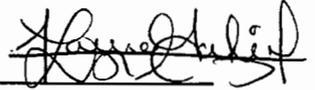


TESIS CON CARACTER ABIERTO

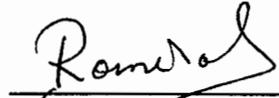
PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: LAYZA ALEJANDRINA ARIZMENDI GALAVIZ FIRMA



TITULO: Preparación de Membranas Fibrosas de Polímeros Conjugados Fluorescentes por Electrohilado.

ASESOR: Dr. Jorge Romero García FIRMA



Dr. Rodolfo Cruz Silva FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 26 de Febrero de 2007



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Firma del Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

**“Preparación de Membranas Fibrosas de Polímeros
Conjugados Fluorescentes por Electrohilado”**

Presentado por:

Layza A. Arizmendi Galaviz


CENTRO DE INFORMACIÓN

18 OCT 2007

Para obtener el grado de:

RECIBIDO

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dr. Jorge Romero García

Dr. Rodolfo Cruz Silva

Saltillo, Coahuila

Febrero de 2007

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Preparación de Membranas Fibrosas de Polímeros Conjugados
Fluorescentes por Electrohilado**

Presentada por:

LAYZA ALEJANDRINA ARIZMENDI GALAVIZ

Para obtener el grado de:

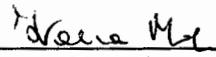
Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dr. Jorge Romero García
Dr. Rodolfo Cruz Silva**

SINODALES


M.C. Antonio Serguei Ledezma Pérez
Presidente


Dra. Ivana Moggio
Secretario


Dra. Erika Flores Loyola
Vocal

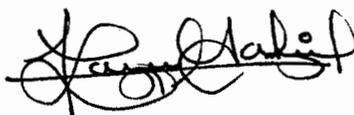
Saltillo, Coahuila

Febrero, 2007

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 26 de Febrero de 2007



LAYZA ALEJANDRINA ARIZMENDI GALAVIZ

Nombre y Firma

Mamá:

Todo lo buena que soy^{estoy}, es por ti y para ti... lo malo, es porque es imposible
ser tan buena como tu.

Este trabajo te lo dedico a ti y a mis hermanos por amarme tanto^{mas}.

Los amo

Gracias Dios por todas las personas presentes en mi vida:

- Mamá, nunca podré agradecerte lo suficiente, te amo.
- Laura, Servando y Román, gracias por ser mis hermanos, los amo.
- Akemi, Celci, Claudia, Lety y Rosy, Alejandro, Héctor, Julio, Martin y Sergio, gracias por compartir la vida conmigo, son un milagro hecho realidad para mí. Gracias por darme su amistad, han sido, son y serán parte de mi familia, los amo.
- Mónica y Ramiro, otros dos grandes y hermosos amigos que dejó mi "estancia" en el CIQA. Gracias por tantas risas y tanto apoyo, los amo.
- Dr. Jorge Romero, nuevamente gracias por la confianza y el apoyo, y por la bonita relación mas allá de lo académico.
- Dr. Rodolfo Cruz, que además de Asesor, puedo presumir de amigo, muchas gracias por la confianza, el ánimo y sobretodo amistad, te quiero mucho y siempre estaré ahí para ti.
- M.C. Antonio Ledezma, muchas gracias por tanto apoyo y sobretodo por ser un excelente compañero, se le estima.
- Dr. Eduardo Arias, Dra. Ivana Moggio y Adrián Martínez, gracias por su apoyo en este trabajo.
- Gracias a mis compañeros de laboratorio, por llevar una buena relación y crear un ambiente de trabajo tan sano.

Índice de Contenido

Tema	Página
Índice de Tablas	vi
Índice de Figuras	vii
Abreviaturas	xv
Resumen	xvi
1. Introducción	1
2. Hipótesis	3
3. Objetivos	3
3.1 Objetivo General	3
3.2 Objetivos Particulares	3
4. Antecedentes	4
4.1. Métodos de hilado poliméricos	4
4.2. Electrohilado	4
4.2.1. Principio	7
4.2.2. Sistema para electrohilado	8
4.2.3. Parámetros del electrohilado	8
4.2.4. Reseña histórica del electrohilado	10
4.2.5. Configuraciones para electrohilado	13
4.2.6. Tipos de colectores para electrohilado	14
4.3. Características de las fibras	18
4.3.1. Objetivos de la caracterización	18

4.3.2. Formas de fibras por Electrohilado	18
4.3.3. Diámetro de fibra y su distribución	19
4.3.4. Orientación de la fibra	20
4.4. Aplicaciones para las fibras	20
4.5. Fluorescencia	21
4.5.1. Polímeros conjugados fluorescentes	22
4.5.2. Polímeros fluorescentes en electrohilado	24
4.6. Polivinilpirrolidona	25
4.7. Poliamida 6	26
4.8. Polimetilmetacrilato	27
5. Parte Experimental	28
5.1. Reactivos, Equipos y Material	28
5.1.1. Reactivos	28
5.1.2. Equipos	29
5.1.3. Material	29
5.2. Preparación de soluciones poliméricas para electrohilado	30
5.2.1. Solución de PVP	30
5.2.2. Solución de Poliamida 6	30
5.2.3. Solución de PMMA-P3OT	31
5.3. Electrohilado	31
5.3.1. Electrohilado para PVP y P3OT concéntrico	32
5.3.2. Electrohilado para PVP y P3OT lado a lado	33
5.3.3. Electrohilado para Poliamida 6	34
5.3.3.1. Recubrimiento de la membrana fibrosa de poliamida 6 por Spin Coating	35
5.3.4. Electrohilado para PMMA-P3OT	37
5.4. Caracterización de las membranas fibrosas	37

5.4.1. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	38
5.4.2. Caracterización por Espectroscopía UV-Visible	38
5.4.3. Caracterización por Espectrómetro de Fluorescencia	38
5.4.4. Caracterización por Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)	39
5.4.5. Caracterización por Microscopía Láser Confocal de Barrido (LSCM)	39
5.4.6. Lámpara de UV	40
5.5. Determinación de Viscosidad por Reómetro	40
6. Resultados y Discusiones	41
6.1. Determinaciones de la viscosidad para las soluciones utilizadas en electrohilado	42
6.2. Espectroscopía UV-Visible y de fluorescencia para polímeros fluorescentes	43
6.2.1. Espectroscopía UV-Visible para P3OT	43
6.2.2. Espectroscopía de fluorescencia para P3OT	45
6.2.3. Espectroscopía UV-Visible para P(EOC12-Co-TiDO)	46
6.2.4. Espectroscopía de fluorescencia para P(EOC12-Co-TiDO)	47
6.3. Membranas fibrosas de PVP y P3OT preparadas mediante electrohilado concéntrico	50
6.3.1. Membranas fibrosas preparadas con PVP al 6%	51
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	51
Microscopía Láser Confocal (LSCM)	52
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	53
6.3.2. Membranas fibrosas preparadas con PVP al 8%	55
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	55
Microscopía Láser Confocal (LSCM)	56
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	57

6.3.3. Membranas fibrosas preparadas con PVP al 10%	58
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	58
Microscopía Láser Confocal (LSCM)	59
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	60
6.4. Membranas preparadas mediante electrohilado con PVP y P3OT lado a lado	61
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	61
6.5. Membranas fibrosas de PMMA-P3OT preparadas por electrohilado típico	62
6.5.1. PMMA 17.5% P3OT 1%	63
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	63
6.5.2. PMMA 17.5% P3OT 0.5 %	64
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	64
6.5.3. PMMA 17.5% P3OT 0.1 %	66
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	66
6.5.4. PMMA 17.5% P3OT 0.05 %	67
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	67
6.5.5. PMMA 17.5% P3OT 0.01 %	68
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	68
6.5.6. Microscopía Confocal para muestras hechas con mezcla de PMMA-P3OT	69
6.5.7. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	70
6.6. Membranas de poliamida 6 preparadas con electrohilado típico y recubiertas con polímeros fluorescentes	71
6.6.1. Membranas fibrosas de sólo poliamida 6	71
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	71
Microscopía Confocal	72
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	73

6.6.2. Membranas fibrosas de poliamida 6 recubiertas con P3OT	74
6.6.2.1. Recubiertas con P3OT al 0.01% en peso	75
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	75
6.6.2.2. Recubiertas con P3OT al 0.1% en peso	76
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	76
6.6.2.3. Recubiertas con P3OT al 1% en peso	78
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	78
6.6.2.4. Microanálisis por SEM	79
6.6.2.5. Microscopía Confocal	80
6.6.2.6. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	81
6.6.3. Membranas fibrosas de poliamida 6 recubiertas con P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% en peso	82
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	82
Espectroscopía de Fluorescencia	84
Microscopía Confocal	87
7. Conclusiones	89
8. Trabajo a futuro	91
9. Apéndices	92
10. Referencias	95

Índice de Tablas

	Página
Tabla 1. Patentes para el Sistema de Electrohilado	10
Tabla 2. Valores de viscosidad absoluta para las soluciones utilizadas en electrohilado	42

Índice de Figuras

	Página
Figura 1. Sistema típico de electrohilado y sus componentes	5
Figura 2. Sistema convencional de electrohilado, mostrando el cono de Taylor	6
Figura 3. Imagen del SEM mostrando la influencia de la viscosidad para las fibras electrohiladas	9
Figura 4. Imagen del SEM mostrando la influencia de la distancia capilar-colector para las fibras electrohiladas	9
Figura 5. Imagen del SEM mostrando la influencia del voltaje para las fibras electrohiladas	9
Figura 6. Sistemas para electrohilado. a) típico, b) concéntrico y c) lado a lado	14
Figura 7. Colector típico	14
Figura 8. Contenedores múltiples	15
Figura 9. Colector con rotación	15
Figura 10. Colector con electrodos paralelos	15
Figura 11. Colectores con serie de contraelectrodos	16
Figura 12. Colector en disco	16
Figura 13. Anillos colectores en paralelo	17
Figura 14. Colector con baño	17
Figura 15. Colector con láminas en línea	17
Figura 16. Formas de fibras por electrohilado. a) cilíndricas, b) con ramificaciones, c) listones planos y d) listones con otras formas	19
Figura 17. Polímeros fluorescentes, a) Politiofeno, b) Poli3-Octiltiofeno (P3OT) y c) Poli-1-(4-(2-(2,5-bis(dodecanoxi)-4-(2-(5-etiniltiofen-3-il)etnil)fenil)etnil)tiofen-2-il) hepta -1,4-dien-3-ona (P(EOC12-Co-TiDO))	23

Figura 18. Polivinilpirrolidona (PVP)	25
Figura 19. Monómero de E-caprolactama y su polímero, la poliamida 6 (nylon 6)	26
Figura 20. Monómero de metacrilato de metilo y su polímero (PMMA) poli(metilmetacrilato)	27
Figura 21. Sistema de Electrohilado concéntrico para soluciones de PVP y P3OT	32
Figura 22. Sistema de Electrohilado lado a lado para soluciones de PVP y P3OT	34
Figura 23. Sistema de Electrohilado típico para soluciones de poliamida 6	35
Figura 24. Recubrimiento por Spin Coating	36
Figura 25. Espectros de UV-visible para el P3OT en solución y P3OT en película	44
Figura 26. Espectros de absorción y fluorescencia para el P3OT en solución	45
Figura 27. Espectros de UV-visible para el P(EOC12-Co-TiDO) en solución y P(EOC12-Co-TiDO) en película	47
Figura 28. Espectros de absorción y fluorescencia para el P(EOC12-Co-TiDO) en solución	48
Figura 29. Espectros de absorción y fluorescencia para el P(EOC12-Co-TiDO) en película	49
Figura 30. Espectros de fluorescencia para el P(EOC12-Co-TiDO) en solución, película y membrana fibrosa	50
Figura 31. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas preparadas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 6% y P3OT al 2.5% a diferentes magnificaciones: a) 500x b) 2000x y c) 5000x	51

Figura 32. Distribución de diámetro de nanofibras de PVP6%/P3OT2.5%	52
Figura 33. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 6% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fluorescencia y b) imagen de transmisión	53
Figura 34. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 6% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional	54
Figura 35. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 8% y P3OT al 2.5% a diferentes magnificaciones: a) 500x b) 2000x y c) 5000x	55
Figura 36. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 8% y P3OT al 2.5%	56
Figura 37. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 8% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fluorescencia y b) imagen de transmisión	56
Figura 38. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 8% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional	57
Figura 39. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5% a diferentes magnificaciones: a) 500x b) 2000x y c) 5000x	58

Figura 40. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5%	59
Figura 41. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fluorescencia y b) imagen de transmisión	59
Figura 42. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional	60
Figura 43. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado lado a lado utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5% a) antes de enjuagar (5000x) y b) ya enjuagado (2000x)	62
Figura 44. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado lado a lado utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5%	62
Figura 45. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 1% a) 500x y b) 2150x	64
Figura 46. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico lado utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 1 %	65
Figura 47. Imagen del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.5% a 2000x	65

Figura 48. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico lado utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.5 %	65
Figura 49. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.1% a) 500x y b) 2000x	66
Figura 50. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.1 %	66
Figura 51. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.05 % a) 500x y b) 2000x	67
Figura 52. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico lado utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.05 %	67
Figura 53. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.01% a) 500x y b) 2000x	68
Figura 54. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.01 %	68
Figura 55. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas a partir de electrohilado típico a partir de la mezcla PMMA al 17.5%-P3OT al 0.5%, a) imagen de fluorescencia (10x), b) imagen de fluorescencia (50x) y c) imagen de transmisión	69

- Figura 56. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). 70
Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando la mezcla de PMMA 17.5%- P3OT 1%, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional
- Figura 57. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). 71
Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % a) 20000x y b) 40000x magnificaciones
- Figura 58. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de 72
electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 %
- Figura 59. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas 73
hechas a partir de electrohilado típico para poliamida 6, a) imagen de fluorescencia y b) imagen de transmisión
- Figura 60. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). 74
Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando solo poliamida 6 al 15 %, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional
- Figura 61. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). 75
Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierta con solución de P3OT al 0.01% a) 5000x y b) 10000x magnificaciones
- Figura 62. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de 76
electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierto con solución de P3OT al 0.01%

- Figura 63. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). 77
 Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierta con solución de P3OT al 0.1% a) 5000x y b) 10000x magnificaciones
- Figura 64. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de 77
 electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierto con solución de P3OT al 0.1%
- Figura 65. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). 78
 Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierta con solución de P3OT al 1% a) 5000x y b) 20000x magnificaciones
- Figura 66. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de 79
 electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierto con solución de P3OT al 1%
- Figura 67. Microanálisis para la membrana fibrosa hecha a partir de 80
 poliamida 6 al 15% en peso recubierta con P3OT al 0.1% en peso
- Figura 68. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas 81
 hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % con y sin recubrir de solución de P3OT al 0.1%, a) imagen de fluorescencia (membrana sin recubrir), b) imagen de fluorescencia (membrana recubierta) y c) imagen de transmisión (membrana recubierta)
- Figura 69. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). 82
 Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando solo poliamida 6 al 15 % recubiertas con solución de P3OT al 1%, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional

Figura 70. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico 55 utilizando poliamida 6 al 15 % recubierta con solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% a 10000 x magnificaciones	83
Figura 71. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierto con solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01%	83
Figura 72. Espectros de fluorescencia para las membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15% en peso y recubierto con solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01 % en peso	84
Figura 73. Espectros de fluorescencia para las membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15% en peso recubierto con solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01 % en peso, con y sin sumergir en soluciones de FeCl ₃ a diferentes concentraciones	85
Figura 74. Disminución de la intensidad en la fluorescencia (quenching) en función de las concentraciones de la solución de FeCl ₃ .	86
Figura 75. Espectros de fluorescencia para soluciones de nitrometano NM antes y después de sumergir en ellas una membrana de poliamida 6 recubierta con solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01 % en peso	87
Figura 76. Imágenes de Fluorescencia tomadas con el Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15% en peso y recubierta con P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% en peso. a) emisión en verde y b) emisión en rojo	88
Figura 77. Reacción de Sonogashira-Heck	93

Abreviaturas

- PVP: poli(vinilpirrolidona)
- PMMA: poli(metilmetacrilato)
- P3OT: poli(3-octil tiofeno)
- P(EOC12-Co-TiDO): poli-1-(4-(2-(2,5-bis(dodecanoxi)-4-(2-(5-etiniltiofen-3-il)etinil)fenil) etinil)tiofen-2-il)hepta-1,4-dien-3-ona
- SEM: Microscopía Electrónica de Barrido
- AFM: Microscopía de Fuerza Atómica
- LSCM o CLSM: Microscopía Láser Confocal de Barrido
- EF: Espectrometría de fluorescencia
- nm: nanómetros
- FeCl₃: cloruro férrico
- kV: kilovolts
- V: voltaje
- d: distancia
- DNA: ácido desoxirribonucleico
- Na: sodio
- CIICAp: Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas
- CIQA: Centro de Investigación en Química Aplicada
- NM: nitrometano
- cps: centipoisse

Resumen

En este trabajo, se utilizó el método de electrohilado para obtener fibras sintéticas a partir de polímeros en solución. El electrohilado utiliza fuerzas electroestáticas como fuerza conductora para hilar las fibras en forma continua y crear una membrana fibrosa.

Durante el desarrollo de esta investigación, se obtuvieron fibras a partir de soluciones de polivinilpirrolidona (PVP), poliamida 6 (nylon), polimetilmetacrilato (PMMA), poli(3-octil tiofeno) (P3OT) y poli-1-(4-(2-(2,5-bis(dodecanoxi)-4-(2-(5-etiniltiofen-3-il)etinil)fenil) etinil)tiofen-2-il)hepta-1,4-dien-3-ona (P(EOC12-Co-TiDO)).

Se utilizaron las siguientes configuraciones de electrohilado: típica, concéntrica y lado a lado. Asimismo, se variaron los parámetros del proceso (concentración de la solución polimérica, voltaje, flujo y distancia entre electrodos) y así, encontrar las condiciones óptimas para la obtención de fibras en cada caso.

Debido a que el P3OT y el (P(EOC12-Co-TiDO)), son polímeros fluorescentes, el propósito de este trabajo fue la obtención de membranas fibrosas de P3OT y (P(EOC12-Co-TiDO)) con potencial aplicación en sensores, ya que estos polímeros disminuyen su fluorescencia al estar en contacto con algunos metales o compuestos orgánicos, enfocándose especialmente con iones de hierro.

Las fibras producidas fueron caracterizadas por las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía UV-vis, Espectrofotometría de fluorescencia (EF), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Láser Confocal de Barrido (CLSM).

Se obtuvieron membranas fibrosas de P3OT, cuyas fibras tienen diámetros que van desde los 55 nm hasta una micra, dependiendo de los polímeros y configuración utilizados. Para facilitar la formación de fibras de P3OT, se

utilizaron los polímeros mencionados anteriormente (PVP, PMMA y poliamida 6), como ayudantes del proceso, y distintas configuraciones para electrohilado. Con el sistema concéntrico y usando PVP, se consiguieron fibras con diámetros entre los 200 nm hasta 1 micra. La configuración lado a lado produjo fibras escasas con un intervalo de diámetro entre 200 nm y 800 nm. Las fibras preparadas a partir de PMMA se obtuvieron en el intervalo de los 400 nm a los 900 nm, pero con gran presencia de gotas o nudos. Por último, el electrohilado con poliamida 6 y posteriormente cubierto con solución de P3OT o (P(EOC12-Co-TiDO)) mediante “spin coating”, mostraron los mejores resultados, con diámetros que van de los 50 nm a los 300 nm.

Para el sensado de iones hierro, se utilizó una solución de FeCl_3 con concentraciones desde 0.1 mM hasta 5 mM. Midiéndose los cambios obtenidos en la fluorescencia de las membranas por estudios de fluorescencia. La membrana fibrosa de poliamida 6 recubierta con una solución de (P(EOC12-Co-TiDO)) mostró los mejores resultados, revelando mayor fluorescencia que una película de los mismos materiales y consecuentemente, apreciándose más la disminución de fluorescencia en el momento del sensado.

1. Introducción

Las fibras tienen una larga historia y por muchos años, su origen fue restringido al mundo natural. Actualmente, es posible obtener fibras gracias a la transformación de materiales poliméricos utilizando diferentes procesos. Dichas fibras tienen aplicación en diversas áreas conocidas, como la textil, medicina, agricultura y un gran número de procesos industriales.

Las fibras sintéticas se pueden obtener a partir de polímeros orgánicos y materiales inorgánicos, y pueden ser combinadas y adaptadas de diversos modos. Aparte de ser una alternativa a las fibras naturales, han demostrado ser muy útiles en términos de funcionalidad y comportamiento.

En años recientes, una nueva técnica llamada electrohilado (*electrospinning*) ha surgido como un desarrollo novedoso para la preparación de fibras de tamaño nanométrico y micrométrico. Se ha demostrado que esta técnica es conveniente, efectiva y exitosa para el procesamiento de diversos materiales entre los que se incluyen los materiales cerámicos y poliméricos.

El método de electrohilado ha sido usado para obtener nanofibras sintéticas a partir de polímeros fundidos o en solución. Esta técnica utiliza fuerzas electrostáticas como la fuerza conductora para hilar las fibras. En el proceso por solución, al polímero solubilizado se le aplica una corriente eléctrica, que constituye el electrodo positivo, y a una distancia determinada se coloca un colector metálico aterrizado que funge como el electrodo negativo, cerrándose así el ciclo del circuito eléctrico. Conforme aumenta la intensidad del campo eléctrico, la solución forma un cono en el extremo del contenedor de la solución (cono de Taylor), hasta que alcanza un punto crítico, venciendo la tensión superficial de la solución, formando así un filamento que es expulsado desde la punta del cono. Este filamento cargado eléctricamente recorre cierta distancia comprendida entre

el electrodo positivo y negativo, y el solvente se evapora dejando una fibra de polímero depositada aleatoriamente sobre el colector. Progresivamente, las fibras continuas forman una membrana fibrosa.

A diferencia de las técnicas de hilado convencionales, que producen fibras con diámetros micrométricos, el *electrohilado* es capaz de producir fibras en un intervalo que va desde el tamaño nanométrico hasta el micrométrico. Las fibras resultantes pueden exhibir morfologías y propiedades diferentes a las observadas en las fibras convencionales. Las nanofibras electrohiladas proveen una gran área superficial debido a su diámetro pequeño, por este motivo, son de sustancial interés comercial y científico. En general, las nanofibras poliméricas son utilizadas en una variedad de aplicaciones, aparte de filtración, en ropa protectora, aplicaciones biomédicas, diseño de celdas solares, transistores, materiales reforzados y en el área de la agricultura para control de pesticidas, por mencionar algunas.

En este trabajo, se obtuvieron fibras a partir de soluciones de polivinilpirrolidona (PVP), poliamida 6, polimetilmetacrilato (PMMA) y poli-3-octil tiofeno (P3OT) y poli-1-(4-(2-(2,5-bis(dodecanoxi)-4-(2-(5-etiniltiofen-3-il)etiril)fenil) etiril)tiofen-2-il)hepta-1,4-dien-3-ona (P(EOC12-Co-TiDO)), los cuales son polímeros fluorescentes.

Tomando ventaja de las propiedades ópticas del P3OT y el (P(EOC12-Co-TiDO)), como su fluorescencia y el cambio de ésta en presencia de algunos metales, se trabajó en la obtención de una membrana fibrosa de P3OT o/y (P(EOC12-Co-TiDO)), con potencial aplicación en el sensado de iones metálicos, particularmente de iones hierro.

2. Hipótesis

En electrohilado, la utilización de polímeros vehículo puede facilitar la formación de fibras de polímeros conjugados fluorescentes.

Como ya se ha explicado, la técnica de electrohilado produce fibras con diámetros que van del rango nanométrico al micrométrico. Por tanto, al conseguir fibras fluorescentes con menor diámetro, es posible obtener un área superficial mayor y conseguir un aumento en la intensidad de fluorescencia, teniendo potencial aplicación en el área de sensado.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Aplicar la técnica de electrohilado utilizando polímeros fluorescentes (P3OT y P(EOC12-Co-TiDO), PVP, Poliamida 6 y PMMA, para la obtención de fibras fluorescentes que sean aplicables al sensado de iones metálicos, específicamente de hierro.

3.2. Objetivos particulares

- Establecer los parámetros necesarios, según el tipo de polímero, para obtener el menor diámetro de fibra.
- Aplicar diferentes configuraciones del electrohilado: típico, lado a lado y concéntrico.
- Estudiar la disminución de fluorescencia de las fibras fluorescentes en presencia de iones de hierro.

4. Antecedentes

4.1. Métodos de hilado poliméricos

La técnica mas conocida para la formación de fibras es la extrusión, en la cual, los polímeros sólidos son convertidos en fluido por medio del fundido o disolviéndolos en determinado solvente. El fluido polimérico pasa a través de una boquilla para así formar los filamentos continuos de polímero. Hay cuatro métodos de hilado, conocidos como: hilado en solución, en seco, en fundido y en gel [1].

Además de las técnicas antes mencionadas, en los últimos años se han realizado importantes contribuciones y progresos en la profundización de las bases teóricas y conocimientos prácticos de una técnica que en la actualidad se conoce como electrohilado (*electrospinning*). En el siguiente apartado se presentan los aspectos más relevantes de esta técnica.

4.2. Electrohilado

El proceso de electrohilado fue reportado por primera vez por Formhals en 1934 [2]. Desde entonces, ha contado con atención en muchas investigaciones, reportes, publicaciones y patentes.

En la Figura 1, se muestra el sistema de electrohilado típico, el cual consiste en dos partes. La primera es el contenedor, que se compone por una sección que contiene la solución y la boquilla o rociador, por donde la solución polimérica es

expulsada. La segunda es el colector, el cual acumula las fibras. Uno de los electrodos de metal procedente del suministro de alto voltaje es conectado a la solución polimérica, sirviendo como terminal positiva, mientras que el colector, sirve como terminal negativa al ser conectado al segundo electrodo [3-5].

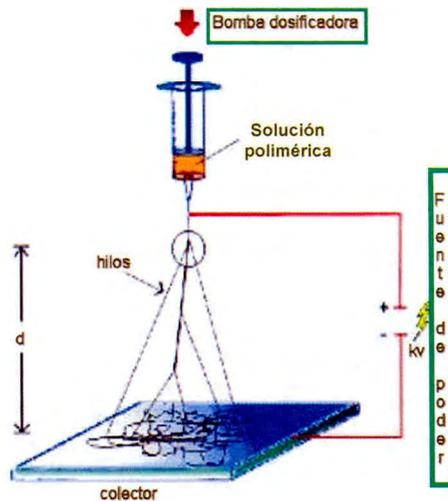


Figura 1. Sistema típico de electrohilado y sus componentes.

El voltaje inducido sobre la superficie del líquido, provoca repulsión entre cargas mutuas, causando una fuerza opuesta a la tensión superficial de la solución polimérica. Si a esto, aunamos la diferencia de potenciales entre los dos electrodos, se puede comprender porqué en el extremo de la aguja la solución polimérica se extiende para formar una estructura parecida a un cono, conocido también como cono de Taylor (Figura 2). Una vez formado el cono y venciendo la tensión superficial, un hilo de líquido cargado es expulsado. Conforme este filamento se desplaza en el aire, el disolvente se evapora, dejando una fibra de polímero cargada, la cual se deposita al azar sobre un colector formando eventualmente una red [6].

