



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA ELÉCTRICA – SISTEMAS ELECTRÓNICOS

MEMBRANAS FOTOLUMINISCENTES ELECTROHILADAS  
PARA DETECCIÓN UVA.

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
JORGE ALBERTO GUTIÉRREZ MENA

TUTORA PRINCIPAL  
DRA. MARGARITA NAVARRETE MONTESINOS  
Instituto de Ingeniería, UNAM.

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2016

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DR. PABLO ROBERTO PÉREZ ALCÁZAR  
Secretario: DRA. FÁTIMA MOUMTADI  
Vocal: DRA. MARGARITA NAVARRETE MONTESINOS  
1<sup>er</sup>. Suplente: DR. RICARDO VERA GRAZIANO  
2<sup>d o</sup>. Suplente: DRA. ELSI VIOLETA MEJÍA URIARTE

Lugar donde se realizó la tesis:  
COORDINACIÓN DE MECÁNICA Y ENERGÍA/LABORATORIO DE PRUEBAS NO  
DESTRUCTIVAS  
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Margarita Navarrete Montesinos



-----  
**FIRMA**

*Gracias a la vida por la maravillosa familia que me acompaña.*

*A mis padres Ma. Patricia Mena Ruz y Jorge Fco. Gutiérrez Mondragón (QEPD) por darme todo en la vida, su amor infinito e incondicional. Te amo madre. Te extraño padre.*

*A mis hermanas Patricia y Alejandra por apoyarme en todo momento. Las amo.*

*Al amor de mi vida Adriana por no darse por vencida conmigo, 9 años. Te amo.*

*Sin ustedes esto no sería posible, gracias por ser la razón de mi felicidad.*

*A mis cyclops Leonardo, Arturo, Humberto y Mauricio por siempre estar cuando los necesito y brindarme su amistad.*

*A mis compañeros de cubículo, Olivia, Samuel y José Luis por hacer que esto fuera más divertido y compartir su conocimiento.*

*A mi tía Lucy por ser una segunda madre y confiar en mí, a Cristina por su ayuda.*

*A mi tutora la Dra. Margarita Navarrete Montesinos por su apoyo y ayuda, para la realización de esta tesis.*

*A los miembros del jurado por las correcciones realizadas. En especial al Dr. Ricardo Vera Graziano por las facilidades para realizar pruebas en el laboratorio de polímeros del IIM.*

*A la Dra. Laura Oropeza por el material proporcionado para la realización de las membranas y su apoyo.*

*Gracias a todos los que directa e indirectamente han influido en mi vida y no he conseguido anotar aquí.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Investigación realizada gracias al apoyo de: Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, IN106515: *“Estudio de los fenómenos físicos y químicos involucrados en la emisión de frentes de choque”* (2014 - 2016).

Instituto de Ingeniería, UNAM, por su infraestructura para la realización de este trabajo en el Laboratorio de pruebas no destructivas y la beca otorgada (2014-1 al 2016-1).

Agradezco al CONACYT por el Programa Nacional de Posgrados de Calidad y la beca otorgada durante los estudios de maestría (2014-1 al 2015-2).

# MEMBRANAS FOTOLUMINISCENTES ELECTROHILADAS PARA DETECCIÓN UVA.

## CONTENIDO

|  |     |
|--|-----|
| Resumen  | vii |
| Capítulo 1. Revisión Bibliográfica   |     |
| 1.1 Breve cronología sobre las propiedades espectroscópicas de los iones<br>lantánidos | 1   |
| 1.2 Breve cronología del electrohilado   | 2   |
| 1.3 Técnicas de electrohilado  | 3   |
| 1.4 Revisión de membranas electrohiladas fotoluminiscentes                             | 9   |
| 1.5 Objetivo General   | 12  |
| 1.5.1 Objetivos particulares   | 12  |
| Capítulo 2. Principios básicos   |     |
| 2.1 Proceso de electrohilado vertical  | 13  |
| 2.2 Técnica de estabilización para la membrana electrohilada                           | 16  |
| 2.3 Técnicas de caracterización óptica para la membrana electrohilada                  | 16  |
| Capítulo 3. Modelo de electrohilado  |     |
| 3.1 Simulación   | 20  |
| 3.2 Evaporación de DMF   | 23  |
| Capítulo 4. Diseño de la tarjeta   |     |
| 4.1 Diseño de la membrana  | 28  |
| 4.2 Diseño de la estabilización de la membrana   | 31  |
| Capítulo 5. Desarrollo de las membranas  |     |
| 5.1 Metodología para electrohilar membranas de PMMA                                    | 32  |
| 5.2 Reactivos  | 35  |
| 5.3 Caracterización de la solución PMMA en DMF   | 35  |
| 5.4 Caracterización morfológica membranas electrohiladas de PMMA                       | 38  |
| 5.5 Metodología para electrohilar membranas con nitrato de Europio                     | 42  |

|  |    |
|--|----|
| Capítulo 6. Manufactura de la tarjeta                                    |    |
| 6.1 Caracterización óptica de la membrana electrohilada fotoluminiscente | 45 |
| 6.2 Espectro de excitación y emisión                                     | 47 |
| Capítulo 7. Pruebas  | 49 |
| Capítulo 8. Resultados   | 53 |
| Conclusiones   | 57 |
| Referencias  | 59 |
| Apéndice A. Fotoluminiscencia del europio.                               | 64 |
| Anexos   |    |
| A. Pruebas preliminares PMMA al 10% W/W en DMF                           | 68 |
| B. Programa para solución de ecuación (6) en Matlab®.                    | 72 |
| C. Determinación de área mediante programa ImageJ                        | 73 |
| D. Hoja de datos lámpara pulsada de xenón                                | 74 |
| E. Hoja de datos sensor de potencia                                      | 78 |

## RESUMEN

Desde principios de este siglo, un proceso centenario actualmente conocido como electrohilado (Cooley; Morton; 1902) ha estado bajo revisión científica, dicho proceso es capaz de producir fibras continuas con diámetros sub-micrométricos. En la década de los 90, Dishi y Reneker (1995) enfatizaron su enorme potencial para la producción de nanofibras. Dichas fibras tienen una relación superficie/volumen enorme con un potencial para mejorar significativamente la tecnología actual y llevar a cabo nuevas aplicaciones.

Considerando lo anterior, el objetivo de este trabajo es diseñar y desarrollar membranas fotoluminiscentes electrohiladas para la detección de luz láser en el intervalo de (240 a 280) nm y ser usadas en tarjetas de visualización. Se conceptualiza así, el diseño de una membrana compuesta de una matriz transparente fibrosa y un sólido fotoluminiscente distribuido dentro de las fibras. Para lograrlo, primeramente se realiza una exhaustiva revisión de la literatura en donde se determina qué la matriz polimérica idónea es: el polímero de metil metacrilato (PMMA) que es soluble en dimetilformamida (DMF) y forma una solución polar con propiedades eficaces tanto ópticas como reológicas para ser electrohilados. También, se explora sobre los diferentes sólidos fotoluminiscentes y se selecciona al nitrato de Europio como elemento de detección UV.

Para encontrar los parámetros favorables para realizar el electrohilado se implementa el modelo denominado "electrohidrodinámico" (EHD, basado en el de Taylor, Melcher y Warren), para establecer las regiones de operación de voltaje, distancia entre electrodos y tasa de flujo en función de las propiedades de conducción, densidad y tensión superficial de la solución despreciando la concentración del sólido fotoluminiscente. La metodología adecuada para la manufactura de las membranas se determina finalmente desarrollando diversas corridas teórico-experimentales.

Una vez determinada la metodología a seguir en la manufactura, se consideran diferentes concentraciones del nitrato de Europio. Finalmente para la formación de membranas fibrosas y fotoluminiscente se emplea una mezcla de 25 % w/w de PMMA / DMF y 3 % w/w de nitrato de Europio / PMMA en condiciones ambientales.

La morfología de las membranas electrohiladas se determina mediante microscopía electrónica de barrido y se observa que efectivamente los sólidos fotoluminiscente se encuentran dentro de la fibra y que el diámetro de las fibras está en el intervalo de 700/800 nm y el espesor de las membranas alcanza el valor de 0.71 mm.

Para la caracterización óptica de la membrana se implementa un arreglo experimental consistente en una lámpara pulsada de Xenon, un monocromador mecánico y un espectrofotómetro; en donde se determina el espectro de absorción (240 a 280) nm y el espectro de emisión (450 a 530) nm, así como la intensidad mínima para la observación de la luminiscencia es de 8.06 nW.

Enseguida de la caracterización, se diseña y se conforma el prototipo de la tarjeta de visualización mediante un arreglo de capas. Se establece un tamaño de tarjeta de 50x80 mm y un área de 34x20mm como ventana. La membrana fotoluminiscente se fija entre dos películas transparentes de tereftalato de polietileno (PET) que deja pasar y salir los fotones en el intervalo UV-VIS con un grosor de 0.03 mm. Este arreglo se asegura entre dos cubiertas de poliestireno con la ventana respectiva con un grosor de 0.74 mm.

Finalmente, se establecen las características ópticas de la tarjeta comprobando su región de utilidad encontrando que efectivamente detecta la luz UV en el orden de las decenas de nW.

