



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Fabricación y caracterización de fibras coaxiales de PVA:Eu/Etg

Tesis presentada al

Colegio de Física

Requisito para la obtención del grado de

Licenciado en Física Aplicada

Por

Ana Laura Flores Sánchez

Asesorada por:

Dra. Claudia Oliva Mendoza Barrera

Puebla, Pue. México

Noviembre de 2018

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por la formación brindada.

Al CONACYT, por la beca otorgada para el desarrollo de esta tesis a través del proyecto CB-2016 No. 286652 “Modelo *in vivo* de un nanoacarreador adyuvante monodisperso de proteína M de DENV basado en micelas biopoliméricas”.

A la BUAP, por el apoyo financiero a través del proyecto VIEP-BUAP No. 481 “Caracterización biológica, mecánica y superficial de andamios bioinspirados fabricados por electrohilado 3D”.

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 Dr. Jorge Guillermo Domínguez Chávez de la Facultad de Bioanálisis Región Veracruz de la Universidad Veracruzana por su ayuda en la medición de muestras mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

Al Dr. Abraham Rocha Meza de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por su apoyo en la caracterización de las muestras mediante fotoluminiscencia.

A Josué F. Perzábal Domínguez y Luis Ángel Hoyos Lima, compañeros del Laboratorio de Nanobiotecnología de la FCFM-BUAP, por su apoyo técnico.

A los profesores revisores de esta tesis.

Dedicatorias

Dedicada principalmente a mi madre quien sacrifico sus fuerzas y su tiempo por los que ama, por apoyarme, cuidarme y darme todo su cariño, por impulsarme en mis estudios y confiar en mí.

A mi hermano, porque en mis momentos de inmadurez, él era un claro ejemplo de que el trabajo y la constancia son indispensables para alcanzar tus metas. Porque me regalaste más de una calculadora cuando más lo necesitaba.

Resumen

Existen diversas rutas de fabricación de nanoestructuras como nanopartículas, nanofibras, o películas delgadas, que pueden ser empleadas en campos tan diversos como almacenamiento de energía, ingeniería de tejidos, bioremediación, sensado, entre otros. Particularmente las denominadas nanofibras encuentran múltiples aplicaciones y son viables de re-escalamiento debido a su bajo costo, reproducibilidad, amplio rango de materiales precursores para su fabricación, control de morfología y alineación, por citar algunos. En este trabajo de tesis, se establecen las condiciones físicas y químicas para la obtención de fibras poliméricas bicapa (o coaxiales) a partir de una solución de alcohol polivinílico (PVA) y del lantánido Europio (Eu) diluido en etilenglicol (EtG), en tres concentraciones (3, 1, 0.5 %p/v). Se encuentra bien establecido que las tierras raras incrementan la reactividad química de sus grupos funcionales cuando se combinan con otros materiales, particularmente el europio, así mismo que presentan propiedades fotoluminiscentes. Las fibras fueron fabricadas empleando la técnica de electrohilado (o *electrospinning*), siendo empleado PVA como recubrimiento a una concentración de 6 %m/v (*shell*) y PVA:Eu/EtG como núcleo (*core*) en las tres relaciones mencionadas. Se emplearon dos rangos de humedad relativa (27-32 y 40-45 %HR), distancia entre electrodos (12-14 cm), voltaje aplicado (15-20 kV), razón de infusión interna (0.10 - 0.18 ml/h) y razón de infusión externa (0.08 - 0.18 ml/hr). La morfología, composición, cristalinidad, propiedades térmicas y luminiscentes fueron caracterizadas empleando microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD) y fotoluminiscencia. Nuestros resultados muestran que las microfibras bicapa fueron semicristalinas, aumentando su cristalinidad respecto de las correspondientes fibras simples de alcohol polivinílico. La cristalinidad disminuye con el incremento del lantánido. Su morfología y diámetro promedio varían con la concentración de PVA:Eu/EtG de la fibra interna. Las de mayor diámetro correspondieron a aquellas con la relación 9:1 de PVA:Eu/EtG. Se determinó que la temperatura de trabajo de todas las muestras bicapa es superior a 70 °C y que su temperatura de fusión es muy cercana de la del polímero precursor tanto en polvo como electrohilada. Sin embargo, las muestras bicapa con el mayor porcentaje del dopante, muestras A3 y N3, presentaron la mayor pérdida de masa

correspondiente a su primera temperatura de degradación. Se estableció que todas las muestras bicapa dopadas con europio presentaron propiedades fotoluminiscentes cuando el europio se electrohila como parte de la fibra interna (*core*). A mayor concentración del dopante, mayor intensidad en las muestras. Específicamente, la muestra N3 (PVA:Eu/EtG, 7:3) fue la muestra que presentó la mayor fotoluminiscencia en la región del rojo (pico máximo en 615 nm).

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

Objetivos

Objetivo General

Fabricar nanofibras tipo bicapa de alcohol polivinílico y etilenglicol con europio mediante la técnica de electrohilado coaxial, y su caracterización composicional, morfológica, térmica y óptica.

Objetivos Específicos

1. Diseñar un modelo experimental para la fabricación de fibras por la técnica de electrohilado coaxial.
2. Establecer un protocolo para la obtención de soluciones de alcohol polivinílico (PVA) y Hexahidrato de cloruro de europio III (Eu) disuelto en etilenglicol (EtG).
3. Fabricar muestras de Eu/EtG y PVA mediante electrohilado coaxial.
4. Caracterizar la morfología y diámetro de fibra mediante microscopía electrónica de barrido SEM.
5. Determinar los grupos funcionales presentes en las muestras fabricadas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).
6. Determinar las propiedades térmicas de las muestras empleando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).
7. Determinar el grado de cristalinidad de las muestras.
8. Determinar las propiedades fotoluminiscentes de las muestras de nanofibras coaxiales fabricadas.
9. Correlacionar las propiedades composicionales, morfológicas y térmicas con la intensidad fotoluminiscente en las muestras electrohiladas como función de la variación de la relación de concentraciones de Eu/EtG y PVA de la fibra interna (core).

Introducción

La nanociencia y su aplicación, la nanotecnología, han permitido el estudio, diseño síntesis y aplicación de sistemas por medio de la manipulación de la materia a escala de átomos y moléculas ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). Es necesaria la participación multidisciplinaria de físicos, químicos, biólogos, médicos y/o ingenieros con el fin de aprovechar los nuevos materiales desarrollados en industrias como la alimentaria, farmacéutica, electrónica, textil, biorremediación, energética, por mencionar algunas.

Existen diversas rutas químicas y físicas para la fabricación de nanomateriales 0D, 1D, 2D y 3D de diversos materiales metálicos, cerámicos, poliméricos o compuestos. Ejemplo de ellos son los puntos cuánticos, nanopartículas, nanotubos, nanoalambres, nanofibras y películas delgadas. Particularmente, una nanofibra es un nanomaterial 1D que puede considerarse nanoestructurado si en su interior hay nanopartículas o iones. Una ruta de fabricación es la técnica de electrohilado (simple, coaxial o triaxial), mediante la cual se obtienen fibras con diámetros que van desde unas pocas micras hasta varios nanómetros. La técnica consiste en generar una diferencia de potencial alto entre dos electrodos, uno generalmente es un capilar metálico acoplado a un reservorio con una solución polimérica, la cual se polariza electrostáticamente y es expulsada hacia un colector cuando la fuerza de la tensión superficial es inferior a la del campo eléctrico generado. Controlando la distancia entre la aguja y el colector (fijo o rotatorio), tal que se permita la evaporación del solvente empleado, así como el voltaje, la humedad relativa del ambiente, la concentración y peso molecular de los fluidos, su pH, entre otras variables, se depositarán fibras sobre el colector.

Dos campos de aplicación de las nanofibras, particularmente nanoestructuradas, son almacenamiento de energía y medio ambiente. Es factible electrohilar óxidos metálicos para mejorar propiedades cerámicas y conductoras en dispositivos eléctricos, por ejemplo en electrodos de celdas solares para incrementar la conversión de energía solar a eléctrica o en celdas de combustible que permiten uniformar la dispersión y actividad durante el proceso catalítico, permitiendo una mejora en la eficiencia de conversión química a eléctrica. Por otro lado, es factible la fabricación de filtros para aplicaciones en bioremediación, explotando el incremento entre la razón área/volumen comparado con las fibras tradicionales. Las

membranas de nanofibras, permiten una mayor adsorción superficial tanto en agua como en aire, incrementando la vida media durante un proceso de filtración [1].

El presente trabajo tiene como objetivo general, fabricar nanofibras tipo bicapa empleando tres diferentes relaciones molares de hexahidrato de cloruro de europio III (Eu) disuelto en etilenglicol (EtG) como fibra interna (*core*) y alcohol polivinílico como recubrimiento (*shell*), mediante la técnica de electrohilada coaxial. Su caracterización composicional, morfológica, térmica y óptica fue empleada para establecer la incidencia de variación de la relación de concentraciones de Eu/EtG y PVA de la fibra interna (*core*).

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
ddH₂O	Agua desionizada
N₂	Gas nitrógeno
V_{iint}	Velocidad de inyección interna (o de infusión interna)
V_{ixt}	Velocidad de inyección externa (o de infusión externa)
d	Distancia entre electrodos (cm)
V	Voltaje (kV)
%HR	Humedad relativa (%)
T_g	Temperatura de transición vítrea (°C)
T_m	Temperatura de fusión (°C)
ΔH	Variación de la entalpía (J/mg)
T_d	Temperatura de degradación (°C)
T_{Dmax1}	Temperatura máxima 1 de la primera derivada de T _d (°C)
T_{Dmax2}	Temperatura máxima 2 de la primera derivada de T _d (°C)
% v/v	Porcentaje volumen/volumen
% p/p	Porcentaje peso/peso
PM	Pérdida de masa (%)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termo gravimétrico
FL	Fotoluminiscencia
XRD	Difracción de rayos X
N-H₂	Grupo Amino
C-O	Grupo Carbonilo
C-C	Grupo Carbono
O-H	Grupo Hidroxilo

Índice General

Agradecimientos	I
Dedicatorias	II
Resumen.....	III
Objetivos	V
Introducción	VI
Nomenclatura y Abreviaturas	VIII
Capítulo 1	1
Antecedentes	1
1.1. Nanotecnología y Nanomateriales	2
1.2. Nanofibras y técnicas de fabricación.....	3
1.2.1 Electrohilado	4
1.3 Polímeros.....	10
1.3.1 Precursores.....	13
1.4 Técnicas de caracterización.....	16
Capítulo 2	32
Metodología y desarrollo experimental.....	32
2.1. Metodología	32
2.2 Materiales	33
2.2.1 Reactivos	33
2.2.2 Equipos y técnicas de caracterización	33
Capítulo 3	39
Resultados y discusión	39
3.1. Condiciones iniciales	39
3.2. Morfología de las fibras.....	40
3.3. Estructura	42
3.4. Propiedades térmicas.....	46
3.5. Propiedades fotoluminiscentes.....	51
Conclusiones	53
Bibliografía	54

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Algunas técnicas de fabricación de materiales nanoestructurados.	3
Tabla 1.2. Parámetros del proceso de electrohilado y sus efectos en la morfología de las fibras.	9
Tabla 1.3. Técnicas de caracterización.	17
Tabla 2.1. Nomenclatura utilizada para las muestras fabricadas en dos humedades relativas.	36
Tabla 3.1. Nomenclatura y condiciones de electrohilado de las muestras fabricadas, en dos humedades relativas, sobre un colector plano de 10 cm x 10 cm.	39
Tabla 3.2. Tamaño de cristal y cristalinidad de las muestras fabricadas en dos rangos de humedad relativa diferentes.	44
Tabla 3.3. Variables térmicas determinadas por DSC	48
Tabla 3.4. Pérdida de masa y temperatura de degradación de las muestras de las series A y N, determinadas por TGA.	49

Índice de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1. Técnica del electrohilado con imagen SEM de nanofibras resultantes..	6
Figura 1.2. Variación del cono de Taylor en función del tiempo, bajo un potencial eléctrico constante.	7
Figura 1.3. a) Observación experimental del proceso de electrohilado, b) región lineal.	8
Figura 1.4. Configuración básica de un sistema de electrohilado coaxial. b)	10
Figura 1.5. a) Representación y modelo de la estructura molecular del etileno, b) modelo tridimensional del polietileno.	11
Figura 1.6. Representación esquemática de estructura (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada y (d) reticulada tridimensional. Cada círculo es una unidad monomérica.	12
Figura 1.7. Representación esquemática de ordenamiento (a) al azar, (b) alternada, (c) en bloques y (d) de injerto. Cada círculo es una unidad monomérica.	13
Figura 1.8. a) Morfología de las fibras de PVA. b) Fibras de PVA depositadas sobre el colector de aluminio.	14
Figura 1.9. Resumen de los niveles de energía del estado excitado electrónico para los iones Eu^{3+} .	15
Figura 1.10. a) Imagen de la composición de las nanofibras coaxiales. b) micrografía TEM de las nanofibras.	16
Figura 1.11. Esquema de un interferómetro de Michelson.	18
Figura 1.12. Diagrama de un equipo TGA.	21
Figura 1.13. Termograma típico a) curva primaria (TGA) y b) curva secundaria (DTGA).	22
Figura 1.14. Esquema de un aparato de DSC	23
Figura 1.15. Frentes de onda emergentes (tras la reflexión) están en fase, se observará intensidad reflejada (ley de Bragg).	25
Figura 1.16. Esquema general de la espectrometría de superficies.	26
Figura 1.17. Esquema de un microscopio electrónico de barrido	27
Figura 1.18. Espectro genérico de excitación y emisión de una muestra fluorescente.	28
Figura 1.19. Diagrama esquemático de a) excitación directa y b) excitación indirecta por transferencia del sensibilizador al activador y a la red.	29
Figura 1.20. Diagrama de coordenadas configuracional en un centro luminiscente.	30

Figura 1.21. Representaciones simplificadas de algunos procesos de conversión ascendente.....	31
--	----

Capítulo 2

Figura 2.1. Metodología para la fabricación y caracterización del sistema de fibras coaxiales PVA/Eu:EtG.	33
Figura 2.2. Adaptación de agujas para fabricar un espineret coaxial experimental.....	36
Figura 2.3. Montaje del sistema de electrohilado.	37
Figura 2.4. Colocación de jeringas del sistema coaxial.	37

Capítulo 3

Figura 3.1. Micrográficas SEM de las muestras PVA:Eu/EtG fabricadas en 40-45%HR	40
Figura 3.2. Micrográficas SEM de las muestras PVA:Eu/EtG fabricadas en 27-32 %HR	41
Figura 3.3. Difractogramas normalizados de PVA:Eu/EtG de a) la serie A (40-45 %HR) y b) serie N (27-32 %HR).....	42
Figura 3.4. Espectros FTIR de muestras de fibras bicapa de PVA:Eu/EG a 40-45 %RH y fibras simple y polvo de PVA. a) Rango de 3500-2500 cm ⁻¹ y b) rango 1750 a 750 cm ⁻¹	45
Figura 3.5. Espectros FTIR de muestras de fibras bicapa de PVA:Eu/EG a 27-32 %RH y fibras simple y polvo de PVA. a) Rango de 3500-2500 cm ⁻¹ y b) rango 1750 a 750 cm ⁻¹	46
Figura 3.6. Termogramas de las muestras de las series A y N de fibras bicapa de PVA:Eu/EtG fabricadas por electrohilado, así como las fibras simples de PVA. Se anexa el termograma correspondiente al polímero liofilizado de PVA.	47
Figura 3.7. Termogramas de a) PVA liofilizado y b) muestras de las series A y N de fibras bicapa de PVA:Eu/EtG fabricadas por electrohilado, así como las fibras simples de PVA en la región de fusión.	48
Figura 3.8. Curvas TGA a una velocidad de calentamiento de 10 oC/min para las muestras de las series A y N de fibras bicapa de PVA:Eu/EtG fabricadas por electrohilado, así como las fibras simples de PVA y PVA liofilizado.	50
Figura 3.9. Espectros de emisión de a) serie N y b) serie A de fibras bicapa de PVA:Eu/EtG fabricadas por electrohilado.	51

Capítulo 1

Antecedentes

En este capítulo se presenta el estado del arte de las áreas de aplicación de materiales a nanoescala, particularmente en energía y medio ambiente. Se describe una revisión del fundamento teórico sobre el cual se sustenta esta tesis, incluyendo las técnicas de fabricación y caracterización de nanofibras, específicamente la técnica de electrohilado.

Dos de los grandes problemas que enfrenta la sociedad a nivel mundial son los relativos a energía y medio ambiente. De acuerdo a la Agencia Internacional de Energía, se prevé un incremento sostenido en los requerimientos energéticos de 40% para 2035, siendo las fuentes tradicionales insuficientes para cubrir la demanda requerida [2]. Dicha necesidad, para una población actual de 7,300 millones de personas que se espera incremente a 8,500 millones en 2035, ha generado no sólo contaminantes ambientales en aire, tierra y agua, sino diversos tipos de degradación en el ecosistema en su conjunto [3]. Se proyecta que el 50% de los países a nivel mundial enfrenten problemas de abastecimiento de agua para 2025, el cual se verá incrementado a 75% para 2075. Por su parte, la contaminación de aire generada principalmente por la actividad humana incluye partículas suspendidas de diversos tamaños, monóxido y dióxido de carbono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre, entre otros contaminantes [4]. Ello ha generado en los últimos años diversas enfermedades derivadas de alimentos, agua y aire contaminados y consumidos por el humano. Se calcula que 4.2 millones de personas mueren anualmente por causas derivadas por exposición a contaminantes atmosféricos, mientras que 12.6 millones por exposición a agua o ingesta de contaminantes presentes en agua y alimentos [5].

