



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Fabricación por electrohilado de nanofibras coaxiales del sistema
Celulosa-Óxido de Polietileno/Óxido de polietileno

Tesis presentada al

Colegio de Física

Requisito para la obtención del grado de

Licenciada en Física

Por

Lucía Sofía Flores Hidalgo

Directora de tesis

Dra. Claudia Mendoza Barrera (Facultad de Ciencias Físico Matemáticas-BUAP)

Co-director de tesis

Dr. Francisco Javier Flores Ruiz (Instituto de Física-BUAP)

Puebla, Pue. México

Julio, 2023

Agradecimientos

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

Al CONACYT, por el apoyo financiero para el desarrollo de esta tesis a través de los proyectos CB-2016 (No. 286652, 286647), CB-2018 (A1-S-31186).

A mis asesores la Dra. Claudia Mendoza Barrera y el Dr. Francisco Javier Flores Ruiz por su dirección.

A M.I.A. Josué F. Perzábal Domínguez del Doctorado de Ingeniería Química de la BUAP y Emmanuel Tamariz López de la Maestría en Física Aplicada de la BUAP, por su apoyo técnico.

A los profesores revisores de esta tesis.

Dedicatorias

Para mamá y papá quienes me han apoyado

en todo, al igual que mi familia.

Para Diana

Para Gus

Para Mariana, Arturo, Kevin, Silvana y Eber.

Para Julián.

Resumen

La celulosa es el polisacárido más abundante en la naturaleza, que puede ser empleado en múltiples aplicaciones, incluida la fabricación de sensores. Sin embargo, las fibras que conforman las membranas de celulosa (papel) son de orden micrométrico. La fabricación de membranas de fibras nanométricas abriría la posibilidad de generar sensores más sensibles. Es por lo que, en el presente trabajo de tesis, se purificó celulosa por hidrólisis alcalina, para su empleo sola y combinadamente con óxido de polietileno, que fueron utilizados para la fabricación de fibras coaxiales por la técnica de electrohilado. Las condiciones de fabricación de las muestras de fibras bicapa con celulosa (3, 4, 5 %m/v) o celulosa (3, 4, 5 %m/v)/óxido de polietileno (4 %m/v) en relación 9:1, como coraza, y óxido de polietileno (4 %m/v) como núcleo, se determinaron experimentalmente tomando en cuenta la estabilidad del jet, el goteo por el capilar y la presencia de arcos metálicos. Las velocidades iniciales interna (v_i) y externa (v_e) de inyección fueron de 0.3 mL/h en ambas jeringas, el voltaje aplicado (V) de 19 kV, la velocidad del colector rotatorio (v_c) de 1000 rpm, la distancia lineal de separación entre electrodos (d) de 11 cm, la temperatura tuvo una variación entre 19 y 24 °C, mientras que la humedad relativa se encontró en el rango de 30%-40%. La eliminación de lignina y hemicelulosa fue confirmada por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, mientras que resultados de viscosidad de las disoluciones precursoras a ser electrohiladas mostraron incremento de unas cuantas decenas a centenas cuando se mezclaron soluciones de celulosa con óxido de polietileno. Ello permitió la formación del cono de Taylor y su electrohilado si la concentración de celulosa no excedía 4 %m/v. Sin embargo, el uso de óxido de polietileno como fibra núcleo permitió la formación del cono de Taylor de las soluciones solas de celulosa con viscosidades bajas. Los resultados de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido de las muestras hiladas mostraron que, cuando se emplea celulosa en concentración 3 %m/v, se generan fibras simples cilíndricas suaves de óxido de polietileno de $\sim 150 \pm 47$ nm de diámetro, mientras que para una concentración de 4 %m/v se obtienen fibras de celulosa de diámetros promedios cercanos a 210 ± 90 nm. Por su parte, las membranas electrohiladas de la mezcla celulosa (3 %m/v)/óxido de polietileno (4 %m/v) generaron fibras con defectos, con un diámetro promedio de 220 ± 90 nm. Al incrementar la concentración de celulosa, se obtuvieron membranas sólidas decoradas con algunas fibras. Por su parte, las propiedades mecánicas determinadas por microscopía de fuerza atómica mostraron incremento cuando la celulosa fue mezclada con óxido de polietileno, por lo que éste funciona como refuerzo mecánico.

Palabras clave: *Electrohilado, nanofibras, celulosa, óxido de polietileno.*

Objetivos

Objetivo General

Fabricar y caracterizar las propiedades morfológicas y composicionales de fibras coaxiales de celulosa/óxido de polietileno y óxido de polietileno, empleando la técnica de electrohilado coaxial y colector rotatorio cilíndrico.

Objetivos Específicos

1. Obtener celulosa mediante la purificación de polvo de algodón.
2. Establecer un protocolo de disoluciones de óxido de polietileno y celulosa para su empleo en la fabricación de fibras coaxiales.
3. Caracterizar las disoluciones precursoras en su viscosidad y pH.
4. Establecer las condiciones iniciales de fabricación por la técnica de electrohilado coaxial, velocidades iniciales interna (v_i) y externa (v_f) de inyección, voltaje (V), y distancia lineal de separación entre electrodos (d), para fabricar fibras coaxiales de celulosa-óxido de polietileno, como capa externa, y óxido de polietileno como capa interna, por el proceso de electrohilado con tambor rotatorio.
5. Determinar la morfología y diámetro de las fibras coaxiales compositas obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
6. Caracterizar los terminales reactivos presentes en las fibras fabricadas por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Introducción

Las micro- y nano-fibras han ganado mucha atención en años recientes debido a que se han hallado diversas aplicaciones y oportunidades en diferentes áreas como en electrónica, biomedicina, ingeniería de tejidos, sistemas de administración de fármacos, entre otras. La celulosa es un polisacárido natural abundante y renovable que se encuentra en la mayor parte del mundo, lo que la convierte en una materia prima económica y biodegradable [1]. Se ha empleado para fabricar capacitores, sensores y sustratos, entre otros [2].

Todas las plantas están constituidas por este polímero en diferentes proporciones, sin embargo, la mayor fuente utilizada es algodón, debido a que el 90% de sus fibras son celulosa [3], la cual adicionalmente puede purificarse. La fabricación de fibras ultrafinas (nanofibras) de celulosa, ha captado gran atención en los últimos años por sus potenciales aplicaciones en diversos campos tecnológicos, problemas energéticos y de purificación en agua y aire. Sin embargo, uno de los mayores desafíos es su limitada solubilidad en disolventes típicos, así como su tendencia a agregarse o formar geles debido a sus fuertes redes de puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares [3]. Se han buscado diferentes alternativas de disolventes, entre los cuales se encuentra hidróxido de litio (LiOH) con urea [4], mientras que para conferir propiedades fisicoquímicas adicionales a las soluciones, que permitan su hilado, se emplea polímeros inocuos como el óxido de polietileno. Una de las técnicas más empleadas en la fabricación de micro- y nano-fibras es el electrohilado. Ello deriva de la posibilidad de emplear una amplia gama de polímeros y solventes, así como el control de parámetros físicos durante el proceso, que permiten la generación de fibras con diversas morfologías superficiales, pudiendo ser simples, coaxiales o multicapa. Además, su reproducibilidad, relativo bajo costo y alta razón de producción, lo hacen idóneo si se busca el re-escalamiento a nivel industrial [1].

En este trabajo se tuvo como objetivo general la fabricación de fibras de celulosa por la técnica de electrohilado coaxial. Para ello, se purificó celulosa comercial para su empleo, sola y combinada, con óxido de polietileno en la fabricación de la capa externa (o coraza) de las fibras y óxido de polietileno para la fibra interna (o núcleo). Se establecieron experimentalmente los parámetros físicos de fabricación, entre los cuales, se encuentra la distancia entre electrodos, velocidades de infusión (coraza y núcleo), voltaje aplicado y velocidad de rotación del colector cilíndrico, para generar fibras libres de defectos. Las soluciones precursoras fueron caracterizadas en su viscosidad, densidad y pH, mientras que la morfología, diámetro promedio y composición de las fibras electrohiladas se realizó empleando microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Nomenclatura y Abreviaturas

CE	Celulosa
PEO	Óxido de Polietileno
LiOH	Hidróxido de Litio
NaClO₂	Clorito de Sodio
KOH	Hidróxido de Potasio
EtOH	Etanol
AD	Agua desionizada
N₂	Gas nitrógeno
<i>v_i</i>	Velocidad de inyección interna (o de infusión interna)
<i>v_f</i>	Velocidad de inyección externa (o de infusión externa)
<i>v_c</i>	Velocidad del colector rotatorio
<i>d</i>	Distancia entre electrodos (cm)
<i>V</i>	Voltaje (kV)
%HR	Humedad relativa (%)
% v/v	Porcentaje volumen/volumen
% m/m	Porcentaje masa/masa
% m/v	Porcentaje masa/volumen
SEM	Microscopía electrónica de barrido
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
AFM	Microscopía de fuerza atómica
N-H₂	Grupo Amino
C-O	Grupo Carbonilo
C-C	Grupo Carbono
O-H	Grupo Hidroxilo

Índice General

Agradecimientos	II
Dedicatorias	III
Resumen	IV
Objetivos	V
Introducción	VI
Nomenclatura y Abreviaturas	VII
Capítulo 1	6
Antecedentes.....	6
1.2. Purificación de la celulosa.....	8
1.3 Óxido de Polietileno (PEO).....	9
1.4 Técnicas de fabricación de nanofibras.....	9
1.5 Electrohilado.....	10
1.6 Técnicas de caracterización	11
pH, viscosidad y densidad	11
Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	12
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	14
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	18
Capítulo 2	19
Metodología y desarrollo experimental.....	19
2.1 Materiales	19
Reactivos	19
Equipos y técnicas de caracterización	19
2.2 Desarrollo experimental	19
Purificación de celulosa (CE) de algodón	19
Soluciones precursoras	20
Electrohilado coaxial de soluciones de celulosa y celulosa/óxido de polietileno	20
Capítulo 3	22
Resultados y discusión	22
3.1 Purificación y caracterización de celulosa.....	22
Viscosidad	23

Densidad y pH	25
3.2 Caracterización composicional de precursores.....	25
3.3 Condiciones de fabricación por electrohilado de fibras bicapa de CE y CE/PEO	28
3.4 Caracterización de fibras bicapa de CE y CE/PEO con fibra núcleo de PEO.....	28
Composición química.....	28
Morfología y diámetro promedio	30
Conclusiones	41
Referencias	42
Anexos	47

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Límites permisibles para metales y cianuros en cuerpos de agua [7].....	6
Tabla 2.1. Nomenclatura de soluciones precursoras y muestras electrohiladas con base en la concentración de PEO y/o CE en la coraza. La capa núcleo fue PEO (4 %m/v) para todas las muestras fabricadas.....	21
Tabla 3.1. Nomenclatura de soluciones precursoras y muestras electrohiladas con base en la concentración de PEO y/o CE en la coraza. La capa núcleo fue PEO (4 %m/v) para todas las muestras fabricadas.....	22
Tabla 3.2 Viscosidad dinámica μ de las disoluciones coraza. Se incluye la temperatura de medición, frecuencia de cizalla y la viscosidad de PEO (4 %m/v).	24
Tabla 3.3 Determinación de pH y densidad de las disoluciones coraza. Se incluye la temperatura de medición.	25
Tabla 3.4 Razón de intensidad de bandas vibracionales $\omega(\text{CH}_2)$, torsión $t(\text{CH}_2)$ y balanceo $r(\text{CH}_2)$, y $\beta(-\text{CH}_2-)$ de PEO. H o T indican conformación molecular helicoidal o transplanar de PEO.....	27
Tabla 3.5 Índice de cristalinidad empírico de la celulosa purificada a partir de polvo de algodón.	28
Tabla 3.6 Diámetro promedio, mínimo y máximo de las muestras electrohiladas, determinado por SEM.....	32
Tabla 3.7. Interacción de las muestras con la humedad del ambiente.....	38

Índice de Figuras

Figura 1.1. Estructura molecular de la celulosa. Adaptada de [10].	7
Figura 1.2. Estructura de las microfibras de una planta con su distribución de celulosa, lignina y hemicelulosa. Adaptada de [11].	8
Figura 1.3. Estructura molecular del óxido de polietileno.	9
Figura 1.4. Estructura de electrohilado coaxial. Adaptada de [19].	10
Figura 1.5. Formación del cono de Taylor. Tomada de [20].	11
Figura 1.6. Principio de funcionamiento del interferómetro de Michaelson-Morley. Adaptada de [26].	13
Figura 1.7. Modos vibracionales. Adaptada de [28].	14
Figura 1.8. Funcionamiento del microscopio de fuerza atómica. Adaptada de [29].	15
Figura 1.9. Esquema de una curva fuerza-distancia mostrando el acercamiento (aproximación en naranja) y el alejamiento (retracción en azul) de la punta a la superficie de una muestra. Adaptada de [30].	16
Figura 1.10. Curva típica de fuerza-separación con las propiedades mecánicas factibles de determinar. Adaptada de [29].	17
Figura 1.11. Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. Adaptada de [33].	18
Figura 2.1. Equipo de electrohilado LE-50 (Bioinicia) en configuración coaxial con colector de tambor rotatorio.	20
Figura 3.1. a) disolución acuosa de NaClO ₂ , KOH y celulosa próxima a alcanzar el tiempo establecido (30 min). b) disolución acuosa de celulosa posterior a la centrifugación y a sus lavados correspondientes, antes de ser filtrada.	23
Figura 3.2. Espectros infrarrojos a) óxido de polietileno y b) polvo de algodón y celulosa purificada, empleados como precursores.	26
Figura 3.3. Espectros infrarrojos de muestras electrohiladas a) con relación 9:1 de CE (3, 4 % m/v) y PEO (4 % m/v) y b) CE (3, 4, 5 % m/v) en la fibra coraza. Todas las muestras fueron fabricadas con una capa núcleo de PEO (4 % m/v).	29
Figura 3.4. Espectros infrarrojos de las muestras electrohiladas en las regiones de interés a) 2700 a 3000 cm ⁻¹ y b) 900 a 1700 cm ⁻¹ .	30

Figura 3.5. Micrografías de fuerza atómica en modo topográfico (fila superior) y 3D (fila inferior) de muestras electrohiladas con solución coraza de celulosa: a), d) CE3; b), e) CE4 y c), f) CE5.	30
Figura 3.6. Micrografías de fuerza atómica en modo topográfico (fila superior) y 3D (fila inferior) de muestras electrohiladas con solución coraza de celulosa/óxido de polietileno (9:1): a), c) CE3_PEO4 y b), d) CE4_PEO4.....	31
Figura 3.7. Micrografías electrónicas de barrido de fibras coaxiales fabricadas por electrohilado: a) CE3, b) CE4, c) CE3_PEO4 y d) CE4_PEO4 (20kV, X10,000, barra: 1 μ m).	31
Figura 3.8. Macrofotografías con señalamiento de las zonas donde se obtuvieron curvas de fuerza.	33
Figura 3.9. Ajuste de Hertz extendido realizado a la curva de retracción, con el módulo de elasticidad correspondiente a cada segmento de la curva y la precisión con la que fue hecho el modelo, para muestra CE4.....	35
Figura 3.10. Curvas fuerza-separación de las fibras a) CE4, b) CE3, c) CE4_PEO4.	36
Figura 3.11. Diagramas de distribución de a) módulo de elasticidad, b) energía de disipación y c) fuerza de adhesión de las muestras electrohiladas.	36
Figura 3.12. Modelo propuesto de fibras coaxiales indicando sus ejes axial y radial respecto al plano del laboratorio (x,y,z).	37
Figura A.1. Deconvolución y áreas del precursor PEO en las regiones 1400 a 1310 cm^{-1} , 990 a 890 cm^{-1} , 1500 a 1420 cm^{-1} , 1310 a 1260 cm^{-1} y 880 a 750 cm^{-1}	47
Figura A.2. Áreas del precursor celulosa en las regiones 1500 a 1380 cm^{-1} y 990 a 890 cm^{-1}	47
Figura A.3. Histogramas de distribución de diámetro de las muestras electrohiladas, determinados a partir de las micrografías por SEM.	48

Capítulo 1

Antecedentes

En este capítulo se presentan los antecedentes relacionados con este trabajo, incluyendo la descripción de los precursores, de la técnica de fabricación por electrohilado y las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de las fibras coaxiales de celulosa o celulosa/óxido de polietileno como capa coraza y óxido de polietileno como núcleo de las fibras.

Uno de los mayores retos mundiales es la contaminación por metales pesados de cuerpos de agua dulce. Dentro de ellos, se encuentran los metales y metaloides pesados como mercurio, plomo y arsénico, los cuales no deberían superar los límites permitidos por las normas internacionales y nacionales de agua (Tabla 1.1) [5-7].

Tabla 1.1. Límites permisibles para metales y cianuros en cuerpos de agua [7].

