Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estudio de la influencia de parámetros físicos en el diámetro de fibras bicapa de ácido polivinílico/etilenglicol dopadas con europio y fabricadas por electrohilado de aguja coaxial

Tesis presentada al

Colegio del Posgrado en Física Aplicada

Requisito para la obtención del grado de

Maestría en Ciencias Física Aplicada

Por

Ana Laura Flores Sánchez

Asesorada por:

Dra. Claudia Oliva Mendoza Barrera

Puebla, Pue. México

Junio de 2021

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por la formación que me brindó.

Al CONACYT, por la beca otorgada como apoyo financiero educativo de posgrado.

A la Dra. Claudia Oliva Mendoza Barrera del Laboratorio de Nanobiotecnología de la FCFM-BUAP por su respaldo y asesoría en la realización de esta tesis.

Al M.I.A Josué F. Perzábal Domínguez por su apoyo técnico.

Al Dr. Aldo Yair Tenorio Barajas y M.C José Manuel Pérez Corte por su asesoría en el desarrollo de simulaciones.

A los profesores revisores de esta tesis.

Dedicatorias

Para Acela Sánchez Briones, mi madre quien me ama sobre todas las cosas
a mi familia quien siempre me da su apoyo incondicional
a Diego Sánchez M. que siempre me motiva a ser mejor persona
y finalmente, a mis amigos de la facultad por compartir su tiempo conmigo

Resumen

Con el paso de los años las nanofibras han sido de gran interés para diversas áreas por sus múltiples aplicaciones y cualidades como su reproducibilidad, amplio rango de materiales precursores para su fabricación, control de morfología y alineación, por citar algunos. Los estudios de las propiedades físicas de las fibras deben abarcar la parte experimental y el desarrollo de modelos robustos y confiables, para avanzar en el diseño de andamios con geometrías diferentes y polímeros con diversas propiedades. El estudio de métodos teóricos y de simulación puede dar un guía a la planeación y ejecución de los diseños experimentales utilizando sus propiedades reológicas y controlado sus condiciones físicas. La mayoría de las investigaciones donde se modelan materiales de este tipo, han utilizado técnicas de elemento finito, donde se ha observado que no es fácil asegurar la correlación entre los análisis teóricos y los resultados experimentales.

De esta forma es que, en este trabajo nos enfocamos en una propuesta tal que los modelos matemáticos simulen eficazmente el comportamiento del proceso de electrohilado, con la finalidad de optimizar y ahorrar el costo temporal y económico que requiere el proceso experimental. Se establecieron las condiciones de simulación computacional para la región lineal de una configuración coaxial del proceso de electrohilado para determinar el potencial de la formación del cono de Taylor, así como del potencial, campo eléctrico, densidad y presión de fibras bicapa de alcohol polivinílico y nitrato de Europio III pentahidratado diluido en etilenglicol. Los resultados computacionales se compararon con los experimentales de fabricación de fibras bicapa de soluciones de PVA:Eu/EtG en tres relaciones (9.5:0.5, 9:1, 7:3) como capa externa y PVA (6 %m/v) como núcleo en dos atmósferas de fabricación. Una muestra de fibras simples de PVA (6 %m/v) se empleó como control.

Palabras clave: *Electrohilado coaxial, alcohol polivinílico, Europio, simulación computacional*.

Objetivos

Objetivo General

Simular computacionalmente el comportamiento de la configuración coaxial en la región lineal de soluciones de ácido polivinílico/etilenglicol-europio durante el proceso de electrohilado de fibras bicapa.

Objetivos Específicos

1. Diseñar un modelo computacional de aguja coaxial.
2. Determinar las condiciones de frontera para las regiones de cono de Taylor y lineal durante el proceso de simulación de fabricación de fibras bicapa de ácido polivinílico/etilenglicol dopadas con europio, fabricadas por electrohilado de aguja coaxial.
3. Determinar el potencial de formación de cono de Taylor, campo eléctrico, potencial, densidad y presión durante la formación de fibras coaxiales de ácido polivinílico/etilenglicol-europio, en la región lineal.
4. Correlacionar los resultados de simulación con resultados experimentales de electrohilado de fibras bicapa de ácido polivinílico/etilenglicol-europio en 4 concentraciones y dos atmósferas.

Introducción

El electrohilado es un proceso simple y económico que produce micro y nanofibras continuas a partir de soluciones poliméricas o fundidos con amplias aplicaciones tecnológicas [1-4]. Debido a su alta relación de área de superficie a volumen, tamaños de poros pequeños, alta porosidad, empleo de diversos polímeros, copolímeros y compositos, las membranas de fibras ultrafinas preparadas por el proceso de electrohilado han sido ampliamente estudiadas y utilizadas para sus posibles aplicaciones en medios filtrantes, materiales compuestos, acarreo de fármacos, sensado y aplicaciones energéticas [5-9]. La principal barrera técnica para la fabricación de fibras electrohiladas es la tasa de producción. Para lograr una producción de alto rendimiento, se ha estudiado el electrohilado con múltiples jets y por diversos mecanismos. Por ejemplo, Yarin [10] empleó una subcapa líquida ferromagnética tal que, con el campo eléctrico externo aplicado, las perturbaciones de la superficie libre se convirtieron en sitios de chorros dirigidos hacia arriba. Por su parte, Dosunmu y Varabhas [11, 12] emplearon un tubo hueco poroso donde la tasa de producción en masa es 250 veces mayor que la de un solo proyectil típico. Por su parte, Liu y He [13, 14] fabricaron muchos conos y jets inducidos al generar burbujas sobre la superficie de la solución polimérica. Además del aumento en la tasa de producción, se han utilizado múltiples boquillas (*espinerets* o capilares) en el electrohilado. El problema técnico para la producción en masa de fibras electrohiladas por este mecanismo, es el montaje y cambio de boquillas durante el proceso mismo. No se puede utilizar una disposición sencilla de proyectiles múltiples porque los campos eléctricos adyacentes a menudo interfieren entre sí, lo que hace que el esquema de producción en masa sea muy poco práctico [15]. Tomaszewski [16] probó tres tipos de cabezales de electrohilado de proyectil múltiple: en serie, elíptico y concéntrico (bicapa o coaxial). El cabezal de electrohilado concéntrico fue seleccionado como el mejor tipo con respecto tanto a la eficiencia como a la calidad del proceso. Por su parte, Chu [17, 18] guio el diseño de conjuntos de electrodos de proyectil múltiple mediante un análisis bidimensional *in silico* mediante elemento finito para campos electromagnéticos, mediante el uso de software de precisión de campo (*Field Precision*).

Si bien, existen múltiples estudios relativos al electrohilado experimental de múltiples agujas, pocos trabajos fueron sobre la simulación computacional del efecto del campo eléctrico del electrohilado con electrodo auxiliar. En el presente trabajo, se investigó el efecto del electrohilado coaxial sobre la interferencia del campo eléctrico, sobre sus propiedades físicas y

ambientales en la sección de estabilidad del cono de Taylor, mediante un análisis tridimensional para electrodinamica y la representación del comportamiento de fluidos usando el método de elemento finito.

En el capítulo 1 se presentan los conceptos, antecedentes, técnica de fabricación y caracterización empleados para la fabricación de fibras bicapa.

En el capítulo 2 se incluye la teoría que sustenta el proceso de electrohilado, aplicada por diversos autores para realizar simulaciones en regiones específicas del jet. Así mismo, se describen diferentes métodos numéricos de descripción de las tres etapas del proceso experimental.

En el capítulo 3 de muestras los detalles experimentales y de simulación empleados en este trabajo de tesis, incluyendo los reactivos, técnicas de caracterización y software empleado en la simulación computacional.

En el capítulo 4 se presentan las condiciones experimentales previamente obtenidas para la fabricación de fibras bicapa de soluciones de PVA:Eu/EtG en tres relaciones (9.5:0.5, 9:1, 7:3) como capa externa y PVA (6 %m/v) como núcleo en dos atmósferas de fabricación. Una muestra de fibras simples de PVA (6 %m/v) se empleó como control. Su diámetro promedio fue determinado por microscopia electrónica de barrido. También, se presentan los resultados de diseño e implementación de la simulación computacional de un modelo de aguja coaxial en la región lineal del jet para el electrohilado de soluciones PVA:Eu/EtG en relaciones 10:0, 9.5:0.5, 9:1, 7:3 como capa externa e interna. Se evaluó el modelo para determinar el potencial externo aplicado para la formación del cono de Taylor, velocidades interna y externa de los flujos de los fluidos y su influencia en los diámetros en la región lineal de formación del jet. El campo eléctrico, potencial, presión y densidad de los fluidos a una distancia de 2 mm sobre el eje axial del jet en su región lineal, fueron determinados.

Nomenclatura y Abreviaturas

PVA	Alcohol Polivinílico
EtG	Dietilenglicol
Eu	Hexahidrato de cloruro de europio III
PVA/Eu:EtG	Relación de polímeros PVA y Eu en EtG
Ac. Ac.	Ácido acético
EtOH	Etanol
ddH_2O	Agua desionizada
N_2	Gas nitrógeno
$\boldsymbol{v_{i,int}}$	Velocidad de inyección interna (o de infusión interna)
$\boldsymbol{v_{i,ext}}$	Velocidad de inyección externa (o de infusión externa)
$\boldsymbol{d}$	Distancia entre electrodos (cm)
$\boldsymbol{V}$	Voltaje (kV)
$\%\boldsymbol{HR}$	Humedad relativa (%)
$\%\ \boldsymbol{v/v}$	Porcentaje volumen/volumen
$\%\ \boldsymbol{p/p}$	Porcentaje peso/peso
SEM	Microscopía electrónica de barrido
$\boldsymbol{u}$	Velocidad
ρ	Densidad
μ	Viscosidad dinámica
p	Presión
$\boldsymbol{g}$	Aceleración gravitacional
$\boldsymbol{F}_{st}$	Fuerza de tensión superficial
$\boldsymbol{F}_{es}$	Fuerza eléctrica
F	Potencial de Cahn-Hilliard
θ	Parámetro de espesor
M_0	Movilidad
φ	Potencial electrico
$\boldsymbol{E}$	Campo eléctrico
ρ_V	Densidad de carga volumétrica
ε_r	Permitividad relativa
ε_0	Permitividad del vacío
G'	Potencial químico
Q	Carga
F_{el}	Módulo de elasticidad
ω	Frecuencia de perturbación

Índice General

Agradecimientos ii
Dedicatorias iii
Resumen iv
Introducción vi
Nomenclatura y Abreviaturas viii
Índice de Tablas xi
Índice de figuras xii
Capítulo 1 1
1.1 Nanofibras y técnicas de fabricación 1
1.2 Electrohilado 2
1.2.1 Desarrollo de la técnica 3
1.2.2 Proceso de fabricación 4
1.2.3 Electrohilado Coaxial 6
1.2.4 Parámetros 7
1.3 Precursores 9
1.3.1 Alcohol polivinílico (PVA) 9
1.3.2 Europio (Eu) 10
1.3.3 Etilenglicol (EtG) 11
1.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM) 11
Capítulo 2 13
2.1 Modelado del proceso de electrohilado 13
2.2 Fenómeno físico en el capilar 15
2.3 Simualción del proceso de elctrohilado 16
2.3.1 Simulación del Cono de Taylor-coaxial 16
2.3.2 Representación Jet 20
Capítulo 3 28
3.1 Materiales y equipos 29
3.2 Desarrollo experimental 29
3.2.1 Soluciones poliméricas 29
3.2.2 Condiciones de electrohilado 31

3.3 Simulación computacional 33
3.3.1 Selección de módulos e interfases 33
3.3.2 Mallado 35
Capítulo 4 37
4.1 Condiciones de fabricación 37
4.2 Morfología 38
4.3 Modelación computacional 40
4.3.1 Geometría y materiales 40
4.3.2 Condiciones de frontera 42
4.3.3 Mallado 44
4.4 Simulaciones de fibras en dos atmósferas diferentes 44
Cconclusiones ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Anexos 57
Referencias 66

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Parámetros del proceso de electrohilado coaxial y sus efectos en la morfología de las fibras. Adaptada de [57]..... 8
Tabla 1.2. Fibras de biopolímero electrohiladas [58]. 8
Tabla 3.1. Reactivos para la fabricación de fibras bicapa..... 29
Tabla 3.2. Rotulación de muestras fabricadas en dos humedades relativas..... 31
Tabla 3.3. *Condiciones de electrohilado de las muestras fabricadas, en dos humedades relativas, sobre un colector plano de 10 cm x 10 cm.*..... 31
Tabla 4.1. *Condiciones de electrohilado de las muestras fabricadas, en dos humedades relativas, sobre un colector plano de 10 cm x 10 cm.*..... 37
Tabla 4.2. Parámetros reológicos. Tomados de [96-100, 102,103]. 42
Tabla 4.3. Parámetros reológicos de las soluciones empleadas en la simulación..... 42
Tabla 4.4. Condiciones de frontera electrostáticas e hidrodinámicas empleadas. 43
Tabla 4.5. Nomenclatura de muestras simuladas en 2 atmósferas (aire y aire/N_2)..... 45
Tabla 4.6. Simulación computacional de flujos de fluidos para la formación de cono de Taylor. 46

Índice de Figuras

Figura 1.1. Varios tipos de estructura de fibras: (a) fibra de cinta, (b) fibra de hélice, (c) fibra porosa, (d) fibra en forma de collar, (e) fibra de núcleo-capa, y (f) fibra hueca [21]. 2
Figura 1.2. Técnica del electrohilado con imagen SEM de nanofibras resultantes. Tomada de [44]. 5
Figura 1.3. a) Observación experimental del proceso de electrohilado, b) región lineal. Tomada de [48, 49] 6
Figura 1.4. a) Configuración básica de un sistema de electrohilado coaxial, b) fibra coaxial (Tomada de [32]). 7
Figura 1.5. Morfología de las fibras de PVA. 10
Figura 1.6. Fibras de PVA depositadas sobre el colector de aluminio. Tomadas de [62]. 10
Figura 1.7. a) Imagen de la composición de las nanofibras coaxiales. b) micrografia TEM de las nanofibras. Imagen tomada de [66]. 11
Figura 1.8. Esquema general de la espectrometría de superficies. 12

Figura 2.1. Diagrama esquemático de las fuerzas que actúan en el cono de Taylor [78]. 17
Figura 2.2. Mancuerna viscoelástica [81]. 21
Figura 2.3. La tensión longitudinal σ en la parte rectilínea del chorro, y la fuerza longitudinal $Fev\sigma l$ [81]. 23
Figura 2.4. Longitud de la parte rectilínea del jet $l0$ en función del voltaje adimensional [81]. 23
Figura 2.5. Modelación de N −mancuernas viscoelasticas [70]. 25
Figura 2.6. Inicio de perturbación en el proceso de electrohilado. 25
Figura 2.7. Fuerzas de Coulomb ejercidas por los segmentos de fluido X y Z sobre Y '. (a) chorro de líquido y (b) nodos idealizados [70]. 26

Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología empleada en este trabajo de tesis. 28
Figura 3.2. Montaje del método de síntesis por poliol [91]. 30
Figura 3.3. Colector estático. 32
Figura 3.4. Equipo de electrohilado LE-50 (Bioinicia). 32
Figura 3.5. Diagrama de flujo para la metodología experimental. 33

Figura 4.1. Micrografías SEM de las muestras PVA:Eu/EtG fabricadas en 40-45%HR (10,000×, barra = 3 μm). Se muestran los defectos por goteo (flechas rojas) y defectos por acumulación de polímeros (flechas verdes). 38
Figura 4.2. Micrografías SEM de muestras de PVA:Eu/EtG fabricadas en 27-32 %HR (10,000×, barra = 1 y 3 μm). Se muestran defectos mínimos por goteo (flecha azul) y la presencia de cuerdas (flecha verde), con sus respectivos diámetros promedio. 39
Figura 4.3. a) Esquema experimental de electrohilado con aguja coaxial, b) geometría computacional en un espacio 2D con eje de simetría axial. 41
Figura 4.4. Regiones donde se aplicaron las condiciones de frontera (Tabla 4.4). 43

Figura 4.5. a) Mallado de la aguja coaxial y b) región ce la boquilla con refinamiento del mallado. 44
Figura 4.6. Simulación computacional para un electrodo coaxial, donde se indican las regiones de interés. 45
Figura 4.7. Columna izquierda: Comportamiento del potencial en el dominio, centro: distribución del campo eléctrico entre la boquilla y el colector y derecha: fracción de volumen de fluido en tiempos de vuelo del jet a)-c) 0.003 s, d)-f) 0.004 s, g)-1) 0.0044 s. 48
Figura 4.8. Gráficas de velocidad en función del tiempo para un potencial aplicado de 16.5kV para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos des un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial. 49
Figura 4.9. Gráficas de densidad del fluido en función del tiempo para un potencial aplicado de 16.5kV para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos des un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial. 49
Figura 4.10. Gráficas de potencial en el fluido en función del tiempo para un potencial aplicado de 16.5kV para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos des un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial. 50
Figura 4.11. Gráficas de presión en el fluido en función del tiempo para un potencial aplicado de 16.5kV para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos des un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial. 50

Capítulo 1
Antecedentes

En este capítulo se presenta el concepto de nanofibras, tipos de fabricación, particularmente enfocado en la fabricación por electrohilado. Se describe una revisión de la técnica de electrohilado, incluyendo su historia, aplicaciones, tipos, fundamentos y parámetros fisicoquímicos y medio ambientales que inciden en la formación de nanofibras. Así mismo, se presentan los precursores empleados en la fabricación de fibras bicapa de alcohol polivinílico y europio/etilenglicol como capa externa, u alcohol polivinílico como capa interna. Por último, se presenta una breve introducción a la técnica de caracterización sobre microscopia electrónica de barrido.

1.1 Nanofibras y técnicas de fabricación

En años recientes los materiales nanoestructurados funcionales 1D han llamado la atención en la comunidad científica dadas sus potenciales aplicaciones. Nanofibras, nanotubos, nanoalambres, nanolistones, nanobarras, entre otros, se pueden utilizar para mejorar el transporte de carga y como partes integrantes de dispositivos electrónicos y energéticos debido a sus efectos de confinamiento [19].

Específicamente, las *nanofibras* son filamentos que forman parte de una matriz que puede ser tanto sintética como natural, y cuyo diámetro debe pertenecer al orden de nanómetros. Si son de origen natural pueden ser fibras biopoliméricas o compositas (polímero/metal o polímero/cerámico) [20, 21]. Los biomateriales de nanofibra ofrecen una serie de ventajas sobre los biomateriales de micro y macroescala existentes. El tamaño pequeño (diámetro <500 nm) da como resultado un área superficial muy alta, de modo que las propiedades superficiales a menudo dominan sobre las propiedades del material en bulto. Por ejemplo, cuando se forman en andamios para su uso en ingeniería de tejidos, los biomateriales de nanofibras poseen baja densidad y alta porosidad, lo que puede facilitar la unión e infiltración celular. Las propiedades mecánicas de las nanofibras varían mucho según los polímeros de partida y el método de fabricación utilizado. Además, las propiedades mecánicas de los andamios de nanofibras en la macroescala dependen del diámetro, la porosidad y la disposición física de las fibras. La resistencia de los andamios de nanofibras debe ser suficiente para soportar el manejo del andamio con fines de trasplante, así como para soportar el crecimiento de células y tejidos. También es importante hacer coincidir las propiedades mecánicas del tejido circundante para minimizar el desajuste mecánico y maximizar la integración del huésped [22].

Existen diversas rutas para la fabricación de nanofibras (simples o multicapa, poliméricas o compositas) como trefilado, separación de fases, autoensamblado y electrohilado [23]. Todos estos métodos presentan beneficios y retos. Sin embargo, varias de las técnicas previamente mencionadas, presentan limitaciones en el uso de precursores, alto costo, procesos de fabricación complejos y/o baja reproducibilidad.

Por ello, es que en este trabajo de tesis se ha seleccionado la técnica de electrohilado para la fabricación de fibras coaxiales.

1.2 Electrohilado

La técnica de electrohilado (*electrospinning*) permite la fabricación de fibras continuas con diámetros de unas pocas micras a nanómetros en radio. Estas, dan lugar a finas mallas y membranas que presentan características como una alta relación superficie/volumen y porosidad, alineación, interconectividad, reproducibilidad, producción en masa, entre otros, haciéndolas adecuadas para el transporte de diversas moléculas, incremento de sus terminales reactivos, fabricación de un amplio rango de morfologías (simples o multicapa, huecas o sólidas, porosas o lisas, tubulares o listones, helicoidales) y materiales (**Figura 1.1**) [20, 24].

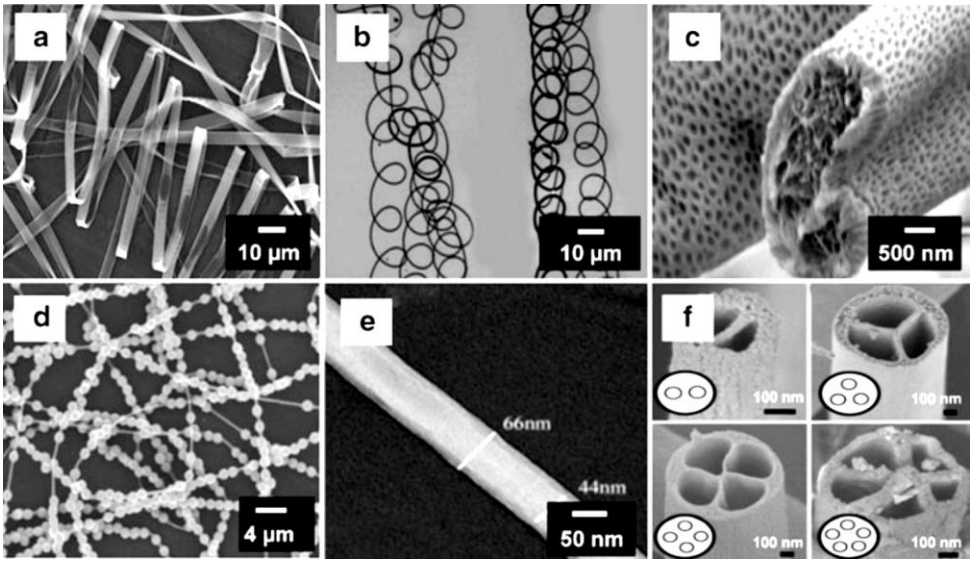


Figura 1.1. Varios tipos de estructura de fibras: (a) fibra de cinta, (b) fibra de hélice, (c) fibra porosa, (d) fibra en forma de collar, (e) fibra de núcleo-capa, y (f) fibra hueca [21].

El electrohilado coaxial, o de doble ajuga, es una variante del electrohilado convencional de una sola aguja. Es utilizado para fabricar nanofibras tipo bicapa (*core-shell*) en las que un material se encuentra en el "núcleo" de la fibra y es recubierto por una capa externa de solución polimérica (o composita) igual o diferente, buscando mejorar sus propiedades (mecánicas, térmicas, químicas, entre otras). Si, por ejemplo, el núcleo es un material de cambio de fase, el recubrimiento puede ayudar a mantener la forma de la nanofibra y prevenir que el material núcleo se escape de ella durante el proceso.

1.2.1 Desarrollo de la técnica

En el s. XVI Gilbert observó que, al acercar ámbar a una gota de agua, esta formaba un cono que terminaba en pequeñas gotas disparadas desde la punta del cono [25, 26]. En 1745, Bose describió la formación de un aerosol derivado de los potenciales eléctricos creados en la superficie de las gotas, mientras que Rayleigh (1885) describió la cantidad de carga requerida para poder deformar las gotas de un líquido, siendo quien brindó la primera explicación teórica del fenómeno [26]. La primera patente del proceso fue concedida a Gooley en 1900, quien propuso cuatro tipos de diseños para la formación de fibras: conos convencional y coaxial, modelo asistido con aire y bicapa (*core-shell*) [25]. En 1914, Zeleny público un trabajo sobre el comportamiento de las gotas en la punta de capilares metálicos, buscando modelar matemáticamente el comportamiento de fluidos bajo fuerzas electroestáticas [27]. Formhals (1934) patentó el procedimiento para que el electrohilado fuese usado en la industria textil. El proceso descrito consistía en un colector rotatorio que colecta fibras extendidas, mientras que Norton (1936) patenta el método asistido por un jet de aire [28, 29] y Simons (1966) patentó un aparato para la producción de telas no tejidas ultrafinas de diversos patrones. Determinó que las fibras cortas y finas se formaron a partir de soluciones de baja viscosidad, mientras que las fibras largas y gruesas se obtuvieron a partir de soluciones más viscosas [30]. En 1969, Taylor estudió el jet producido a partir de una gota de una solución polimérica y determinó que se obtiene un ángulo de 49.3° cuando las fuerzas de tensión superficial se equilibran con el campo eléctrico. La forma cónica de la gota entonces fue denominada como "cono de Taylor" [31]. Baumgarten (1971) diseñó un aparato para la fabricación de fibras acrílicas con diámetros en el rango de 500-1100 nm. Demostró que el diámetro de la fibra y la concentración de la solución son directamente proporcionales y que el diámetro de las fibras alcanzó un valor mínimo después de un aumento inicial en el campo eléctrico aplicado [32]. En 1987, Hayati y

colaboradores estudiaron los factores que afectan la estabilidad del *jet* y el proceso electrohilado. Encontraron que con el aumento de la tensión aplicada los fluidos altamente conductores se producen corrientes muy inestables que giran en diferentes direcciones, mientras que líquidos semiconductores y aislantes, dieron como resultado *jets* líquidos estables [33].

