

# UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES



DIVISIÓN DE ESTUDIOS CIENTÍFICOS Y TECNOLÓGICOS

## **ESTUDIO POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS, SINTETIZADAS POR ELECTROSPINNING Y POR REDUCCIÓN QUÍMICA**

Que para obtener el Título de:

**DOCTOR en CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**

Presenta

**Emilio Leonardo Ramírez Mora**

Director de Tesis

**Dr. Víctor Manuel Castillo Vallejo**

Codirector de Tesis

**Dr. Marciano Sánchez Tizapa**

Ameca, Jalisco; junio de 2017





## RESUMEN

En este documento se reportan los resultados de dos estudios de la morfología, hechos con microscopía de fuerza atómica, de nano y microfibras de poliestireno (PS) y nanopartículas de plata (NpAg), sintetizadas por las técnicas de Electrospinning y método Redox respectivamente. La línea de trabajo seguida consistió en dos fases: una de carácter experimental y la segunda de carácter fenomenológico.

En la primera fase se construyó el equipo de Electrospinning para síntesis de nanofibras, se hicieron las correspondientes pruebas de caracterización y funcionalidad del equipo, y se investigaron las propiedades de diferentes solventes adecuados para disolver el poliestireno. Se realizaron alrededor de 200 experimentos (pruebas de seguridad y con diferentes parámetros) de los cuales se eligieron 32 con una réplica (selección mínima conforme al diseño de experimento de dos factores). Cada muestra obtenida fue caracterizada con el microscopio de fuerza atómica (AFM) y con las imágenes obtenidas se midieron los diámetros de las fibras presentes en cada muestra.

En la segunda fase se investigó el método estadístico más adecuado para estudiar simultáneamente los efectos de cuatro variables de síntesis (voltaje aplicado, distancia entre electrodos, concentración de la solución y el flujo) en las propiedades morfológicas de las fibras de poliestireno. Mediante el análisis estadístico, basado en un diseño de experimentos bifactorial  $2^k$ , fue posible minimizar el número de experimentos al tiempo de maximizar la información obtenida a través del estudio de la interacción estadística entre las variables de síntesis y las variables de salida (diámetro y desviación estándar del diámetro de las fibras de poliestireno).

Como resultado principal de estas fases se obtuvieron dos modelos matemáticos que permiten predecir el diámetro medio de las fibras y la desviación estándar del diámetro medio de las fibras en función de las cuatro variables de síntesis. Este resultado nos lleva a diseñar *ex profeso* un experimento que permite obtener un diámetro (y su correspondiente barra de error) específico conforme a necesidades particulares para el uso general de las fibras de poliestireno.

El carácter estadístico del trabajo fue complementado (por contraste de técnicas) mediante un estudio de la morfología de NpAg sintetizadas mediante una técnica química conocida como Redox. La caracterización se hizo igualmente con AFM. Se estudió la forma, tamaño y población de nanopartículas en diferentes mezclas de NpAg: con resina epóxica sin disolvente y disueltas en diferentes disolventes (tolueno, formamida y dimetilsulfóxido). Este estudio estadístico se realizó con una técnica diferente al de las nanofibras y al ser más limitado que el primero, dio la posibilidad de contrastar diferentes técnicas de estudio de morfología de materiales diferentes (poliestireno y plata), creados con métodos diferentes (Electrospinning y Redox) para obtener información adecuada a cada una de ellas y eventualmente generalizar métodos enfocados a aplicaciones industriales particulares.

*A mi familia*

*Ma. Trinidad, Alejandro, Emilio y Minerva*

*Con todo mi amor admiración y respeto.*

## **AGRADECIMIENTOS:**

A Dios por bendecirme y permitirme llegar a la culminación de este trabajo, porque hiciste realidad este sueño anhelado.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Victor Manuel Castillo Vallejo, por su valiosa dirección y apoyo para seguir este proyecto y llegar a la conclusión del mismo.

Mi más amplio agradecimiento al Dr. Marciano Sánchez Tizapa, por su paciencia ante mi inconsistencia, por sus críticas constructivas y consejos.

También quiero dar las gracias los investigadores: Dr. Mario Eduardo Cano González, Dr. Juan Pablo Morán Lázaro y Dr. Adalberto Zamudio Ojeda, por sus aportaciones, sugerencias y acertados comentarios ya que sin su contribución no haya sido posible la cristalización de este proyecto.

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Maria Luisa Ojeda Martínez y al Dr. Celso Velásquez Ordoñez, por ser parte importante para mi formación académica.

Agradezco también al Dr. Víctor Rentería Tapia por depositar su confianza en mí e invitarme a participar en su equipo de investigadores.

A las autoridades administrativas del Centro Universitario de los Valles por apoyarme incondicionalmente para la realización de este proyecto.

Un agradecimiento muy especial merece mi familia y amigos por su comprensión paciencia y ánimo recibido.

## Tabla de contenido

RESUMEN .....	i
AGRADECIMIENTOS .....	iii
LISTADO DE TABLAS .....	4
LISTADO DE FIGURAS .....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	8
1.1. OBJETIVOS.....	9
1.2. ESTADO DEL ARTE .....	10
1.3. JUSTIFICACIÓN .....	16
PARTE 1 .....	18
SÍNTESIS DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS MEDIANTE ELECTROSPINNING .....	18
2. ELECTROSPINNING .....	19
2.1 Descripción de la técnica.....	19
2.2 Diseño y construcción del equipo .....	20
2.3 Pruebas de voltaje.....	23
2.4 Polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos.....	24
2.5 Preparación de soluciones. ....	30
2.6 Pruebas de síntesis de nanofibras con las diferentes concentraciones. ....	30
3 METODO ESTADÍSTICO.....	34
3.1 Diseño factorial 2k.....	35
3.2 Representación geométrica del diseño 2 <sup>2</sup> .....	36
3.3 Efecto principal y efecto de interacción.....	38
3.4 Contrastes .....	39
3.5 Pasos para calcular el ANOVA con ejemplos de Excel y paquete estadístico Statgraphics .....	41
3.6 Modelo de regresión.....	45
4. FASE EXPERIMENTAL.....	45
4.1 Microscopio de fuerza atómica (AFM).....	45
4.2 Experimento factorial 2 <sup>4</sup> .....	48
4.3 Captura de datos.....	49
4.4 Imágenes de nano y microfibras de poliestireno de cada uno de los experimentos. ....	51
4.5 Tabla de respuestas de los experimentos.....	58

4.6	Cálculo de los contrastes usando la metodología Yates .....	59
4.7	Cálculo de los contrastes para el diámetro medio.....	61
4.8	Cálculo de los contrastes para la desviación estándar del diámetro medio.....	62
4.9	Cálculo de los efectos del diámetro medio de las fibras .....	62
4.10	Cálculo de la suma de cuadrados de los efectos del diámetro medio de las fibras .....	63
4.11	Cálculo de la suma de cuadrados totales.....	63
4.12	Predicción sobre el tratamiento. ....	64
4.13	Cálculo de los efectos de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras.....	67
4.14	Cálculo de la suma de cuadrados de los efectos de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras .....	68
4.15	Cálculo de la suma de cuadrados totales ( $SC_T$ ), de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras .....	68
4.16	Predicción sobre el tratamiento de la desviación estándar.....	69
5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS. ....	72
5.1	Influencia de los cuatro parámetros en los experimentos, y análisis de las gráficas. ....	72
5.2	Transformación lineal de variables naturales a variables físicas. ....	73
5.3	Análisis de gráficas para el diámetro medio de las fibras .....	74
5.4	Gráficas de la desviación estándar del diámetro medio de la fibra.....	85
5.5	Análisis de las gráficas para la desviación estándar del diámetro medio de las fibras.....	91
5.6	Pruebas del modelo matemático.....	93
PARTE 2	.....	97
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA CON MÉTODO REDOX	.....	97
6.	ESTUDIO DE MORFOLOGÍA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA DISPERSAS EN DIFERENTES SOLVENTES.....	98
6.1.	Metodología de la síntesis de nanopartículas. ....	99
6.2.	Caracterización de las muestras de nanopartículas de plata por microscopía de fuerza atómica, y por microscopía electrónica de transmisión. ....	100
6.3	Resultados.....	108
7.	CONCLUSIONES .....	109
APÉNDICE 1: ELEMENTOS DE ANÁLISIS ESTADÍSTICOS	.....	112
8.	Cálculo de los contrastes usando la metodología Yate.....	112
	Cálculo de los efectos del diámetro medio de las fibras .....	117
9.	Cálculo de la suma de cuadrados de los efectos del diámetro medio de las fibras (SC) .....	118
10.	Cálculo de los efectos de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras.....	119



---

11. Cálculo de la suma de cuadrados de los efectos de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras (SC) .....	120
APÉNDICE 2: IMÁGENES DE EXPERIMENTOS .....	121
APÉNDICE 3: GRÁFICAS DE DIÁMETRO MEDIO DE FIBRAS (ESPACIO FUNCIONAL COMPLETO).....	125
APÉNDICE 4: GRÁFICAS DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE FIBRAS (ESPACIO FUNCIONAL COMPLETO) .	132
BIBLIOGRAFÍA.....	137

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Características de las fibras por la influencia de los parámetros [7].....	13
Tabla 2. Morfología de las fibras por la influencia de los parámetros [ 7 ].....	15
Tabla 3. Datos para la calibración del potenciómetro .....	22
Tabla 4. Polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos.....	24
Tabla 5. Parámetros de solubilidad de disolventes .....	27
Tabla 6. Parámetros de solubilidad de los polímeros .....	28
Tabla 7. Características del xileno [24] .....	29
Tabla 8. Diferentes concentraciones poliestireno/xileno .....	30
Tabla 9. Representación matricial del experimento 2 <sup>2</sup> .....	37
Tabla 10. Representación matricial del diseño de experimentos 2 <sup>2</sup> y notación Yates .....	39
Tabla 11. Contrastes del diseño factorial 2 <sup>2</sup> .....	40
Tabla 12. Hoja de cálculo en Excel .....	41
Tabla 13. Cálculo del ANOVA con el programa Statgrafics .....	43
Tabla 14. Parámetros con sus respectivos valores de cada nivel .....	48
Tabla 15. Número de experimentos a realizar identificados con notación Yates .....	48
Tabla 16. Recogida de datos del experimento y cálculo de la media y desviación estándar .....	50
Tabla 17. Número de experimentos con valor del diámetro medio y la desviación estándar .....	58
Tabla 18. Generación de los contrastes con metodología Yates .....	59
Tabla 19. Valores de salida por cada factor .....	60
Tabla 20. ANOVA de todos los parámetros e interacciones para el diámetro medio de la fibra.....	65
Tabla 21. ANOVA mejorada para el diámetro medio de la fibra. ....	66
Tabla 22. ANOVA de todas las interacciones del experimento para la desviación estándar del diámetro medio de la fibra. ....	70
Tabla 23. ANOVA mejorada para la desviación estándar del diámetro medio de las fibras .....	71
Tabla 24. Valores de los parámetros para cada uno de los niveles. ....	73
Tabla 25. Relación de aspecto AR y color de los solventes.....	.107
Tabla 26. Tabla resumen de resultados de la morfología de las nanopartículas de plata.....	108
Tabla 27. Generación de contrastes con metodología Yates.....	.112

## LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Membranas de PMMA con tolueno [5].....	11
Figura 2. Nanofibras PMMA con <b>a)</b> diclorometano y <b>b)</b> acetona [5].....	11
Figura 3. Nanofibras de PMMA con <b>a)</b> cloroformo y <b>b)</b> tetrahidrofurano THF [5].....	11
Figura 4. Imágenes de nanofibras de PS con solventes THF en diferentes concentraciones <b>a)</b> 18 wt % <b>b)</b> 20 wt % <b>c)</b> 25 wt % <b>d)</b> 28 wt % <b>e)</b> 30 wt % <b>f)</b> 35 wt % concentraciones [6].....	12
Figura 5. Máquina de electrospinning construida.....	19
Figura 6. Diseño esquemático de equipo de electrospinning, diferentes vistas y dimensiones.....	21
Figura 7. Variador de voltaje (Potenciómetro) de 0 a 120 V.....	23
Figura 8. Fuente de alto voltaje de 0 a 29.5 kV (Diseño y construcción del Dr. Víctor M. Castillo V).....	23
Figura 9. Formación de arco eléctrico durante la prueba de seguridad.....	24
Figura 10. Poliestireno granulado (PS).....	25
Figura 11. Mezcla de poliestireno con diferentes solvente aguarrás, acetona y thinner,.....	25
Figura 12. El xileno disolvió muy bien al poliestireno.....	29
Figura 13. Soluciones de pliestireno/xileno con diferentes concentraciones de acuerdo a la Tabla 8.....	30
Figura 14. Equipo utilizado en el proceso de electrospinning: variador de voltaje,.....	32
Figura 15. Síntesis de nanofibras por el proceso de electrospinning.....	33
Figura 16. Escurrimiento de la solución en el proceso de electrospinning.....	33
Figura 17. Experimentación factorial moviendo un factor a la vez.....	35
Figura 18. Experimentación factorial para encontrar el punto óptimo.....	36
Figura 19. Representación geométrica $2^2$ , con dos factores y dos niveles.....	37
Figura 20. Notación Yates del factorial $2^2$ .....	38
Figura 21. Microscopio de fuerza atómica y caracterización de nano y micro fibras de PS.....	46
Figura 22. <b>a)</b> PS con 9 kV, 0.0692 g/mL, 8 cm y 4 mL/h. <b>b)</b> PS con 9 Kv, 0.0692 g/mL, 20 cm y 4 mL/h.....	46
Figura 23. <b>a)</b> Membranas de PS con 24 kV, 12 cm y 0.0885 g/mL, <b>b)</b> PS con 24 kV, 12cm 0.1295 g/mL y flujo por gravedad en ambos casos.....	47
Figura 24. Microfibras de PS con 9kV, 0.2515 g/mL, distancia 8 cm y 4 mL/h.....	47
Figura 25. Medición del diámetro de las fibras por la opción "distancia entre líneas paralelas.....	49
Figura 26. <b>a)</b> Experimento 1 <b>b)</b> Experimento 2.....	52
Figura 27. <b>a)</b> experimento 3 <b>b)</b> Experimento 4.....	52
Figura 28. <b>a)</b> Experimento 5 <b>b)</b> Experimento 6.....	53
Figura 29. <b>a)</b> Experimento 7 <b>b)</b> Experimento 8.....	53
Figura 30. <b>a)</b> Experimento 9 <b>b)</b> Experimento 10.....	53
Figura 31. <b>a)</b> Experimento 11 <b>b)</b> Experimento 12.....	54
Figura 32. <b>a)</b> Experimento 13 <b>b)</b> Experimento 14.....	54
Figura 33. <b>a)</b> Experimento 15 <b>b)</b> Experimento 16.....	54
Figura 34. <b>a)</b> Experimento 1 <b>b)</b> Experimento 2 (réplica).....	55
Figura 35. <b>a)</b> Experimento 3 <b>b)</b> Experimento 4 (réplica).....	55
Figura 36. <b>a)</b> Experimento 5 <b>b)</b> Experimento 6 (réplica).....	55
Figura 37. <b>a)</b> Experimento 7 <b>b)</b> Experimento 8 (réplica).....	56
Figura 38. <b>a)</b> Experimento 9 <b>b)</b> Experimento 10 (réplica).....	56
Figura 39. <b>a)</b> Experimento 11 <b>b)</b> Experimento 12 (réplica).....	56
Figura 40. <b>a)</b> Experimento 13 <b>b)</b> Experimento 14 (réplica).....	57
Figura 41. <b>a)</b> Experimento 15 <b>b)</b> Experimento 16 (réplica).....	57
Figura 42. Superficie de respuestas en función de la concentración y el flujo manteniendo constantes al voltaje (9 kV) y la distancia (8 cm). $Y = 1.77 + 0.643X_3 - 0.495X_4 - 0.38X_3X_4$ .....	74
Figura 43. Superficie de respuestas en función de la concentración y el flujo, manteniendo constantes voltaje (20 kV), distancia (20 cm). $Y = 2.978 + 1.537X_3 + 0.079X_4 + 0.212X_3X_4$ .....	75
Figura 44. Superficie de respuestas en función de la distancia y el flujo, manteniendo constantes, voltaje (20 kV), concentración (0.362 g/mL). $Y = 4.317 + 0.198X_2 - 0.364X_4 + 0.655X_2 X_4$ .....	76

Figura 45. Superficie de respuestas en función de la distancia y flujo, manteniendo constantes el voltaje (20 kV) y concentración(0.173 g/mL). $Y = 1.6 - 0.23X_2 - 0.288X_4 + 0.155X_2X_4$ .....	77
Figura 46. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes el voltaje (9 kV) y concentración (0.173 g/mL). $Y = 1.221 + 0.094X_2 - 0.002X_4 + 0.113X_2X_4$ .....	77
Figura 47. Superficie de respuestas en función del voltaje y concentración, manteniendo constantes distancia (20 cm) y flujo (1.5 mL/h) $Y = 2.703 + 0.196X_1 + 1.314X_3 + 0.011X_1X_3$ .....	78
Figura 48. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constantes concentración (0.173 g/mL) y flujo (1.5 mL/h). $Y = 1.59 + 0.368X_1 - 0.202X_2 - 0.183X_1X_2$ .....	79
Figura 49. Superficie de respuestas en función del voltaje y la distancia, manteniendo constantes concentración (0.362 g/mL) y flujo (1.5 mL/h). $Y = 4.115 + 0.566X_1 - 0.098X_2 - 0.359X_1X_2$ .....	79
Figura 50. Superficie de respuestas en función del voltaje y la distancia, manteniendo constantes la concentración (0.173 g/mL) y flujo (4.5 mL/h). $Y = 1.301 + 0.082X_1 + 0.066X_2 - 0.141X_1X_2$ .....	80
Figura 51. Superficie de respuestas en función de la distancia y la concentración, manteniendo constantes voltaje(20 kV) y flujo(4.5 mL/h). $Y = 2.668 + 0.389X_2 + 1.285X_3 + 0.464X_2X_3$ .....	81
Figura 52. Superficie de respuestas en función de la distancia y la concentración, manteniendo constantes voltaje (9 kV) y flujo (1.5 mL/h). $Y = 2.386 + 0.0121X_2 + 1.163X_3 + 0.14X_2X_3$ .....	81
Figura 53. Superficie de respuestas en función de la distancia y la concentración, manteniendo constantes voltaje (20 kV) y flujo (4.5 mL/h). $Y = 3.32 - 0.421X_2 + 1.361X_3 - 0.036X_2X_3$ .....	82
Figura 54. Superficie de respuestas en función del voltaje y el flujo, manteniendo constantes la distancia (8 cm) y concentración (0.173 g/mL). $Y = 1.378 + 0.063X_1 - 0.011X_4 - 0.122X_1X_4$ .....	83
Figura 55. Superficie de respuestas en función del voltaje y el flujo, manteniendo constantes la distancia (20 cm) y concentración (0.362 g/mL). $Y = 4.282 + 0.233X_1 + 0.265X_4 + 0.026X_1X_4$ .....	83
Figura 56. Superficie de respuestas en función del voltaje y el flujo, manteniendo constantes la distancia (20 cm) y concentración (0.173 g/mL). $Y = 1.378 + 0.063X_1 - 0.0117X_4 - 0.122X_1X_4$ .....	84
Figura 57. Superficie de respuestas en función de la concentración y flujo, manteniendo constantes el voltaje (9 kV) y la distancia (8 cm). $Y = 1.566 + 0.309X_3 - 0.187X_4 - 0.141X_3X_4$ .....	85
Figura 58. Superficie de respuestas en función de la concentración y flujo, manteniendo constantes al voltaje (20 kV) y la distancia (20 cm). $Y = 1.809 + 0.497X_3 + 0.161X_4 + 0.162X_3X_4$ .....	85
Figura 59. Superficie de respuestas en función de la concentración y flujo, manteniendo constantes el voltaje (9kV) y la distancia (20 cm). $Y = 1.695 + 0.429X_3 + 0.101X_4 + 0.042X_3X_4$ .....	86
Figura 60. Superficie de respuestas en función de la concentración y flujo, manteniendo constantes el voltaje (20 kV) y la distancia (8 cm). $Y = 1.808 + 0.305X_3 - 0.159X_4 - 0.308X_3X_4$ .....	86
Figura 61. Superficie de respuestas en función de, voltaje y concentración, manteniendo constantes la distancia (8 cm) y flujo (1.5 mL/h). $Y = 1.86 + 0.107X_1 + 0.531X_3 + 0.082X_1X_3$ .....	87
Figura 62. Superficie de respuestas en función del voltaje y concentración, manteniendo constantes la distancia (20 cm) y flujo (4.5 mL/h). $Y = 1.88 + 0.087X_1 + 0.565X_3 + 0.094X_1X_3$ .....	87
Figura 63. Superficie de respuestas en función de voltaje y concentración, manteniendo constantes la distancia (8 cm) y el flujo (4.5 mL/h). $Y = 1.514 + 0.135X_1 + 0.083X_3 - 0.086X_1X_3$ .....	87
Figura 64. Superficie de respuestas en función de voltaje y concentración, manteniendo constantes la distancia (20 cm) y el flujo (1.5 mL/h). $Y = 1.621 + 0.027X_1 + 0.3612X_3 - 0.026X_1X_3$ .....	88
Figura 65. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constantes la concentración (0.173g/mL) y el flujo(1.5 mL/h). $Y = 1.294 + 0.039X_1 - 0.344X_2 + 0.014X_1X_2$ .....	88
Figura 66. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constantes la concentración (0.362 g/mL) y el flujo (1.5 mL/h). $Y = 2.187 + 0.095X_1 - 0.204X_2 - 0.094X_1X_2$ .....	89
Figura 67. Superficie de respuestas en función de la distancia y la concentración, manteniendo constantes el voltaje (20 kV) y el flujo (4.5 mL/h). $Y = 1.81 + 0.1606X_2 + 0.3282X_3 + 0.331X_2X_3$ .....	89
Figura 68. Superficie de respuestas en función de distancia y concentración, manteniendo constantes el voltaje (9 kV) y el flujo (1.5 mL/h). $Y = 1.674 - 0.0794X_2 + 0.4182X_3 - 0.031X_2X_3$ .....	90
Figura 69. Superficie de respuestas en función de distancia y concentración manteniendo constantes el voltaje (20 kV) y el flujo (4.5 mL/h). $Y = 1.808 - 0.159X_2 + 0.474X_3 - 0.139X_2X_3$ .....	90
Figura 70. Superficie de respuestas en función del voltaje y del flujo, manteniendo constantes la distancia (8 cm) y la concentración (0.173 g/mL). $Y = 1.3802 + 0.123X_1 + 0.051X_4 + 0.098X_1X_4$ .....	90

Figura 71. Superficie de respuestas en función de voltaje y flujo, manteniendo constantes distancia (20 cm) y concentración (0.173 g/mL). $Y=1.289+0.023X_1+0.029X_4-0.03X_1X_4$ .....	91
Figura 72. Microfibras sintetizadas con 9kV, 10 cm, 0.3158 g/m y 3 mL/h.....	93
Figura 73. Microfibras sintetizadas con 9 kV, 8 cm, 0.3185 g/mL y 4 mL/h .....	95
Figura 74. Microfibras sintetizadas con 9 kV, 12 cm, 0.199 g/mL y 1.5 mL/h .....	96
Figura 75. <b>a)</b> topografía AFM <b>b)</b> contraste de fase <b>c)</b> distribución.....	101
Figura 76. Imágenes TEM y HRTEM de nanopartículas de plata <b>a)</b> partículas esféricas.....	102
Figura 77. <b>a)</b> Topografía AFM <b>b)</b> contraste de fase <b>c)</b> distribución del tamaño .....	105
Figura 78. <b>a)</b> Topografía AFM <b>b)</b> contraste de fase <b>c)</b> distribución del tamaño .....	106
Figura 79. <b>a)</b> topografía AFM <b>b)</b> contraste de fase <b>c)</b> distribución del tamaño .....	107
Figura 80. Imágenes de microfibras de algunos experimentos .....	124
Figura 81. Superficie de respuestas en función de la concentración y flujo, manteniendo constantes voltaje (9 kV) y y distancia (20 cm), $Y=2.682+1.367X_3+0.175X_4+0.064X_3X_4$ .....	125
Figura 82. Superficie de respuestas en función de concentración y flujo, manteniendo constantes voltaje (20kV) y distancia (8 cm). $Y=3011+1.109X_3-0.731X_4-0.288X_3X_4$ .....	126
Figura 83. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes voltaje (9kV) y deconcentración (0.362 g/mL), $Y=3.231+0.818X_2-0.318X_4+0.557X_2X_4$ .....	126
Figura 84. Superficie de respuestas en función de voltaje y concentración, manteniendo constantes distancia (8 cm) y flujo (1.5 mL/h), $Y=3.003+1.738X_1+1.21X_3+0.187X_1X_3$ .....	127
Figura 85. Superficie de respuestas en función de voltaje y concentración, manteniendo constantes distancia (20 cm) y flujo (4.5 mL/h), $Y=2.957+0.1X_1+1.59X_3+0.159X_1X_3$ .....	128
Figura 86. Superficie de respuestas en función de voltaje y concentración, manteniendo constantes distancia (8 cm) y flujo (4.5 mL/h), $Y=1.777+0.502X_1+0.542X_3+0.279X_1X_3$ .....	128
Figura 87. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constante concentración (0.362 g/mL) y flujo (4.5 mL/h), $Y=3.433+0.52X_1+1.114X_2-0.261X_1X_2$ .....	129
Figura 88. Superficie de respuestas en función de distancia y concentración, manteniendo constante voltaje (9kV) y flujo (4.5 mL/h), $Y=2.066+0.791X_2+0.847X_3+0.584X_2X_3$ .....	130
Figura 89. Superficie de respuestas en función de voltaje y flujo permaneciendo constantes, distancia (8 cm) y concentración (0.362 g/mL), $Y=3.266+0.853X_1-0.947X_4-0.072X_1X_4$ .....	131
Figura 90. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes voltaje (20 kV) y concentración (0.362 g/mL), $Y=2.21+0.0966X_2-0.072X_4+0.395X_2X_4$ .....	132
Figura 91. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes voltaje (9 kV) y concentración (0.362 g/mL), $Y=2.00+0.124X_2-0.092X_4+0.235X_2X_4$ .....	132
Figura 92. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes voltaje (20 kV) y concentración (0.173 g/mL), $Y=1.408-0.095X_2+0.074X_4-0.075X_2X_4$ .....	133
Figura 93. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes voltaje (9 kV) y concentración (0.173 g/mL), $Y=1.262+0.0046X_2+0.006X_4+0.053X_2X_4$ .....	133
Figura 94. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constantes concentración (0.362 g/mL) y flujo(1.5 mL/h), $Y=2.023+0.115X_1+0.425X_2+0.066X_1X_2$ .....	134
Figura 95. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constantes concentración (0.173 g/mL) y flujo (4.5 mL/h), $Y=1.374+0.107X_1-0.056X_2-0.114X_1X_2$ .....	134
Figura 96. Superficie de respuestas en función de distancia y concentración manteniendo constante voltaje (9kV) y flujo (4.5 mL/h), $Y=1.588+0.2086X_2+0.3202X_3+0.151X_2X_3$ .....	135
Figura 97. Superficie de respuestas en función de voltaje y flujo, manteniendo constantes distancia (20 cm) y concentración (0.362 g/mL), $Y=2.215+0.091X_1+0.233X_4+0.09X_1X_4$ .....	135
Figura 98. Superficie de respuestas en función de voltaje y flujo ma teniendo constante distancia 8 cm y concentración 0.362 g/mL, $Y=1.994+0.119X_1-0.397X_4-0.007X_1X_4$ .....	135

## 1. INTRODUCCIÓN

El proceso de electrospinning es conocido desde el siglo XVII, actualmente debido al creciente interés en la nanotecnología ha tomado mucha importancia sobre todo en la síntesis de nano y microfibras a partir de un polímero. La historia comienza entre los años de 1731 y 1732 con la publicación de varios trabajos [1], donde describen referente a las influencias electrostáticas del agua, y en 1898 se publica otro trabajo titulado *electro dinámica de expansión de un líquido dieléctrico bajo la expansión de una carga eléctrica*. Fue hasta el año de 1934 cuando se publicó otro trabajo relacionado con la fabricación de fibras sintéticas de polímeros hechas por electrospinning y desde entonces este proceso de fabricación de fibras ha contado con el interés de muchos investigadores, que han producido una considerable cantidad de publicaciones referente al tema, y también de la variedad de diseños de equipos de electrospinning.

El desarrollo de la tecnología aplicado en el diseño de las máquinas, permite construir materiales sintéticos a partir de las nanofibras y nanomembranas, que tienen propiedades únicas en función de su relación área/peso, por ejemplo las nanofibras de 100 nm presentan un área superficial de 100 m<sup>2</sup>/g, y tienen aplicaciones en: filtrado, en la óptica, nanoelectrónica, dispositivos biomédicos[2], matrices para la regeneración y/o reparación de tejidos y órganos como injertos vasculares, nervios, piel, cartílago, huesos, músculos cardiacos, córneas, además en aplicaciones dentales y cosméticas[3,4]. Los dispositivos para ingeniería de tejidos comprenden materiales sintéticos o naturales con una química y arquitectura apropiada que sirven como matriz extra celular artificial (andamiaje) que permite crecer, estructurar espacialmente poblaciones de células de tejidos concretos. Para alcanzar esta importante función, los materiales deben de poseer microestructura porosa, espesor y área superficial de pared, morfología y química superficial, velocidad de degradación, estabilidad mecánica y arquitectura espacial adecuada a la aplicación.

Los soportes constituidos por nanofibras pueden fabricarse con geometrías que permiten rellenar los defectos anatómicos y su arquitectura puede diseñarse para obtener las propiedades mecánicas necesarias para soportar el crecimiento, la propagación y movilidad celular. Otra

propiedad de las nanofibras es su alta capacidad de imitar la matriz extracelular de los tejidos y órganos.

En la última década, las nanopartículas de plata han generado creciente interés debido a sus singulares propiedades ópticas, eléctricas y bactericidas, en comparación con sus homólogos a macroescala, la preparación de nanoestructuras metálicas en medio aislante (dieléctrico) es de sumo interés debido a sus características y puede ser aplicado en diferentes campos como: aplicaciones en energía solar, en investigaciones médicas, espectroscopía, y sensores para detectar contaminación. Las propiedades de las nanopartículas metálicas dispersas en un polímero como medio dieléctrico son de gran utilidad, pocas investigaciones se relacionan con el estudio de nanopartículas metálicas dispersas en resina epóxica. En esta investigación se reporta una técnica para la elaboración de nanopartículas de plata por medio de la reducción en resina epóxica, y con posterior disolución en tres diferentes solventes se obtienen nanopartículas de plata con diferente morfología.

## **1.1. OBJETIVOS**

### **Objetivo general.**

Analizar la morfología de micro y nanofibras de poliestireno, así como de nanopartículas de plata, sintetizadas mediante las técnicas de electrospinning y redox respectivamente, para generar dos modelos matemáticos que permitan predecir el diámetro medio y la desviación estándar del diámetro medio de la fibra, así como el poder contrastar técnicas de análisis estadístico diferentes, acordes a cada uno de los materiales y métodos de síntesis.

### **1.1.1 Objetivos particulares (micro y nanofibras)**

- Realizar pruebas de solubilidad del poliestireno con diferentes disolventes con la finalidad de seleccionar el más adecuado para disolverlo.
- Preparar soluciones con diferentes concentraciones para hacer pruebas con la técnica de electrospinning y así establecer los valores máximos y mínimos de los parámetros de concentración.
- Aplicar el método estadístico diseño de experimento multifactorial  $2^k$  ( $2^4$ ), para encontrar el número de experimentos a realizar

- Sintetizar en cada experimento las micro y nanofibras mediante la técnica de electrospinning
- Caracterizar las micro y nanofibras en el microscopio de fuerza atómica (AFM), con la finalidad de poder medir los diámetros de las microfibras.
- Encontrar el modelo matemático que permita predecir a partir de sus diferentes parámetros los modelos matemáticos de predicción del diámetro medio de las fibras y la desviación estándar del diámetro medio de la fibra.

### **1.1.2 Objetivos particulares (nanopartículas de plata)**

- Preparar muestras de resina pura con los diferentes disolventes (Tolueno, DMSO y Formamida) y una sin solvente en sustrato de vidrio para ser caracterizada en el AFM.
- Preparar tres muestras de la mezcla partículas de plata/resina con los disolventes (Tolueno, DMSO y Formamida) en sustrato de vidrio.
- Caracterizar las muestras en el AFM para la medición y el análisis de la morfología de las NpAg.

## **1.2. ESTADO DEL ARTE**

Existen publicaciones referente al estudio de la morfología de las nano y microfibras [5], donde reportan las diferentes características que adquieren las nanofibras cuando son sintetizadas por la técnica de electrospinning a partir de siete diferentes soluciones de poli metacrilato de metilo (PMMA), los solventes utilizados fueron: cloroformo, acetona, tolueno, diclorometano, 2,2,2 tetrahidrofurano, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) y el tetrahidrofurano (THF), en este trabajo reportan las diferentes características de las nanofibras como son el diámetro, porosidad y el grado de concentración (la población). Los experimentos se realizaron con los siguientes parámetros: concentración de 0.06 gr/mL, voltaje de 20 kV, diámetro interno de la aguja 0.9 mm, distancia entre la punta de la aguja y el sustrato, 15 cm, razón de flujo 1.2 mL/h. En las figuras 1, 2 y 3 se muestran las morfologías de las nanofibras.



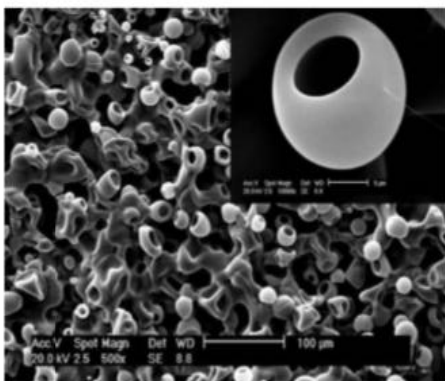


Figura 1. Membranas de PMMA con tolueno [5]

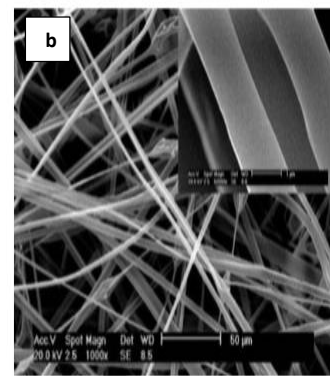
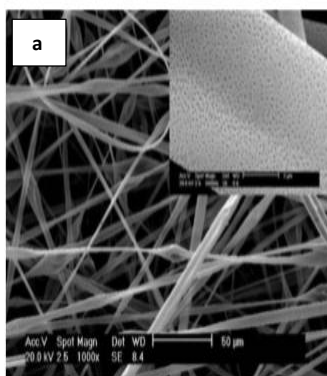


Figura 2. Nanofibras PMMA con **a)** diclorometano y **b)** acetona [5]

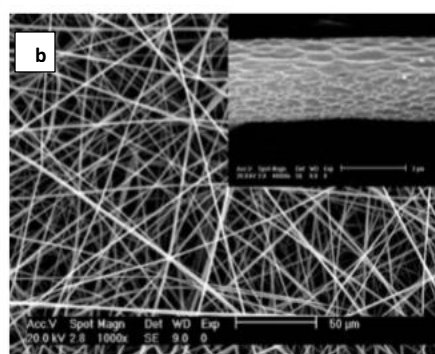
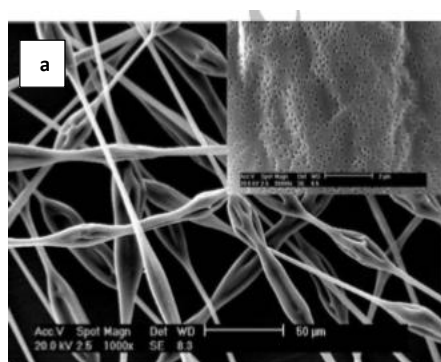


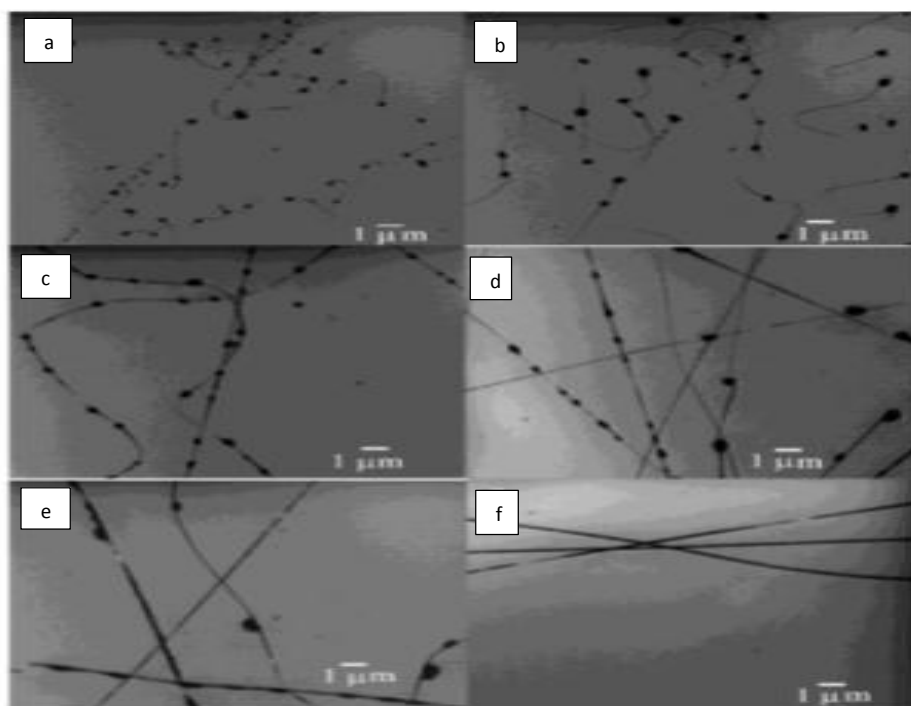
Figura 3. Nanofibras de PMMA con **a)** cloroformo y **b)** tetrahidrofurano THF [5]

Otros trabajos reportan la síntesis de fibras por la técnica de electrospinning de diferentes polímeros con otros solventes, poliestireno disuelto en solvente THF [6], donde se varió la concentración en el rango de 18 a 35% en peso con el fin de estudiar la morfología de las fibras y la formación de poros, la viscosidad de la solución aumentó en la medida que aumentó la concentración de PS y el tamaño de las fibras aumentó con la concentración más alta, manteniendo los demás parámetros constantes (voltaje, distancia y flujo) Figura 4.

Desde el inicio que variaron el voltaje de 5 a 12 kV influyó en la disminución del diámetro de 20 a 10 micrómetros, permaneciendo constantes los parámetros (concentración, distancia y flujo). La distancia de la aguja al colector se redujo de 35 a 15 cm en intervalos de 5 en 5 cm, y conservando constantes los demás parámetros, observaron que el tamaño del diámetro de la

fibra no cambió significativamente. En lo que respecta al parámetro de flujo, observaron que con el aumento del flujo aumenta el tamaño del poro.

Las condiciones para la síntesis de microfibras a partir de una solución de polietireno (PS) disuelto en THF, las obtuvieron a partir de una concentración de 30 a 35 % en peso y con un voltaje entre 7.5 y 10 kV, a una distancia de 35 cm entre la punta de la aguja y el colector metálico y con un flujo de 0.07 mL/min; bajo estas condiciones se obtienen diámetros alrededor de 10 micras con una superficie contexturizada y nanoporos sobre ella en un rango que va de 50 a 200 nm.



*Figura 4. Imágenes de nanofibras de PS con solventes THF en diferentes concentraciones a) 18 wt % b) 20 wt % c) 25 wt % d) 28 wt % e) 30 wt % f) 35 wt % concentraciones [6]*

En la Figura 4 se observa como los diámetros de las fibras de poliestireno aumentan en la medida en que aumenta la concentración en peso de la solución.

Por su parte los investigadores [6], reportan que con la técnica de electrospinning existe la posibilidad de crear fibras en escala micro y nanométrica las cuales tienen importantes aplicaciones biomédicas; ésta técnica aporta a los elementos sintetizados diversas características como: superficie por unidad de área, porosidad y una serie de propiedades mecánicas, y aplicaciones interesantes a nivel biotecnológico. “La técnica es versátil y de fácil ensamble lo

que ha permitido procesar una gran variedad de polímeros, integrando en los últimos años otras clases de materiales; sin embargo durante el desarrollo del proceso existen una serie de variables que influyen en las características de los elementos obtenidos, ya sea porque están ligadas a las características del material base o porque su desempeño está relacionado con otros parámetros dentro del proceso” [7]. La finalidad de esta indagación es conocer la influencia e interrelación de algunas variables en el proceso de electrospinning, en morfología y características de las fibras. Por la importancia de la información para esta investigación se presentan las Tablas 1 y 2 referenciando a sus autores, en la primera se detalla la manera de cómo cada uno de los parámetros influye en el diámetro y la forma de las nanofibras en la segunda se describe los parámetros que afectan la morfología de las fibras y sus aplicaciones

Tabla 1. Características de las fibras por la influencia de los parámetros [7]

Parámetros		Característica que aporta
Concentración de la solución del polímero	↑	Dificulta el paso de la solución a través del capilar.
	↓	Las fibras se rompen en gotas antes de llegar al plato colector.
Tensión superficial	↑	Aparición de defectos (beads) en las fibras.
	↓	Obtención de fibras lisas, para disminuir la tensión superficial se puede adicionar solvente con baja tensión como el etanol.
Conductividad de la solución	↑	Mayor transporte de cargas, mayor estiramiento de la solución, fibras más delgadas.
	↓	Menor transporte de cargas, menor estiramiento de la solución, fibras más gruesas.
Voltaje	↑↑	Fibras gruesas, distorsión del jet, aparición de beads.
	↓	Poco impulso para llegada de la solución al plato colector.
Flujo de salida	↑	Fibras más gruesas, beads con mayores tamaños.
	↓	Mayor tiempo para la evaporación del solvente, fibras sin defectos.
Distancia aguja colector	↑	Las fibras pueden romperse debido a su propio peso. mayor estiramiento de la solución, obtención de fibras delgadas
	↑↑	Aparición de defectos (beads) en las fibras, al trabajar con muy altas o muy bajas distancias
	↓↓	
	↓	Poco tiempo para la evaporación del solvente por lo tanto, las fibras llegan húmedas al plato colector
Humedad relativa	↑	Aparición de poros en las nanofibras

**La concentración de la solución:** cuando los polímeros se disuelven la concentración de la solución es directamente proporcional a la concentración del polímero. Por lo tanto, cuanto más alta sea la concentración mayor será el diámetro de las fibras resultantes, por tal situación la viscosidad se convierte en una de las variables más determinantes en el diámetro de las fibras [8]

**El voltaje:** es uno de los parámetros controlables más importantes dentro del proceso de electrospinning. Resultados previos muestran que el diámetro de la fibra es proporcional al voltaje aplicado debido que generalmente hay más disolución en el chorro, aplicar voltajes elevados hace que más fluido se transporte en el chorro lo que resulta en fibras con mayores diámetros [9].

**Flujo de salida:** el aumento en la rapidez de inyección produce un incremento en el diámetro de las fibras y puede incrementar en el tamaño de los defectos como 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 [10, 11].

**La distancia entre la punta de la aguja y el plato colector:** la distancia es un parámetro controlable importante que influye en la morfología y diámetro de las fibras, trabajar con distancias muy grandes las fibras podrían romperse debido a su propio peso, especialmente si las fibras son de diámetro pequeño [12]. Con distancias pequeñas no se daría el tiempo suficiente para que el disolvente se evapore antes de alcanzar el plato colector lo que ocasionaría defectos en las fibras y deformación de las mismas, en ambos casos mencionados anteriormente se ha observado la aparición de defectos o fibras húmedas que promueven la obtención de fibras aplanadas o con forma de cintas [13]. A mayor distancia la solución tendrá mayor tiempo de vuelo lo que promoverá un mayor estiramiento de las fibras y por ende se tendrá una disminución en el diámetro antes de depositarse en el plato colector [14].

**La humedad:** es un parámetro ambiental muy importante en la creación de fibras, ya que un porcentaje alto de humedad en el aire generaría un ambiente propicio para la ionización de partículas de la solución del polímero lo cual retardaría la evaporación del solvente produciendo goteos y mal formación de fibras. Un porcentaje óptimo de humedad relativa está entre el 10% y 40%. [15] Evaluaron la influencia de la humedad en las fibras obtenidas por medio de la

técnica de electrospinning y demostraron la aparición de pequeños poros circulares en la superficie de las fibras debido al aumento en la humedad. El agua condensada en la superficie de las fibras al ser sintetizadas en un ambiente con alta humedad, puede tener influencia en la morfología de las fibras especialmente cuando se trabaja con disolventes volátiles. Los poros pueden promover una transferencia de proteínas y una migración celular mucho más ágil y fácil en ingeniería de tejidos. A continuación se presenta una tabla donde se describe los parámetros que afectan la morfología de las fibras y sus aplicaciones, por la importancia de la información para esta investigación se presenta la Tabla 2 de manera parcial, haciendo referencia a sus autores.