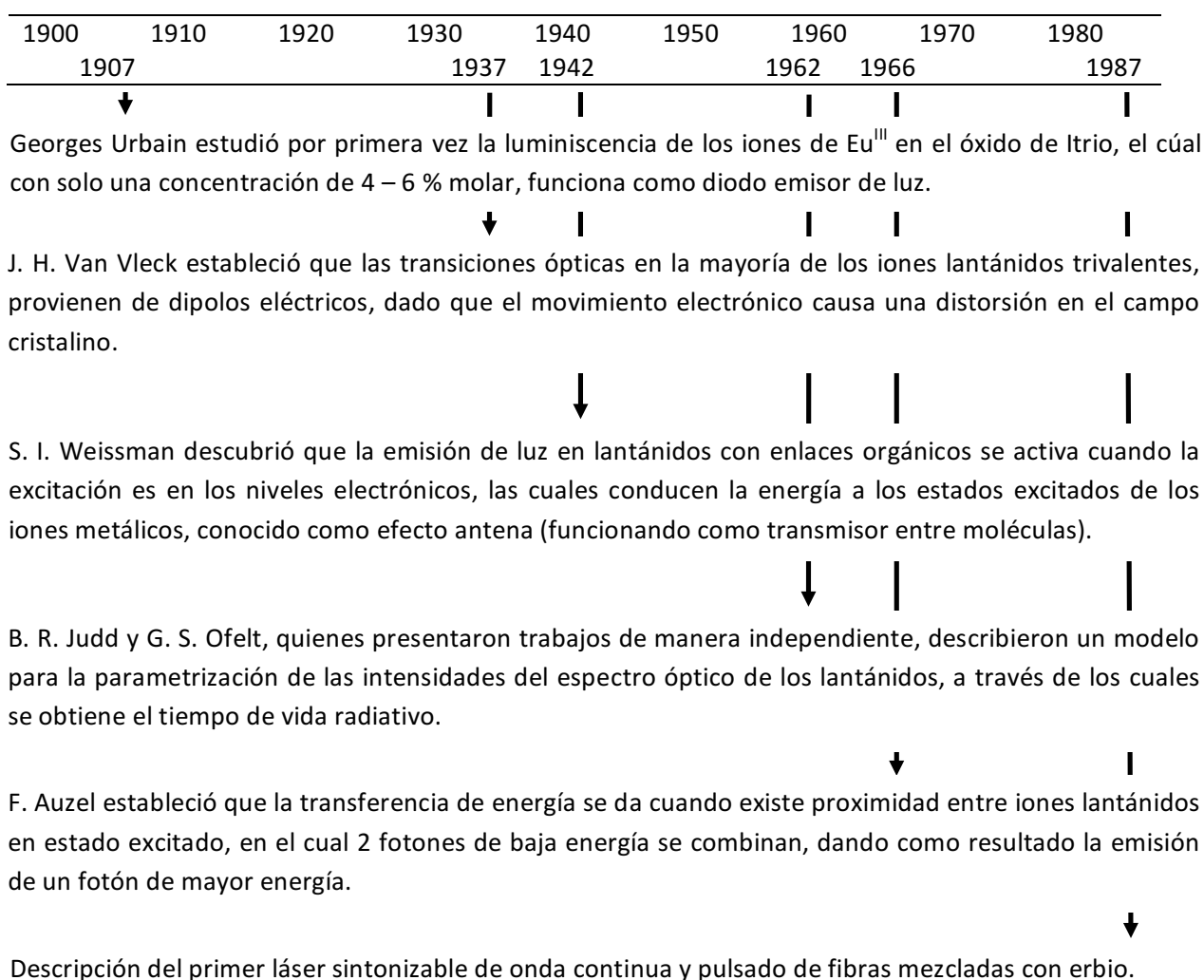
# CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se resume la revisión bibliográfica realizada entre los años (2000 – a la fecha) sobre las membranas electrohiladas con elementos de tierras raras. Este resumen comienza con una breve cronología de las propiedades espectroscópicas de los iones lantánidos y la técnica del electrohilado, así como las diferentes técnicas para producción y alineación de fibras electrohiladas, terminando con las membranas fotoluminiscentes.

## 1.1 Breve cronología sobre las propiedades espectroscópicas de los iones lantánidos.

A continuación se hace una breve cronología con acontecimientos destacados sobre el estudio de las propiedades espectroscópicas de los iones lantánidos, para comprender el desarrollo de materiales fotoluminiscentes.

Figura 1.1 Cronología del estudio de las propiedades espectroscópicas de los iones lantánidos [29].





La emisión de luz en materiales se obtiene de diferentes maneras, algunas de ellas son:

- a) Termoluminiscencia, se genera al calentar el material liberando energía
- b) Fotoluminiscencia, la muestra al absorber fotones irradia fotones
- c) Electroluminiscencia, se produce bajo la excitación de un campo eléctrico
- d) Quimioluminiscencia (bioluminiscencia), la energía es liberada por una reacción química o biológica [29].

Para el presente trabajo se utiliza el fenómeno de la **fotoluminiscencia**, la cual consiste en un material que al absorber fotones, sus niveles electrónicos son excitados y al regresar a su estado basal emiten luz [1].

Hay varios elementos químicos que presentan fotoluminiscencia al absorber luz ultravioleta (400 – 20[nm]) y emiten en el intervalo visible (400 – 780[nm]) del espectro electromagnético. Los materiales fotoluminiscentes son utilizados como sensores en la región ultravioleta, visible e infrarrojo.

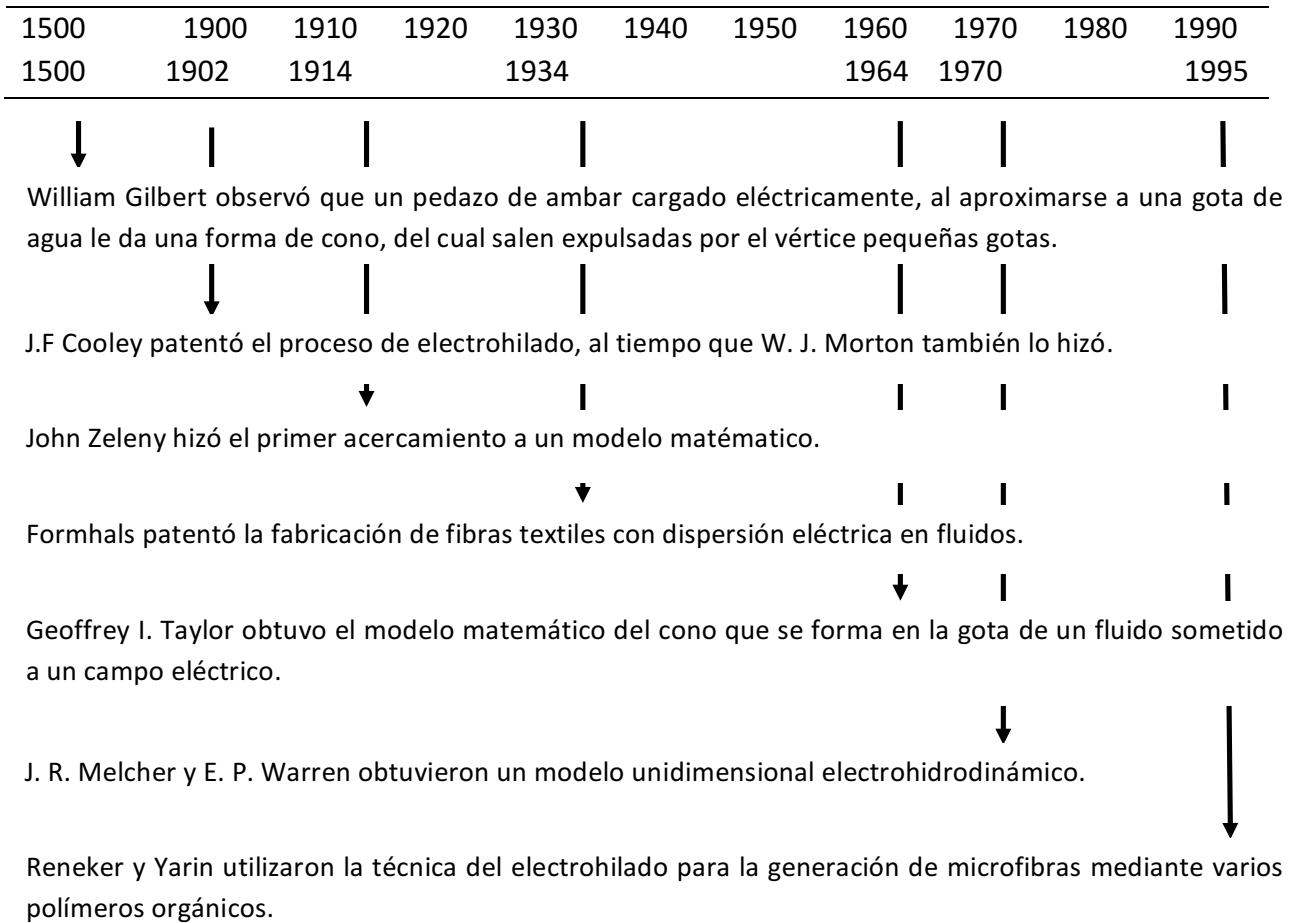
Las membranas fabricadas con polímeros son una opción debido a la facilidad para modificar sus propiedades físicas y químicas ofreciendo mayor selectividad. La variedad de polímeros existente permite elegir el adecuado dependiendo de la aplicación deseada. Estas membranas se preparan por diferentes métodos, como son: inversión de fases, deposición y recubrimiento, deformación mecánica, estiramiento (stretching), grabado de pistas y electrohilado [21].

Actualmente, se han desarrollado sensores basados en la técnica del electrohilado, la cual permite obtener una variedad de fibras como son: tubos, varillas, fibras porosas, estructuras helicoidales, listón, cinta, entre otras [4,10].

## **1.2 Breve cronología del electrohilado**

A continuación se presenta una breve cronología sobre el desarrollo y estudio del electrohilado.

Figura 1.3 Breve cronología del electrohilado [22-24].



En las patente de J. F. Cooley se obtienen tres condiciones, para la obtención de electrohilado:

- 1) La solución debe tener cierta viscosidad.
- 2) El solvente debe ser volátil para permitir la generación de un polímero sólido.
- 3) La intensidad del campo eléctrico está en un intervalo específico [23].

### 1.3 Técnicas de electrohilado

Un aparato para electrohilado, de manera general, consiste en: una jeringa, un capilar, una fuente de alto voltaje y un colector, como se muestra en la figura 1.2.