1.2.2 Proceso de fabricación

El proceso de electrohilado consiste en aplicar un campo eléctrico entre la punta de una aguja capilar (cátodo) y una placa colectora con conexión a tierra (ánodo), lo que induce la formación del hilo de fluido polimérico en forma de fibra. Usando una solución de polímero, en un flujo preestablecido y bajo la influencia de un campo eléctrico fuerte, las cargas eléctricas se generan en la caída de la superficie de la solución de polímero formada en la punta de la aguja, y aparecen fuerzas de repulsión en la superficie del líquido. Tales fuerzas repulsivas actúan de manera opuesta a la tensión superficial. Cuando la repulsión electrostática impuesta sobre la superficie de la gota esférica de polímero supera la tensión superficial del líquido, la gota se deforma en forma de cono, (cono de Taylor) [34, 35] Al aumentar la deformación elástica del cono de Taylor, la solución de polímero cargada se expulsa y el polímero se estira entre la punta de la aguja y el colector, lo que induce la formación de la fibra. Al mismo tiempo, la densidad de carga en el proyectil de polímero interactúa con el campo eléctrico produciendo inestabilidades. Estos fenómenos se conocen como azotes. Estos provocan que se doble y extienda el proyectil principal en numerosas fibras secundarias, con un diámetro aproximadamente igual (o menor) al proyectil principal. En el curso del proyectil, el disolvente se evapora y el polímero se solidifica, obtenido fibras debido a los enredos en el fluido cargado, que se depositan aleatoriamente en el colector [36, 37]. Estas fibras pueden presentar diámetros en el rango de nanómetros a pocos micrómetros.

Si bien el experimento es relativamente simple, se involucran diversos parámetros físicoquímicos y ambientales que afectan el proyectil durante el proceso. Estos se pueden clasificar en (a) *parámetros de la solución* (concentración, viscosidad, peso molecular, tensión superficial y conductividad), (b) *parámetros de procesamiento* (voltaje aplicado, caudal, distancia de la punta de la aguja al colector, forma de la aguja y tipos de colector) y (c) *parámetros ambientales* (temperatura y humedad) [38-43] El control y la optimización de estos parámetros pueden dar como resultado micro o nanofibras con propiedades fisicoquímicas muy diversas. En

estas propiedades también influye la configuración geométrica (horizontal o vertical) del equipo a emplear. La **Figura 1.2.** muestra un esquema del proceso [44].

Observaciones recientes demuestran que el proceso de formación de fibras, desde el cono de Taylor hasta al jet, está relacionado a fenómenos inestables intrínsecos al campo eléctrico producido por la diferencia de potencial [45]. Existen dos teorías consensuadas que intentan explicar la formación de las nanofibras: *i)* La teoría del cono de Taylor y *ii)* la teoría de la inestabilidad del jet en vuelo [21].

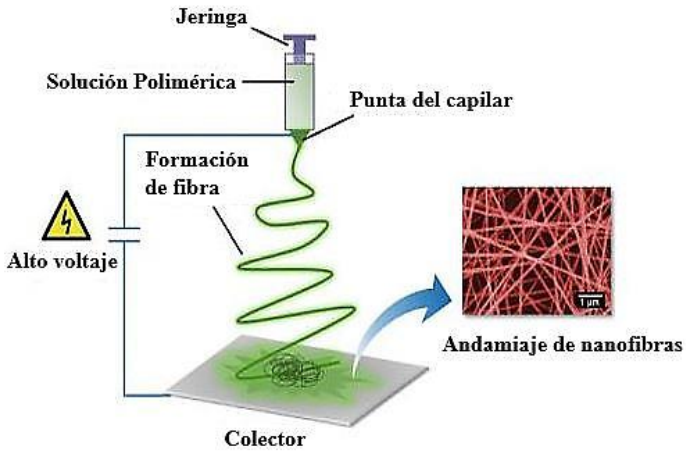


Figura 1.2. Técnica del electrohilado con imagen SEM de nanofibras resultantes. Tomada de [44].

La primera considera que el fluido en la punta del capilar se encuentra dentro de un capacitor, mismo que al suministrarle la diferencia de potencial, produce un desbalance de cargas que ocasiona su deformación.

Se ha demostrado que hay dos ángulos para la formación del cono de Taylor: 33.5° y 49.3º, dependiendo de si la solución de interés no es autosimilar (*nonself solution*) o autosimilar (*self-similar solutions*), respectivamente [46].

Empleando video ultrarápido, interferencia de colores o rastreo de partículas se ha establecido que el diámetro del jet decrece en un factor de 4, o de 20 en su sección transversal, en una distancia de recorrido de 10 cm de longitud. Esta reducción se atribuye al tipo de solvente y a la magnitud del campo eléctrico empleados [47]. La **Figura 1.3.** muestra las diversas regiones que se generan durante el viaje del polímero desde el cono de Taylor hasta el colector: 1) *Región estable*, donde el jet viaja de forma lineal y 2) regiones de inestabilidad, donde en promedio se

generan hasta tres disminuciones de diámetro antes de que el solvente se evapore permitiendo la formación de nanofibras. La razón de deformación durante el proceso de electrohilado oscila en 10^5, mientras que la tasa de estiramiento es superior a 10^5 s^{-1} [47, 48].

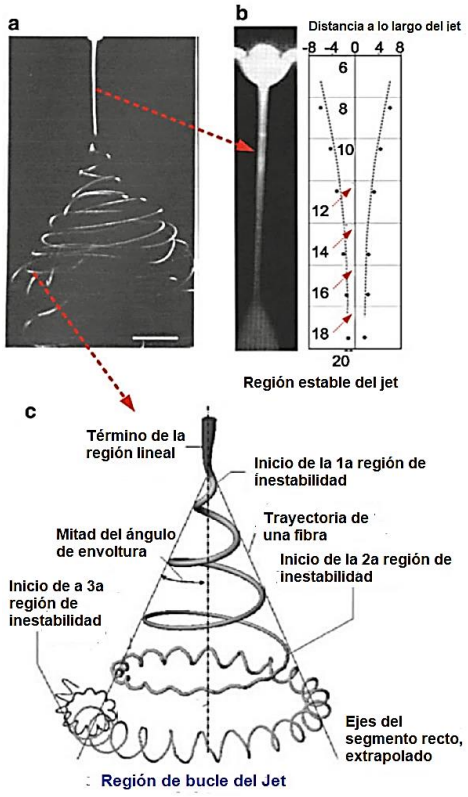


Figura 1.3. a) Observación experimental del proceso de electrohilado, b) región lineal. Tomada de [48, 49]

1.2.3 Electrohilado Coaxial

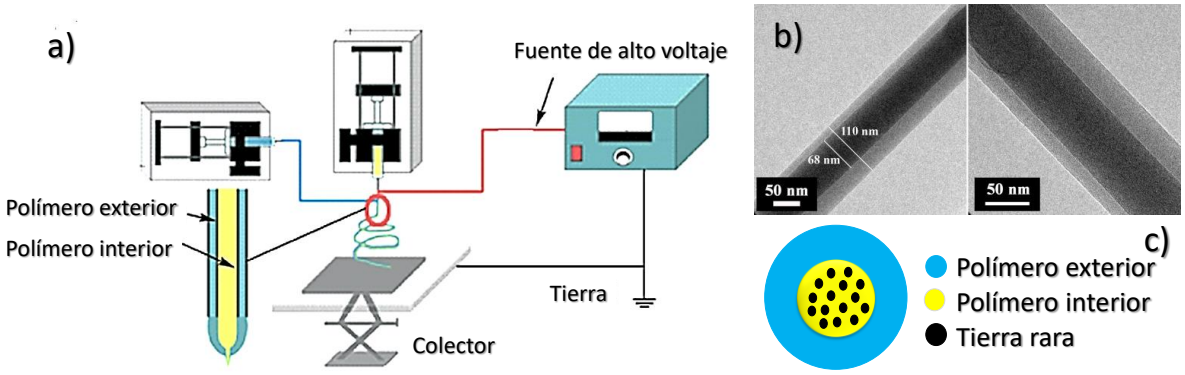
Esta configuración del electrodo permite la formación de nano o microfibras con estructura de núcleo (*core*) y cubierta (*shell*) para generar fibras bicomponentes que mejoran sus propiedades. En esta configuración el electrodo consta de dos agujas concéntricas, la cual es alimentada simultáneamente por dos soluciones poliméricas, una de las cuales formará el núcleo de la fibra y la otra la cubierta. Esta configuración permite añadir proteínas, enzimas, o biomoléculas en una matriz polimérica, para su electrohilado donde ambas soluciones poliméricas comparten idéntica dirección radial y axial en el espacio [50-52]. Así mismo, es posible emplear diferentes soluciones poliméricas para el núcleo y el recubrimiento exterior.

El proceso inicialmente es idéntico al electrohilado estándar, incluida la formación del cono de Taylor pero ahora compuesto éste por las dos soluciones. Al estirarse y generarse las fibras,

resultan en material compuesto bicomponente [53,54]. Las condiciones de fabricación deben controlarse adecuadamente dado que se ha observado que el núcleo podría no incorporarse al jet, quedando retenido en el capilar en forma de gota. Este fenómeno puede atribuirse a que la solución interior no quede cargada eléctricamente, de forma que no haya cargas suficientes que puedan vencer la tensión superficial rompiendo así la gota [55].

Los elementos básicos del sistema de electrohilado coaxial incluyen (**Figura 1.4**) [56]:

- Dos bombas de infusión que se encargan de inyectar un volumen de solución a una velocidad constante dada.
- Dos jeringas en configuración coaxial, cuyas puntas funcionan como electrodos.
- Una fuente de alto voltaje que genera el campo eléctrico.
- Un colector en el que se depositan las fibras.
- Dos soluciones de interés.



7

Figura 1.4. a) Configuración básica de un sistema de electrohilado coaxial, b) fibra coaxial (Tomada de [32]).

Sin embargo, aún existen parámetros que no se pueden controlar y que influyen en las características de las fibras como diámetro, porosidad y/o defectos. Por tanto, es preciso elegir cuidadosamente los precursores y disolvente para el proceso de fabricación de nanofibras [57].

1.2.4 Parámetros

Al igual que en la configuración de electrodo simple, en el electrohilado coaxial también deben controlarse los parámetros de la solución, del proceso y ambientales.

La **Tabla 1.1** resume los efectos principales que generan sobre fibras bicapa, los parámetros mencionados. Parámetros del proceso de electrohilado coaxial y sus efectos en la morfología de las fibras. Adaptada de [57].

Tabla 0.1. Parámetros del proceso de electrohilado coaxial y sus efectos en la morfología de las fibras. Adaptada de [57].

Parámetro	Efecto en la morfología
Parámetros de la solución	
Viscosidad y conductividad	Su incremento disminuye la formación de goteo e incremento en el diámetro de las fibras.
Tensión superficial	No hay una relación establecida con la morfología de las fibras. Una alta TS resulta en inestabilidad del jet.
Solvente	Modifica la viscosidad y volatilidad de la solución, provocando que la morfología final de las fibras cambie.
Parámetros del proceso	
Voltaje aplicado	El incremento del voltaje genera la disminución en el tamaño de las fibras.
Distancia entre electrodos	Separaciones cortas o largas generación la formación de goteo. Hay una distancia óptima para la formación de fibras en cada solución.
Velocidad de infusión	Velocidades bajas de inyección del fluido conllevan a diámetros menores.
Campos electromagnéticos adicionales	El uso de CEM adicionales al inicio permite modificar la trayectoria y depósito de las fibras.
Diámetro del capilar	El diámetro interno del capilar no es función del diámetro de las fibras. Si influye en la velocidad de inyección. A mayor viscosidad se afecta la interfaz solución-aire y el voltaje crítico para la formación del cono de Taylor.
Parámetros ambientales	
Humedad	Alta humedad resulta en poros sobre las fibras.
Temperatura	Su incremento conlleva al decremento en el diámetro de las fibras.

La **Tabla 1.2** presenta ejemplos de biopolímeros electrohilados con un espineret coaxial, así como algunos parámetros importantes utilizados como solvente, flujo, solución de concentración y el diámetro promedio de la fibra obtenida [58].

Tabla 0.2. Fibras de biopolímero electrohiladas [58].

Biopolímero	Solvente	Flujo (mLh^{-1})	Concentración (% en peso)	Tamaño (nm)	Año de fabricación
Colágeno	EtOH/PBS HFP	0.5	16 6	420 127	2012 2016
SF	EtOH/H_2O HCOOH/$CaCl_2$	1.5	15-21 8-12	183	2014 2016
Gelatina	H_2O	0.1	10	292	2014

	AcOOH	1.0	7 o 20 11-30	46–88 184	2015
Acetato de celulosa	Ac/DMAc/EtOH Ac/DMF CF_3COOH Ac/DCM o Ac/ AcOOH	1.0 1.8 0.3	9.17 u 11 12-16 15 17	240–650 800 120-130 200–500	2012 2016
Ácido hialurónico	H_2O/HCOOH/ DMF NH_4OH/DMF NaOH /DMF	0.3 0.09	0.8–1.2 1.5 o 3.0	100 39	2011 2012
Policapro-lactona	$HCCl_3$ HCOOH/ AcOOH	1.0–5.0	10	222–266	2011
Ácido polilactico	$HCCl_3$ /DMF		8-12	730–1119	2014
Alcohol de polivinilo	H_2O/HCl/Ac H_2O	10 µL/ min 0.3	8 10	290	2016

En este trabajo de tesis se emplearon fibras bicapa fabricadas a partir de alcohol polivinílico, Etilenglicol y Nitrato de Europio III Pentahidratado por el método de electrohilado coaxial. La morfología y determinación del diámetro de las fibras fabricadas fue mediante microscopia electrónica de barrido.

1.3 Precursores

1.3.1 Alcohol polivinílico (PVA)

El alcohol polivinílico (PVA, $[-CH_2CHOH-]_n$) es un polímero sintético hidrofílico y semicristalino. Presenta una estructura química con grupos hidroxilo laterales, que resulta de la mezcla entre alcohol vinílico y acetato de vinilo. Cuenta con buena estabilidad química y térmica, por lo cual ha sido ampliamente utilizado sobre todo en aplicaciones biomédicas y en la liberación controlada de fármacos [59]. Sus propiedades físicas y químicas dependen de su grado de hidrólisis y peso molecular. La cristalinidad y la solubilidad del PVA en agua y otros disolventes altamente polares se incrementan dependiendo del grado de hidrólisis, grado de polimerización y de la temperatura de la solución. Sus grados de hidrólisis son bajo (debajo de 78 %), medio (87-89 %) y totalmente hidrolizado en un rango de 98-99 % [60]. Es un polímero soluble en agua que tiene una buena capacidad de almacenamiento de carga y propiedades eléctricas y ópticas dependientes del dopante.

Figura 1.5. Morfología de las fibras de PVA.

Figura 1.6. Fibras de PVA depositadas sobre el colector de aluminio. Tomadas de [62].

Presenta una estructura interna que puede considerarse amorfa o semicristalina. La estructura semicristalina de PVA muestra una característica importante más que la amorfa. Es completamente biodegradable, no tóxico y biocompatible y, por lo tanto, se utiliza en un amplio espectro de aplicaciones. Los complejos basados en PVA se han empleado como membranas, fibra, lentes de contacto, papel, recubrimientos, industria textil, óptica, inmovilización de enzimas, liberación de fármacos, entre otros [61]. Se ha demostrado que el aumento de la velocidad de flujo durante la fabricación de fibras de PVA, incrementa los diámetros y disminuye el estado de cristalinidad de la fibra. El caudal no afectó la estructura de los enlaces de las nanofibras de PVA. Al añadir a la solución de PVA un aditivo como ácido bórico, se disminuye el voltaje aplicado [44]. Las **Figuras 1.5** y **1.6** muestran la morfología de fibras de PVA, y su apariencia sobre un colector plano.

1.3.2 Europio (Eu)

El europio es un elemento de la familia de las tierras raras. Sus propiedades fotoluminiscentes han son resultado de su transición electrónica entre los niveles de energía $4f^n$. Debido al carácter intraconfigurativo y la naturaleza prohibida de Laporte para las transiciones electrónicas $4f$, la fotoluminiscencia característica de los iones E^{3+} ha sido típicamente monocromática y exhibe una vida útil prolongada dependiendo del entorno del ligando [63]. El europio (E^{3+}) se caracteriza por una fluorescencia roja prominente muy familiar debido a la transición electrónica de $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ bajo la excitación UV. Los materiales dopados con E^{3+}, como vidrios, cerámicas y compuestos de polímeros, muestran una emisión roja intensa que es más adecuada para la iluminación y pantallas de estado sólido. En general, el rendimiento de la luminiscencia de los iones de tierras raras podría depender del entorno químico local en las matrices del huésped [64]. El europio se ha utilizado en la fabricación de nanofibras coaxiales (**Figura 1.7.**), observándose propiedades

bifuncionales (magnéticas/fotoluminiscentes) con un diámetro promedio de 133 ± 17 nm aplicables en diagnóstico médico e imágenes ópticas [65].

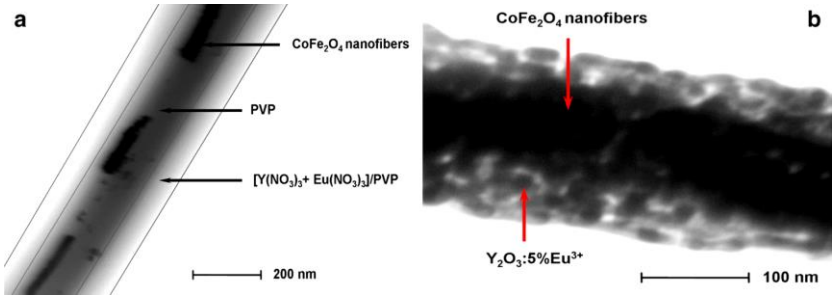


Figura 1.7. a) Imagen de la composición de las nanofibras coaxiales. b) micrografia TEM de las nanofibras. Imagen tomada de [66].

1.3.3 Etilenglicol (EtG)

El Etilenglicol (EtG, $C_2H_6O_2$) es el diol más sencillo. Es ligeramente viscoso (1.61 x 10^{-2} Pa·s^2), incoloro e inodora, con un elevado punto de ebullición (197 °C) y un punto de fusión de aproximadamente -12 °C. Tiene un peso molecular de 62.068 g/mol y es miscible con agua en cualquier proporción. Se emplea en procesos químicos como la síntesis de poliuretanos, de algunos poliésteres, como producto de partida en la síntesis del dioxano, como disolvente, entre otros procesos. Una mezcla de etilenglicol y agua desionizada se puede utilizar para disolver monoméricos como el ácido hialurónico [67]. En la fabricación de las fibras se empleó disuelto en etilenglicol, dando así un material híbrido líquido. Se han reportados materiales híbridos luminiscentes mesoporosos (orgánicos/inorgánicos/ poliméricos) mediante el enlace covalente del Eu^{3+} a sílice mesoporosa, funcionalizado con polietilenglicol (PEG) como un "puente bifuncional". Los resultados de los estudios realizados a estos nuevos materiales muestran que ambos híbridos mesoporosos exhiben la emisión característica de Eu^{3+}, área superficial grande, estructura mesoporosa altamente ordenada y cristalinidad, lo que sugiere que el polímero (EtG) puede sensibilizar eficazmente al Eu^{3+} [68].

1.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

SEM permite la observación de la morfología y caracterización de la estructura de un amplio rango de materiales sólidos orgánicos e inorgánicos, entregando información de la estructura global y del material analizado.

La **Figura 1.8.** muestra el proceso general del experimento SEM, donde una muestra sólida se irradia con un haz primario de electrones, la cual emite electrones secundarios. El haz secundario es consecuencia de un proceso de dispersión de evaporación por la emisión de

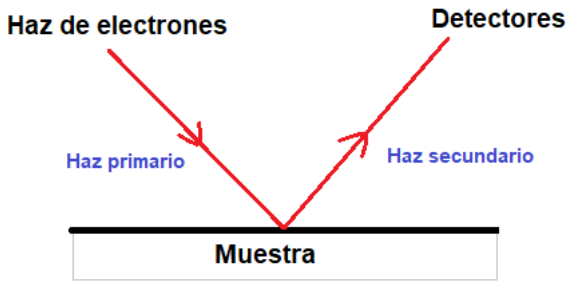


Figura 1.8. Esquema general de la espectrometría de superficies.

electrones, producidos por varios haces incidentes. Las medidas de espectrometrías consisten en la determinación de la potencia de este haz en función de la energía (o de la frecuencia $h\nu$) de los electrones. El método supone el mapeo de la superficie, por lo que se barre una región de la superficie por desplazamiento del haz primario, observándose los cambios que se originan en el haz secundario al medir las porciones en un rastreo programado y, para morfología, transducirlas a imágenes de escala de grises. El trazado del mapa puede ser lineal o bidimensional sobre toda el área experimental seleccionada. Los detectores principales que se pueden acoplar en un SEM para la recolección de electrones secundarios son [69]:

- *Detector de electrones secundarios*: Permite obtener imágenes de alta resolución.
- *Detector de electrones retro dispersados*: Capta imágenes de composición y topografía de superficie.
- *Detector de energía dispersiva de rayos X*: Cuantificación porcentual de la composición de la muestra.

Capítulo 2
Descripción teórica del proceso

En este capítulo se presenta la teoría que sustenta el proceso de electrohilado, aplicada por diversos autores para realizar simulaciones en regiones específicas del jet. Así mismo, se describen diferentes métodos numéricos de descripción de las tres etapas del proceso experimental.

En comparación con los estudios experimentales, el modelado teórico y el modelado numérico reportados en la literatura son reducidas. Se han reportado algunas descripciones físicas y matemáticas del proceso de electrohilado, particularmente del jet. Estos modelos numéricos se pueden dividir en tres etapas: 1) *inicial* (sección recta), 2) *sección inestable* (flexión del jet) y 3) *desarrollo de la morfología en las fibras electrohiladas*. Los jets cargados en la etapa inicial se han desarrollado en varios trabajos teóricos y numéricos unidimensionales, que se centran en la reología viscoelástica de esa sección [14-16] y la relación entre el diámetro y la longitud del jet [17]. Shin, Hohman, Reneker, Yarin y Zeng, entre otros [24], consideraron las inestabilidades y los procesos electrohidrodinámicos relacionados que suceden durante el electrohilado, con el fin de describir el proceso de formación estructural de las fibras fabricadas. Sin embargo, las descripciones físicas y matemáticas del proceso de electrohilado siguen pendientes en tres dimensiones, debido tanto a su movimiento como al carácter de las fuerzas involucradas. Estudios previos [26, 27] han mostrado que tanto el campo eléctrico suministrado, los parámetros de procesamiento como las propiedades de la solución de polímero tienen gran influencia en el comportamiento del jet, la morfología y el diámetro de la fibra resultante, entonces es complicado predecir su comportamiento para cualquier polímero. Entonces, el desarrollo de un modelo matemático combinando la dinámica del jet del polímero con la fuerza del campo eléctrico es fundamental para predecir los efectos de los parámetros de procesamiento, es decir, poder comparar los datos de simulación con los resultados experimentales.

1.5 Modelado del proceso de electrohilado

La importancia del modelado del proceso de electrohilado es significativa. Aunque el conocimiento sobre el efecto de varios parámetros de procesamiento y propiedades de los materiales constituyentes se pueden obtener experimentalmente, los modelos teóricos ofrecen una comprensión científica profunda que puede ser útil para arrojar luz sobre los factores

contribuyentes que no pueden ser completamente determinados experimentalmente. Los resultados del modelado también aclaran cómo los parámetros de procesamiento y el comportamiento de los fluidos conducen a la nanofibra con las propiedades deseadas. Dichas propiedades pueden ser morfológicas como su diámetro, rugosidad superficial o conectividad; propiedades físicas como rigidez, tenacidad, conductividad térmica, resistividad eléctrica, coeficiente de expansión térmica, opacidad o densidad, y propiedades especializadas como biocompatibilidad, curva de degradación, citotoxicidad, entre otras.

Muchos parámetros del material y del proceso tienen efectos importantes durante la fabricación. Comúnmente se puede contar con las relaciones entre los parámetros que son útiles, por ejemplo, la dependencia de la viscosidad de matriz de corte con la concentración de polímero puede medirse o determinarse a partir de modelos establecidos. Existen relaciones empíricas entre los parámetros del proceso que pueden ser fáciles de establecer, como la corriente transportada por el jet, la cual depende del potencial eléctrico y del caudal de fluido en él. Así mismo, es factible establecer otros parámetros o mantenerlos dentro de un rango determinado experimentalmente. La mayoría de los autores coinciden en que los parámetros más representativos incluyen [10-18]:

- Potencial eléctrico aplicado al fluido.
- Cantidad de exceso de carga eléctrica transportada con el fluido.
- Distancia de separación de la punta al colector.
- Diámetro del proyectil que fluye cerca de su origen.
- Tiempo de relajación.
- Viscosidad de alargamiento.
- Concentración de polímero.
- Presión parcial de vapor de solvente que rodea el proyectil.
- Caudal de fluido en el proyectil.

Sin embargo, en general, los enfoques de modelado están incompletos con respecto al caso real, y el nivel de inexactitud no denota necesariamente que no sea útil para el caso experimental. En cambio, el logro de un modelo completo y "perfecto" no sería práctico si los modelos simples que requieren el 10% del tiempo de cálculo del modelo "perfecto" pueden predecir adecuadamente un nivel aceptable de precisión, digamos el 90%, del proceso considerado. De ello se deduce que

tal incompletitud ayudaría a enfocar y tratar el cálculo detallado de la porción específica de electrohilado de interés [70].

1.6 Fenómeno físico en el capilar

La componente principal durante el proceso por electrohilado es la acumulación de carga en la punta del capilar, es decir, cuando la jeringa se carga de forma negativa o positiva experimenta un aumento o una disminución, respectivamente, de electrones en la solución de polímero.

Aunque el parámetro principal de acumulación de carga se correlaciona con la magnitud del voltaje aplicado, otros parámetros como la densidad de electrones libres en una cadena polimérica así como la existencia de iones, juegan un papel en el aumento de la acumulación de carga. Mientras que la conexión a una carga positiva simplemente disminuye el número de electrones libres en la solución de polímero, la conexión a la carga negativa aumenta el número de electrones libres. El primero, debido a la salida de electrones de la estructura de hidrocarburos [70]. Por otra parte, la existencia de iones en la solución polimérica neutra generalmente ayuda a la acumulación de carga. Cuando el electrodo tiene una carga negativa o positiva, los cationes y aniones, respectivamente, son atraídos hacia el electrodo, lo que provoca una acumulación de carga negativa o positiva en el líquido solvente polimérico como resultado de un exceso de aniones y cationes, respectivamente.

