

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE NANOFIBRAS  
DE ACETATO DE CELULOSA VIA ELECTROSPINNING CON  
INCORPORACIÓN DE PIGMENTOS PARA SU USO COMO FOTO-SENSORES.**

**JAVIER MAURICIO ANAYA MANCIPE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE NANOFIBRAS  
DE ACETATO DE CELULOSA VIA ELECTROSPINNING CON  
INCORPORACIÓN DE PIGMENTOS PARA SU USO COMO FOTO-SENSORES.**

**JAVIER MAURICIO ANAYA MANCIPE**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:  
Ingeniero Químico**

**Directora:**

**LÚCIA HELENA INOCENTINNI MEI**

**Ph D. Ingeniera Química**

**Co-Director:**

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO**

**Ph D. Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

## DEDICATORIA

*A Dios por su gran amor y cuidado que hasta hoy ha tenido para con migo, por su infinita bondad que me trajo a este gran peldaño de mi vida, en el cual me dio la satisfacción de alcanzar este gran logro, una meta que sin su guía jamás hubiese alcanzado.*

*A mi familia que siempre me apoyo en cada momento de mis estudios, en los cuales siempre estuvieron dispuestos a soportar mis luchas. Gracias doy a mis padres José y Gloria por su gran sacrificio para alcanzar este gran momento, a mis hermanos Elizabeth y Andrés, quienes siempre fueron mis ejemplos a seguir.*

*A mis compañeros de estudio que más que mis compañeros fueron grandes amigos de los cuales aprendí cosas importantes para mi vida tanto personal como profesional.*

*Y a cada uno que de una u otra forma aportaron para la realización y culminación de esta etapa en mi vida.*

*Gracias.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Estatal de Campinas por brindarme la grandiosa oportunidad de desarrollar este trabajo, en el laboratorio de procesamiento de polímeros y biomateriales de la facultar de ingeniería química.

A la Doctora Lúcia Mei por su aceptación, la oportunidad brindada y la colaboración en el desarrollo de la pasantía.

A la magister en Ingeniería Química, Silvia Nista por su gran colaboración y ayuda en cada uno de los pasos a realizar en el desarrollo de este proyecto.

Al Doctor Gustavo Ramírez Caballero, por su valiosa orientación en la culminación de este trabajo.

A la Doctora María Paola Maradei, por su apoyo y confianza para la realización de esta pasantía.

A mis compañeros de laboratorio y de convivencia en Brasil, que hicieron más ameno mis estadía en ese país sirviendo de gran apoyo durante el tiempo que permanecí con ellos.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	13
1. GENERALIDADES	15
1.1 NANOFIBRAS.	15
1.2 ELECTROSPINNING	15
1.3 ACETATO DE CELULOSA	17
1.4 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANA.	18
1.4.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	18
1.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	19
1.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	19
1.4.4 Espectroscopia infrarroja.	19
2. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA.	21
2.1 ELECTROSPINNING.	22
2.2 CARACTERIZACIÓN	23
2.3 MEMBRANAS Y PIGMENTOS	24
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES	28
3.1 PRIMERA FASE: MEMBRANA EN BLANCO	28
3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	28
3.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	29
3.1.3 Análisis termogravimétrico	30
3.1.4 Microscopía electrónica de barrido.	32
3.1.5 Análisis termogravimétrico	34
3.1.6 Calorimetría diferencial de barrido	36

3.1.7 Analisis de espectroscopia infrarroja	38
3.2 ANALISIS CUALITATIVO DE CAMBIO DE COLOR PARA LAS MUESTRAS DE PIGMENTO DE 5% EN PESO.	41
4. CONCLUSIONES	43
5. RECOMENDACIONES	44
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	45
BIBLIOGRAFÍA	48

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Representación de la técnica de Electrospinning	17
Figura 2: Estructura química del Acetato de celulosa	18
Figura 3: Montaje electrospinning	23
Figura 4: Pigmentos utilizados en las PRUEBAS A) Termo Lux-violet. B) Pigmento folux-purple. C) variación del pigmento ante UV.	25
Figura 5: Microscopia Electrónica de Barrido para la muestra de membrana en blanco.	29
Figura 6: Microscopia electrónica de Barrido de la membrana con pigmento Termosensible (Termolux) 5% en peso.	33
Figura 7: Microscopia Electrónica de Barrido para la membrana con pigmento otosensible (Fotolux) al 5% en peso.	34
Figura 8: Análisis de variación del Color con la temperatura para la membrana termosensible. A) medición de temperatura para el primer cambio significativo. B) medición de temperatura final.	41
Figura 9: Comparativo de color ante un rayo de luz UV en la membrana fotosensible. A) membranas con pigmentos al 5% en peso. B) membrana después de la incidencia de rayos UV	42

## LISTA DE GRAFICAS

	<b>Pág.</b>
Gráfico 1: DSC para la muestra membrana en blanco de AC	30
Gráfico 2: Resultados de Análisis TGA – DTA para la membrana en blanco.	31
Gráfico 3: TGA Membrana de AC con pigmento foto-sensible.	35
Gráfico 4: TGA Membrana de AC con pigmento Termo-sensible.	36
Gráfico 5: Comparativo DSC, para la membrana en blanco, la membrana con pigmento termo-sensible con concentración de 5% en peso y el pigmento termolux-Violet.	37
Gráfico 6: Comparativo DSC, para la membrana en blanco (línea verde), membrana con pigmento Foto-sensible (línea roja), y pigmento Fotolux-Purple (línea azul).	37
Gráfico 7: Espectro infrarrojo comparativo para el pigmento fotosensible.	40
Gráfico 8: Espectro infrarrojo comparativo para pigmento termosensible	40

## RESUMEN

**TITULO:** *PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE NANOFIBRAS DE ACETATO DE CELULOSA VÍA ELECTROSPINNING CON INCORPORACIÓN DE PIGMENTOS PARA SU USO COMO FOTO-SENSORES*.

**AUTOR:** *JAVIER MAURICIO ANAYA MANCIPE*\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Electrospinning, Acetato de celulosa, Nanofibras, Foto-sensores.

**CONTENIDO:** El presente trabajo se desarrolló utilizando la técnica de Electrospinning o electrofijación, para la conformación de membranas nanoestructuradas. El montaje fue desarrollado manteniendo fijo las variables del proceso como la distancia recorrida por las fibras (punta de la aguja-Colector), el voltaje aplicado y la razón de flujo de la solución a electrofijar. Se incorporaron dimetilacetamida, acetona y agua a la solución de acetato de celulosa, (15:32:64:5), de dos diferentes pigmentos, uno fotosensible y el otro termosensible, con un aumento de su concentración en dicha solución polimérica; para su posterior implementación como foto-sensores en industrias de alimentos y de fármacos, buscando adicionar estas membranas a embalajes de estas dos industrias. De esta manera, servirían como un indicador de que estos productos no han sido expuestos a condiciones límites (en presencia de rayos ultravioletas o temperaturas superiores a 60°C). La concentración de 5,0 % en peso de los pigmentos en la solución presentó mejores resultados, mostrando variación de la coloración de la membrana perceptible a simple vista al ser sometidas a condiciones límites, cumpliendo con los objetivos propuestos para este trabajo. Se realizaron diferentes caracterizaciones (Termogravimetría y calorimetría diferencial de Barrido) con el fin de analizar las propiedades de las membranas, así como también su morfología por medio del microscopio electrónico de barrido, y la conformación de nanofibras. De igual manera, se utilizó un análisis de espectroscopia infrarroja para los grupos funcionales presentes en cada una de las membranas con pigmento, confirmando, así, el éxito de la incorporación de estos dos pigmentos a las fibras de las membranas obtenidas en el presente trabajo.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Lúcia Helena Innocentini Mei Co-director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

## ABSTRACT

**TITLE:** *CELLULOSE ACETATE NANOFIBER MEMBRANE PREPARATION AND CHARACTERIZATION VIA ELECTROSPINNING INCORPORATING PIGMENTS SO THEY ARE USED AS PHOTSENSITIZERS*.

**AUTHOR:** *JAVIER MAURICIO ANAYA MANCIPE\*\**

**KEYWORDS:** Electrospinning, Cellulose acetate, nanofibers, photosensitizers.

**CONTENT:** The present work was conducted by using the electrospinning technique for creating nano-structured membranes. The installation was completed keeping the process variables fixed, such as the distance covered by the fibers (The needle-collector pointed tip), the voltage used and the solution flow variation to electro-mount. Dimethylacetamide, acetone, and water were added to the cellulose acetate solution (15:32:64:5), having two different pigments, one being photosensitizing and the other one being thermosensitizing; increasing its concentration in such a polymeric solution so they could be used as photosensitizers in the food and the pharmaceutical industries, trying to include these membranes on the packaging processes. So, they would act as indicators to check whether some products have been exposed to limit conditions or not (in the presence of ultraviolet rays and/or room temperature over 60 degrees centigrade). The 5,0 % weigh-concentration of the solution pigments showed better results, having a colour variation in the membrane which could be seen when being used under limit conditions, achieving this work objectives. Different characterizations took place [Thermogravimetry (TG) and Dynamic Scanning Calorimetry (DSC)], seeking not only the membrane property analysis but also its morphology by using the Scanning Electron Microscope (SEM) and nanofiber formation. Also, infrared spectroscopy (FTIR) was used to analyze the functional groups present in each pigmented membrane, confirming, this way, the successful incorporation of these two pigments into the membrane fibers obtained in the present work.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Lúcia Helena Innocentini Mei Co-director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero

## INTRODUCCIÓN

Existen varios métodos para la preparación de membranas de nanofibras, de las que podemos citar entre estas, la separación de fase, el estiramiento mecánico y el electrospinning [1], entre otras. El electrospinning ha ganado una importante acogida ante los otros métodos, debido a la reducción de los costos en la preparación de las membranas; es una técnica relativamente sencilla para la producción de membranas, además de que presenta una característica importante; el aumento de la relación área superficial/Masa. Se han desarrollado estudios importantes que han incursionado en gran variedad en aplicaciones notables en las que se incluyen la ingeniería de tejidos [2], filtración, apósitos para heridas [3], suministro de fármacos [4], inmovilización de enzimas, así como también su implementación como sensores [5, 6, 7].

Los sensores son dispositivos de medición que responden a los estímulos físicos o químicos, tales como la concentración biomolecular, concentración de gases, energía térmica, energía electromagnética, energía acústica, presión, magnetismo, o de movimiento, mediante la producción de una señal fácilmente detectable y medible, que por lo general es eléctrica u óptica [1].