Parámetros (miligramos por litro)	Ríos, arroyos, canales, drenes			Embalses, lagos y lagunas			Zonas marinas mexicanas			Suelo								
	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	Riego de áreas verdes			Infiltración y otros riegos			Cárstico		
										P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.
Arsénico	0,2	0,3	0,4	0,1	0,15	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,1	0,15	0,2	0,1	0,15	0,2
Cadmio	0,2	0,3	0,4	0,1	0,15	0,2	0,2	0,3	0,4	0,05	0,075	0,1	0,1	0,15	0,2	0,05	0,075	0,1
Cianuro	1	2	3	1	1,5	2	2	2,50	3	2	2,5	3	1	1,50	2	1	1,5	2
Cobre	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6
Cromo	1	1,25	1,5	0,5	0,75	1	1	1,25	1,5	0,5	0,75	1	0,5	0,75	1	0,5	0,75	1
Mercurio	0,01	0,015	0,02	0,005	0,008	0,01	0,01	0,015	0,02	0,005	0,008	0,01	0,005	0,008	0,01	0,005	0,008	0,01
Níquel	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
Plomo	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75	1	0,5	0,75	1	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4
Zinc	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20
Parámetros medidos de manera total	P.M: Promedio Mensual P.D: Promedio Diario V.I: Valor Instantáneo																	

Dentro de las múltiples propuestas de evaluación de la calidad del agua dulce se encuentran los sensores y biosensores, que permiten que las instancias sanitarias tengan un registro de los niveles de contaminantes presentes. Para obtener el nivel de contaminación por metales pesados en el agua, el sensor o biosensor se coloca en un sistema lector generalmente cuantitativo. Estos sistemas, en su gran mayoría son costosos, difíciles de transportar hacia los cuerpos de agua contaminada y en la mayoría de los casos se requiere de entrenamiento para su instalación, manejo e interpretación. El desarrollo de un mecanismo de detección de metales pesados que sea de bajo costo brindaría a la población en general una herramienta de diagnóstico de la calidad de agua dulce, y su evaluación para determinar si es apta para consumo humano [8]. Como primera etapa del desarrollo de un sensor de papel, que brinde salidas de respuesta positiva o negativa, se planteó la fabricación de membranas de nanofibras de celulosa tal que se exploten sus propiedades en la nanoescala como son su alta razón superficie/volumen, mayor contenido de terminales reactivos superficiales y potencial re-escalamiento industrial.

1. Precursores

1.1 Celulosa

Los polímeros naturales han destacado debido a su importancia en el área de materiales biodegradables y recursos renovables. Particularmente, la celulosa, etiquetada como CE y fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$, **Figura 1.1**, es el polímero más abundante en la naturaleza y se puede obtener de plantas, algas y bacterias. Hay tres fuentes principales de celulosa: la primera son las plantas entre las cuales se destacan el algodón, la madera, cáñamo y lino; siendo el algodón la mayor fuente de celulosa utilizada debido a que el 90% de sus fibras son celulosa. La segunda fuente es proveniente de los residuos agrícolas como el coco, maíz y arroz. Finalmente, la tercera es de residuos de biomasa procesada industrialmente, como el bagazo [9].

Está formada por D-glucosa, la cual está unida por un enlace β (1 \rightarrow 4) y por grupos hidroxilo, los cuales permiten formar puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares. Estos enlaces en el nivel intermolecular, junto con las fuerzas de Van der Waals, hacen que las cadenas de celulosa se alineen en paralelo dando como resultado fibrillas más fuertes [10].

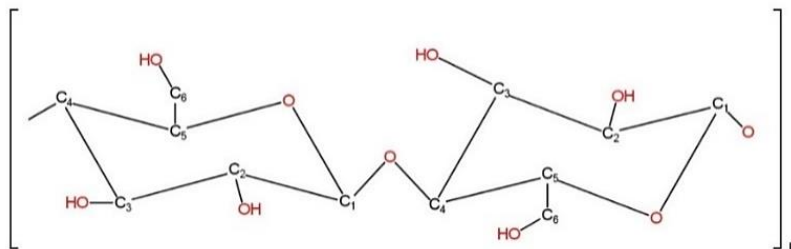


Figura 1.1. Estructura molecular de la celulosa. Adaptada de [10].

Sus fibrillas están compuestas principalmente de hemicelulosa, lignina, pectina y cera, cuya concentración varía dependiendo del tipo de planta de donde proviene [9].

La *lignina* es una macromolécula heterogénea e hidrófoba. Está compuesta por unidades aromáticas como p-hidroxifenilo, guayacilo y siringilo [11]. Tiene rigidez física debido a sus enlaces C-O-C, C-C hidrofóbicos, además de que se encuentra en lo profundo de la pared celular [9]. Por su parte la *hemicelulosa* está compuesta de diferentes sacáridos como xilosa y glucosa, entre otros. Se encuentra en la pared celular y hace una interpenetración con las fibrillas de la celulosa [11], como se muestra en la **Figura 1.2**.

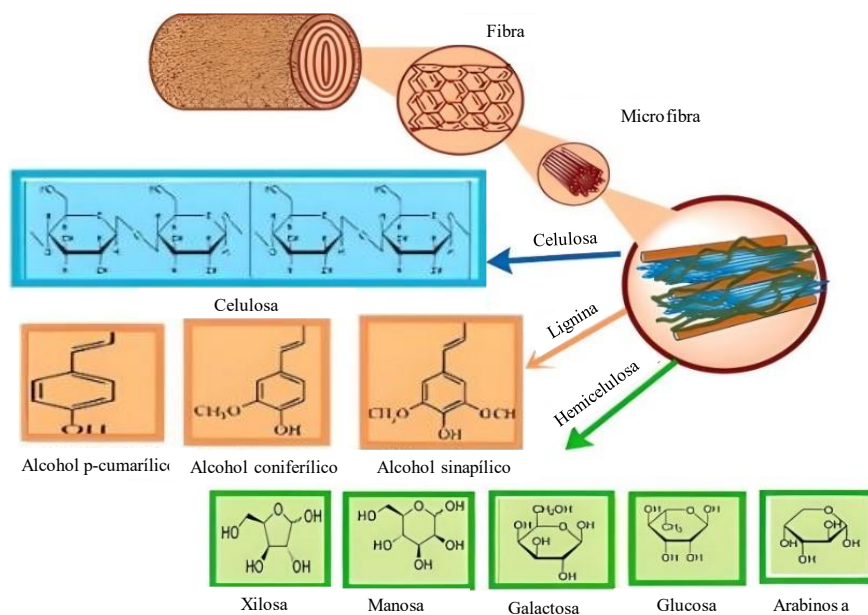


Figura 1.2. Estructura de las microfibras de una planta con su distribución de celulosa, lignina y hemicelulosa. Adaptada de [11].

1.2. Purificación de la celulosa

Una de las principales fuentes de celulosa es el algodón, presentándose combinadamente con hemicelulosa, lignina y otras impurezas. La purificación de la materia prima se realiza mediante un tratamiento con disoluciones alcalinas como hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH), seguido por un blanqueamiento con compuestos oxidantes como hipoclorito de sodio (NaClO) o clorito de sodio (NaClO₂) [9].

1.3. Disolución de celulosa

Uno de los mayores obstáculos del uso industrial de la celulosa es la solubilidad limitada en disolventes típicos como el agua debido a las grandes cantidades de enlaces de hidrógeno presentes en su estructura [12]. Por ello, se han propuesto nuevos disolventes entre los cuales se destaca el hidróxido de litio con urea (LiOH/CH₄N₂O) y el hidróxido de sodio con urea (NaOH/CH₄N₂O), enfriados previamente a -10 °C aproximadamente [4]. Cuando la celulosa sólida se sumerge en el disolvente previamente enfriado, los hidratos alcalinos, hidratos de urea y el agua rodean a las moléculas de celulosa entrando en ella y destruyendo los enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares. Como consecuencia, la celulosa forma nuevas interacciones moleculares con el hidróxido alcalino y la urea, es decir, un electrón del par solitario en el átomo de oxígeno de la urea puede servir como donante y receptor de enlaces de hidrógeno entre las moléculas presentes en el disolvente, entre ellas la celulosa, [4]. De igual forma sucede con el litio, ya que los iones de litio se coordinan con los grupos de oxígeno de la celulosa, destruyendo los enlaces de hidrógeno y formando nuevas

interacciones, evitando que se reordenen las cadenas poliméricas [13]. El LiOH/CH₄N₂O, ha mostrado ser el mejor disolvente para la celulosa debido a que los iones de litio tienen una mayor capacidad de unión con las moléculas de celulosa que los iones de sodio [12], motivo por el cual se utilizó en este trabajo.

1.3 Óxido de Polietileno (PEO)

El óxido de polietileno, etiquetado aquí como PEO (**Figura 1.3**) y con fórmula química (C₂H₄O)_n, es un polímero sintético ampliamente empleado en las áreas biomédica, alimenticia, farmacéutica y cosmetológica [14] debido a su biocompatibilidad, baja toxicidad y solubilidad en agua, aunque puede solubilizarse en muchos solventes orgánicos [15]. En su cadena lineal CH₂-CH₂-O [16], el enlace C-O es uno de los menos reactivos por lo que, los grupos funcionales terminales interactúan o son adsorbidos por otras moléculas [14]. Ha sido ampliamente empleado combinadamente con otros polímeros puesto que su movilidad de carga permite su electrohilado con facilidad dado que es un buen donador y receptor de electrones.

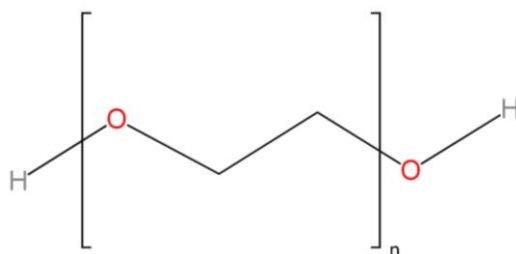


Figura 1.3. Estructura molecular del óxido de polietileno.

1.4 Técnicas de fabricación de nanofibras

Las nanofibras son materiales nanométricos 1D, puesto que su diámetro se encuentra en la región nanométrica ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) pudiendo ser su longitud de unas cuantas micras hasta centímetros. Existen dos tipos de técnicas para la fabricación de nanomateriales: *Bottom-up* y *Top-down* [17]. Las técnicas bottom-up incluyen la centrifugación, dibujo, plantilla, molienda mecánica, el depósito físico por vapor (PVD), liofilización, soplado en solución, hilado, auto ensamble, polimerización interfacial, separación de fases, y electrohilado. Entre las aproximaciones top-down se encuentran el cortando secuencial, triturado, refinado o molienda de un material a granel más grande, entre otras [18]. En este trabajo se optó por el electrohilado (*electrospinning*) para la fabricación de fibras coaxiales empleando como colector un tambor rotatorio. Entre las características que muestra la técnica de electrohilado se encuentran su relativo bajo costo, reproducibilidad, control de variables fisicoquímicas y re-escalamiento industrial.

1.5 Electrohilado

El electrohilado es una técnica utilizada para hilar fibras de una amplia gama de polímeros, co-polímeros y composites, con diámetros de nivel nanométrico y micrométrico. La **Figura 1.4** presenta un esquema de los principales componentes de un sistema de electrohilado.

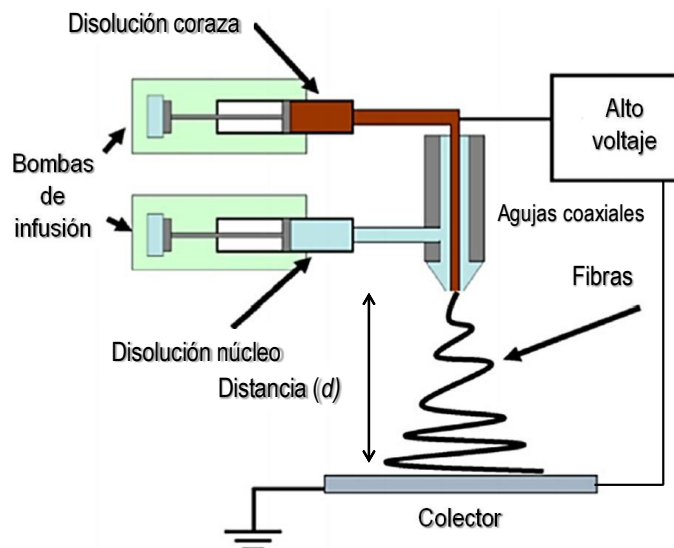


Figura 1.4. Estructura de electrohilado coaxial. Adaptada de [19].

Este método de procesamiento electrostático utiliza un campo eléctrico de alto voltaje (25-60 kV) para formar fibras sólidas a partir de una corriente de fluido polimérico suministrada a través de un capilar metálico de escala milimétrica [1]. El alto voltaje V suministrado induce cargas libres en la disolución polimérica. Los iones inducidos entonces se mueven hacia el colector, el cual tiene la polaridad opuesta, transmitiendo fuerzas de tensión a la disolución polimérica. Bajo estas condiciones, considerando propiedades reológicas adecuadas para el polímero en cuestión, se forma una gota semiesférica en la punta del capilar. Conforme la fuerza eléctrica supera la tensión superficial de la gota presente en la salida del capilar metálico, se forma un cono (cono de Taylor), como se muestra en la **Figura 1.5**, tal que cuando la tensión superficial es cero, un chorro fino sale disparado inicialmente de forma estable como un solo jet (región lineal), el cual se subdivide progresivamente en micro- y nano-fibras (región de inestabilidades). Las fibras secas generadas se recogen en un electrodo conectado a tierra que puede ser fijo o rotatorio. Durante el trayecto de la aguja al colector (distancia d), el solvente debe ser tal que se evapore. En el presente trabajo se empleó un colector cilíndrico rotatorio. Se ha demostrado que el diámetro y la morfología de las fibras resultantes se ven afectados por todas las variables fisicoquímicas del proceso de electrohilado, incluidas la composición, concentración, pH y propiedades reológicas de la solución, el voltaje aplicado, la distancia del colector, el tipo de colector, así como la

humedad relativa, la temperatura y el tipo de atmósfera de la cámara empleada durante el proceso de fabricación. Las propiedades importantes para explotar de estas fibras de tamaño nanométrico son su diámetro, razón área/volumen, terminales funcionales y tamaño de poro, entre otros, los cuales son sintonizables modificando las variables físicas, químicas y medioambientales del proceso [2].

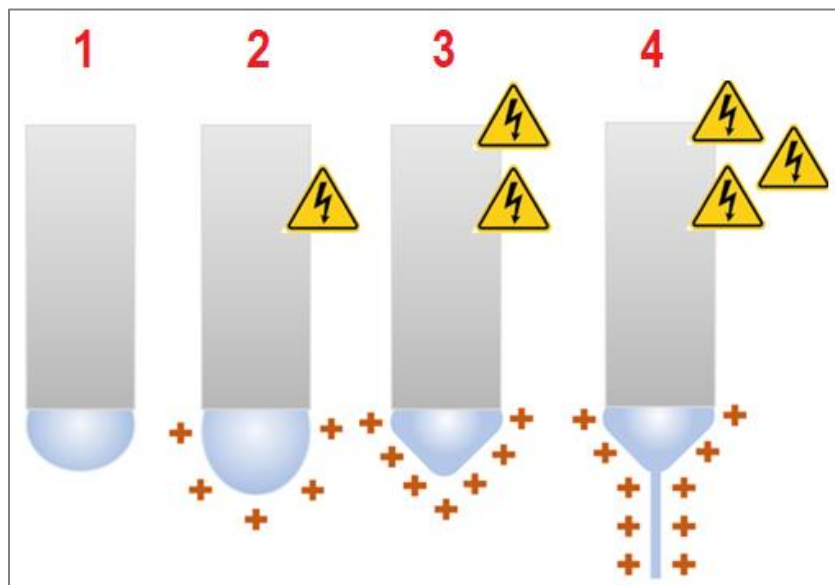


Figura 1.5. Formación del cono de Taylor. Tomada de [20].

1.6 Técnicas de caracterización

En áreas como la ciencia de materiales, las técnicas de caracterización son empleadas para determinar y estudiar las propiedades fisicoquímicas de los materiales como sus propiedades reológicas, morfología, composición, propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, entre otras. En este trabajo, para la determinación de pH, viscosidad y densidad de las disoluciones precursoras, así como morfología, diámetro promedio, propiedades mecánicas y composicionales, se emplearon las técnicas de microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido, viscosimetría y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

pH, viscosidad y densidad

La morfología de fibras producidas por electrohilado depende de diversas variables químicas. Entre ellas se encuentran pH, densidad y viscosidad, las cuales influyen la carga superficial, proporcionan un efecto dieléctrico directo sobre la disolución precursora y el peso que tendrá la gota para evitar que ésta colapse antes de su elongación durante la formación del cono de Taylor, respectivamente [21, 22].