Como resultado de la acumulación de carga se crea una fuerza que actúa sobre la gota que sale de la aguja de la jeringa y apunta hacia el colector que puede estar conectada a tierra o de carga negativa. Además, cargas similares dentro de la gota promueven la iniciación del jet debido a sus fuerzas repulsivas. Sin embargo, la tensión superficial y otras fuerzas hidrostáticas inhiben su iniciación porque la energía total de una gota es menor que la de un jet fino de igual volumen, considerando la energía superficial. Cuando las fuerzas que ayudan a la iniciación del jet (como la eléctrica) superan las fuerzas opuestas (como la tensión superficial y la gravitacional), la gota acelera hacia la placa colectora. Esto forma un jet de muy pequeño diámetro. Además de iniciar el flujo del jet, el campo eléctrico y las fuerzas de Coulomb tienden a estirarlo contribuyendo así al efecto de adelgazamiento de las nanofibras resultantes.

El modelado del proceso de electrohilado puede dividirse en tres regiones, dependiendo de la región seleccionada:

1. Modelado de los criterios para la iniciación del jet a partir de la gota [71, 72].
2. Modelado de la porción recta del jet [73].
3. Modelado de todo el jet [75].

Y al igual que en cualquier otro modelado de procesos, se requiere un conjunto de suposiciones para permitir que las formulaciones sean prácticamente rastreables tal que la velocidad de cálculo, pero no la precisión, sea crítica en su aplicabilidad (por ejemplo, industrial). Así mismo, simplificar para permitir que se realicen controles antes de que los modelos detallados pueden continuar.

1.7 Simulación del proceso de elctrohilado

La simulación computacional dinámica de fluidos de electrohidrodinámica es el equilibrio entre las fuerzas hidrodinámicas y electrostáticas. Dentro de las simulaciones, no se hacen suposiciones sobre la forma inicial del cono de Taylor generado o la distribución de carga a lo largo de la interfaz libre de líquido-gas. Debido a las fuerzas cortantes gravitacionales y eléctricas que actúan sobre la interfaz del líquido, la forma del líquido se deformará y la distribución de carga libre en la superficie del proyectil cambiará [75].

1.7.1 Simulación del Cono de Taylor-coaxial

Tanto la fase líquida como la fase gaseosa pueden considerarse incompresibles, viscosas y sin rotación, y la conservación de la masa de todo el dominio, que consta de la fase gaseosa y la fase líquida, se puede expresar como:

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{V} = 0 \qquad \ldots (1)$$

donde $\boldsymbol{V}$ es el vector de velocidad del fluido.

La forma del cono líquido está determinada principalmente por 1) la *tensión eléctrica tangencial*, 2) la *tensión superficial*, 3) la *tensión eléctrica normal* y 4) la *presión dinámica del fluido en el cono*. El tamaño de la gota depende principalmente del *caudal de líquido* y de las *propiedades del líquido* como densidad, viscosidad, conductividad, permitividad eléctrica y tensión superficial. Además, también influyen la configuración del electrodo y el potencial eléctrico [76].

El análisis teórico de las fuerzas que actúan en la interfaz de los líquidos internos (núcleo) y externos (capa) se realizó con base en el modelo dieléctrico con fugas [77]. La carga libre dentro del líquido y la carga de polarización inducida por campo eléctrico se mueven a la interfaz de dos fases debido al efecto del campo eléctrico. Debido a la acumulación de carga en la interfaz, la solución se ve afectada por la fuerza del campo eléctrico, además de la tensión superficial y las fuerzas de cizallamiento viscosas en la salida de la aguja. Las fuerzas que actúan sobre la punta coaxial, o bien en la primera fase del proyectil, se muestran en la **Figura 2.1**.

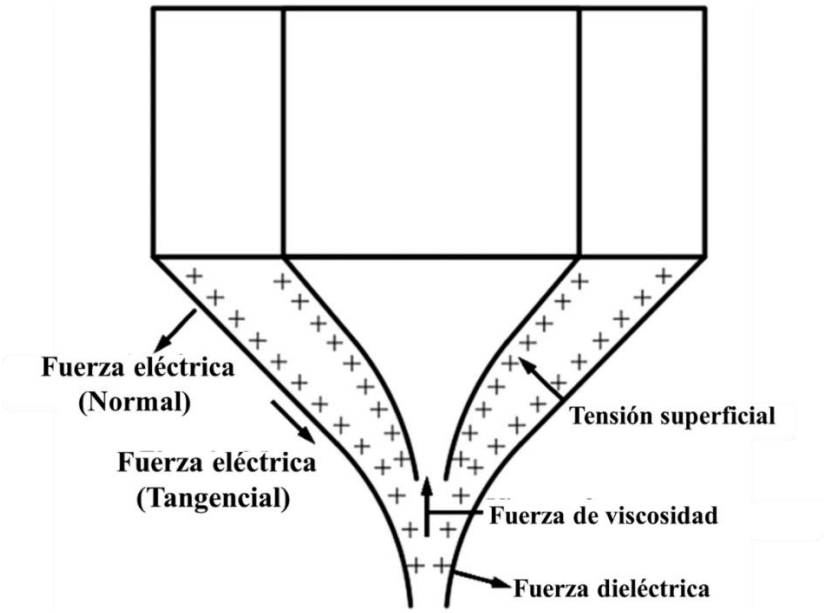


Figura 0.1 Diagrama esquemático de las fuerzas que actúan en el cono de Taylor [78].

La ecuación de conservación del momento del fluido es la ecuación de Navier-Stokes, que se utiliza para expresar las fuerzas que se muestran en la **Figura 2.1**:

$$\rho \frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t} + \rho(\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{u} = \boldsymbol{\nabla} \cdot [-p\,\mathbf{I} + \mu(\nabla \boldsymbol{u} + (\nabla \boldsymbol{u})^T) + \boldsymbol{F}_{st} + \rho \boldsymbol{g} + \boldsymbol{F}_{es}] \qquad \ldots.(2)$$

donde $\boldsymbol{u}$ denota la velocidad, ρ la densidad, μ la viscosidad dinámica y p la presión interna del fluido. Además, $\boldsymbol{g}$ es la aceleración gravitacional, $\boldsymbol{F}_{st}$ la tensión superficial y $\boldsymbol{F}_{es}$ la fuerza eléctrica.

El modelado de flujos trifásicos se completa mediante el acoplamiento del sistema de Cahn-Hilliard y las ecuaciones de Navier-Stokes, donde las tensiones superficiales se tienen en cuent a través de las fuerzas capilares volumétricas. Estas ecuaciones están discretizadas en tiempo y

espacio, considerando que la mayoría de las principales propiedades del modelo original (conservación de volumen y estimación de energía) deben mantenerse en el nivel discreto.

Con el método de campo de fase, para describir la interfaz entre las diferentes fases, y el software COMSOL se utilizaron las ecuaciones de Cahn-Hilliard:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\boldsymbol{u}\varphi_i) = \nabla \cdot M_0 \nabla \eta_i \quad \ldots (3)$$

$$\eta_i = \frac{4\sum_T}{\theta} \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{\sum_j (\partial_i F(\varphi) - \partial_j F(\varphi))} \right) - \frac{3}{4}\theta \sum_i \nabla^2 \varphi_i \quad \ldots (4)$$

donde $i = A, B, C$, la función F es el potencial de Cahn-Hilliard, θ es el parámetro de espesor de la interfaz bifásica, M_0 es la movilidad, que se toma como función de las variables de campo de fase, y el coeficiente $\sum_T$ se define como:

$$\frac{3}{\sum_T} = \frac{1}{\sum_1} + \frac{1}{\sum_2} + \frac{1}{\sum_3}.$$

En el modelo de flujo trifásico, cada fase fue identificada por la variable de fase. La fase líquida interna se definió como fase A, la fase líquida externa se definió como fase B y la fase de aire se definió como fase C. En cada celda computacional, la suma del valor de las tres fases es igual a 1:

$$\varphi_A + \varphi_B + \varphi_C = 1 \quad \ldots (5)$$

Para describir el flujo de fluido bajo la influencia de un campo eléctrico, es necesario acoplar el campo de flujo y el campo eléctrico. La fuerza eléctrica fue dada por la divergencia del tensor de tensión de Maxwell:

$$\boldsymbol{F_{es}} = \nabla \cdot \boldsymbol{T} = \rho_V \boldsymbol{E} - \frac{1}{2}\boldsymbol{E}^2 \nabla \varepsilon \quad \ldots (6)$$

donde ρ_V, $\boldsymbol{E}$ y $\nabla \varepsilon$ varían con el tiempo en la etapa inicial de formación del proyectil, siendo ρ_V y $\boldsymbol{E}$ la densidad de carga volumétrica y campo eléctrico en la interfaz del líquido interior-exterior, las cuales se mantendrán constantes después de que el proyectil se haya formado y se vuelva estable.

La fuerza eléctrica se puede dividir en dos términos. El primer término es debido a la 1) *fuerza de Culomb*, la cual, bajo la acción del campo eléctrico, la carga libre y la carga polarizada se mueve hacia las interfaces de dos fases de líquido núcleo-capa y capa-aire. Luego, la fuerza eléctrica se genera con la interacción entre la interfaz cargada y el campo eléctrico, teniendo componentes normal y tangencial. La intensidad del campo eléctrico entre la aguja coaxial y el electrodo de tierra se pueden expresar como:

$$\nabla \cdot (\varepsilon_r \varepsilon_0 \nabla \varphi) = -q \quad \text{... (7a)}$$

$$E = -\nabla \varphi \quad \text{...(7b)}$$

donde ε_r es la permitividad relativa del fluido, ε_0 es la permitividad del vacío y φ es el potencial eléctrico.

Suponiendo que el cono de Taylor es una morfología estándar, las expresiones para la fuerza coulombiana se pueden expresar como:

$$F_{esN} = qE\cos(\theta/2) \quad \text{... (8a)}$$

$$F_{esT} = qE\cos(\theta/2) \quad \text{... (8b)}$$

donde θ es el ángulo del cono de Taylor, y F_{esN} y F_{esT} son las componentes normal y tangencial de la fuerza de Coulomb, respectivamente.

El segundo término es 2) la *fuerza dieléctrica*. El origen de la fuerza dieléctrica se genera debido al cambio de la permitividad en la interfase de líquido interno-externo y líquido externo-aire, y trabaja en la interfaz de dos fases. La dirección de la fuerza dieléctrica está determinada por el término $\nabla\varepsilon$. Según las propiedades del líquido en ambos lados de la interfaz de dos fases, la permitividad (ε) permanece constante a lo largo de la dirección tangencial, por lo tanto, la componente tangencial es cero. Entonces, la dirección de la fuerza dieléctrica es consistente con el componente normal, que es perpendicular a la interfaz de dos fases. Puede verse en la dirección del flujo de carga en el líquido que la carga del líquido interno se acumula en la interfaz del líquido interno-externo, y la carga del líquido externo se acumula en la interfaz del líquido externo-aire. La expresión para obtener la permitividad en las interfaces se puede describir como $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$. Para la permitividad de la interfaz del líquido interno-externo ε_0 es la permitividad relativa del fluido interno, porque la permitividad de la interfaz del líquido externo-aire ε_r es la permitividad relativa del líquido externo [78].

La ecuación de Cahn-Hilliard se usa para expresar el movimiento de flujo trifásico para campos de flujo. Se utiliza para rastrear la difusión de la interfaz de dos fases incompatibles. El dominio de difusión de la interfaz está limitado por la variable adimensional del campo de fase φ, que varía de - 1 a 1. En consecuencia, en la interfaz de dos fases, la difusión de la interfaz se puede utilizar para calcular la tensión superficial de la solución como:

$$F_{st} = G\nabla\varphi \quad \ldots(9)$$

donde G' es el potencial químico:

$$G' = \lambda\left[-\nabla^2\varphi + \frac{\varphi(\varphi-1)}{\theta^2}\right] = \frac{\lambda}{\theta^2}\psi \quad \ldots(10)$$

donde λ es la densidad de energía de mezcla y ψ es la variable auxiliar del campo de fase. La tensión superficial en la interfaz de las dos fases se calcula mediante el gradiente de la variable de campo de fase y la variable auxiliar de campo de fase ψ, en forma de fuerza distribuida. Este método evita el uso de la superficie normal y la curvatura de la superficie, que son difíciles de representar numéricamente [78].

1.7.2 Representación Jet

Generalmente el proceso de electrohilado tiene dos etapas conocidas como *a) Zona estable* y *b) zona inestable*. En la primera, el chorro de polímero sale de un capilar y se adelgaza de manera constante y suave. En la segunda etapa, el hilo delgado se vuelve ligero con una inestabilidad no simétrica y que gira en espiral violentamente en grandes bucles. Para la etapa uno, Hohman y colaboradores [79] presentaron una teoría de cuerpo delgado para fluidos newtonianos. Spivak y Dzenis [80] introdujeron una ley de potencias de viscosidad, mientras que Reneker y colaboradores [74] modelaron la viscoelasticidad del chorro mediante una ecuación lineal de Maxwell.

a) Zona estable

Las estimaciones basadas en las ecuaciones de Maxwell muestran que todos los posibles efectos magnéticos pueden despreciarse y pueden asumirse las condiciones de la electrohidrodinámica. En ese caso, podemos considerar un jet de líquido electrificado rectilíneo en un campo eléctrico paralelo a su eje, y modelando un segmento del jet con una mancuerna viscoelástica (**Figura 2.2**)

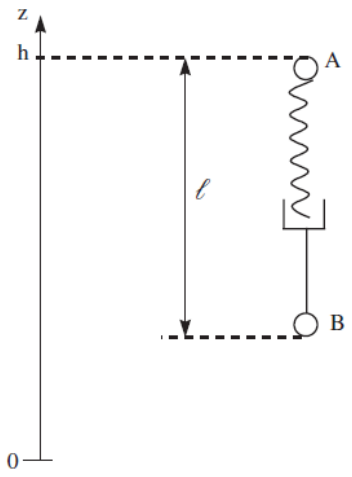


Figura 0.2 Mancuerna viscoelástica [81].

Cada uno de los nodos, A y B, posee una carga e y una masa m. La posición del nodo A se considera estática debido a la fuerza de Coulomb, la cual actúa como fuerza repulsiva sobre el nodo B como:

$$-\frac{e^2}{l^2}, \qquad \ldots(11)$$

mientras que la fuerza aplicada a B debido al campo externo es:

$$-\frac{eV_0}{h} \qquad \ldots(12)$$

donde h es la distancia desde la caída colgante hasta el colector conectado a tierra, l la longitud del jet rectilíneo ideal y V_0 el voltaje aplicado.

La mancuerna AB, modela un chorro de líquido viscoelástico Maxwelliano. Por lo tanto, la tensión σ, que hace que B vuelva a A está dada por [82]:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{G}{l}\frac{dl}{dt} - \frac{G\sigma}{\mu} \qquad \ldots(13)$$

donde t es el tiempo, G y μ son el módulo elástico y la viscosidad, respectivamente, y l la longitud del filamento. De acuerdo con Yarin [83, 84], el modelo fenomenológico de Maxwell describe adecuadamente el comportamiento reológico de los sistemas poliméricos concentrados en fuerte elongación uniaxial. El balance de momento para B es:

$$m\frac{dv}{dt} = -\frac{e^2}{l^2} - \frac{eV_0}{h} + \pi a^2\sigma \qquad \ldots(14)$$

donde a es el radio de sección transversal del filamento y v la velocidad de B que satisface la ecuación cinemática:

$$\frac{dl}{dt} = -v. \qquad \dots (15)$$

Reneker y colaboradores proponen usar expresiones adimensionales. Entonces, definiendo la escala de longitud como:

$$L_{el} = \left(\frac{e^2}{\pi {a_0}^2 G}\right)^{1/2}, \qquad \dots (16)$$

y obteniendo de las ecuaciones 13 y 15 una ecuación adimensional:

$$\frac{d\bar{l}}{d\bar{t}} = \bar{W} \qquad \dots (17a)$$

$$\frac{d\bar{W}}{d\bar{t}} = V - \frac{F_{ve}\bar{\sigma}}{\bar{l}} + \frac{Q}{\bar{l}^2} \qquad \dots (17b)$$

$$\frac{d\bar{\sigma}}{d\bar{t}} = \frac{\bar{W}}{\bar{l}} - \bar{\sigma} \qquad \dots (17c)$$

siendo $\bar{W}$ el valor absoluto de la velocidad. Los parámetros adimensionales se indican mediante barras y los grupos adimensionales se definen como:

$$Q = \frac{e^2\mu^2}{L_{el}^3 m G^2} \qquad \dots (18a)$$

$$V = \frac{eV_0\mu^2}{hL_{el}mG^2} \qquad \dots (18b)$$

$$F_{ev} = \frac{\pi a_0^2 \mu^2}{mL_{el}G} \qquad \dots (18c)$$

donde Q es la carga, V el voltaje y F_{el} es el módulo de elasticidad. En particular para este método no se toman en cuenta efectos de perturbación de la tensión superficial, la gravedad y la fuerza de arrastre del aire.

Los resultados calculados por Reneker [81] con este método adimensional se presentan en la **Figura 2.3**. Se muestra que la tensión longitudinal $\bar{\sigma}$ primero aumenta con el tiempo a medida que el filamento se estira, pasa un máximo y luego comienza a disminuir, ya que los efectos de relajación siempre reducen la tensión en tiempos prolongados. La fuerza longitudinal adimensional en el filamento, $F_{ev}\bar{\sigma}/\bar{l}$, pasa su máximo antes de que lo haga $\bar{\sigma}$. En las condiciones correspondientes al máximo de $\bar{\sigma}$, el valor de la fuerza ya es comparativamente pequeño y disminuye rápidamente.

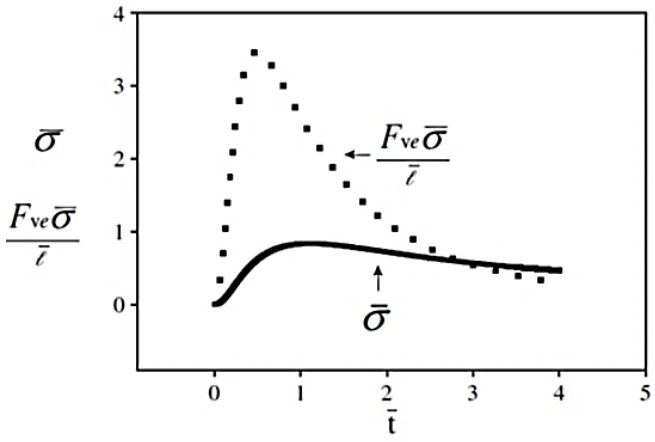


Figura 0.3 La tensión longitudinal $\bar{\sigma}$ en la parte rectilínea del chorro, y la fuerza longitudinal $\frac{F_{ev}\bar{\sigma}}{\bar{l}}$ [81].

Este pequeño valor de la fuerza longitudinal permite el inicio de una inestabilidad de flexión impulsada eléctricamente. Por lo tanto, identificamos la longitud del filamento $\bar{l}_0$, en la condición en que $\bar{\sigma}$ pasa el punto máximo y la fuerza longitudinal ya es pequeña, como la longitud del segmento rectilíneo del chorro electrohilado en el que la inestabilidad de flexión comienza a crecer rápidamente. La longitud $\bar{l}_0$ aumenta con el voltaje aplicado (**Figura 2.3**). Cerca de la gota colgante, la fuerza longitudinal también es pequeña, pero el chorro no se dobla, ya que su radio es grande y la correspondiente rigidez a la flexión también.

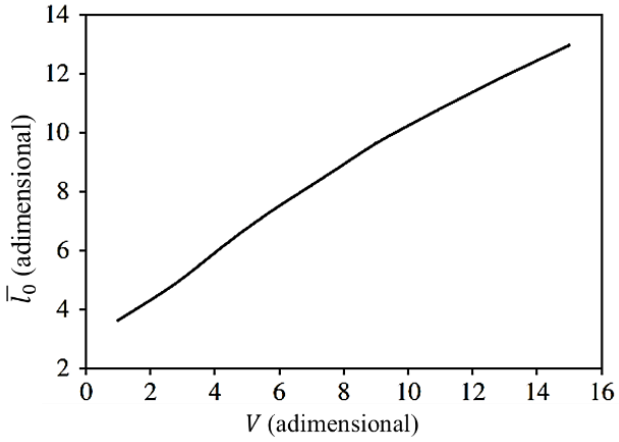


Figura 0.4 Longitud de la parte rectilínea del jet $\bar{l}_0$ en función del voltaje adimensional [81].

Diversos autores concluyen que el jet de líquido rectilíneo es inestable a las perturbaciones capilares impulsadas por la tensión superficial, por lo que el estiramiento longitudinal puede estabilizar el filamento en presencia de estas [85]. Entonces, durante el electrohilado, la gota formada en la punta del capilar se estira a lo largo de su eje por el campo eléctrico externo y se

alargan aún más por la fuerza repulsiva entre cargas en segmentos adyacentes y como resultado las fuerzas de tensión resultantes evitan el desarrollo de inestabilidad en el segmento rectilíneo en los experimentos de electrohilado.

b) Zona de inestabilidad

En ausencia de perturbación el flujo de jet considerado hasta ahora teóricamente conduciría a un jet recto ya que los modelos adoptan un perfil de jet simétrico. En la situación real, estos jets rectos eventualmente cambian de modo, lo que resulta en inestabilidad en la flexión. Las fuentes de inestabilidad son numerosas y variadas, de modo que no hay un consenso en ellas.

El modelo es, esencialmente, una generalización tridimensional dependiente del tiempo de modelos conocidos [86, 87, 88, 89], incluyendo algunas diferencias:

(i) El campo eléctrico inducido por el generador y por las cargas en la fibra se resuelve explícitamente, en lugar de aproximarse a los parámetros locales [86, 88].

(ii) Se desprecia la conductividad eléctrica. Se cree que la convección de las cargas superficiales supera fuertemente la conducción en masa en lugares distantes del cono de Taylor por unos pocos radios de fibra [86]. Dado que estamos interesados principalmente en la descripción de la inestabilidad de flexión, esta suposición puede ser considerada.

(iii) En interés de la simplicidad, se desprecian los efectos de polarización.

(iv) El polímero se considera un fluido Maxwelliano viscoelástico [74].

Las perturbaciones son principalmente vibraciones inducidas externamente. Como resultado, es imposible modelar la trayectoria exacta del flujo del jet porque bajo parámetros de procesamiento exactamente iguales, el mismo líquido y una influencia ambiental similar, la trayectoria del flujo del jet no es idéntica. Entonces, no es posible trazar la trayectoria del jet experimental y la trayectoria del jet simulado uno a uno debido a las diferentes perturbaciones. Sin embargo, las características conservadoras tales como la longitud de la porción de jet recto, la mitad del ángulo de la envolvente cónica y el diámetro medio de nanofibras, entre otros, pueden modelarse por una mancuerna viscoelástica para la primera zona estable. Entonces, de manera análoga, podemos modelar la parte instable como una serie de N-mancuernas [70].

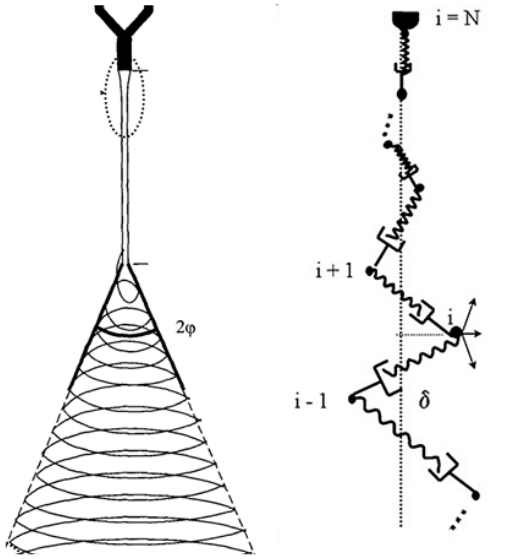


Figura 0.5. Modelación de N −mancuernas viscoelasticas [70].

Aquí, el segmento de un chorro a la salida del capilar, donde un segmento perturbado comenzó a crecer en respuesta a las fuerzas eléctricas repulsivas entre las cargas uniformemente distribuidas transportadas con el chorro (**Figura 2.5**, mostrado en líneas punteadas) corresponde a la mancuerna N −ésima.

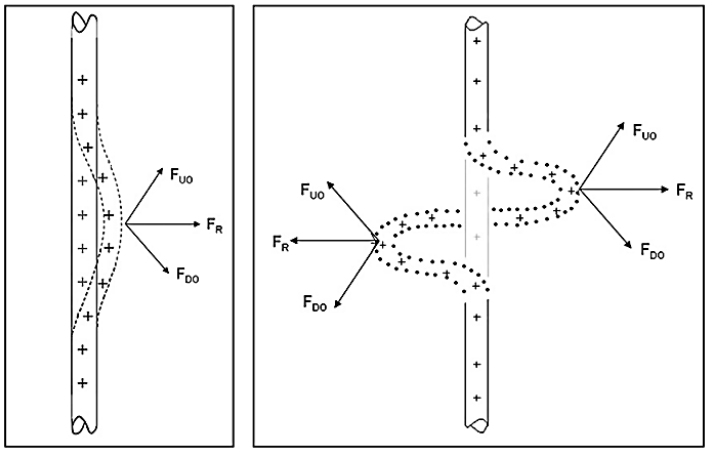


Figura 0.6. Inicio de perturbación en el proceso de electrohilado [70].

