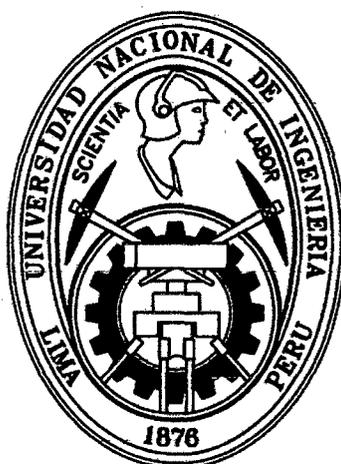


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

Escuela Profesional de Ingeniería Física



**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO FÍSICO**

Tema:

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE
SENSOR DE HUMEDAD DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
OBTENIDAS POR ELECTROSPINNING DE NANOFIBRAS
DE PVA CON NANOTUBOS DE CARBONO-HERCINITA
ADHERIDAS VIA INDUCCIÓN ELECTROSTÁTICA”**

Presentado por:

Bach. Pierre Giovanni Ramos Apestegui

Asesor: Dr. Juan Rodríguez Rodríguez

LIMA-PERÚ

2014

Digitalizado por:

Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse

Dedicatoria

Dedico esta Tesis a toda mi familia. En especial a mi abuela Olga que en paz descansa, y a mi madre Antonia gracias por todo el apoyo y comprensión en esta etapa de elaboración de la tesis, por todo lo que me ha enseñado para ser una mejor persona con valores, principios, esfuerzo y fe en todo lo que me proponga.

AGRADECIMIENTOS

Primero y sobre toda las cosas quiero agradecer a **Dios** por estar conmigo en cada paso que doy, porque me fortalece cada día y porque permitió en este camino tener el apoyo de buenas personas.

Agradecer también la cooperación desinteresada de los doctores Dr. Juan Rodríguez, Dr. Walter Estrada, Dr. Roberto Candal, Dra. Silvia Goyanes y la Dra. María Quintana, gracias por su gran apoyo, ánimo y colaboración en todo momento.

Gracias a mis compañeros del grupo de Laboratorio de Películas Delgadas, por su amistad y apoyo en todo momento para la realización de esta tesis.

Finalmente, quiero agradecer de manera especial a los miembros de mi familia, quienes me han brindado su apoyo moral tanto como económico, a mi madre Antonia y a mi hermana Denissa, mi enorme gratitud hacia ustedes.

A todos ellos, muchas gracias de todo corazón. Bendiciones.

RESUMEN

En el presente trabajo, se han establecido condiciones óptimas para la fabricación por “electrospinning” de nanomateriales en forma de nanofibras poliméricas, las cuales contienen híbridos de Nanotubos de Carbono (NTC) con hercinita, los NTC-Hercinita fueron introducidos in situ en la matriz polimérica usando fuerzas electrostáticas.

Se examinaron las modificaciones obtenidas de las nanofibras compuestas variando el contenido de nanotubos de carbono presentes en la muestra a través de la distancia de separación entre el colector y el plato donde se colocaron los nanotubos de carbono, así como los efectos de las variables principales de esta técnica, tales como son: el potencial eléctrico aplicado, distancia entre la aguja y el colector, viscosidad de la solución polimérica y diámetro de la aguja del inyector, que son de gran importancia para la estabilidad, uniformidad y dimensiones de las fibras.

Se lograron obtener un nuevo tipo de fibras poliméricas (con diámetro en el rango nanométrico) conteniendo nanotubos de carbono, con el objetivo de tener membranas nanométricas con nanotubos de carbono que se comporten como sensor de humedad.

Las nanofibras elaboradas de PVA con NTC fueron caracterizadas por medio de un microscopio óptico y un microscopio Electrónico de Barrido (MEB), para poder determinar el diámetro y morfología de estas. Finalmente se evaluó y comparó el comportamiento de la impedancia, conductividad eléctrica y reversibilidad a los cambios de humedad en el rango de 45 % a 95% de humedad relativa.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN.....	III
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. OBJETIVOS.....	2
2. MARCO TEÓRICO	2
2.1. NANOTUBOS DE CARBONO	2
2.1.1. <i>Propiedades de los nanotubos</i>	3
2.1.2. <i>Principales Métodos de Manufactura de los NTC</i>	4
2.2. POLÍMEROS.....	7
2.3. NANOFIBRAS	8
2.3.1. <i>Mecanismos de obtención de Nanofibras</i>	8
2.4. LA TÉCNICA ELECTROSPINNING	9
2.4.1. <i>Aspectos Fundamentales de Electrospinning</i>	10
2.4.2. <i>Parámetros de la técnica Electrospinning</i>	12
2.5. CONDUCCIÓN ELÉCTRICA.....	16
2.5.1. <i>Conductividad Eléctrica</i>	16
2.6. SENSORES DE HUMEDAD.....	17
2.6.1. <i>Humedad</i>	17
2.6.2. <i>Tipos de Sensores de Humedad</i>	17
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	22
3.1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA DE ELECTROSPINNING	22
3.2. OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVA)	24
3.3. SÍNTESIS DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	27
3.4. OBTENCIÓN DE LAS NANOFIBRAS PVA CON NTC ADHERIDOS VÍA ELECTROSTÁTICA.....	29
3.5. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES COMO SENSOR DE HUMEDAD DE LAS NANOFIBRAS DE PVA CON NTC.....	30
3.5.1. <i>Fabricación de la cámara de humedad</i>	30

3.5.2.	<i>Diseño del prototipo del sensor de humedad</i>	31
3.5.3.	<i>Generación de los ambientes de humedad</i>	31
3.5.4.	<i>Pruebas de sensibilidad de Humedad en las Nanofibras de PVA con NTC</i>	32
3.5.5.	<i>Distribución y posiciones de los sensores en la Cámara de Humedad</i> 34	
3.6.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	35
3.6.1.	<i>Microscopio Óptico</i>	35
3.6.2.	<i>Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)</i>	36
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	38
4.1.	FABRICACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE PVA Y PVA CON NTC. 38	
4.1.1.	<i>Nanotubos depositados en las nanofibras de PVA con NTC</i>	38
4.1.2.	<i>Medición de espesores de las nanofibras de PVA y de PVA con NTC</i> . 39	
4.1.3.	<i>Caracterización de las Nanofibras de PVA y PVA con NTC por Microscopía Óptica</i>	39
4.1.4.	<i>Caracterización de las Nanofibras de PVA y PVA con NTC por Microscopía Electrónica de Barrido</i>	41
4.2.	DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETROS DE LAS FIBRAS DE PVA Y PVA CON NTC	45
4.3.	DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETROS DE LOS AGREGADOS DE LAS FIBRAS DE PVA CON NTC	48
4.4.	EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES COMO SENSOR DE HUMEDAD DE LAS NANOFIBRAS DE PVA/NTC	49
4.4.1.	<i>Comportamiento de la Impedancia respecto a la Humedad</i>	49
4.4.2.	<i>Reversibilidad de los sensores en un ciclo</i>	51
4.4.3.	<i>Comportamiento de la Conductividad respecto a la Humedad</i>	52
4.4.4.	<i>Comparación de la Conductividad</i>	53
5.	CONCLUSIONES	55
6.	ANEXOS	57
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	60

1. INTRODUCCIÓN

Debido a las sorprendentes características de las nanofibras, tales como la alta área específica, gran reactividad superficial y excelentes propiedades mecánicas, estas han sido foco de investigación de muchos grupos de investigación, además de su potencialidad en diversidad de aplicaciones en energía, biotecnología, medioambiente, tratamiento médico, militar, seguridad, entre otros [1].

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero hidrofílico con buena estabilidad química y térmica y así mismo con una gran aplicación en la fabricación de membranas filtrantes debido a su buena estabilidad térmica, química y mecánica, y su alta permeabilidad al agua [1,2]. Dependiendo del tipo de aplicación micro, ultra o nano filtración, el PVA requiere estar adecuadamente entrecruzado para asegurar que las sustancias puedan quedar retenidas. Una forma de lograr un buen entrecruzamiento de hilos de PVA, para la fabricación de membranas es mediante la técnica de “electrospinning” [3]. Electrospinning es una técnica ampliamente usada para la obtención de fibras mediante el empleo de un potencial eléctrico entre el extremo de una aguja inyectora y un colector donde se depositan las fibras [4,5]. La técnica consiste en el uso de un campo eléctrico para producir fibras finas a partir de soluciones poliméricas. Las fibras resultantes tienen una alta relación área/volumen, el cual lo hace candidato para una gran variedad de usos.

El agregado de una carga conductora típicamente mejora la dispersión del polímero conduciendo a fibras más delgadas y homogéneas en diámetro. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) debido a sus espectaculares propiedades físicas y mecánicas han sido ampliamente usados como cargas en la fabricación de una gran infinidad de compuestos, para diferentes aplicaciones [6-9]. Sus propiedades eléctricas y mecánicas lo hace un candidato perfecto para la formación de membranas de PVA con propiedad de sensores. Aplicaciones de films de NTC como sensores de humedad fueron estudiadas con notable éxito obteniendo buenas propiedades de respuesta a cambios de humedad [13,14].

Por lo general se realiza la funcionalización de la pared de los NTC mediante una oxidación controlada para mejorar su dispersabilidad, pero estos métodos por lo general suelen dañar las paredes de los NTC [10], nosotros proponemos

una deposición de los NTC sin funcionalización, es decir, mediante una electrodeposición, mediante la cual obtendríamos una buena distribución de la carga, y además contaríamos con la ventaja de que esta no se encontraría encapsulada por el polímero.

1.1.Objetivos

- Obtener membranas compuestas de alcohol polivinílico (PVA) y nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC), mediante la técnica de electrospinning.
- Realizar la deposición de los NTC mediante una electrodeposición.
- Caracterización morfológica, estructural de las nanofibras obtenidas.
- Evaluación de estas membranas como sensores de humedad.

2. MARCO TEÓRICO

2.1.Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafitos enrollados sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Estos están conformados como si los extremos de un folio se uniesen por sus extremos formando el susodicho tubo, se denominan nanotubos monocapa o de pared simple. Existen, también, nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros, lógicamente, de diámetros crecientes desde el centro a la periferia, estos son los nanotubos multicapa. Se conocen derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros que no están cerrados. Están siendo estudiados activamente, como los fullerenos, por su interés fundamental para la química y por sus aplicaciones tecnológicas. Es por ejemplo, el primer material conocido por la humanidad capaz, en teoría, de sustentar indefinidamente su propio peso suspendido sobre nuestro planeta.

2.1.1. Propiedades de los nanotubos

2.1.1.1. Propiedades Eléctricas [15]

Los NTC han demostrado claramente su capacidad como agentes de relleno en diversos nanocompuestos multifuncionales, en los cuales se observa una mejora de la conductividad eléctrica en varios ordenes de magnitud a muy baja percolación de nanotubos de carbono en matrices poliméricas sin comprometer otros aspectos del rendimiento de los polímeros tales como su bajo peso, la claridad óptica, bajas viscosidades de disolución, etc. Han dado lugar a una enorme actividad en todo el mundo en esta área científica. Polímeros llenos con nanotubos podrían ser utilizados potencialmente para disipación electrostática, pintura electrostática y aplicaciones de apantallamiento de interferencias electromagnéticas.

La percolación de los nanotubos en las muestras poliméricas, producen un aumento de su conductividad eléctrica. Parámetros físicos de los materiales compuestos tales como la conductividad eléctrica, la temperatura, el tiempo se han estudiado para lograr materiales conductores compuestos de polímero con NTC a bajas concentraciones de relleno. Estudios demuestran que la conductividad depende en gran medida del tipo de polímero y método de síntesis, la distribución espacial uniforme de los NTC individuales y el grado de alineación. Una amplia gama de valores de conductividad de los materiales compuestos de NTC han sido reportados en la literatura durante la última década, dependiendo del método de procesamiento, matriz de polímero y el tipo de nanotubos.

2.1.1.2. Propiedades Mecánicas [15]

Si las propiedades eléctricas son, de por sí, sorprendentes, las propiedades mecánicas pueden llegar a serlo aún más. La estabilidad y robustez de los enlaces entre los átomos de carbono, del tipo sp^2 , les proporciona la capacidad de ser la fibra más resistente que se puede fabricar hoy día. Por otro lado, frente a esfuerzos de deformación muy intensos son capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un

régimen elástico. El módulo de Young de los nanotubos podría llegar a oscilar entre 1,3 y 1,8 terapascales, si bien hasta la fecha sólo se han podido obtener experimentalmente hasta los 0,8TPa.

Los nanotubos pueden funcionar como resortes extremadamente firmes ante pequeños esfuerzos y, frente a cargas mayores, pueden deformarse drásticamente y volver posteriormente a su forma original.

Diversos estudios han revelado que un cable de 1 cm² de grosor formado por nanotubos podría aguantar un peso de unas 1.500 toneladas. Por comparación, un cable equivalente del mejor acero conocido puede soportar 20 toneladas. No obstante, no todos los estudios han mostrado unos valores tan optimistas, en general es aceptada la afirmación de que los nanotubos son 100 veces más resistentes que el acero, y 6 veces más ligeros, aunque se trate de un material poco conocido, estos valores podrían variar.

2.1.1.3. Propiedades Térmicas

Algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como 6000 W/mK a temperatura ambiente (téngase en cuenta, por comparar con otra forma alotrópica del carbono, que el diamante casi puro transmite 3320 W/mK). Asimismo son enormemente estables térmicamente, siendo aún estables a 2800 °C en el vacío y a 750 °C en el aire (mientras que los alambres metálicos en microchip se funden entre 600 y 1000 °C). Las propiedades de los nanotubos pueden modificarse encapsulando metales en su interior, o incluso gases. En este sentido, serían unos extraordinarios almacenes de hidrógeno. Como se sabe, uno de los principales problemas técnicos para el desarrollo de las pilas de combustibles es el almacenaje de este elemento.

2.1.2. Principales Métodos de Manufactura de los NTC

Los principales métodos para la manufactura de los nanotubos son: La ablación laser, descarga de arco voltaico y CVD (chemical vapor deposition), el cual se procederá a explicar ya que fue el método empleado para la síntesis de los NTC.

2.1.2.1. Método CVD

La deposición catalítica en fase de vapor, o Catalytic Vapor Phase, (a partir de ahora CVD) fue descrita por primera vez en 1959, pero no fue hasta 1993 cuando los nanotubos se pudieron sintetizar mediante este proceso. En 2007, un grupo de investigadores de la Universidad de Cincinnati desarrollaron un proceso de crecimiento que permitía obtener matrices de nanotubos de carbono alineados, de una longitud media de unos 18 mm.

En la CVD, normalmente, se prepara un sustrato con una capa de metal, como el níquel, cobalto, oro o una combinación de éstos. Las nanopartículas de metal se pueden producir, también, por otros medios, incluidos la reducción de óxidos o soluciones de óxidos sólidos. Los diámetros de los nanotubos que van a formarse, por crecimiento controlado, están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por deposición de patrones (o máscaras) de metal, o por la adición de agua fuerte sobre la capa de metal. El sustrato se calienta aproximadamente a unos 700 C.

Para iniciar el crecimiento de nanotubos, se mezclan dos gases en el reactor. Un gas de proceso (tal como amoníaco, nitrógeno, hidrógeno, etc.) y otro gas que se usa como fuente de carbono (tal como acetileno, etileno, etanol, metano, etc.). Los nanotubos crecen en el lado del catalizador de metal. El gas que contiene carbono se rompe sobre la superficie de las partículas catalíticas, y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos. Este mecanismo está todavía en fase de estudio y discusión. Las partículas catalíticas pueden permanecer sobre las puntas de crecimiento de los nanotubos durante el proceso de crecimiento, o continuar sobre la base del nanotubo, dependiendo de la adhesión entre las partículas catalíticas y el sustrato.

La CVD es un método muy frecuente para la producción comercial de nanotubos de carbono. Para este propósito las nanopartículas de metal se mezclarán, cuidadosamente, con un soporte catalizador (por ejemplo MgO, Al₂O₃, etc.) para incrementar el área de superficie específica, en

aras de una mayor producción de la reacción catalítica de feedstock con las partículas de metal. Otra cuestión de la ruta de síntesis es la eliminación del soporte catalítico mediante un tratamiento ácido, lo que algunas veces podría llevar a la destrucción de la estructura original de los nanotubos. Algunos soportes catalíticos alternativos, que son solubles en agua, han demostrado ser más efectivos para el crecimiento de nanotubos.

Si se genera un plasma, aplicando un intenso campo eléctrico, durante el proceso de crecimiento (deposición del vapor químico aumentada por plasma), entonces el crecimiento del nanotubo seguirá la dirección del campo eléctrico.

Ajustando adecuadamente la geometría del reactor es posible sintetizar nanotubos verticalmente alineados (por ejemplo, perpendiculares al sustrato), una morfología que ha sido del interés de los investigadores interesados en la emisión de electrones por parte de nanotubos.

De manera usual, sin la presencia del plasma, los tubos resultantes están orientados aleatoriamente. El resultado es parecido a un bol de espaguetis de carbono, bajo ciertas condiciones de reacción, incluso en ausencia de campos eléctricos, o plasmas, los nanotubos crecerán espaciados estrechamente y mantendrán una dirección de crecimiento vertical. El resultado es una densa matriz de tubos reensamblados, a modo de alfombra o bosque.

De los métodos desarrollados para la síntesis de nanotubos, la técnica CVD se muestra la más prometedora para la escala industrial en términos de relación precio/unidad. Hay ventajas adicionales para la síntesis de nanotubos por CVD. De los diferentes métodos de obtención de nanotubos, CVD es la única técnica capaz de lograr un crecimiento directamente sobre un sustrato determinado. Sin embargo, en las demás técnicas, los nanotubos deben ser recopilados posteriormente. Los lugares de crecimiento son controlables por deposición cuidadosa de un catalizador. Además no hay otros métodos de crecimiento, por ahora, que se hayan desarrollado para producir nanotubos alineados verticalmente.

2.2. Polímeros

Los polímeros son moléculas de gran tamaño, las cuales consisten en una larga cadena de moléculas con unidades repetitivas llamadas monómeros que presentan en su mayoría enlaces covalentes. Estas moléculas orgánicas son las que constituyen los materiales plásticos que conocemos y también los tejidos de los seres vivos (piel, músculos, tela de araña, seda, etc.).

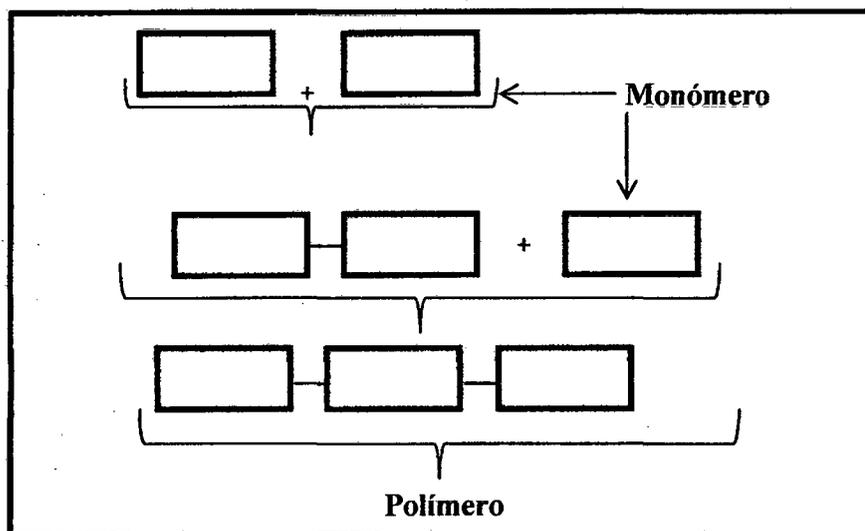


Fig. 2.1 Formación del Polímero

El monómero puede tener cualquier grupo funcional reactivo tales como grupos amino ($-NH_2$) o enlaces dobles los cuales pueden reaccionar bajo condiciones adecuadas y establecer enlaces covalentes entre las unidades repetitivas. Tales enlaces forman la columna vertebral de la cadena polimérica.

Los polímeros presentan diversas propiedades que lo convierten en materiales ideales para múltiples aplicaciones. La mayoría de los polímeros son de bajo costo y relativamente fáciles de fabricar, la mayoría de los polímeros no están formados de moléculas idénticas y la longitud de sus cadenas carbonadas puede variar por miles de unidades monoméricas dando lugar a una variedad de polímeros con distintas densidades y pesos moleculares.

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero obtenido por hidrólisis ácida o básica del acetato de polivinilo. A pesar de su origen sintético es un polímero biodegradable y biocompatible, sus propiedades dependen de su peso molecular y de su grado de hidrólisis. El PVA es un polímero sintético soluble en agua, su

reactividad y degradabilidad hacen de él un material potencialmente útil en biomedicina, agricultura, áreas de tratamiento de aguas (eliminación de iones metálicos) y excipiente en sistemas para liberación de fármacos [34]. Este polímero forma fácilmente fibras por métodos físicos por ser un polímero viscoelástico y es muy utilizado en la preparación de biomateriales.

2.3.Nanofibras

2.3.1. Mecanismos de obtención de Nanofibras

Las nanofibras poliméricas pueden ser procesadas por diversas técnicas las cuales son: “Drawing”, Separación de fase, Auto ensamblaje y Electrospinning [16].

“Drawing”: Las nanofibras pueden ser fabricadas a través del proceso de “drawing”. En esta una micropipeta con un diámetro de unos pocos micrómetros es sumergida dentro de una gota cerca de la línea de contacto usando un micromanipulador. La micropipeta es retirada del líquido y movida a una velocidad de $1 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ aproximadamente, dando como resultado unas fibras cuyo diámetro se encuentra en el orden nanométrico.

Separación de Fase: Este procedimiento de fabricación implica: (a) la disolución de polímero en el disolvente, (b) separación de fases y la gelatinización del polímero en baja temperatura, (c) intercambio de disolvente por inmersión en agua y (d) la congelación y el secado por congelación (Fig. 2.2) La morfología de estas estructuras puede ser controlado por parámetros de fabricación tales como temperatura de gelatinización y la concentración del polímero.