Este proyecto consistió en el desarrollo de membranas que puedan ser utilizadas como foto sensores. El proyecto de investigación surgió de la necesidad de algunas empresas brasileras involucradas en las áreas de la salud y de los alimentos. Algunos productos provenientes de estas industrias poseen sensibilidad al ser sometidos a temperaturas superiores a los 60°C, o a la incidencia de rayos ultravioletas. Estas condiciones degradan estos productos disminuyendo su calidad llegando en algunos casos a dejar de ser aptos para el consumo. El transporte de estos productos es la parte más crítica, las empresas no logran

controlar la temperatura y la exposición de rayos ultravioletas para la preservación de sus productos. Es aquí, donde este estudio toma relevancia.

Se han realizado numerosas investigaciones usando la técnica de electrospinning para desarrollar sensores [4-7]. Una característica importante de las membranas en su alta área superficial, esta se maximiza debido a las nanofibras que la conforman, con respecto a las membranas compuestas de fibras con diámetros a escalas mayores [2,3]. Esta característica se ve reflejada en un aumento en su sensibilidad respecto a membranas de microfibras [1]. Se han reportado estudios donde las membranas de nanofibras son usadas como sensores o biosensores, para la detección de gases o materiales tóxicos [6] e indicadores de la presencia de sustancias químicas. Estos resultados sirvieron como punto de partida para la realización de este trabajo.

De acuerdo a estudios realizados y teniendo presente la problemática presentada, se planteó la posibilidad de incorporar a las membranas de nanofibras de acetato de celulosa vía electrospinning, dos diferentes pigmentos que sirvan como indicadores ante la variación de la temperatura, o la incidencia de rayos ultravioletas, por encima de un valor crítico. Esta membrana se podría implementar en embalajes de productos farmacéuticos o de alimentos para mantener en un punto fijo variables tales como la temperatura o la incidencia de rayos UV. Este material indicaría si los productos fueron expuestos a condiciones límites durante su transporte.

## **1. GENERALIDADES**

### **1.1 NANOFIBRAS.**

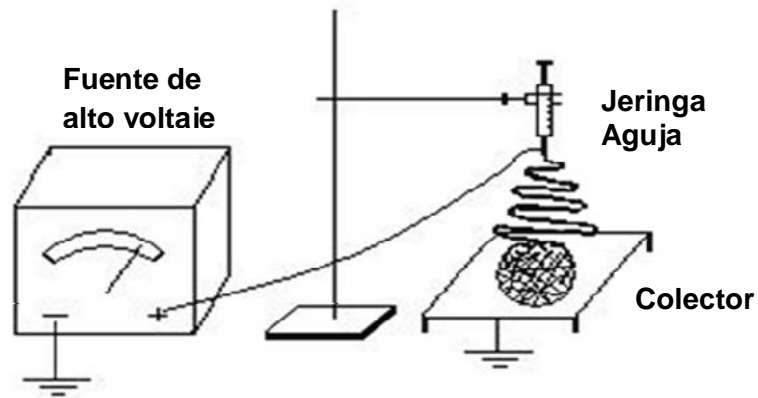
Dentro de los estudios de la nanotecnología y los materiales nanoestructurados, se encuentran las nanofibras [8], las cuales describen a una fibra con un diámetro inferior a los 100 nm [9]. La característica principal que las enmarca es su relación masa/superficie, lo que las hace altamente atractivas para aplicaciones tanto en medicina como en nuevas tecnologías ingenieriles. Estas membranas se están desarrollando mediante varias técnicas, siendo el electrospinning (electrohilado o hilado electrostático) la más utilizada [1].

### **1.2 ELECTROSPINNING**

El electrospinning es una técnica antigua. Se observó por primera vez en 1897 por Rayleigh [10], pero que fue patentada por Formhals en 1934 [11], el cual es basado principalmente en chorros impulsados eléctricamente. El término "electrospinning", es también llamado "Electrofijación" o "hilatura electrostática", y se ha utilizado relativamente hace poco tiempo (alrededor de 1994), pero su implementación se remonta a hacia la década de los 80 y con mayor auge en los últimos años. El proceso de electrospinning ha llamado la atención, debido a un creciente interés en la nanotecnología, como la formación fibras ultra finas o estructuras fibrosas de diversos polímeros con diámetros inferiores a los micrómetros los cuales pueden ser fácilmente fabricados por medio de este proceso [12].

Electrospinning, es una técnica de hilado, basado principalmente en fuerzas electrostáticas para producir fibras finas a partir de soluciones o masas fundidas de polímeros, las fibras producidas de este método poseen un diámetro menor (desde nanómetros a micrómetros) y un área de superficie mayor que los obtenidos a partir de procesos de hilado convencionales. Actualmente, hay dos configuraciones de electrospinning estándar, verticales cuya fuerza impulsora es la gravedad, y la horizontal, la cual usa la fuerza aplicada por medio de una bomba. Con la expansión de esta tecnología, varios grupos de investigación desarrollaron sistemas más sofisticados que pueden fabricar nanofibras estructuradas más complejas de una manera más controlada y eficiente [12, 13]. Este proceso es llevado a cabo a temperatura ambiente con condiciones atmosféricas. El principio básico para implementación de los equipos para electrohilado se muestra en la Figura 1. Básicamente, el sistema de electrospinning consta de tres componentes principales: una fuente de alimentación de alto voltaje, una jeringa con aguja y una placa de recolección con conexión a tierra. Utilizando una fuente de alta tensión se agrega una carga con cierta polaridad en una solución o masa fundida de polímero, que se impulsa hacia un colector de polaridad opuesta [1]. En el proceso de electrospinning, una solución polimérica es sometida a un campo eléctrico. Cuando este campo aplicado alcanza un valor crítico, las fuerzas eléctricas de repulsión superan las fuerzas de tensión superficial, que finalmente generan un chorro cargado de la solución que es expulsado de la punta de la aguja formando el cono Taylor, el cual es inestable. El chorro es impulsado a alta velocidad; mientras que la fibra recorre la distancia entre la punta de la aguja y el colector, se produce la evaporación del disolvente, dejando únicamente el polímero. Como se muestra en la Figura 1. El chorro sólo es estable en la punta de la aguja y después se inicia la inestabilidad en la fibra. Por lo tanto, el proceso de electrospinning ofrece una técnica simplificada para la formación de la fibra. [1]

**Figura 1. Representación de la técnica de Electrospinning**



Fuente: Ramakrishna,S.; Fujihara, K.; Teo,W. ; Lim,T.; Ma,Z. “An Introduction to Electrospinning and Nanofibers” , World Scientific, Singapore, 2005.

La formación de las fibras, se ve afectada por ciertas variables, las cuales es preciso controlar, tales como la concentración de la solución a electrofijar, la distancia de la punta de la aguja a la placa recolectora [14], el voltaje aplicado, el flujo de solución que sale por la aguja, así como también parámetros ambientales como temperatura, presión y humedad. [15]

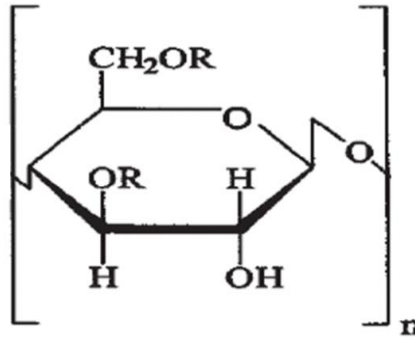
### **1.3 ACETATO DE CELULOSA**

Durante las últimas décadas, la continua importancia de los esteres de celulosa como termoplásticos han sido confirmado por el importante flujo de innovaciones en patentes y artículos [15-21].

Dentro de los esteres, el acetato de celulosa (figura 2) es el más comercializado. Este fue sintetizado por primera vez por P. Schutzenber en 1865 por el calentamiento de la celulosa con ácido acético bajo presión. En 1879 A.P.N.

Franchimont, adición de ácido sulfúrico como catalizador para promover la esterificación, siendo este proceso utilizado hasta nuestros días.

**Figura 2: Estructura química del Acetato de celulosa**



Fuente: Oliveira Jr, A. R. "Obtenção e caracterização de acetato de celulose modificado com organosilano", 2002, 74 f, Tese (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

El acetato de celulosa es un polímero amorfo, inodoro y no tóxico; una ventaja importante del acetato de celulosa (AC), es que presenta solubilidad con un gran número de solventes.

## 1.4 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANA.

**1.4.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)** La morfología de las nanofibras electrohiladas de polímeros se puede caracterizar por microscopio electrónico de barrido (SEM), dado que las membranas de nanofibras tienen una estructura porosa y propiedades morfológicas como la geometría de los poros y la densidad. El diseño de principio del SEM, se refiere a un haz de electrones el cual es acelerado por el brillo del filamento de tungsteno con un potencial negativo entre 1 kV y 50 kV, mientras la muestra está conectada a tierra. [1]

**1.4.2 Analisis termogravimetrico (TGA)** La técnica de Termogravimetría, es una técnica de análisis térmico en la cual la variación de la masa de la muestra es determinada en función de la temperatura y el tiempo, mientras la muestra es sometida a una variación de la temperatura. Con la utilización de esta técnica es posible conocer las alteraciones del peso, que el calentamiento puede provocar en la masa de una sustancia, permitiendo establecer el rango de temperatura en que ellas adquieren composición química fija, definida y constante, y la temperatura en que comienzan a descomponerse.

Los experimentos para la verificación de las variaciones de masa de una material dado en función de la temperatura se ejecutan mediante una termobalanza, que debe permitir el trabajo bajo variadas condiciones experimentales. Las curvas obtenidas muestran la información en cuanto a la estabilidad térmica de la muestra, la composición y la estabilidad de los compuestos intermedios y del producto final.

**1.4.3 Calorimetria diferencial de barrido (DSC)** Es una técnica de análisis térmico utilizado para medir los cambios en el flujo de calor de una muestra, que implica procesos exotérmicos o endotérmicos, en función del tiempo y la temperatura [22]. Es ampliamente aplicable a una variedad de materiales tales como productos farmacéuticos, polímeros, cerámicas, metales, alimentos y compuestos inorgánicos entre otros [1]. El DSC es una herramienta bien establecida para el análisis de materiales, y proporciona información con respecto a las temperaturas de fusión, calores de fusión y temperaturas de cristalización, transición vítrea y la estabilidad térmica de los materiales puros.

**1.4.4 Espectroscopia infrarroja.** El análisis de espectroscopia infrarroja, consiste en estudiar la interacción de este tipo de radiación con el material. A través de esta técnica, es posible verificar cualitativamente la aparición de bandas relacionadas a grupos funcionales presentes en la estructura de la muestra a

analizar, por este motivo que permite detectar alteraciones en la estructura química del material polimérico.

## 2. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGIA.

Este trabajo se llevó a cabo en dos fases. Una primera consistió de la recopilación de la documentación y reconocimiento de la técnica electrospinning, en esta se estudió la información encontrada sobre la implementación e investigaciones referentes a la técnica. Se hizo el reconocimiento de los parámetros más importantes de la técnica de electrofijación, observados de la literatura y que influyen el proceso al momento de electrofijar.

