y que presenta muchas cuentas, esto podría promover la aglomeración de nanopartículas en ella y además podría estar afectando de alguna manera a las propiedades de la muestra.

7.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

Entre las cinco estructuras cristalinas diferentes del PVDF, la fase β cristalina es la que tiene la piezoelectricidad más efectiva. Las estructuras de las muestras se investigaron mediante el análisis de DRX para determinar los contenidos en fase β – *beta* y de NPs-Ag en la muestra base (nanofibras de PVDF puro) y de las muestras de nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag.

En la primera grafica vemos la muestra base (nanofibras de PVDF) la cual presenta tres picos de difracción ($a\ 2\theta$) = 20.8° amplio y fuerte. 36° y 40.4° correspondientes a los planos (200) y (110) de reflexión de la fase β – *beta* cristalina y el pico del hombro en el valor ($a\ 2\theta$) de aproximadamente 18,2 ° corresponde a (020) y (100) planos de la fase α – *alfa* cristalina.

Para las otras dos graficas se muestran los picos de difracción de las nanofibras incorporadas con NPs-Ag los (experimento N°1 a N°8) los resultados se muestran en la figura 35, donde se observa DRX típico de las partículas de plata sintetizadas por el método de irradiación de microondas. Se presentan tres picos de difracción ($a\ 2\theta$) = 38.9°, 44.3° y 64.5° que corresponden a los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) respectivamente, indicando la presencia de NPs-Ag metálicas en la muestra. Los otros tres picos de difracción presentes en las muestras corresponden a los picos presentes en la muestra base mencionados anteriormente. La intensidad del pico de difracción de la fase β – *beta* cristalina ($a\ 2\theta$) = 20.86° varía de acuerdo a las condiciones en las que fue elaborada la muestra.

Para tener certeza de cada pico de difracción se compararon los valores obtenidos con aquellos reportados con la literatura [234, 259].

Los datos de difracción de rayos X confirman que las nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag tienen una estructura predominantemente en la β - *beta*. Esto significa que la fase α - *alfa* del PVDF sin procesar se convierte en la fase β - *beta* durante el proceso de electrospinning.

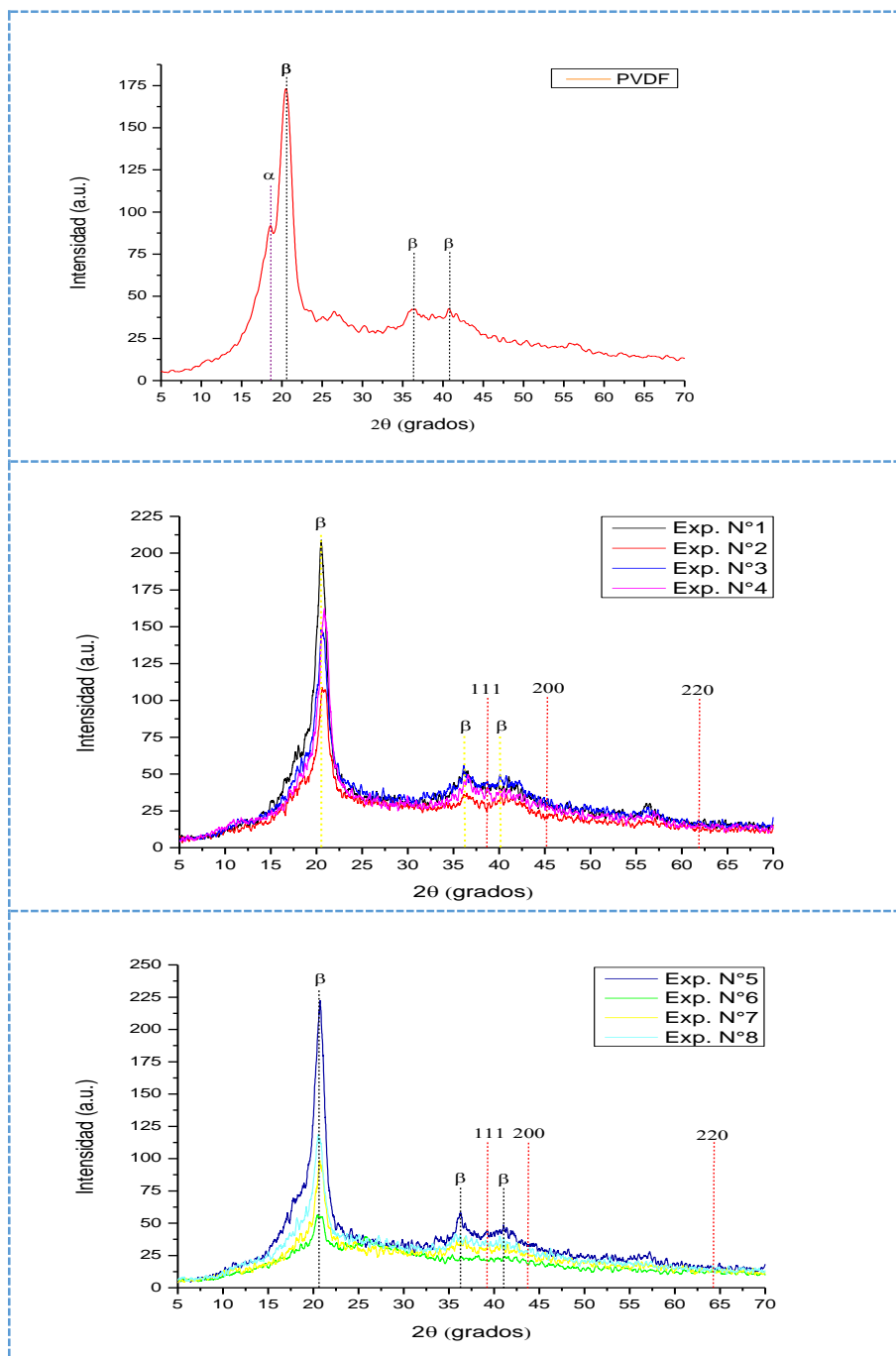


Figura 33. Patrones de difracción de Rayos X

El posible mecanismo para la formación de fase $\beta - beta$ en las nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag producidas por electrospinning podría atribuirse a varios factores. Primero, que la incorporación de las NPs-Ag a la matriz de PVDF tiene un efecto distintivo de tanto el aumento de la fase $\beta - beta$ cristalina y el debilitamiento de la fase $\alpha - alfa$ cristalina. Este efecto está estrechamente relacionado con la concentración de las NPs-Ag. Segundo la transición de la fase $\beta - beta$ también es causada por un estiramiento intenso de los chorros de la muestra durante el electrospinning. Por lo tanto, el efecto del estiramiento inducido eléctricamente puede ser análogo al de estiramiento mecánico usado en las nanofibras. En tercer lugar, el fuerte campo eléctrico generado en el proceso de electrospinning juega un papel en la formación de la fase $\beta - beta$, de una manera similar al proceso de polinización. Por último, la rápida evaporación del disolvente y la condensación de las nanofibras de PVDF podría haber llevado a la transición de la fase $\alpha - alfa$ a la fase $\beta - beta$.

7.2.4. Evaluación de las propiedades eléctricas por la tecnica de efecto hall

Es importante evaluar las propiedades eléctricas de las nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag que fueron desarrolladas según los diseños experimentales, porque al incorporar un material metálico como las nanoparticulas de plata que tienen una elevada conductividad eléctrica a la matriz polimérica se espera que las muestras aumenten su conductividad eléctrica lo que sería interesante para diversas aplicaciones principalmente en el campo de la electrónica.

Se realizaron las mediciones por efecto Hall sobre las muestras obtenidas bajo las condiciones dadas por el diseño factorial fraccionario 2^{5-2} de resolución III (tabla 6), la mezcla de NPs-Ag con la solución de PVDF se lo realizo previo al proceso de electrospinning, para que mediante el proceso de electrospinning poder formar las nanofibras y al mismo tiempo poder incorporar las NPs-Ag y distribuirlas sobre la superficie de las nanofibras, todo este proceso ya fue descrito y verificado anteriormente por las diversas técnicas de caracterización.

Los resultados de las mediciones de las propiedades eléctricas se muestran a continuación (Tabla 10), junto con las condiciones en las que las muestras fueron obtenidas y sus respectivos espesores:

Tabla 10. Propiedades eléctricas de las muestras con NPs-Ag para el diseño de filtrado.

Corridas	X1 (%)	X2 (%)	X3 (mL/h)	X4 (kV)	X5 (cm)	l (μm)	I_a (nA)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ (S/cm)
1	12	4	0.4	20	15	68	41	1.249E+6	8.01E-7
2	16	4	0.4	15	12	70	41	1.268E+6	7.89E-7
3	12	12	0.4	15	15	36	41	6.436E+5	1.55E-6
4	16	12	0.4	20	12	50	41	9.220E+5	1.09E-6
5	12	4	0.8	20	12	100	41	1.757E+6	5.69E-7
6	16	4	0.8	15	15	100	41	1.784E+6	5.60E-7
7	12	12	0.8	15	12	50	41	9.259E+5	1.08E-6
8	16	12	0.8	20	15	80	41	1.398E+6	7.15E-7

X₁ = Concentración PVDF

X₂ = Concentración NPs-Ag

X₃ = Velocidad de Flujo

X₄ = Voltaje Aplicado

X₅ = Distancia entre la aguja y el colector

Donde l representa a los espesores obtenidos de las muestras, I_a es la corriente máxima que se puede hacer circular en la muestra, ρ es la resistividad y σ es la conductividad de las muestras.

Se realizó la medición de las propiedades eléctricas de las nanofibras de PVDF sin adición de las NPs-Ag para compararlas con las muestras que si contiene diferentes concentraciones de NPs-Ag según el diseño experimental aplicado. Los valores obtenidos fueron: $\rho = 2.564E^7 (\Omega \cdot \text{cm})$ y $\sigma = 3.9E^{-8} \left(\frac{\text{s}}{\text{cm}}\right)$ para un espesor $l = 107.2\mu\text{m}$ y una $I_a = 20\text{nA}$. Se procedió a graficar los valores obtenidos en cuanto a la conductividad eléctrica (Fig. 34) para apreciar mejor las diferencias.

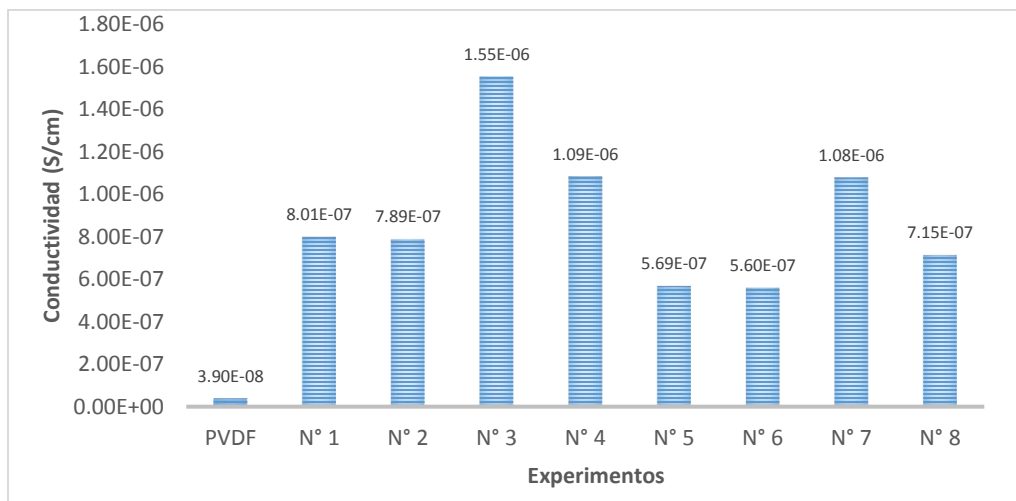


Figura 34. Conductividades eléctricas de las muestras.

Se puede evidenciar que al incrementar la concentración de NPs-Ag la conductividad eléctrica también se incrementa en las muestras, inclusive en algunas muestras hay un incremento hasta de un orden de magnitud, además se observa que no hay un incremento uniforme en la conductividad, por ejemplo los experimento N° 1 y 2 tienen una concentración 4% de NPs-Ag al igual que los experimentos N° 5 y 6 pero sus valores de conductividad son diferentes, lo mismo pasa si comparamos los experimentos N° 3, 4, 7 y 8 que tiene una concentración de 12% de NPs-Ag pero diferentes valores, esto puede ser debido a que los otros factores están teniendo un efecto sobre la conductividad, ya que estos influyen tanto en la formación de las nanofibras como en la morfología, diámetro y la distribución adecuada de las nanopartículas de plata sobre nanofibras.