El pH es una medida utilizada para determinar el nivel de acidez o de basicidad de alguna solución, midiendo la concentración de iones de hidrógeno presentes en una muestra de interés [23]. Por su parte, la *viscosidad dinámica* μ de un fluido es una medida de resistencia que presentan los fluidos a las deformaciones. Sea dv la velocidad horizontal de un fluido respecto de la siguiente placa y dy el espesor de una capa del fluido entonces

Ecuación 1
$$\mu \equiv \tau \frac{dy}{dv} = \frac{\tau}{\gamma},$$

donde τ es la fuerza de cizalla en el fluido y γ la razón cortante del fluido. Cuanto más viscoso es el fluido, el flujo es más lento. La temperatura es determinante de este parámetro dado que, si aumenta, su viscosidad disminuye y viceversa [24]. Así mismo, la *densidad* es una propiedad intensiva que relaciona la masa de una muestra (m) con el volumen que ocupa (v) [24] de acuerdo con

Ecuación 2
$$\rho = \frac{m}{v},$$

Si se considera que dos muestras diferentes ocupan el mismo volumen, entonces

Ecuación 3
$$v = \frac{m_1}{\rho_1},$$

se puede relacionar con la densidad de la segunda especie

Ecuación 4
$$v = \frac{m_2}{\rho_2},$$

De esta forma, se obtiene

Ecuación 5
$$\rho_1 = \frac{m_1}{m_2} \rho_2,$$

la cual, relaciona la densidad desconocida utilizando la densidad conocida de la segunda muestra.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La energía electromagnética infrarroja forma parte del campo electromagnético situado entre el visible y la radiación de microondas, y se divide en infrarrojo cercano, medio y lejano. Se utiliza la región de infrarrojo medio del número de onda ubicado entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} [25] durante el estudio de las interacciones de la energía electromagnética con la materia para el análisis químico de una muestra. La espectroscopía infrarroja se basa en el principio de funcionamiento del interferómetro de Michaelson-Morley, el cual consiste en utilizar una fuente de luz que sigue dos caminos parcialmente superpuestos (ver **Figura 1.6**). El divisor del haz, permite que la radiación incida en los espejos A y B. La interferencia de los haces

reflejados será recopilada entonces por un detector [26]. Un espectro infrarrojo puede entonces determinarse en función de la absorbancia o de la transmitancia de una muestra. En este trabajo, se empleó la transmitancia. Es una técnica de caracterización muy útil debido a que no es destructiva y no requiere de tinción durante la preparación de la muestra a analizar.

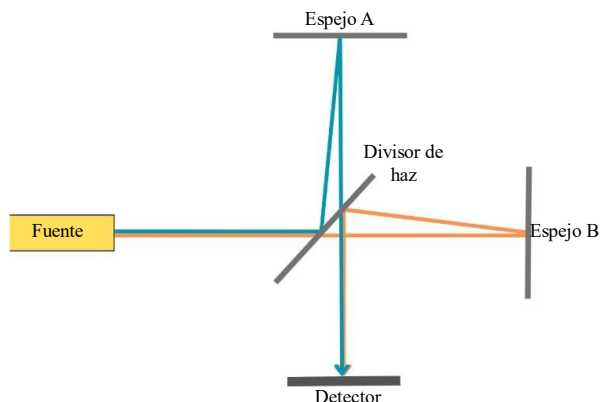


Figura 1.6. Principio de funcionamiento del interferómetro de Michaelson-Morley. Adaptada de [26].

Cuando el rayo IR interactúa con la materia, la energía es absorbida por la muestra, y dada la longitud de onda, no se produce excitación de electrones, pero se induce excitación vibracional de los enlaces y grupos enlazados. Esta excitación conduce a cambios en el momento dipolar de la muestra, registrándose como un espectro de la posición del espejo en el sistema como función de la luz medida por el detector en un interferograma de intensidad contra tiempo. Al aplicar la transformada de Fourier dada por

Ecuación 6
$$x(f) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{-j2\pi ft} dt,$$

a esta señal, se obtiene el espectro infrarrojo de transmitancia o absorbancia como función del número de onda. La radiación infrarroja absorbida por la muestra será correspondiente a la energía de vibración, lo que permitirá determinar los terminales funcionales en la muestra y por tanto su estructura molecular. Como los rasgos característicos del espectro se indican como bandas infrarrojas o vibracionales, y cada vibración está asignada a un grupo funcional, la obtención del espectro IR de un material puede permitir la identificación de diferentes especies químicas y de su entorno [25]. Considerando el modelo clásico tipo resorte de una estructura, existen diferentes tipos de vibraciones moleculares. Entre ellas se encuentran las de estiramiento ν y flexión β (en el plano o fuera del plano). Las de estiramiento pueden ser simétrico (ν_s) y antisimétrico (ν_a) mientras, las de flexión en el plano son de tipos tijereteo o *scissoring* (β), balanceo o *rocking* (r) y las de flexión fuera del plano son de tipo meneo o *wagging* (ω) y torsión o *twisting* (t), como se muestra en la **Figura 1.7**. A la región $4000-1450 \text{ cm}^{-1}$ (o 1000 cm^{-1} para otros autores) usualmente se le conoce como región de grupos

funcionales, asociada usualmente con grupos funcionales en vibraciones de estiramiento, mientras que en la región de la huella dactilar (1450 o 1000 a 400 cm^{-1}) usualmente se presentan vibraciones de flexión β [27].

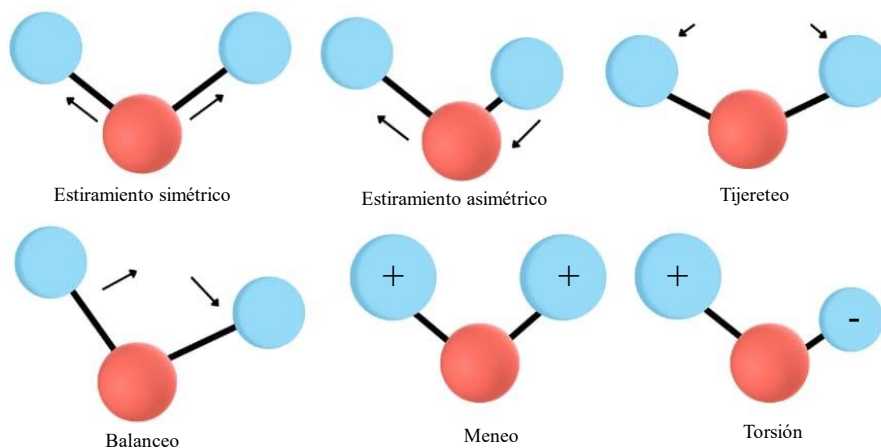


Figura 1.7. Modos vibracionales. Adaptada de [28].

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica para análisis de superficies con resolución nanométrica en el plano x - y , y de picómetros en z . Consiste en una viga (*cantiléver*) con una punta fina en su extremo libre que es la encargada de actuar como una sonda para explorar la superficie de la muestra. El cantiléver está fabricado en silicio monocristalino o nitruro de silicio y puede tener algún recubrimiento del lado de la punta para censar propiedades eléctricas o mecánicas de la superficie de manera simultánea con la topografía. La parte posterior del cantiléver puede estar recubierta de aluminio para mejorar la reflectividad. La punta del cantiléver tiene un radio de curvatura de 10 - 50 nm y es la que interacciona con la superficie de la muestra como se presenta en la **Figura 1.8** [29]. Hay dos modos de operación: *estático* (o contacto) y *dinámico*. En el modo estático el contorno de la superficie se mapea mientras se escanea cambiando la posición z de la punta o de la muestra, manteniendo la distancia y la fuerza entre ambas, constantes. Estos cambios corresponden a la topografía de la muestra [29]. Por su parte, el modo dinámico se divide en *tapping* o contacto intermitente y en no contacto.

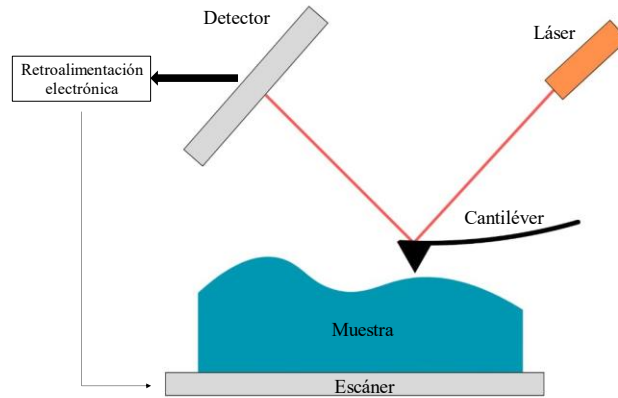


Figura 1.8. Funcionamiento del microscopio de fuerza atómica. Adaptada de [29].

El modo contacto directo consiste en que el cantiléver se desplaza a lo largo de la superficie de la muestra, de tal forma que, los átomos de la punta están en contacto directo con los átomos de la superficie de la muestra, haciendo que el láser se desvíe cuando pasa a través de ellos [29]. Las deflexiones x del cantiléver registran las fuerzas repulsivas F que actúan sobre la punta, las cuales están relacionadas mediante la ley de Hooke

Ecuación 7
$$F = -kx,$$

siendo k la constante de resorte del cantiléver. Las deflexiones del cantiléver se siguen mediante un sistema de detección óptico, el cual utiliza un láser que incide en la parte posterior del cantiléver y los cambios en el haz reflejado se registran con un fotodetector de cuatro cuadrantes (**Figura 1.8**). El fotodetector se encarga de convertir los cambios de posición del láser en señales de voltaje. Los cambios en voltaje se utilizan como un parámetro que caracteriza las interacciones de fuerza entre la punta y la muestra. En el modo contacto de fuerza constante, la deflexión del cantiléver se mantiene a un valor preestablecido mediante un circuito de retroalimentación. Así, los desplazamientos verticales del escáner durante una exploración son indicadores de la topografía de la superficie. El escáner es un tubo de tres piezoeléctricos acoplados para realizar desplazamientos en los tres ejes, x , y , z [30]. Por su parte, en el modo *tapping* la sonda oscila debido a un modulador piezoeléctrico cerca de su frecuencia de resonancia. Y baja hacia la superficie de la muestra para que la punta toque ligeramente la superficie en el extremo inferior de la oscilación y amortigüe su amplitud de oscilación. La amplitud de oscilación, y la distancia entre la punta y la muestra es constante. En este trabajo se empleó el modo contacto.

Curvas de Fuerza

Para obtener información sobre las propiedades elásticas (rigidez, fuerza de adhesión y energía de disipación) de la superficie de una muestra, se pueden utilizar las curvas de fuerza-distancia obtenidas por microscopía de fuerza atómica. Aquí, se traza la deflexión vertical del cantiléver como una función de la posición de la punta respecto a la muestra en la dirección z en un solo punto de contacto (**Figura 1.9**). En una curva fuerza-distancia varias fuerzas de interacción actúan entre la punta y la superficie de la muestra dependiendo de la distancia de separación y del camino que siguen, es decir, si la punta se acerca o se aleja de la superficie. Las fuerzas de interacción de largo alcance ($\pm 1 \text{ nN} - \pm 10 \mu\text{N}$) son electrostáticas y se dan cuando la punta se aproxima a la muestra a una distancia de unos pocos micrómetros. A medida que la punta se aproxima a unos pocos nanómetros o menos a la superficie, aparecen fuerzas atractivas de Van der Waals y de capilaridad con rangos de fuerzas que van desde -100 nN a $+10 \mu\text{N}$. Cuando la punta entra en contacto con la superficie, las fuerzas repulsivas son las dominantes ($+1 \text{ nN} - +10 \text{ nN}$). A medida que la punta se aleja de la superficie, el cantiléver se dobla hacia la superficie debido a la fuerza de adhesión. En general, el cantiléver se dobla hacia la muestra con las fuerzas atractivas y se dobla alejándose de la superficie con las fuerzas repulsivas [30].

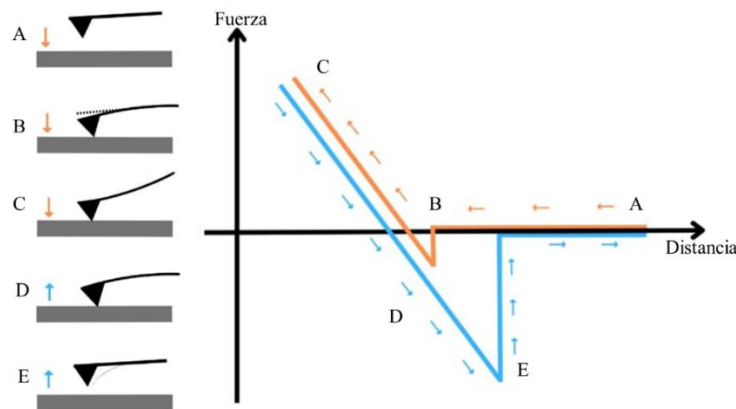


Figura 1.9. Esquema de una curva fuerza-distancia mostrando el acercamiento (aproximación en naranja) y el alejamiento (retracción en azul) de la punta a la superficie de una muestra. Adaptada de [30].

Las curvas fuerza-distancia (**Figura 1.9**) deben ser convertidas a curvas fuerza-separación (**Figura 1.10**) para determinar las propiedades mecánicas de la muestra. Estrictamente, en el experimento, el eje de fuerza es el eje que contiene información de la deflexión del cantiléver y se transforma en fuerza utilizando su constante de resorte (ley de Hooke). Por lo que, para obtener las curvas de fuerza-separación se considera la relación de sus variables a través de la ecuación

Ecuación 8

$$\delta = h - Z,$$

donde la separación o indentación (δ) se obtiene al considerar la diferencia entre el eje de distancia (Z) y la deflexión del cantiléver (h). Así, la separación es la distancia real entre la punta y la muestra.

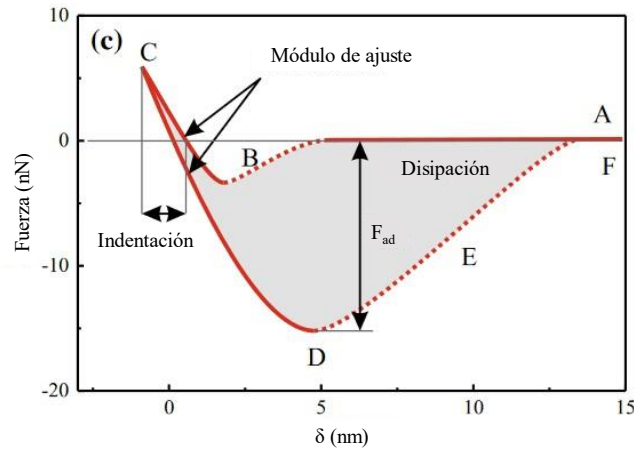


Figura 1.10. Curva típica de fuerza-separación con las propiedades mecánicas factibles de determinar. Adaptada de [29].

En la **Figura 1.10**, la pendiente de la curva en la región de contacto (B) corresponde a la rigidez de la muestra. La *rigidez* es el módulo de elasticidad cuando se considera la geometría en el contacto punta-muestra, los tipos de fuerza que dominan el contacto, y modelos de contacto adecuados como los de Hertz, DMT u Oliver-Pharr. En este trabajo se empleó el modelo de Hertz extendido o modelo DMT [31].

Ecuación 9

$$F(\delta) = \frac{4}{3} \frac{E \sqrt{r^*}}{(1-\nu^2)} \delta^{\frac{3}{2}} + F_{ad},$$

donde F es la fuerza de carga, F_{ad} es la fuerza de adhesión, E es el módulo de elasticidad, ν es el radio de Poisson, δ la indentación (profundidad a la que está ingresando la punta en la muestra) y r^* el radio reducido

Ecuación 10

$$\frac{1}{r^*} = \frac{1}{r_{viga}} + \frac{1}{r_{superficie}},$$

La *fuerza de adhesión* corresponde al máximo de fuerza negativa en la curva de retracción (en azul, **Figura 1.9**). La *energía de adhesión* es el área entre la curva de retracción y la línea base, mientras que la *energía de disipación* se determina por el área entre las curvas de aproximación y retracción, y corresponde a la pérdida de energía causada por un proceso irreversible.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que crea imágenes ampliadas (hasta X1,000,000) que proporcionan información sobre el tamaño, forma, composición, cristalografía y otras propiedades físicas y químicas de una muestra, dependiendo del tipo de software empleado [32].

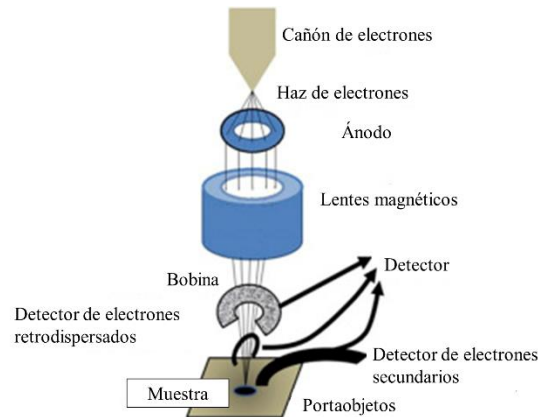


Figura 1.11. Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. Adaptada de [33].

El principio básico de funcionamiento del SEM (**Figura 1.11**) involucra un haz de electrones acelerado y altamente energético (0.5-30 kV), denominado haz de *electrones primarios*, hacia lentes magnéticas y bobinas electromagnéticas que actúan para reducirlo, colimarlo y enfocararlo a la muestra bajo estudio que se encuentra en un ambiente de alto vacío (10^{-9} Torr) [32]-[34]. Las bobinas de deflexión del haz escanean la sonda de electrones línea por línea sobre un área (del orden de $100 \mu\text{m}$) de la muestra. Los diferentes tipos de electrones, resultado de la interacción electrón-muestra, son colectados por detectores colocados arriba del plano z de la muestra. La señal detectada se recopila y registra a través de la interfaz gráfica de usuario en la pantalla del monitor de la computadora generando una micrografía en la escala de grises, cuando se trabaja en modo topográfico [34]. Los electrones resultantes de la interacción haz-muestra, por efectos de dispersión inelástica pueden ser 1) *retro dispersados*, que son haces de electrones que emergen de la muestra con una gran fracción de su energía incidente intacta después de experimentar dispersión y desviación por los campos eléctricos de los átomos en la muestra, que al ser detectados brindan información de la composición química elemental de la muestra (exceptuando con número atómico menor a $Z = 6$); 2) *electrones secundarios*, que son electrones que escapan de la superficie de la muestra después de que los electrones del haz los hayan expulsado de los átomos de la muestra, y serán los que brindarán información sobre la morfología de la muestra [32] y electrones Auger, que son emitidos de las capas de valencia de la muestra y brindan información de la estructura electrónica del material bajo estudio [34].