Tabla 2. Morfología de las fibras por la influencia de los parámetros [ 7 ]

<i>Forma de la fibra</i>	<i>Parámetros involucrados</i>
<i>Aplanada</i>	Se atribuyen a la formación de una capa de polímero en la superficie de la fibra, debido a la desigual evaporación del disolvente, la presión atmosférica tiende a colapsar la forma redonda de la fibra. Puede estar relacionada con el tipo de disolvente y la adición de sales a la solución. Cantidad de sales, repulsión de Coulomb entre los jets fibras con formas de este tipo.
<i>Cintas</i>	Se forman en las mismas condiciones de las fibras con forma aplanada
<i>Helicoidales</i>	Ocurre por la deformación del jet debido al impacto con el plato colector. La concentración de la solución promueve este comportamiento. El ángulo de incidencia del jet influye en la obtención de este tipo de fibras.
<i>Ramificadas</i>	Se relaciona con la aparición de pequeños jets en la superficie del primer jet. La inestabilidad entre las fuerzas eléctricas y la tensión superficial generan inestabilidad del jet.
<i>Huecas</i>	Es posible obtener este tipo de fibras por medio de electrospinning coaxial o por proceso químico en las fibras electrohiladas
<i>Fibras con beads</i>	Los principales parámetros asociados con la formación de gotas (beads) en el proceso son la tensión superficial y las propiedades viscoelásticas de la solución. Flujo de salida, distancia, entre la punta de la aguja y el plato colector, voltaje aplicado, peso molecular, viscosidad de la solución, pueden promover la formación de este tipo de defectos
<i>Fibras con poros</i>	Humedad relativa y presión de vapor del disolvente contribuye a la aparición de poros en la superficie de las fibras

Referente al estudio de la morfología de las NpAg, las nanopartículas se pueden obtener a partir de diferentes materiales y en diversas formas como esferas, barras, alambres y tubos; también es posible controlar las condiciones de reacción y método de síntesis que permita la obtención de diversas estructuras nanométricas, entre ellas nanopartículas poliméricas, nanopartículas metálicas, liposomas (pequeñas burbujas hechas del mismo material que la membrana celular) y otros tipos de materiales, dependiendo en gran medida de la aplicación específica para la cual se elija implementar [16].

Otros autores reportan en sus artículos que el método de reducción química es el que con más frecuencia se emplea para la preparación de nanopartículas de plata como dispersiones estables, coloidales en agua o disolventes orgánicos. Inicialmente la reducción de varios complejos con iones  $\text{Ag}^+$  conduce a la formación de átomos de plata ( $\text{Ag}^0$ ) la cual es seguida por la asociación de grupos oligoméricos, estos grupos pueden dar lugar a la formación de nanopartículas coloidales de plata [17,18].

Los investigadores argumentan que el mecanismo de formación de las disoluciones coloidales a partir de la reducción de iones de plata consta de dos etapas diferentes, las cuales son: la nucleación y el crecimiento; el proceso de nucleación requiere una energía de activación alta, mientras que el proceso de crecimiento requiere baja energía de activación. El tamaño y forma de las nanopartículas de plata dependerá de las velocidades relativas de estos procesos, que pueden ser controladas con la modificación de algunos de los parámetros de reacción, entre estos se encuentran: la concentración de la solución, la temperatura, el potencial de hidrógeno (pH) y el poder reductor, entre otros [19,20]

### 1.3. JUSTIFICACIÓN

En esta investigación se reportan dos modelos matemáticos que permiten predecir las dimensiones de los diámetros y la uniformidad (desviación estándar) de las microfibras del polímero hidrofóbico poliestireno, sintetizado por la técnica de electrospinning, variando cuatro parámetros (voltaje, distancia entre la punta de la aguja y el sustrato, concentración de la

solución y flujo). Así como el análisis de la morfología de las nanopartículas de plata, a partir del nitrato de plata disperso en diferentes disolventes y usando una resina epóxica como agente reductor.

Las fórmulas permiten generar gran cantidad de información de manera gráfica, la cual facilita la labor de los estudiosos del tema, ya que se puede utilizar para sintetizar nano y microfibras con determinados requerimientos de diámetros, con un mínimo número de experimentos.

En lo referente a las nanopartículas de plata los hallazgos abren las puertas para conseguir nanoestructuras de plata altamente sensibles al medio ambiente dieléctrico, condición ideal para aplicaciones en sensores colorimétricos de moléculas, para detectar contaminación en el agua u otros fluidos.

## **PARTE 1**

# **SÍNTESIS DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS MEDIANTE ELECTROSPINNING**



## 2. ELECTROSPINNING

### 2.1 Descripción de la técnica

La técnica de electrospinning es un proceso mediante el cual una solución de polímero líquido cargado eléctricamente se introduce en un campo eléctrico. La solución de polímero líquido se inyecta por medio de una jeringa a una aguja conectada a un voltaje directo de 10 a 30 kV, y un electrodo metálico conectado a tierra (0 V), separado entre 3-30 cm de la aguja de alto voltaje, en este electrodo es donde se reciben las nanofibras. El polímero es expulsado de la aguja que tiene un diámetro interno entre 0.5 y 1.5 mm. En este punto, la gota colgante de la solución en la punta de la aguja se deforma hasta adquirir una forma cónica (cono de Taylor), si el voltaje sobrepasa un valor crítico, la fuerza eléctrica sobrepasa la tensión superficial y un haz fino cargado eléctricamente es expulsado. Una vez que el solvente se evapora, lo que queda en el electrodo aterrizado son nanofibras sólidas [5]. Figura 5

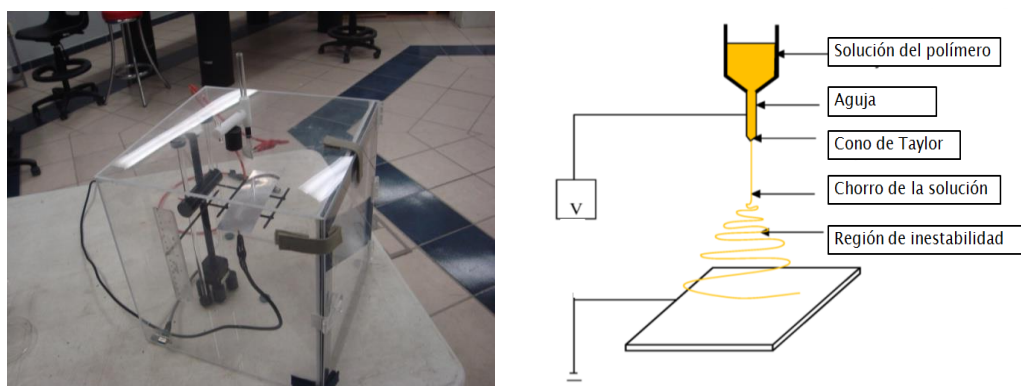


Figura 5. Máquina de electrospinning construida

El trabajo de investigación se realizó por etapas tales como: consultas bibliográficas, construcción de la caja para el proceso de electrospinning, solubilidad de los polímeros, las pruebas y finalmente los experimentos

En la primera etapa que es la consulta bibliográfica se indagó en lo referente a los conceptos hidrofílico e hidrofóbico y las propiedades que tienen estos materiales, así como lo relacionado con las estructuras moleculares de los polímeros y sus propiedades físicas [6]. El uso de la técnica de electrospinning para sintetizar nanofibras [7,15]

## **2.2 Diseño y construcción del equipo**

En la segunda etapa que es la construcción de la caja Figura 6, se armó una caja en forma de cubo de 30 cm de arista en material acrílico de 3 mm de espesor, en el interior se montó un mecanismo de ascenso y descenso del electrodo de tierra compuesto por un motor eléctrico conectado a un variador de velocidad con rango de operación entre 700 miliamperes a 1 amper, al motor se le acopló un tornillo en material plástico de 13 mm de diámetro con rosca de 14 hilos por pulgada y 23 centímetros de longitud, y deslizándose sobre el tornillo un yugo de mismo material plástico de 2.5 centímetros de diámetro por 10 centímetros de longitud con un barreno roscado en el centro de 12 mm de diámetro y un barreno liso en cada extremo del yugo de 8.2 mm, en el barreno se alojan dos guías de cristal sólido de 0.8 mm de diámetro por 29 centímetros de longitud, sobre el yugo se hicieron dos perforaciones de 3 mm en dirección perpendicular al barreno roscado y los barrenos sin rosca, con el objetivo de acoplar la base del electrodo de tierra. Después de varias pruebas y ajustes finalmente, el motor y las guías fueron pegados con silicón. Es de suma importancia que los materiales sean no metálicos debido a que se trabaja con altos voltajes [5], en la Figura 6 se presenta la caja de electrospinning terminada.

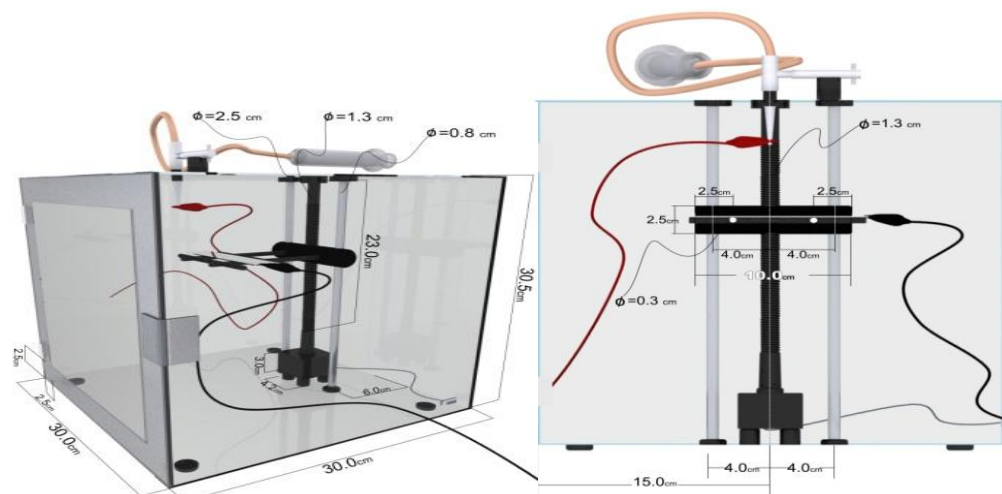


Figura 6. Diseño esquemático de equipo de electrospinning, diferentes vistas y dimensiones

Un vez construida la caja, se procedió a realizar la calibración de la fuente de alto voltaje, con el uso de un multímetro y un variador de voltaje de 0 a 120V (potenciómetro), se obtuvieron diferentes lecturas de la fuente de alto voltaje, esta acción permitió variar el voltaje de 11 kV a 29.5 kV de una manera estable en el electrodo de alto voltaje, si se conecta la fuente de alto voltaje directamente a la línea de 120 V, el voltaje se eleva hasta 29,500 V, por eso fue necesario hacer la Tabla 3, para facilitar el trabajo posterior.

Tabla 3. Datos para la calibración del potenciómetro

Porcentaje en la perilla del potenciómetro	Voltaje de salida ( kV )
5	0
10	0
12	3 -5
13	3-6
14	3-6
15	3-6.5
20	4.8-9
21	8-11.2
22	11.6
23	12.2
24	12.8
25	13.6
26	14.1
27	14.8
28	15.3
29	16.0
30	17.4
31	18.2
32	19.0
33	19.6
34	20.2
35	21.0
40	25.4
45	27.9
50	29.2
55	29.4
60	29.5
65	29.5
70	29.5



Figura 7. Variador de voltaje (Potenciómetro) de 0 a 120 V

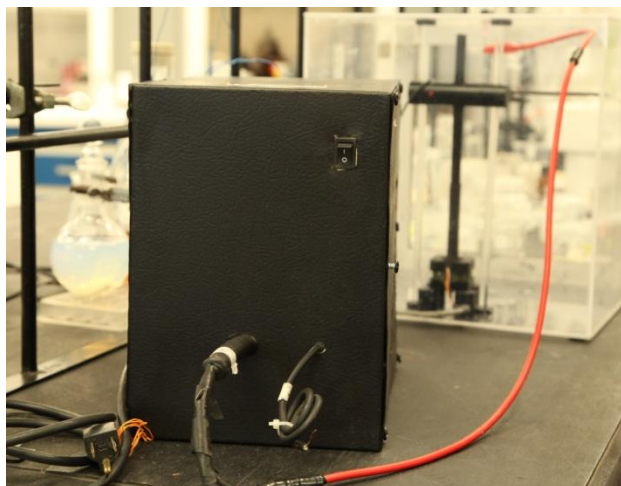


Figura 8. Fuente de alto voltaje de 0 a 29.5 kV (Diseño y construcción del Dr. Víctor M. Castillo V)

### 2.3 Pruebas de voltaje

Se hicieron pruebas de voltaje en vacío (sin solución) para detectar la formación de arcos entre la aguja y el electrodo de tierra, la prueba se realizó con una distancia de 3 centímetros entre la aguja y el electrodo de tierra, el arco se formó cuando la perilla del variador de voltaje coincidió con la marca del 29 % lo cual en la Tabla 3 indica que el voltaje máximo al que debe operar el proceso de electrospinnin no debe de exceder de 16.0 kV para una distancia entre electrodos de 3 centímetros. Esta prueba se toma como medida de seguridad ya que sí se sobrepasa éste voltaje se podría dañar la fuente de alto voltaje y destruir la estructura de las fibras [5].

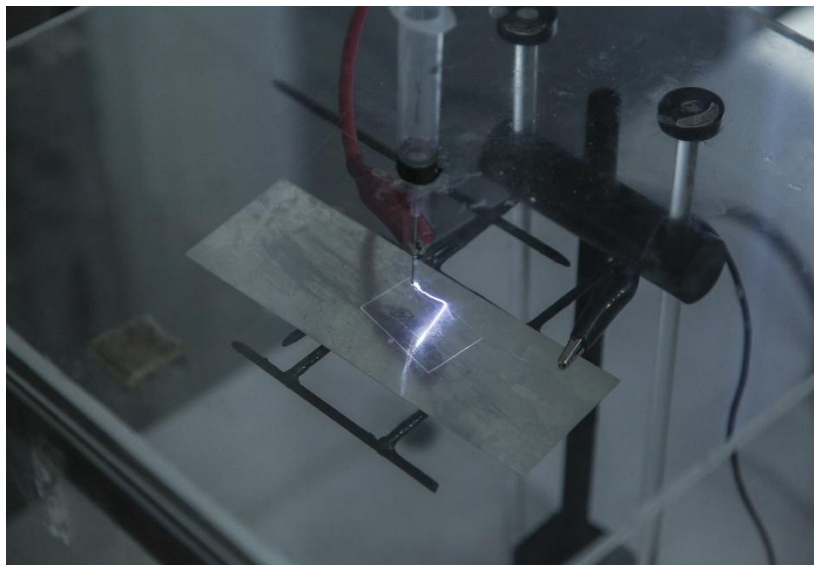


Figura 9. Formación de arco eléctrico durante la prueba de seguridad

## 2.4 Polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos

Antes de entrar a la etapa de la solubilidad de los polímeros se hizo una investigación para clasificar los polímeros en dos grupos hidrofílicos (afinidad por el agua) e hidrofóbicos (rechazan el agua) [21,22] quedando la lista como sigue:

Tabla 4. Polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos.

Polímeros hidrofílicos	Polimeros hidrofóbicos
ABS (acrilonitrilo-butadieno – estireno)	PE (polietileno)
PA (poliamida) mejor conocido como Nylon	POM (polioxido de metileno)
PBT (polibutileno tereftalato)	PVC (cloruro de polivinilo)
PC (policarbonato)	PP (polipropileno)
PET (polietilen tereftalato)	PS (poliestireno)
PMMA (polimetil metacrilato)	PTFE (conocido como teflón)
POM (polioximetileno) copolimero	
SAN (estireno – acrilonitrilo)	
PU (poliuretano)	

De acuerdo con la lista anterior se decidió hacer los experimentos con, poliestireno que es un polímero hidrofóbico y como solventes: acetona, aguarrás y thinner, con estos materiales se hicieron las pruebas para saber cómo reaccionaban los solventes con el polímero y se observó lo siguiente: en la mezcla acetona- poliestireno, el poliestireno se precipitó al fondo del frasco formándose algo semejante a una tortilla de masa, se observó que la acetona fue capaz de unir los granos de poliestireno pero no los disolvió, en las mezclas aguarrás poliestireno y thinner - poliestireno, los granos de poliestireno no fueron capaces de unirse entre sí, esto es, permanecieron con su forma original aunque su dureza disminuyó, dado que al aplicar suave presión a los granos se deforman fácilmente.



Figura 10. Poliestireno granulado (PS)



Figura 11. Mezcla de poliestireno con diferentes solvente aguarrás, acetona y thinner, de izquierda a derecha

Para facilitar la solubilidad del polímero los granos se trituraron por medios mecánicos y se prepararon de nuevo las mezclas obteniéndose los mismos resultados, de esta manera se

descartan dichos solventes ya que no son los adecuados para disolver el poliestireno. Lo que se busca es que los granos de poliestireno queden totalmente disueltos formando una solución o un gel que permita fluir libremente por el diámetro interior de las agujas entre (0.5 mm y 1.5 mm)

En vista de la problemática para encontrar el solvente adecuado, se consultó un documento [23] referente a la solubilidad de los polímeros (es decir su interacción con disolventes de varios tipos), cabe mencionar que este documento fue importante para encontrar el solvente adecuado, ya que se basa en la medición de la **densidad de energía cohesiva** (DEC) de los líquidos, de ésta forma:  $DEC = \text{calor molar de vaporización}$ . Ésta cantidad depende de la magnitud de las fuerzas de atracción intermolecular, las cuales se oponen a la vaporización.

En el caso de los polímeros, la densidad de energía cohesiva se mide indirectamente, puesto que no se les puede vaporizar. Se aprovecha la circunstancia de que los **líquidos solo disuelven sustancias con polaridad muy similar a ellos** [23]. La raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva es el parámetro de solubilidad “ $\delta$ ”

$$\delta = \sqrt{DEC}$$

Éste parámetro expresa la afinidad entre las sustancias y solamente hay solubilidad si las “ $\delta$ ” del polímero y el solvente no difieren más de una unidad.

Un valor alto del parámetro de solubilidad indica una alta polaridad. Los datos de la Tabla 5 además de indicar la polaridad de las diferentes sustancias, nos sirven para seleccionar cuáles solventes pueden usarse para disolver un determinado polímero.



Tabla 5. Parámetros de solubilidad de disolventes

Disolvente	$\delta = \sqrt{DEC}$
N-Hexano (éter de petróleo)	7.3
N- octano	7.6
Metil- ciclohexano	7.8
Di-isopropil-cetona	8.0
Aguarrás ( $\alpha$ y $\beta$ pineno)	8.1
Ciclohexano	8.2
Dipenteno	8.5
Tetracloruro de carbono	8.6
Piperidina	8.7
Xileno	8.8
Tolueno	8.9
1,2-dicloropropano	9.0
Benceno	9.2
Cloroformo	9.3
Tetracloroetano	9.4
Tetralina	9.5
Dicloro etileno	9.8
Ciclohexanona	9.9
Dioxano	9.9
Acetona	10
Etanol	12.7
Agua	23.4

Tabla 6. Parámetros de solubilidad de los polímeros

Polímeros	$\delta = \sqrt{DEC}$
Poliétileno	7.9-8.10
Polipropileno	7.90
Hule estireno – butadieno (25% E)	8.10-8.54
Poli – isopreno (hule natural)	7.90-8.35
Polibutadieno	8.40
Poliestireno	8.50-9.70
Policloropreno (neopreno)	9.20 a 9.40
Hule nitrilo (25% acrilonitrilo)	9.20-9.50
Polimetilmetacrilato (PMMA)	9.00-9.50
Policloruro de vinilo (PVC)	9.40-9.70

De la Tabla 6 se sabe que el poliestireno tiene **un parámetro de solubilidad entre 8.5 y 9.7**, con este rango de valores es posible conocer una lista de solventes que pueden usarse para disolver este material, teniendo en cuenta que la diferencia de estos valores no deben de ser mayor a la unidad, es por eso que tanto el aguarrás y la acetona con parámetros de solubilidad de 8.1 y 10 respectivamente no pudieron disolver el poliestireno con parámetro de 8.5 a 9.7 y con un valor medio de 9.1 ya que la diferencia del parámetro aguarrás con el del polímero se encuentra en el límite y la diferencia entre el parámetro de la acetona es mayor que la unidad.

Según la Tabla 5 para disolver el poliestireno los solventes ideales serían a) acetato de etilo con parámetro 9.1, b) 1,2 dicloropropano con parámetro 9.0, c) benceno con parámetro de 9.2 d) tolueno con 8.9 y e) xileno con 8.8.

Tabla 7. Características del xileno [24]

Fórmula	$C_6H_4(CH_3)_2$
Peso molecular	106.17
Momento dipolar	1.3D
Punto de ebullición	145°C
Punto de fusión	-25°C
Densidad relativa	0.88
Pureza	96%

Se procedió a hacer la prueba de solubilidad con el solvente xileno obteniéndose muy buenos resultados ya que los granos de PS se disolvieron completamente en el transcurso de 2 horas de reposo.



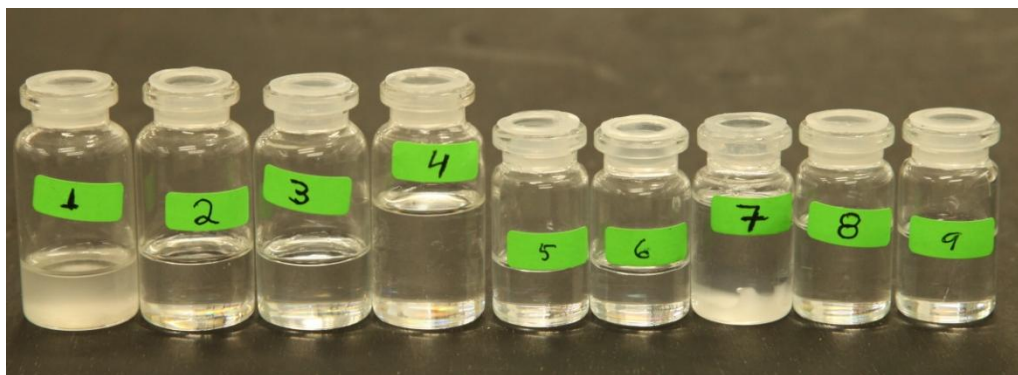
Figura 12. El xileno disolvió muy bien al poliestireno

## 2.5 Preparación de soluciones.

La tercera etapa consistió en preparar soluciones [25] con diferentes concentraciones como se presenta a continuación:

*Tabla 8. Diferentes concentraciones poliestireno/xileno*

Concentración	Gramos de poliestireno	Mililitros de Xileno	Solución en g/mL
1	0.4	4	0.100
2	0.5	4	0.125
3	0.6	4	0.150
4	2.0	4	0.500 (gel)
5	1.0	4	0.250
6	1.5	4	0.375 (gel)
7	3.0	4	0.750 (gel)
8	0.7	4	0.175
9	1.3	4	0.325 (gel)



*Figura 13. Soluciones de poliestireno/xileno con diferentes concentraciones de acuerdo a la Tabla 8*

## 2.6 Pruebas de síntesis de nanofibras con las diferentes concentraciones.

Se hicieron pruebas variando algunos parámetros, para efectos de muestra se describen a continuación las condiciones en que se llevaron a cabo 3 pruebas.

**Prueba 1**

Distancia entre electrodos (cm)	Concentración de la solución (g/mL)	Voltaje aplicado (kV)	Diámetro interior de la aguja. (mm)
3	0.1	12	1

En esta prueba se observó que se formaron gotitas pequeñas en la punta de la aguja y que fueron proyectadas a un mismo lugar formando una gota grande en el electrodo de tierra (lámina de aluminio) que a su vez soportaba un cubre objeto de cristal, no se observó la formación de fibras debido al escurrimiento del fluido, y se concluyó que la densidad del fluido no es la adecuada para el diámetro de la aguja.

**Prueba 2**

Distancia entre electrodos (cm)	Concentración de la solución (g/mL)	Voltaje aplicado (kV)	Diámetro interior de la aguja. (mm)
3	0.25	12	1

En esta prueba se presentó formación de fibras y se observó que se solidificaron al contacto con el aire formando cúmulos en el porta objetos del electrodo de tierra, cuando se incrementó el voltaje a 17 kV la fibra se dividió en más hilos de menor diámetro y se escuchó un zumbido y la aguja emitió destellos color violeta, resultado la formación de manchas blancas en el cubre objetos y esporádicamente generándose leves arcos eléctricos.

### Prueba 3

Distancia entre electrodos (cm)	Concentración de la solución (g/mL)	Voltaje aplicado (kV)	Diámetro interior de la aguja. (mm)
3	0.1	12	0.5

En esta prueba se cambió el diámetro de la aguja para probar con densidades bajas, se evitó el escurrimiento y se observó el menisco formado por la solución del cual emanó luz violeta que se proyectó hacia el electrodo de tierra, en esta prueba se capturaron las fibras en papel aluminio y se observó un cambio en el color de este.

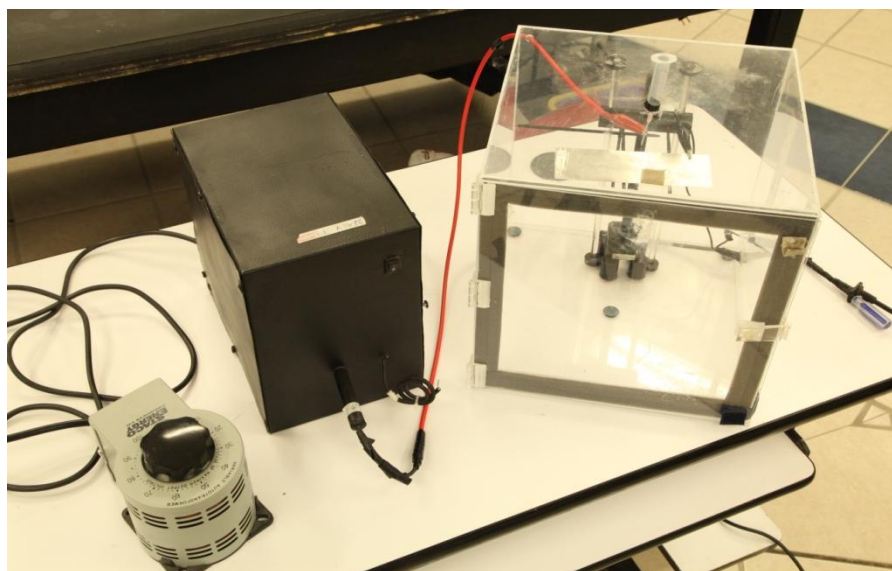
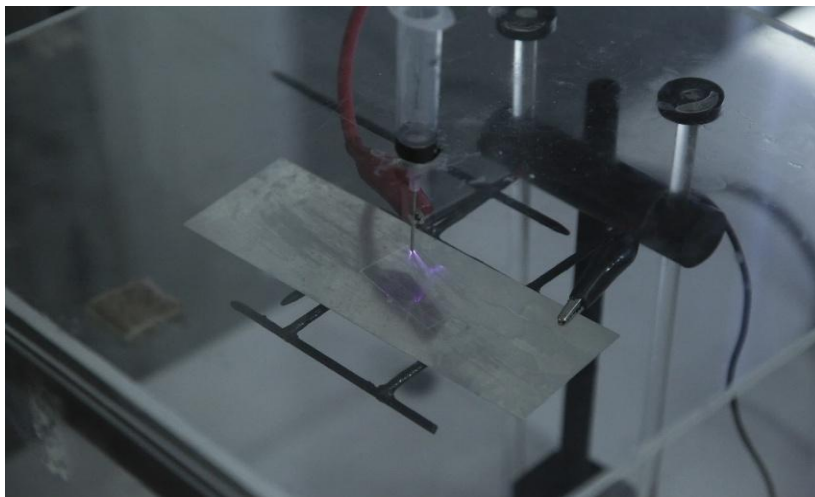
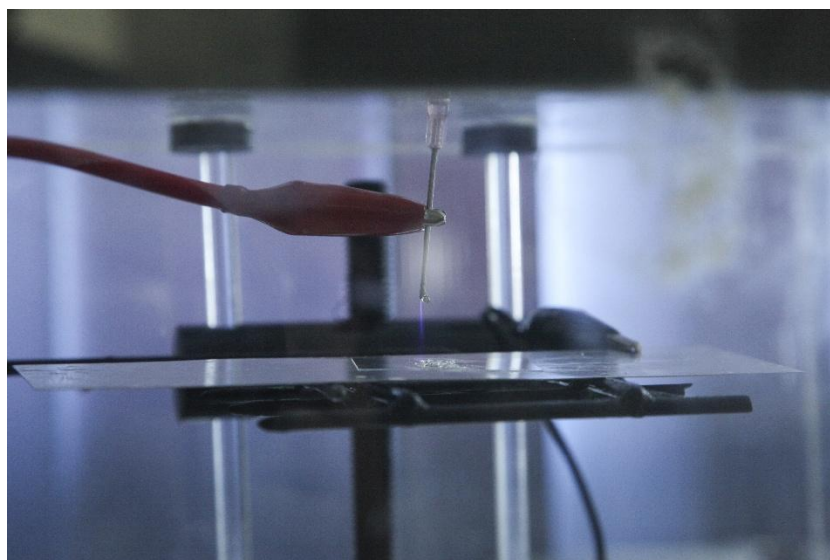


Figura 14. Equipo utilizado en el proceso de electrospinning: variador de voltaje, fuente de alto voltaje y caja.



*Figura 15. Síntesis de nanofibras por el proceso de electrospinning.*



*Figura 16. Escurrimiento de la solución en el proceso de electrospinning.*

Se hicieron más pruebas con diferentes concentraciones llegando a la conclusión de que para un diámetro de aguja de 1 mm las concentraciones bajas como la 1, 2 y 3 escurrieron en demasía, lo cual propició la formación de cúmulos en el electrodo de tierra, se solucionó la situación poniendo una solución diluida en una aguja más delgada. Las soluciones con alta concentración (los geles) 4, 6, 7 y 9 no fluyeron con ninguno de los diámetros de aguja ya que se solidificaron en la punta de la misma.

### 3 METODO ESTADÍSTICO

Durante el proceso de electrospinning existen factores como: la humedad, la temperatura, el voltaje, la densidad, el tiempo etc., que influyen en las características de las nanofibras como el diámetro y la morfología.

Los factores a controlar para desarrollar el experimento son los siguientes:

- 1.- Voltaje (A)
- 2.- Distancia entre electrodos (B)
- 3.- Razón de Flujo (C)
- 4.- Densidad (D)

Dado que estos factores toman valores en rangos continuos, la experimentación punto por punto de cada uno de los factores elevaría considerablemente el número de experimentos o de tratamientos, ya que se tendría que hacer un experimento por cada valor que cambie dentro del rango de cada factor. Por lo anterior es menester buscar un método estadístico que involucre a todos los factores y sus rangos. Este método es “Diseño de experimentos multifactorial  $2^k$ ”.

El diseño de experimentos factorial  $2^k$  [26] adaptado a los factores utilizados en la experimentación nos queda de la siguiente manera  $2^4 = 16$ , donde K representa los 4 factores y el 2 son los niveles (máximo y mínimo de cada factor), y el 16 es el número de tratamientos o experimentos realizados. En la siguiente sección se describe con detalle lo que es el diseño factorial  $2^k$



### 3.1 Diseño factorial 2k

Es un diseño experimental que permite estudiar de manera simultánea el efecto de varios factores, en estos diseños ocurre que:

- Todos los factores tienen la misma importancia a priori.
- Se estudian efectos lineales y efectos de interacción entre los factores.
- Predominan los factores cuantitativos, aunque no se restringe a estos.
- La experimentación factorial se realiza considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores y se corre en orden aleatorio.

**Ventajas de la experimentación factorial contra la experimentación moviendo un factor a la vez.**

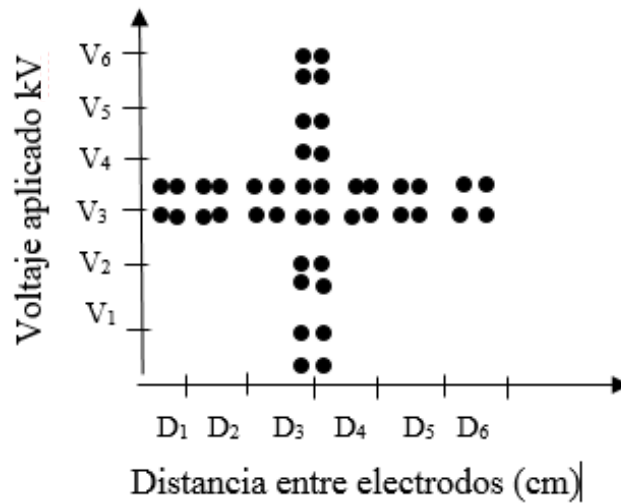


Figura 17. Experimentación factorial moviendo un factor a la vez

Los resultados de mover un factor a la vez solo son válidos cuando el comportamiento de la respuesta es lineal respecto a cada uno de los factores estudiados, situación que frecuentemente no se da en la práctica. En la Figura 17 vemos que se necesita una gran cantidad de puntos para cubrir el área del cuadrante.

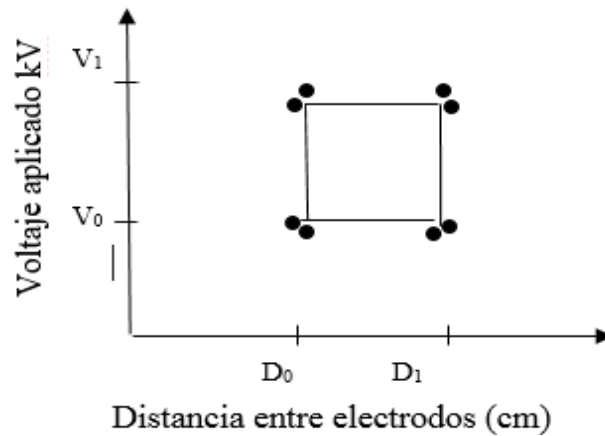


Figura 18. Experimentación factorial para encontrar el punto óptimo

La experimentación factorial es mucho más que mover un factor a la vez, se llega al punto óptimo con un mínimo de corridas experimentales. En este contexto punto óptimo significa encontrar la mayor cantidad de información con el menor número de experimentos. Figura 18, moviendo un factor a la vez puede ocurrir que nunca se llegue al óptimo.

A manera de ilustración, se aborda un ejemplo para explicar el método, el diseño experimental  $2^k$ , donde K el número de factores en este caso 2 (el voltaje y la distancia entre electrodos) y cada uno de los factores tiene dos niveles: 3kV y 15kV para el Factor A (voltaje), y 4 cm y 20 cm para el factor B (la distancia entre electrodos). El experimento se representa con dos factores debido a que el experimento con 4 sería complejo representarlo geoméricamente.

### 3.2 Representación geométrica del diseño $2^2$

Para representar geoméricamente el diseño  $2^2=4$  es conveniente escribirlo en una matriz, Tabla 9, hay siete diferente maneras de representar matricialmente el diseño.

Tabla 9. Representación matricial del experimento 2<sup>2</sup>

Factor	A B	A B	A B	A B	A B	A B	Notación de Yates
Tratamiento 1	bajo bajo	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub>	A <sup>-</sup> B <sup>-</sup>	- -	0 0	-1 -1	(1)
Tratamiento 2	alto bajo	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub>	A <sup>+</sup> B <sup>-</sup>	+ -	1 0	1 -1	<i>a</i>
Tratamiento 3	bajo alto	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	A <sup>-</sup> B <sup>+</sup>	- +	0 1	-1 1	<i>b</i>
Tratamiento 4	alto alto	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	A <sup>+</sup> B <sup>+</sup>	+ +	1 1	1 1	<i>ab</i>

Para ilustrarlo mejor se usan las nomenclaturas de las dos últimas columnas, la notación de Yates y la notación de -1 y 1. Esta última es útil cuando se ajustan modelos de regresión a los datos y es la notación que por omisión utiliza el paquete estadístico Statgraphics para escribir cualquier arreglo factorial que genera. La notación de Yates permite representar y calcular fácilmente los **efectos** y los **contrastes** de los niveles de los factores, (estos conceptos serán abordados posteriormente).

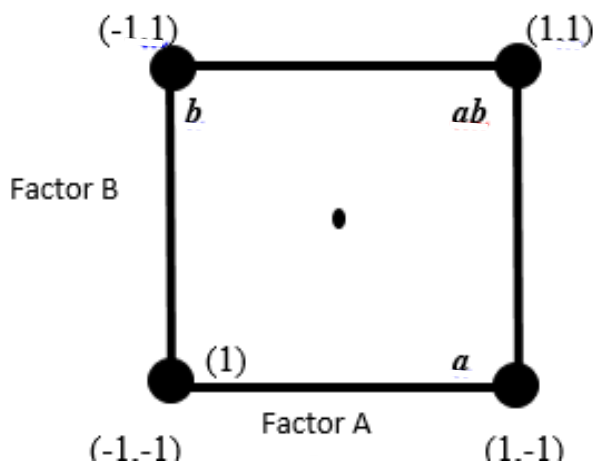


Figura 19. Representación geométrica 2<sup>2</sup>, con dos factores y dos niveles

Cada vértice del cuadro representa un punto de diseño o tratamiento. El área limitada por el cuadrado se conoce como la región experimental, y en principio las conclusiones que se tengan

solo tienen validez sobre esta región. Note que el cuadro estaría centrado en las coordenadas (0,0), que significan el valor medio del rango entre los niveles de los factores (Figura 19)

### 3.3 Efecto principal y efecto de interacción

El efecto **principal** estimado de un factor es la diferencia entre la media en el nivel alto del factor y la media en su nivel bajo. El efecto de **interacción** de dos factores A y B es la diferencia entre el efecto de A en el nivel alto de B y el efecto de A en el nivel bajo de B. Aplicando esta definición a la representación geométrica (Figura 20) del factorial  $2^2$  y como la notación de Yates representa el total de  $n$  repeticiones en cada punto de diseño. Los efectos se calculan con la ayuda de la Figura 20.

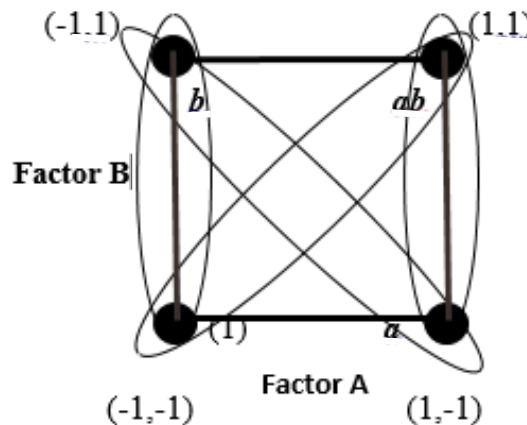


Figura 20. Notación Yates del factorial  $2^2$

$$\text{Efecto (A)} = \frac{(a + ab)}{2n} - \frac{(b + (1))}{2n} = \frac{1}{2n}(a + ab - b - (1)) \quad (1)$$

Similarmente, el efecto B es:

$$Efecto(B) = \frac{(b + ab)}{2n} - \frac{(a + (1))}{2n} = \frac{1}{2n}(b + ab - a - (1)) \quad (2)$$

El efecto de interacción, que también es una diferencia de medias entre las diagonales, está dado por:

$$Efecto(AB) = \frac{(ab + (1))}{2n} - \frac{(a + b)}{2n} = \frac{1}{2n}(ab + (1) - a - b) \quad (3)$$

### 3.4 Contrastes

Para poder afirmar si los efectos de los niveles de los factores contribuyen de manera significativa en los resultados, se deben probar las hipótesis mediante el análisis de varianza ANOVA que es una técnica de análisis estadístico que permite superar la ambigüedad que presenta la estimación de diferencias significativas cuando se comparan grupos o muestras. Para obtener el ANOVA es necesario obtener los **contrastes**

Tabla 10. Representación matricial del diseño de experimentos 2<sup>2</sup> y notación Yates

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Factor</b>	<b>A B</b>	<b>A B</b>	<b>A B</b>	<b>A B</b>	<b>A B</b>	<b>A B</b>	Notación de Yates
Tratamiento1	bajo bajo	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub>	A <sup>-</sup> B <sup>-</sup>	- -	0 0	-1 -1	(1)
Tratamiento2	alto bajo	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub>	A <sup>+</sup> B <sup>-</sup>	+ -	1 0	1 -1	a
Tratamiento3	bajo alto	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	A <sup>-</sup> B <sup>+</sup>	- +	0 1	-1 1	b
Tratamiento4	alto alto	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	A <sup>+</sup> B <sup>+</sup>	+ +	1 1	1 1	ab

Los contrastes se obtienen fácilmente a partir de la tabla de signos (columna 5) y la notación Yates (columna 8) de la Tabla 10

Tabla 11. Contrastes del diseño factorial  $2^2$

A	B	AB	Yates
-	-	+	(1)
+	-	-	a
-	+	-	b
+	+	+	ab

De la Tabla 11 el contraste de A se obtiene multiplicando la columna A por la columna de Yates, esto es:

$$\text{Contraste de A}=[a+ab-b-(1)]$$

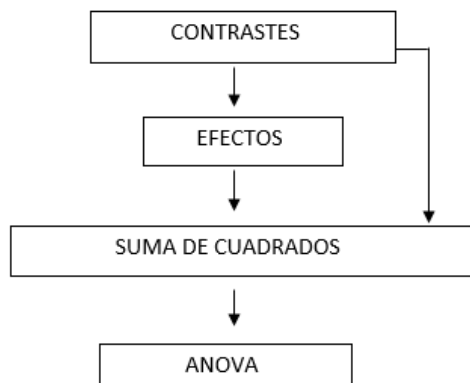
De manera similar el contraste de B y el de la interacción AB

$$\text{Contraste de B}=[b+ab-a-(1)]$$

$$\text{Contraste de AB}=[ab+(1)-a-b]$$

Si a los contrastes los dividimos por  $2n$ , obtenemos los efectos calculados en la Sección 3.3, dicho de otra manera, en un factorial  $2^K$  con  $n$  réplicas, si los contrastes se dividen entre  $n2^{k-1}$  se obtienen los efectos, esto nos indica que se pueden obtener los efectos a partir de los contrastes.

### 3.5 Pasos para calcular el ANOVA con ejemplos de Excel y paquete estadístico Statgraphics



Los contrastes y los efectos, el término independiente y los coeficientes del modelo de regresión se pueden calcular fácilmente con el programa Excel, Tabla 12. Se realizó un ejercicio incluyendo las 6 variables y una respuesta para cada tratamiento (64 respuestas hipotéticas).

En la Tabla 12 presentada parcialmente, se muestra un arreglo de los datos donde se aprecia los valores de los efectos, contrastes de los niveles de los factores. El término independiente es la media de los datos de respuesta y los coeficientes del modelo se calculan sacando la mitad al efecto de cada interacción.

Tabla 12. Hoja de cálculo en Excel

-1	-1	1	1	1	<b>abef</b>	10.7	10.7	10.7	-10.7	-10.7	10.7
1	-1	1	1	-1	<b>cef</b>	7.2	-7.2	-7.2	7.2	-7.2	7.2
-1	1	-1	1	1	<b>acef</b>	7.2	7.2	-7.2	7.2	-7.2	7.2
-1	1	1	-1	1	<b>bcef</b>	7.9	-7.9	7.9	7.9	-7.9	7.9
1	-1	-1	-1	-1	<b>abcef</b>	10.2	10.2	10.2	10.2	-10.2	10.2
-1	1	1	1	-1	<b>def</b>	10.3	-10.3	-10.3	-10.3	10.3	10.3

Tabla 12. Hoja de cálculo en Excel (continuación).

1	-1	-1	1	1	<b>adef</b>	9.9	9.9	-9.9	-9.9	9.9	9.9
1	-1	1	-1	1	<b>abef</b>	7.4	-7.4	7.4	-7.4	7.4	7.4
-1	1	-1	-1	-1	<b>abdef</b>	10.5	10.5	10.5	-10.5	10.5	10.5
1	1	-1	-1	1	<b>cdef</b>	9.6	-9.6	-9.6	9.6	9.6	9.6
-1	-1	1	-1	-1	<b>acdef</b>	15.1	15.1	-15.1	15.1	15.1	15.1
-1	-1	-1	1	-1	<b>bcdef</b>	8.7	-8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
1	1	1	1	1	<b>abcdef</b>	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1
					FACTORES	A	B	C	D	E	
					CONTRASTES	82.2	28.2	10.2	95	-21.8	
					EFFECTOS	2.569	0.881	0.319	2.969	-0.68	
					COEFICIENTES DEL MODELO	1.284	0.441	0.159	1.484	-0.34	
					TÉRMINO INDEPENDIENTE	9.77813					

Con el paquete estadístico Statgraphics se hizo una simulación con los 6 factores y una respuesta para obtener el ANOVA, Tabla 13 este análisis nos permite detectar cuáles de los efectos de los factores no son significativos y así eliminarlos y mandarlos al error, para después calcular un nuevo ANOVA.