La carga transportada con el segmento perturbado fue forzada (FDO) hacia abajo y hacia afuera por las cargas por encima de la región perturbada, al mismo tiempo que este segmento perturbado fue forzado (FUO) hacia arriba y hacia afuera por la carga debajo de la perturbación. La resultante de estas fuerzas FR es en dirección radial con respecto al chorro recto y crece

exponencialmente en el tiempo a medida que aumenta el desplazamiento radial del segmento. Al mismo tiempo, la repulsión de las cargas adyacentes que se mueven con el chorro hace que todos los segmentos curvos y rectos del chorro continuaran alargándose a lo largo de sus ejes locales, siendo más rápido en el segmento de flexión.

Mientras que las perturbaciones ocurren a lo largo de la trayectoria del jet, la inestabilidad ocurre solo a una cierta distancia de la punta de la jeringa. Uno de los principales factores que conducen al punto crítico es la disminución de la rigidez a la flexión a medida que el diámetro del jet disminuye a lo largo de la trayectoria del flujo. Dado que la rigidez a la flexión S es:

$$S = EI \quad \ldots(19)$$

donde E es el módulo de Young e I es el segundo momento del área:

$$I = \frac{\pi}{64} d^4 = \frac{\pi}{4} R^4. \quad \ldots(20)$$

Supóngase una sección transversal circular en un polímero fijo. S disminuye rápidamente cuando el radio del jet también disminuye (**Figura 2.7**).

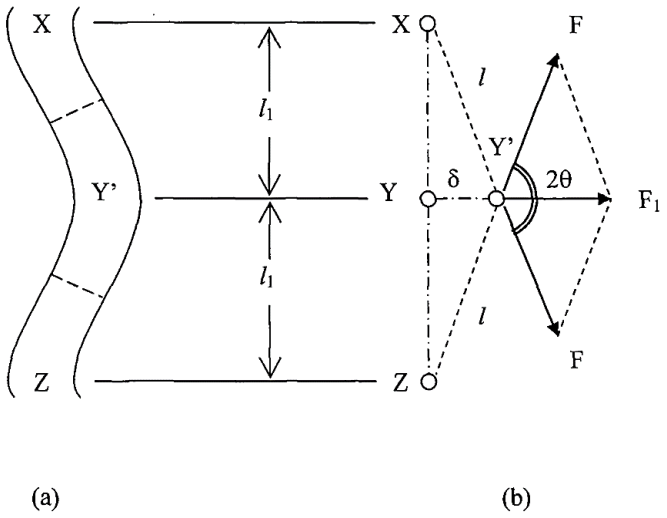


Figura 0.7. Fuerzas de Coulomb ejercidas por los segmentos de fluido X y Z sobre Y '. (a) chorro de líquido y (b) nodos idealizados [70].

La inestabilidad a la flexión, considerando un jet perturbado (**Figura 2.7.a**), idealmente (**Figura 2.7.b**) corresponde al nodo Y moviéndose hacia Y' debido a la perturbación, donde las dos fuerzas de Coulomb en X y Z lo alejan más [74]. Dado que cada fuerza de Coulomb corresponde a:

$$F = \left(\frac{e}{l}\right)^2 \quad \ldots(21)$$

a lo largo de las líneas XY 'y ZY', la componente de fuerza horizontal de ambas se puede resolver como:

$$F_1 = 2F\cos\theta = 2\frac{e^2\delta}{l^3} \quad \ldots(22)$$

donde δ es la perturbación radial. Sin embargo, la tensión superficial contrarresta la inestabilidad de la flexión dado que provoca un aumento del área de la superficie del jet. Como tal, la inestabilidad comienza cuando la fuerza de inestabilidad se vuelve mayor que la fuerza de tensión superficial, mientras que su presencia continua resiste el desarrollo de una curvatura dada por la perturbación XYZ. Entonces, es necesario inducir una perturbación en el flujo del jet tal que el valor de e, δ y l sea suficiente para producir inestabilidad de flexión, lo cual define la etapa crítica. Se han propuesto dos tipos de perturbación en el enfoque de nodo [74] para inducir la inestabilidad de flexión. Aquí, consideramos la perturbación dependiente del tiempo en la punta de la jeringa, en lugar de la perturbación espacial debido a la mejor comparación con la observación experimental:

$$\begin{Bmatrix} x \\ y \end{Bmatrix} = 10^{-3}L\begin{Bmatrix} \sin(\omega t) \\ \cos(\omega t) \end{Bmatrix} \quad \ldots(23)$$

es decir, en $z = 0$, donde ω es la frecuencia de perturbación, t es el tiempo, λ la perturbación de longitud de onda y L es la longitud de escala:

$$L = \frac{e}{R_0}\sqrt{\frac{1}{\pi G}}. \quad \ldots(24)$$

El factor 10^{-3} se eligió arbitrariamente para inducir una perturbación mínima, de modo que la componente fuera del eje fuese paralela a lo largo del eje del jet recto, hasta una etapa en la que el jet alcanza su estado crítico, lo cual se traduce en inestabilidad de flexión.

Capítulo 3

Metodología experimental y de simulación

En este capítulo se describe la metodología aplicada en la realización del presente trabajo de tesis. Por completez se incluyeron los reactivos y protocolos empleados para la fabricación de las fibras coaxiales, los equipos de fabricación y caracterización de las muestras electrohiladas, incluyendo las condiciones establecidas para el proceso de electrohilado de las matrices, establecidos en el trabajo previo. Nuevos procesos y caracterizaciones como la síntesis por poliol y viscosidad son reportados. Así mismo, se incluyen y describen las condiciones para la simulación de la región lineal del jet durante el proceso de electrohilado de fibras bicapa.

El desarrollo del presente trabajo de tesis puede ser dividido metodológicamente en tres secciones. Las dos primeras, fueron adaptadas del trabajo previo reportado en [90]:

1) ***Estandarización de un protocolo para la fabricación del sistema de fibras coaxiales.***
   a) Estandarización de protocolos para la síntesis de soluciones biopoliméricas PVA y Eu:EtG.
   b) Determinación de las condiciones de electrohilado para la fabricación de fibras coaxiales de PVA y Eu:EtG.

2) ***Caracterización morfológica***
   Microscopia electrónica de barrido (SEM).

3) ***Simulación computacional***
   Simulación del cono de Taylor mediante Comsol.

La **Figura 3.1** muestra el diagrama a bloques de la metodología empleada a lo largo de este trabajo de tesis.

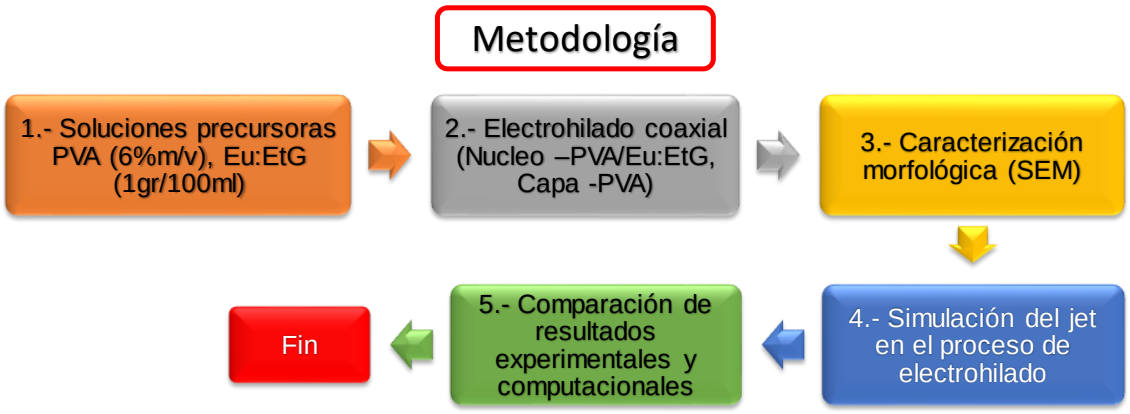


Figura 0.1 Diagrama de flujo de la metodología empleada en este trabajo de tesis.

1.8 Materiales y equipos

Reactivos

Tabla 0.1. Reactivos para la fabricación de fibras bicapa.

Nombre	CAS	Peso molecular	%
Alcohol de polivinilo (PVA)	9002-89-5	130000	99+ (hidrolizado)
Ácido acético (Ac.Ac.)	64197	60.05	99 (puro)
Etilenglicol (EtG)	111-46-6	106.12	≥99.0 (puro)
Nitrato de Europio III Pentahidratado (Eu)	63026-01-7	428.06	99.9 (puro)

En el proceso de electrohilado se utilizó Nitrógeno de alta pureza (N_2, Infra). Todos los reactivos de limpieza del material empleado fueron de grado reactivo.

Equipos

Fabricación de fibras coaxiales

- Balanza analítica (Marca Mettler-Toledo).
- Parrillas de agitación (Marca Thermo Scientific).
- Bombas de inyección (Marca KD Scientific).
- Equipo de electrohilado experimental con computadora con interfaz de monitoreo.
- Campana de extracción de humos.

Viscosidad de soluciones poliméricas

Viscosímetro rotatorio (Marca Brookfield, Modelo LVDV-I) con aditamento SC4-13 (Modelo DV1LV) para viscosidades de 3-10,000 Cp.

Caracterización de fibras coaxiales

La morfología de las ocho muestras fabricadas se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Marca AURIGA, modelo HRSEM- AURIGA). Las imágenes fueron tomadas a distintos aumentos.

1.9 Desarrollo experimental

1.9.1 Soluciones poliméricas

Solución de PVA

Para la obtención de la solución de PVA, que se empleó como recubrimiento de las fibras bicapa, se utilizó como solvente agua desionizada y como aditivo coagulante, ácido acético. Como el PVA tiene un grado alto de polimerización, se hicieron varios ensayos para obtener una solución líquida o ligeramente viscosa. Se decidió tomar diferentes concentraciones de PVA (2, 4, 6, 8 y 10 %m/v) en una solución de 10 mL de ácido acético al 2 %v/v. Cada solución fue empleada para fabricar la capa externa de la fibra bicapa. La metodología empleada incluyó:

1. Medir un volumen de 10 mL de ddH_2O y agregarlo a un frasco de vidrio con tapa.
2. Retirar 200 µL de la solución anterior.
3. Medir un volumen de 200 µL de Ac. Ac y añadirlo al frasco de vidrio del paso 2, de tal manera que la concentración final de Ac. Ac. sea al 2 %v/v.
4. Mantener bajo agitación magnética por 5 min a 1500 rpm.
5. Pesar PVA para las diferentes concentraciones.
6. Añadir la masa de PVA a la solución de 10 mL de Ac.Ac al 2 %v/v. Mantener bajo agitación magnética a 1500 rpm y 80-85 ºC por 2 h, hasta su disolución.
7. Disminuir la temperatura a 60°C, y dejar en agitación entre 12 -24 h.

Solución PVA:Eu/EtG con relación 7:3

La solución del núcleo en la cual va el material de cambio de fase se obtiene a partir de la solución de PVA y se le añade la solución híbrida de Eu/EtG. La disolución de Eu en EtG se realizó mediante el método de síntesis por poliol, con una relación molar de 1gr/100ml, y rampa de temperatura [94]. El protocolo incluye:

1. Montar el sistema como se muestra en la **Figura 3.2**.
2. Medir un volumen de 100 mL de EtG y agregarlo al matraz balón de tres bocas.
3. Pesar 1gr de nitrato de europio y agregarlo al paso dos.
4. Una vez montado el sistema, se eleva la temperatura de la solución a 60 °C por 1 h.
5. En la segunda rampa, la temperatura se eleva a 120 °C por 1 h.
6. En la tercera rampa se aumenta la temperatura a 175 °C por 2 h.

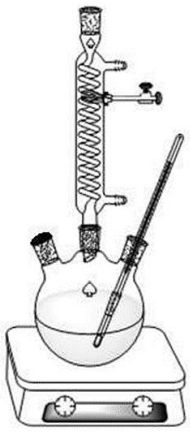


Figura 0.2. Montaje del método de síntesis por poliol [91].

Viscosidad de soluciones poliméricas

Se preparó una disolución de PVA (6 %m/v) en ácido acético al 2% v/v y Europio (1 %m/v) en EtG en tres relaciones PVA:Eu/EtG, (9.5:0.5, 9:1 y 7:3). Se midió la viscosidad en un viscosímetro rotatorio con aditamento para muestras pequeñas. 6.7 mL de cada solución de PVA:Eu/EtG se agregaron a la cámara de muestras a 0.5, 1, 2, 2.5, 4, 5 10, 20, 50, y 100 rpm por 15 seg. Para determinar viscosidad (cP) y torque (%).

1.9.2 Condiciones de electrohilado

La **Tabla 3.2** muestra la nomenclatura empleada en la identificación de las fibras bicapa de PVA:Eu/EtG como núcleo y PVA como capa externa, mediante la técnica de electrohilado coaxial.

Tabla 0.2. Rotulación de muestras fabricadas en dos humedades relativas.

Humedad Relativa (40-45 %)	Humedad Relativa (27-32 %)	Relación PVA:Eu/EtG (%v/v)
A1	N1	9.5:0.5
A2	N2	9:1
A3	N3	7:3
A4	N4	10:0 (control)

La **Tabla 3.3** resume las condiciones de fabricación establecidas de manera experimental para el electrohilado en dos atmósferas con diferentes humedades relativas (%HR). La ***serie A*** corresponde a fibras de PVA:Eu/EtG fabricadas en una atmósfera de humedad relativa de 40-45 %, mientas que la ***serie N***, son las muestras fabricadas con humedad relativa entre 27-32 %.

Tabla 0.3. Condiciones de electrohilado de las muestras fabricadas, en dos humedades relativas, sobre un colector plano de 10 cm x 10 cm.

Nombre	Relación de polímeros (%v/v)	Condiciones de electrohilado	%HR ambiental
A1	9.5:0.5	V =18-20 kV, $v_{i,int}$ =0.1-0.2 ml/h, $v_{i,ext}$ = 0.08-0.15 ml/h, d =10-12 cm	40-45
A2	9:1		
A3	7:3		
A4	10:0	V =15-17 kV, v_i =1.0 ml/h, d =12 cm	
N1	9.5:0.5	V= 18-22 kV, $v_{i,int}$ =0.1-0.2 ml/h, $v_{i,ext}$ =0.08-0.3 ml/h, d =9.5 -12 cm	27-32
N2	9:1		
N3	7:3		
N4	10:0	V =15 kV, v_i = 0.9 ml/h, d =13 cm	

En este último caso, la cámara fue inyectada con gas N_2 hasta que se estableció el rango. Pruebas preliminares de fabricación en diversas atmósferas y ajustando voltaje V, velocidad de inyección interna v_i, velocidad de inyección externa v_e y distancia entre colectores d, fueron empleadas para determinar las humedades relativas de las series, generándose el menor goteo posible durante el proceso de fabricación. Las muestras control para cada humedad relativa empleada, corresponden a muestras de PVA. Todas las muestras estudiadas fueron fabricadas al menos tres veces.

La metodología experimental para la fabricación de nanofibras coaxiales consistió en:

1. Recortar un substrato de aluminio que funcione como colector (10 cm x 10 cm) y limpiarlo con acetona y alcohol.
2. Pegar el sustrato de aluminio con cinta doble cara al colector estático del equipo (**Figura 3.3**).
3. Colocar las soluciones poliméricas en jeringas de 20mm s/aguja.
4. Montar el equipo de electrohilado coaxial (**Figura 3.4**), colocando la jeringa con solución de PVA (capa) en la bomba de infusión de la derecha (fondo) y la solución PVA:Eu/EtG (núcleo) en la bomba izquierda (entrada).
5. Enfocar la cámara para visualizar la punta del capilar, y su ampliación en la interfaz del equipo.
6. Colocar y monitorear en el equipo para cada experimento las condiciones establecidas por el diseño experimental.
7. Retirar el colector de aluminio y almacenar la muestra en atmósfera inerte y protegida de la luz.

Figura 0.3. Colector estático.

Figura 0.4. Equipo de electrohilado LE-50 (Bioinicia).

1.10 Simulación computacional

En este trabajo de tesis, la resolución de las ecuaciones gubernamentales del modelo de electrodo coaxial, se empleó el software de simulación multifísica COMSOL Multiphysics® versión 5.6. La **Figura 3.5** muestra el diagrama de flujo de la metodología general que se sigue para realizar simulaciones computacionales.

Figura 0.5. Diagrama de flujo para la metodología experimental.

1.10.1 Selección de módulos e interfases

Para calcular el campo eléctrico y la interfaz solución/aire o solución/nitrógeno, se utilizaron la interfaz electrostática y la interfaz de conjunto de nivel de flujo laminar bifásico, que se acoplaron aplicando un campo eléctrico inducido por la fuerza del volumen al chorro, respectivamente. Las ecuaciones diferenciales parciales se resolvieron mediante un método de elemento finito basado en el volumen.

a) Multifisica

El campo de flujo de fluido del chorro de electrohilado puede describirse mediante las ecuaciones de Navier Stokes, que se derivan de los principios de conservación de masa, momento y energía. Además, la condición de límite de tensión interfacial es exclusiva de la presencia de gotitas**.**

Hay tres métodos diferentes disponibles para el flujo de dos fases:

i. Ajuste de nivel

ii. Campo de fase

iii. Malla móvil.

Todos se utilizan para modelar dos fluidos separados por una interfaz de fluido y donde la interfaz móvil se rastrea en detalle, incluida la curvatura de la superficie y las fuerzas de tensión superficial. Los métodos de *ajuste de nivel* y *campo de fase* utilizan una malla de fondo fija y resuelven ecuaciones adicionales para rastrear la ubicación de la interfaz. El método de *malla móvil* resuelve las ecuaciones de flujo en una malla móvil con condiciones de contorno para representar la interfaz del fluido. En este caso, se resuelven ecuaciones adicionales para la deformación de la malla mediante el método arbitrario lagrangiano-euleriano (ALE). Todos estos métodos y sus interfaces físicas admiten flujos laminares tanto compresibles como incompresibles, donde uno o ambos fluidos pueden ser no newtonianos.

En este trabajo se optó por el *método de ajuste de nivel* con una mezcla de dos líquidos en un medio gaseoso.

b) Flujo de dos fluidos y Ajuste de niveles

El flujo de fluido se rige también por las ecuaciones de Navier-Stokes, que resuelven la velocidad del fluido y los campos de presión en todas partes dentro del dominio de modelado. Las propiedades del fluido (viscosidad y densidad) son constantes o varían suavemente en el espacio en función de la temperatura, la presión, la velocidad de corte, etc. Sin embargo, si queremos modelar dos fluidos inmiscibles, las propiedades del fluido variarán significativamente a través de la interfaz entre los dos fluidos, y los efectos de la tensión superficial pueden llegar a ser importantes, así como el efecto de los ángulos de contacto en las paredes mojadas.

Como se mencionó, para modelar en COMSOL Multifísica podemos usar los métodos de Ajuste de Nivel o Campo de Fase. Ambos métodos introducen un campo escalar adicional en el dominio de modelado. Estos campos escalares varían suavemente entre -1 y +1 en todas partes, y se utilizan para definir la viscosidad y densidad del fluido en las ecuaciones de Navier-Stokes que gobiernan. La transición (donde los campos varían de 0 a 1 para la implementación del conjunto de niveles y -1 a +1 para el campo de fase) es bastante abrupta en el espacio, dando así una buena resolución de las dos fases. Las ecuaciones que rigen para los métodos de conjunto de niveles y

campo de fase son un tipo de ecuación de convección-difusión, y el término advectivo proviene de las ecuaciones de Navier-Stokes.

Cuando se utiliza el enfoque de ajuste de niveles, hay una función Multifísica que da la opción de seleccionar contornos que cumplan la condición de "Muro húmedo" que especifica un *ángulo de contacto*. Este ángulo de contacto debe coincidir con el ángulo inicial real de las dos fases, según lo definido por la geometría y la función que se utilice en la interfaz inicial. Si el ángulo de contacto definido por la interfaz inicial es diferente, entonces el ángulo de contacto especificado debe incrementarse de una manera similar a la rampa de velocidad [92].

c) Módulo AC/DC

El campo eléctrico se considera el factor principal que influye en el comportamiento del capilar del electrohilado y la morfología de las fibras resultantes durante el proceso [93]. Con el fin de examinar el efecto del campo eléctrico en el chorro de polímero, la simulación se puede realizar en dos pasos:

1) Resolver el modelo de campo de flujo de fluido sin campo eléctrico y
2) Acoplar el campo eléctrico con el modelo de campo de flujo de fluido.

Comsol hace un análisis de procesos y sistemas electromagnéticos que abarcan rangos estáticos y de baja frecuencia. Añadiendo el módulo de AC/DC en la simulación, la plataforma proporciona una amplia gama de funciones de modelado y métodos numéricos para la investigación de los campos electromagnéticos mediante la resolución de las ecuaciones de Maxwell [94].

1.10.2 Mallado

La malla debe tener aproximadamente el mismo tamaño todo el modelado, debiendo ser los elementos de la malla isotrópicos, es decir, los elementos no deben estirarse ni comprimirse en una dirección preferencial. El tamaño de la malla debe ser lo suficientemente pequeño para proporcionar una buena resolución de la interfaz de fluido. Una buena regla general es comenzar con un tamaño de elemento global que sea una décima parte del tamaño de gota En la sección de "Definiciones globales" se pueden crear un apartado de "Parámetros" para definir una variable máxima que se usará dentro de la configuración de la malla para definir el tamaño máximo del elemento en todos los dominios. Una vez que haya llegado a una solución convergente en una

malla en particular, se puede repetir el análisis con un tamaño de malla más pequeño. Una vez que la solución no cambia significativamente con el refinamiento de la malla, la solución puede converger con respecto a la malla.

Si se sabe que un subdominio de todo el dominio de modelado solo contendrá la misma fase fluida, entonces se puede usar una malla más gruesa en ese subdominio, aunque hay una diferencia significativa entre mallas estructuradas y no estructuradas [95].

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan las condiciones experimentales previamente obtenidas para la fabricación de fibras bicapa de soluciones de PVA:Eu/EtG en tres relaciones (9.5:0.5, 9:1, 7:3) como capa externa y PVA (6 %m/v) como núcleo en dos atmósferas de fabricación. Una muestra de fibras simples de PVA (6 %m/v) se empleó como control. Su diámetro promedio fue determinado por microscopia electrónica de barrido. También, se presentan los resultados de diseño e implementación de la simulación computacional de un modelo de aguja coaxial en la región lineal del jet para el electrohilado de soluciones PVA:Eu/EtG en relaciones 10:0, 9.5:0.5, 9:1, 7:3 como capa externa e interna. Se evaluó el modelo para determinar el potencial externo aplicado para la formación del cono de Taylor, velocidades interna y externa de los flujos de los fluidos y su influencia en los diámetros en la región lineal de formación del jet. El campo eléctrico, potencial, presión y densidad de los fluidos a una distancia de 2mm sobre el eje axial del jet en su región lineal, fueron determinados.

1.11 Condiciones de fabricación

Como se mencionó en el capítulo anterior, la nomenclatura empleada en la identificación de las muestras fabricadas de PVA:Eu/EtG correspondió a fibras fabricadas en función de la humedad relativa empleada en la cámara de electrohilado. La ***serie A*** son fibras fabricadas en una atmósfera de humedad relativa de 40-45 %, mientas que la ***serie N***, fueron fabricadas con humedad relativa entre 27-32 %. Para disminuir la humedad relativa durante el proceso, la cámara fue inyectada con gas N_2 hasta que se estableció el rango y de monitoreó durante todo el experimento. Las condiciones del proceso (atmósferas, voltaje, velocidad de inyección interna, velocidad de inyección externa y distancia entre colectores) se determinaron de manera experimental [90] tal que se generara el menor goteo posible durante el proceso de fabricación.

Tabla 0.1. Condiciones de electrohilado de las muestras fabricadas, en dos humedades relativas, sobre un colector plano de 10 cm x 10 cm.

Nombre	Relación de polímeros (%v/v)	Condiciones de electrohilado	%HR ambiental
A1	9.5:0.5	V =18-20 kV, $v_{i,int}$ =0.1-0.2 ml/h, $v_{i,ext}$ = 0.08-0.15 ml/h, d =10-12 cm	40-45
A2	9:1		
A3	7:3		
A4	10:0	V =15-17 kV, v_i =1.0 ml/h, d =12 cm	
N1	9.5:0.5	V= 18-22 kV, $v_{i,int}$ =0.1-0.2 ml/h, $v_{i,ext}$ =0.08-0.3 ml/h, d =9.5 -12 cm	27-32
N2	9:1		
N3	7:3		
N4	10:0	V =15 kV, v_i = 0.9 ml/h, d =13 cm	

Las muestras control para cada humedad relativa empleada, corresponden a muestras de fibras simples de PVA. Todos los experimentos fueron repetidos al menos tres veces, una vez estandarizadas las condiciones en cada muestra. La **Tabla 4.1** resume las condiciones de fabricación establecidas.

1.12 Morfología

Con el fin de determinar el diámetro promedio y la morfología de las fibras, se realizó la caracterización por microscopia electrónica de barrido [90]. En la **Figura 4.1** se muestran las micrografías de las síntesis por electrohilado coaxial de la solución PVA:Eu/EtG como capa y PVA (6 %m/v) como núcleo, en un ambiente de humedad relativa de 40-45 %, para las tres relaciones de PVA y Eu/EtG descritas en la **Tabla 4.1**.