Capítulo 2

Metodología y desarrollo experimental

En este capítulo se describen los materiales, nomenclatura y métodos empleados en la fabricación y caracterización de las muestras de fibras bicapa de celulosa y/o celulosa/óxido de polietileno como capa externa (coraza) y óxido de polietileno como capa interna (núcleo), fabricadas por la técnica de electrohilado.

2.1 Materiales

Reactivos

Polvo de algodón 20 μm (CAS: 9004-34-6), clorito de sodio (NaClO_2 , CAS: 7758-19-2), hidróxido de potasio (KOH, CAS: 1310-65-2), óxido de polietileno (PEO, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ CAS: 25322-68-3, PM = 400 kDa), hidróxido de litio (LiOH, CAS: 1310-66-3) y Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, CAS: 57-13-6). Todos los reactivos mencionados fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Además, se utilizaron los siguientes químicos: etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Omnicem) y agua desionizada (AD, Hosp & Chem Market, CAS:7732-18-5).

Equipos y técnicas de caracterización

Electrohilado (LE-50, Bioinicia), pHmetro (HI 2210, Hanna instruments), viscosímetro LV (DV-I Primme, Brookfield) con aditamento para muestras pequeñas, microscopio de fuerza atómica (Dimension Edge, Bruker) con sonda triangular de 5 N/m de constante de resorte para la determinación de las propiedades mecánicas y sonda SNL10 para la obtención de la morfología. Se usó un espectrómetro infrarrojo (Alpha II Platinum, Bruker) en el rango de 4000-400 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} .

2.2 Desarrollo experimental

Purificación de celulosa (CE) de algodón

El procedimiento se basó en el protocolo reportado por Oh y colaboradores [3]. Brevemente: a) Pesar 15 g de NaClO_2 (3% m/v) y 25 g de KOH (5% m/v) y agregar a 500 mL de agua desionizada. Agitar (350 rpm) hasta que la disolución alcance una temperatura de 70°C – 80°C. b) Pesar 5 g (1% m/v) de polvo de algodón y agregarlo a la disolución previa bajo agitación por 30 min hasta que la disolución se torne amarilla. La disolución resultante se centrifuga a 4000 rpm por 10 min, retirando 40 mL de sobrenadante. Enjuagar dos veces la disolución con agua desionizada. Filtrar del residuo y secar a temperatura ambiente durante 12 h.

Soluciones precursoras

Fibra núcleo

La disolución de PEO (4 %m/v) se realizó en agua desionizada bajo agitación mecánica (800 rpm) a temperatura ambiente por 12 h.

Fibra coraza

Se prepararon dos tipos de disoluciones para la capa externa de las fibras bicapa: a) celulosa y b) celulosa/óxido de polietileno en relación 9:1.

- Para la disolución de CE se empleó LiOH (4.6% m/v) y urea al 15% m/v en agua desionizada, bajo agitación mecánica (800 rpm) a temperatura ambiente por 10 min. El producto es congelado a -10°C . Se emplearon concentraciones 3, 4 o 5% m/v, las cuales se agregaron a la disolución previamente congelada y se mezclaron mecánicamente (800 rpm) a temperatura ambiente por 30 min. Después, la disolución se congeló a -20°C por 12 h, se atemperó y agitó (800 rpm) durante 30 min. La disolución final debe tornarse transparente e incolora.
- También se prepararon relaciones 9:1 de CE (3, 4 y 5% m/v) y PEO (4 %m/v) para la capa coraza de la fibra, denominadas disoluciones CE:PEO (9:1). Las disoluciones resultantes se mezclan a 900 rpm por 1 h. Entonces, la viscosidad, pH y densidad de las disoluciones fue determinada para todas las soluciones precursoras.

Electrohilado coaxial de soluciones de celulosa y celulosa/óxido de polietileno

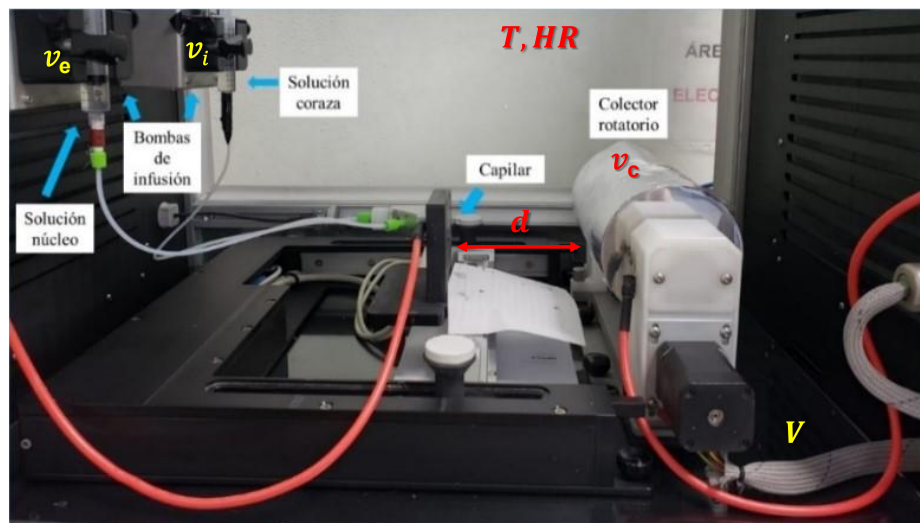


Figura 2.1. Equipo de electrohilado LE-50 (Bioinicia) en configuración coaxial con colector de tambor rotatorio.

En la jeringa designada para fabricar el núcleo de la fibra se vierten 10 ml de la disolución de PEO, mientras que la jeringa de la fibra coraza contendrá alguna de las siguientes soluciones: 1. celulosa (3, 4 o 5% m/v) o 2. solución CE:PEO (9:1; CE a 3, 4 o 5% m/v; PEO a 4 %m/v), **Figura 2.1**.

Ambas jeringas se colocan en las bombas de infusión del equipo, estableciendo los parámetros de electrohilado coaxial de forma experimental tal que se genere el cono de Taylor y el mínimo goteo a la salida de la jeringa: Velocidades iniciales interna (v_i) y externa (v_e) de inyección, voltaje (V), velocidad del colector rotatorio (v_c) y distancia lineal de separación entre electrodos (d). Las soluciones se rotularon de acuerdo con la **Tabla 1**.

Tabla 2.1. Nomenclatura de soluciones precursoras y muestras electrohiladas con base en la concentración de PEO y/o CE en la coraza. La capa núcleo fue PEO (4 %m/v) para todas las muestras fabricadas.

Nomenclatura	Celulosa CE (%m/v)	PEO (%m/v)	Relación CE:PEO
CE3	3	0	10:0
CE4	4		
CE5	5		
CE3_PEO4	3	4	9:1
CE4_PEO4	4		
CE5_PEO4	5		

Todas las muestras fueron replicadas tres veces y almacenadas en desecador hasta la determinación de su morfología, composición y propiedades mecánicas por AFM, SEM y FTIR.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados y discusión de la purificación de polvo de algodón para obtener celulosa, el establecimiento de un protocolo para la obtención de disoluciones de celulosa y celulosa/óxido de polietileno, así como la determinación de su pH, densidad y viscosidad. Las disoluciones obtenidas fueron empleadas para la fabricación, por la técnica de electrohilado coaxial, de fibras bicapa de celulosa o celulosa/óxido de polietileno como capa coraza y óxido de polietileno como núcleo de las fibras. Su morfología, determinación de tamaño de diámetro, propiedades mecánicas y composición se realizó empleando microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

3.1 Purificación y caracterización de celulosa

Purificación de celulosa

De acuerdo con su aplicación, los materiales basados en celulosa pueden dividirse en tres: celulosa cristalina, celulosa fibrilar y celulosa bacteriana. Esta clasificación es similar en composición, pero puede presentar algunas diferencias en morfología, tamaño de partícula o cristalinidad, derivados de la fuente precursora y el método de su extracción [35]–[37]. En este trabajo se empleó el proceso de hidrólisis alcalina sobre muestras de polvo de algodón para obtener celulosa [3]. La **Tabla 3.1** resume la nomenclatura empleada de las disoluciones de celulosa purificada o celulosa purificada/óxido de polietileno que fueron fabricadas para su posterior uso en la fabricación de fibras por electrohilado coaxial.

Tabla 3.1. Nomenclatura de soluciones precursoras y muestras electrohiladas con base en la concentración de PEO y/o CE en la coraza. La capa núcleo fue PEO (4 % m/v) para todas las muestras fabricadas.

Nomenclatura	Celulosa CE (%m/v)	PEO (%m/v)	Relación CE:PEO
CE3	3	0	10:0
CE4	4		
CE5	5		
CE3_PEO4	3	4	9:1
CE4_PEO4	4		
CE5_PEO4	5		

El polvo de algodón estándar se encuentra principalmente compuesto por celulosa (CE, 38 a 59%), 35-45% de etanolaminas (o componentes no celulosos), 20% de agua, además de trazas de lignina, hemicelulosa, diversas sales de potasio, calcio, aluminio y magnesio, además de silicio, azufre, zinc, manganeso, hierro y ceniza. En el caso de su reducción a ceniza, su presencia es inversamente proporcional al decremento del tamaño de partícula de

la muestra de polvo de algodón. Se ha demostrado que muestras con un tamaño de partícula menor a 38 μm contienen más ceniza [38]. En el proceso de hidrólisis alcalina del polvo de algodón se emplean solventes orgánicos para extraer los componentes no celulosos, mientras que el tratamiento alcalino con KOH se realiza para purificar la celulosa eliminando la pectina y hemicelulosa presentes. Por su parte, el proceso de blanqueamiento con NaClO_2 se orienta a descomponer los componentes fenólicos o moléculas con grupos cromóforos en la lignina y eliminar los subproductos de dicha descomposición [38]. La **Figura 3.1** muestra parte del proceso de hidrólisis alcalina realizado sobre el polvo de algodón. La disolución acuosa de NaClO_2 y KOH, inicialmente incolora, se tornó grisácea pálida con la agregación del polvo de algodón, tomando un color amarillo intenso con la adición de temperatura (**Figura 3.1a**), indicativo de la reducción de la hemicelulosa y lignina. Después de los lavados (**Figura 3.1b**), la disolución filtrada y secada se redujo al típico polvo color blanco. En este trabajo se realizó la caracterización del producto resultante por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.



Figura 3.1. a) disolución acuosa de NaClO_2 , KOH y celulosa próxima a alcanzar el tiempo establecido (30 min). b) disolución acuosa de celulosa posterior a la centrifugación y a sus lavados correspondientes, antes de ser filtrada.

La celulosa resultante se empleó para su uso solo y combinado con óxido de polietileno en la obtención de las soluciones precursoras a ser electrohiladas indicadas en la **Tabla 3.1**. Particularmente la disolución de CE5_PEO no se diluyó con la concentración utilizada para las demás muestras, por lo cual se descartó para determinación de viscosidad, pH, densidad y su electrohilado.

Viscosidad

En la **Tabla 3.2**, se muestran los resultados de la viscosidad dinámica (μ) de las disoluciones de celulosa y celulosa/PEO a emplearse como disolución coraza durante el proceso de

fabricación por electrohilado. Todas fueron realizadas en rangos de temperatura entre 23.1 a 23.8 °C.

Tabla 3.2 Viscosidad dinámica μ de las disoluciones coraza. Se incluye la temperatura de medición, frecuencia de cizalla y la viscosidad de PEO (4 %m/v).

Muestra	$\gamma(s^{-1})$	%	$\mu(cP)$	Temperatura (°C)
PEO	4.16×10^{-2}	72.6	1018	23.2
CE3	--	--	--	--
CE4	1.67	67.8	23.8	21.5
CE5	1.67	57.2	20.1	23.1
CE3_PEO4	1.67	11.6	33.1	23.1
CE4_PEO4	9.99×10^{-2}	70.2	411.2	23.8

Se incluyó la determinación de la viscosidad de PEO (400 kDa, 4 %m/v) empleada en la fabricación de la fibra núcleo de todas las muestras y para su uso combinado con algunas de las disoluciones propuestas como coraza. Se ha demostrado que la viscosidad de disoluciones de diferentes concentraciones de PEO (1 – 4 %m/v) decrece como función de la temperatura (20 - 30 °C), debido a que con el incremento de la temperatura las fuerzas intramoleculares de los enlaces -OH del PEO e intermoleculares de los enlaces de Van de Waals del agua disminuyen, reduciendo la cohesión en la disolución [37]. Para el peso molecular empleado, así como la concentración y por tanto γ , las soluciones empleadas se consideran como fluido newtoniano. A concentraciones mayores a 5% m/v de PEO 400 kDa o mayores pesos moleculares, su comportamiento cambia a régimen no newtoniano[39], [40].

La solución CE3 es una muestra muy diluida por lo cual no fue posible la determinación de su viscosidad dinámica con el viscosímetro disponible. Por su parte las disoluciones de celulosa al 4 y 5 %m/v, tuvieron baja viscosidades de 23.8 y 20.1 para γ de $1.67 s^{-1}$ (100 rpm). Al igual que PEO, en las concentraciones empleadas, puede ser considerado un líquido newtoniano. Para el caso de las muestras mezcladas con PEO (4 %m/v), se observa un ligero incremento en la muestra CE3_PEO4, mientras que en CE4_PEO4 su viscosidad es la tercera parte de PEO sola. La disolución de CE5_PEO (CE, 5 %m/v) no se diluyó en el mismo volumen que las otras dos muestras, por lo cual se descartó para determinación de viscosidad.

El rango de viscosidades que permiten la formación del cono de Taylor y la formación de fibras depende tanto del peso molecular del o de los polímeros, como del disolvente empleado. Cuando el peso molecular es lo suficientemente grande, se cuentan con cadenas poliméricas largas que permiten la disminución de inestabilidades durante la formación del jet y su subdivisión hasta su depósito en el colector. Sin embargo, cada solución precursora es un caso específico. Doshi y Reneker [41] determinaron que la formación de fibras sin defectos de PEO es en un rango de 800 a 4000 cP, por lo que es de esperarse que la

combinación con CE y su empleo como fibra núcleo, permita la formación del doble cono de Taylor.

Densidad y pH

En la **Tabla 3.3** se resumen los resultados determinados de la densidad y pH de las diferentes disoluciones de CE (3, 4 %m/v) y CE:PEO (9:1, CE). Se observa que el pH de todas las muestras es alcalino con valores cercanos a 12.

Como se ha mencionado en la fabricación de fibras por electrohilado intervienen una amplia variedad de factores, entre ellos la densidad de la solución precursora, la cual está relacionada con la fuerza gravitacional durante la formación del cono de Taylor [42]. En la determinación de la densidad de las mezclas, se calculó a partir de la **Ecuación 5** donde el subíndice 1 se refiere a la muestra y el subíndice 2 al disolvente, considerando que el volumen es constante para ambas especies. Se determinó que las muestras que no contienen PEO (CE3, CE4 y CE5) la densidad aumentó conforme aumentó la concentración de celulosa, mientras que las muestras con PEO (CE3_PEO4 y CE4_PEO4) ocurrió lo contrario. Todos los valores obtenidos de densidad son cercanos a los del solvente ($\rho_{\text{agua}} = 1000 \text{ g/L}$), como ha sido reportado por otros autores [43].

Tabla 3.3 Determinación de pH y densidad de las disoluciones coraza. Se incluye la temperatura de medición.

<i>Muestra</i>	<i>pH</i>		<i>Densidad ρ (g/L)</i>
	<i>pH</i>	<i>Temperatura T (°C)</i>	
CE3	12.4	22.7	1053.7
CE4	12.6	19.3	1101.1
CE5	12.6	23.2	1107.6
CE3_PEO4	12.7	22.8	1097.5
CE4_PEO4	12.3	22.5	1081.2

3.2 Caracterización composicional de precursores

En la **Figura 3.2**, se presentan los espectros infrarrojos correspondientes a los precursores empleados en la obtención de la celulosa (polvo de algodón), la celulosa purificada y óxido de polietileno, respectivamente, empleados en este trabajo. Se identifica a las bandas vibracionales de PEO como α y a las de la celulosa (CE), purificada a partir de polvo de algodón, como β .

El PEO presenta los modos de estiramiento C-H simétricos y antisimétricos de los grupos metilos $-\text{CH}_3$ y metilenos $-\text{CH}_2-$ alrededor de 2880 cm^{-1} y de forma muy atenuada el grupo hidroxilo OH- alrededor de 3370 cm^{-1} . Las bandas en 1467 , 1340 , 1279 y 1242 cm^{-1} se

corresponden a vibraciones β de balanceo y torsión del $-\text{CH}_2-$, respectivamente. Por su parte, las bandas en 959 y 840 cm^{-1} corresponden a la vibración por balanceo $-\text{CH}_2-$.