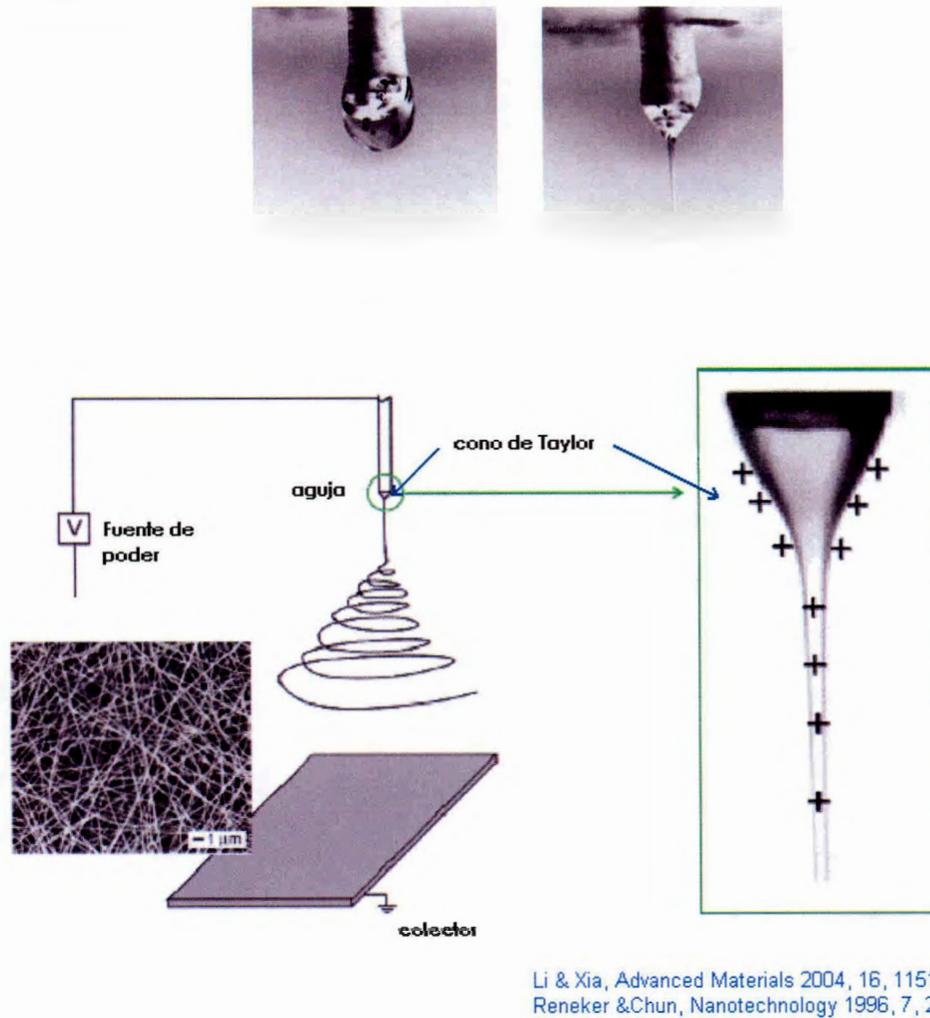


Figura 2. Sistema convencional de electrohilado, mostrando el cono de Taylor.

Varias publicaciones indican que el voltaje requerido para producir fibras se encuentra en el intervalo de 10 kv a 40 kv. Este intervalo de voltaje es suficiente para superar la tensión superficial de las soluciones poliméricas y producir hilos de líquido cargados muy delgados.

Hasta ahora, se han obtenido fibras con diámetros en un intervalo que va desde el nanométrico hasta varias micras. Por otra parte, se ha establecido que la morfología y dimensión de las fibras obtenidas por electrohilado dependen de los parámetros del proceso [3-5, 7, 8], que se discuten con cierto detalle en las siguientes secciones.

● 4.2.1. Principio del Electrohilado

El principio del electrohilado puede ser entendido de mejor forma por el reporte de Rayleigh, Zeleny y Taylor [9, 10]. Lord Rayleigh en 1882 estudió la condición de inestabilidad que ocurre en las gotas de líquido cargadas eléctricamente, y demostró que la gota es inestable cuando la fuerza eléctrica es mayor o igual a la fuerza de la tensión superficial. Cuando la fuerza electrostática sobrepasa la fuerza de tensión superficial, la cual actúa en dirección opuesta a la fuerza electrostática, la gota cargada inestable se fragmenta en una serie de gotas cargadas y el líquido es expulsado en filamentos finos [11-13].

La deformación del menisco también fue reportada por Zeleny en 1917, quien estudió el efecto del campo eléctrico sobre las gotas de líquido que se encuentran en la punta de la boquilla. Asimismo, este autor estudió la descarga a partir de gotas cargadas y no cargadas en un campo eléctrico, mostrando que las intensidades eléctricas de la superficie, al comenzar la descarga, satisfacen las relaciones teóricas para la inestabilidad superficial. Él observó que la inestabilidad superficial inducía un cono en la superficie del líquido y que el rociado provenía de varios sitios de un mismo cono [13].

Taylor, por su parte, encontró un fenómeno similar, la formación de hilos finos, gruesos o gotas (según la viscosidad del fluido) inducidos por fuerzas eléctricas. Conforme el potencial aumenta, la gota de la solución en el extremo de la boquilla toma la forma de un cono y un hilo es expulsado de los vértices (Figura 2) [6].

● **4.2.2. Sistema para electrohilado**

El control del flujo sobre la jeringa se maneja con una bomba de dosificación. Al comenzar el flujo, se forma una gota en el extremo del contenedor, si a esta gota se le aplica un campo eléctrico o carga, la repulsión de carga causa que una fuerza sobrepase la tensión superficial, resultando en filamentos que son expulsados desde la solución y se mueven hacia el colector. Durante su trayectoria hacia colector el solvente se evapora y las fibras sólidas del material polimérico se depositan sobre éste [3, 4, 7].

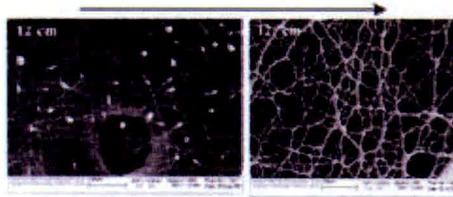
● **4.2.3. Parámetros del electrohilado**

En el proceso de electrohilado, los parámetros utilizados influyen de forma importante en la morfología y tamaño de las fibras. Hay varios parámetros que deben ser considerados, los de la solución, los controlables y los parámetros ambientales [4, 8, 14]:

- Entre las propiedades de la solución, se incluyen la viscosidad, la conductividad y la tensión superficial.
- Los parámetros controlables se refieren al potencial eléctrico, la distancia entre el extremo del rociador hacia el colector y el flujo de la solución polimérica.
- Las variables ambientales abarcan temperatura, humedad, y la velocidad del aire en la cámara de electrohilado.

Las siguientes figuras muestran el efecto que ejercen los principales parámetros sobre la morfología y diámetros de las fibras.

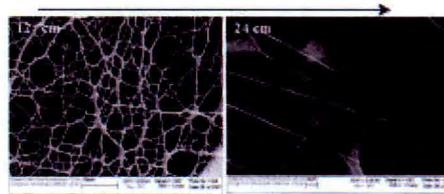
- * Viscosidad, la cual esta relacionada con la concentración de la solución polimérica: afecta en la aparición de gotas o nudos en la membrana fibrosa, a menores concentraciones es probable que se presente la electrodispersión (Figura 3).



A. Ceria, P.d.T.P.o.T., (Electrospinning for ultra-fine fibres). CXVIII • N. 5-6/2004.

Figura 3. Imagen del SEM mostrando la influencia de la viscosidad para las fibras electrohiladas.

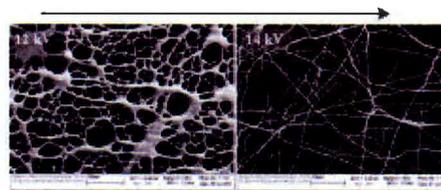
- * Distancia entre el capilar y el colector: Al aumentar la distancia, disminuye el diámetro de la fibra (Figura 4).



A. Ceria, P.d.T.P.o.T., (Electrospinning for ultra-fine fibres). CXVIII • N. 5-6/2004.

Figura 4. Imagen del SEM mostrando la influencia de la distancia capilar-colector para las fibras electrohiladas.

- * Voltaje: Un incremento de éste provoca la obtención de una fibra con menor diámetro (Figura 5).



A. Ceria, P.d.T.P.o.T., (Electrospinning for ultra-fine fibres). CXVIII • N. 5-6/2004.

Figura 5. Imagen del SEM mostrando la influencia del voltaje para las fibras electrohiladas.

- Flujo: El incremento del flujo de alimentación, produce fibras de mayor diámetro.

Variando una o más de estas propiedades se pueden producir fibras de distintos polímeros.

● **4.2.4. Reseña histórica del electrohilado**

En 1934 Formhals reportó un sistema experimental de electrohilado para celulosa disuelta en etilenglicol. Su método incluía la dispersión de la solución usando alto voltaje. El potencial consumido fue dependiendo de las propiedades de la solución y las condiciones ambientales [2]. De hecho, varios sistemas para electrohilado fueron patentados más de medio siglo atrás. La lista de patentes en Estados Unidos antes de 1976 se presenta en la Tabla 1 [15].

Tabla 1. Patentes para el Sistema de Electrohilado.

Fecha	Inventor	Número de patente
4/ Febrero/ 1902	J F Cooley	692,631
29/ Julio/ 1902	W J Morton	705,691
22/ Enero/ 1929	K Hagiwara	1,699,615
02/ Octubre/ 1934	A Formhals	1,975,504
21/ Julio/ 1936	C L Norton	2,048,651
13/ Abril/ 1937	A Formhals	2,077,373
22/ Febrero/ 1938	A Formhals	2,109,333
10/ Mayo/ 1938	A Formhals	2,116,942
19/ Julio/ 1938	A Formhals	2,123.992
16/ Mayo/ 1939	A Formhals	2,158,415

16/ Mayo/ 1939	A Formhals	2,158,416
6/ Junio/ 1939	A Formhals	2,160,962
1/ Agosto/ 1939	E K Gladding	2,168,027
16/ Enero/ 1940	A Formhals	2,187,306
29/ Junio/ 1943	A Formhals	2,323,025
14/ Diciembre/ 1943	F W Manning	2,336,745
30/ Mayo/ 1944	A Formhals	2,349,950
18/ Octubre/ 1966	H L Simons	3,280,229

En 1969 Taylor publicó un trabajo teórico y experimental acerca de la desintegración de gotas líquidas e hilos cargados [6, 10]. Simons, en 1966, desarrolló un método para la producción de membranas fibrosas, mediante el cual filamentos eléctricamente hilados son agregados obteniendo una gran densidad de filamentos. Una extensa variedad de materiales poliméricos orgánicos fueron considerados, incluyendo celulosa, ésteres, éteres, resinas vinílicas, poliestireno, poliuretanos y policarbonatos [16]. Baumgarten, en 1971, realizó experimentos acerca del hilado electroestático para producir microfibras de acrílico [17]. Martin, Cockshott y Fildes inventaron un tapete fibrilar con dos y tres dimensiones para su uso en un dispositivo prostético, incluyeron una amplia variedad de materiales orgánicos con los que se produjeron fibras por medio del hilado electroestático [18]. En 1978 Simm y col. describieron el proceso para la producción de filtros hechos a partir de fibras hiladas electroestáticamente procedentes de poliestireno [19, 20]. Fine y Tora consideraron una solución líquida de un poliuretano elastomérico termoplástico en un disolvente volátil (tetrahidrofurano). Cargando el contenedor de la solución a un alto voltaje y creando un campo eléctrico en la superficie de la solución fue posible la obtención de fibras [21]. Larrondo y Manley demostraron la formación de fibras electrohiladas continuamente a partir de polímeros que cristalinizan rápidamente, polietileno y polipropileno. En este caso

se utilizó un polímero fundido y el voltaje se aplicó en el extremo del capilar. La gota resultó en una fibra, fina, continua y estable del polímero fundido, la cual finalmente solidifica [22]. Bornat en 1982 describió el proceso de hilado electrostático para la elaboración de productos tubulares usados en el campo médico, por ejemplo, injertos sintéticos vasculares, (*synthetic vascular grafts*). En este proceso se utilizaron materiales biológicamente compatibles, como el politetrafluoroetileno (teflón), poliuretanos, poliamidas, poliacrilonitrilo, polímeros solubles en agua como poli(vinil alcohol), poli(vinilpirrolidona) y poli(óxido de etileno) [23, 24]. Berry inventó un método para la producción electrostática de productos hilados tubulares usando poliuretanos [25]. Doshi, llevó a cabo experimentos en soluciones acuosas. Las fibras fueron exitosamente electrohiladas a partir de polióxido de etileno, biopolímeros y cristales líquidos poliméricos [26]. Srinivasan formó fibras de poli(fenilentereftalamida) por medio del proceso de electrohilado [27]. Chun realizó los experimentos con soluciones de poli(etilentereftalato), poli(ácido ámico) y poli(acrilonitrilo) [28]. Fang produjo fibras de DNA por medio de electrohilado. La solución fue preparada disolviendo Na-DNA de becerro en agua y etanol. Las fibras de DNA producidas fueron 1000 veces más pequeñas en su diámetro comparadas con las fibras usuales de DNA (30 a 80 nanómetros) [29]. Jaeger y colaboradores manejaron el proceso de electrohilado usando poli(óxido de etileno) con agua, poli(vinil alcohol) con agua, poli(óxido de etileno) en cloroformo y acetato de celulosa disolviéndolo en acetona [30]. Zarkoob y colaboradores produjeron fibras de seda electrohiladas [31]. Bergshoef y colaboradores estudiaron soluciones de nylon-4, 6 en ácido fórmico para producir fibras ultradelgadas con longitud semi finita [32]. Kim usó el electrohilado para la polibenzimidazole heterocíclica aromática (PBI) disuelta en N, N-dimetilacetamida con un poco de litio clorado [33]. Norris y colaboradores produjeron una membrana fibrosa ayudados por el proceso de electrohilado, mezclando polianilina (un polímero conductor) y polióxido de etileno en

cloroformo [34]. Buer, Dietzel, Koombhongse y sus colaboradores utilizaron el electrohilado con soluciones de poliacrilonitrilo y polióxido de etileno [35-37].

● 4.2.5. Configuraciones para electrohilado

Existen varios tipos de Electrohilado. El sistema básico o tradicional, que sólo utiliza una solución y por tanto, se compone por una fuente de poder, un contenedor (jeringa con aguja) y un colector (aluminio), como se muestra en la Figura 6a.

El sistema tradicional de electrohilado funciona para la mayoría de los polímeros, excepto en aquellos con solubilidades limitadas, por ejemplo polímeros conjugados o de bajo peso molecular. Para estos casos existe el electrohilado concéntrico o también llamado coaxial (Figura 6 b) y el electrohilado lado a lado (Figura 6 c). Al igual que el sistema básico, estas configuraciones cuentan con una fuente de poder y también con un colector, la diferencia entre ellas es el acomodo de los contenedores. Para el electrohilado concéntrico, los contenedores se colocan de manera que el de menor tamaño se encuentre en el centro del capilar con mayor diámetro. Y por último, la configuración lado a lado, donde un par de contenedores son requeridos y se sitúan de manera que sus extremos queden “lado a lado”[5, 7, 38, 39].

El principio es el mismo para los tres casos, como se dijo anteriormente, la diferencia consta en la ubicación de los contenedores. El control de flujo para el caso de concéntrico o lado a lado, es un poco más complejo. En algunas ocasiones es necesaria la diferencia entre los flujos de las soluciones poliméricas y en consecuencia es preciso el uso de capilares con diámetros diferentes, o en su defecto, dos flujos volumétricos distintos de líquido.

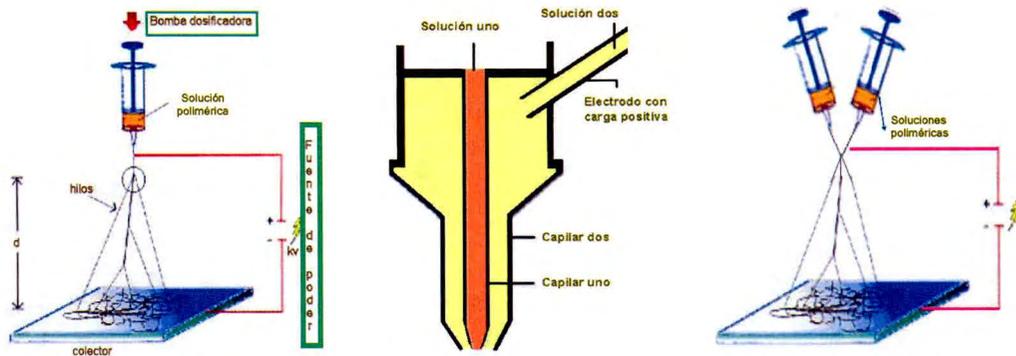


Figura 6. Sistemas para electrohilado. a) típico, b) concéntrico y c) lado a lado.

- **4.2.6. Tipos de colectores para electrohilado**

A continuación se muestran los diagramas de diferentes colectores utilizados en electrohilado [15].

A) Sistema típico [15] (Figura 7): En este sistema, el más básico, las fibras son depositadas en forma aleatoria en un colector conductor.

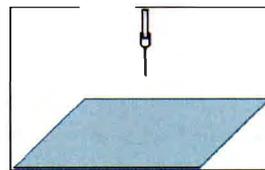


Figura 7. Colector típico.

B) Contenedores múltiples [40] (Figura 8): En este sistema es posible mezclar fibras de diferentes materiales. O también puede ser utilizado, para disminuir el tiempo de proceso, ya que los flujos utilizados en electrohilado son muy pequeños (van de 0.15 mL/h a 1 mL/h), por tanto, los tiempos requeridos son grandes. Pero hay que tomar en cuenta que puede presentarse la interferencia entre las fibras electrohiladas.

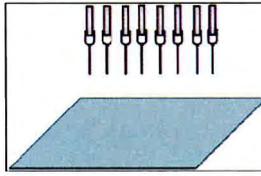


Figura 8. Contenedores múltiples.

C) Colector con rotación [41] (Figura 9): La ventaja en este tipo de colector, es que se puede obtener una gran área superficial de fibras alineadas. La desventaja, podría ser que las fibras se rompan debido a una velocidad de rotación muy alta.

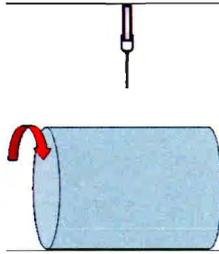


Figura 9. Colector con rotación.

D) Electrodo paralelos [42] (Figura 10): En este caso, se facilita la obtención de fibras altamente alineadas. Además la membrana fibrosa puede ser fácilmente transferible a otro sustrato. El inconveniente que se presenta, es que la membrana elaborada no es muy gruesa.

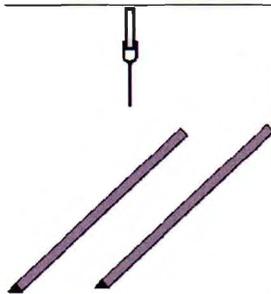


Figura 10. Colector con electrodos paralelos.

E) Serie de contraelectrodos [43] (Figura 11): Si se requiere de una membrana fibrosa entrecruzada, este sistema es el indicado. La desventaja es que el área está limitada y que la membrana obtenida es delgada.

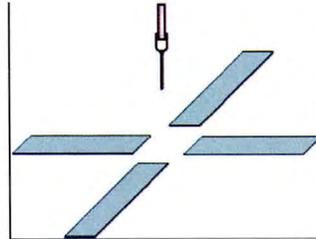


Figura 11. Colectores con serie de contraelectrodos.

F) Colector en disco [44] (Figura 12): Además de obtener fibras altamente alineadas (orientadas), este colector es capaz de acomodar ordenadamente dichas fibras. El problema, es que el área es muy pequeña y también que la alineación u orientación de las fibras no es la misma cuando el depósito de las fibras ya es grueso.

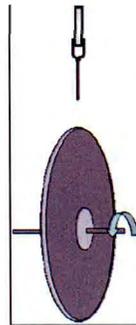


Figura 12. Colector en disco.

G) Anillos colectores en paralelo [45] (Figura 13): Con este tipo de sistema se pueden elaborar hilos torcidos. Uno de los anillos tiene que rotar para torcer la fibra depositada.

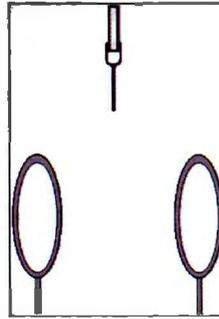


Figura 13. Anillos colectores en paralelo.

H) Colector con baño [46] (Figura 14): Usando un baño, pueden ser fabricadas fibras continuas de gran longitud y con gran alineamiento (orientación). Pero la velocidad de colección es relativamente lenta.

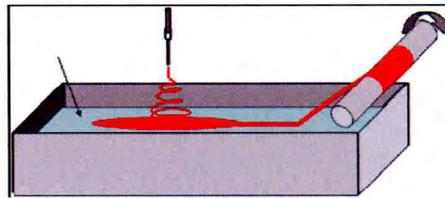


Figura 14. Colector con baño.

I) Láminas en línea [47] (Figura 15): En este sistema, las fibras pueden ser removidas fácilmente del colector. Asimismo, las fibras producidas están altamente alineadas. La desventaja es que el depósito de las fibras esta limitado a la altura de las placas.

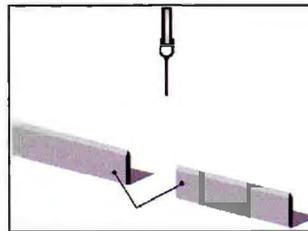


Figura 15. Colector con láminas en línea.

4.3. Características de las fibras

El proceso de electrohilado da como resultado fibras con diámetros desde nanométricos hasta micrométricos, es decir, extremadamente finas. Lo que les proporciona la característica de tener una gran área superficial. Esto explica la necesidad de estudiar a las fibras en una red [3].

- **4.3.1. Objetivos de la caracterización**

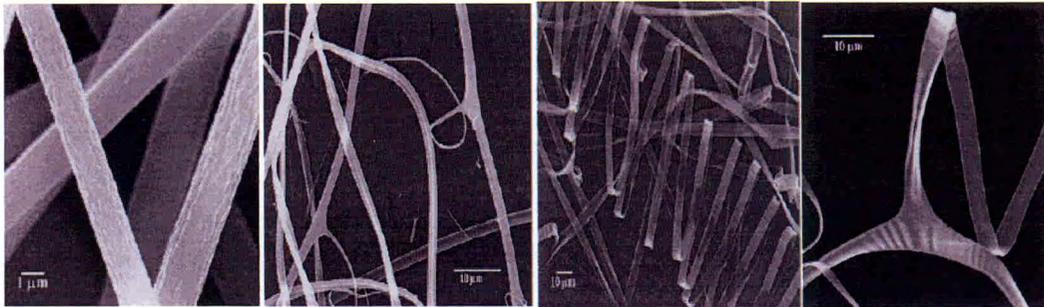
Aunque el proceso de electrohilado data de muchos años atrás, no se ha investigado demasiado en el campo de caracterización. La demanda de las fibras electrohiladas en una extensa variedad de áreas, ha influenciado al desarrollo en la caracterización y pruebas técnicas para las membranas producidas.

El análisis de las redes electrohiladas ayuda al mejoramiento de las fibras y su desempeño. Algunas de las razones para la caracterización son la comprensión y el control del proceso, así como las propiedades de las fibras.

- **4.3.2. Formas de fibras por Electrohilado**

Las morfologías de las fibras electrohiladas han sido estudiadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM). Existe una amplia variedad de formas, donde se incluyen fibras cilíndricas, con ramificaciones, listones planos y listones con otras formas, Figura 16 a, b, c, d respectivamente. Esto puede ser debido a varias razones incluyendo, la eyección de chorros pequeños, la separación de la gota en varios hilos pequeños o de la inestabilidad de la gota. El estiramiento del hilo y la evaporación del solvente también cambian la forma y la carga por unidad

de área del hilo o fibra [48]. La variación en la longitud de las fibras continúa sin ser cuantificado, pero seguramente es debido a la alta velocidad de estiramiento y la corriente del aire.



Sureeporn Koombhongse, W.L., Darrell H. Reneker., Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 39: p. 2598-2606.

Figura 16. Formas de fibras por electrohilado. a) cilíndricas, b) con ramificaciones, c) listones planos y d) listones con otras formas.

● 4.3.3. Diámetro de fibra y su distribución

Las mediciones de los diámetros de fibra en electrohilado que han sido reportadas en la literatura se basan en varias técnicas. Se han utilizado diversos instrumentos para medir los diámetros de la fibra, principalmente microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio electrónico de transmisión (TEM) y Microscopio de fuerza atómica (AFM). El análisis se realiza gracias a la captura de imágenes a través de este equipo y se les llama micrografías.

No hay una técnica estándar para la medición del diámetro de fibra y el análisis de su distribución. Para eliminar los errores posibles, el caso ideal en medición de fibras para electrohilado sería el producir una buena imagen de la red a una magnificación conveniente utilizando técnicas de microscopio electrónico y entonces analizar la imagen. En la actualidad existen diversos programas, que con una calibración apropiada pueden auxiliarnos con la medición de los diámetros.

● **4.3.4. Orientación de la fibra**

Uno de los propósitos en la producción de fibras es la obtención de redes que resulten con las mismas propiedades en todas direcciones. El acomodo de las fibras colectadas usualmente es aleatorio. Algunas ocasiones tienen un acomodo específico dependiendo del movimiento del colector en una dirección particular, del acomodo de los electrodos en el caso de un colector fijo o simplemente por el arrastre del aire [3, 15, 40-47].

La distribución espacial de las fibras en una red es una característica importante ya que influye significativamente en las propiedades físicas y mecánicas de la red. Esto también puede ser analizado por medio de microscopía.

4.4. Aplicaciones para las fibras

La técnica de electrohilado es muy interesante, y tiene gran potencial debido a que puede fabricar fibras con diámetros nanométricos. En años recientes, el interés científico en el electrohilado ha crecido notoriamente, lo que indica la importancia que tendrá en los siguientes años.

Cuando se habla de tamaños micrométricos y nanométricos, se habla de una nueva característica, el área superficial por unidad de masa aumenta, lo cual es un factor determinante en varios usos. Por citar algunos ejemplos [49-52]:

- * En la industria de filtros y membranas [50].
- * Área de catálisis, donde el requerimiento esencial es el número de sitios activos por unidad de volumen [51].
- * Industria textil [50].
- * Reforzar materiales compuestos [49].

- Agricultura, en la absorción de fertilizantes o pesticidas [50]
- Sector biomédico: En la reconstrucción de órganos, piel y cartílago, en la liberación de drogas, prótesis, nervios y vasos sanguíneos artificiales y biosensores [53, 54].
- Sensores [52, 55].

Como ya ha sido mencionado, en el método de electrohilado se pueden utilizar diversos polímeros, por consecuencia, el número de aplicaciones aumenta según el polímero utilizado. Se busca que las fibras obtenidas en este trabajo de investigación sean aplicadas en el área de sensado, utilizando polímeros fluorescentes sensibles a iones metálicos, específicamente, hierro. Es por eso que a continuación se presentan aspectos involucrados a la fluorescencia y a los polímeros conjugados.

4.5. Fluorescencia

La fluorescencia es la propiedad de una sustancia para emitir luz cuando es expuesta a radiaciones de diferente tipo, entre los que se incluyen la luz ultravioleta, rayos catódicos o rayos X. Las radiaciones absorbidas son emitidas a una longitud mayor a la incidente.

En el proceso, una molécula absorbe un fotón de alta energía, el cual es emitido como un fotón de baja energía (mayor longitud de onda). Por lo tanto, existen una amplia variedad de colores, dependiendo de la longitud de onda emitida. La diferencia de energía entre la absorción y la emisión, es disipada principalmente como calor (vibraciones moleculares). Todo el proceso es muy corto (millonésimas de segundo)[56].