Tabla 13. Cálculo del ANOVA con el programa Statgraphics

Analysis of Variance for DIAMETRO FIBRA					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:VOLTAJE	96.9528	1	96.9528	47440.99	0.0000
B:DISTANCIA	16.245	1	16.245	7949.01	0.0000
C:FLUJO	0.300313	1	0.300313	146.95	0.0000
D:DENSIDAD	286.203	1	286.203	140044.87	0.0000
E:VISCOSIDAD	5.36281	1	5.36281	2624.13	0.0000
F:TIEMPO	230.588	1	230.588	112831.32	0.0000
AB	24.8512	1	24.8512	12160.22	0.0000
AC	0.690313	1	0.690313	337.78	0.0000
AD	0.632813	1	0.632813	309.65	0.0000
AE	5.69531	1	5.69531	2786.83	0.0000
AF	21.2878	1	21.2878	10416.56	0.0000
BC	11.045	1	11.045	5404.54	0.0000
BD	23.12	1	23.12	11313.09	0.0000
BE	3.38	1	3.38	1653.90	0.0000
BF	1.125	1	1.125	550.49	0.0000
CD	5.04031	1	5.04031	2466.33	0.0000
CE	0.165313	1	0.165313	80.89	0.0000
CF	1.40281	1	1.40281	686.42	0.0000
DE	3.06281	1	3.06281	1498.70	0.0000
DF	0.0028125	1	0.0028125	1.38	0.2452
EF	2.15281	1	2.15281	1053.42	0.0000
ABC	13.2613	1	13.2613	6489.00	0.0000
ABD	20.8013	1	20.8013	10178.48	0.0000
ABE	2.53125	1	2.53125	1238.59	0.0000
ABF	1.90125	1	1.90125	930.32	0.0000
ACD	5.36281	1	5.36281	2624.13	0.0000
ACE	0.165312	1	0.165312	80.89	0.0000
ACF	0.340313	1	0.340313	166.52	0.0000
ADE	3.57781	1	3.57781	1750.70	0.0000
ADF	9.79031	1	9.79031	4790.60	0.0000
AEF	0.382813	1	0.382813	187.32	0.0000
BCD	5.445	1	5.445	2664.35	0.0000
BCE	0.405	1	0.405	198.17	0.0000
BCF	4.205	1	4.205	2057.59	0.0000
BDE	3.38	1	3.38	1653.90	0.0000
BDF	2.645	1	2.645	1294.25	0.0000
BEF	10.125	1	10.125	4954.37	0.0000
CDE	16.1028	1	16.1028	7879.43	0.0000
CDF	1.01531	1	1.01531	496.81	0.0000
CEF	1.57531	1	1.57531	770.83	0.0000
DEF	12.3753	1	12.3753	6055.49	0.0000
ABCD	1.36125	1	1.36125	666.09	0.0000
ABCE	13.7812	1	13.7812	6743.45	0.0000
ABCF	2.53125	1	2.53125	1238.59	0.0000
ABDE	43.7113	1	43.7113	21388.81	0.0000
ABDF	3.00125	1	3.00125	1468.57	0.0000
ABEF	0.03125	1	0.03125	15.29	0.0002
ACDE	3.85031	1	3.85031	1884.04	0.0000
ACDF	19.0653	1	19.0653	9329.05	0.0000
ACEF	13.9128	1	13.9128	6807.82	0.0000
ADEF	6.93781	1	6.93781	3394.81	0.0000
BCDE	2.0	1	2.0	978.64	0.0000
BCDF	5.12	1	5.12	2505.32	0.0000
BCEF	5.12	1	5.12	2505.32	0.0000
BDEF	0.02	1	0.02	9.79	0.0027
CDEF	2.36531	1	2.36531	1157.40	0.0000

ABCDE	15.9613	1	15.9613	7810.17	0.0000
ABCDF	17.1112	1	17.1112	8372.88	0.0000
ABCEF	7.80125	1	7.80125	3817.31	0.0000
ABDEF	7.41125	1	7.41125	3626.48	0.0000
ACDEF	15.8203	1	15.8203	7741.20	0.0000
BCDEF	0.72	1	0.72	352.31	0.0000
ABCDEF	3.51125	1	3.51125	1718.13	0.0000
blocks	0.00125	1	0.00125	0.61	0.4371
Total error	0.12875	63	0.00204365		
Total (corr.)	1045.97	127			

R-squared = 99.9877 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 99.9756 percent  
Standard Error of Est. = 0.0452068  
Mean absolute error = 0.00771484  
Durbin-Watson statistic = 2.01972 (P=0.5442)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0.00993629

#### The StatAdvisor

The ANOVA table partitions the variability in DIAMETRO FIBRA into separate pieces for each of the effects. It then tests the statistical significance of each effect by comparing the mean square against an estimate of the experimental error. In this case, 62 effects have P-values less than 0.05, indicating that they are significantly different from zero at the 95.0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 99.9877% of the variability in DIAMETRO FIBRA. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 99.9756%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.0452068. The mean absolute error (MAE) of 0.00771484 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 5.0%, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 5.0% significance level.

Para determinar cuáles efectos se mandan al error, se toma en cuenta;

1. La magnitud del **p-valor**, los efectos que tengan un p-valor mayor que 0.2 se pueden eliminar y mandarlos al error.
2. La credibilidad en el ANOVA depende de los grados de libertad del error, que debe ser mayor o igual que 8.
3. El coeficiente de determinación ajustado baja su valor si el efecto añadido al modelo no aporta nada. Si al quitar un efecto éste baja más de 3% posiblemente merece la pena dejarlo en el modelo. Este se calcula mediante la ecuación 4.

$$CDA = \frac{CMT - CME}{CMT}(100) \quad (4)$$

Donde:

*CDA* = Coeficiente de determinación ajustado

*CMT* = Suma de cuadrados medios totales

*CME* = Cuadrado medio del error

### 3.6 Modelo de regresión

Para encontrar respuestas entre los niveles de los factores se construye un modelo de regresión, este ejemplo de modelo se construyó considerando 3 factores y dos niveles, ecuación 5

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + B_{1,2,3}X_1X_2X_3 + B_{1,2}X_1X_2 + B_{1,3}X_1X_3 + B_{2,3}X_2X_3 \quad (5)$$

Donde:

$Y$  = La respuesta dentro del rango de los niveles de cada uno de los factores

$B_0$  = El promedio de todas las respuestas

$B_1, B_2, B_3, B_{1,2}, B_{1,3}, \dots$ , etc. = La mitad del efecto de cada factor y de cada interacción.

$X_1, X_2, X_3$ ; Se define en una escala codificada de -1 a +1 (los niveles bajo y alto de  $A, B$  y  $C$ ), se consideró que el diseño de experimentos factoriales  $2^K$  es el mejor para estudiar de manera simultánea los efectos de los niveles de los factores, además de que permitirá encontrar un modelo matemático (modelo de regresión) para predecir aproximación de resultados en los diámetros de las nanofibras, también se cuenta con el paquete estadístico Statgraphics que puede ser utilizado como herramienta de apoyo en las fases de diseño de experimentos y en la de análisis de resultados.

## 4. FASE EXPERIMENTAL

### 4.1 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico, que por sus siglas en inglés (*Atomic Force Microscope*) se le denomina (AFM), sirve para caracterizar la superficie de muestras sólidas y semisólidas, relativamente planas, puede obtener información morfológica de las muestras en 3D a partir de sus imágenes topográficas, también se emplea en la determinación de propiedades mecánicas de la materia tales como: fuerzas de atracción, repulsión, viscosidad, dureza y elasticidad. El principio de funcionamiento de este instrumento consiste en que al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su relieve mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica, la punta se localiza al final del brazo del

cantilever de 100 a 200 micras de largo, la fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione y un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie, y mediante el empleo de técnicas ópticas y la electrónica de detección y respuesta se obtiene un mapa de la topografía de la muestra, este tipo de medida puede ser aplicada tanto a materiales aislantes, semiconductores o conductores.

En la fase de experimentación se realizaron catorce pruebas para determinar la concentración mínima con la que se forman micro y nano fibras, se inició con concentración de 0.13-0.2 g/mL y voltajes de 9 y 25 kV a una distancia fija de 12 cm, se caracterizaron con el AFM de la marca Nanosurf modelo EasyScan 2 (Figura 21), obteniendo como resultado la formación de fibras fue a partir de una concentración de 0.173 g/mL, Figuras (22-24).

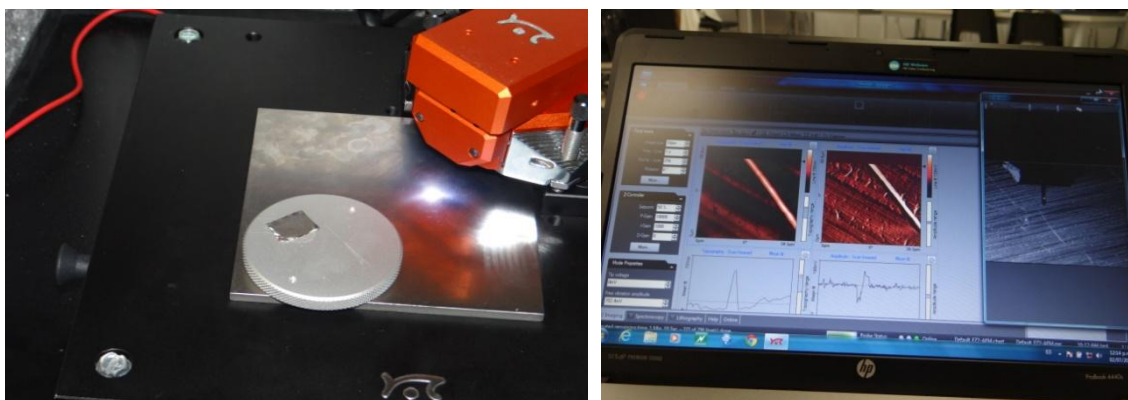


Figura 21. Microscopio de fuerza atómica y caracterización de nano y micro fibras de PS

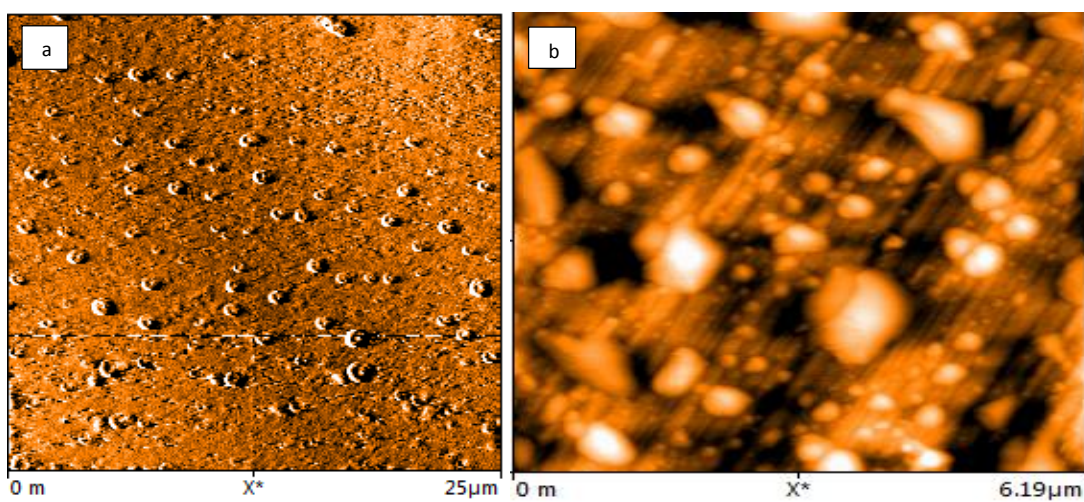


Figura 22. **a)** PS con 9 kV, 0.0692 g/mL, 8 cm y 4 mL/h. **b)** PS con 9 Kv, 0.0692 g/mL, 20 cm y 4 mL/h

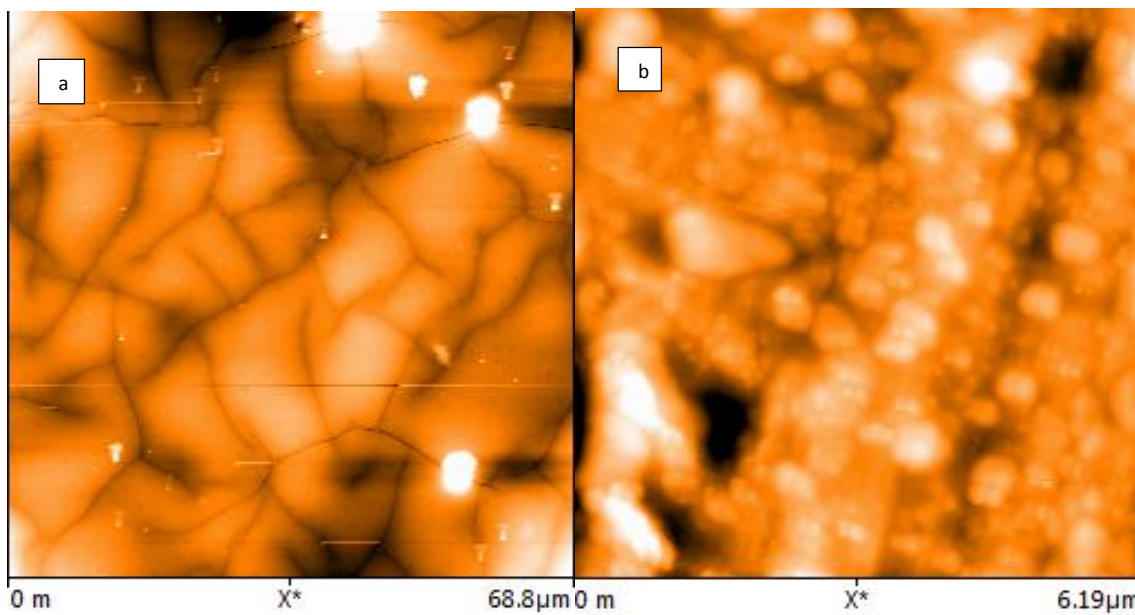


Figura 23. **a)** Membranas de PS con 24 kV, 12 cm y 0.0885 g/mL, **b)** PS con 24 kV, 12cm 0.1295 g/mL y flujo por gravedad en ambos casos.

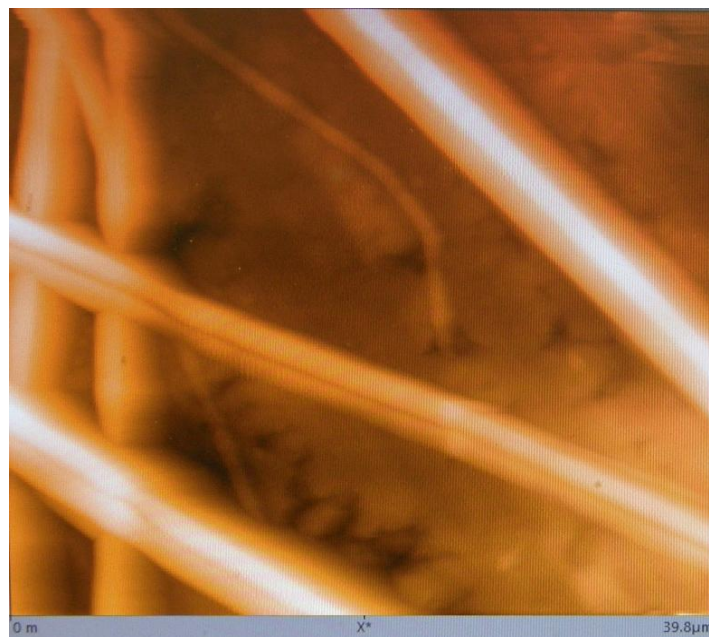


Figura 24. Microfibras de PS con 9kV, 0.2515 g/mL, distancia 8 cm y 4 mL/h

## 4.2 Experimento factorial 2<sup>4</sup>

Los niveles son el -1 para el nivel bajo y el 1 para el nivel alto y los parámetros son: A (Voltaje); B (Distancia); C (Concentración); D (Flujo), con estos parámetros se generó el número de experimentos Tabla 14

Tabla 14. Parámetros con sus respectivos valores de cada nivel

	NIVEL	-1	1
A	Voltaje	9 Kv	25 Kv
B	Distancia	8 cm	20 cm
C	Concentración	0.173 g/mL	0.362 g/mL
D	Flujo	1.5 mL/h	4.5 mL/h

Estos experimentos se hicieron en las siguientes condiciones de temperatura y humedad: la temperatura fluctúa entre los 25 °C y 30 °C y el porcentaje de humedad relativa entre 43 y 65, los parámetros fijos son, el diámetro de la aguja de 0.5 mm, la longitud de la aguja de 3 cm y el tiempo de síntesis de 15 minutos.

Tabla 15. Número de experimentos a realizar identificados con notación Yates

Experimento	A	B	C	D	Yates	Kv	cm	g/mL	mL/h
1	-1	-1	-1	-1	1	9	8	0.173	1.5
2	1	-1	-1	-1	a	25	8	0.173	1.5
3	-1	1	-1	-1	b	9	20	0.173	1.5
4	1	1	-1	-1	ab	25	20	0.173	1.5
5	-1	-1	1	-1	c	9	8	0.362	1.5
6	1	-1	1	-1	ac	25	8	0.362	1.5
7	-1	1	1	-1	bc	9	20	0.362	1.5
8	1	1	1	-1	abc	25	20	0.362	1.5

Tabla 15. Número de experimentos a realizar identificados con notación Yates (continuación).

9	-1	-1	-1	1	d	9	8	0.173	4.5
10	1	-1	-1	1	ad	25	8	0.173	4.5
11	-1	1	-1	1	bd	9	20	0.173	4.5
12	1	1	-1	1	abd	25	20	0.173	4.5
13	-1	-1	1	1	cd	9	8	0.362	4.5
14	1	-1	1	1	acd	25	8	0.362	4.5
15	-1	1	1	1	bcd	9	20	0.362	4.5
16	1	1	1	1	abcd	25	20	0.362	4.5

### 4.3 Captura de datos

El diámetro de las nano y micro fibras de cada uno de los experimentos y de la réplica, se midió con la ayuda del software asociado al microscopio de fuerza atómica de la marca Nanosurf modelo EasyScan 2, con la opción de “distancia entre líneas paralelas” Figura 25. En todas las mediciones se calculó el promedio y la desviación estándar de los diámetros medidos para cada uno de los experimentos como se muestran en la Tabla 16.

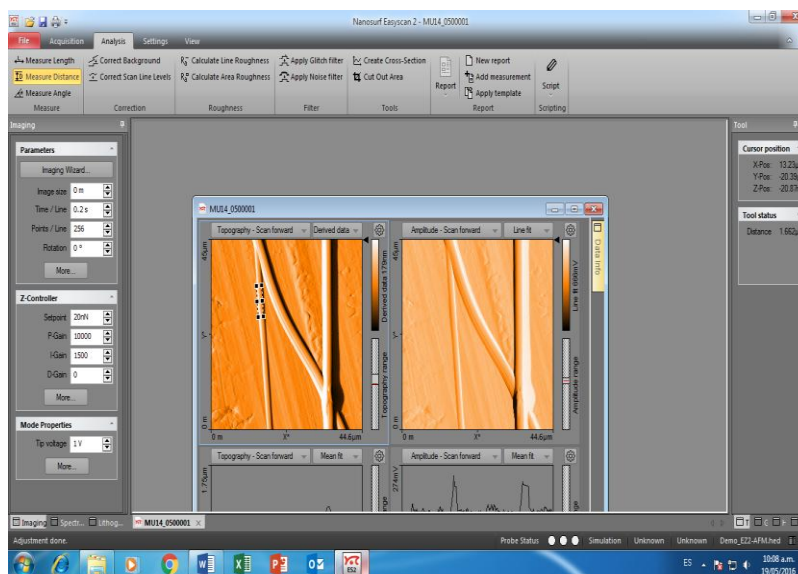


Figura 25. Medición del diámetro de las fibras por la opción "distancia entre líneas paralelas"

Tabla 16. Recogida de datos del experimento y cálculo de la media y desviación estándar

Experimento	Diámetros de fibras en Micrómetros ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro medio ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )
1	2.074, 0.978, 1.167, 1.475	1.42	0.4796
2	1.256, 1.13, 1.36, 1.6, 2.539	1.57	0.5648
3	1.131, 1.033, 1.67, 1.004, 1.19, 0.639, 0.874, 1.04, 1.33, .941, 0.728, 1.40	1.081	0.2887
4	1.66, 1.05, 0.735, 0.865, 0.887	1.039	0.3645
5	1.77, 1.68, 2.089	1.84	.2150
6	7.94, 7.85, 5.99, 4.25	6.50	1.752
7	5.312, 3.049, 4.187, 3.94, 3.75	4.04	0.8239
8	4.007, 4.21, 4.80, 6.19, 4.9, 2.95	4.009	1.211
9	0.491, 0.721, 0.376, 0.284, 1.026, 1.00, 1.00, 1.00, 0.4717	0.707	0.3057
10	1.139, 0.826, 0.953, 1.060, 2.64	1.323	0.7452
11	1.43, 1.74, 1.42, 1.67, 1.47, 1.22	1.491	0.288
12	1.02, .0.455, 0.856, 0.522, 1.35	0.838	0.3681
13	1.49, 2.65, 2.33, 0.632, 2.17	1.854	0.8040
14	4.078, 4.25, 2.89, 2.22, 3.65, 3.03, 1.87, 2.5, 1.87, 2.36, 2.69	2.855	0.8274
15	5.79, 5.06, 5.2, 5.152, 0.651, 2.77, 1.17, 1.683, 0.720	3.132	2.156
16	3.194, 3.16, 6.43, 4.21, 4.01	4.20	1.332
<b>R E P L I C A</b>			
1	0.752, 1.425, 0.697, 1.75, 0.968, 1.17	1.082	0.410
2	2.488, 3.41, 3.3, 3.3	3.12	0.4275
3	1.39, 2.11, 1.21, 1.06, 0.991, 1.16	1.32	0.410
4	1.188, 1.98, 2.05, 2.33, 2.31, 2.66, 1.62, 1.52, 2.88, 3.125, 2.38	2.13	0.5456
5	5.88, 4.00, 7.40, 1.67	4.737	2.473
6	2.608, 5.000, 3.792	3.800	1.691



Tabla 16. Recogida de datos del experimento y cálculo de la media y desviación estándar (continuación).

7	5.620, 2.740, 2.488, 3.570	3.602	1.420
8	3.790, 4.380, 5.570, 4.877, 3.420, 6.420, 3.600, 3.460, 5.250, 3.640	4.440	1.044
9	2.150, 1.400, 1.200, 1.500, 1.300, 1.100, 1.670, 1.400, 0.689, 0.915, 1.220, 1.090, 0.690, 1.090, 1.200, 2.400, 1.470, 1.520	1.333	0.4362
10	1.700, 1.900, 1.600, 0.797, 0.487, 0.899, 1.520, 1.390, 1.920, 1.480, 0.441, 1.760, 2.000, 1.530, 1.700, 0.897, 1.640, 4.570, 2.340, 1.590, 1.230	1.590	0.843
11	1.390, 0.562, 1.880, 2.220, 0.550, 1.000, 2.500, 1.180, 0.982, 1.320	1.358	0.6455
12	0.901, 1.360, 1.650, 2.070, 1.720, 1.890, 1.950, 1.580, 1.710, 1.830, 3.100	1.796	0.5367
13	1.390, 2.180, 1.220, 1.440, 1.540, 0.435, 0.658, 0.509, 1.570	1.215	0.576
14	4.708, 3.250, 2.690, 3.000, 3.125	3.366	0.784
15	6.230, 5.090, 5.073	5.464	0.663
16	7.990, 2.670, 5.000, 6.000	5.415	2.212

#### 4.4 Imágenes de nano y microfibras de poliestireno de cada uno de los experimentos.

En la Tabla 15 se muestra el número de experimento con sus parámetros correspondientes, en las siguientes Figuras 26-41, se presentan las imágenes corresponde al experimento realizado, de estas imágenes y de las que se encuentran en el Apéndice 2 se obtuvieron los datos que se presentan en la Tabla 16 (mediciones de los diámetros de las fibras), los cuales son información

importante para generar las ecuaciones que nos permitirán predecir el diámetro medio y la uniformidad de las microfibras. Las imágenes que se presentan de las microfibras, son las de la opción derivada “Derived Data” ya que son las más claras y de mejor calidad.

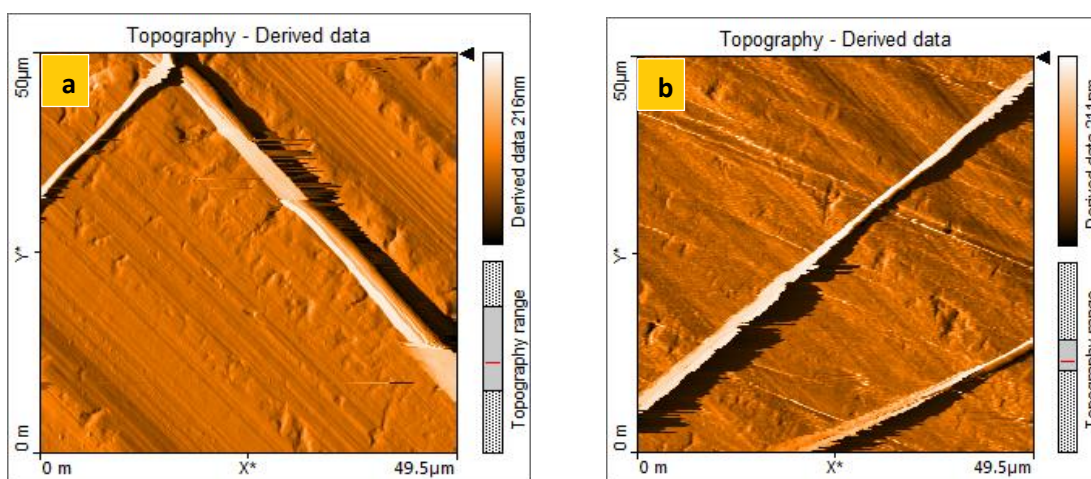


Figura 26. **a)** Experimento 1 **b)** Experimento 2

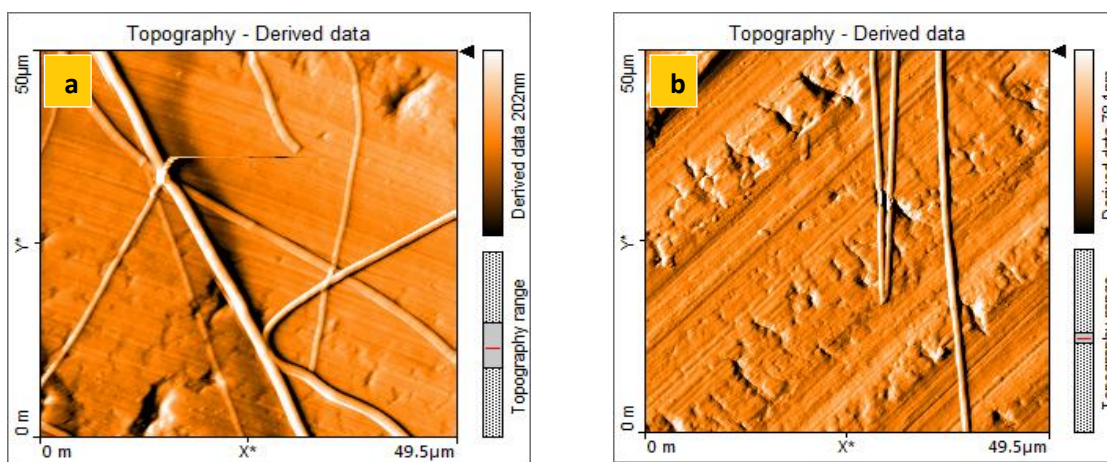


Figura 27. **a)** experimento 3 **b)** Experimento 4

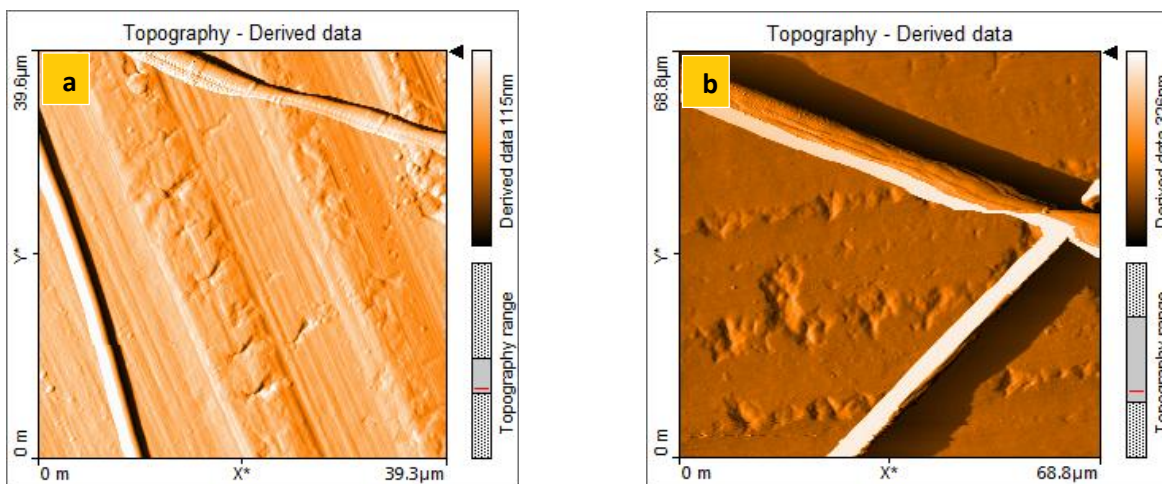


Figura 28. a) Experimento 5 b) Experimento 6

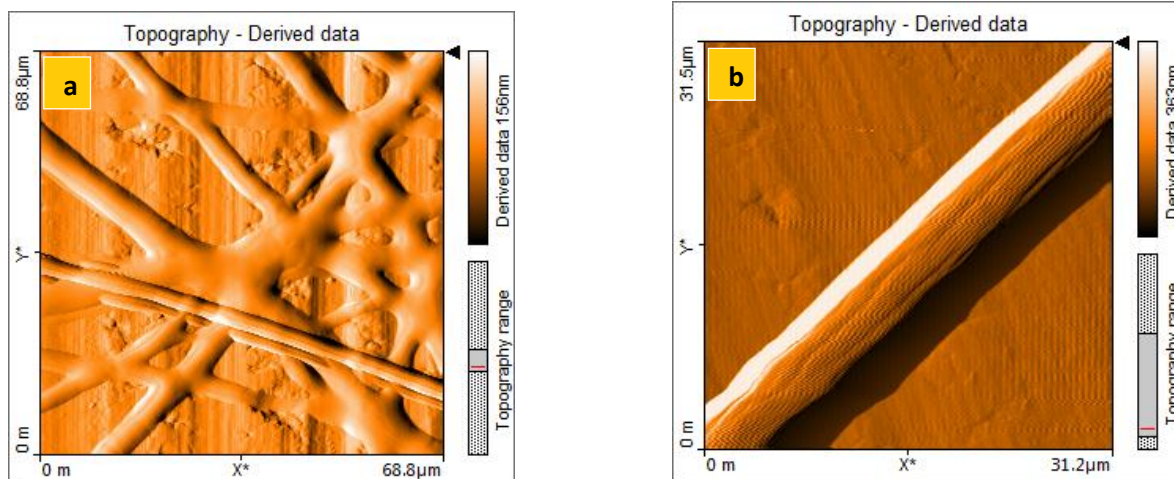


Figura 29. a) Experimento 7 b) Experimento 8

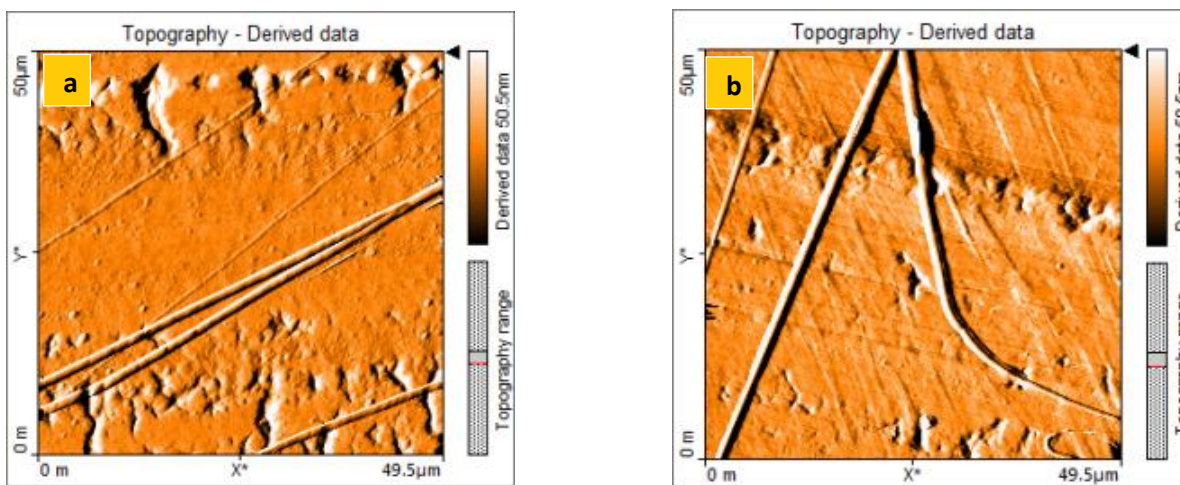


Figura 30. a) Experimento 9 b) Experimento 10

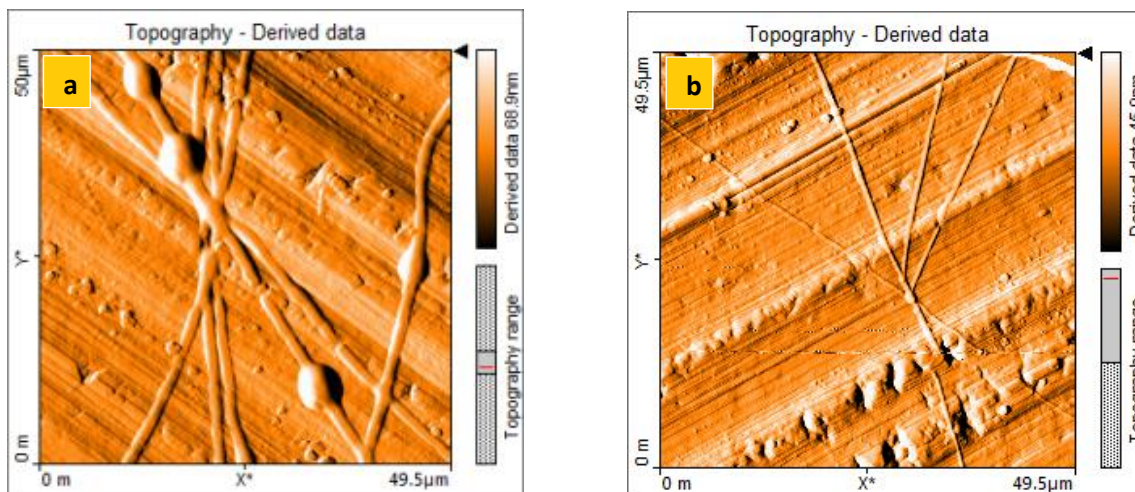


Figura 31. **a)** Experimento 11 **b)** Experimento 12

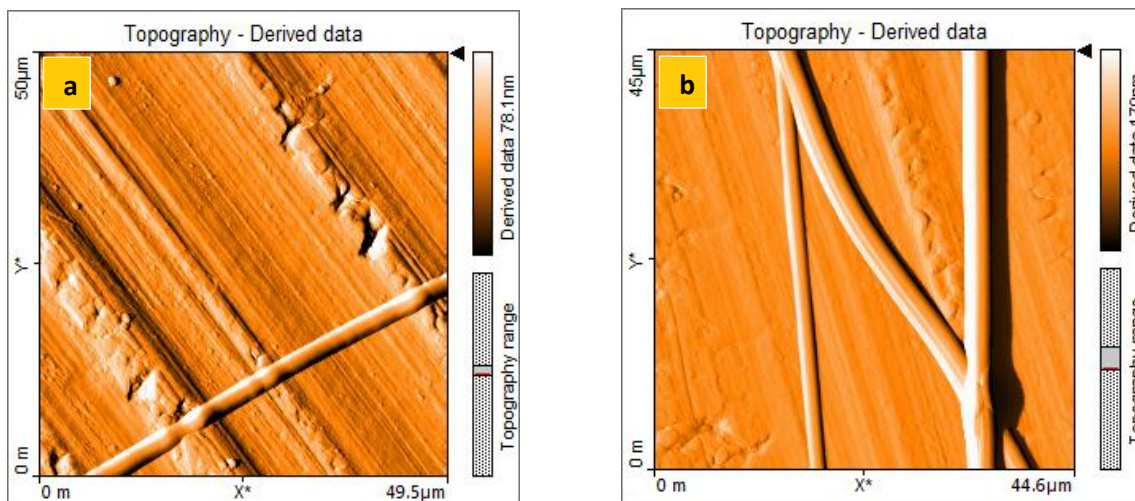


Figura 32. **a)** Experimento 13 **b)** Experimento 14

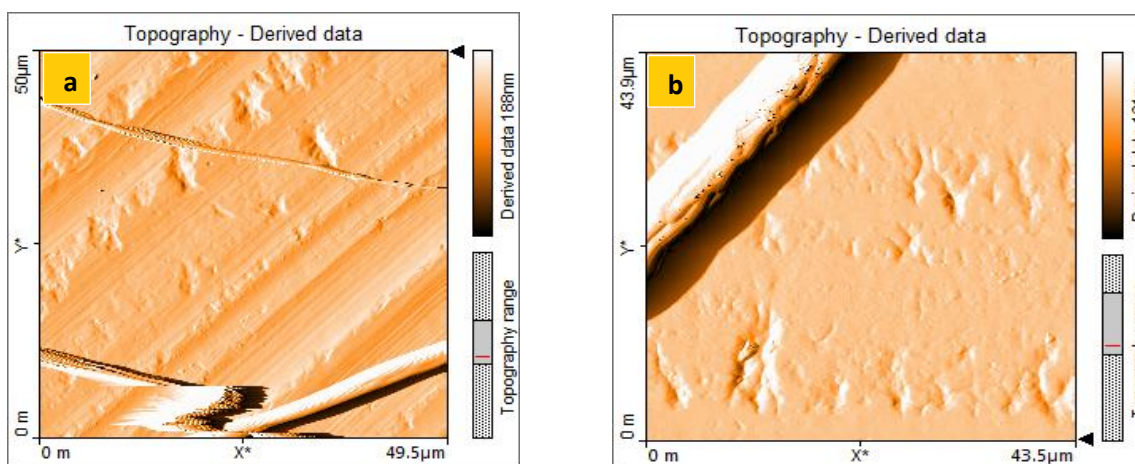


Figura 33. **a)** Experimento 15 **b)** Experimento 16

## RÉPLICA 2

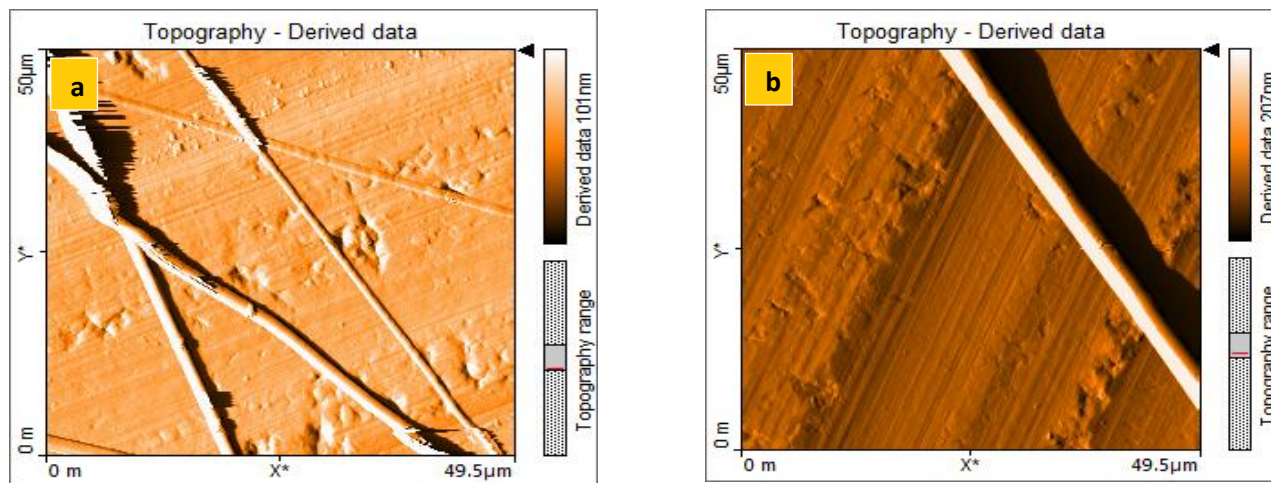


Figura 34. **a)** Experimento 1 **b)** Experimento 2 (réplica)

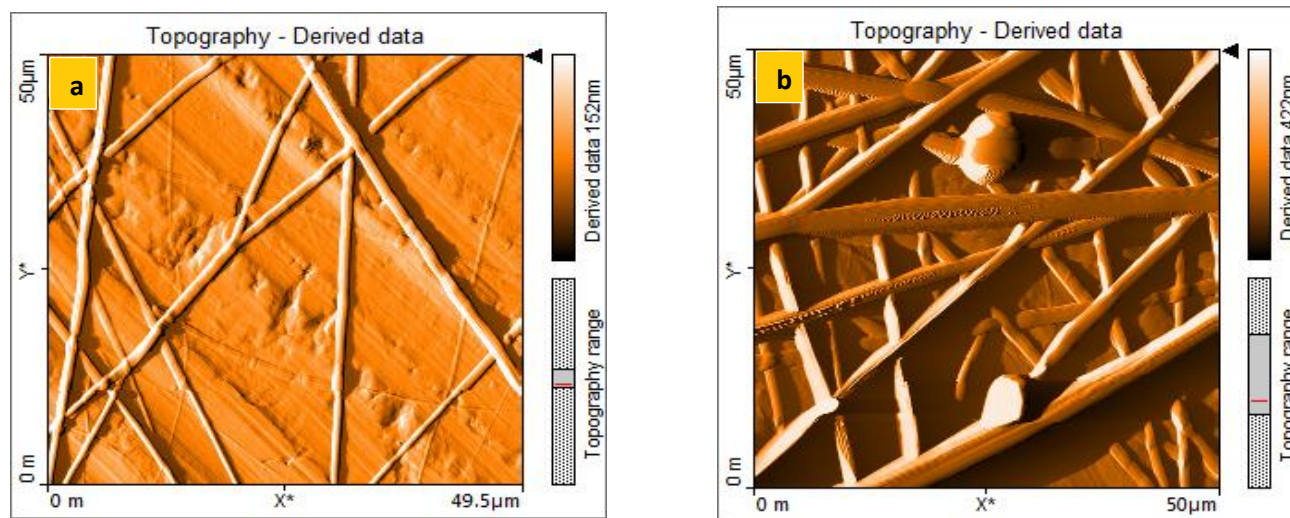


Figura 35. **a)** Experimento 3 **b)** Experimento 4 (réplica)

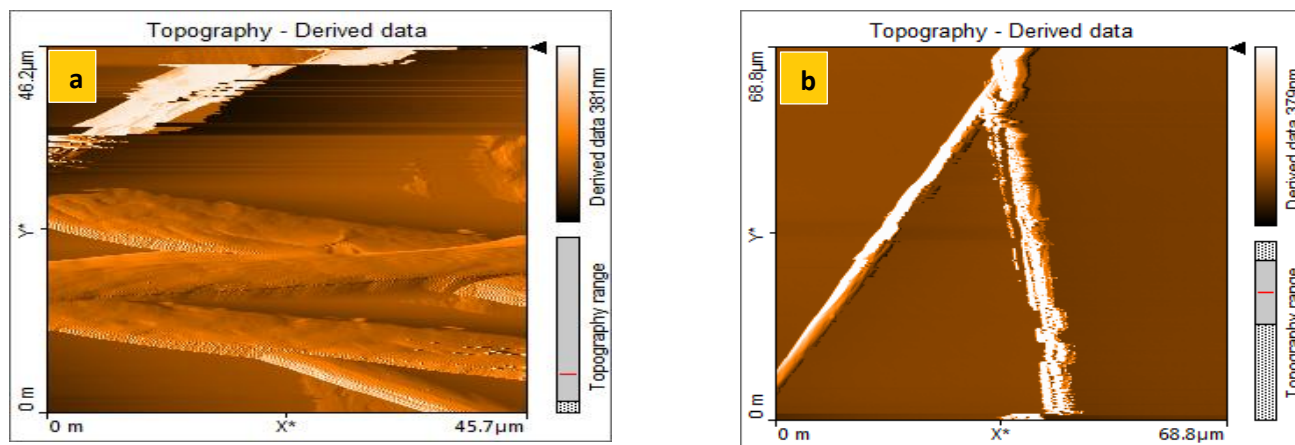


Figura 36. **a)** Experimento 5 **b)** Experimento 6 (réplica)