Derivado de esto, es imperante la investigación en estas áreas, que permitan el desarrollo de procesos y productos para la conservación, almacenamiento y conversión de limpia de energía, así como la recuperación del medioambiente [6]. Ejemplos de desarrollos que son requeridos incluyen electrodos para catálisis en celdas de combustible, electrodos y separadores para baterías, celdas fotovoltaicas, supercapacitadores, mecanismos para el almacenamiento de hidrógeno, para almacenamiento de energía térmica, captura de dióxido

de carbono, sensado y filtros de contaminantes en aire, agua y alimentos, textiles protectores a UV, entre otros [7].

1.1. Nanotecnología y Nanomateriales

Una vía para ayudar en la resolución de algunos de los hitos en energía y medio ambiente es a través del desarrollo de nuevos materiales a escalas nanométricas que permitan la manipulación y mejora de sus propiedades térmicas, mecánicas, ópticas, catalíticas y eléctricas, entre otros [8].

El interés científico en esta área ha detonado en las últimas dos décadas, sin embargo, ha sido explotada desde hace cientos de años. Ejemplos de ello son los cristales fabricados por los romanos en el siglo IV a.C., los cuales contenían metales –como oro y plata–, nanoparticulados. Feynman es considerado el padre de la nanotecnología, quien menciona por primera vez (1960) sobre la posibilidad de controlar la materia a niveles atómicos [9].

La Ingeniería con precisión atómica (APT) o *Nanotecnología*, se refiere a un grupo de tecnologías que permite controlar la estructura de la materia a escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$), para producir nuevos materiales y dispositivos con cualidades únicas [10]. Tiene como propósito explorar y explotar las propiedades y fenómenos que suceden a esta escala, particularmente las nuevas propiedades físicas que presentan los nanomateriales [11]. Entonces, es un área interdisciplinaria que integra a la química, física, biología, ingeniería, matemáticas, computación, entre otras, cuyas múltiples aplicaciones abarcarían diversos campos del conocimiento aplicado.

Un *nanomaterial* se define como un material en el cual alguna de sus dimensiones se encuentra en el orden de 1 a 100 nm [12]. Se han desarrollado diversas técnicas para la fabricación de nanoestructuras, las cuales presentan ventajas y desventajas derivadas del proceso (**Tabla 1**), buscando que sean homogéneas en su dimensión nanométrica [13].

Ejemplos de nanomateriales o nanoestructuras son los coloides de puntos cuánticos o nanopartículas, nanocilindros, nanofibras y películas ultradelgadas [13]:

- ✓ Una *nanopartícula* o *punto cuántico* (0D), la forma más simple de nanoestructura, es una estructura cero dimensional que presenta efectos cuánticos diversos.
- ✓ Las *nanoestructuras unidimensionales* (1D) poseen una estructura ligeramente más compleja, donde una de sus dimensiones abarca el rango de centenas de nanómetros. Por ejemplo, nanofibras, nanotubos y nanocables.
- ✓ *Nanoestructuras bidimensionales* (2D) tales como los nanodiscos, se caracterizan por estar conformados de un conjunto de materiales unidimensionales.
- ✓ *Nanoestructuras tridimensionales* (3D), también llamados nanomateriales volumétricos, normalmente se refieren a metales y aleaciones como por ejemplo los nanogranos en una matriz [14].

Tabla 1.1. Algunas técnicas de fabricación de materiales nanoestructurados. Adaptada de [11].

Técnica	Uso
Crecimiento por fase de vapor	Para síntesis de nano partículas
Deposición de capa atómica	Para deposición de capas delgadas
Crecimiento por fase líquida	Procesado coloidal para la formación de nano partículas
Formación por fase sólida	Hacer nano partículas metálicas en un cristal
Crecimiento híbrido	Crecimiento de nanocables

Este trabajo de tesis se centra en la fabricación de matrices de nanofibras, es decir, de matrices de nanoestructuras unidimensionales.

1.2. Nanofibras y técnicas de fabricación

Específicamente 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. Así mismo, es factible el uso de membranas de nanofibras para la remoción de partículas suspendidas y otros contaminantes en aire y agua [15].

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) [16-17].

Existen diversas rutas para la fabricación estructuras 1D como haz de electrones, *focused-ion-beam writing*, litografía, síntesis hidrotérmica, depósito por vapor químico, *template-directed*, autoensamblado, síntesis interfacial, separación de fases, electrohilado (*electrospinning*), microfluídica, entre otras [18].

Todos estos métodos presentan beneficios y retos. Específicamente las nanofibras (simples o multicapa) pueden ser poliméricas o compositas (polímero/metal, polímero/cerámico o polímero/polímero), y fabricadas por diversos métodos como trefilado, separación de fases, autoensamblado o electrohilado.

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.

Particularmente, la técnica de *electrohilado* permite la fabricación de fibras continuas con diámetros de unas pocas micras a nanómetros en radio. Estas nanofibras, dan lugar a finas mallas y membranas que presentan características como alta relación superficie/volumen, alta 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, etc) y materiales [19].

1.2.1 Electrohilado

Antecedentes

Los antecedentes de la técnica se datan del s. XVI. Entonces, William Gilbert observó que al acercar ámbar a una gota de agua, esta formaba un cono que terminaba en pequeñas gotas disparadas desde la punta de dicho cono (actualmente conocido como *cono de Taylor*) [14, 20]. En 1745 Georg M. Bose describió la formación de un aerosol derivado de los potenciales eléctricos creados en la superficie de las gotas, mientras que en 1885 Rayleigh describió la

cantidad de carga requerida para poder deformar las gotas de un líquido, siendo quien brindó la primera explicación teórica del fenómeno de electrohilado [20]. La primera patente del proceso fue concedida a Gooley en 1900, quien propuso cuatro tipos de fluidos par la formación de fibras: cono convencional, cono coaxial, modelo asistido con aire y bicapa (*core-shell*) [14]. En 1914, Zeleny publicó un trabajo sobre el comportamiento de las gotas en la punta de capilares metálicos, buscando modelar matemáticamente el comportamiento de fluidos bajo fuerzas electroestáticas [21].

Anton 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. En 1936, C.L. Norton patenta el método de electrohilado asistido por un jet de aire [19, 22]. En 1966, Simons patentó un aparato para la producción de telas no tejidas ultra finas. Creó diferentes patrones usando electrohilado y encontró 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 [23]. En 1969, Taylor estudió el jet producido a partir de una gota de una solución de 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" por otros investigadores [24]. En 1971, Baumgarten fabricó 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. Mostró que el diámetro de las fibras alcanzó un valor mínimo después de un aumento inicial en el campo aplicado [25]. En 1987, Hayati y colaboradores estudiaron los factores que afectan la estabilidad del jet y el proceso electrohilado. Se encontró que con el aumento de la tensión aplicada los fluidos altamente conductores producen corrientes muy inestables que giraban en diferentes direcciones. Líquidos semiconductores y aislantes, tal como aceite de parafina, dieron como resultado jets líquidos estables [26].

Proceso de fabricación

La técnica es relativamente simple y se requiere poco equipo para ser efectuada, lo que la convierte en una técnica de bajo costo. Se basa en el empleo de una diferencia de potencial entre dos electrodos (típicamente entre 10-50 kV). Uno de ellos es un reservorio que contiene

la solución polimérica (generalmente una jeringa con aguja) y el otro un colector (plano, cilíndrico, 3D, fijo rotatorio), tal que al polarizarse las moléculas de la solución de interés se rompe la tensión superficial T de la solución por la presencia de la fuerza eléctrica F_E . Cuando $F_E = T$ se forma una estructura cónica (cono de Taylor) en la punta de la jeringa, mientras que para $F_E > T$ se crea un jet ultrafino que viaja hacia el colector. Dependiendo de solvente empleado, el peso molecular, concentración, propiedades mecánicas, pH y propiedades reológicas de la solución, será la morfología de las fibras obtenidas. Adicionalmente, parámetros físicos como temperatura, humedad relativa, voltaje, distancia entre colectores, presión, velocidad del colector, forma del colector, entre otros, intervendrán en el diámetro y morfología de las muestras. La **Figura 1.1** muestra un esquema del proceso [17].

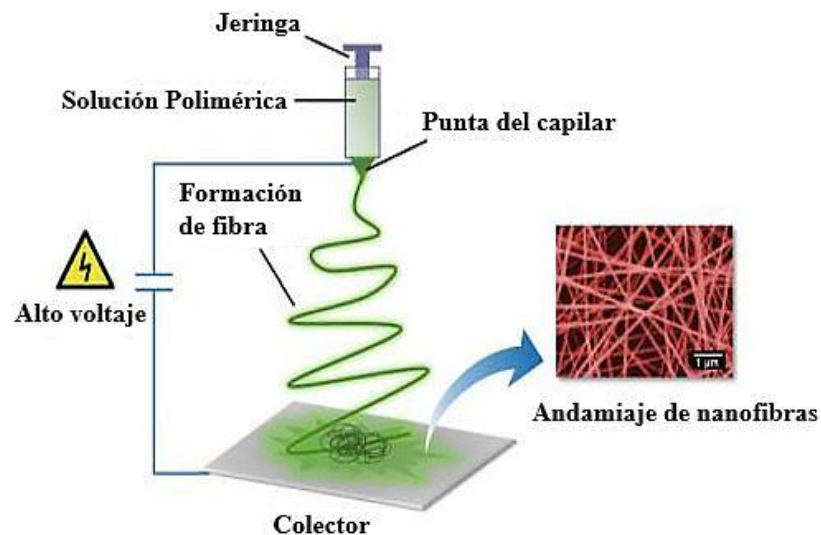


Figura 1.1. Técnica del electrohilado con imagen SEM de nanofibras resultantes. Tomada de [17].

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 [27]. 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 [17].

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 49.3° , dependiendo de si la solución de interés no es autosimilar (*nonself solution*) o autosimilar (*self-similar solutions*), respectivamente (**Figura 1.2**) [28].

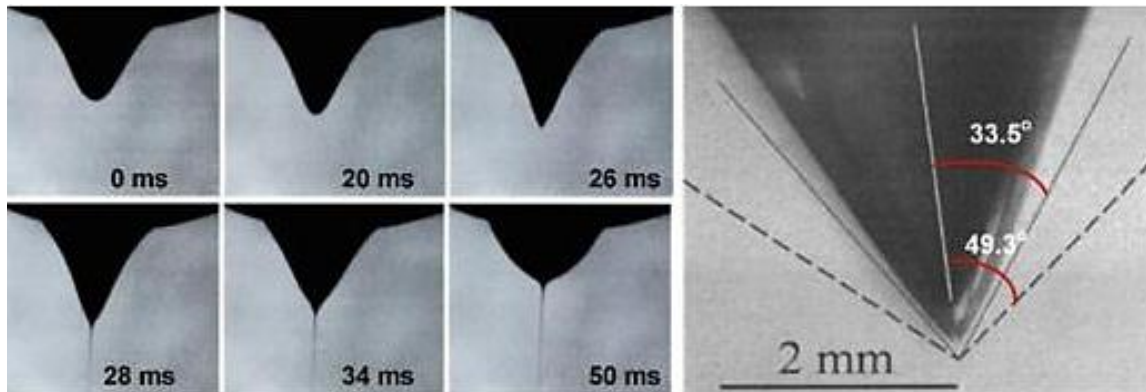


Figura 1.2. Variación del cono de Taylor en función del tiempo, bajo un potencial eléctrico constante. Tomada de [17].

Una vez que el jet sale del cono de Taylor, éste viaja una distancia corta en línea recta y es elongada ramificándose en configuraciones complejas. Diversas técnicas como análisis por video ultrarápido, interferencia de colores o rastreo de partículas, han servido para establecer que típicamente 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 empleado y a la magnitud del campo eléctrico producido [29]. La **Figura 1.3** muestra las diversas regiones que se generan durante el viaje del polímero desde el cono de Taylor hasta el colector. Particularmente, se observan las regiones estables, donde el jet viaja de forma lineal, así como las regiones de inestabilidad al término de la anterior región [29, 30]. Se han observado en promedio hasta tres diferentes disminuciones de diámetro en la región inestable, antes de que el solvente se evapore. Estos niveles de inestabilidad permiten que se formen nanofibras en lugar de rocío. 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} .

Parámetros

Durante el proceso de fabricación por electrohilado se controlan múltiples parámetros que pueden ser divididos en tres grupos: *i*) parámetros de la solución (viscosidad, conductividad, peso molecular y tensión superficial), *ii*) parámetros del proceso (voltaje aplicado, distancia

entre colectores y velocidad de inyección) y *iii*) parámetros ambientales (temperatura, humedad, composición de la atmósfera).

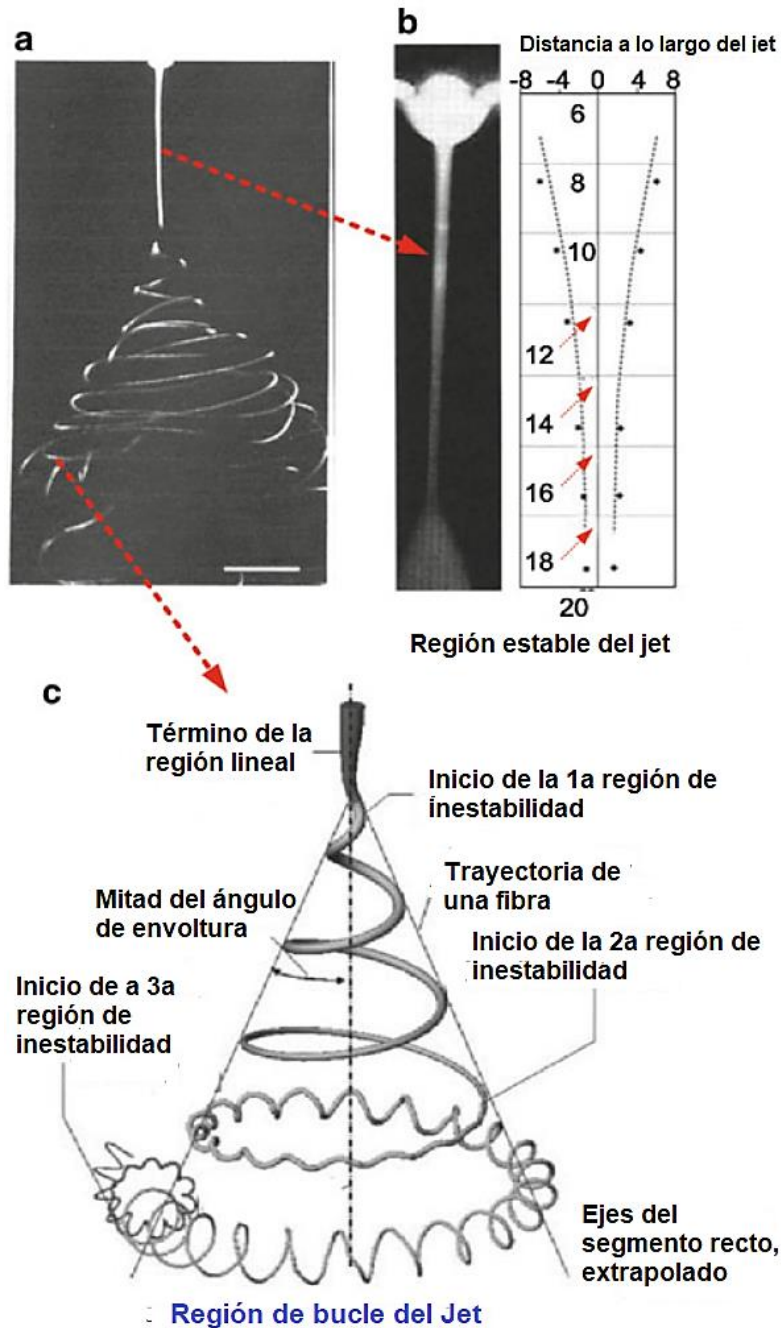


Figura 1.3. a) Observación experimental del proceso de electrohilado, b) región lineal. Tomada de [31, 32].

La **Tabla 1.2** resume los efectos principales que se generan sobre las fibras, los parámetros anteriormente mencionados.

Tabla 1.2. Parámetros del proceso de electrohilado y sus efectos en la morfología de las fibras. Adaptada de [31].

Parámetro	Efecto en la morfología
<i>Parámetros de las solución</i>	
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.
<i>Parámetros del proceso</i>	
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 inicial 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.
<i>Parámetros ambientales</i>	
Humedad	Alta humedad resulta en poros sobre las fibras.
Temperatura	Su incremento conlleva al decremento en el diámetro de las fibras.

Electrohilado coaxial

El electrohilado coaxial o bicapa (*core-shell*), es una variante del electrohilado convencional de una sola aguja. Es utilizado para fabricar nanofibras tipo bicapa en las que materiales de cambio de fase se encuentran en el “núcleo” de la fibra y están siendo recubiertos por una “capa” de solución polimérica (o composita). El recubrimiento puede ayudar a mantener la forma de la nanofibra y prevenir que el material de cambio de fase se escape de ella durante el proceso [19, 32]. Estas nanofibras *core-shell* tienen diversas aplicaciones en catálisis, fluidos, almacenamiento de gases y energía, así como también la liberación de fármacos, detección de metales pesados y/o biorremediación a sistemas ambientales.

Los elementos básicos que componen el sistema de electrohilado coaxial incluyen (Figura 1.4) [33]:

- Dos bombas de infusión que se encargan de inyectar un volumen de solución a una velocidad constante dada.
- Dos jeringas 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.