Se preparó una solución de AC a una concentración y condiciones del diseño más adecuadas para la electrofijación. Con base en el estudio realizado por Nista et al. En el cual desarrollaron un diseño de experimentos realizado en el laboratorio de procesamiento de polímeros y biomateriales de la universidad estadual de Campinas [23], se tomaron como base las condiciones de operación mostradas en la tabla 1. Donde se tomaron las mejores condiciones obtenidas para las cuales se trabajó con una solución de AC al 15 % en peso, con di-metil-acetamida [DMAc] al 32% en peso, acetona al 62% y agua des ionizada al 1,3 % en peso. Y condiciones de montaje de 10 cm de recorrido del chorro, y un potencial aplicado de 15 kV.

Se prepararon 50 gramos de solución a la concentración de DMAc, AC, acetona y agua (32:15:62:1,3) y se colocó la mezcla en un agitador magnético por un lapso de tiempo aproximado de 2 horas, hasta su completa homogenización y que no presentó burbujas dentro la mezcla.

**Tabla 1: Parámetros experimentales utilizados durante el electrohilado de nanofibras CA en mezclas de disolventes, el diámetro promedio de la fibra y el aspecto de membrana.**

Solvent mixture	Run	% CA	Potential (kV)	Needle-collector distance (cm)	Average fiber diameter ( $\mu\text{m}$ )	Membrane aspect (arbitrary scale)
Acetic Acid : water (3 : 1 w/w)	1	13	15	7	$0.06 \pm 0.01$	$1.7 \pm 0.6$
	2	13	25	10	$0.06 \pm 0.02$	$1.7 \pm 0.6$
	3	13	15	10	$0.09 \pm 0.03$	$1.7 \pm 0.6$
	4	13	25	7	$0.08 \pm 0.02$	$1.7 \pm 0.6$
	5	17	15	10	$0.18 \pm 0.06$	$2.7 \pm 1.2$
	6	17	15	7	$0.17 \pm 0.05$	$3.0 \pm 1.0$
	7	17	25	10	$0.19 \pm 0.06$	$2.7 \pm 1.2$
	8	17	25	7	$0.19 \pm 0.08$	$3.3 \pm 1.5$
Acetone : water (85 : 15 w/w)	BC <sup>a</sup>	18	25	7	$0.17 \pm 0.05$	$4.5 \pm 1.2$
	1	17	25	10	$2.3 \pm 0.3^b$	$7.0 \pm 1.0$
	2	17	15	10	$2.3 \pm 0.4^b$	$8.3 \pm 2.1$
	3	17	15	7	$2.4 \pm 0.4^b$	$7.7 \pm 1.2$
	4	19	15	7	$3.6 \pm 0.6^b$	$8.0 \pm 1.7$
	5	19	25	10	$3.2 \pm 0.4^b$	$8.0 \pm 1.7$
	6	17	25	7	$1.7 \pm 0.3^b$	$8.7 \pm 1.5$
	7	19	15	10	$3.4 \pm 0.5^b$	$8.0 \pm 2.0$
DMAc : acetone (1 : 2 w/w)	8	19	25	7	$3.2 \pm 0.5^b$	$7.3 \pm 1.5$
	BC <sup>a</sup>	17	25	7	$1.7 \pm 0.3^b$	$8.7 \pm 1.5$
	1	17	15	7	$0.415 \pm 0.2$	$9.0 \pm 1.0$
	2	19	15	10	$0.595 \pm 0.2$	$8.0 \pm 1.7$
	3	17	25	10	$0.295 \pm 0.4$	$9.0 \pm 1.4$
	4	19	25	10	$0.480 \pm 0.2$	$8.3 \pm 1.2$
	5	19	25	7	$1.010 \pm 0.5$	$3.3 \pm 1.5$
	6	17	25	7	$0.435 \pm 0.2$	$4.0 \pm 1.0$
DMAc : acetone : water (32 : 63 : 5 w/w)	7	17	15	10	$0.405 \pm 0.2$	$8.3 \pm 1.2$
	8	19	15	7	$0.535 \pm 0.2$	$9.0 \pm 0.0$
	BC <sup>a</sup>	17	25	10	$0.295 \pm 0.4$	$9.0 \pm 1.4$
	1	14	15	10	$0.310 \pm 0.1$	$5.6 \pm 0.6$
	2	17	15	10	$0.575 \pm 0.1$	$9.0 \pm 0.0$
	3	17	25	7	$0.325 \pm 0.2$	$5.3 \pm 0.6$
	4	14	25	7	$0.420 \pm 0.1$	$3.0 \pm 0.0$
	5	17	25	10	$0.595 \pm 0.2$	$7.3 \pm 0.5$
6	17	15	7	$0.605 \pm 0.2$	$8.7 \pm 0.6$	
7	14	15	7	$0.340 \pm 0.1$	$4.7 \pm 0.5$	
8	14	25	10	$0.400 \pm 0.1$	$3.7 \pm 0.5$	
BC <sup>a</sup>	15	15	10	$0.360 \pm 0.1$	$8.5 \pm 0.6$	

<sup>a</sup> Best condition.

<sup>b</sup> Average fiber width.

**FUENTE:** NISTA ET AL, 2012. [23]

## 2.1 ELECTROSPINNING.

Se tomaron 5 mL de esta solución polimérica. Se dispuso a la realización el montaje que se muestra en la figura 3, paso seguido se realizó la electrofijación a condiciones ambiente (25°C) y una humedad del 60%. Para este montaje se dispuso de una jeringa de vidrio de 15 ml con una aguja de aproximadamente 5 cm de longitud, con un diámetro interno de 0,8 mm, la distancia entre la punta de

la aguja y el colector (placa de cobre) fue de 10 cm, se trabajó con un voltaje aplicado de 15Kv Figura 3. Uno de los electrodos fue conectado a la punta de la aguja y el otro se conectó a la placa colectora; la velocidad de flujo o razón fue de 1mL/h el cual se controló por medio de una bomba KdScientific, modelo 100; se preparó una primera membrana de referencia a la cual llamaremos en este trabajo como membrana en blanco. Las membranas fueron recolectadas en una placa de cobre recubierta con papel aluminio para facilitar su manipulación.

**Figura 3: Montaje electrospinning**



Fuente: Laboratorio de Procesamiento de polímeros y Biomateriales FEQ-UNICAMP

## 2.2 CARACTERIZACIÓN

Se llevaron muestras de la membrana en blanco y del acetato de celulosa en polvo para caracterizar y comparar los datos obtenidos con los encontrados en la literatura. La primera fue una caracterización morfológica; en esta se llevaron las muestras al microscopio electrónico de barrido (SEM) Leica LEO 440i. Obteniéndose 6 imágenes por muestra. Utilizando el software ImagiTool 3.0 se realizó la medición del diámetro de las fibras tomando 40 datos de cada muestra. Se realiza una distribución para encontrar el diámetro promedio de las fibras.

Se realizan dos caracterizaciones más, el análisis termogravimétrico (TGA), se realizó en una balanza termogravimétrica 2960 SDT V3.0F, para la cual se dispuso de una muestra con peso de 10 mg tanto de la membrana en blanco, como del AC en polvo, se trabajó en una atmósfera de nitrógeno. Para el cálculo del porcentaje de pérdida de masa, y el porcentaje de degradación del AC y de la membrana en blanco, se trabajó con un rango de temperaturas de 25 – 600°C y un flujo de exploración de 10°C/min.

En el análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC), se llevó a cabo en el laboratorio de caracterización de materiales (FEQ) de la UNICAMP. Utilizando una muestra de 10 mg. Este estudio se llevó a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno, con un rango de temperaturas de 25 – 400°C y a una velocidad de exploración de 10°C/min, se analiza el porcentaje de pérdida de masa, la temperatura de fusión y temperatura de cristalización para el AC y la membrana en blanco. Comparando los resultados con los datos de la literatura, comprobando así la veracidad de la técnica, dando lugar a la inclusión de los pigmentos estudiados para cumplir con los objetivos del trabajo.

## **2.3 MEMBRANAS Y PIGMENTOS**

La segunda parte del trabajo se basa en la incorporación de los pigmentos a la membrana. Se realiza un estudio para la escogencia de los pigmentos basados en la finalidad del estudio y la temperatura de degradación del pigmento al momento de su adicción a la membrana en el electrofijado, buscando principalmente que estos no sean tóxicos para la salud, por esta razón se decide trabajar con dos diferentes pigmentos, utilizados en la fabricación de juguetes para niños, mostrados en la Figura 4, producidos por la empresa *Datiquin productos químicos LTDA* ubicada en la ciudad de São Paulo, del estado de São Paulo - Brasil. *Fotolux* es el primero de los pigmentos utilizados; es un pigmento foto cromático o

foto-sensible que presenta a condiciones ambiente una coloración rosa, y ante una variación de la incidencia de los rayos UV cambia a un tonalidad purpura. El segundo pigmento, *Termolux*, este es termo cromático o termosensible, presenta una tonalidad azul a condiciones ambientales, el cual varía con el aumento de la temperatura atenuando su color.

**Figura 4: Pigmentos utilizados en las PRUEBAS A) Termo Lux-violet. B) Pigmento folux-purple. C) variación del pigmento ante UV.**



Fuente: El Autor

Se realizó la incorporación de los pigmentos a la solución preparada en la primera parte del trabajo. Se realizaron 6 pruebas, para cada una se prepararon dos membranas, una con el pigmento Fotolux-Purple y la otra con el pigmento Termolux-Violet. Se ajustaron los parámetros que afectan el Electrospinning, como la distancia de recorrido, el voltaje aplicado y la concentración de la solución a electrofijar, tomándolos como constantes, basados en el diseño de experimentos [23], variando únicamente la concentración de los pigmentos en la solución a electrofijar (igual concentración en cada prueba para los dos pigmentos).

Se realizó la segunda fase del estudio iniciando con una concentración de pigmento en la solución polimérica de 0,05% en peso; se continuaron pruebas para las cuales se llevaron a cabo las electrofijaciones con concentraciones de los

pigmentos de 0,15%, 0,3%, 0,43%, 1,3% y 5%, para la segunda, tercera, cuarta, quinta y sexta prueba respectivamente. Siendo esta última (5%) la que dio resultados significativos en la percepción de color en la membrana. Se desarrolló una prueba adicional de impregnación, en donde se colocó una muestra de la membrana en blanco para cada pigmento, la cual fue sumergida en una solución de agua con pigmento, hasta secar a condiciones ambientales, la cual no dio resultados significativos.