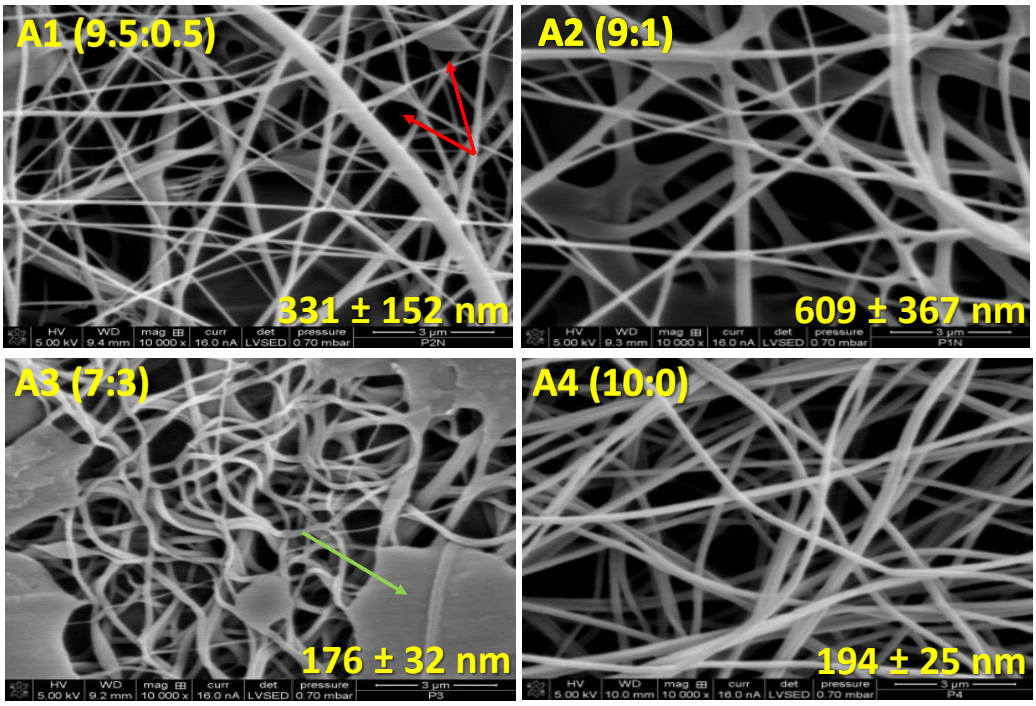


Figura 0.1. Micrografías SEM de las muestras PVA:Eu/EtG fabricadas en 40-45%HR (10,000×, barra = 3 µm). Se muestran los defectos por goteo (flechas rojas) y defectos por acumulación de polímeros (flechas verdes).

En el caso de las *muestras A1* y *A2* se obtuvieron fibras de diversos diámetros. En el caso de las *muestra A1* (PVA:Eu/EtG, 9.5:0.5) se encontró la presencias de defectos tipo goteo (flechas rojas) y con un diámetro promedio de 331 ± 152, que corresponde a ~ 55% del diámetro de las que fueron fabricadas con un incremento en el lantánido (*muestra A2*, relación 9:1). En este caso no se

encontraron defectos, sin embargo, el diámetro de las fibras no es uniforme, siendo en promedio 609 ± 367 nm. Por su parte, la muestra fabricada en una proporción 7:3 de PVA:Eu/EtG (*muestra A3*) presenta listones de diámetro promedio 176 ± 32 nm con la presencia de defectos en forma de placa. No se encontró la presencia de defectos por goteo. La *muestra A4*, muestra control, corresponde a fibras simples de PVA las cuales ya han sido reportadas previamente por diversos autores para las condiciones de fabricación presentadas en este trabajo [66]. Entonces, para una atmósfera de humedad relativa 40-45 % se observa un cambio de fibras a listones en la morfología de las muestras fabricadas en función de la concentración de Eu/EtG empleada.

La **Figura 4.2** corresponde a las micrografías de las síntesis de electrohilado coaxial de la solución PVA:Eu/EtG en un ambiente de humedad relativa de 27-32 %. Igual que en el caso anterior, la *muestra N4* es la muestra de fibras simples control de PVA.

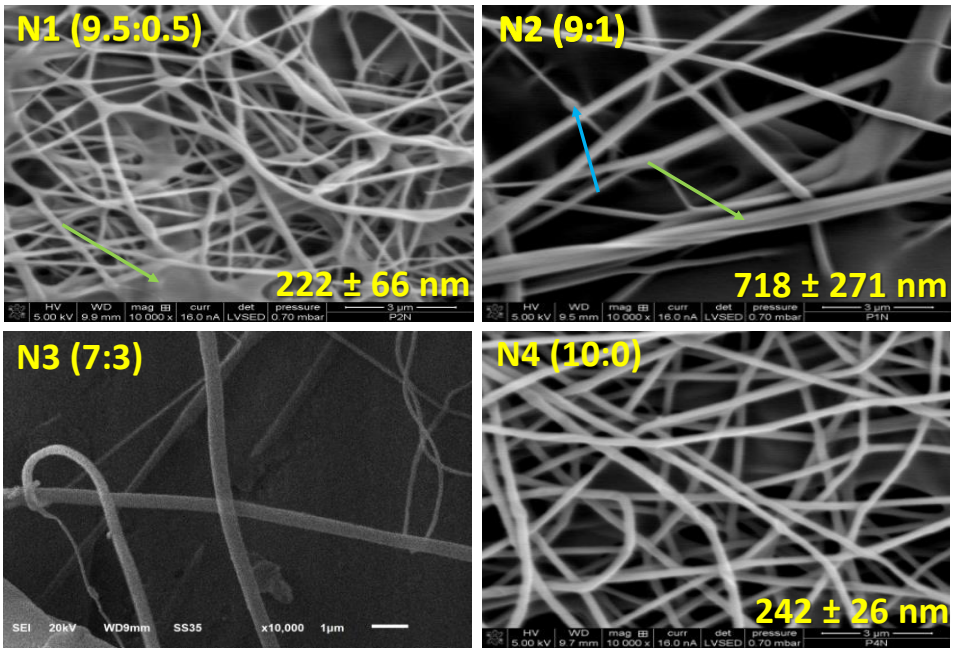


Figura 0.2. Micrografías SEM de muestras de PVA:Eu/EtG fabricadas en 27-32 %HR (10,000×, barra = 1 y 3 µm). Se muestran defectos mínimos por goteo (flecha azul) y la presencia de cuerdas (flecha verde), con sus respectivos diámetros promedio.

Para la *muestra N1* (PVA:Eu/EtG, 9.5:0.5), se observó la presencia de fibras con un diámetro promedio de 222 ± 66 nm. La flecha en color verde indica la formación de algunos defectos en forma de película, presumiblemente por la acumulación de los polímeros. Al incrementar la relación entre PVA y Eu/EtG a 9:1 (*muestra N2*), el diámetro promedio se incrementa en razón 3:1 respecto de la *muestra N1*, apareciendo fibras mezcladas con cuerdas (flecha verde) y mínimos

defectos por goteo (fecha azul). La muestra N3 presenta una baja densidad de fibras por área, por lo cual no fue posible determinar su diámetro promedio. Se observa, la presencia de al menos dos diámetros de fibras bien definidas, sin la presencia de defectos. La *muestra N4*, muestra control, presentó un incremento en el diámetro promedio respecto de la muestra A4, fabricada bajo las mismas condiciones, pero en mayor humedad relativa y sin la presencia de goteo. Es decir, para PVA la humedad relativa influye en el diámetro de las fibras. Entonces, para una atmósfera de humedad relativa 27-32 % se observa un cambio de morfología de las muestras fabricadas en función de la concentración de Eu/EtG empleada y una disminución en la densidad superficial de fibras con el aumento de la concentración de Eu/EtG.

1.13 Modelación computacional

El campo eléctrico se considera el factor principal que influye en el comportamiento del chorro y la morfología de las fibras resultantes durante el proceso de electrohilado [26]. Con objeto de examinar el efecto del campo eléctrico suministrado durante el proceso de fabricación, en la región lineal del jet, la simulación se puede realizar en dos pasos: 1) *Resolver el modelo de campo de flujo de fluido sin campo eléctrico* y 2) *Acoplar el campo eléctrico con el modelo de campo de flujo de fluido*. Como se mencionó anteriormente, el campo de flujo de fluido del jet puede describirse mediante las ecuaciones de Navier-Stokes, que se derivan de los principios de conservación de masa, momento y energía. Además, la condición de límite de tensión interfacial es exclusiva de la presencia de gotitas. Además, el campo eléctrico puede describirse mediante las ecuaciones de Maxwell. Para calcular el campo eléctrico y la interfaz solución/aire, se utilizaron la interfaz electrostática y la interfaz de conjunto de nivel de flujo laminar bifásico, que se acoplaron mediante la aplicación de un campo eléctrico inducido por fuerza de volumen al jet, respectivamente. Las ecuaciones diferenciales parciales resultantes, se resolvieron mediante un método de diferencia finita basado en el volumen.

1.13.1 Geometría y materiales

El modelo presentado en este trabajo se basó en el proceso típico de electrohilado usando una aguja coaxial, como se muestra esquemáticamente en la **Figura 4.3 (a)**. Se usaron dos agujas de acero inoxidable con diferentes calibres (18G y 21G), una dentro de otra mostrando dos paredes delgadas en la geometría del problema, y la solución de polímero se forzó desde una jeringa a través de una bomba de infusión. Se aplicó alto voltaje tanto a las dos paredes delgadas como al colector

conectado a tierra con una distancia entre ellos entre 8 y 10 cm experimentalmente. Sin embargo, para disminuir los recursos computacionales, el colector en la geometría se colocó a una distancia cercana a la punta del capilar coaxial (3mm). Bajo estas condiciones se generó una geometría simétrica de eje 2D basada en la configuración experimental ya descrita, (**Figura 4.3 (b)**).

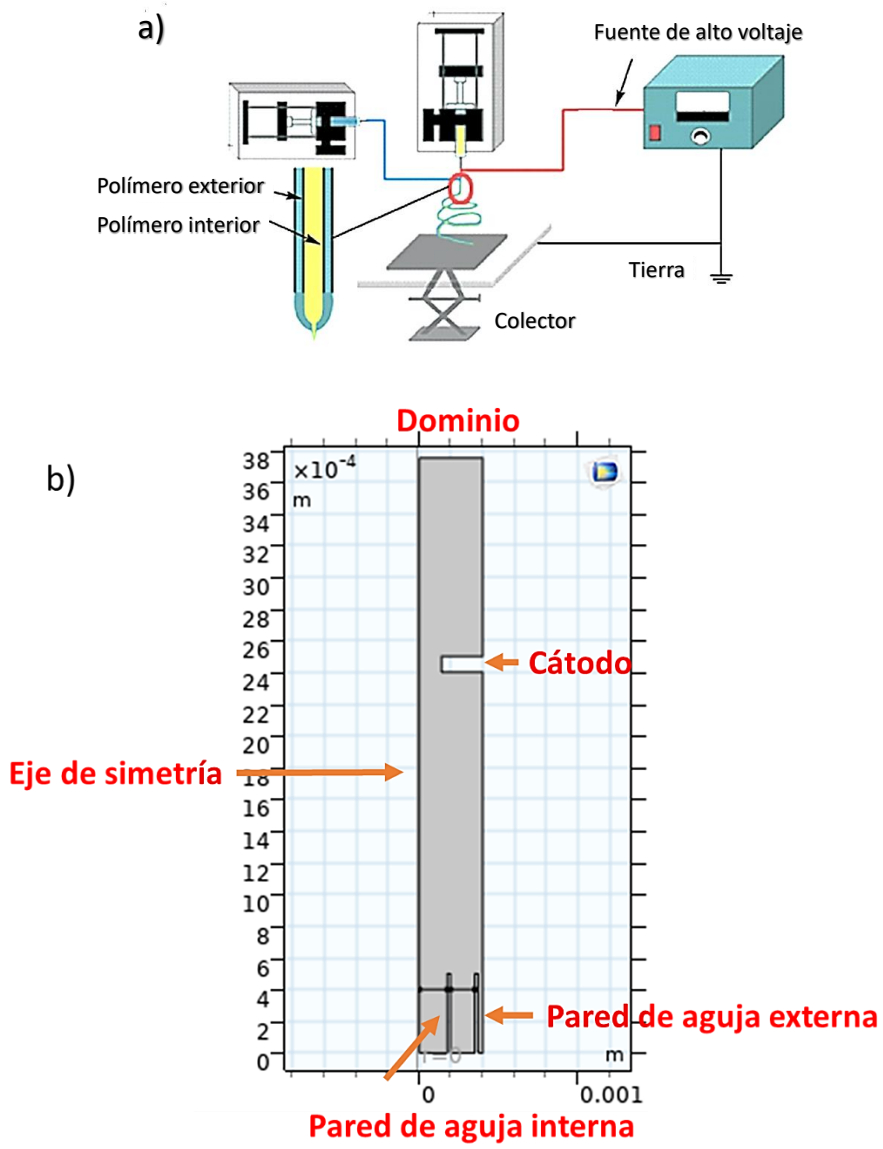


Figura 0.3. a) Esquema experimental de electrohilado con aguja coaxial, b) geometría computacional en un espacio 2D con eje de simetría axial.

Tabla 0.2. Parámetros reológicos. Tomados de [96-100, 102,103].

Parámetros	Valores			
	PVA	**EtG**	**Aire**	**Nitrógeno**
Conductividad (S/m)	169×10^3	21×10^6	--	--
Tensión superficial (N$/m$)	$0.058\ N/m$	$0.048\ N/m$	--	--
Densidad (kg/m^3)	1.19	1.11	1.25	1.25
Viscosidad ($Pa \cdot s$)	0.262	0.036	2×10^{-5}	1.65×10^{-5}

Dada la diferencia de 5 órdenes de magnitud en la conductividad de PVA y EtG, es que se despreció la aportación de la segunda. Otra aproximación realizada fue despreciar la conductividad aportada por las concentraciones de Eu, dado que en la solución madre correspondió a 1gr de Eu en 100 ml de EtG, de los cuales se realizaron las relaciones 9.5:0.5, 9:1 y 7:3 de PVA:Eu/EtG.

La viscosidad de cada solución de interés se determinó experimentalmente en un volumen de 6.7 ml a una temperatura de 22 ^{o}C. Así mismo, se determinó la densidad de cada una de ellas (**Tabla 4.3)**. Detalles experimentales en Apéndice C.

Tabla 0.3. Parámetros reológicos de las soluciones empleadas en la simulación.

Solución	**Relación**	**Viscosidad ($Pa \cdot s$)**	**Densidad (g/cm^3)**
PVA/Eu:EtG	9.5:0.5	0.319	1.86
	9:1	0.349	1.83
	7:3	0.278	1.6
PVA	10:0	0.262	1.19

1.13.2 Condiciones de frontera

Se generó una geometría simétrica de eje basada en la configuración descrita anteriormente. La geometría del capilar se modeló como paredes cilíndricas $\overline{ABCD}$ como aguja interna y $\overline{EFGH}$ como aguja externa. Las condiciones de contorno se dividen en condiciones *electrostáticas* e *hidrodinámicas*. Las condiciones de contorno simétricas del eje se utilizan para $\overline{OI}, \overline{IN}, \overline{NP}$ y $\overline{OP}$, que representan el dominio de simulación, mientras que para la placa $\overline{JKLM}$ (es decir, el colector) se utiliza la condición de potencial cero. Las condiciones electrostáticas e hidrodinámicas se resumen en la **Tabla 4.4** y se indican las fronteras en la **Figura 4.4**.

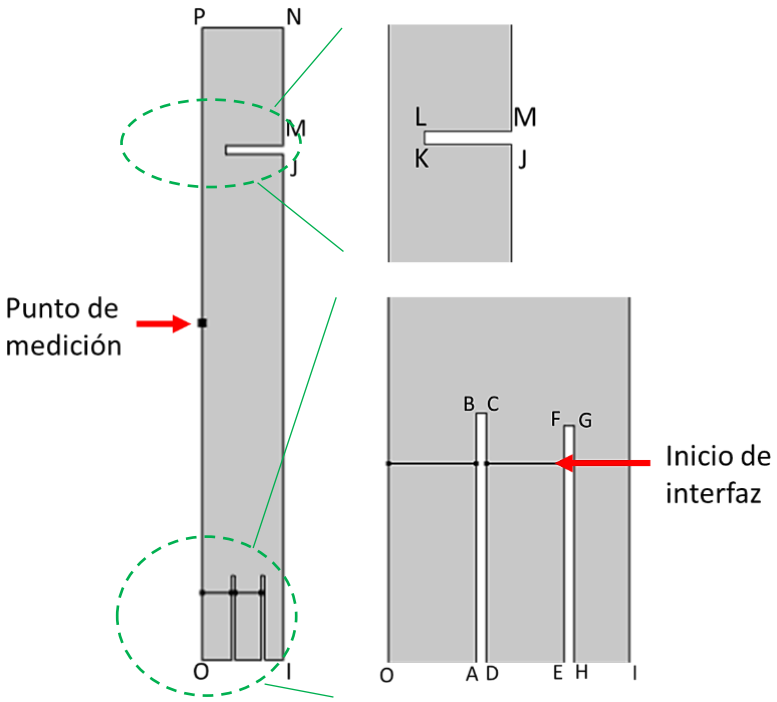


Figura 0.4. Regiones donde se aplicaron las condiciones de frontera (**Tabla 4.4**).

En los límites de simetría, se utilizaron las condiciones de Neumann, mientras que en los límites restantes se utilizaron condiciones de Dirichlet. Durante las simulaciones se utilizaron una mezcla de fluidos (PVA/Eu:EtG) y solo de PVA, como fase líquida usada en las dos entradas $\overline{OA}$, $\overline{DE}$. Se consideró está aproximación dadas las propiedades reológicas de la solución Eu:EtG.

Tabla 0.4. Condiciones de frontera electrostáticas e hidrodinámicas empleadas.

Frontera	**Condición electrostática**	**Condición hidrodinámica**
$\overline{OA}, \overline{DE}$	$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0$	Entrada $(u = 0)$
$\overline{ABCD}$, $\overline{EFGH}$	$\varphi = \varphi_0$	Tubo de metal (pared) Sin condición de deslizamiento $(u = 0)$
$\overline{HI}$	$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0$	Dominio de simetría $\left(\frac{\partial}{\partial z} = 0\right)$
$\overline{IJ}, \overline{MN}$	$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0$	Dominio de simetría $\left(\frac{\partial}{\partial r} = 0\right)$
$\overline{JKLM}$	$\varphi = 0$	Tierra (pared) $(u = 0)$
$\overline{NP}$	$\varphi = 0$	Salida $(P = P_{atm})$
$\overline{OP}$	$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0$	Eje de simetría $\left(\frac{\partial}{\partial r} = 0\right)$

1.13.3 Mallado

Basado en el mecanismo de formación de chorro electrohidrodinámico coaxial, los tamaños del chorro interior y exterior son mucho más pequeños que el de las agujas. Por lo tanto, en esta simulación, se refinó la región próxima a la boquilla y sobre el eje de simetría. En esta situación, es necesario refinar la malla solo en la región que se cierra con el eje de simetría, lo que puede ayudar a mejorar la eficiencia y precisión de la simulación. La malla de la región refinada se muestra en la **Figura 4.5.**

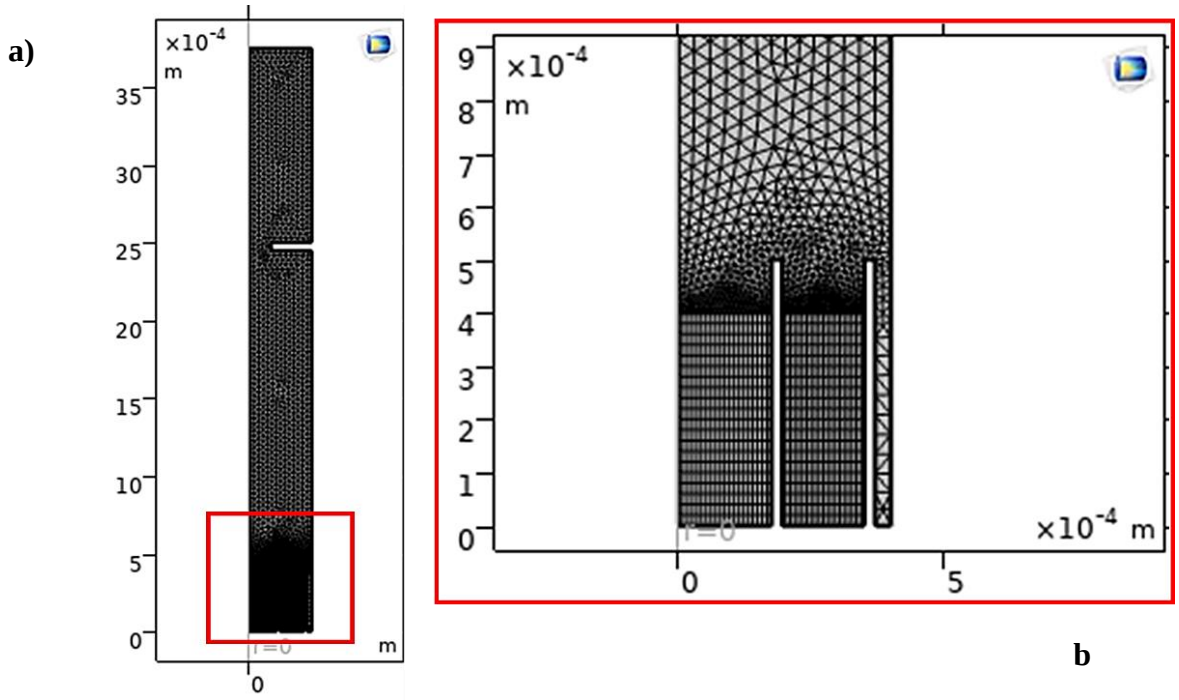


Figura 0.5. a) Mallado de la aguja coaxial y b) región ce la boquilla con refinamiento del mallado.

1.14 Simulaciones de fibras en dos atmósferas diferentes

Se realizó un barrido amplio de valores de potencial eléctrico suministrado por la fuente de alto voltaje, tal que se encontrase simultáneamente la formación del cono de Taylor y de un jet uniforme.

La **Figura 4.6** es una descripción gráfica de la simulación computacional para un potencial dado en el modelo de aguja coaxial, incluyendo el dominio donde se realiza la simulación, la localización, a 2 mm de la boquilla de la aguja, del colector (tal que se genere un jet estable), las paredes de las agujas, la interfaz de los fluidos, el cono de Taylor y una región cercana a donde se

realizarán las mediciones de velocidad, presión del fluido, densidad y magnitud del campo eléctrico, como funciones del tiempo.

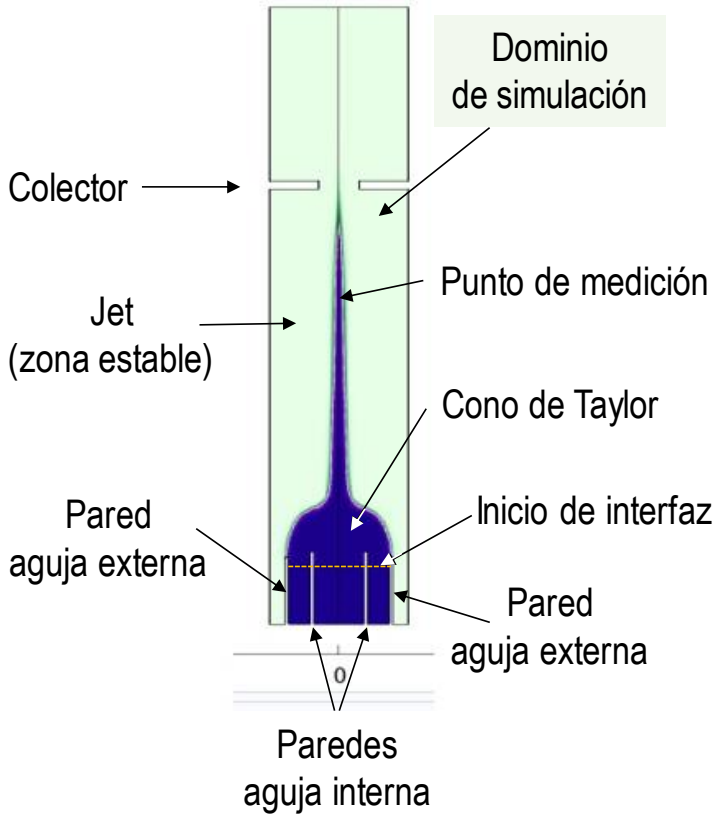


Figura 0.6. Simulación computacional para un electrodo coaxial, donde se indican las regiones de interés.

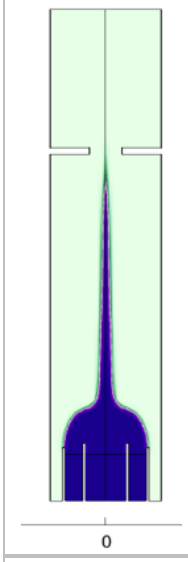
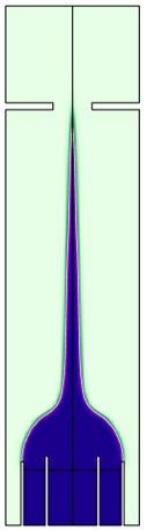
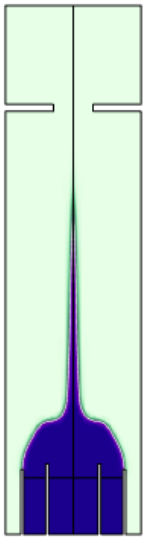
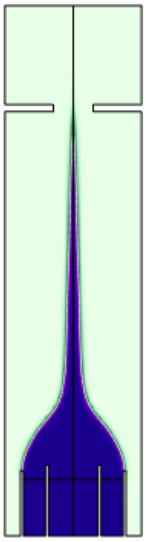
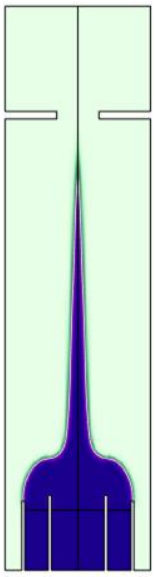
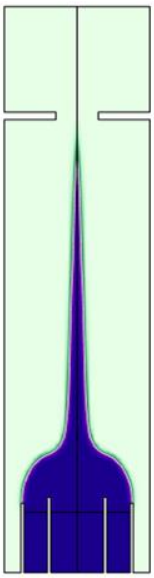
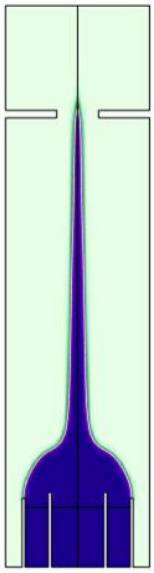
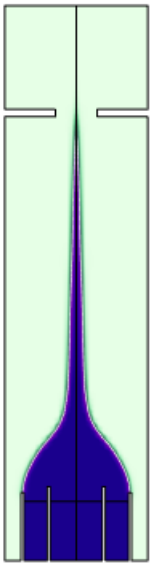
Se determinó que el rango alrededor del cual se genera el Cono de Taylor en todos los casos simulados inicia en 14 kV y hasta 19 kV. La nomenclatura para las muestras simuladas se resume en la **Tabla 4.5**.