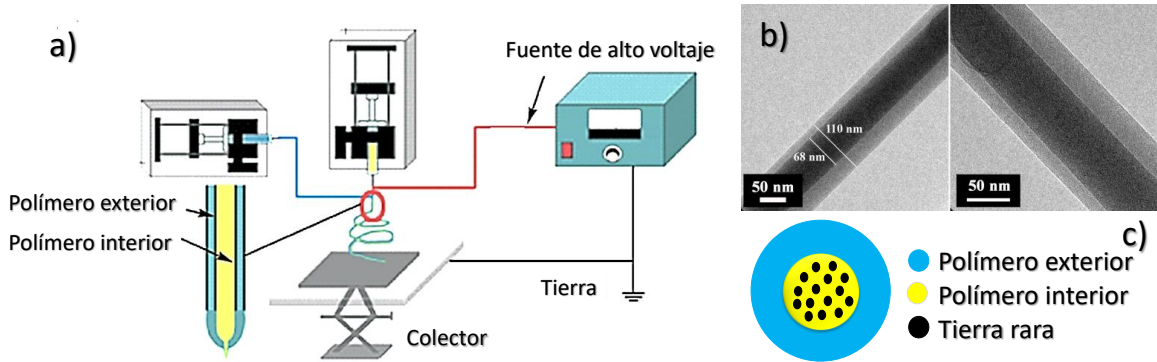


Figura 1.4. Configuración básica de un sistema de electrohilado coaxial. b) Tomada de [32].

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 nano fibras [31].

1.3 Polímeros

Los polímeros son materiales muy versátiles, de acuerdo con sus enlaces y estructura pueden ser flexibles o rígidos, tener una resistencia baja o alta, ser biodegradables o duraderos, entre otras características, lo que les da múltiples campos de aplicación. Así mismo, su uso también puede representar ciertas desventajas, como poseer menor resistencia que los metales o cerámicos, tienden a deformarse con el tiempo e incluso liberar residuos tóxicos.

Son moléculas compuestas por la repetición de entidades estructurales de menor tamaño llamadas unidades monoméricas o *monómeros*. Son compuestos orgánicos, basados en carbono, hidrógeno y diversos elementos no metálicos (**Figura 1.5**).

Las características físicas de un polímero dependen de diversos factores, entre ellos el peso molecular, la forma de la estructura de las cadenas moleculares y su comportamiento

ante perturbaciones físicas. Derivado de esto, es factible clasificarlos de acuerdo a características como [34-37]:

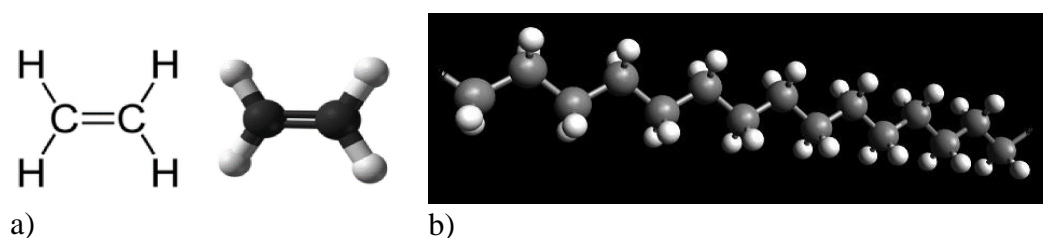


Figura 1.5. a) Representación y modelo de la estructura molecular del etileno, b) modelo tridimensional del polietileno. Adaptado de [34].

- **Peso molecular.** La longitud de las cadenas generadas durante la polimerización permiten la obtención de altos, medios y bajos pesos moleculares de un solo tipo de polímero derivado. Éste, afecta propiedades como la viscosidad y la presión osmótica.
- **Propiedades térmicas.** Divide los polímeros en *termoplásticos* y *termoestables*. Los primeros se funden al aplicarse calor por lo que pueden fluir y moldearse con facilidad, además se solidifican cuando se enfrían en ciclos termodinámicos estáticos. Ejemplos: polietileno, poliestireno y vinilos (plásticos). Por su parte, los termoestables están compuestos por cadenas entrecruzadas, pueden fluir y moldearse al principio pero una vez que se les aplica calor, luz o presión sufren un entrecruzamiento entre sus cadenas. Presentan ciclos termodinámicos fuera de equilibrio, causando una degradación en la estructura. Ejemplos: cementos, fenólicos, urea y epoxis (pegamentos y resinas).
- **Forma.** Según la forma en la que se unen unas con otras las cadenas de monómeros se clasifican como *lineal*, *ramificado*, *entrecruzado* o *reticulada tridimensional*. Los lineales son cadenas sencillas unidas en forma de hilo. Las ramificadas poseen una cadena principal conectada con otras cadenas secundarias, cortas, largas o en forma de estrella. Los polímeros entrecruzados, por su parte, son cadenas lineales que se unen transversalmente entre ellas por medio de enlaces covalentes, mientras que los polímeros reticulados están formados de monómeros trifuncionales que pueden formar redes tridimensionales. Un polímero entrecruzado se puede clasificar como reticulado (**Figura 1.6**). Algunos polímeros pueden pertenecer a más de un grupo según las condiciones de polimerización. Ejemplo: Un polímero predominantemente

lineal puede tener un número limitado de ramas. Estos cambios afectan características como la cristalinidad, rigidez, resistencia mecánica, claridad óptica, entre otras.

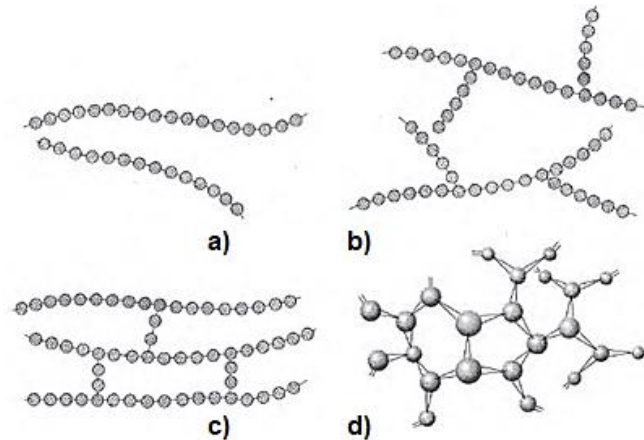


Figura 1.6. Representación esquemática de estructura (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada y (d) reticulada tridimensional. Cada círculo es una unidad monomérica. Tomada de [34].

- **Composición.** Cuando la cadena de monómeros está conformada de unidades monoméricas iguales se les llama *homopolímeros*. En cambio, cuando contiene diversos tipos de unidades se conocen como *copolímeros*. Estos últimos suelen sintetizarse con el propósito de obtener propiedades que sean intermedias, superiores o simplemente diferentes a las de los homopolímeros.
- **Ordenamiento.** Cuando nos referimos a copolímeros existen distintos tipos de secuencias en las cadenas, según las condiciones de polimerización y la distribución de monómeros: *al azar* (cuando los dos monómeros se encuentran distribuidos aleatoriamente en la cadena), *alternada* (las dos unidades que lo componen alternan uno a uno posiciones dentro de la cadena), *bloques* (son bloques de cierta cantidad de monómeros los que se alternan en vez de uno solo) e *injerto* (su cadena principal está formada de un tipo de monómero y las ramificaciones por otro). Ver **Figura 1.7**.

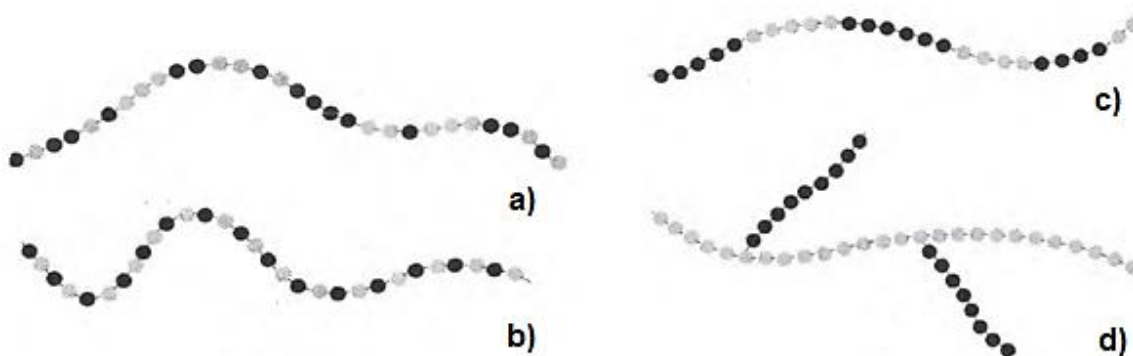


Figura 1.7. Representación esquemática de ordenamiento (a) al azar, (b) alternada, (c) en bloques y (d) de injerto. Cada círculo es una unidad monomérica. Tomada de [34].

- **Origen.** Son biológicos o sintéticos. Los *biológicos* o *biopolímeros*, provienen tanto de plantas como de animales. Sus propiedades biológicas los hacen candidatos atractivos para la fabricación de nanomateriales con aplicación biomédica por sus terminales reactivos. Por su parte, los polímeros *sintéticos* son materiales diseñados a partir de la producción de monómeros adecuados y producidos por síntesis de reacciones químicas controladas en el laboratorio. Por lo general, estos son utilizados para la fabricación de plásticos y fibras dadas sus propiedades mecánicas.
- **Estructura.** Existen dos regiones que describen las propiedades del polímero: una *crystalina* y una *amorfa*. Un polímero es amorfo cuando la posición de las moléculas lineales es completamente aleatoria, mientras que uno *crystalino* tiene sus cadenas lineales adyacentes completamente alineadas. Los polímeros con mayor cristalinidad muestran una mayor resistencia y dureza pero menor elasticidad, módulo de Young y resistencia química. Presentan un índice de refracción más alto que la matriz amorfa, lo que los hace opacos o translúcidos, contrario a los polímeros amorfos quienes pueden ser completamente transparentes. Cuando los polímeros cristalinos se estiran, las cadenas de polímero se Afenómeno llamado estrangulamiento.

En este trabajo de tesis se emplearon dos polímeros y un lantánido fotoluminiscente: Alcohol polivinílico (PVA), etilenglico (EtG) y hexahidrato de cloruro de europio III (Eu).

1.3.1 Precursores

Alcohol polivinílico (PVA)

El alcohol polivinílico (PVA, $[-CH_2CHOH-]_n$) es un polímero sintético hidrofílico y semicristalino. PVA 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 [38]. 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% [39]. Un aumento del número de hidroxilos lleva a la formación de enlaces de hidrógeno fuertes entre los grupos hidroxilos intermoleculares, restringiendo su solubilización en agua. Por otro lado, el aumento de los grupos acetato debilita las conexiones intermoleculares de los grupos hidroxilo vecinos, aumentando su solubilidad. La solubilización del PVA con grado de hidrólisis del 98.5% o mayor, puede ser hecha en agua a 70°C, debido a la alta energía asociada a la disolución de la fase cristalina. Después de la disolución, el PVA se mantiene en solución acuosa incluso a temperatura ambiente [40].

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 [41].

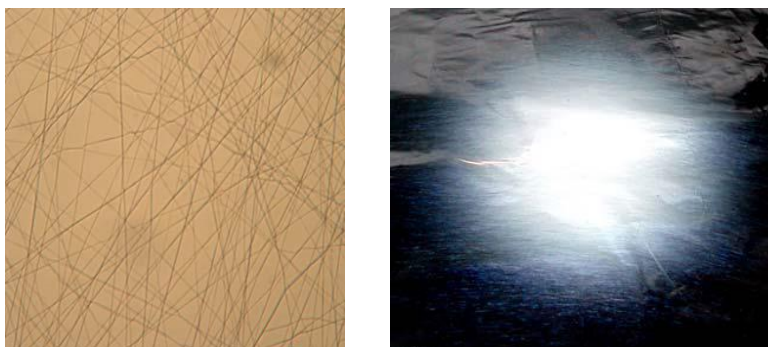


Figura 1.8. a) Morfología de las fibras de PVA. b) Fibras de PVA depositadas sobre el colector de aluminio. Tomadas de [42].

Europio (Eu)

El Europio (Eu) es un elemento que pertenece a las tierras raras o lantánidos. Son una serie de elementos con números atómicos de 57 a 71, quienes presentan estructuras grandes dados su alta carga iónica y radio iónico grande. Algunos lantánidos han sido empleados combinadamente con polímeros para incrementar su radio iónico y conferirles mayor capacidad de atracción iónica a sus terminales reactivos. Corresponden a metales de transición que van desde $4f^0$ hasta $4f^{14}$, dado que llenan la capa electrónica $4f$. Las líneas espectrales de emisión de Eu^{3+} están situadas en una región de color rojo, que corresponde a las transiciones ($4f^6$) del estado excitado 5D_0 a 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). La emisión $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ es adecuada para determinar las características espectrales de Eu^{3+} [43] como se muestra en la **Figura 1.9**.

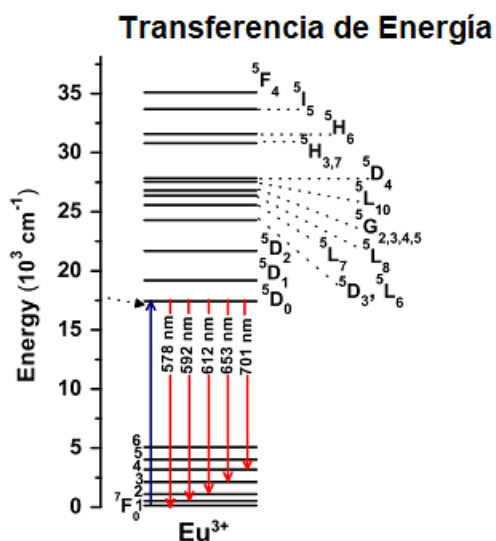


Figura 1.9. Resumen de los niveles de energía del estado excitado electrónico para los iones Eu^{3+} . Tomada de [44].

El Eu se ha utilizado anteriormente en fabricación de nanofibras coaxiales (**Figura 1.10**) observándose propiedades bifuncionales (magnéticas/fotoluminiscentes), es decir que poseen tanto una mayor intensidad de fluorescencia como saturación de magnetización diámetro promedio de 133 ± 17 nm. Estos nanomateriales bifuncionales fotoluminiscentes magnéticos se han utilizado en diagnósticos médicos e imágenes ópticas [45].

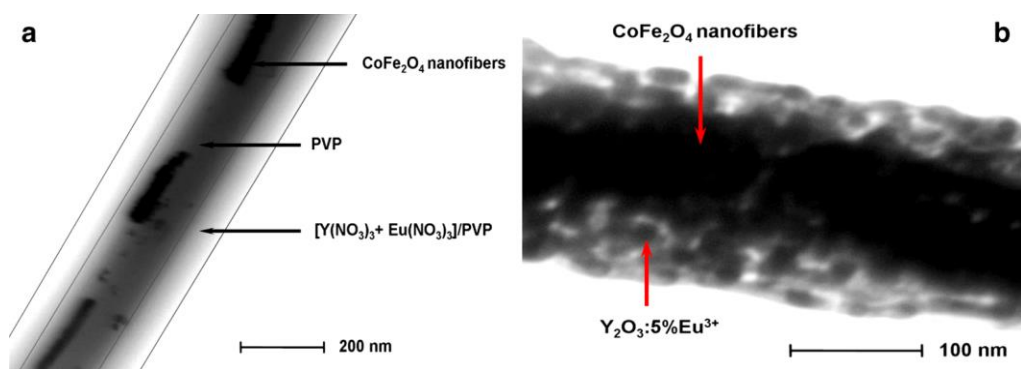


Figura 1.10. a) Imagen de la composición de las nanofibras coaxiales. b) micrografía TEM de las nanofibras. Imagen tomada de [41].

Etilenglicol (EtG)

El Etilenglicol (EtG, $C_2H_6O_2$) es el diol más sencillo. Es ligeramente viscoso ($1.61 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}^2$), incoloro e inodoro, con un elevado punto de ebullición ($197 \text{ }^\circ\text{C}$) y un punto de fusión de aproximadamente $-12 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 [46]. En nuestro caso el Eu está disuelto en etilenglicol, dando así un material híbrido líquido. Anteriormente se han preparado nuevos 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+} [47].

1.4 Técnicas de caracterización

Los métodos instrumentales son cuantitativos, semi-cuantitativos y cualitativos, los cuales explotan diversas propiedades físicas y químicas de la muestra de interés para determinar otras como conductividad, absorción o emisión de luz, relación masa/carga o la fluorescencia, composición, morfología, tamaño de partícula, espesor, entre otras características, entre otras

[48]. La **Tabla 1.3** resume las técnicas empleadas en este trabajo de tesis, incluyendo la información que se puede obtener mediante ella.

Tabla 1.3. Técnicas de caracterización. Adaptada de [48, 49].

Técnica	Acrónimo	Información Obtenida
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	FTIR	Identificación de enlace átomo-átomo, grupos funcionales y estructuras moleculares.
Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC	Capacidad calorífica, entalpía, entropía y energía de Gibbs de transición de fase.
Termogravimetría	TGA	Temperatura de transición de fase.
Microscopía Electrónica de Barrido	SEM	Morfología de la superficie, simulación 3D, cristalografía superficial.
Difracción de rayos X	XRD	Identificación de fases presentes, estructura cristalina y tamaño de partícula.
Fotoluminiscencia	PL	Propiedades fotoluminiscentes del material, emisión y absorción de energía.

1.4.1 Espectrómetro de infrarrojo de Transformada de Fourier

Se utiliza para el análisis cualitativo y la determinación estructural, además del análisis cuantitativo de muestras complejas mediante espectrometría de absorción y emisión. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todas son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía, vibracionales o rotacionales, a otros. El resultado de dichas bandas vibracionales se grafica en un interferograma de número de onda (usualmente de 4000 a 400 cm^{-1}) en función de la absorbancia (o transmitancia), lo cual representa una característica distintiva de cada material cuando se trata de la llamada huella dactilar. La región del infrarrojo del espectro abarca el rango de longitud de onda entre 12,800 y 10 cm^{-1} . Usualmente se dividen en tres regiones: IR cercano (12,800-4000 cm^{-1}), medio (4,000–200 cm^{-1}) y lejano (200–10 cm^{-1}). La preferencia por la escala lineal de número de onda, se debe a la directa proporcionalidad que existe entre la magnitud y la energía o la frecuencia. La frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia de la vibración molecular, que en realidad es la responsable del proceso de absorción. Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de

rotación, así el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos [50].