De las dos membranas obtenidas en la sexta prueba (concentración de 5%). Se dispusieron dos muestras de 10 mg, una con cada pigmento y se realizó un análisis de caracterización por SEM, TGA, DSC. Estas pruebas se llevaron a cabo en el laboratorio de materiales poliméricos de la facultad de ingeniería química (FEQ) de la UNICAMP.

Se tomaron nuevas muestras de 10 mg de las dos membranas obtenidas a concentración de 5% en peso del pigmento, la membrana en blanco, del AC en polvo y muestras de los dos pigmentos usados. Se realizó una caracterización del espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (FIRT), para comparar los grupos funcionales de AC en polvo encontrados en la literatura y de la membrana en blanco. Para comprobar la incorporación de los pigmentos en la nanofibras de la membrana, comparando los grupos funcionales presentes en las membranas donde se incorporaron respecto a la membrana en blanco. Los pigmentos usados en este estudio son comerciales, de los cuales no se obtuvieron datos por parte de la empresa productora, por ende no se contaba con datos comparatorios de estos pigmentos, por lo cuales se realizaron las respectivas caracterizaciones para su comparativo con las membranas obtenidas en la segunda fase.

Finalmente se realizó una prueba cualitativa de cambio de color a las membranas en la cual, se sometieron las muestras de las membranas con 5% en peso; para la muestra del pigmento termosensible, se colocó en un vaso de precipitado con

agua en una placa de calentamiento hasta el cambio de color, mientras que la muestra de la membrana con pigmento fotosensible, se sometió a un haz de luz UV para corroborar, si la variación del color de la membrana fuese perceptible a la vista humana.

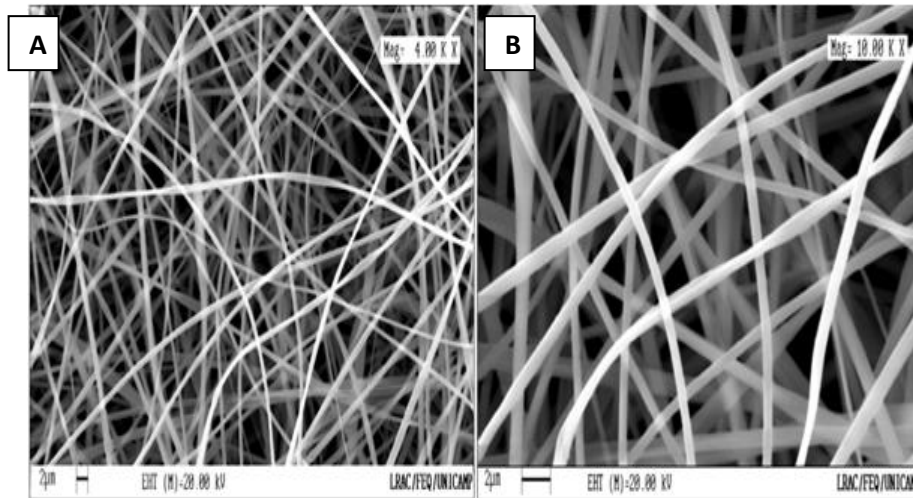
### 3. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se pudo comprobar que la electrofijación es una técnica sencilla para la fabricación de membranas de nanofibras. Al analizar la membrana en blanco obtenidas en la primera fase del estudio (sin pigmento), se observó una coherencia entre los datos obtenidos mostrados en los gráficos y los encontrados en la literatura [2,24].

#### 3.1 PRIMERA FASE: MEMBRANA EN BLANCO

**3.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)** Se analizaron las dos muestras llevadas al microscopio SEM. Figura 5. Para la cual se observa que la técnica de Electrospinning, utilizada en este trabajo; produjo fibras delgadas, presenta un diámetro promedio de las fibras de  $0,45 \mu\text{m}$ ; con fibras uniformes y de longitud considerable, sin conglomeraciones; no presentó fusión entre ellas, ni formación de cuentas o bolas; para las condiciones de concentración, temperatura y humedad de la solución, como también las variables que afectan directamente la técnica, basadas del diseño de experimentos (DO) [23].

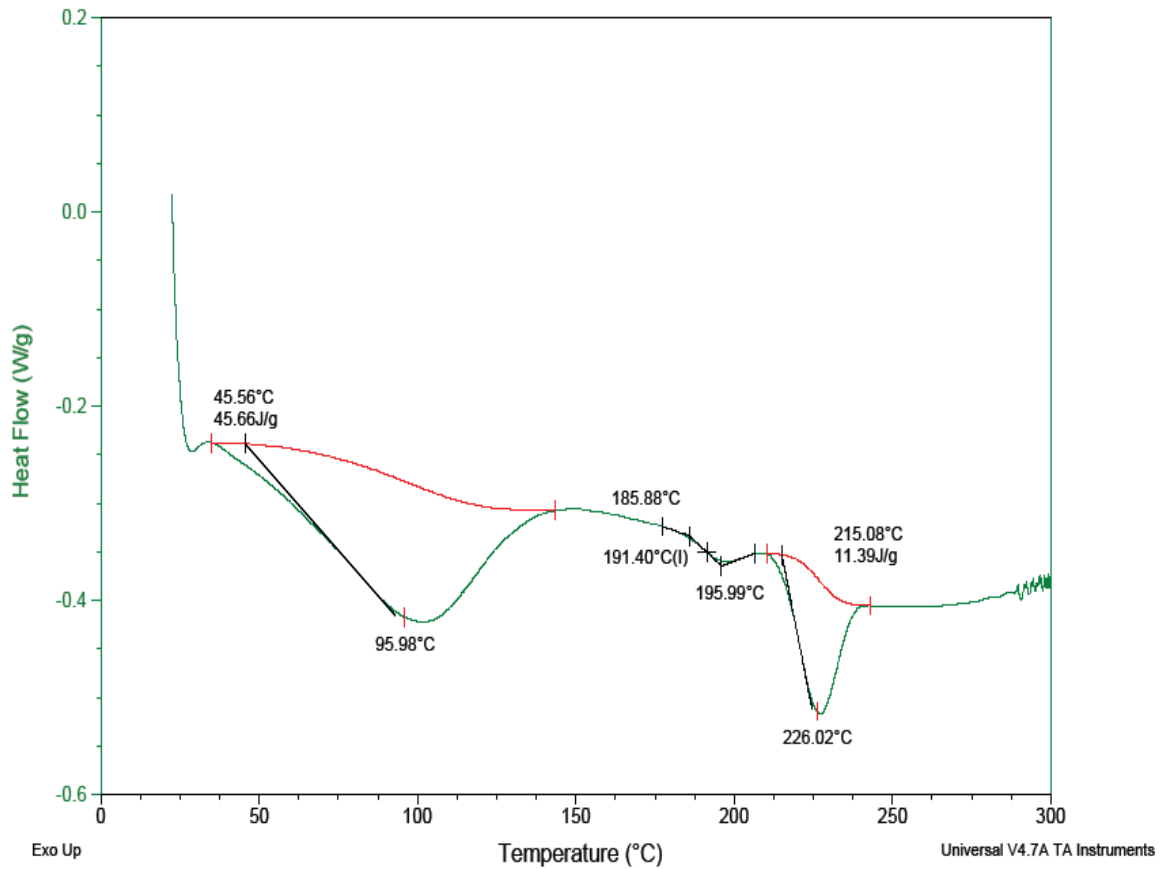
**Figura 5: Microscopia Electrónica de Barrido para la muestra de membrana en blanco.**



Fuente: El Autor

**3.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)** La curva DSC obtenida de la muestra de la membrana de AC en blanco, mostrada en el Gráfico 1, representa la variación del flujo de calor con respecto a la temperatura a la cual es sometida la muestra. El termograma de la membrana en blanco, presenta dos picos. El primer pico a una temperatura de 95,98°C, y el segundo a una temperatura de 226°C. Para el primer pico (95°C) representa pérdida de componentes volátiles presentes en la membrana como la humedad. El segundo pico posiblemente representa la degradación de material que conforma la membrana de AC. Lo cual concuerda con la información obtenida de la literatura [24,25].

**Gráfico 1: DSC para la muestra membrana en blanco de AC**

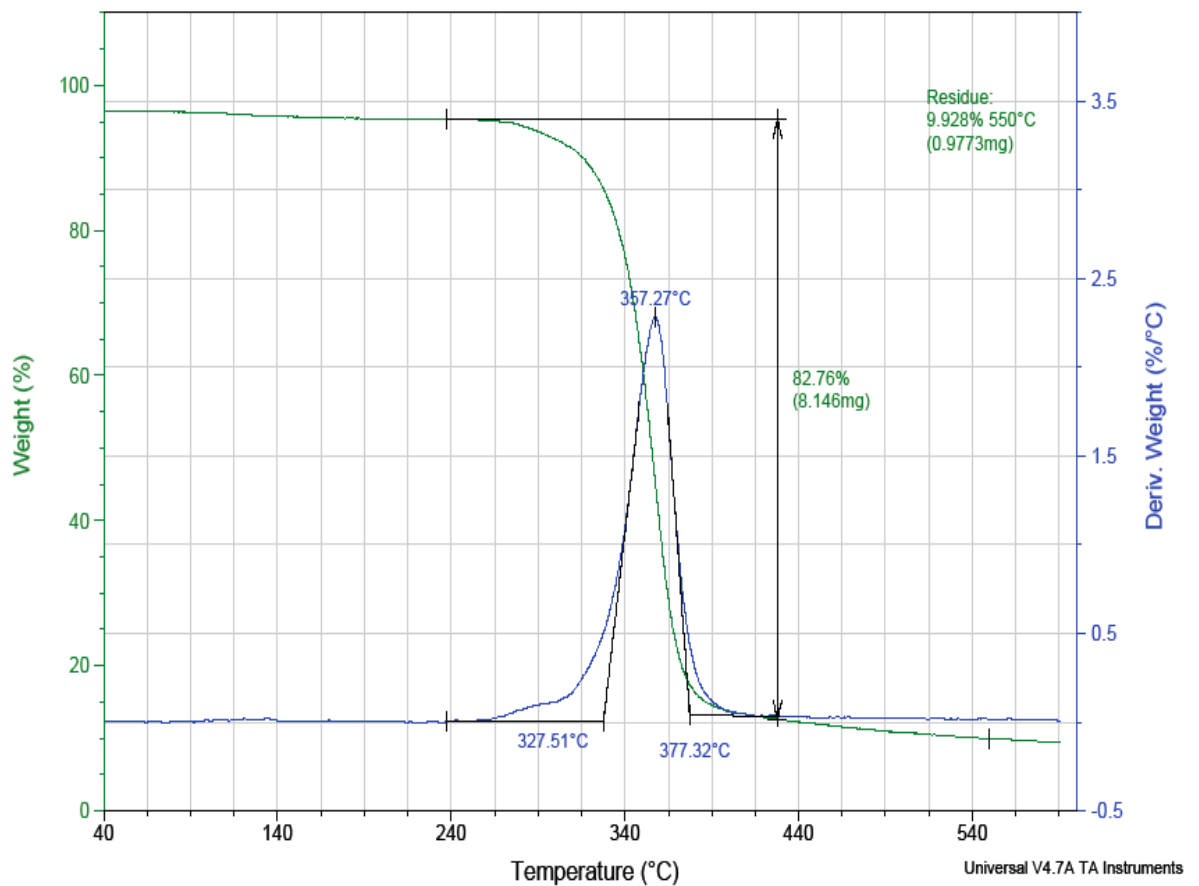


Fuente: El Autor

**3.1.3 Analisis termogravimetrico** En el grafico 2, se representa la variación del porcentaje en peso de la muestra de la membrana en blanco, con respecto a un aumento de la temperatura, se observa que el mayor porcentaje de pérdida de masa es de 82,76% que se atribuye a la degradación del material lo cual complementa el análisis DSC, el cual se presenta aproximadamente a temperaturas entre los 265°C hasta 475,5 °C. Se compara la Termogravimetría para el acetato de celulosa en polvo y el AC electrohilado (membrana en blanco), se presentan igual pérdida de masa con respecto al flujo de calor, aunque se logra apreciar una pequeña variación en las líneas, esta variación no es significativa, por lo que el porcentaje de pérdida de peso, disminuye con respecto a la temperatura