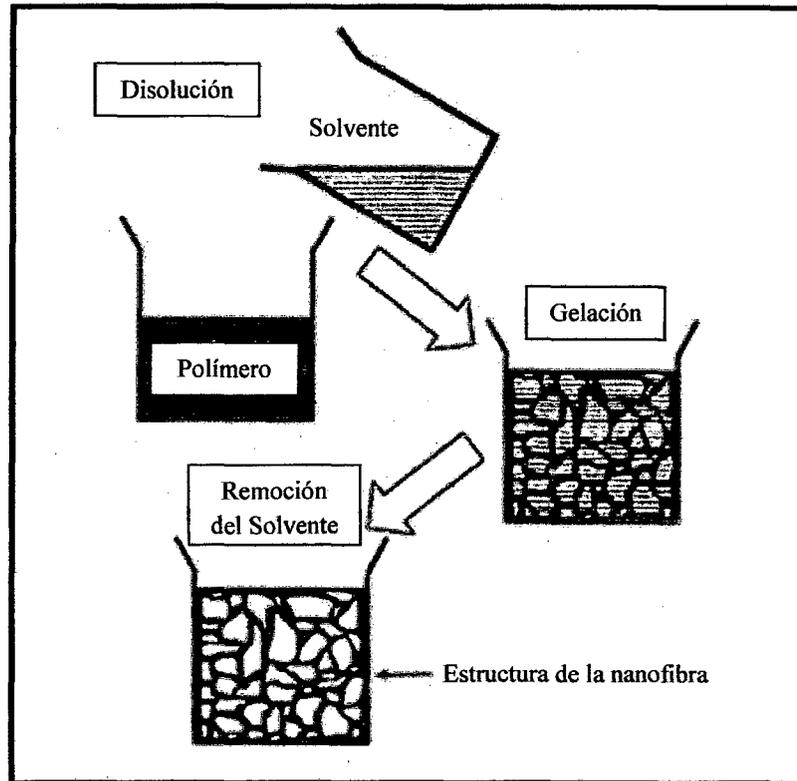


Fig. 2.2 Representación esquemática de la técnica de Separación de fase para la obtención de estructuras

Auto Ensamblaje

Auto ensamblaje es un proceso por el cual las moléculas se organizan y se ordenan en patrones o estructuras a través de fuerzas no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, fuerzas hidrófobas y reacciones electrostáticas. Son estas fuerzas el principal mecanismo para un auto ensamblaje.

2.4.La técnica Electrospinning

El término Electrospinning es derivado técnicamente de “Electrostatic Spinning” que significa “hilado electrostático” en el que cargas eléctricas son empleadas en el proceso para la producción de fibras. El concepto básico de la técnica electrospinning puede ser citado desde los años 30 del siglo pasado, en el que Formals obtuvo una serie de patentes, en donde presentó una serie de

experimentos para la producción de fibras poliméricas utilizando varios polímeros y usando fuerzas electrostáticas para su síntesis.

En 1969, Taylor [16,36] estudió fundamentalmente la forma de la pequeña gota polimérica en la punta de la aguja y demostró que esta tenía la forma de un cono, en el que el chorro de polímero era expulsado desde el vértice del cono al cual denominó como el “cono de Taylor” [36]. En los años siguientes la mayoría de los investigadores enfocaron su estudio sobre la morfología estructural y caracterización de las fibras. Por ejemplo en 1971 Baumgarten produjo fibras acrílicas por Electrospinning con diámetros en el rango de 500-1100nm. Él reportó que el diámetro de las fibras era dependiente de la viscosidad de la solución (PAN/DMF) y el diámetro del chorro polimérico se hacía más grande cuando se incrementaba el campo eléctrico.

Larrondo y Manley [16], estudiaron la relación entre el diámetro de las fibras y la temperatura de fusión del polietileno (PE) y polipropileno (PP) en el estado fundido. Ellos encontraron que el diámetro decreció cuando se incrementó la temperatura. También mostraron que el diámetro de las fibras se redujo al 50%, cuando el voltaje aplicado fue incrementado dos veces. Desde 1980 y especialmente en años recientes, un gran esfuerzo ha sido concentrado sobre la técnica Electrospinning debido a su mayor interés en la nanotecnología con potenciales aplicaciones de las nanofibras en diferentes áreas tales como son membranas para filtraciones, trajes protectores, soporte para catálisis y materiales adsorbentes.

2.4.1. Aspectos Fundamentales de Electrospinning

Electrospinning es reconocido como un proceso fácil y rápido para fabricar fibras continuas de tamaño micro y nanométrico comparado con otros métodos convencionales tales como “drawing”, la síntesis por molde, la separación de fase y el auto ensamblaje.

El proceso “drawing” requiere un material visco elástico que es útil para altas tensiones y deformaciones durante el jalado en una sola hebra larga. En la síntesis por molde, una membrana nanoporosa es utilizada como una plantilla para hacer nanofibras en cualquiera de las formas, ya sea tubular (hueca), o fibrilla (sólida). Sin embargo, este método de

fabricación no puede producir fibras continuas en forma de una sola hebra. La separación de fase, toma un largo periodo de tiempo para obtener fibras nanoporosas ya que este involucra muchos pasos como disolución, gelación, extracción, refrigeración y secado para completar el proceso. Similarmente el autoensamblaje, es una técnica que requiere tiempo en procesar nanofibras.

Las características básicas de la técnica Electrospinning son descritas en la figura 2.3, en la que un electrodo es insertado en la punta de la aguja del inyector que contiene la solución polimérica y el otro electrodo al colector, el cual a su vez es conectado a tierra. Cuando un alto voltaje es aplicado, la repulsión de cargas en la superficie del fluido causa una fuerza directamente opuesta a la tensión superficial del fluido. Cuando el campo eléctrico es incrementado, la superficie semiesférica del fluido en la punta de la aguja del inyector se elonga hasta llegar a la forma cónica llamado “cono de Taylor”. Cuando la fuerza electrostática vence la tensión superficial en un valor crítico del campo eléctrico, un chorro de fluido cargado es expulsado desde la punta del cono de Taylor. Una característica observada durante este proceso es la salida aleatoria del chorro polimérico conocida como “flagelación”. La evaporación del solvente toma lugar desde las fibras poliméricas cargadas hasta el camino al colector produciendo sobre el colector una estera de fibras no tejidas.

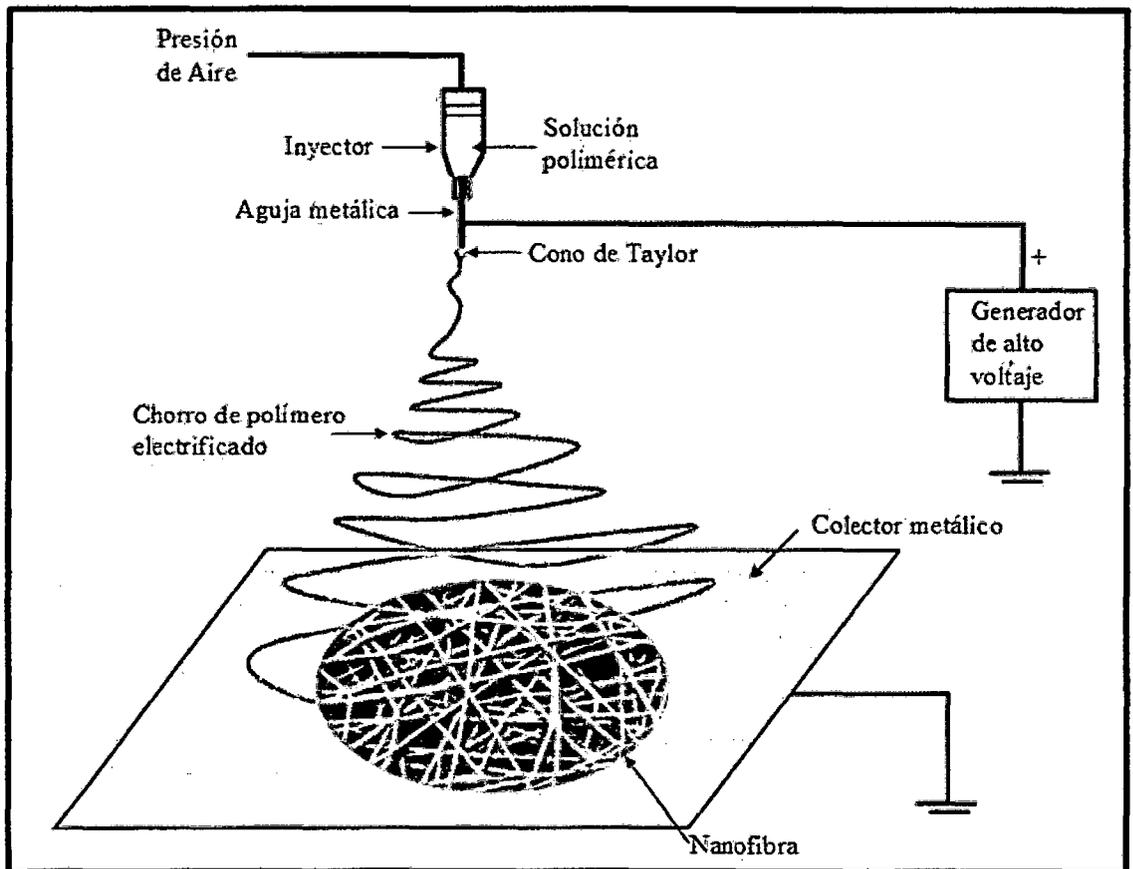


Fig. 2.3. Representación esquemática del Sistema de Electrospinning [16]

2.4.2. Parámetros de la técnica Electrospinning

Aunque la mayoría de las fibras que son producidas por la técnica Electrospinning son filamentos sólidos de un buen tejido, hay ocasiones en la que se presentan estructuras tipo tubos, cintas, alambres o gotas. Esto se debe a factores que intervienen en la producción de nanofibras, por la técnica Electrospinning, entre las cuales tenemos:

- a) Las propiedades de la solución polimérica, tales como: la concentración de la solución, la elasticidad, la conductividad y la tensión superficial.
- b) Parámetros del proceso, como por ejemplo: el intervalo de separación entre la punta de la aguja y el colector, el voltaje aplicado y la presión hidrostática en el contenedor de la solución.

- c) El efecto del medio ambiente, tales como: la temperatura, humedad y el flujo del aire.

Parámetros Referentes a la Solución

Concentración: Es uno de los parámetros determinantes del tamaño y la morfología de las fibras. La concentración del polímero en la solución influencia tanto en la viscosidad como la tensión superficial de esta, la viscosidad de una solución de polímero está relacionada con el enredo de las cadenas poliméricas, si las cadenas son menos enredadas, la solución tendrá una viscosidad baja y viceversa. El diámetro de las fibras tiende a aumentar con la viscosidad [16]. Si la solución está muy diluida las fibras de polímero se rompen en gotas antes de llegar al plato colector debido al efecto de la tensión superficial, de igual forma si la solución está muy concentrada entonces las fibras no se podrán formar debido a la alta viscosidad, lo que dificulta el paso de la solución a través del capilar [17,18].

Tensión Superficial: El estudio de Doshi y Reneker concluyó que reduciendo la tensión superficial de una solución de polímero podrían obtenerse fibras sin presencia de gotitas [19]. La tensión superficial intenta reducir el área superficial por unidad de masa, cambiando los chorros por esferas, al aplicar el alto voltaje se busca aumentar la superficie oponiéndose a la formación de gotitas y favoreciendo la formación de chorros más delgados, en este caso es la fuerza viscoelástica la que se resiste a cambios rápidos de la forma. El coeficiente de tensión superficial depende del polímero y el disolvente, adicionar disolventes como el etanol a una solución con baja tensión superficial, podría contribuir a la obtención de fibras lisas.

Conductividad de la Solución: Soluciones con alta conductividad tendrán mayor capacidad de transportar las cargas de la solución que aquellas con baja conductividad. La adición de sales a la solución

incrementa la conductividad y por consiguiente la fuerza eléctrica para el estiramiento del chorro, lo que promueve una reducción en el diámetro de las fibras [19]. Se ha encontrado que con el aumento de la conductividad eléctrica de la solución hay una disminución significativa en el diámetro de las fibras mientras que cuando la conductividad es baja se observa un alargamiento insuficiente del chorro lo que impide la producción de fibras uniformes. [20].

Efecto dieléctrico del disolvente: El disolvente fundamentalmente cumple dos papeles importantes dentro del proceso de electrospinning: primero permite disolver las moléculas de polímero para formar el chorro con su carga eléctrica y segundo lugar llevar las moléculas del polímero disuelto al colector [19], por tal motivo las propiedades del disolvente cumplen un rol fundamental dentro del proceso, la constante dieléctrica por ejemplo tiene gran influencia en el proceso de electrospinning, generalmente una solución con buenas propiedades dieléctricas reduce la formación de gotitas y el diámetro de las fibras resultantes [19], las constantes dieléctricas de los disolventes más utilizados en electrospinning se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Disolventes y constantes dieléctricas

DISOLVENTE	CONSTANTE DIELECTRICA
Cloroformo	4,8
Acetona	20,7
Etanol	24,55
Dimetilformamida	38,3
Agua	79

Parámetros del proceso Electrospinning

Alto Voltaje: El voltaje es uno de los parámetros más importantes dentro del proceso de electrospinning, un alto voltaje alto permite un mayor estiramiento de la solución debido a la presencia de mayor fuerza de coulomb en el chorro y un fuerte campo eléctrico, todos esos factores promueven una reducción en el diámetro [19]. La influencia del voltaje depende además de las propiedades visco elásticas del material base, por

ello es importante analizar el comportamiento para cada polímero con su respectivo disolvente.

Flujo de Salida: Un flujo de salida menor podría ser benéfico ya que el disolvente tendría más tiempo para evaporarse evitando la formación de defectos en las fibras [19]. Cuando el flujo de salida se incrementa ocurre un incremento en el diámetro de las fibras y posiblemente en el tamaño de los defectos [21]. Un mínimo valor de volumen de solución a la salida del capilar debería ser mantenido para obtener un cono de Taylor estable, el flujo de salida determina la cantidad de solución disponible para el proceso de electrospinning.

Distancia entre la punta de la aguja y el plato colector: El efecto de la variación de la distancia puede afectar o no a la morfología de las fibras, dependiendo de las propiedades de la solución. Al trabajar con una distancia muy grande las fibras electrohiladas podrían romperse debido a su propio peso, especialmente si las fibras son de diámetro pequeño. Una mínima distancia es requerida para dar a las fibras el tiempo suficiente para que el disolvente se evapore antes de alcanzar el colector. La mayoría de autores coinciden en que con mayores distancias la solución tendrá mayor tiempo de vuelo lo que promoverá un mayor estiramiento de las fibras antes de depositarse en el colector [22].

Efecto del Medio ambiente

Investigaciones revelaron que la influencia de la humedad en las fibras obtenidas por medio de la técnica de electrospinning, generan pequeños poros circulares en la superficie de las fibras debido al aumento de la humedad [19]. El agua condensada en la superficie de las fibras, al trabajar con alta humedad, puede tener influencia en la morfología de las fibras especialmente cuando se trabaja con disolventes volátiles. La humedad en el ambiente podría determinar la velocidad de evaporación del disolvente en la solución, a humedad relativa baja, un disolvente volátil podría evaporarse muy rápido. Por su parte la temperatura puede

incrementar la tasa de evaporación puede ocasionar una reducción en la viscosidad de la solución [19].

2.5. Conducción Eléctrica

La conducción eléctrica es el movimiento de partículas eléctricamente cargadas a través de un medio de transmisión (conductor eléctrico). El movimiento de cargas constituye una corriente eléctrica. El transporte de las cargas puede ser a consecuencia de la existencia de un campo eléctrico, o debido a un gradiente de concentración en la densidad de carga, o sea, por difusión. Los parámetros físicos que gobiernan este transporte dependen del material en el que se produzca.

2.5.1. Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica es la medida de la capacidad de un material que deja pasar la corriente eléctrica, su aptitud para dejar circular libremente las cargas eléctricas. La conductividad depende de la estructura atómica y molecular del material, los metales son buenos conductores porque tienen una estructura con muchos electrones con vínculos débiles y esto permite su movimiento. La conductividad depende también de otros factores físicos propios del material y de la temperatura.

La conductividad es la inversa de la resistividad, por tanto siendo la resistividad:

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (2.1)$$

En donde:

R: Resistencia en Ω

S: Sección transversal en m^2

l Longitud en m

Tenemos que la conductividad se expresa como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.2)$$

Y reemplazando (2.1) en (2.2) tenemos:

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (2.3)$$

La unidad de la conductividad es el S/m (siemens por metro) o $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$.

2.6. Sensores de Humedad

2.6.1. Humedad

La humedad es un fenómeno natural que se presenta a nivel molecular y se encuentra básicamente relacionada con la cantidad de moléculas de agua presentes en una determinada sustancia. Si bien, el grado de concentración de agua en el ambiente no influye mayormente sobre la vida normal del ser humano, sabemos que sí resulta relevante para ciertos procesos industriales, ya sean químicos, físicos o biológicos.

Las moléculas de agua cambian la longitud de materiales orgánicos, la conductividad, peso de materiales higroscópicos, absorbentes químicos y en general la impedancia de casi cualquier material. Estos cambios son utilizados por los diferentes tipos de sensores de humedad para la medición de la humedad, entre los cuales tenemos:

2.6.2. Tipos de Sensores de Humedad

2.6.2.1. Psicometría por bulbo húmedo/bulbo seco

La psicometría desde hace tiempo es uno de los métodos más populares para el monitoreo de la humedad debido a su simplicidad e inherente bajo costo. Un psicómetro industrial típico consiste de un par de termómetros

eléctricos o de líquido en vidrios acoplados, uno de los cuales opera en estado húmedo. Cuando el dispositivo funciona la evaporación del agua enfría el termómetro humedecido, resultando una diferencia medible con la temperatura ambiente o la temperatura del bulbo seco. Cuando el bulbo húmedo alcanza su máxima caída de temperatura la humedad puede determinarse comparando la temperatura de los dos termómetros en una tabla psicométrica o mediante cálculos.

El psicómetro provee una alta exactitud en las proximidades del punto de saturación (100 %HR) y es fácil de operar y reparar, por otra parte a baja humedad relativa (menos del 20 %HR) el desempeño es pobre y el mantenimiento debe intensificarse. No puede utilizarse a temperaturas menores de 0 °C y, siendo el propio psicrómetro una fuente de humedad, no puede utilizarse en ambientes pequeños o cerrados. En la figura 2.4 observamos un psicrómetro de bulbo húmedo y bulbo seco.

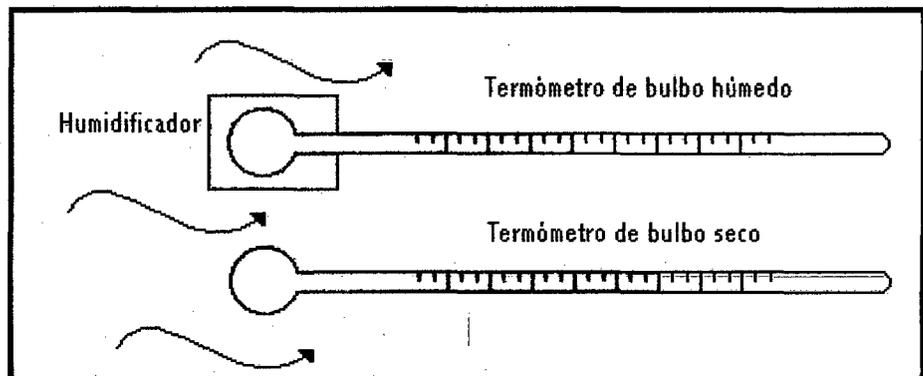


Fig. 2.4. Representación esquemática del Sistema de Electrospinning

2.6.2.2. Sensor por condensación

El punto de rocío es una variable que nos permite encontrar la humedad relativa; para lograr esta medición se utiliza un dispositivo llamado comúnmente higrómetro óptico de espejo frío (Fig. 2.5), y funciona de la siguiente manera.

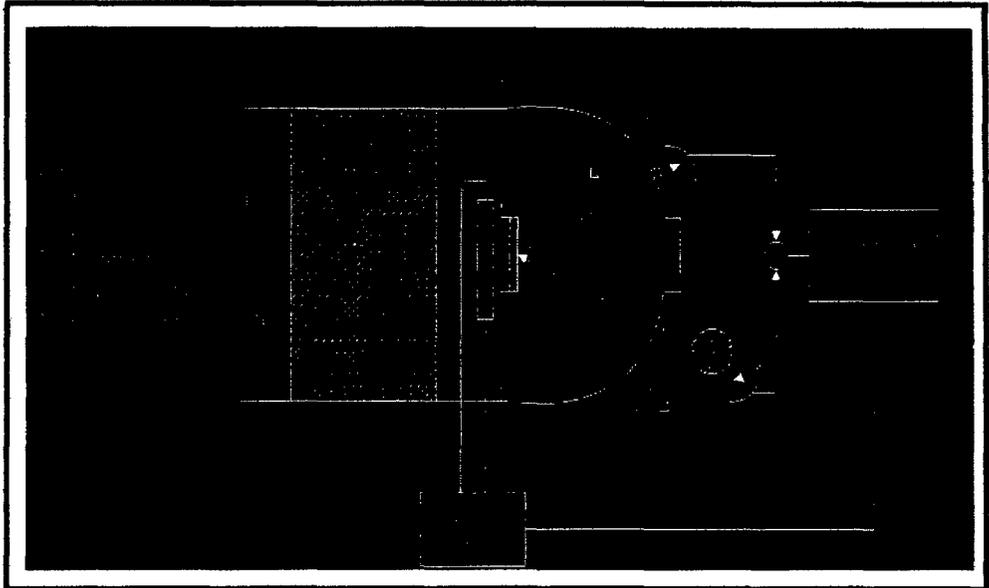


Fig. 2.5. Sensor óptico de espejo frío

Se hace circular la mezcla gaseosa por una cámara provista en su interior de un espejo (2). El cual puede ser enfriado o calentado por un equipo de refrigeración (3) o calefactor (1) respectivamente, con la finalidad de poder lograr que el vapor se condense en el espejo o el agua se evapore de él. Además se cuenta con una fuente luminosa (4) que es proyectada sobre el espejo, el cual refleja el haz hacia una foto-resistencia (5a). La luz también incide en una segunda foto-resistencia (5b) en forma directa. Se tiene entonces una medición de la intensidad luminosa real (5b), y una distorsionada según la cantidad de condensación presente en el espejo (5a), la diferencia entre ambas es amplificada y sirve de actuación sobre el regulador de potencia que controla el calefactor. En resumen es un lazo cerrado de control que logra temperar la superficie del espejo hasta llegar al punto de rocío, basta medir el valor de la temperatura superficial y acudir a las ecuaciones, tablas o gráficos psicométricos para obtener la humedad.