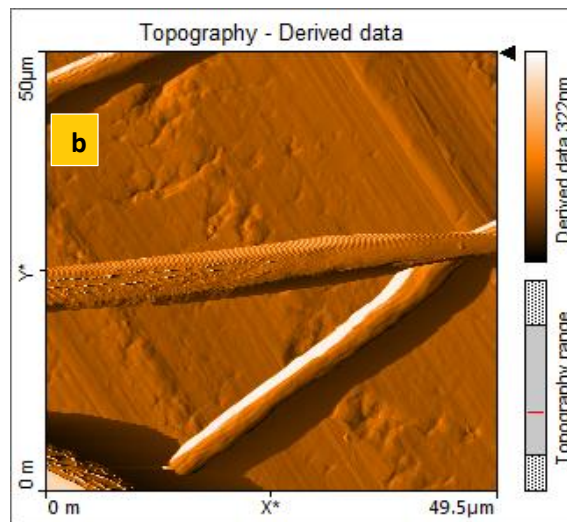
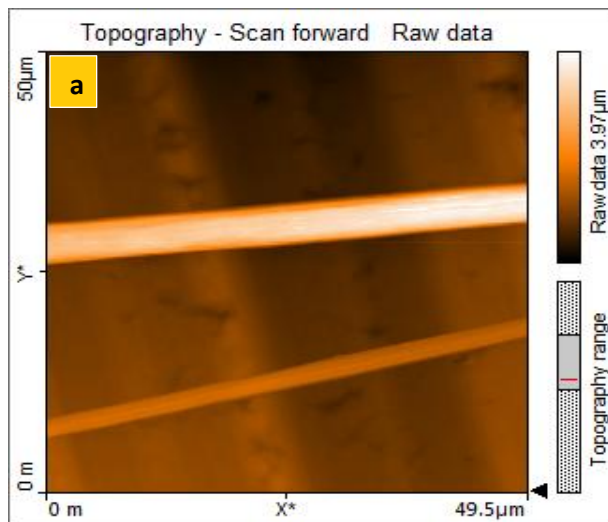


Figura 37. **a)** Experimento 7 **b)** Experimento 8 (réplica)

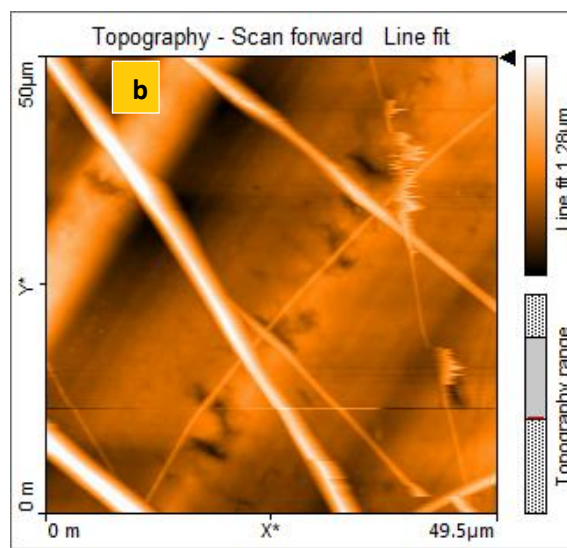
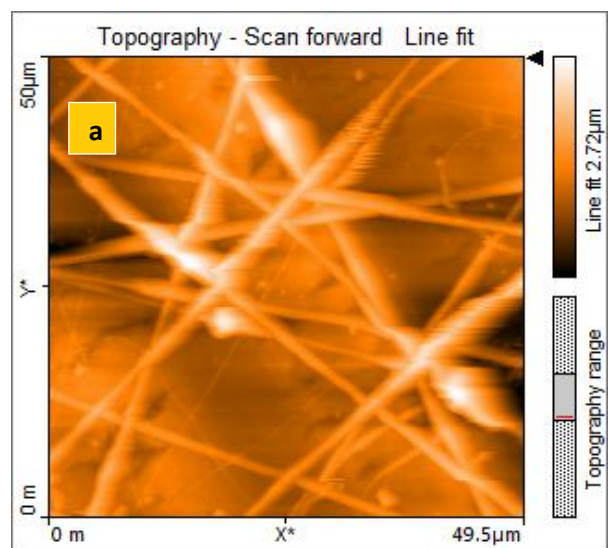


Figura 38. **a)** Experimento 9 **b)** Experimento 10 (réplica)

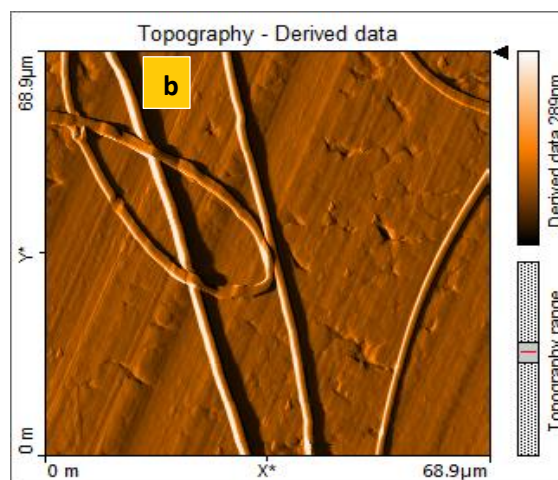
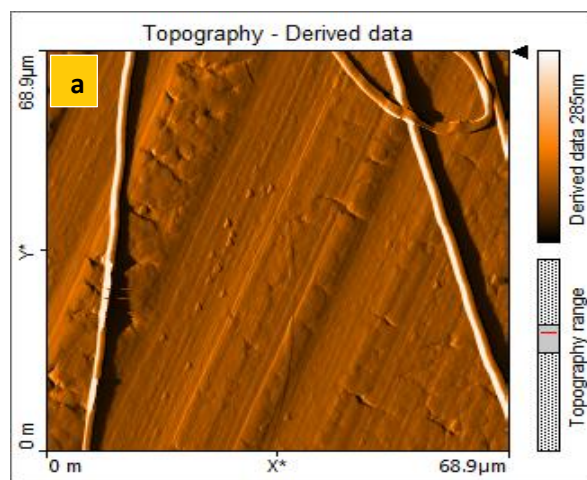


Figura 39. **a)** Experimento 11 **b)** Experimento 12 (réplica)

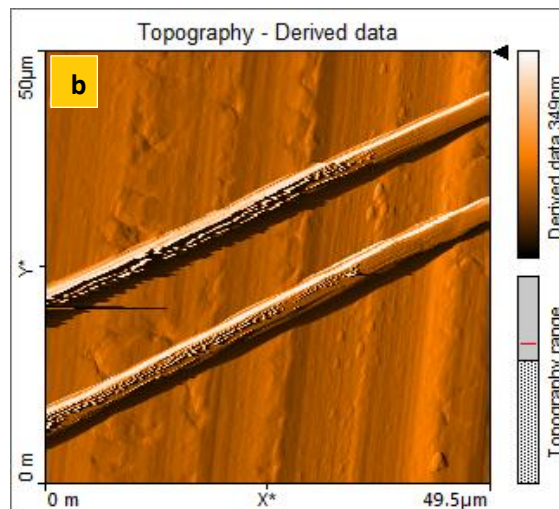
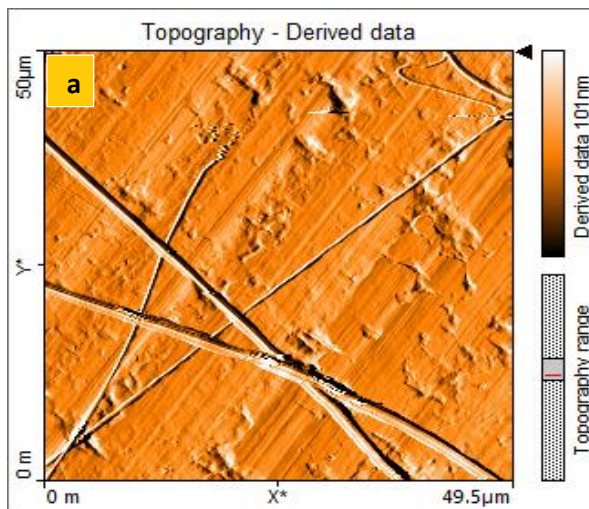


Figura 40. **a)** Experimento 13 **b)** Experimento 14 (réplica)

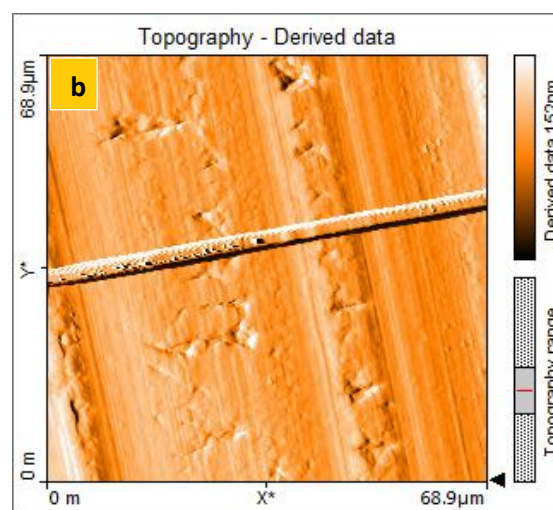
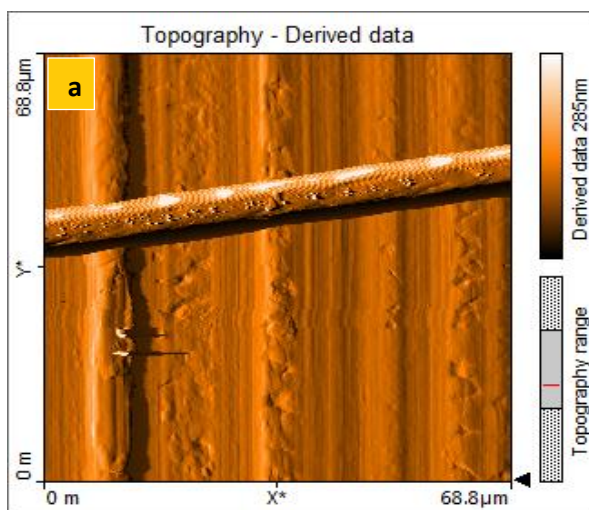


Figura 41. **a)** Experimento 15 **b)** Experimento 16 (réplica)

## 4.5 Tabla de respuestas de los experimentos

Tabla 17. Número de experimentos con valor del diámetro medio y la desviación estándar

Número de experimento	Variables Naturales				Variables Codificadas				Respuestas	
	Voltaje (kV)	Distancia (cm)	Conc. g/mL	Flujo mL/h	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Diámetro Medio	Desviación Estándar
1	9	8	0.173	1.5	-1	-1	-1	-1	1.42	0.4796
2	25	8	0.173	1.5	1	-1	-1	-1	1.57	0.5648
3	9	20	0.173	1.5	-1	1	-1	-1	1.081	0.2887
4	25	20	0.173	1.5	1	1	-1	-1	1.039	0.3645
5	9	8	0.362	1.5	-1	-1	1	-1	1.84	.2150
6	25	8	0.362	1.5	1	-1	1	-1	6.50	1.752
7	9	20	0.362	1.5	-1	1	1	-1	4.04	0.8239
8	25	20	0.362	1.5	1	1	1	-1	4.009	1.211
9	9	8	0.173	4.5	-1	-1	-1	1	0.707	0.3057
10	25	8	0.173	4.5	1	-1	-1	1	1.323	0.7452
11	9	20	0.173	4.5	-1	1	-1	1	1.491	0.288
12	25	20	0.173	4.5	1	1	-1	1	0.838	0.3681
13	9	8	0.362	4.5	-1	-1	1	1	1.854	0.8040
14	25	8	0.362	4.5	1	-1	1	1	2.855	0.8274
15	9	20	0.362	4.5	-1	1	1	1	3.132	2.156
16	25	20	0.362	4.5	1	1	1	1	4.20	1.332
17	9	8	0.173	1.5	-1	-1	-1	-1	1.082	0.410
18	25	8	0.173	1.5	1	-1	-1	-1	3.12	0.4275
19	9	20	0.173	1.5	-1	1	-1	-1	1.32	0.410
20	25	20	0.173	1.5	1	1	-1	-1	2.13	0.5456
21	9	8	0.362	1.5	-1	-1	1	-1	4.737	2.473
22	25	8	0.362	1.5	1	-1	1	-1	3.8	1.691



Tabla 17. Número de experimentos, se presenta diámetro medio y la desviación estándar (continuación).

23	9	20	0.362	1.5	-1	1	1	-1	3.602	1.420
24	25	20	0.362	1.5	1	1	1	-1	4.440	1.044
25	9	8	0.173	4.5	-1	-1	-1	1	1.333	0.4362
26	25	8	0.173	4.5	1	-1	-1	1	1.59	0.8431
27	9	20	0.173	4.5	-1	1	-1	1	1.358	0.6455
28	25	20	0.173	4.5	1	1	-1	1	1.796	0.5367
29	9	8	0.362	4.5	-1	-1	1	1	1.215	0.5767
30	25	8	0.362	4.5	1	-1	1	1	3.366	0.7847
31	9	20	0.362	4.5	-1	1	1	1	5.464	0.6631
32	25	20	0.362	4.5	1	1	1	1	5.415	2.212

#### 4.6 Cálculo de los contrastes usando la metodología Yates

Tabla 18. Generación de los contrastes con metodología Yates

No	A	B	C	D	Yate	AB	AC	BC	ABC	AD	BD	ABD	CD	ACD	BCD	ABCD
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	<i>a</i>	-1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	<i>b</i>	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1
4	1	1	-1	-1	<i>ab</i>	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
5	-1	-1	1	-1	<i>c</i>	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1
6	1	-1	1	-1	<i>ac</i>	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
7	-1	1	1	-1	<i>bc</i>	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	<i>abc</i>	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	<i>d</i>	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
10	1	-1	-1	1	<i>ad</i>	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	<i>bd</i>	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1	<i>abd</i>	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1

Tabla 18. Generación de los contrastes con metodología Yates (continuación).

13	-1	-1	1	1	<i>cd</i>	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
14	1	-1	1	1	<i>acd</i>	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
15	-1	1	1	1	<i>bcd</i>	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
16	1	1	1	1	<i>abcd</i>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabla 19. Valores de salida por cada factor

No de experimento	Yates	Diámetro medio (µm)	Desviación Estándar (σ)
1	<i>l</i>	1.420	0.4796
2	<i>a</i>	1.570	0.5648
3	<i>b</i>	1.081	0.2887
4	<i>ab</i>	1.039	0.3645
5	<i>c</i>	1.840	0.2150
6	<i>ac</i>	6.500	1.752
7	<i>bc</i>	4.040	0.8239
8	<i>abc</i>	4.009	1.211
9	<i>d</i>	0.7070	0.3057
10	<i>ad</i>	1.323	0.7452
11	<i>bd</i>	1.491	0.2880
12	<i>abd</i>	0.838	0.3681
13	<i>cd</i>	1.854	0.8040
14	<i>acd</i>	2.855	0.8274
15	<i>bcd</i>	3.132	2.156
16	<i>abcd</i>	4.200	1.332
<b>REPLICA</b>			
1	<i>l</i>	1.082	0.410
2	<i>a</i>	3.120	0.4275

Tabla 19. Valores de salida por cada factor (continuación).

3	<i>b</i>	1.320	0.410
4	<i>ab</i>	2.130	0.5456
5	<i>C</i>	4.737	2.473
6	<i>ac</i>	3.800	1.691
7	<i>bc</i>	3.602	1.420
8	<i>abc</i>	4.440	1.044
9	<i>D</i>	1.333	0.462
10	<i>ad</i>	1.590	0.8431
11	<i>bd</i>	1.358	0.6455
12	<i>abd</i>	1.796	0.5367
13	<i>Cd</i>	1.215	0.5767
14	<i>Acd</i>	3.366	0.7487
15	<i>Bcd</i>	5.464	0.6631
16	<i>Abcd</i>	5.4115	2.212

#### 4.7 Cálculo de los contrastes para el diámetro medio

De acuerdo a la metodología presentada en el Apéndice 1, Tabla 27 se obtienen los siguientes resultados para los contrastes para el diámetro medio de las fibras:

A= 12.300	AC = 5.085	ABD= 1.111
B= 7.041	BC = 9.225	CD = -3.146
C= 37.300	ABC= -2.544	ACD = 1.935
D= -7.797	AD= -2.662	BCD = 7.551
AB=-7.560	BD= 11.850	ABCD= 0.447

#### 4.8 Cálculo de los contrastes para la desviación estándar del diámetro medio.

Conforme a la metodología presentada en el apéndice 1, Tabla 27 se obtienen los siguientes resultados para los contrastes para la desviación estándar del diámetro medio de las fibras:

$A = 2.852$	$AC = 0.520$	$BD = 4.854$
$B = 1.043$	$BC = 2.505$	$ABD = 0.255$
$C = 12.300$	$CD = -1.954$	$ACD = -0.384$
$D = -0.666$	$ABC = 0.586$	$BCD = 5.223$
$AB = -1.015$	$AD = 0.692$	$ABCD = 2.291$

#### 4.9 Cálculo de los efectos del diámetro medio de las fibras

Conforme a la metodología presentada en el Apéndice 1, y utilizando la Ecuación 12, obtenemos los siguientes resultados para los efectos para el diámetro medio de las fibras:

Efecto (A) = 0.770	Efecto (AC) = 0.318	Efecto (BD) = 0.744
Efecto (B) = 0.440	Efecto (BC) = 0.577	Efecto (ABD) = 0.069
Efecto (C) = 2.329	Efecto (CD) = -0.197	Efecto (ACD) = 0.121
Efecto (D) = -0.487	Efecto (ABC) = -0.159	Efecto (BCD) = 0.472
Efecto (AB) = -0.472	Efecto (AD) = -0.166	Efecto (ABCD) = 0.028

#### 4.10 Cálculo de la suma de cuadrados de los efectos del diámetro medio de las fibras

Conforme a la metodología presentada en el Apéndice 1, y utilizando la Ecuación 13, obtenemos los siguientes resultados para la suma de cuadrados de los efectos para el diámetro medio de las fibras:

$SC_A = 4.737$	$SC_{AC} = 0.808$	$SC_{BD} = 4.392$
$SC_B = 1.549$	$SC_{BC} = 2.659$	$SC_{ABD} = 0.039$
$SC_C = 43.404$	$SC_{CD} = 0.309$	$SC_{ACD} = 0.117$
$SC_D = 1.900$	$SC_{ABC} = 0.202$	$SC_{BCD} = 1.782$
$SC_{AB} = 1.786$	$SC_{AD} = 0.221$	$SC_{ABCD} = 0.006$

#### 4.11 Cálculo de la suma de cuadrados totales

La suma de los cuadrados totales se calcula mediante la Ecuación 6 [26].

$$SC_T = \sum_{i=1}^2 \cdot \sum_{j=1}^2 \cdot \sum_{l=1}^n Y_{i,j,l,m}^2 - \frac{Y^2}{n2^k} \quad (6)$$

$$SCT = (1.42^2 + 1.57^2 + 1.081^2 + 1.039^2 + 1.84^2 + 6.5^2 + 4.04^2 + 4.01^2 + 0.707^2 + 1.323^2 + 1.491^2 + 0.838^2 + 1.854^2 + 2.855^2 + 3.132^2 + 4.2^2 + 1.082^2 + 3.12^2 + 1.32^2 + 2.13^2 + 4.737^2 + 3.8^2 + 3.602^2 + 4.44^2 + 1.333^2 + 1.59^2 + 1.358^2 + 1.796^2 + 1.215^2 + 3.366^2 + 5.464^2 + 5.4115^2) - (83.6645)^2/32$$

$$SC_T = 297.052 - 218.7421 = 78.31$$

El cálculo de la suma de cuadrados del error ( $SC_E$ ) se obtiene por diferencia, esto es:

$$SC_E = SC_T - SC_A - SC_B - SC_C - SC_D - \dots - SC_{ABCD}$$

$$SC_E = 78.31 - 4.737 - 1.549 - 43.404 - 1.9 - 1.786 - 0.808 - 2.659 - 0.309 - 0.202 - 0.221 - 4.392 - 0.039 - 0.117 - 1.782 - 0.006 = 14.399$$

$$SC_E = 14.399$$

#### 4.12 Predicción sobre el tratamiento.

Es útil predecir el valor esperado de la respuesta sobre el tratamiento, con este modelo matemático permitirá predecir que diámetros de fibra que se va a obtener, variando los parámetros comprendidos entre los dos niveles, **alto** y **bajo** de cada uno de los cuatro **parámetros** sin realizar los experimentos. El modelo de regresión ajustado considerando todas las interacciones del experimento, Ecuación 7.

$$\hat{Y} = 2.61 + 0.384X_1 + 0.220X_2 + 1.164X_3 - 0.243X_4 - 0.236X_1X_2 + 0.159X_1X_3 + 0.288X_2X_3 - 0.098X_3X_4 - 0.074X_1X_2X_3 - 0.083X_1X_4 + 0.370X_2X_4 + 0.035X_1X_2X_4 + 0.060X_1X_3X_4 + 0.236X_2X_3X_4 + 0.014X_1X_2X_3X_4$$

(7)

Donde  $\hat{Y}$  es la respuesta predicha para cualquier valor de los cuatro parámetros entre los dos niveles (alto y bajo),  $X_1, X_2, X_3, X_4$  son los parámetros **Voltaje, Distancia, Concentración y Flujo**, respectivamente, **el término independiente** es igual a la media global de todas las respuestas y **los coeficientes** del modelo de regresión se obtienen del valor de los efectos de cada combinación divididos por dos.

Por ejemplo para encontrar el diámetro de las fibras para la siguiente combinación: (-1,1,-1,1) se traduce como realizar el experimento con los parámetros de (9 kV, 20 cm, 0.173 g/mL, 4.5 mL/h).

$$\hat{Y} = 2.61 + 0.384(-1) + 0.22(1) + 1.164(-1) - 0.243(1) - 0.236(-1)(1) + 0.159(-1)(-1) + 0.288(1)(-1) - 0.098(-1)(1) - 0.074(-1)(1)(-1) - 0.083(-1)(1) + 0.37(1)(1) + 0.035(-1)(1)(1) + 0.06(-1)(-1)(1) + 0.236(1)(-1)(1) + 0.014(-1)(1)(-1)(1)$$

$$\hat{Y} = 2.61 - 0.384 + 0.22 - 1.164 - 0.243 + 0.236 + 0.159 - 0.288 + 0.098 - 0.074 + 0.083 + 0.37 - 0.035 + 0.06 - 0.236 + 0.014 = \mathbf{1.426}$$

Con los mismos parámetros en la primera réplica se obtuvo un promedio de diámetro de 1.491 y en la segunda réplica de 1.358, calculando el promedio de las réplicas se obtiene un resultado de 1.424.

La ecuación anterior se puede ajustar solamente para las combinaciones que tienen mayor efecto o que el efecto sea significativo, y los efectos que no sean significativos se eliminan y se mandan al error, para hacer este trabajo nos auxiliamos de la tabla ANOVA, (Análisis de Varianza)

### Tabla ANOVA para el diseño experimental 2<sup>4</sup> con 2 réplicas.

Tabla 20. ANOVA de todos los parámetros e interacciones para el diámetro medio de la fibra.

Parámetros e interacción (FV)	Suma de cuadrados de cada parámetro (SC)	Grados de libertad (GL)	Suma de cuadrados medios (CM)	Relación de: CM/CME	P-VALOR
A	4.737	1	4.737	5.3004363	0.025
B	1.549	1	1.549	1.7332438	0.150
C	43.404	1	43.404	48.5666331	0
D	1.900	1	1.900	2.1259930	0.120
AB	1.786	1	1.786	1.9984334	0.110
AC	0.808	1	0.808	0.9041065	0.280
BC	2.659	1	2.659	2.9752713	0.080
<b>CD</b>	0.309	1	0.309	0.3457536	<b>0.550</b>
<b>ABC</b>	0.202	1	0.202	0.2260266	<b>0.570</b>
<b>AD</b>	0.221	1	0.221	0.2472865	<b>0.620</b>
BD	4.392	1	4.392	4.9144008	0.025
ABD	0.039	1	0.039	0.0436388	<b>0.850</b>
<b>ACD</b>	0.117	1	0.117	0.1309164	<b>0.750</b>
BCD	1.782	1	1.782	1.9939577	0.150
<b>ABCD</b>	0.006	1	0.006	0.0067136	<b>0.970</b>
Error	14.300	16 (CME)	0.894		
Total	78.211	31			

Los efectos **CD**, **ABC**, **AD**, **ACD** y **ABCD**, son claramente no significativos, por lo que se eliminan y se mandan al error, con lo cual se obtiene otra tabla de ANOVA más simple que se le denomina “ANOVA mejorada”

Tabla ANOVA mejorada.

Tabla 21. ANOVA mejorada para el diámetro medio de la fibra.

Parámetros e interacción (FV)	Suma de cuadrados de cada parámetro (SC)	Grados de libertad (GL)	Suma de cuadrados medios (CM)	Relación de: CM/CME	P-VALOR
A	4.737	1	4.737	6.85925	0.025
B	1.549	1	1.549	2.24297	0.150
C	43.404	1	43.404	62.8496	0.000
D	1.9	1	1.9	2.75123	0.120
AB	1.786	1	1.786	2.58615	0.110
AC	0.808	1	0.808	1.1699	0.280
BC	2.659	1	2.659	3.85027	0.080
BD	4.392	1	4.392	6.35968	0.025
BCD	1.782	1	1.782	2.58036	0.150
Error	15.194	22	0.69063 (CME)		
Total	78.211	31			

Ahora la expresión matemática simplificada queda de la siguiente forma:

$$\hat{Y} = 2.61 + 0.384X_1 + 0.22X_2 + 1.164X_3 - 0.243X_4 - 0.236X_1X_2 + 0.159X_1X_3 + 0.288X_2X_3 + 0.37X_2X_4 + 0.236X_2X_3X_4$$

Para el experimento (-1,1,-1,1)

$$\hat{Y} = 2.61 + 0.384(-1) + 0.22(1) + 1.164(-1) - 0.243(1) - 0.236(-1)(1) + 0.159(-1)(-1) + 0.288(1)(-1) + 0.37(1)(1) + 0.236(1)(-1)(1) = 1.28$$



Coeficiente de determinación (**R**) para el modelo ajustado, se obtiene con la Ecuación 4:

$$R = \frac{CM_T - CM_E}{CM_T} (100)$$

$$R = \frac{\left(\frac{78.211}{31}\right) - 0.6906}{\left(\frac{78.211}{31}\right)} (100) = 72.65\%$$

Esto explica que el modelo ajustado tiene una variabilidad presente en los datos del 72.65%, de acuerdo al resultado se puede decir que el modelo tendrá una capacidad de predicción regular.

#### 4.13 Cálculo de los efectos de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras.

Conforme a la metodología presentada en el Apéndice 1, y utilizando la Ecuación 12, obtenemos los siguientes resultados para los efectos de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras:

Efecto (A) = 0.178	Efecto (AC) = 0.0325	Efecto (BD) = 0.3033
Efecto (B) = 0.0651	Efecto (BC) = 0.1560	Efecto (ABD) = 0.0159
Efecto (C) = 0.7680	Efecto (CD) = -0.1221	Efecto (ACD) = -0.024
Efecto (D) = -0.0416	Efecto (ABC) = 0.0366	Efecto (BCD) = 0.3264
Efecto (AB) = -0.0634	Efecto (AD) = 0.0432	Efecto (ABCD) = 0.1431

#### 4.14 Cálculo de la suma de cuadrados de los efectos de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras

Conforme a la metodología presentada en el Apéndice 1, y utilizando la Ecuación 12, obtenemos los siguientes resultados para la suma de cuadrados de los efectos de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras:

$SC_A = 0.2543$	$SC_{AC} = 0.008$	$SC_{BD} = 0.736$
$SC_B = 0.034$	$SC_{BC} = 0.196$	$SC_{ABD} = 0.002$
$SC_C = 4.747$	$SC_{CD} = 0.119$	$SC_{ACD} = 0.005$
$SC_D = 0.014$	$SC_{ABC} = 0.010$	$SC_{BCD} = 0.852$
$SC_{AB} = 0.032$	$SC_{AD} = 0.015$	$SC_{ABCD} = 0.164$

#### 4.15 Cálculo de la suma de cuadrados totales ( $SC_T$ ), de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras

La suma de los cuadrados totales se calcula mediante la Ecuación 6

$$SC_T = \sum_{i=1}^2 \cdot \sum_{j=1}^2 \cdot \sum_{l=1}^n Y_{i,j,l,m}^2 - \frac{Y^2}{n2^k}$$

$$SCT=(0.4796^2+0.5648^2+0.2887^2+0.3645^2+0.215^2+1.752^2+0.8239^2+1.211^2+0.3057^2+0.7452^2+0.288^2+0.3681^2+0.804^2+0.8274^2+2.156^2+1.332^2+0.41^2+0.4275^2+0.41^2+0.5456^2+2.473^2+1.691^2+1.42^2+1.044^2+0.402^2+0.8431^2+0.6455^2+0.5367^2+0.5767^2+0.7487^2+0.6631^2+2.212^2) - (27.5748)^2/32$$

$SC_T = 35.348 - 23.7615 = 11.586$ . Este resultado permite calcular la suma de cuadrados del error.

Cálculo de la suma de cuadrados del error ( $SC_E$ ) se obtiene por diferencia, esto es:

$$SC_E = SC_T - SC_A - SC_B - SC_C - SC_D - \dots - SC_{ABCD}$$

$$SC_E = 11.586 - .2543 - .034 - 4.747 - .014 - .032 - .008 - .192 - .119 - .011 - .015 - .763 - .002 - .005 - .852 - .164 = 4.396$$

$SC_E = 4.396$  Este resultado es de suma importancia para generar la tabla ANOVA

#### 4.16 Predicción sobre el tratamiento de la desviación estándar.

El modelo de regresión ajustado para la desviación estándar de los diámetros medios tomando en cuenta todas las interacciones del experimento es:

$$\hat{Y} = 1.723 + 0.0891X_1 + 0.0326X_2 + 0.3852X_3 - 0.0210X_4 - 0.0320X_1X_2 + 0.0160X_1X_3 + 0.0780X_2X_3 - 0.0610X_3X_4 + 0.0180X_1X_2X_3 + 0.0220X_1X_4 + 0.1520X_2X_4 + 0.0080X_1X_2X_4 - 0.0120X_1X_3X_4 + 0.1630X_2X_3X_4 + 0.0720X_1X_2X_3X_4$$

Donde  $\hat{Y}$  es la respuesta predicha para cualquier valor de los cuatro parámetros entre los dos niveles (alto y bajo). Los parámetros  $X_1, X_2, X_3, X_4$  son **voltaje, distancia, concentración y flujo**, respectivamente. **El término independiente** es igual a la media global de todas las respuestas. Los **coeficientes** del modelo de regresión se calculan con el valor de los efectos de cada combinación divididos por dos.

Por ejemplo para encontrar el diámetro de las fibras para la siguiente combinación: (-1,1,-1,1) se traduce como realizar el experimento con los parámetros de (9 kV, 20 cm, 0.173 g/mL, 4.5 mL/hr).

$$\hat{Y} = 1.723 + 0.0891(-1) + 0.0326(1) + 0.3852(-1) - 0.021(1) - 0.032(-1)(1) + 0.016(-1)(-1) + 0.078(1)(-1) - 0.061(-1)(1) + 0.018(-1)(1)(-1) + 0.022(-1)(1) + 0.152(1)(1) + 0.008(-1)(1)(1) - 0.012(-1)(-1)(1) + 0.163(1)(-1)(1) + 0.072(-1)(1)(-1)(1)$$

$$\hat{Y} = 1.723 - 0.0891 + 0.0326 - 0.3852 - 0.021 + 0.032 + 0.016 - 0.078 + 0.061 + 0.018 - 0.022 + 0.152 - 0.008 - 0.012 - 0.163 + 0.072 = 1.32 \mu\text{m}$$

Con los mismos parámetros en la primera réplica se obtuvo un promedio de diámetro de 0.288  $\mu\text{m}$  y en la segunda réplica de 0.6465 $\mu\text{m}$ , calculando el promedio de las réplicas se obtiene un resultado de 0.4672  $\mu\text{m}$

La ecuación anterior se puede ajustar solamente para las combinaciones que tienen mayor efecto o que el efecto sea significativo, y los efectos que no sean significativos se eliminan y se mandan al error, para hacer este trabajo nos auxiliamos de la tabla ANOVA, (Análisis de Varianza)

Tabla ANOVA para el diseño experimental  $2^4$  con 2 réplicas

Tabla ANOVA

Tabla 22. ANOVA de todas las interacciones del experimento para la desviación estándar del diámetro medio de la fibra.

FV	SC	GL	CM	F0	P-VALOR
A	0.2543	1	0.2543	0.92810219	0.27
B	0.034	1	0.034	0.12408759	0.72
C	4.747	1	4.747	17.3248175	0
D	0.014	1	0.014	0.05109489	0.975
AB	0.032	1	0.032	0.11678832	0.730
AC	0.008	1	0.008	0.02919708	0.830
BC	0.196	1	0.196	0.71532847	0.400
CD	0.119	1	0.119	0.43430657	0.500
ABC	0.011	1	0.011	0.04014599	0.830
AD	0.015	1	0.015	0.05474453	0.820
BD	0.736	1	0.736	2.68613139	0.980
ABD	0.002	1	0.002	0.00729927	0.940
ACD	0.005	1	0.005	0.01824818	0.900
BCD	0.852	1	0.852	3.10948905	0.055
ABCD	0.164	1	0.164	0.59854015	0.430
Error	4.396	16	0.27475	0.30742979	
Total	11.5853	31			

Los efectos **A, C, BD y BCD** , son claramente significativos, por lo que se eliminan los demás y se mandan al error, con lo cual se obtiene otra tabla de ANOVA más simple que se le denomina ANOVA mejorada

Tabla 23. ANOVA mejorada para la desviación estándar del diámetro medio de las fibras

FV	SC	GL	CM	F0	P-VALOR
A	0.2543	1	0.2543	1.37608225	0.25
C	4.747	1	4.747	25.6872294	0
BD	0.736	1	0.736	3.98268398	0.05
BCD	0.852	1	0.852	4.61038961	0.025
Error	4.9907	27	0.18484074		
Total	11.583	31	0.37364516		

Ahora la expresión matemática simplificada queda como sigue:

$$\hat{Y} = 1.723 + 0.0891X_1 + 0.385X_3 + 0.152X_2X_4 + 0.163X_2X_3X_4$$

Para el experimento (-1,1,-1,1)

$$\hat{Y} = 1.723 + 0.0891(-1) + 0.385(-1) + 0.152(1)(1) + 0.163(1)(-1)(1) = \mathbf{1.23 \mu m}$$

Coficiente de determinación (**R**) para el modelo ajustado, se obtiene con la Ecuación 4:

$$R = \frac{CM_T - CM_E}{CM_T} (100)$$

$$R = \frac{\left(\frac{11.583}{31}\right) - 0.1848}{\left(\frac{11.583}{31}\right)} (100) = 50.54\%$$

Esto explica que el modelo ajustado tiene una variabilidad presente en los datos del 50.54%

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 5.1 Influencia de los cuatro parámetros en los experimentos, y análisis de las gráficas.

**Concentración de la solución:** es uno de los parámetros que al interactuar con la distancia influye en el tamaño del diámetro de las nanofibras, a bajas concentraciones existe mayor cantidad de solvente y cuando se combina con la distancias largas proporciona más tiempo para que el disolvente se evapore y las fibras tengan un mayor alargamiento, propiciando así fibras más delgadas. Por otro lado el aumento en la concentración, aumenta su viscosidad y esto ocasiona un aumento en el diámetro de las fibras ya que, el diámetro de las fibras de polímero aumenta con la viscosidad [5].

**Voltaje:** este parámetro es uno de los más importantes dentro del proceso de electrospinning, algunos autores afirman que aplicar voltajes elevados, ocasionan que mayor cantidad de fluido se proyecta en el chorro lo que facilita que se formen fibras más gruesas[27], otros autores afirman que un aumento en el voltaje decrece el diámetro de las nanofibras [28], lo cierto es que en la mayoría de los casos el 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 estos factores promueven una reducción en el diámetro de la fibras [29,30], generando así fibras más delgadas. Por otra parte el voltaje en interacción con la variación de la distancia, reduce el campo eléctrico ya que  $E = V/d$  y hace que la fuerza electrostática de estiramiento se reduzca generando así fibras más gruesas.

**Razón de flujo:** lo que se puede decir de este parámetro es que poco flujo sería favorable para la formación de fibras ya que el solvente tendría más tiempo para evaporarse además de evitar la formación de defectos en las fibras. Sí el flujo es alto el diámetro de las fibras se incrementa y posiblemente también se incremente el tamaño de los defectos en las fibras [31], también un mínimo flujo de salida en la punta de la aguja es importante para mantener estable el cono de Taylor [32], que es un elemento muy deseado para obtener fibras de buena calidad.

**Distancia entre la punta de la aguja y el colector:** la distancia puede tener o no efecto en la morfología de las fibras, dependiendo de las propiedades de la solución. El efecto de la distancia

no siempre es el mismo, la variación de la distancia tiene una influencia directa sobre el tiempo en el aire del chorro, así como en la intensidad del campo eléctrico, antes de que se depositen las fibras en el colector, además los disolventes tendrán más tiempo en el aire para evaporarse y por lo tanto el diámetro de la fibra tenderá a decrecer. La mayoría de los autores coinciden en que con mayores distancias la solución tendrá más tiempo en el aire lo que ocasionará mayor estiramiento de las fibras y por consiguiente una reducción en el grosor.

## 5.2 Transformación lineal de variables naturales a variables físicas.

Para la presentación de las gráficas fue necesario hacer la transformación de los valores de las escalas de las gráficas, esto es transformar los valores correspondientes de cada parámetro en rango de -1 a 1 a los valores con que se realizaron los experimentos, que se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Valores de los parámetros para cada uno de los niveles.

Parámetro	Nivel bajo (-1)	Nivel alto (1)	Rango (R)	Variable
(Kv)	9	20	11	x <sub>1</sub>
(cm)	8	20	12	x <sub>2</sub>
(g/mL)	0.173	0.362	0.189	x <sub>3</sub>
(mL/h)	1.5	4.5	3	x <sub>4</sub>

Para la transformación se usa la siguiente Ecuación  $x_i = 2\left(\frac{w_i - b_1}{R_i}\right) - 1$  (8)

Dónde:  $x_i$  es la variable física entre (-1 y 1);  $w_i$  es el valor de la variable natural entre los niveles por ejemplo para el voltaje sería de 9 a 20 Kv;  $b_1$  es el nivel inferior de la variable real y  $R_i$  es el rango entre los valores de los niveles de las variables reales; a continuación se presenta la Ecuación 8, en función de  $w$  para cada una de las variables.

$$x_1 = 2\left(\frac{w_1 - 9}{11}\right) - 1; \quad x_2 = 2\left(\frac{w_2 - 8}{12}\right) - 1;$$

$$x_3 = 2\left(\frac{w_3 - 0.173}{0.189}\right) - 1; \quad x_4 = 2\left(\frac{w_4 - 1,5}{3}\right) - 1$$

### 5.3 Análisis de gráficas para el diámetro medio de las fibras

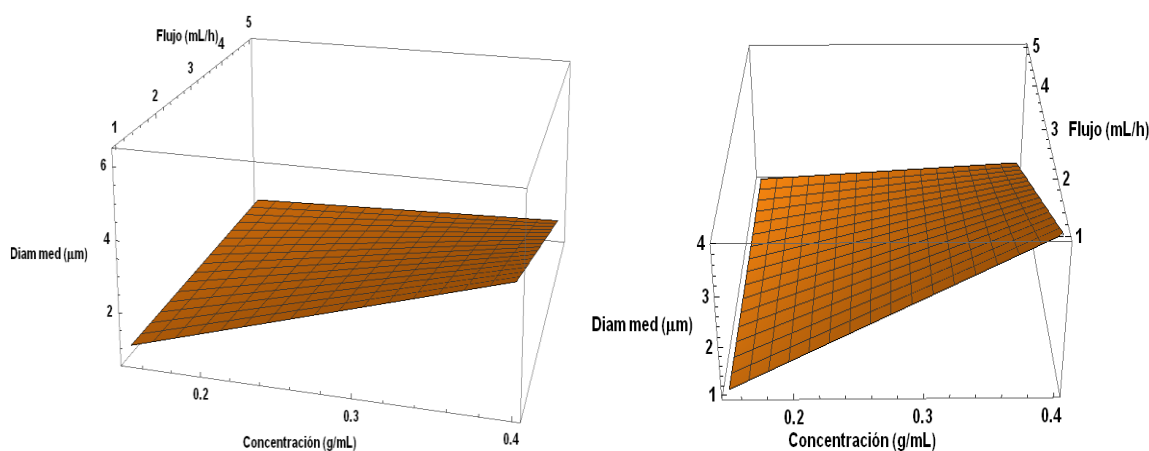


Figura 42. Superficie de respuestas en función de la concentración y el flujo manteniendo constantes al voltaje (9 kV) y la distancia (8 cm).  $Y = 1.77 + 0.643X_3 - 0.495X_4 - 0.38X_3X_4$

En la Figura 42 se representa la superficie de respuestas para diámetros medios de la fibra en función de la concentración y flujo, manteniendo constante en sus valores mínimos, el voltaje (9 kV) y la distancia (8 cm), en esta gráfica se observa que el valor más alto de diámetro medio de fibra se obtiene cuando la concentración es máxima y el caudal es mínimo (0.362 g/mL) y (1.5 mL/h), con un valor de 3 micrómetros, en este caso influye significativamente la concentración debido a que el diámetro de la fibra en el proceso de electrospinning, tiende a aumentar con el incremento de la viscosidad [5].

El diámetro más delgado, 1 micrómetro, se obtiene con la siguiente combinación, concentración mínima y caudal máximo, tiene mayor influencia la concentración ya que menor viscosidad



produce menor diámetro. Por otra parte como se observa en la gráfica, si se mantiene el valor mínimo de la concentración constante y se varía el caudal, este último no tiene influencia significativa con el valor del diámetro medio de la fibra ya que permanece con poca variación.

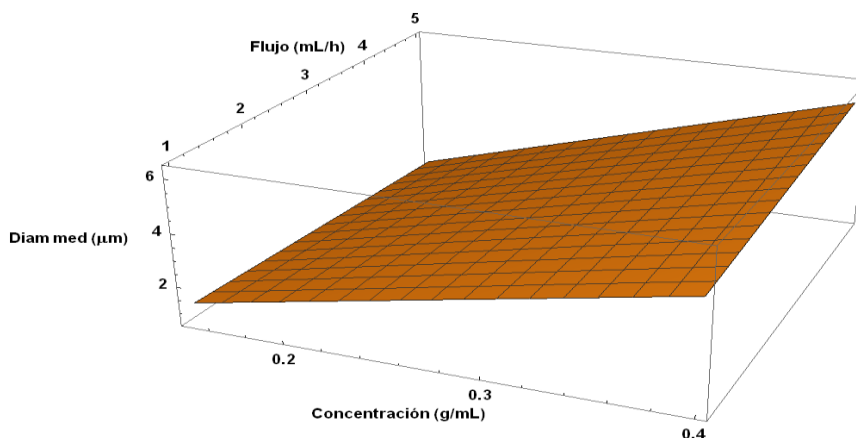


Figura 43. Superficie de respuestas en función de la concentración y el flujo, manteniendo constantes voltaje (20 kV), distancia (20 cm).  $Y=2.978+1.537X_3+ 0.079X_4+ 0.212X_3X_4$

En la gráfica de la Figura 43 se genera la superficie de respuestas para diámetros medios de fibras en función de los parámetros, concentración y flujo manteniendo constantes los valores máximos de voltaje (25 kV) y distancia (20 cm), el valor del diámetro más grande (4.2 micrómetros) se tiene con caudal mínimo y concentración máxima, sin embargo la concentración juega un papel importante ya que con concentración máxima constante y sí se varía el caudal entre sus dos niveles, el diámetro mayor de la fibra tiene poca variación, esto es que el flujo no influye de manera significativa en el valor del diámetro de la fibra. El diámetro más delgado se obtiene cuando la concentración y el caudal son mínimo, en la parte de los valores mínimos de la concentración el diámetro se comporta constante, el flujo no influye de manera significativa para el tamaño del diámetro.