De acuerdo con la clasificación que rigen a los materiales conductores, semiconductores y aislantes, algunas de nuestras muestras podrían ser consideradas como un semiconductor debido a que su orden dentro de ese rango, de acuerdo a la teoría de bandas. A pesar que se logró incrementar la conductividad eléctrica no se pudo llegar a estar dentro del rango de los conductores metálicos, esto puede ser debido a que las concentraciones de NPS-Ag en combinación con algunos otros factores podrían estar afectando a la conductividad es por ello de la aplicación del diseño de filtrado.

Entonces, para tener una mayor certeza y poder determinar el efecto que tiene cada factor evaluado en cuanto a las propiedades eléctricas será necesario contar nuevamente con el

análisis estadístico del software (Design-Expert 7, Stat-Ease Inc., EUA), realizado por la tabla del ANOVA y evaluado por la prueba de F, de la misma manera como se evaluó la formación de nanofibras por MEB.

Luego de ingresar los valores de las conductividades eléctricas se realizó el respectivo análisis, en primera instancia se observó que el ANOVA nos indicaba que el modelo no era significativo ya que la probabilidad ($P > F$) es de 0.0623 lo que me indica que es mayor a 0.0500, en este caso solo los factores de la concentración de NPs-Ag con una probabilidad ($P > F$) de 0.0257 y el Caudal con una probabilidad ($P > F$) de 0.0434 son significativos y que solo la reducción podría mejorar el modelo. Entonces se procedió a reducir dejando de lado al factor menos significativo que fue la distancia, basándonos en el análisis previo. Por lo tanto, el modelo matemático propuesto tuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9727, un coeficiente de variación de $8.393E-8$ y una probabilidad ($P > F$) de 0.0111, lo que demuestra claramente que el modelo ahora es altamente significativo debido a que se ajustaron los resultados de las variables. Esto se podría correlacionar directamente con las variaciones de las conductividades eléctricas de las nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag.

La ecuación final en términos de valores reales viene dada de la siguiente manera:

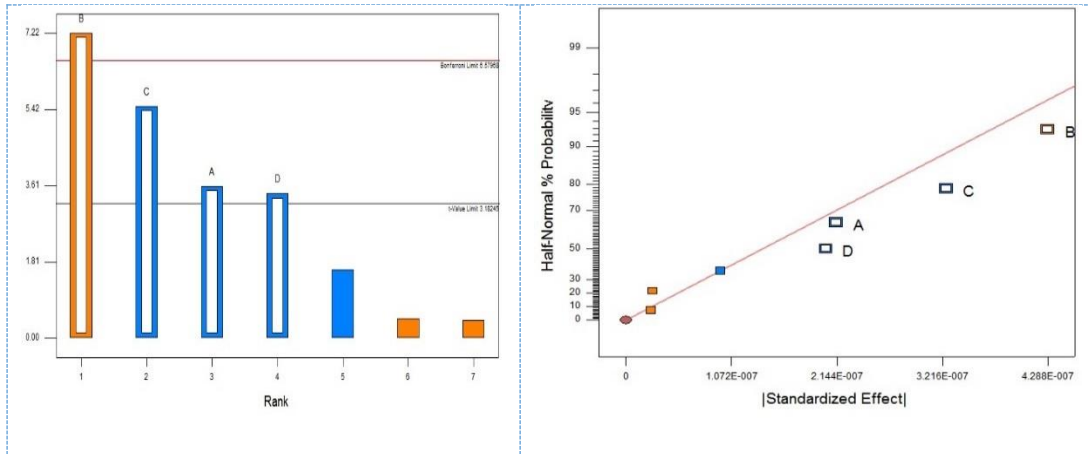
$$\text{Conductividad electrica } (\sigma) = +2.41320E^{-6} - 5.34000E^{-8} \cdot C.PVDF + 5.36000E^{-8} \cdot C.NPs \text{ de plata} - 8.14750E^{-7} \cdot Flujo - 4.06500E^{-8} \cdot Voltaje \quad (10)$$

Las influencias de los factores en la respuesta del sistema ante cambios en las variables son observadas claramente y de manera estandarizada en el diagrama de Pareto y la curva media-normal (Fig. 35) en los que se confirma que la concentración de NPs-Ag y el flujo son los factores de mayor predominio o efecto sobre la respuesta, mientras que la concentración del PVDF y el voltaje tienen un efecto más atenuado.

Para el diagrama de Pareto indica que los factores e interacciones que no sobrepasan el límite estadístico (t-Value) representan un aporte insignificante; por lo que el efecto de la distancia (E) tiene una contribución nula en la respuesta y los factores que sobre pasan el límite estadístico son la concentración del PVDF (A), concentración de NPs-Ag (B), pero con una

contribución menor están el caudal (C) y el voltaje (D), a todos estos factores se los considera que tiene un efecto significativo en la conductividad eléctrica.

Figura 35. Diagrama de Pareto y curva media-normal.

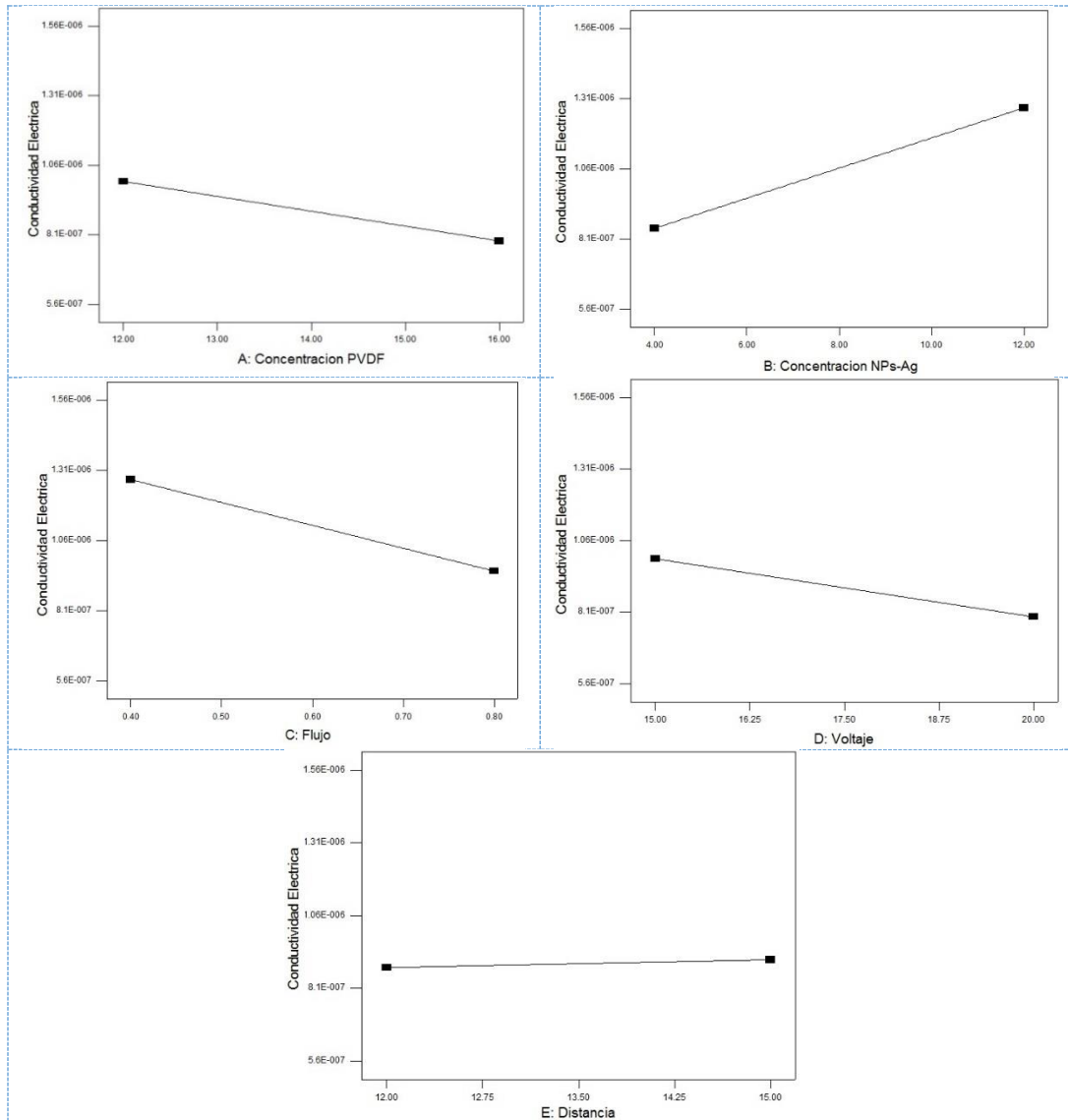


- X₁ = Concentración PVDF – (A)
- X₂ = Concentración NPs-Ag – (B)
- X₃ = Velocidad de Flujo – (C)
- X₄ = Voltaje Aplicado – (D)
- X₅ = Distancia entre la aguja y el colector – (E)

La curva media-normal indica que los factores más alejados e inclinados a la derecha de la recta normal tienen un efecto significativo y predominante, estos factores son B y C pero un poco más abajo están los efectos de A y D que también se los considera significativos pero con una contribución mucho menor y los factores que están más abajo y permanecen sobre o lo más próximo a la recta normal su efecto es no significativo como lo es el factor E.

El Análisis del modelo gráfico nos ayudará a comprender los factores de mayor efecto sobre la respuesta, donde podremos apreciar que a medida que la pendiente sea mayor, es decir, que la diferencia entre el nivel bajo y alto es más grande, el efecto sobre la respuesta será más influyente (Fig. 36).

Figura 36. Modelos gráficos en función de la conductividad eléctrica.



Analizando las gráficas de los factores que tienen mayor efecto B y C se observa las tendencias y los niveles que incrementan la conductividad eléctrica en las muestras. Además, las gráficas revelan las condiciones en los que esos factores A, B, C y D podrían tener el mejor incremento, las condiciones son: $A = \text{Conc. de PVDF al } 12\%$, $B = \text{Conc. de NPs - Ag al } 12\%$, $C = \text{Caudal de } 4 \left(\frac{\text{mL}}{\text{h}}\right)$ y un voltaje de 20kV por lo que se puede establecer que las condiciones favorables para que el sistema tenga una mayor tendencia a incrementar la conductividad, estos serían ampliar los niveles de las concentraciones de NPs-Ag y trabajar con niveles bajos de caudal lo que es favorable también para la obtención de nanofibras de

buena calidad [154]. Además, se podría mantener como constantes los otros factores A, D y C debido a que sus contribuciones son bajas para aumentar la conductividad eléctrica, se recomendaría que sus niveles sean $A = 12\%$, $D = 20kV$ y $E = 15cm$ porque son las tendencias que me incrementaría la conductividad eléctrica en mis muestras, pero recordemos que podrían afectar en el tamaño y morfología de las nanofibras como se indicó en la evaluó anteriormente.

Por lo tanto, se concluye que, según el diseño de filtrado, que la concentración de NPs-Ag y el caudal son los que tienen mayor efecto sobre la conductividad eléctrica y serán utilizados para la implementación del diseño de superficie de respuesta, la variación de sus niveles en caso de la concentración de NPs-Ag serán ampliado, esto con la finalidad de mejorar los resultados obtenidos en el diseño de filtrado, estas variaciones se muestran en la (tabla 7) dejando como constantes la concentración de PVDF, el voltaje y la distancia.

A continuación, se muestra el análisis de la superficie de respuesta para los dos factores considerados como los que tienen mayor efecto en la conductividad eléctricas, están basados en un diseño central compuesto. Los resultados de las mediciones de las propiedades eléctricas se muestran a continuación (Tabla 11).