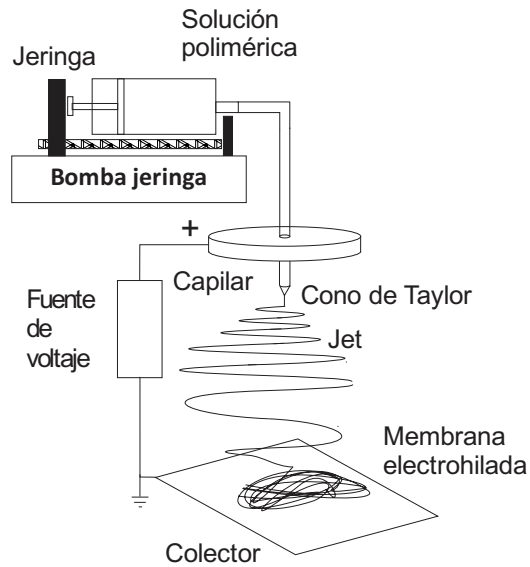


Figura 1.2 Aparato de electrohilado vertical.

La técnica del electrohilado permite la generación de fibras mediante la aplicación de un campo electrostático, pero debido a la naturaleza del proceso, estas se depositan de manera aleatoria. Se han desarrollado varias técnicas para mejorar tanto el proceso como la estabilidad, el depósito de fibras y la alineación entre otros parámetros. Algunas de ellas son:

- Electrohilado con chorro de gas

Utiliza un tubo con una corriente de gas que rodea al capilar por donde pasa el fluido a electrohilar, lo cual permite controlar la velocidad del fluido.

Las fibras que se obtienen son uniformes, tienen menores diámetros y permiten 2 veces más producción que mediante el electrohilado tradicional; los parámetros más importantes en el proceso son la concentración de la solución, el diámetro interno de la aguja y la tasa de flujo de gas [30]. La corriente de aire produce fibras 10% más delgadas [31]. Con esta técnica se han producido fibras de cristal líquido de Polietilenimina (PEI). En conclusión, para obtener fibras más delgadas se necesita un diámetro interno mayor en la aguja y menor tasa de flujo en el gas [32] (Figura 1.3a).

- Electrohilado magnético

En esta técnica, mediante la aplicación de un campo magnético, se logra la alineación de fibras. Su implementación es sencilla, ya que se añaden dos imanes, respecto a la configuración tradicional (Figura 1.2). La solución polimérica debe tener una cierta

cantidad de nanopartículas magnéticas, para que las fibras se depositen de forma paralela dentro del campo magnético aplicado. Esta técnica permite transferir los arreglos de fibras alineadas a diferentes sustratos; se obtiene un 95 % de fibras alineadas con un error máximo de 10°, comparado con el método convencional [36]. Se han fabricado fibras de poli sulfonamida (PSA) con diámetros de 200 [nm] y una separación entre imanes de 5 [cm]; la alineación se genera por efecto de la fuerza de Lorentz, debido a que la solución contiene nanopartículas magnéticas que siguen este camino [37] (Figura 1.3i).

- Electrohilado de campo cercano

Permite tener un control sobre cómo se depositarán las fibras, utilizando la parte recta del chorro suprimiendo las inestabilidades por curvatura, esto se logra reduciendo el espacio entre la aguja y el colector en el orden de los milímetros. Se han utilizado jeringas con diámetro interno en el orden de 100 [μm], distancia entre placas de 500 [μm] y voltaje de 1.5 [kV]. Una buena aproximación para construir matrices en 3 dimensiones [40].

- Electrohilado coaxial

Un arreglo geométrico concéntrico en el capilar permite tener una solución exterior e interior para ser bombeada simultáneamente o independiente, formando una gota con núcleo y capa a la salida de la aguja. La gota se deforma en presencia del campo eléctrico generando una fibra sólida con núcleo y capa que se deposita en el colector. Las cargas eléctricas se concentran en la superficie exterior para que el interior de la gota quede sin carga y sólo se incorpore al caparazón por fuerzas viscosas. Esta técnica facilita la fabricación de estructuras huecas, si se quita el núcleo. También permite la encapsulación de material no polimérico, que de otra manera no permite ser electrohilado [57] (Figura 1.3j).

- Electrohilado de burbuja

Se aplica gas comprimido en la solución a electrohilar para formar burbujas en la superficie; cuando la burbuja se somete a un campo eléctrico genera un ovalo hasta formar un cono del cual sale un chorro expulsado, dicha burbuja reventará produciendo varios chorros; se alcanzan fibras con diámetros en el orden de 50 [nm] y este aumenta si el voltaje se incrementa. Se han producido fibras de polivinilpirrolidona (PVP) con diámetros en el orden de 860 – 1180 [nm]. En cuanto a la concentración del polímero, si es baja, no se obtienen fibras y aparece goteo, si es alta se generan fibras con superficies

suaves. La producción es del orden de 7.5 [g/h], con una sola burbuja, pero con el ajuste de la presión del gas se generan más burbujas; se han alcanzado hasta 17 [49, 54].

### Alineación de fibras

Para obtener alineación de fibras existen varias técnicas, las más representativas son:

- Cilindro colector giratorio

Utiliza un motor con velocidades en el orden de 1000 [rpm], para girar el cilindro que sirve como colector, las fibras se depositan de manera paralela y con un espaciado debido a las fuerzas de repulsión entre ellas [41-42]. La desventaja de esta técnica reside en la dificultad para igualar la tasa de bombeo de la solución y la velocidad del cilindro colector; si es muy rápido la fibra se rompe, si es muy lento la fibra se acumula y no se alinea (Figura 1.3c).

- Disco delgado con borde afilado

Permite alinear y depositar fibras individualmente. El disco colector es conectado a tierra y funciona como una bobina. La punta afilada del disco concentra el campo eléctrico para que las fibras sean atraídas y continuamente hiladas en la bobina.

En experimentos realizados se han alineado fibras de óxido de polietileno con diámetros en el intervalo de 100 - 400 [nm] y con una distancia entre ellas de 1 a 2 [ $\mu\text{m}$ ]. Las fibras al retener cargas residuales se repelan entre ellas y en consecuencia, se observa afectación en la morfología de las fibras. La velocidad lineal en la punta del disco colector es de 22 [m/s], equivalente a 1070 rpm [43]. Misma desventaja que el cilindro colector giratorio (Figura 1.3f).

- Marcos colectores

Utiliza marcos que se colocan en el colector del aparato con cierto ángulo. Estos marcos se han realizado con aluminio y con madera, teniendo mejor resultado el aluminio (Figura 1.3g). La ventaja de esta técnica es la fácil implementación, ya que solamente se añade un marco en el colector. Una variación es con marcos giratorios [3].

- Campos múltiples y electrodos auxiliares

Al aplicar campos eléctricos auxiliares durante el procedimiento, desde la punta del capilar hasta el colector, corrige inestabilidades por curvatura, permitiendo coleccionar fibras alineadas como hilos [44-45] (Figura 1.3h).

Una técnica similar y eficiente para controlar el diámetro e inducir la orientación de las fibras es estirando y haciendo converger su camino mediante la aplicación de un campo electrostático con electrodos auxiliares. Depende de los potenciales aplicados el obtener un campo homogéneo y convergente. Respecto a la técnica tradicional usando 3 electrodos auxiliares se obtiene un 70% de alineación; si la distancia entre ellos disminuye, las fibras muestran mayor orientación, sin afectar el diámetro promedio de las fibras [33-35]. (Figura 1.3b)

La US Patent 4689186 utiliza una combinación de ambas técnicas para depositar fibras orientadas circularmente, mediante un tubo de teflón de 4 [mm] de diámetro, a una velocidad de 1165 [rpm], colocando encima de una rejilla cargada a  $-8$  [kV] y distancia de 8 [cm] al colector. Por su parte la US Patent 5024789 coloca el colector giratorio entre 2 electrodos cargados (Figura 1.3d y e).

#### Técnicas para aumentar la producción

La técnica del electrohilado con una sola aguja nos permite producir fibras a una tasa en el orden de 0.01-0.1 [g/h]. Existen métodos que permiten incrementar esa producción siendo una solución la de aumentar el número de agujas; sin embargo, esta necesita un amplio espacio de trabajo y minucioso cuidado al diseñar el espacio entre agujas, debido a las fuerzas de repulsión entre ellas.

Otra forma de aumentar la producción es a través de múltiples chorros; se han obtenido tubos porosos, con orificios en el orden de 20 - 40 [ $\mu$ m]. Para que la solución polimérica salga solamente por los orificios, la presión dentro del tubo debe ser la necesaria (en el orden de [Kpa]). Un electrodo permite mantener el potencial eléctrico de manera uniforme. Para un tubo de 13 [cm] con 20 hoyos cada poro produce un chorro cargado, en consecuencia se obtienen fibras en el orden de 0.3 – 0.5 [g/h] [46].

En conclusión, la técnica de electrohilado depende de ciertos parámetros de la solución: viscosidad, conductividad, peso molecular y tensión superficial. Así como de algunos parámetros del electrohilado: campo eléctrico aplicado, distancia entre electrodos y la velocidad del flujo, tal como se vio en la figura 1.2. Estos parámetros afectan la morfología de las fibras por lo cual es importante determinarlos de manera adecuada.