2.6.2.3. Sensor mecánico (por absorción o deformación)

La idea de este tipo de sensores, es aprovechar los cambios en las dimensiones que sufren ciertos tipos de materiales en presencia de la humedad. Los más afectados son algunas fibras orgánicas como por ejemplo el cabello humano, pelo de animal, madera y papel; así como

fibras sintéticas como el nylon. Al aumentar la humedad relativa las fibras aumentan de tamaño, es decir, se alargan. Luego, esta deformación debe ser amplificada de alguna manera (por palancas mecánicas o circuitos electrónicos), y debe ser graduada de acuerdo a la proporcionalidad con la humedad relativa. En la figura 2.6 se muestra un higrómetro capaz de registrar en un papel la humedad.

El error de medición de este tipo de sensores se especifica de 3 %HR, y su ventaja radica principalmente en que es fácil de reproducir, sin embargo, es poco robusto y no es de gran utilidad en aplicaciones industriales. Su intervalo de operación es de humedades relativas entre 15 a 95 %HR y a temperatura ambiente entre los -20 a 70°C.

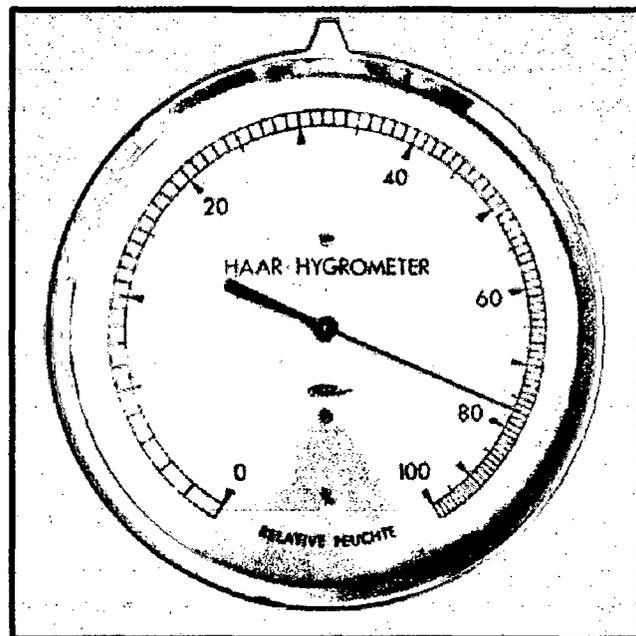


Fig. 2.6. Higrómetro de absorción

2.6.2.4. Sensor Capacitivo

Los sensores capacitivos (polímero orgánico capacitivo), figura 2.7, son diseñados normalmente con platos paralelos con electrodos porosos o con filamentos entrelazados en el sustrato. El material dieléctrico absorbe o elimina vapor de agua del ambiente, con los cambios del nivel de humedad. Los cambios resultantes en la constante dieléctrica causa una variación en el valor de la capacitancia eléctrica del dispositivo, por lo

que resulta una impedancia que varía con la humedad. Un cambio en la constante dieléctrica de aproximadamente el 30 % corresponde a una variación de 0 a 100 %HR en la humedad relativa.

El material sensor es muy delgado para alcanzar grandes cambios en la señal con la humedad, esto permite al vapor de agua entrar y salir fácilmente y el secado rápido para la sencilla calibración del sensor.

Este tipo de sensor es especialmente apropiado para ambientes de alta temperatura porque el coeficiente de temperatura es bajo y el polímero dieléctrico puede soportar altas temperaturas. Los sensores capacitivos son también apropiados para aplicaciones que requieran un alto grado de sensibilidad a niveles bajos de humedad, donde proveen una respuesta relativamente rápida, sin embargo a valores de humedad superiores al 85 %HR el sensor tiene una tendencia a saturar y se transforma en no lineal.

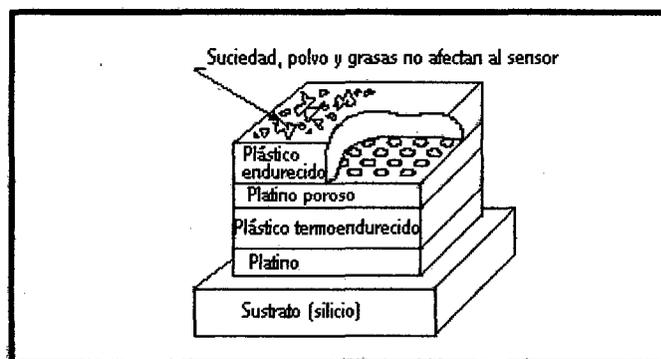


Fig. 2.7. Sensor Capacitivo

2.6.2.5. Sensor Resistivo

A medida que la humedad pasa por la capa, el polímero resulta ionizado y estos iones se mueven dentro de ella. Cuando los electrodos son excitados por una corriente, altera la impedancia del sensor se mide y es usada para calcular el porcentaje de humedad relativa. Por su misma estructura este tipo de sensores son relativamente inmunes a la contaminación superficial ya que no afecta su exactitud aunque si el tiempo de respuesta.

Debido a los valores extremadamente altos de resistencia del sensor a niveles de humedad menores que 20 %HR es apropiado para los intervalos altos de humedad.

La relación entre la humedad relativa y la resistencia es no lineal. En el caso de la figura 2.8, el comportamiento es casi exponencial.

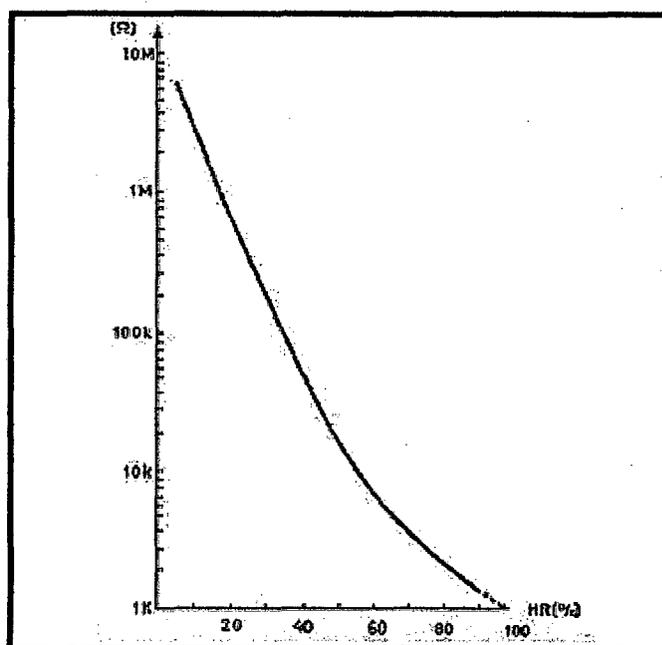


Fig. 2.8. Variación de resistencia y humedad

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales que se utilizaron fueron: Nanotubos de carbono sintetizados por el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos. Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, dirigido por la Dra. Silvia Goyanes.

Además se utilizó el Alcohol polivinílico (PVA), proveniente de Fluka ($M_w = 61000$ $n=1400$, grado de hidrólisis 98-98,8%). Todas las concentraciones citadas corresponden a porcentaje en peso.

3.1. Diseño y construcción del sistema de Electrospinning

En la figura 3.1 se muestra el diagrama esquemático del sistema de Electrospinning, diseñado e implementado para la producción de nanofibras poliméricas compuestas con nanotubos de carbono.

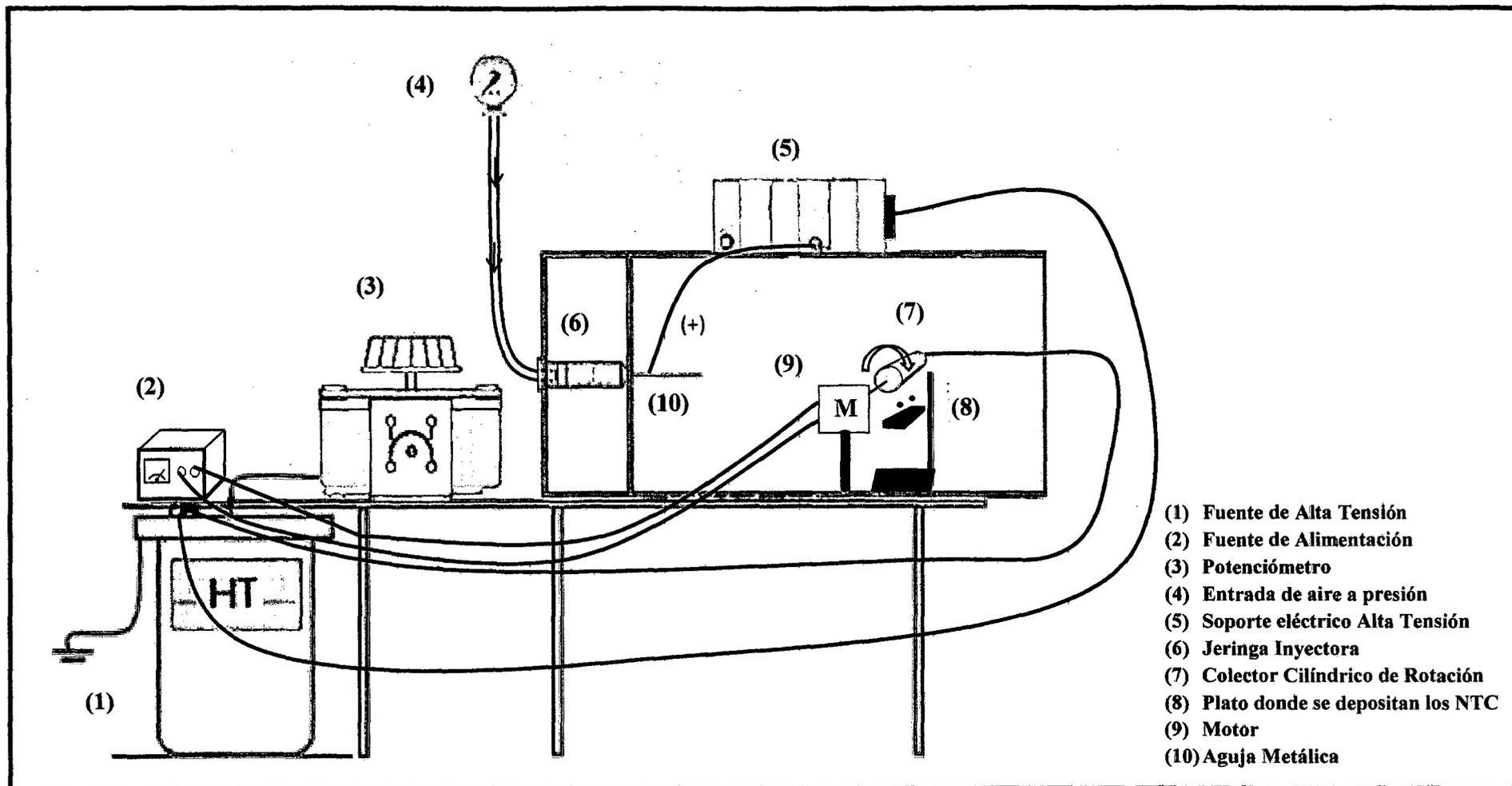


Fig. 3.1. Representación esquemática del Sistema de Electrospinning.

Para la implementación de este equipo se utilizó una fuente de alta tensión proveniente de un microscopio electrónico de transmisión, la cual se encontraba en desuso, para variar el voltaje aplicado se utilizó un potenciómetro. El electrodo positivo de la fuente de alta tensión fue conectado a la aguja metálica de la jeringa, ubicado a 30 cm del colector tipo cilíndrico de rotación el cual fue conectado a tierra. La presión en la jeringa fue regulada con un barómetro regulador de aire fino (0-140 PSI).

3.2. Obtención de Nanofibras de Alcohol Polivinílico (PVA)

Se prepararon soluciones acuosas de PVA al 16% en peso, ya que a esta concentración las fibras no presentan defectos y las dimensiones (diámetro) se encuentra en el rango nanométrico [23]. El procedimiento para obtener la solución consiste en disolver 8 g de PVA en 42 g de agua destilada, la cual se colocó en baño maría a una temperatura de 100°C, bajo agitación durante 1 h, obteniéndose una matriz de PVA homogénea.

Una vez preparada la solución polimérica se fabricaron las nanofibras por la técnica Electrospinning, agregando 30 ml de la solución polimérica (16% en peso) dentro de una jeringa con aguja hipodérmica de 0,6 mm de diámetro. La aguja fue conectada al terminal positivo del generador de alta tensión y el colector de las fibras (Cilíndrico de Rotación) fue conectado a tierra, la separación entre el colector y la punta de la aguja es de 30 cm, tal como se muestra en la figura 3.2.

Para la fabricación de las nanofibras se han elaborado una serie de pruebas preliminares, con la finalidad de encontrar las condiciones adecuadas de variables críticas que intervienen en el proceso de fabricación de estas nanofibras, tales como: la distancia "d" de la aguja al colector, la concentración de la solución polimérica, el voltaje aplicado, el flujo de salida de la solución polimérica, las revoluciones del colector cilíndrico, consiguiendo así las condiciones óptimas para la fabricación de las nanofibras.

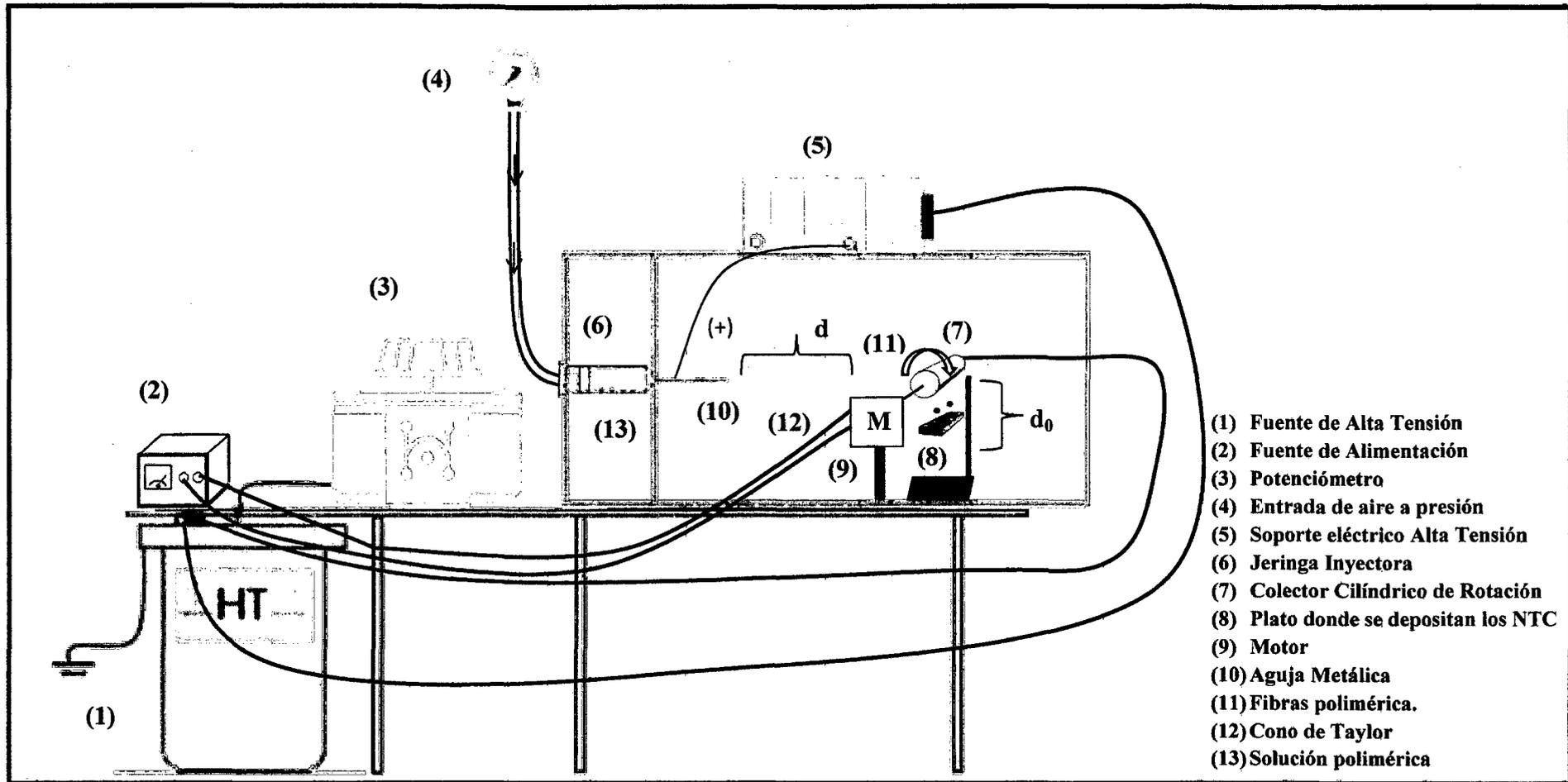


Fig. 3.2. Esquema del sistema Electrospinning para la obtención de nanofibras poliméricas.

Efectos del Potencial eléctrico:

Un componente importante en Electrospinning es la aplicación de un alto voltaje para poder inducir cargas sobre la solución polimérica. Cuando la fuerza electrostática generada por este alto voltaje supera la tensión superficial de la gota de la solución polimérica, la cual sale por la aguja debido a la presión de aire, se inicia la producción de nanofibras.

Esta gota se deforma adquiriendo la forma de un cono llamado “Cono de Taylor”. Dependiendo de la concentración de la solución polimérica, se puede regular el voltaje de modo que el cono de Taylor formado sea estable para el estiramiento de la solución polimérica viscoelástica. El voltaje utilizado para la fabricación de las nanofibras, en esta investigación, fue de 62 kV, con el cual se obtuvieron buenos resultados de las nanofibras.

Influencia de la distancia entre la aguja y el colector:

La variación de la distancia entre la punta de la aguja y el colector, tiene influencia directa en el tiempo de vuelo y en la fuerza del campo eléctrico, el cual es generado debido al alto voltaje. La distancia elegida para esta investigación fue de 30 cm.

Influencia del Flujo de salida de la solución polimérica:

El flujo de salida tuvo influencia en el depósito en el colector, en la pérdida de solución y en el grosor de la muestra. El flujo escogido fue de 2 ml/h.

Efecto de la velocidad angular del colector cilíndrico

La velocidad angular influye en la morfología de la nanofibra, es por eso que si el colector gira a una velocidad elevada no se realizará un buen depósito de la solución. La velocidad angular adecuada para la formación de la nanofibra, fue de 120 RPM.

3.3. Síntesis de los Nanotubos de Carbono

Óxido de aluminio mesoporoso, el cual contiene óxido de hierro (xerogel calcinado) se preparó mediante un método sol-gel, siguiendo un protocolo informado antes para la síntesis del sistema Fe-SiO₂ [24]. En resumen, se mezcló 5.51g de tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich) con 7.5 ml de un nitrato de hierro a 1.5M (Aldrich) en solución acuosa y 5.0 ml de etanol (Cicarelli) bajo agitación continua, utilizando 50 µL de ácido fluorhídrico concentrado (Merck) como catalizador para las reacciones de hidrólisis y condensación. Se logró un sol de color marrón oscuro y se secó durante 6 días en dos etapas: primero, 3 días en el aire en condiciones ambientales y segundo, 3 días bajo un flujo de 50 sccm de nitrógeno a HR = 20%. Entonces, el xerogel obtenido se calcina a 450°C bajo aire atmosférico durante 10 h. Antes de la síntesis de nanotubos de carbono, el xerogel calcinado (nombrado como catalizador CTZ) se molió en un mortero de agar y tamizado a través de tamices ASTM N° 200 y ASTM N° 325. Entonces, se obtuvieron dos polvos con diferentes tamaños de partículas.

CTZ-A son las muestras con tamaño de partículas entre los 50 µm y los 75 µm y CTZ-B son las muestras con tamaño de partículas menor a los 50 µm.

Los nanotubos de carbono fueron sintetizados por CVD, utilizando tanto muestras de CTZ-A y de CTZ-B como catalizador. El proceso CVD como se indica en [25], se compone de los siguientes pasos. En primer lugar, el catalizador se coloca en un bote de combustión y se introdujo en un horno tubular. En segundo lugar la reacción se realiza a 730 °C durante 2 h bajo un flujo de 100 sccm de 10:90 H₂/N₂ con una presión total de 180 torr. En tercer lugar, manteniendo la temperatura y le flujo de H₂/N₂, 9.0 sccm de acetileno se introdujeron en la cámara durante 1h como fuente de carbono para el crecimiento de nanotubos de carbonos, los nanotubos preparados a partir de CTZ-A se denominaron NH-A y los nanotubos preparados a partir de CTZ-B se denominaron NH-B. Por último, el sistema se enfrió a temperatura ambiente bajo flujo de 100 sccm de N₂.

Para este proyecto emplearemos los nanotubos de carbonos preparados a partir de CTZ-B (Figura 3.4), los cuales fueron fabricados por el grupo de la Dra. Silvia Goyanes en el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos de la

UBA, en Buenos Aires-Argentina. Los nanotubos empleados en esta investigación son nanotubos híbridos, los cuales además de contener nanotubos de carbono presentan hercinita en su composición, la hercinita permite que los NTC sean fácilmente dispersables en agua. Para términos prácticos llamaremos a este híbrido simplemente como nanotubos de carbono, asumiendo que ya nos referimos a los NTC con la hercinita.

La imagen MEB y MET de los nanotubos de carbono, son mostrados en la figura 3.3 (a) y 3.3 (b) respectivamente.

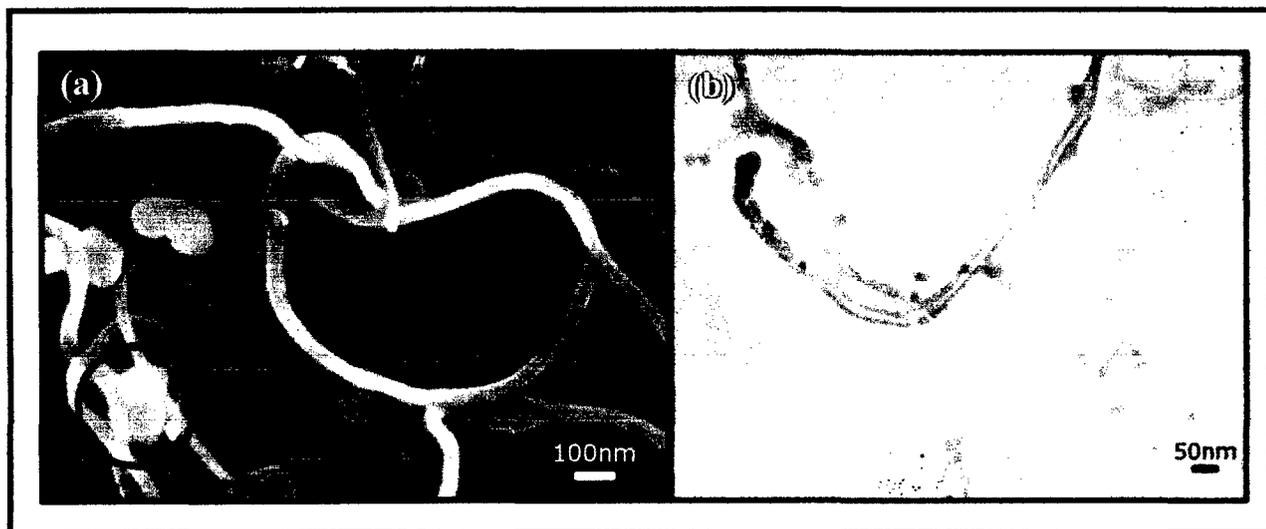


Fig. 3.3 Micrografías (a) MEB y (b) MET de los híbridos de nanotubos de carbono con hercinita [12].