Los factores que se mantuvieron constantes fueron:

Concentracion del PVDF = 12%, Voltaje = 20kV y Distancia = 15cm

Tabla 11. Propiedades eléctricas de las muestras con NPs-Ag para el diseño de filtrado

Corridas	X ₁ (%)	X ₂ (mL/h)	l (μm)	I _a (nA)	ρ (Ω·cm)	σ (S/cm)
1	20	0.3	12.8	38	2.87E ⁺⁰⁵	3.49E ⁻⁰⁶
2	45	0.3	10.5	42	9.11E ⁺⁰⁴	1.10E ⁻⁰⁵
3	20	0.6	30.2	42	5.39E ⁺⁰⁵	1.85E ⁻⁰⁶
4	45	0.6	15.6	40	2.69E ⁺⁰⁵	3.72E ⁻⁰⁶
5	14.82	0.45	38.4	40	8.65E ⁺⁰⁵	1.16E ⁻⁰⁶
6	50.18	0.45	10.2	41	8.95E ⁺⁰⁴	1.12E ⁻⁰⁵
7	32.5	0.24	35.7	41	6.13E ⁺⁰⁵	1.63E ⁻⁰⁶
8	32.5	0.66	40.7	41	9.56E ⁺⁰⁵	1.05E ⁻⁰⁶
9	32.5	0.45	12.8	41	2.23E ⁺⁰⁵	4.49E ⁻⁰⁶
10	32.5	0.45	11.6	41	2.16E ⁺⁰⁵	4.63E ⁻⁰⁶
11	32.5	0.45	13	41	2.25E ⁺⁰⁵	4.45E ⁻⁰⁶
12	32.5	0.45	13	41	2.29E ⁺⁰⁵	4.37E ⁻⁰⁶

13	32.5	0.45	12.8	41	2.15E ⁺⁰⁵	4.66E ⁻⁰⁶
----	------	------	------	----	----------------------	----------------------

X₂ = Concentración NPs-Ag - (B)

X₃ = Velocidad de Flujo - (C)

En la Figura 40, se observa la superficie de respuesta de la conductividad eléctrica. El modelo matemático propuesto tuvo un coeficiente de determinación (R²) de 0.8874, un coeficiente de variación de 32.16 y una probabilidad (P > F) de 0.0032, indicando una buena significancia del modelo debido al ajuste con los resultados de la variable. Esto se puede correlacionar con el efecto de los factores evaluados el diseño de filtrado. La concentración de NPs-Ag fue la variable que afectó significativamente (p < 0.0006) a la conductividad eléctrica.

La ecuación final en términos de valores reales representa el modelo matemático para este análisis:

$$\sigma = +1.42320E^{-5} + 9.94993E^{-8} \cdot C.NPs - Ag + 6.72534E^{-5} \cdot Caudal - 7.49867E^{-7}(C.NPs - Ag \cdot Flujo) - 7.280000E^{-9} \cdot (C.NPs - Ag)^2 - 5.66444E^{-5} \cdot (Caudal)^2 \quad (11)$$

En cuanto a las NPs-Ag su adición se hace previo al proceso de electrospinning por lo que su distribución no hasta definida hasta que se realiza el proceso, entonces la distribución uniforme sobre las nanofibras de PVDF depende de las condiciones del proceso, más específicamente del caudal ya que este permite generar fibras lisas y sin cuentas por lo que trabajar un caudal bajo contribuye a la formación de fibras de buena calidad y al mismo tiempo no me produce perdidas de la solución por goteo. Las altas concentraciones de NPs-Ag adicionadas a la matriz de PVDF contribuye para tener un mejor aprovechamiento de la propiedad eléctrica de la plata por que el espacio entre ellas será menor entonces se podría tener mayor flujo de electrones atravez de la muestra. Como se puede observar en la superficie de respuesta (Fig. 37), un bajo contenido de concentración de NPs-Ag (14.82 %) y un nivel medio de caudal de $(0.45 \frac{ml}{h})$ no favorecen al incremento de la conductividad de la muestra teniendo un valor bajo de $1.16E^{-6} \frac{S}{cm}$. En estas condiciones, la concentración de NPs -Ag no fue suficientemente alta para incrementar la conductividad eléctrica dentro de la matriz polimérica. Por el contrario, una alta concentración de NPs-Ag (50.18 %) y un nivel

medio del caudal $\left(0.45 \frac{ml}{h}\right)$ favorece al incremento de la conductividad muestra alcanzado un valor de $1.12E^{-5} \frac{s}{cm}$. En estas condiciones la concentración de NPs-Ag fue determinada para incrementar la conductividad. Para ambos casos el flujo fue el mismo por lo que no influye en la respuesta. Sin embargo, para un nivel medio de concentración de NPs-Ag (32.5 %) y un nivel alto de flujo $\left(0.45 \frac{ml}{h}\right)$ no favorece al incremento de la conductividad de la muestra cuyo valor es de $1.34E^{-6} \frac{s}{cm}$. esto puede ser al efecto que tiene el flujo en la formación de las nanofibras, como consecuencia en la distribución de la NPs-Ag.

Entonces las condiciones óptimas para obtener el mejor incremento de la conductividad eléctrica es un nivel alto de concentración de NPs-Ag y un nivel bajo o medio de la velocidad de flujo para que no afecte a la formación de la matriz de PVDF.

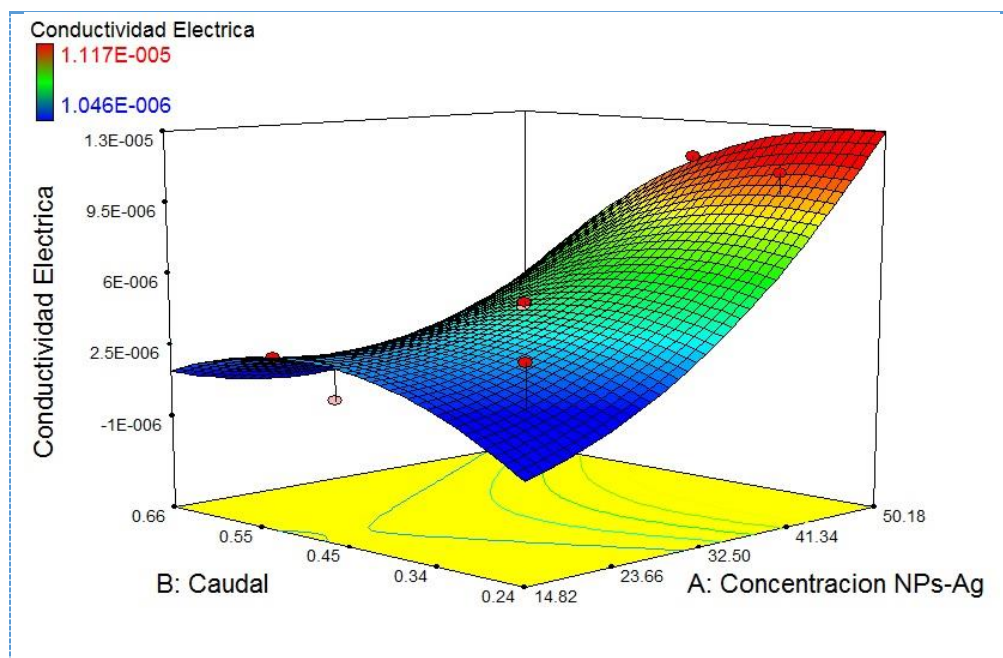


Figura 37. Superficie de respuesta de la conductividad eléctrica.

7.2.5. Evaluación de propiedades térmicas por técnicas fotoacústica

La transferencia térmica de las nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag es una propiedad que evaluaremos a continuación, mediante la aplicación de la técnica de espectroscopia fotoacústica. Se espera que las muestras con nanofibras de PVDF (aislante

térmico) que al ser incorporadas con NPs-Ag se logre aumentar la conductividad térmica del material sintetizado, lo que sería favorable para futuras aplicaciones.

A continuación, se muestra los valores experimentales de la efusividad, difusividad y conductividad térmica (Tabla 11) de las muestras con nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag y las variables con las que fueron obtenidas basados en el diseño factorial fraccionado (Tabla 6).

Donde l representa a los espesores de las muestras, α_m es la difusividad térmica determinadas para un sistema bicapa, e_m es la efusividad térmica y k es la conductividad térmica de las muestras.

Tabla 12. Propiedades térmicas de las muestras con nanopartículas de plata.

Corridas	X ₁ (%)	X ₂ (%)	X ₃ (mL/h)	X ₄ (kV)	X ₅ (cm)	l (μ m)	α_m (m ² /s)	e_m (Ws ^{1/2} /m ² k)	k (W/mk)
1	12	4	0.4	20	15	99.6	2.04E-3	526.34	23.8
2	16	4	0.4	15	12	52.67	8.79E-4	471.57	14
3	12	12	0.4	15	15	147.17	7.13E-3	408.94	34.5
4	16	12	0.4	20	12	84.08	5.3E-3	384.68	28
5	12	4	0.8	20	12	41.33	1.7E-3	524.77	21.6
6	16	4	0.8	15	15	49.8	1.1E-3	357.28	11.9
7	12	12	0.8	15	12	108.8	6.23E-3	403.78	31.9
8	16	12	0.8	20	15	84.42	6E-3	305.41	23.6

X₁ = Concentración PVDF

X₂ = Concentración NPs-Ag

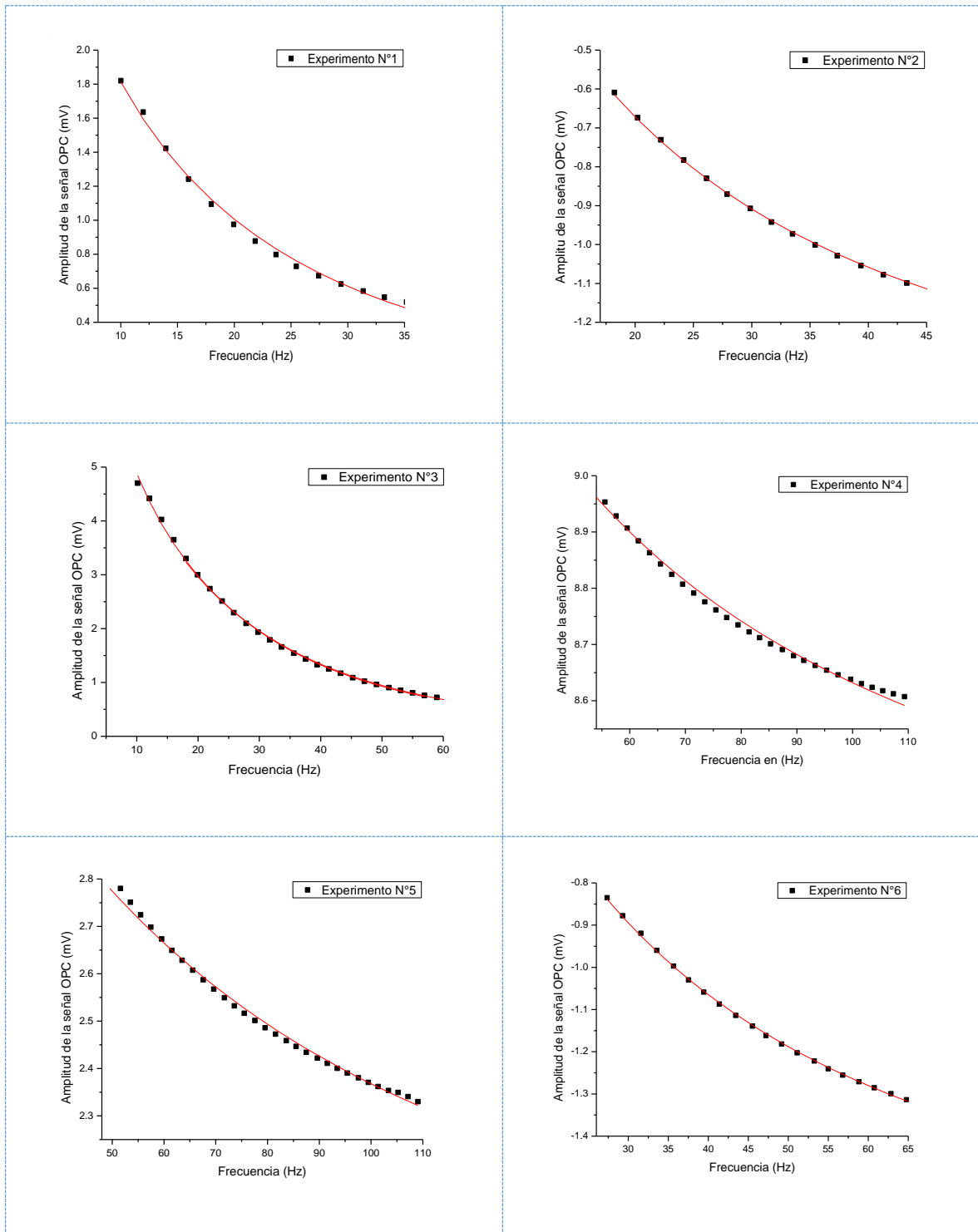
X₃ = Velocidad de Flujo

X₄ = Voltaje Aplicado

X₅ = Distancia entre la aguja y el colector

También se muestra los datos de la amplitud de la señal OPC (en sus siglas en ingles) en función de la frecuencia de modulación (Fig. 38), para las muestras analizadas con espesores variables (Tabla 11). La curva sólida representa el mejor ajuste de la Ec. (4) a la amplitud de

los datos experimentales. La difusividad térmica se obtuvo a partir de este parámetro ajustable y los valores obtenidos son mostrados en la tabla 11.