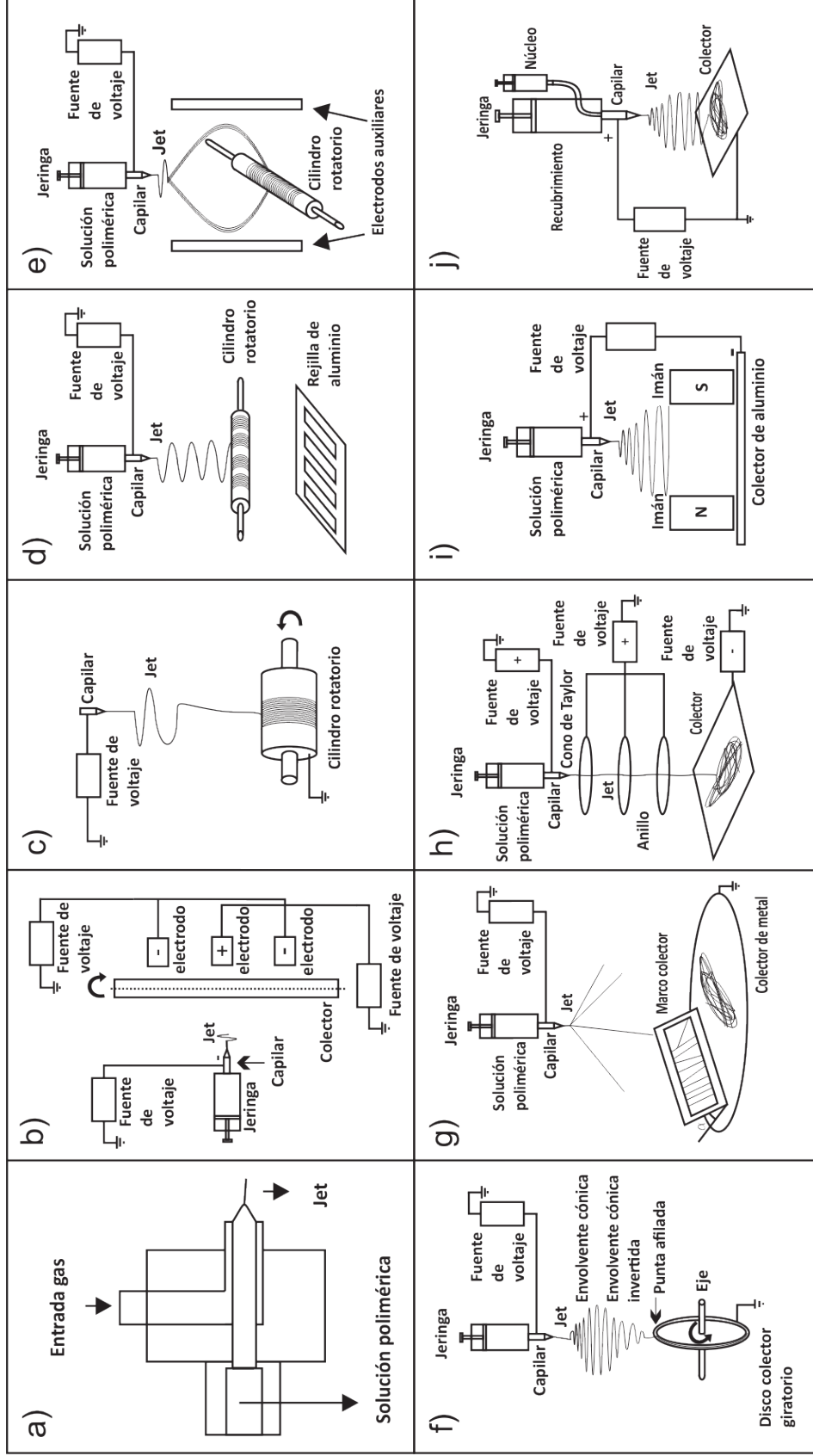


Figura 1.3 Resumen de técnicas para electrohilado: a) chorro de gas [31], b) electrodos auxiliares [33], c) orientación circular con cilindro rotatorio [45], d) y e) alineación con electrodos y cilindro rotatorio [45], f) alineación con disco afilado [45], g) alineación con marco colector [45], h) alineado por anillos [70], i) electrohilado magnético [36] y j) electrohilado coaxial [54].

## 1.4 Revisión de membranas electrohiladas fotoluminiscentes.

La técnica de electrohilado, como hemos visto, permite obtener micro/ nanoestructuras de una dimensión. Se han preparado fibras, de polímeros conjugados [2,3] con componentes, como son: puntos cuánticos [3,61,62] y complejos de tierras raras [3-16]. Utilizando este método, se han desarrollado varios tipos de membranas con base en polímeros, como son: polivinilpirrolidona (PVP) [6-8,10,12,14], polimetilmetacrilato (PMMA) [4,10,15], poliestireno (PS) [10,11], ácido poliacrílico (PAA) [5,16], poliacrilonitrilo (PAN) [13] y polióxido de etileno (PEO)[13,17]; mezclados con iones de tierras raras (TR), debido a sus propiedades luminiscentes, las cuales son: bandas de emisión definidas, tiempos de vida largos y eficiencia cuántica, esto permite su aplicación como diodos emisores de luz, pantallas a color, láseres y almacenamiento de datos [10].

Se han considerado fibras electrohiladas, inorgánicas y dopadas con los siguientes elementos: Erblio(Er), Europio(Eu), Terbio(Tb), Samario(Sm), Cerio(Ce), Disprobio(Dy) y Praseodimio(Pr), para lograr el sensado de luz ultravioleta, ya que sus bandas de absorción coinciden. En la siguiente tabla se muestran los parámetros de voltaje y distancia entre electrodos utilizados para el aparato de electrohilado y los diámetros de las fibras, así como el intervalo de absorción, la longitud de onda de excitación, la emisión obtenida y la concentración utilizada.

Tabla 1.1. Fibras electrohiladas con iones de tierras raras. (Ln\* = Eu, Dy, Sm)  
V - Voltaje, D - Distancia, D. F. - Diámetro Fibras, E - Excitación, C - Concentración.

| Compuesto<br>Tierras Raras  | V<br>[kV] | D<br>[cm] | D. F.<br>[nm]      | Absorción<br>[nm] | E<br>[nm] | Emisión<br>[nm]                            | C<br>[%] | Resultados  |
|---|-----------|-----------|--------------------|-------------------|-----------|--|----------|---|
| CaWO <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup><br>/PVP   | 15        | 16.5      | 120 – 150          | 230 – 270         | 249       | 416 y<br>545                               | 0 – 10   | Cambiando la concentración de Tb <sup>3+</sup> se sintoniza de azul a verde [6].  |
| β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup><br>/PVP                                      | 23        | 22.5      | 100 – 300          | 320-370           | 325       | 491,<br>550, 591<br>y 625                  | 1 – 5    | La mejor intensidad se obtiene a una concentración de 3%mol de iones Tb <sup>3+</sup> [7].  |
| GdVO <sub>4</sub> :Ln <sup>*3+</sup><br>/PVP  | 13        | 17        | 230-460<br>100-160 | 200 – 350         | 276       | 484,<br>574,<br>567,<br>604, 620<br>y 649. | 1 – 10   | La mejor intensidad es para las siguientes concentraciones: Eu <sup>3+</sup> 5%mol, Dy <sup>3+</sup> 2%mol y Sm <sup>3+</sup> 2% [8].   |
| Er(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> /<br>Ti(OiPr) <sub>4</sub> /PVP  | 15        | 12        | 200 – 150          | 300 – 400         | -         | 695  | 9        | Existe emisión cuando hay excitación por encima de la banda prohibida del titanio. No hay emisión por parte de los iones de tierras raras si es menor a la banda prohibida [9]. |
| Ce (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> /<br>Ti(OiPr) <sub>4</sub> /PVP | 15        | 12        | 200 – 150          | 320 – 390         | -         | 680  | 10       |   |
| Pr (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> /<br>Ti(OiPr) <sub>4</sub> /PVP | 15        | 12        | 200 – 150          | 320 – 380         | -         | 420  | 10       |   |



Debido a los resultados del estudio presentado, se advierte que el europio trivalente produce emisión roja; a consecuencia de la transición de electrones de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en los niveles energéticos (4f-4f) y al efecto antena<sup>1</sup> de los enlaces. En una matriz con compuestos poliméricos, la emisión es fuerte y la estabilidad térmica de la fotoluminiscencia es mejor que en un complejo puro [4].

En la siguiente tabla se observa que empleando la técnica de electrohilado y el uso de diferentes polímeros mezclados con europio, se obtendrán regiones de absorción en el intervalo de (233 – 365 [nm]) siendo más amplia en relación a los otros elementos lantánidos. De igual manera, se destacan los parámetros del electrohilado: diámetro de las fibras, caracterización óptica y concentración.

Tabla 1.2 Membranas fotoluminescentes con europio.

V - Voltaje, D - Distancia, D. F. - Diámetro Fibras, E - Excitación, C - Concentración.

| Compuesto Eu/Polímero                        | V [kV] | D [cm] | D. F. [nm] | Absorción [nm] | E [nm] | Emisión [nm]                   | C [%]  | Resultados   |
|--|--------|--------|------------|----------------|--------|--------------------------------|--------|--|
| $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ /PMMA             | 12     | 15     | 350 – 400  | -              | 488    | 581, 592, 614, 649 y 678.      | 3 – 10 | La mejor intensidad se obtiene con 5%wt de $\text{Eu}^{3+}$ al electrohilar a 14kV [4].                    |
| $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ Phen /PS           | 10     | 20     | 300        | 233, 278 y 365 | 366    | 580, 590, 612, 653, 705 y 802. | 5      | El tiempo de vida de la fluorescencia es mayor que en el PMMA [11].  |
| $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{TPPO})_2$ /PVP | 14     | 30     | 200 – 700  | 246 y 336      | 331    | 609                            | 7 – 14 | Mejor estabilidad en temperatura y luminiscencia que en el complejo puro [12].                             |
| $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ /PAN              | 8      | -      | 70-100     | -              | 488    | 592 y 617                      | 2 – 9  | La morfología cambia con el voltaje. La intensidad de la emisión depende del porcentaje en peso del Eu[13] |

En los trabajos de la revisión, se observa que el diámetro de las fibras depende de la tasa de flujo, corriente eléctrica, tensión superficial del fluido, concentración del polímero y concentración de europio. La estructura de la fibra cambia de hilo a listón aumentando la concentración de iones  $\text{Eu}^{3+}$ ; si el voltaje se eleva, la relación de transición del dipolo eléctrico al dipolo magnético aumenta, provocando una mejor dispersión de los iones y estiramiento de las cadenas poliméricas; y dando como resultado una coordinación entre los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y los grupos carboxilos del PMMA [4]. Al utilizar polímeros, se busca

<sup>1</sup> El efecto antena se observa en complejos lantánidos con ligandos orgánicos donde se aprecia una gran intensidad de emisión centrada en el metal al excitar las bandas de absorción de los ligandos.

aprovechar las propiedades favorables de los materiales orgánicos -flexibilidad, facilidad de procesamiento, ligereza. Combinando los polímeros con los materiales inorgánicos y sus propiedades – dureza, estabilidad térmica, resistencia química y propiedades ópticas, se logra su aplicación como sensores de luz [11].