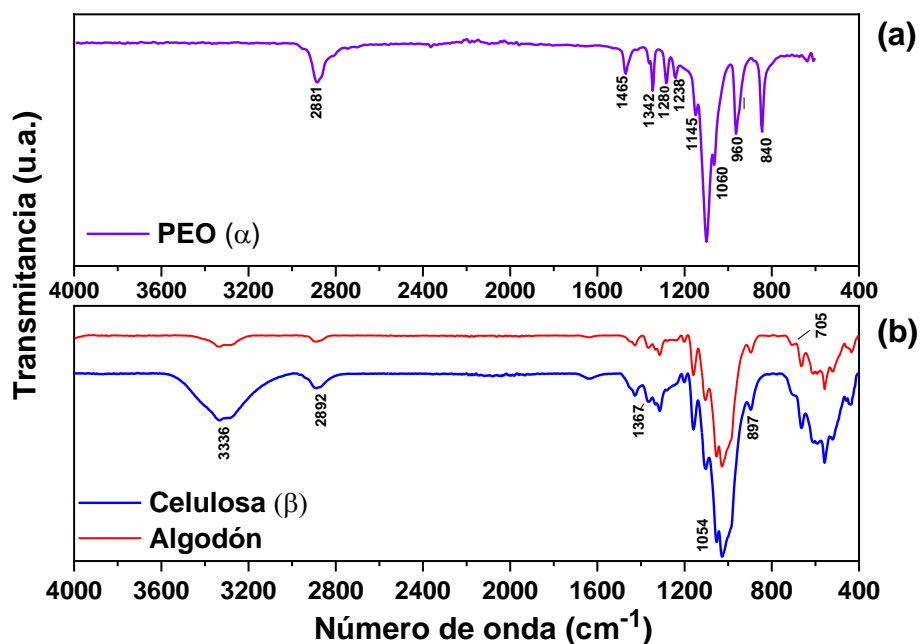


Figura 3.2. Espectros infrarrojos a) óxido de polietileno y b) polvo de algodón y celulosa purificada, empleados como precursores.

La conformación molecular helicoidal (H) de PEO se encuentra en 1340 , 1276 , 959 y 841 cm^{-1} , mientras que la transplanar (T) se presentan en 1340 , 1242 y 959 cm^{-1} . Las bandas vibracionales en 1145 , 1092 y 1058 cm^{-1} se pueden asociar al estiramiento asimétrico $\text{C}=\text{O}$ de alcoholes secundarios y primarios [44].

Algunos autores reportan que la banda vibracional de balanceo de $-\text{CH}_2-$, $\beta(-\text{CH}_2-)$, en 1467 cm^{-1} , puede ser empleada como banda de referencia de PEO dado que su intensidad posición no se ven afectadas por su conformación o cristalinidad [42, 43]. En nuestro caso, la banda se desplazó a 1469 cm^{-1} . La **Tabla 3.4** resume las razones de las áreas de los modos meneo $\omega(\text{CH}_2)$, torsión $t(\text{CH}_2)$ y balanceo $r(\text{CH}_2)$ en 1345 , 1284 , 1242 , 965 , 951 y 845 cm^{-1} , respectivamente, y $\beta(\text{CH}_2)$ en 1469 cm^{-1} del precursor PEO empleado en este trabajo. En todos los casos, las bandas se vieron desplazadas $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$, atribuible a la toma de datos. Nuestros resultados están en concordancia con los reportados por Yan y colaboradores, reportados para las razones helicoidal y transplanar de PEO 400 kDa para el caso de películas [44]. La determinación de las áreas y deconvoluciones se muestra en la **Figura A1** del **Anexo**. Entonces, en el precursor empleado se presentan combinadamente ambas conformaciones estructurales de PEO.

Tabla 3.4 Razón de intensidad de bandas vibracionales $\omega(\text{CH}_2)$, torsión $t(\text{CH}_2)$ y balanceo $r(\text{CH}_2)$, y $\beta(-\text{CH}_2-)$ de PEO. H o T indican conformación molecular helicoidal o transplanar de PEO.

Banda vibracional x	Número de onda (cm^{-1})	Área (u^2)	Razón A_x/A_{1469}
$\beta(\text{CH}_2)$	1469	1.452	1
$\omega(\text{CH}_2)_\text{H}$	1362	1.072	0.738
$\omega(\text{CH}_2)_\text{H}$	1345	2.338	1.610
$t(\text{CH}_2)_\text{T}$	1284	1.319	0.908
$t(\text{CH}_2)_\text{T}$	1242	1.201	0.827
$r(\text{CH}_2)_\text{T}$	965	0.932	0.642
$r(\text{CH}_2)_\text{H}$	951	1.997	1.375
$r(\text{CH}_2)_\text{H}$	845	1.724	1.187

Por su parte, el espectro de la celulosa purificada a partir de polvo de algodón muestra la banda de estiramiento del hidroxilo ($-\text{OH}$) alrededor de 3335 cm^{-1} ; 2890 y 1367 cm^{-1} corresponden al estiramiento y deformación del grupo $-\text{C}-\text{H}$ en la unidad de la glucosa, respectivamente. La vibración de la estructura del anillo de la piranosa $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de alcoholes secundarios y éteres, se presentó en 1054 cm^{-1} , mientras que los enlaces β -glucosídicos característicos de unidades de glucosa se observaron en 897 cm^{-1} [46]. Estas mismas bandas vibracionales están presentes en el espectro infrarrojo del algodón, lo que indica que el polvo de algodón contenía solo trazas de otros componentes.

La celulosa está compuesta de regiones amorfas (celulosa amorfa), regiones cristalinas (celulosa cristalina) y regiones semicristalinas. La fase amorfa es responsable de la absorción de agua y consecuentemente de hidrolizarse más rápidamente que la fase cristalina dado que es termodinámicamente más inestable, cambiando parcialmente a celulosa cristalina [47, 48]. Se ha propuesto que la celulosa cristalina puede ser de tipo I, II, III o IV. La celulosa (CE) tipo I (CE I) describe a la celulosa nativa, mientras que la CE II se obtiene por el precipitado de celulosa en un medio acuoso. La CE III se obtiene del tratamiento con algún amino de la celulosa nativa seguido de la remoción del tratamiento. Por su parte, la CE IV se obtiene al tratar la celulosa en un líquido a altas temperaturas y después someténdola a tensión. En el caso particular de la CE I, se ha propuesto que se compone de una cadena de estructura triclinica (celulosa I_α) y de una cadena doble de estructura monoclinica (celulosa I_β). La celulosa I_α es la forma cristalina de la celulosa predominante en algodón [48].

Dado que en FTIR se presentan tanto las contribuciones de la fase cristalina como amorfa de CE, se emplearon las bandas vibracionales entre $1435\text{-}1415 \text{ cm}^{-1}$ y 900 cm^{-1} para determinar el *índice de cristalinidad empírico* o *índice de orden lateral* (LOI) [49] de la celulosa

purificada a partir de polvo de algodón. Se denota A_c al área bajo la curva de la banda simétrica de balanceo $\beta(\text{CH}_2)$ entre $1435\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$, denominada como “banda cristalina”, mientras A_a es la correspondiente “banda amorfa” de estiramiento C-O-C alrededor de 900 cm^{-1} . Los resultados se muestran en la **Tabla 3.5** (Ver **Anexo, Figura A.2** para determinación de áreas). El-Sakhawy y colaboradores [50] reportaron un LOI de 1.96. La variación con respecto a la celulosa purificada en este trabajo depende de la muestra y su preparación para análisis, así como del procedimiento de evaluación de los datos, como ha sido reportado [51].

Tabla 3.5 Índice de cristalinidad empírico de la celulosa purificada a partir de polvo de algodón.

Muestra	A_c (u ²)	A_a (u ²)	Índice de cristalinidad A_c/A_a (LOI)
Celulosa	1.495	0.825	1.81

3.3 Condiciones de fabricación por electrohilado de fibras bicapa de CE y CE/PEO

Las condiciones de fabricación de las soluciones de la **Tabla 3.1** se determinaron experimentalmente tomando en cuenta la estabilidad del jet, el goteo por el capilar y la presencia de arcos metálicos. Las velocidades iniciales interna (v_i) y externa (v_e) de inyección fueron de 0.3 mL/h en ambas jeringas, el voltaje aplicado (V) de 19 kV, la velocidad del colector rotatorio (v_c) de 1000 rpm, la distancia lineal de separación entre electrodos (d) de 11 cm, la temperatura tuvo una variación entre 19 y 24 °C, mientras que la humedad relativa se encontró en el rango de 30%-40%. A la cámara del electrohilado se le inyectó gas nitrógeno para tener un mejor control en la humedad. Las muestras se rotularon de acuerdo con la **Tabla 3.1**, descartándose la muestra CE5_PEO4 que no fue factible de hilar.

3.4 Caracterización de fibras bicapa de CE y CE/PEO con fibra núcleo de PEO

Composición química

En la **Figura 3.3** se muestran los espectros infrarrojos de las diferentes fibras obtenidas mediante el proceso del electrohilado. Aquí α corresponde a las bandas vibracionales del óxido de polietileno, mientras que β son los grupos funcionales característicos de la celulosa. La **Figura 3.3b** corresponde a las muestras fabricadas con capa coraza de CE. Se observa que en el caso de la muestra CE3, solo se presentan las bandas características de PEO, sin trazas de presencia de CE. Es decir, no se formó un recubrimiento de celulosa sobre la fibra núcleo.

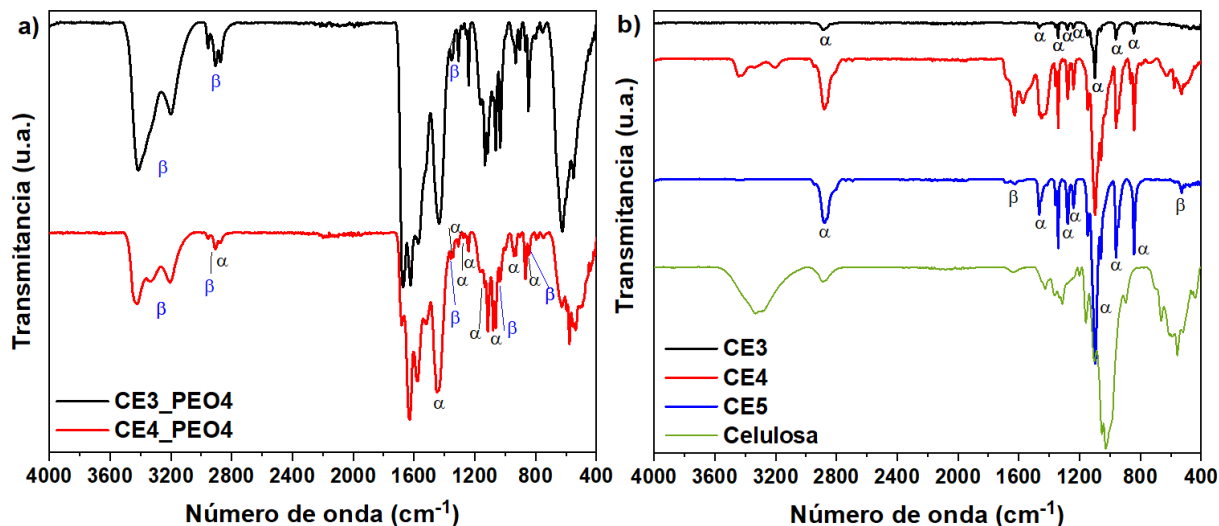


Figura 3.3. Espectros infrarrojos de muestras electrohiladas a) con relación 9:1 de CE (3, 4 % m/v) y PEO (4 % m/v) y b) CE (3, 4, 5 % m/v) en la fibra coraza. Todas las muestras fueron fabricadas con una capa núcleo de PEO (4 % m/v).

La disolución precursora CE3 no fue factible de determinar su viscosidad, por lo cual es indicativo de la no formación del cono de Taylor y altamente probable la formación exclusiva de una fibra simple de PEO. De hecho, muestra los mismos grupos funcionales de estiramiento C-H simétricos y antisimétricos de los grupos metilos $-\text{CH}_3$ y metilenos $-\text{CH}_2-$ (2880 cm^{-1}), las bandas de vibraciones β de balanceo y torsión del $-\text{CH}_2-$ en 1467 , 1340 , 1279 y 1242 cm^{-1} , y los modos de vibración por balanceo $-\text{CH}_2-$ en 959 y 840 cm^{-1} que el precursor PEO (**Figura 3.2**) [44].

Por su parte la muestra CE4 presentó las bandas vibracionales $\beta(\text{CH}_2)$, $\beta(\text{CH})$ y C-O-C en la región de la huella dactilar entre 1700 y 1000 cm^{-1} , así como los modos $\beta(\text{CH}_2)$, $\omega(\text{CH}_2)$, $t(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C-O-C})$ y $r(\text{CH}_2)$ característicos de PEO, en la misma región (**Figura 3.4b**). De igual forma las muestras CE3_PEO4 y CE4_PEO4 presentaron los grupos funcionales característicos de la celulosa y PEO (**Figura 3.4a**).

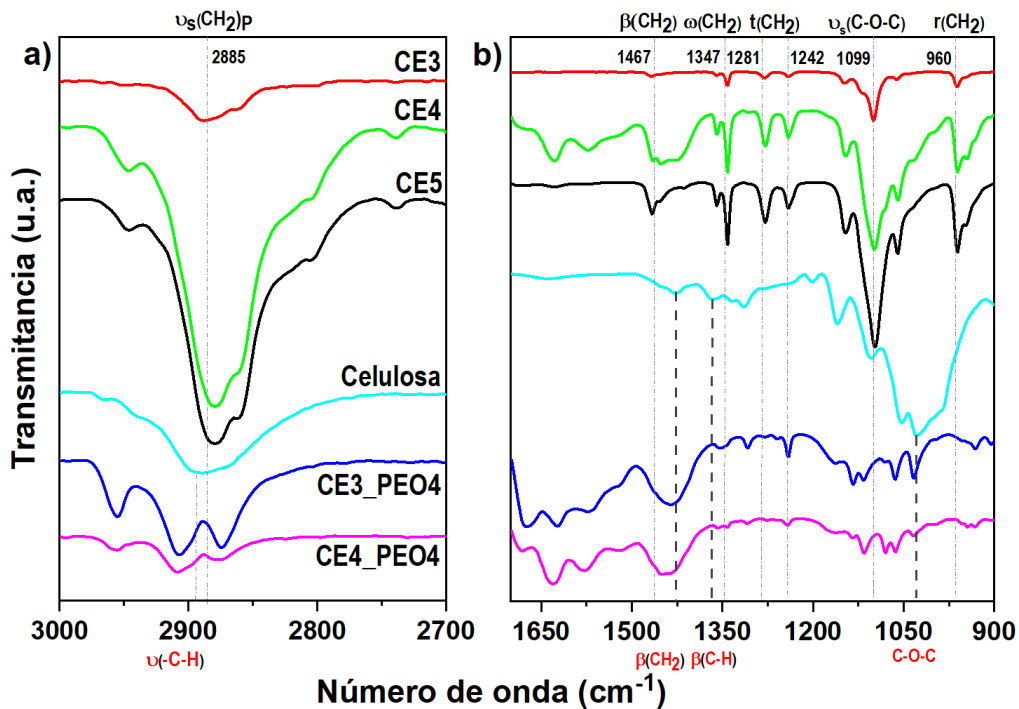


Figura 3.4. Espectros infrarrojos de las muestras electrohiladas en las regiones de interés a) 2700 a 3000 cm^{-1} y b) 900 a 1700 cm^{-1} .

Morfología y diámetro promedio

La **Figura 3.5** muestra la morfología determinada en modo topográfico 2D y 3D relieve de las soluciones CE3, CE4 y CE5 de la **Tabla 3.1** fabricadas por la técnica de electrohilado.

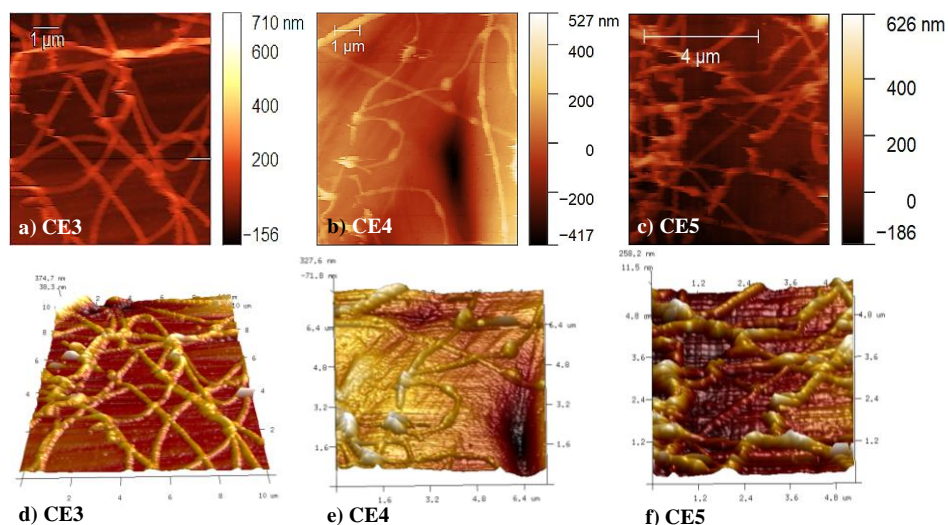


Figura 3.5. Micrografías de fuerza atómica en modo topográfico (fila superior) y 3D (fila inferior) de muestras electrohiladas con solución coraza de celulosa: a), d) CE3; b), e) CE4 y c), f) CE5.

Por su parte la **Figura 3.6** corresponden a las muestras de CE (3 y 4 %m/v) con PEO (4 %m/v) sobre la capa coraza, mientras que la **Figura 3.7** son las micrografías SEM de las muestras CE3, CE4, CE3_PEO4 y CE4_PEO4.