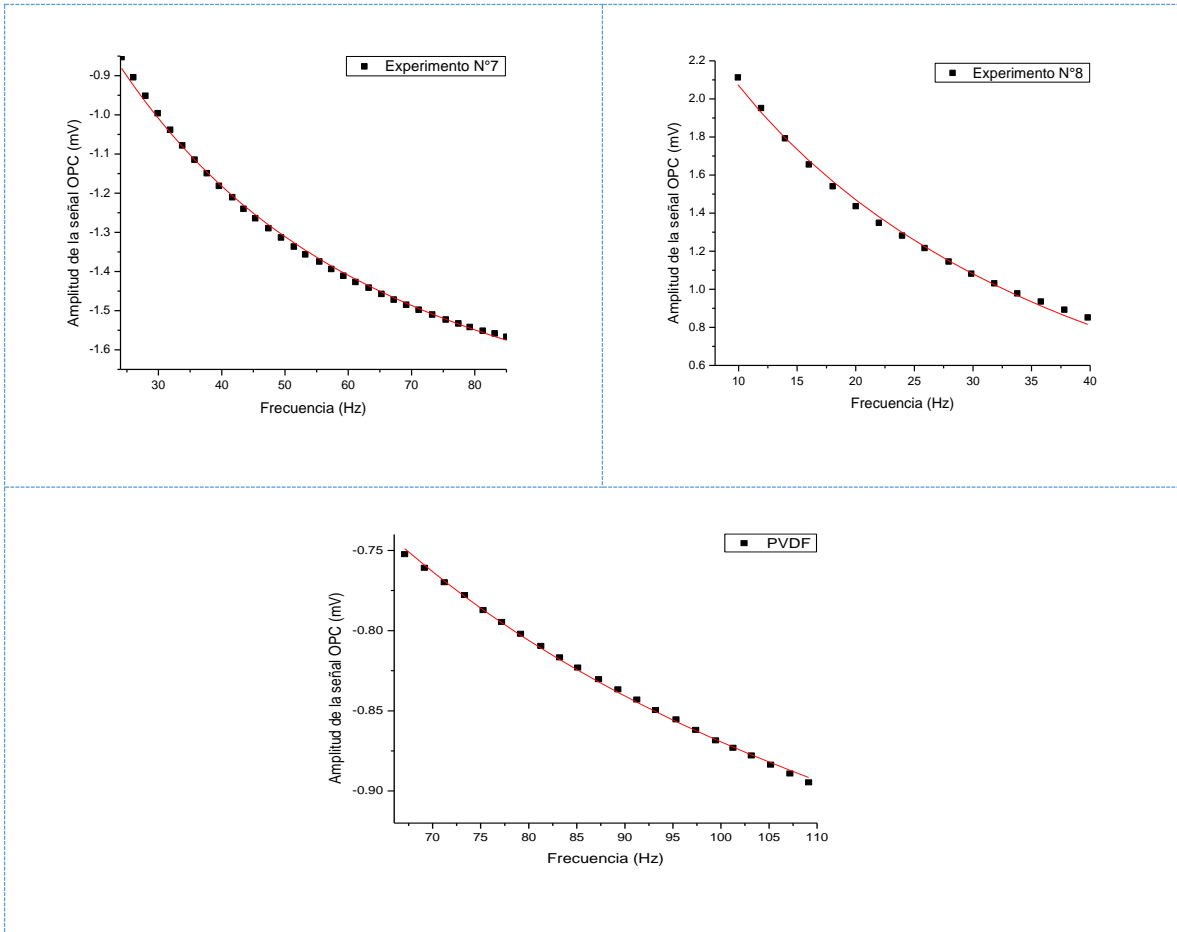


Figura 38. Datos experimentales para la amplitud de la señal OPC en función de la frecuencia. La línea curva sólida representa el mejor ajuste obtenido para los datos experimentales.

Con la finalidad de comparar los valores obtenidos de las propiedades térmicas de las nanofibras de PVDF con NPs-Ag, se hizo la medición de las propiedades térmicas solo a las nanofibras de PVDF a la que denominaremos “muestra base”, ya que esta es la matriz donde se incorpora las NPs-Ag. Los resultados de las mediciones son: $\alpha_m = 4.77E^{-6} \left(\frac{m^2}{s}\right)$, $e = 204.14 \left(\frac{Ws^{1/2}}{m^2k}\right)$ y $k = 4.46E^{-1} \left(\frac{W}{mk}\right)$, estos valores están muy cerca de los reportados por [260], por lo tanto nos da un buen indicativo de que las mediciones están saliendo según lo esperado, para poder valorar las diferencias de conductividades térmicas entre las muestras se hizo una gráfica donde se muestra solo los valores de la conductividad térmica (Fig. 39).

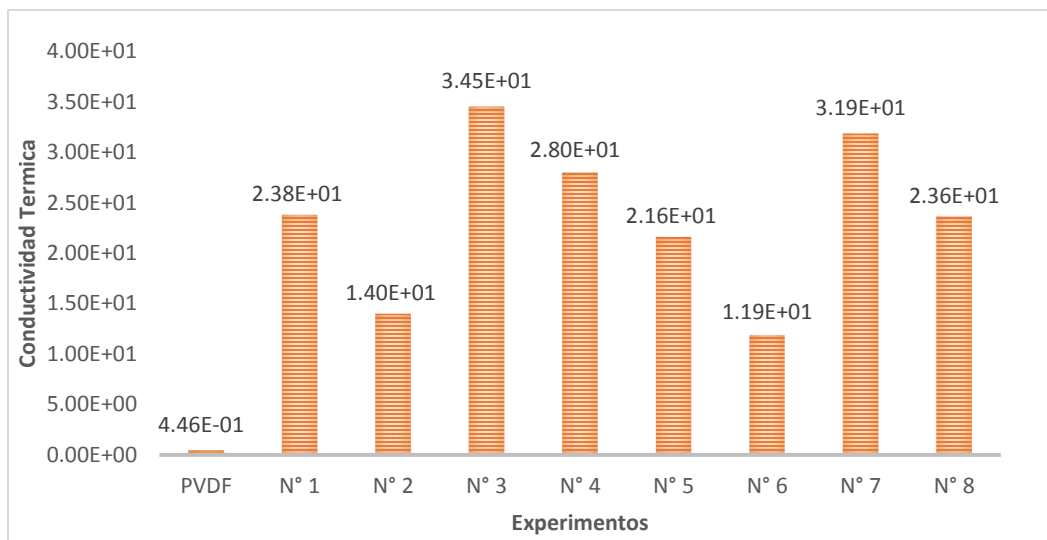


Figura 39. Conductividades térmicas de las muestras.

A partir de la gráfica se puede determinar que los valores obtenidos para los diferentes procesos experimentales, donde los valores de las conductividades térmicas presentan incrementos variables con relación a la muestra base. Estos incrementos en la conductividad térmica podrían deberse principalmente a la incorporación de las NPs-Ag ya que estas poseen una elevada conductividad térmica como todo metal en comparación con un material aislante, estas NPs-Ag se encuentra distribuidas sobre la matriz polimérica como se observó en el análisis de MET, pero esta distribución se ve afectada por las condiciones del proceso de electrospinning, ya que los factores del proceso del proceso influyen directamente en la morfología de la muestra cómo se observó en el análisis por SEM. Entonces se puede pensar que esos factores tienen una contribución en el aumento o disminución, ya que en la gráfica se puede ver que no hay tendencia uniforme en el incremento de la conductividad térmica.

Por ejemplo, para el experimento N°1 se le incorporo una concentración al 4% de NPs-Ag en concentración de 12% de PVDF y vemos que su conductividad térmica incrementa en comparación a la muestra base lo que es coherente, pero si se compara con el experimento N° 5 que se trabajó con las mismas concentraciones tanto de NPs-Ag como de PVDF vemos los valores de conductividad térmica es igual mayor que la muestra base pero menor a la del experimento N°1, eso quiere decir que los obtenidos para cada uno son diferentes, lo que me indica que los otros factores como el caudal, voltaje y distancia estas influyendo en los

valores de la conductividad. De igual manera sucede si comparamos los otros experimentos en cuanto a sus concentraciones.

Hay que recordar que las condiciones en las que se desarrollaron las muestras fueron definidas por el diseño de filtrado de manera aleatoria y que el sentido de aplicarlo es para obtener información de los factores que están afectando en la conductividad térmica de las muestras con nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag.

Para este análisis nos apoyamos nuevamente del software estadístico (Design-Expert 7, Stat-Ease Inc., EUA), y ver la significancia de modelo, que se verá reflejado en la tabla del ANOVA y evaluado por la prueba de F, de la misma manera como se hizo con los resultados de MET y de las propiedades eléctricas.

Luego de ingresar los valores de las conductividades térmicas obtenidas en el proceso experimental, el análisis de modelo la tabla de ANOVA nos indicaba que el modelo es significativo porque la probabilidad ($P > F$) es de 0.0077 que es menor a 0.0500, en cuanto a los factores que son significativos son la concentración de NPs-Ag con una probabilidad ($P > F$) de 0.0025, la concentración de PVDF con una probabilidad ($P > F$) de 0.0046 y el Caudal con una probabilidad ($P > F$) de 0.0401 y los que no son significativos son el voltaje con una probabilidad ($P > F$) de 0.1817 y la distancia con una probabilidad ($P > F$) de 0.5422.

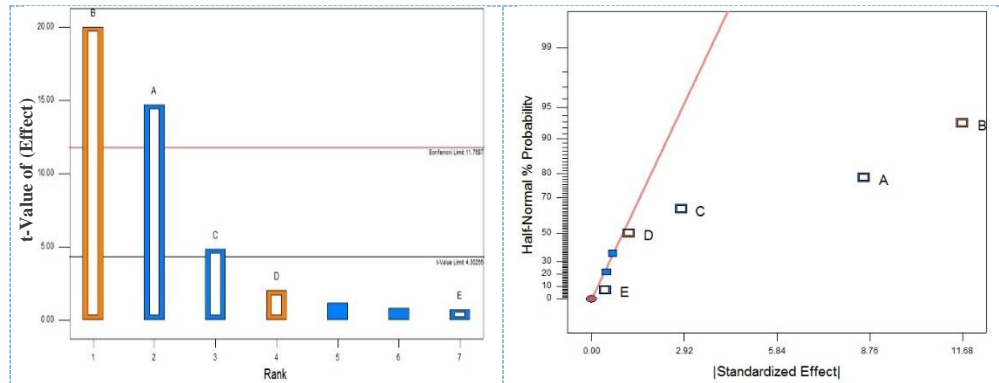
El modelo matemático tuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9969, un coeficiente de variación de 0.83. Esto se podría correlacionar directamente con las variaciones de las conductividades térmicas de las nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag.

La ecuación final en términos de valores reales viene dada de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{Conductividad termica } (k) = & +44.03750 - 2.45938 \cdot \text{Conc. PVDF} + 1.45938 \cdot \\ & \text{Conc. NPs de plata} - 7.06250 \cdot \text{Flujo} - 0.235 \cdot \text{Voltaje} + 0.14167 \cdot \text{Voltaje} \quad (11) \end{aligned}$$

Las influencias de los factores en la respuesta del sistema ante cambios en las variables son observadas claramente y de manera estandarizada en el diagrama de Pareto y la curva media-normal (Fig. 40) en las que se ve que la concentración de NPs-Ag, la concentración de PVDF y el flujo son los factores de mayor predominio sobre la respuesta, mientras que el voltaje y la distancia tienen un efecto más atenuado.

Figura 40. Diagrama de Pareto y curva media-normal.



- X1 = Concentración PVDF - (A)
- X2 = Concentración NPs-Ag - (B)
- X3 = Velocidad de Flujo - (C)
- X4 = Voltaje Aplicado - (D)
- X5 = Distancia entre la aguja y el colector - (E)

En el diagrama de Pareto vemos la concentración de NPs-Ag (B), Concentración de PVDF (A) y el caudal (C) está por encima del estadístico (t-Value) debido a que tienen un efecto significativo, mientras que el voltaje (D), la distancia (D) y otras dos interacciones no sobrepasan el límite lo que indica que tienen un efecto insignificante sobre la respuesta. De igual manera en la curva media-normal me indica que los factores más alejados e inclinados a la derecha de la recta normal A, B y C tienen un efecto significativo pero los factores que están más abajo y permanecen sobre o lo más próximo a la recta normal D y E su efecto es no significativo, es decir su contribución es muy baja.

Por último, el análisis del modelo gráfico de los factores de mayor efecto, nos proporcionará mayor información sobre la interacción de estos factores sobre la respuesta, donde podemos apreciar que a medida que la pendiente sea mayor, la diferencia entre el nivel bajo y alto es más grande (Fig. 41).