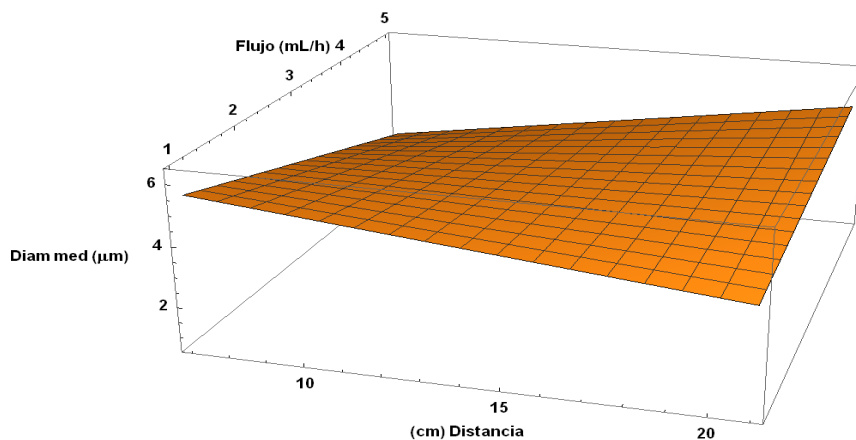


Figura 44. Superficie de respuestas en función de la distancia y el flujo, manteniendo constantes, voltaje (20 kV), concentración (0.362 g/mL).  $Y = 4.317 + 0.198X_2 - 0.364X_4 + 0.655X_2 X_4$

La superficie de respuestas de la Figura 30 está en función de la distancia y el flujo, manteniendo constantes el voltaje máximo (25 kV) y la concentración máxima (0.362 g/mL) las fibras de mayor diámetro (5 micrómetros) se generan cuando la distancia es mínima y el caudal mínimo. Las fibras de menor diámetro (3 micrómetros) se generan cuando la distancia es mínima y el caudal es máximo, se puede observar que si permanece constante el nivel máximo de la distancia y variamos el flujo, el diámetro tiene poca variación, la distancia tiene un efecto significativo en el diámetro de la fibra, la variación de la distancia puede o no tener efecto en la morfología de la fibras, al trabajar con distancias muy grandes las fibras podrían romperse por su peso, especialmente si son fibras de diámetros pequeños, algunos autores coinciden que con mayores distancias la solución tendrá más tiempo en llegar al plato colector lo cual causará un mayor estiramiento de las fibras y por lo tanto serán más delgadas.

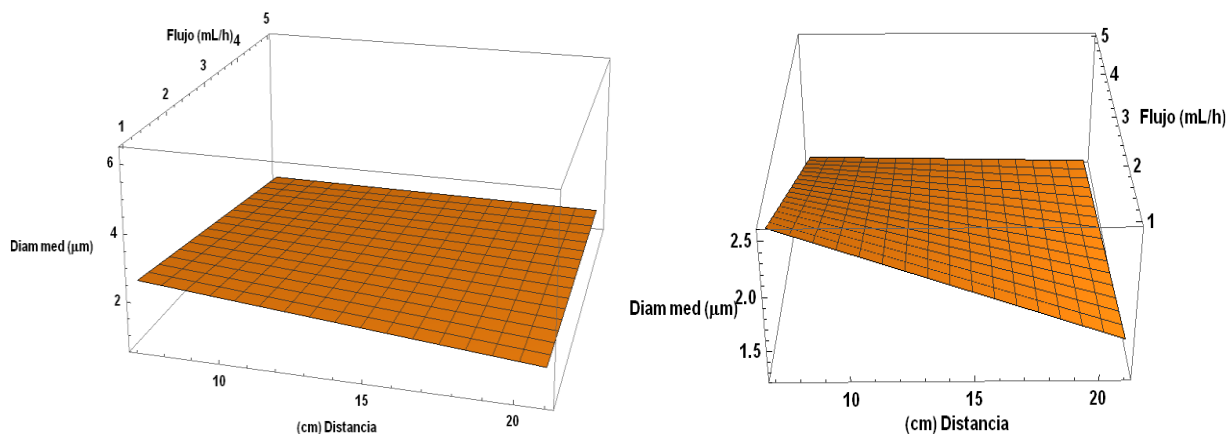


Figura 45. Superficie de respuestas en función de la distancia y flujo, manteniendo constantes el voltaje (20 kV) y concentración (0.173 g/mL).  $Y = 1.6 - 0.23X_2 - 0.288X_4 + 0.155X_2X_4$

En la Figura 45, la superficie de respuestas está en función de la distancia y el flujo, manteniendo constante el voltaje en su nivel máximo (20 kV) y la concentración en su nivel mínimo (0.173 g/mL), el diámetro más grande se obtiene cuando la distancia es mínima y el caudal es mínimo, manteniendo que a menor distancia la fibra tiene mayor diámetro, y la fibra más delgada se obtiene con distancia máxima y caudal máximo, sin embargo en el nivel de distancia máxima la variación del flujo tiene poco efecto en el valor del diámetro de las fibras, los diámetros de las fibras fluctúan entre 1 y 2.5  $\mu m$ .

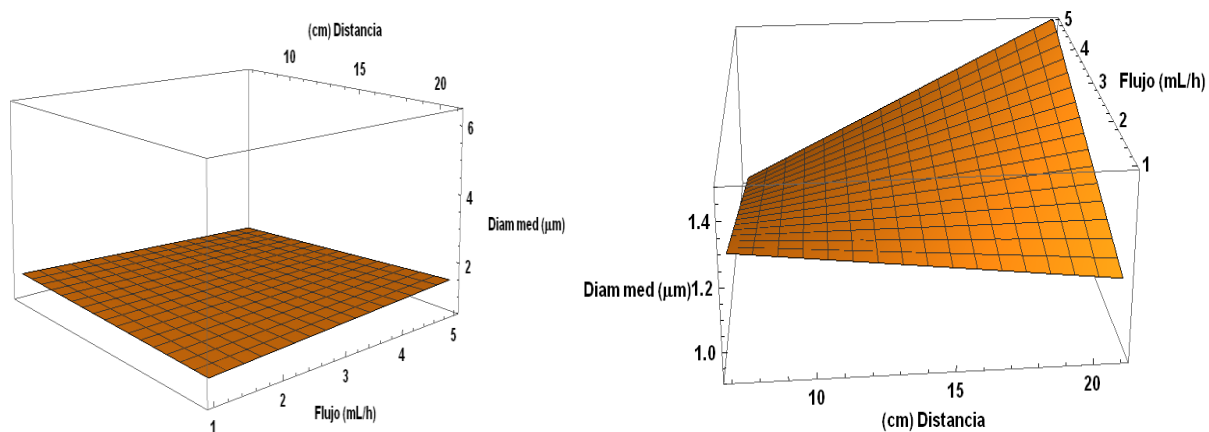


Figura 46. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes el voltaje (9 kV) y concentración (0.173 g/mL).  $Y = 1.221 + 0.094X_2 - 0.002X_4 + 0.113X_2X_4$

La superficie en la Figura 46 está en función de la distancia y el flujo, manteniendo constante el voltaje en su valor mínimo (9 kV) y la concentración mínima (0.173 g/mL), el diámetro más grande se genera cuando la distancia es máxima, se obtienen fibras de 1.4  $\mu\text{m}$  y las fibras con diámetros más pequeños se obtienen cuando el caudal es máximo y la distancia es mínima, también se observa que si el caudal es mínimo y constante, y hacemos variar la distancia, esta no tiene efecto significativo en el diámetro de la fibra ya que prácticamente permanece constante. Los diámetros de las fibras varían en el rango de 0.9-1.4  $\mu\text{m}$ .

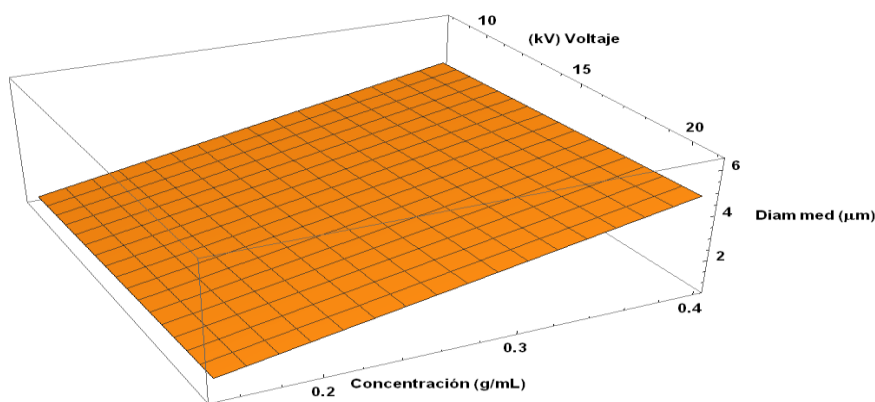


Figura 47. Superficie de respuestas en función del voltaje y concentración, manteniendo constantes distancia (20 cm) y flujo (1.5 mL/h)  $Y = 2.703 + 0.196X_1 + 1.314X_3 + 0.011X_1X_3$

En la Figura 47 la gráfica está en función del voltaje y la concentración, permanecen constantes la distancia máxima (20 cm) y el flujo mínimo (1.5 mL/h), las fibras más gruesas se obtienen con concentración máxima y voltaje máximo, el diámetro mínimo se obtiene con voltaje mínimo y concentración mínima, sí la concentración máxima permanece constante, la variación del voltaje tiene poca influencia para el tamaño del diámetro de las fibras, con estos parámetros, la concentración de la solución tiene el mayor efecto en la variación del diámetro de las fibras.

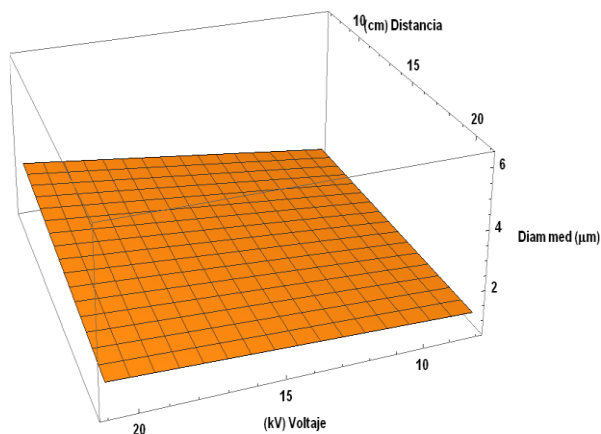


Figura 48. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constantes concentración (0.173 g/mL) y flujo (1.5 mL/h).  $Y=1.59+0.368X_1-0.202X_2-0.183X_1X_2$

La Figura 48 está en función del voltaje y la distancia, teniendo como parámetros fijos a el valor mínimo de la concentración (0.173 g/mL) y el flujo mínimo (1.5 mL/h), las fibras más gruesas se encuentran en el punto donde la distancia es mínima y el voltaje es máximo, y el diámetro mínimo cuando la distancia es máxima y el voltaje es mínimo, en este caso la distancia tiene doble efecto que repercute en el diámetro de la fibra, primero la distancia más corta no le permitirá a la fibra estirarse y por consiguiente se obtendrán fibras más gruesas, y segundo a menor distancia la magnitud del campo eléctrico aumenta, ya que  $E = V/d$  y este aumento en la fuerza del campo eléctrico ocasiona que más masa de la solución salga proyectada hacia la placa colectora y de esta manera se obtienen fibras más gruesas, con esta combinación de parámetros el valor de las fibras varía en el rango de 0.5-2.5 micrómetros.

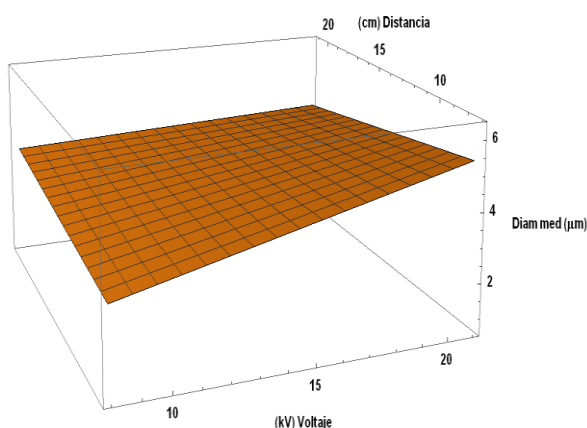


Figura 49. Superficie de respuestas en función del voltaje y la distancia, manteniendo constantes concentración (0.362 g/mL) y flujo (1.5 mL/h).  $Y=4.115+0.566X_1-0.098X_2-0.359X_1X_2$

En la gráfica de la Figura 49 la superficie de respuesta está en función del voltaje y la distancia, manteniendo constantes el parámetro máximo de concentración (0.362 g/mL) y el parámetro mínimo de flujo (1.5 mL/h), las fibras más gruesas se producen cuando el voltaje es máximo y la distancia es mínima y las fibras más delgadas cuando el voltaje es mínimo y la distancia es mínima, en esta combinación **se obtienen fibras gruesas** en la mayor parte de la superficie. El diámetro medio de las fibras varía de 3 a 5 micrómetros.

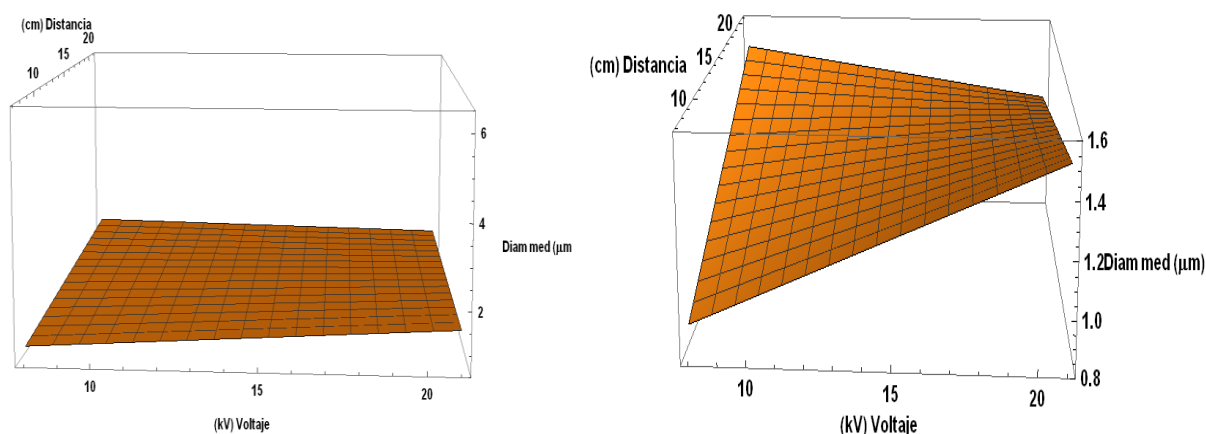


Figura 50. Superficie de respuestas en función del voltaje y la distancia, manteniendo constantes la concentración (0.173 g/mL) y flujo (4.5 mL/h).  $Y=1.301+ 0.082X_1+0.066X_2-0.141X_1X_2$

En la Figura 50 la superficie de respuestas está en función del voltaje y la distancia, manteniendo fijos los parámetros de concentración de la solución en su nivel mínimo (0.173 g/mL) y flujo en su nivel máximo (4.5 mL/h), esta gráfica tiene dos puntos donde las fibras son las más gruesas estos son: cuando el voltaje es máximo y la distancia es mínima y el otro donde el voltaje es mínimo y la distancia es mínima, las fibras más delgadas se obtienen cuando el voltaje es mínimo y la distancia es mínima, en esta superficie comparada con las demás se **obtienen fibras delgadas** en el orden de 0.8 a 1.4 micrómetros.

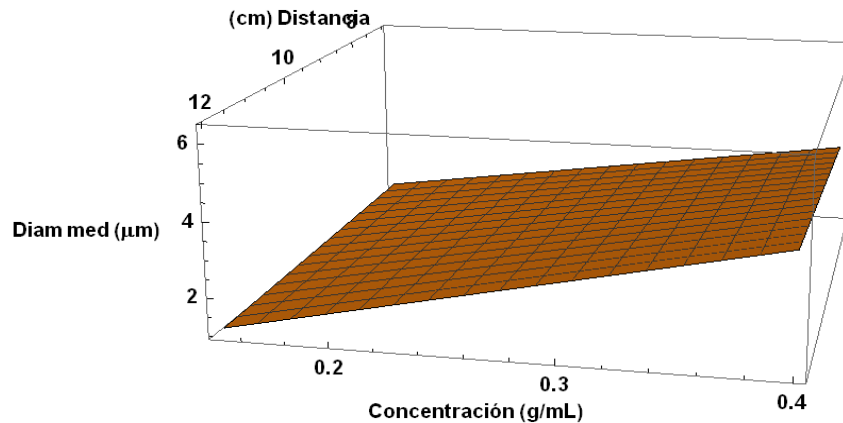


Figura 51. Superficie de respuestas en función de la distancia y la concentración, manteniendo constantes voltaje (20 kV) y flujo (4.5 mL/h).  $Y=2.668+0.389X_2+1.285X_3+0.464X_2X_3$

En Figura 51 se presenta la gráfica cuya superficie de respuestas están en función de la distancia y la concentración, manteniendo constantes los parámetros de voltaje y flujo en sus niveles altos (25 kV) y (4.5 mL/h), los diámetros más gruesos de las fibras se encuentran en la combinación de distancia máxima y concentración máxima, y el más delgado se encuentra en el punto de distancia mínima y concentración mínima, manteniendo la concentración en su nivel mínimo fijo y haciendo variar la distancia a lo largo de la gráfica, se observa que el diámetro es el más delgado y fijo durante todo el recorrido. Con estos parámetros se observa que la distancia tiene poco efecto en el desarrollo de diámetro de la fibra, el parámetro que tiene más efecto es la concentración, en esta gráfica se obtienen diámetros entre 1.5 y 4.5 micrómetros.

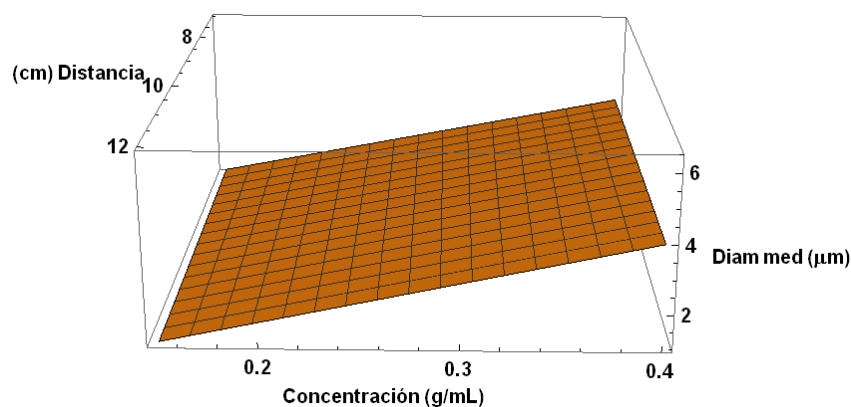


Figura 52. Superficie de respuestas en función de la distancia y la concentración, manteniendo constantes voltaje (9 kV) y flujo (1.5 mL/h).  $Y=2.386+0.0121X_2+1.163X_3+0.14X_2X_3$

En esta gráfica de la Figura 52 la superficie de respuestas está en función de la distancia y la concentración, manteniendo constantes los parámetros del voltaje y el flujo en sus niveles mínimos (9 kV) y (1.5 mL/h), el punto donde las fibras son más gruesas es en donde la concentración y la distancia son máximas, y las fibras más delgadas se obtienen cuando la concentración es mínima y la distancia es mínima, con la concentración mínima constante y variando la distancia se observa que el diámetro más delgado no varía en todo el rango de distancias, la concentración de la solución tiene una mayor influencia en la variación de las dimensiones de los diámetros medios de las fibras en comparación con los demás parámetros, en esta gráfica se obtienen fibras en el rango de 1-3.5 micrómetros.

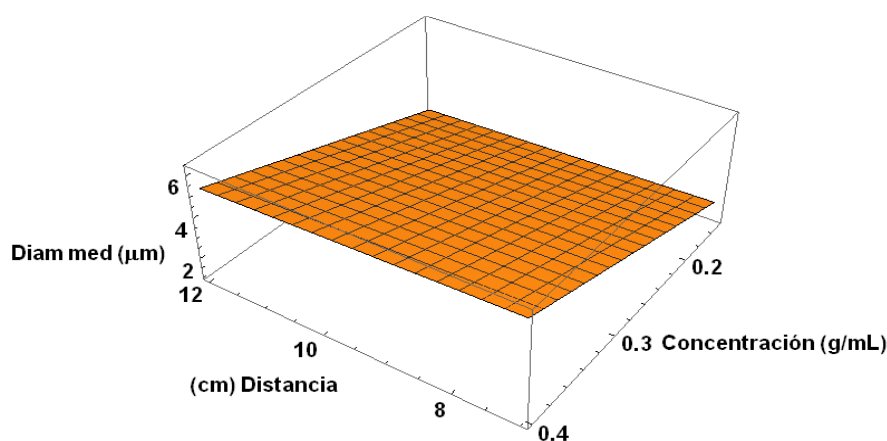


Figura 53. Superficie de respuestas en función de la distancia y la concentración, manteniendo constantes voltaje (20 kV) y flujo (4.5 mL/h).  $Y=3.32-0.421X_2+1.361X_3-0.036X_2X_3$

En la Figura 53 la superficie de respuestas está en función de la distancia y la concentración de la solución, teniendo como parámetros fijos el voltaje en su nivel alto (25 kV) y flujo mínimo (1.5 mL/h), las fibras más gruesas se encuentran cuando la concentración es máxima y la distancia es mínima, las fibras más gruesas se deben al doble efecto que se muestra en la gráfica el primero es debido al aumento de la concentración y el segundo es por disminución de la distancia, las fibras más delgadas con estos parámetros se obtienen cuando la distancia es máxima y concentración es mínima, también en este punto influye el doble efecto tanto de la concentración como el de la distancia, los diámetros medios de las fibras obtenidos en esta gráfica varían en el rango de 1.5-5 micrómetros.



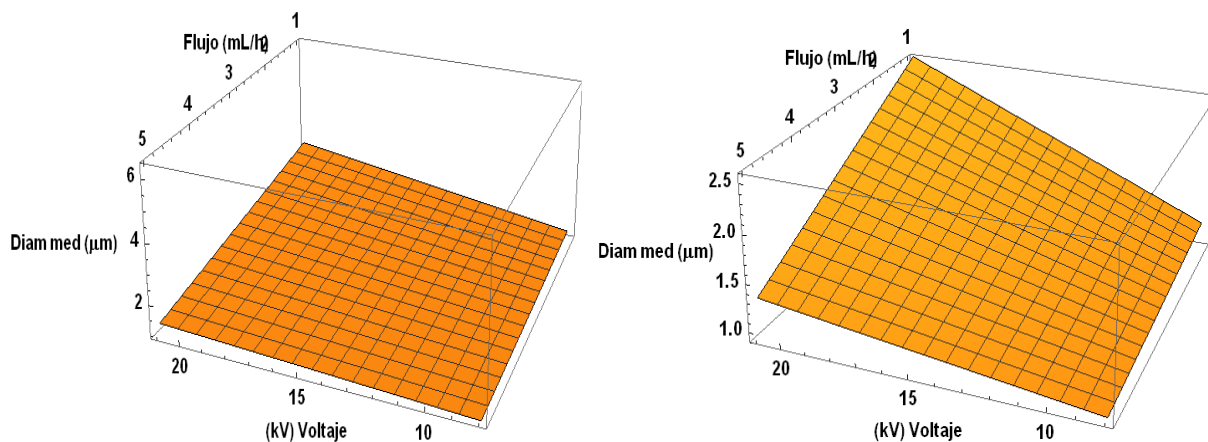


Figura 54. Superficie de respuestas en función del voltaje y el flujo, manteniendo constantes la distancia (8 cm) y concentración (0.173 g/mL).  $Y=1.378+0.063X_1-0.011X_4-0.122X_1X_4$

En la figura 54 la superficie de respuestas está en función de los parámetros voltaje y flujo, manteniendo constantes en sus niveles mínimos la distancia (8 cm) y la concentración (0.173 g/mL), en esta gráfica el valor de las fibras más gruesas se obtienen cuando el voltaje está en su valor máximo y el flujo en su mínimo valor, el efecto del voltaje impacta de manera más significativa que el flujo ya que a mayor voltaje y con distancia mínima constante el campo eléctrico aumenta y esto permite que mayor cantidad de masa sea proyectada hacia la placa receptora generando así fibras más gruesas, las fibras más delgadas se obtienen cuando el voltaje y el flujo se encuentran el nivel mínimo, en esta gráfica se obtienen fibras de 1.2 hasta 2.3 micrómetros.

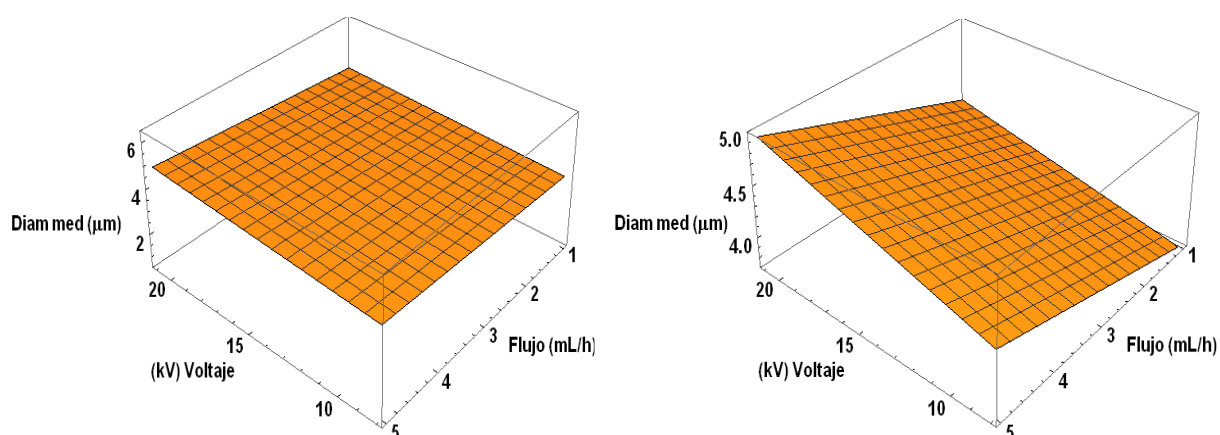


Figura 55. Superficie de respuestas en función del voltaje y el flujo, manteniendo constantes la distancia (20 cm) y concentración (0.362 g/mL).  $Y=4.282+0.233X_1+0.265X_4+0.026X_1X_4$

En la Figura 55 la superficie de respuestas está en función del voltaje y el flujo, manteniendo constantes en sus niveles máximos la distancia (20 cm) y la concentración (0.362 g/mL), la fibras más gruesas se obtienen en el punto donde el flujo y el voltaje es máximo, tanto el voltaje como la concentración influyen en el diámetro de la fibra, a mayor flujo mayor diámetro de las fibras a mayor voltaje, mayor fuerza de campo eléctrico y por lo tanto mayor grosor, las fibras más delgadas se obtienen cuando tanto el voltaje como el flujo se encuentran en su nivel bajo, en esta combinación de parámetros se encuentran fibras con diámetros medios entre 3.5 y 4.7 micrómetros.

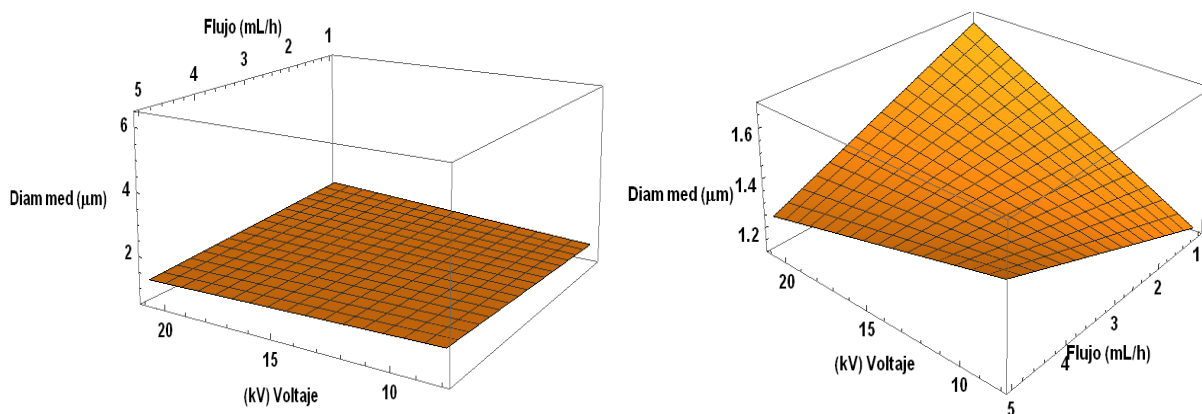


Figura 56. Superficie de respuestas en función del voltaje y el flujo, manteniendo constantes la distancia (20 cm) y concentración (0.173 g/mL).  $Y=1.378+0.063X_1-0.0117X_4-0.122X_1X_4$

En la gráfica de la Figura 56 la superficie de respuestas está en función del voltaje y el flujo, manteniendo constantes la distancia en su nivel máximo (20 cm) y la concentración en su nivel mínimo (0.173 g/mL), las fibras más gruesas se encuentran el punto donde el voltaje es máximo y el flujo mínimo, mientras que las más delgadas las encontramos cuando el voltaje se encuentra en su nivel mínimo y el flujo también, ambos parámetros tienen influencia en las dimensiones de los diámetros de las fibras, con estos parámetros las fibras alcanzan dimensiones desde 1.1 hasta 1.7 micrómetros.

## 5.4 Gráficas de la desviación estándar del diámetro medio de la fibra

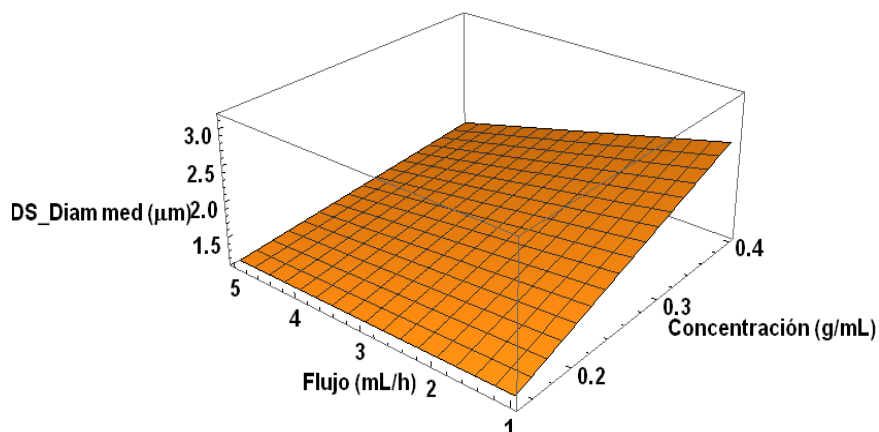


Figura 57. Superficie de respuestas en función de la concentración y flujo, manteniendo constantes el voltaje (9 kV) y la distancia (8 cm).  $Y=1.566+0.309X_3-0.187X_4-0.141X_3X_4$

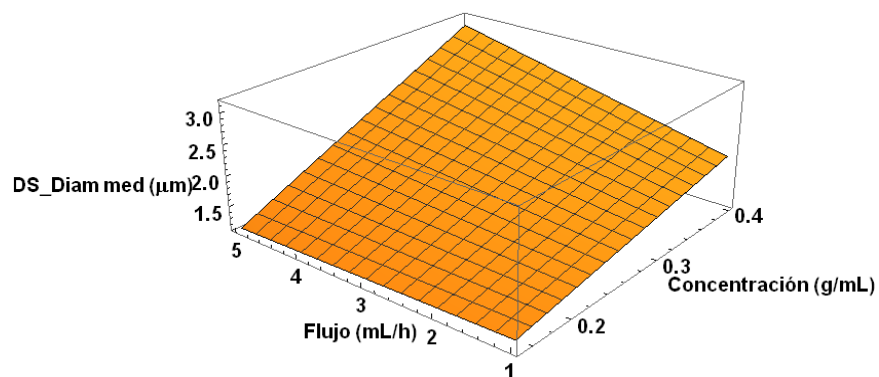


Figura 58. Superficie de respuestas en función de la concentración y flujo, manteniendo constantes al voltaje (20 kV) y la distancia (20 cm).  $Y=1.809+.497X_3+0.161X_4+0.162X_3X_4$

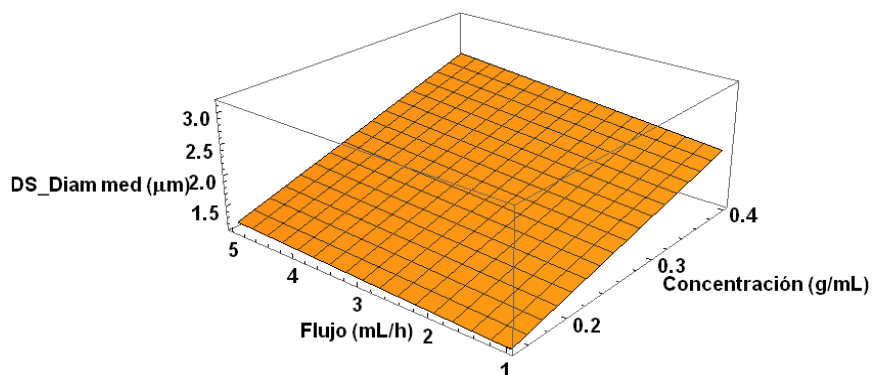


Figura 59. Superficie de respuestas en función de la concentración y flujo, manteniendo constantes el voltaje (9 kV) y la distancia (20 cm).  $Y=1.695+0.429X_3+0.101X_4+0.042X_3X_4$

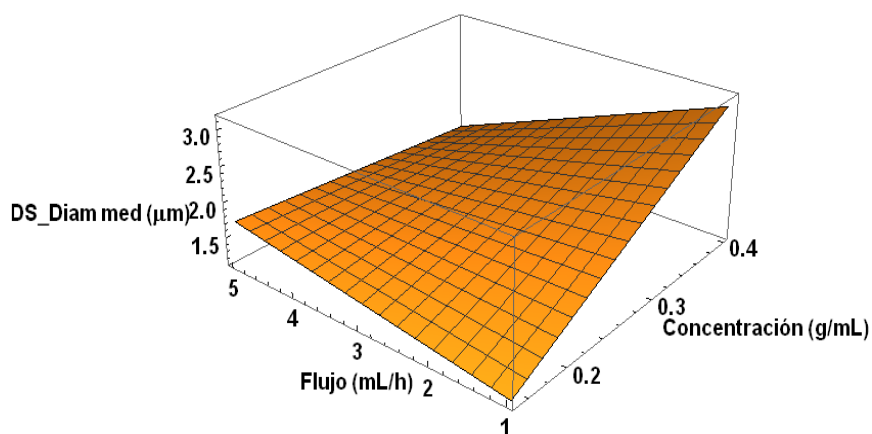


Figura 60. Superficie de respuestas en función de la concentración y flujo, manteniendo constantes el voltaje (20 kV) y la distancia (8 cm).  $Y=1.808+0.305X_3-0.159X_4-0.308X_3 X_4$

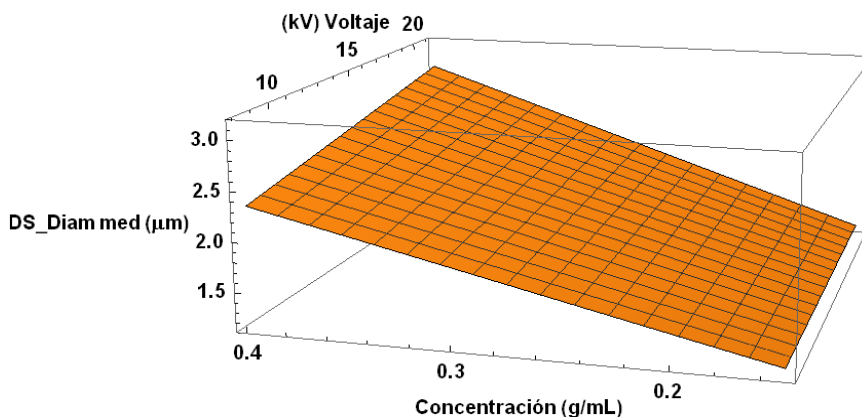


Figura 61. Superficie de respuestas en función de, voltaje y concentración, manteniendo constantes la distancia (8 cm) y flujo (1.5 mL/h).  $Y=1.86+0.107X_1+0.531X_3+0.082X_1X_3$

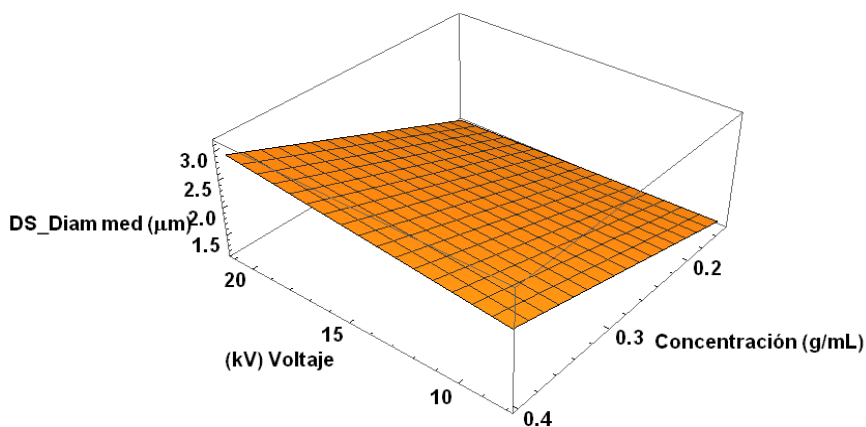


Figura 62. Superficie de respuestas en función del voltaje y concentración, manteniendo constantes la distancia (20 cm) y flujo (4.5 mL/h).  $Y=1.88+0.087X_1+0.565X_3+0.094X_1X_3$

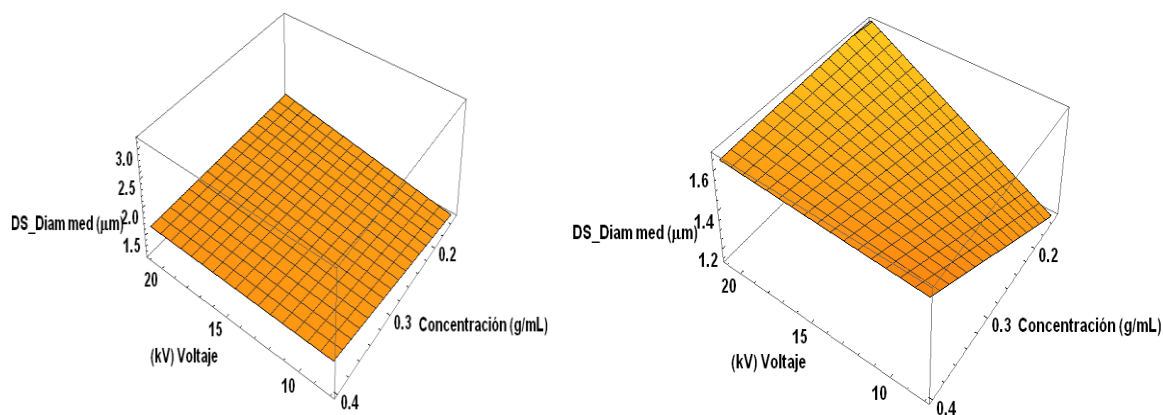


Figura 63. Superficie de respuestas en función de voltaje y concentración, manteniendo constantes la distancia (8 cm) y el flujo (4.5 mL/h).  $Y=1.514+0.135X_1+0.083X_3-0.086X_1X_3$

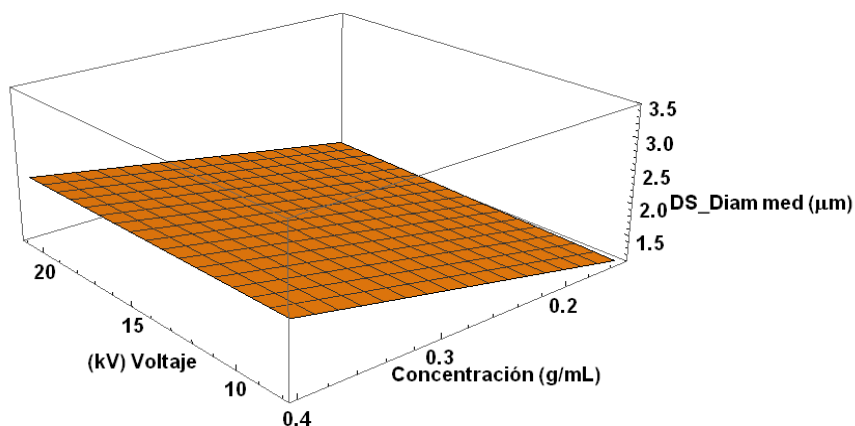


Figura 64. Superficie de respuestas en función de voltaje y concentración, manteniendo constantes la distancia (20 cm) y el flujo (1.5 mL/h).  $Y=1.621+0.027X_1+0.3612X_3-0.026X_1X_3$

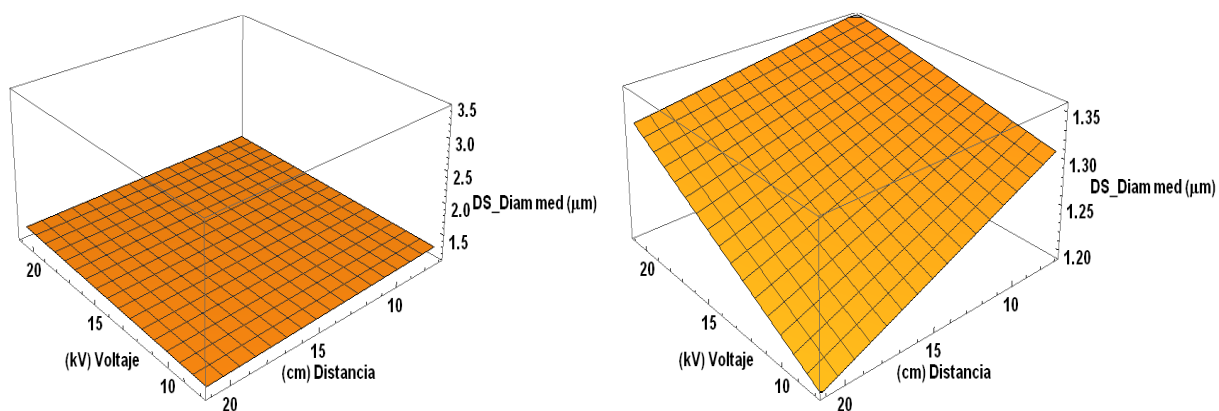


Figura 65. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constantes la concentración (0.173 g/mL) y el flujo (1.5 mL/h).  $Y=1.294+0.039X_1-0.344X_2+0.014X_1X_2$

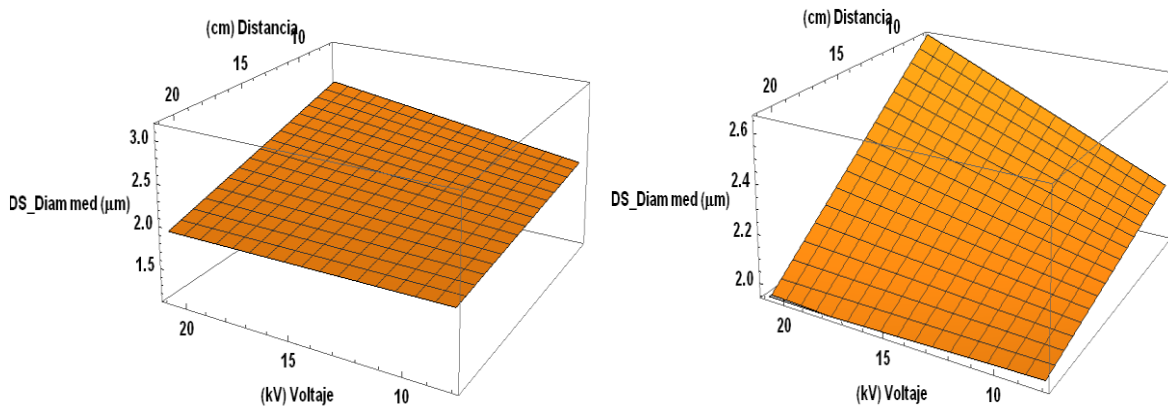


Figura 66. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constantes la concentración (0.362 g/mL) y el flujo (1.5 mL/h).  $Y=2.187+0.095X_1-0.204X_2-0.094X_1X_2$