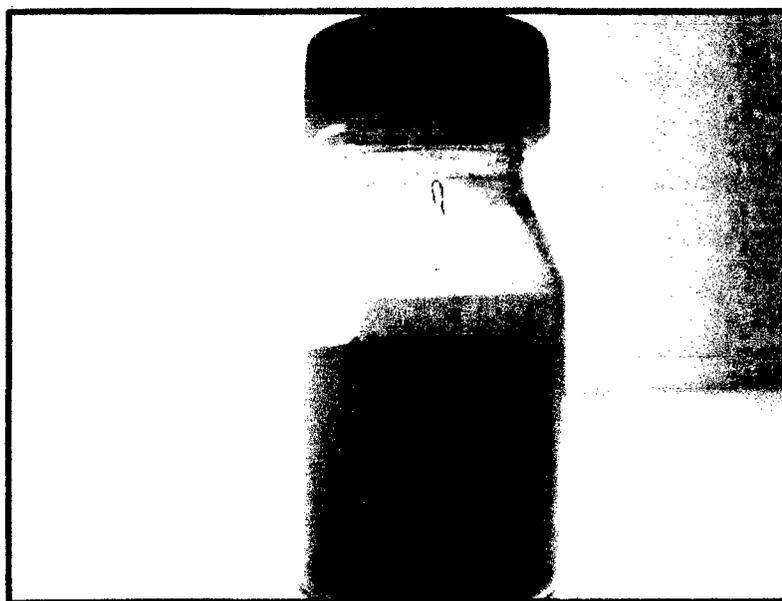


Fig. 3.4 Nanotubos empleados

3.4. Obtención de las Nanofibras PVA con NTC adheridos vía electrostática

Para la obtención de las nanofibras con NTC adheridos electrostáticamente, se utilizó la técnica de Electrospinnig, para lo cual se agregó 30 ml de PVA en una jeringa de 60 ml con una aguja hipodérmica de 0,6 mm de diámetro. La aguja fue conectada al terminal positivo del generador de alta tensión y el terminal negativo fue conectado al colector de las fibras, el cual es un colector cilíndrico que gira a una velocidad de 120 RPM. La separación entre la aguja y el colector es de 30 cm. La velocidad de flujo de la solución se controló a 2ml/h mediante el uso de una bomba de presión de aire.

Para la adherencia de los nanotubos de carbono a las nanofibras de PVA, se colocó una pequeña placa con 0,00170g de nanotubos de carbono a una distancia de 1cm del colector cilíndrico, tal como se muestra en la figura 3.2 (paso 1). Durante el procedimiento de electrohilado, el cual dura 5 horas, a la placa antes mencionada se agregaban aproximadamente 0,00170 g de nanotubos de carbono después de cada hora (paso 2). Se repitió los pasos anteriores pero esta vez variando la distancia " d_0 " entre el colector y la placa en los valores de 1.5cm y 2cm.

Para facilitar la comprensión de términos, denotaremos a las muestras obtenidas según la distancia " d_0 ", las muestras obtenidas se muestran en la tabla 3.1.

Tabla. 3.1 Tipos de muestra obtenidas

MUESTRA	d_0
PVA	---
PVA10	1.0cm
PVA15	1.5cm
PVA20	2.0cm

3.5. Evaluación de las propiedades como sensor de humedad de las Nanofibras de PVA con NTC

3.5.1. Fabricación de la cámara de humedad

Para mantener un ambiente de trabajo fuera de líquidos y aproximadamente seco se construyó una cámara del material acrílico, el cual se escogió ya que tiene un grado higroscópico bajo y sus propiedades físicas y químicas no se ven afectados por la corrosión de sales, las cuales emplearemos más adelante para generar los ambientes de humedad.

El diseño de la cámara tiene las siguientes dimensiones: 60 cm de largo, 50 cm de ancho y 60 cm de altura, además de contar con los siguientes detalles:

- Una puerta en la parte frontal que permita introducir la solución empleada para generar la humedad relativa.
- Un soporte donde se colocaran los prototipos de sensores de humedad.
- Un termohigrómetro calibrado para conocer el valor exacto de humedad con el cual trabajamos.

En la figura 3.5 se muestra algunos detalles de la cámara.

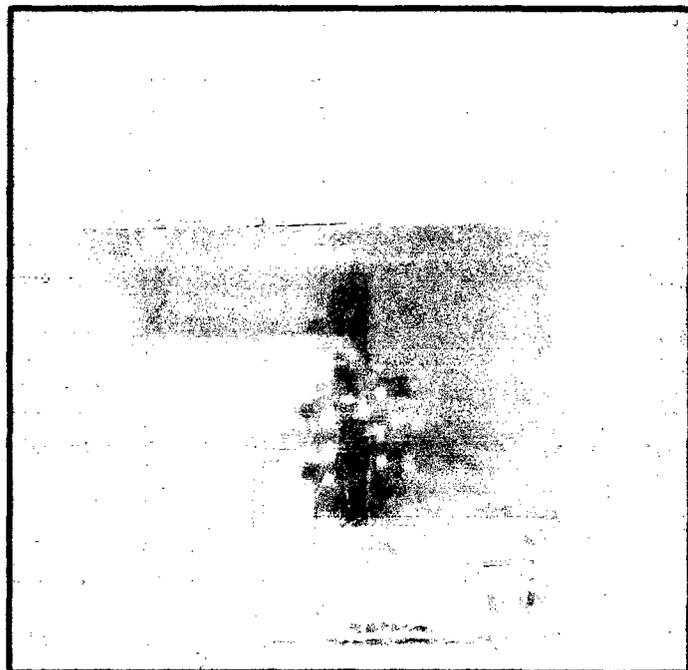


Fig. 3.5 Cámara de Humedad

3.5.2. Diseño del prototipo del sensor de humedad

Para la fabricación del prototipo del sensor de humedad, se utilizaron placas conductoras de vidrio ($\text{SnO}_2: \text{F}$) de $10 \Omega/\text{cm}^2$ donde se colocaron los distintos tipos de nanofibras, en un tamaño de $1\text{cm} \times 2\text{cm}$.

La distribución de las placas y la nanofibra se muestra en la figura 3.6.

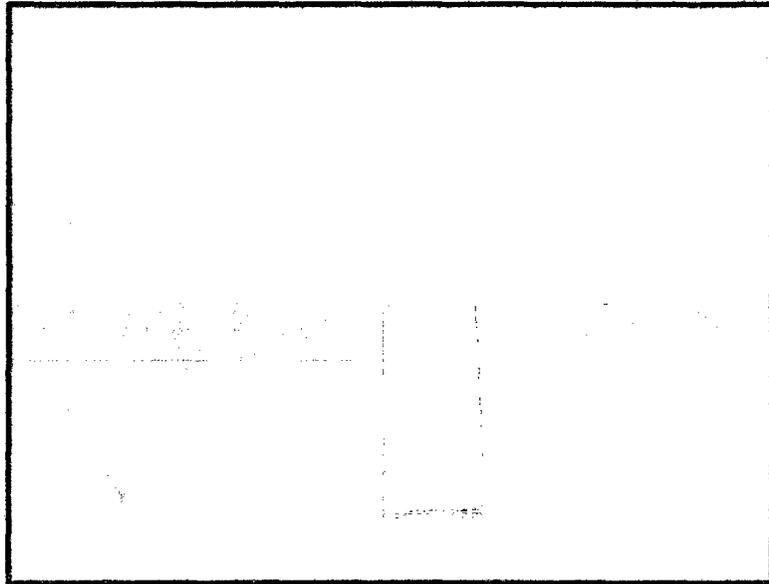


Fig. 3.6 Distribución de las placas y la nanofibra

3.5.3. Generación de los ambientes de humedad

El grupo de trabajo Ocho del comité consultivo de temperatura establecido dentro del Buró Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), clasifica los generadores de humedad relativa en: Dinámicos y Estáticos [26]. Para este trabajo se empleó uno de los tipos de generadores estáticos, basado en soluciones de sal con agua y de glicerina con distintas cantidades de agua, las cuales permiten generar con menores costos un intervalo aproximado desde 46% a 89% de humedad relativa.

La proporción de las soluciones que fueron empleadas se muestran en la tabla 3.2, y en la tabla 3.3 se muestran los valores nominales de las humedades generadas y la temperatura registrada.

Tabla 3.2 Proporción de las soluciones empleadas

FUENTES DE HUMEDAD	SOLUTO (SAL O GLICERINA)	SOLVENTE (AGUA)
Acetato de Potasio (CH ₃ CO ₂ K)	400 g	100 ml
Cloruro de Magnesio (MgCl ₂)	450 g	100 ml
Solución A	200 ml	30 ml
Solución B	200 ml	100 ml
Solución C	200 ml	130 ml
Solución D	200 ml	170 ml

Tabla 3.3 Puntos de humedad generados

FUENTES DE HUMEDAD	HUMEDAD (% HR)	TEMPERATURA (°C)
Acetato de Potasio (CH ₃ CO ₂ K)	46	22
Cloruro de Magnesio (MgCl ₂)	55	22
Solución A	63	22
Solución B	75	22
Solución C	82	22
Solución D	89	22

3.5.4. Pruebas de sensibilidad de Humedad en las Nanofibras de PVA con NTC

Las propiedades sensibles a la humedad de los sensores PVA, PVA10, PVA15 y PVA20 son investigadas mediante el registro de su respuesta eléctrica a la humedad relativa (HR), a temperatura ambiente.

Se midió la impedancia utilizando un equipo hecho en casa aplicándole una diferencia de potencial de 7.69 V.

La humedad se controló con un termohigrómetro comercial calibrado (Radioshack con exactitud media de $\pm 0,5\%$ HR a 22 °C). Figura 3.7

Se midió la corriente eléctrica con un multímetro. Utilizando estos valores de corriente se obtuvieron las impedancias eléctricas, las cuales fueron evaluadas respecto a los cambios de humedad tanto en la adsorción como en la desorción. Además se evaluó la conductividad y se comparó la influencia de la cantidad de nanotubos, es decir su relación con la distancia “d₀”.

El prototipo de sensor preparado con cables eléctricos y antes de ingresar a la cámara, se muestra en la figura 3.8.

La figura 3.9 muestra el esquema del sistema que se utilizó para obtener los valores de impedancia de los distintos tipos de muestras.

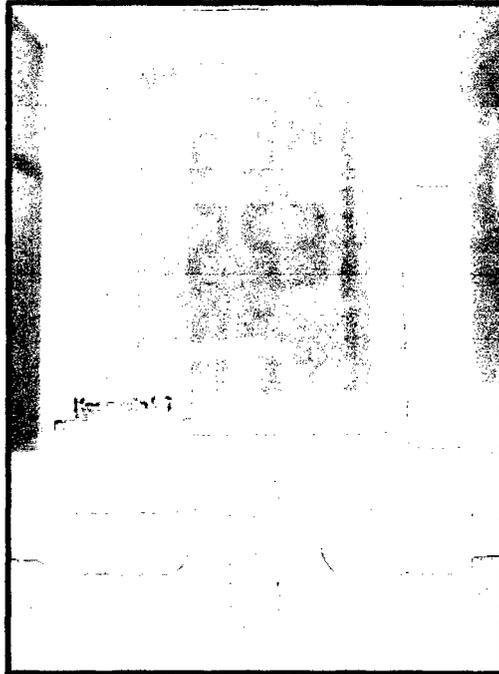


Fig. 3.7 Termohigrómetro calibrado utilizado para registrar la humedad

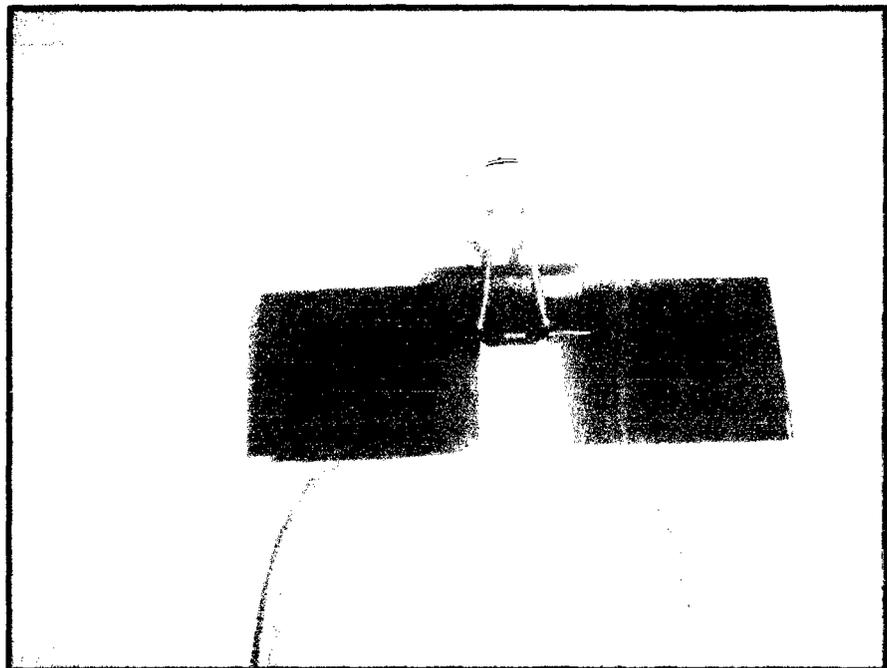


Fig. 3.8 Sensor de humedad previo a la introducción en la cámara

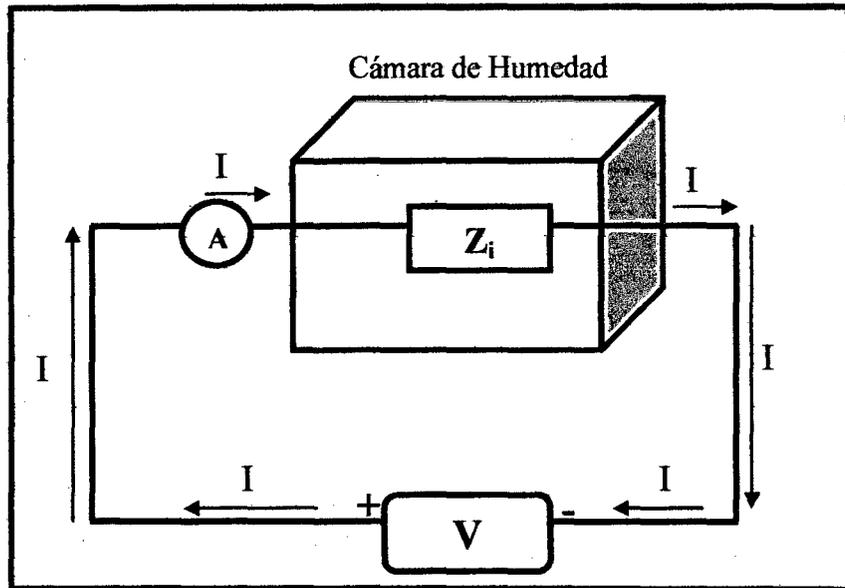


Fig. 3.9 Sistema de medición de la impedancia

3.5.5. Distribución y posiciones de los sensores en la Cámara de Humedad

En la figura 3.10 se muestra el esquema de las posiciones de los sensores para la medición.

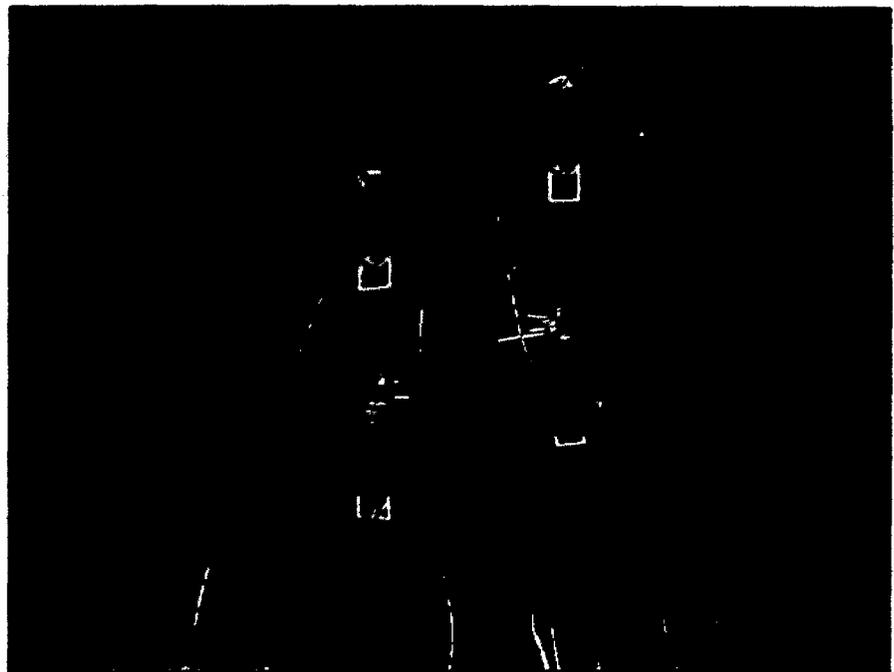


Fig. 3.10 Distribución de los sensores (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15 y (d) PVA20

3.6. Técnicas de Caracterización

3.6.1. Microscopio Óptico

Un microscopio óptico (Fig. 3.11), también conocido como microscopio de luz o microscopio de campo claro, está basado en lentes ópticas.

El desarrollo de este aparato suele asociarse con los trabajos de Anton van Leeuwenhoek. Los microscopios de Leeuwenhoek constaban de una única lente pequeña y convexa, montada sobre una plancha con un mecanismo para sujetar el material que se iba a examinar (la muestra o espécimen). Este uso de una única lente convexa se conoce como microscopio simple, en el que se incluye la lupa entre otros aparatos ópticos.



Fig. 3.11 Microscopio Óptico

3.6.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), es usado comúnmente para obtener imágenes morfológicas de la superficie de la muestra. El MEB permite obtener una apariencia de la imagen en tres dimensiones e intuitivamente pueden ser fáciles de interpretar. El esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB) se muestra en la figura 3.12.

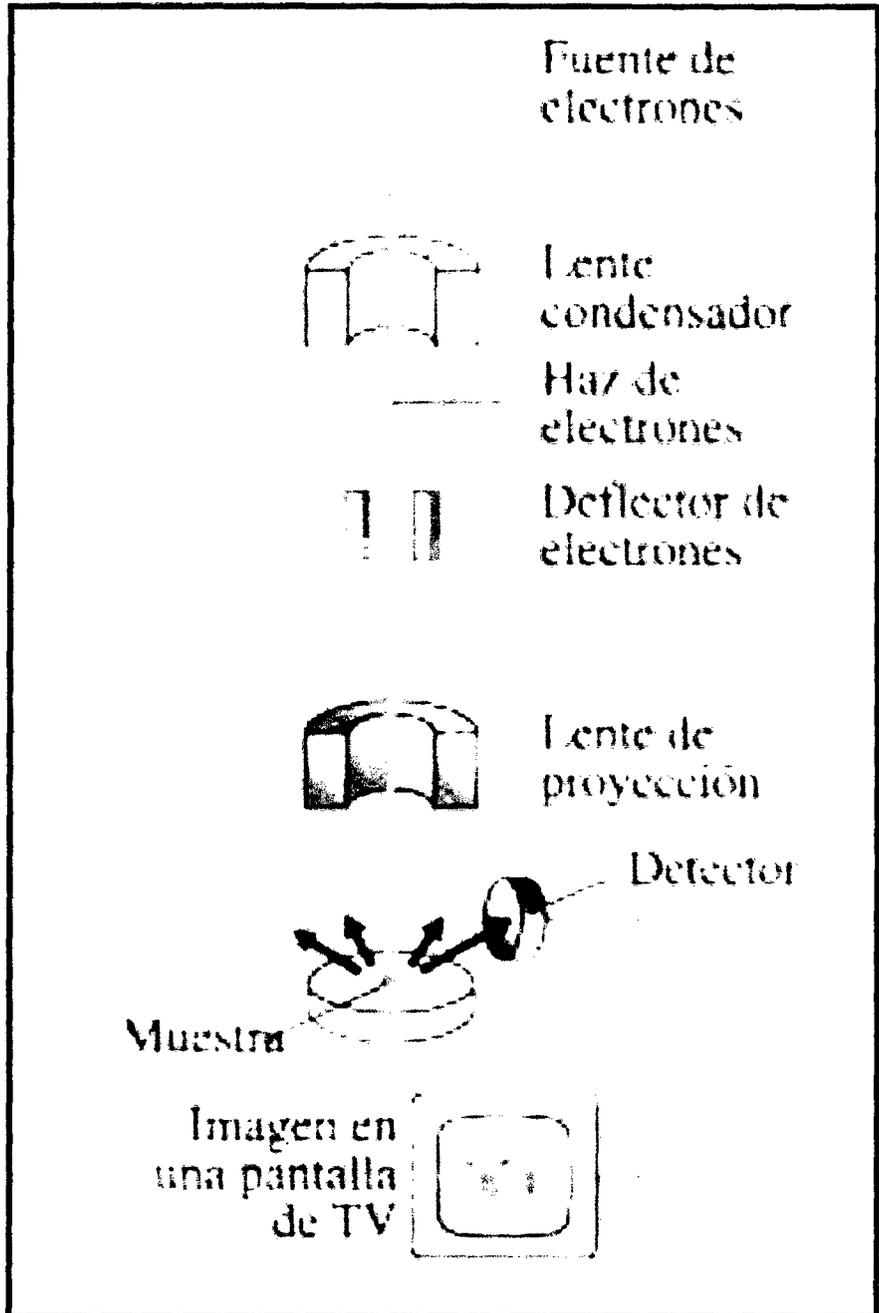


Fig. 3.12 Representación esquemática del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

La visualización de la imagen MEB, se basa en el hecho de barrer una muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía, el cual al interactuar con dicha muestra genera una imagen punto a punto en una pantalla de rayos catódicos.