- **4.5.1. Polímeros conjugados fluorescentes**

Macromoléculas conjugadas capaces de emitir luz. Los polímeros fluorescentes pueden ser considerados, en lenguaje coloquial, como plásticos que son capaces de emitir luz en. Combinan en muchos casos las propiedades electrónicas de los metales con el bajo precio y facilidad de procesado de los plásticos. Los polímeros conjugados fluorescentes presentan simples, dobles o triples enlaces alternados, ver Figura 17. El solapamiento de los orbitales π de enlace y π^* de antienlace, permite obtener una deslocalización continua de electrones a lo largo de la cadena, lo que permite el flujo libre de electrones. Estos materiales presentan propiedades intrínsecas de semiconducción. La longitud de onda de emisión depende principalmente del grado de conjugación/deslocalización electrónica, el cual puede ser controlado por la modificación de la estructura química. Por esto, tienen una potencial aplicación en áreas como la electrónica, la óptica y recientemente en el área de sensado. Los polímeros fluorescentes se están aplicando como diodos emisores de luz, en celdas fotovoltaicas, como sensores para detectar distintos tipos de compuestos o como sustitutos de cristales líquidos en pantallas de teléfonos móviles o pantallas de televisión [52, 57-60].

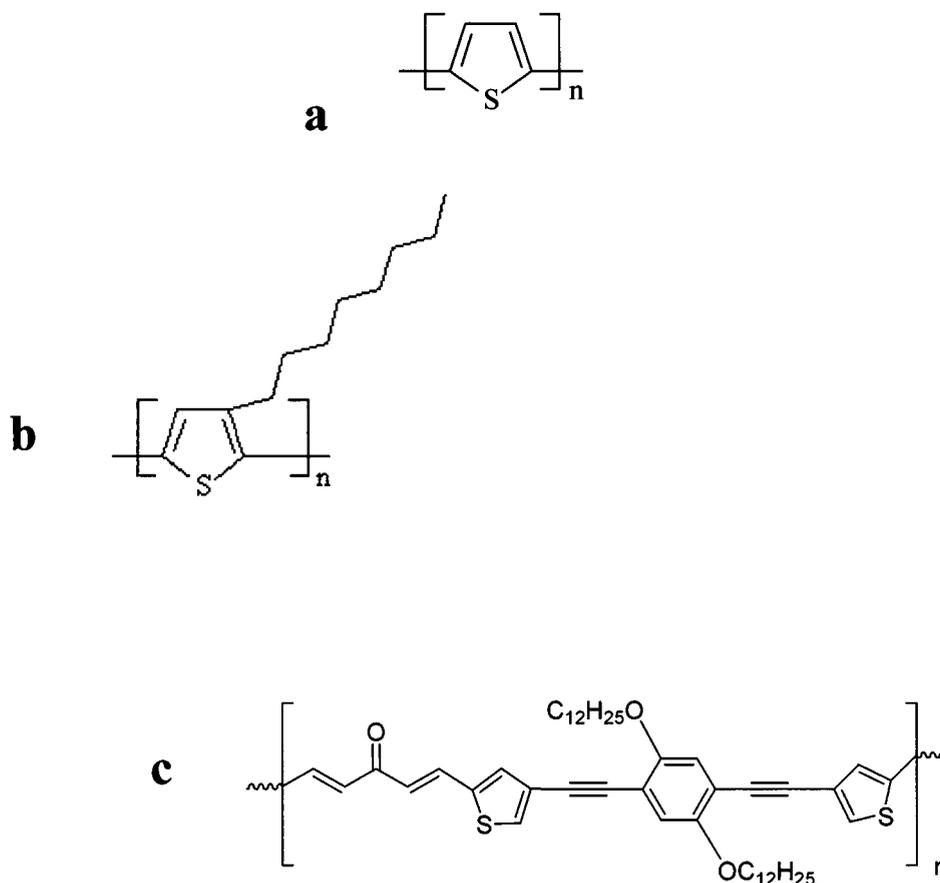


Figura 17. Polímeros fluorescentes, a) Politiófono, b) Poli3-Octiltiófono (P3OT) y c) Poli-1-(4-(2-(2,5-bis(dodecanoxi)-4-(2-(5-etiniltiofen-3-il)etinil)fenil)etinil)tiofen-2-il) hepta -1,4-dien-3-ona (P(EOC12-Co-TiDO)).

En este trabajo se utilizaron dos polímeros fluorescentes: el P3OT y P(EOC12-Co-TiDO) (ver Figura 17 b y c). El P3OT, proporcionado por el Dr. Rodolfo Cruz Silva del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, CIICAp. (Apéndice 1). Fue sintetizado por polimerización oxidativa directa, usando FeCl₃ en un disolvente orgánico, como lo es el cloroformo. El P3OT, además de ser fluorescente, es un polímero conductor y debido a las cadenas introducidas, es soluble y procesable. El segundo fue el P(EOC12-Co-TiDO), proporcionado por el Dr. Eduardo Arias Marín del Centro de Investigación en Química Aplicada, CIQA, Apéndice 2. El P(EOC12-Co-TiDO) es un nuevo copolímero, apenas sintetizado, compuesto por tiofenos y

feniletinilenos. Es un polímero altamente soluble en solventes orgánicos y también posee la propiedad de conducción.

- **4.5.2. Polímeros fluorescentes en electrohilado**

Hasta ahora, como ya se ha mencionado, se han fabricado membranas fibrosas de diferentes tipos de polímeros, incluyendo polímeros comerciales, conductores, biopolímeros y cristales líquidos poliméricos. Otra clase de polímeros empleados en este proceso, son los fluorescentes. Una de las desventajas de estos materiales en el proceso de electrohilado es su baja viscosidad, la cual, como se dijo anteriormente es uno de los parámetros de mayor importancia.

Para poder obtener membranas fibrosas a partir de polímeros fluorescentes se pueden utilizar los tres tipos de configuraciones. En caso de la configuración típica, es necesario mezclar el polímero fluorescente con otro polímero que aumente la viscosidad de la solución final. Si el polímero fluorescente no es mezclado, entonces se puede manejar el sistema lado a lado o concéntrico, donde una solución polimérica viscosa arrastra al polímero fluorescente y se forma la fibra.

A continuación se describen algunas de las principales características de los polímeros que han sido utilizados para la preparación de fibras.

4.6. Polivinilpirrolidona

La polivinilpirrolidona (PVP) es un polímero sintético importante, reportado por primera vez en una patente casi 60 años atrás. Tiene buenas propiedades de adhesión, baja toxicidad química y además es soluble tanto en agua como en la mayoría de los disolventes orgánicos. Este polímero también es ampliamente utilizado en la industria, aplicándolo en farmacéuticos, cosméticos, adhesivos, detergentes, pinturas, electrónicos y materiales de ingeniería biológica. En la Figura 18 se muestra la estructura de la PVP.

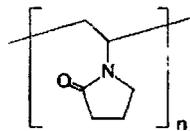


Figura 18. Polivinilpirrolidona (PVP).

El uso de PVP con el método de electrohilado fue reportado por primera vez por Bognitzi y col. en el año 2001. Obtuvieron fibras de una mezcla de poliláctico (PLA) y PVP.

Es bien conocido que la morfología y el tamaño de las fibras electrohiladas dependen fuertemente de las propiedades de la solución, como la viscosidad y la tensión superficial. En general, la concentración es el factor de mayor importancia ya que determina la viscosidad de la solución, mientras que el valor de la tensión superficial depende del polímero y del solvente. En este caso, con las soluciones de PVP se obtienen viscosidades buenas para el proceso de electrohilado [61].

4.7. Poliamida 6

La poliamida 6, es un polímero sintético que pertenece al grupo de las poliamidas, por tanto, también se le conoce como nylon 6. El homopolímero de la poliamida 6 tiene la siguiente estructura química, como resultado de la polimerización de la ϵ -caprolactama, Figura 19.

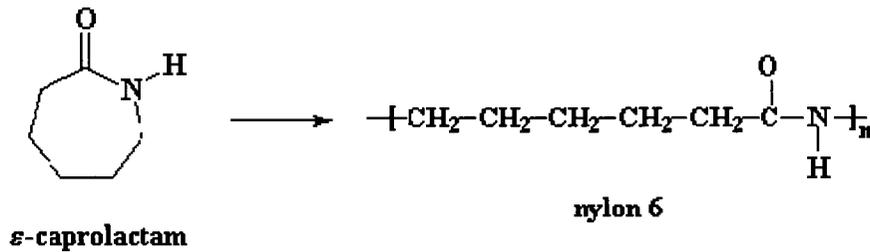


Figura 19. Monómero de ϵ -caprolactama y su polímero, la poliamida 6 (nylon 6).

La poliamida 6 tiene una cristalinidad del 60%, lo que la caracteriza por.

- * Elevada rigidez y dureza
- * Buena resistencia al impacto
- * Gran capacidad de soportar cargas dinámicas
- * Amortiguación de ruido y vibraciones
- * Resistencia a la abrasión y desgaste
- * Buenas propiedades de deslizamiento
- * Buena estabilidad a la deformación térmica
- * Resistencia a productos químicos, solventes aromáticos,
e hidrocarburos en general.
- * Buen aislante

La poliamida 6 ha sido ampliamente utilizada como un importante plástico de ingeniería y como fibra sintética. El Nylon es el material del que esta hecho la primer fibra sintética comercializada, la cual es usada en todo el mundo ya sea en

ropa, cerdas de cepillos o alfombras. Conjuga excelentes propiedades mecánicas y buena solubilidad, y por estas razones luce como una buena opción para la técnica de electrohilado y sus aplicaciones [62-65].

4.8. Polimetilmetacrilato

El poli(metilmetacrilato) (PMMA) es un termoplástico amorfo que se obtiene de la polimerización del monómero metil metacrilato, Figura 20. Pertenece a la familia de los poliésteres, y en forma mas especifica a los acrilatos.

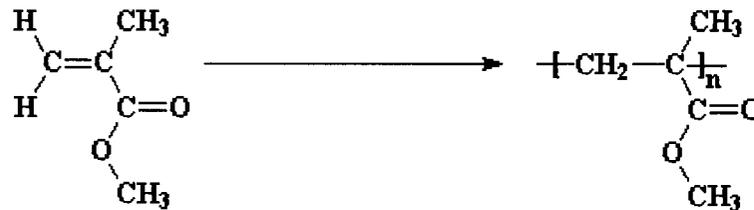


Figura 20 Monómero de metacrilato de metilo y su polímero, poli(metilmetacrilato) (PMMA).

El PMMA tiene propiedades como elevada transparencia, excelente resistencia a la intemperie, presenta resistencia mecánica moderada, elevada rigidez, dureza y resistencia al impacto.

Puede solubilizarse en etil acetato, dicloroetileno, tricloroetileno, cloroformo y tolueno. Esta fue una de las razones por las que se eligió este polímero, así se facilita la mezcla con los polímeros fluorescentes, que también son solubles en algunos de los disolventes mencionados [66, 67].

5. Parte Experimental

5.1. Reactivos, Equipos y Material

Para la realización de la presente investigación se utilizaron los siguientes reactivos, equipos y materiales:

5.1.1. Reactivos

- Agua desionizada (H_2O) obtenida por columna de intercambio iónico Cole Parmer (Resistencia 18.1 M Ω).
- Alcohol Etilico, C_2H_5OH , P.M. 46.07, P. Eb. 78.3 C, densidad 0.79, J. T. Baker.
- Cloroformo, $CHCl_3$, P.M. 119.38, P. Eb. 62 C, densidad 1.48, Jalmek.
- Tolueno, C_7H_8 , P.M. 92.14, P. Eb. 111 C, densidad 0.867, Jalmek.
- Nitrometano, CH_3NO_2 , P.M. 61.04, P. Eb. 101.2, densidad 1.127, Aldrich.
- Cloruro férrico, $FeCl_3$, P.M. 162.21, Aldrich.
- Polivinilpirrolidona PVP, $[-C_6H_9NO-]_n$, P.M. 360 000, Sigma.
- Polimetilmetacrilato PMMA, $[-C_5H_8O_2-]_n$, P.M. 120, 000, Aldrich.
- Poliamida 6, Ultramid Basf, B3K UN, Moldeo por inyección.
- Poli 3-Octiltiofeno P3OT, proporcionado por el Dr. Rodolfo Cruz Silva del CIICAp (Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas) Cuernavaca, Morelos. En el Apéndice 1 se describe su síntesis.

- Poli-1-(4-(2-(2,5-bis(dodecanoxi)-4-(2-(5-etiniltiofen-3-il)etnil)fenil)etnil)tiofen-2-il)hepta-1,4-dien-3-ona (P(EOC12-Co-TiDO)), proporcionado por el Dr. Eduardo Arias del CIQA (Centro de Investigación en Química Aplicada) Saltillo, Coahuila. En el Apéndice 2 se muestra su síntesis.

5.1.2. Equipos

- Fuente de poder Spellman High Voltaje Electronics Corp. CZE1000R, 0 a 30 kv.
- Bomba de inyección Vernon Hills, Illinois 60061 Cole Parmer.
- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Top Com 510.
- Espectrómetro UV-Visible UV-2401PC, Shimadzu UV2401PC.
- Espectrómetro de Fluorescencia LS 50 B Perkin Elmer.
- Microscopio Láser Confocal de Barrido LSM Pascal 5 Axioplan 2 Carl Zeiss.
- Spin Coater WS-400B-6NPP-LITE Laurell.
- Spin Coater hecho en laboratorio.
- Lámpara de UV 9815 series stands Cole Parmer.
- Microscopio de Fuerza Atómica, Modelo Nanoscope Dimension III System Digital Instruments.
- Reómetro UDS 200 de Paar Physica acoplado a un baño de calentamiento Julabo modelo F25.

5.1.3. Material

- ITO plástico, PET con capa de Óxido de Indio In_2O_3 , Resistencia 35 Ohm, Aldrich.
- Jeringas plásticas plastipak 5 ml. B-D Becton Dickinson.

- Agujas
- Aguja de punción, 17 G* 1 ½" (38 mm), Ø ext. 1.40 mm, Punzocat.
- Papel aluminio.
- Pinzas.
- Caimanes.
- Alambre de Cobre.

5.2. Preparación de soluciones poliméricas para electrohilado

5.2.1. Solución de PVP

Para la preparación de 10 mL de una solución polimérica de PVP, se mezclaron 8.5 mL de etanol y 1.5 mL de agua desionizada que se utilizaron para disolver la cantidad necesaria de PVP, según la concentración deseada. Las concentraciones utilizadas fueron de 6, 8 y 10% en peso de PVP. Los polímeros y los disolventes se mantuvieron en agitación durante dos horas hasta obtener una solución homogénea.

5.2.2. Solución de Poliamida 6

Para esta solución se pesaron 1.5 g de poliamida 6, que posteriormente se disolvieron en ácido fórmico. Antes de aplicar agitación los pellets de poliamida 6 se mantuvieron en contacto con el solvente durante 12 horas para permitir el hinchamiento de los mismos, posteriormente se aplicó agitación vigorosa durante dos horas hasta alcanzar la completa disolución del material polimérico.

5.2.3. Solución de PMMA-P3OT

Se pesaron 1.75 g de PMMA y diferentes cantidades de P3OT, según la concentración deseada (de 0.01 a 1% en peso). A continuación se agregaron 10 mL de cloroformo y se dejó en agitación constante por 12 horas.

5.3. Electrohilado

A continuación, se muestran los procedimientos, parámetros y configuraciones, correspondientes a los polímeros utilizados con el método de electrohilado.

En el electrohilado hay que tomar en cuenta las siguientes medidas de seguridad, ya que se trabaja con alto voltaje.

- * Aislar la fuente de poder y aterrizarla, ya que se puede presentar una descarga eléctrica de energía.
- * Aislar el sistema de electrohilado (bomba, contenedor y colector).
- * Los cables conectados a la fuente de poder, deberán estar aislados y separados entre si una distancia mínima de 5 cm.
- * Al operar el equipo nunca poner en contacto simultáneamente una tubería de tierra y la línea de corriente (aunque se tome del aislante).
- * No operar el equipo con las manos húmedas.
- * Utilizar de preferencia zapatos con suela de hule.
- * Al apagar el equipo, descargarlo haciendo corto entre la tierra y la línea de corriente (aunque el equipo sea apagado se queda con carga almacenada que tiene que ser descargada).

5.3.1. Electrohilado para PVP y P3OT concéntrico

En este proceso, se emplearon dos soluciones debido a que el P3OT por si solo no es capaz de formar fibras por electrospinning, ya que en solución tiene baja viscosidad: 1) solución de P3OT y 2) solución de PVP (ayudante de proceso). Entonces, para formar una fibra de este material, fue necesaria una solución viscosa, que al momento de formar su fibra, arrastre la solución de P3OT y forme simultáneamente una fibra con este material. Tal es el caso del PVP en solución para utilizar en el electrohilado.

Una vez especificado lo anterior, se puede describir el procedimiento: La solución de PVP es depositada en el contenedor externo, mientras que a la solución de P3OT le corresponde el contenedor interno Fig. 21. Se coloca la jeringa que contiene a la solución de P3OT en la bomba de inyección. Posteriormente, los cables son conectados, el electrodo con carga positiva se conecta a la aguja por donde pasa la solución de PVP y el de carga negativa es conectado al colector. Se sitúa la aguja a la distancia requerida del colector y por último, se aplica una diferencia de potencial eléctrico para iniciar la formación de las fibras (Figura 21).

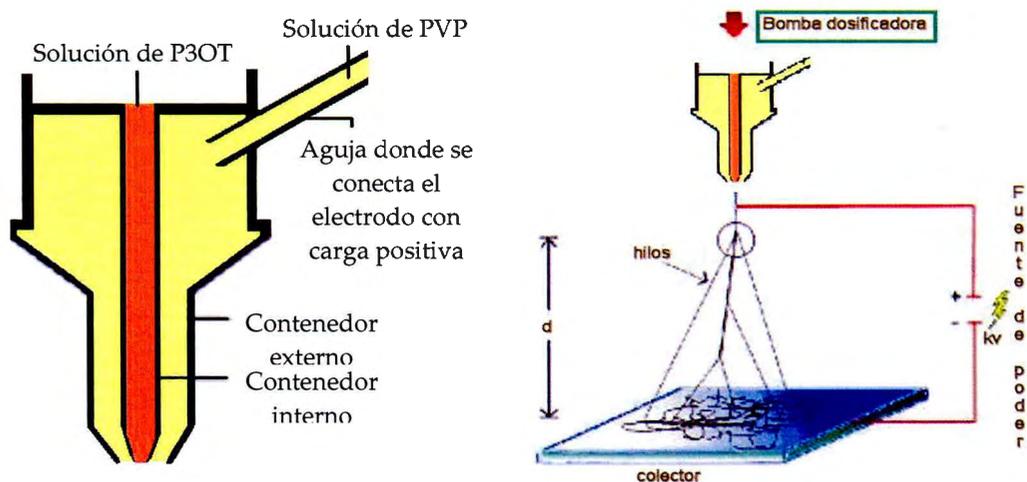


Figura 21. Sistema de Electrohilado concéntrico para soluciones de PVP y P3OT.

Los parámetros utilizados para electrohilado fueron: Voltaje 12 Kv, distancia 15 cm y flujo (bomba de inyección) 0.36 mL/h.

Los parámetros, configuración y proceso mencionados, se utilizaron con diferentes concentraciones de PVP: 6.0 %, 8.0 % y 10.0 % en peso. Ésta variación en la concentración fue para determinar las condiciones para obtener una membrana fibrosa con la morfología apropiada en los estudios de sensado.

5.3.2. Electrohilado para PVP y P3OT lado a lado

Para el electrohilado lado a lado, se usaron el mismo par de soluciones que en la configuración concéntrica: solución de PVP y solución de P3OT. La diferencia entre la configuración concéntrica y la de lado a lado, es el acomodo de los contenedores.

La metodología es la siguiente: Colocar cada solución en un contenedor (jeringa). Listo lo anterior, los contenedores se instalan en la bomba de inyección y se conectan los cables, el caimán con carga positiva se conecta a las agujas de ambos contenedores (las cuales están unidas en sus extremos) y el caimán con carga negativa va hacia el colector. Después, se ubican el extremo de la aguja y el colector a una distancia predeterminada para finalmente, encender la fuente de poder y entonces empezar la elaboración de las fibras (Figura 22).

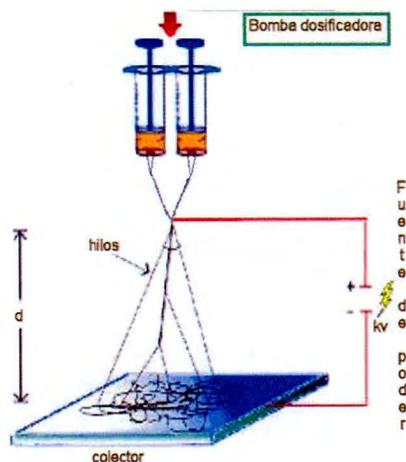


Figura 22. Sistema de Electrohilado lado a lado para soluciones de PVP y P3OT.

Los parámetros utilizados para electrohilado fueron: Voltaje 12 Kv, distancia 15 cm y flujo (bomba de inyección) 0.36 mL/h.

Con esta configuración, gracias al acomodo de los contenedores, se logró controlar y aplicar el mismo flujo para las dos soluciones.

Se debe mencionar que todas las membranas fibrosas obtenidas a partir de PVP y P3OT, ya sea por electrohilado concéntrico o lado a lado, fueron enjuagadas con etanol/agua, con el fin de remover el PVP. Recordemos que el objetivo es obtener membranas únicamente de P3OT, pero a su vez veremos la importancia que tiene su obtención de acuerdo a la concentración del PVP manejada en el proceso de electrohilado.

5.3.3. Electrohilado para Poliamida 6

En el electrohilado para poliamida 6, se manejó la configuración típica, esto quiere decir, que sólo se utilizó una solución y un contenedor. La solución de poliamida 6 es depositada en el contenedor y posteriormente se coloca en la bomba de dosificación. Se acoplan los electrodos en el orden ya mencionado, se

mide la distancia demandada, para concluir con el encendido de la fuente de poder Figura 23.

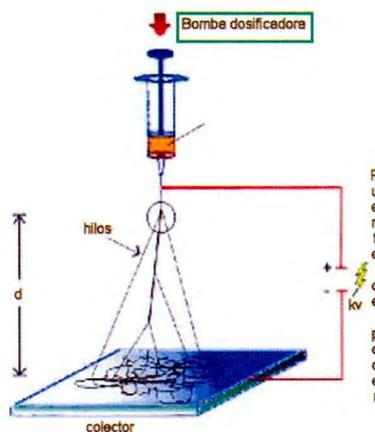


Figura 23. Sistema de Electrohilado típico para soluciones de poliamida 6.

Los parámetros utilizados para electrohilado fueron: Voltaje 15 Kv, distancia 15 cm y flujo (bomba de inyección) 0.20 mL/h.

5.3.3.1. Recubrimiento de la membrana fibrosa de poliamida 6 por Spin Coating

Como ya ha sido mencionado, la finalidad en esta investigación es la obtención de fibras con características fluorescentes. En este caso, primero se elaboraron las fibras (de poliamida 6) y posteriormente se recubrieron con uno de los polímeros fluorescentes descritos en esta sección.

Se eligió al nylon después de revisar la literatura y observar que con este polímero se obtienen fibras con diámetros muy pequeños, aproximadamente entre los 60 nm y los 200 nm [32,62-65].

Para recubrir las membranas hechas a partir del nylon se utilizaron los siguientes polímeros fluorescentes:

- El poli3-octiltiofeno (P3OT)
- poli-1-(4-(2-(2,5-bis(dodecanoxi)-4-(2-(5-etiniltiofen-3-il)etinil)fenil)etinil)tiofen-2-il)hepta-1,4-dien-3-ona (P(EOC12-Co-TiDO))

El recubrimiento se llevó a cabo con la técnica de recubrimiento por centrifugado, mejor conocida como *spin coating*. El *spin coating*, se basa en la fuerza centrífuga para formar una película de cierta solución sobre un sustrato.

El procedimiento es sencillo: se deposita una cantidad de la solución en el centro del sustrato y gracias a la fuerza centrífuga, la solución se difunde por todo el sustrato formando una película. El espesor de dicha película es uniforme pero dependiente de las revoluciones que se empleen (Figura 24).

La evaporación del solvente es un punto importante, es por eso, que son solo ciertos solventes los que se pueden utilizar.



Figura 24. Recubrimiento por Spin Coating.

Las revoluciones por minuto (rpm) utilizadas en el spin coater WS-400B-6NPP-LITE fueron 3500.

En el caso del spin coater hecho en laboratorio, no se tuvo un control tan preciso de los parámetros.

5.3.4. Electrohilado para PMMA-P3OT

Se pensó en la opción de mezclar el polímero fluorescente con otro polímero que se disolviera en el mismo solvente, para así, poder aumentar la viscosidad. Tal es el caso del PMMA, que se disuelve en el cloroformo y proporciona una buena viscosidad.

Una vez que tenemos la solución de PMMA-P3OT, se siguen los pasos ya mencionados para el electrohilado típico: Se coloca la solución en el contenedor, se ubica en la bomba de dosificación, se conectan las cargas, se dispone la distancia y se enciende la fuente de poder.

Los parámetros utilizados para electrohilado fueron: Voltaje 19-20 Kv, distancia 10 cm y flujo (bomba de inyección) 0.80 mL/h.

5.4. Caracterización de las membranas fibrosas

La caracterización para las diferentes membranas obtenidas se realizó por medio de las técnicas que se describen en los siguientes apartados.

Cabe mencionar que la Espectroscopía UV-Visible solo fue utilizada para los polímeros fluorescentes en solución, debido a que las membranas obtenidas no permitían la lectura por su opacidad, que se genera durante el procesado de los polímeros utilizados.

5.4.1. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las fibras se obtuvo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Previo al análisis por SEM, las muestras de cada una de las membranas fueron secadas en una estufa a 50 °C y mantenidas en un desecador. Se utilizó un recubrimiento Au-Pd (oro-paladio), el voltaje utilizado fue de 12 -15 kV y la distancia de trabajo fue de 18 mm sin inclinación.

Con las imágenes de SEM y el programa Carnoy 2, se hicieron las mediciones del diámetro de las fibras y mediante el uso de otro programa llamado Origin se obtuvo su distribución.

5.4.2. Caracterización por Espectroscopía UV-Visible

Para conocer la longitud de onda a la que se debe excitar el material, nos es de utilidad un espectrómetro UV- visible, con el cual conocemos la longitud máxima de absorción. Se empleó espectrofotometría UV-Visible en el modo absorción, en el intervalo de longitud de onda de 300 a 700 nm con una celda de 1 cm de longitud.

5.4.3. Caracterización por Espectrómetro de Fluorescencia

La espectroscopía de fluorescencia es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de materiales fluorescentes. Gracias a esta técnica de caracterización podemos conocer la longitud de onda a la que un material emite luz después de ser excitado. La longitud de onda de excitación se varió entre los 340 nm y los 360 nm, según la muestra. Por lo tanto, durante el registro del

espectro de emisión, la longitud inicial fue entre los 360 nm y los 380 nm (20 nm más que la longitud de excitación) y la longitud final fue de 650 nm a 700 nm. Las rejillas (slit) de excitación y emisión se variaron de los 8 nm a los 15 nm, mientras que la velocidad de barrido fue de 200 nm/min.