Por lo tanto, para obtener una coordinación entre los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y los grupos carboxilos de las cadenas poliméricas de PMMA, se requiere una concentración específica de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [4]; ya que si sobrepasa el punto de saturación, la absorción de radiación en lugar de aumentar, disminuye, debido a que no hay una distribución homogénea de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  en las cadenas poliméricas del PMMA, provocando el fenómeno de apagamiento (quenching).

Al término de la revisión bibliográfica, se concluye que la técnica de electrohilado tiene la ventaja de cubrir una mayor superficie respecto al volumen suministrado, esto permite una mejor distribución del elemento lánfido en la matriz polimérica[4]. Se elige el polímero (PMMA) por ser un material que bajo ciertas condiciones beneficia la transmisión de la luz (ópticamente transparente) [10]. El elemento seleccionado es el europio por su banda de absorción en la región UVA. Se ha comprobado que el solvente N,N-Dimetilformamida (DMF) es bueno para disolver polímeros a ser electrohilados debido a que mejora la conductividad de la solución, ayudando a formar fibras fluorescentes uniformes, además de ofrecer una constante dieléctrica alta[10]; lo anterior sirve para el diseño y desarrollo de las membranas electrohiladas fotoluminiscentes.

Para el diseño de las membranas se ocupa un modelo matemático que nos permite calcular los parámetros del aparato de electrohilado; voltaje aplicado, distancia entre electrodos y tasa de bombeo, con base en las características del fluido; densidad, conductividad y viscosidad. El equipo de electrohilado está caracterizado y calibrado. En trabajos previos se desarrollaron mallas piezoeléctricas electrohiladas, utilizando óxido de polietileno (PEO) con partículas de cuarzo, aprovechando las propiedades piezoeléctricas naturales del material para cosecha de energía mecánica, este equipo se diseñó en el laboratorio de pruebas no destructivas del Instituto de Ingeniería UNAM, el cual se utilizará para el desarrollo de las membranas fotoluminiscentes [17].

Al caracterizar estas membranas ópticamente se busca su potencial uso como tarjeta de detección para luz láser en la región UV, ya que este tipo de tarjetas no se fabrican en México y su costo comercial es de \$1000 pesos, mediante este trabajo y la técnica propuesta, se espera aprovechar mejor los recursos y reducir costos.

## **1.5 Objetivo general**

Diseñar y desarrollar membranas fotoluminiscentes con iones de  $\text{Eu}^{3+}$  en una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) en base al modelo teórico de la técnica de electrohilado para su uso potencial como tarjeta de detección de luz láser en un intervalo de 240 – 280nm para baja energía.

### **1.5.1 Objetivos particulares**

- Tener una revisión bibliográfica actualizada.
- Encontrar la concentración para la solución polimérica que será electrohilada.
- Aprender a usar el aparato de electrohilado para la formación de membranas.
- Elaborar membranas de PMMA.
- Encontrar la concentración de europio para la membrana de PMMA.
- Elaborar membranas fotoluminiscentes.
- Caracterizar membranas fotoluminiscentes.
- Fabricar tarjeta de detección de luz láser.

## CAPÍTULO 2. PRINCIPIOS BÁSICOS

En el presente capítulo se establecerán las bases teóricas involucradas en la técnica de electrohilado, así mismo, se describirá el proceso y mecanismo a desarrollar en la formación de fibras; incluyendo los lineamientos de operación, propiedades de la solución y parámetros ambientales.

### 2.1 Proceso de electrohilado vertical

El proceso consiste en llenar una jeringa con solución polimérica mezclada o derretida, aplicando un voltaje en el orden de los [kV] entre el capilar y el colector conectado a tierra, esto genera un campo electrostático. Al ser aplicado en la punta de la jeringa, la gota de solución suspendida en el orificio del capilar se alarga formando una estructura cónica, llamado cono de Taylor; la solución polimérica cargada alcanza un voltaje crítico donde la fuerza electrostática es mayor que la tensión superficial, lo cual provoca que un chorro cargado salga de la punta del cono de Taylor formando así, una fibra delgada en el orden de los micro y nanómetros [25]. El caso contrario, se llama inestabilidad de Rayleigh cuando el voltaje es menor al voltaje crítico, dado que el chorro se rompe formando pequeñas gotas.

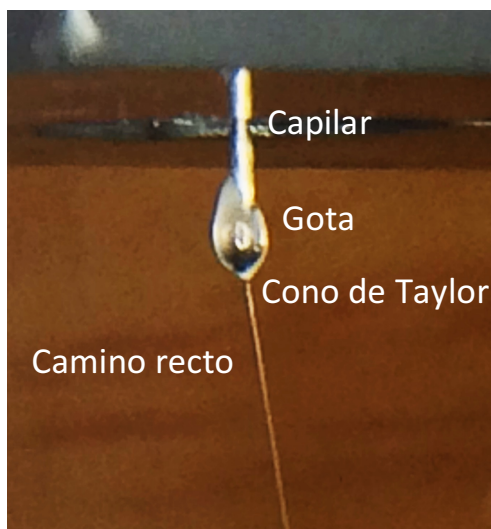


Figura 2.1 Cono de Taylor

El chorro sufre inestabilidad de curvatura al salir expulsado del cono de Taylor, por ende la solución polimérica depositada en el colector tendrá un movimiento aleatorio [26].

Por lo tanto el chorro cargado se acelera a regiones con un menor potencial, el solvente se evapora, la fuerza electrostática aumenta, causando que la solución polimérica se

alargue. La fuerza de las cadenas poliméricas no permiten que el chorro se rompa, formando así la fibra.

### Mecanismo del electrohilado

Una vez que sale la gota, se quedará adherida (por tensión superficial) en el capilar; posteriormente se aplicará un campo eléctrico, donde, las cargas del electrodo viajan a la superficie líquida de la gota donde experimenta 3 tipos de fuerzas:

1. Fuerza eléctrica; proveniente del campo externo aplicado, empujando la gota hacia el colector.
2. Fuerza repulsiva de Coulomb entre cargas; el área superficial por unidad de masa de fluido, incrementa al disminuir la densidad de carga eléctrica.
3. Tensión superficial; impide la deformación de la gota debido a la atracción que hay entre las moléculas del fluido.

Al aumentar el campo eléctrico, el balance de estas fuerzas se perturba; la gota se deforma formando el cono de Taylor debido a las primeras dos fuerzas. El cono de Taylor se mantiene siempre y cuando se conserve el flujo de fluido y el campo eléctrico aplicado. La trayectoria en un principio es en línea recta, posteriormente sufrirá un cambio en espiral, el cual es llamado inestabilidad por curvatura, finalmente, después de varias vueltas se observará una segunda inestabilidad en la base del primer espiral, la cual se forma debido al equilibrio de estas fuerzas. Mientras que las intensidades de las cargas en la superficie del fluido son mayores, la fuerza de repulsión también.

De acuerdo con la figura 2.2 tenemos una fuerza de atracción generada por el colector que llamaremos  $F_c$  (fuerza colector) al mismo tiempo se genera una en la punta del capilar que llamaremos  $F_p$  (fuerza capilar); esto al no ser estático y el chorro de solución al seguir fluyendo, sufre una flexión haciendo que  $F_c$  experimente una fuerza hacia el exterior, que nombraremos  $F_{ce}$  (fuerza colector – exterior); de igual manera en  $F_p$  actúa una fuerza hacia el exterior que nombraremos  $F_{pe}$  (fuerza capilar – exterior) el resultado de estas dos fuerzas, lo nombraremos  $F_e$  (fuerza exterior). Las fuerzas cohesivas del líquido previenen la deformación debido a la viscosidad de la solución. Las fuerzas eléctricas externas los jala hacia abajo. La combinación de  $F_e$  y estas fuerzas ( $F_{ce}$  y  $F_{pe}$ ) generan una fuerza centrífuga, entonces la curvatura crece en un espiral tridimensional. La forma que toma el camino de la espiral es una envolvente cónica; mientras el diámetro del fluido es más

delgado debido a las fuerzas de repulsión de Coulomb, la fuerza de cohesión decrece y la fuerza centrífuga incrementa, esto permite que el radio del espiral crezca y el tamaño del chorro de fluido se haga pequeño continuamente de la punta del capilar hasta el colector donde se solidifica. [22]