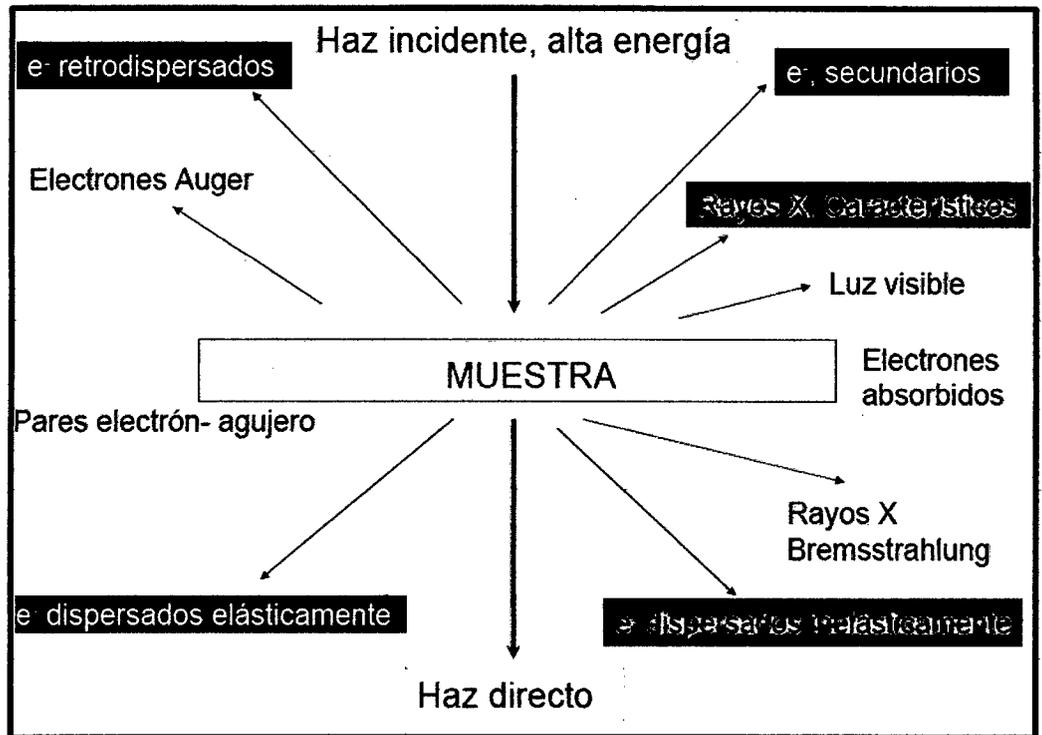


Fig. 3.13 Esquema de las principales interacciones entre el haz electrónico y la muestra

La incidencia del haz electrónico sobre el sólido puede generar varios procesos, los mismos que podemos observar esquemáticamente en la figura 3.13, todas las señales pueden ser detectadas y amplificadas convenientemente con dispositivos adecuados, en cada caso provee de información importante acerca del material en estudio. La manera en que se forman las imágenes consiste en enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra y rastrear la superficie de la misma moviendo el haz. El generador de barrido hace lo mismo con el haz que se ve en la pantalla de rayos catódicos. Al detectar una intensidad promedio en cada punto, da una imagen de la muestra en la pantalla.

Los tamaños y formas de las nanofibras fueron analizados usando un microscopio electrónico de barrido (MEB, FEG-SEM Zeiss Supra 40).

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Fabricación de las nanofibras de PVA y PVA con NTC

Las muestras producidas por la técnica de electrospinning, se muestran en la figura 4.1. Las muestras respectivas fueron recolectas en un sustrato de vidrio las cuales son (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15 y (d) PVA20.

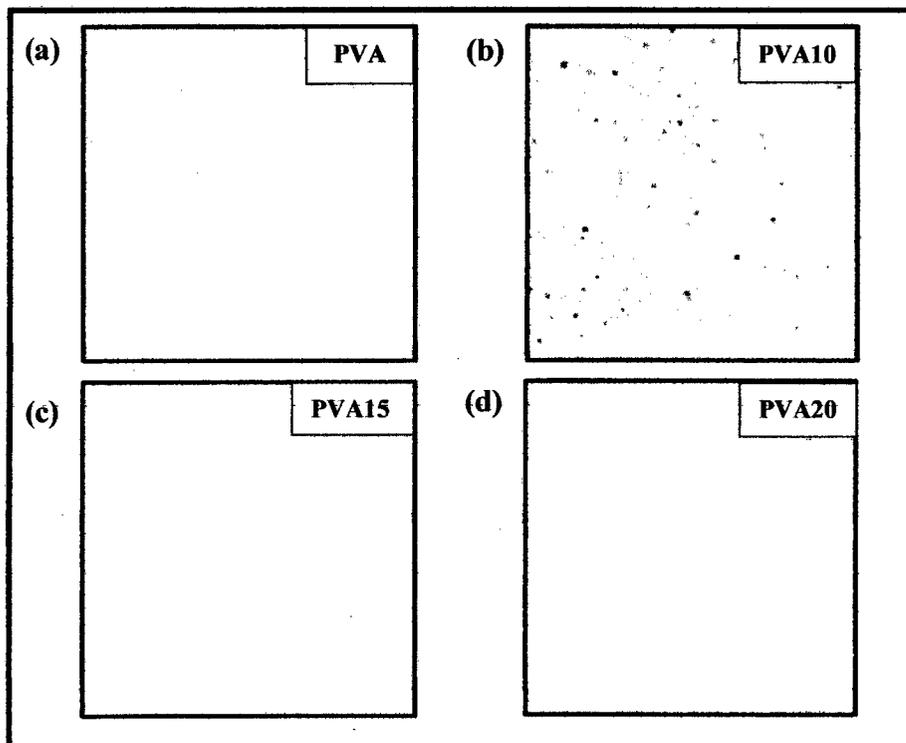


Fig. 4.1 Fotografía de las nanofibras (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15 y (d) PVA20

4.1.1. Nanotubos depositados en las nanofibras de PVA con NTC

El porcentaje de nanotubos depositados en las distintas muestras de PVA con NTC son mostradas en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Porcentaje de NTC depositados

MUESTRA	NTC DEPOSITADOS (%)
PVA	0
PVA10	44.32
PVA15	18.42
PVA20	7.38

4.1.2. Medición de espesores de las nanofibras de PVA y de PVA con NTC

Utilizando el micrómetro de la figura 4.2 se midió el espesor de los tipos de muestras utilizadas. Los valores promedios de los espesores se muestran en la tabla 4.2.

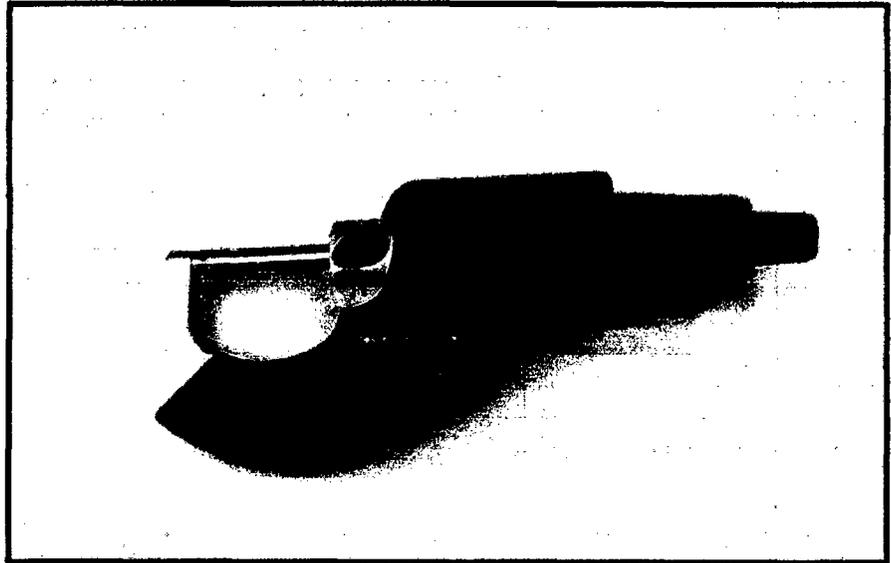


Fig. 4.2. Micrómetro empleado.

Tabla 4.2 Espesores de las muestras

MUESTRA	ESPESOR (μm)
PVA	26.4 ± 0.7
PVA10	37.8 ± 0.8
PVA15	23.8 ± 0.9
PVA20	37.6 ± 0.8

4.1.3. Caracterización de las Nanofibras de PVA y PVA con NTC por Microscopia Óptica

La caracterización de las membranas de PVA y PVA con NTC se llevó a cabo utilizando un microscopio óptico. En la figura 4.3 se enseñan las imágenes de las muestras fabricadas por la técnica Electrospinning (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15 y (d) PVA20 respectivamente para un aumento de 10x.

Para la figura 4.3 (a) (PVA), se observan puntos de color blanco que al agregar los híbridos de nanotubos de carbono a 2 cm del colector, mantienen la presencia de estos puntos blancos pero ahora con presencia de

pequeños puntos de color negro, que revela que los híbrido de NTC se adhirieron a la nanofibra, ver figura 4.3 (d).

Para la figura 4.3 (c) (PVA15), se observa poca presencia de puntos de color blanco sin embargo hay un aumento de la cantidad de puntos negros, lo cual era de esperarse ya que al disminuir la separación entre el colector y la placa debían adherirse una mayor cantidad de nanotubos.

Finalmente en la figura 4.3 (b) (PVA10), la presencia de los puntos blancos es mínima y los puntos de color negro aumentaron tanto en cantidad como en tamaño, corroborando nuevamente que la cantidad de nanotubos aumenta al disminuir la separación entre el colector y los NTC.

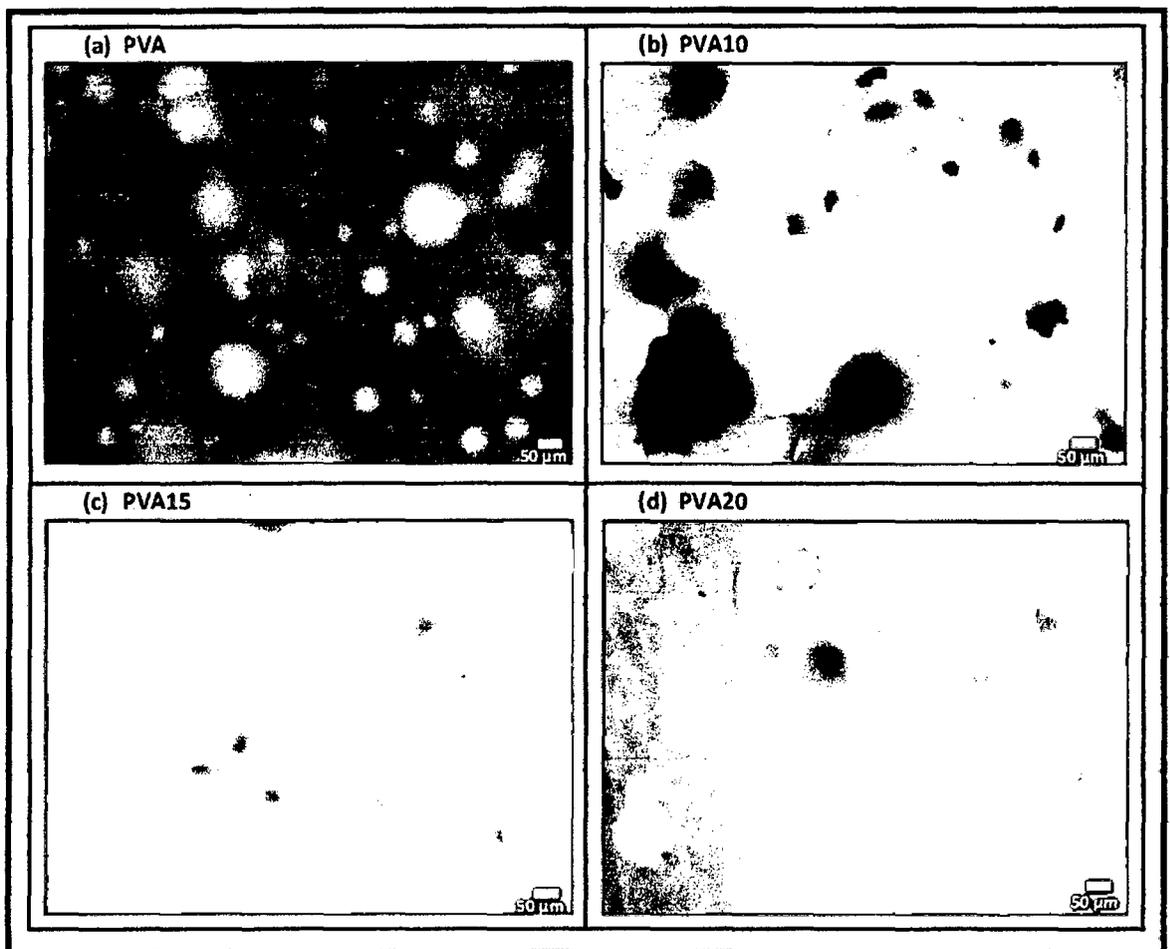


Fig. 4.3 Micrografías Ópticas para un aumento de 10x de las Nanofibras (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15 y (d) PVA20, fabricadas por la técnica Electrospinning.

Realizando un análisis de los puntos presentes en las imágenes se obtuvo que para la figura 4.3 (a) los puntos blancos de mayor tamaño presentan diámetros promedio de 0.12 mm y los de menor tamaño diámetros de 0.05 mm.

En la figura 4.3 (b) los dos puntos negros de mayor tamaño tiene diámetros de 0.24 mm y de 0.13 mm respectivamente. Los otros puntos negros tienen diámetros promedio de 0.04 mm.

En la figura 4.3 (c) los puntos negros tienen diámetros promedio de 0.05 mm y finalmente para la figura 4.3 (d) los puntos blancos tienen diámetros promedio de 0.12 mm y el único punto negro presente tiene un diámetro de 0.04 mm.

4.1.4. Caracterización de las Nanofibras de PVA y PVA con NTC por Microscopia Electrónica de Barrido

La figura 4.4 muestra las micrografías por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las nanofibras de PVA y las de PVA/NTC fabricadas por la técnica de Electrospinning a una magnificación de 10.00 KX, en la que se aprecia la morfología superficial y dimensiones de las mismas. La concentración de PVA utilizada fue 16 % en peso.

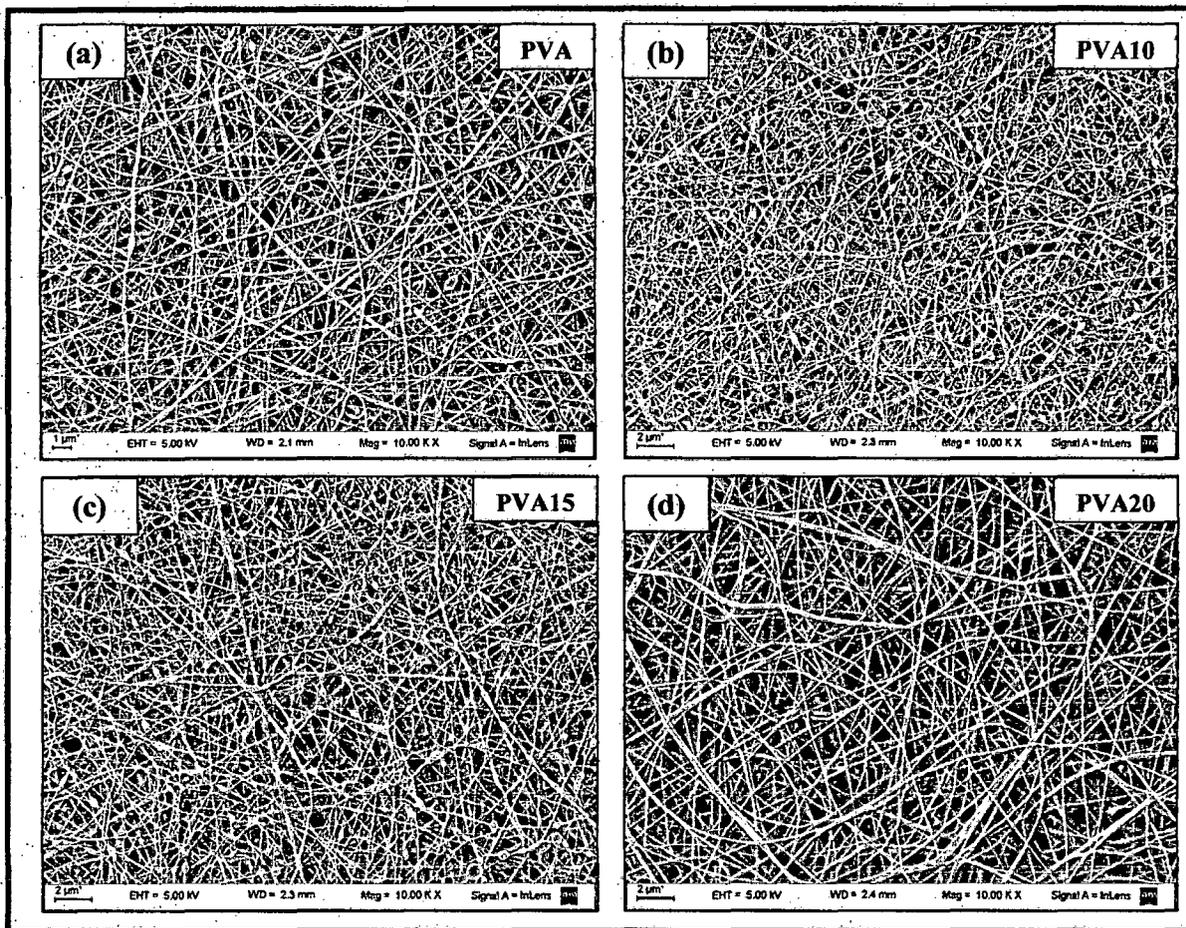


Fig. 4.4 Micrografías MEB de las Nanofibras (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15 y (d) PVA20, a magnificación de 10.00 KX fabricadas por la técnica Electrospinning.

En las figura 4.5 se muestran las micrografías MEB de las nanofibras para una magnificación de 50.00 KX.

Para el caso de las figuras 4.5 (b) y 4.5 (c) se puede observar la presencia de agregados, con lo que se confirmaría la presencia de los nanotubos en las nanofibras, los cuales mientras se realizaba la electrodeposición en la técnica Electrospinning, se fueron aglomerando durante cada hora en la que se agregaban una mayor cantidad de NTC.

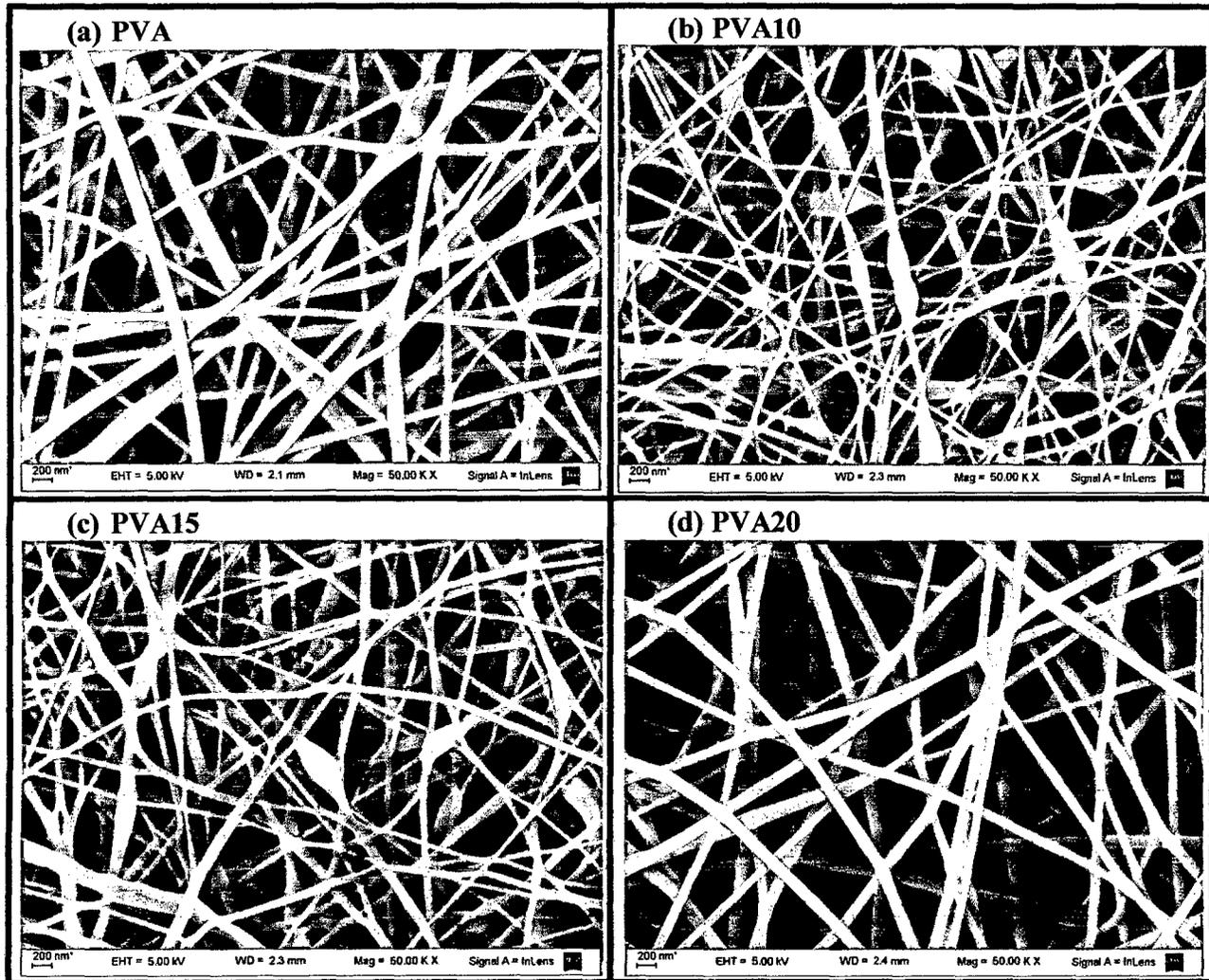


Fig. 4.5 Micrografías MEB de las Nanofibras (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15 y (d) PVA20, a magnificación de 50.00 KX fabricadas por la técnica Electrospinning.