5.4.4. Caracterización por AFM

La morfología de las fibras también fue analizada por Microscopía de Fuerza Atómica. Se obtuvieron imágenes de topografía y contraste de fases utilizando el modo de vibración (tapping) con punta de silicón, una velocidad de barrido de 0.5 – 1 Hz. y se operó bajo condiciones ambientales. Las áreas de análisis van de las 16 a 225 μm^2 , dependiendo de cada muestra. Las imágenes fueron aplanadas (flattened) para eliminar el efecto de curvatura inducido durante el barrido.

5.4.5. Caracterización por Microscopía Láser Confocal de Barrido

El Microscopio Láser Confocal de Barrido, se utilizó para observar la fluorescencia de las fibras poliméricas preparadas por electrohilado. Los parámetros utilizados para el modo de fluorescencia fueron: una longitud de onda de excitación a 488 nm, entre 15-20% de transmisión, filtros de 560 y de 475-525 nm, y el pinhole 808 μm . También se utilizó en modo de reflexión, donde los únicos cambios fueron el tamaño del pinhole a 57 μm y el porcentaje de transmisión a 50.

5.4.6. Lámpara de UV

Aunque no es tan sensible como otras técnicas, (el espectrómetro de fluorescencia por ejemplo) ésta lámpara es de gran ayuda para observar de una forma rápida y sencilla la fluorescencia de las muestras.

5.5. Determinación de Viscosidad por Reometría

Para la determinación de las viscosidades de las soluciones utilizadas en electrohilado, se empleó un reómetro acoplado a un baño de calentamiento. Las geometrías utilizadas fueron cilindros concéntricos, con capacidad de 2.5 mL y una velocidad de corte de los 100 s^{-1} a los 1000 s^{-1} y arreglo de cono-plato (50 mm diámetro y 2° de inclinación) con una velocidad de corte de entre 0.1 s^{-1} y 1000 s^{-1} en la que fueron necesarios 1.5 mL de muestra aproximadamente. La temperatura de medición fue fijada en 25°C .

6. Resultados y Discusiones

El propósito de este trabajo de investigación fue el obtener membranas fibrosas mediante la técnica de electrohilado y a su vez, ampliar la oportunidad a nuevas aplicaciones de polímeros fluorescentes. Consideramos que podría ser ventajoso el incorporar polímeros fluorescentes en fibras flexibles. Por consiguiente la meta fue obtener un sistema para el sensado de metales con un polímero fluorescente incorporado en nanofibras flexibles de otros polímeros y determinar si conserva sus propiedades de fluorescencia después del proceso de electrohilado. En la literatura se han reportado algunos ejemplos para transformar algunos polímeros fluorescentes en nanofibras a través del proceso de electrohilado[68]. En este trabajo de investigación decidimos hacer un estudio que nos permitiera elegir un sistema apropiado para la obtención de nanofibras de un polímero fluorescente que eventualmente pudiera usarse en el sensado de iones metálicos. Los polímeros polivinilpirrolidona (PVP), poliamida 6 y polimetilmetacrilato (PMMA) fueron elegidos por sus propiedades de viscosidad para formar nanofibras por electrohilado. Por otra parte los polímeros poli(3-octiltiofeno) (P3OT) y poli-1-(4-(2-(2,5-bis(dodecanoxi)-4-(2-(5-etiniltiofen-3-il)etnil)fenil)etnil)tiofen-2-il) hepta-1,4-dien-3-ona (P(EOC12-Co-TiDO)), fueron elegidos por sus propiedades de fluorescencia. Debido a que no fue posible obtener nanofibras de los polímeros fluorescentes puros, se utilizaron los polímeros arriba mencionados como vehículos para formar un sistema combinado de nanofibras.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos de los experimentos realizados para la elaboración de membranas fibrosas con polímeros fluorescentes. Los datos presentados son el resultado del análisis y caracterización

de las fibras realizados con diferentes técnicas de Microscopía y Espectroscópicas. También se presentan los resultados de las mediciones realizadas de la viscosidad.

6.1. Determinaciones de la viscosidad para las soluciones utilizadas en electrohilado

Como ya se ha mencionado anteriormente, la viscosidad es uno de los parámetros más importantes en el proceso de electrohilado. Por tanto, se determinaron las viscosidades absolutas o dinámicas de las soluciones poliméricas utilizadas a velocidad de corte cero, ver Tabla 2.

Tabla 2. Valores de viscosidad absoluta para las soluciones utilizadas en electrohilado.

Solución	Viscosidad (cps)
PVP 6.0 %	100
PVP 8.0 %	205
PVP 10.0 %	290
PMMA 17.5 %	380
Poliamida 6 al 15 %	450

Los resultados obtenidos coinciden con lo esperado, a mayores concentraciones, la viscosidad aumenta. En el caso del PVP, las soluciones con los tres porcentajes utilizados (6.0, 8.0 y 10.0 % en peso) muestran valores satisfactorios para la obtención de fibras, así que podemos concluir que las viscosidades entre 100 cps y 300 cps son apropiadas para la obtención de fibras de PVP por el proceso de electrohilado. La viscosidad para el PMMA al 17.5% en peso es un poco mayor, alrededor de los 400 cps, con este polímero se lograron obtener fibras pero con un diámetro mayor al obtenido con las soluciones de PVP

y la poliamida 6, además, se presentaron gran cantidad de gotas. Las fibras con menor diámetro fueron obtenidas con la solución de poliamida 6, cuya viscosidad fue de 450 cps.

En la bibliografía revisada se encontraron algunos valores de la viscosidad para la solución de poliamida 6 (Nylon 6). Con una solución al 15.0 % en peso, el valor fue aproximado a los 400 cps [64], muy similar a la viscosidad determinada en el presente trabajo. En el caso del PVP, no podemos hacer comparación, ya que el PVP utilizado fue con un Peso Molecular de 360, 000 y el peso molecular reportado en otras publicaciones es de 1'300,000 [61]. Por ultimo, para el caso del PMMA, no existen muchos reportes en donde se utilice este polímero para obtener fibras mediante electrohilado y en los trabajos en donde se ha utilizado, no se reporta la viscosidad a pesar de ser uno de los parámetros de mayor importancia para el proceso [69].

6.2. Espectroscopía UV-Visible y de fluorescencia para polímeros fluorescentes

La técnica de espectroscopía de fluorescencia fue manejada para conocer la longitud de emisión de las soluciones de polímeros y fibras fluorescentes utilizadas en esta investigación. Y para conocer la longitud de onda de excitación fue utilizado un espectrómetro UV-visible.

6.2.1. Espectroscopía UV-Visible para P3OT

El primer polímero fluorescente utilizado fue el poli-(3-octiltiofeno), a continuación, en la Figura 25 se muestran los espectros de UV-visible obtenidos para el P3OT disuelto en cloroformo y el P3OT en película. En estos espectros

podemos apreciar una banda de absorción máxima a 435 nm para el polímero en solución y de 514 nm para el mismo polímero en película. El máximo de absorción, alcanzado a los 435 nm en solución, es el valor típico que se ha reportado para los poli3-alkiltiofenos, asociado con la transición π - π^* . Por otra parte, el pico a 514 se debe a la misma transición, solo que es común que se presente un corrimiento para el polímero en película, es decir, para el estado sólido. [70-73].

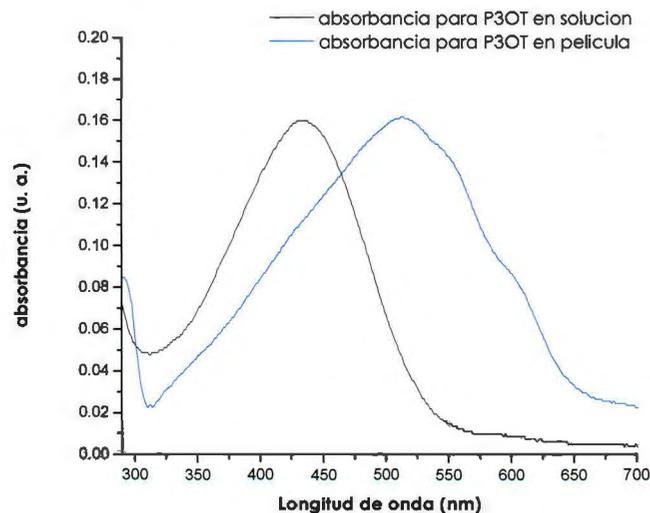


Figura 25. Espectros de UV-visible para el P3OT en solución y P3OT en película.

A las membranas fibrosas con el P3OT incorporado mediante la técnica de electrohilado, también se les hicieron estudios de Espectroscopía UV-Visible. Sin embargo, no fue posible obtener un espectro claro, debido a la alta opacidad que mostraron estos materiales.

6.2.2. Espectroscopía de fluorescencia para P3OT

La Figura 26 muestra los espectros de absorción y de emisión para el P3OT en solución. La longitud de onda máxima a la que absorbe este polímero es de 435 nm (utilizada como longitud de excitación), mientras que el pico de emisión máxima se aprecia a los 560 nm, por lo tanto hay un corrimiento de Stokes de 125 nm.

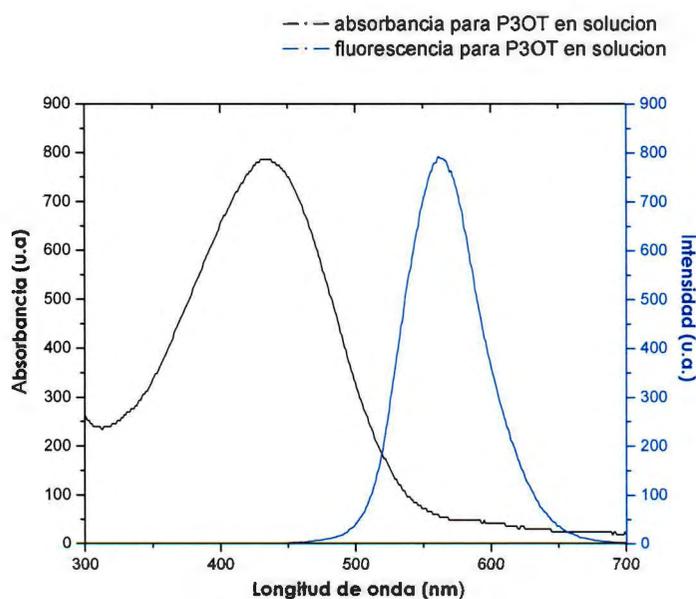


Figura 26. Espectros de absorción y fluorescencia para el P3OT en solución.

El análisis mediante espectroscopía de fluorescencia también fue realizado para el mismo material en forma de película. Para ello, la película se excitó utilizando longitudes de onda en el intervalo de los 500 nm a 520 nm, de acuerdo a los datos obtenidos en los espectros de absorción para una película de P3OT (en donde el máximo fue de 514 nm). Sin embargo a estas longitudes de onda no fue posible apreciar un pico de emisión.

Debido a los resultados obtenidos en el espectrómetro de fluorescencia, no fue confiable el uso de las membranas fibrosas que contienen P3OT para el estudio

de sensado de metales. Sin embargo, en una sección posterior, se podrá apreciar mediante el análisis por Microscopía Láser Confocal de Barrido, la fluorescencia que presentan estas membranas.

Con base en estos resultados, se decidió utilizar un segundo polímero fluorescente que nos permitiera abarcar la parte de sensado.

6.2.3. Espectroscopía UV-Visible para P(EOC12-Co-TiDO)

Otra opción para obtener membranas fibrosas para el sensado de metales, fue el utilizar un segundo polímero fluorescente denominado P(EOC12-Co-TiDO). En la Figura 27, se muestra el espectro UV-visible de este polímero. La solución de este polímero se realizó disolviendo el P(EOC12-Co-TiDO) en cloroformo. En el espectro se puede apreciar un pico máximo a los 429 nm, mientras que, cuando esta misma caracterización se realizó para el polímero en forma de película se detectaron dos picos, uno a los 443 nm y otro a los 483 nm. Es importante mencionar que como el P(EOC12-Co-TiDO) también es un polímero altamente conjugado, por consiguiente, el pico máximo que se observa alrededor de los 485 nm se puede atribuir a la transición π - π^* , y el máximo a los 443 nm se considera la replica vibrónica debido al acomodo que sufren las moléculas en el estado sólido.

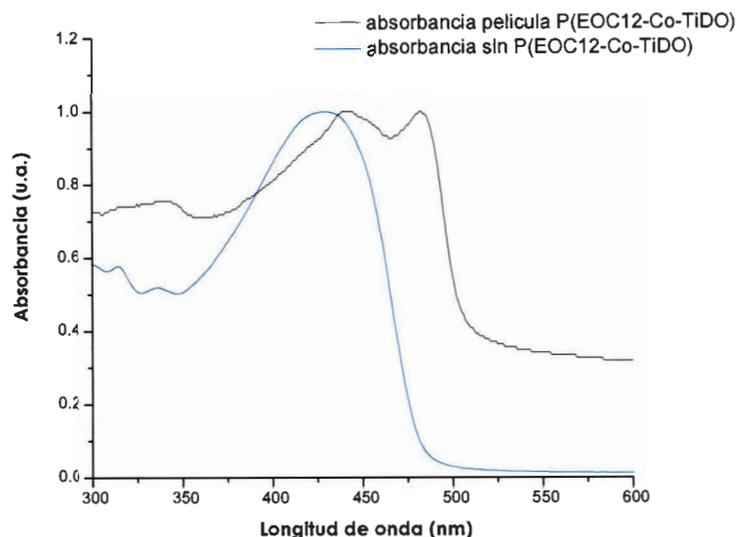


Figura 27. Espectros de UV-visible para el P(EOC12-Co-TiDO) en solución y P(EOC12-Co-TiDO) en película.

Nuevamente, solo se presentaron los espectros de absorbancia para el P(EOC12-Co-TiDO) en solución y película. Como ya se mencionó previamente con el P3OT, de nueva cuenta, la alta opacidad que muestran las membranas fibrosas obtenidas por electrohilado, no permitió obtener un espectro definido de absorbancia para este polímero.

6.2.4. Espectroscopía de fluorescencia para P(EOC12-Co-TiDO)

La espectroscopía de fluorescencia para el P(EOC12-Co-TiDO), en solución y película muestra los siguientes resultados. Para el P(EOC12-Co-TiDO) en solución, se utilizó una longitud de excitación de 419 nm, es decir, 10 nm por debajo del máximo obtenido en el espectro de absorción (429 nm); A dicha longitud de excitación, se aprecia una emisión a los 479 nm, ver Figura 28.

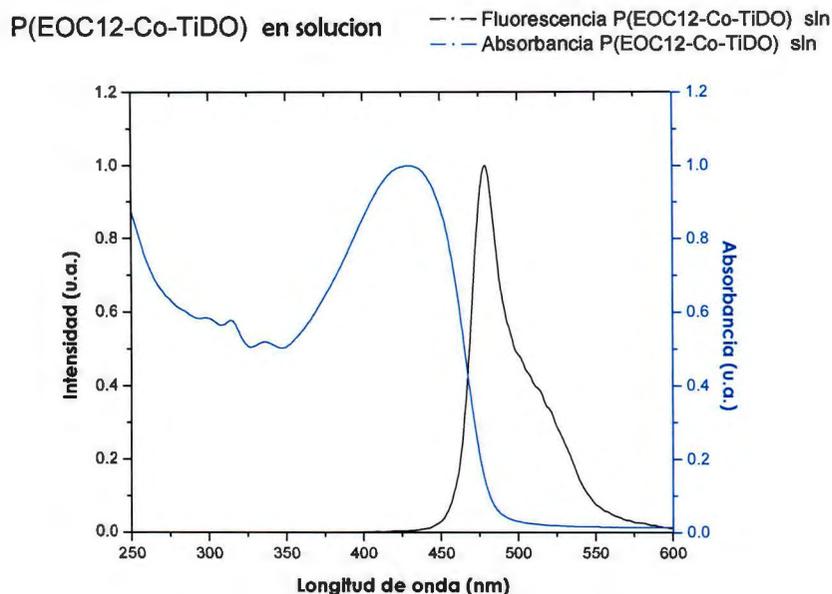


Figura 28. Espectros de absorción y fluorescencia para el P(EOC12-Co-TiDO) en solución.

En películas preparadas con P(EOC12-Co-TiDO) la longitud de excitación utilizada fue de 433 nm, nuevamente 10 nm por debajo del máximo de absorción (443 nm). A esta excitación se consigue un pico de emisión a los 497 nm, con un pequeño hombro a los 521 nm (Figura 29). El pequeño hombro es atribuido a la imagen especular de la réplica vibrónica mencionada en el espectro de absorción [57]. Debido a que el P(EOC12-Co-TiDO) es un polímero nuevo, compuesto por tiofenos y feniletinilenos, fue difícil encontrar referencias sobre el mismo.

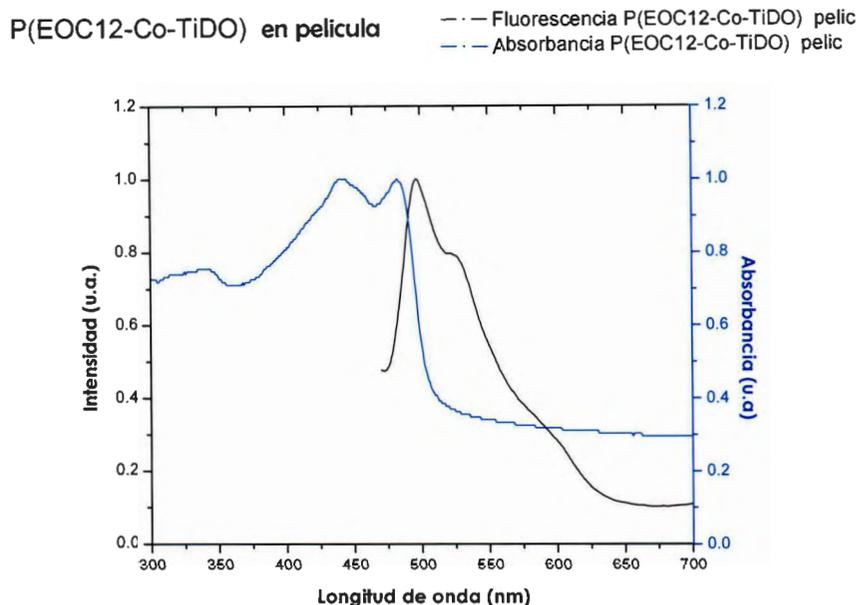


Figura 29. Espectros de absorción y fluorescencia para el P(EOC12-Co-TiDO) en película.

En la Figura 30, se presenta el espectro de fluorescencia correspondiente a la membrana fibrosa de P(EOC12-Co-TiDO) (preparada a partir del proceso de electrohilado típico, con una solución de poliamida 6 al 15% en peso y posteriormente recubierta con una solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% en peso). Asimismo, para poder comparar resultados, se presentan los espectros de fluorescencia obtenidos para el P(EOC12-Co-TiDO) en solución y en película. Se puede apreciar que el espectro para la membrana fibrosa con P(EOC12-Co-TiDO) cuenta con un máximo a los 490 nm, un valor intermedio entre los obtenidos para el polímero en solución y en película, 479 nm y 497 nm respectivamente .

Se debe aclarar que los espectros fueron normalizados para poder apreciar de mejor manera sus máximos. De hecho una de las ventajas al utilizar membranas fibrosas con polímeros fluorescentes es el aumento de la fluorescencia, debido a que se cuenta con una mayor área superficial. Más adelante se presentarán las gráficas que demuestran dicha ventaja.

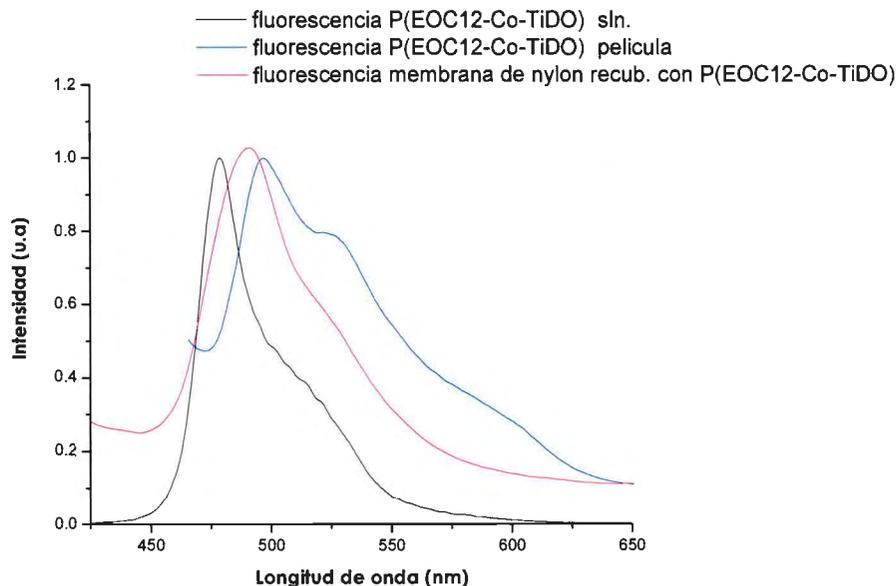


Figura 30. Espectros de fluorescencia para el P(EOC12-Co-TiDO) en solución, película y membrana fibrosa.

6.3. Membranas fibrosas de PVP y P3OT preparadas mediante electrohilado concéntrico

A continuación se presentan los resultados para la preparación de membranas fibrosas de PVP y PVP con P3OT. Las imágenes de microscopía presentadas pertenecen a las membranas fibrosas después de ser enjuagadas. Como ya se mencionó anteriormente, el objetivo es obtener membranas de P3OT, pero se verá el efecto de la concentración del PVP manejada en el proceso de electrohilado.

6.3.1. Membranas fibrosas preparadas con PVP al 6%

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para determinar el tipo de morfología que se presenta en estas fibras, se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), que es la técnica mas utilizada para la evaluación de este tipo de sistemas. La Figura 31 muestra las micrografías para las fibras de P3OT en las cuales se utilizó una solución de PVP al 6% en el electrohilado concéntrico. Con ésta concentración se obtuvieron fibras en general cilíndricas, con algunas aplanadas, tipo listón, mientras que la aparición de gotas fue mínima.

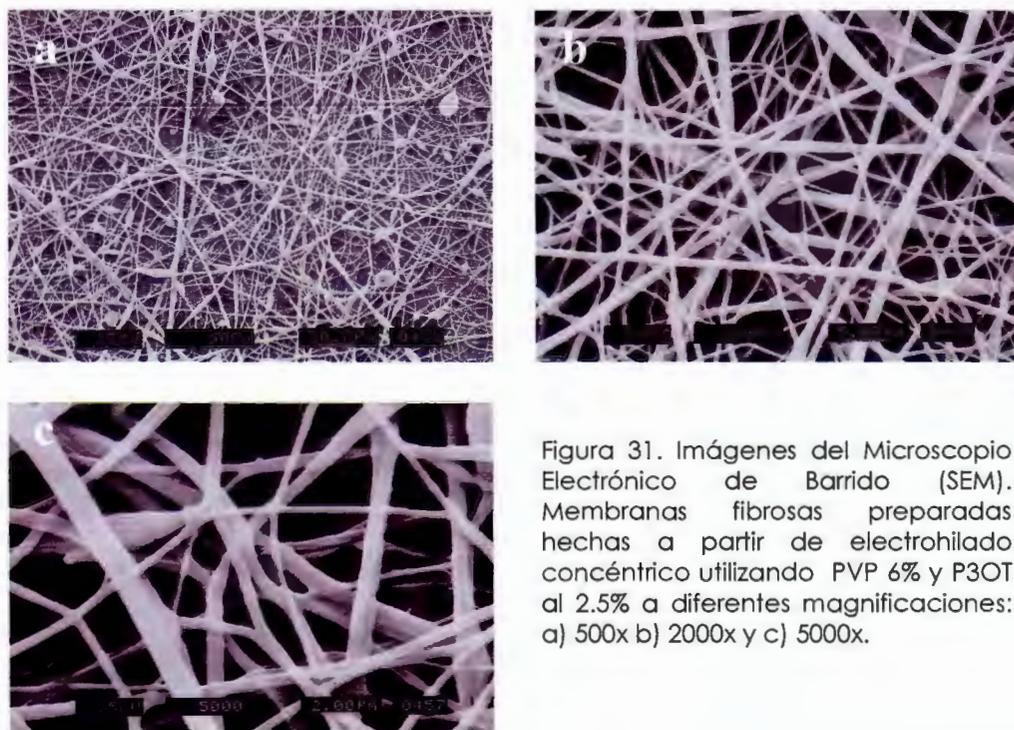


Figura 31. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas preparadas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 6% y P3OT al 2.5% a diferentes magnificaciones: a) 500x b) 2000x y c) 5000x.

La Figura 32 muestra la distribución de diámetros de las nanofibras en la membrana preparadas con PVP6%/P3OT2.5%. El intervalo de tamaños para estas fibras se ubica entre los 150 nm hasta 3 micras y con un diámetro promedio de los 500 nm.

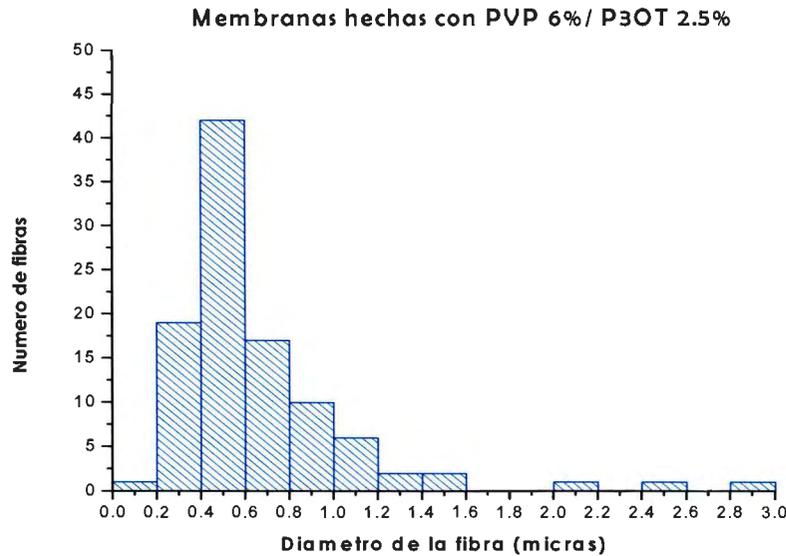


Figura 32. Distribución de diámetro de las nanofibras de PVP 6%/P3OT 2.5%.

* Microscopía Confocal (LSCM)

El Microscopio confocal es una técnica utilizada para obtener imágenes de calidad, gracias a la exclusión de la mayoría de luz que no viene del plano focal del microscopio. Asimismo, gracias a su sistema, es posible obtener imágenes de fluorescencia.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas con el Microscopio Láser Confocal de Barrido, las zonas coloreadas revelan la luz emitida una vez que se excita a la muestra y las zonas oscuras se deben a la ausencia de luz o en algunas ocasiones a la falta de enfoque. La Figura 33 muestra los resultados del análisis por LSCM para las membranas fibrosas PVP6%/P3OT2.5%. Se escogió un color rojo, ya que este polímero emite en rojo, entre los 550 nm y 650 nm. El dato

mencionado, se pudo conocer gracias a las longitudes de excitación y filtros utilizados con el LSCM. Así pues, se presentan imágenes de fluorescencia y transmisión para las fibras de P3OT, donde podemos apreciar que efectivamente las fibras son fluorescentes, incluso es posible ver, gracias a su tamaño, algunas de las fibras.