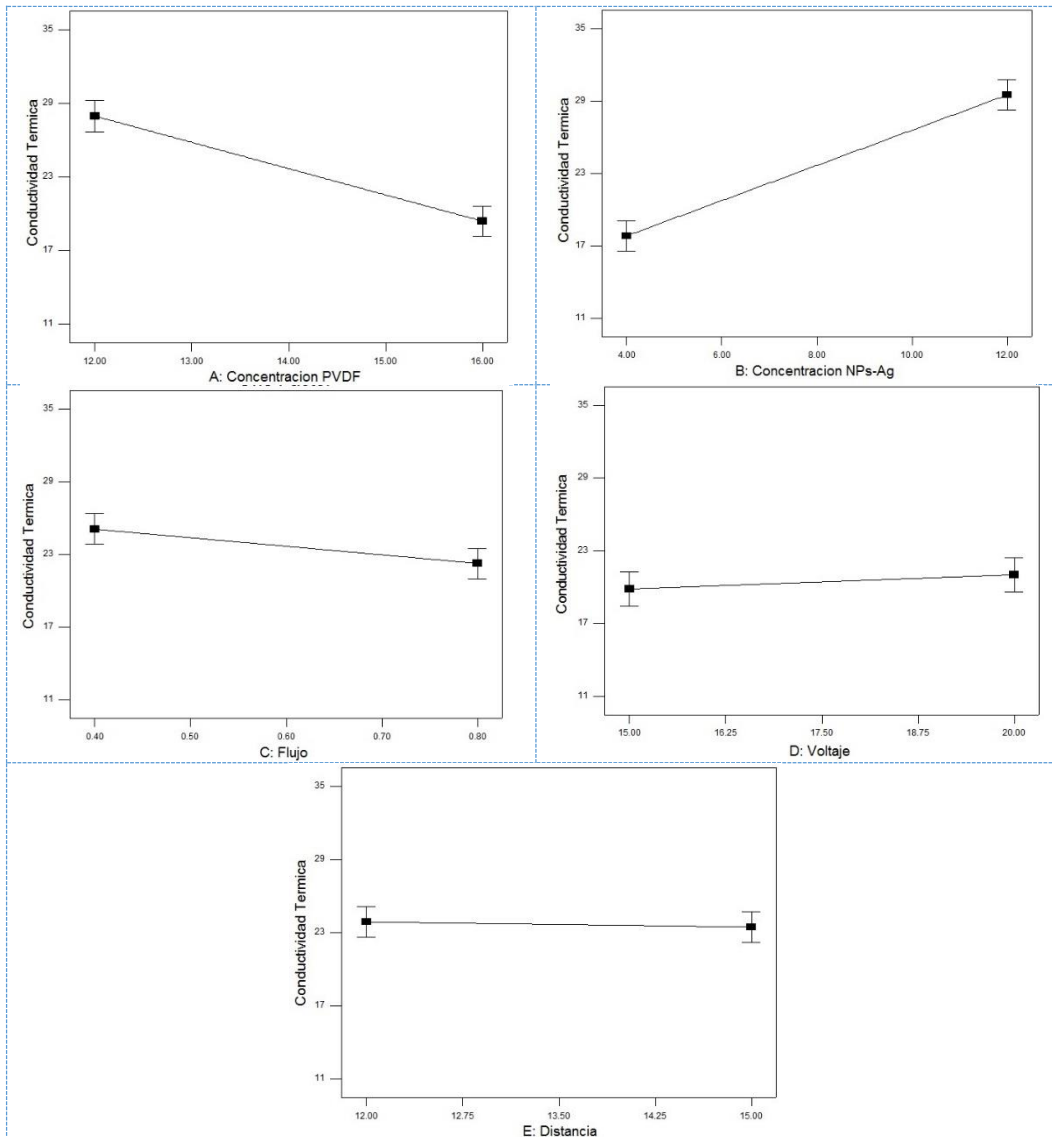


Figura 41. Modelos gráficos en función de la conductividad térmica

Las tres primeras gráficas de la figura 45 indican las tendencias y sus niveles de variación que incrementan la conductividad térmica, dada por los factores A, B y C que son los que tienen mayor efecto, mientras que todo lo contrario con los otros dos gráficos de los factores D y E que son los que tiene un efecto casi nulo en la respuesta, estos muestran que la variación de sus niveles no genera una pendiente bien definida por ende no tienen efectos significativos.

Además, el modelo gráfico revela las condiciones en que los factores A, B y C podrían mejorar el incremento en la conductividad térmica. Estas condiciones están establecidas de la siguiente manera: $A = \text{Conc. de PVDF al } 12\%$, $B = \text{Conc. de NPs - Ag al } 12\%$ y $C = \text{Caudal a una velocidad de flujo de } 4 \frac{mL}{h}$. En el caso del voltaje y la distancia como su

contribución es casi nula en cuanto a la conductividad térmica se podrían mantener en uno de sus niveles como constante, solo tener en cuenta que no afecte formación de las nanofibras.

A través del análisis del diseño factorial fraccionado 25-2 de resolución III se logró identificar que la concentración de PVDF (A) y de NPs de plata (B) y el caudal (C) son los factores que tienen un efecto grande sobre la conductividad térmica, los cuales serán considerados para la posterior implementación de un diseño de superficie de respuesta.

VIII. CONCLUSIONES

Mediante el proceso de síntesis asistido por irradiación de microondas (reducción física) fue posible formación de NPs-Ag, utilizando PVP como agente estabilizador y etanol como agente reductor.

Los resultados obtenidos por espectroscopia UV-vis, se pudo confirmar la presencia de NPs-Ag en la reacción, mostrando una sola banda simétrica de absorción, con un pico máximo de absorbancia situado a $408nm$ indicando que las tienen un tamaño relativamente pequeño ($<20nm$), este indicio fue verificado a través de la técnica DLS que nos dice que el tamaño hidrodinámico de las NPs-Ag es de $15.75nm$ en promedio con una distribución uniforme y la estabilidad coloidal de la NPs-Ag fue confirmada mediante la medición del potencial Z indicando un pico en $3.98mV$.

Se desarrolló exitosamente la síntesis de las nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag mediante la aplicación de la técnica de electrospinning en combinación con la técnica Sol-gel.

Los patrones de difracción de rayos X confirman que las nanofibras de PVDF incorporadas con NPs-Ag tienen una estructura predominantemente en la $\beta - beta$ y además se confirma la presencia de la naturaleza cristalina de las NPs-Ag.

Se hizo el estudio para evaluar los efectos de C. de PVDF, C. de NPs-Ag, Caudal, Voltaje y Distancia sobre el diámetro promedio, las propiedades eléctricas y térmicas de las nanofibras incorporadas con NPs-Ag mediante la implementación del diseño factorial fraccionario 2^{5-2} resolución III más conocido como diseño de filtrado.

Para obtención de los diámetros promedios se lo realizo por medio la microscopia electrónica de barrido (MEB) se observaron la morfología y distribución de tamaños de las nanofibras el cual se vio una distribución de tamaños entre $159.4nm$ y $658.77nm$ y según el diseño de filtrado los factores que tuvieron mayor efecto fueron la concentracion de PVDF, el flujo y la distancia, estos son los que me determinan la formación de nanofibras lisas o con cuentas y según los niveles se obtendrá mayores o menores diámetros de las nanofibras.

Se realizó la microscopia electrónica de transmisión (MET) a las muestras con NPs-Ag, donde se observó la incorporación y distribución de las NPs-Ag en las nanofibras de PVDF, además me indica que para lograr una distribución adecuada y uniforme de las NPs-Ag sobre la superficie de las nanofibras depende de la morfología obtenida en el proceso experimental y esto se puede correlacionar con los valores obtenidos en la conductividad eléctrica y térmica.

En cuanto a la propiedad eléctrica la medición se realizó por la técnica del efecto Hall, se obtuvieron los valores de resistividad y conductividad de las muestras, donde se vio que la conductividad eléctrica aumentó con incorporación de las NPs-Ag a la matriz de PVDF (aislante), pero depende de la concentración de NPs-Ag y algunos parámetros del proceso para determinar un incremento menor o mayor en la conductividad eléctrica. Según el diseño de filtrado los factores que tuvieron mayor efecto fueron la concentración NPs-Ag y el caudal por lo que la variación de estos determinara el aumento o disminución de la conductividad eléctrica en las muestras.

Similar tendencia se da para las propiedades térmicas de las muestras, las cuales fueron obtenidas por técnica fotoacústica, donde se vio que igual la incorporación de las nanopartículas NPs-Ag a diferentes concentraciones a la matriz de PVDF (aislante) incrementan su conductividad térmica. El diseño de filtrado indicó que además de la concentración de NPs-Ag, los factores que también tienen un efecto significativo son la concentración de PVDF y el caudal por lo que la variación de estos determinara el aumento o disminución de la conductividad térmica en las muestras.

Basados en los factores de mayor efecto en el diseño de filtrado en cuanto a la medición de propiedades eléctricas, se implementó la metodología de superficie de respuesta “DCC”, previo a eso se establecieron los nuevos niveles de variación, incrementando tres veces la concentración de NPs-Ag con la finalidad de mejorar los resultados anteriores. El diseño indicó la significancia de los factores y reveló que un nivel alto de concentración de NPs-Ag y un nivel bajo o medio de la velocidad de flujo se encuentra la mejor conductividad eléctrica comparado con el anterior resultado, se logró mejorar la conductividad hasta en orden de magnitud.

IX. RECOMENDACIONES

Sobre la base de los resultados de este estudio, el trabajo futuro incluirá implementar un control adecuado de la distribución de las NPs-Ag en las nanofibras de PVDF, esto puede ayudar a mejorar las propiedades eléctricas y térmicas, las cuales dependen de la morfología de la muestra para incrementar su conductividad.

Implementar un diseño de superficie de respuesta para las conductividades térmicas al igual que hizo con las conductividades eléctricas.

Realizar un análisis de FTIR de las muestras para analizar las interacciones entre las NPs-Ag y las cadenas PVDF y determinar cómo influye las NPs-Ag para que haya mayor predominio de la β – *beta* en la muestra.

Como una propiedad importante del PVDF su piezoelectricidad, se debe hacer el estudio del efecto piezoeléctrico de las muestra incorporadas con NPs-Ag, para medir su sensibilidad ya que se cree que las NPs-Ag también podrían mejorar esa propiedad, de esta manera se podrá determinar que dispositivo electrónico se puede desarrollar, un sensor, un actuador o nanogenerador.

X. REFERENCIAS

1. Dodabalapur, A., *Organic and polymer transistors for electronics*. Materials today, 2006. **9**(4): p. 24-30.
2. Nalwa, H.S., *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices: Semiconductors. Vol. 1*2001: Academic Press.
3. Ajayan, P.M., et al., *Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness*. Advanced Materials, 2000. **12**(10): p. 750-753.
4. Pantano, A., G. Modica, and F. Cappello, *Multiwalled carbon nanotube reinforced polymer composites*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **486**(1): p. 222-227.
5. Sanada, K., Y. Tada, and Y. Shindo, *Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(6): p. 724-730.
6. Jacob, R., A.P. Jacob, and D.E. Mainwaring, *Mechanism of the dielectric enhancement in polymer-alumina nano-particle composites*. Journal of Molecular Structure, 2009. **933**(1): p. 77-85.
7. Riley, D.J., *Electrochemistry in nanoparticle science*. Current opinion in colloid & interface science, 2002. **7**(3): p. 186-192.
8. Liu, W.-T., *Nanoparticles and their biological and environmental applications*. Journal of Bioscience and bioengineering, 2006. **102**(1): p. 1-7.
9. Vinoba, M., et al., *Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide on silver nanoparticles stabilized by amine grafted mesoporous SBA-15*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010. **31**(12): p. 3668-3674.
10. Pal, A., S. Shah, and S. Devi, *Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using ethanol as a reducing agent*. Materials chemistry and physics, 2009. **114**(2): p. 530-532.
11. Gao, Y., et al., *Studies on silver nanodecahedrons synthesized by PVP-assisted N, N-dimethylformamide (DMF) reduction*. Journal of Crystal Growth, 2006. **289**(1): p. 376-380.
12. Tsuji, M., et al., *Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution*. Chemistry-A European Journal, 2005. **11**(2): p. 440-452.
13. Pastoriza-Santos, I. and L.M. Liz-Marzán, *Formation of PVP-protected metal nanoparticles in DMF*. Langmuir, 2002. **18**(7): p. 2888-2894.
14. Sigmund, W., et al., *Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(2): p. 395-407.
15. Nalwa, H.S., *Ferroelectric polymers: chemistry: physics, and applications*1995: CRC Press.
16. Xia, F., et al., *Influence of the annealing conditions on the polarization and electromechanical response of high-energy-electron-irradiated poly (vinylidene fluoride trifluoroethylene) copolymer*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003. **41**(8): p. 797-806.
17. Lang, S.B. and S. Muensit. *Lesser-known piezoelectric and pyroelectric applications of electroactive polymers*. in *MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS*. 2006. Warrendale, Pa.; Materials Research Society; 1999.
18. Shirinov, A. and W. Schomburg, *Pressure sensor from a PVDF film*. Sensors and Actuators A: Physical, 2008. **142**(1): p. 48-55.
19. Kim, K.J. and S. Tadokoro, *Electroactive polymers for robotic applications*. Artificial Muscles and Sensors, 2007.
20. Qasaimeh, M.A., et al., *PVDF-based microfabricated tactile sensor for minimally invasive surgery*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2009. **18**(1): p. 195-207.