A la muestra de PVA10, la cual presente la mayor cantidad de NTC y por tal motivo la de aglomerados, se le realizó una caracterización por microscopio electrónico de barrido con el fin de poder observar los NTC. Se logró observar los NTC que se encontraban aglomerados como se muestra en la figura 4.6.

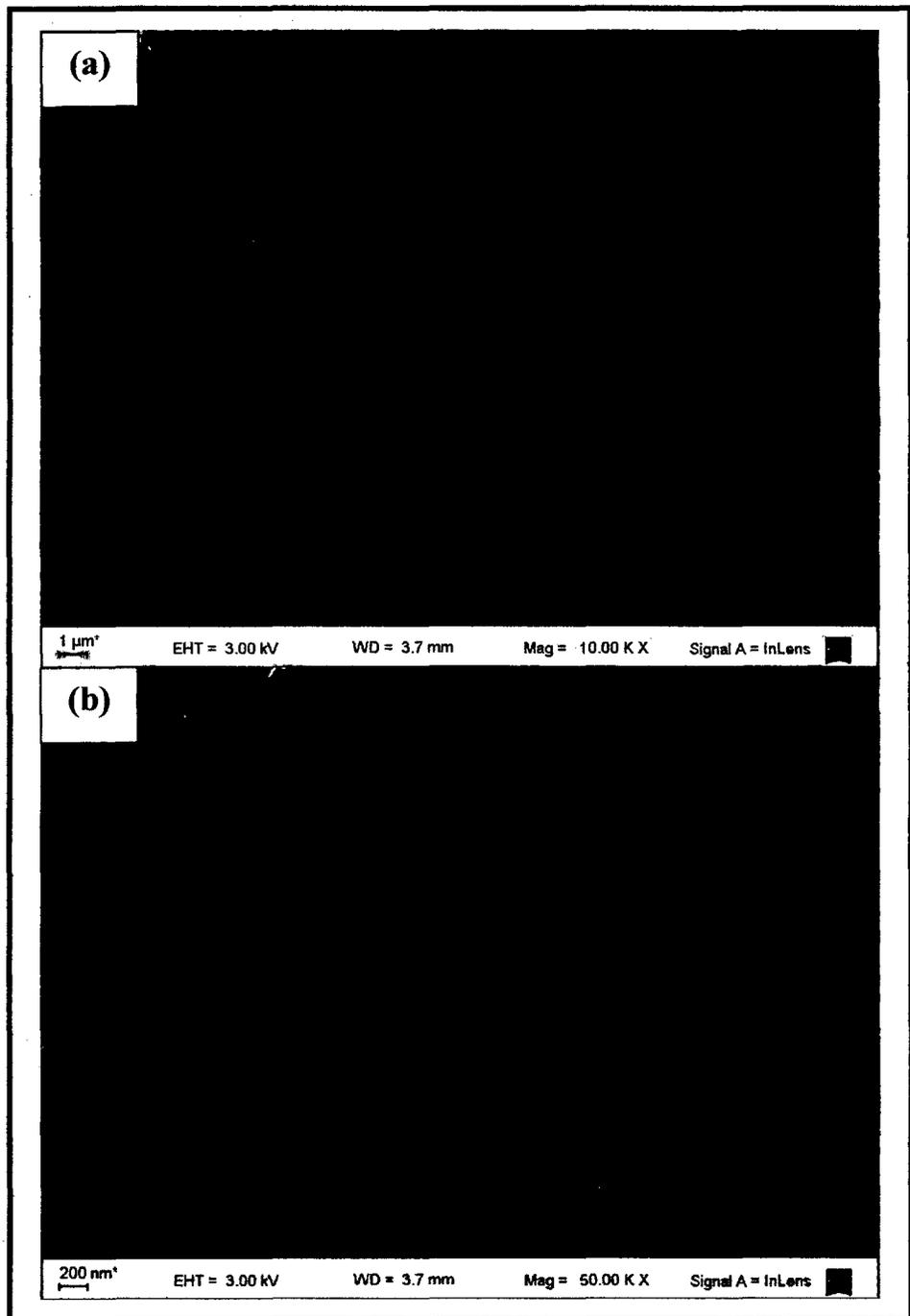


Fig. 4.6 Micrografías MEB del aglomerado para PVA10 a una magnificación de (a) 10.00 KX y (b) 50.00 KX.

Así mismo los NTC también se encontraban mezclados dentro de la matriz de PVA, como se supuso en un principio, esto se puede ver en las siguientes figuras 4.7 (a) y 4.7 (b).

Los nanotubos de carbono se encuentran indicados en los círculos.

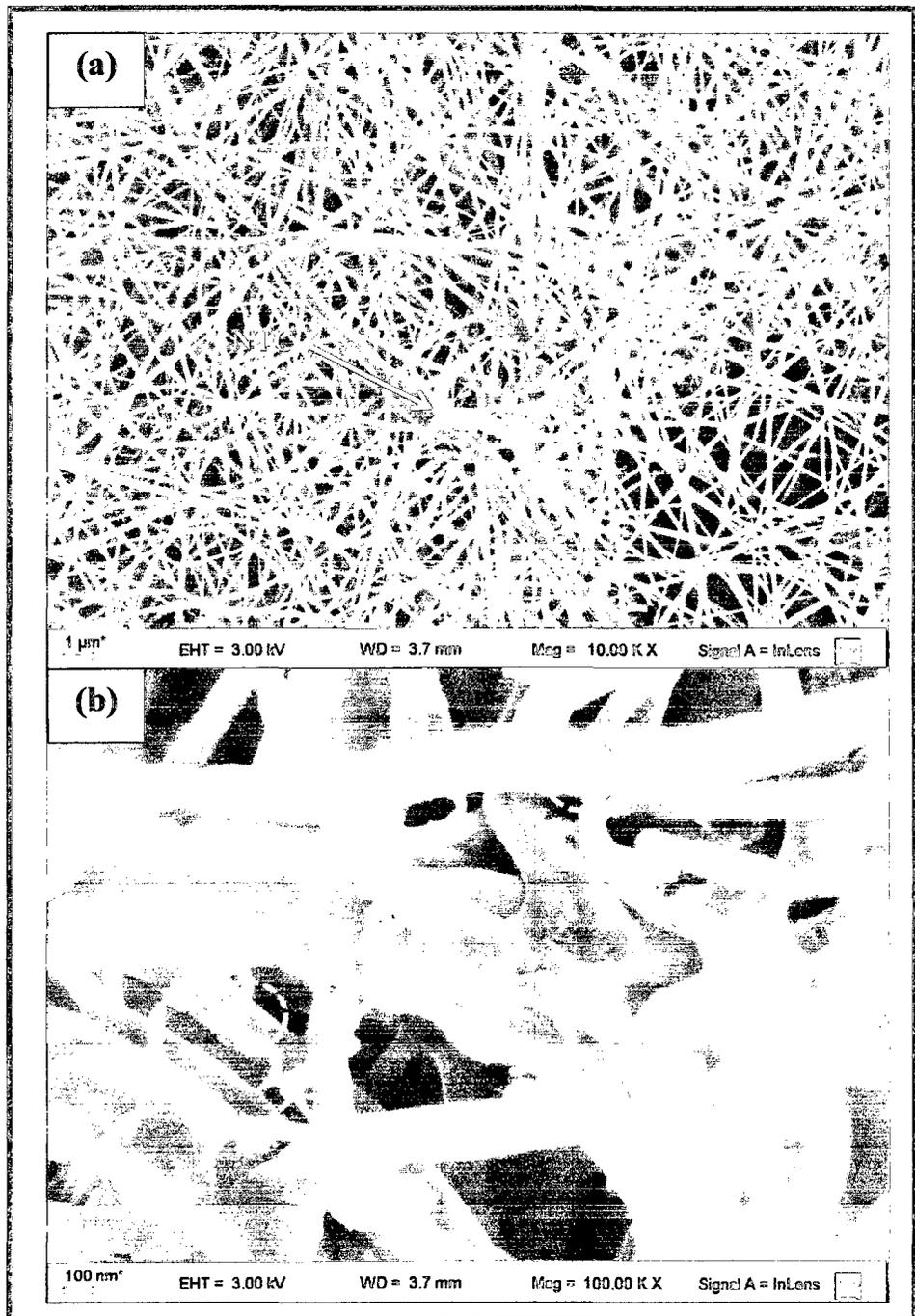


Fig. 4.7 Micrografías MEB de PVA10 conteniendo NTC a una magnificación de (a) 10.00 KX y (b) 100.00 KX.

4.2. Distribución de Diámetros de las Fibras de PVA y PVA con NTC

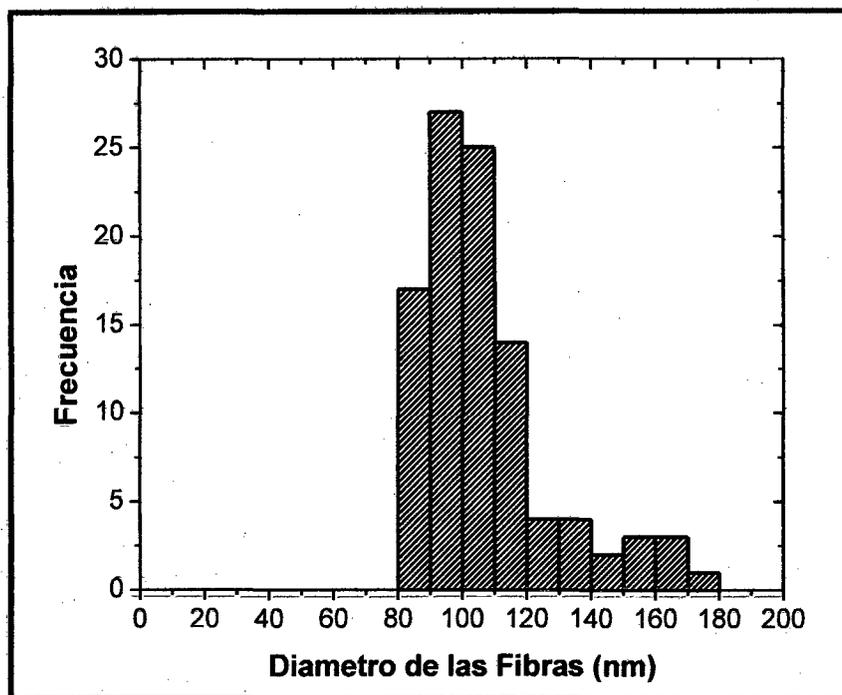


Fig. 4.8 Histograma de distribución de diámetros de nanofibras de PVA.

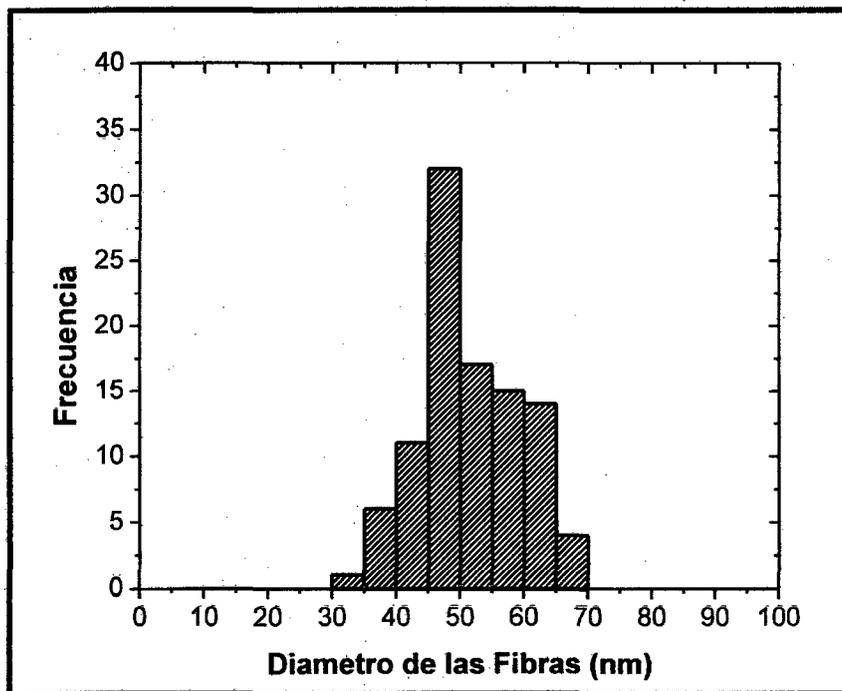


Fig. 4.9 Histograma de distribución de diámetros de nanofibras de PVA10.

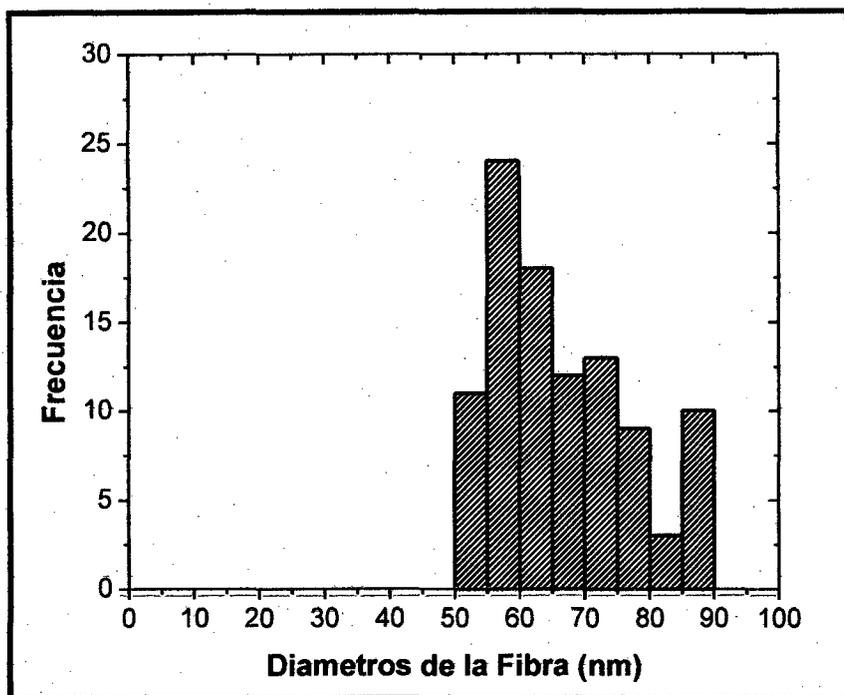


Fig. 4.10 Histograma de distribución de diámetros de nanofibras de PVA15.

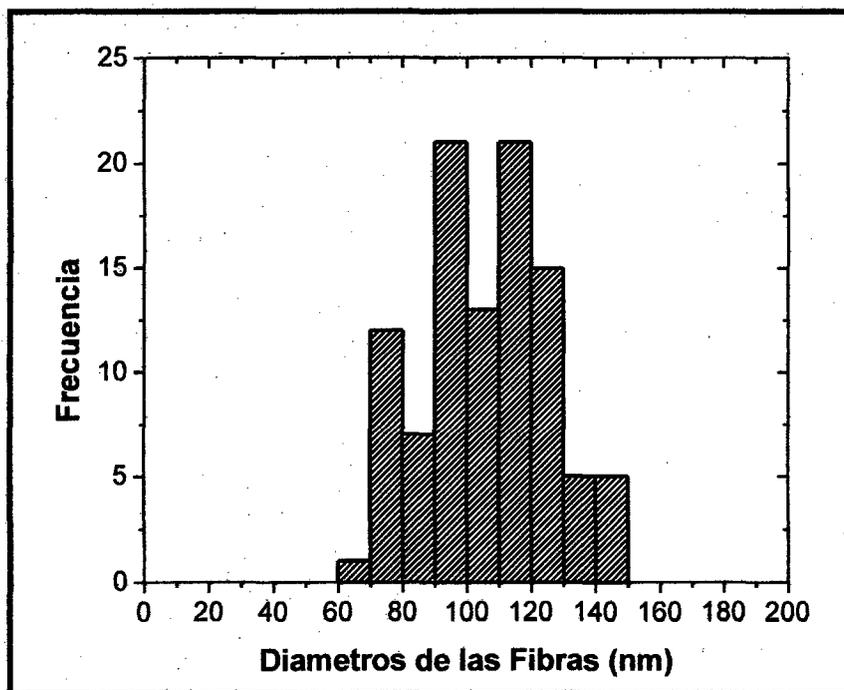


Fig. 4.11 Histograma de distribución de diámetros de nanofibras de PVA20.

Las figuras 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11 muestran los histogramas de las distribuciones de los diámetros de las nanofibras para PVA, PVA10, PVA15 y PVA20 respectivamente.

En la figura 4.12 y utilizando la tabla 4.1, se obtiene una gráfica donde se muestra el comportamiento del diámetro de la fibra en función del porcentaje de nanotubos adheridos de un total de 8,5 mg de NTC colocados en la placa, en ella se observa que el diámetro promedio de la nanofibra disminuye desde 107 nm para la muestra de PVA hasta 52 nm para la muestra de PVA10, con valores intermedios de 67 nm para PVA15 y 106 nm para PVA20, esto indica que las muestras con mayor cantidad de nanotubos adheridos tienen un menor diámetro promedio.

Esta disminución del diámetro es producida por la distorsión de las líneas de campo eléctrico entre el electrojet y el sistema colector/placa (cuando la placa de metal está muy próxima al cilíndrico colector, ambas se comportan como una sola estructura y disminuye el potencial).

En la figura, se indican en azul la separación entre el colector cilíndrico y la placa donde se colocan los nanotubos.

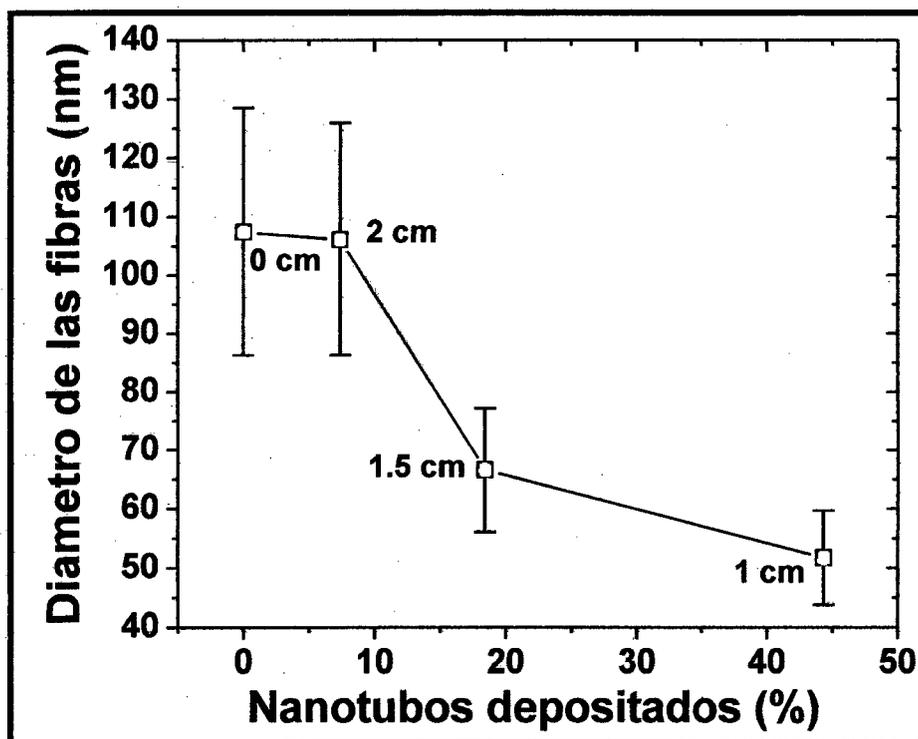


Fig. 4.12 Gráfico del diámetro de las fibras en función de la cantidad de nanotubos depositados en la fibra (% de un total de 8.5 mg). Los números dentro de la gráfica representan la separación entre el colector y la placa

4.3. Distribución de Diámetros de los agregados de las fibras de PVA con NTC

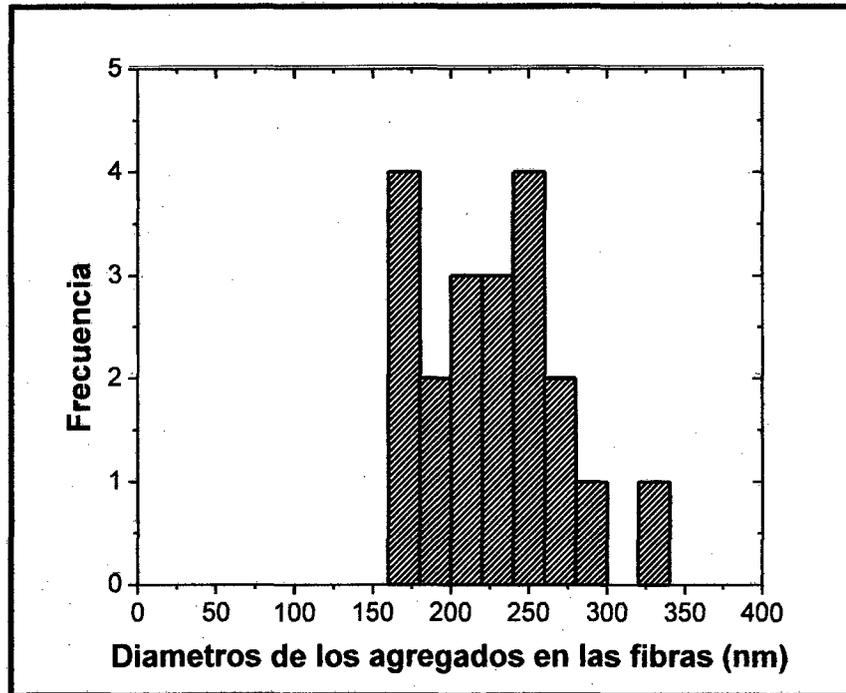


Fig. 4.13 Histograma de distribución de diámetros de los agregados en las nanofibras de PVA10.