Para una molécula sencilla diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción. Sin embargo, en el caso de las moléculas poliatómicas este tipo de análisis es muy complejo debido al número de centros de vibración y a las interacciones que aparecen entre algunos de estos centros. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: *tensión* y *flexión*. La primera supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre átomos. La segunda se caracteriza por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Para describir un sistema molecular se utiliza la teoría del oscilador armónico.

Un equipo para realizar un espectro infrarrojo se basa en el interferómetro de Michelson. Este, se utiliza para modular la radiación de la región óptica. El dispositivo divide un haz de radiación en dos haces de similar potencia y posteriormente los recombina de tal forma que las variaciones de intensidad del haz recombinao se puede medir en función de las diferencias de longitud de onda de los caminos de los dos haces (**Figura 1.11**). La diferencia de fase de la onda del haz reflejado y el haz transmitido puede ocasionar interferencia constructiva o destructiva, y en caso de que esta interferencia varíe, la intensidad de la radiación infrarroja variará también.

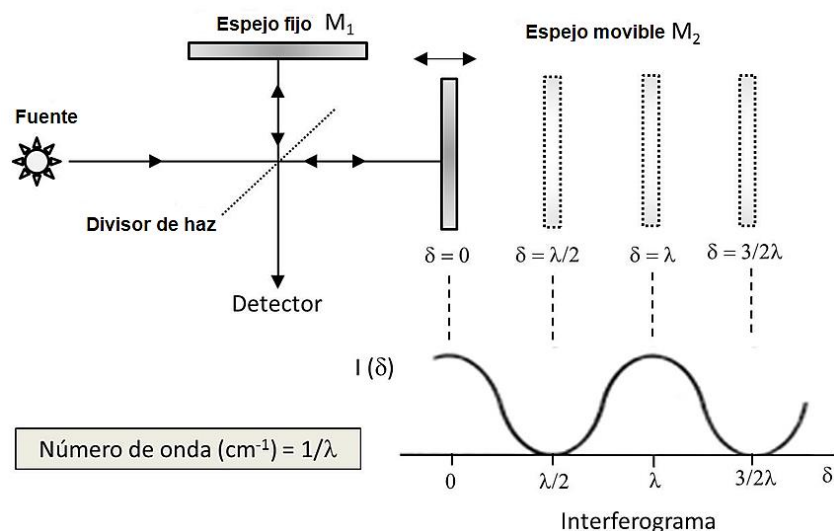


Figura 1.11. Esquema de un interferómetro de Michelson.

La diferencia de los caminos ópticos de los dos haces se denomina retardo δ . Una representación gráfica de la potencia radiante de salida del detector frente a δ se denomina interferograma. La relación entre la frecuencia óptica de la radiación y la frecuencia del interferograma está dada por (1):

$$f = \frac{2v_m}{c} \nu \quad (1)$$

donde v_m es la velocidad constante del espejo, ν es la frecuencia óptica de la radiación y c la velocidad de la luz. Para decodificar la señal se utiliza la transformada de Fourier (FT) tal que la amplitud o potencia radiante de haz que incide en el interferómetro sea transformada matemáticamente a una en función del número de onda. Por lo tanto, la onda del interferograma se puede describir por (2):

$$P(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi f t) \quad (2)$$

donde $P(\delta)$ es la potencia de la señal, $B(\bar{\nu})$ es la mitad de la potencia en función del número de onda $\bar{\nu}$, f el dominio de frecuencia y t el dominio del tiempo. Considerando que $v_m = \frac{\delta}{2t}$ y $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$, (2) quedaría establecida como:

$$P(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}). \quad (3)$$

Para una fuente continua, el interferograma se puede representar como la suma de un número de onda infinito de términos coseno, esto es:

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (4)$$

Y la transformada de Fourier de esta integral es:

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\delta \quad (5)$$

En la instrumentación, las ecuaciones anteriores no se pueden utilizar tal como están escritas, dado que el haz contiene radiación con números de onda desde cero hasta infinito y que el mecanismo de transmisión del espejo es de longitud infinita. Las transformaciones de Fourier con una computadora requieren que la señal de salida del detector esté digitalizada;

esto es, la señal de salida se debe muestrear periódicamente y almacenarse en forma digital [50].

1.4.2 Termogavimetria (TGA)

Es una técnica en la que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de los productos de la reacción en función de la temperatura. El análisis consiste en registrar continuamente la masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo, al incrementar la temperatura de la muestra (de forma lineal). La representación del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Algunas de las aplicaciones más comunes de la termogravimetría incluyen la degradación térmica de muestras de polímeros (cinética y mecanismo); estabilidad térmica de muestras de polímeros; degradación oxidativa; reacciones de estado sólido; determinaciones de humedad, volátiles y cenizas; procesos de absorción, adsorción y desorción; composición de plásticos y materiales compuestos e identificación de polímeros. En el caso de nanomateriales, permite determinar la capacidad del material para mantener sus propiedades térmicas y el estudiar las reacciones en la descomposición de materiales sólidos y líquidos [51].

La preparación de la muestra incluye su reducción a polvo (preferentemente). El ensayo consiste en calentamiento de la muestra, con velocidad controlada, hasta que el material se descomponga completamente. La velocidad de calentamiento está relacionada con la rapidez de la pérdida de masa por lo que para comparar estudios, ésta debe ser la misma entre las diversas muestras.

La instrumentación del equipo consiste en (**Figura 1.12**):

- Una *microalanza analítica* capaz de proporcionar información cuantitativa sobre las muestras cuyas masas van desde 1 mg hasta 100 g.
- Un *horno* con un rango usual desde temperatura ambiente hasta 1500°C con una rampa promedio de calentamiento o enfriamiento de cero a 200 °C/min.
- Un *sistema de gas de purga* para proporcionar una atmósfera inerte o reactiva.
- Un *sistema de registro de masa y temperatura*.

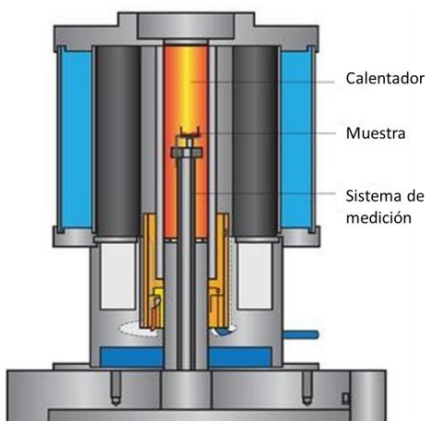


Figura 1.12. Diagrama de un equipo TGA. Modificada de [52].

La temperatura registrada en un termograma es “idealmente” la temperatura real de la muestra. Esta temperatura se mide generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del recipiente de la muestra, teniendo un retraso o adelanto a la temperatura real de la muestra, la cual debe compensarse para ajustar la tensión del calentador. La reproducibilidad común de barrido es de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ en todo el intervalo de operación del instrumento [50].

Existen dos tipos de experimentos dinámicos e isotérmicos [50]:

i) Dinámico: La muestra se somete a procesos de calentamiento (o enfriamiento) constante. En este tipo, se obtiene la variación de flujo de calor en función de la temperatura.

ii) Isotérmico: Se calienta inicialmente la muestra hasta una temperatura que se mantiene constante durante el resto del ensayo. Se obtiene la variación del flujo de calor en función del tiempo.

Existe otro tipo de análisis de termogravimetría denominado “termogravimetría diferencial”, donde se registra la variación de la masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo. En la **Figura 1.13** se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional y b) diferencial.

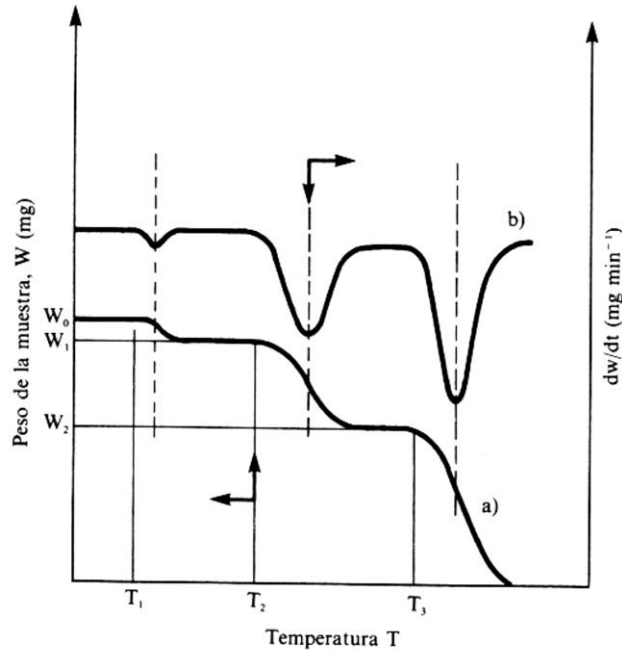


Figura 1.13. Termograma típico a) curva primaria (TGA) y b) curva secundaria (DTGA). Tomada de [50].

1.4.3 Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis calorimétrico diferencial (DSC) es una técnica que determina el flujo calorífico diferencial que se necesita para mantener una muestra de un material y una referencia inerte (generalmente una cápsula vacía) a una misma temperatura. Cuando la muestra experimenta un cambio en su estado físico o químico se produce una absorción o liberación de calor (procesos endotérmicos o exotérmicos en el material, respectivamente). De un análisis DSC de polímeros puede determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de cristianización T_c y temperatura de fusión T_m .

Existen dos tipos de métodos para obtener datos en DSC: i) *potencia compensada* y ii) *flujo de calor*. En el primero, la muestra y el material de referencia se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. En el segundo, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente.

La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en

función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en dos recipientes idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor), se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición [53]. La **Figura 1.14** muestra el diagrama típico de un sistema DSC [50].

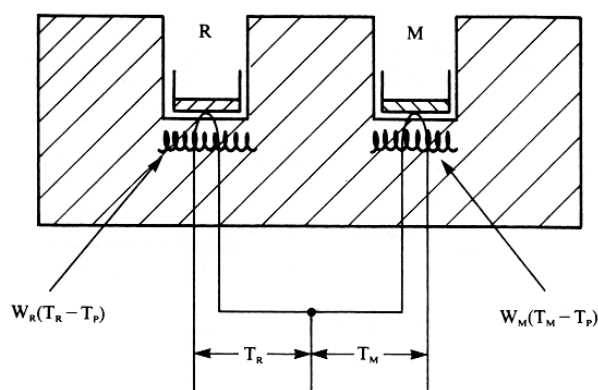


Figura 1.14. Esquema de un aparato de DSC [50].

Ambas cápsulas que contienen la muestra y la referencia están equipadas con un sensor para la medida de su temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas celdas a una temperatura programada T_p . Las temperaturas instantáneas de cada celda (T_m y T_R) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_p . El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada celda y la temperatura programada, es decir:

$$E_m = W_m(T_m - T_p) \quad (7)$$

$$E_R = W_R(T_R - T_p) \quad (8)$$

donde (7) y (8) son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_m y W_R son constantes del sistema que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica. La diferencia de energía, $DE = E_m - E_R$, requerida para mantener

las dos celdas a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura (T_p , T_m o TR) o en función del tiempo a temperatura constante [50].

1.4.4 Difracción de rayos X (XRD)

El método de difracción de rayos X brinda información sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos en los materiales cristalinos. Las técnicas de difracción aprovechan la dispersión de radiación desde un gran número de sitios. Se concentran en dispersión proveniente de átomos, grupos de átomos y moléculas, principalmente en cristales. Se basa en que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único tal que si se presenta una igualdad exacta entre un diagrama desconocido y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química. La difracción de rayos X en muestras policristalinas permite abordar la identificación de fases cristalinas, puesto que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medición del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., son algunas de las características que se pueden obtener con esta técnica. De estos patrones se puede identificar:

- Los espacios promedio entre capas o columnas de átomos.
- La orientación de un cristal o grano.
- La estructura cristalina de un material desconocido
- El tamaño, forma y tensión interna de regiones cristalinas pequeñas.

La identificación de especies a partir de su diagrama de difracción se basa en la posición de las líneas (en términos de 2θ) y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos de una red cristalina (**Figura 1.15**). La técnica explota la *ley de Bragg* (Ecuación 9), considerando los puntos de la red en un conjunto de planos paralelos entre sí separados una distancia d (planos de reflexión). Supóngase que un haz de rayos X con una longitud de onda $\lambda/4$ incide sobre el medio cristalino con un ángulo θ y que cada punto de la red reemite la radiación con la misma longitud de onda. Cada una de las ondas emitidas por cada punto de la red interfieren entre sí, y la amplitud de la onda total resultante tomará el valor máximo cuando todas las

ondas interfieran constructivamente (estén en fase). Esta condición se cumple cuando la diferencia en el camino óptico recorrido por cada onda es un número entero n veces la longitud de onda λ de la radiación, es decir:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (9)$$

donde θ es el ángulo de Bragg y n el orden de la reflexión. Considérese una distancia interplanar d particular y un plano de referencia. Si $n = 0$, sólo los átomos pertenecientes al plano de referencia cumplen la condición de Bragg. Si $n = 1$, la condición de Bragg se cumple entre los átomos del plano de referencia y el plano contiguo. Si $n = 2$, la difracción se produce entre el plano de referencia y otro a una distancia $2d$; y así sucesivamente [50].

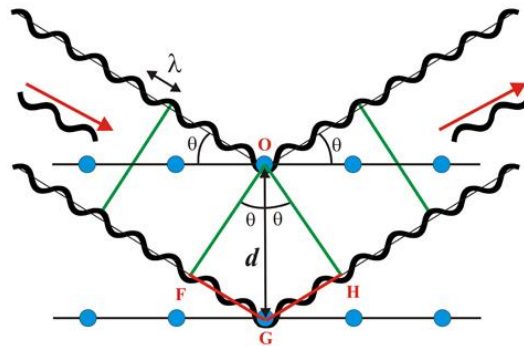


Figura 1.15. Frentes de onda emergentes (tras la reflexión) están en fase, se observará intensidad reflejada (ley de Bragg). Imagen tomada de [54].

1.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Es una técnica que 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. Al hacer incidir un haz de electrones primarios sobre la muestra analizada, se producen distintos tipos de emisiones de electrones que son colectados con diversos detectores:

- *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.

La **Figura 1.16** muestra el proceso general del experimento SEM. Una muestra sólida se irradia con un haz primario de electrones, la cual emite electrones secundarios.

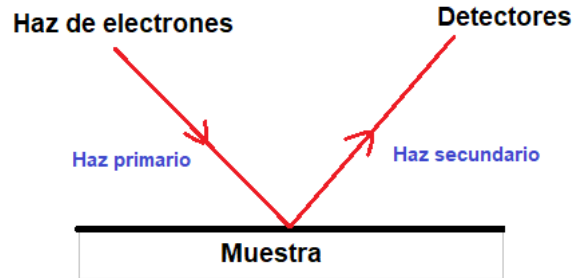


Figura 1.16. Esquema general de la espectrometría de superficies.

El haz secundario es consecuencia de un proceso de dispersión de evaporación por la emisión de 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 [55].

La **Figura 1.17** muestra el esquema de un instrumento SEM, el cual utiliza básicamente un cañón de electrones, un sistema de focalización de electrones, un objetivo y un detector de electrones en una cámara al alto vacío (10^{-9} Torr).

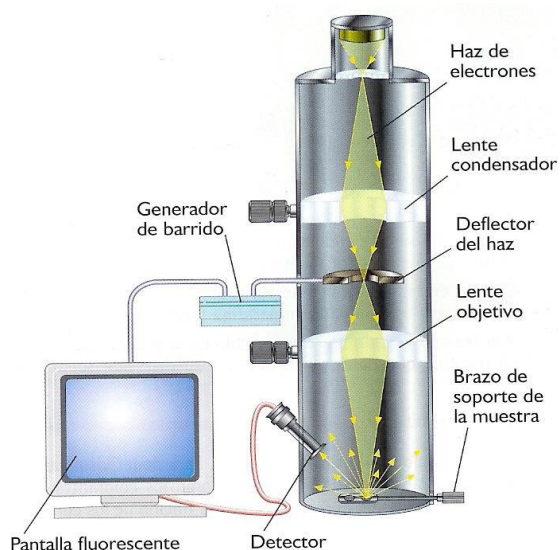


Figura 1.17. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [56].

1.4.6 Fotoluminiscencia (PL)

Los fenómenos de fotoluminiscencia (PL) envuelven a la absorción de energía y la subsecuente emisión de luz. Esta técnica óptica, también denominada “fluorescencia molecular”, implica en la excitación de moléculas de un elemento para dar una especie cuyo espectro de emisión suministra información para el análisis cualitativo y cuantitativo. La excitación de las moléculas no conlleva un cambio en el espín del electrón y presenta una vida corta (del orden de nanosegundos).

La **Figura 1.18** corresponde a la excitación y correspondiente emisión de un fluorocromo típico. Los espectros son generados por un espectrofluorímetro, que está integrado por un espectrómetro de excitación y uno de análisis. El experimento consiste en irradiar la muestra de interés con una longitud de onda para la cual fluoresca. Una vez seleccionada y fijada la longitud de onda para la cual la emisión es más intensa (brillante), se realiza un barrido de la emisión que es colectado con el espectrómetro de análisis.

La emisión fotoluminiscente es de mayor longitud de onda que la radiación utilizada para su excitación. La fluorescencia tiene lugar en sistemas químicos gaseosos líquidos y sólidos tanto sencillos como complejos. La diferencia entre las longitudes de onda de estas bandas se conoce como corrimiento de Stoks [57].

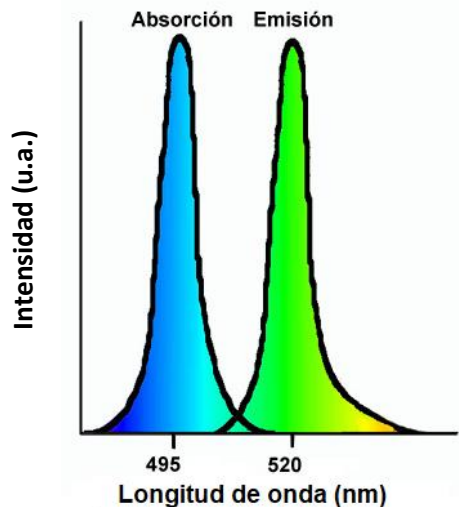


Figura 1.18. Espectro genérico de excitación y emisión de una muestra fluorescente.