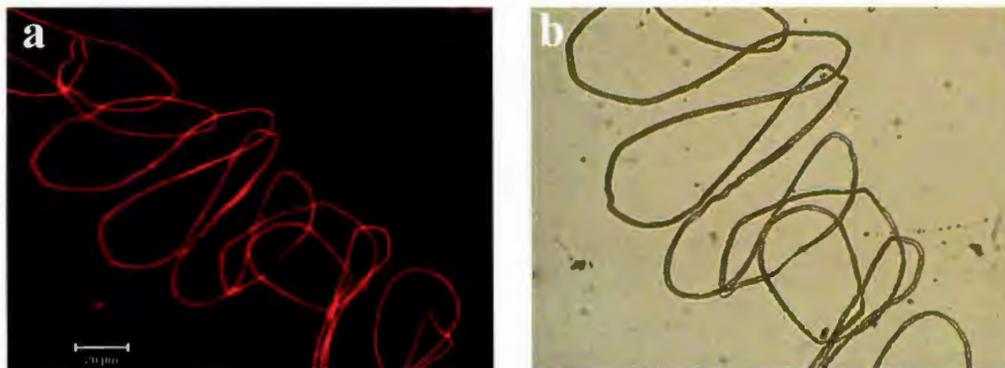


Figura 33. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 6% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fluorescencia y b) imagen de transmisión.

* Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica es un equipo de Microscopía capaz de registrar continuamente la topografía de la superficie del objeto de estudio. Es por eso que fue utilizado como complemento en el análisis estructural de las fibras obtenidas. La Figura 34 muestra las imágenes de fase, altura, 3D y perfil para las fibras. La preparación de las muestras para el AFM requiere la menor cantidad de fibras posibles para ser mejor apreciada. Al igual que las muestras para el SEM, las fibras que se presentan en este apartado corresponden a las fibras únicamente de P3OT, es decir, sin presencia de PVP. Previo al análisis por AFM, las membranas obtenidas mediante el proceso de electrohilado con PVP y P3OT, fueron enjuagadas repetidamente en soluciones de etanol/agua.

Como se puede observar, las imágenes muestran fibras cilíndricas, con una superficie que no es totalmente lisa, es decir, se aprecia un poco de rugosidad. Las partículas que se distinguen alrededor de la fibra pertenecen al ITO (sustrato sobre el que se colectaron las fibras en este caso) el cual es una película de PET (polietilentereftalato cubierto con una película de óxido de Indio In_2O_3 y óxido de estaño Sn_2O).

En la imagen tridimensional, Figura 34 c, también se observa claramente la forma cilíndrica de la fibra, con ciertas ondas debidas a la rugosidad mencionada.

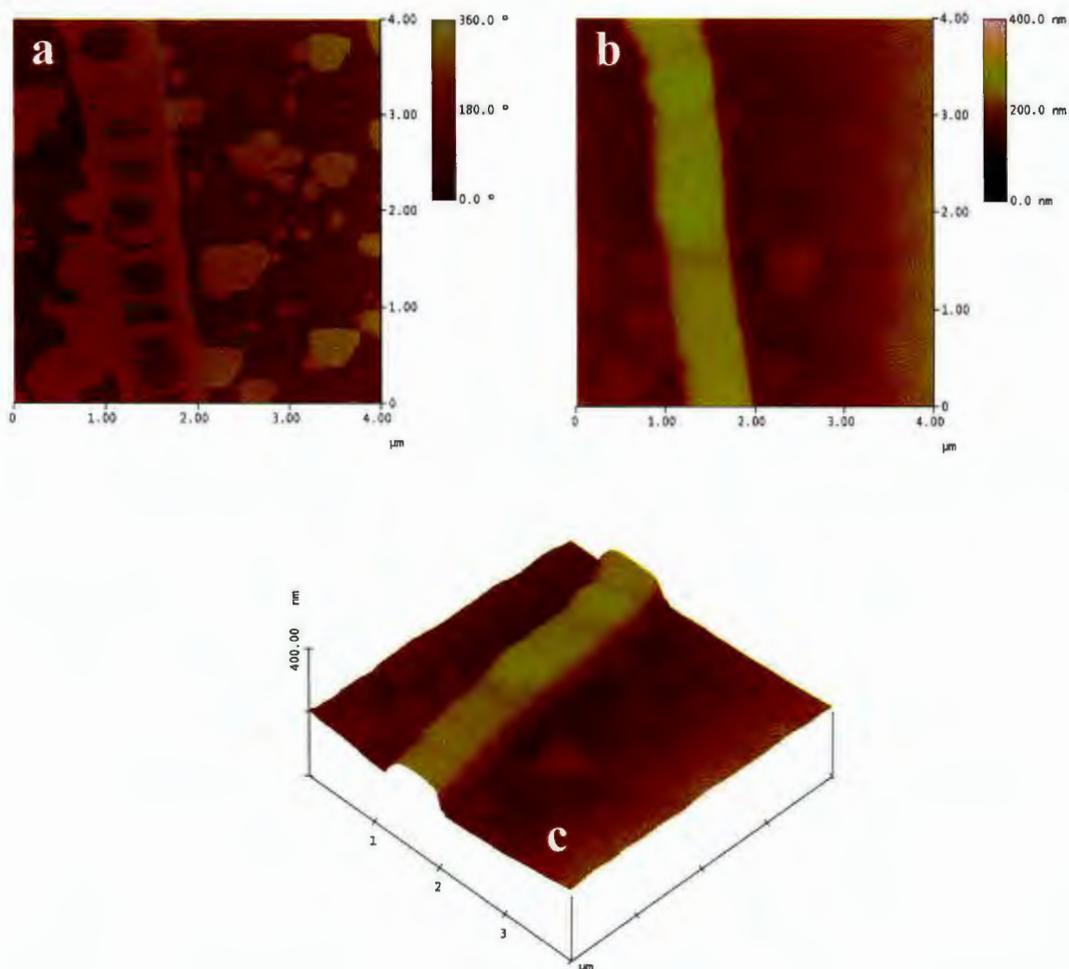


Figura 34. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 6% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional.

6.3.2. Membranas fibrosas preparadas con PVP al 8%

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Al manejar una concentración de PVP al 8 %, se puede ver una morfología de forma cilíndrica (Figura 35), aunque esta vez se puede notar una ligera tendencia en las fibras a formar gotas. También se puede observar en alguna de las micrografías la presencia de gotas con diámetros entre 5 y 17 micras, ver Figura 35. La Figura 36 muestra la distribución de diámetros de las fibras son un poco mas gruesas, con un intervalo de 200 nm a 1.8 micras, siendo de los 600 nm a 1 micra el promedio.

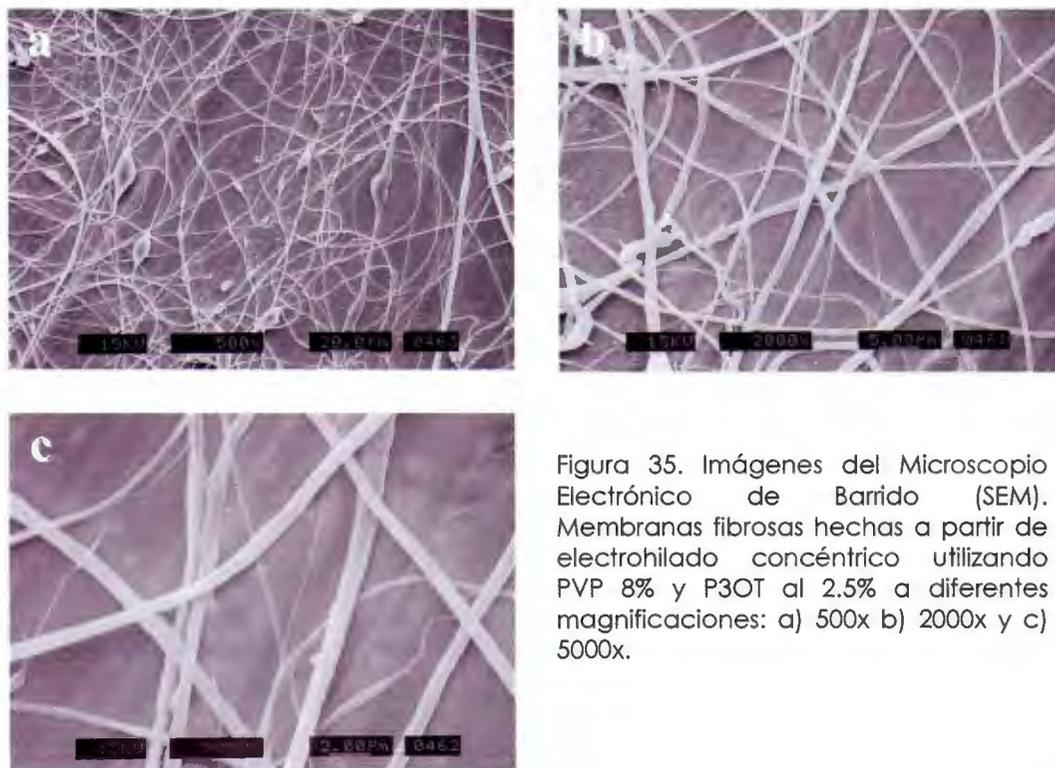


Figura 35. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 8% y P3OT al 2.5% a diferentes magnificaciones: a) 500x b) 2000x y c) 5000x.

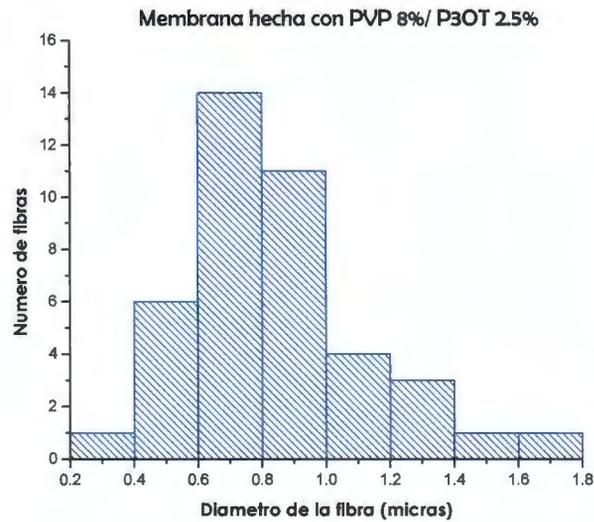


Figura 36. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 8% y P3OT al 2.5%.

* Microscopía Confocal (LSCM)

Los análisis de fluorescencia y transmisión por LSCM para las membranas fabricadas a partir de PVP al 8% y P3OT al 2.5%, se muestran en la Figura 37. Donde las zonas en color rojo intenso representan la parte fluorescente de la muestra y las zonas oscuras representan la ausencia de fluorescencia. Por lo tanto, a pesar que con esta muestra el enfoque fue de mayor dificultad, se puede distinguir la fluorescencia de algunas fibras de P3OT gracias a su intensidad.

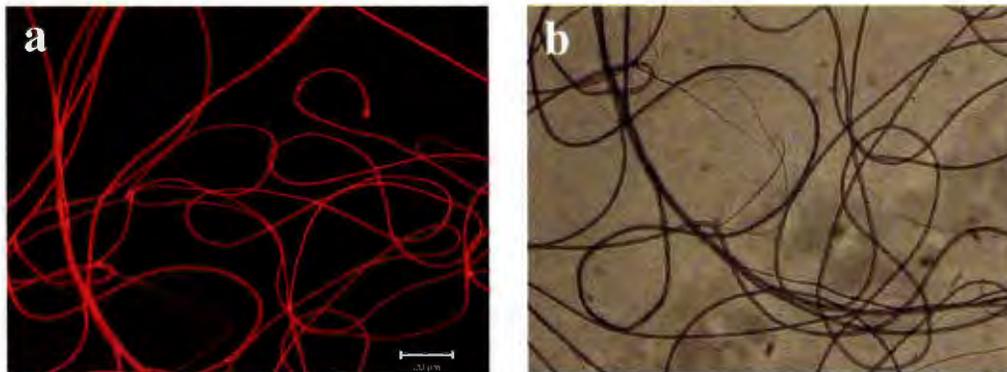


Figura 37. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 8% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fluorescencia y b) imagen de transmisión.

* Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Del mismo modo que para las fibras hechas a partir de PVP al 6% y P3OT al 2.5%, las fibras son analizadas una vez que el PVP fue removido. En las siguientes imágenes (Figura 38) se puede apreciar que para las fibras formadas a partir de PVP al 8% y P3OT al 2.5% se presenta una superficie menos rugosa que la muestra anterior pero también a pesar de ser cilíndrica, luce más plana, con sección transversal oval. Esto se puede apreciar de mejor manera en la imagen tridimensional, Figura 38 c.

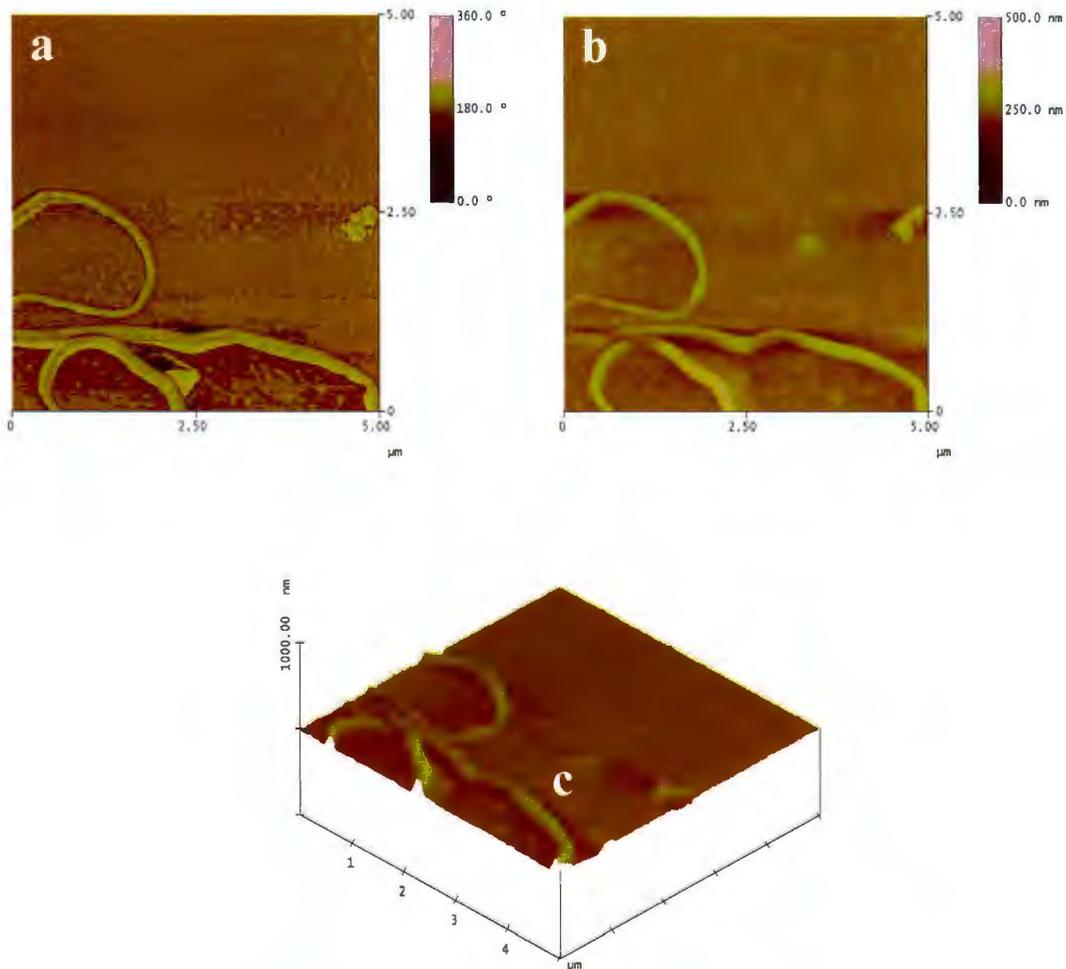


Figura 38. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 8% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional.

6.3.3. Membranas fibrosas preparadas con PVP al 10%

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La tercera concentración usada para el electrohilado concéntrico de PVP y P3OT, fue PVP al 10% y P3OT al 2.5%; En esta muestra, Figura 39, la mayoría de las fibras presentes son cilíndricas y también se pueden observar algunas fibras ovaladas, pero a diferencia de las muestras anteriores, la cantidad de gotas aumenta notablemente. Si observamos la distribución de diámetros, Figura 40, el máximo se ubica entre los 300 nm y 400 nm, un poco menor en comparación con el PVP al 6% (400-600 nm) y el PVP al 8% (600-800 nm), pero como se dijo anteriormente, en esta muestra es altamente notable la presencia de gotas que miden desde una hasta un poco más de 20 micras.

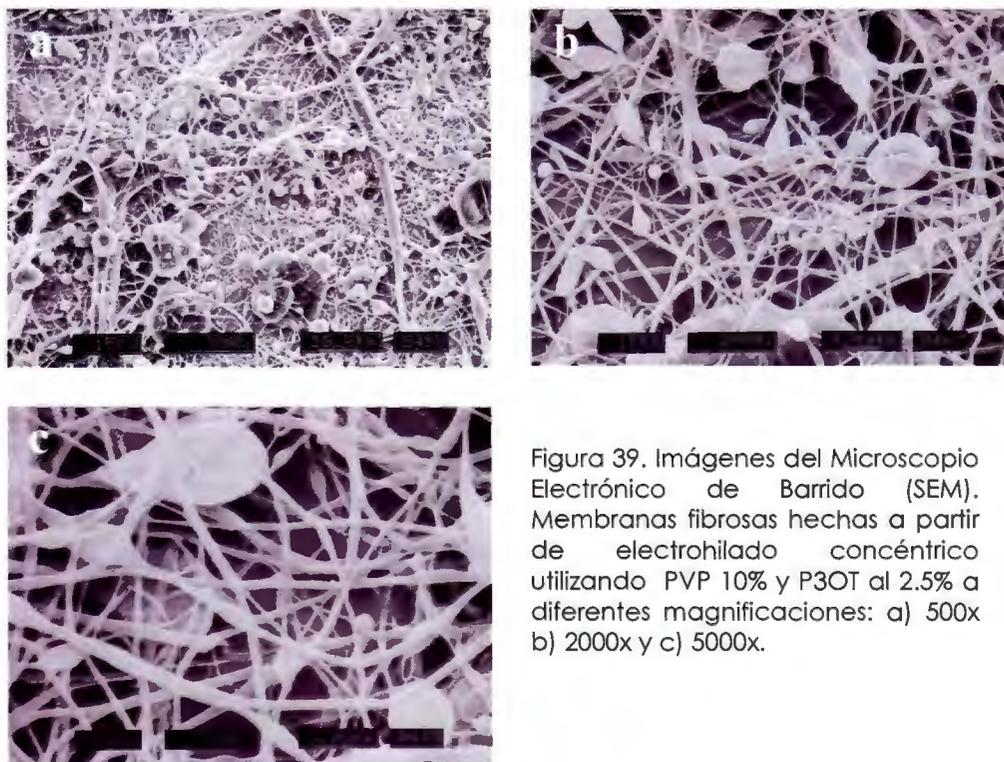


Figura 39. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5% a diferentes magnificaciones: a) 500x b) 2000x y c) 5000x.

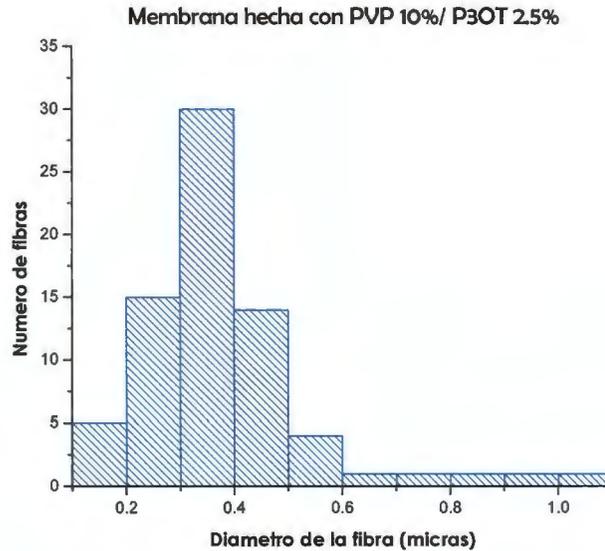


Figura 40. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5%.

* Microscopía Confocal (LSCM)

Las imágenes obtenidas a partir del LSCM son mostradas en la Figura 41, donde se aprecian tanto la imagen de fluorescencia como de transmisión. Dichas imágenes pertenecen a una membrana fibrosa de P3OT elaborada a partir de PVP al 10% y P3OT al 2.5%. De igual manera que las muestras anteriores, se puede distinguir la fluorescencia en las fibras de esta membrana.

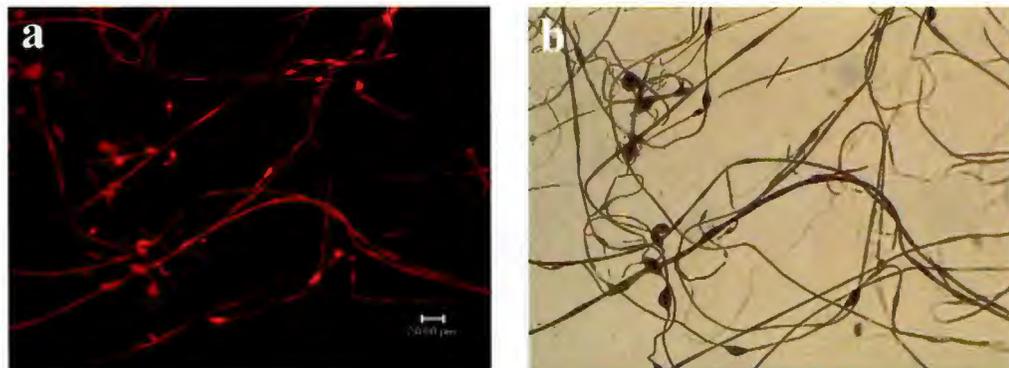


Figura 41. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5%, a) imagen de fluorescencia y b) imagen de transmisión.

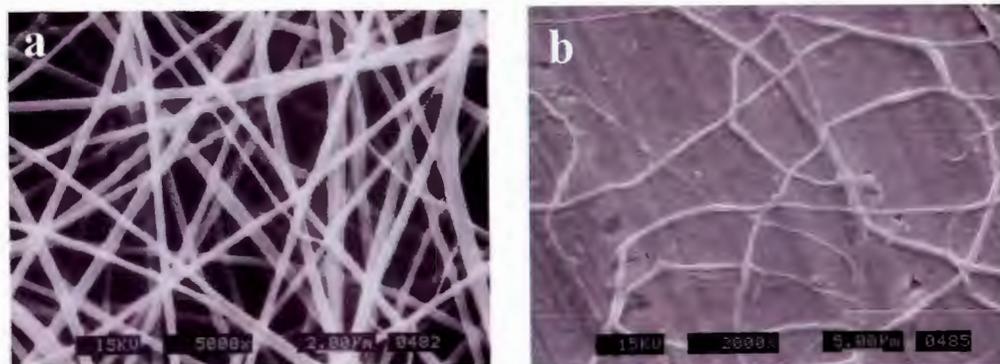


Figura 43. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado lado a lado utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5% a) antes de enjuagar (5000x) y b) ya enjuagado (2000x).

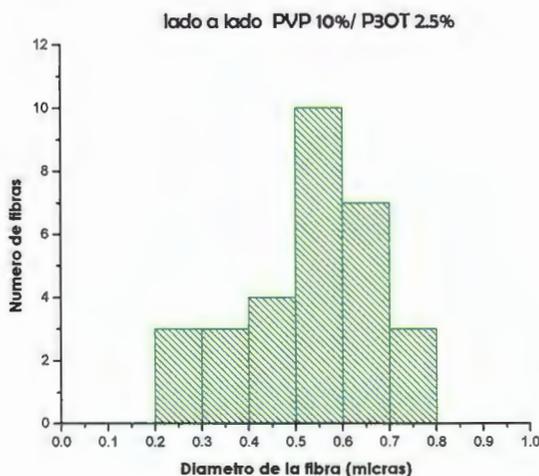


Figura 44. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado lado a lado utilizando PVP 10% y P3OT al 2.5%.

6.5. Membranas fibrosas de PMMA-P3OT preparadas por electrohilado típico.

Otra alternativa para la producción de membranas fibrosas fluorescentes, es la mezcla de un polímero que aporte viscosidad y un polímero fluorescente. Tal es el caso del PMMA y el P3OT, donde el primero proporciona viscosidad y el

6.4. Membranas preparadas mediante electrohilado con PVP y P3OT lado a lado

Otra configuración utilizada para elaborar fibras con electrohilado, es la de “lado a lado”, con la cual, también se producen fibras de dos soluciones poliméricas simultáneamente. Así que, después de obtener fibras con la configuración concéntrica, se estudió la configuración de “lado a lado”. Las soluciones utilizadas fueron PVP al 10% y P3OT al 2.5%.

De igual manera que para la configuración concéntrica, el PVP fue removido por medio de lavados en etanol/agua para así obtener fibras de P3OT solamente.

*** Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

En la primer micrografía, ver Figura 43 a, se observan fibras cilíndricas y sin gotas, pero se debe aclarar que corresponde a la membrana hecha a partir de PVP al 10 % y P3OT al 2.5% antes de enjuagar el PVP. En cambio, al observar la segunda imagen, 43 b, correspondiente a la muestra después del enjuagado, se observa que a pesar de contar con una distribución de diámetros (Figura 44) muy parecida a las fibras obtenidas con la configuración concéntrica, la producción de fibras no es muy abundante, por tal razón, no se continuó con los siguientes análisis.

segundo, la fluorescencia. La mezcla de estos polímeros es posible debido a que los dos son solubles en cloroformo.

Esta vez, la configuración utilizada para electrospinning es la típica, ya que se cuenta con una sola solución polimérica. Se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de P3OT (desde 0.01 hasta 1% en peso), ya que a mayor concentración del mismo, se notaba una mayor dificultad a la disolución, y el porcentaje en peso del PMMA fue siempre de 17.5 % en peso.

6.5.1. PMMA 17.5% P3OT 1%

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 45 muestra las micrografías correspondientes a las fibras obtenidas de la mezcla PMMA 17.5% -P3OT 1% con electrohilado típico. Se puede distinguir la presencia tanto de fibras como también de gotas. La morfología de estas gotas, es llamada tipo "pasa" y es común en el electrohilado de polímeros usando solventes altamente volátiles. El mecanismo de formación para estas estructuras es que al evaporarse el disolvente de la gota, el polímero forma una capa sólida externa y a medida que el disolvente del interior se evapora, la estructura colapsa [74]. La distribución de diámetros nos revela que los intervalos van de los 400 hasta los 900 nm para las fibras y con tamaños de las gotas entre 2 y 30 micras (Figura 46). A pesar que las imágenes nos muestran fibras cilíndricas, la densidad de fibras no es muy alta y se aprecia la presencia de gotas con los tamaños ya mencionados. En las referencias revisadas, se encontró un trabajo en el que se obtuvieron fibras mediante electrohilado para una mezcla de PMMA y PANi (polianilina). Aunque los tamaños de diámetros son menores, la morfología para las fibras y las gotas es muy similar en comparación con las fibras obtenidas en este trabajo [69].