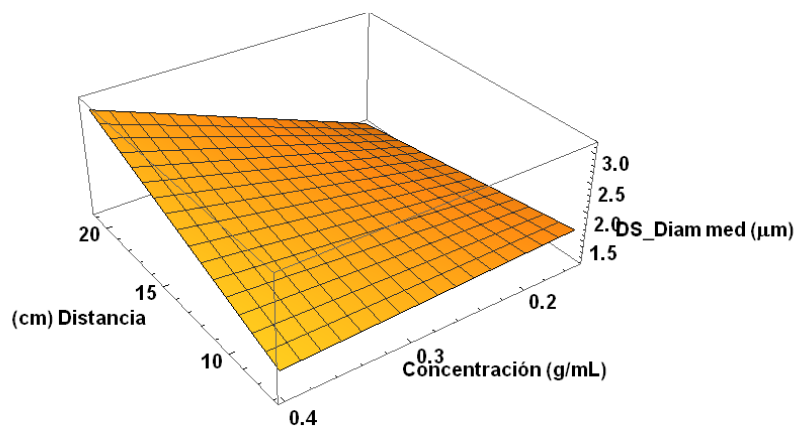


Figura 67. Superficie de respuestas en función de la distancia y la concentración, manteniendo constantes el voltaje (20 kV) y el flujo (4.5 mL/h).  $Y=1.81+0.1606X_2+0.3282X_3+0.331X_2X_3$

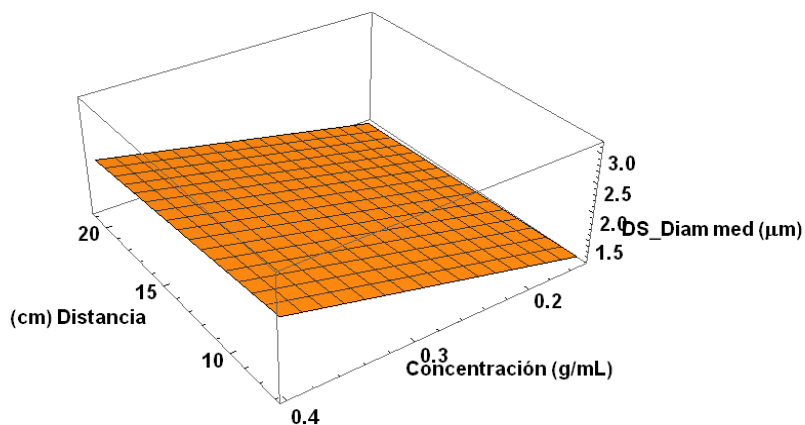


Figura 68. Superficie de respuestas en función de distancia y concentración, manteniendo constantes el voltaje (9 kV) y el flujo (1.5 mL/h).  $Y=1.674-0.0794X_2+0.4182X_3-0.031X_2X_3$

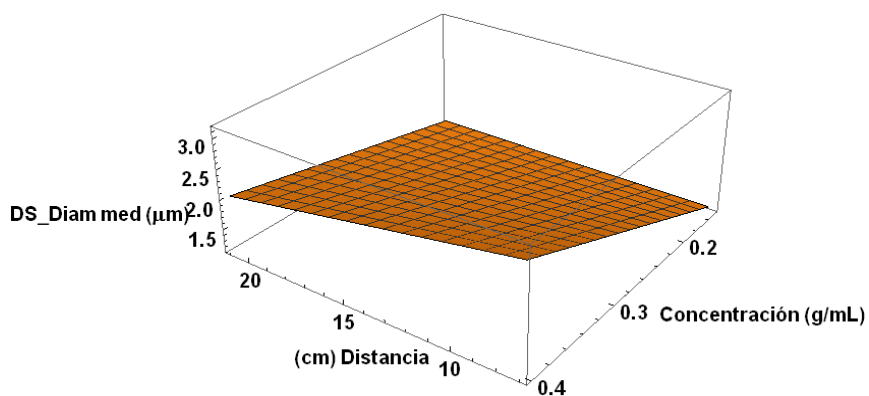


Figura 69. Superficie de respuestas en función de distancia y concentración manteniendo constantes el voltaje (20 kV) y el flujo (4.5 mL/h).  $Y=1.808-0.159X_2+0.474X_3-0.139X_2X_3$

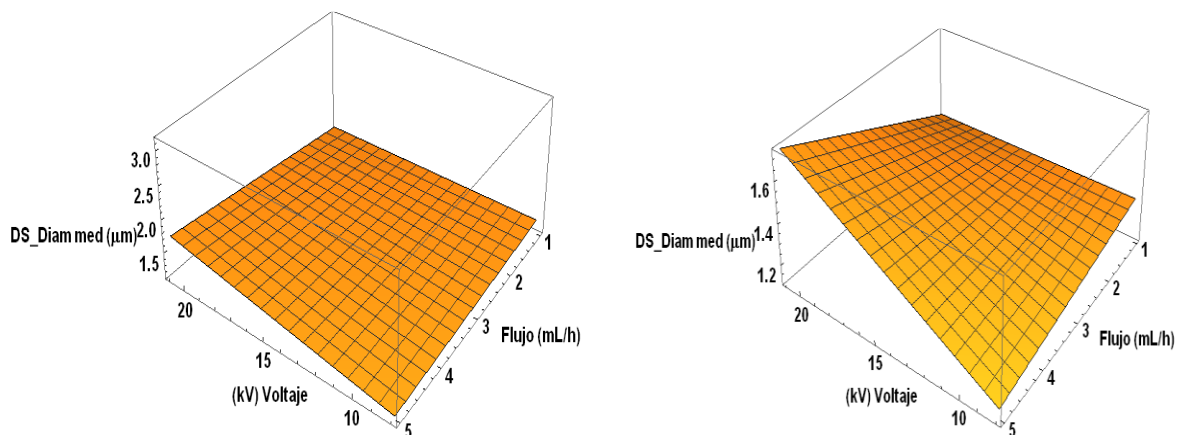


Figura 70. Superficie de respuestas en función del voltaje y del flujo, manteniendo constantes la distancia (8 cm) y la concentración (0.173 g/mL).  $Y=1.3802+0.123X_1+0.051X_4+0.098X_1X_4$



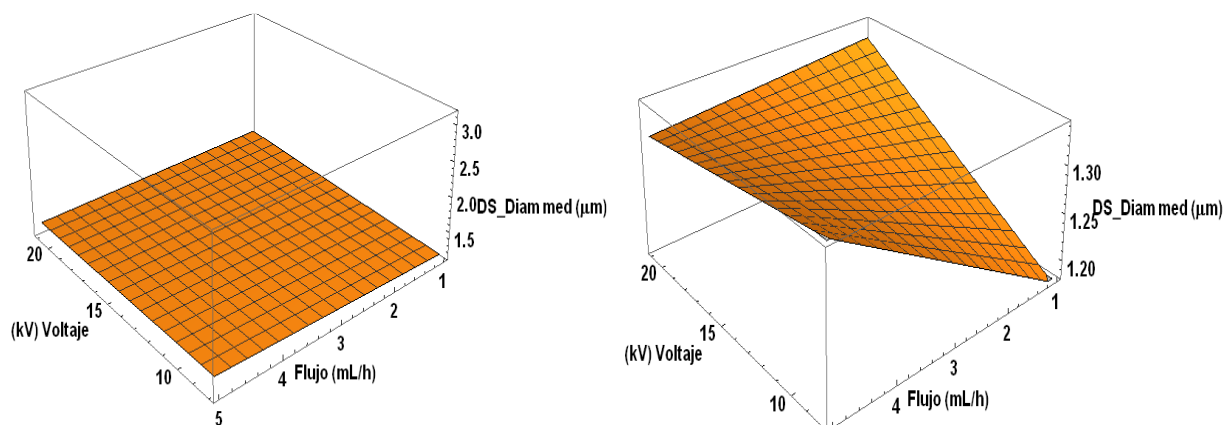


Figura 71. Superficie de respuestas en función de voltaje y flujo, manteniendo constantes distancia (20 cm) y concentración (0.173 g/mL).  $Y=1.289+0.023X_1+0.029X_4-0.03X_1X_4$

### 5.5 Análisis de las gráficas para la desviación estándar del diámetro medio de las fibras.

Algunas de las gráficas que se citan en los siguientes comentarios, se encuentran en el Apéndice 4. La desviación estándar del diámetro medio de las fibras se incrementa con la concentración de la solución como se observa en las Figuras (57-64, 67- 69, 96) el aumento en concentración del polímero, disminuye la cantidad de disolvente en la solución y por lo tanto su viscosidad aumenta lo que provoca dificultad para fluir, y por lo tanto el chorro opone mayor resistencia al estiramiento, esto podría resultar en fibras menos uniformes (que se representa con un valor mayor de la desviación estándar del diámetro medio de la fibra).

La **concentración** afecta a la desviación estándar del diámetro medio de la fibra independientemente de la **distancia** (Figuras 60, 67, 68 y 71), en estas gráficas se observa una leve interacción entre estos dos parámetros, la concentración tiene mayor efecto que la distancia.

Cuando el voltaje aplicado es bajo y la concentración disminuye, esta situación facilitó la formación de fibras más uniformes, como se puede observar en las Figuras 61-64 la desviación estándar del diámetro medio de la fibra es la de menor valor entre todas las superficies de respuestas, también se puede observar que el voltaje aplicado tiene una ligera interacción con la concentración, ya que cuando se tiene una concentración máxima constante y aumentamos el voltaje la desviación estándar del diámetro medio presentó un leve incremento.

En las Figuras 57-60 se observa que también hubo una interacción leve entre la concentración y el flujo, teniendo el mayor efecto la concentración. El efecto de la distancia se puede observar en las Figuras 65, 66, 95 y 69 a una distancia mayor se tiene más tiempo para el estiramiento del chorro y para la evaporación del disolvente y esto facilita la formación de fibras más uniformes (se tiene un valor menor en la desviación estándar del diámetro medio de la fibra).

La no uniformidad del diámetro medio de las fibras tiene mucho que ver con el aumento del voltaje aplicado gráficas Figuras 64-66, 70, 71, 94, 95, 97. [33],[34],[35]; al incrementar el voltaje causa un efecto en el campo eléctrico y aumenta la carga de Coulomb en el chorro y por lo consiguiente la velocidad de éste aumenta y esto hace que se acorte el tiempo en el aire del chorro (desde la punta de la aguja al colector), y en consecuencia se tiene menor tiempo para el estiramiento de las fibras y la evaporación del disolvente, esto provoca que las fibras no se sequen y puede resultar que se formen fibras menos uniformes (un aumento en la desviación estándar del diámetro medio de la fibra).

El efecto de los parámetros, voltaje con la concentración, en la desviación estándar del diámetro medio de la fibra, se puede observar de manera muy marcada en las Figuras 61-64 en las cuales se puede observar que a baja concentración se obtienen fibras más uniformes (disminución en el valor de la desviación estándar del diámetro medio de la fibra) sin importar la variación del voltaje.

Como se muestra en las Figuras 58, 60, 70, 71, 92, 97 la no uniformidad de los diámetros medios de las fibras aumentó (aumento en la desviación estándar del diámetro medio de la fibra) por el incremento de flujo. Cuando el flujo es bajo la cantidad de solución que llega a la punta de la aguja no es suficiente, provocando una inestabilidad del mismo a la salida de la aguja, mientras que con un flujo máximo también se provoca inestabilidad y esta situación dificulta la formación del cono de Taylor en el proceso de electrospinning, que es una condición importante para obtener fibras de buena calidad, como se puede observar en las Figuras 60, 90, 91, 93 en estos dos casos extremos resulta que la producción de fibras no uniforme, lo que resulta en aumento en los valores de desviación estándar del diámetro medio de la fibra.

## 5.6 Pruebas del modelo matemático.

Se realizaron varias pruebas con el objetivo de medir la capacidad de predicción del modelo matemático, las pruebas se realizaron con experimentos previamente hechos antes de obtener el modelo matemático, para la primer prueba se seleccionó la imagen de la Figura 72 con los siguientes valores de cada uno de los parámetros: 9 kV, 10 cm, 0.3158 g/mL y 3 mL/h. Primero se hace el cambio de variables, de las variables físicas a las variables naturales con la Ecuación 8, en el rango de -1 a +1 como a continuación se detalla:

$$x_1 = 2\left(\frac{9-9}{11}\right) - 1 = -1 \qquad x_2 = 2\left(\frac{10-8}{12}\right) - 1 = -2/3$$

$$x_3 = 2\left(\frac{0.3158-0.173}{0.189}\right) - 1 = 0.5111 \qquad x_4 = 2\left(\frac{3-1.5}{3}\right) - 1 = 0$$

Las mediciones de los diámetros de las fibras son directamente de la Figura 72 son: (1.88, 2.26, 2.61, 2.162, 1.66, 1.8)

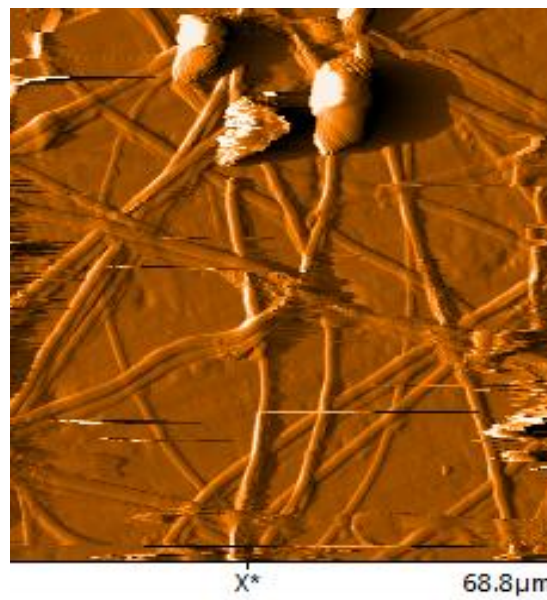


Figura 72. Microfibras sintetizadas con 9kV, 10 cm, 0.3158 g/m y 3 mL/h

$$\hat{Y} = 2.61 + 0.384X_1 + 0.22X_2 + 1.164X_3 - 0.243X_4 - 0.236X_1X_2 + 0.159X_1X_3 + 0.288X_2X_3 - 0.098X_3X_4 - 0.074X_1X_2X_3 - 0.083X_1X_4 + 0.37X_2X_4 + 0.035X_1X_2X_4 + 0.06X_1X_3X_4 + 0.236X_2X_3X_4 + 0.014X_1X_2X_3X_4$$

$$\hat{Y} = 2.61 + 0.384(-1) + 0.22(-2/3) + 1.164(.5111) - 0.243(0) - 0.236(-1)(-2/3) + 0.159(-1)(.5111) + 0.288(-2/3)(.5111) - 0.098(.5111)(0) - 0.074(-1)(-2/3)(.5111) - 0.083(-1)(0) + 0.37(-2/3)(0) + 0.035(-1)(-2/3)(0) + 0.06(-1)(.5111)(0) + 0.236(-2/3)(.5111)(0) + 0.014(-1)(-2/3)(.5111)(0)$$

$$\hat{Y} = 2.61 - .384 - .1466 + .5949 - .1573 - .0812 - .0981 - .025 + .0424 = \mathbf{2.3551 \mu m.}$$

Mientras que por medición de las fibras de la imagen el diámetro medio fue de 2.06 micrómetros, existe una diferencia de  $2.3551 - 2.06 = 0.2951$  micrómetros, con un 87.4% de capacidad de predicción.

La prueba 2 se realizó con la imagen de la Figura 73 cuyos parámetros son: 9 kV, 8 cm, 0.3158 g/mL y 4 mL/h, haciendo la transformación de parámetros tenemos que:

$$X_1 = -1 \quad X_2 = -1 \quad X_3 = 0.502 \quad \text{y} \quad X_4 = 2/3$$

$$\hat{Y} = 2.61 + 0.384(-1) + 0.22(-1) + 1.164(.502) - 0.243(.666) - 0.236(-1)(-1) + 0.159(-1)(.502) + 0.288(-1)(.502) - 0.098(.502)(2/3) - 0.074(-1)(-1)(.502) - 0.083(-1)(2/3) + 0.37(-1)(2/3) + 0.035(-1)(-1)(2/3) + 0.06(-1)(.502)(2/3) + 0.236(-1)(.502)(2/3) + 0.014(-1)(-1)(.502)(2/3)$$

$$\hat{Y} = 2.6 - .384 - .22 + .583 - .1618 - .236 - .079 - .145 + .032 - .037 + .0552 - .24 + .0233 - .020 - .079 + .0047 = \mathbf{1.63 \mu m}$$

También se puede usar la ecuación del pie de la Figura 42, para facilitar el procedimiento obteniéndose el mismo resultado o también se puede calcular directamente de la gráfica, ya que tiene dos parámetros fijos  $X_1 = -1$  y  $X_2 = -1$

$$\hat{Y} = 1.77 + .643X_3 - .495 X_4 - .38 X_3X_4$$

$$\hat{Y} = 1.77 + .643(.502) - .495(.666) - .38(.502)(.666)$$

$$\hat{Y} = 1.77 + .3227 - .3296 - .127 = \mathbf{1.63\mu}$$

Las mediciones que se hicieron de la imagen de la Figura 73, fueron las siguientes (1.96, 2.18, 1.55, .94, 1.703, 1.84, 1.602), su media es 1.682 micrómetros; existe una diferencia de  $1.682 - 1.63 = 0.0520$  micrómetros, con 96.9 % de capacidad de predicción.



*Figura 73. Microfibras sintetizadas con 9 kV, 8 cm, 0.3185 g/mL y 4 mL/h*

La tercera prueba se hizo con la imagen de la Figura 74, con los siguientes parámetros: voltaje 9 kV, distancia 12 cm; concentración 0.199 g/mL y flujo 1.5 mL/h.

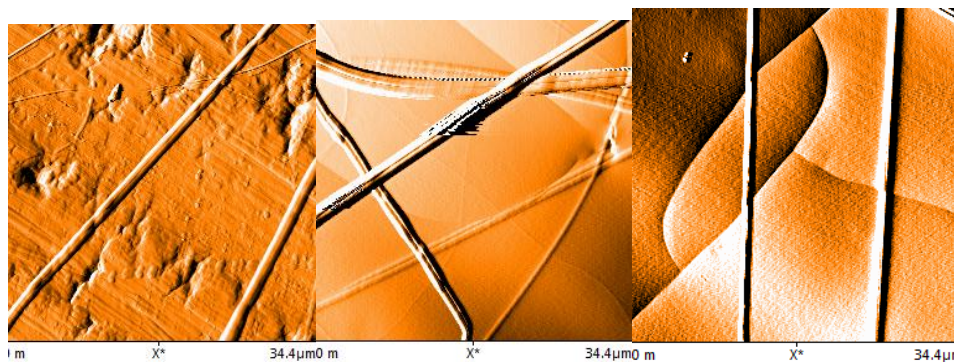


Figura 74. Microfibras sintetizadas con 9 kV, 12 cm, 0.199 g/mL y 1.5 mL/h

El cambio de los parámetros es  $X_1 = -1$   $X_2 = -1/3$   $X_3 = -.7248$  y  $X_4 = -1$ . Para facilitar el procedimiento tenemos fijos los parámetros  $X_1$  y  $X_4$  en -1 ambos, podemos usar la ecuación de la Figura 52.

$$\hat{Y} = 2.386 + .0121X_2 + 1.163 X_3 + .14 X_2X_3$$

$$\hat{Y} = 2.386 + 0.0121(-1/3) + 1.163 (-.7248) + .14 (-1/3)(-.7248)$$

$$\hat{Y} = 2.386 - .004 - .8429 + .0338 = \mathbf{1.5749\mu m}$$

Las mediciones de Figura 74 son: (1.46, 1.26, 2.22, 1.1, .6, 1.7, 1.24, 1.5, 1.02) la media es 1.34  $\mu m$ , la diferencia es de  $1.5749 - 1.34 = 0.234$  micrómetros; 85.3% de capacidad de predicción.

## **PARTE 2**

# **SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA CON MÉTODO REDOX**

## 6. ESTUDIO DE MORFOLOGÍA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA DISPERSAS EN DIFERENTES SOLVENTES

La preparación de nanoestructuras metálicas en medio aislante (dieléctrico) es de gran interés debido a que pueden ser utilizadas en diferentes campos como: energía solar, electrónica, catálisis, aplicaciones médicas, espectroscopía Raman de superficie mejorada (*surface enhanced Raman spectroscopy*, SERS) entre otras [36-38]. Con el fin de obtener propiedades específicas en materiales nanoestructurados se necesita técnicas que permitan un buen control del tamaño y de la forma al momento de producir nanopartículas metálicas. Por ejemplo las nanopartículas metálicas con superficie cóncava producen señales en SERS entre 4 y 12 veces más fuertes que las nanopartículas convencionales, lo cual las hace ideales para la detección de pequeñas cantidades de analitos [39]. El control de la relación de aspecto en nanovarillas de oro es importante para aplicaciones en sensores biológicos [40]. Además del tema del control de las técnicas de síntesis para obtener determinados tamaños y formas es un gran reto preparar grandes cantidades de nanoestructuras metálicas complejas [39-48]. Algunas de las técnicas para la elaboración de nanoestructuras como nanoalambres, nanoplatos, y nanoestructuras metálicas huecas son de tipo térmico, fotoquímico, y métodos electroquímicos. Algunas técnicas para el control de crecimiento de las nanopartículas metálicas involucran el uso de polímeros como agentes estabilizadores o de nivelación [49-53]. La morfología de las nanoestructuras depende fuertemente de las condiciones de la reacción química, tales como: temperatura, concentración de la sal del metal, pH, relaciones molares, tipo de agente reductor, e interacción de la surfactante con los planos cristalográficos.

Las nanoestructuras metálicas exhiben diferentes absorciones ópticas, principalmente debido a resonancias plasmónicas en su superficie. Por ejemplo, nanoestructuras de plata octaédricas, decaédricas e icosaédricas presentan resonancias plasmónicas similares a las de nanopartículas redondas, mientras que las nanoestructuras con picos afilados presentan respuestas ópticas con múltiple picos [54]. Los medios dieléctricos, el tamaño y la forma de las nanopartículas, así como las especies químicas absorbidas en su superficie modifican las características de la respuesta resonante.

Existen varios reportes sobre nanopartículas elaboradas por síntesis fotoquímicas, este tipo de nanopartículas pueden ser utilizadas como: sensores, filtros, recubrimientos antibacteriales,



tintas conductivas, y dispositivos de almacenamiento de datos [55, 56]. Sin embargo, hay pocos reportes relacionados con la síntesis de nanopartículas metálicas por reducción en resinas epóxicas [55, 57, 58], específicamente la resina Araldite 506 es un agente reductor termosensitivo, y su mecanismo de degradación oxidativa involucra radicales, los cuales pueden participar en la reducción de iones metálicos dispersos en el polímero [59-63].

En este trabajo se presenta un método simple para la preparación de las nanopartículas de plata a 80°C, usando una resina epóxica (Araldite 506) como agente reductor. El proceso de formación y modificación de la forma de las nanopartículas fue seguido y caracterizado por varias técnicas, siendo una de las más importantes la microscopía de fuerza atómica (AFM), de la cual ya se ha mostrado su utilidad en la primera sección de este trabajo de tesis. El mecanismo propuesto para la reducción de los iones de plata involucra radicales como los precursores de la cetonas y otros productos formados por la termooxidación de la resina. La nucleación de semillas esféricas y poliédricas de ~7 nm llevó a la formación de nanopartículas esféricas lo cual llevó a la formación de nanopartículas poliédricas de ~68 nm. Estas nanopartículas se redispersaron en diferentes solventes, y después de la redisolución las formas poliédricas tomaron diferentes formas: al redisolverse en tolueno se convirtieron en formas alargada, la redisolución en dimetilsulfóxido produjo formas de poliedros alargados, y la redisolución en formamida produjo nanopartículas cóncavas, estos resultados abren la posibilidad para obtener partículas nanoestructuras de plata altamente sensibles en ambientes dieléctricos, lo cual se puede utilizar para aplicaciones en sensores colorimétricos de moléculas para uso en aplicaciones biológicas y/o químicas.

### **6.1. Metodología de la síntesis de nanopartículas.**

Los reactivos utilizados fueron de la marca Sigma-Aldrich. Las nanopartículas de plata se sintetizaron de acuerdo al siguiente procedimiento: 5.8 mmol de nitrato de plata se disolvieron en 9 g de resina epóxica transparente Araldite 506, (viscosidad de 500-750 cp, índice de refracción  $n=1.57$ ). La mezcla se agitó 40 horas a 80 °C en un recipiente de cristal protegido de la luz, al final de este proceso se obtuvo una suspensión de color café muy claro, y también se observó depósito de plata en las paredes del recipiente, posteriormente la mezcla se centrifugó

a 10,000 revoluciones por minuto, durante 15 minutos y por último se prepararon las tres muestras para ser caracterizadas en el microscopio de fuerza atómica y por microscopía electrónica de barrido. La forma de preparación de las muestras fue disolviendo 0.1 g del sobrenadante de la muestra en 10 ml de los solventes: tolueno, formamida, y dimetilsulfóxido, agitando por 5 min a temperatura ambiente (25°C), la resina pura también fue disuelta en los mismos solventes con el fin de caracterizarla por AFM y compararla con las muestras que no tenían nanopartículas de plata.

## **6.2. Caracterización de las muestras de nanopartículas de plata por microscopía de fuerza atómica, y por microscopía electrónica de transmisión.**

El estudio de la morfología de las nanopartículas de plata y de la resina, se hizo utilizando un microscopio de fuerza atómica modelo EasyScan2 de la marca Nanosurf. La microscopía AFM se hizo en el modo de *tapping* (golpeteo), estudiando las salidas de las imágenes en dos canales: 1) imágenes de topografía de las muestras; 2) imágenes de contraste de fases. Las imágenes de contraste de fases dan información de las diferentes composiciones de la muestra mostrando en diferentes colores, esto fue muy útil ya que en muchas ocasiones las partículas estaban recubiertas por resina, por lo que al analizarlas en contraste de fases los colores de la resina y de la plata eran muy diferentes, lo cual ayudó a identificar perfectamente las nanopartículas de plata; otras ventajas del modo de contraste de fases es que es un modo menos sensible a ruidos e interacciones entre la punta y la muestra, también es un modo en el cual se tiene mejor resolución. Los histogramas de la distribución de tamaño y del diámetro equivalente se realizaron a partir de las mediciones de ~150 granos.

En la Figura 75 se presenta la morfología de las nanopartículas de plata recién extraídas de la resina epóxica, las formas observadas en esta muestra fueron tetraedros, octaedros, bipirámides, pero las formas más frecuentes fueron pentaedros y hexaedros. La distribución de tamaños presentó tamaños en el rango de 15-170 nm con un diámetro medio efectivo de  $D=68$  nm.

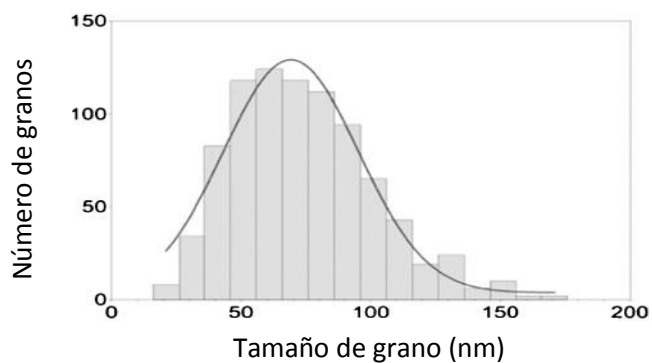
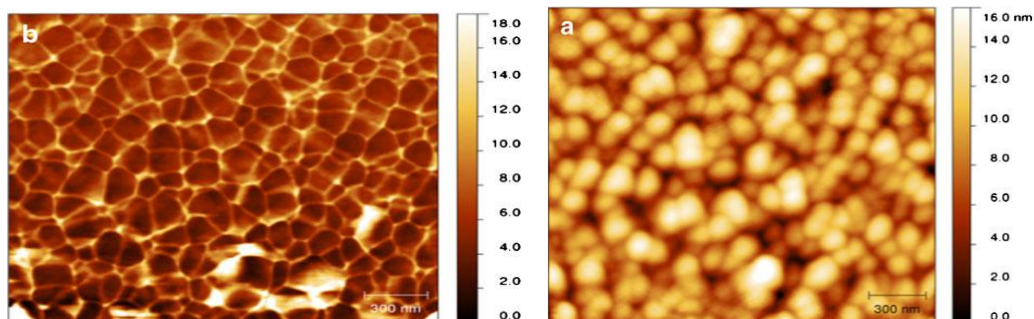


Figura 75. **a)** topografía AFM **b)** contraste de fase **c)** distribución del tamaño de las nanopartículas de plata en resina

Se hizo un estudio de microscopía electrónica de transmisión y se observaron dos tipos de nanoestructuras: 1) partículas esféricas de ~7 nm de diámetro; y 2) partículas poliédricas de ~45 nm de diámetro (Figura 62 (a) y (b) respectivamente).

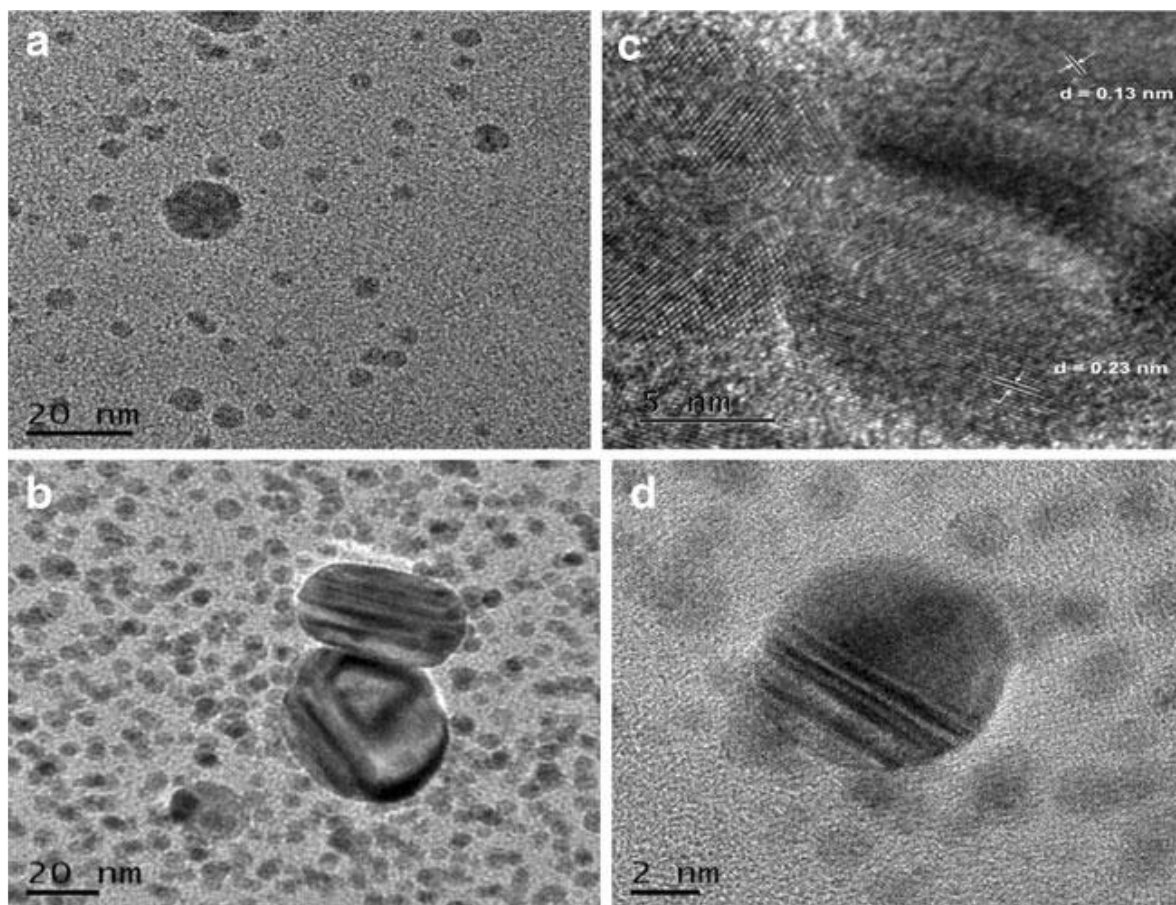


Figura 76. Imágenes TEM y HRTEM de nanopartículas de plata **a)** partículas esféricas **b)** partículas polihédricas **c)** redes cristalinas **d)** partículas con defectos

Se hicieron estudios de microscopía de alta resolución, Figura 76 (c) y se observaron redes cristalinas con parámetros de red de 0.23 y 0.13 nm, que corresponden a los planos (1 1 1) y (2 2 0) de la plata metálica [64,65]. En la Figura 76 (d) se observaron partículas con algunos defectos. Las nanopartículas de plata presentaron una distribución bimodal con ~7 nm y ~68 nm, como sus máximos, siendo las partículas de 68 nm visibles por microscopía de fuerza atómica.

De lo observado en la Figura 76 es posible sugerir algún mecanismo para la formación de nanopartículas de plata poliédricas. La reducción de plata, debida a la presencia de la resina produce gran cantidad de nanoestructuras policristalinas *semilla* de plata y *planos gemelos* cristalinos, conforme más átomos se incorporan a las *semillas* éstas crecen y se forman nanopartículas poliédricas. La morfología final de las partículas metálicas depende de la

interacción de la resina con los diferentes planos cristalinos de la plata metálica, sin embargo, se deben considerar también los defectos y la cinética en la morfología de los productos [38,42]. El crecimiento sobre planos gemelos produce nanopartículas que llevan a nanopartículas de sección pentagonal [38]

### 6.2.1 Cambios morfológicos inducidos por solventes.

Uno de los méritos de este trabajo, es que se observaron cambios importantes en la morfología de las nanopartículas al redissolverlas en diferentes solventes, pues se observó que en este paso hubo cambios importantes en la morfología de los poliedros, pues se obtuvieron formas alargadas, y/o formaciones cóncavas. Un cambio en la forma de las nanopartículas implica un cambio en sus propiedades ópticas, lo cual abre la posibilidad a la utilización de estas nanopartículas para ser utilizadas como sensores de algunos solventes en muy bajas concentraciones.

Para conocer datos estadísticos como la distribución de tamaño, y el diámetro representativo se midieron los diámetros de varias nanopartículas (Nps). En el caso de los poliedros solo se midió el diámetro, pero en el caso de las nanopartículas alargadas, se recurrió a la definición de *diámetro equivalente*, en lugar del parámetro *tamaño de grano*. El diámetro equivalente se define por la Ecuación 9.

$$DE = \left(\frac{6V}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

Donde  $V$  es el volumen de la Np; como las partículas son alargadas se asumió que tienen la forma de elipsoides, y el volumen de una elipsoide está dado por la Ecuación 10:

$$V = \left(\frac{4}{3}\pi abc\right) \quad (10)$$

Donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son las longitudes de los semiejes en las tres direcciones respectivamente. Considerando el ancho y el alto ( $b=c$ ) iguales, solo quedan dos dimensiones, largo y ancho, entonces el  $DE$  queda expresado como se expresa en la ecuación 11:

$$DE = \left( 8 \left( \frac{\text{largo}}{2} \right) \left( \frac{\text{ancho}}{2} \right)^2 \right)^{\left( \frac{1}{3} \right)} = (8ab^2)^{\left( \frac{1}{3} \right)} \quad (11)$$

En las figuras subsiguientes se pueden observar claramente los cambios morfológicos de las nanopartículas de plata al redissolverlas en diferentes solventes. La Figura 77 muestra las partículas redisueltas en tolueno, se observaron nanopartículas alargadas (prolatas), y se obtuvo una distribución aproximadamente gaussiana en el rango de 75-225 nm, con diámetro equivalente representativo de 140 nm.

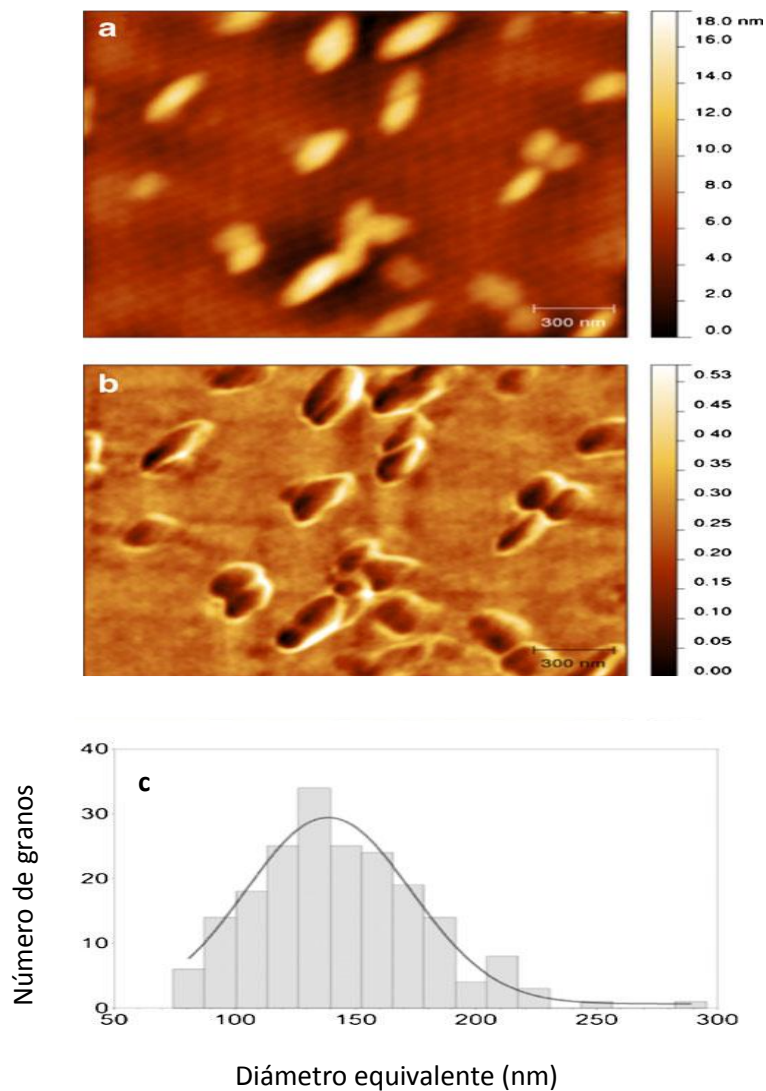


Figura 77. **a)** Topografía AFM **b)** contraste de fase **c)** distribución del tamaño de las nanopartículas de plata dispersas resina y tolueno

En segundo lugar las nanopartículas se redisolviéron en dimetilsulfóxido, se observaron nanopartículas entre poliédricas y alargadas, y se observó una distribución de diámetros en el rango de 30-140 nm con tendencia hacia diámetros pequeños, con diámetro equivalente representativo de 78 nm Figura 78.

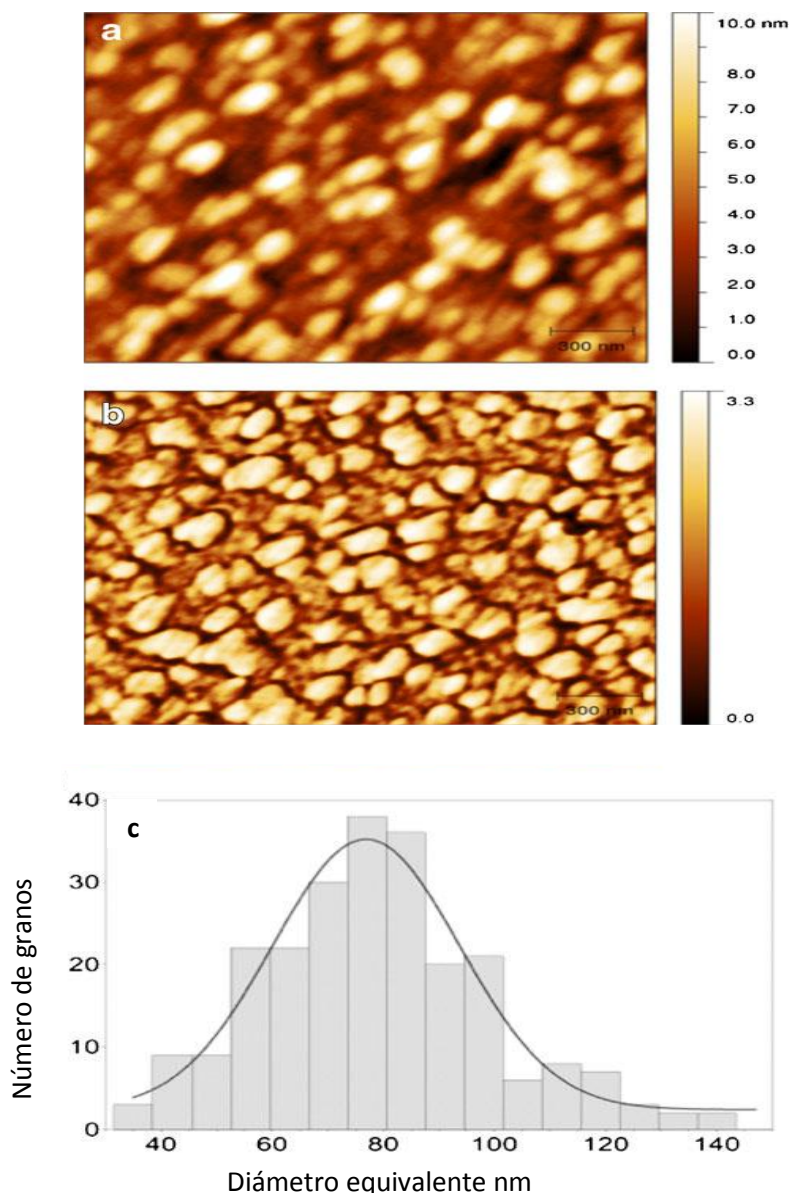


Figura 78. **a)** Topografía AFM **b)** contraste de fase **c)** distribución del tamaño de las nanopartículas de plata dispersa en DSM y resina

Por último en la Figura 79, se presentan los resultados de la redisolución en formamida. En este caso fue interesante que las nanopartículas tomaron la forma de estructuras ligeramente alargadas y cóncavas en su superficie, con distribución en el rango de 20-160 nm, y *DE* representativo de 82 nm. Todos los resultados del análisis por microscopia de fuerza atómica de las nanopartículas de plata están resumidos en la Tabla 26, donde se pueden comparar rápidamente los efectos de la redisolución en diferentes solventes. Se hizo el seguimiento de



algunos otros parámetros como el color y la relación de aspecto, y los resultados se presentan en la Tabla 25.

Tabla 25. Relación de aspecto AR y color de los solventes.

Solventes	AR	Color
Tolueno	2.0	Rosa
DMS	1.6	Amarillo
Formamida	-	Café

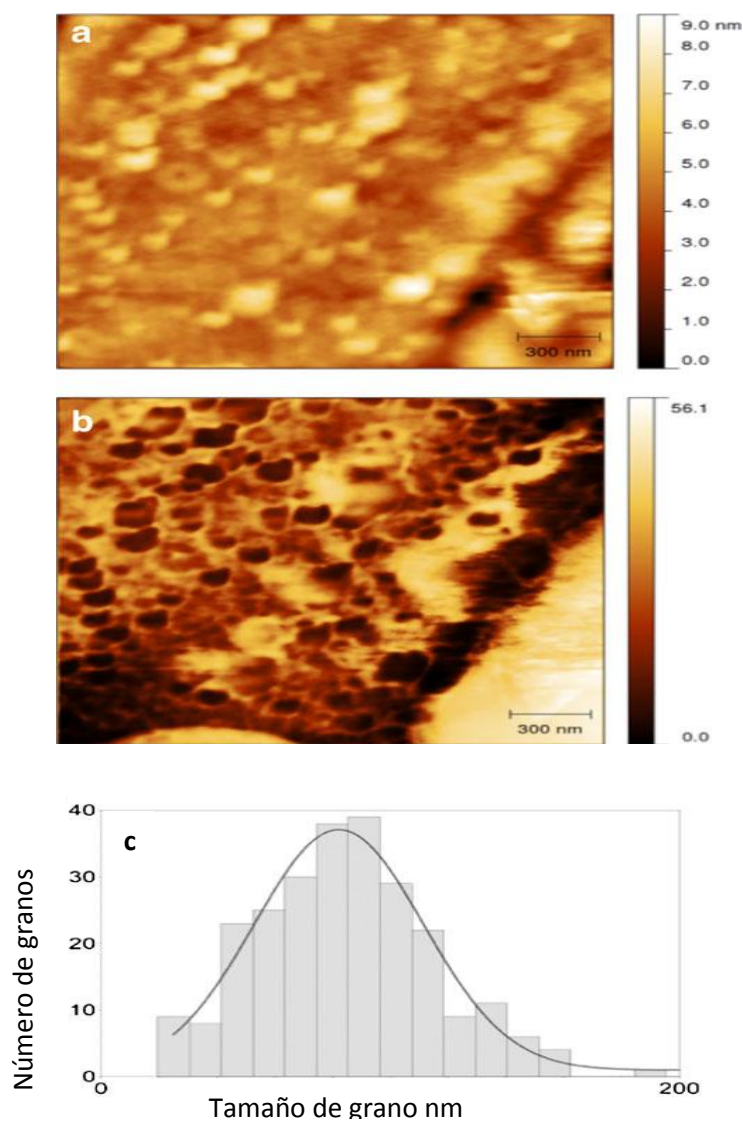


Figura 79. **a)** topografía AFM **b)** contraste de fase **c)** distribución del tamaño de las nanopartículas de plata dispersas en formamida y resina

Se hizo además un seguimiento detallado de los cambios en la morfología de las nanopartículas por otras técnicas como la espectroscopía ultravioleta visible, y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, con el fin de proponer mecanismos de reacción que explicaran los procesos físico químicos involucrados en los cambios de forma, el análisis de esos resultados escapa al objetivo de este trabajo de Tesis enfocado en microscopía de fuerza atómica, pero se pueden consultar en otro reporte bibliográfico [66].