de igual manera entre el acetato de celulosa en polvo y la membrana en blanco, esto nos indica que la cristalinidad del acetato de celulosa electrofijado en la membrana no presenta mayor variación durante el proceso de hilado. También se puede decir que no hay presencia de los solventes utilizados para el proceso de electrospinning, pues no se presenta variaciones significativas entre las curvas obtenidas por el TGA.

**Gráfico 2: Resultados de Análisis TGA – DTA para la membrana en blanco.**



## SEGUNDA FASE: INCORPORACION DE LOS PIGMENTOS

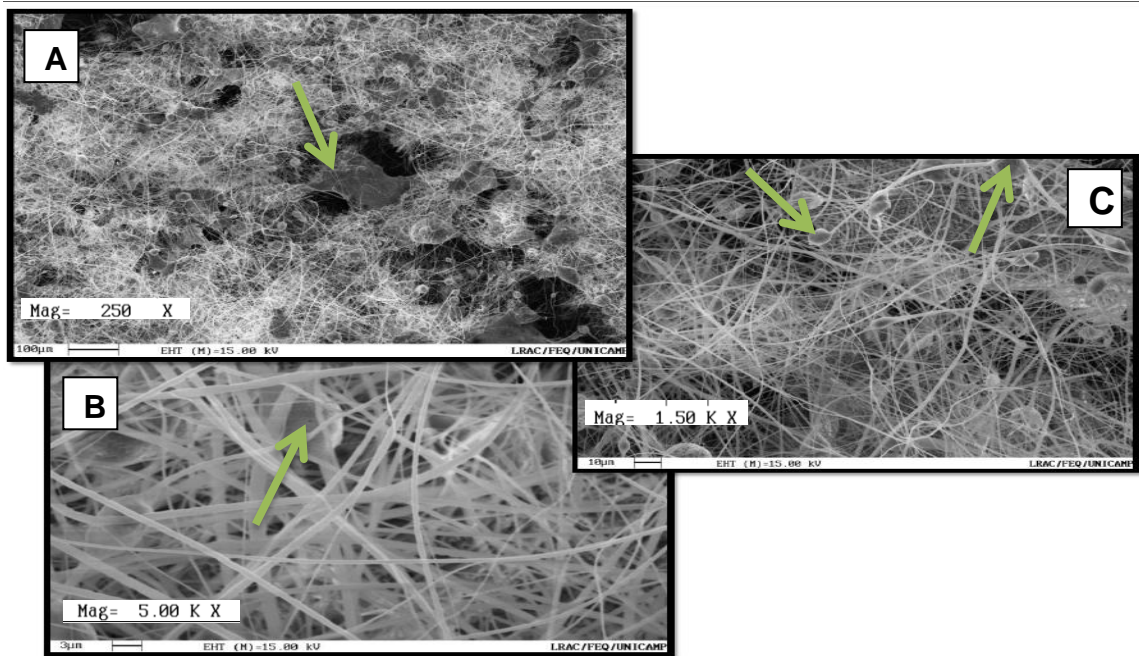
En esta fase, se realizaron los análisis comparativos con la membrana en blanco; está es la base para las semejanzas con las membranas a las cuales fueron incorporados los pigmentos. Se realizan de igual manera las caracterizaciones para comprobar si los dos pigmentos fueron agregados a las fibras de las membranas; añadiendo una nueva caracterización del espectro de infrarrojo.

**3.1.4 Microscopia electrónica de barrido.** Al igual que para la primera fase, se realizaron los análisis morfológicos, por medio de la medición del diámetro de la fibras, el promedio de los diámetros medidos es un aproximado de 0,46  $\mu\text{m}$ ; estos presentan rangos en la escala inferior a los micrómetros, lo que comprueba que la técnica de electrospinning a las condiciones trabajadas para la solución de acetato de celulosa cargada con pigmentos, cumpliendo el principio de la formación de nanofibras largas y uniformes [26], no presenta fundición de las fibras, lo que indica que los solventes se evaporaron completamente antes de ser depositadas en el colector, para la muestra con pigmento Termolux, se muestra en la Figura 6. Se observa la formación de cuentas y conglomeraciones de las fibras, lo que indica que al aumentar la concentración de pigmento termosensible, se presenta una mayor inestabilidad en el chorro expulsado de la aguja, variando la tensión superficial y el peso molecular de la mezcla, a lo que se atribuye la formación de las cuentas o bolas presentes y q son señaladas por las flechas en la figura 6.

Para la Figura 7, se muestran los datos obtenidos en el análisis morfológico para la membrana con pigmento fotosensible, al igual que para la muestra del pigmento termosensible, hay presencia de conglomeraciones del material lo que indica que se cumplió con la formación de fibras con diámetros a escala micrométrica con un diámetro promedio de 0,4  $\mu\text{m}$ . la adición del pigmento presenta influencia sobre la tensión superficial de la solución al momento de la electrofijación presentando un

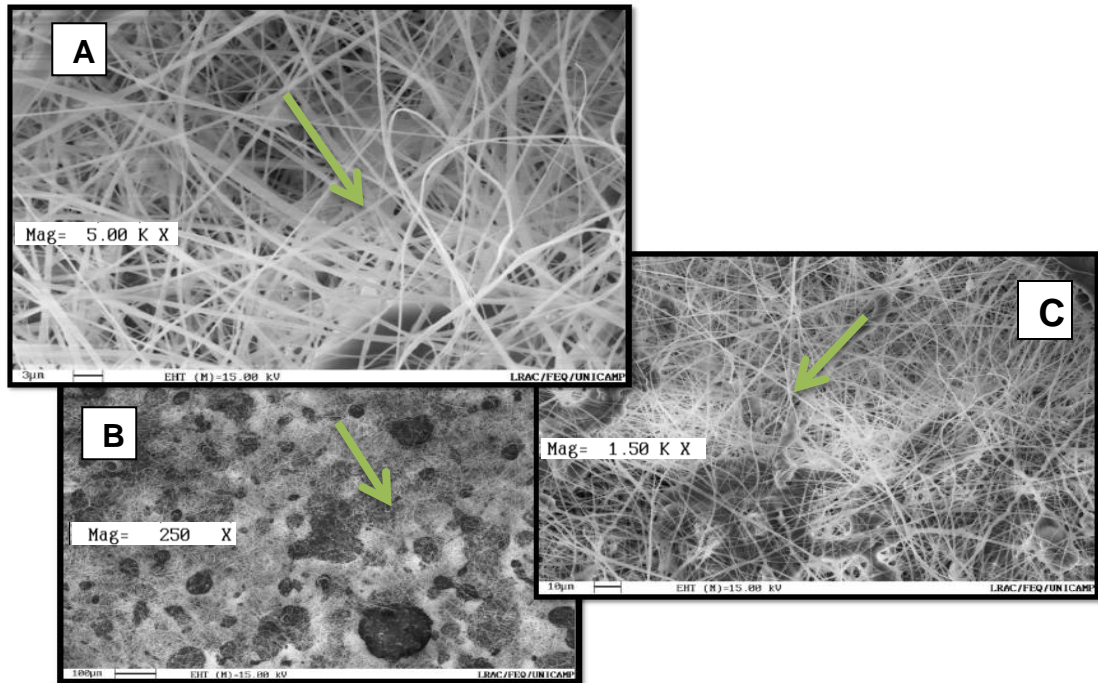
incremento de esta, debido al aumento del peso molecular de la solución [27], haciendo que se presente mayor inestabilidad en el chorro que abandona la aguja, haciendo que se presente cuentas, y conglomeraciones que no se presentaron en las muestras con menor concentración de pigmento.

**Figura 6: Microscopia electrónica de Barrido de la membrana con pigmento Termosensible (Termolux) 5% en peso.**



Fuente: El Autor

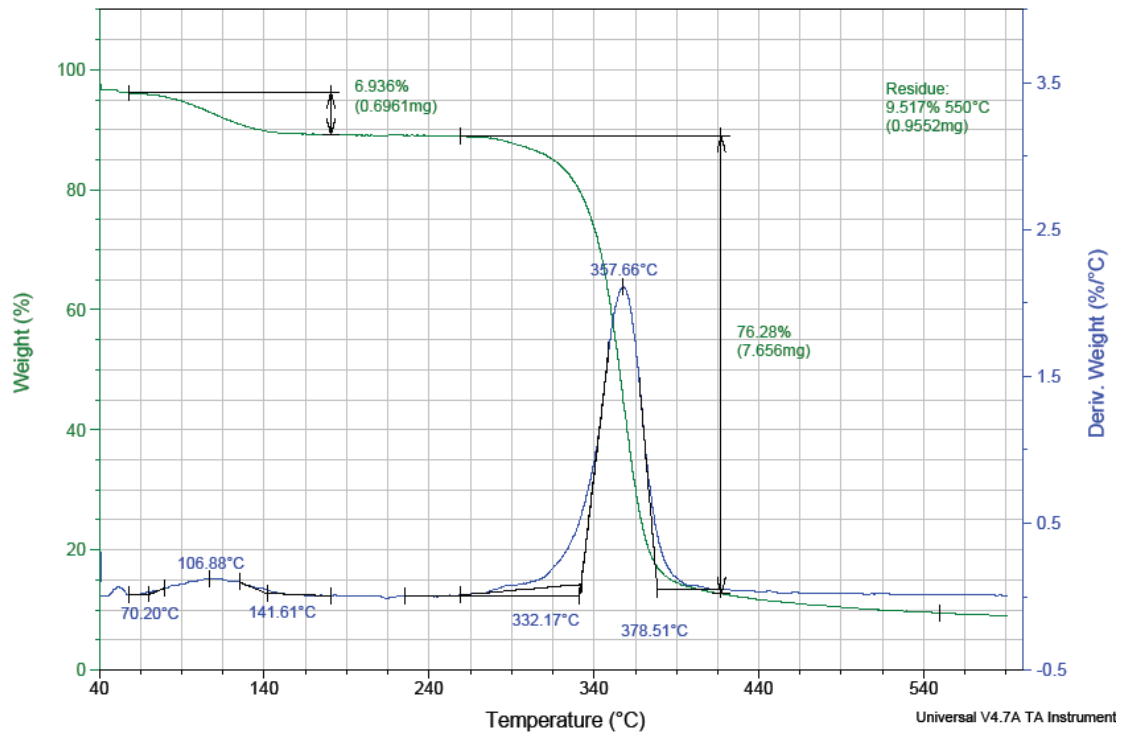
**Figura 7: Microscopia Electrónica de Barrido para la membrana con pigmento otosensible (Fotolux) al 5% en peso.**