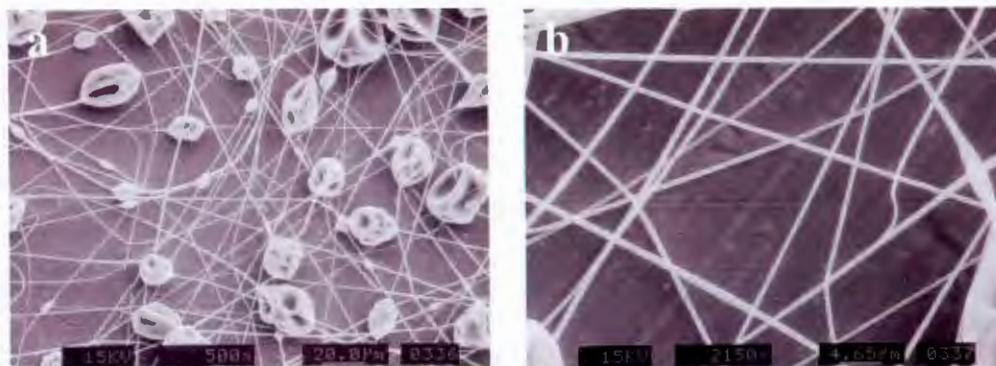


Figura 45. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 1% a) 500x y b) 2150x.

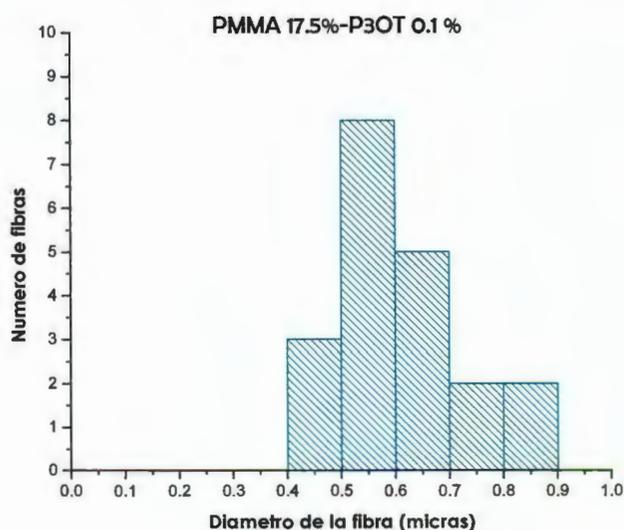


Figura 46. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico lado utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 1 %.

6.5.2. PMMA 17.5% P3OT 0.5 %

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 47, se muestra la micrografía de SEM para las fibras hechas con solución de PMMA al 17.5 %- P3OT 0.5% en peso. En el lado izquierdo se observa parte de las gotas que se presentan, sus medidas van de las 5 a las 20 micras. Del

lado derecho también se pueden apreciar, pero la dimensión es menor, aproximadamente de 3 a 10 micras. Para las fibras, los resultados en la distribución de tamaños, mostrada en la Figura 48, muestra intervalos entre los 400 nm hasta 1.8 micras.

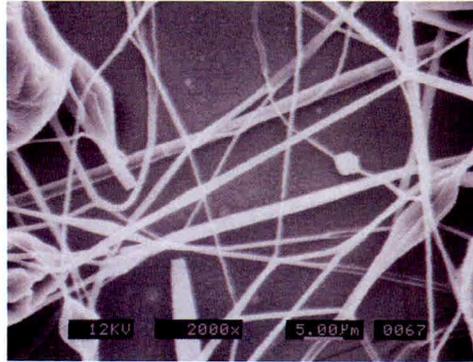


Figura 47. Imagen del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.5% a 2000x.

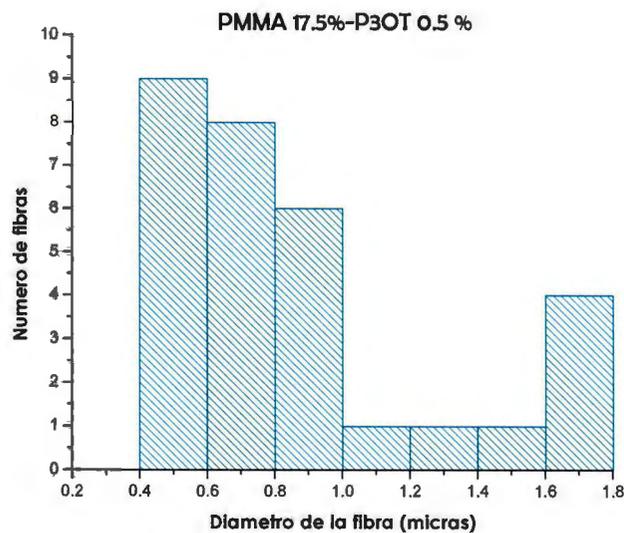


Figura 48. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico lado utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.5 %.

6.5.3. PMMA 17.5% P3OT 0.1 %

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 49 se pueden observar las imágenes de SEM para las fibras elaboradas con la mezcla PMMA 17.5% -P3OT 0.1%. Nuevamente, se presenta fibras y gotas. El rango para las fibras es de los 400 nm hasta algunas de 2 micras y las gotas cuentan con un diámetro de las 3 a las 20 micras, Figura 50.

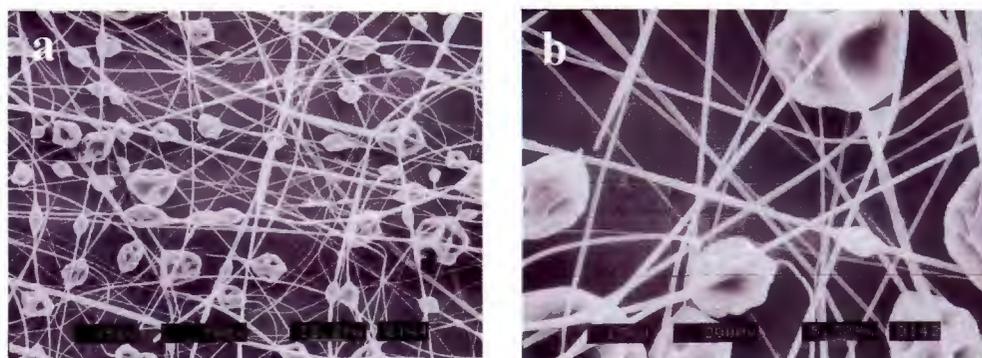


Figura 49. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.1% a) 500x y b) 2000x.

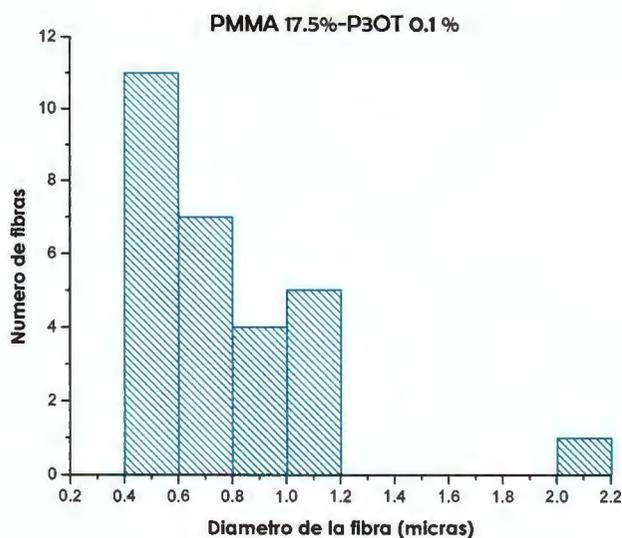


Figura 50. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico lado utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.1 %.

6.5.4. PMMA 17.5% P3OT 0.05 %

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para las fibras elaboradas con la mezcla PMMA 17.5%-P3OT 0.05% en peso, se obtuvieron las imágenes de SEM mostradas en la Figura 51. Al igual que las muestras anteriores, se presentan las membranas fibrosas con algunas gotas. La distribución de diámetros para las fibras da como resultados intervalos que van de los 400 nm hasta 1.8 micras. Las dimensiones para las gotas abarcan desde 3 hasta 20 micras, Figura 52.

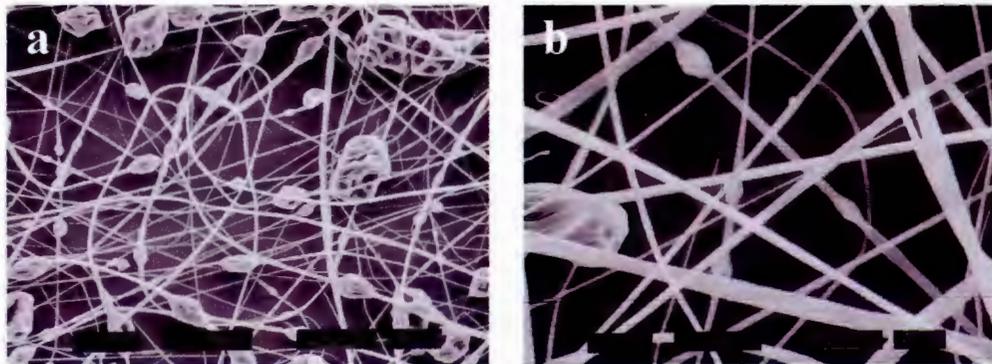


Figura 51. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.05 % a) 500x y b) 2000x.

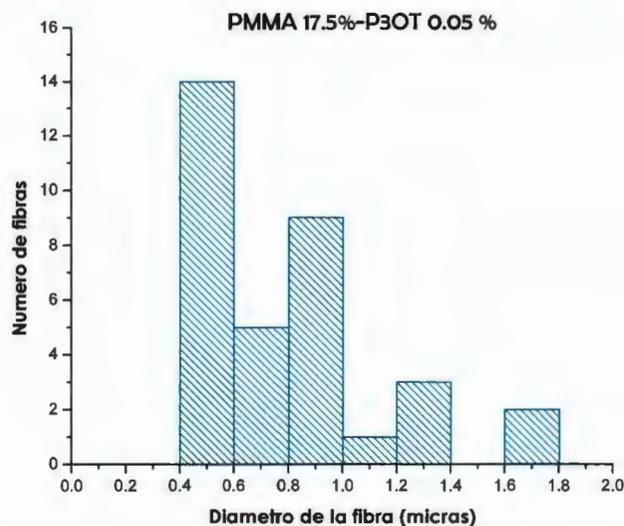


Figura 52. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico lado utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.05 %.

6.5.5. PMMA 17.5% P3OT 0.01 %

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 53 se muestran las micrografías para esta muestra. Algunas de las fibras, cuentan con tamaños de 180 a 320 nm, pero en su mayoría son fibras más gruesas que las anteriores con una distribución de diámetros entre los 500 nm y 2.5 micras. Alcanzando el máximo de 500 nm a 1 micra, Figura 54.

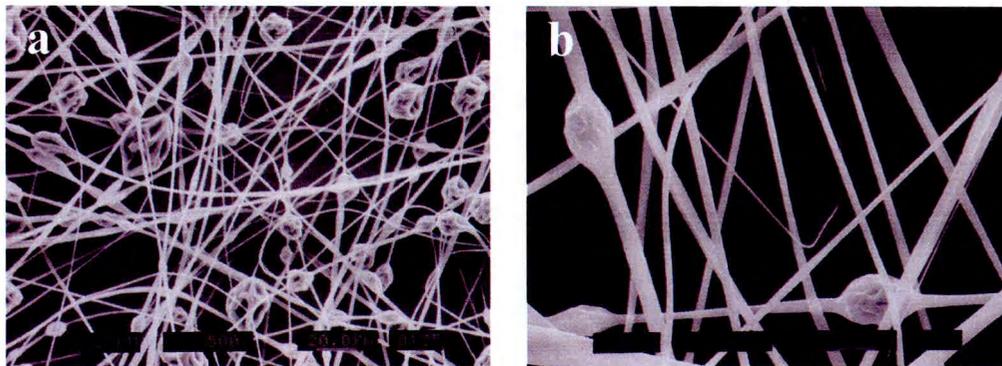


Figura 53. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.01% a) 500x y b) 2000x.

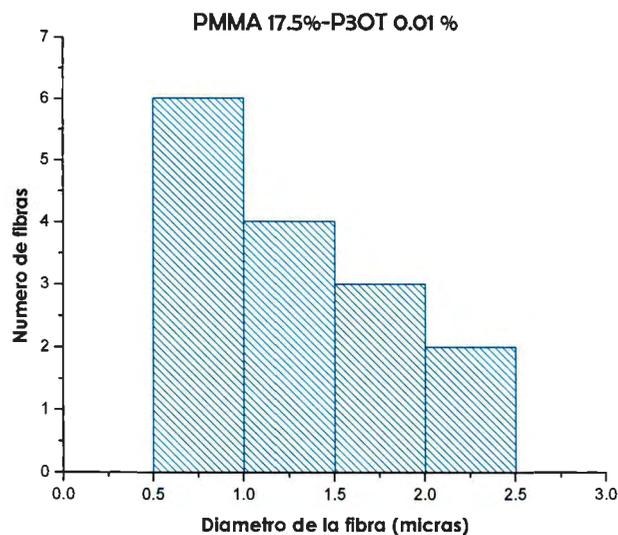


Figura 54. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico lado utilizando una solución de PMMA al 17.5 %-P3OT al 0.01 %.

6.5.6. Microscopía Confocal para muestras hechas con mezcla de PMMA-P3OT

Las imágenes obtenidas a por LSCM son mostradas en la Figura 55, donde se exponen las imágenes de fluorescencia y de transmisión. Las imágenes pertenecen a una membrana fibrosa fabricada a partir de la mezcla PMMA al 17.5%- P3OT al 0.5%. Y se puede apreciar la fluorescencia tanto de las fibras como de las gotas que se presentan en este tipo de muestras.

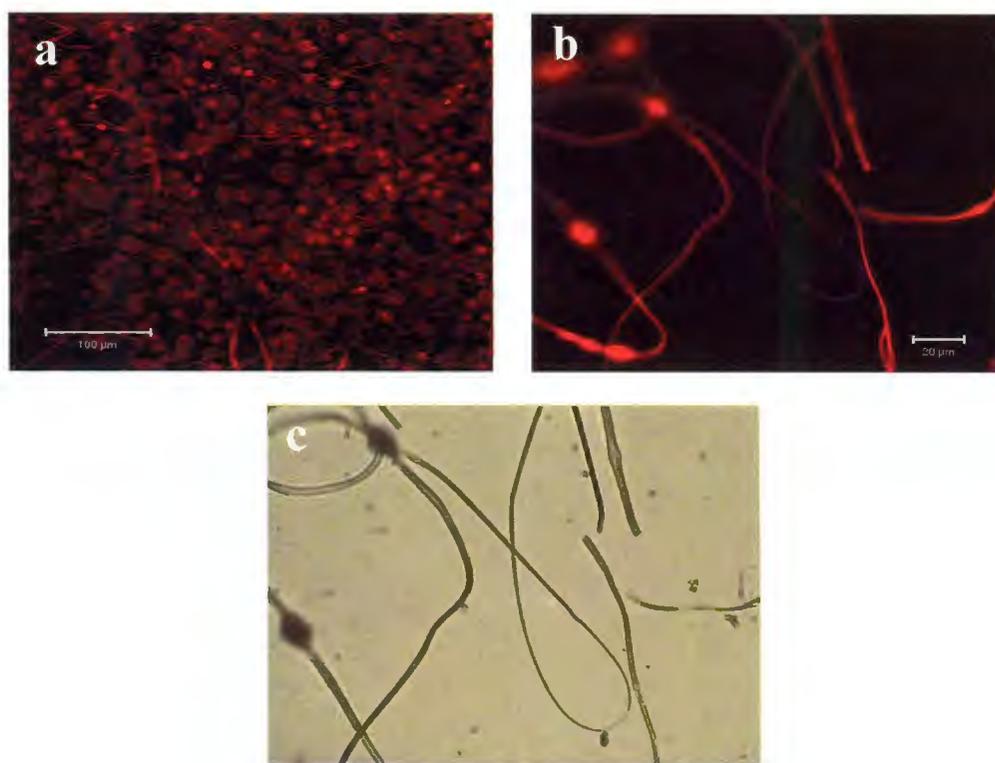


Figura 55. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico a partir de la mezcla PMMA al 17.5%-P3OT al 0.5%, a) imagen de fluorescencia (10x), b) imagen de fluorescencia (50x) y c) imagen de transmisión.

6.5.7. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Los análisis por AFM se hicieron con las fibras hechas con PMMA 17.5%-P3OT 1%. En este caso, lo que nos interesa es conocer la morfología de la fibra obtenida. De acuerdo a las imágenes (Figura 56), se puede notar que las fibras obtenidas son cilíndricas y lisas, y presentan una estructura core-shell (un polímero cubriendo al otro). En otros sistemas revisados para el electrohilado con PMMA, se observó que el PMMA ayuda a una formación de agregados en las fibras [69], lo cual se verá mas adelante en los resultados de SEM. En la Figura 56 c, la cual es una imagen tridimensional podemos ver lo lisa que es esta fibra y su forma totalmente cilíndrica.

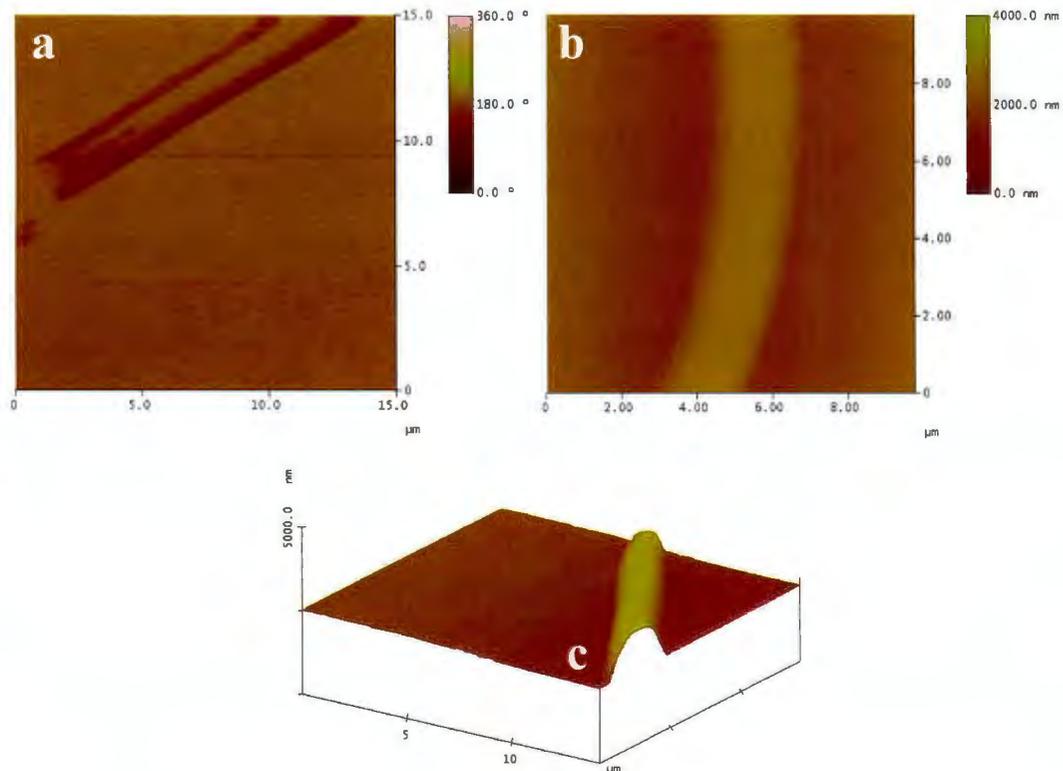


Figura 56. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando la mezcla de PMMA 17.5%- P3OT 1%, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional.

6.6. Membranas de poliamida 6 preparadas por electrohilado típico y recubiertas con polímeros fluorescentes

6.6.1. Membranas fibrosas de sólo poliamida 6

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En las siguientes imágenes (Figura 57) se muestran las fibras compuestas solamente de nylon (poliamida 6). Así se podrá apreciar la diferencia entre una membrana con y sin recubrimiento de polímero fluorescentes. La distribución de diámetros para esta membrana fibrosa mostró los mejores resultados, es decir, los tamaños de diámetros mínimos, el intervalo va de los 30 nm a los 120 nm, Figura 58, como se puede observar, las fibras son cilíndricas y no hay presencia de gotas.

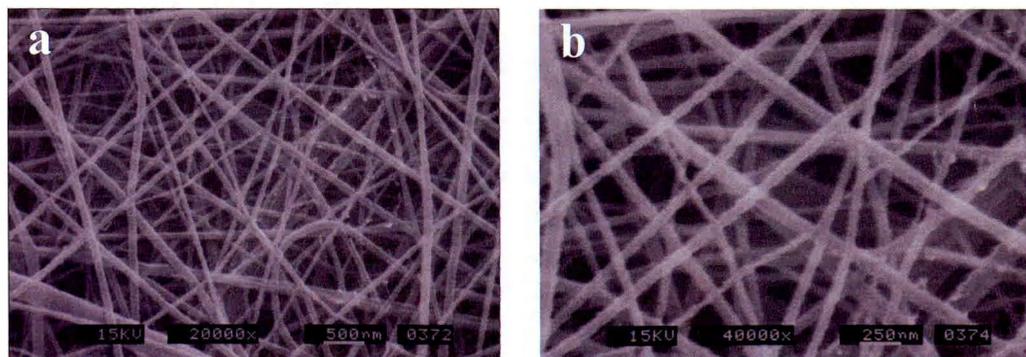


Figura 57. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % a) 20000x y b) 40000x magnificaciones.

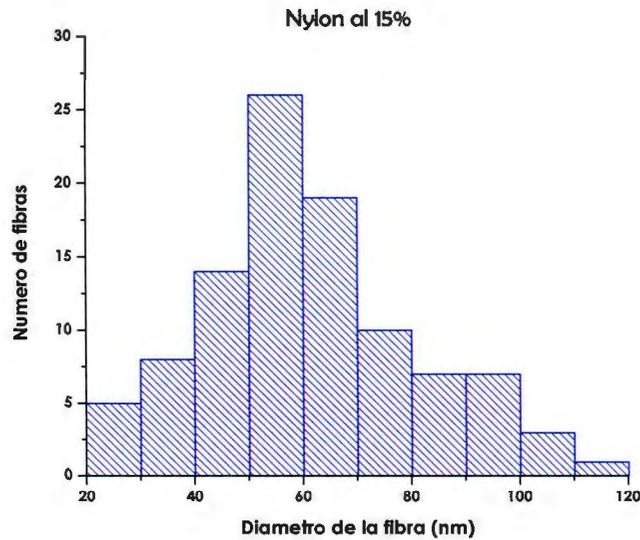


Figura 58. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 %.

* Microscopía Confocal

También se hicieron análisis de Microscopía Láser Confocal de Barrido para las membranas hechas a partir de poliamida 6, sin recubrir con polímero fluorescente. Esto fue para comparar las intensidades de luz entre las muestras sin recubrir y las recubiertas. La siguiente Figura 59, muestra las imágenes de fluorescencia y transmitancia para la membrana solamente de poliamida 6. Mas adelante, se presentan las imágenes de CLSM para una membrana fibrosa recubierta con polímero fluorescente. Es entonces cuando se podrá apreciar la diferencia de intensidades.

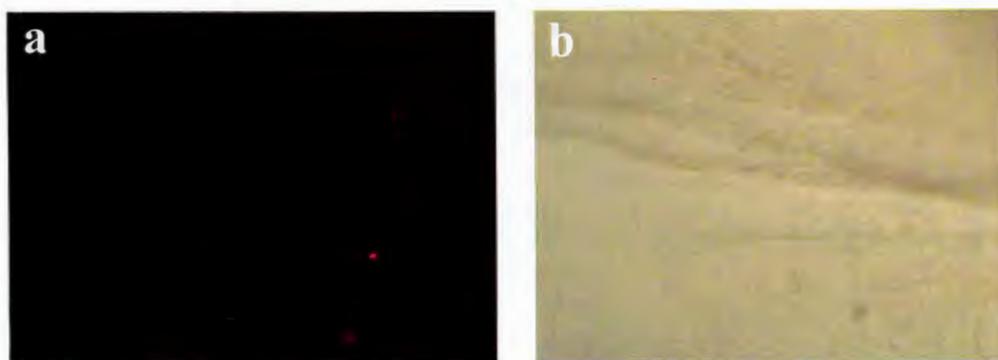


Figura 59. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico para poliamida 6, a) imagen de fluorescencia y b) imagen de transmisión.

* Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

A continuación en la Figura 60, se presentan las imágenes de AFM para una membrana de únicamente poliamida 6. Se puede distinguir una forma cilíndrica para las fibras de esta muestra, asimismo, gracias al contraste de colores, Figura 60 a, se puede observar que la superficie de las fibras cuenta con cierta rugosidad. En la imagen tridimensional, Figura 60 c, se aprecia la fibra cilíndrica, pero también las intersecciones entre fibras, es por eso que se ven algunos pliegues.

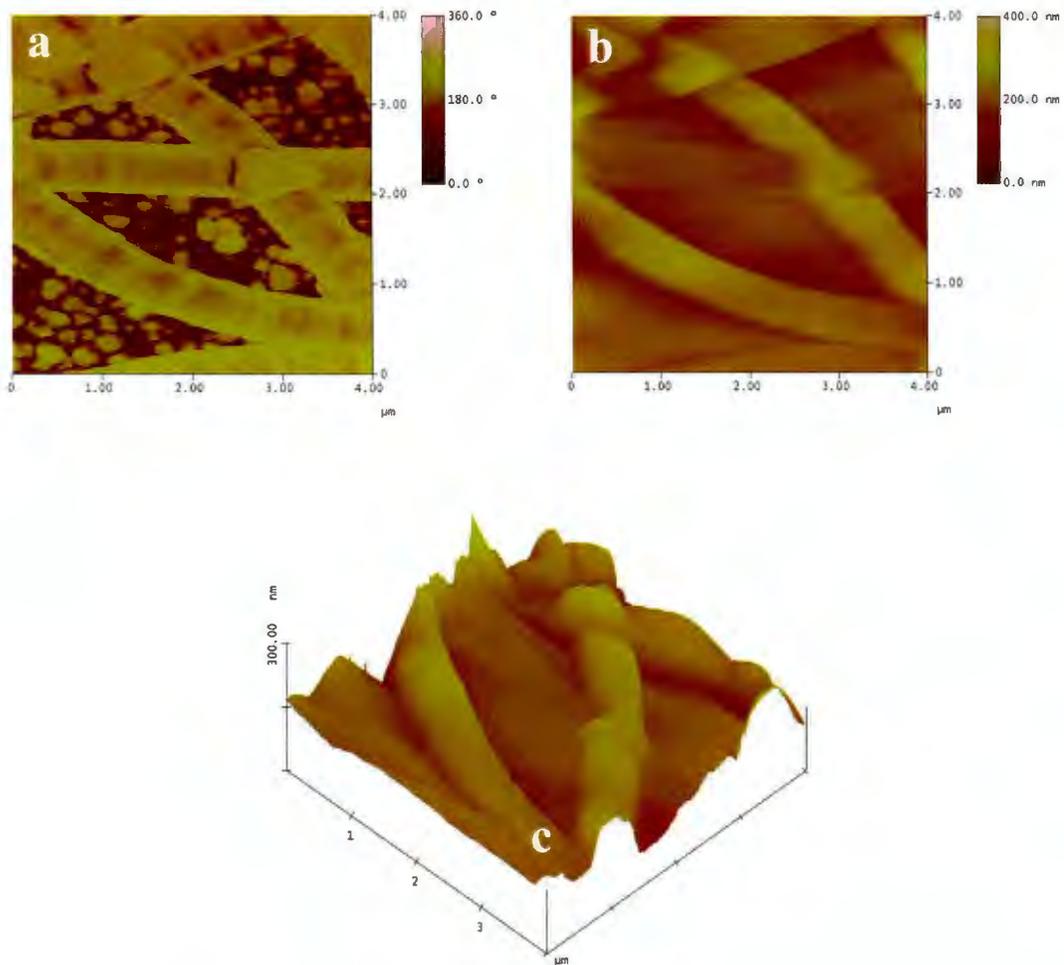


Figura 60. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando solo poliamida 6 al 15 %, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional.