21. Tanaka, M., Y. Tanaka, and S. Chonan, *Measurement and evaluation of tactile sensations using a PVDF sensor*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2008. **19**(1): p. 35-42.
22. Chang, Y.M., J.S. Lee, and K.J. Kim. *Heartbeat monitoring technique based on corona-poled PVDF film sensor for smart apparel application*. in *Solid State Phenomena*. 2007. Trans Tech Publ.
23. Santana, E.F., *INVESTIGACIÓN DE FIBRAS DE POLIPROPILENO ADITIVADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA PARA LA MEJORA DE PROPIEDADES BIOACTIVAS EN EL SECTOR TEXTIL*, 2013.
24. Parveen, S., R. Misra, and S.K. Sahoo, *Nanoparticles: a boon to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2012. **8**(2): p. 147-166.
25. Phillips, J., et al., *Electronic and optoelectronic devices based on semiconducting zinc oxide*. Pallab B, Roberto F, Hiroshi. K, editors. Comprehensive Semiconductor Science and Technology. Elsevier Science, 2011: p. 101-127.
26. Shiju, N.R. and V.V. Guliants, *Recent developments in catalysis using nanostructured materials*. Applied Catalysis A: General, 2009. **356**(1): p. 1-17.
27. Ju-Nam, Y. and J.R. Lead, *Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications*. Science of the Total Environment, 2008. **400**(1): p. 396-414.
28. Kim, K., et al., *Effects of embedding non-absorbing nanoparticles in organic photovoltaics on power conversion efficiency*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(10): p. 1835-1839.
29. Sarkany, A., et al., *Unsupported Pd nanoparticles prepared by γ -radiolysis of PdCl₂*. Solid State Ionics, 2005. **176**(1): p. 209-215.
30. Pal, S., Y.K. Tak, and J.M. Song, *Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli*. Applied and environmental microbiology, 2007. **73**(6): p. 1712-1720.
31. Narayanan, K.B. and N. Sakthivel, *Coriander leaf mediated biosynthesis of gold nanoparticles*. Materials Letters, 2008. **62**(30): p. 4588-4590.
32. AGUILAR MENDEZ, M.A., *Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata: Efecto sobre Colletotrichum gloeosporioides*, 2010.
33. Choi, Y.-J. and H.-H. Park, *Direct patterning of SnO₂ composite films prepared with various contents of Pt nanoparticles by photochemical metal-organic deposition*. Thin Solid Films, 2011. **519**(19): p. 6214-6218.
34. Monge, M. *Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas*. in *Anales de Química*. 2014.
35. Erdoğan, T., et al., *Green synthesis of silver nanoparticles using Arbutus andrachne leaf extract and its antimicrobial activity*. Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 2016. **15**(6): p. 1129-1136.
36. Ghodake, G., et al., *Pear fruit extract-assisted room-temperature biosynthesis of gold nanoplates*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010. **75**(2): p. 584-589.
37. Sanghi, R. and P. Verma, *Biomimetic synthesis and characterisation of protein capped silver nanoparticles*. Bioresource technology, 2009. **100**(1): p. 501-504.
38. Noruzi, M., et al., *Rapid green synthesis of gold nanoparticles using Rosa hybrida petal extract at room temperature*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011. **79**(5): p. 1461-1465.
39. Panigrahi, S., et al., *Self-assembly of silver nanoparticles: synthesis, stabilization, optical properties, and application in surface-enhanced Raman scattering*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(27): p. 13436-13444.

40. Sun, X. and Y. Luo, *Preparation and size control of silver nanoparticles by a thermal method*. Materials Letters, 2005. **59**(29): p. 3847-3850.
41. Balan, L., et al., *Silver nanoparticles: new synthesis, characterization and photophysical properties*. Materials chemistry and physics, 2007. **104**(2): p. 417-421.
42. Petica, A., et al., *Colloidal silver solutions with antimicrobial properties*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **152**(1): p. 22-27.
43. Slistan-Grijalva, A., et al., *Synthesis of silver nanoparticles in a polyvinylpyrrolidone (PVP) paste, and their optical properties in a film and in ethylene glycol*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(1): p. 90-96.
44. An, J., et al., *Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP*. LWT-Food Science and Technology, 2008. **41**(6): p. 1100-1107.
45. Ortega-Arroyo, L., et al., *Green synthesis method of silver nanoparticles using starch as capping agent applied the methodology of surface response*. Starch-Stärke, 2013. **65**(9-10): p. 814-821.
46. Kapoor, S., *Preparation, characterization, and surface modification of silver particles*. Langmuir, 1998. **14**(5): p. 1021-1025.
47. Ullah, M.H., K. Il, and C.-S. Ha, *Preparation and optical properties of colloidal silver nanoparticles at a high Ag⁺ concentration*. Materials Letters, 2006. **60**(12): p. 1496-1501.
48. Cho, K.-H., et al., *The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient*. Electrochimica Acta, 2005. **51**(5): p. 956-960.
49. Akamatsu, K., et al., *Preparation and characterization of polymer thin films containing silver and silver sulfide nanoparticles*. Thin Solid Films, 2000. **359**(1): p. 55-60.
50. Chen, J., et al., *Microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles by carboxymethyl cellulose sodium and silver nitrate*. Materials chemistry and physics, 2008. **108**(2): p. 421-424.
51. Wang, H., et al., *Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **256**(2): p. 111-115.
52. Luo, C., et al., *The role of poly (ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles*. Journal of colloid and interface science, 2005. **288**(2): p. 444-448.
53. Tran, Q.H. and A.-T. Le, *Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2013. **4**(3): p. 033001.
54. Sun, Y. and Y. Xia, *Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles*. Science, 2002. **298**(5601): p. 2176-2179.
55. Kim, D., S. Jeong, and J. Moon, *Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection*. Nanotechnology, 2006. **17**(16): p. 4019.
56. Chen, M., et al., *Silver nanoparticles capped by oleylamine: formation, growth, and self-organization*. Langmuir, 2007. **23**(10): p. 5296-5304.
57. Chen, S.-F. and H. Zhang, *Aggregation kinetics of nanosilver in different water conditions*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **3**(3): p. 035006.
58. Dang, T.M.D., et al., *Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **3**(3): p. 035004.
59. Patil, R.S., et al., *One-pot synthesis of PVA-capped silver nanoparticles their characterization and biomedical application*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **3**(1): p. 015013.
60. Lee, D.K. and Y.S. Kang, *Synthesis of silver nanocrystallites by a new thermal decomposition method and their characterization*. ETRI Journal, 2004. **26**(3): p. 252-256.
61. Tien, D.-C., et al., *Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method*. Journal of alloys and compounds, 2008. **463**(1): p. 408-411.

62. Siegel, J., et al., *Progressive approach for metal nanoparticle synthesis*. Materials Letters, 2012. **89**: p. 47-50.
63. Suslick, K., et al., *Applications of sonochemistry to materials synthesis*, in *Sonochemistry and sonoluminescence* 1999, Springer. p. 291-320.
64. Christy, A.J. and M. Umadevi, *Synthesis and characterization of monodispersed silver nanoparticles*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **3**(3): p. 035013.
65. Sakamoto, M., M. Fujistuka, and T. Majima, *Light as a construction tool of metal nanoparticles: synthesis and mechanism*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2009. **10**(1): p. 33-56.
66. Sato-Berrú, R., et al., *Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2009. **40**(4): p. 376-380.
67. Ghosh, S.K., et al., *Studies on the evolution of silver nanoparticles in micelle by UV-photoactivation*. Journal of nanoparticle research, 2003. **5**(5-6): p. 577-587.
68. Huang, L., et al., *UV-induced synthesis, characterization and formation mechanism of silver nanoparticles in alkaline carboxymethylated chitosan solution*. Journal of nanoparticle research, 2008. **10**(7): p. 1193-1202.
69. Sintubin, L., W. Verstraete, and N. Boon, *Biologically produced nanosilver: current state and future perspectives*. Biotechnology and Bioengineering, 2012. **109**(10): p. 2422-2436.
70. Suresh, A.K., et al., *Silver nanocrystallites: biofabrication using Shewanella oneidensis, and an evaluation of their comparative toxicity on gram-negative and gram-positive bacteria*. Environmental science & technology, 2010. **44**(13): p. 5210-5215.
71. Fayaz, A.M., et al., *Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their synergistic effect with antibiotics: a study against gram-positive and gram-negative bacteria*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2010. **6**(1): p. 103-109.
72. Pugazhenthiran, N., et al., *Microbial synthesis of silver nanoparticles by Bacillus sp.* Journal of nanoparticle research, 2009. **11**(7): p. 1811.
73. Naik, R.R., et al., *Biomimetic synthesis and patterning of silver nanoparticles*. Nature materials, 2002. **1**(3): p. 169-172.
74. Thakkar, K.N., S.S. Mhatre, and R.Y. Parikh, *Biological synthesis of metallic nanoparticles*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2010. **6**(2): p. 257-262.
75. Amaladhas, T.P., et al., *Biogenic synthesis of silver nanoparticles by leaf extract of Cassia angustifolia*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **3**(4): p. 045006.
76. Umadevi, M., S. Shalini, and M. Bindhu, *Synthesis of silver nanoparticle using D. carota extract*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **3**(2): p. 025008.
77. Roth, S., et al., *Molecular electronics of conducting polymers*. Synthetic Metals, 1989. **28**(1): p. 815-822.
78. Gurunathan, K., et al., *Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices*. Materials chemistry and physics, 1999. **61**(3): p. 173-191.
79. Fréchet, J., *Functional polymers: from plastic electronics to polymer-assisted therapeutics*. Progress in polymer science, 2005. **30**(8): p. 844-857.
80. Cho, C.-C., D. Smith, and J. Anderson, *Low dielectric-constant insulators for electronics applications*. Materials chemistry and physics, 1995. **42**(2): p. 91-95.
81. Möller, S., et al., *Electrochromic conductive polymer fuses for hybrid organic/inorganic semiconductor memories*. Journal of applied physics, 2003. **94**(12): p. 7811-7819.
82. Riul, A., et al., *An artificial taste sensor based on conducting polymers*. Biosensors and Bioelectronics, 2003. **18**(11): p. 1365-1369.

83. Dutta, S. and K. Narayan, *Gate-Voltage Control of Optically-Induced Charges and Memory Effects in Polymer Field-Effect Transistors*. *Advanced Materials*, 2004. **16**(23-24): p. 2151-2155.
84. Kim, Y.S., et al., *Portable electronic nose system based on the carbon black–polymer composite sensor array*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005. **108**(1): p. 285-291.
85. Dudhe, R.S., et al., *Polymer composite-based OFET sensor with improved sensitivity towards nitro based explosive vapors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010. **148**(1): p. 158-165.
86. Xu, Y., et al., *Fluorescence sensors based on chiral polymer for highly enantioselective recognition of phenylglycinol*. *Polymer*, 2010. **51**(5): p. 994-997.
87. Eom, S.H., et al., *Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT: PSS layer*. *Organic Electronics*, 2009. **10**(3): p. 536-542.
88. Krebs, F.C., R. Søndergaard, and M. Jørgensen, *Printed metal back electrodes for R2R fabricated polymer solar cells studied using the LBIC technique*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. **95**(5): p. 1348-1353.
89. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977(16): p. 578-580.
90. Siringhaus, H., et al., *Microstructure–mobility correlation in self-organised, conjugated polymer field-effect transistors*. *Synthetic Metals*, 2000. **111**: p. 129-132.
91. Schweitzer, B. and H. Bässler, *Excitons in conjugated polymers*. *Synthetic Metals*, 2000. **109**(1): p. 1-6.
92. Das, T.K. and S. Prusty, *Review on conducting polymers and their applications*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012. **51**(14): p. 1487-1500.
93. Lu, X., et al., *One-dimensional conducting polymer nanocomposites: synthesis, properties and applications*. *Progress in polymer science*, 2011. **36**(5): p. 671-712.
94. Li, C., H. Bai, and G. Shi, *Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications*. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(8): p. 2397-2409.
95. Wan, M., *Some Issues Related to Polyaniline Micro-/Nanostructures*. *Macromolecular rapid communications*, 2009. **30**(12): p. 963-975.
96. Heeger, A.J., *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. **40**(14): p. 2591-2611.
97. Heeger, A.J., *Semiconducting polymers: the third generation*. *Chemical Society Reviews*, 2010. **39**(7): p. 2354-2371.
98. NATARAJAN, T., *Functional nanofibers in microelectronics applications*. *Functional Nanofibers and their Applications*, 2012: p. 371.
99. Hangarter, C.M., et al., *Conducting polymer nanowires for chemiresistive and FET-based bio/chemical sensors*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(16): p. 3131-3140.
100. Winter, M. and R.J. Brodd, *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* (*Chem. Rev. 2003, 104, 4245– 4269. Published on the Web 09/28/2004.*). *Chemical Reviews*, 2005. **105**(3): p. 1021-1021.
101. Sarangapani, S., B. Tilak, and C.P. Chen, *Materials for electrochemical capacitors theoretical and experimental constraints*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. **143**(11): p. 3791-3799.
102. Ma, G., et al., *A novel and high-effective redox-mediated gel polymer electrolyte for supercapacitor*. *Electrochimica Acta*, 2014. **135**: p. 461-466.
103. Otero, T.F., J.J. Sanchez, and J.G. Martinez, *Biomimetic dual sensing-actuators based on conducting polymers. Galvanostatic theoretical model for actuators sensing temperature*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012. **116**(17): p. 5279-5290.