Fuente: El Autor

**3.1.5 Analisis termogravimetrico** En el Grafico 3, se observa un cambio en la pérdida de masa en el rango de temperaturas aproximadas entre 70°C y 140°C. Seguramente se atribuya a la degradación de los componentes volátiles presentes en la membrana con pigmento fotosensible. Según el termograma, esta membrana puede operar sin ningún problema hasta una temperatura aproximada de 240°C, después de este valor, el material comienza a degradarse considerablemente. El cambio que presenta esta membrana al ser comparada con la membrana en blanco no es significativa por lo que se puede decir que el pigmento no afecta las propiedades de la membrana.

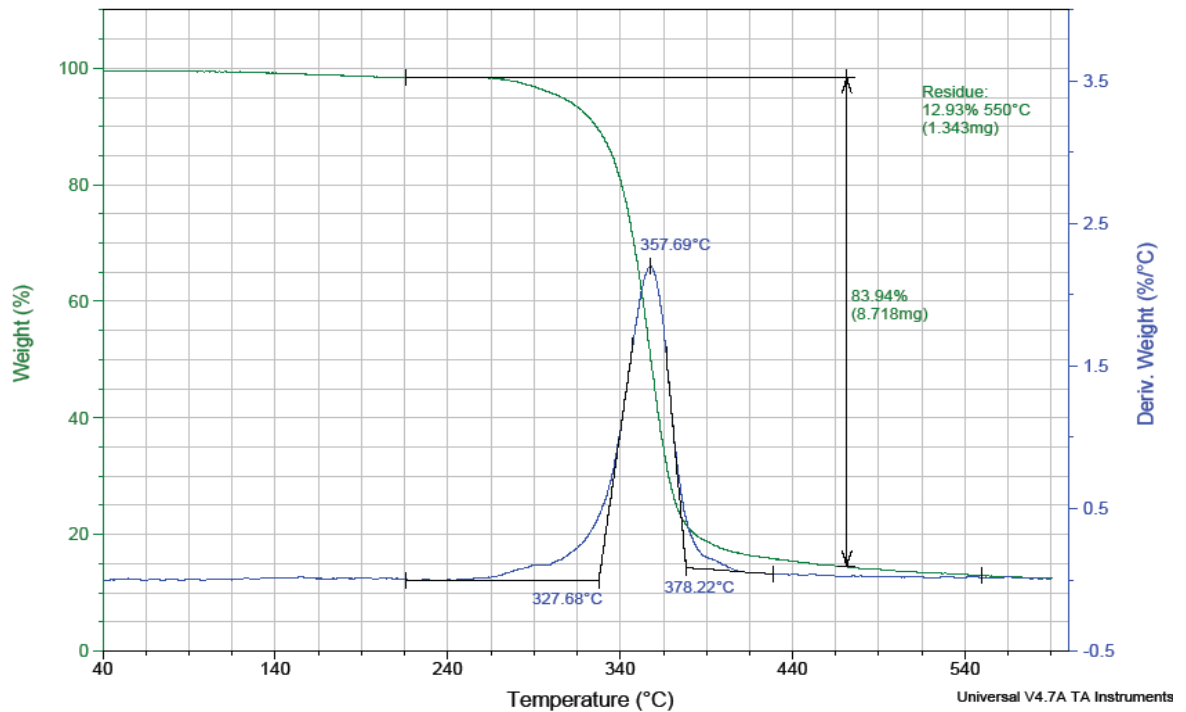
**Gráfico 3: TGA Membrana de AC con pigmento foto-sensible.**



Fuente: El Autor

El análisis termogravimétrico de la membrana con pigmento termosensible se presenta en el Grafico 4, observa que la variación en la pérdida de masa se presenta a una temperatura aproximada de 215°C iniciando un degradación del material hasta 315°C, en este rango se presenta el 83% de la perdida de la masa. La membrana podría operar sin ningún problema hasta temperaturas inferiores de los 215°C.

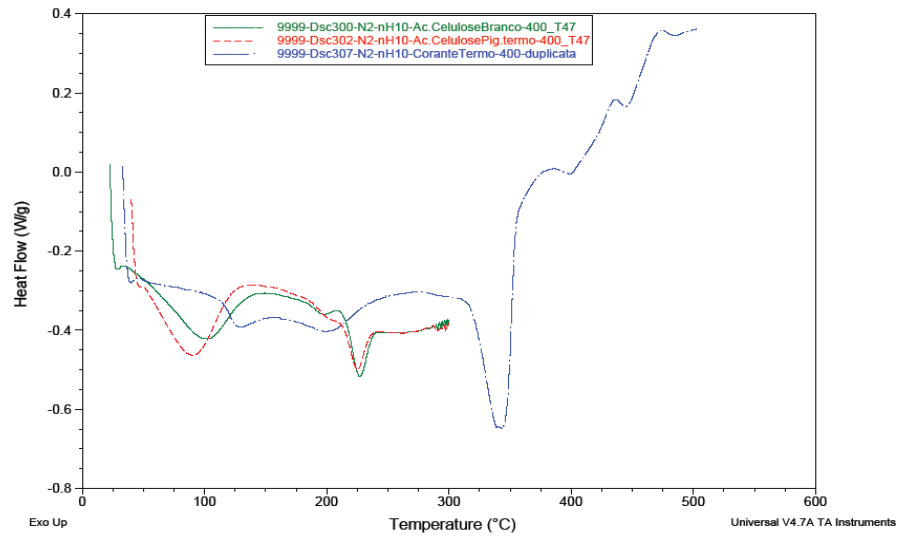
**Gráfico 4: TGA Membrana de AC con pigmento Termo-sensible.**



Fuente: El Autor

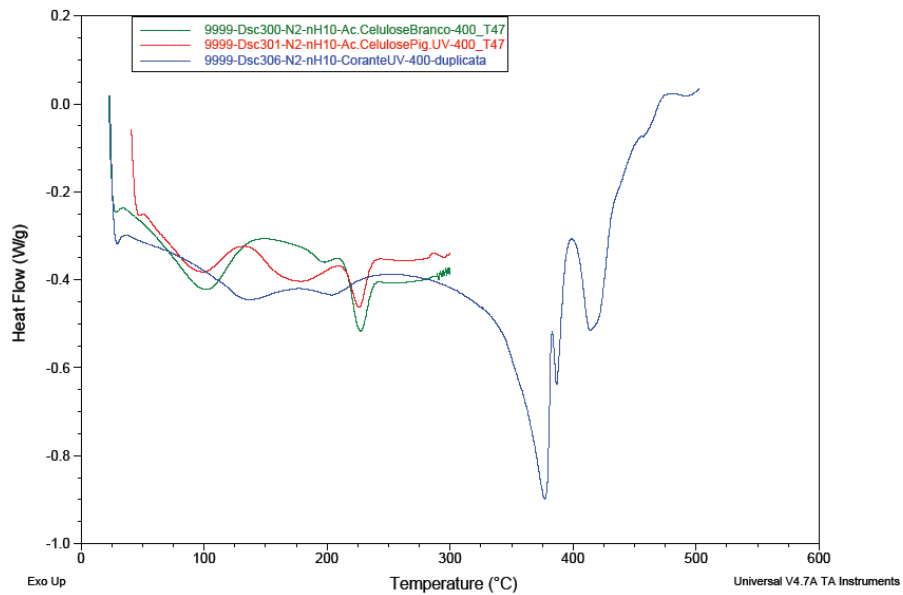
**3.1.6 Calorimetria diferencial de barrido** Para el análisis DSC para las tres muestras son comparadas en el Grafico 5, que relaciona el flujo de calor suministrado a cada muestra con respecto al aumento de la temperatura de las mismas, donde se logra observar que para la curva que representa la membrana con pigmento Termo-sensible (línea roja), presenta variaciones no significativas con respecto a la membrana en blanco (línea verde). En el termograma, el pigmento (línea azul) presenta cambios de estado a temperatura aproximada de 350°C. Por lo tanto no se esperan cambios significativos en el diagrama. Para la membrana con pigmento termo-sensible, donde muestra dos picos importantes, se puede relacionar el primer pico, con temperatura aproximada de 91°C referente a la perdida de componentes volátiles, mientras que el segundo pico presente, a temperatura de 224°C, representa el cambio de fase de la membrana.

**Gráfico 5: Comparativo DSC, para la membrana en blanco, la membrana con pigmento termo-sensible con concentración de 5% en peso y el pigmento termolux-Violet.**



Fuente: El Autor

**Gráfico 6: Comparativo DSC, para la membrana en blanco (línea verde), membrana con pigmento Foto-sensible (línea roja), y pigmento Fotolux-Purple (línea azul).**



Fuente: El Autor

El análisis DSC para las muestras con pigmento foto-sensible, se presenta un comparativo en el grafico 7. En el termograma, la membrana con el pigmento, presenta comportamientos similares a la membrana en blanco, presentando un pico a una temperatura aproximada de 100°C, que representa la evaporación de los componentes volátiles como el agua, mientras que el segundo pico representa un cambio de fase de la membrana. El termograma del pigmento fotosensible (línea azul) presenta un pico que se podría referenciar a la degradación del material a una temperatura aproximada de 375°C por lo tanto no se esperan cambios significativos en el diagrama.

**3.1.7 Analisis de espectroscopia infrarroja** Podemos verificar que fue posible la incorporación de los pigmentos estudiados en la membrana de acetato de celulosa (CA), a través del análisis del espectro de infrarrojo comparando los pigmentos en polvo y la membrana de acetato de celulosa en la ausencia y en presencia de los pigmentos. Estos espectros pueden ser visualizados en la Figura 1, para el pigmento Fotolux, y en la Figura 2, para el Termolux.