6.6.2. Membranas fibrosas de poliamida 6 recubiertas con P3OT

Para esta muestra primeramente se llevó a cabo el electrohilado utilizando poliamida 6 al 15% para posteriormente recubrir por medio de spin coating a la membrana fibrosa obtenida. Para la solución de P3OT se utilizaron varias concentraciones: 0.01%, 0.1% y 1% en peso y el solvente utilizado fue tolueno.

6.6.2.1. Recubiertas con P3OT al 0.01% en peso

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

A continuación se presentan las micrografías obtenidas con la membrana fibrosa de poliamida 6 recubierta con una solución de P3OT al 0.01% en peso (Figura 61). A comparación de todos los sistemas antes mencionados, el realizado con poliamida 6 al 15% con recubrimiento de polímero fluorescente, presentó los diámetros de fibra más pequeños. En la distribución de tamaños de diámetro se muestran los rangos obtenidos para estas fibras. Además se puede notar que su morfología es cilíndrica y que no hay presencia de gotas.

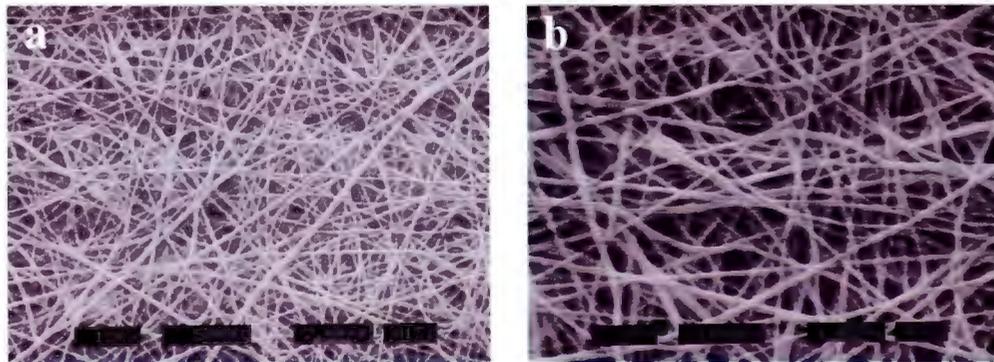


Figura 61. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierta con solución de P3OT al 0.01% a) 5000x y b) 10000x magnificaciones.

En la Figura 62, se muestra la distribución de diámetro obtenida a partir de la medición de la membrana fibrosa de poliamida 6 al 15% recubierta con P3OT al 0.01%. Puede notarse un incremento en el diámetro de las fibras en comparación al de una membrana de poliamida 6 sin recubrir. Los intervalos obtenidos en una membrana sin recubrir abarcan de los 30 a los 120 nm, con un máximo de los 50 a

los 60 nm, mientras que el rango para la membrana recubierta va de los 50 a los 250 nm, con un máximo entre los 60 y los 100 nm.

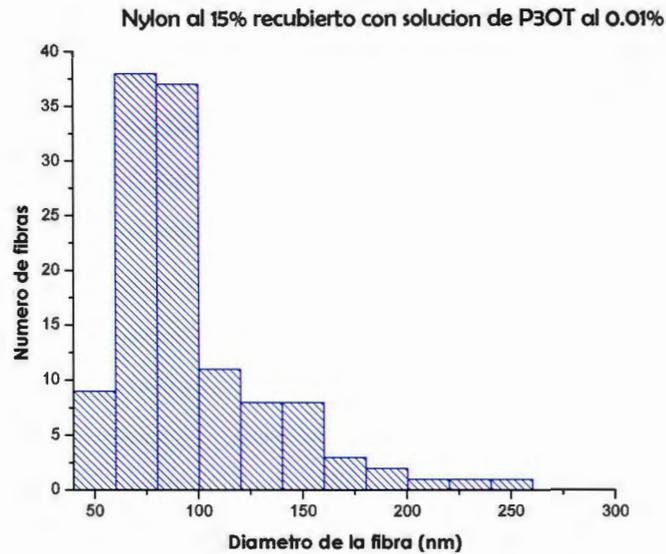


Figura 62. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierto con solución de P3OT al 0.01%.

6.6.2.2. Recubiertas con P3OT al 0.1% en peso

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las siguientes imágenes corresponden a una membrana fibrosa de poliamida 6 al 15% en peso, recubierta posteriormente mediante spin coating con una solución de P3OT al 0.1%, Figura 63. Se puede notar que la morfología de las fibras permanece siendo cilíndrica y que la presencia de gotas prácticamente es nula.

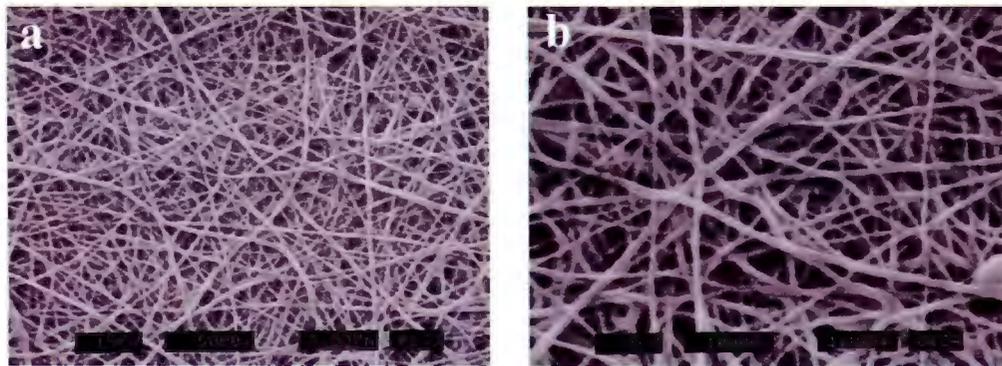


Figura 63. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierta con solución de P3OT al 0.1% a) 5000x y b) 10000x magnificaciones.

La distribución de diámetros mostrado en la Figura 64, corresponde a las fibras de poliamida 6 recubiertas con una solución de P3OT al 0.1% en peso; comparada con una membrana solamente de poliamida 6 también aumenta. El intervalo se encuentra entre los 50 nm y los 250 nm, prácticamente igual a la muestra recubierta con una solución de P3OT de menor concentración (0.01% en peso).

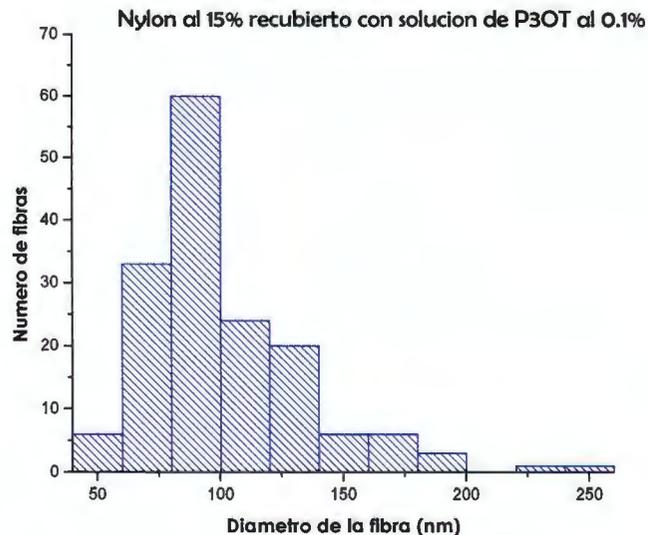


Figura 64. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierto con solución de P3OT al 0.1%.

6.6.2.3. Recubiertas con P3OT al 1% en peso

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La última concentración de solución de P3OT para recubrir una membrana de poliamida 6 al 15% en peso fue de 1.0% en peso. A continuación, en la Figura 65, se muestran las micrografías obtenidas para la muestra recubierta. Nuevamente podemos notar que las fibras permanecen siendo cilíndricas, y que algunas, aunque son muy aisladas, son un poco más aplanadas. La presencia de gotas en esta muestra, tampoco es notable.

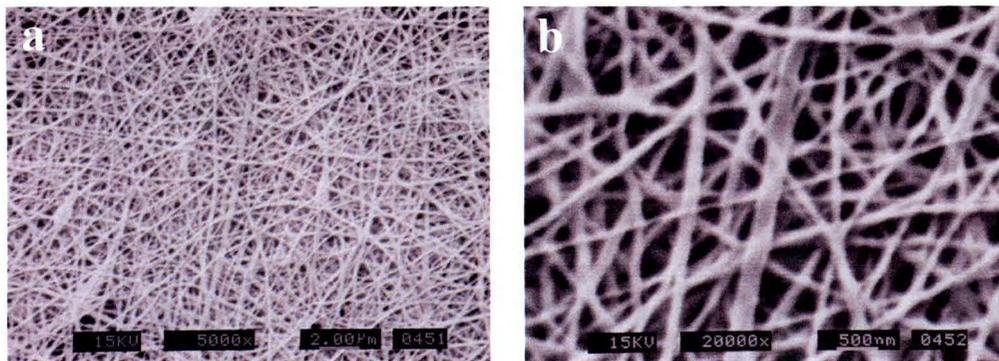


Figura 65. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierta con solución de P3OT al 1% a) 5000x y b) 20000x magnificaciones.

En la distribución de diámetros para esta muestra (Figura 66) se obtienen el mismo tipo de valores conseguidos para las muestras recubiertas con solución de P3OT a menores concentraciones (0.01 y 0.1% en peso). Nuevamente el rango va de los 50 nm a los 250 nm. Por lo cual podemos concluir que la concentración de la solución de P3OT, por lo menos hasta la concentración de 1%, no influye en el tamaño resultante de las fibras.

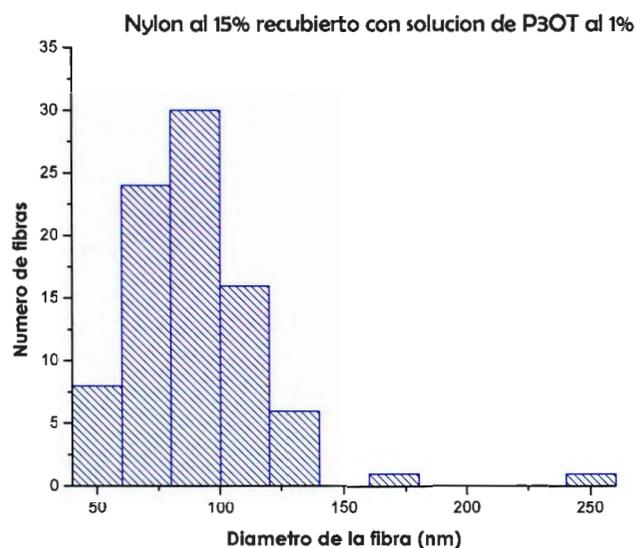


Figura 66. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierto con solución de P3OT al 1%.

6.6.2.4. Microanálisis por SEM

Gracias a las micrografías obtenidas por SEM se puede notar la diferencia de tamaños entre los diámetros de las fibras sin y con recubrimiento, lo cual nos indica la presencia del P3OT. Para tener otra forma de comprobar la presencia del polímero fluorescente cubriendo a la fibra de poliamida 6, se realizó un microanálisis (Figura 67). En el cual se puede observar, además del carbón (C) y el oxígeno (O), la presencia de azufre (S), el cual es indicativo de la presencia del P3OT. El Aluminio (Al), corresponde al sustrato utilizado y los picos de oro (Au) y paladio (Pd) se presentan debido al recubrimiento hecho para la observación de las muestras por SEM.

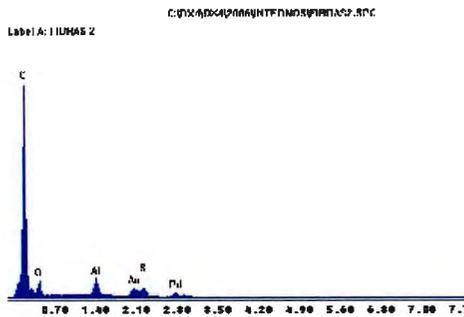


Figura 67. Microanálisis para la membrana fibrosa hecha a partir de poliamida 6 al 15% en peso recubierta con P3OT al 0.1% en peso.

6.6.2.5. Microscopía Confocal

Como ya ha sido mencionado, en la parte de espectrometría de fluorescencia, los resultados en el caso del P3OT en película o membrana, no son muy claros. Sin embargo, aunque el Microscopio Confocal no sea un equipo que nos muestre un espectro de emisión, puede permitirnos comprobar la fluorescencia de estas membranas. En la Figura 68, se muestran las imágenes de fluorescencia obtenidas para una membrana de fibras preparadas con poliamida 6 y recubiertas con una solución de P3OT al 0.1%. Esta muestra luce más como una película, debido a que las fibras obtenidas con poliamida 6 son las que cuentan con los tamaños de diámetro más pequeños, de los 50 a los 250 nm, y son difíciles de observar con un LSCM. Pero en este caso, gracias a que la presencia de fibras ya ha sido comprobada con el SEM, se prosiguió con el análisis de fluorescencia para la membrana. En las imágenes presentadas se pudo observar que la membrana recubierta con P3OT al 0.01% efectivamente es fluorescentes, y gracias a los filtros utilizados, se puede decir que esta membrana emite en el rojo, entre los 550 nm y 650 nm.

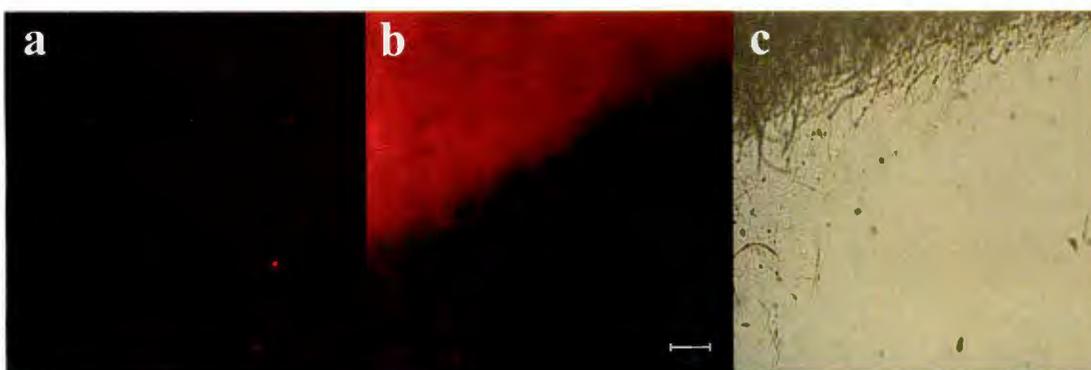


Figura 68. Imágenes del Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % con y sin recubrir de solución de P3OT al 0.1%, a) imagen de fluorescencia (membrana sin recubrir), b) imagen de fluorescencia (membrana recubierta) y c) imagen de transmisión (membrana recubierta).

6.6.2.6. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las imágenes obtenidas para las fibras sin recubrir ya fueron presentadas anteriormente. Las siguientes corresponden a las fibras de poliamida 6 recubiertas con una solución de P3OT al 1% (Figura 69). La mayor diferencia encontrada con respecto a la muestra no recubierta, es mejor observada en la Figura 69 a, en donde esta vez, el contraste de colores no es tan notorio como la anterior. Esto es debido a que, en la muestra anterior las fibras son de solamente nylon y en la presente, se trata de la fibra recubierta por spin coating con una solución de P3OT, por lo tanto, parte del sustrato (en este caso ITO plástico), también se recubre. Gracias a este recubrimiento, también se puede observar la disminución de la rugosidad de las fibras con respecto a la muestra anterior.

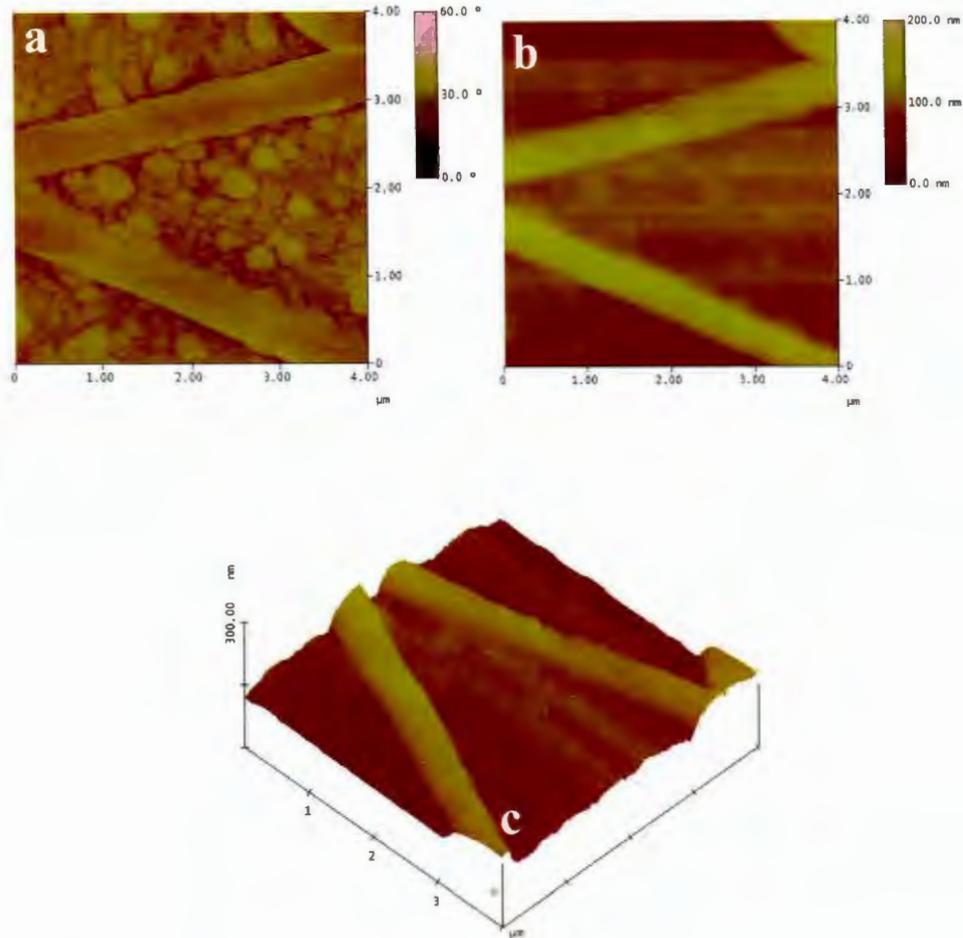


Figura 69. Imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado concéntrico utilizando solo poliamida 6 al 15 % recubiertas con solución de P3OT al 1%, a) imagen de fase, b) imagen de altura y c) imagen tridimensional.

6.6.3. Membranas fibrosas de poliamida 6 recubiertas con P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% en peso

* Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la micrografía que se presenta a continuación, Figura 70, se pueden observar las fibras de poliamida 6 al 15 % recubierta con otro polímero fluorescente llamado P(EOC12-Co-TiDO). Al igual que las fibras recubiertas con

P3OT, esas fibras permanecen teniendo una morfología cilíndrica y sin presencia de gotas.

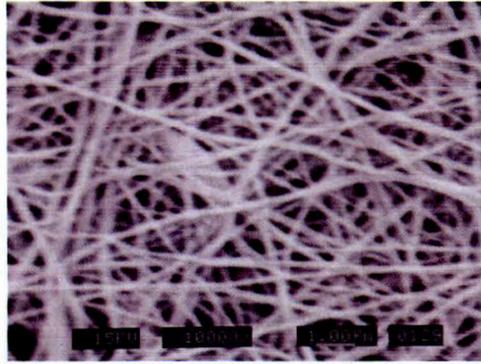


Figura 70. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierta con solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% a 10000 x magnificaciones.

El análisis de la distribución del diámetro de las fibras (Figura 71) nos indica que se obtuvieron fibras con tamaños de diámetro en un intervalo entre los 60 nm y los 240 nm, con un máximo entre los 75 nm y 100 nm y con la presencia de muy pocas fibras con diámetros de 300 nm. Por lo tanto, podemos decir que la distribución para las membranas de poliamida 6, recubiertas con éste polímero fluorescente, es igual a las membranas recubiertas con P3OT.

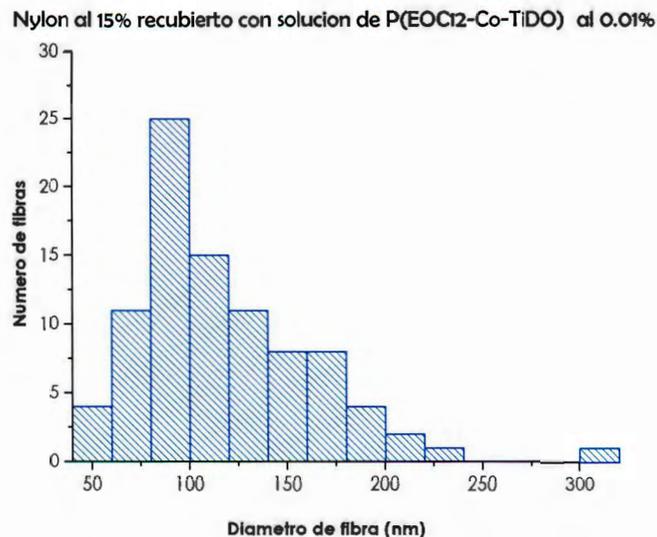


Figura 71. Histograma para membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15 % recubierto con solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01%.

*Espectroscopía de Fluorescencia

En la Figura 72, se muestran el espectro de fluorescencia para una membrana fibrosa de poliamida 6 al 15% en peso recubierta con P(EOC12-Co-TiDO) y el espectro obtenido para una película del mismo polímero depositado en cuarzo. En ambos casos, el recubrimiento se llevó a cabo mediante spin coating. Como se puede observar, la longitud máxima de emisión para las dos muestras es alrededor de los 490 nm, las cuales coinciden con los valores presentados en la sección de espectrometría de fluorescencia. Pero lo más significativo de esta gráfica, es que nos muestra el aumento notorio de la intensidad de fluorescencia para la membrana fibrosa al ser comparada con la película. Esta es la ventaja de las membranas fibrosas, ya que con el aumento de área superficial, aumenta la cantidad de polímero fluorescente que puede ser depositado sobre la superficie disponible de cada una de las fibras y por consecuencia la intensidad de la fluorescencia. Este hecho es de enorme significado en los procesos de sensado y cuantificación de sustancias químicas.

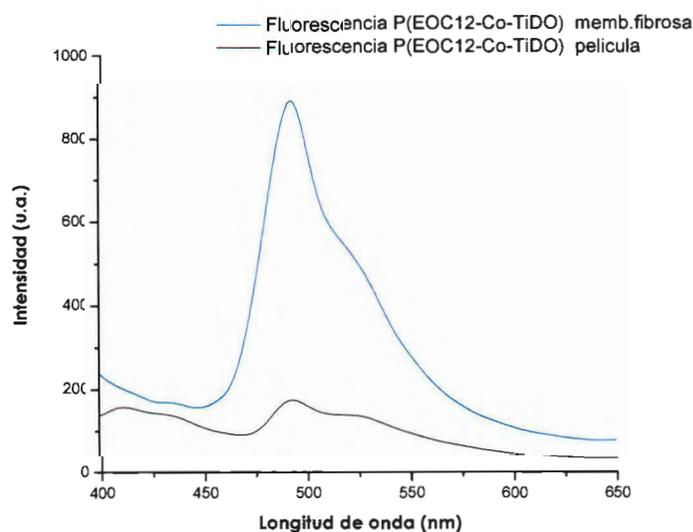


Figura 72. Espectros de fluorescencia para las membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15% en peso y recubierto con solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01 % en peso.

En la Figura 73, se presenta el estudio de fluorescencia hecho para una membrana fibrosa de poliamida 6 recubierta con P(EOC12-Co-TiDO) sumergida en soluciones de FeCl₃ con diferentes concentraciones. El disolvente utilizado para preparar dichas soluciones fue el Nitrometano (NM) y las concentraciones utilizadas fueron de 0.0005 M a 0.005 M.

Se puede observar claramente la disminución de intensidades en la membrana conforme aumenta la concentración de FeCl₃.

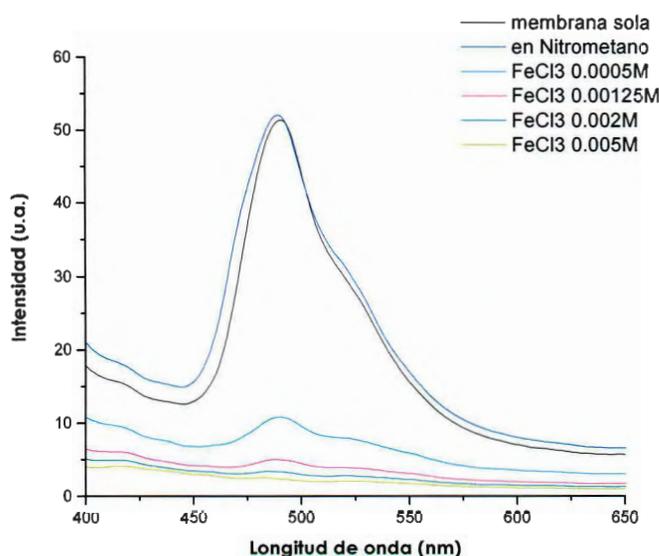


Figura 73. Espectros de fluorescencia para las membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15% en peso recubierto con solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01 % en peso, con y sin sumergir en soluciones de FeCl₃ a diferentes concentraciones: ___ membrana sin sumergir, ___ sumergido en Nitrometano (NM), ___ en FeCl₃ al 0.0005M, ___ en FeCl₃ al 0.00125M, ___ en FeCl₃ al 0.002, ___ al FeCl₃ al 0.005M.

Con la gráfica presentada anteriormente, se pudo observar que los iones de Fe³⁺ pueden servir como quenchers (es decir, para disminuir la fluorescencia). El mecanismo de quenching se rige de acuerdo a la relación convencional de “Stern-Volmer”: $I_0/I=1+ K_{sv}[Q]$, donde I_0 e I corresponden a la intensidad en ausencia y presencia de quenching respectivamente, $[Q]$ es la concentración del quencher (en este caso de FeCl₃), y K_{sv} es la constante de quenching Stern-Volmer [75]. La

constante K_{sv} define la eficiencia del quenching, mientras mas alta sea la K_{sv} , menor es la concentración requerida para disminuir la fluorescencia. Los datos obtenidos al realizar el análisis de Stern-Volmer se muestran en la Figura 74.

Se puede apreciar que al ajustar linealmente, el valor de K_{sv} fue de $10\ 284\ M^{-1}$.

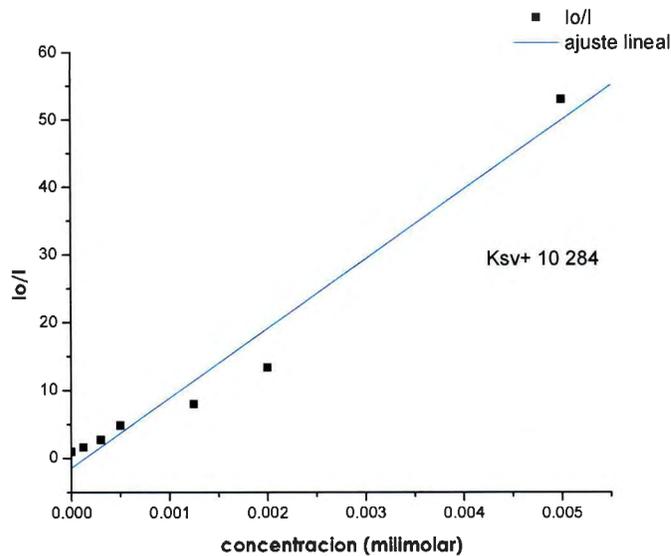


Figura 74. Disminución de la intensidad en la fluorescencia (quenching) en función de las concentraciones de la solución de $FeCl_3$.