104. Hong, B., H. Jung, and H. Byun, *Preparation of Polyvinylidene Fluoride Nanofiber Membrane and Its Antibacterial Characteristics with Nanosilver or Graphene Oxide*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2013. **13**(9): p. 6269-6274.
105. Li, G., et al., *Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix*. Nano letters, 2015. **15**(4): p. 2640-2644.
106. Kuik, M., et al., *25th Anniversary Article: Charge Transport and Recombination in Polymer Light-Emitting Diodes*. Advanced Materials, 2014. **26**(4): p. 512-531.
107. Dai, X., et al., *Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots*. Nature, 2014. **515**(7525): p. 96-99.
108. O'Connor, B., K.P. Pipe, and M. Shtein, *Fiber based organic photovoltaic devices*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(19): p. 172.
109. Manders, J.R., et al., *Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells*. Advanced Functional Materials, 2013. **23**(23): p. 2993-3001.
110. Habisreutinger, S.N., et al., *Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells*. Nano letters, 2014. **14**(10): p. 5561-5568.
111. Luoh, R. and H.T. Hahn, *Electrospun nanocomposite fiber mats as gas sensors*. Composites science and technology, 2006. **66**(14): p. 2436-2441.
112. Ahuja, T. and D. Kumar, *Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. **136**(1): p. 275-286.
113. Michira, I., et al., *Synthesis and characterization of sulfonated polyanilines and application in construction of a diazinon biosensor*. International Journal of Polymeric Materials, 2011. **60**(7): p. 469-489.
114. Zhang, L., et al., *Toward Highly Sensitive Polymer Photodetectors by Molecular Engineering*. Advanced Materials, 2015. **27**(41): p. 6496-6503.
115. Perez, L.A., et al., *Solvent additive effects on small molecule crystallization in bulk heterojunction solar cells probed during spin casting*. Advanced Materials, 2013. **25**(44): p. 6380-6384.
116. Xu, Y., et al., *Polymer photovoltaic devices with transparent graphene electrodes produced by spin-casting*. Carbon, 2010. **48**(11): p. 3308-3311.
117. Pekkanen, V., et al., *Utilizing inkjet printing to fabricate electrical interconnections in a system-in-package*. Microelectronic Engineering, 2010. **87**(11): p. 2382-2390.
118. Barink, M., et al., *Flexible electronics: Prediction of substrate deformation during different steps of the lithography process*. Microelectronic Engineering, 2011. **88**(6): p. 999-1005.
119. Leung, W.Y., et al., *Soft lithography microlens fabrication and array for enhanced light extraction from organic light emitting diodes (OLEDs)*, 2014, Google Patents.
120. Hyun, W.J., et al., *High-resolution patterning of graphene by screen printing with a silicon stencil for highly flexible printed electronics*. Advanced Materials, 2015. **27**(1): p. 109-115.
121. Park, M.J., W.M. Choi, and O.O. Park, *Patterning polymer light-emitting diodes by micromolding in capillary*. Current Applied Physics, 2006. **6**(4): p. 627-631.
122. Lu, X., C. Wang, and Y. Wei, *One-Dimensional Composite Nanomaterials: Synthesis by Electrospinning and Their Applications*. Small, 2009. **5**(21): p. 2349-2370.
123. Jie, J., et al., *One-dimensional II–VI nanostructures: synthesis, properties and optoelectronic applications*. Nano Today, 2010. **5**(4): p. 313-336.
124. Tian, J., et al., *Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO₂ nanostructured surface heterostructures: a review*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(20): p. 6920-6937.
125. Suzuki, A., T. Mikuni, and T. Hasegawa, *Nylon 66 nanofibers prepared by CO₂ laser supersonic drawing*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(6).

126. Suzuki, A. and K. Arino, *Polypropylene nanofiber sheets prepared by CO₂ laser supersonic multi-drawing*. European Polymer Journal, 2012. **48**(7): p. 1169-1176.
127. Xing, X., Y. Wang, and B. Li, *Nanofiber drawing and nanodevice assembly in poly (trimethylene terephthalate)*. Optics express, 2008. **16**(14): p. 10815-10822.
128. Tao, S.L. and T.A. Desai, *Aligned arrays of biodegradable poly (ϵ -caprolactone) nanowires and nanofibers by template synthesis*. Nano letters, 2007. **7**(6): p. 1463-1468.
129. Ichimori, T., et al., *Morphological diversity and nanofiber networks of poly (p-oxybenzoyl) generated by phase separation during copolymerization*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **128**(2): p. 1282-1290.
130. Ramakrishna, S., *An introduction to electrospinning and nanofibers*2005: World Scientific.
131. Supaphol, P., et al., *Electrospinning of biocompatible polymers and their potentials in biomedical applications*, in *Biomedical applications of polymeric nanofibers*2011, Springer. p. 213-239.
132. Saleh, E.J., et al., *A Review of Process Parameters and Morphology of HTS YBCO by Electrospinning Technique*. 2016.
133. Anton, F., *Process and apparatus for preparing artificial threads*, 1934, Google Patents.
134. Anton, F., *Method and apparatus for spinning*, 1939, Google Patents.
135. Anton, F., *Artificial thread and method of producing same*, 1940, Google Patents.
136. Frenot, A. and I.S. Chronakis, *Polymer nanofibers assembled by electrospinning*. Current opinion in colloid & interface science, 2003. **8**(1): p. 64-75.
137. Li, D. and Y. Xia, *Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?* Advanced Materials, 2004. **16**(14): p. 1151-1170.
138. Shen, Z., et al., *Electrospinning preparation and high-temperature superconductivity of YBa₂Cu₃O_{7-x} nanotubes*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(11): p. 3985-3990.
139. Fong, H., I. Chun, and D. Reneker, *Beaded nanofibers formed during electrospinning*. Polymer, 1999. **40**(16): p. 4585-4592.
140. Xu, L., *A mathematical model for electrospinning process under coupled field forces*. Chaos, Solitons & Fractals, 2009. **42**(3): p. 1463-1465.
141. Laudenslager, M.J. and W.M. Sigmund, *Developments in electrohydrodynamic forming: Fabricating*. American Ceramic Society Bulletin, 2011. **90**(2): p. 22-7.
142. Luo, C., M. Nangrejo, and M. Edirisinghe, *A novel method of selecting solvents for polymer electrospinning*. Polymer, 2010. **51**(7): p. 1654-1662.
143. Rutledge, G.C. and S.V. Fridrikh, *Formation of fibers by electrospinning*. Advanced drug delivery reviews, 2007. **59**(14): p. 1384-1391.
144. Thompson, C., et al., *Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model*. Polymer, 2007. **48**(23): p. 6913-6922.
145. Uyar, T. and F. Besenbacher, *Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity*. Polymer, 2008. **49**(24): p. 5336-5343.
146. Li, Z. and C. Wang, *One-dimensional nanostructures: electrospinning technique and unique nanofibers*2013: Springer.
147. Ahmed, F.E., B.S. Lalia, and R. Hashaikeh, *A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications*. Desalination, 2015. **356**: p. 15-30.
148. Pillay, V., et al., *A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications*. Journal of Nanomaterials, 2013. **2013**.
149. Haider, S., et al., *Highly aligned narrow diameter chitosan electrospun nanofibers*. Journal of Polymer Research, 2013. **20**(4): p. 105.
150. Huang, Z.-M., et al., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composites science and technology, 2003. **63**(15): p. 2223-2253.
151. Luzio, A., et al., *Electrospun polymer fibers for electronic applications*. Materials, 2014. **7**(2): p. 906-947.

152. Schreuder-Gibson, H., et al., *Protective textile materials based on electrospun nanofibers*. Journal of advanced materials, 2002. **34**(3): p. 44-55.
153. Doshi, J. and D.H. Reneker, *Electrospinning process and applications of electrospun fibers*. Journal of electrostatics, 1995. **35**(2-3): p. 151-160.
154. Megelski, S., et al., *Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers*. Macromolecules, 2002. **35**(22): p. 8456-8466.
155. Deitzel, J., et al., *Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry*. Polymer, 2002. **43**(3): p. 1025-1029.
156. Ding, B., et al., *Preparation and characterization of a nanoscale poly (vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002. **40**(13): p. 1261-1268.
157. Morozov, V., T. Morozova, and N. Kallenbach, *Atomic force microscopy of structures produced by electro spraying polymer solutions*. International Journal of Mass Spectrometry, 1998. **178**(3): p. 143-159.
158. Shao, C., et al., *Fiber mats of poly (vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning*. Materials Letters, 2003. **57**(9): p. 1579-1584.
159. Peresin, M.S., et al., *Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization*. Biomacromolecules, 2010. **11**(3): p. 674-681.
160. Kenawy, E.R. and Y.R. Abdel-Fattah, *Antimicrobial properties of modified and electrospun poly (vinyl phenol)*. Macromolecular Bioscience, 2002. **2**(6): p. 261-266.
161. Lee, K.H., et al., *Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N, N-dimethylformamide on electrospun poly (vinyl chloride) nonwoven mats*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002. **40**(19): p. 2259-2268.
162. Bognitzki, M., et al., *Nanostructured fibers via electrospinning*. Advanced Materials, 2001. **13**(1): p. 70-72.
163. Koombhongse, S., W. Liu, and D.H. Reneker, *Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001. **39**(21): p. 2598-2606.
164. Lalia, B.S., et al., *Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation*. Journal of membrane science, 2013. **428**: p. 104-115.
165. Lalia, B.S., et al., *Nanocrystalline cellulose reinforced PVDF-HFP membranes for membrane distillation application*. Desalination, 2014. **332**(1): p. 134-141.
166. Warner, S.B., et al., *A fundamental investigation of the formation and properties of electrospun fibers*. National textile center annual report, 1998: p. 83-90.
167. Patra, S., et al. *Electrospun poly (lactic acid) based conducting nanofibrous networks*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2009. IOP Publishing.
168. Pirani, S., H. Abushammala, and R. Hashaikeh, *Preparation and characterization of electrospun PLA/nanocrystalline cellulose-based composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **130**(5): p. 3345-3354.
169. Costa, L.M.M., R.E.S. Bretas, and R. Gregorio, *Effect of solution concentration on the electro spray/electrospinning transition and on the crystalline phase of PVDF*. Materials Sciences and Applications, 2010. **1**(04): p. 247.
170. Koski, A., K. Yim, and S. Shivkumar, *Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning*. Materials Letters, 2004. **58**(3): p. 493-497.
171. Zhao, Y., et al., *Study on correlation of morphology of electrospun products of polyacrylamide with ultrahigh molecular weight*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(16): p. 2190-2195.
172. McKee, M.G., et al., *Phospholipid nonwoven electrospun membranes*. Science, 2006. **311**(5759): p. 353-355.