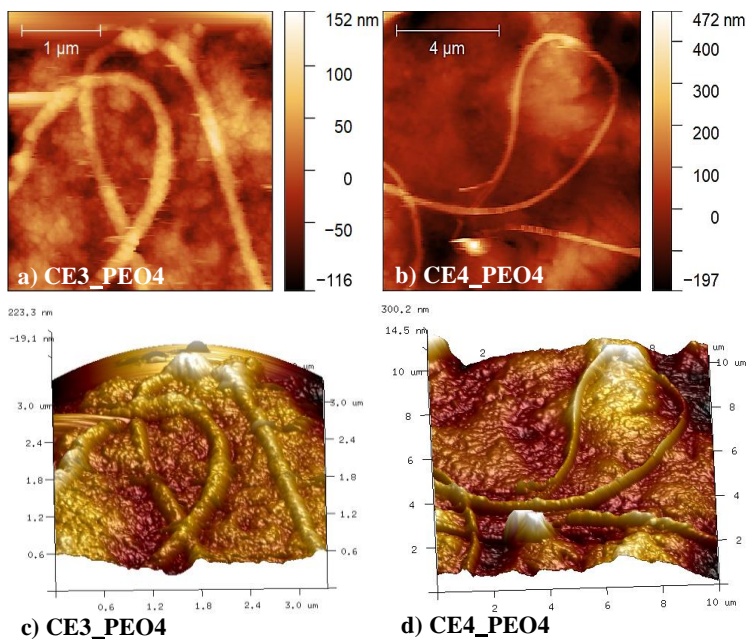


Figura 3.6. Micrografías de fuerza atómica en modo topográfico (fila superior) y 3D (fila inferior) de muestras electrohiladas con solución coraza de celulosa/óxido de polietileno (9:1): a), c) CE3_PEO4 y b), d) CE4_PEO4.

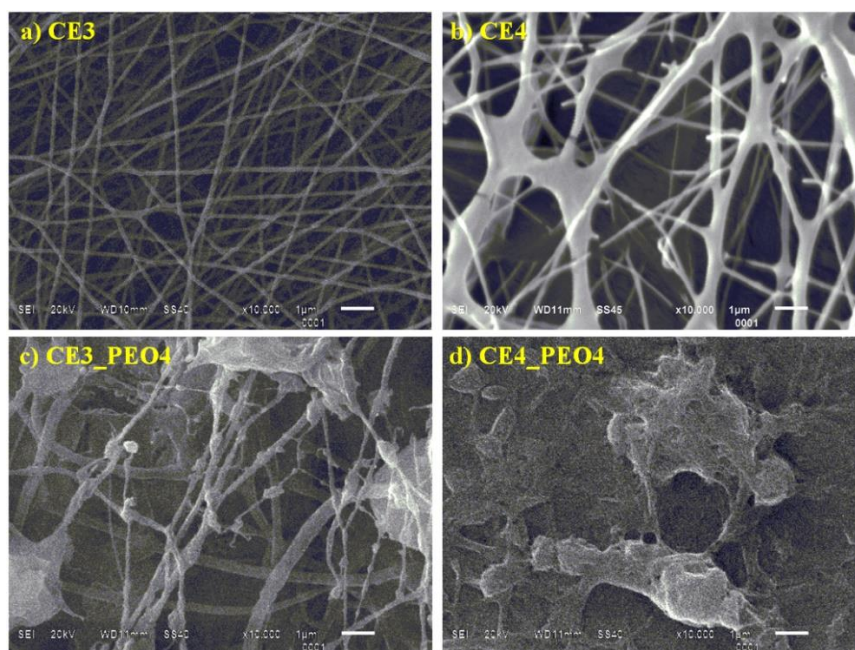


Figura 3.7. Micrografías electrónicas de barrido de fibras coaxiales fabricadas por electrohilado: a) CE3, b) CE4, c) CE3_PEO4 y d) CE4_PEO4 (20kV, X10,000, barra: 1 μm).

En todas las muestras se observa la presencia de algunos defectos, excepto en la muestra CE3, dado que son fibras coaxiales de PEO con viscosidad de 1018 cP [41]. Es de esperarse que no se presenten defectos dado que se empleó PEO 4 %m/v para la fibra núcleo y fibra coraza (puesto que CE, 3 %m/v no tuvo la viscosidad para formar el cono de Taylor en la fibra coraza, como se reporta en los resultados de densidad, viscosidad y FTIR de las **Tablas 3.2 y 3.3 y Figura 3.4**). Por su parte, la muestra CE4 muestra la morfología característica de membranas de fibras de celulosa. La muestra C3_PEO4 (CE 4 %m/v, PEO 4% en relación CE/PEO de 9:1, **Figura 3.7c** presenta fibras mezcladas con perlas, modificando la morfología de aquella que corresponde solo a celulosa (**Figura 3.7b**). Este resultado está en concordancia con Arof y colaboradores [2], quienes encontraron que la presencia de PEO promueve la disminución de defectos en la matriz polimérica para el composito CE/PEO. Cuando se incrementa el contenido de celulosa en la matriz composita, no es factible la formación de pocas fibras en una matriz sólida (**Figuras 3.6b-d y 3.7d**). Un estudio composicional sería necesario para determinar si las perlas presentes corresponden a celulosa.

La **Tabla 3.6** resume los diámetros mínimo, máximo y promedio determinados de las micrografías de SEM de CE3, CE4 y C3_PEO4 de las micrografías en ampliaciones X5000 y un número mínimo de 100 fibras, en los casos en los cuales fue factible. Los histogramas respectivos se presentan en el **Anexo (Figura A3)**. La muestra bicapa de PEO (muestra CE3) mostró el diámetro promedio menor de las tres muestras factible de determinar su diámetro. Se observa que la presencia de PEO en la disolución precursora induce la formación de diámetros promedios menores de las fibras, derivados de las fuerzas inter e intramoleculares de CE con PEO para una concentración de 3 %m/v de CE, pero con la presencia de defectos de diferentes tamaños, que de manera general incrementa su diámetro promedio en la micrografía.

Tabla 3.6 Diámetro promedio, mínimo y máximo de las muestras electrohiladas, determinado por SEM.

Muestra	Diámetro promedio (nm)	Diámetro mínimo (nm)	Diámetro máximo (nm)
CE3	149 ± 47	80	443
CE4	210± 90	65	568
CE3_PEO4	222 ± 90	90	505

Respuesta mecánica

Desde las imágenes obtenidas en el modo topográfico de AFM (**Figura 3.8**), se realizaron las trazas para determinar el punto de obtención de las curvas de fuerza-separación para cada una de las muestras donde fue factible su determinación. Cada punto representado y numerado corresponde a una curva de fuerza-separación.

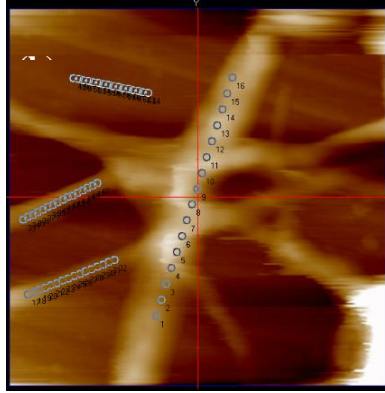


Figura 3.8. Macrofotografías con señalamiento de las zonas donde se obtuvieron curvas de fuerza.

Para analizar las curvas de fuerza-separación ($F - \delta$), se asume que las fibras solo experimentan deformación elástica entre el punto de contacto y la extracción o *pull-off* de las curvas de aproximación y retracción. A la curva de retracción se le realizó el ajuste con el modelo de Hertz extendido, incluyendo la fuerza de adhesión F_{ad} , el cual se reescribió a partir de la **Ecuación 9**, como:

Ecuación 11

$$F = \frac{4}{3} E^* r^{\frac{1}{2}} \delta^{3/2} + F_{ad},$$

donde

Ecuación 12

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2},$$

E_1 y E_2 son los módulos de elasticidad, ν_1 , ν_2 son las razones de Poisson asociados con la punta del cantiléver y la muestra. E^* es el módulo de elasticidad reducido que tiene en cuenta tanto las propiedades del cantiléver como de la muestra. r es el radio de curvatura de la punta (20 nm). Aunque el módulo de elasticidad y razón de Poisson de la punta de Si(100) son conocidos ($E_1 = 169 \text{ GPa}$ y $\nu_1 = 0.3$, respectivamente), se consideró que el módulo de elasticidad del cantiléver puede tratarse como infinito ya que es muy rígido comparado con las fibras. Esta suposición también permite comparar nuestros resultados con reportes de otros autores. En adelante, E_1 será el módulo de elasticidad. La razón de Poisson para las fibras se estableció en 0.3 de acuerdo con reportes previos en fibras de celulosa [52].

El ajuste de Hertz extendido suele realizarse en alguna región de la curva de retracción entre la fuerza máxima y el punto de extracción. En esta región es necesario identificar hasta donde es válido el modelo. En algunas curvas, toda la región es consistente con el modelo, pero en otras solo una porción lo es. Esto depende de la profundidad de separación de la punta en la muestra (δ). Si la profundidad supera el radio de curvatura de la punta, entonces el modelo deja de ser válido y un modelo que considere una punta cónica rígida tendría que ser

considerado. Los resultados del modelo para indentador cónico solo serían válidos si la deformación se encuentra en el régimen elástico. En nuestro análisis, hemos limitado el estudio al modelo de Hertz extendido. Para esto, se realizó un ajuste segmentado a la curva de retracción, entre la fuerza máxima y el punto de extracción. El ajuste segmentado tiene como punto de inicio el punto de extracción (separación cero) y el punto final de ajuste está dado por m divisiones respecto a la fuerza máxima. Por lo tanto, el ajuste segmentado se realiza tomando en cuenta la separación en la fuerza máxima, al cual le corresponde el punto más alto de la curva de retracción (δ_{max}), y la i -ésima segmentación (i). Los ajustes por segmentos obedecen la ecuación

Ecuación 13
$$\delta_i = \frac{\delta_{max}}{m} \times i,$$

Para acceder a una medida de la calidad con la que el modelo de Hertz extendido (y_{pred}) reproduce los datos experimentales (y_{obs}) se utiliza el coeficiente

Ecuación 14
$$R^2 = 1 - \frac{\sum_1^n (y_{pred} - y_{obs})^2}{\sum_1^n (y_{obs} - \text{mean}(y_{obs}))^2},$$

Para el ajuste no lineal de Hertz extendido, un valor de 1 significa que el modelo reproduce perfectamente los datos experimentales, mientras que valores por debajo de 1 significan que el ajuste no explica toda la variabilidad de los datos en torno a su media. Para el ajuste de Hertz extendido realizado en este trabajo, se consideró un ajuste bueno para $R^2 > 0.9$. Entonces, el coeficiente R^2 empleado, es válido si el número de observaciones para cada cambio de la variable independiente es 1, es decir, para cada valor que adquiera x , a la variable dependiente (y) le corresponde un único valor de las curvas $F - \delta$.

La **Figura 3.9** muestra el ajuste del modelo de Hertz extendido en veinte segmentos diferentes de una curva $F - \delta$, a los cuales les corresponde un color distinto. El ajuste está acompañado por un gráfico del módulo de elasticidad calculado para esa separación, y por un gráfico del coeficiente R^2 .

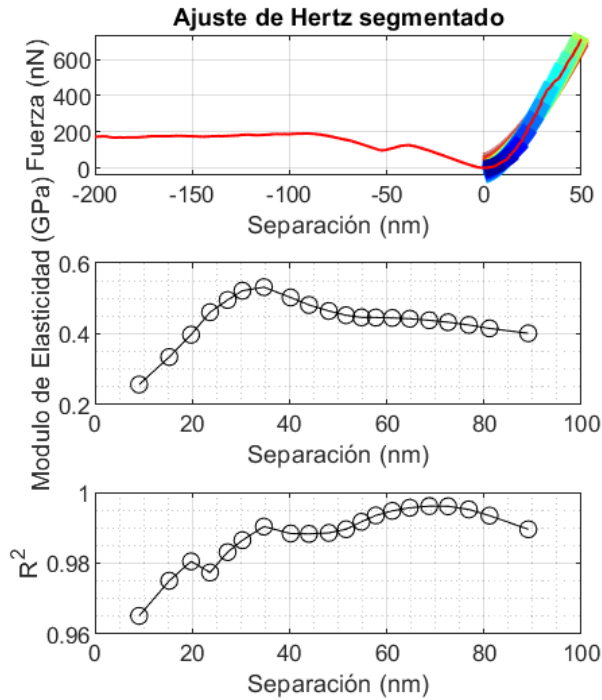


Figura 3.9. Ajuste de Hertz extendido realizado a la curva de retracción, con el módulo de elasticidad correspondiente a cada segmento de la curva y la precisión con la que fue hecho el modelo, para muestra CE4.

En la **Figura 3.9**, la profundidad de separación debe ser menor o igual al radio de curvatura de la punta. Para señalar que la profundidad de separación no supera el radio de curvatura de la punta, a cada gráfico estadístico del módulo de elasticidad se le agrega una etiqueta de la profundidad de separación promedio y de su desviación estándar. Además, el coeficiente R^2 siempre es mayor que 0.9.

Para tener cualitativamente una idea del comportamiento mecánico de cada muestra, en la **Figura 3.10** se trazaron curvas de fuerza-separación de las tres muestras analizadas. Dado que la fuerza de adhesión corresponde al punto mínimo de la curva de retracción, se observa que la fuerza de adhesión de la muestra de CE4 es menor en comparación con las demás. El módulo de elasticidad es proporcional a la pendiente de la curva de retracción entre la fuerza máxima y la fuerza de adhesión. Entonces, la muestra con menor módulo de elasticidad es CE4. La confirmación cuantitativa de estos resultados se realizó mediante un análisis estadístico.

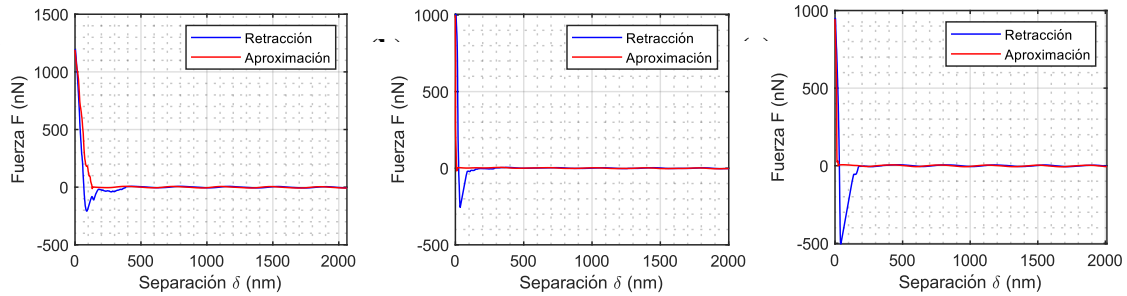


Figura 3.10. Curvas fuerza-separación de las fibras a) CE4, b) CE3, c) CE4_PEO4.

La **Figura 3.11a** muestra la estadística de módulo de elasticidad, energía de disipación, y fuerza de adhesión de las curvas $F - \delta$. Se observa que las fibras de CE4 presentan un módulo de elasticidad promedio de 0.27 GPa, con una separación δ de 13 ± 4 nm. Al agregar PEO en la coraza (muestra CE4_PEO4), el módulo de elasticidad promedio aumentó a 2.25 GPa con una profundidad de 12 ± 4 nm. Por otro lado, la muestra de CE3 mostró un módulo de elasticidad promedio de 0.7 GPa con profundidad de 12 ± 4 nm.

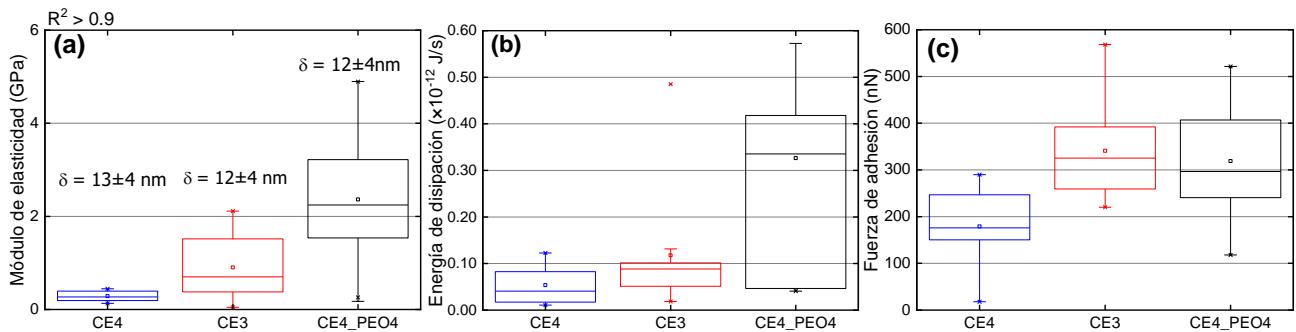


Figura 3.11. Diagramas de distribución de a) módulo de elasticidad, b) energía de disipación y c) fuerza de adhesión de las muestras electrohiladas.