Las bandas de absorción presentes en el pigmento en polvo, que no estaban presentes en la membrana de AC sin pigmento, pudieron ser visualizadas en la membrana de AC, después de la incorporación del mismo. En los dos casos. En la Tabla 6, se puede verificar los valores de las bandas de absorción típicas del pigmento fotosensible, y en la Tabla 7 los valores de las bandas de absorción típicas del pigmento termosensible.

**Tabla 6: Bandas de absorción observadas en el pigmento fotosensible**

Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Posibles ligaciones
2962	-C-H en alifáticos
2931	-C-H en alifáticos
2868	-C-H en alifáticos
1564	$\text{NH}_2$
1463	$\text{CH}_2$
816	Anillo aromático

Fuente: El Autor

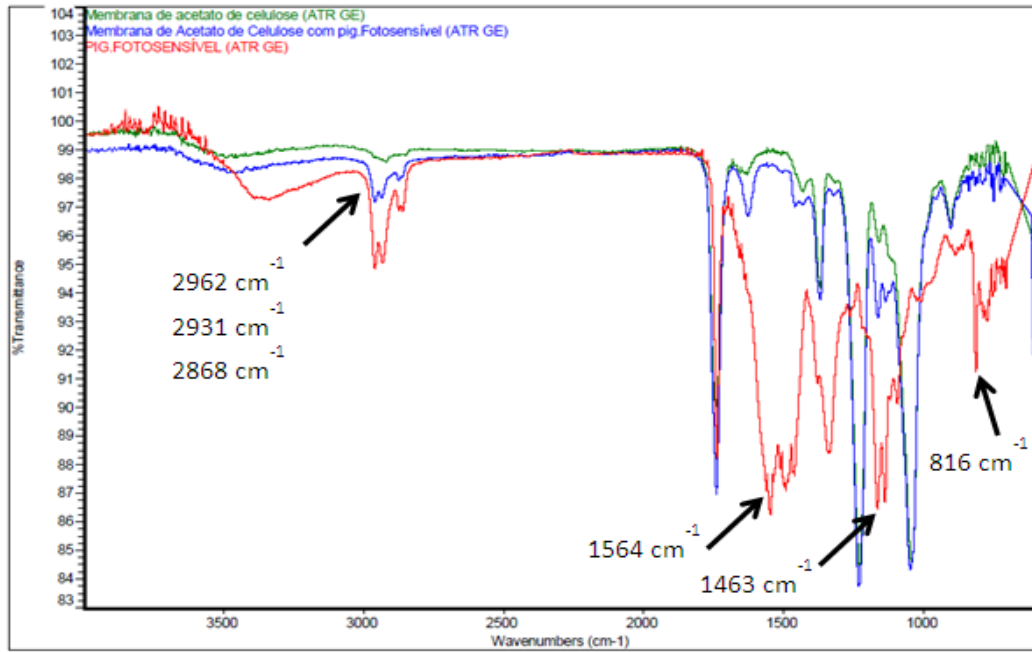
**Tabla 7: Bandas de absorción observadas en el pigmento termosensible.**

Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Posibles ligaciones
2918	-C-H en alifáticos
2852	-C-H en alifáticos
1513	C=C de aromáticos
1466	C=C de aromáticos
1172	C-O en éter
812	Anillo aromático

Fuente: El Autor

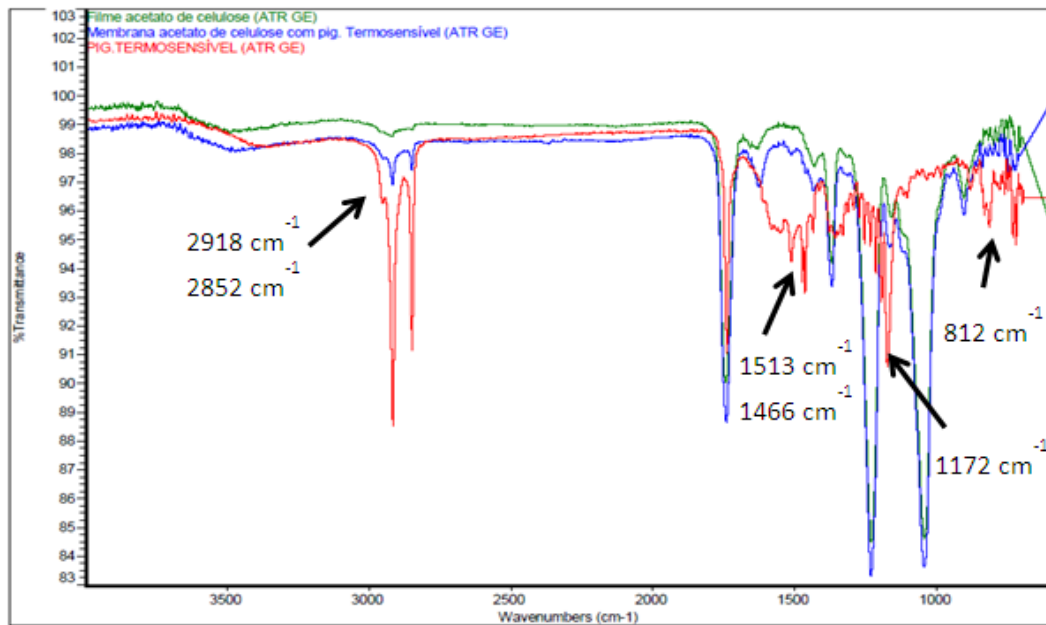
A través de la interpretación de los espectros del infrarrojo obtenido, no es posible identificar la estructura de los pigmentos fotosensible y termosensible utilizados. Sin embargo, se puede verificar que la incorporación del pigmento en la membrana fue realizada con éxito, siendo que las bandas típicas de los pigmentos fueron encontradas en la membrana electrofijada después de la incorporación de estos.

**Gráfico 7: Espectro infrarrojo comparativo para el pigmento fotosensible.**



Fuente: El Autor

**Gráfico 8: Espectro infrarrojo comparativo para pigmento termosensible**



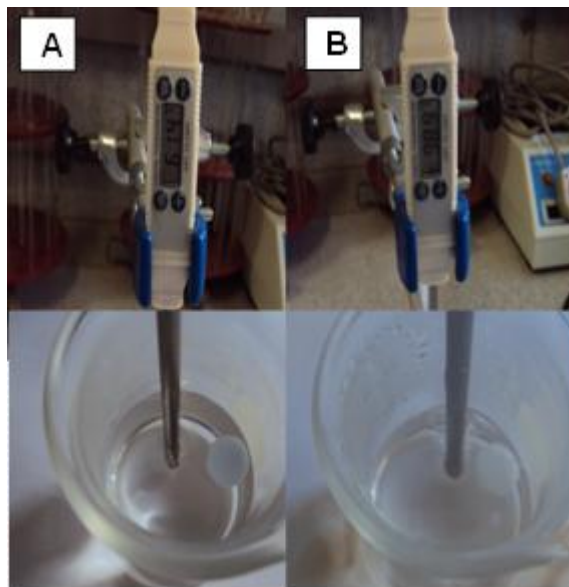
Fuente: El Autor

### **3.2 ANALISIS CUALITATIVO DE CAMBIO DE COLOR PARA LAS MUESTRAS DE PIGMENTO DE 5% EN PESO.**

Finalmente, se comprobó la variación de color para las dos muestras. Como se muestra en la Figura 8, la coloración azul de la membrana termosensible comienza a perder su tonalidad, tornándose más blanca con el incremento de la temperatura. Se percibe un primer cambio a una temperatura aproximadas de 60°C, hasta un cambio completamente de su color a blanco a temperaturas cercanas de los 100°C.

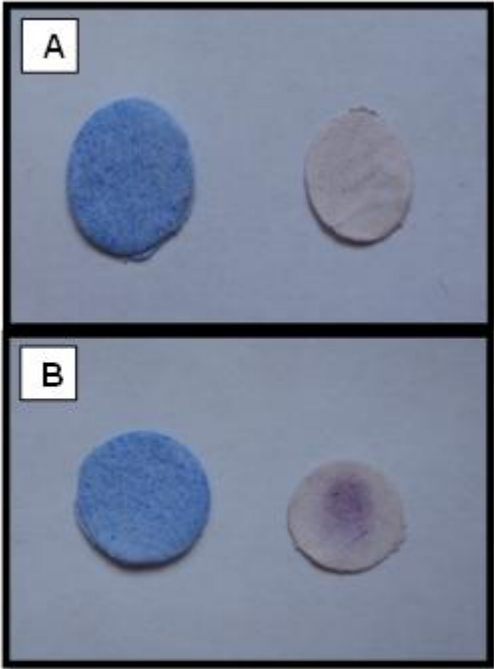
Para la membrana con el pigmento foto sensible se probó ante un rayo de luz UV, donde se consigue ver el cambio de color de rosa a un violeta como se percibe en la figura 9 B), lo cual nos indica que la incorporación de los pigmentos a las fibras de la membrana se realizó con éxito.

**Figura 8: Análisis de variación del Color con la temperatura para la membrana termosensible. A) medición de temperatura para el primer cambio significativo. B) medición de temperatura final.**



Fuente: El Autor

**Figura 9: Comparativo de color ante un rayo de luz UV en la membrana fotosensible. A) membranas con pigmentos al 5% en peso. B) membrana después de la incidencia de rayos UV**



Fuente: El Autor

#### **4. CONCLUSIONES**

Para esta investigación se logró con éxito la incorporación los pigmentos a las fibras, presento mejores variaciones en cuanto al color de la membrana al ser expuestas a condiciones limites (60°C y en presencia de rayos UV), a una concentración de 5 % en peso, donde la variación fue perceptible a simple vista.

De acuerdo con las pruebas realizadas, en las que se varió la concentración de los pigmentos, mostrando su importancia, ya que al presentarse un aumento de este, también presenta aumento del peso molecular de la solución lo que va directamente ligado a la tensión superficial de la misma, haciendo que se presente un incremento en la inestabilidad del chorro, dando como resultado la presencia de cuentas y conglomeraciones de pigmento sobre las fibras de la membrana.

Con base en los análisis térmicos (DSC y TGA) se puede concluir que las membranas estudiadas, pueden operar sin ningún problema a temperaturas inferiores a 214°C, debido a que al sobrepasar esta temperatura las membranas sufren cambios de fase,

## **5. RECOMENDACIONES**

Para dar continuidad al estudio realizado, se recomienda realizar un diseño de experimentos, variando la distancia del recorrido de la fibra, el voltaje aplicado, y la concentración del pigmento en la solución, para ajustar estas variables que influyen en gran manera la conformación de las nanofibras por la técnica de electrospinning y así eliminar la presencia de cuentas y conglomeraciones de pigmento en las fibras.