173. Ramesh Kumar, P., et al., *Nanofibers: effective generation by electrospinning and their applications*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2012. **12**(1): p. 1-25.
174. Haghi, A. and M. Akbari, *Trends in electrospinning of natural nanofibers*. physica status solidi (a), 2007. **204**(6): p. 1830-1834.
175. Zhang, C., et al., *Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats*. European Polymer Journal, 2005. **41**(3): p. 423-432.
176. Sun, B., et al., *Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning*. Progress in polymer science, 2014. **39**(5): p. 862-890.
177. Haider, A., S. Haider, and I.-K. Kang, *A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology*. Arabian Journal of Chemistry, 2015.
178. Huang, C., et al., *Electrospun polymer nanofibres with small diameters*. Nanotechnology, 2006. **17**(6): p. 1558.
179. Zong, X., et al., *Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes*. Polymer, 2002. **43**(16): p. 4403-4412.
180. Theron, S., E. Zussman, and A. Yarin, *Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions*. Polymer, 2004. **45**(6): p. 2017-2030.
181. Jarusuwannapoom, T., et al., *Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers*. European Polymer Journal, 2005. **41**(3): p. 409-421.
182. Prego, M., et al., *Measurement and interpretation of the electrical conductivity of 1-alcohols from 273 K to 333 K*. Journal of Molecular Liquids, 2000. **89**(1-3): p. 233-238.
183. Lannutti, J., et al., *Electrospinning for tissue engineering scaffolds*. Materials Science and Engineering: C, 2007. **27**(3): p. 504-509.
184. Kanani, A.G. and S.H. Bahrami, *Effect of changing solvents on poly (ϵ -caprolactone) nanofibrous webs morphology*. Journal of Nanomaterials, 2011. **2011**: p. 31.
185. Sill, T.J. and H.A. von Recum, *Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering*. Biomaterials, 2008. **29**(13): p. 1989-2006.
186. Zhang, Y., et al., *Fabrication of porous electrospun nanofibres*. Nanotechnology, 2006. **17**(3): p. 901.
187. Bhardwaj, N. and S.C. Kundu, *Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique*. Biotechnology advances, 2010. **28**(3): p. 325-347.
188. Laudenslager, M.J. and W.M. Sigmund, *Electrospinning*, in *Encyclopedia of Nanotechnology* 2012, Springer. p. 769-775.
189. Deitzel, J.M., et al., *The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles*. Polymer, 2001. **42**(1): p. 261-272.
190. Baumgarten, P.K., *Electrostatic spinning of acrylic microfibers*. Journal of colloid and interface science, 1971. **36**(1): p. 71-79.
191. Matabola, K. and R. Moutloali, *The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly (vinylidene fluoride) nanofibers-effect of sodium chloride*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(16): p. 5475-5482.
192. Buchko, C.J., et al., *Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films*. Polymer, 1999. **40**(26): p. 7397-7407.
193. Ayutsede, J., et al., *Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning. Part 3: characterization of electrospun nonwoven mat*. Polymer, 2005. **46**(5): p. 1625-1634.
194. Zhao, S., et al., *Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **91**(1): p. 242-246.
195. Wang, T. and S. Kumar, *Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(2): p. 1023-1029.

196. Zeleny, J., *The role of surface instability in electrical discharges from drops of alcohol and water in air at atmospheric pressure*. Journal of the Franklin Institute, 1935. **219**(6): p. 659-675.
197. Zargham, S., et al., *The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber*. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2012. **7**(4): p. 42-49.
198. Li, Z. and C. Wang, *Effects of working parameters on electrospinning*, in *One-dimensional nanostructures* 2013, Springer. p. 15-28.
199. Reneker, D., et al., *Nanofiber garlands of polycaprolactone by electrospinning*. Polymer, 2002. **43**(25): p. 6785-6794.
200. Zhang, J.-G. and X.-M. Mo, *Current research on electrospinning of silk fibroin and its blends with natural and synthetic biodegradable polymers*. Frontiers of Materials Science, 2013. **7**(2): p. 129-142.
201. Liu, H., *Heieh Y LJ of Polymer Sci Part B*. Polymer Physics, 2002. **40**: p. 2119-2129.
202. Kessick, R. and G. Tepper, *Microscale polymeric helical structures produced by electrospinning*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(23): p. 4807-4809.
203. Wannatong, L., A. Sirivat, and P. Supaphol, *Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene*. Polymer International, 2004. **53**(11): p. 1851-1859.
204. Matthews, J.A., et al., *Electrospinning of collagen nanofibers*. Biomacromolecules, 2002. **3**(2): p. 232-238.
205. Katta, P., et al., *Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector*. Nano letters, 2004. **4**(11): p. 2215-2218.
206. Teo, W., et al., *Porous tubular structures with controlled fibre orientation using a modified electrospinning method*. Nanotechnology, 2005. **16**(6): p. 918.
207. Sundaray, B., et al., *Electrospinning of continuous aligned polymer fibers*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(7): p. 1222-1224.
208. Huan, S., et al., *Effect of experimental parameters on morphological, mechanical and hydrophobic properties of electrospun polystyrene fibers*. Materials, 2015. **8**(5): p. 2718-2734.
209. Pelipenko, J., et al., *The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers*. International journal of pharmaceutics, 2013. **456**(1): p. 125-134.
210. Park, J.-Y. and I.-H. Lee, *Relative humidity effect on the preparation of porous electrospun polystyrene fibers*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2010. **10**(5): p. 3473-3477.
211. Bae, H.-S., et al., *Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine*. Journal of Polymer Research, 2013. **20**(7): p. 158.
212. De Vrieze, S., et al., *The effect of temperature and humidity on electrospinning*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(5): p. 1357.
213. Ishii, Y., H. Sakai, and H. Murata, *Fabrication of a submicron-channel organic field-effect transistor using a controllable electrospun single fibre as a shadow mask*. Nanotechnology, 2011. **22**(20): p. 205202.
214. Rivera, R. and N.J. Pinto, *Schottky diodes based on electrospun polyaniline nanofibers: Effects of varying fiber diameter and doping level on device performance*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2009. **41**(3): p. 423-426.
215. Pinto, N.J., et al., *Electric response of isolated electrospun polyaniline nanofibers to vapors of aliphatic alcohols*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008. **129**(2): p. 621-627.
216. Ling, Q.-D., et al., *Polymer memories: Bistable electrical switching and device performance*. Polymer, 2007. **48**(18): p. 5182-5201.
217. Miao, J., et al., *Electrospinning of nanomaterials and applications in electronic components and devices*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2010. **10**(9): p. 5507-5519.

218. Toprakci, O., et al., *Fabrication and electrochemical characteristics of electrospun LiFePO₄/carbon composite fibers for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(18): p. 7692-7699.
219. Frackowiak, E. and F. Beguin, *Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons*. Carbon, 2002. **40**(10): p. 1775-1787.
220. Wang, X.-L., I.-K. Oh, and J.-B. Kim, *Enhanced electromechanical performance of carbon nano-fiber reinforced sulfonated poly (styrene-*b*-[ethylene/butylene]-*b*-styrene) actuator*. Composites science and technology, 2009. **69**(13): p. 2098-2101.
221. Zeng, S., K. Tang, and T. Li, *Controlled synthesis of α -Fe₂O₃ nanorods and its size-dependent optical absorption, electrochemical, and magnetic properties*. Journal of colloid and interface science, 2007. **312**(2): p. 513-521.
222. Zhu, H., *Size-dependent elastic properties of micro-and nano-honeycombs*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2010. **58**(5): p. 696-709.
223. Zou, C.-D., et al., *Size-dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010. **20**(2): p. 248-253.
224. Doudou, B.B., et al., *Size-dependent properties of amino-functionalized single walled carbon nanotubes*. Computational and Theoretical Chemistry, 2011. **967**(2): p. 231-234.
225. Ratnamala, A., et al., *Template synthesized nano-crystalline natrotantite: Preparation and photocatalytic activity for water decomposition*. Materials chemistry and physics, 2008. **110**(1): p. 176-179.
226. Swihart, M.T., *Vapor-phase synthesis of nanoparticles*. Current opinion in colloid & interface science, 2003. **8**(1): p. 127-133.
227. Bae, J., et al., *Pattern formation of nanoflowers during the vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires*. Physica B: Condensed Matter, 2008. **403**(19): p. 3514-3518.
228. Demazeau, G., et al., *Solvothermal synthesis of microcrystallites of transition metal oxides*. Journal of alloys and compounds, 1997. **262**: p. 271-274.
229. Sundaray, B., et al., *Electrical conductivity of a single electrospun fiber of poly (methyl methacrylate) and multiwalled carbon nanotube nanocomposite*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(14): p. 143114.
230. He, J.-H., Y.-Q. Wan, and J.-Y. Yu, *Scaling law in electrospinning: relationship between electric current and solution flow rate*. Polymer, 2005. **46**(8): p. 2799-2801.
231. Kobayashi, Y., et al., *Fabrication and dielectric properties of the BaTiO₃-polymer nanocomposite thin films*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(1): p. 117-122.
232. Tang, H., et al., *The improvement of glucose bioelectrocatalytic properties of platinum electrodes modified with electrospun TiO₂ nanofibers*. Biosensors and Bioelectronics, 2010. **25**(7): p. 1646-1651.
233. Li, D., Y. Wang, and Y. Xia, *Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays*. Nano letters, 2003. **3**(8): p. 1167-1171.
234. Wang, Y., et al., *A flexible piezoelectric force sensor based on PVDF fabrics*. Smart Materials and Structures, 2011. **20**(4): p. 045009.
235. Lu, X., et al., *Large-Scale Synthesis of Necklace-Like Single-Crystalline PbTiO₃ Nanowires*. Macromolecular rapid communications, 2006. **27**(1): p. 76-80.
236. Choi, S. and Z. Jiang, *A novel wearable sensor device with conductive fabric and PVDF film for monitoring cardiorespiratory signals*. Sensors and Actuators A: Physical, 2006. **128**(2): p. 317-326.
237. Lee, C.S., et al., *An approach to durable PVDF cantilevers with highly conducting PEDOT/PSS (DMSO) electrodes*. Sensors and Actuators A: Physical, 2005. **121**(2): p. 373-381.
238. Chen, Z., K.-Y. Kwon, and X. Tan, *Integrated IPMC/PVDF sensory actuator and its validation in feedback control*. Sensors and Actuators A: Physical, 2008. **144**(2): p. 231-241.

239. Pu, J., et al., *Piezoelectric actuation of direct-write electrospun fibers*. Sensors and Actuators A: Physical, 2010. **164**(1): p. 131-136.
240. Wang, Z.L. and J. Song, *Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays*. Science, 2006. **312**(5771): p. 242-246.
241. Sun, C., et al., *PVDF microbelts for harvesting energy from respiration*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(11): p. 4508-4512.
242. Kumar, B. and S.-W. Kim, *Recent advances in power generation through piezoelectric nanogenerators*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(47): p. 18946-18958.
243. Chang, C., et al., *Direct-write piezoelectric polymeric nanogenerator with high energy conversion efficiency*. Nano letters, 2010. **10**(2): p. 726-731.
244. Chen, X., et al., *1.6 V nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers*. Nano letters, 2010. **10**(6): p. 2133-2137.
245. Persano, L., et al., *High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly (vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)*. Nature communications, 2013. **4**: p. 1633.
246. Chen, X., et al., *Potential measurement from a single lead zirconate titanate nanofiber using a nanomanipulator*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(25): p. 253113.
247. Zhang, Y., Y. Liu, and Z.L. Wang, *Fundamental theory of piezotronics*. Advanced Materials, 2011. **23**(27): p. 3004-3013.
248. Xu, S., Y. Shi, and S.-G. Kim, *Fabrication and mechanical property of nano piezoelectric fibres*. Nanotechnology, 2006. **17**(17): p. 4497.
249. Chang, J. and L. Lin. *Large array electrospun PVDF nanogenerators on a flexible substrate*. in *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference (TRANSDUCERS), 2011 16th International*. 2011. IEEE.
250. Liu, F.-K., et al., *Formation of silver nanorods by microwave heating in the presence of gold seeds*. Journal of Crystal Growth, 2005. **273**(3): p. 439-445.
251. Rosencwaig, A. and A. Gersho, *Theory of the photoacoustic effect with solids*. Journal of applied physics, 1976. **47**(1): p. 64-69.
252. Perondi, L. and L. Miranda, *Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of the thermoelastic sample bending*. Journal of applied physics, 1987. **62**(7): p. 2955-2959.
253. Marquezini, M., et al., *Open photoacoustic cell spectroscopy*. Measurement Science and Technology, 1991. **2**(4): p. 396.
254. Balderas-Lopez, J.A., et al., *Photoacoustic thermal characterization of wood*. Forest Products Journal, 1996. **46**(4): p. 84.
255. Gómez-Martínez, O., et al., *Photoacoustic determination of the thermal properties of bivalve mollusk shells*. Marine biology, 2002. **141**(5): p. 911-914.
256. Aguilar-Mendez, M.A., et al., *Photothermal techniques applied to the determination of the water vapor diffusion coefficient and thermal diffusivity of edible films*. Analytical sciences, 2007. **23**(4): p. 457-461.
257. Nibu, A.G. and P. Radhakrishnan, *Photoacoustic and photothermal deflection studies on certain selected photonic materials* “, 2001, Cochin University of Science and Technology.
258. Murray, W.A. and W.L. Barnes, *Plasmonic materials*. Advanced Materials, 2007. **19**(22): p. 3771-3782.
259. Li, B., et al., *Sensitivity of pressure sensors enhanced by doping silver nanowires*. Sensors, 2014. **14**(6): p. 9889-9899.
260. Boudenne, A., et al., *A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **37**(1): p. 132.