La absorción de energía, que se utiliza para excitar la luminiscencia, se realiza en la red o por impurezas presentes. En la mayoría de los casos, la emisión tiene lugar en los iones de la impureza, que, cuando generan la emisión deseada, se llaman *iones activadores*. Cuando los iones activadores muestran una absorción demasiado débil se pueden agregar un segundo tipo de impurezas (*sensibilizadores*), quienes primero absorben la energía y luego la transfieren a los activadores. La longitud de onda de emisión puede modificarse agregando las impurezas adecuadas, sin cambiar la red cristalina a la cual se agregan. Particularmente las tierras raras poseen la capacidad de funcionar como activadores, sin influir químicamente en sus alrededores. La PL ocurre cuando se excita con un fotón (a menudo ultra-violeta) y el proceso de emisión es una liberación de energía en forma de fotón [57]. La **Figura 1.19** muestra el mecanismo básico de PL en los centros de activación y en iones de impurezas, respectivamente. En la red del *host* con activador, el activador es directamente excitado por la energía entrante; el electrón en él absorbe energía y se eleva a un estado excitado. El estado excitado regresa al estado fundamental por emisión de radiación [58].

Hay varias posibilidades de volver al estado fundamental. La emisión observada desde un centro luminiscente es un proceso de decaimiento radiactivo al estado fundamental. La **Figura 1.20** muestra el diagrama de coordenadas de configuración en una emisión de banda ancha. La suposición se hace en un desplazamiento entre las parábolas del estado

fundamental y el estado excitado. Tras la excitación, el electrón se excita en una banda óptica amplia y se lleva a un alto nivel de vibración del estado excitado.

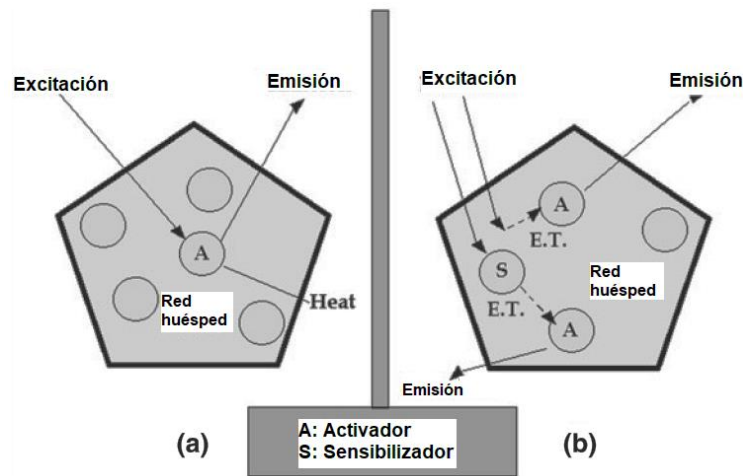


Figura 1.19. Diagrama esquemático de a) excitación directa y b) excitación indirecta por transferencia del sensibilizador al activador y a la red.

El centro a partir de entonces se relaja al nivel vibratorio más bajo del estado excitado y entrega el exceso de energía a los alrededores. Esta relajación usualmente ocurre de manera no radiativa. La energía absorbida por los materiales luminiscentes que no se emite como radiación se disipa en la red cristalina. Desde el nivel vibratorio más bajo del estado excitado, el electrón regresa al estado fundamental mediante la emisión de fotones. La transferencia radiativa consiste en la absorción de la luz emitida desde una molécula o ion donante por la especie aceptora. Para que se produzca dicha transferencia, la emisión del donante debe coincidir con la absorción del aceptor. Los niveles electrónicos excitados de las tierras raras en los sólidos decaen de forma no radiativa por las vibraciones de la red (fonones). Cuando la banda de energía entre el nivel excitado y el siguiente nivel electrónico más bajo es mayor que la energía del fonón, se emiten varios fonones para cerrar la brecha de energía, conocida como “Relajación multifónica”. La conversión ascendente en su sentido más general es el fenómeno por el cual uno o más fotones de menor energía son absorbidos por un material y reemitidos como un fotón de mayor energía. Los materiales capaces de causar este efecto se conocen como convertidores ascendentes. Un tipo importante de convertidor ascendente se basa en sales dopadas con tierras raras (RE) de varios metales, generalmente fluoruros, en cristal sólido o matrices de vidrio.

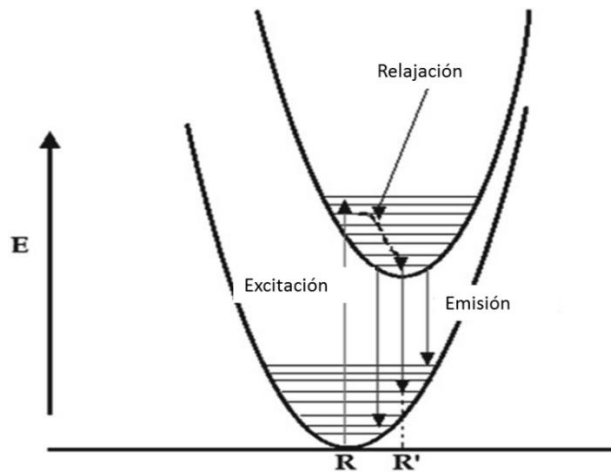


Figura 1.20. Diagrama de coordenadas configuracional en un centro luminiscente.

La **Figura 1.21** resume esquemáticamente algunos de los procesos de absorción-emisión que conducen a la conversión ascendente, aunque limitada ya que no presenta esquemas de conversión descendente. Las flechas verticales representan la absorción o emisión de un fotón, mientras que las flechas curvas representan la transferencia de energía entre especies (generalmente iones) [57].

- El mecanismo (a) es el más común en los sistemas de RE. Aquí, dos iones RE excitados (de la misma especie o diferentes) transfieren su energía a un tercer ión que emite desde el estado de energía superior.
- En (b), la absorción inicial conduce a un estado excitado intermedio, que vive el tiempo suficiente para permitir la absorción fácil de un segundo fotón para dar un estado excitado más alto, de ahí su nombre de absorción de 2 pasos. La emisión de esto da claramente una mayor energía, conversión ascendente y fotón. Los mecanismos relacionados con (a) y (b) pueden involucrar pasos de absorción posteriores para alcanzar estados excitados aún mayores, antes de la luminiscencia. Además, no solo hay varios otros procesos distintos para la conversión ascendente de RE, sino que también hay procesos combinados, algunos de los cuales incluyen pasos de conversión descendente convencionales, El mecanismo (c) es absorción de dos fotones, esta vez sin un estado real de excitación intermedio. Esto implica la absorción

simultánea de dos fotones, que inevitablemente tiene una menor probabilidad y, por lo tanto, el mecanismo es mucho menos eficiente.

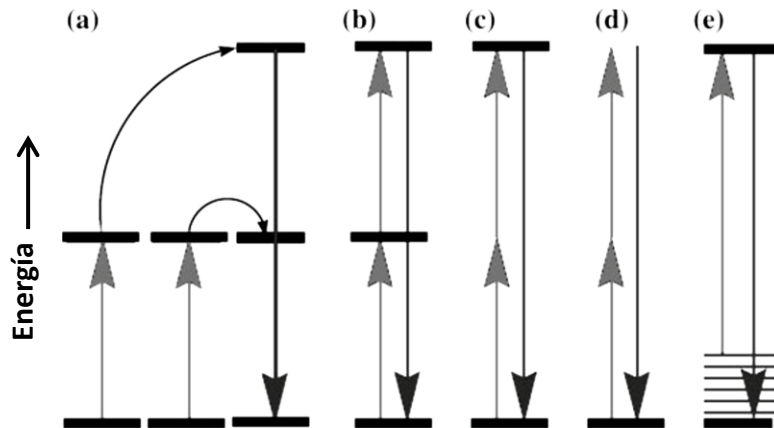


Figura 1.21. Representaciones simplificadas de algunos procesos de conversión ascendente.

- El mecanismo (c) es absorción de dos fotones, esta vez sin un estado real de excitación intermedio. Esto implica la absorción simultánea de dos fotones, que inevitablemente tiene una menor probabilidad y, por lo tanto, el mecanismo es mucho menos eficiente.
- Segunda generación de armónicos (SHG) (d), bajo óptica no lineal (aunque los mecanismos (a) - (c) también son de carácter no lineal). Aquí, la interacción de dos fotones en el material de SHG no se produce por medio de ningún estado de energía excitada.
- Finalmente, el mecanismo de conversión ascendente representado por (e) a veces se llama absorción de banda caliente. Un electrón en un nivel vibracionalmente excitado del estado fundamental de una especie es excitado. Luego la emisión regresa a un nivel de vibración más bajo dentro del estado fundamental, y se observa una conversión ascendente por solo unas pocas unidades de energía térmica.

Capítulo 2

Metodología y desarrollo experimental

En este capítulo se describe la metodología aplicada en la realización del presente trabajo de tesis, incluyendo 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 compositas de~~

2.1. Metodología

El presente trabajo de tesis puede ser dividido metodológicamente en dos secciones:

- 1) ***Estandarización de un protocolo para la fabricación del sistema de fibras coaxiales PVA/Eu:EtG***
 - a) Estandarización de un protocolo para la síntesis de soluciones biopoliméricas de los tres sistemas de nanofibras.
 - b) Determinación de las condiciones de electrohilado para la fabricación de los tres sistemas de nanofibras.
- 2) ***Caracterización morfológica, composicional y propiedades térmicas y fotoluminiscentes de las muestras de PVA/Eu:EtG fabricadas***
 - a) Microscopía electrónica de barrido (SEM).
 - b) Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).
 - c) Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
 - d) Termogravimetría (TGA).
 - e) Difracción de Rayos X (XRD).
 - f) Fotoluminiscencia (PL).

La metodología empleada para la realización del presente trabajo de tesis se resume en la **Figura 2.1**.

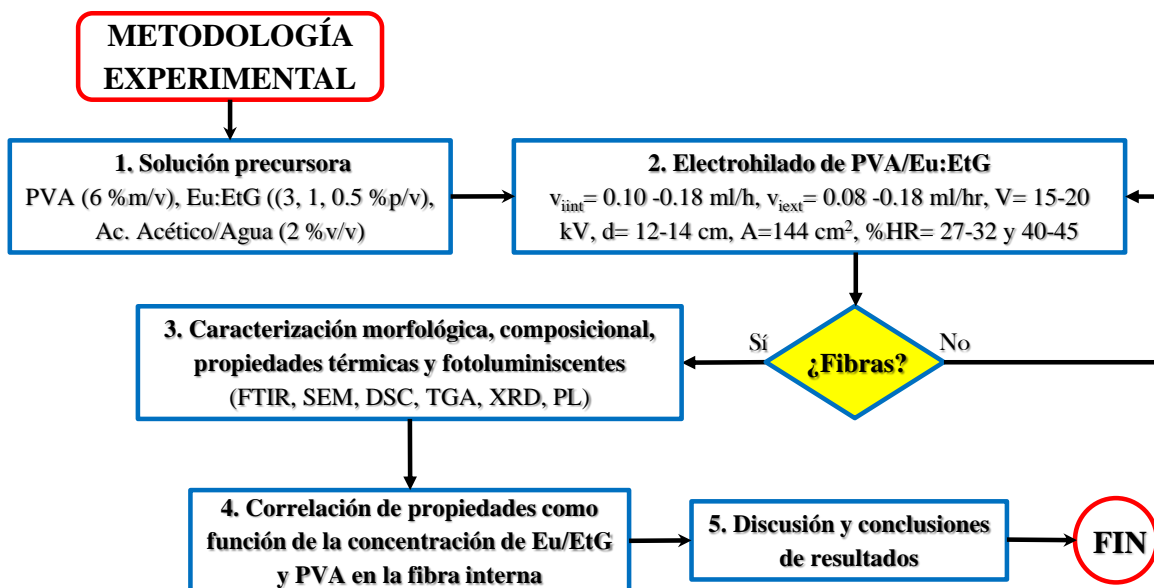


Figura 2.1. Metodología para la fabricación y caracterización del sistema de fibras coaxiales PVA/Eu:EtG.

2.2 Materiales

2.2.1 Reactivos

Solución precursora

Alcohol de polivinilo de alto peso molecular (PVA, $[-CH_2CHOH-]_n$, Sigma-Aldrich), hexahidrato de cloruro de europio III (Eu, $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich), Dietilenglicol (EtG, $C_2H_6O_2$, Sigma-Aldrich), solvente ácido acético (Ac.Ac., CH_3COOH , Sigma-Aldrich), agua desionizada grado miliQ (ddH_2O).

Electrohilado

Nitrógeno de alta pureza (N_2 , Infra). Todos los reactivos de limpieza del material empleado, fueron de grado reactivo.

2.2.2 Equipos y técnicas de caracterización

Fabricación de fibras coaxiales

- Balanza analítica (Marca Mettler-Toledo)
- Parrillas de agitación (Marca Thermo Scientific)
- Bombas de inyección (Marca KD Scientific)

- Sistema de electrohilado experimental con computadora con interface de monitoreo y fuente de alto voltaje.
- Campana de extracción de humos.

Caracterización de fibras coaxiales

La morfología, composición, cristalinidad, propiedades térmicas y fotoluminiscentes fueron caracterizadas empleando microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD) y fotoluminiscencia.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

En la identificación composicional y de los principales grupos funcionales de las muestras se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo (Marca Thermo scientific, modelo Nicolet iS50 FT-IR).

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para medir la cantidad y rapidez de cambio en peso de las muestras en función de la temperatura se utilizó un equipo de TGA (Marca TA, modelo Q50). De esta forma se determinó la estabilidad de las muestras en función del aumento de temperatura.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las diferentes temperaturas de transición de fase se identificaron en un equipo de DSC (Marca TA, modelo Q2000).

Difracción de Rayos X (XRD)

Para la determinación de planos cristalográficos se hicieron mediciones en un equipo de Linea K alfa1 de emision de cobre, marca BROKER y modelo D8 DISCOVER SE 2.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

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.

Fotoluminiscencia (PL)

Se utilizó el equipo de marca Edinburgh Instruments, modelo FLS 1000. Incidiendo sobre la muestra una longitud de onda excitación a 250 nm fija con una lámpara de Xenón y haciendo un barrido de longitud de onda de emisión de 500 a 750 nm.

2.2.3 Desarrollo experimental

Soluciones precursoras

Solución de PVA

Para la obtención de la solución de PVA se emplearon los resultados previos establecidos por Edgar Franco et. al. [42]. Esta solución fue empleada para fabricar la capa externa de la fibra bicapa y en relaciones con Eu/EtG para la capa interna. La metodología empleada incluyó:

1. Medir un volumen de 10 mL de ddH₂O con una probeta graduada y agregarlo a un frasco de vidrio con tapa.
2. Con una micropipeta 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 en una balanza analítica 0.6 g de PVA.
6. Añadir la masa del PVA a la solución de 10 mL de Ac. ac al 2% v/v (mantener bajo agitación magnética a 1500 rpm y temperatura de 80-85 °C por 2 horas, hasta su disolución).
7. Disminuir la temperatura a 60°C, y dejar en agitación entre 12 -24 hrs.

Solución PVA:Eu/EtG en relaciones 9.5:0.5, 9:1 y 7:3

La solución a emplear como centro de la fibra bicapa correspondió a una solución de hexahidrato de cloruro de europio III en EtG (Eu/EtG) al 1% m/v, con tres diferentes relaciones de PVA (9.5:0.5, 9:1, 7:3). El procedimiento empleado fue:

1. Tomar una alícuota de PVA (0.95, 0.9 y 0.7 mL, respectivamente) con una micropipeta y agregarlo directamente a una jeringa.
2. Tomar una alícuota de Eu:Etg (0.05, 0.1 o 0.3 mL) y añadirlo al paso 1, vortixando por 15 min.

Condiciones de electrohilado

La **Tabla 2.1** muestra la nomenclatura empleada en la identificación de las muestras fabricadas de PVA:Eu/EtG mediante la técnica de electrohilado.

Tabla 2.1. Nomenclatura utilizada para las 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 metodología experimental para la fabricación de nanofibras coaxiales se realizó bajo el siguiente protocolo:

1. Recortar un substrato de aluminio que funcione como colector (10 cm x 10 cm).
2. En el diseño e implementación de un espineret coaxial experimental consistió en:
 - Tomar e insertar una aguja de 21GX1 ¼” (0.8 mm X 30 mm), previamente desbastada de la punta, dentro de una aguja de 18GX1 ½” (1.2 mm X 38mm) que fue cortada a la mitad.
 - Emplear una segunda aguja de 18GX1 ½”, previamente desbastada de la punta, e insertarla perpendicularmente a la primera aguja de 18GX1 ½”. Pegar con una resina las uniones.
 - Cubrir las separaciones entre las agujas 21GX1 ¼” y 18GX1 ½” con manguera de látex (**Figura 2.2.a**).
 - Unir la parte de entrada de la segunda aguja 18GX1 ½” con un tramo de manguera de látex hasta la jeringa de plástico de la segunda bomba (**Figura 2.2.b**).

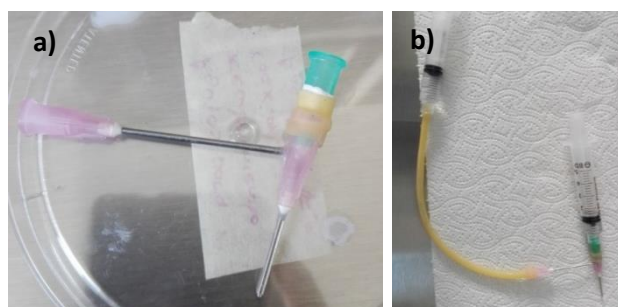


Figura 2.2. Adaptación de agujas para fabricar un espineret coaxial experimental.