Tabla 0.5. Nomenclatura de muestras simuladas en 2 atmósferas (aire y aire/N_2).

Serie	Nombre	Relación de polímeros (%v/v)	%HR ambiental
SA	SA1	9.5:0.5	Aire
	SA2	9:1	
	SA3	7:3	
	SA4	10:0	
SN	SN1	9.5:0.5	Aire/N_2
	SN2	9:1	
	SN3	7:3	
	SN4	10:0	

En el Anexo (**Tablas C.1.** a **C.4.**) resume las simulaciones computacionales para valores $V = 14, 16, 16.5, 17$ y 19 kV de los flujos de las diversas soluciones de PVA:Eu/EtG (10:0, 9.5:0.5, 9:1 y 7:3), como capa y núcleo, en dos atmósferas (aire y aire/N_2) para establecer dos humedades relativas. La **Tabla 4.6** corresponden a los potenciales seleccionados donde se formó el cono de Taylor mejor definido.

Tabla 0.6. Simulación computacional de flujos de fluidos para la formación de cono de Taylor.

Atmósfera: Aire			
***Potencial* (kV) / Muestra**			
16.5 / SA1	16.5 / SA2	19 / SA3	17 / SA4
			
Atmósfera: Aire/N_2			
***Potencial* (kV) / Muestra**			
17 / SN1	16.5 / SN2	17 / SN3	16 / SN4
			

La solución PVA:Eu/EtG (10:0) es equivalente a la solución de solo PVA (muestras SA4S y SN4). Se observa en el comportamiento de todos los flujos durante la formación del cono de Taylor, que depende de la relación de polímeros, la atmósfera y el voltaje.

a) Potencial constante

Para evaluar el modelo simulado, se seleccionó un potencial constante (a 16.5 kV) y se simuló para las condiciones de fabricación de las muestras de interés en las dos atmósferas establecidas (**Tabla 4.5**), a una distancia de 2 mm de la boquilla del colector sobre el eje axial del jet (ver "punto de medición" de la **Figura 4.6**). El comportamiento del chorro en el proceso de electrohilado depende en gran medida del campo eléctrico, que determina el comportamiento de la morfología de las fibras recolectadas. Como ejemplo, se muestra el potencial y la distribución del campo eléctrico entre la boquilla y el colector para la muestra SA1 (PVA:Eu/EtG, 9.5:0.5 en aire), en tres tiempos de vuelo del jet. También se incluye la fracción de volumen de fluido que se genera (**Figura 4.7**). Para el potencial en el dominio se observa que en $t = 0.003\ s$ tienen un valor cercano 1.6 X 10^4 V, que disminuye a 140 V para $t = 0.004\ s$ y que en todos los casos disminuye hasta 0 V en el colector. La distribución del campo eléctrico es muy intensa en el centro del jet y disminuye rápidamente cerca de la boquilla en función del tiempo. Por su parte, el volumen de fluido disminuye con el diámetro del jet, conforme se acerca al colector.

Por su parte, a **Figura 4.8** muestra los perfiles de la velocidad del jet cuando viaja de la punta del capilar coaxial al colector en función del tiempo. El punto de medición se realizó a una distancia de 2 mm de la salida del jet sobre su eje axial. A la izquierda los perfiles para las muestras en atmósfera de aire y a la derecha en la atmósfera aire/N_2. Todas las curvas muestran una velocidad máxima que disminuye con el tiempo, indicando que independientemente de la relación entre polímeros PVA:Eu/EtG (10:0, 9.5:0.5, 9:1 y 7:3) o la atmósfera, el jet se encuentra formado por gotitas muy cercanas, que se puede confirmar con los perfiles de densidad del fluido en esa misma posición (**Figura 4.9**). Sin embargo, sería necesario incrementar la distancia al colector para determinarlo completamente. En ambas atmósferas las velocidades mínimas se obtuvieron a una relación 9.5:0.5 de PVA:Eu/EtG (muestras SA2 y SN2). El uso de valores reológicos estimados para los fluidos y atmósferas, pudiera ser la causa de este efecto.

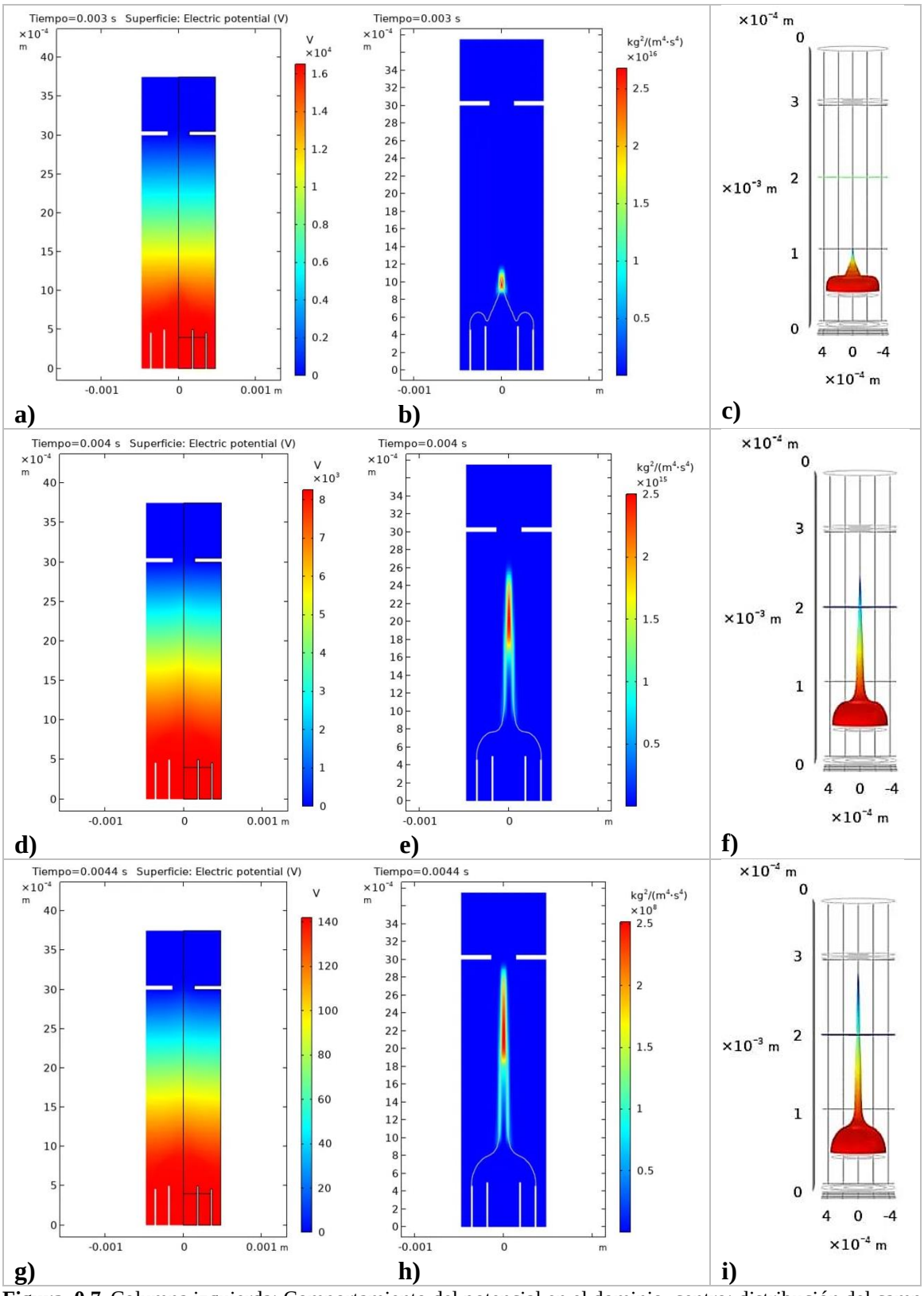


Figura 0.7. Columna izquierda: Comportamiento del potencial en el dominio, centro: distribución del campo eléctrico entre la boquilla y el colector y derecha: fracción de volumen de fluido en tiempos de vuelo del jet a)-c) 0.003 s, d)-f) 0.004 s, g)-1) 0.0044 s.

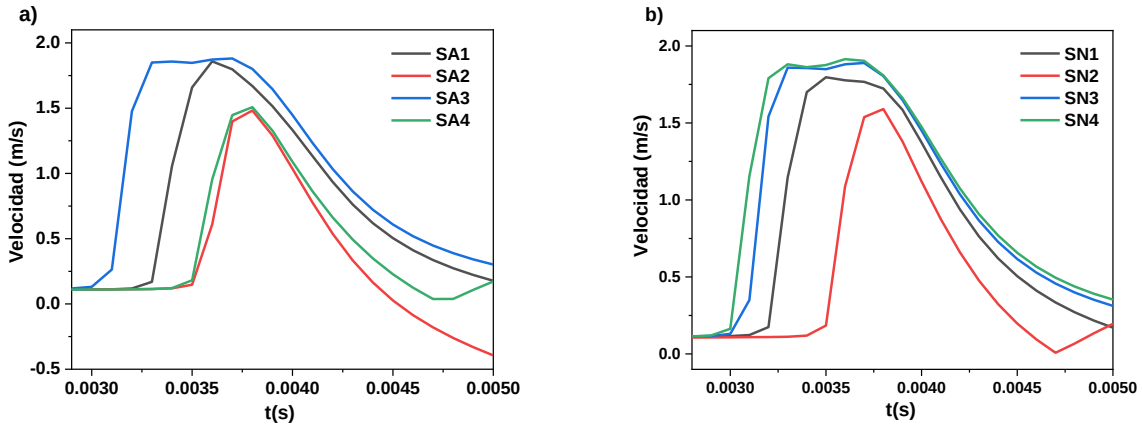


Figura 0.8. Gráficas de velocidad en función del tiempo para un potencial aplicado de 16.5kV para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos des un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial.

Así mismo, se realizó la determinación del potencial, densidad, presión y magnitud del campo eléctrico del fluido a la misma distancia de 2 mm del borde de la boquilla. Las **Figuras 4.9** a **4.12** muestran a la izquierda los perfiles mencionados para las muestras en atmósfera de aire y a la derecha en la atmósfera aire/N_2. La **Figura 4.9** permite comprobar que el fluido con mayor densidad el correspondiente a la solución 10:0 de PVA:Eu/EtG, es decir a la solución de PVA sola y que es la primera en alcanzarla independientemente de la atmósfera. Así mismo, que en el caso de la relación 9.5:0.5 de PVA:Eu/EtG, la atmósfera de aire influye mínimamente en la disminución de la densidad de la solución y tarda más en alcanzarla.

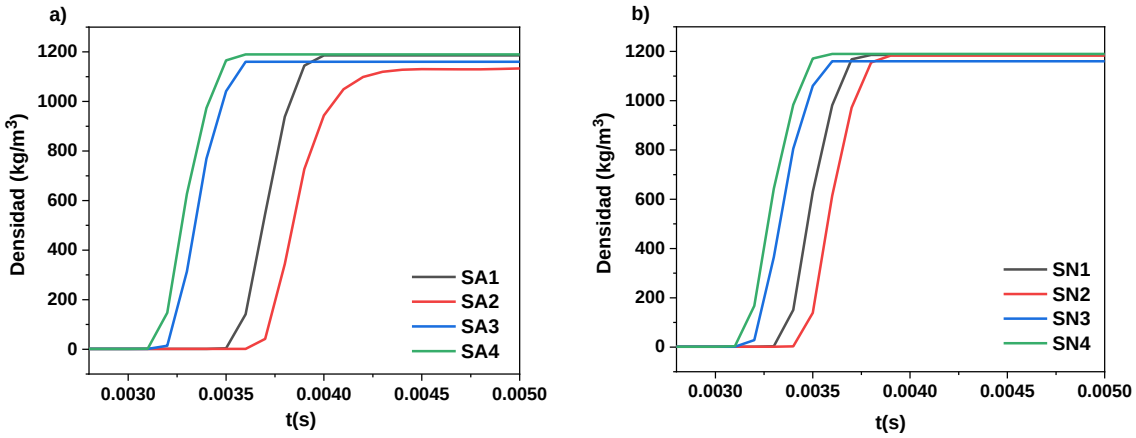


Figura 0.9. Gráficas de densidad del fluido en función del tiempo para un potencial aplicado de 16.5kV para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos desde un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial.

Por su parte, el potencial máximo para los fluidos se alcanza en el mismo intervalo, independientemente de la atmósfera de simulación. Nuevamente la mezcla con relación 9:1 la que presenta variaciones en el voltaje máximo, dependiendo de la atmósfera (**Figura 4.10**).

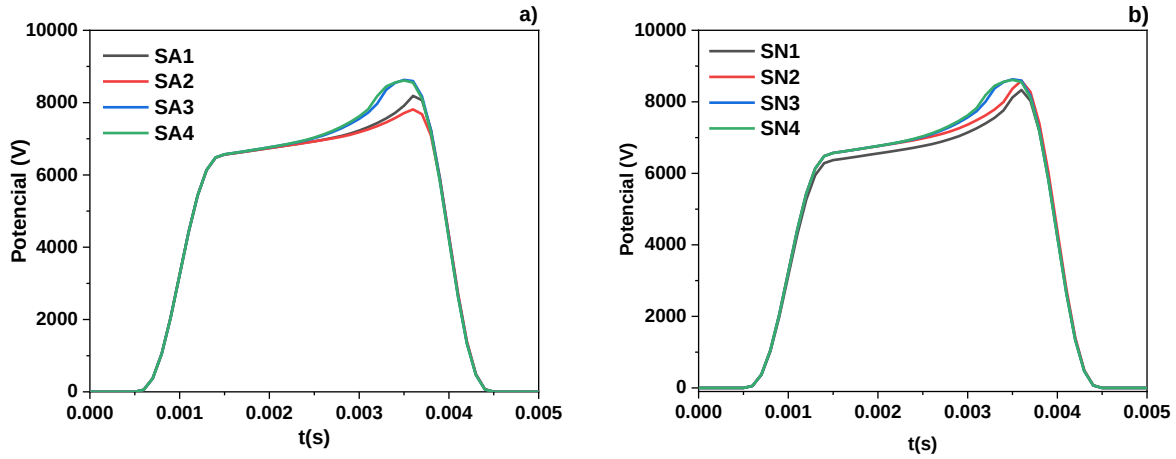


Figura 0.10. Gráficas de potencial en el fluido en función del tiempo para un potencial aplicado de 16.5kV para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos desde un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial.

Se observó una sobre presión de los fluidos hasta antes de los 4 ms. Dicha sobre presión fue mayor para las muestras que la mayor y menor concentración de Eu/EtG, siendo menor para la concentración 9:1 de PVA:Eu/EtG (**Figura 4.11**).

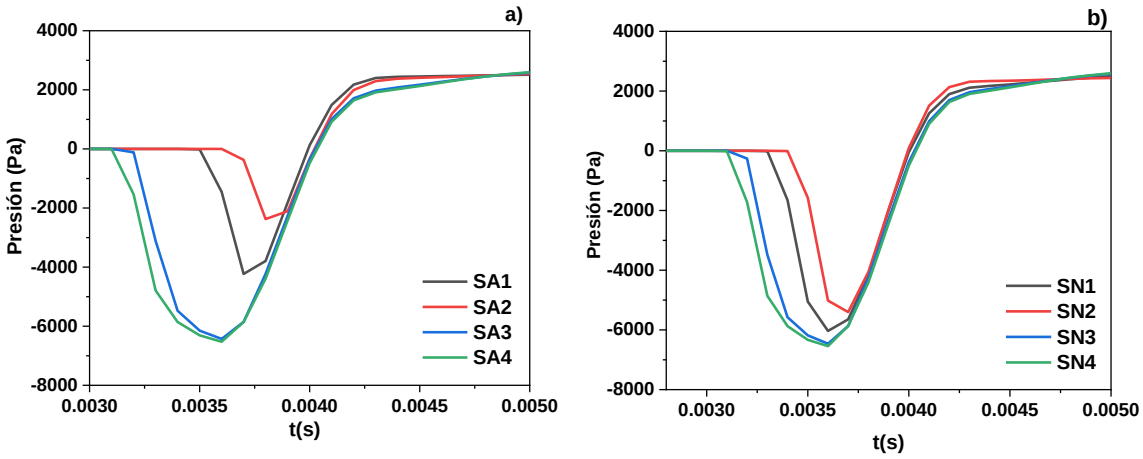


Figura 0.11. Gráficas de presión en el fluido en función del tiempo para un potencial aplicado de 16.5kV para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos desde un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial.

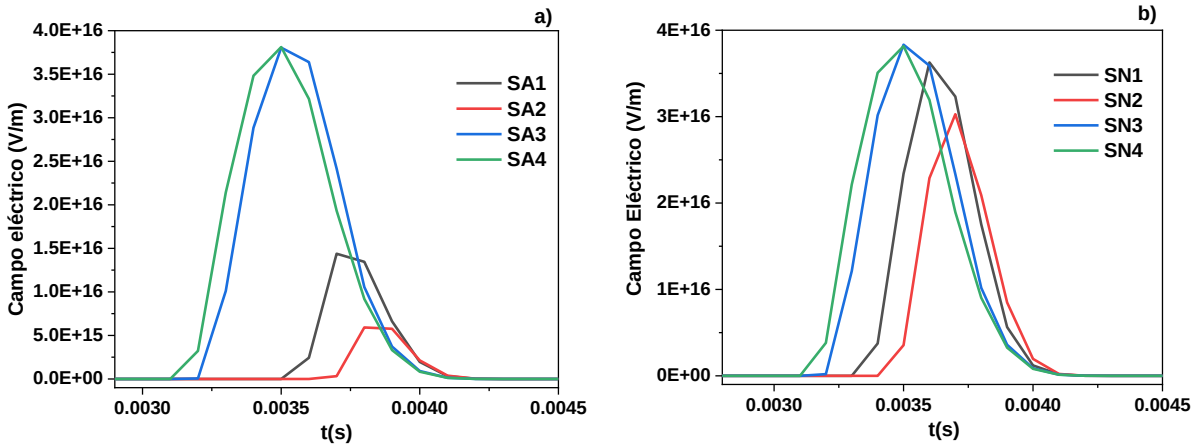


Figura 0.12. Gráficas de campo eléctrico en el fluido en función del tiempo para un potencial aplicado de 16.5kV para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos desde un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial.

Por su parte, los perfiles de campo eléctrico en función del tiempo se muestran en la **Figura 4.12**. El campo no varió para las muestras con mayor y nula concentración de europio, mientras que para las muestras SA1, SA2 y las correspondientes en menor humedad (SN1 y SN2) presentaron sus máximos de campos eléctricos en 37 ms y un incremento del doble para la muestra 1 y del triple para la muestra 2.

b) Potencial de formación de cono de Taylor

En este caso se seleccionaron los potenciales donde se observó una mejor formación del cono de Taylor (**Tabla 4.6** y **Anexo C**) y se determinó el comportamiento de temporal del campo eléctrico, potencial, presión y densidad del fluido para las dos atmósferas establecidas, a una distancia de 2 mm de la boquilla del colector sobre el eje axial del jet. La **Tabla 4.7** resume dichos potenciales.

Tabla 0.7. Potenciales eléctricos de formación de mejor cono de Taylor y jet para las muestras simuladas en 2 atmósferas (aire y aire/N_2).

Serie	Nombre	Potencial de formación de cono de Taylor (kV)	%HR ambiental
SA	SA1	16.5	Aire
	SA2	16.5	
	SA3	19	
	SA4	16	
SN	SN1	17	Aire/N_2
	SN2	16.5	
	SN3	17	
	SN4	16	

La **Figura 4.13** muestra los perfiles de la velocidad del jet en función del tiempo cuando viaja de la punta del capilar coaxial al colector. El punto de medición se realizó a una distancia de 2 mm de la salida del jet sobre su eje axial. A la izquierda los perfiles para las muestras en atmósfera de aire y a la derecha en la atmósfera aire/N_2. Las muestras de PVA:Eu/EtG (9:1 y 7:3) presentaron el mismo máximo de velocidad, independientemente de la atmósfera. En el caso de las muestras SA3 y SN3 su máximo fue de 1.9 m/s, mientras que para SA2 y SN2 fue de 1.57 m/s. Por su parte, la muestra SA1 disminuyó la velocidad de 1.85 m/s (en aire) a 1.76 m/s (en aire/N_2), mientras SA4 aumentó de 1.5 m/s (en aire) a 1.82 m/s (en aire/N_2).

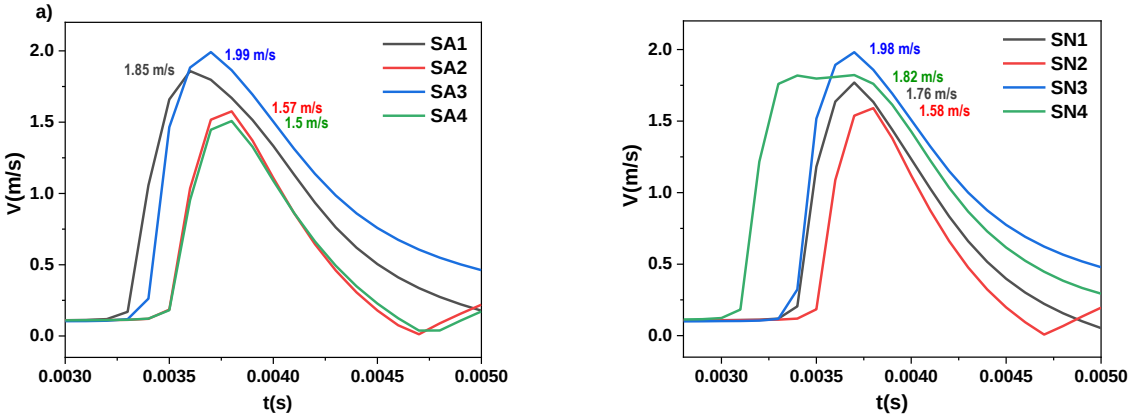


Figura 0.12. Gráficas de campo eléctrico en el fluido en función del tiempo para un potencial aplicado de 16.5kV para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos desde un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial.

Se empleó la velocidad máxima en cada muestra para determinar los valores de la densidad, campo eléctrico, potencial y presión. Ello con la finalidad de suponer que a partir de ese momento pudiera considerarse el jet a la misma velocidad por el resto de su trayectoria al colector.

Tabla 0.8. Densidad, campo eléctrico, potencial y presión a 2mm de la punta del capilar en el tiempo de la velocidad máxima del fluido, para las muestras simuladas en 2 atmósferas (aire y aire/N_2).

Muestra (tiempo de máxima velocidad)	Densidad (kg/m^3)	Campo eléctrico (V/m)	Potencial (V)	Presión (Pa)
SA1 (t=0.0037s)	546	1.43	8068	-4230
SA2 (t=0.0038s)	797	1.62	7395	-3875
SA3 (t=0.0033s)	1159	4.87	9509	-9170
SA4 (t=0.0036s)	1189	3.21	8555	-6524
SN1 (t=0.0036s)	621	2.04	8331	-4707
SN2 (t=0.0036s)	614	2.28	8590	-5019
SN3 (t=0.0036s)	1159	3.20	8759	-7174
SN4 (t=0.0036s)	1189	2.71	8703	-7172

La **Tabla 4.8** resume los valores determinados para las dos series de muestras en los tiempos de sensado y la **Figura 4.13** las respectivas gráficas de comparación entre atmósferas.