Se calculó el área bajo la curva para determinar la energía de disipación, que consistió en la resta de las áreas correspondientes a las curvas de retracción y aproximación. El promedio de la energía de disipación de cada curva se muestra en la **Figura 3.11b**. La energía de disipación promedio de las fibras de CE4 es de 4×10^{-14} J/s, mientras que al agregar PEO en la disolución (muestra CE4_PEO4) la energía de disipación promedio aumenta a 30×10^{-14} J/s. La energía de disipación para la muestra de CE3 fue de 8×10^{-14} J/s. El promedio correspondiente a la fuerza de adhesión para cada curva se observa en la **Figura 3.11c**. Para las fibras de CE3 la fuerza de adhesión promedio fue de 324 nN, para la muestra de CE4 fue de 175 nN, mientras que para CE4_PEO4 aumentó a 297 nN.

Para entender la dispersión de los valores de módulo de elasticidad de la **Figura 3.11** se propuso el modelo de la **Figura 3.12**. En él, cada fibra observada en las micrográficas SEM o

AFM está formada de un gran número de celdas unidades o *fibrillas*, compuestas de cadenas de celulosa formadas por un enlace glucosídico. En general, las cadenas están alineadas en la dirección axial, pero su estructura, cristalina o cristalina-amorfa, pueden presentar variaciones dependiendo de la orientación de una fibrilla a otra.

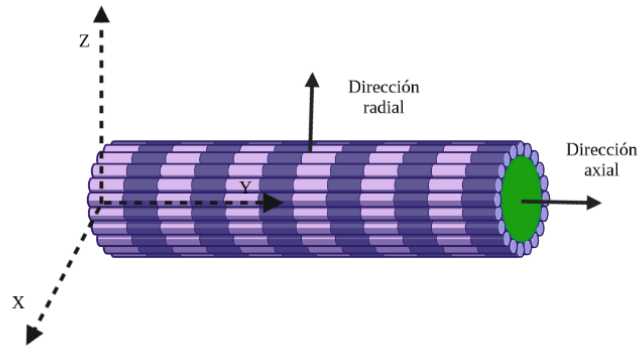


Figura 3.12. Modelo propuesto de fibras coaxiales indicando sus ejes axial y radial respecto al plano del laboratorio (x,y,z) .

En el modelo de la **Figura 3.12** se alinearon las fibrillas lo cual no concuerda con la realidad dado que de manera natural éstas están mezcladas y entrecruzadas siguiendo el eje axial. Usualmente las pruebas mecánicas en fibras consisten en mediciones esfuerzo-deformación en la dirección axial, con valores de módulo de elasticidad mucho mayores en comparación con los valores del módulo de elasticidad transversal [52]. En el plano ortogonal a la dirección axial, las fibras interactúan mediante una combinación de fuerzas de Van der Waals y fuerzas de Coulomb, resultando en una interacción débil. Por otro lado, la disposición de átomos o moléculas con periodicidad respecto a aquellos que no presentan periodicidad, o *cristalinidad*, dentro de las fibras varía con la posición radial. Si se toma en cuenta que las fibras están compuestas de núcleo y coraza, la cristalinidad y rigidez mecánica de esta estructura doble puede causar diferente respuesta mecánica cuando se realizan pruebas en el eje radial. Sin embargo, hay que considerar que no todas las muestras pudieran ser dobles, como en el caso de CE3, que según resultados de FTIR solo muestra bandas correspondientes a PEO y que su viscosidad no pudo ser detectada, lo cual indicaría que no permitirá la formación del cono de Taylor y por tanto se tendría una fibra simple de PEO.

Entonces, los resultados de módulo de elasticidad (**Figura 3.11a**) determinados por las curvas de fuerza-separación corresponden al plano que es ortogonal a la dirección axial de la fibra (algunas veces llamado módulo de elasticidad transversal de las fibras). Ello explica las variaciones de un orden de magnitud por debajo de lo reportado por otros autores que usan pruebas mecánicas macroscópicas en la dirección axial. En el presente trabajo se calculó el módulo de elasticidad transversal en las fibras, el cual presenta una variación dependiendo

del punto en específico en el que se tomaron las curvas de fuerza-separación. Esta variación se atribuye a la anisotropía de las fibras, por lo que existió la variación mostrada en las gráficas de la **Figura 3.11a**. Nuestros resultados son consistentes con el reporte de Parvej y colaboradores [52], quienes consideraron el factor del módulo de elasticidad medido transversal o longitudinalmente como una variable influyente en la determinación del módulo de elasticidad de fibras de celulosa. Safdari y colaboradores junto con Yamagata y colaboradores [51, 52] notaron que una vez que se agrega PEO a las disoluciones de celulosa aumenta notablemente el módulo de elasticidad, lo que está en concordancia con los resultados de la **Figura 3.11a**. Al agregar PEO a la disolución de CE4 (muestras CE4_PEO4), el módulo de elasticidad aumentó sustancialmente, indicando que el PEO opera como un soporte mecánico para las fibras de celulosa, lo que cumple con el objetivo inicial de esta propuesta de investigación, que es mejorar el proceso de hilado.

Por otro lado, los resultados de FTIR (**Figuras 3.3 y 3.4**) mostraron que las fibras de CE3 únicamente están compuestas por PEO con un peso molecular de 400 kDa, por lo tanto, el módulo de elasticidad promedio obtenido debe corresponder a dicho polímero. Janković y colaboradores determinaron un módulo de elasticidad de 0.8 GPa [55], concordando con el valor promedio de 0.7 GPa calculado en este trabajo.

Para entender los resultados de energía de disipación y fuerza de adhesión, es necesario tener en cuenta que la superficie de la celulosa es de carácter hidrofílico debido a la gran cantidad de grupos OH presentes en su estructura (**Figura 1.1**). Sin embargo, en la dirección axial de la molécula de celulosa tiene un comportamiento hidrofóbico debido a los enlaces C-H [56], La **Tabla 3.7** presenta las interacciones que tiene la muestra de celulosa, PEO, y celulosa/PEO, así como la interacción entre las fibras y la punta del cantiléver sin considerar la humedad.

Tabla 3.7. Interacción de las muestras con la humedad del ambiente.

Polímero	Interacción con humedad del ambiente
CE	Atrae por OH, Repele por C-H
PEO	Atrae por OH y C-O-C

Las puntas de silicio normalmente están cubiertas con una capa delgada de sílice (SiO₂) que en condiciones ambientales se hidroxila. Por tanto, las puntas de silicio deben considerarse como sondas que tienen terminaciones OH [57]. Este grupo muestra un aumento en la fuerza de adhesión, el cual, probablemente se deba a la capacidad de estos grupos para formar múltiples capas de agua en bajos índices de humedad relativa. La fuerza de adhesión entre la punta del cantiléver y una muestra consiste en dos contribuciones principales: las interacciones punta-muestra (fuerzas de Van der Waals) y, de las fuerzas capilares resultantes de la condensación del agua y la formación de monocapas de agua sobre la muestra que

interactúan con la punta. En resumen, la fuerza de adhesión es la suma de las interacciones punta-muestra y de las fuerzas capilares [57]. Entonces, el comportamiento hidrofílico de los hidroxilos presentes en la celulosa y el PEO hacen que exista una formación de monocapas de agua sobre la superficie de las muestras debido a la interacción que tiene con la humedad del ambiente.

Por otro lado, la punta del cantiléver tiene grupos OH en la cubierta, los cuales provocan que exista una fuerza de adhesión causada por la atracción entre los hidroxilos de la punta y la capa de agua formada en la superficie de la muestra. Debido a que se incrementó la concentración de PEO de la muestra CE4 a la CE4_PEO4, esto se puede interpretar como un aumento en la fuerza de adhesión debido a la presencia de mayores terminales hidrofílicas. Esta tendencia se aprecia en la **Figura 3.11c**. Sin embargo, la celulosa también tiene terminales hidrofóbicas, las cuales hacen que la capa de agua sobre la muestra CE4 sea menor en comparación con la muestra CE3, haciendo que la fuerza de adhesión de la celulosa disminuya.

Como se mencionó, la energía de disipación corresponde al área bajo la curva que, a su vez, se puede interpretar como el esfuerzo necesario por parte del cantiléver para separarse de la superficie de la muestra. Las fibras de CE4 poseen la más baja energía de disipación debido a los terminales hidrofóbicos e hidrofílicos de la celulosa, los cuales se interpretan como una menor interacción entre las moléculas de la punta y la monocapa de agua sobre la muestra, haciendo que la energía sea menor. La muestra de CE3 aumenta el promedio de su energía de disipación porque únicamente es PEO, debido a esto, la monocapa de agua en su superficie aumenta, provocando que las interacciones entre la muestra y la punta sean más fuertes. Finalmente, la muestra de CE4_PEO4 incrementa notablemente su energía de disipación (**Figura 3.11b**) debido a que contiene un aumento en PEO que provoca que la monocapa de agua en la superficie sea mayor en comparación con la muestra de CE4, al igual que su energía.

Por otro lado, debido a la presencia de celulosa en las fibras CE4 y CE4_PEO4, hay existencia de grupos C-H. De tal modo que, la capa de agua formada en la superficie de las muestras no se encuentra distribuida uniformemente sobre las fibras, provocando que cambie la fuerza de adhesión dependiendo de la zona en la cual el cantiléver tome la curva y haciendo que la fuerza promedio para ambas muestras disminuya en comparación con la muestra de CE3.

En resumen, las muestras CE3 (3 %m/v) y CE3_4PEO (3% m/v de celulosa, 4% m/v de PEO en relación 9:1) como fibra coraza y PEO (4 %m/v) como núcleo, fueron las mejores muestras de membranas de fibras fabricadas por la técnica de electrohilado. Las velocidades iniciales interna (v_i) y externa (v_e) de inyección fueron de 0.3 mL/h en ambas jeringas, el voltaje aplicado (V) de 19 kV, la velocidad del colector rotatorio (v_c) de 1000 rpm, la distancia lineal de separación entre electrodos (d) de 11 cm, la temperatura ambiental tuvo

una variación entre 19 y 24 °C, mientras que la humedad relativa se encontró en el rango de 30%-40%. La eliminación de lignina y hemicelulosa fue confirmada por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, mientras que resultados de viscosidad de las soluciones precursoras a ser electrohiladas mostraron incremento de unas cuantas decenas a centenas cuando se mezclaron soluciones de celulosa con óxido de polietileno. Ello permitió la formación del cono de Taylor y su electrohilado si la concentración de celulosa no excedía 4 %m/v. Sin embargo, el uso de óxido de polietileno como fibra núcleo, permitió la formación del cono de Taylor de las soluciones solas de celulosa con viscosidades bajas. Los resultados de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido de las muestras hiladas mostraron que cuando se emplea celulosa en concentración 3 %m/v, se generan fibras simples cilíndricas suaves de óxido de polietileno de $\sim 149 \pm 47$ nm de diámetro, mientras que para una concentración de 4 %m/v se obtienen fibras de celulosa de diámetros promedios cercanos a 210 ± 90 nm. Por su parte, las membranas electrohiladas de la mezcla celulosa (3 %m/v)/óxido de polietileno (4 %m/v) generaron fibras con defectos con un diámetro promedio de 220 ± 90 nm. Al incrementar la concentración de celulosa, se obtuvieron membranas sólidas decoradas con algunas fibras. Por su parte, las propiedades mecánicas determinadas por microscopía de fuerza atómica mostraron incremento en el módulo de elasticidad cuando la celulosa fue mezclada con óxido de polietileno, por lo que éste funciona como refuerzo mecánico.

Conclusiones

En este trabajo, se establecieron experimentalmente las condiciones para la fabricación, mediante la técnica de electrohilado coaxial con tambor rotatorio, de fibras de celulosa y de celulosa/PEO con bajas concentraciones de PEO. Las velocidades iniciales interna (v_i) y externa (v_e) de inyección fueron de 0.3 mL/h en ambas jeringas, el voltaje aplicado (V) de 19 kV, la velocidad del colector rotatorio (v_c) de 1000 rpm, la distancia lineal de separación entre electrodos (d) de 11 cm, la temperatura ambiental tuvo una variación entre 19 y 24 °C, mientras que la humedad relativa se encontró en el rango de 30% - 40%. La eliminación de lignina y hemicelulosa del precursor polvo de algodón por hidrólisis alcalina, para obtener celulosa purificada, fue confirmada por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, mientras que resultados de viscosidad de las soluciones precursoras a ser electrohiladas mostraron incremento de unas cuantas decenas a centenas cuando se mezclaron soluciones de celulosa con óxido de polietileno. Ello permitió la formación del cono de Taylor y su electrohilado si la concentración de celulosa no excedía 4 %m/v. Sin embargo, el uso de óxido de polietileno como fibra núcleo, permitió la formación del cono de Taylor de las soluciones solas de celulosa con viscosidades bajas. Los espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido de las muestras hiladas mostraron que cuando se emplea celulosa en concentración 3 %m/v, se generan fibras simples cilíndricas suaves de óxido de polietileno de $\sim 149 \pm 47$ nm de diámetro, mientras que para una concentración de 4 %m/v se obtienen fibras de celulosa de diámetros promedios cercanos a 210 ± 90 nm. Por su parte, las membranas electrohiladas de la mezcla celulosa (3 %m/v) / óxido de polietileno (4 %m/v) generaron fibras con defectos con un diámetro promedio de 220 ± 90 nm. Al incrementar la concentración de celulosa, se obtuvieron membranas sólidas decoradas con algunas fibras. Por su parte, las propiedades mecánicas determinadas por microscopía de fuerza atómica mostraron incremento en el módulo de elasticidad cuando la celulosa fue mezclada con óxido de polietileno, por lo que éste funciona como refuerzo mecánico.

Entonces, en el caso de fibras de celulosa (4 %m/v) como capa coraza, el uso de PEO como fibra núcleo ayuda como reforzamiento mecánico, permitiendo su hilado. En el caso de fibra coraza CE/PEO, incrementa la viscosidad de la solución precursora tal que promueve la formación de fibras más finas, aunque con algunos defectos. Valores mayores o menores a una concentración de 4 %m/v de celulosa, no permiten la disolución de la celulosa o la formación del cono de Taylor y por tanto de la fibra coraza.

Referencias

- [1] A. Frenot, M. W. Henriksson, and P. Walkenström, “Electrospinning of cellulose-based nanofibers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 3, pp. 1473–1482, Feb. 2007, doi: 10.1002/app.24912.
- [2] A. K. Arof, N. A. Mat Nor, N. Aziz, M. Z. Kufian, A. A. Abdulaziz, and O. O. Mamatkarimov, “Investigation on morphology of composite poly(ethylene oxide)-cellulose nanofibers,” 2019. Accessed: Sep. 08, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.265>.
- [3] J. E. Oh and N. M. Park, “Hydrophilic, transparent, and stretchable film using unmodified cellulose fibers,” *Mater. Lett.*, vol. 309, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2021.131385.
- [4] J. Cai and L. Zhang, “Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions,” *Macromol. Biosci.*, vol. 5, no. 6, pp. 539–548, Jun. 2005, doi: 10.1002/mabi.200400222.
- [5] “NORMA Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997,” 1997.
- [6] “NORMA Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996,” 1996.
- [7] “NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021,” 2021.
- [8] E. Aguilar-Martínez, “Estudio de un ensayo colorimétrico de un sensor microfluídico de papel con nanovarillas de oro bioconjugadas para la detección de iones de arsénico,” 2023.
- [9] W. Han and Y. Geng, “Optimization and characterization of cellulose extraction from olive pomace,” *Cellul.* 2023, pp. 1–15, Apr. 2023, doi: 10.1007/S10570-023-05195-8.
- [10] M. Muddasar, A. Beaucamp, M. Culebras, and M. N. Collins, “Cellulose: Characteristics and applications for rechargeable batteries,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 219. Elsevier B.V., pp. 788–803, Oct. 31, 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.08.026.
- [11] M. Rizwan, S. R. Gilani, A. I. Durrani, and S. Naseem, “Cellulose extraction of *Alstonia scholaris*: A comparative study on efficiency of different bleaching reagents for its isolation and characterization,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 191, pp. 964–972, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2021.09.155.
- [12] H. Tu, X. Li, Y. Liu, L. Luo, B. Duan, and R. Zhang, “Recent progress in regenerated cellulose-based fibers from alkali/urea system via spinning process,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 296, p. 119942, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2022.119942.