Al estar realizando las pruebas, se pensó en la posibilidad de que esta disminución de intensidades se debiera al desprendimiento de polímero fluorescente de las fibras de poliamida 6, por lo cual, se realizaron análisis a soluciones de NM (nitrometano), antes y después de ser sumergidas en varias ocasiones las membranas con polímero fluorescente. Como se puede observar en la Figura 75, no hay cambio de intensidad, por lo tanto se puede concluir que no hay desprendimiento de polímero fluorescente.

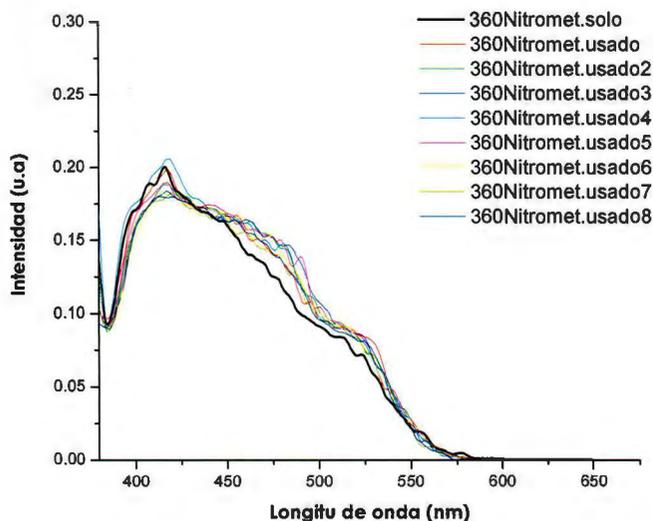


Figura 75. Espectros de fluorescencia para soluciones de NM antes y después de sumergir en ellas una membrana de poliamida 6 recubierta con solución de P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01 % en peso: ___ NM antes de sumergir, las líneas restantes pertenecen a NM en donde fue sumergida la membrana con polímero fluorescente.

* Microscopía Confocal

Las siguientes imágenes, ver Figura 76, fueron obtenidas por medio de Microscopía Confocal, pertenecen a las membranas de poliamida 6 recubiertas con P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01 % en peso. Debido a que estas membranas están formadas por fibras con diámetros nanométricos (de los 60 nm a los 250 nm) es difícil observar la fluorescencia de una fibra aislada, es por eso que se observa la imagen de la membrana completa, en la cual, se puede apreciar claramente la fluorescencia. Con el P(EOC12-Co-TiDO) se puede observar una buena emisión de luz tanto en el verde como en el rojo, como ya se dijo antes, este polímero esta formado por feniletinilenos y politiofenos, la emisión en verde se debe a los primeros y en rojo, es característico de los politiofenos.

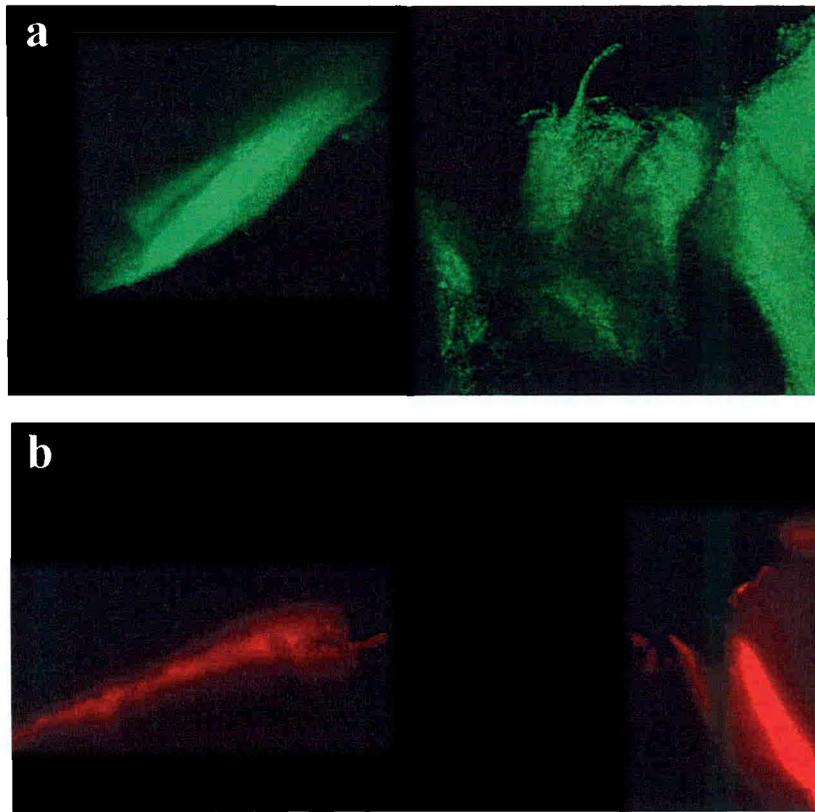


Figura 76. Imágenes de Fluorescencia tomadas con el Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15% en peso y recubierta con P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% en peso. a) emisión en verde y b) emisión en rojo.

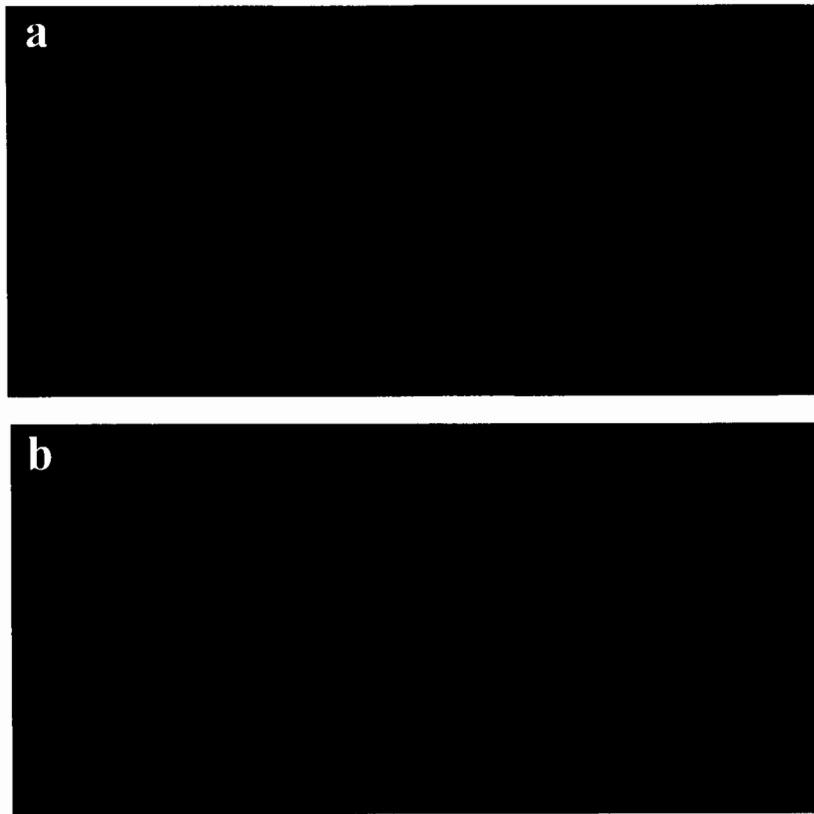


Figura 76. Imágenes de Fluorescencia tomadas con el Microscopio Confocal. Membranas fibrosas hechas a partir de electrohilado típico utilizando poliamida 6 al 15% en peso y recubierta con P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% en peso. a) emisión en verde y b) emisión en rojo.

7. Conclusiones

- Se encontraron los parámetros de mayor importancia para el desarrollo de la técnica de electrohilado según el polímero a utilizar. Tales parámetros fueron: viscosidad, voltaje, distancia y flujo.
- Por medio del electrohilado concéntrico, se obtuvieron fibras con PVP al 6, 8 y 10 % en peso y P3OT al 2.5 % en peso. Su distribución de diámetros va de los 200 nm hasta 1.8 micras, en ocasiones con presencia de gotas con tamaños aproximados a las 20 micras.
 - Por medio de Microscopía Confocal, se comprobó la fluorescencia en estas fibras.
- Utilizando electrohilado lado a lado con PVP 10 % y P3OT al 2.5% en peso, se produjeron fibras con diámetros entre 200 y 800 nm.
- Mediante electrohilado típico se consiguieron fibras a partir de una mezcla de PMMA al 17.5% en peso y P3OT, utilizando concentraciones que van de 0.01 hasta el 1% en peso. Los diámetros conseguidos fueron de 400 nm hasta 2.5 micras, con gotas hasta de 30 micras.
 - Gracias a la caracterización por Microscopía Confocal se observó su fluorescencia.
- Las fibras con los diámetros menores, se obtuvieron utilizando poliamida 6 al 15 % en peso con la configuración típica de electrohilado y recubiertas posteriormente con polímero fluorescente.
 - Con P3OT de 0.01 a 1% en peso, resultaron fibras con diámetros entre los 50 y 250 nm. La concentración de P3OT no afecta al tamaño de la fibra, por lo menos hasta la concentración al 1% en peso. La caracterización por Microanálisis y AFM comprueba que

las fibras fueron recubiertas, y por Microscopía Confocal, se demuestra la fluorescencia en estas membranas fibrosas.

- Al recubrir con P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% en peso, se obtuvieron fibras con diámetros entre los 50 nm y los 200 nm. Y caracterizando con Microscopía Confocal y Espectrometría de Fluorescencia se demuestra la fluorescencia.
- * El aumento significativo en la intensidad de fluorescencia para una membrana cubierta con P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% en peso a comparación de una película de P(EOC12-Co-TiDO).
- * Y por ultimo, los resultados obtenidos con las fibras recubiertas con P(EOC12-Co-TiDO) al 0.01% en peso, mostraron su potencial aplicación en el área de sensado.
 - De acuerdo a los resultados, a mayor concentración de FeCl_3 , es notoria la disminución de la intensidad en la fluorescencia.

8. Trabajo a futuro

- Estudiar mezclas de disolventes para PMMA con P3OT
- Estudios por AFM de mezclas para esclarecer su análisis por contraste de fases
- Profundizar el estudio de la respuesta de las membranas fibrosas fluorescentes a distintos analitos

9. Apéndice

Apéndice 1: La polimerización del 3-octil-tiofeno (3OT) se llevó a cabo en cloroformo, usando cloruro férrico (FeCl_3) como agente oxidante.

Las cantidades utilizadas fueron:

- 4.95 g de FeCl_3
- 4.35 g de 3OT
- 120 mL de Cloroformo

Y el tiempo de reacción fue de 24 horas.

El material fue purificado por lavados con Metanol, HCl y agua destilada. Posteriormente el polímero se sometió a extracción soxhlet con lavados de tolueno y cloroformo.

Apéndice 2:

Reacción de Sonogashira-Heck

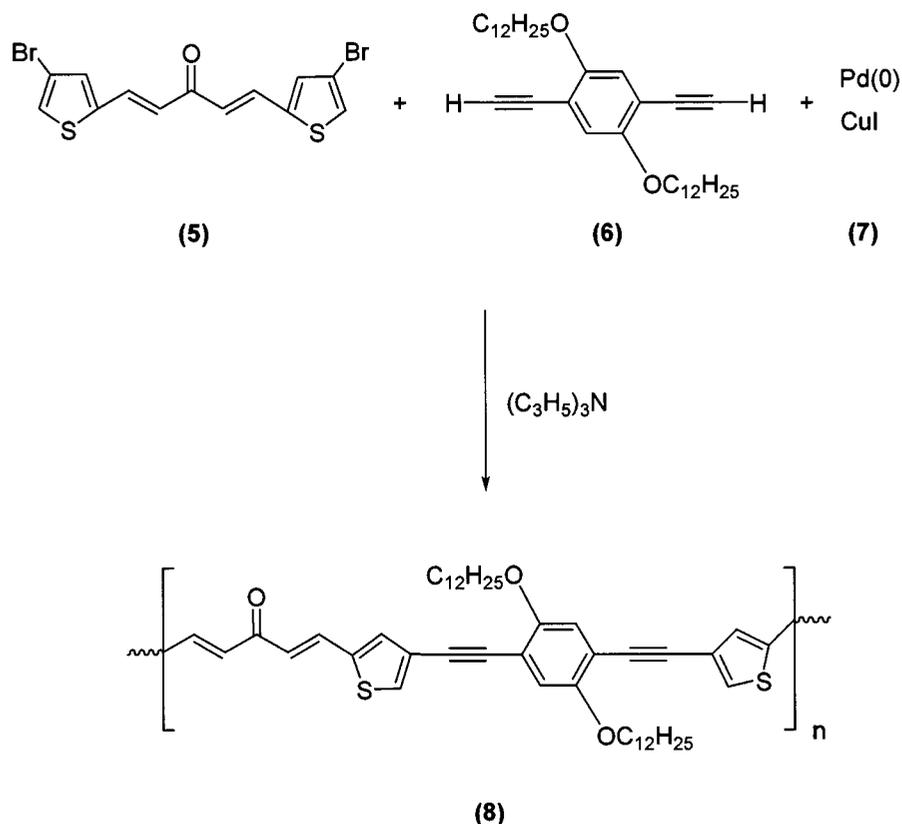


Figura 77. Reacción **Sonogashira-Heck**.

En un matraz de 2 bocas de 250 mL, se colocó en una de las bocas un adaptador de 90° con junta cónica a llave de teflón con salida para manguera, dentro del matraz se colocó un agitador magnético y en la boca restante se colocó un septum. El matraz fue purgado con vacío y llenado con nitrógeno, una vez realizado el llenado, se vertió vía cánula trietilamina la cual fue destilada previamente en hidróxido de potasio. La trietilamina se desgasificó en 3 ciclos sucesivos de vacío-nitrógeno. Por otro lado, en un matraz (de reacción) de fondo redondo de 2 bocas de 250 mL se colocaron 0.25 g (0.617 mmol) de 1,5-bis(4-

bromotiofen-2-il) penta-1,4- dieno-3-ona (5), 0.306 g (0.617 mmol) de 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-dietinilbenceno (6), 0.013 g (0.018 mmol, 3%) de diclorobis(trifenil)fosfina paladio II (7), 0.0017 g (0.0092 mmol, 1.5%) de yoduro cuproso (7) y un agitador magnético, una vez realizado lo anterior, en una de las bocas del matraz se colocó un adaptador de 90° con junta cónica a llave de teflón con salida para manguera y un septum en la boca restante; cabe mencionar que el contenido del matraz de reacción se secó a vacío durante 8 horas. Una vez transcurrido este tiempo se colocó en la llave de teflón un globo con nitrógeno. Posteriormente se vertió la trietilamina al matraz de reacción vía cánula y se dejó en agitación y calentamiento durante 19 horas en atmósfera de nitrógeno. Una vez transcurrido este tiempo se dejó que la solución alcanzara la temperatura ambiente para posteriormente filtrarla con la finalidad de eliminar las sales de amonio generadas durante la reacción. Finalmente el filtro se lavó con THF caliente y la solución se concentró por medio de rotaevaporación para posteriormente purificarla vía precipitación en metanol (40 ml); la precipitación se llevó a cabo en tres ocasiones. En el primer ciclo de precipitación se le agregó al metanol 20 mg de ácido ditiocarbámico con la finalidad de eliminar el Cu de la solución. Una vez realizados los 3 ciclos de precipitación la solución (8) se filtró (filtro de flujo rápido) y se concentró para después refrigerarla. Se obtuvo el poli-1-(4-(2-(2,5-bis(dodecanoxi)-4-(2-(5-etiniltiofen-3-il)etinil)fenil)etinil) tiofen -2-il) hepta-1,4-dien-3-ona (P(EOC12-Co-TiDO)).

10. Referencias

1. www.fibersource.com,
2. Formhals, A., Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads. *US Patent 1,975,504*, 1934.
3. Mohan, A., Formation and Characterization of Electrospun Nonwoven webs. *Thesis*, 2002.
4. A. Ceria, P.d.T.P.o.T., L'elettrofilatura per l'ottenimento di fibre ultrafini (Electrospinning for ultra-fine fibres). **anno CXVIII • N. 5-6/2004**.
5. Zeng, J., Meso- and Nano-scaled Polymer Fibers and Tubes Fabrication, Functionalization, and Characterization. *Thesis*, 2003.
6. S. B. Warner, A.B., S.C. Ugbohue, A Fundamental Investigation and properties of electrospun fibers. *M98-D01*,
7. Xia., D.L.a.Y., Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?. *Advanced Materials*. 16(14): p. 1151-1169, 2004.
8. S. A. Theron, E.Z., A. L. Yarin., Experimental investigation of governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer*. 45: p. 2017-2030, 2004.
9. [http://links.jstor.org/sici?sici=0080-4630\(19710504\)322%3A1551%3C523%3ATVOEWD%3E2.0.CO%3B2-K](http://links.jstor.org/sici?sici=0080-4630(19710504)322%3A1551%3C523%3ATVOEWD%3E2.0.CO%3B2-K), The vibration of electrified water drops.
10. <http://links.jstor.org/sici?sici=0080-4630%2819640728%29280%3A1382%3C383%3ADOWDIA%3E2.0.CO%3B2-Q&size=LARGE>, Desintegration of Water Drops in an Electric Field.
11. Rayleigh, F., *Philosophical Magazine*. 14(184), 1882.
12. Zeleny., J., The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. *J. Physical Review*. III(2), 1914.
13. Zeleny, J., Instability of electrified liquid surfaces. *J. Physical Review*. X(I), 1917.
14. Jason Lyons, C.L., Frank Ko., Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties. *Polymer*. 45: p. 7597-7603, 2004.
15. Ramakrishna., W.E.T.a., A review on electrospinning design and nanofiber assemblies. *Nanotechnology*. 17: p. R89-R106, 2006.
16. Simons, H.L., Process and Apparatus for Producing Patterned Non-Woven Fabrics. *U. S. Patent 3,280,229*, 1966.
17. PK., B., Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 36(No. 1): p. 71-79, 1971.
18. Martin GE, C.I., and Fildes JT., *US Patent 4,044,404*. 1977.
19. Simm W, G.C., Bonart R, VON Falkai B, , *US Patent 4,069,026*. 1978.
20. Simm W, G.C., Bonart R, VON Falkai B, , *US Patent 4,143,196*. 1979.
21. SA., F.J.D.T., *US Patent 4,223,101*. 1980.
22. Larrondo L, M.R., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 19: p. 909, 1981.
23. Bornat, A., *US Patent 4,323,525*. 1982.
24. Bornat, A., *US Patent 4,689,186*. 1987.
25. Berry, J., *US Patent 5,024,789*. 1991.
26. Doshi J, R.D., Electrospinning Process and Applications of Electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*. 35: p. 151-160, 1995.

27. Srinivasan G, R.D., Structure and Morphology of Small diameter Electrospun Aramid fibers. *Polymer international*. 36: p. 195-201, **1995**.
28. Reneker DH, C.I., Nanometre diameter fibers of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*. 7: p. 216-223, **1996**.
29. X. Fang, D.R., DNA fibers by electrospinning. *Journal of Macromolecular Science- Physics*. B36(2), **1997**.
30. Jaeger R, B.M., Batlle CM, Schonherr H, Vancso GJ. , Electrospinning of ultra-thin polymer fibers. *Macromolecular Symposium* 127: p. 141-150, **1998**.
31. Zarkoob S, R.D., Eby RK, Hudson SD, Ertley D, Adams WW. , Structure and Morphology of Nano Electrospun Silk fibers. *Polymer preprint, Division of Polymer chemistry, ACS*. 39(2): p. 244-245, **1998**.
32. Bergshoef MM, V.G., Transparent Nanocomposites with Ultrathin Electrospun nylon-4, 6 Fiber Reinforcement. *Advanced Materials*. 11(16): p. 1362-1385, **1999**.
33. Kim J-S, R.D. and 849-854, Polybenzimidazole nanofibers produced by electrospinning. *Polymer engineering and science*. 39(5): p. 849-854, **1999**.
34. Norris ID, S.M., Ko FK, MacDiarmid AG. , Electrostatic fabrication of Ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends. *Synthetic Metals* 114: p. 109-114, **2000**.
35. Buer A, U.S., Warner SB. *Textile Research Journal*. 71 (4), 323-328 (2001), Electrospinning and Properties of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*. 71 (4): p. 323-328, **2001**.
36. Deitzel JM, K.J., Hirvonen JK, Beck Tan NC. , Controlled deposition of electrospun poly (ethylene oxide) fibers. *Polymer*. 42: p. 8163-8170, **2001**.
37. S.Koombhongse, The formation of nanofibers from electrospinning process. *Doctoral Dissertation. University of Akron*, **2001**.
38. Dan Li, A.B., Samson A. Jenekhe, and Younan Xia., Nanofibers of Conjugated Polymers Prepared by Electrospinning with a two-capillary spinneret. *Advanced Materials*. 16(22): p. 2062-2066, **2004**.
39. Pankaj Gupta, G.L.W., Some investigations on the fiber formation by utilizing a side-by-side bicomponent electrospinning approach. *Polymer*. 44: p. 6353-6359, **2003**.
40. Theron S. A., Y.A.L., Zussman E. and Kroll E. , Multiple jets in electrospinning: experimental and modeling. *Polymer*. 46: p. 2889, **2005**.
41. Jamil A. Matthews, G.E.W., David G. Simpson, and Gary L. Bowin, Electrospinning of Collagen Nanofibers. *Biomacromolecules*. 3: p. 232-238, **2002**.
42. Li D, W.Y.a.X.Y., Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. *Nano Lett*. 3: p. 1167, **2003**.
43. Dan Li, Y.W., and Younan Xia, Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films. *Advanced Materials*. 16(4): p. 361-366, **2004**.
44. Theron S. A., Z.E., and A. L.Yarin, Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibers *Nanotechnology*. 12: p. 384, **2001**.
45. Paul D. Dalton, D.K., Martin Moller, Electrospinning with dual rings *Polymer, Polymer Communication*. 46: p. 611-614, **2005**.
46. Eugene Smit, U.B., Ronald D. Sanderson,, Continuous yarns from electrospun fibers. *Polymer, Polymer Communication*. 46(2419-2423), **2005**.
47. Teo W. E., R.S., Electrospun fibre bundle made of aligned nanofibres over two fixed points. *Nanotechnology*. 16: p. 1878, **2005**.

-
48. Sureeporn Koombhongse, W.L., Darrell H. Reneker., Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 39: p. 2598-2606., **2001**.
49. Fong., H., Electrospun nylon 6 nanofiber reinforced BIS-GMA/TEGDMA dental restorative composite resins. *Polymer*. 45: p. 2427-2432
- 2004.**
50. <http://www.sciencedaily.com/releases/2003/09/030911072323.htm>, Electrospinning Cellulose Waste Into Fiber. **2003**.
51. Jiangbing Xie, Y.-L.H., Ultra-high surface fibrous membranes from electrospinning of natural proteins: casein and lipase enzyme. *Journal of Materials Science*. 38: p. 2125-2133, **2003**.
52. Xianyan Wang, C.D., Soo-Hyoung Lee, Kris J. Senecal, Jayant Kumar, and Lynne A. Samuelson., Electrospun Nanofibrous Membranes for Highly Sensitive Optical Sensors. *Nanoletters*. 2(11): p. 1273-1275, **2002**.
53. (WIPO), W.I.P.O., (WO/2003/086234) Non -Woven Fiber Assemblies. http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?KEY=03/86234.031023&ELEMENT_SET=D ECL, **2003**.
54. Electrospinning Used To Create Small Blood Vessels. *Future Point*. <http://www.futurepundit.com/archives/000847.html>, **2003**.
55. Alpa C. Patel, S.L., Juan-Min Yuan, and Yen Wei., In Situ Encapsulation of Horseradish Peroxidase in Electrospun Porous Silica Fibers for Potential Biosensor Applications. *Nano Lett*. 6(5): p. 1042-1046, **2006**.
56. Wikipedia, Fluorescencia. <http://es.wikipedia.org/wiki/Fluorescencia>.
57. Barrientos, H., Nuevos oligómeros y polímeros 2,5-bis(alcoxi)arilenetilenos para aplicaciones en optoelectrónica. *Tesis Doctoral*, **2005**.
58. ScieloBrazil, Polimeros. http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282005000400006&script=sci_arttext
59. Casanovas, J., La Modelización Molecular como Herramienta para el diseño de Nuevos Polímeros Conductores. <http://www.scielo.br/pdf/po/v15n4/a06v15n4.pdf>,
60. Proyecto de Investigación Universidad de Burgos. <http://www2.ubu.es/gabpres/resumen/Noticias/2006/enero2006/Noticias25-01-06/3universia.shtml>.
61. Qingbiao Yang, Z.L., Youliang Hong, Yiyang Zhao, Shilun Qiu, CE Wang, Yen Wei., Influence of Solvents on the Formation of Ultrathin Uniform Poly(vinyl pyrrolidone) Nanofibers with Electrospinning. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 42: p. 3721-3726, **2004**.
62. Making Nylon 6. <http://www.pslc.ws/spanish/nysix.htm>,
63. *Enciclopedia del Plástico*, T., Capítulo 10: p. 59-68,
64. Young Jun Ryu, H.Y.K., Keun Hyung Lee, Heui Chon Park, Douk Rae Lee, Transport properties of electrospun nylon nonwoven mats. *European Polymer Journal*. 39: p. 1883-1889, **2003**.
65. Textos científicos.com/ Nylon. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/nylon>,
66. *Enciclopedia del Plástico*, T., Capítulo 10: p. 481-491,
67. Polymethyl methacrylate. <http://www.pslc.ws/macrog/kidsmac/pmma.htm>,
68. Amit Babel, D.L., Younan Xia, and Samson A. Jenekhe, Electrospun Nanofibers of Blends of Conjugated Polymers: Morphology, Optical Properties, and Field-Effect Transistors. *Macromolecules*. 38: p. 4705-4711, **2005**.
69. Sung, K.D.a.C., Electrospinning Nanofibers of PANI/PMMA Blends. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (Materials Research Society)*. 736: p. D 2.7.1, **2003**.
-

70. T. Danno, K.K., A. Tanioka, Fluorescence Quantum Yield of Poly(3-octylthiophene upon Electrochemical Doping. *Journal of Applied Polymer Science*. 10(100): p. 3111-3115, **2005**.
71. Rasmussen, K.O.a.S.C., N-Functionalized Poly(dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole)s: Highly Fluorescent Materials with Reduced Band Gaps. *Macromolecules*. 39: p. 1771-1778, **2005**.
72. Bazan, B.L.a.G.C., Polythiophenes. *Book:Chemistry of Electroluminescent Conjugated Polymers*: p. 218,
73. Yanli Tang, F.H., Minghui Yu, Fude Feng, Lingling An, Huan Sun, Shu Wang, Yuliang Li, Daoben Zhu, A Reversible and Highly Selective Fluorescent Sensor for Mercury (II) Using Poly(thiophene)s that Contain Thymine Moieties. *Macromolecular Rapid Communications*. 27: p. 389-392, **2006**.
74. S. Lyonnard, J.R.B., E. Sizgek, K. S. Finnie, Th. Zemb, and J. L. Woolfrey, Role of Interparticle Potential in Controlling the Morphology of Spray-Dried Powders from Aqueous Nanoparticle Sols. *Langmuir*. 18: p. 10386-10397, **2002**.
75. Xianyan Wang, C.D., Soo-Hyoung Lee, Kris J. Senecal, Jayant Kumar, and Lynne A. Samuelson., Electrospinning Technology: A novel Approach to Sensor Application. *Journal of Macromolecular Science*. A39(10): p. 1251-1258, **2002**.