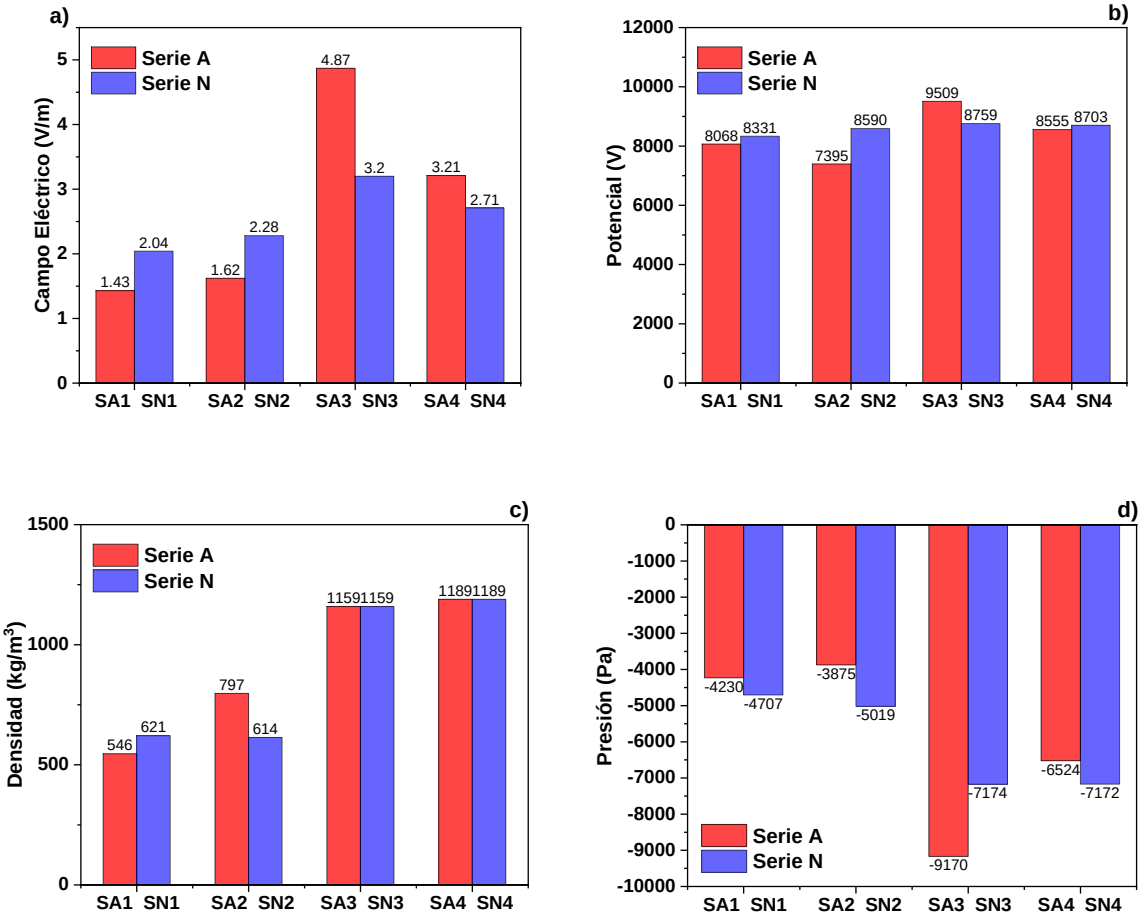


Figura 4.13. Gráficas comparativas entre la serie A y la serie N. a) Campo eléctrico, b) potencial c) densidad y d) presión del fluido a 2mm de la punta del capilar en el tiempo de la velocidad máxima del fluido, para las muestras simuladas en 2 atmósferas (aire y aire/N_2).

No se puede establecer una relación lineal entre la variación de la relación PVA:Eu/EtG y la variable bajo estudio, pero Se observa que en todas las muestras influye el tipo de ambiente en el que se fabrican de forma distinta, incluyendo aquellas en las cuales el potencial aplicado es el mismo (muestras SA1, SA2 y SN2). Las gráficas correspondientes a las mismas variables y muestras, pero en función del tiempo, se muestran en el **Anexo D** (**Tablas D.1** a **D.4**).

En la **Tabla 4.9** se muestra los valores de los diámetros determinados a 2 mm de la boquilla del capilar coaxial empleando el diseño simulado en este trabajo de tesis (**Tabla 4.6**) contra los resultados experimentales, así como el resto de parámetros involucrados. Por su parte la **Figura**

4.13 es una comparación entre las velocidades inicial y final, así como el potencial aplicado por la fuente de alto voltaje para generar el jet. Se tomaron los valores promedio en los datos experimentales, con propósitos de comparación entre series experimental y simulación. No se realiza para la distancia entre electrodos o diámetro de las fibras, dado que el colector en ambos casos fue colocado a distancias muy diferentes. Sin embargo, puede observarse el mismo comportamiento de incremento de diámetro de las muestras con relación 9.5:0.5 a 9:1, y disminución en la relación 7:3 de PVA:Eu/EtG. No es posible hacer alguna correlación para las muestras A4, N4, SA4 y SN4 dado que, si bien ambas son de PVA tanto en capa externa como núcleo, en el caso de las muestras experimentales se trata de fibras simples.

Tabla 0.8. Diámetro de las muestras de las series A y N (experimental) y de las series SA y SN (simulación).

Experimental					
Muestra	**Distancia d entre electrodos (mm)**	**Voltaje V (kV)**	**Velocidad interna $v_{i,int}$ (mL/h)**	**Velocidad externa $v_{i,ext}$ (mL/h)**	**Diámetro (nm)**
A1	100-120	18-20	0.1-0.2	0.08-0.15	331
A2					609
A3					176
A4	120	15-17	1.0		222
N1	95 -120	18-22	0.1-0.2	0.08-0.3	222
N2					718
N3					NA
N4	130	15	0.9		194
Simulación					
Muestra	**Distancia entre electrodos (mm)**	**Voltaje (kV)**	**Velocidad interna (mL/h)**	**Velocidad externa (mL/h)**	**Diámetro (nm)**
SA1	2	16.5	0.13	0.13	46,000
SA2		16.5	0.15		48,000
SA3		19.0	0.10		80,000
SA4		17.0	0.15		58,000
SN1		17.0	0.13		58,000
SN2		16.5	0.15		60,000
SN3		17.0	0.10		76,000
SN4		16.0	0.15		52,000

Como se observa en la **Figura 4.14**, el modelo muestra valores promedio cercanos a los correspondientes simulados. Las variaciones, entre otros factores, podrían atribuirse a que el experimento fue realizado para muestras bicapa de PVA como capa externa y PVA:Eu/EtG como capa interna, mientras que nuestras simulaciones fueron para el mismo polímero o mezcla de

polímeros tanto como capa externa como capa interna. Adicionalmente, los parámetros reológicos considerados en el modelo no son exactos para las mezclas consideradas, por lo cual deberán obtenerse experimentalmente para las soluciones a simular.

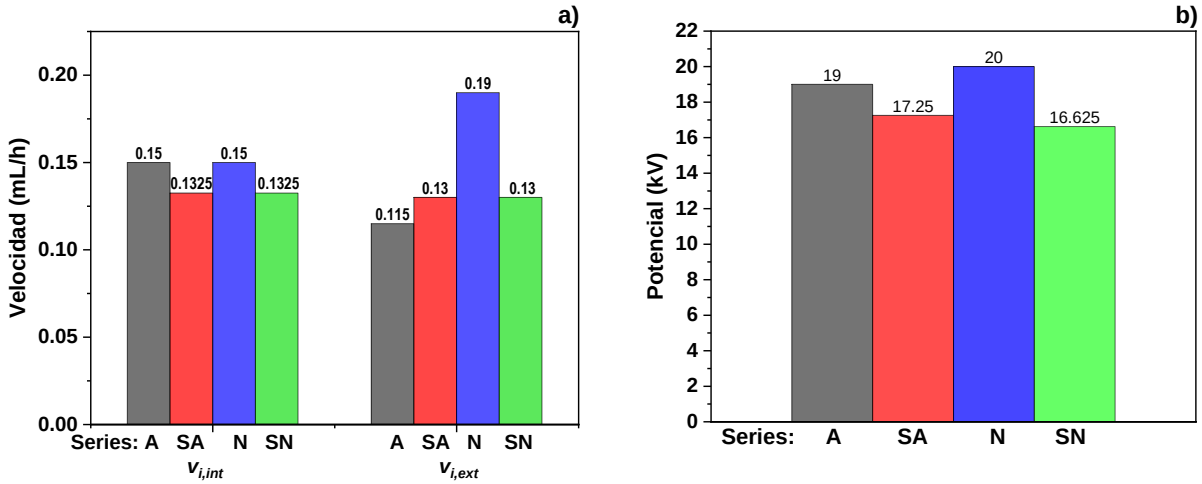


Figura 4.14. Gráficas comparativas entre la serie A y la serie N, experimental y simulación. a) Velocidades del inyector interno y externo y b) potencial eléctrico suministrado por la fuente de alto voltaje.

Conclusiones

Se aplicó un modelo multifísico empleando el módulo de ajuste de nivel para simular el chorro impulsado electrohidrodinámico para un modelo de aguja coaxial durante el proceso de electrohilado. En el cálculo de la dinámica de fluidos, la fuerza eléctrica se agregó a la ecuación de Navier-Stokes en forma de fuerza volumétrica para realizar el cálculo de acoplamiento del campo eléctrico y el campo de flujo.

Se determinaron experimentalmente las viscosidades de la soluciones PVA (6%m/v), Eu/EtG (1gr/100ml) y la mezcla de PVA:Eu/EtG (9.5:0.5, 9:1, 7:3) para emplearlas en el proceso de simulación del experimento.

Se realizaron mediciones de la velocidad del jet para caracterizar la formación del cono de Taylor y la parte estable del jet entre electrodos en un modelo bicapa de fibras de PVA:Eu/EtG a 4 concentraciones de Eu/EtG en dos atmósferas del proceso de fabricación de fibras

Se simularon los efectos de parámetros del proceso como el voltaje aplicado, la densidad y viscosidad del líquido.

El modelo se probó con los resultados de experimentos anteriores. Los resultados muestran que el campo eléctrico tiene un efecto significativo en la formación del cono de Taylor debido particularmente a la fuerza eléctrica generada, mostrando un rango similar a las condiciones experimentales de laboratorio.

Las simulaciones para las muestras con mayor contenido de europio (SA3 y SN3) mostraron mayor necesidad de aplicación de voltaje para la formación del cono de Taylor, es decir un incremento en la velocidad del jet. Esto concuerda con la fabricación de las muestras experimentales similares (A3 y N3), las cuales mostraron un mayor caudal en el capilar.

Debido a las limitaciones experimentales y teóricas, el resultado del modelo solo predice la velocidad del chorro en la región lineal. Se necesitan más investigaciones para simular la flexión de la parte del chorro y para reducir la brecha entre los hallazgos experimentales y el modelado.

Anexos

ANEXO A.

Determinación de la densidad de la mezcla PVA:Eu/EtG

En la literatura se encontraron algunas propiedades de los reactivos que serán empleados para determinar la densidad de la mezcla.

Reactivo	**Peso molecular (g/mol)**	**Densidad (g/cm^3)**
Alcohol polivinílico	130 000	1.19
Etilenglicol	428.06	1.12

Las fracciones molares vienen dadas por:

$$x_i = \frac{n_{moles}\ del\ soluto}{n_{moles}\ soluto + n_{moles}\ solvelte}$$

$$n_{mol} = \frac{Masa}{Peso\ molecular}$$

Calculado la masa utilizada para solución de PVA y EtG partiendo de sus densidades individuales y el volumen utilizado para los diferentes casos, las densidades para cada una de las relaciones de interés son:

Relación PVA/Eu:EtG	**Densidad D (g/cm^3)**
9.5:0.5	1.186
9:1	1.183
7:3	1.169

Donde la densidad de la mezcla para las diferentes relaciones viene dada por:

$$D = \frac{M_{PVA} + M_{EtG}}{V_{PVA} + V_{EtG}}$$

ANEXO B.

Mediciones de viscosidad dinámica

Para la experimentación se utilizó un viscosímetro Brookfield Modelo, LVDV-I, Aditamento SC4-13, Modelo DV1LV, Viscosidades comprendidas entre 3-10k cP

Condiciones de Medición

Volumen 6.7 mL

Temperatura 22 °C

Relaciones de PVA/EtG

- M1 - 9.5/1
- M2 - 9/1
- M3 - 7/3

Resultados

	M1	**M2**	**M3**
Relación	9.5/0.5	9/1	7/3
RPM	10	5	10
Tiempo (s)	60	60	60
%Torque	90.9	50.8	79.0
cP	319.12	349.4	278

El periodo de medición fue pasado 20 segundo desde que el equipo comenzó las RPM, de ahí se tomaron 60 segundo de medición.

Aunado a las mediciones mencionadas en la Tabla anterior se hicieron las siguientes mediciones en RPM:

- 1.0
- 2.0
- 2.5
- 4
- 5
- 10
- 20
- 50
- 100

Los datos arrojados por lo valores antes mencionados en su mayoría arrojaron valores por debajo del 60 % Torque (debe oscilar por arriba del 60% para tener una confiabilidad del 80%, según lo reportado por el proveedor).

Como se observa en la muestra M2 no hay un %Torque por arriba de 60 %, por lo cual se recomienda repetir la muestra, si los resultados persisten, pueden deberse a diversos factores como temperatura y el periodo de fabricación de la muestra. Se hace mención que la disolución de EtG lleva más de un año de haber sido preparada.

ANEXO C.

Tabla C1. Simulación computacional (V = 14, 16, 16.5, 17 y 19 kV) de las muestras SA4 y SN4 (soluciones de PVA:Eu/EtG (10:0), como capa y núcleo), en dos atmósferas (aire y aire/N_2).

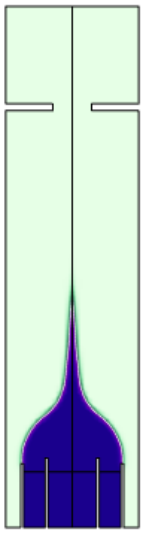
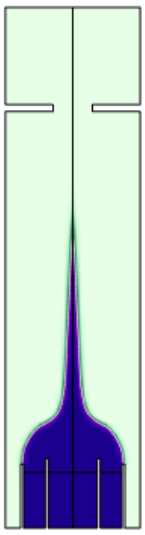
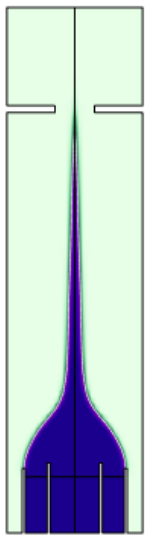
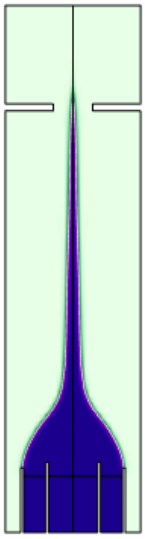
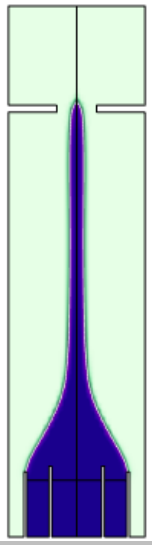
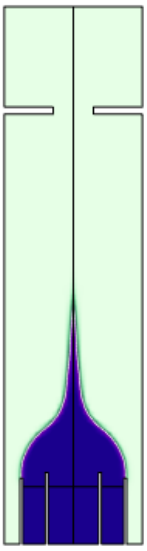
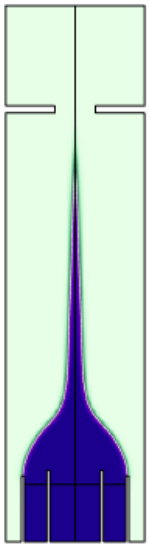
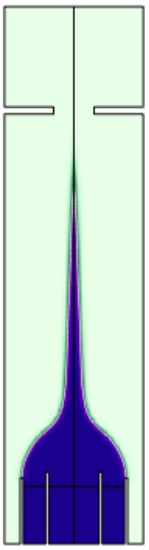
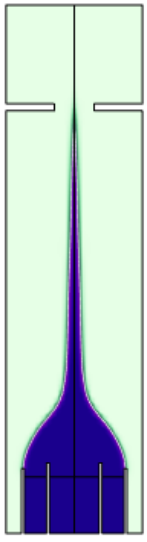
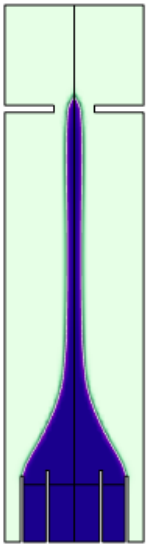
Atmósfera: Aire				
***Potencial* (kV)**				
14	16	16.5	17	19
				
Atmósfera: Aire/N_2				
***Potencial* (kV)**				
14	16	16.5	17	19
				

Tabla C.2. Simulación computacional ($V = 14$, 16, 16.5, 17 y 19 kV) de soluciones de PVA:Eu/EtG (9.5:0.5), como capa y núcleo, en dos atmósferas (aire y aire/N_2).

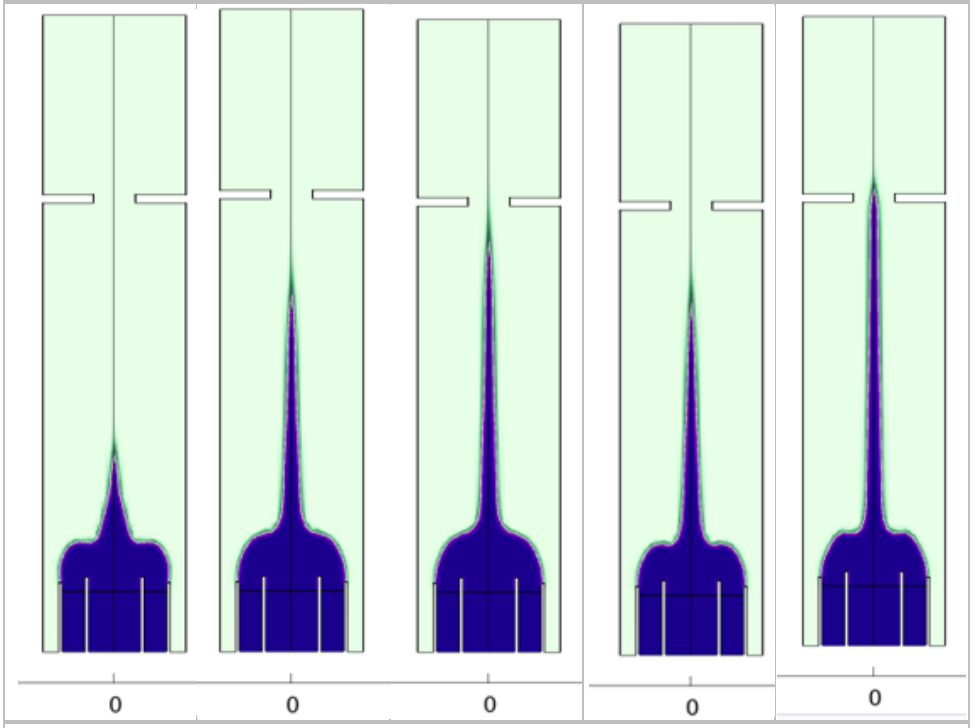
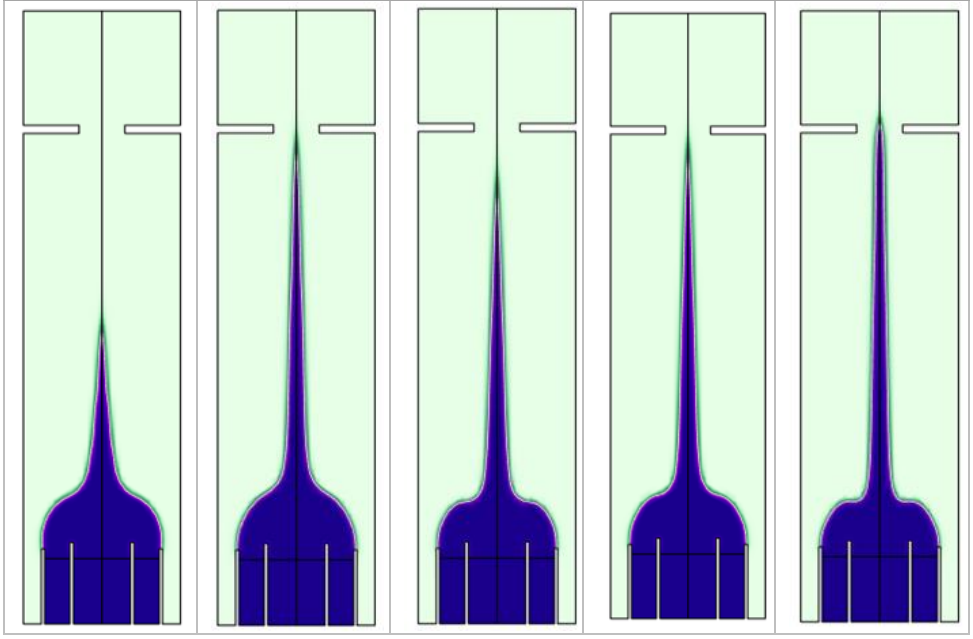
Atmósfera: Aire				
***Potencial* (kV)**				
14	16	16.5	17	19
				
Atmósfera: Aire/N_2				
***Potencial* (kV)**				
14	16	16.5	17	19
				

Tabla C.3. Simulación computacional ($V = 14$, 16, 16.5, 17 y 19 kV) de soluciones de PVA:Eu/EtG (9:1), como capa y núcleo, en dos atmósferas (aire y aire/N_2).

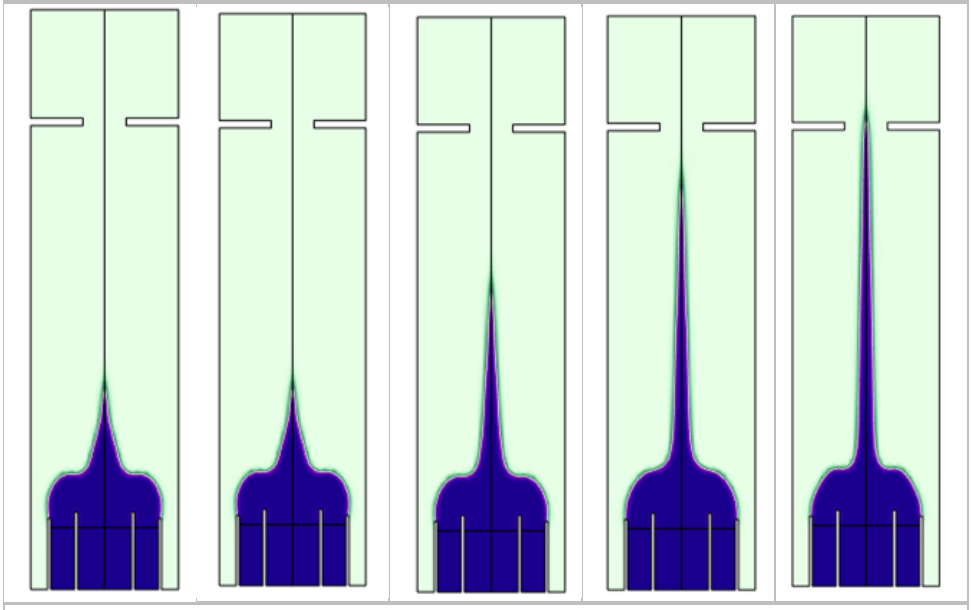
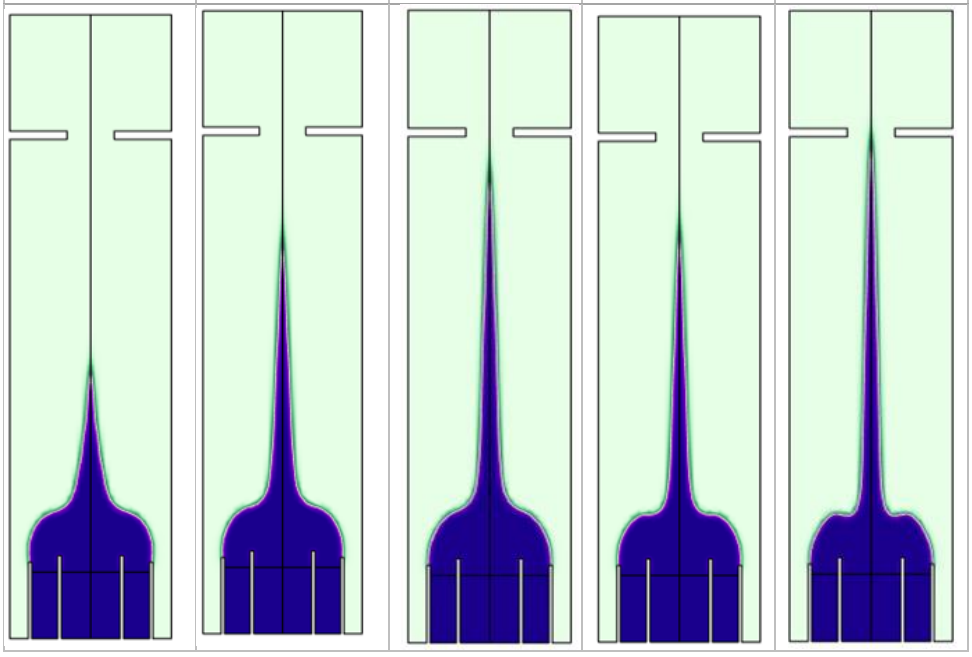
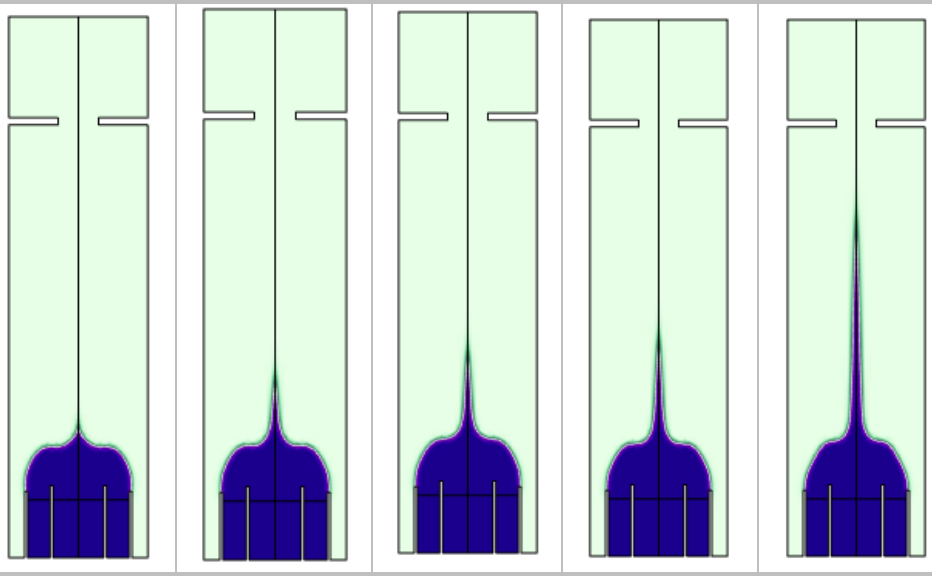
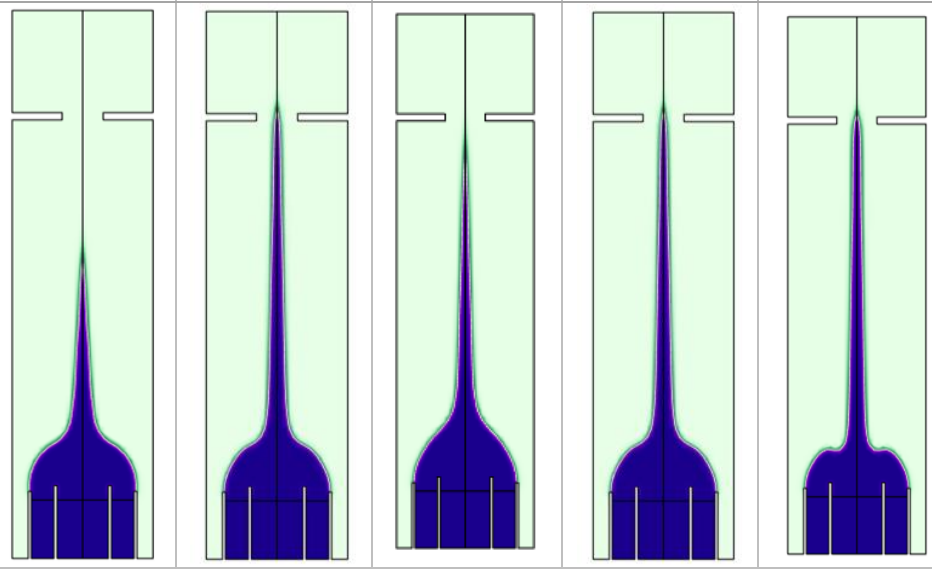
Atmósfera: Aire				
Potencial (kV)				
14	16	16.5	17	19
				
Atmósfera: Aire/N_2				
Potencial (kV)				
14	16	16.5	17	19
				

Tabla C.4. Simulación computacional ($V = 14$, 16, 16.5, 17 y 19 kV) de soluciones de PVA:Eu/EtG (7:3), como capa y núcleo, en dos atmósferas (aire y aire/N_2).