3. Montar el sistema de electrohilado como se muestra en la **Figura 2.3**, colando dos bombas de infusión a la misma altura.

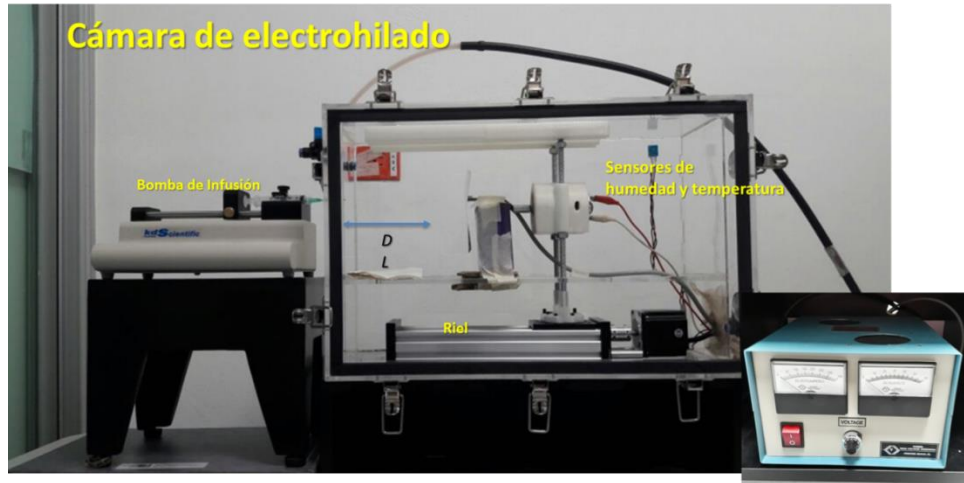


Figura 2.3. Montaje del sistema de electrohilado.

4. Colocar las dos jeringas con las soluciones a hilar (**Figura 2.4**).



Figura 2.4. Colocación de jeringas del sistema coaxial.

5. Introducir un higrómetro dentro de la cámara para el monitoreo de la humedad relativa.
6. Fijar el colector a la distancia deseada d (cm).
7. Sellar la cámara de acrílico, si es necesario el manejo de una atmósfera o humedad diferente a la ambiente.
8. Revisar las conexiones de las mangueras de los flujos de salida y entrada de la cámara de acrílico.
 - Abrir y/o cerrar válvulas de flujo de salida y entrada de la cámara de acrílico.

- Abrir y/o cerrar válvulas de flujo de salida del cilindro de N₂.
9. Establecer las condiciones de humedad relativa (%HR), velocidades de infusión interna y externa (mL/hr) y voltaje aplicado (kV) que son de interés.
 10. El proceso de electrohilado inicia al activar la fuente de voltaje y las bombas de inyección al mismo tiempo.
 11. El proceso de electrohilado finaliza al agotarse la solución. Para concluir el proceso se disminuye y apaga el voltaje antes de detener las bombas de infusión y de desconectar el resto del equipo.
 12. Ventear la cámara, si se emplea una atmósfera diferente a la normal.
 13. Retirar el colector de aluminio y almacenar la muestra en atmósfera inerte y protegida de la luz.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan las condiciones iniciales obtenidas para la fabricación y caracterización de fibras de PVA:Eu/EtG en tres relaciones (9.5:0.5, 9:1) y una control de PVA. Se presentan y se discuten los resultados de las caracterizaciones de las muestras obtenidas mediante las técnicas de SEM, XRD, FT-IR, DSC, TGA, y PL.

3.1. Condiciones iniciales

La **Tabla 3.1** resume la nomenclatura empleada en la identificación de las muestras fabricadas de PVA:Eu/EtG mediante la técnica de electrohilado, así como las condiciones de fabricación establecidas de manera experimental. Se realizaron dos grupos de muestras en función de la humedad relativa empleada durante el proceso de fabricación: La *serie A* corresponde a fibras de PVA:Eu/EtG fabricadas en una atmósfera de humedad relativa de 40-45 %, mientras que la *serie N*, son las muestras fabricadas con humedad relativa entre 27-32 %. En este caso, la cámara fue inyectada con gas N₂ hasta que se estableció el rango. Pruebas preliminares de fabricación en diversas atmósferas y ajustando voltaje, velocidad de inyección interna, velocidad de inyección externa y distancia entre colectores, 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.

Tabla 3.1. Nomenclatura y 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 ambiente
A1	9.5:0.5	V = 18-20 kV, $v_{iint} = 0.1-0.2$ ml/h, $v_{iext} = 0.08-0.15$ 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, $v_{iint} = 0.1-0.2$ ml/h, $v_{iext} = 0.08-0.3$ 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	
----	------	---	--

3.2. Morfología de las fibras

Con el fin de determinar el diámetro promedio y la morfología de las fibras, se realizó la caracterización por microscopia electrónica de barrido. En la Figuras 3.1 se muestran las micrografías de las síntesis de electrohilado coaxial de la solución PVA:Eu/EtG en un ambiente de humedad relativa de 40-45 %, para las tres relaciones de PVA y Eu/EtG descritas en la **Tabla 3.1**.

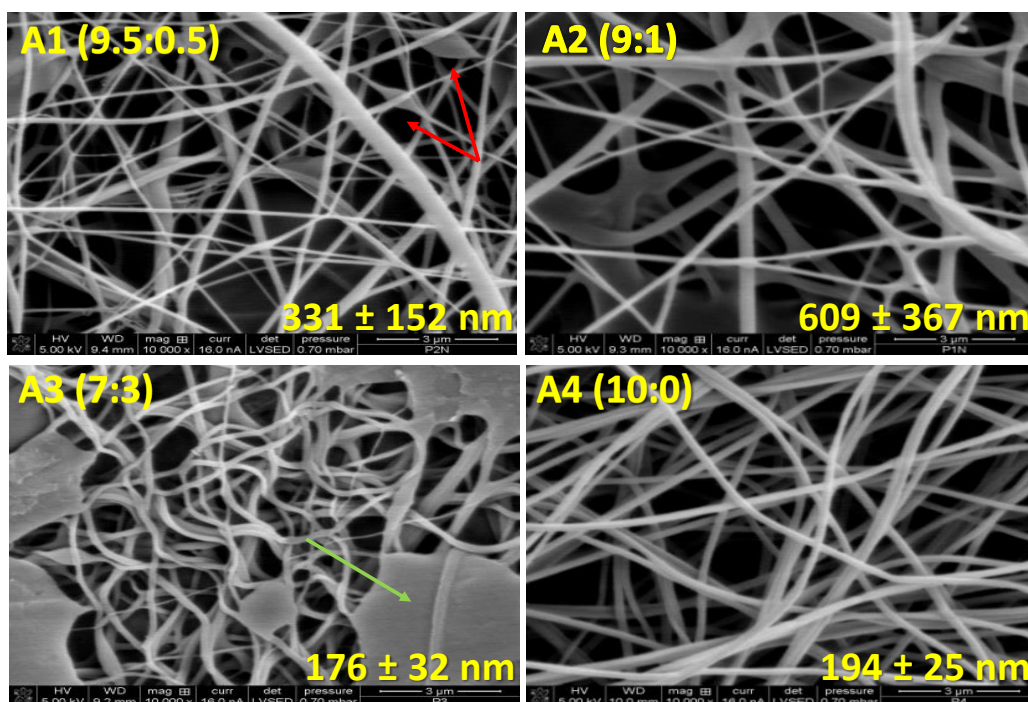


Figura 3.1. Micrografías SEM de las muestras PVA:Eu/EtG fabricadas en 40-45%HR (10,000×, barra = 3 μm). Se muestran los defectos por goteo (flechas rojas) y defectos por acumulación de polímeros (flechas verdes) con sus respectivos diámetros y el rango de error de medición.

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 presencia 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 [41]. 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 3.2** corresponde a las micrografías de las síntesis de electrohilado coaxial de la solución PVA:Eu/EtG en un ambiente de humedad relativa menor, a 27-32 %. Igual que en el caso anterior, la *muestra N4* es la muestra de fibras simples control de PVA.

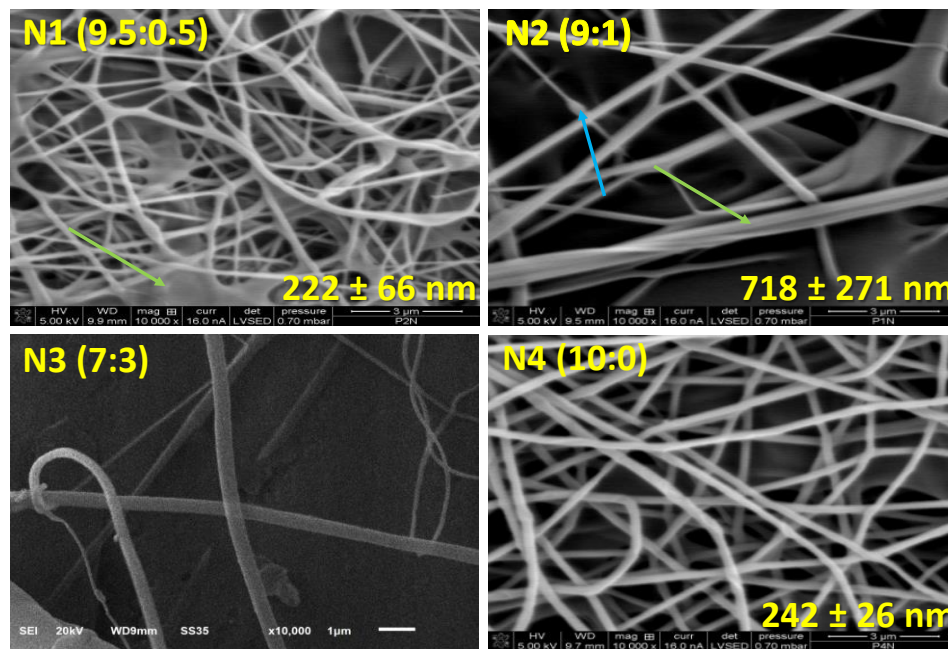


Figura 3.2. Micrografías SEM de las muestras PVA:Eu/EtG fabricadas en 27-32 %HR (10,000×, barra = 1 y 3 μ m). Se muestran defectos mínimos por goteo (flecha azul) y la presencia de cuerdas (flecha verde), con sus respectivos diámetros promedio y el rango de error de medición.

Para la *muestra N1* (PVA:Eu/EtG, 9.5:0.5) se observa 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 (flecha 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.

3.3. Estructura

La cristalinidad es uno de los mayores factores que afectan las propiedades mecánicas de un polímero. La **Figura 3.3.a** muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de la *serie A*.

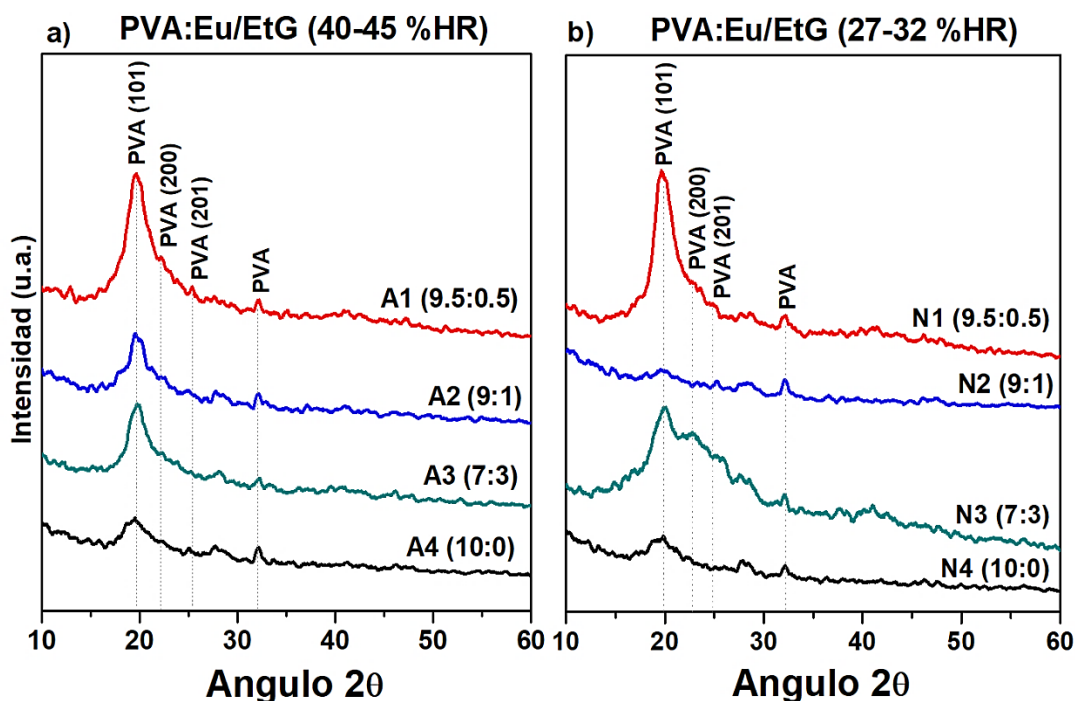


Figura 3.3. Difractogramas normalizados de PVA:Eu/EtG de a) la serie A (40-45 %HR) y b) serie N (27-32 %HR).

Se observan picos de PVA cristalino en $2\theta = 19.4^\circ, 22.2^\circ, 25^\circ, 32.3^\circ$ correspondientes a las reflexiones características de los planos (101), (200) y (201) de la celda unitaria monoclinica

de PVA con $a = 7.81 \text{ \AA}$, $b = 2.52 \text{ \AA}$ (eje de la cadena), $c = 5.51 \text{ \AA}$ y $\beta = 91.42^\circ$ (JCPDS: 53-1587), respectivamente [59-61]. El pico cristalino más intenso se debe a los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las cadenas de PVA, referido al plano cristalográfico [62]. La *muestra A4*, pierde cristalinidad al ser electrohilada bajo las condiciones de la **Tabla 3.1**. Por el contrario, la muestra bicapa con mayor concentración de PVA y menor concentración de Eu/EtG, presentó la mayor intensidad. Ésta disminuyó con el incremento de Eu/EtG en el núcleo de las muestras (*muestras A2 y A3*). Esta alteración en la intensidad sugiere una importante interacción entre las cadenas poliméricas y los iones dopantes de Eu, que lleva a la ruptura de la fase semicristalina de las cadenas de PVA.

Al igual que en la serie A, en los patrones XRD de la *serie N* se observan picos de PVA cristalino en los planos (101), (200) y (201) de la celda unitaria monoclinica de PVA (JCPDS: 53-1587). Ver **Figura 3.3.b**. También en este caso la *muestra N4*, pierde cristalinidad al ser electrohilada en una atmósfera con humedad relativa menor. También, la muestra bicapa con mayor concentración de PVA y menor concentración de Eu/EtG como fibra núcleo, presentó la mayor intensidad (*muestra N1*). Sin embargo, en este caso al electrohilar una relación 9:1 de PVA:Eu/EtG (*muestra N2*) se observa una abrupta atenuación de la intensidad del pico característico de PVA en $2\theta = 19.4^\circ$. Esta alteración en la intensidad sugiere una importante interacción entre las cadenas poliméricas y los iones dopantes de Eu, que lleva a la ruptura de la fase semicristalina de las cadenas de PVA. Por el contrario la *muestra N3*, con la mayor concentración de Eu/EtG presentó un incremento en la intensidad de los picos característicos en $2\theta = 22.2^\circ, 25^\circ, 32.3^\circ$.

El tamaño promedio de los cristales de las muestras (D) semicristalinas fabricadas fue determinado empleando la ecuación de Scherrer $D = \frac{A\lambda}{\Delta\theta \cos\theta}$, donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (1.5406 nm), $\Delta\theta$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra al ángulo θ y A es el factor de forma del cristal (constante de Scherrer) y su valor asumido es 1. La **Tabla 3.2** resume los tamaños de cristal de las muestras y su cristalinidad, considerando que el porcentaje de cristalinidad (x_C) es $x_C = \frac{I_{cristalina}}{I_{cristalina} + I_{amorfa}}$.

Tabla 3.2. Tamaño de cristal y cristalinidad de las muestras fabricadas en dos rangos de humedad relativa diferentes.

Muestra	Tamaño de cristal D (nm)	Porcentaje de cristalinidad x_c (%)
A1	86.8	71.3
A2	92.3	59.5
A3	108.9	58.9
A4	73.7	45.2
N1	94.5	74.3
N2	147.7	18.2
N3	62.8	54.4
N4	111.5	38.0

Las muestras de *serie A* presentan un incremento en el tamaño promedio del cristal, conforme se incrementa la concentración de Eu/EtG. El incremento en el tamaño del cristal indica uniformidad, la cual puede deberse a la mejora de la estructura durante la formación de las fibras en el proceso de electrohilado [63,64]. Para las muestras de la *serie N* no se observa una relación lineal en función de la concentración de Eu/EtG. Sin embargo, para las relaciones 9.5:0.5 y 9:1, para las dos atmósferas estudiadas, si hay un incremento en el tamaño del cristal cuando disminuye la humedad relativa durante el proceso de fabricación, independientemente de si son fibras bicapa o simples, con excepción de la *muestra N3*. Por su parte la cristalinidad de las muestras en la serie A disminuyó como función del incremento de Eu/EtG, siendo más cristalina la fibra bicapa con menor concentración de Eu/EtG y la menos cristalina las fibras simples de PVA. Tampoco es posible establecer una relación entre lineal entre la cristalinidad de estas muestras y la concentración del lantánido, pero se observa que una menor cristalinidad en la muestra implica un tamaño de cristal mayor en la fibra (*muestra N2*). Dados estos resultados, es recomendable repetir la *muestra N2*. Además, cuando la concentración del dopante aumenta, es decir el PVA disminuye, la cristalinidad de las muestras disminuye al disminuir el número de moléculas de agua en el ambiente durante el proceso de fabricación (fibras bicapa o simples). No así sucede para las *muestras A1* y *N1*, para quien se promueve la cristalinidad si es que se disminuye la humedad relativa ambiental.