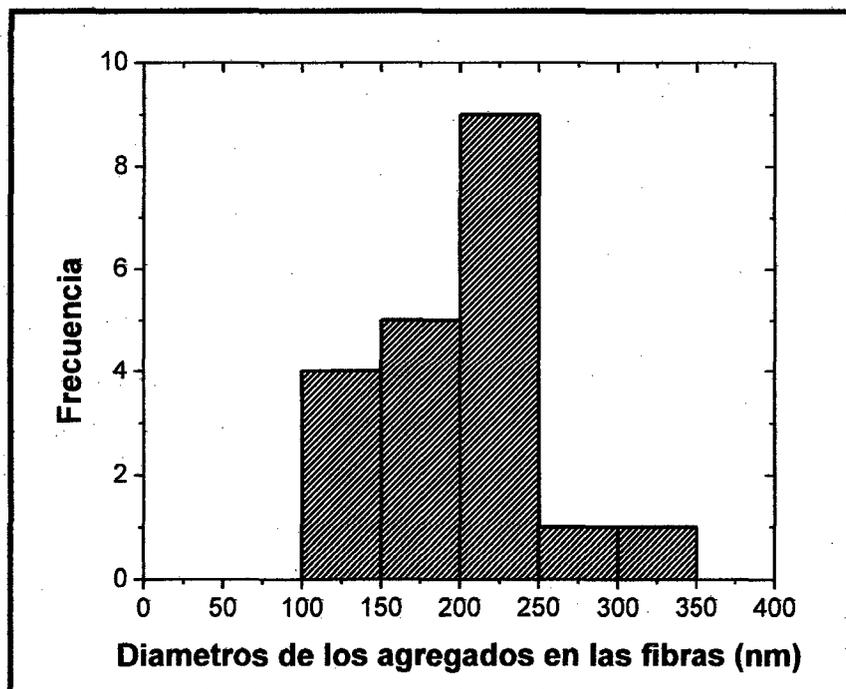


Fig. 4.14 Histograma de distribución de diámetros de los agregados en las nanofibras de PVA15.

Las figuras 4.13 y 4.14 muestran los histogramas de las distribuciones de los diámetros de los agregados presentes en las nanofibras de PVA10 y PVA15 de la figura 4.5 (b) y 4.5 (c) respectivamente.

El diámetro promedio aumenta desde 201 nm para la muestra de PVA15 hasta 228 nm para la muestra de PVA10. No se realizó histogramas para PVA y PVA20, ya que en sus fotografías MEB estas muestras no mostraron aglomerados.

4.4. Evaluación de las propiedades como sensor de humedad de las Nanofibras de PVA/NTC

4.4.1. Comportamiento de la Impedancia respecto a la Humedad

La respuesta de impedancia para el prototipo de sensor depende de la variación de la humedad relativa [35].

En la figura 4.15 (a) se muestra la variación de la impedancia respecto a la humedad para el caso de la muestra PVA, la cual presenta altas impedancias que van desde los $7.69 \times 10^7 \Omega$ hasta los $1.91 \times 10^5 \Omega$ en el rango de 55% a 89% de humedad relativa. Como se observa el aumento de humedad disminuye la impedancia, debido a este aumento las moléculas de agua son absorbidas sobre las nanofibras de PVA y los poros se llenan progresivamente con moléculas de agua, lo que lleva a la disminución de la impedancia.

En la figura 4.15 (b) para el caso de PVA10 la adherencia de NTC genera un aumento de la impedancia con respecto al PVA, las nuevas impedancias van desde los $7.69 \times 10^4 \Omega$ hasta los $1.72 \times 10^3 \Omega$ en el rango de 46% a 89% de humedad relativa, el aumento de humedad como en el caso anterior hace que nuevamente los poros se llenan de las moléculas de agua disminuyendo la impedancia a medida que aumenta la humedad.

En las figuras 4.15 (c) y 4.15 (d) para los casos de PVA15 y PVA20 respectivamente, también se ve la mejora de la impedancia respecto a la muestra de PVA los valores obtenidos para PVA15 van desde los $6.99 \times 10^5 \Omega$ hasta los $1.53 \times 10^4 \Omega$ y para PVA20 van desde los $7.69 \times 10^7 \Omega$ hasta los $1.85 \times 10^5 \Omega$ en el rango de 46% a 89% de humedad relativa.

La curva que define el comportamiento de la impedancia respecto a la humedad para los 4 tipos de sensores, es casi del tipo exponencial.

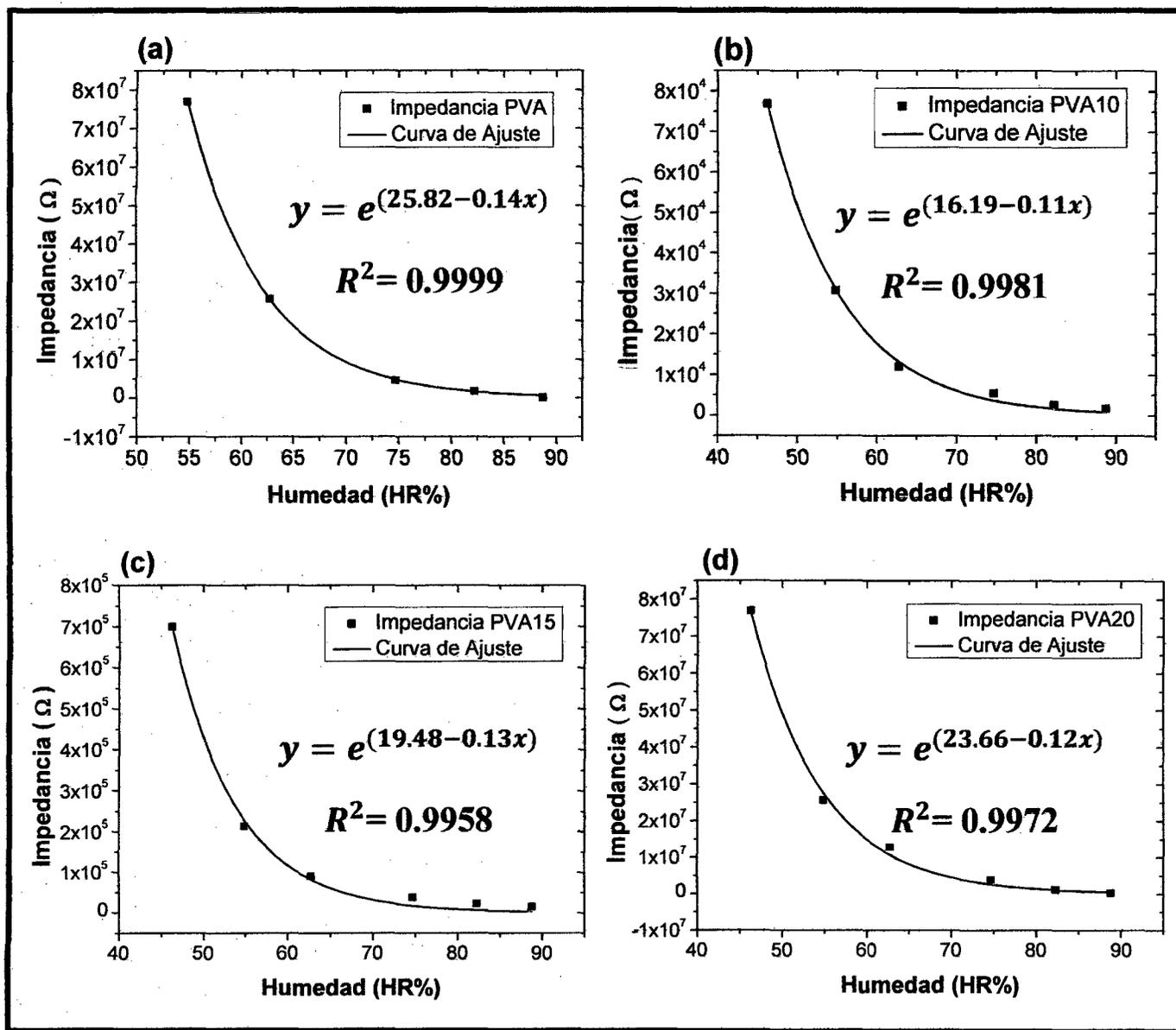


Fig. 4.15 Dependencia del valor de la impedancia respecto a la Humedad para (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15, (d) PVA20

4.4.2. Reversibilidad de los sensores en un ciclo

En la figura 4.16 se muestran las curvas de un ciclo de adsorción y desorción para los 4 tipos de muestras.

Para ambos ciclos el comportamiento definido es del tipo exponencial, para los casos de PVA10 figura 4.16 (b) y PVA15 figura 4.16 (c) se observa una buena reversibilidad en comparación a la muestra de PVA.

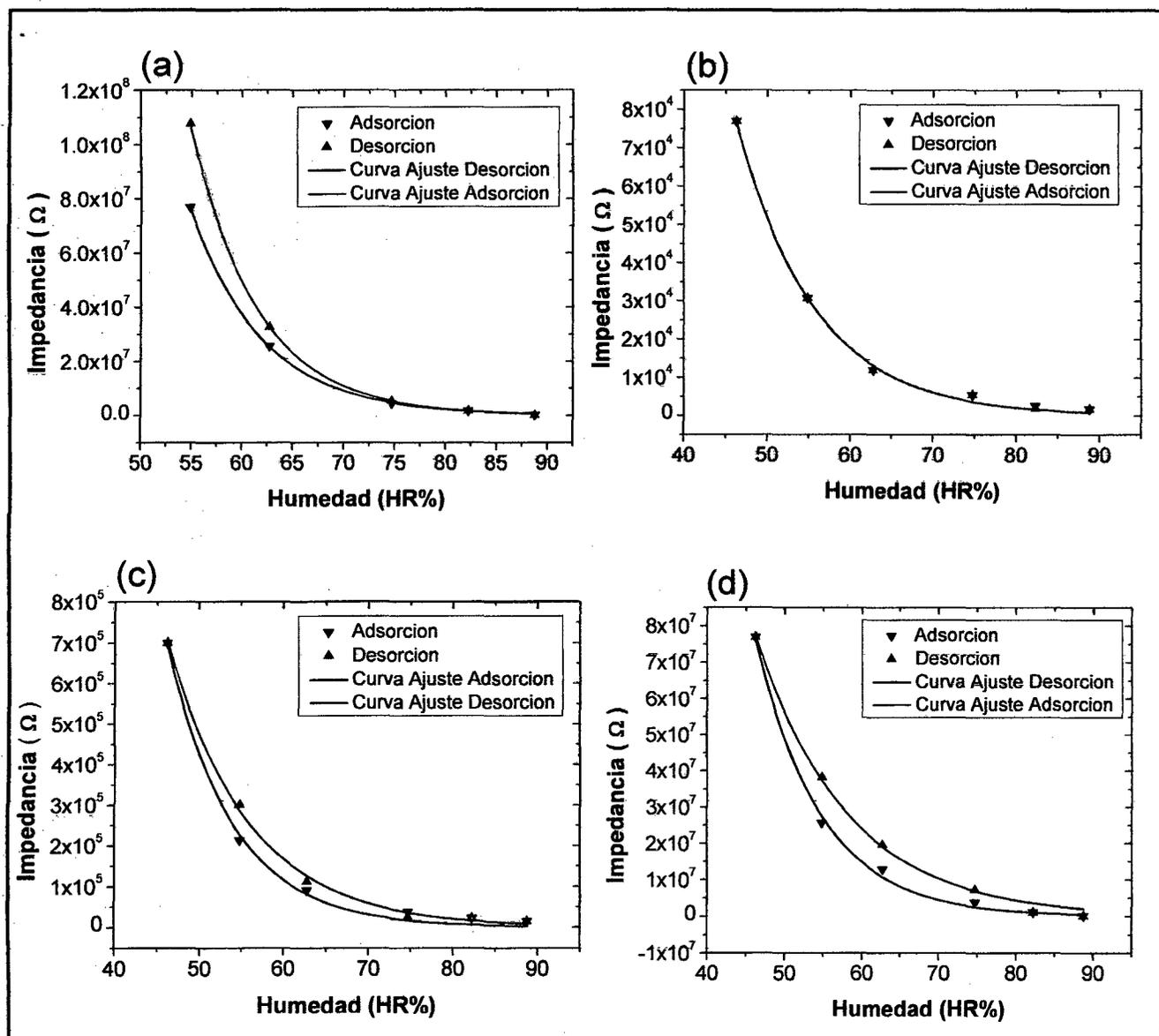


Fig. 4.16 Reversibilidad en un ciclo para (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15, (d) PVA20

4.4.3. Comportamiento de la Conductividad respecto a la Humedad

Con los valores de espesores de la tabla 4.2 y utilizando nanofibras con un tamaño de 1cm de largo y 2cm de ancho, se calculó el valor de la conductividad con la ecuación (2.3).

El comportamiento de la conductividad, en la adsorción respecto a los cambios de humedad es presentado en la figura 4.17.

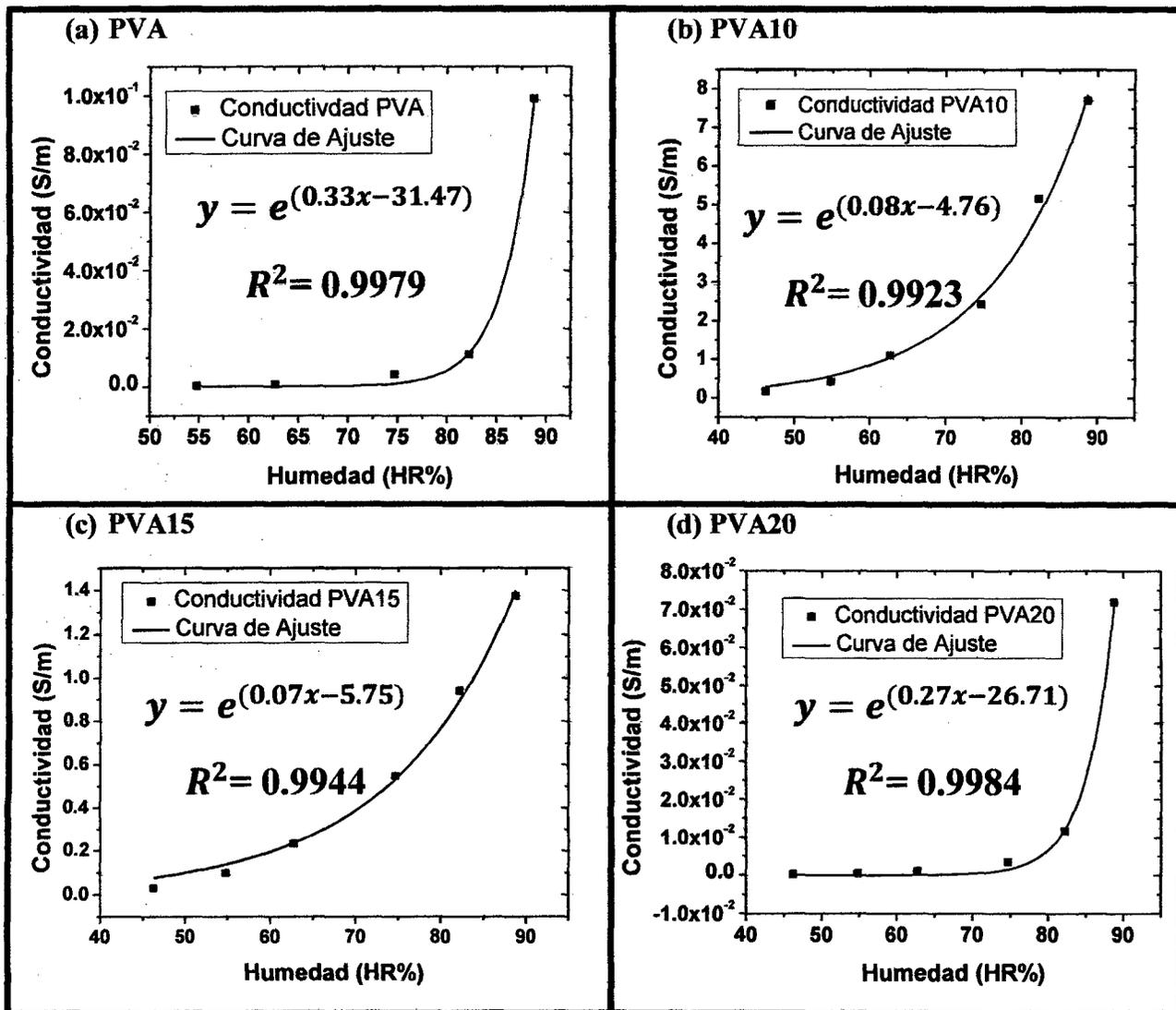


Fig. 4.17 Conductividad en la adsorción para (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15, (d) PVA20

La figura 4.17 (a) muestra la variación de la conductividad respecto de la humedad para la muestra PVA, la cual presenta conductividades que van desde los $2.46 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ hasta los $9.90 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ en el rango de 55%

a 89% de humedad relativa. El aumento de humedad genera un aumento de la conductividad.

En la figura 4.17 (b) para el caso de PVA10 la adherencia de NTC genera un aumento de la conductividad con respecto al PVA la conductancia va desde los $1.72 \times 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$ hasta los 7.71 S.m^{-1} en el rango de 46% a 89% de humedad relativa.

En las figuras 4.17 (c) y 4.17 (d) para los casos de PVA15 y PVA20 respectivamente también se ve la mejora de la conductividad respecto a la muestra de PVA los valores obtenidos para PVA15 van desde los $3.01 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ hasta los 1.37 S.m^{-1} y para PVA20 van desde los $1.73 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ hasta los $7.19 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ en el rango de 46% a 89% de humedad relativa.

El comportamiento de la conductividad respecto a la humedad para los 4 tipos de sensores, es casi del tipo exponencial e inversa al comportamiento de la impedancia.

4.4.4. Comparación de la Conductividad.

La comparación, en escala logarítmica, de la conductividad en la adsorción para las 4 tipos de muestras se muestra en la figura 4.18.

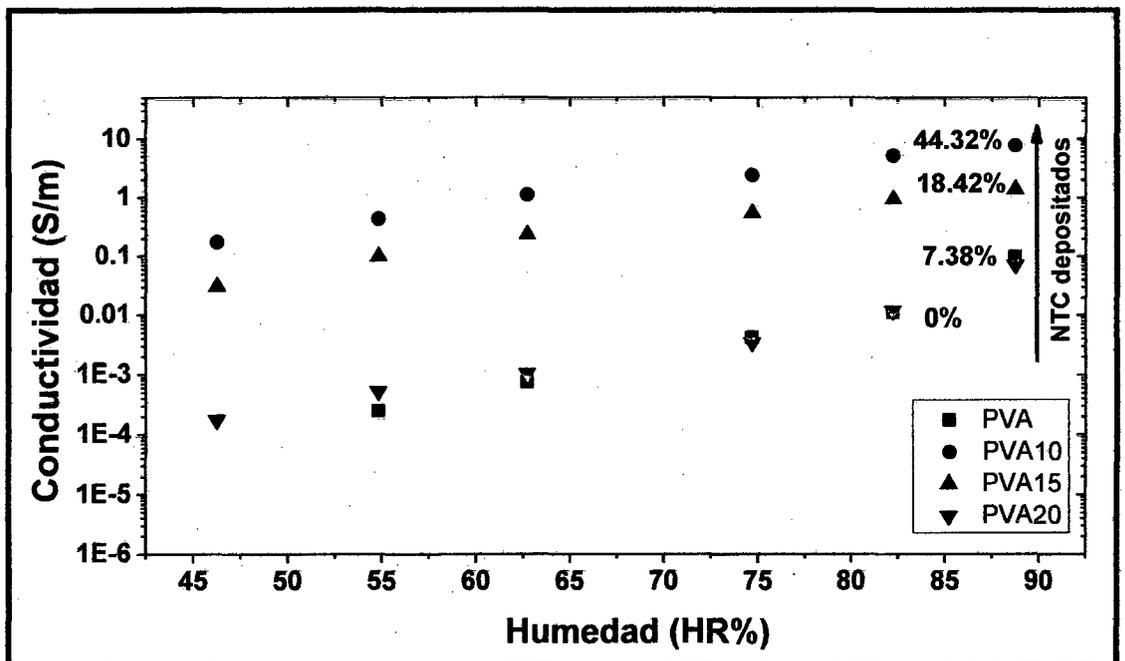


Fig. 4.18 Comparación de conductividad de las 4 muestras en la adsorción

De la figura 4.18 la conductividad aumenta directamente proporcional a la humedad relativa y a la cantidad de NTC en la muestra.

Para el caso de la absorción las muestras de PVA10 y PVA15, las cuales presentan la mayor adherencia de nanotubos de carbono, generan una diferencia de la conductividad en 3 órdenes de magnitud y 2 órdenes respectivamente, respecto a la muestra de PVA.

Para el caso de PVA20 no hay mucha diferencia con la muestra de PVA ya que presenta poca adherencia de NTC, por lo tanto ambos se encuentran en la misma escala.

La comparación, en escala logarítmica, de la conductividad en la desorción para las 4 tipos de muestras se muestra en la figura 4.19.

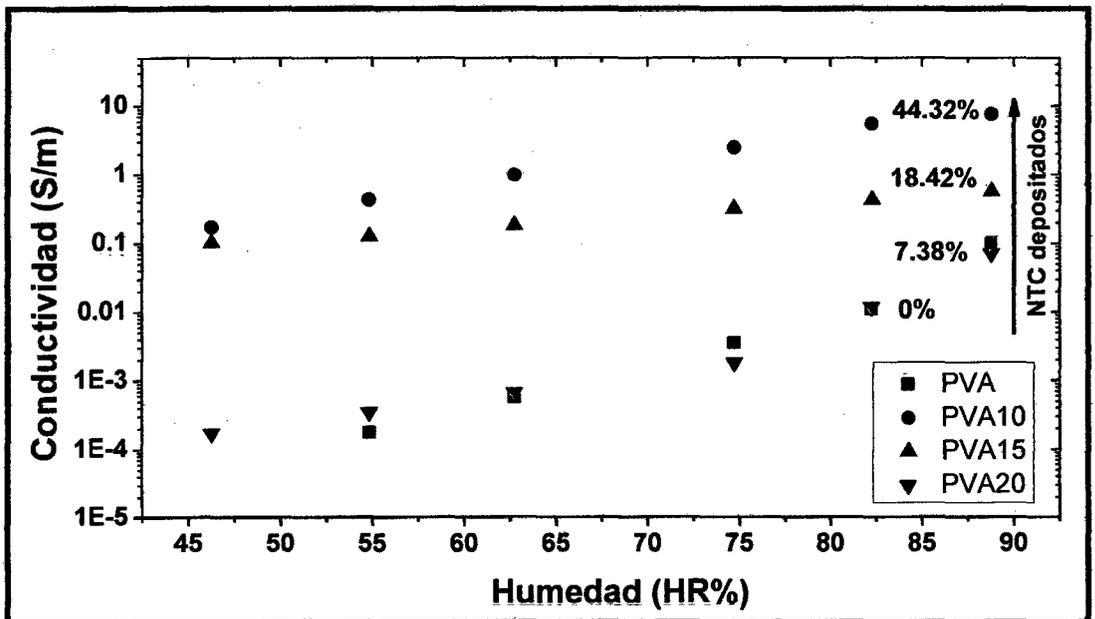


Fig. 4.19 Comparación de conductividad de las 4 muestras en la desorción

Según la figura 4.19 la conductividad aumenta directamente proporcional a la humedad relativa y a la cantidad de NTC en la muestra.