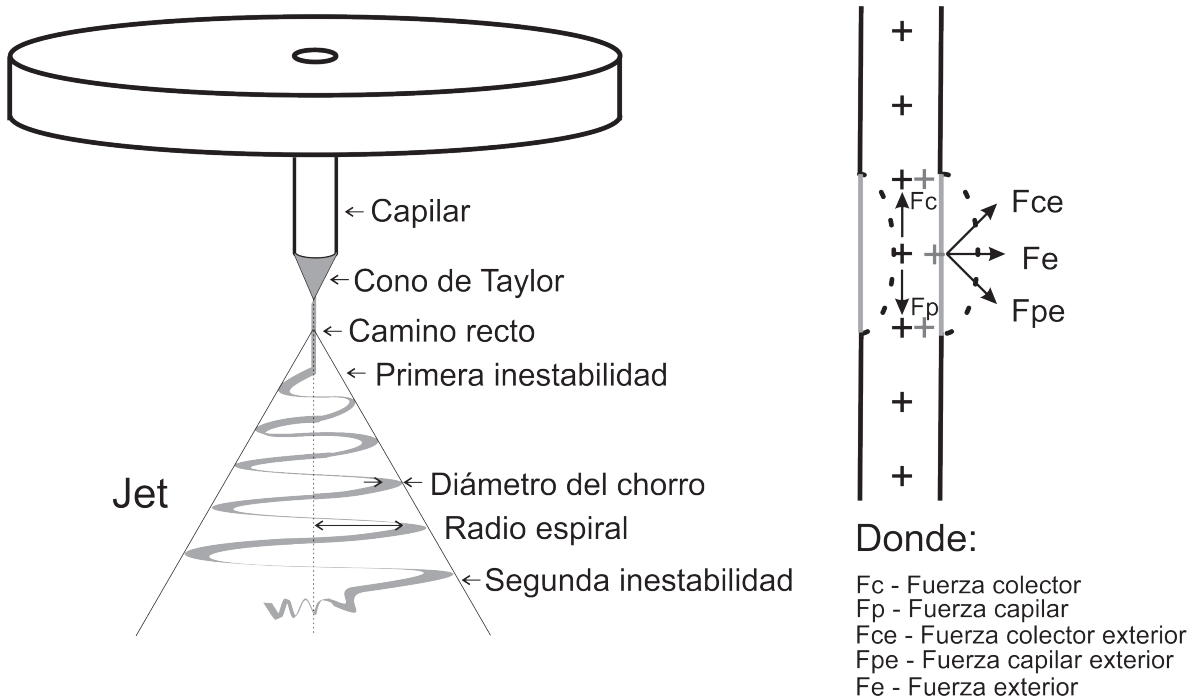


Figura 2.2 Formación del espiral debido a las inestabilidades [22].

### Parámetros del electrohilado

La fabricación de micro/nanofibras requiere la observación minuciosa de los parámetros de operación del equipo, los cuáles son: voltaje aplicado, velocidad de flujo y distancia entre electrodos; así como de las siguientes propiedades de la solución: conductividad, viscosidad y tensión superficial; finalmente se cuidarán los parámetros ambientales: temperatura humedad y velocidad del aire.

En los parámetros de operación, el voltaje aplicado consiste en alcanzar el voltaje crítico dado que al inducir la carga necesaria a la solución mediante el campo eléctrico aplicado hay formación de fibras, se observa que con voltajes altos (arriba de 15 [kV]) hay mayor alargamiento y adelgazamiento en la fibra debido a las fuerzas de Coulomb y una evaporación rápida del solvente [63,64]. La velocidad de flujo determina como es expulsado el chorro, una tasa de flujo baja permite la evaporación del solvente, de otra manera se obtienen grumos debido a que no se da tiempo para la evaporación. La

distancia entre electrodos controla el diámetro y forma de las fibras, se requiere cierta distancia para que se evapore el solvente antes de llegar al colector y se formen fibras, de otro modo se deforma generando gránulos o gotas [63].

En el caso de las propiedades de la solución, la conductividad depende del polímero y el solvente utilizado; si la conductividad eléctrica es alta el diámetro disminuye pero si es baja se genera un alargamiento deficiente, por ende provocarán fibras no uniformes y gránulos [65].

La viscosidad es importante para la forma y tamaño de la fibra, si es baja no hay formación continua, de otra manera es difícil que se forme el chorro; además esta relacionada con la concentración de la solución de forma directa [66]. Finalmente la tensión superficial depende del solvente utilizado, si es menor, las fibras presentan menos gránulos, si es mayor no se generarán fibras debido a la inestabilidad del chorro por ende solo existirá goteo [64].

## **2.2 Técnica de estabilización para la membrana electrohilada**

Es necesario estabilizar la membrana para protegerla de la intemperie, debido a que esta absorbe agua y agrega resistencia mecánica a la tarjeta de visualización, en consecuencia se necesita que el material que la proteja permita el paso de la luz UVA comprendida en el intervalo de (320 – 380 [nm]) para ser detectada por la tarjeta.

## **2.3 Técnicas de caracterización óptica para la membrana electrohilada**

- Espectroscopía de Fluorescencia

Esta espectroscopía es la medida de la radiación emitida por un determinado material cuando éste es iluminado con un haz de luz en cierta longitud de onda, tal que induce la excitación de iones ópticamente activos presentes en él. Se distinguen dos tipos de experimentos según sea la excitación continua o pulsada. Así, mientras la excitación continua permite recabar información sobre las propiedades del material en un estado estacionario, la excitación pulsada permite extraer información en una situación dinámica.

Excitación continúa: mediante la utilización de fuentes de excitación continua para iluminar la muestra, se realizan experimentos tanto de emisión como de excitación. Para este tipo de medidas, la fuente utilizada es un láser, para permitir el uso de longitudes de onda de excitación bien definidas y ofrece un amplio rango de potencias de bombeo [28].

- Microscopio electrónico de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM - Scanning Electron Microscope), por sus siglas en inglés, nos permite analizar las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de cada una de las membranas fibrosas obtenidas en la técnica de electrohilado.

La idea de la fabricación de un microscopio electrónico fue sugerida por primera vez por Max Knoll en 1935. Manfred von Ardenne en 1938 construye el primer microscopio electrónico de barrido cuyo principio se basa en un haz de electrones que focaliza y rastrea la superficie del espécimen, de tal manera que los electrones no atraviesan la muestra, sino que son absorbidos por la superficie de la misma; produciendo una emisión secundaria de electrones que son captados por un sistema integrador y transductor de imagen, para hacerla observable en un monitor similar a los utilizados en la televisión convencional.

Esta técnica es necesaria para entender el comportamiento de las superficies, lo cuál es un primer acercamiento a las propiedades de un sólido [28].



### CAPÍTULO 3. MODELO DE ELECTROHILADO

A continuación se presenta el modelo matemático de electrohilado que se utiliza para la obtención de los parámetros del aparato de electrohilado. Así mismo se plantea el tiempo de evaporación del DMF respecto al PMMA para el diseño de las membranas electrohiladas.

La electrohidrodinámica (EHD) de manera general, estudia como un líquido se afecta al estar sometido a la acción de un campo eléctrico, como es el caso del electrohilado. Para obtener el valor de los parámetros del aparato de electrohilado, conociendo con anticipación las propiedades del fluido, se establece un modelo electrohidrodinámico; en donde el campo eléctrico aplicado a la gota es proporcional a la tasa de flujo suministrada, las cuales son independientes a la permitividad del líquido. Las variables EHD que se incluyen son: campo eléctrico en el líquido, movimiento de la carga en la superficie, distribución de la velocidad en el líquido y la más importante la cantidad de carga en el líquido. [69]

El modelo estacionario es casi unidimensional, debido a que solamente tomamos en cuenta la dirección del chorro, utiliza la conservación de la masa, momento, carga y la condición del tubo capilar con las siguientes ecuaciones [69]:

$$v = \frac{Q}{\pi\xi^2} \quad (1)$$

$$\frac{\xi}{2\varepsilon_0} \frac{d}{dz} \left( p + \frac{1}{2} \rho v^2 \right) = E_n^0 E_z \quad (2)$$

$$I = \frac{2Q\varepsilon_0}{\xi} E_n^0 + \pi\xi^2 K E_z \quad (3)$$

$$\frac{\gamma}{\xi} = p + \frac{\varepsilon_0}{2} ((E_n^0)^2 + (\beta - 1)E_z^2) \quad (4)$$

Donde:

z – coordenada axial

$\xi$  - radio del chorro

p – presión atmosférica

$v$  - velocidad del líquido

$\gamma$  - tensión superficial del líquido

$I$  – Corriente eléctrica total

$K$  – Conductividad eléctrica del líquido

$\rho$  - densidad del líquido

$Q$  – tasa de flujo

$\varepsilon_0$  – permitividad del vacío

$E_n^0$  – campo eléctrico normal exterior del chorro

$E_z$  – campo eléctrico superficial en la dirección axial

$\beta = \varepsilon_i / \varepsilon_0$  – Relación de permitividad del líquido con la permitividad del vacío.

Este sistema de ecuaciones (1 – 4) se reduce en un ecuación diferencial ordinaria de primer orden para  $E_n^0$ , quedando de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \frac{dE_n^0}{dz} \\ &= \frac{\left[ \frac{\gamma}{\xi^2} - \frac{2(\beta-1)\varepsilon_0 I^2}{\pi^2 K^2 \xi^5} - \frac{12(\beta-1)Q^2 \varepsilon_0^3}{\pi^2 K^2 \xi^7} (E_n^0)^2 + \frac{10(\beta-1)Q \varepsilon_0^2 I}{\pi^2 K^2 \xi^6} E_n^0 + \frac{2\rho Q^2}{\pi^2 \xi^5} \right] \frac{d\xi}{dz}}{\frac{2Q \varepsilon_0^2 I (\beta-1)}{\pi^2 K^2 \xi^5} - \left[ \varepsilon_0 + \frac{4(\beta-1)Q^2 \varepsilon_0^3}{\pi^2 K^2 \xi^6} \right] E_n^0} \\ &+ \frac{\frac{2\varepsilon_0 E_n^0}{\pi \xi^3 K} \left( I - \frac{2Q \varepsilon_0}{\xi} E_n^0 \right)}{\frac{2Q \varepsilon_0^2 I (\beta-1)}{\pi^2 K^2 \xi^5} - \left[ \varepsilon_0 + \frac{4(\beta-1)Q^2 \varepsilon_0^3}{\pi^2 K^2 \xi^6} \right] E_n^0} \quad (5) \end{aligned}$$