Para determinar algunos cambios estructurales y posibles interacciones entre PVA y el dopante se caracterizaron las muestras fabricadas mediante FT-IR. La **Figura 3.4** muestra

los espectros correspondientes a la *serie A*. Se incluyeron tanto las fibras simples como polvo leofilizado de PVA como controles.

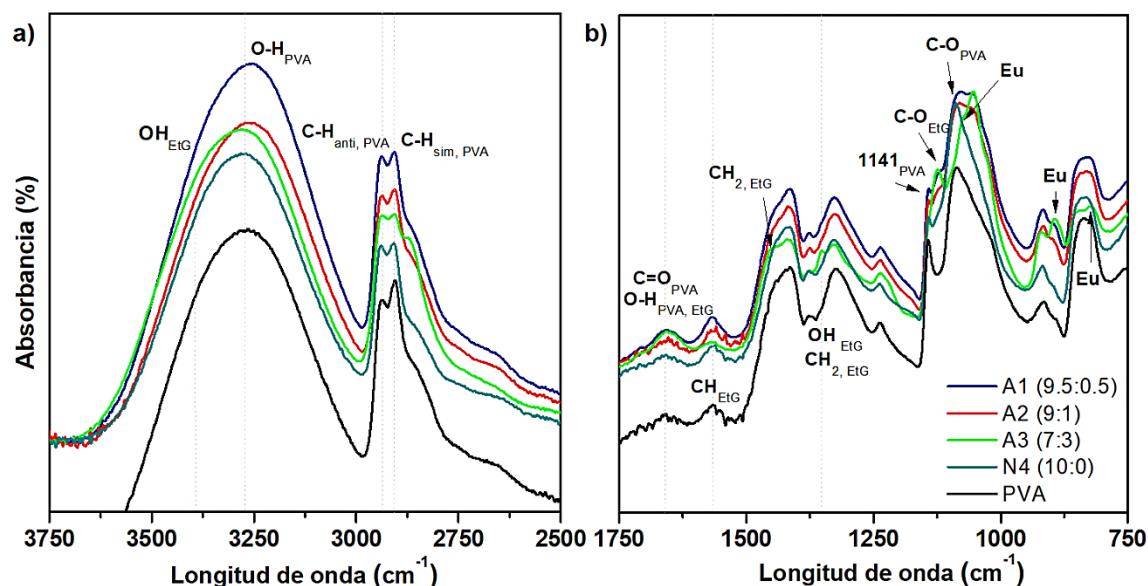


Figura 3.4. Espectros FTIR de muestras de fibras bicapa de PVA:Eu/EG a 40-45 %RH y fibras simple y polvo de PVA. a) Rango de 3500-2500 cm^{-1} y b) rango 1750 a 750 cm^{-1} .

En todas las muestras se observan la banda vibracional alquil C-H de PVA entre 2850-3000 cm^{-1} (**Figura 3.4.a**). En 2934 cm^{-1} se presenta la banda antisimétrica, mientras que en 2906 cm^{-1} se presenta la banda simétrica de C-H de PVA. La banda de los terminales hidroxilos de alcoholes libres se encuentra entre 3000-3570 cm^{-1} . Esta banda, centrada en 3280-3285 cm^{-1} , sufrió un ligero corrimiento a valores menores de la longitud de onda para las muestras de fibras bicapa A1 y A2, mientras que para el caso de A3 se presentó un corrimiento hacia mayores valores de la longitud de onda. En el primer caso, se espera que en las cadenas de PVA se generen puentes de hidrógeno debido a que presenta fuerzas hidrofílicas altas, es decir los grupos hidroxilo están presentes con enlaces puente de hidrógeno, mientras que para la muestra A3 hay un incremento en grupos hidroxilo libres (centrados en 3430 cm^{-1}) por la presencia EtG en mayor concentración que en las muestras anteriores (PVA:Eu/EtG, 7:3). La razón más probable es que la destrucción de la regularidad de las cadenas de PVA por el incremento de EtG, resultando en una disminución en la cristalinidad, en concordancia con los resultados de XRD (ver **Tabla 3.2**) [65-67]. El incremento en la concentración de EtG se ve reflejado en la banda del terminal CH_2 en 2875

cm^{-1} y en 1450 cm^{-1} (**Figura 3.4.b**). Nuevamente, en el caso del aumento de EtG (*muestra A3*) hay un corrimiento a valores mayores de longitud de onda (1350 cm^{-1}) indicando nuevamente una pérdida de cristalinidad en la muestra [67]. En la región de la huella dactilar, las muestras con menor presencia de EtG (muestras A1 y A2, así como los controles A4 y PVA en polvo), presentan un pico asociado con la cristalinidad en PVA en 1141 cm^{-1} y con su capacidad de formar algunos dominios, dependiendo de las condiciones de fabricación de las muestras dado que corresponde a un terminal C-O hidroxilo [65]. Se observa que este terminal pierde reactividad y cristalinidad cuando el PVA es electrohilado, como sucede en el caso de la muestra A3. Así mismo, cuando se tiene una relación 7:3 de PVA:Eu/EtG, se observa que en 892 cm^{-1} y 825 cm^{-1} se presenta incremento en las bandas vibracionales correspondientes de PVA, que podría asociarse con la vibración del lantánido [68].

En el caso de las muestras de la *serie N*, se encontraron las mismas bandas asociadas que en sus correspondientes a la serie A (**Figura 3.5**). Sin embargo, en una atmósfera con menor humedad ambiental, la muestra N3 mostró menor absorbancia en la banda 892 cm^{-1} y nula en la banda 825 cm^{-1} (**Figura 3.5.b**).

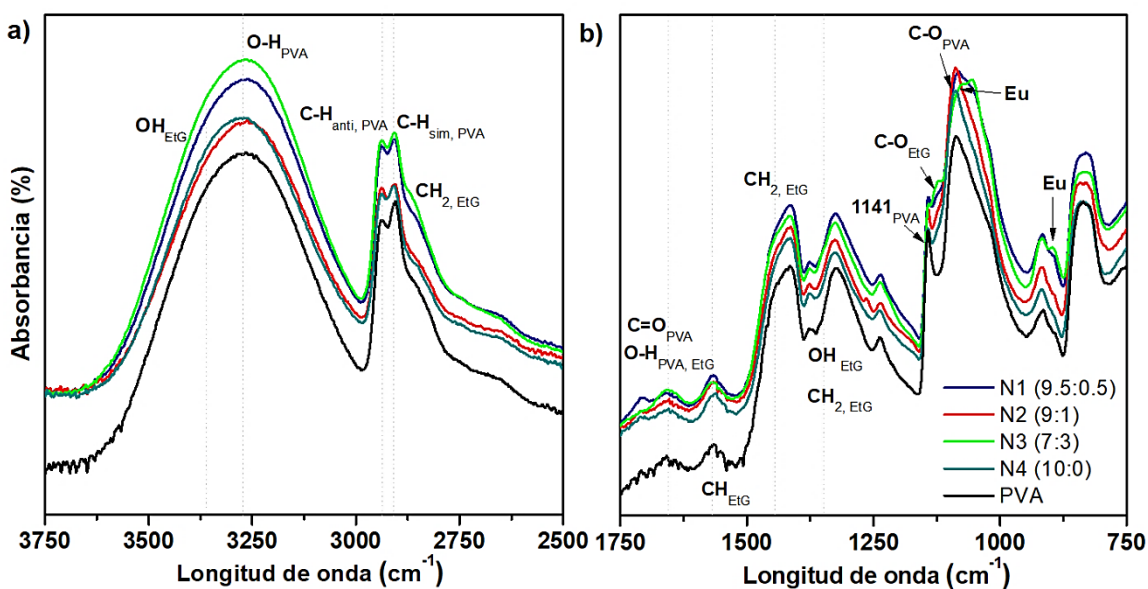


Figura 3.5. Espectros FTIR de muestras de fibras bicapa de PVA:Eu/EG a 27-32 %RH y fibras simple y polvo de PVA. a) Rango de $3500\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ y b) rango $1750 \text{ a } 750 \text{ cm}^{-1}$.

3.4. Propiedades térmicas

La estabilidad de las fibras bicapa de PVA:Eu/EtG fue estudiada empleando análisis termogravimétricos para determinar las diversas temperaturas en las que se presentan cambios

en el material (DSC), así como la descomposición del material en función de la temperatura (TGA). Se empleó calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un rango de 25 a 350 °C para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y la entalpía involucrada en el proceso (ΔH_m). En el proceso se utilizó un rango de temperatura de 0 a 220°C, con un rampa de 10 °C/min. Los termogramas correspondientes a la cristalización de las muestras tanto de la *serie A* como de la *serie N* se presentan en la **Figura 3.6**.

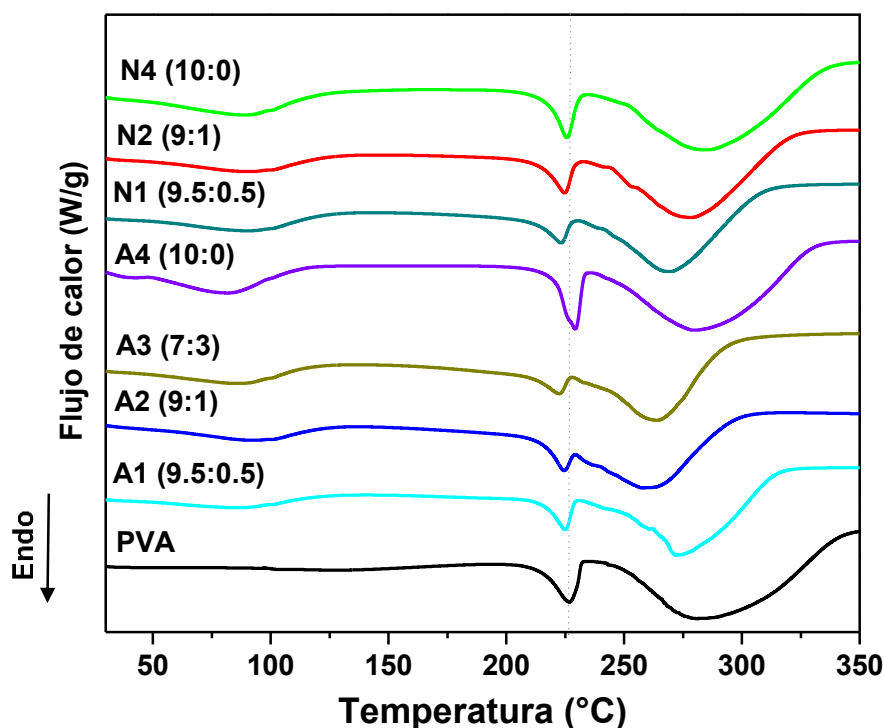


Figura 3.6. Termogramas de las muestras de las series A y N de fibras bicapa de PVA:Eu/EtG fabricadas por electrohilado, así como las fibras simples de PVA. Se anexa el termograma correspondiente al polímero liofilizado de PVA.

La **Figura 3.7.a** corresponde al termograma de PVA semicristalino en polvo, mientras que la **Figura 3.7.b** es la región correspondiente a la temperatura de fusión de las muestras.

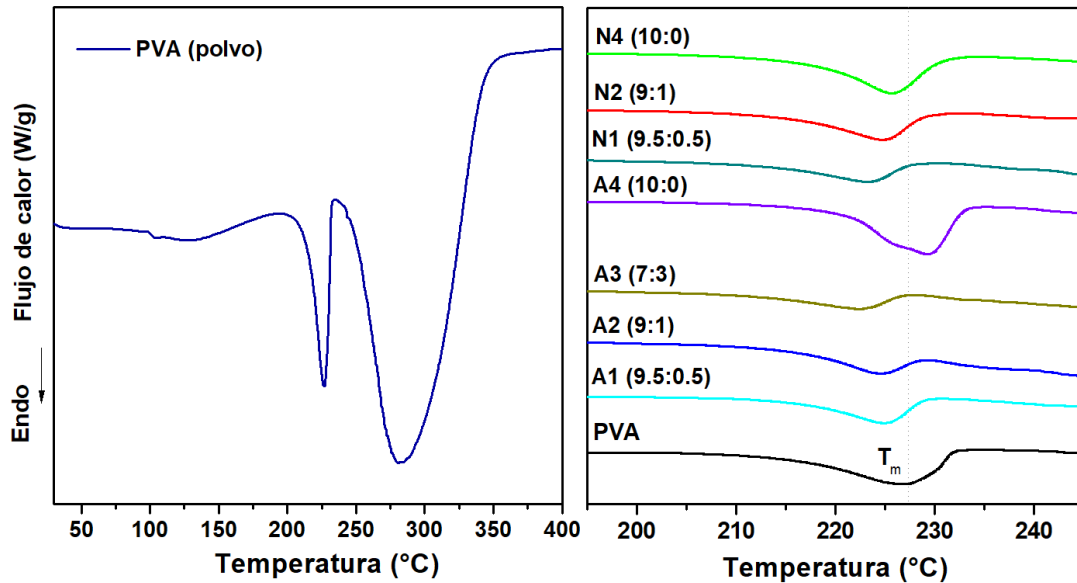


Figura 3.7. Termogramas de a) PVA liofilizado y b) muestras de las series A y N de fibras bicapa de PVA:Eu/EtG fabricadas por electrohilado, así como las fibras simples de PVA en la región de fusión.

Para el caso de la muestra de PVA polvo se determinó que su temperatura de transición vítrea (o temperatura de trabajo) corresponde a 79.1 °C, mientras que para las fibras simples de PVA corresponde a ~65 °C en ambos ambientes.

Tabla 3.3. Variables térmicas determinadas por DSC para las muestras de las series A y N.

Muestra	T _g (°C)	T _m (°C)	T _d (°C)	ΔH _m (J/mg)
A1	70.7	225.3	315.8	19.57
A2	79.1	224.8	296.9	24.2
A3	69.4	222.6	293.9	19.31
A4	65.1	229.7	331.7	25.9
N1	74.0	223.5	309.7	25.75
N2	74.7	225.1	321.2	20.45
N3	NR	NR	NR	NR
N4	65.5	225.1	337.0	28.5
PVA	79.1	227.4	342.8	35.6

Es de rangos de relativa

decir, los humedad empleada no

presentan influencia en la temperatura de trabajo de las fibras simples. Sin embargo, es de

resaltar que la temperatura de trabajo del polímero PVA tiene una reducción de ~17% cuando es electrohilado.

Todas las muestras presentaron una T_g menor o igual a la del polímero en polvo, independientemente de si fue bicapa, simple y/o dopada con el lantánido (**Tabla 3.3**). Se determinó que T_g en las muestras bicapa fue al menos de 69 °C. Se requiere determinar la correspondiente a la *muestra N3*. La *serie A* presento una disminución de la temperatura de fusión cuando fue incrementándose el contenido de Eu/ EtG, relacionada con el aumento de cristalinidad. A menor T_g los materiales son menos amorfos. Estos resultados están de acuerdo con los determinados por XRD. Por su lado, en las dos muestras analizadas de la *serie N*, fue incrementando. A mayor T_m , mayor orientación molecular en las fibras [69]. La T_m correspondiente a muestras de fibras simples de PVA es mayor que la correspondiente a las muestras bicapa con la menor concentración de Eu/EtG (*muestras A1* y *N1*, respectivamente), es decir, que la presencia de Eu/EtG en las muestras induce menor orientación molecular en la fibra, siendo influenciada como función del contenido de moléculas de agua en el ambiente durante el proceso de síntesis para concentraciones bajas de Europio [70]. Así mismo, se determinó que las fibras simples de PVA, para las dos humedades relativas, presentan mayor entalpía de fusión, pero menor que la requerida por la muestra de polvo de PVA para fundirse.

Tabla 3.4. Pérdida de masa y temperatura de degradación de las muestras de las series A y N, determinadas por TGA.

Muestra	T_d (°C)	T_{Dmax1} (% peso perdido)	T_{Dmax2} (% peso perdido)
A1	315.7	126 (7.0)	258 (34)
A2	301.7	113 (8.4)	243 (38)
A3	297.8	125 (27)	250 (66)
A4	330.1	249 (31)	NA
N1	324.5	NR	NR
N2	312.8	NR	NR
N3	NR	140 (43)	245 (75)
N4	341.1	241 (28.5)	NA
PVA	262.2	264 (22.1)	NA

Por su parte, empleando termogravimetría (TGA) se determinaron las temperaturas de degradación de las muestras electrohiladas, las cuales se muestran en la **Tabla 3.4**. Así mismo, se determinaron los porcentajes de masa perdidos empleando la primera derivada de los termogramas obtenidos y considerando los picos máximos (en caso de existir). Se observa que la temperatura de degradación en la *serie A* disminuye en función del incremento de la concentración de Eu/EtG, de 315.1 a 297.8, es decir la combinación con Eu/EtG confiere capacidad calorífica a las muestras de esta serie. En el caso de las fibras simples control, al disminuir la humedad relativa en el ambiente, se incrementa la temperatura de degradación T_d . En las dos muestras de la *serie N* analizadas, se observa el mismo comportamiento. En la **Figura 3.8** se muestra también la curva TGA de PVA liofilizado, la cual presenta la mayor temperatura de degradación. Entonces, al electrohilar el polímero y combinarlo con el dopante, las T_d de todas las muestras, disminuyen.