Atmósfera: Aire				
Potencial (kV)				
14	16	16.5	17	19
				
Atmósfera: Aire/N_2				
Potencial (kV)				
14	16	16.5	17	19
				

ANEXO D

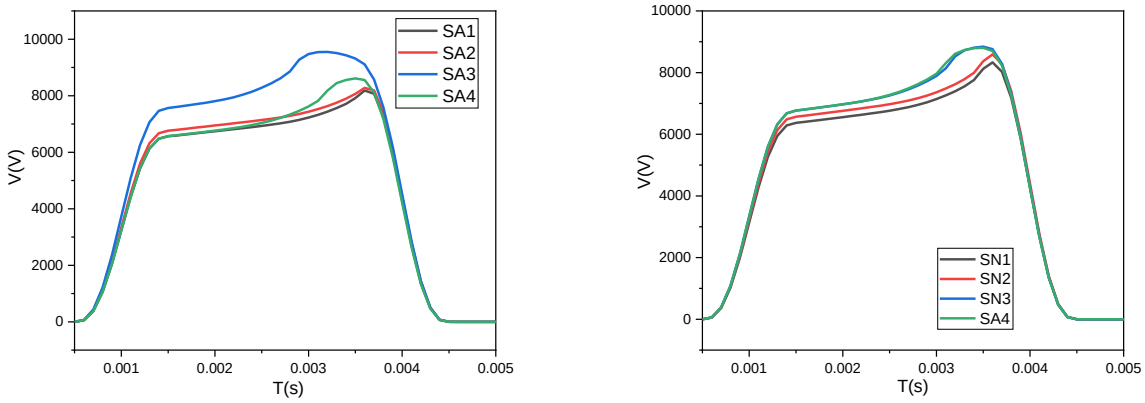


Figura D.1. Gráficas de potencial eléctrico del fluido en función del tiempo para la máxima velocidad para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos desde un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial.

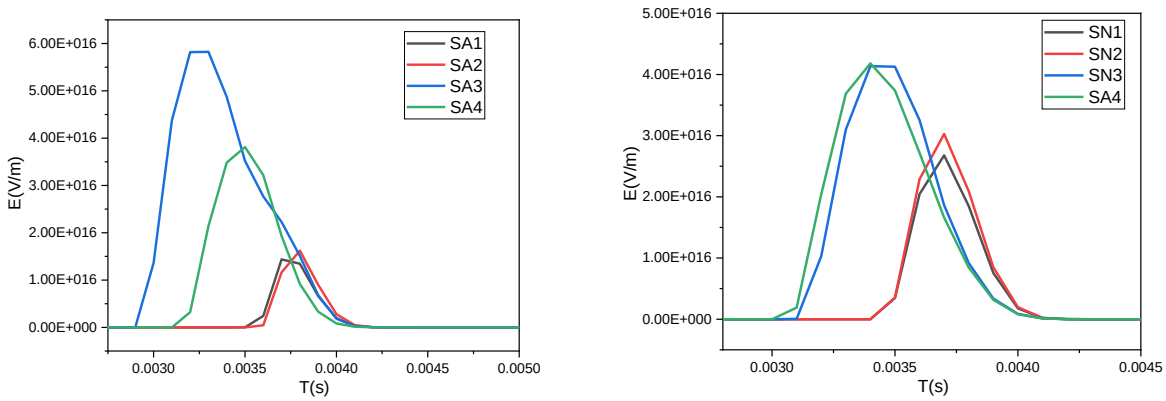


Figura D.12 Gráficas de campo eléctrico en el fluido en función del tiempo para la máxima velocidad para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos desde un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial.

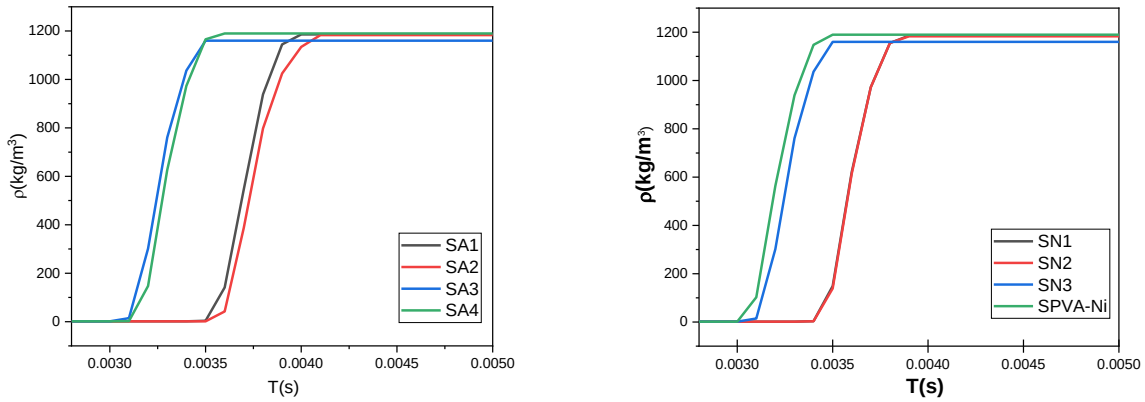


Figura D.3. Gráficas de densidad del fluido en función del tiempo para la máxima velocidad para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos desde un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial.

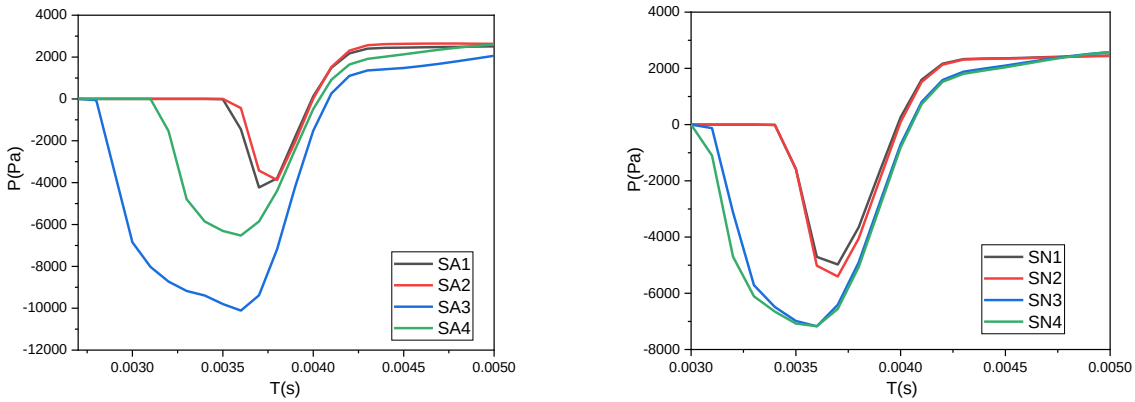


Figura D.4. Gráficas de presión del fluido en función del tiempo para la máxima velocidad para a) serie en aire y b) serie en aire/N_2, medidos desde un punto sobre la trayectoria del jet a una distancia de 2 mm sobre su eje axial.

Referencias

1. Ashammakhi, N., Ndreu, A., Piras, A.M., et al. (2007). Biodegradable Nanomats Produced by Electrospinning: Expanding Multifunctionality and Potential for Tissue Engineering Journal of Nanoscience and Nanotechnology 7(3), 9–10.

2. Sawicka, K.M., Gouma, P. (2006). Electrospun composite nanofibers for functional applications. J Nanopart Res 8, 769–781. DOI: https://doi.org/10.1007/s11051-005-9026-9

3. Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., et al. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. Composites Science and Technology 63(15), 2223–2253

4. Pawlowski, K.J., Belvin, H.L., Raney, D.L., et al. (2003). Electrospinning of a micro-air vehicle wing skin. Polymer 44(4), 1309–1314. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00859-5

5. Yang, E.L., Qin, X.H., Wang, S.Y. (2008). Electrospun crosslinked polyvinyl alcohol membrane. Mater. Lett. 62, 35–55. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.03.049

6. Park, S.W., Bae, H.S., Xing, Z.C., Kwon, O.H., Huh, M.W., Kang, I.K.: J. Appl. Polym. Sci. 112, 112 (2009)

7. Doshi, J., Reneker, D.H.: J. Electrostat. 35, 151 (1995)

8. Dzenis, Y.: Science 304, 17–19 (2004)

9. Wang, S.D., Zhang, Y.Z., Yin, G.B., Wang, H.W., Dong, Z.H.: J. Appl. Polym. Sci. 113, 26–75 (2009)

10. Yarin, A.L., Zussman, E.: Polymer 15, 29–77 (2004)

11. Dosunmu, O.O., Chase, G.G., Kataphinan, W., Reneker, D.H.: Nanotechnology 17, 11–23 (2006)

12. Varabhas, J.S., Chase, G.G., Reneker, D.H.: Polymer, 42–26 (2008)

13. Liu, Y., He, J.H.: Int. J. Nonlin. Sci. Num. 8, 393 (2007)

14. He, J.H., Liu, Y., Xu, L., Yu, J.Y., Sun, G.: Chaos Soliton Fract. 37, 643 (2008)

15. Fang, D., Hsiao, B.S., Chu, B.: Polym. Prepr. 44, 59 (2003)

16. Tomaszewski, W., Szadkowski, M.: Fibres. Text East Eur. 13, 22 (2005)

17. Chu, B.: U S Pat 6713011 (2004)

18. Burger, C., Hsiao, B.S., Chu, B.: Annu. Rev. Mater. Res. 36, 333 (2006)

19. B. Ding, W Wang, X Wang, J Yu, G Sun, (2010). Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. Mater Today, 13, 16–27.

20. Pisignano, D. (2013). Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology. In D. Pisignano, Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology (pp. 17-21). UK: RSC.

21. Bin Ding, J. Y. (2014). Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications. In J. Y. Bin Ding, Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications (pp. 1-69, 350-400). Springer

22. Palchesko RN, Sun Y., Zhang L., Szymanski JM, Jallerat Q., Feinberg AW (2013) Nanofiber Biomaterials. En: Vajtai R. (eds) Springer Handbook of Nanomaterials. Springer Handbooks. Springer, Berlín, Heidelberg

23. N Bhardwaj, SC Kundu, (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. Biotechnol Adv, 28, 325–347

24. Garg K., Bowlin Gl. (2011). Electrospinning Jets And Nanofibrous Structures. Biomicrofluidics. Doi:10.1063/1.3567097

25. Seeram Ramakrishna, K. F. (2005). Electrospinning and Nanofibers. London: World Scientific Publishing.

26. L Bosworth, S. D. (2011). Electrospinning for Tissue Regeneration. UK: Woodhead Publishing Limited.

27. Sánchez, L. M. (2013). Electrospinning: la era de las nanofibras. Revista Iberoamericana de Polímeros, 1-18.

28. Garg K., Bowlin Gl. (2011). Electrospinning Jets And Nanofibrous Structures. Biomicrofluidics. Doi:10.1063/1.3567097

29. F. Anton, U.S. Patent No. 1975504 (October 2, 1934).

30. H. L. Simons, U.S. Patent No. 3,280,229 (October 18, 1966).

31. Sir Geoffrey Taylor, F. R. S. (1969). Electrically driven jets. Royal Society. Doi: https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0205

32. Peter K Baumgarten. (1971). Electrostatic spinning of acrylic microfibers. Journal of Colloid and Interface Science. Doi: https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90241-4

33. I. Hayati, A. I. Bailey, and T. F. Tadros.(1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids II. Mechanism of Stable Jet Formation and Electrical Forces Acting on a Liquid Gone.(pp. 220-230). Academic Press, Inc.

34. Elsabee MZ, Naguib HF, Morsi RE (2012) Chitosan based nanofibers, review. Mater Sci Eng C 32:1711–1726

35. Rogina A (2014) Electrospinning process: versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. Appl Surf Sci 296:221–230

36. Pham QP, Sharma U, Mikos AG (2006) Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. Tissue Eng 12:1197–1211

37. Baji A, Mai YW, Wong SC, Abtahi M, Chen P (2010) Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties. Compos Sci Technol 70:703–718

38. Agarwal S, Wendorff JH, Greiner A (2008) Use of electrospinning technique for biomedical applications. Polymer 49:5603–5621

39. Bhardwaj N, Kundu SC (2010) Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. Biotechnol Adv 28:325–347

40. Rogina A (2014) Electrospinning process: versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. Appl Surf Sci 296:221–230.

41. Pham QP, Sharma U, Mikos AG (2006) Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. Tissue Eng 12:1197–1211

42. Baji A, Mai YW, Wong SC, Abtahi M, Chen P (2010) Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties. Compos Sci Technol 70:703–718

43. Subbiah T, Bhat GS, Tock RW, Parameswaran S, Ramkumar SS (2005) Electrospinning de nanofibras. J Appl Polym Sci 96: 557–569

44. J Alwan, Ziad Abdulahad Toma, Muhsin A Kudhie1 and Kareema M Ziadan. (2016). Preparation and Characterization of the PVA nanofibers produced by Electrospinning Madridge J Nano Tec. Sci. 2016, 1, 1-3.

45. Shi, D. (2009). NanoScience in Biomedicine. In D. Shi, NanoScience in Biomedicine (pp. 1-70). Cincinnati: Springer.

46. Lien Van der Schueren, K. D. (2012). Polycaprolactone and polycaprolactone/chitosan nanofibres functionalised with the pH-sensitive dye Nitrazine Yellow. Elsevier, 1-10.

47. Reneker DH, Yarin AL (2008) Electrospinning jets and polymer nanofibers. Polymer 49(10):2387–2425. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.002

48. Tucker N, Stanger JJ, Staiger MP, Razzaq H, Hofman K (2012) The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. J Eng Fibers Fabr Spec Issue-Fibers 7:63–73.

49. Satyajeet S. Ojha , D. R. Stevens, T. J. Hoffman, K. Stano, R. Klossner, M. C. & et, a. (2008). Fabrication and Characterization of Electrospun Chitosan Nanofibers Formed via Templating with Polyethylene Oxide. DOI: 10.1021 / bm800551q.

50. S.G. Kumbar, S.P. Nukavarapu, R. James, M.V. Hogan and C.T. Laurencin; Recent patents on electrospun biomedical nanostructures: an overview. Biomed Eng 2008, vol. 1, p. (68–78).

51. D. Li, J. T. McCann, Y. Xia, (2005). Use of Electrospinning to Directly Fabricate Hollow Nanofibers with Functionalized Inner and Outer Surfaces. Small, vol. 1, p. (83 – 86).

52. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker,(2001). Bending instability in electrospinning of nanofibers. J. Appl. Phys., vol. 89, p. (3018 – 3026).

53. S. N. Reznik, A. L. Yarin, E. Zussman, L. Bercovici (2006). Evolution of a compound droplet attached to a core-shell nozzle under the action of a strong electric field. Phys. Fluids, vol. 18.

54. M. Wang, J. H. Yu, D. L. Kaplan, G. C. Rutledge (2006). Production of submicron diameter silk fibers under benign processing conditions by two-fluid electrospinning. Macromolecules, vol. 39, p. (1102 – 1107).

55. D. Li, Y. Xia, (2004). Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. Nano Lett., vol. 4, p. (933 – 938).

56. K Jalaja, D Naskar, SC Kundu, NR James, (2016). Potential of electrospun core-shell structured gelatin-chitosan nanofibers for biomedial applications.

57. Satyajeet S. Ojha , D. R. Stevens, T. J. Hoffman, K. Stano, R. Klossner, M. C. & et, a. (2008). Fabrication and Characterization of Electrospun Chitosan Nanofibers Formed via Templating with Polyethylene Oxide. DOI: 10.1021 / bm800551q.

58. Corradini E. et al. (2017) Preparation of Polymeric Mats Through Electrospinning for Technological Uses. In: Longo E., La Porta F. (eds) Recent Advances in Complex Functional Materials. Springer, Cham.

59. Jeong JinWon, R.Nirmala, R.Navamathavan, Hak Yong Kim. (2012). Electrospun core–shell nanofibers from homogeneous solution of poly(vinyl alcohol)/bovine serum albumin. International Journal of Biological Macromolecules. Doi: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.04.007

60. Julián Esteban Barrera, John Alexander Rodríguez, Jairo Ernesto Perilla, Néstor Ariel Algecira.(2007). A study of poly(vinyl alcohol) thermal degradation by thermogravimetry and differential thermogravimetry. Revisita Ingeniería e Investigación. Vol. 27 No.2 (100-105).

61. Maria S. Peresin, Youssef Habibi, Justin O. Zoppe, Joel J. Pawlak, Orlando J. Rojas (2010). Nanofiber Composites of Polyvinyl Alcohol and Cellulose Nanocrystals: Manufacture and Characterization. Biomacromolecules 11, 674e681

62. Edgar Franco, Silvio Delvasto, Fabio Zuluaga, Ferran Marti. (2009). CARACTERIZACION DEL HAZ PROYECTADO EN EL PROCESO DE ELECTROHILADO DE PVA. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. S1. No.3. Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html.

63. Filipe Augusto de Jesus, Simei Tarse Sobrinho Santos, José Maurício, Almeida Caiut, Victor Hugo Vitorino Sarmento, (2016). Effects of thermal treatment on the structure and luminescent properties of Eu3+ doped SiO2–PMMA hybrid nanocomposites prepared by a sol–gel process J. Lumin 170, 588e593.

64. Milena Marinovic-Cincovic, Bojan Jankovic, Bojana Milicevic, Zeljka Antic, Radenka Krsmanovic Whiffen, Miroslav D. Dramicanin, (2013). The comparative kinetic analysis of the non-isothermal crystallization process of Eu3 + doped Zn2SiO4 powders prepared via polymer induced sol–gel method. Powder Tech. 249, 497-512.

65. Fei Bi, Xiangting Dong, Jinxian Wang, Guixia Liu. (2014). Coaxial electrospinning preparation and properties of magnetic–photoluminescent bifunctional CoFe2O4@Y2O3:Eu3+ coaxial nanofibers. DOI: 10.1007/s10854-014-2158-x.

66. Tariq J Alwan, Ziad Abdulahad Toma, Muhsin A Kudhie1 and Kareema M Ziadan. (2016). Preparation and Characterization of the PVA nanofibers produced by Electrospinning Madridge J Nano Tec. Sci. 2016, 1, 1-3.

67. Zhikai Tan. (2012). Partial Reflection of Hyaluronan Molecules Inside the Taylor-cone During Electrospray. Doi:10.4236/eng.2012.410B022.

68. Li Y, Wang JL, Chain W, Wang X, Jin Z, Lia XQ. (2013). Coordination assembly and characterization of europium(III) complexes covalently bonded to SBA-15 directly functionalized by modified polymer. Doi: 10.1039 / C3RA41210E.

69. V. Sorrivas de Lozano, A. Morales, M. Julia Yañez, (2014). ¨Principios y práctica de la Microscopía Electrónica¨. 1ra. Edición. ISBN:978-987-43-4752-7

70. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. Teo, T. Lim, Zuwei Ma (2005). An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing, p. 155-191.

71. Senador Jr, A.E., Shaw, M.T. and Mather, P.T. (2001). Electrospinning of polymeric nanofibers: Analysis of jet formation. Mater. Res. Soc. Symp. Proa, 661; KK5.9.1- KK5.9.6.

72. Yarin, A.L., Koombhongse, S. and Reneker, D.H. (2001b). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. J. Appl. Phys., 90(9), pp. 4836- 4846.

73. Feng, J.J. (2003). Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet. J. Non-Newtonian Fluid. Mech., 116(1), pp. 55-70.

74. Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H. and Koombhongse, S. (2000). Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. J. Appl. Phys. 87, pp. 4531-4547.

75. Rahmanpour, M., Ebrahimi, R. & Pourrajabian, A. (2017). Simulación numérica de electrohidrodinámica de dos fases de proyectil de cono de Taylor estable utilizando un enfoque de volumen de fluido. J Braz. Soc. Mech. Sci. Ing. 39, 4443–4453.

76. Lastow O, Balachandran W (2006). Numerical simulation of electrohydrodynamic (EHD) atomization. J Electrostat 64(12):850–859

77. Saville 1997 Saville DA (1997). Electrohydrodynamics: the Taylor–Melcher leaky dielectric model. Annu Rev Fluid Mech 29:27–64. https://doi/10.1146/annurev.fluid.29.1.27

78. Zhao, X., Wang, D., Lin, Y. et al. (2019). Numerical simulation of coaxial electrohydrodynamic jet and printing nanoscale structures. Microsyst Technol 25, 4651–4661. https://doi-org./10.1007/s00542-019-04499-9

79. M.M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M.P. Brenner, (2001). Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. II. Applications, Phys. Fluids 13 2201–2236.

80. A.F. Spivak, Y.A. Dzenis, (1998). Asymptotic decay of radius of a weakly conductive viscous jet in an external electric field, Appl. Phys. Lett. 73 3067–3069.

81. D.H. Reneker, A.L. Yarin, E. Zussman and H. Xu. (2007). Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts. Advances in applied mechanics, vol. 41. London: Elsevier/Academic Press; 2007. p. 43e195.

82. Bird, R. B., Armstrong, R. C., and Hassager, O. (1987). Dynamics of Polymeric Liquids, 2nd ed. Wiley, New York

83. Yarin, A. L. (1990). Strong flows of polymeric liquid: 1. Rheological behavior. J. Non-Newton. Fluid Mech. 37, 113–138.

84. Yarin, A. L. (1993). Free Liquid Jets and Films: Hydrodynamics and Rheology. Longman, Harlow and Wiley, New York.

85. Khakhar, D. V., and Ottino, J. M. (1987). Breakup of liquid threads in linear flows. Int. J. Multiphase Flow 13, 71–86.

86. Carroll, C.P., Joo, Y.L.: (2006). Electrospinning of viscoelastic Boger fluids: Modeling and experiments. Phys. Fluids 18, 053102.

87. Feng, J.J.: (2002). The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning. Phys. Fluids 14, 3912.

88. Feng, J.J.: (2003). Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 116, 55.

89. Hohman,M.M., Shin,M., Rutledge, G., Brenner, M.P.: (2001). Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. Phys. Fluids 13, 2201.

90. R. Balderas-Xicohténcatl, R.Martínez-Martínez, Z.Rivera-Alvarez, J. Santoyo-Salazar, C.Falcony (2014). Photo and cathodoluminescence characteristics of dysprosium doped yttrium oxide nanoparticles prepared by Polyol method. Journal ofLuminescence146; 497–501. http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.10.041

91. https://www.comsol.com/microfluidics-module

92. https://www.comsol.com/support/knowledgebase/1239

93. https://www.comsol.com/acdc-module

94. Y. Zheng, X. Sheng, and Y. Zeng, J. Mater. Sci., 48, 6647 (2013).

95. A. L. Flores Sánchez (2018). Fabricación y caracterización de fibras coaxiales de PVA: Eu/Etg. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. https://hdl.handle.net/20.500.12371/8261

96. Carolina Caicedo, Alfredo M. Cerda, Alida Ospina O. et al. (2015). Obtención de nanofibras a base de Quitosano y PVA mediante la técnica de electrospinning. I Simposio de Materiales Poliméricos.

97. Jianghui Zhao1, Zhaoyang Sun1, Zhongbiao Shao1, and Lan Xu (2016). Effect of Surface-Active Agent on Morphology and Properties of Electrospun PVA Nanofibres. Fibers and Polymers, Vol.17, No.6, 896-901.

98. https://www.lifeder.com/alcohol-polivinilico/

99. S. Akilu, A.Tesfamichael Baheta et. al. (2019). Viscosity, electrical and thermal conductivities of ethylene and propylene glycol-based β-SiC nanofluids. Journal of Molecular Liquids 284, 780–792.

100. Ronald breslow and tao Guo (1999). Surface tension measurements show that chaotropic salting-in denaturants are not just water-structure breakers. Proc. Natl. Acad. Sci. USA.Vol. 87, pp. 167-169.

101. https://www.textoscientificos.com/quimica/etilenglicol

102. http://ingenieria.uncuyo.edu.ar/catedras/tablas-mdf2012.pdf

103. https://www.indura.com.ar/content/storage/ar/producto/ID4418_file_975_nitrogeno_ficha_tecnica.pdf