En esta parte de la Tesis se demostró una vez más la utilidad de la microscopía de fuerza atómica para el estudio de micro y nanoestructuras, en este caso se demostró su gran utilidad en el estudio de las transformaciones de nanopartículas de plata sintetizadas por reducción en resina epóxica, y sometidas a redisolución en diferentes solventes.

### 6.3 Resultados.

Tabla 26. Tabla resumen de resultados de la morfología de las nanopartículas de plata.

Mezcla	Solvente	Formas	Tamaños (nm)	Tamaño medio (nm)
Plata/resina	---	Tetraedros, octaedros, hexaedros, bipiramides	15-170	68
Plata/resina	Tolueno	Partículas alargadas	75-225	140
Plata/resina	DMSO	Partículas alargadas y poliédricas.	40-140	78
Plata/resina	Formamida	Partículas ligeramente alargadas y cóncavas	20-160	80

## 7. CONCLUSIONES

Los efectos simultáneos de los cuatro factores: el voltaje aplicado, la distancia de la punta de la aguja hasta la placa de aluminio colectora, la concentración de la solución y la razón de flujo, son analizados de manera cuantitativa por los modelos matemáticos que permiten predecir el diámetro medio de las fibras, así como su desviación estándar.

El modelo estadístico para generar las ecuaciones matemáticas de predicción, es el diseño factorial  $2^K$  este diseño permite estudiar de manera simultánea la posible influencia de varios factores (cuatro factores) sobre la respuesta de interés (magnitud del diámetro medio de la fibra y la desviación estándar del diámetro medio), siendo el diseño factorial para el experimento  $2^4$ , el 2 significa que son dos niveles y el 4 son los cuatro parámetros.

El modelo matemático generado con los datos de cada uno de los experimentos y con la metodología del diseño factorial  $2^K$  consta de 16 términos, para comprobar la consistencia del modelo matemáticos se hicieron mediciones de los diámetros de las fibras en las imágenes de experimentos previamente realizados antes de generar el modelo matemático y los resultados fueron los siguientes, muestra (00194) (Figura. 72) con parámetros (9 kV, 10 cm, 0.3158 g/mL, 3 mL/h) con el modelo matemático se calculó un diámetro medio de  $2.3551\mu\text{m}$  y su media calculadas por las mediciones en la imagen fue de  $2.06\mu\text{m}$  con una diferencia de  $0.295$  micrómetros, con una eficiencia de predicción de 87.4% mientras que en los experimentos de las imágenes MO5 (Figura. 73) y P13 (Figura. 74) los resultados fueron los siguientes con el modelo matemático  $1.63\mu\text{m}$  y  $1.574\mu\text{m}$ , y con las mediciones hechas directamente de las imágenes  $1.68\mu\text{m}$  y  $1.34\mu\text{m}$  respectivamente, teniendo como diferencia entre el modelo y su media para la Figura 73 de  $.01$  micrómetro y para la muestra de la Figura 74 de  $0.23$  micrómetros, con una eficiencia de predicción de 96.9% y 85% respectivamente.

Cabe mencionar que la imagen (MO5) (Figura. 73) se observa que algunas de las fibras se pegan, entre sí tal vez esta situación ocurra en trayecto de la punta de la aguja a la placa de aluminio o una vez que están depositadas en el papel aluminio, la medición de los diámetros se hizo desde

cada uno de los pegues, por lo anterior y por los resultados se puede decir que el modelo tiene una aceptable capacidad de predicción.

También se observaron las fibras de manera cualitativa ya que se comprobó que las fibras se empiezan a formar a partir de una concentración de 0.163 g/mL o una concentración al 17%, una concentración menor a ésta se observan esferas, burbujas, membranas (Figuras. 22 y 23). También para la caracterización en el AFM, es mejor captar las fibras en base de papel aluminio ya que en cristal se despegan fácilmente y esto dificulta su caracterización debido a que la medición es de contacto.

Referente al análisis de las gráficas se observa que el incremento en la concentración influye en el aumento del diámetro medio de las fibras y que la variación del flujo tiene poco efecto en el tamaño del diámetro, se obtienen fibras delgadas (de 0.8 a 1.6  $\mu\text{m}$ ) cuando permanece constante el valor mínimo de la concentración (0.173 g/mL), y se obtienen fibras gruesas (de 3 a 5  $\mu\text{m}$ ) cuando permanece constante la concentración máxima (0.362 g/mL), también se puede observar que a mayor distancia se tiene fibras más delgadas, cuando la distancia es mínima y el voltaje es máximo, esta situación tiene doble efecto en el tamaño del diámetro medio de la fibra ya que la corta distancia no permite que la fibra se estire y la fuerza del campo eléctrico aumenta al disminuir la distancia provocando que se proyecte mayor cantidad de masa, ocasionando un aumento en el diámetro de las fibras.

En lo que respecta al análisis de las gráficas de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras, se puede concluir que la desuniformidad de las fibras se incrementa con la concentración de la solución, el aumento en concentración del polímero, disminuye la cantidad de disolvente en la solución y por lo tanto su viscosidad aumenta lo que provoca dificultad para fluir y por lo tanto el chorro opone mayor resistencia al estiramiento, esto podría resultar en fibras menos uniformes (que se representa con un valor de la desviación estándar del diámetro medio de la fibra mayor).

Cuando el voltaje es aplicado es bajo y la concentración disminuye, esta situación facilita la formación de fibras más uniformes como se puede observar en las Figuras 61-64, la desviación

estándar del diámetro medio de la fibra es el de menor valor en la superficie de respuestas, también se puede observar que el voltaje aplicado tiene una ligera interacción con la concentración, ya que cuando se tiene una concentración máxima constante y se aumenta el voltaje la desviación estándar del diámetro medio sufre un ligero incremento.

El efecto de la distancia se puede observar en las gráficas fig. (51, 52, 55 y 81), a una distancia más larga se requiere más tiempo para el estiramiento del chorro y para la evaporación del disolvente y esto facilita la formación de fibras más uniformes (se tiene un valor menor en la desviación estándar del diámetro medio de la fibra).

Cuando el flujo es bajo la cantidad de solución que llega a la punta de la aguja no es suficiente, provocando una inestabilidad del mismo a la salida de la aguja, mientras que con un flujo máximo también se provoca inestabilidad y esta situación dificulta la formación del cono de Taylor en el proceso de electrospinning, que es una situación importante para obtener fibras de buena calidad, como se puede observar en las gráficas de las Figuras. (60, 90, 91 y 93 ), en estos dos casos extremos resulta que la producción de fibras es muy desuniforme, esto es que los valores de la desviación estándar del diámetro medio de la fibra en la superficie de respuestas son los más altos.

## APÉNDICE 1: ELEMENTOS DE ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

FV	SC	GL	CM	F <sub>0</sub>	P-VALOR
A	SC <sub>A</sub>	1	CM <sub>A</sub>	CM <sub>A</sub> /CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
B	SC <sub>B</sub>	1	CM <sub>B</sub>	CM <sub>B</sub> /CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
C	SC <sub>C</sub>	1	CM <sub>C</sub>	CM <sub>C</sub> /CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
.	.	.	.	.	
.	.	.	.	.	
.	.	.	.	.	
Error	SC <sub>E</sub>	2 <sup>4</sup> (n-1)	CM <sub>E</sub>	.	
Total	SC <sub>T</sub>	n2 <sup>4</sup> -1			

### 8. Cálculo de los contrastes usando la metodología Yate

Tabla 27. Generación de contrastes con metodología Yates

No	A	B	C	D	Yate	AB	AC	BC	ABC	AD	BD	ABD	CD	ACD	BCD	ABCD
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	<i>a</i>	-1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	<i>b</i>	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1
4	1	1	-1	-1	<i>ab</i>	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
5	-1	-1	-1	-1	<i>c</i>	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1

Tabla 27. Generación de contrastes con metodología Yates (continuación).

6	1	-1	1	-1	<i>ac</i>	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
7	-1	1	1	-1	<i>bc</i>	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	<i>abc</i>	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
9	-1	-1	1	1	<i>d</i>	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
10	1	-1	-1	1	<i>ad</i>	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	<i>bd</i>	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1	<i>abd</i>	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	<i>cd</i>	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
14	1	-1	1	1	<i>acd</i>	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
15	-1	1	1	1	<i>bcd</i>	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
16	1	1	1	1	<i>abcd</i>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

$$A = (a+ab+ac+abc+ad+abd+acd+abcd-1-b-c-bc-d-bd-cd-bcd)$$

$$B = (b+ab+bc+abc+bd+abd+bcd+abcd-1-a-c-ac-d-ad-cd-acd)$$

$$C = (c+ac+bc+abc+cd+acd+bcd+abcd-1-a-b-ab-d-ad-bd-abd)$$

$$D = (d+ad+bd+abd+cd+acd+bcd+abcd-1-a-b-ab-c-ac-bc-abc)$$

$$AB = (ab+c+abc+d+abd+cd+abcd+1-a-b-ac-bc-ad-bd-acd-bcd)$$

$$AC = (b+ac+abc+d+bd+acd+abcd+1-a-ab-c-bc-ad-abd-cd-bcd)$$

$$BC = (a+bc+abc+d+ad+bcd+abcd+1-b-ab-c-ac-bd-abd-cd-acd)$$

$$ABC = (a+b+c+abc+ad+bd+cd+abcd-1-ab-ac-bc-d-abd-acd-bcd)$$

$$AD = (b+c+bc+ad+abd+acd+abcd+1-a-ab-ac-abc-d-bd-cd-bcd)$$

$$BD = (a+c+ac+bd+abd+bcd+abcd+1-b-ab-bc-abc-d-ad-cd-acd)$$

$$ABD = (a+b+ac+bc+d+abd+cd+abcd-1-ab-c-abc-ad-bd-acd-bcd)$$

$$CD = (a+b+ab+cd+acd+bcd+abcd+1-c-ac-bc-abc-d-ad-bd-abd)$$

$$ACD = (a+ab+c+bc+d+bd+acd+abcd-1-b-ac-abc-ad-abd-cd-bcd)$$

$$BCD = (b+ab+c+ac+d+ad+bcd+abcd-1-a-bc-abc-bd-abd-cd-acd)$$

$$ABCD = (ab+ac+bc+ad+bd+cd+abcd+1-a-b-c-abc-d-abd-acd-bcd)$$

### CONTRASTES USANDO TERMINOLOGIA DE YATES

#### **Cálculo de los contrastes para el diámetro medio de las fibras.**

Para los diámetros medios sumando los diámetros de las dos réplicas

$$A = (a+ab+ac+abc+ad+abd+acd+abcd-1-b-c-bc-d-bd-cd-bcd)$$

$$A = (4.69+3.169+10.3+8.45+2.913+2.634+6.221+9.612-2.502-2.401-6.577-7.642-2.04-2.849-3.069-8.596) = 12.3$$

$$B = (b+ab+bc+abc+bd+abd+bcd+abcd-1-a-c-ac-d-ad-cd-acd)$$

$$B = (2.401+3.169+7.642+8.45+2.849+2.634+8.596+9.612-2.502-4.69-6.577-10.3-2.04-2.913-3.069-6.221) = 7.041$$

$$C = (c+ac+bc+abc+cd+acd+bcd+abcd-1-a-b-ab-d-ad-bd-abd)$$

$$C = (6.577+10.3+7.642+8.45+3.069+6.221+8.596+9.6115-2.502-4.69-2.401-3.169-2.04-2.913-2.849-2.634) = 37.3$$

$$D = (d+ad+bd+abd+cd+acd+bcd+abcd-1-a-b-ab-c-ac-bc-abc)$$

$$D = (2.04+2.913+2.849+2.634+3.069+6.221+8.596+9.612-2.502-4.69-2.401-3.169-6.577-10.3-7.642-8.45) = -7.797$$

$$AB = (ab+c+abc+d+abd+cd+abcd+1-a-b-ac-bc-ad-bd-acd-bcd)$$

$$AB = (3.169+6.577+8.45+2.04+2.634+3.069+9.612+2.502-4.69-2.401-10.3-7.642-2.913-2.849-6.221-8.596) = -7.56$$

$$AC = (b+ac+abc+d+bd+acd+abcd+1-a-ab-c-bc-ad-abd-cd-bcd)$$

$$AC = (2.401+10.3+8.45+2.04+2.849+6.221+9.612+2.502-4.69-3.169-6.577-7.642-2.913-2.634-3.069-8.596) = 5.085$$

$$BC = (a+bc+abc+d+ad+bcd+abcd+1-b-ab-c-ac-bd-abd-cd-acd)$$



$$BC = (4.69 + 7.642 + 8.452.04 + 2.913 + 8.596 + 9.612 + 2.502 - 2.401 - 3.169 - 6.577 - 10.3 - 2.849 - 2.634 - 3.069 - 6.221) = 9.225$$

$$ABC = (a + b + c + abc + ad + bd + cd + abcd - 1 - ab - ac - bc - d - abd - acd - bcd)$$

$$ABC = (4.69 + 2.401 + 6.577 + 8.45 + 2.913 + 2.849 + 3.069 + 9.612 - 2.502 - 3.169 - 10.3 - 7.642 - 2.04 - 2.634 - 6.221 - 8.596) = -2.544$$

$$AD = (b + c + bc + ad + abd + acd + abcd + 1 - a - ab - ac - abc - d - bd - cd - bcd)$$

$$AD = (2.401 + 6.577 + 7.642 + 2.913 + 2.634 + 6.221 + 9.612 + 2.502 - 4.69 - 3.169 - 10.3 - 8.45 - 2.04 - 2.849 - 3.069 - 8.596) = -2.662$$

$$BD = (a + c + ac + bd + abd + bcd + abcd + 1 - b - ab - bc - abc - d - ad - cd - acd)$$

$$BD = (4.69 + 6.577 + 10.3 + 2.849 + 2.634 + 8.596 + 9.612 + 2.502 - 2.401 - 3.169 - 7.642 - 8.45 - 2.04 - 2.913 - 3.069 - 6.221) = 11.85$$

$$ABD = (a + b + ac + bc + d + abd + cd + abcd - 1 - ab - c - abc - ad - bd - acd - bcd)$$

$$ABD = (4.69 + 2.401 + 10.3 + 7.642 + 2.04 + 2.634 + 3.069 + 9.612 - 2.502 - 3.169 - 6.577 - 8.45 - 2.913 - 2.849 - 6.221 - 8.596) = 1.111$$

$$CD = (a + b + ab + cd + acd + bcd + abcd + 1 - c - ac - bc - abc - d - ad - bd - abd)$$

$$CD = (4.69 + 2.401 + 3.169 + 3.069 + 6.221 + 8.596 + 9.612 + 2.502 - 6.577 - 10.3 - 7.642 - 8.45 - 2.04 - 2.913 - 2.849 - 2.634) = -3.146$$

$$ACD = (a + ab + c + bc + d + bd + acd + abcd - 1 - b - ac - abc - ad - abd - cd - bcd)$$

$$ACD = (4.69 + 3.169 + 6.577 + 7.642 + 2.04 + 2.849 + 6.221 + 9.612 - 2.502 - 2.401 - 10.3 - 8.45 - 2.913 - 2.634 - 3.069 - 8.596) = 1.935$$

$$BCD = (b + ab + c + ac + d + ad + bcd + abcd - 1 - a - bc - abc - bd - abd - cd - acd)$$

$$BCD = (2.401 + 3.169 + 6.577 + 10.3 + 2.04 + 2.913 + 8.596 + 9.612 - 2.502 - 4.69 - 7.642 - 8.45 - 2.849 - 2.634 - 3.069 - 6.221) = 7.551$$

$$ABCD = (ab + ac + bc + ad + bd + cd + abcd + 1 - a - b - c - abc - d - abd - acd - bcd)$$

$$ABCD = (3.169 + 10.3 + 7.642 + 2.913 + 2.849 + 3.069 + 9.612 + 2.502 - 4.69 - 2.401 - 6.577 - 8.45 - 2.04 - 2.634 - 6.221 - 8.596) = 0.447$$

### **Cálculo de los contrastes para la desviación estándar del diámetro medio:**

Para la desviación estándar de los diámetros sumando las dos réplicas

$$A = (0.992 + 0.91 + 3.443 + 2.255 + 1.588 + 0.905 + 1.576 + 3.544 - 0.89 - 0.699 - 2.688 - 2.244 - 0.708 - 0.934 - 1.381 - 2.819) = 2.852$$

$$B = (0.699 + 0.91 + 2.244 + 2.255 + 0.934 + 0.905 + 2.819 + 3.544 - 0.89 - 0.992 - 2.688 - 3.443 - 0.708 - 1.588 - 1.381 - 1.576) = 1.043$$

$$C = (2.688 + 3.443 + 2.2439 + 2.255 + 1.3807 + 1.5761 + 2.8191 + 3.544 - 0.89 - 0.992 - 0.699 - 0.91 - 0.708 - 1.588 - 0.934 - 0.905) = 12.3$$

$$D = (0.708 + 1.588 + 0.934 + 0.905 + 1.381 + 1.576 + 2.819 + 3.544 - 0.89 - 0.992 - 0.699 - 0.91 - 2.688 - 3.443 - 2.244 - 2.255) = -0.666$$

$$AB = (0.91 + 2.688 + 2.255 + 0.708 + 0.905 + 1.381 + 3.544 + 0.89 - 0.992 - 0.699 - 3.443 - 2.244 - 1.588 - 0.934 - 1.576 - 2.819) = -1.015$$

$$AC = (0.699 + 3.443 + 2.255 + 0.708 + 0.934 + 1.576 + 3.544 + 0.89 - 0.992 - 0.91 - 2.688 - 2.244 - 1.588 - 0.905 - 1.381 - 2.819) = 0.52$$

$$BC = (0.992 + 2.244 + 2.255 + 0.708 + 1.588 + 2.819 + 3.544 + 0.89 - 0.699 - 0.91 - 2.688 - 3.443 - 0.934 - 0.905 - 1.381 - 1.576) = 2.505$$

$$CD = (0.992 + 0.699 + 0.91 + 1.381 + 1.576 + 2.819 + 3.544 + 0.89 - 2.688 - 3.443 - 2.244 - 2.255 - 0.708 - 1.588 - 0.934 - 0.905) = -1.954$$

$$ABC = (0.992 + 0.699 + 2.688 + 2.255 + 1.588 + 0.934 + 1.381 + 3.544 - 0.89 - 0.91 - 3.443 - 2.244 - 0.708 - 0.905 - 1.576 - 2.819) = 0.586$$

$$AD = (0.699 + 2.688 + 2.244 + 1.588 + 0.905 + 1.576 + 3.544 + 0.89 - 0.992 - 0.91 - 3.443 - 2.255 - 0.708 - 0.934 - 1.381 - 2.819) = 0.692$$

$$BD = (0.992+2.688+3.443+0.934+0.905+2.819+3.544+0.89-0.699-0.91-2.244-2.255-0.708-1.588-1.381-1.576) = 4.854$$

$$ABD = (0.992+0.699+3.443+2.244+0.708+0.905+1.381+3.544-0.89-0.91-2.688-2.255-1.588-0.934-1.576-2.819) = 0.255$$

$$ACD = (0.992+0.91+2.688+2.244+0.708+0.934+1.576+3.544-0.89-0.699-3.443-2.255-1.588-0.905-1.381-2.819) = -0.384$$

$$BCD = (0.699+0.91+2.688+3.443+0.708+1.588+2.819+3.544-0.89-0.992-2.244-2.255-0.934-0.905-1.381-1.576) = 5.223$$

$$ABCD = (0.91+3.443+2.244+1.588+0.934+1.381+3.544+0.89-0.992-0.699-2.688-2.255-0.708-0.905-1.576-2.819) = 2.291$$

### Cálculo de los efectos del diámetro medio de las fibras

Para el cálculo de los efectos se usa la Ecuación 12:

$$\text{Efecto de } (x) = \frac{1}{n2^{k-1}}(\text{contraste}(x)) \quad (12)$$

El efecto factorial de  $2^4$  y  $n$  es el número de réplicas que es igual a 2

$$\text{Efecto (A)} = \frac{1}{16}(12.31) = 0.77$$

$$\text{Efecto (B)} = \frac{1}{16}(7.041) = 0.44$$

$$\text{Efecto (C)} = \frac{1}{16}(37.3) = 2.3293$$

$$\text{Efecto (D)} = \frac{1}{16}(-7.797) = -0.487$$

$$\text{Efecto (AB)} = \frac{1}{16}(-7.56) = -0.472$$

$$\text{Efecto (AC)} = \frac{1}{16}(5.085) = 0.318$$

$$\text{Efecto (BC)} = \frac{1}{16}(9.225) = 0.577$$

$$\text{Efecto (CD)} = \frac{1}{16}(-3.146) = -0.197$$

$$\text{Efecto (ABC)} = \frac{1}{16}(-2.544) = -0.159$$

$$\text{Efecto (AD)} = \frac{1}{16}(-2.662) = -0.166$$

$$\text{Efecto (BD)} = \frac{1}{16}(11.85) = 0.7441$$

$$\text{Efecto (ABD)} = \frac{1}{16}(1.111) = 0.069$$

$$\text{Efecto (ACD)} = \frac{1}{16}(1.935) = 0.121$$

$$\text{Efecto (BCD)} = \frac{1}{16}(7.551) = 0.472$$

$$\text{Efecto (ABCD)} = \frac{1}{16}(0.447) = 0.028$$

### 9. Cálculo de la suma de cuadrados de los efectos del diámetro medio de las fibras (SC)

La suma de cuadrados de los efectos se calcula mediante la Ecuación 13:

$$SC_x = \frac{1}{n2^k}(\text{Contraste}(x))^2 \quad (13)$$

$$SC_A = \frac{1}{32}(12.31)^2 = 4.737$$

$$SC_B = \frac{1}{32}(7.041)^2 = 1.549$$

$$SC_C = \frac{1}{32}(37.3)^2 = 43.404$$

$$SC_D = \frac{1}{32}(-7.797)^2 = 1.9$$

$$SC_{AB} = \frac{1}{32}(-7.56)^2 = 1.786$$

$$SC_{AC} = \frac{1}{32}(5.085)^2 = 0.808$$

$$SC_{BC} = \frac{1}{32}(9.225)^2 = 2.659$$

$$SC_{CD} = \frac{1}{32}(-3.146)^2 = 0.309$$

$$SC_{ABC} = \frac{1}{32}(-2.544)^2 = 0.202$$

$$SC_{AD} = \frac{1}{32}(-2.662)^2 = 0.221$$

$$SC_{BD} = \frac{1}{32}(11.85)^2 = 4.392$$

$$SC_{ABD} = \frac{1}{32}(1.111)^2 = 0.039$$

$$SC_{ACD} = \frac{1}{32}(1.935)^2 = .117$$

$$SC_{BCD} = \frac{1}{32}(7.551)^2 = 1.782$$

$$SC_{ABCD} = \frac{1}{32}(.447)^2 = .006$$

## 10. Cálculo de los efectos de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras.

Para el cálculo de los efectos se usa la Ecuación 12:

Efecto de (x) =  $\frac{1}{n2^{k-1}}$ (*contraste(x)*), el efecto factorial de  $2^4$  y  $n$  es el número de réplicas que es igual a 2

$$\text{Efecto (A)} = \frac{1}{16}(2.85) = 0.178$$

$$\text{Efecto (B)} = \frac{1}{16}(1.043) = 0.0651$$

$$\text{Efecto (C)} = \frac{1}{16}(12.3) = 0.768$$

$$\text{Efecto (D)} = \frac{1}{16}(-0.666) = -0.0416$$

$$\text{Efecto (AB)} = \frac{1}{16}(-1.015) = -0.0634$$

$$\text{Efecto (AC)} = \frac{1}{16}(0.52) = 0.0325$$

$$\text{Efecto (BC)} = \frac{1}{16}(2.505) = 0.156$$

$$\text{Efecto (CD)} = \frac{1}{16}(-1.954) = -0.1221$$

$$\text{Efecto (ABC)} = \frac{1}{16}(0.586) = 0.0366$$

$$\text{Efecto (AD)} = \frac{1}{16}(0.692) = 0.0432$$

$$\text{Efecto (BD)} = \frac{1}{16}(4.854) = 0.3033$$

$$\text{Efecto (ABD)} = \frac{1}{16}(0.255) = 0.0159$$

$$\text{Efecto (ACD)} = \frac{1}{16}(-0.384) = -0.024$$

$$\text{Efecto (BCD)} = \frac{1}{16}(5.223) = 0.3264$$

$$\text{Efecto (ABCD)} = \frac{1}{16}(2.291) = 0.1431$$

## 11. Cálculo de la suma de cuadrados de los efectos de la desviación estándar del diámetro medio de las fibras (SC)

La suma de cuadrados de los efectos se calcula mediante la Ecuación 13

$$SC_x = \frac{1}{n2^k} (\text{Contraste}(x))^2 \quad (13)$$

$$SC_A = \frac{1}{32} (2.852)^2 = 0.2543$$

$$SC_B = \frac{1}{32} (1.043)^2 = 0.034$$

$$SC_C = \frac{1}{32} (12.3)^2 = 4.747$$

$$SC_D = \frac{1}{32} (-0.666)^2 = 0.014$$

$$SC_{AB} = \frac{1}{32} (-1.015)^2 = 0.032$$

$$SC_{AC} = \frac{1}{32} (0.52)^2 = 0.008$$

$$SC_{BC} = \frac{1}{32} (2.505)^2 = 0.196$$

$$SC_{CD} = \frac{1}{32} (-1.954)^2 = 0.119$$

$$SC_{ABC} = \frac{1}{32} (0.586)^2 = 0.0107$$

$$SC_{AD} = \frac{1}{32} (0.692)^2 = 0.0149$$

$$SC_{BD} = \frac{1}{32} (4.854)^2 = 0.736$$

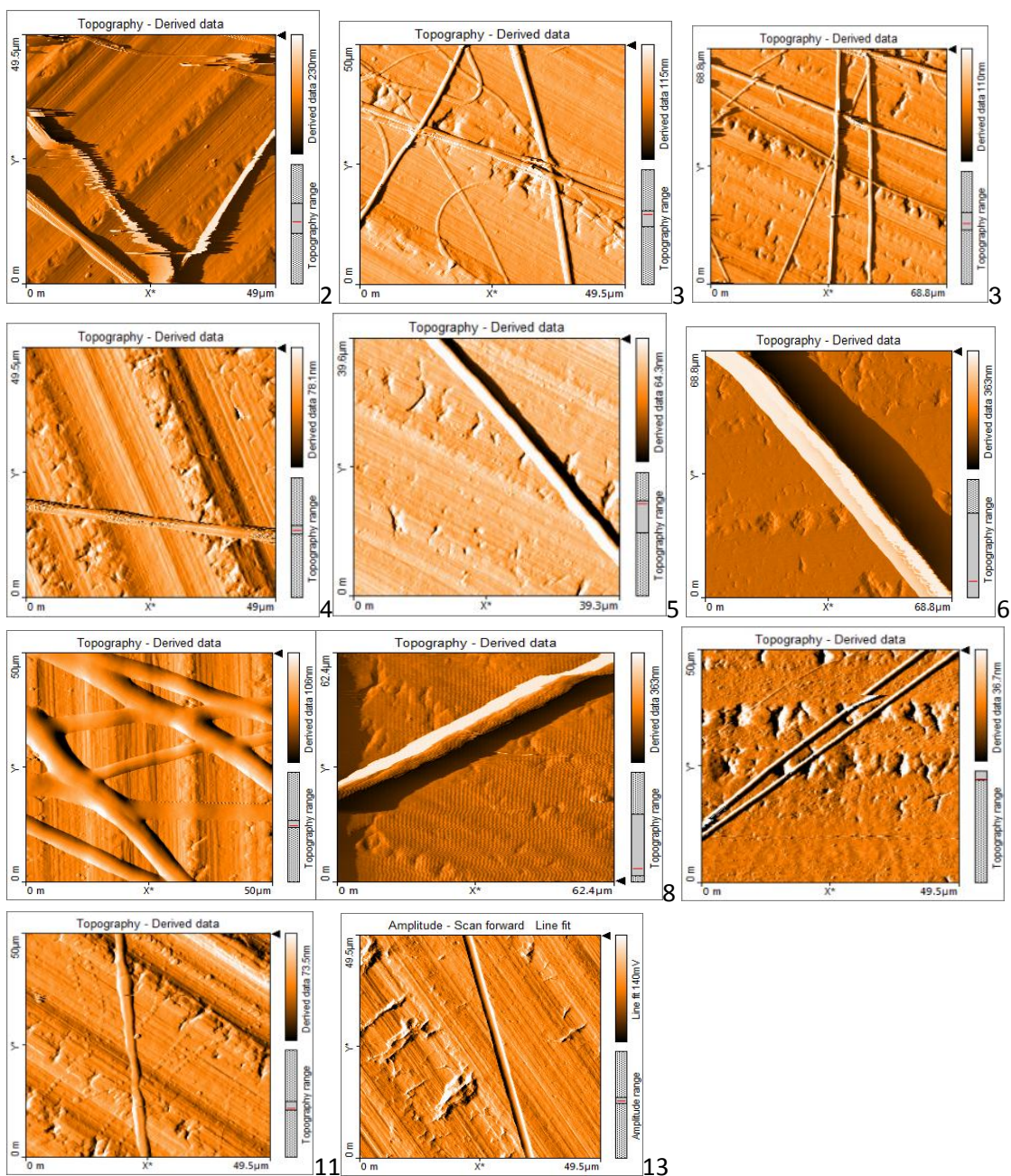
$$SC_{ABD} = \frac{1}{32} (0.255)^2 = 0.002$$

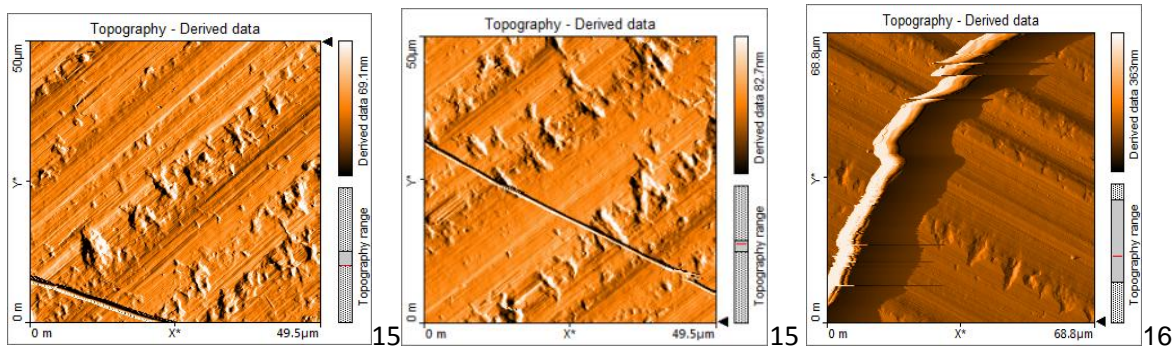
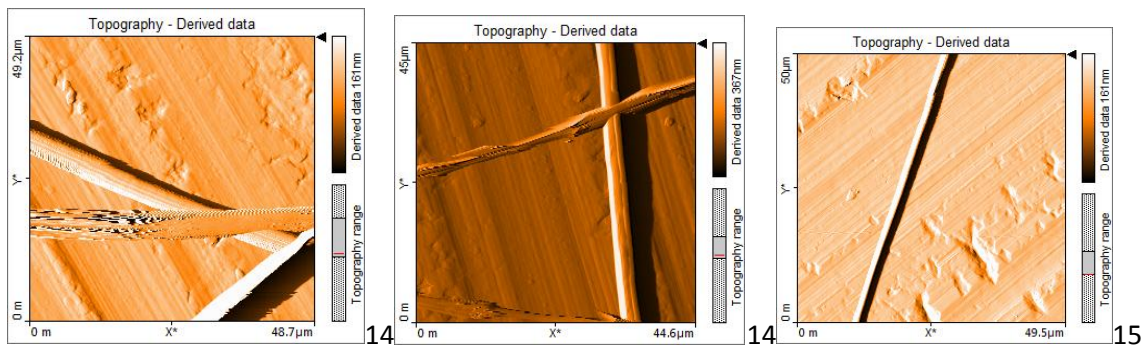
$$SC_{ACD} = \frac{1}{32} (-0.384)^2 = 0.005$$

$$SC_{BCD} = \frac{1}{32} (5.223)^2 = 0.852$$

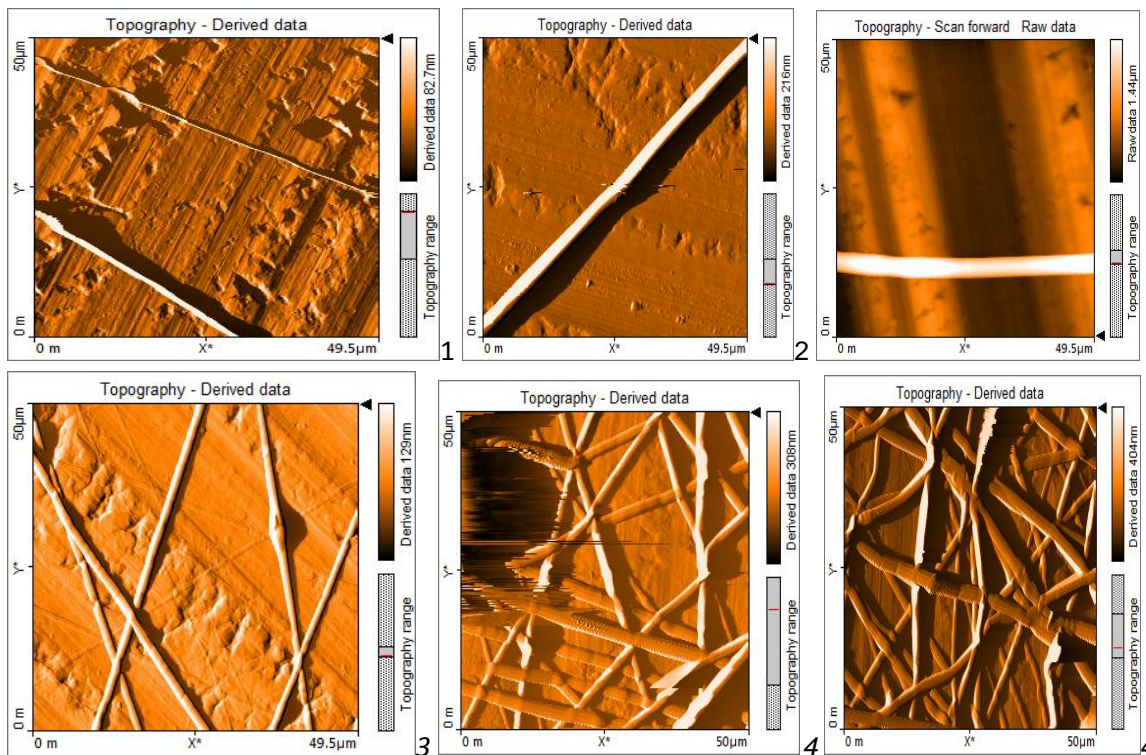
$$SC_{ABCD} = \frac{1}{32} (2.291)^2 = 0.164$$

## APÉNDICE 2: IMÁGENES DE EXPERIMENTOS

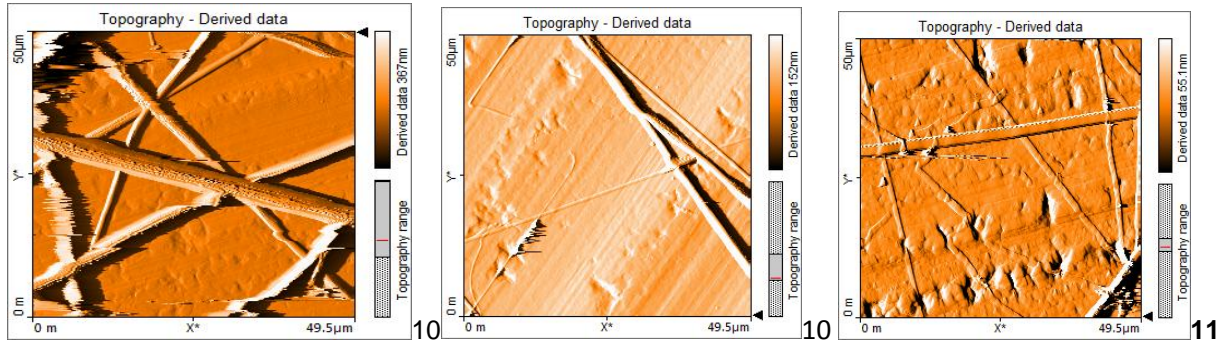
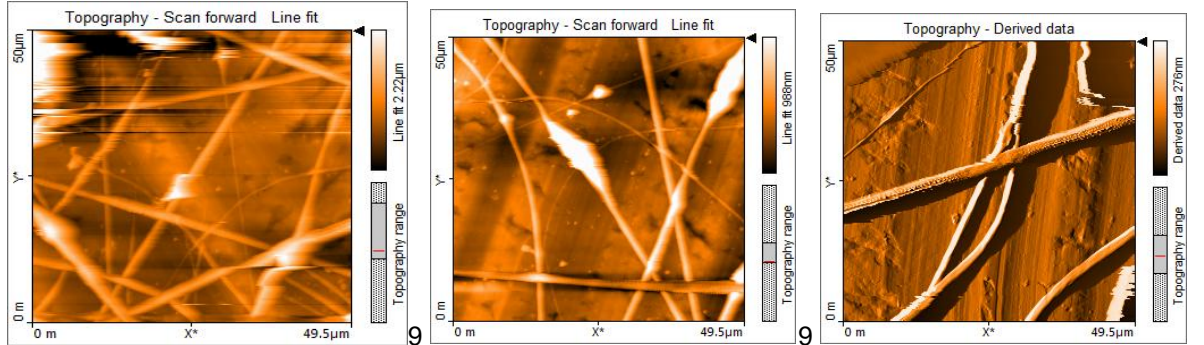
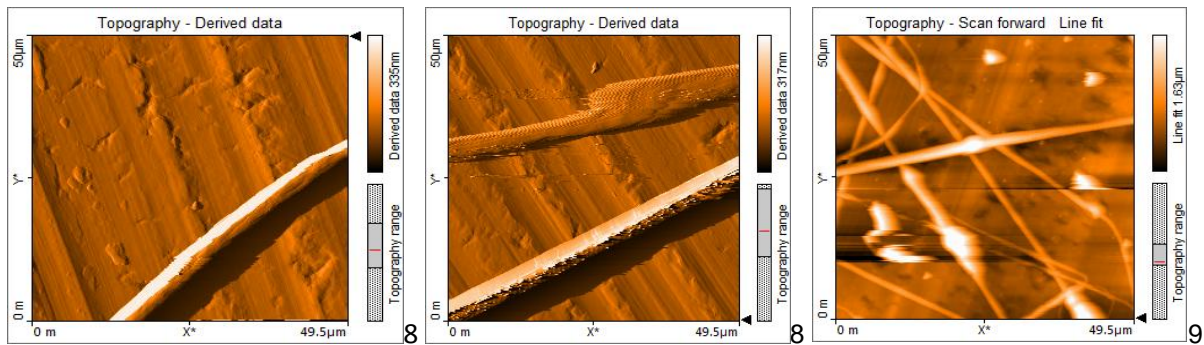
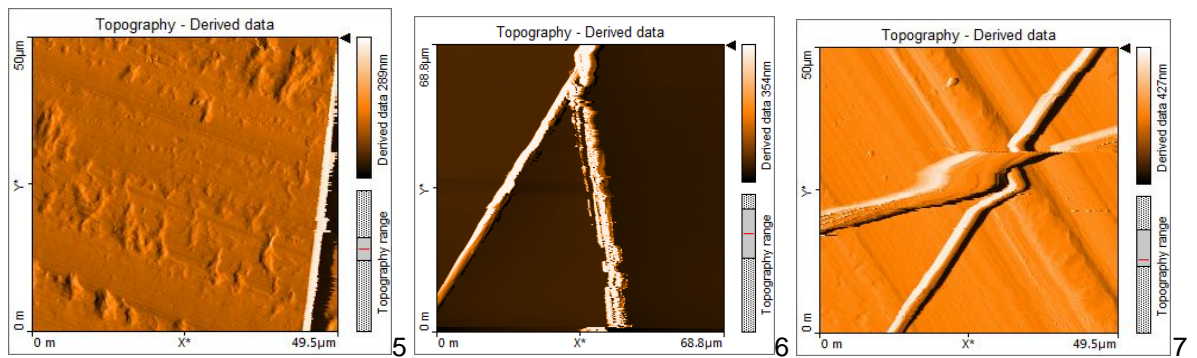




RÉPLICA







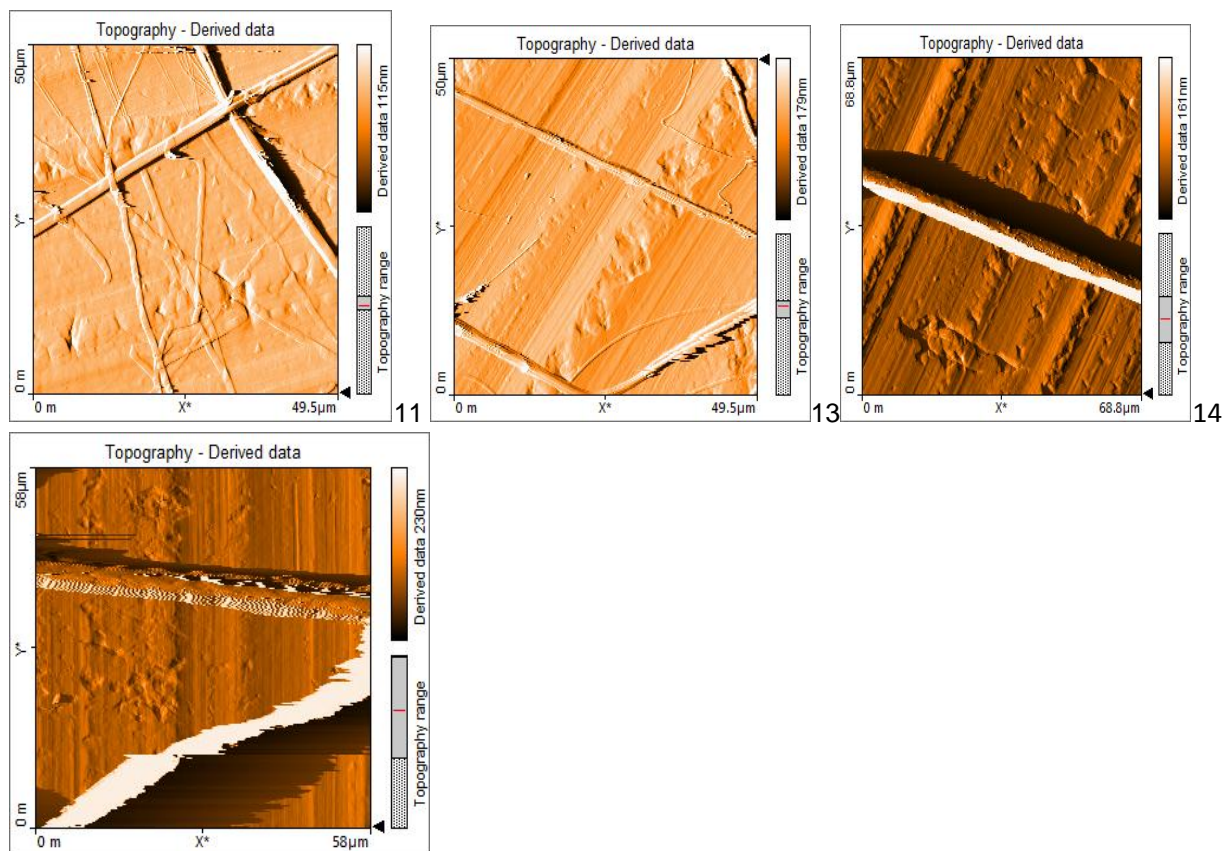


Figura 80. Imágenes de microfibras de algunos experimentos

### APÉNDICE 3: GRÁFICAS DE DIÁMETRO MEDIO DE FIBRAS (ESPACIO FUNCIONAL COMPLETO)

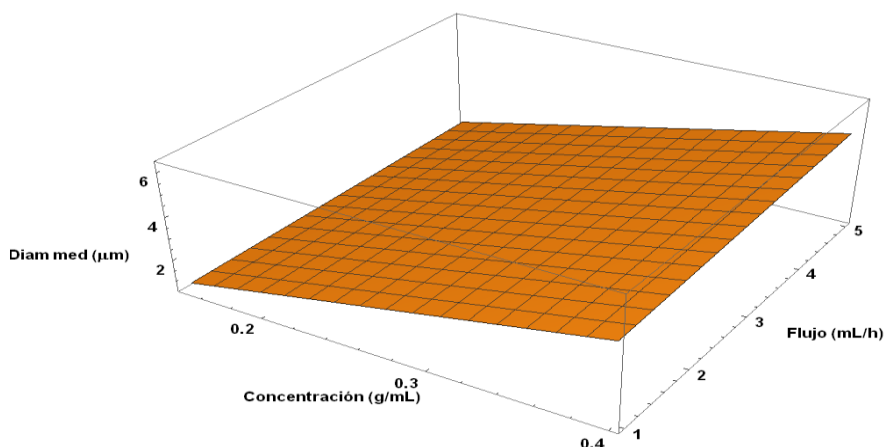


Figura 81. Superfície de respostas em função de la concentración y flujo, manteniendo constantes voltaje (9 kV) y y distancia (20 cm),  $Y=2.682+1.367X_3+0.175X_4+0.064X_3 X_4$

En esta gráfica de la Figura 81 se representa la superficie de respuestas para diámetros medios de la fibra en función de: la concentración y flujo, manteniendo constante en su valor mínimos el voltaje (9 kV) y máximo la distancia (20 cm), en esta gráfica se observa que el valor más alto de diámetro medio de fibra se obtiene cuando la concentración es máxima y el caudal es mínimo (0.362 g/mL) y (1.5 mL/h), con un valor de 4 micrómetros, también puede observarse que la variación del flujo no influye de manera significativa en los dos niveles

El diámetro más delgado, se obtiene con la siguiente combinación concentración mínima y caudal mínimo. Por otra parte como se observa en la gráfica, si se mantiene el valor mínimo de la concentración constante y variamos el caudal, este último no tiene influencia significativa con el valor del diámetro de la fibra ya que permanece con poca variación.