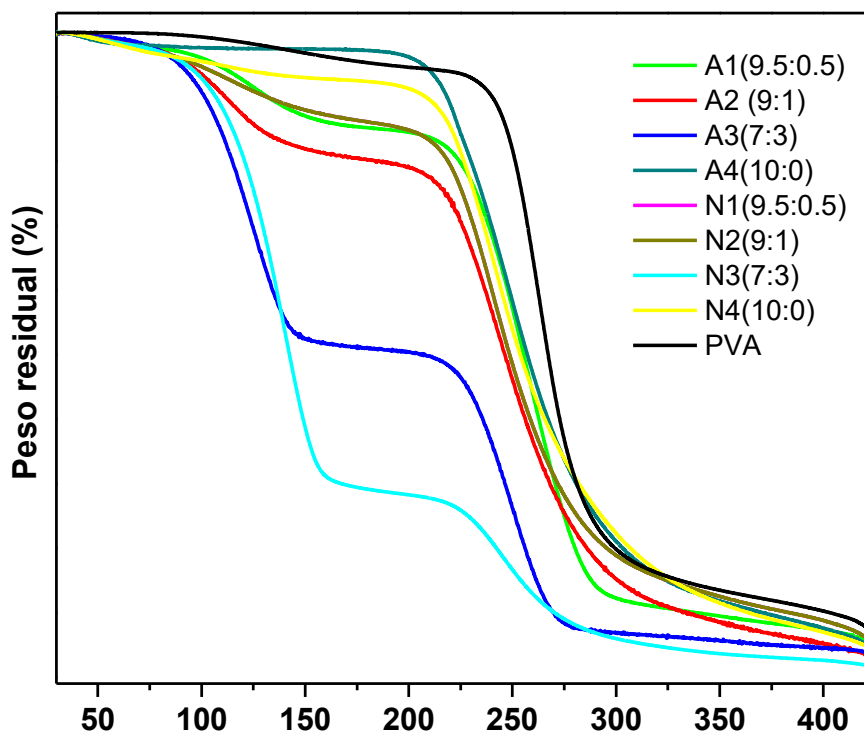


Figura 3.8. Curvas TGA a una velocidad de calentamiento de 10 oC/min para las muestras de las series A y N de fibras bicapa de PVA:Eu/EtG fabricadas por electrohilado, así como las fibras simples de PVA y PVA liofilizado.

3.5. Propiedades fotoluminiscentes

Las muestras de la *serie A* y *serie N* fabricadas fueron caracterizadas mediante fotoluminiscencia (PL), a temperatura ambiente, con un rango de emisión fotoluminiscente de 550 a 725 nm y con una longitud de excitación fija de 250 nm. En la **Figura 3.8.a** se observan los espectros FL de las muestras fabricadas con una humedad relativa de 27-32 %, mientras que en la **Figura 3.8.b** las correspondientes a una humedad relativa de 40-45 %. Los espectros presentan picos en 561, 592, 615, 648 y 701 nm que pueden asociarse con los niveles de transición de Eu^{3+} : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente, siendo el pico de emisión en 615 nm el más intenso [44]. El pico de emisión presente en Se observa que la intensidad de la luminiscencia tanto en la *serie A* como en la *serie N* de las fibras coaxiales de PVA:Eu/EtG se incrementan conforme aumenta la concentración de europio en la fibra interna de la muestra. Particularmente la *N1* presentó la menor intensidad de todas las muestras, mientras que *A1* presentó los picos más definidos para las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Para 615 nm se observó que la intensidad de las muestra decreció de acuerdo a $N3 > A3 > N2 > A2 > A1 > N1$. Entonces, la muestra que presenta mejor respuesta luminiscente es PVA:Eu/EtG (7:3), fabricada en una humedad relativa de 27-32 %.

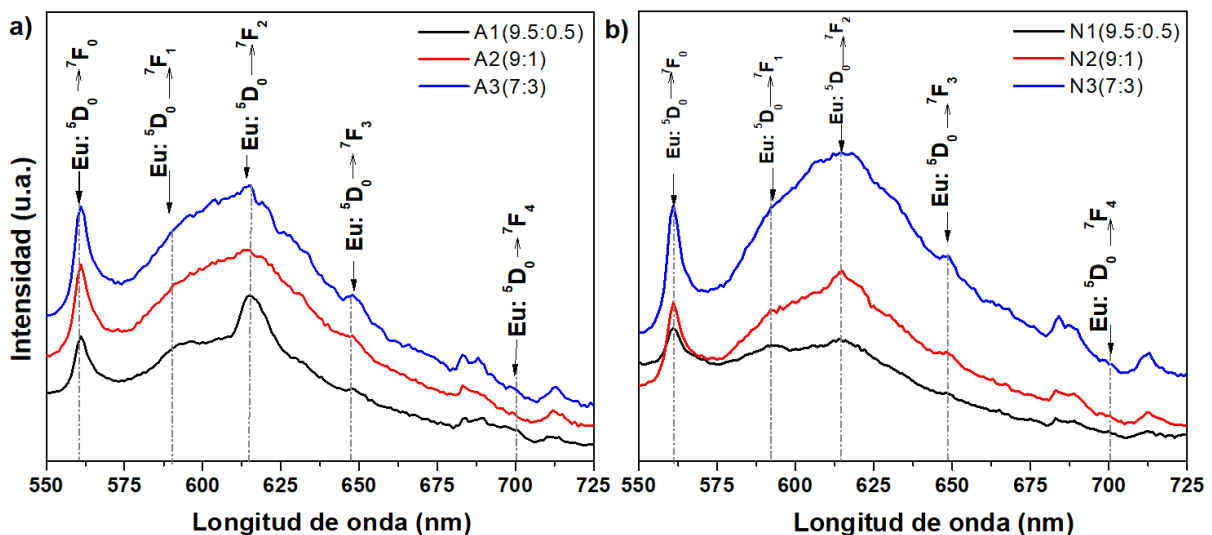


Figura 3.9. Espectros de emisión de a) serie N y b) serie A de fibras bicapa de PVA:Eu/EtG fabricadas por electrohilado.

Dadas las aplicaciones de las fibras bicapa fabricadas, las muestras N3 y A3 (con una relación 7:3 de PVA:Eu/EtG) serían las muestras seleccionadas para posibles aplicaciones tecnológicas. La morfología de la *muestra A3* corresponde a listones de diámetro promedio 176 nm con la presencia de algunos defectos en placa, mientras que la *muestra N3* presenta al menos dos tamaños de fibras, unas de diámetro nanométrico y otras, micrométrico. El tamaño promedio de cristal de las fibras fue de 108.9 y 62.8 nm, respectivamente, y de cristalinidad $X_c(\%)$ de 58.9 para la *muestra A3* y de 54.4 para la *muestra N3*. Se determinó que con esta relación de concentraciones de PVA:Eu/EtG, ambas muestras presentan en 892 cm^{-1} y 825 cm^{-1} , el incremento en las bandas vibracionales correspondientes de PVA, que podría asociarse con la vibración del lantánido. No fue posible determinar la temperatura de trabajo T_g de la muestra, pero por extrapolación con las otras muestras, se espera que no sea inferior a la de la muestra A3, quien obtuvo $69.4\text{ }^\circ\text{C}$. Así mismo, que el incremento de Eu/EtG induce menor orientación molecular en la fibra.

Conclusiones

Se establecieron las condiciones físico-químicas para la fabricación de microfibras bicapa de alcohol polivinílico (PVA) como capa externa y PVA/europio/etilenglicol como capa interna para dos humedades relativas, las cuales cambian en morfología y diámetro promedio con la variación de la concentración en a capa interna. Las fibras con mayor diámetro correspondieron a aquellas con la relación 9:1 de PVA:Eu/EtG.

Las muestras bicapa fueron semicristalinas, aumentando su cristalinidad respecto de las correspondientes fibras simples de alcohol polivinílico. Así mismo, ésta disminuye con el incremento del dopante.

Todas las muestras presentaron una temperatura de trabajo arriba de 70 °C, determinante en sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Así mismo, su temperatura de fusión es muy cercana de la del polímero precursor tanto en polvo como electrohilada.

Las muestras bicapa con el mayor porcentaje del dopante, muestras A3 y N3, presentaron la mayor pérdida de masa correspondiente a su primera temperatura de degradación.

Todas las muestras bicapa dopadas con europio presentaron propiedades fotoluminiscentes cuando el europio se electrohila como parte de la fibra interna (*core*). A mayor concentración del dopante, mayor intensidad en las muestras. Específicamente, la muestra N3 (PVA:Eu/EtG, 7:3) fue la muestra que presentó la mayor fotoluminiscencia en la región del rojo (615 nm).

Bibliografía

1. V. Thavasi, G. Singh and S. Ramakrishna (2008). Electrospun nanofibers in energy and environmental applications. *Energy Environ.* <http://dx.doi.org/10.1039/B809074M>
2. The International Energy Agency (2011) World energy outlook 2011. <http://www.worldenergyoutlook.org>.
3. P Painter, P Williams, E Mannebach (2010). Recovery of bitumen from oil or tar sands using ionic liquids. *Energy Fuel*, 24, 1094–1098.
4. R Volkamer, JL Jimenez, F San Martini, K Dzepina, Q Zhang, D Salcedo D, LT Molina, DR Worsnop, MJ Molina (2006). Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected. *Geophys Res Lett*, 33, L17811.
5. Organización Mundial de la Salud (2018). <http://www.who.int/es>
6. S Ramakrishna, K Fujihara, WE Teo, T Yong, Z Ma, R Ramaseshan, (2006). Electrospun nanofibers: solving global issues. *Mater Today*, 9, 40–50.
7. Ed. B. Ding, J Yu (2014). *Electrospun nanofibers for energy and environmental applications*. Springer, DOI 10.1007/978-3-642-54160-5
8. G. Kaur, T. Singh, A. Kumar, (2012). Nanotechnology: A Review *IJEAR*, 2, 50-53
9. Elzein, T. (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science ELSEVIER*, 386-381.
10. Ramsden, J. (2011). *Nanotechnology: An Introduction*. Elsevier.
11. Guozhong Cao, Y. W. (2011). *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. In Y. W. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (pp. 1-30).
12. Schodek, D. L. (2009). *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers*. In D. L. Schodek, *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers* (pp. 1-100).
13. Andrady, A. L. (2008). *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. Canada: John Wiley & Sons.
14. Seeram Ramakrishna, K. F. (2005). *Electrospinning and Nanofibers*. London: World Scientific Publishing.
15. B. Ding, W Wang, X Wang, J Yu, G Sun, (2010). Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. *Mater Today*, 13, 16–27.
16. Pisignano, D. (2013). *Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology*. In D. Pisignano, *Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology* (pp. 17-21). UK: RSC.
17. 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
18. N Bhardwaj, SC Kundu, (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv*, 28, 325–347

19. Garg K., Bowlin Gl. (2011). *Electrospinning Jets And Nanofibrous Structures*. Biomicrofluidics. Doi:10.1063/1.3567097
20. L Bosworth, S. D. (2011). *Electrospinning for Tissue Regeneration*. UK: Woodhead Publishing Limited.
21. Sánchez, L. M. (2013). Electrospinning: la era de las nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polímeros* , 1-18.
22. F. Anton, U.S. Patent No. 1975504 (October 2, 1934).
23. H. L. Simons, U.S. Patent No. 3,280,229 (October 18, 1966).
24. Sir Geoffrey Taylor, F. R. S. (1969). *Electrically driven jets*. Royal Society. Doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0205>
25. 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](https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90241-4)
26. 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.
27. Shi, D. (2009). NanoScience in Biomedicine. In D. Shi, *NanoScience in Biomedicine* (pp. 1-70). Cincinnati: Springer.
28. Lien Van der Schueren, K. D. (2012). Polycaprolactone and polycaprolactone/chitosan nanofibres functionalised with the pH-sensitive dye Nitrazine Yellow. Elsevier, 1-10.
29. Reneker DH, Yarin AL (2008) Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* 49(10):2387–2425. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.002
30. 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.
31. 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.
32. Do Cv, Nguyen Ttt, Park Js. (2012) *Fabrication of Polyethylene Glycol/Polyvinylidene Fluoride Core/Shell Nanofibers Via Melt Electrospinning and Their Characteristics*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2012.04.029>
33. K Jalaja, D Naskar, SC Kundu, NR James, (2016). Potential of electrospun core-shell structured gelatin-chitosan nanofibers for biomedical applications.
34. Callister, W. D. (1996). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. REVERTÉ.
35. Iruin, J. J., & Fernandez-Berridi, M. J. (1996). *Fundamentals de Ciencia de Polimeros: Un Texto Introductorio*.
36. Billmeyer, F. W. (1975). *Ciencia de los Polímeros*. Barcelona, España: REVERTE.
37. Rodriguez, F. (1982). *Principios de sistemas de polímeros*. D.F., México: McGraw-Hill Book Company.
38. Jeong JinWon, R.Nirmala, R.Navamathavan, Hak Yong Kim. (2012). Electrospun core-shell nanofibers from homogeneous solution of poly(vinyl alcohol)/bovine serum albumin.

39. 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).
40. Tao Wang, Mahir Turhan, Sundaram Gunasekaran.(2004). Selected Properties Of Ph-Sensitive, Biodegradable Chitosan-Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogel. *Polymer Internacional*. Doi: <https://doi.org/10.1002/pi.1461>.
41. 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.
42. 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.
43. Bing Yan. (2017). Photofunctional Rare Earth Hybrid Materials (Volume 251). DOI 10.1007/978-981-10-2957-8.
44. A.N.Meza-Rocha, A.Speghini, M.Bettinelli, U.Caldiño (2015). Orange and reddish-orange light emitting phosphors: Sm(3+) and Sm³⁺/Eu³⁺ doped zinc phosphate glasses. *Journal of Luminescence*. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.050>
45. 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.
46. Zhikai Tan. (2012). Partial Reflection of Hyaluronan Molecules Inside the Taylor-cone During Electrospray. Doi:10.4236/eng.2012.410B022.
47. 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.
48. Yolanda Vargas, Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, Guadalupe Iveth Vargas Rodríguez, Virginia Gómez-Vidales, José Alvaro Chávez Carvayar, Arturo García Bórquez. (2013). INTRODUCCIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES, NANOMATERIALES Y CATALIZADORES. *Revista Digital Universitaria*, 14(5).
49. N. C. González, M. G. Hipólito y M. Z. Torres. (2010). Efecto de la concentración de europio en las propiedades luminiscentes de las nanofibras de TiO₂
50. D.A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. (2002). *Principios de Análisis Instrumental – Quinta edición*. Mc Graw Hill, Madrid.
51. J. González Benito. *Métodos de Análisis Térmico*. Universidad Carlos III de Madrid.
52. Linseis. Thermogravimetry <https://www.linseis.com/en/products/thermogravimetry/>
53. Diego Venegas Vásquez (2017). CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO. DOI: 10.13140/RG.2.2.12849.79204

54. Dispersión y difracción. Ley de Bragg. http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html.
55. V. Sorrivias de Lozano, A. Morales, M. Julia Yañez, (2014). "Principios y práctica de la Microscopía Electrónica". 1ra. Edición. ISBN:978-987-43-4752-7
56. Hayat, M. (1981). Fixation for electron microscopy. Academic Press.
57. Shinde, K. N., Dhoble, S. J., Swart, H.C., Park, k. (2012). Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting. Springer Series in Materials Science 174, DOI: 10.1007/978-3-642-34312-4_2.
58. P. Bamfield, M.G. Hutchings, (2010). Chromic Phenomena Technological Applications of Colour Chemistry, 2nd edn. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
59. Ming Tang, Yi-Hung Tianand, Shan-Hui Hsu, Materials 8 (2015) 4895e4911.
60. R Ricciardi, F Auriemma, C Rosa, F Laupretre (2004).X-ray Diffraction Analysis of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, Obtained by Freezing and Thawing Techniques. Macromolecules 2004, 37, 1921-1927
61. K.N Kumar, L. Vijayalakshmi, JS Kim, J Shim, M Cho, M Kang, BK Gupta (2017). Energy transfer (In³⁺ / Eu³⁺) based Polyvinyl Alcohol polymer composites for bright red luminescence. Optical Materials 70, 41e49.
62. MS Sarwara, MB Khan Niazia, Z Jahana, T Ahmadb, A Hussaina (2018). Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging. Carbohydrate Polymers 184, 453–464.
63. Ero-Phillips O, Jenkins M, Stamboulis A. (2012). Tailoring crystallinity of electrospun plla fibres by control of electrospinning parameters. Polymers. 4: 1331-1348. Doi: 10.3390/polym4031331.
64. Zhao S, Xiaohui Wu, Linge Wang, Yong Huang (2004). Electrospinning of ethylcyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions Sci. J. Appl. Polym., 91: 242-246. DOI: 10.1002/app.13196.
65. E Fonseca dos Reis, FS Campos, A Pereira Lagea, R Cerqueira Leitea, LG Heneine, WL Vasconcelos, ZI Portela Lobatoa, (2006).Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogels and Hybrids for rMPB70 Protein Adsorption .H Sander Mansur, Materials Research, 9, 185-191.
66. B Xue, L Ji, J Deng, J Zhang, J Polym Res (2016). In situ FTIR spectroscopy study on the rapid dissolution process of modified poly(vinyl alcohol), 2016, 23: 209.
67. Lin, X Han, Wang S. Li, (2008). EFFECTS OF ADDING NANO METAL POWDERS ON THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLY(ETHYLENE GLYCOL), Z. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 91, 709–714.
68. I. K. Battisha, A. El Beyally, S. Abd El Mongy, J Sol-Gel Sci Techn (2007). Development of the FTIR properties of nano-structure silica gel doped with different rare earth elements, prepared by sol-gel route. 41:129–137.
69. Bin Ding, Hak-Yong Kim*, Se-Chul Lee, Douk-Rae Lee, and Kyung-Ju Choi, (2002) Preparation and Characterization of Nanoscaled Poly(vinyl alcohol) Fibers via Electrospinning. Fibers and Polymers 2002, Vol.3, No.2, 73-79

70. Kyung-Man Choi^{†,1,2}, Sung-Wook Lim^{†,1,2}, Myeon-Cheon Choi², Dong-Hun Han¹, and Chang-Sik Ha (2014). Properties of Poly(ethylene glycol)-Grafted Poly(lactic acid) Plasticized with Poly(ethylene glycol). *Macromolecular Research*, Vol. 22, No. 12, pp 1312-1319 .