- [13] H. Huang, H. Ge, J. Song, Y. Yao, Q. Chen, and M. Xu, "NMR Study on the Roles of Li⁺ in the Cellulose Dissolution Process," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, pp. 618–624, Jan. 2019, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B04177.
- [14] H. M. Alhusaiki Alghamdi, "Structural, morphological, optical, and electrical characteristics of polyethylene oxide/ chitosan-copper oxide nanoparticles for optoelectronic applications," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 134, p. 113101, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2022.113101.
- [15] L. M. Al-Harbi, Q. A. Alsulami, M. O. Farea, and A. Rajeh, "Tuning optical, dielectric, and electrical properties of Polyethylene oxide/Carboxymethyl cellulose doped with mixed metal nanoparticles for flexible electronic devices," *J. Mol. Struct.*, vol. 1272, p. 134244, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2022.134244.
- [16] A. L. Waly, A. M. Abdelghany, and A. E. Tarabiah, "Study the structure of selenium modified polyethylene oxide/polyvinyl alcohol (PEO/PVA) polymer blend," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 14, pp. 2962–2969, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.JMRT.2021.08.078.
- [17] I. Alghoraibi and S. Alomari, "Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication," in *Handbook of Nanofibers*, Springer International Publishing, 2018, pp. 1–46.
- [18] A. Barhoum, K. Pal, H. Rahier, H. Uludag, I. S. Kim, and M. Bechelany, "Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications," *Applied Materials Today*, vol. 17. Elsevier Ltd, pp. 1–35, Dec. 01, 2019, doi: 10.1016/j.apmt.2019.06.015.
- [19] X. X. Wang, G. F. Yu, J. Zhang, M. Yu, S. Ramakrishna, and Y. Z. Long, "Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 115, p. 100704, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.PMATSCI.2020.100704.
- [20] L. É. Uhljar and R. Ambrus, "Electrospinning of Potential Medical Devices (Wound Dressings, Tissue Engineering Scaffolds, Face Masks) and Their Regulatory Approach," *Pharmaceutics*, vol. 15, no. 2. MDPI, Feb. 01, 2023, doi: 10.3390/pharmaceutics15020417.
- [21] Y. Noguchi, I. Homma, and T. Watanabe, "Properties of phosphorylated cellulose nanofiber dispersions under various conditions," *Cellulose*, vol. 27, no. 4, pp. 2029–2040, Mar. 2020, doi: 10.1007/S10570-019-02922-Y.
- [22] L. Mendoza, W. Batchelor, R. F. Tabor, and G. Garnier, "Gelation mechanism of cellulose nanofibre gels: A colloids and interfacial perspective," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 509, pp. 39–46, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.JCIS.2017.08.101.
- [23] M. Kumar and A. Puri, "A review of permissible limits of drinking water," *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 16, no. 1. pp. 40–44, Jan.

2012, doi: 10.4103/0019-5278.99696.

- [24] R. Chang and K. A. Goldsby, “Química, 11va Edición.”
- [25] N. Abidi, *FTIR Microspectroscopy*. Springer International Publishing, 2021.
- [26] A. A. Michelson, “The Michelson-Morley Experiment,” *Relativ. Matters*, pp. 21–28, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-51231-0_2.
- [27] M. Daudon and D. Bazin, “Vibrational spectroscopies to investigate concretions and ectopic calcifications for medical diagnosis,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, no. 11–12, pp. 1416–1423, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.CRCI.2016.05.011.
- [28] A. Giustiniani, “Linking Adhesive Properties and Pore Organisation of Silicone Emulsions Obtained by Reactive Blending,” 2017. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01712248>.
- [29] B. Voigtländer, “Atomic Force Microscopy,” 2019, doi: 10.1007/978-3-030-13654-3.
- [30] J. N. Israelachvili, “Intermolecular and Surface Forces, Third Edition,” *Intermol. Surf. Forces, Third Ed.*, pp. 1–674, Jan. 2010, doi: 10.1016/C2009-0-21560-1.
- [31] M. E. Dokukin and I. Sokolov, “On the measurements of rigidity modulus of soft materials in nanoindentation experiments at small depth,” *Macromolecules*, vol. 45, no. 10, pp. 4277–4288, May 2012, doi: 10.1021/ma202600b.
- [32] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, “Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis,” *Scanning Electron Microsc. X-ray Microanal.*, pp. 1–550, Jan. 2017, doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9/COVER.
- [33] A. K. Singh, “Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles,” *Eng. Nanoparticles*, pp. 125–170, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-801406-6.00004-2.
- [34] N. Erdman, D. C. Bell, and R. Reichelt, “Scanning electron microscopy,” in *Springer Handbooks*, Springer, 2019, pp. 229–318.
- [35] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, and G. Guan, “Nanocellulose: Extraction and application,” *Carbon Resour. Convers.*, vol. 1, no. 1, pp. 32–43, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.CRCON.2018.05.004.
- [36] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, “Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 90, no. 2, pp. 735–764, Oct. 2012, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2012.05.026.

- [37] M. Borrega and H. Orelma, "Cellulose Nanofibril (CNF) Films and Xylan from Hot Water Extracted Birch Kraft Pulps," doi: 10.3390/app9163436.
- [38] L. N. Domelsmith and R. J. Berni, "The Chemical Composition of Standard Cotton Dust," 1986.
- [39] K. W. Ebagninin, A. Benchabane, and K. Bekkour, "Rheological characterization of poly(ethylene oxide) solutions of different molecular weights," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 1, pp. 360–367, Aug. 2009, doi: 10.1016/J.JCIS.2009.03.014.
- [40] A. Musa Abubakar, A. Hamisu, and K. S. Aminu, "Viscometric Study of PEG-400 in Aqueous and Non Aqueous," *Int. J. Sci. Res.*, 2018, doi: 10.21275/ART20202661.
- [41] J. Doshi and D. H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers," *J. Electrostat.*, vol. 35, no. 2–3, pp. 151–160, Aug. 1995, doi: 10.1016/0304-3886(95)00041-8.
- [42] T. Jarusuwannapoom *et al.*, "Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 3, pp. 409–421, Mar. 2005, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2004.10.010.
- [43] C. J. Thompson, G. G. Chase, A. L. Yarin, and D. H. Reneker, "Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 23, pp. 6913–6922, Nov. 2007, doi: 10.1016/J.POLYMER.2007.09.017.
- [44] S. Yang, Z. Liu, Y. Liu, and Y. Jiao, "Effect of molecular weight on conformational changes of PEO: an infrared spectroscopic analysis," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 4, pp. 1544–1552, Feb. 2015, doi: 10.1007/S10853-014-8714-1/FIGURES/8.
- [45] G. Liang, J. Xu, W. Xu, X. Shen, H. Zhang, and M. Yao, "Effect of filler-polymer interactions on the crystalline morphology of PEO-based solid polymer electrolytes by Y2O3 nano-fillers," *Polym. Compos.*, vol. 32, no. 4, pp. 511–518, Apr. 2011, doi: 10.1002/PC.21058.
- [46] W. Chen, H. He, H. Zhu, M. Cheng, Y. Li, and S. Wang, "Thermo-Responsive Cellulose-Based Material with Switchable Wettability for Controllable Oil/Water Separation," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 6, May 2018, doi: 10.3390/POLYM10060592.
- [47] R. Kumar and C. E. Wyman, "Physical and Chemical Features of Pretreated Biomass that Influence Macro-/Micro-Accessibility and Biological Processing," *Aqueous Pretreat. Plant Biomass Biol. Chem. Convers. to Fuels Chem.*, pp. 281–310, Apr. 2013, doi: 10.1002/9780470975831.CH14.
- [48] K. Karimi, M. Shafiei, and R. Kumar, "Progress in physical and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass," *Biofuel Technol. Recent Dev.*, vol. 9783642345197, pp.

53–96, Aug. 2013, doi: 10.1007/978-3-642-34519-7_3/TABLES/4.

- [49] M. Poletto, H. L. Ornaghi Júnior, and A. J. Zattera, “Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 9, pp. 6105–6119, 2014, doi: 10.3390/ma7096105.
- [50] M. El-Sakhawy, S. Kamel, A. Salama, and H.-A. S. Tohamy, “PREPARATION AND INFRARED STUDY OF CELLULOSE BASED AMPHIPHILIC MATERIALS,” 2018.
- [51] N. Terinte, R. Ibbett, and K. C. Schuster, “OVERVIEW ON NATIVE CELLULOSE AND MICROCRYSTALLINE CELLULOSE I STRUCTURE STUDIED BY X-RAY DIFFRACTION (WAXD): COMPARISON BETWEEN MEASUREMENT TECHNIQUES,” 2011.
- [52] M. S. Parvej, X. Wang, and L. Jiang, “AFM Based Nanomechanical Characterization of Cellulose Nanofibril,” *J. Compos. Mater.*, vol. 54, no. 28, pp. 4487–4493, Dec. 2020, doi: 10.1177/0021998320933955.
- [53] F. Safdari, P. J. Carreau, M. C. Heuzey, M. R. Kamal, and M. M. Sain, “Enhanced properties of poly(ethylene oxide)/cellulose nanofiber biocomposites,” *Cellulose*, vol. 24, no. 2, pp. 755–767, Feb. 2017, doi: 10.1007/S10570-016-1137-1/FIGURES/10.
- [54] M. Yamagata, H. Uematsu, Y. Maeda, S. Suye, and S. Fujita, “Bundling of cellulose nanofibers in peo matrix by aqueous electrospinning,” *J. Fiber Sci. Technol.*, vol. 77, no. 9, pp. 223–230, Sep. 2021, doi: 10.2115/fiberst.2021-0024.
- [55] B. Janković, J. Pelipenko, M. Škarabot, I. Mušević, and J. Kristl, “The design trend in tissue-engineering scaffolds based on nanomechanical properties of individual electrospun nanofibers,” *Int. J. Pharm.*, vol. 455, no. 1–2, pp. 338–347, 2013, doi: 10.1016/j.ijpharm.2013.06.083.
- [56] D. J. Gardner, G. S. Oporto, R. Mills, and M. A. S. A. Samir, “Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 22, no. 5–6, pp. 545–567, Jan. 01, 2008, doi: 10.1163/156856108X295509.
- [57] Q. D. Nguyen, E. S. Oh, and K. H. Chung, “Nanomechanical properties of polymer binders for Li-ion batteries probed with colloidal probe atomic force microscopy,” *Polym. Test.*, vol. 76, pp. 245–253, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.03.025.

ANEXOS

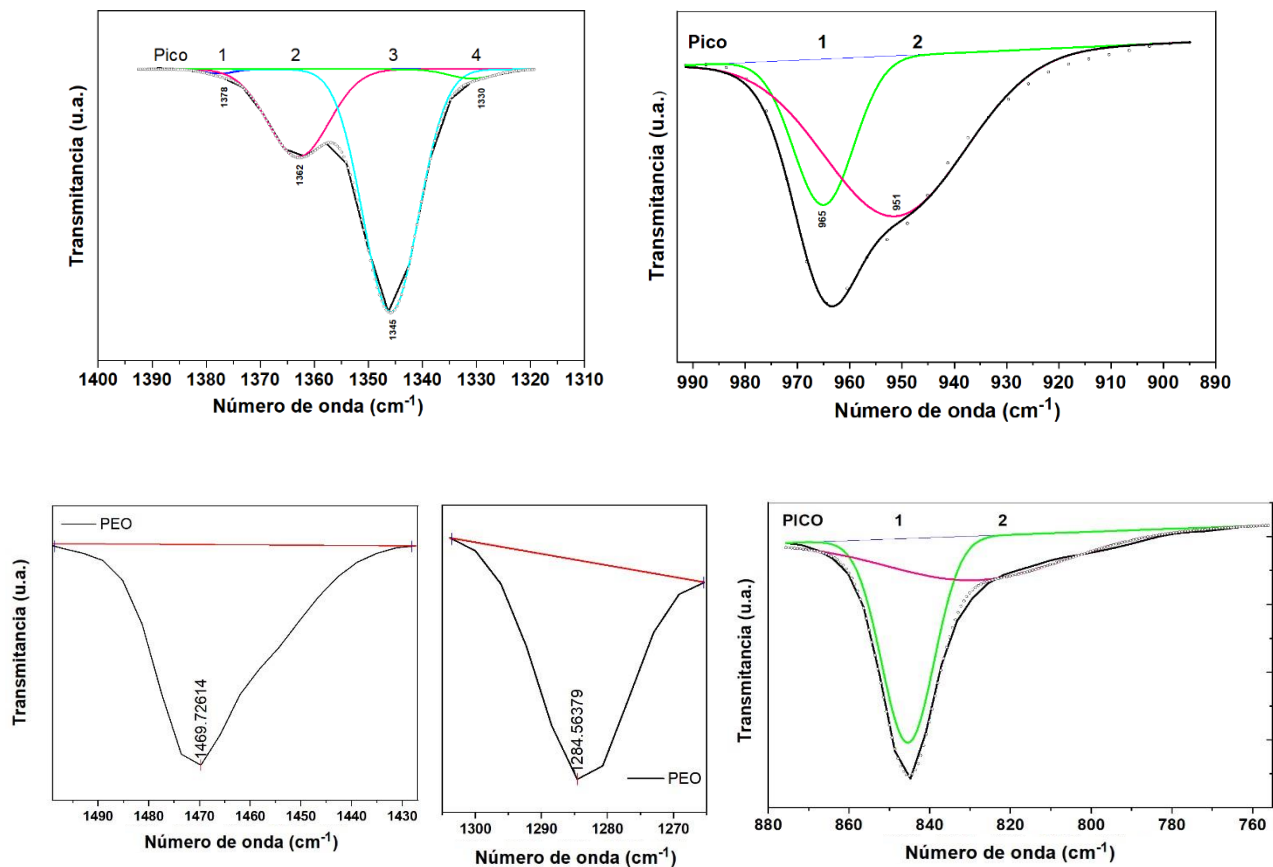


Figura A.1. Deconvolución y áreas del precursor PEO en las regiones 1400 a 1310 cm⁻¹, 990 a 890 cm⁻¹, 1500 a 1420 cm⁻¹, 1310 a 1260 cm⁻¹ y 880 a 750 cm⁻¹.

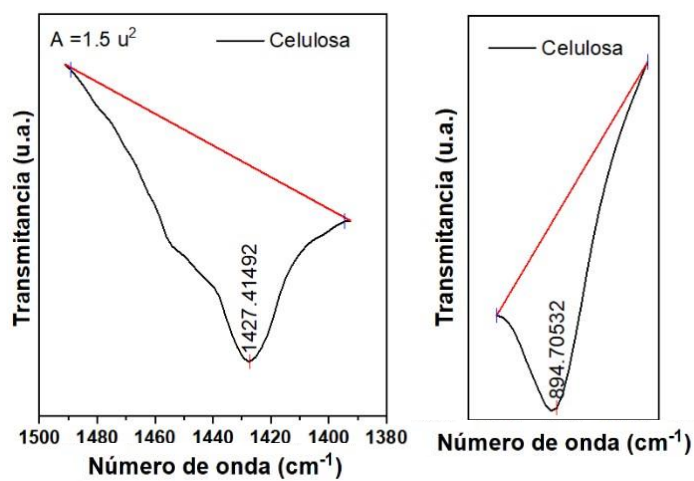


Figura A.2. Áreas del precursor celulosa en las regiones 1500 a 1380 cm⁻¹ y 990 a 890 cm⁻¹

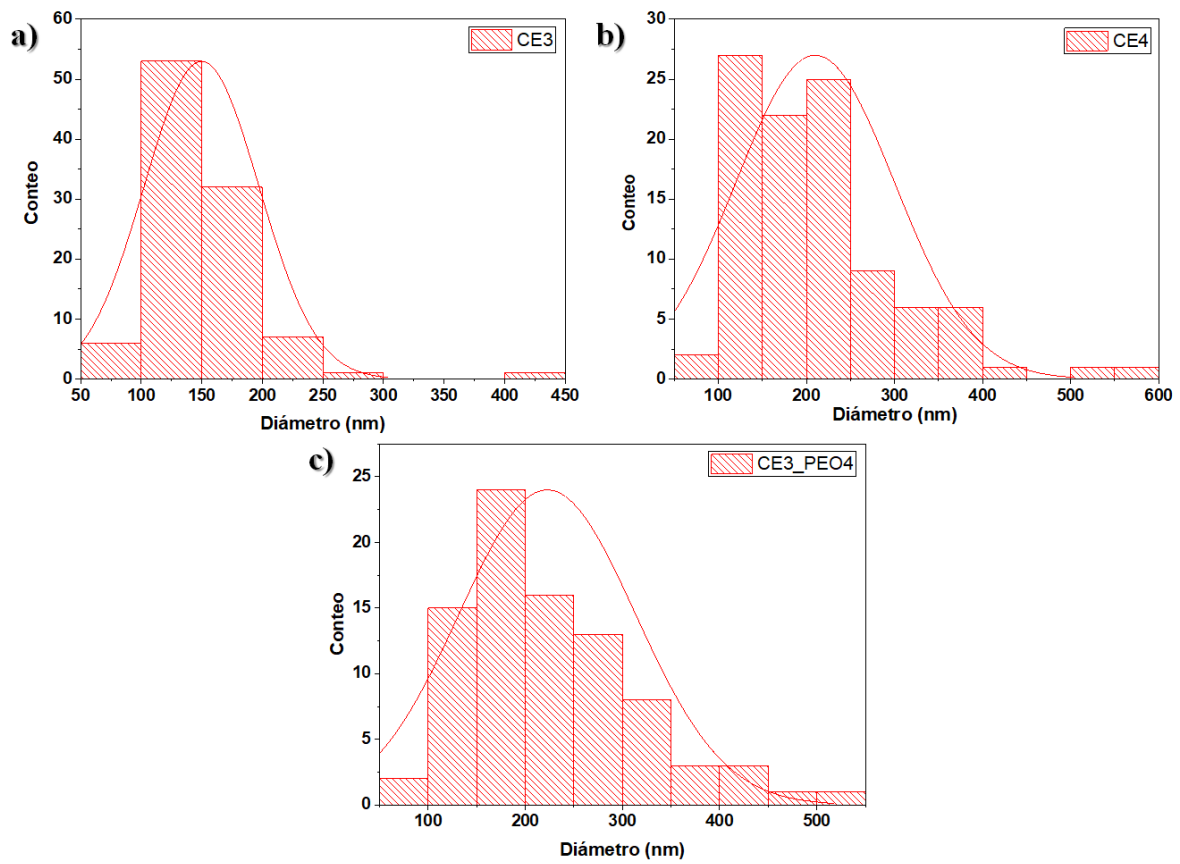


Figura A.3. Histogramas de distribución de diámetro de las muestras electrohiladas, determinados a partir de las micrografías por SEM.