Se recomienda realizar un estudio con pigmentos naturales, biodegradables para ampliar el campo de aplicación, que presenten diámetro promedio de las partículas del pigmento, menores a los utilizados, para el aprovechamiento total del pigmento.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] Ramakrishna,S.; Fujihara, K.; Teo,W. ; Lim,T.; Ma,Z. “An Introduction to Electrospinning and Nanofibers” , World Scientific, Singapore, 2005.
- [2] Liang Chen, Lev Bromberg, T. Alan Hatton, Gregory C. Rutledge. “Electrospun cellulose acetate fibers containing chlorhexidine as a bactericide”, *BioResources* 2012, 7(1), 1068-1083.
- [3] Gamboa W, Mantilla O, Castillo V, “ Producción de micro y nano fibras a partir de la técnica “Electrospinning” para aplicaciones farmacológicas, sociedad Cubana de Bioingeniería, 2007, artículo T053,
- [4] Bin Ding, Moran Wang, Jianyong Yu y Sun Gang, “Gas sensors based on electrospun nanofibers”, *Sensor* 2009,9, 1609-1624.
- [5] Hui WU. Wei PAN, Dandan LIN, Heping LI, “Electrospinning of ceramic nanofibers: fabrication, assembly and applications”. *Journal of advanced Ceramics*, 2012, 1(1), 2-23.
- [6] Wang, X.; Drew, C.; Lee, S. H.; Senecal, K. J.; Kumar, J.; Samuelson, L. A. “Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive optical sensors”, *Nano Letters* 2002, 11, 1273-1275.
- [7] Subbiah T, Bhat G.s, Tock R, Parameswaran S, Ramkumar s, “Electrospinning of Nanofibers”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 2005, 557–569.
- [8] Fong H, Chun I, Reneker D.H, “Beaded nanofibers formed during electrospinning”, *Polymer* 40 (1999) 4585–4592.
- [9] Duque L M, Rodriguez L, López M, “Electrospinning: La era de las nanofibras”, *Rev. Iber. Polímeros*, 14(1), 2013, 10-27.
- [10] Bhardwaj N, Kundu SC "Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique," *Biotechnol. Adv* 28, 2010, 325-347.
- [11] Formhals A, "Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads," U.S. Patent No.1975504, 1934.

- [12] Zong x, Kim K, Fang D, Ran S, Hsiao B, Chu B, "Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes", *Polymer* 43, 2002, 4403–4412.
- [13] Theron S A, Yarin A L, Zussman E, Kroll E, "Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling", *Polymer* 46 (2005) 2889–2899.
- [14] He J.H, Wu Y, Zou, W. W, "Critical length of straight jet in electrospinning", *Polymer* 46 (2005) 12637–12640.
- [15] Seong Ok Han, Ji Ho Youk, Kyung Dan Min, Yun Ok Kang, Won Ho Park. "Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter", *Materials Letters* 2008, 62, 759–762.
- [16] Venugopal, J.; Ramakrishna, S, "Application of Polymer Nanofibers in Biomedicine and biotechnology", *Appl. Biochem. Biotech.* 2005, 125, 147-157
- [17] Chen L, Bromberg L, Hatton T, Rutledge G, "Electrospun cellulose acetate fibers containing chlorhexidine as a bactericide", *Polymer* 49 (2008) 1266e1275.
- [18] Carreño S M, Murcia L D, "Obtención de Acetato de Celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo", 2005, Tesis (pregrado), Escuela de química, Universidad Industrial de Santander.
- [19] Tsioptsiasa C, Sakellarioua K G, Tsivintzelis I, Papadopouloub L, Panayiotoua C, "Preparation and characterization of cellulose acetate–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanofibrous materials", *Carbohydrate Polymers* 81, 2010, 925–930.
- [20] Rodrigues G, Monteiro D, Meireles C, Assunção R, Cerqueira D, Barud H, Ribeiro S, Messaqued Y, "Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper", *Carbohydrate Polymers* 73 (2008) 74–82.
- [21] Oliveira Jr, A. R. "Obtenção e caracterização de acetato de celulose modificado com organosilano", 2002, 74 f, Tese (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [23] Márquez A, Beltrán G, "Aplicación de la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) en la caracterización del aceite de oliva virgen", *Grasas y Aceites* Vol. 54. Fasc. 4, 2003, 403-409.

- [24] Nista S, Peres L, D'Ávila M, Schimdt F, Mei L, "Nanostructured Membranes Based on Cellulose Acetate Obtained by Electrospinning, Part 1: Study of the Best Solvents and Conditions by Design of Experiments", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 126, 2012, E70–E78.
- [25] Arneri G, Sauer J. A, "study of overlapping transitions in polymers by combined differential scanning calorimetry and thermal optical analysis methods", *Thermochemical Acta*, 15 (1976) 29-41.
- [26] Rodriguez F J, Galotto M J, Guarda A, Bruna J E; "modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays", *food innova*, 2012, 1-4.
- [27] Zuo W, Zhu M, Yang W, Yu H, Chen Y, Zhang Y, "Experimental Study on Relationship Between Jet Instability and Formation of Beaded Fibers During Electrospinning", *Polymer engineering and science*, 2005, 704-709.
- [28] Reneker D, Yarin A, "Electrospinning jets and polymer nanofibers", *Polymer* 49, 2008, 2387e2425.
- [29] Tungprapa S, Puangparn T, Weerasombut M, Jangchud I, Fakum P, Semongkhon S, Meechaisue C, Supaphol P, "Electrospun cellulose acetate fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameter", *Cellulose*, 2007, 14:563–575.
- [30] Fridrikh S, Yu J, Brenner M P, Rutledge G, "Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning", *The American physical society volume 90, number 14*, 2003, 144502-1- 4.

## BIBLIOGRAFÍA

Arneri G, Sauer J. A, "study of overlapping transitions in polymers by combined differential scanning calorimetry and thermal optical analysis methods", *Thermochemical Acta*, 15 (1976) 29-41.

Bhardwaj N, Kundu SC "Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique," *Biotechnol. Adv* 28, 2010, 325-347.

Bin Ding, Moran Wang, Jianyong Yu y Sun Gang, "Gas sensors based on electrospun nanofibers", *Sensor* 2009,9, 1609-1624.

Carreño S M, Murcia L D, "Obtención de Acetato de Celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo", 2005, Tesis (pregrado), Escuela de química, Universidad Industrial de Santander.

Chen L, Bromberg L, Hatton T, Rutledge G, "Electrospun cellulose acetate fibers containing chlorhexidine as a bactericide", *Polymer* 49 (2008) 1266e1275.

Duque L M, Rodriguez L, López M, "Electrospinning: La era de las nanofibras", *Rev. Iber. Polímeros*, 14(1), 2013, 10-27.

Fong H, Chun I, Reneker D.H, "Beaded nanofibers formed during electrospinning", *Polymer* 40 (1999) 4585–4592.

Formhals A, "Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads," U.S. Patent No.1975504, 1934.

Fridrikh S, Yu J, Brenner M P, Rutledge G, “Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning”, The American physical society volume 90, number 14, 2003, 144502-1- 4.

Gamboa W, Mantilla O, Castillo V, “ Producción de micro y nano fibras a partir de la técnica “Electrospinning” para aplicaciones farmacológicas, sociedad Cubana de Bioingeniería, 2007, artículo T053,

He J.H, Wu Y, Zou, W. W, “Critical length of straight jet in electrospinning”, Polymer 46 (2005) 12637–12640.

Hui WU. Wei PAN, Dandan LIN, Heping LI, “Electrospinning of ceramic nanofibers: fabrication, assembly and applications”. Journal of advanced Ceramics, 2012, 1(1), 2-23.

Liang Chen, Lev Bromberg, T. Alan Hatton, Gregory C. Rutledge. “Electrospun cellulose acetate fibers containing chlorhexidine as a bactericide”, BioResources 2012, 7(1), 1068-1083.

Márquez A, Beltrán G, “Aplicación de la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) en la caracterización del aceite de oliva virgen”, Grasas y Aceites Vol. 54. Fasc. 4, 2003, 403-409.

Nista S, Peres L, D’Ávila M, Schimdt F, Mei L, “Nanostructured Membranes Based on Cellulose Acetate Obtained by Electrospinning, Part 1: Study of the Best Solvents and Conditions by Design of Experiments”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 126, 2012, E70–E78.

Oliveira Jr, A. R. “Obtenção e caracterização de acetato de celulose modificado com organosilano”, 2002, 74 f, Tese (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Ramakrishna,S.; Fujihara, K.; Teo,W. ; Lim,T.; Ma,Z. “An Introduction to Electrospinning and Nanofibers” , World Scientific, Singapore, 2005.

Reneker D, Yarin A, “Electrospinning jets and polymer nanofibers”, Polymer 49, 2008, 2387e2425.

Rodrigues G, Monteiro D, Meireles C, Assunção R, Cerqueira D, Barud H, Ribeiro S, Messaquad Y, “Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper”, Carbohydrate Polymers 73 (2008) 74–82.

Rodriguez F J, Galotto M J, Guarda A, Bruna J E; “modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays”, food innova, 2012, 1-4.

Seong Ok Han, Ji Ho Youk, Kyung Dan Min, Yun Ok Kang, Won Ho Park. “Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter”, Materials Letters 2008, 62, 759–762.

Subbiah T, Bhat G.s, Tock R, Parameswaran S, Ramkumar s, “Electrospinning of Nanofibers”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, 2005, 557–569.

Theron S A, Yarin A L, Zussman E, Kroll E, “Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling”, Polymer 46 (2005) 2889–2899.

Tsioptsiasa C, Sakellarioua K G, Tsivintzelis I, Papadopouloub L, Panayiotoua C, "Preparation and characterization of cellulose acetate–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanofibrous materials", *Carbohydrate Polymers* 81, 2010, 925–930.

Tungprapa S, Puangparn T, Weerasombut M, Jangchud I, Fakum P, Semongkhon S, Meechaisue C, Supaphol P, "Electrospun cellulose acetate fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameter", *Cellulose*, 2007, 14:563–575.

Venugopal, J.; Ramakrishna, S, "Application of Polymer Nanofibers in Biomedicine and biotechnology", *Appl. Biochem. Biotech.* 2005, 125, 147-157

Wang, X.; Drew, C.; Lee, S. H.; Senecal, K. J.; Kumar, J.; Samuelson, L. A. "Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive optical sensors", *Nano Letters* 2002, 11, 1273-1275.

Zong x, Kim K, Fang D, Ran S, Hsiao B, Chu B, "Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes", *Polymer* 43, 2002, 4403–4412.

Zuo W, Zhu M, Yang W, Yu H, Chen Y, Zhang Y, "Experimental Study on Relationship Between Jet Instability and Formation of Beaded Fibers During Electrospinning", *Polymer engineering and science*, 2005, 704-709.