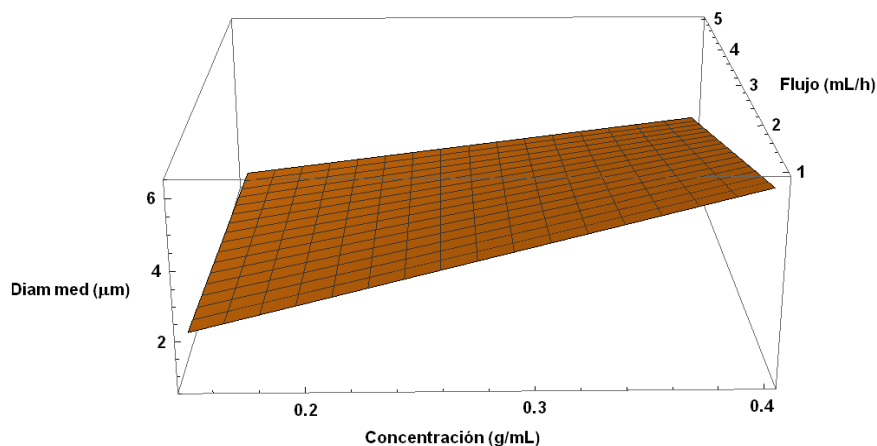


Figura 82. Superficie de respuestas en función de concentración y flujo, manteniendo constantes voltaje (20kV) y distancia (8 cm).  $Y=3011+1.109X_3-0.731X_4-0.288X_3X_4$

En la Figura 82 se presenta la gráfica donde la superficie de respuestas está en función de la concentración y flujo, manteniendo constantes en su nivel máximo el voltaje (20 kV) y la distancia en su nivel bajo (8 cm), el diámetro mayor 5 nanómetros se obtiene con concentración máximo y caudal mínimo, mientras que el diámetro mínimo 1.5 micrómetros se obtiene cuando la concentración es mínima y el caudal es máximo, la concentración tiene un efecto importante en el diámetro medio de las fibras, con estos parámetros se obtienen fibras desde 1.5 hasta 5 micrómetros.

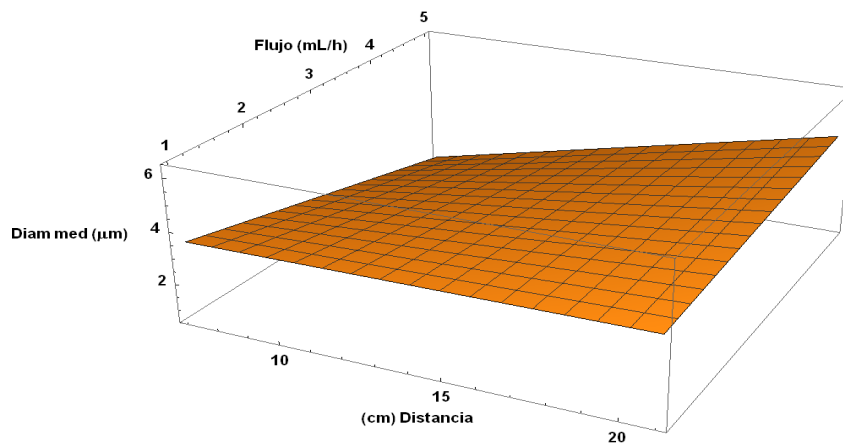


Figura 83. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes voltaje (9kV) y deconcentración (0.362 g/mL),  $Y=3.231+0.818X_2-0.318X_4+0.557X_2X_4$

En la Figura 83. la superficie de respuesta está en función de la distancia y el caudal, manteniendo constantes el voltaje en su nivel inferior y la concentración en su nivel superior 9 kV y 0.362 g/mL se observa que los diámetros más grandes se obtienen con distancia máxima y flujo máximo con diámetros aproximados de 3.5 nanómetros, y con distancia mínima y caudal máximo se obtienen fibras más delgadas, cuando la distancia máxima permanece constante y el flujo se hace variar el diámetro medio de las fibras permanece casi constante en el orden de 3.5 micrómetros.

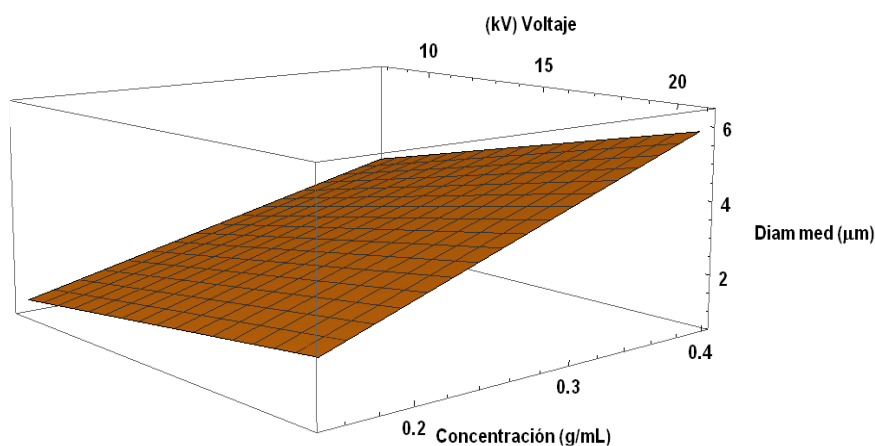


Figura 84. Superficie de respuestas en función de voltaje y concentración, manteniendo constantes distancia (8 cm) y flujo (1.5 mL/h),  $Y=3.003+1.738X_1+1.21X_3+0.187X_1X_3$

La superficie de respuesta de la gráfica de la Figura. 84 está en función del voltaje y la concentración, manteniendo fijos la distancia y el flujo en sus niveles inferiores; 8cm y 1.5 mL/h, el diámetro más grueso se obtiene con la concentración máxima y el voltaje máximo en el orden de 5 micrómetros, las fibras más delgadas se obtienen con el voltaje mínimo y la concentración mínima, (a mayor concentración fibras más gruesas, a menor concentración fibras más delgadas), los diámetros de las fibras en esta gráfica varían de 1 a 5 micrómetros.

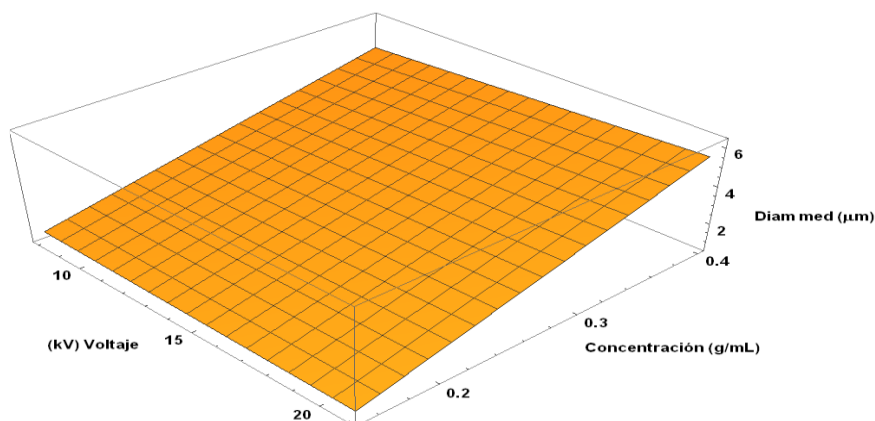


Figura 85. Superficie de respuestas en función de voltaje y concentración, manteniendo constantes distancia (20 cm) y flujo (4.5 mL/h),  $Y=2.957+0.1X_1+1.59X_3+0.159X_1X_3$

La superficie de respuestas de esta gráfica de la Figura. 85 está en función del voltaje y la concentración, manteniendo constante la distancia máxima y el flujo máximo; 20cm y 4.5 mL/h, con estos factores la fibra más gruesa se obtiene con concentración máxima y voltaje máximo alrededor de 4.5 micrómetros y las fibras más delgadas se obtienen con concentración mínima sin importar el valor del voltaje, esto es; si permanece constante la concentración mínima y hacemos variar el voltaje el diámetro medio de las fibras más delgadas no cambia, los diámetros medios de las fibras de esta gráfica varían de 1.3 a 4.2 micrómetros.

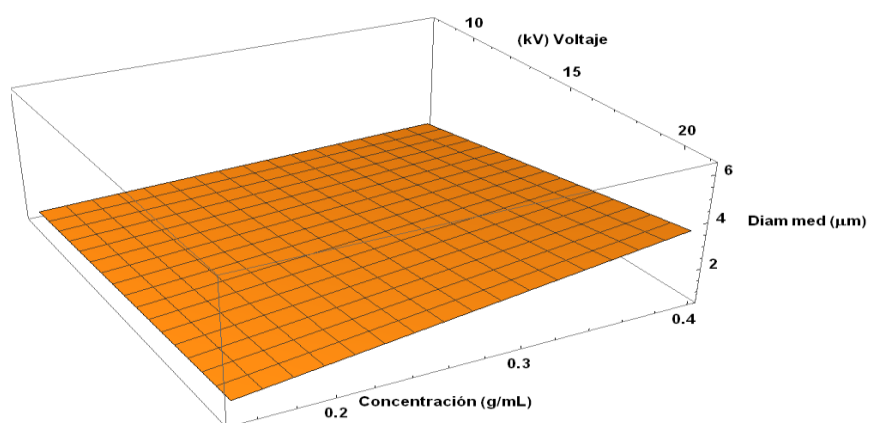


Figura 86. Superficie de respuestas en función de voltaje y concentración, manteniendo constantes distancia (8 cm) y flujo (4.5 mL/h),  $Y=1.777+0.502X_1+0.542X_3+0.279X_1X_3$

La superficie de respuestas de la Figura 86 está en función del voltaje y la concentración, manteniendo constantes la distancia en su nivel inferior y el flujo en su nivel superior: 8cm y 4.5 mL/h, el valor máximo de los diámetros medios de las fibras se obtiene el punto de voltaje máximo y la concentración máxima, mientras que el diámetro más delgado se obtuvo en el punto de voltaje mínimo y concentración mínima, los diámetros medios de las fibras varían de 1 a 4 micrómetros.

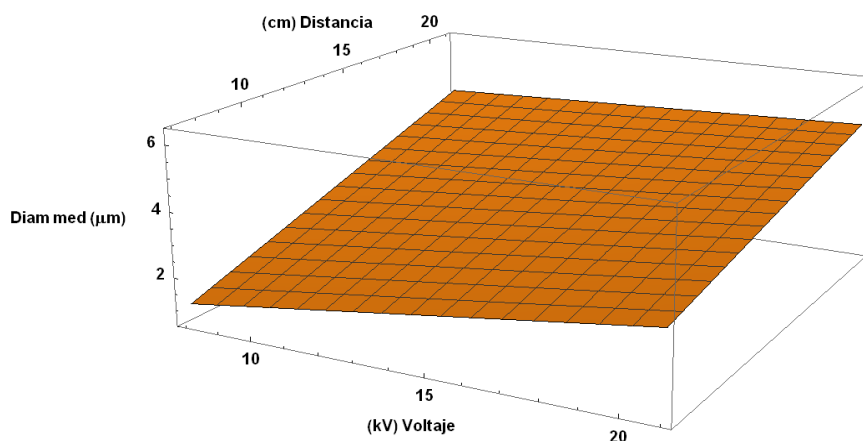


Figura 87. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constante concentración (0.362 g/mL) y flujo (4.5 mL/h),  $Y=3.433+0.52X_1+1.114X_2-0.261X_1X_2$

En esta gráfica, Figura 87 la superficie de respuestas está en función del voltaje y la distancia, manteniendo constantes los parámetros del nivel máximo de la concentración 0.362 g/mL y el valor máximo del flujo 4.5 mL/h, las fibras más gruesas se encuentran en el punto donde los parámetros son voltaje máximo y distancia máxima, y el diámetro más delgado cuando el voltaje es mínimo y distancia mínima, en este caso el voltaje tubo mayor influencia en la formación de las fibras que la distancia, con esta combinación de parámetros se obtienen fibras en el orden de 1 a 4 micrómetros.

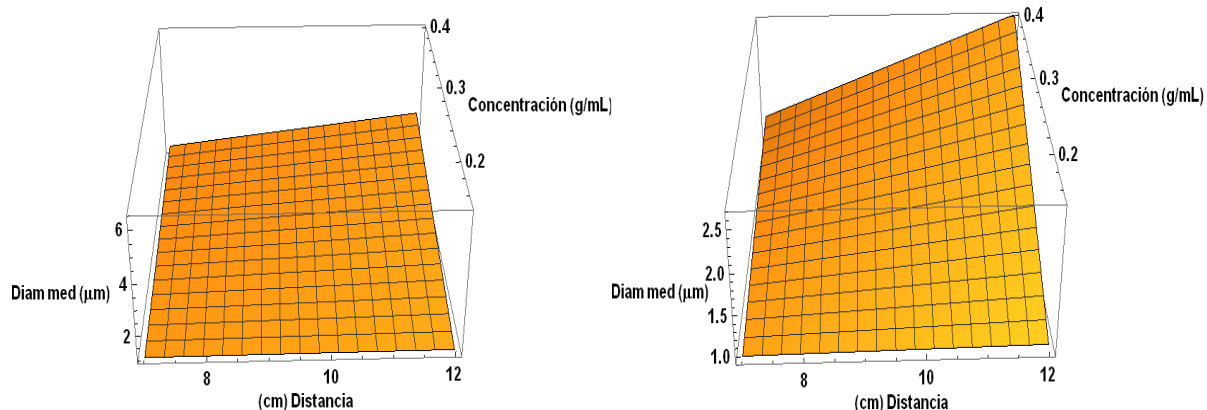


Figura 88. Superficie de respuestas en función de distancia y concentración, manteniendo constante voltaje (9kV) y flujo (4.5 mL/h),  $Y=2.066+0.791X_2+0.847X_3+0.584X_2X_3$

En esta gráfica de la Figura 88 la superficie de respuestas está en función de la distancia y la concentración, manteniendo el parámetro del voltaje en su nivel máximo y el parámetro del flujo también es su nivel máximo, las fibras más gruesas se encuentran en el punto donde la distancia es máxima y la concentración es máxima, mientras que las fibras más delgadas se obtienen cuando la distancia es mínima y la concentración es mínima, la concentración tiene mayor efecto que la distancia en las dimensiones de los diámetros medios de las fibras, por otro lado si conservamos el nivel bajo de la concentración y variamos la distancia entre sus dos niveles se observa que los diámetros de las fibras casi permanecen constantes, la dimensión de los diámetros medios de las fibras varían entre 1 y 4 micrómetros.



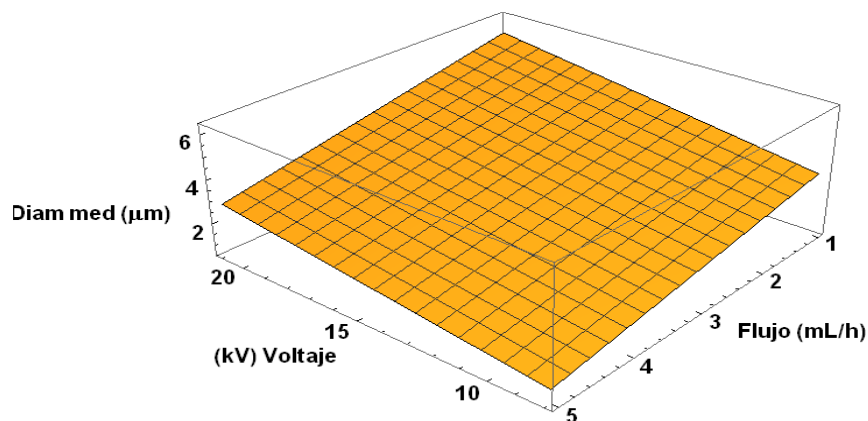


Figura 89. Superficie de respuestas en función de voltaje y flujo permaneciendo constantes, distancia (8 cm) y concentración (0.362 g/mL),  $Y=3.266+0.853X_1-0.947X_4-0.072X_1X_4$

En esta gráfica, Figura 89 la superficie de respuestas está en función del voltaje y el flujo, manteniendo constante la distancia en su nivel bajo 8 cm y la concentración en su nivel alto 0.362 g/mL, el diámetro más grueso se obtiene cuando el voltaje es mayor y el flujo es menor, mientras que las fibras más delgadas se encuentran cuando el flujo es máximo y el voltaje es mínimo, con esta combinación de parámetros se obtienen fibras desde 1.8 hasta 5 micrómetros.

## APÉNDICE 4: GRÁFICAS DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE FIBRAS (ESPACIO FUNCIONAL COMPLETO)

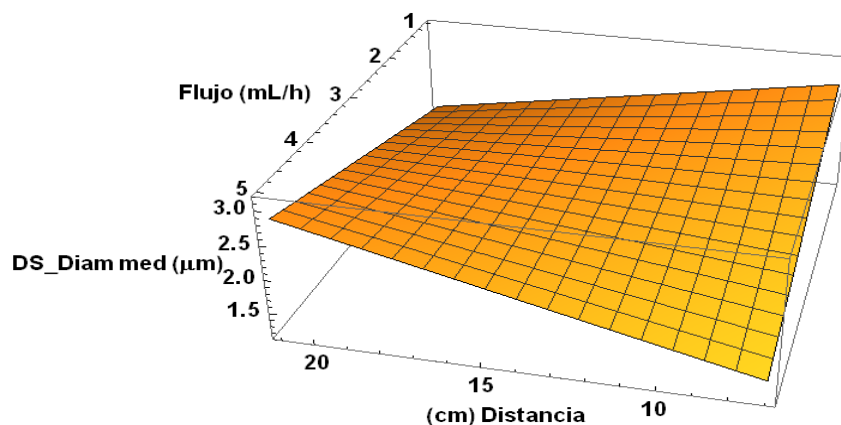


Figura 90. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes voltaje (20 kV) y concentración (0.362 g/mL),  $Y=2.21+0.0966X_2-0.072X_4+0.395X_2X_4$

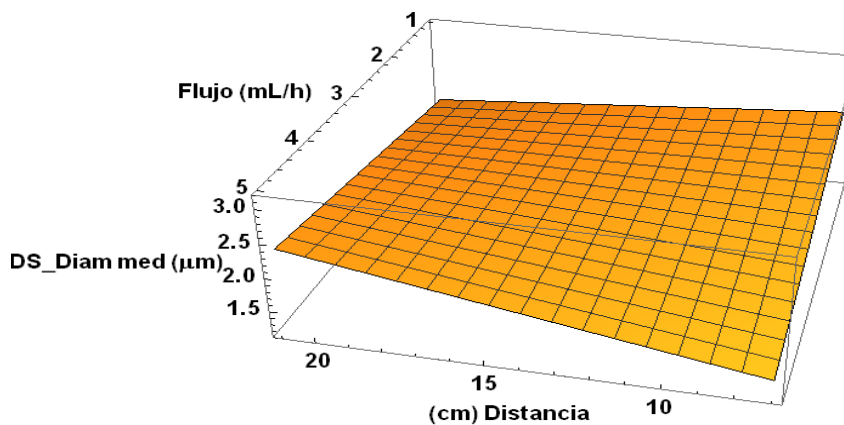


Figura 91. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes voltaje (9 kV) y concentración (0.362 g/mL),  $Y=2.00+0.124X_2-0.092X_4+0.235X_2X_4$

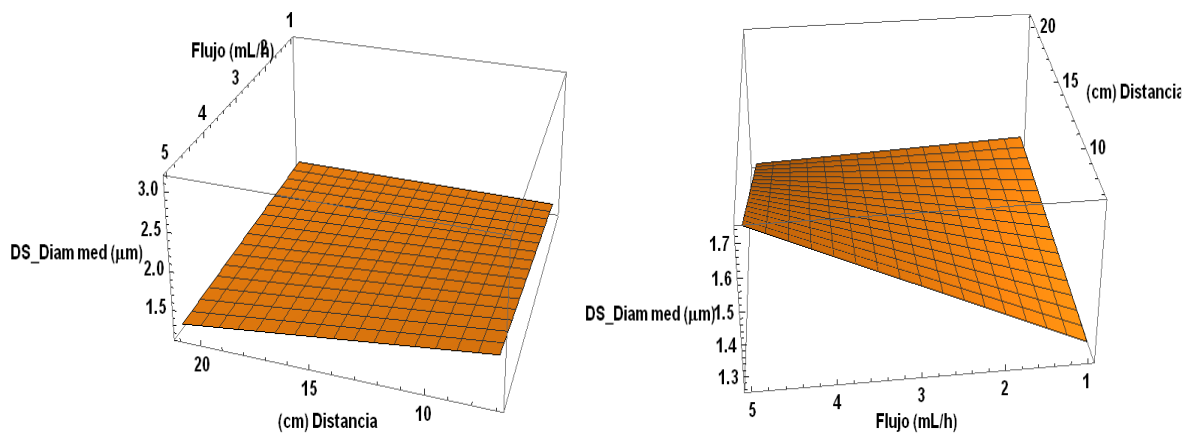


Figura 92. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes voltaje (20 kV) y concentración (0.173 g/mL),  $Y=1.408-0.095X_2+0.074X_4-0.075X_2X_4$

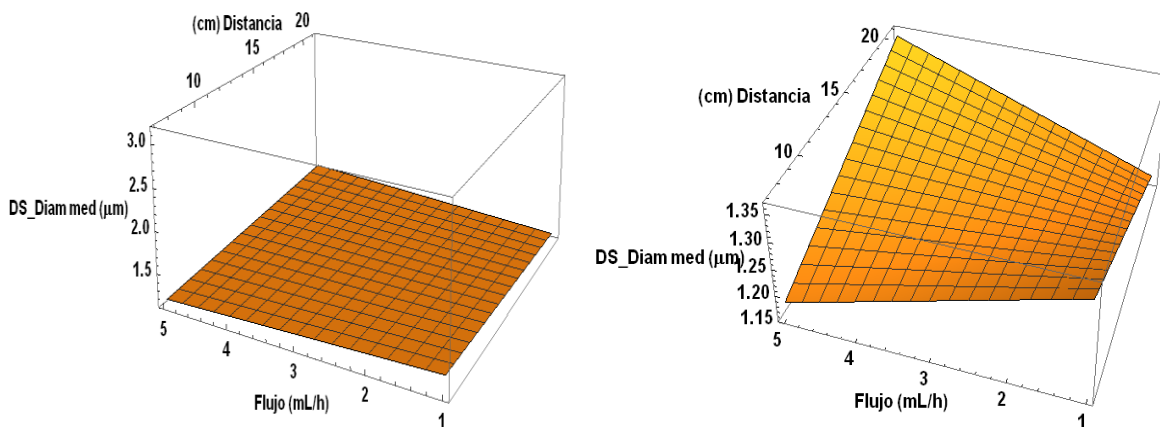


Figura 93. Superficie de respuestas en función de distancia y flujo, manteniendo constantes voltaje (9 kV) y concentración (0.173 g/mL),  $Y=1.262+0.0046X_2+0.006X_4+0.053X_2X_4$

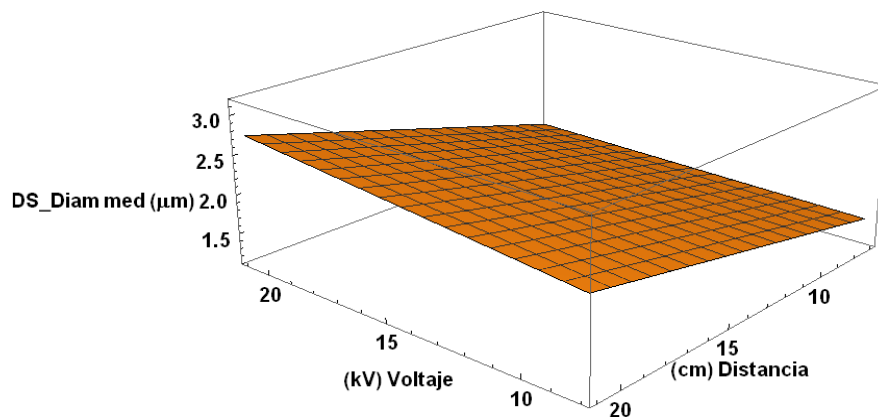


Figura 94. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constantes concentración (0.362 g/mL) y flujo(1.5 mL/h),  $Y=2.023+0.115X_1+0.425X_2+0.066X_1X_2$

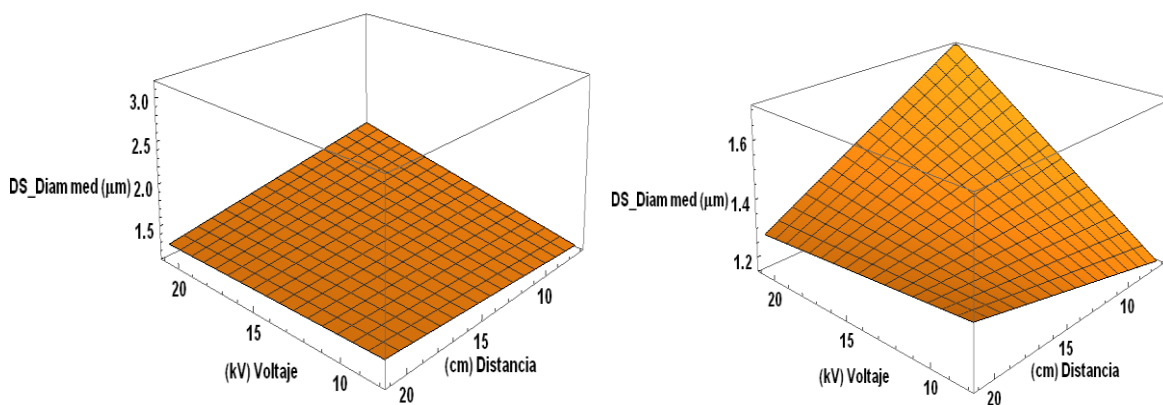


Figura 95. Superficie de respuestas en función de voltaje y distancia, manteniendo constantes concentración (0.173 g/mL) y flujo (4.5 mL/h),  $Y=1.374+0.107X_1-0.056X_2-0.114X_1X_2$

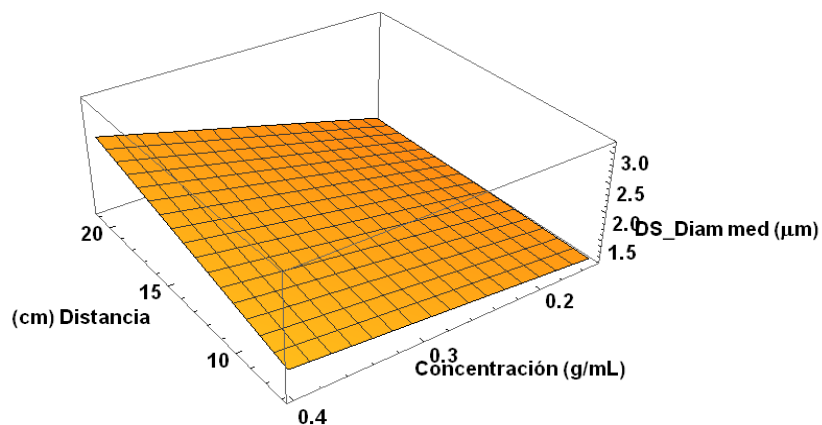


Figura 96. Superficie de respuestas en función de distancia y concentración manteniendo constante voltaje (9kV) y flujo (4.5 mL/h),  $Y=1.588+0.2086X_2+0.3202X_3+0.151X_2X_3$

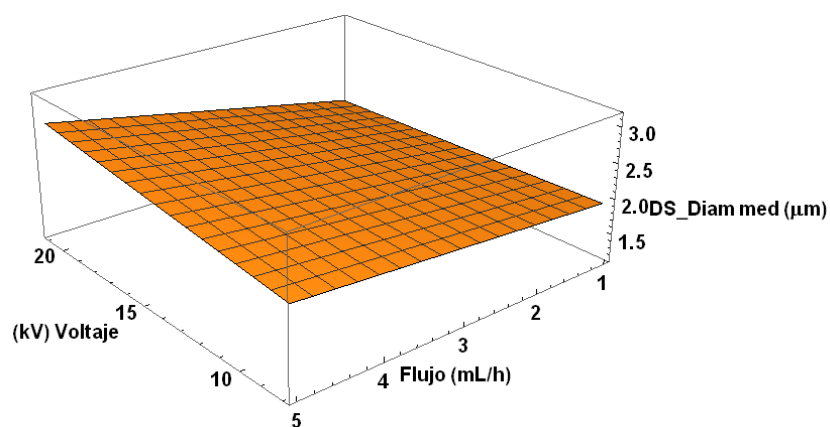


Figura 97. Superficie de respuestas en función de voltaje y flujo, manteniendo constantes distancia (20 cm) y concentración (0.362 g/mL),  $Y=2.215+0.091X_1+0.233X_4+0.09X_1X_4$

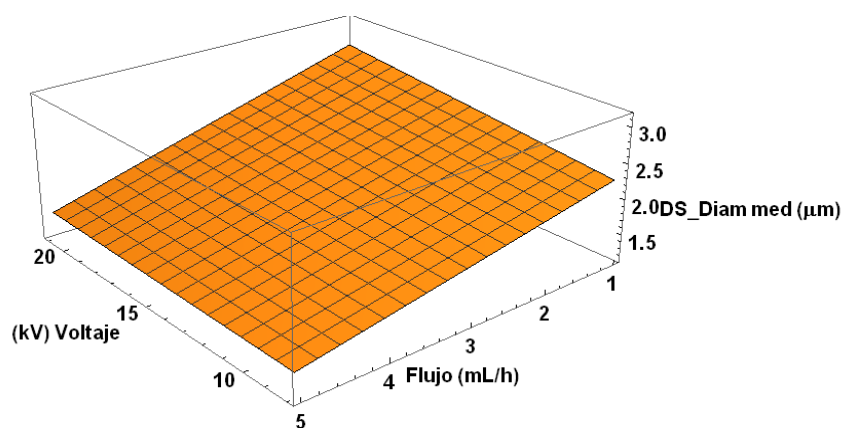


Figura 98. Superficie de respuestas en función de voltaje y flujo manteniendo constante distancia 8 cm y concentración 0.362 g/mL,  $Y=1.994+0.119X_1-0.397X_4-0.007X_1X_4$



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] W.E Teo and Ramakrishna, “Topical Review”. *Institute of physics Publishing. Nanotechnology* 17,89 (2006).
- [2] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. Yong, Z. Ma and R. Ramaseshan: “Electrospun nanofibers”: *Solving global issues; Material Today* Vol 9, pp. 40-50 (2006)
- [3] S. Liao, B. Li, Z. Ma, H. Wei, C. Chan, and S. Ramakrishna: “Biomimetic electrospun nanofiber for tissue regeneration”; *Biomed. Mater.* Vol I, pp. R45 – R53 (2006)
- [4] S.R. Bhattari, N. Bhattari, H.K. Yy, P.H. Hwayg, D.I. Cha and H.T. Kim: “Novel biodegradable electrospun membrane: Scaffold for tissue engineering”; *Bio materiales*, vol 25, pp 2595 -2602 (2004)
- [5] Yong Fang, Qian Su, Xiao Qian “Electrospinning of polymethyl Methacrylate Nanofibres in Different Solvents” *Iranian Polymer Journal* 19 (2), 123-129 (2010)
- [6] Silke Megelski, Jean S. Stephens, D. Bruce Chase, and John F. Rabolt, “Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers” *American Chemical Society* Vol. 35, No. 22, (2002)
- [7] Duque Sánchez, Leonardo Rodríguez, Marcos López, “Electrospinning: la era de las nanofibras” *Rev. Iber. de Polímeros* Volumen 14, Enero de (2013)
- [8] Fong H., Chun I., Reneker D. H. “Beaded nanofibers formed during electrospinning” *Polymer*. Vol. 40 p. 4585 – 92 (1999)
- [9] Demir M. M. [et al.] “Electrospinning of polyurethane fibers” *Polymer*. Vol. 43 p. 3303 – 9 (2002)
- [10] Zong X, Kim K, Fang D, Ran S, Hsiao BS, Chu B. “Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofibers Nanomembranes” *Polymer* Vol 43 p. 4403 (2002)
- [11] Ribeiro. C, Sencadas. V, Gomez. R, Lanceros. M, “Influence of Processing Conditions on Polymorphism and Nanofiber Morphology of Electroactive Poly (Vinylidene Fluoride) Electrospun Membranes”, *Soft Materials*, 8, 274 (2010)
- [12] Li D, Wang Y, Xia Y. “Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays” *Nano Lett.* Vol. 3 p. 1167 (2003)
- [13] Ki CS, Baek DH, Gang KD, Lee KH, Um IC, Park YH. “Characterización of Gelatin Nanofiber Prepared from Gelatin-Formic Acid Solution” *Polymer*. Vol 46 p. 5094 (2005)

- [14] Kang. H, Zhu. Y, Yang. X, Li. C, “Fabrication and Electrochemical Property of Ag-Doped SiO<sub>2</sub> Nanostructured Ribbons, Colloids and Surfaces” *A: Physicochem. Eng. Aspects* 356, 120 (2010)
- [15] Casper CL, Stephens JS, Tassi NG, Chase BD, Rabolt JF. “Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrspinning Process” *Macromoleculas*. Vol 37 p. 573 (2004)
- [16] Yang, Chi-Yea “Anti Silver Nanoparticle bacterial” *Cutting Edge Nanotechnology* pitulo 20 Publisher. Intech, (2010)
- [17] Lee P, Meisel D, “Adsorption and Surface – Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols” *J Phys Chem*. 86, 173391-5 (1982)
- [18] Tao A, Sinsermuksakul P, Yang P “Polyhedral Silver Nanocrystals with distinct Scattering Signature” *Angew. Chem Int* 45, 4597-4601 (2006)
- [19] Cushing B, Kolesnichenko V, O’Connor C “Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles” *Chem Rev* 104 (9) 3893-3946 (2004)
- [20] Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sated M “Chemistry and properties of nanocrystale of different Shapes” *Chem Rev* 105 (4) 1025 – 1102 (2005)
- [21] <http://www.textoscientificos.com/polimeros-termoplastico.html/2/nov/t16/2010>
- [22] <http://www.textoscientificos.com/polimeros/san/obtension/2/nov/2010>
- [23] <http://www.textoscientificos.com/polimeros/temperatura16/junio/2005>
- [24] <http://www.quimicatecnica.com.co/documentos/XILENO.pdf> 24/marzo/2006
- [25] S.I. Jeong, A.Y. Lee, Y. M, Lee & H, Shin. “Electrospun gelatin/poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) nanofibers for mechanically functional tissue-engineering scaffolds”. *Journal of Biomaterials Science -- Polymer Edition*, 19(3), 339-357. (2008)  
doi:10.1163/156856208783721029
- [26] Gutierrez. H, De la Vara R. *Análisis y Diseño de Experimentos* Mc Graw Hill, Mex. (2008)
- [27] Huang Z.M, Zhang Y.Z, Kotaki M, Ramakrishna S, “A Review on polymer Nanofibers by Electrospinning and their Applications in Nanocomposites”, *Campos. Sci Technol*, 63, 2223 (2003)
- [28] Sencadas V, Correia D.M, Areias A, Botelho G, Gomez Ribelles JL, “Determination of the parameters Affecting Electrospun of Polyurethane Fibers”, *Polymer* 43, 3303 (2012)
- [29] Lee J.S, Choi K.H, Ghim S.S, Chun D.H, “Role of Molecular Weight of Atactic Poly (Vinyl Alcohol) (Pva) in the Structure and Properties of Pva Nanofabric Prepared by Electrospinning”, *J. Appl. Polym. Sci*, 93, 8456 (2004)



- [30] Hagh A.K, Akbari M, “Trends in Electrospinning of Natural nanofibers”, *Physica status solidi (a)* 204, 1830 (2007)
- [31] Zong X, Kim. K, Fang. D, Ran. S, Hsiao. BS, “Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofibers Menbranes”, *Polymer*, 43, 4403 (2002)
- [32] Teo W.E, Ramakrishna. S, “A Review on Electrospinning Desing and Nanofiber Assemblies”, *Nanotechnology*, 17, R89 (2006)
- [33] C. Zhing, X. Yuan, L. Wu, Y. Han and J. Sheng, *Eur PolymJ.*, 41, 423 (2005)
- [34] S. C. Baker, N. Atkin, P.A. Gunning, N. Granville, K. Wilson, *Biomateriales*, 27, 3136 (2006)
- [35] S. Zhao, X. Wu, L. Wang and Y. Huang, *appl. Polym Sci.*, 91, 242 (2004)
- [36] Amendola V, Polizzi S, Meneghetti M (2007) Free silver nanoparticles synthesized by laser ablation in organic solvents and their easy functionalization. *Langmuir* 23:6766–6770
- [37] Jeon SH, Xu P, Zhang B, Mack NH, Tsai H, Chiang LY, Wang HL (2011) Polymer-assisted preparation of metal nanoparticles with controlled size and morphology. *J Mater Chem* 21:2550–2554
- [38] Elechiguerra JL, Reyes-Gasga J, Yacaman MJ (2006) The role of twinning in shape evolution of anisotropic noble metal nanostructures. *J Mater Chem* 16:3906–3919
- [39] Xia X, Zeng J, McDearmon B, Zheng Y, Li Q, Xia Y (2011) Silver nanocrystals with concave surfaces and their optical and surface-enhanced Raman scattering properties. *Angew Chem* 123:12750–12754
- [40] Millstone JE, Hurst SJ, Métraux GS, Cutler JI, Mirkin CA (2009) Colloidal gold and silver triangular nanoprisms. *Small* 5:646–664
- [41] Murphy CJ, Sau TK, Gole AM, Orendorff CJ, Gao J, Gou L, Hunyadi SE, Li T (2005) Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. *J Phys Chem B* 109:13857–13870
- [42] Sperling RA, Parak WJ (2010) Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 368:1333–1383
- [43] Link S, Mohamed MB, El-Sayed MA (1999) Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *J Phys Chem B* 103:3073–3077

- [44] Yin Y, Erdonmez C, Aloni S, Alivisatos AP (2006) Faceting of nanocrystals during chemical transformation: from solid silver spheres to hollow gold octahedra. *J Am Chem Soc* 128: 12671–12673
- [45] Evanoff DD Jr, Chumanov G (2005) Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *ChemPhysChem* 6:1221–1231
- [46] Sherry LJ, Jin R, Mirkin CA, Schatz GC, Van-Duyne RP (2006) Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms. *Nanolett* 6:2060–2065
- [47] Jin R, Cao YW, Mirkin CA, Kelly KL, Schatz GC, Zheng JG (2001) Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science* 294:1901–1903
- [48] Sakamoto M, Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T (2007) Photochemical formation of Au/Cu bimetallic nanoparticles with different shapes and sizes in a PVA film. *Adv Funct Mater* 17:857–862
- [49] Rycenga M, Cobley CM, Zeng J, Li W, Moran CH, Zhang Q, Qin D, Xia Y (2011) Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chem Rev* 111:3669–3712
- [50] Malina D, Sobczak-Kupiec A, Wzorek Z, Kowalski Z (2012) Silver nanoparticles synthesis with different concentrations of polyvinylpyrrolidone. *Dig J Nanomaterials Biostructures* 7:1527–1534
- [51] Hoppe CE, Lazzari M, Pardiñas-Blanco I, López-Quintela MA (2006) One-step synthesis of gold and silver hydrosols using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent. *Langmuir* 22: 7027–7034
- [52] Krutyakov YA, Kudrinskiy AA, Olenin AY, Lisichkin GV (2008) Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russ Chem Rev* 77:233–257
- [53] Jana NR, Gearheart L, Murphy CJ (2001) Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Adv Mater* 13:1389–1393
- [54] Zhang A-Q, Qian D-J, Chen M (2013) Simulated optical properties of noble metallic nanopolyhedra with different shapes and structures. *Eur Phys J D* 67:231
- [55] Balan L, Malval JP, Lougnot J (2010) In situ photochemically assisted synthesis of silver nanoparticles in polymer matrixes. In: Perez DP (ed) *Silver nanoparticles*. InTech Open, Rijekai Croatia, pp 79–92
- [56] Rong M, Zhanga M, Liua H, Zeng H (1999) Synthesis of silver nanoparticles and their self-organization behavior in epoxy resin. *Polymer* 40:6169–6178

- [57] Yagci Y, Sangermano M, Rizza G (2008) Synthesis and characterization of gold-epoxy nanocomposites by visible light photoinduced electron transfer and cationic polymerization processes. *Macromolecules* 41:7268–7270
- [58] Vescovo L, Sangermano M, Scarazzini R, Kortaberria G, Mondragon I (2010) In-situ synthesized silver/epoxy nanocomposites: electrical characterization by means of dielectric spectroscopy. *Macromol Chem Phys* 211:1933–1939
- [59] Mailhot B, Morlat-Thérias S, Bussiére P-O, Pluart LL, Duchet J, Sautereau H, Gérard J-F, Gardette J-L (2008) Photoageing behaviour of epoxy nanocomposites: comparison between spherical and lamellar nanofillers. *Polym Degrad Stab* 93:1786–1792
- [60] Rivaton A, Moreau L, Gardette J-L (1997) Photo-oxidation of phenoxy resins at long and short wavelengths—I. Identification of the photoproducts. *Polym Degrad Stab* 58:321–332
- [61] Mailhot B, Morlat-Thérias S, Ouahioune M, Gardette JL (2005) Study of the degradation of an epoxy/amine resin, part 1: photo and thermo-chemical mechanisms. *Macromol Chem Phys* 206:575–584
- [62] Mailhot B, Morlat-Thérias S, Bussiére P-O, Gardette J-L (2004) Study of the degradation of an epoxy/amine resin, 2; kinetics and depth-profiles. *Macromol Chem Phys* 206:585–591
- [63] Delor-Jestin F, Drouin D, Cheval P-Y, Lacoste J (2006) Thermal and photochemical ageing of epoxy resin-influence of curing agents. *Polym Degrad Stab* 91:1247–1255
- [64] Guidelli EJ, Ramos AP, Zaniquellib MED, Baffaa O (2011) Green synthesis of colloidal silver nanoparticles using natural rubber latex extracted from *Hevea brasiliensis*. *Spectrochim Acta A* 82:140–145
- [65] Khan MAM, Kumar S, Ahamed M, Alrokayan SA, AlSalhi MS (2001) Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films. *Nanoscale Res Lett* 6:434
- [66] Rentería V, Sánchez M, Ojeda María L, Franco A, Ramírez E, Franco A, Barrera E “Solvent – Induced Morphological Changes of Polyhedral Silver Nanoparticles in Epoxy Resin”. DOI 10.1007/s1146801601927 (2016)