Para obtener el campo eléctrico normal exterior, es necesario resolver la ecuación diferencial (5), se hace por el método de Runge-Kutta, por medio del cual se forma un sistema de 3 ecuaciones diferenciales, usando las ecuaciones (1 – 4) de donde se obtendrá el diferencial del radio del chorro respecto a  $z$  (ecuación (6)) y el diferencial de presión respecto a  $z$  (ecuación (7)), formando un sistema de 3 ecuaciones simultáneas:

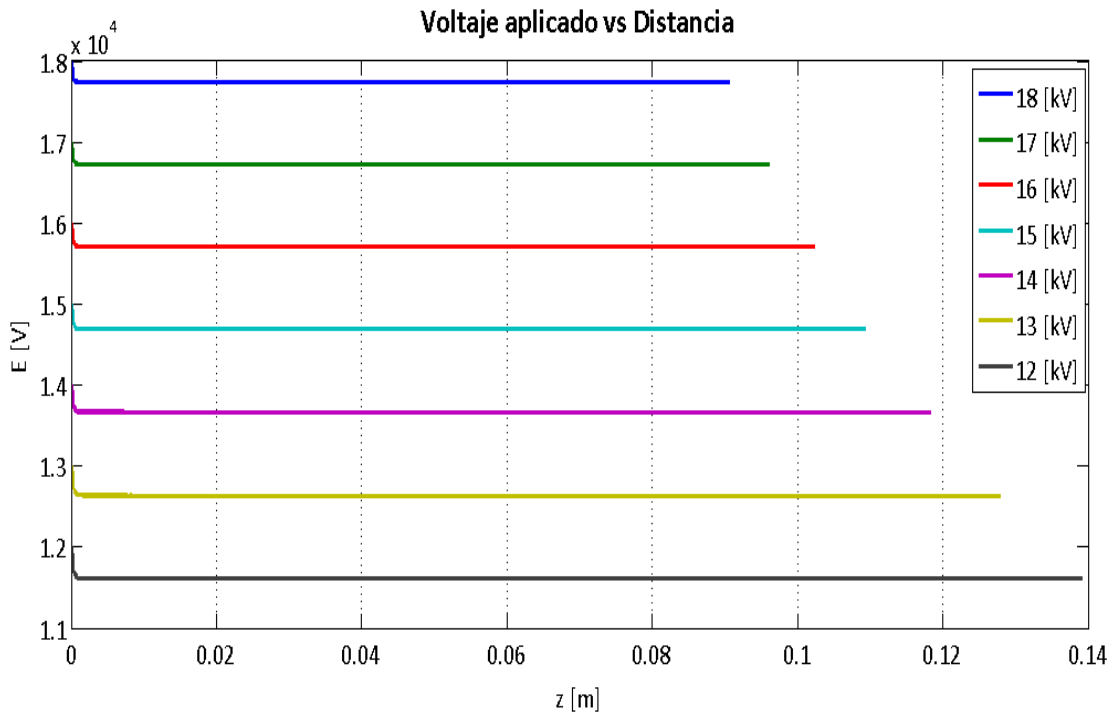
$$\frac{d\xi}{dz} = \frac{4I\varepsilon_0 E_n^0 \xi}{\rho Q^2 K} - \frac{8\varepsilon_0^2 (E_n^0)^2}{\rho Q K} - \frac{2\pi \xi^4}{\rho Q^2} \left( \frac{dP}{dz} \right) \quad (6)$$

$$\frac{dP}{dz} = \frac{2Q^2}{\pi \xi^5} \left( \frac{d\xi}{dz} \right) + \frac{2\varepsilon_0 E_n^0 (I - 2Q \varepsilon_0 E_n^0 \xi)}{\pi \xi^3 K} \quad (7)$$

### 3.1 Simulación

Se programan las ecuaciones (5 – 7) y se resuelve la ecuación diferencial (5) en Matlab®; posteriormente se grafica la solución para  $E_n^o$ , se deben mantener constante las condiciones iniciales, para este caso se seleccionan el radio de chorro ( $\xi=2$ [mm]) y la presión ( $P= 78$  [kPa]), por último se varía el campo eléctrico en un intervalo de (5 – 10 [kV]). Lo anterior se debe a que en la mayoría de los trabajos estudiados en la revisión bibliográfica manejan estos valores para la obtención de fibras.

En la figura 3.1 se observa la distribución del campo eléctrico en la superficie de la gota formada en el capilar; el campo es mayor, cuando la distancia  $z = 0$  [m], formando el cono de Taylor y conforme se va alejando el campo es menor. Esto nos permite saber a que distancia se obtiene electrohilado dependiendo del voltaje inicial aplicado. De esta gráfica obtenemos perfiles de distancia a los cuáles se logra electrohilar. Para 5 [kV] se necesitaría una distancia entre electrodos de aproximadamente 40 [cm], algo que no es posible con el aparato de electrohilado que tenemos. Pero observamos un intervalo de (23 – 10 [cm]) que corresponde a voltajes entre (8 – 17 [kV]) que de acuerdo a la simulación del modelo matemático es posible obtener electrohilado continuo.



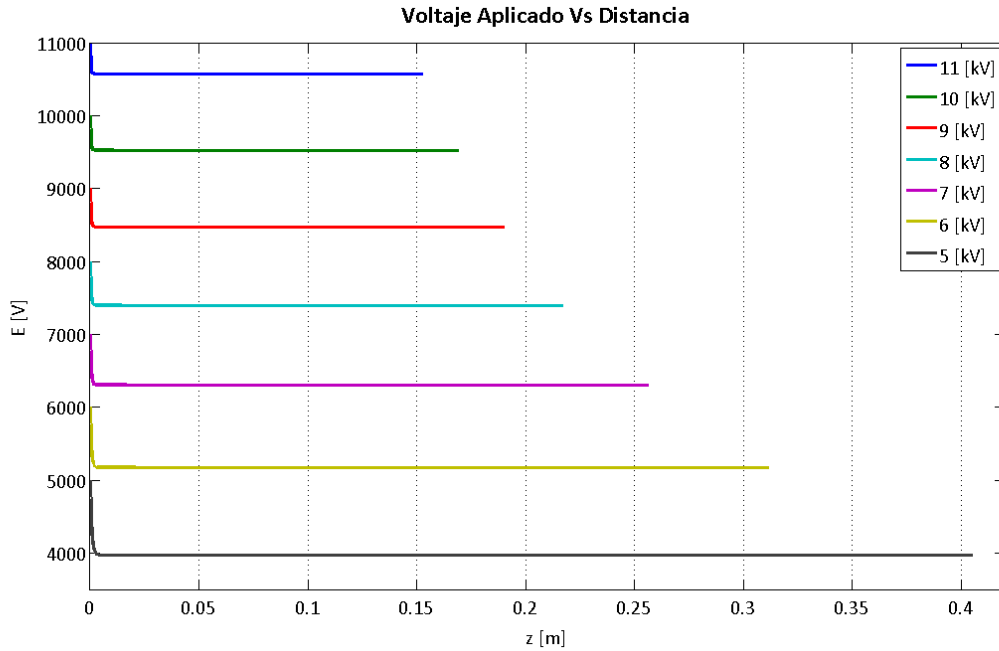


Figura 3.1 Gráficas del modelo de electrohilado a diferentes voltajes iniciales.

En la figura 3.2 se muestra como hay valores de voltaje inicial (1 – 4 [kV]) para los cuales no se obtiene electrohilado, esto quiere decir que el modelo no consigue resolver para valores menores al voltaje crítico comprobando lo que nos dice la teoría.

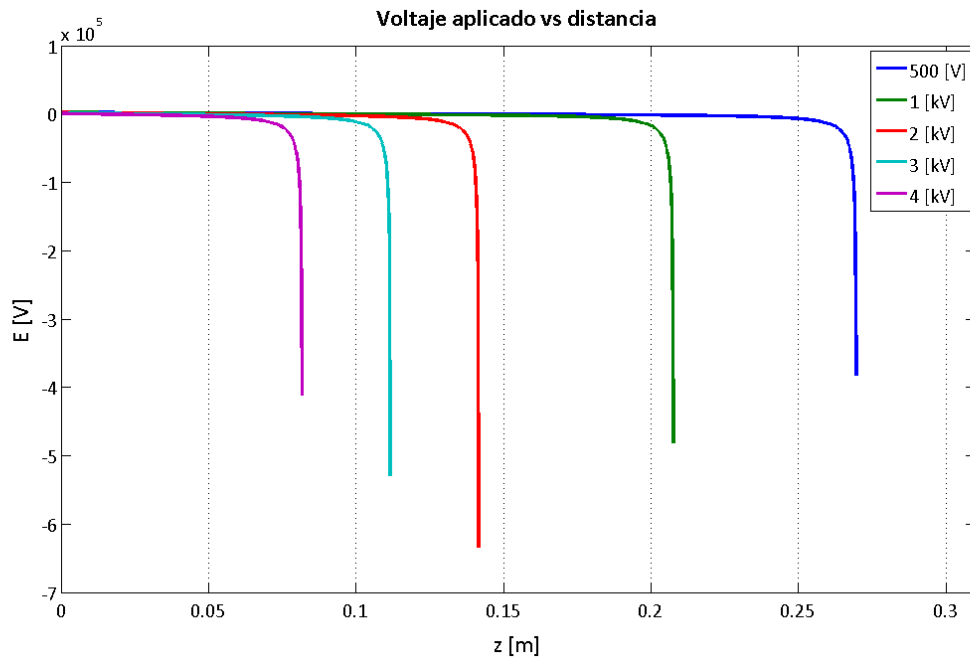


Figura 3.2 Gráfica del modelo de electrohilado.