Para el caso de la desorción las muestras de PVA10 y PVA15 presentan una diferencia de la conductividad en 3 órdenes de magnitud y 2 órdenes de magnitud respecto de la muestra de PVA. Se muestra una buena reversibilidad en comparación con las tendencias obtenidas en la figura 4.18.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, variando la distancia de separación entre el colector y el plato donde se colocaron los nanotubos se sintetizaron 3 tipos de muestras, en donde se logró hacer una electrodeposición de los nanotubos de carbono in situ durante la fabricación de nanofibras de PVA, fabricadas por Electrospinning.

La muestra PVA10 según lo previsto presentó el mayor porcentaje de nanotubos depositados con un valor de 44.32%, esta adherencia de nanotubos se garantizó con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido (MEB), observando la aglomeración presente en la muestra.

Las fibras obtenidas por Electrospinning resultaron tener tamaños en el rango nanométrico, tal como lo muestran los histogramas de los diámetros. La disminución del diámetro promedio de las nanofibras desde 107 nm para la muestra PVA hasta 52 nm para la muestra PVA10 es debida a la separación entre la placa donde se colocaron los nanotubos de carbono y el cilindro colector.

La curva que define el comportamiento de la conductividad y de la impedancia respecto a la humedad para los 4 tipos de sensores, es casi del tipo exponencial.

La alta impedancia presente en la muestra de PVA se puede relacionar con la adsorción limitada de moléculas de agua que debilita la capacidad conductora, lo cual al agregar los nanotubos de carbono mejora las interacciones con las moléculas del agua disminuyendo la impedancia. Esta tendencia para los sensores se atribuye a la estructura porosa y área de alta relación de superficie volumen de las nanofibras.

Los prototipos de sensores para PVA10 y PVA15 presentan una buena reversibilidad para la impedancia para un ciclo de adsorción y desorción.

El aumentar la humedad disminuye la impedancia para los 4 prototipos de sensores, por lo tanto la conductividad aumenta, esto se debe a que las muestras los absorben una cantidad de agua en forma de vapor proveniente de los distintos ambientes de humedad y producen una pérdida eléctrica.

La conductividad mejora con la adherencia de los nanotubos de carbono en 3 órdenes de magnitud para PVA10 y en 2 órdenes para PVA15 estos valores respecto a la muestra de PVA. El rango estudiado fue de 46 % a 89% de humedad relativa. Entonces la conductividad es directamente proporcional con la humedad y con la cantidad de nanotubos depositados.

Finalmente podemos manifestar que se han fabricado nanofibras de PVA y PVA con Nanotubos de carbono por la técnica Electrospinning. Estas fibras de PVA con NTC basados en sensores de humedad revelaron propiedades de detección satisfactorias.

6. ANEXOS

Anexo 1: Micrografías MEB correspondientes a las muestras en distintas magnificaciones.

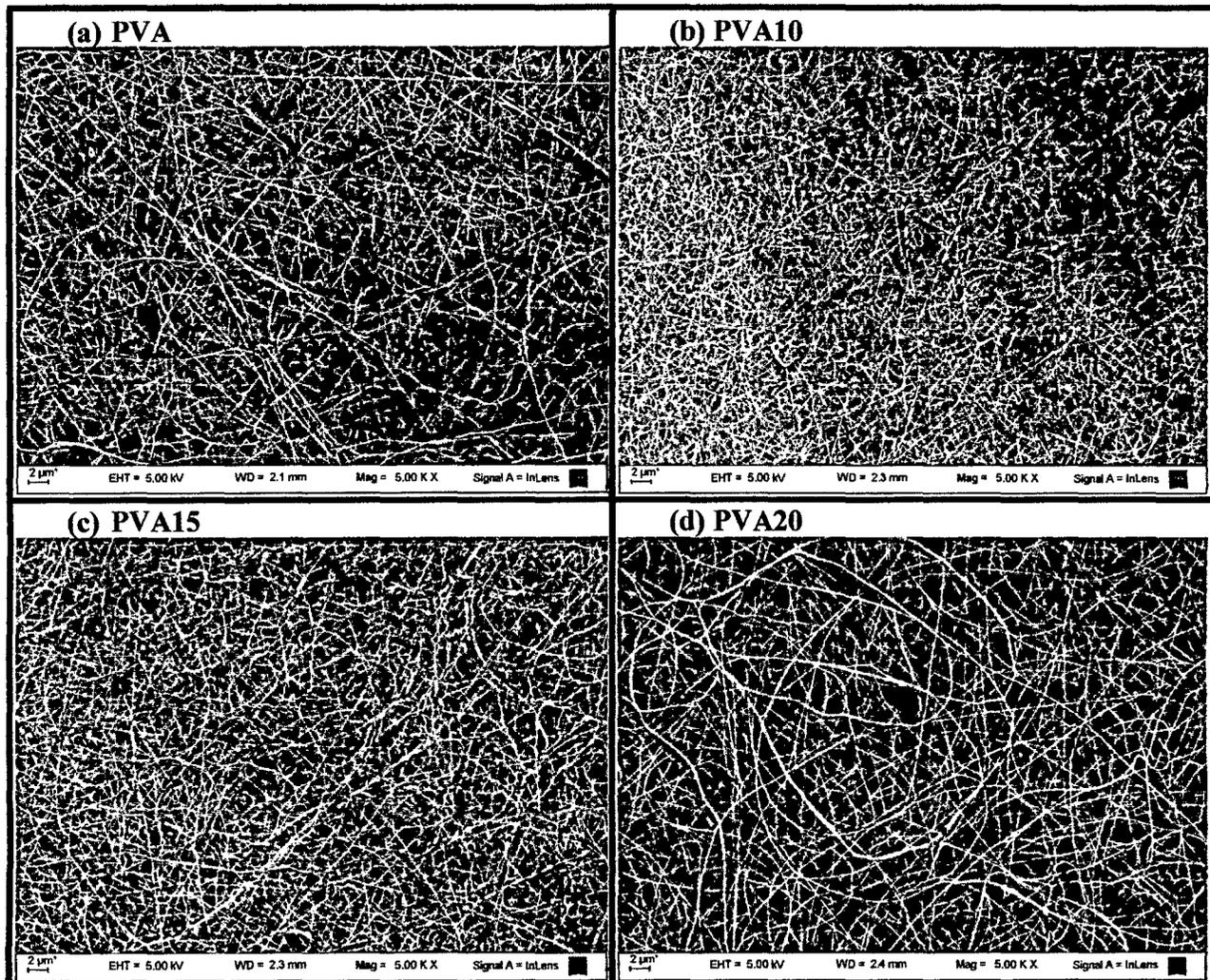


Fig. 6.1 Micrografías MEB a una magnificación de 5.00 KX para las nanofibras de (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15 y (d) PVA20

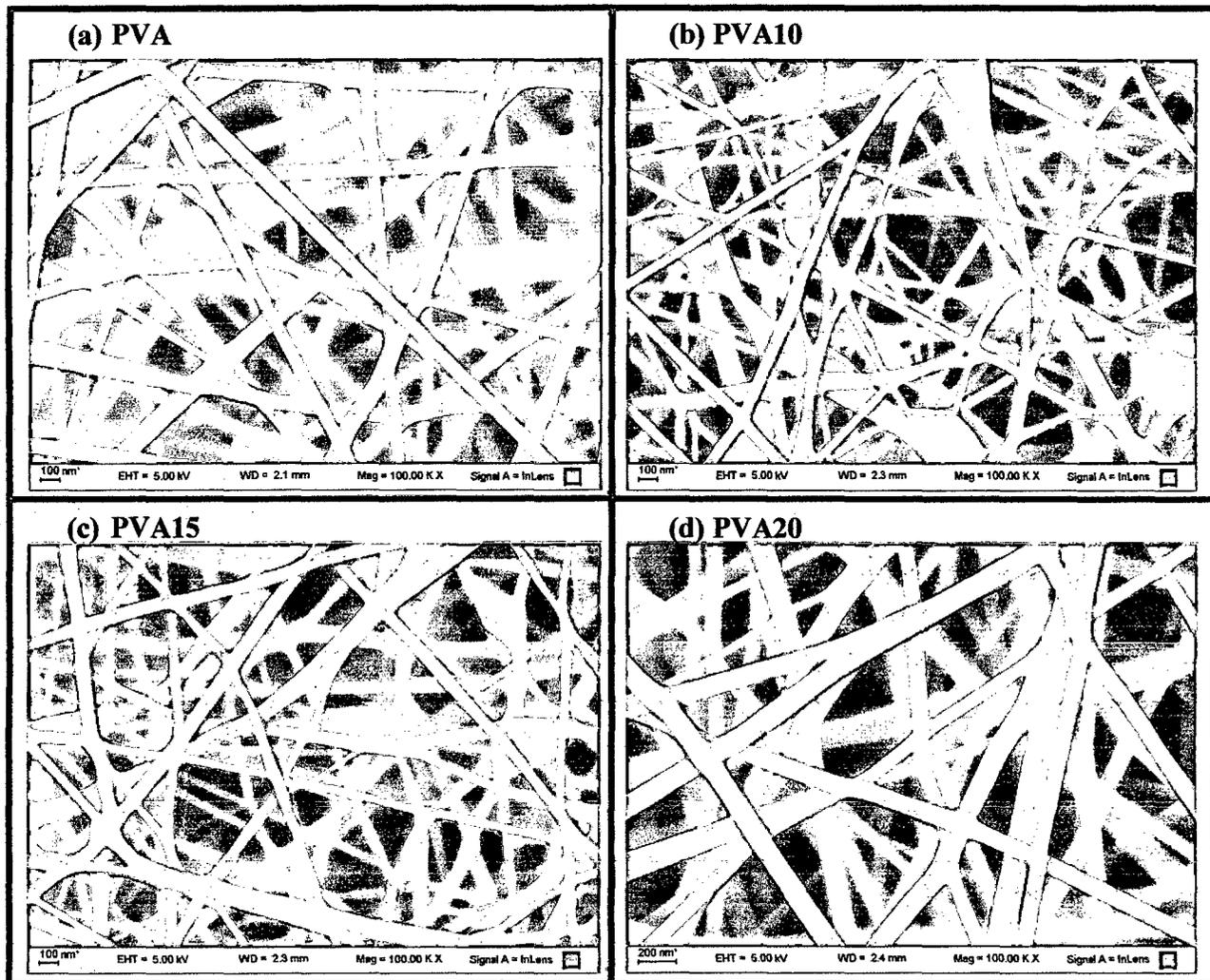


Fig. 6.2 Micrografías MEB a una magnificación de 100.00 KX para las nanofibras de (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15 y (d)

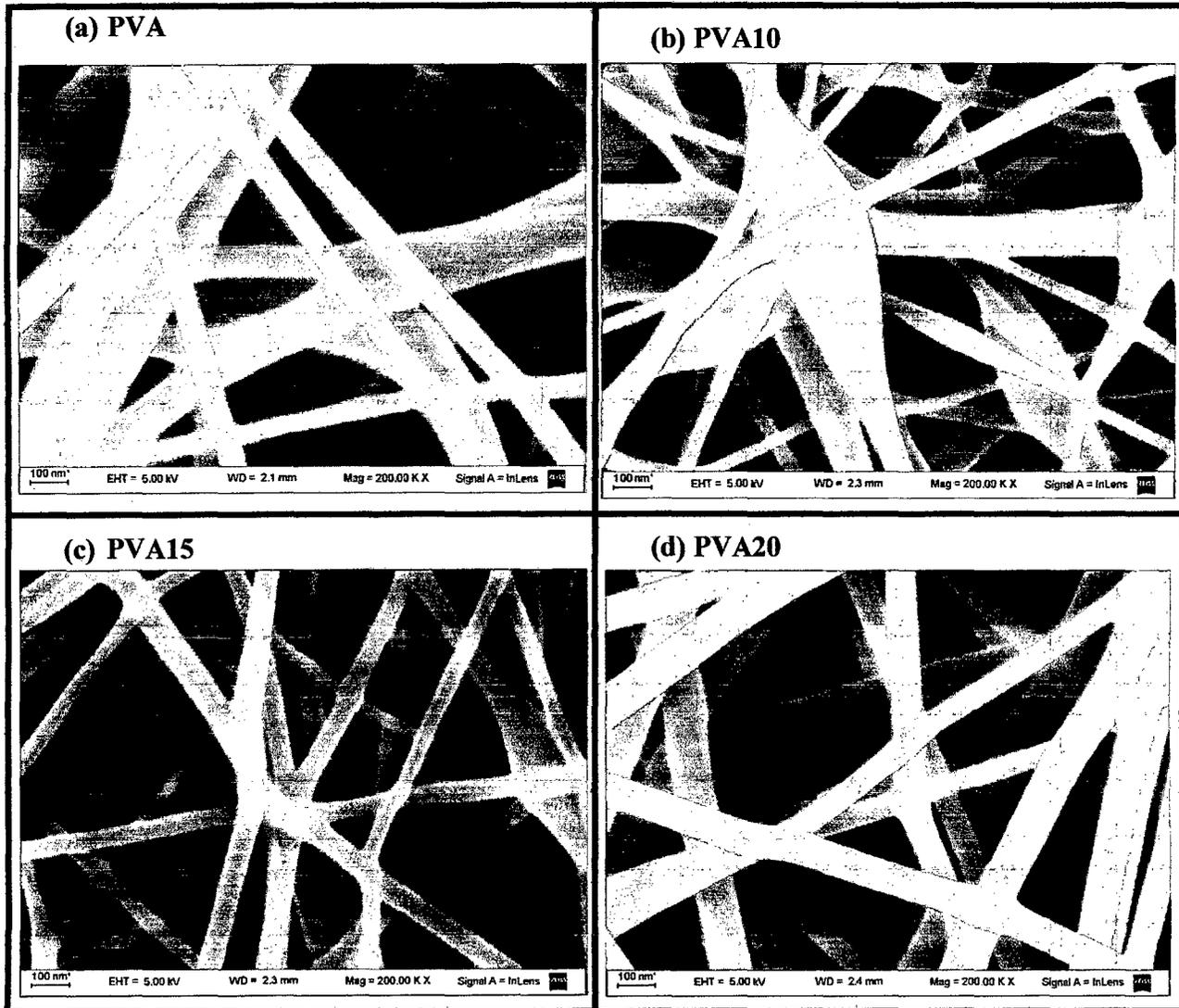


Fig. 6.3 Micrografías MEB a una magnificación de 200.00 KX para las nanofibras de (a) PVA, (b) PVA10, (c) PVA15 y (d)

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Yang R-R, He J-H, Xu L, Yu J-Y. "Effect of solution concentration on diameter and morphology of PVA nanofibres in bubble electrospinning process." *Materials Science and Technology*. 2010 Nov 1, 26(11):1313–6.
- [2] Cho D, Hoepker N, Frey MW. "Fabrication and characterization of conducting polyvinyl alcohol nanofibers". *Materials Letters*. Elsevier B.V.; 2012 Feb;68:293–5.
- [3] Yang F, Jin C, Yang D, Jiang Y, Li J, Di Y, et al. "Magnetic functionalised carbon nanotubes as drug vehicles for cancer lymph node metastasis treatment". *European journal of cancer (Oxford, England: 1990)* 2011 Aug 47(12):1873–82.
- [4] Merritt SR, Exner A a., Lee Z, Von Recum H a. "Electrospinning and Imaging. *Advanced Engineering Materials*" 2012 May 1;14(5):B266–B278.
- [5] Jin L, Wang T, Zhu M-L, Leach MK, Naim YI, Corey JM, et al. "Electrospun Fibers and Tissue Engineering. *Journal of Biomedical Nanotechnology*". 2012 Feb 1;8(1):1–9.
- [6] Zilli D, Chilotte C, Escobar MM, Bekeris V, Rubiolo GR, Cukierman AL, et al. "Magnetic properties of multi-walled carbon nanotube–epoxy composites". *Polymer* 2005 Jul;46(16):6090–5.
- [7] Bang H, Gopiraman M, Kim B-S, Kim S-H, Kim I-S. "Effects of pH on electrospun PVA/acid-treated MWNT composite nanofibers". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier B.V.; 2012 Sep;409:112–7.
- [8] Famá LM, Pettarin V, Goyanes SN, Bernal CR. "Starch/multi-walled carbon nanotubes composites with improved mechanical properties". *Carbohydrate Polymers*. 2011 Jan 30;83(3):1226–31.

- [9] Famá L, Rojo PG, Bernal C, Goyanes S. "*Biodegradable starch based nanocomposites with low water vapor permeability and high storage modulus*". Carbohydrate Polymers. 2012 Feb;87(3):1989–93.
- [10] Escobar M, Goyanes S, Corcuera MA, Eceiza A, Mondragon I, Rubiolo GH, et al. "*Purification and functionalization of carbon nanotubes by classical and advanced oxidation processes*". Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2009;9(10):6228–6233(6).
- [11] Abraham TN, Kumar R, Misra RK, Jain SK. "*Poly (vinyl alcohol) –Based MWCNT Hydrogel for Lead Ion Removal from Contaminated Water*". Journal of Applied Polymer Science 125 (2012).670 - 674.
- [12] Morales Mendoza N, Goyanes S, Chilotte C, Bekeris V, Rubiolo G, Candal R. "*Magnetic binary nanofillers*". Physica B: Condensed Matter . Elsevier; 2012 Aug; 407(16):3203–5.
- [13] Zhen-gang Zhao, Xiao-wei Liu, Wei-ping Chen, Tuo Li "*Carbon nanotubes humidity sensor based on high testing frequencies*" Sensors and Actuators A 168 (2011) 10 – 13.
- [14] Mutabar Shah, Zubair Ahmad, K. Sulaiman, Kh.S. Karimov, M.H. Sayyad. "*Carbon nanotubes' nanocomposite in humidity sensors*" Solid State Electronics 69 (2012) 18 – 21
- [15] Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis. "*Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*". Progress in Polymer Science 35 (2010) 357 - 401.
- [16] Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fijihara. "*An introduction to electrospinning and nanofibers*". National University of Singapore. World Scientific (2005).
- [17] Sill TJ, Von Recum HA "*Electrospinning: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering*, "Biomaterials, 29, 1989 (2008)

- [18] Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Beck Tan NC "The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles", *Polymer*, **42**, 261 (2001)
- [19] Lina Marcela Duque Sánchez, Leonardo Rodríguez, Marcos López. "Electrospinning: La era de las nanofibras". *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 14(1)*, Enero 2013.
- [20] Bhardwaj N, Kundu SC "Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique", *Biotechnol. Adv*, **28**, 325 (2010)
- [21] Ribeiro C, Sencadas V, Gómez Ribelles JL, Lanceros-Méndez S "Influence of Processing Conditions on Polymorphism and Nanofiber Morphology of Electroactive Poly(Vinylidene Fluoride) Electrospun Membranes.", *Soft Materials*, **8**, 274 (2010)
- [22] Kang H, Zhu Y, Jing Y, Yang X, Li C "Fabrication and Electrochemical Property of Ag-Doped SiO₂ Nanostructured Ribbons", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 356, 120 (2010)
- [23] Efraín Huamani Rivera "Síntesis y Caracterización de Nano y Microfibras de PVA/Plata fabricados por la Técnica de Electrospinning para descontaminación del agua". Tesis para optar el grado académico de maestro en Ciencias con mención en energía nuclear. Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias. Sección de Posgrado y Segunda Especialización. (2011)
- [24] Escobar M, Moreno MS, Candal RJ, Marchi MC, Caso A, Polosecki PI, et al. "Synthesis of carbon nanotubes by CVD: effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics". *Appl Surf Sci* 2007; 254:251–6.
- [25] Defeng Wu, Tiejun Shi, Tao Yang, Yurong Sun, Linfeng Zhai, Weidong Zhou, Ming Zhang, Jie Zhang "Electrospinning of poly(trimethylene

terephthalate)/carbon nanotube composites". European Polymer Journal 47 (2011) 284-293.

[26] CMC Service Categories for Temperature and Humidity, <http://www.bipm.org>, 2012-05

[27] Anthony L. Andrade. "Science and technology of polymer nanofibers". Research Triangle Institute (2008) 277 - 281.

[28] Qianqian Lin, Yang Li, Mujie Yang "Polyaniline nanofiber humidity sensor prepared by electrospinning". Sensor and Actuators B 161 (2012) 967 – 972.

[29] Zhi Chen and Chi Lu "Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms" American Scientific Publishers Sensor letters Vol. 3, 274-295 (2005).

[30] Nazario Martín "Sobre Fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos". ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura Extra 2011 115-131 (2011).

[31] Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kundu "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique" Biotechnology Advances 28 (2010) 325-347.

[32] Seema Agarwal, Andreas Greiner, Joachim H. Wendorff "Functional Materials by Electrospinning of polymers" Progress in Polymer Science 2013.

[33] V. Beachley, X. Wen. "Polymer nanofibrous structures: Fabrication, biofunctionalization, and cell interaction". Prog. Polym. Sci., 35, 868-892 (2010).

[34] Romana Rošic, Jan Pelipenko, Julijana Kristl, Petra Kocbek, Marija Bešter-Rogac, Saša Baumgartner "Physical characteristics of poly(vinyl alcohol) solutions in relation to electrospun nanofiber formation". European Polymer Journal 49 (2013) 290-298.

[35] Qianqian Lin, Yang Li, Mujie Yang "*Investigations on the sensing mechanism of humidity sensor based on Electrospun polymer nanofibers*". *Sensor and Actuators B* 171-172 (2012) 309 – 314.

[36] Prasanth Raghavan , Du-Hyun Lim , Jou-Hyeon Ahn, Changwoon Nah, David C. Sherrington, Ho-Suk Ryu, Hyo-Jun Ahn "*Electrospun polymer nanofibers: The booming cutting edge technology*". *Reactive & Functional Polymers* 72 (2012) 915 – 930.

[37] Peng Li, Yang Li, Bangyu Ying, Mujie Yang "*Electrospun nanofibers of polymer composite as promising humidity sensitive material*". *Sensor and Actuators B* 141 (2009) 390-395