Ahora bien el modelo matemático nos permite variar las condiciones iniciales, se observa que al cambiar la presión no hay variación en la distancia para obtener electrohilado, sin embargo, si variamos el radio inicial del chorro, hay un cambio en la distancia. Lo anterior se realiza de la siguiente manera; cambiando el radio inicial del chorro en un intervalo de ( $\xi=2-3$  [mm]) con un incremento de 0.2 [mm] y un voltaje de 15 [kV] de esta manera obtenemos la siguiente gráfica:

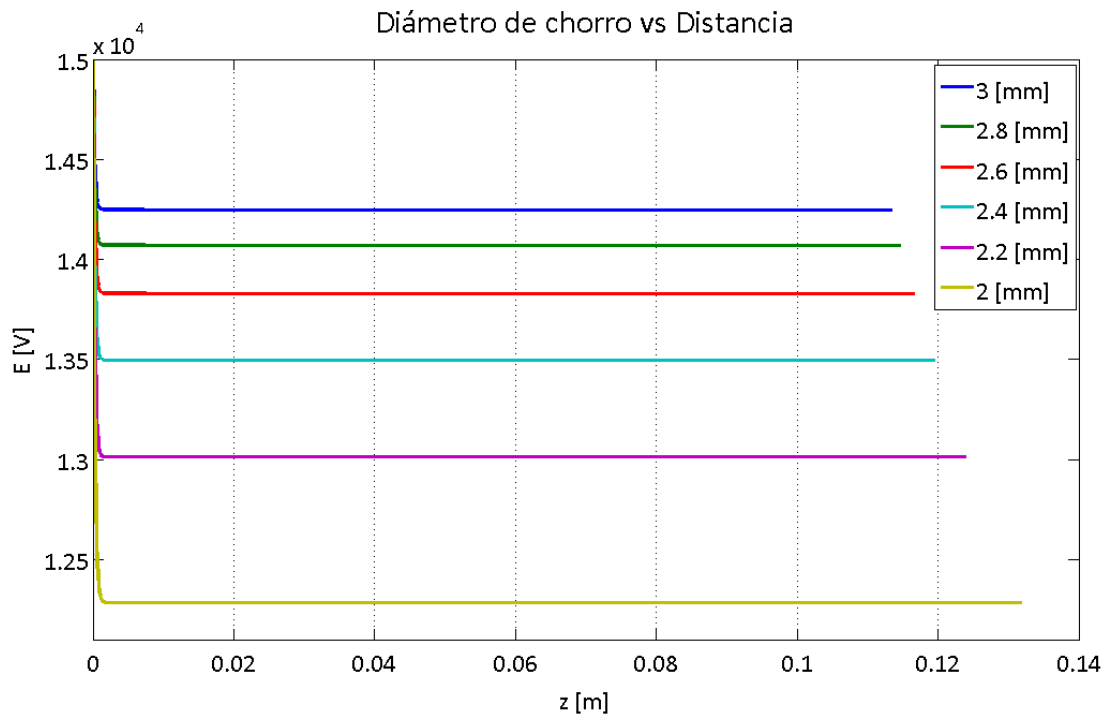


Figura 3.3 Gráfica del modelo de electrohilado campo eléctrico y presión constante.

En la figura 3.3 se observa la distribución del campo eléctrico en la superficie de la gota formada en el capilar, la distancia para obtención de electrohilado es (13 [cm]) cuando el radio del chorro es (2 [mm]), por otro lado cuando el radio del chorro es (3[mm]) la distancia es menor (11 [cm]).

Este modelo permite obtener los valores característicos: radio del chorro ( $R_0$ ), longitud axial ( $L_0$ ), campo eléctrico normal ( $E_{no}$ ) y campo eléctrico tangencial ( $E_{zo}$ ), con las siguientes consideraciones[69]:

$$\varepsilon_0(E_{no}^0)^2 \sim \frac{\rho Q^2}{R_0^4} \quad (8)$$

$$\frac{\rho Q^2}{(R_0^4 L_0)} \sim \frac{\varepsilon E_{no}^0 E_{z0}}{R_0} \quad (9)$$

$$\frac{\varepsilon_0 Q E_{no}}{R_0} \sim R_0^2 K E_{z0} \quad (10)$$

Usando los parámetros de la solución que se conocen al hacer la caracterización, quedan definidos:

Tasa de flujo  $Q_0 = \frac{\gamma \varepsilon_0}{\rho K} \quad (11)$

Corriente Eléctrica  $I_0 = \varepsilon_0^{1/2} \gamma \rho^{-1/2} \quad (12)$

Distancia  $d_0 = (\pi^{-2} \gamma \varepsilon_0^2 \rho^{-1} K^{-2})^{1/3} \quad (13)$

Campo Eléctrico  $E_0 = (2\gamma \varepsilon_0^{-1} d_0^{-1})^{1/2} \quad (14)$

Con las ecuaciones (11 – 14) establecemos los parámetros para realizar las membranas.

### 3.2 Evaporación de DMF

Teniendo esta información se toma en cuenta el tiempo de evaporación del solvente DMF para la formación de fibras uniformes de PMMA, para incluir este análisis en el diseño de la membrana se hace un experimento para medir el tiempo de evaporación del DMF de la siguiente manera:

- 1) se toma una gota de DMF
- 2) se coloca en un portaobjetos limpio
- 3) se extiende la gota sobre el portaobjetos con el fin de obtener una capa delgada, de manera rectangular, para facilitar el cálculo del área
- 4) se toma el tiempo que tarda en evaporarse (figura 3.4)

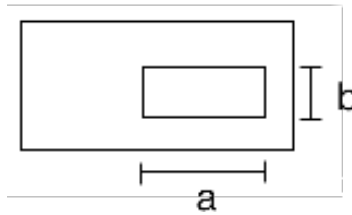


Figura 3.4 Portaobjetos con gota extendida de PMMA.

- 5) Se mide el largo y ancho del rectángulo  $a = 38$  [mm] y  $b = 20$  [mm] con estas medidas se obtiene el área.

$$A_{DMF} = b \times a = (20) (38) = 760 \text{ [mm}^2\text{]}$$

- 6) Se toma el tiempo de evaporación del DMF en el portaobjetos  $t_{\text{evapDMF}} = 1,491.83$  [s].

Este tiempo permite obtener la tasa media de evaporación ( $R$ ) =  $t_{\text{evapDMF}}/A_{DMF} = 1.96$  [s/mm<sup>2</sup>] =  $1.96 \times 10^6$  [s/m<sup>2</sup>]

Con esta información se calcula el tiempo de evaporación del DMF en función del área.

En la figura 3.5 se muestra como afecta la tasa de evaporación a la inyección del flujo, confirmando que mientras más tiempo tarda en evaporarse el solvente (DMF) mas lenta debe ser la velocidad de inyección, por ejemplo, para una tasa de evaporación del doble ( $3.92$  [s/mm<sup>2</sup>])  $Q$  debe de ser del orden de  $0.4$  [ml/hr].

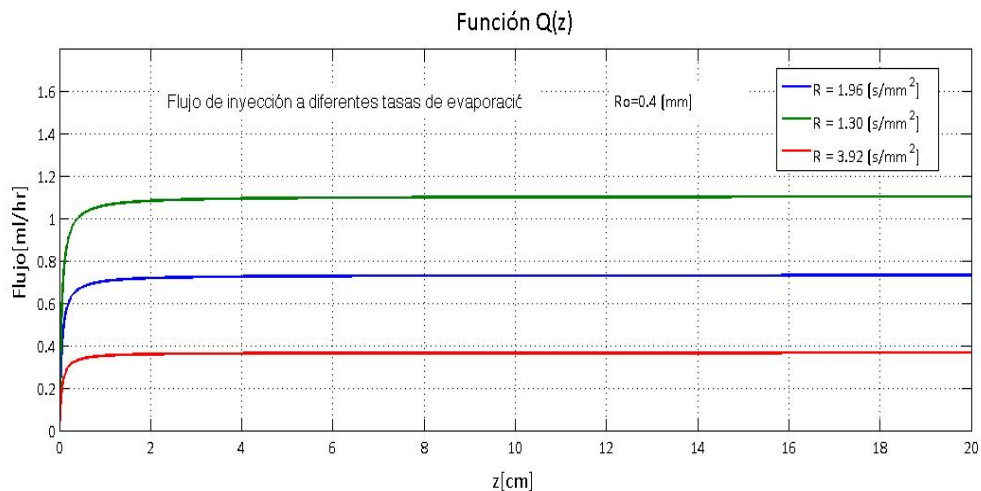


Figura 3.5 Flujo de inyección a diferentes tasas de evaporación.

Para asegurar que el solvente (DMF) se evapore en el transcurso del capilar al colector, se propone utilizar un cono truncado invertido, en el cual el radio inicial es el radio de la aguja que estamos utilizando ( $21G = 0.4[\text{mm}]$ ) y un radio final para una fibra de  $0.5 [\mu\text{m}]$ , en el cual se considera que la fibra cae en línea recta hasta el colector adelgazando de esta manera, como se muestra en la figura 3.6.

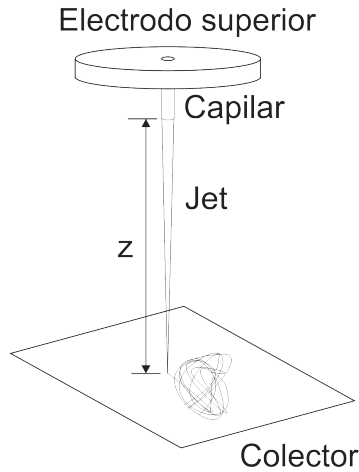


Figura 3.6 Cono truncado invertido.

Con esta información tenemos el tiempo que tarda en evaporarse el área y la distancia ( $z$ ) que debe recorrer hasta llegar al colector, se obtiene la velocidad lineal; para calcular el flujo ( $Q$ ) en  $[\text{m}^3/\text{s}]$  debemos multiplicar por el área transversal del capilar con radio de ( $0.4 [\text{mm}]$ ). Esto nos garantiza que a esa tasa de flujo el DMF se evapora al llegar al colector.

La siguiente información es utilizada para obtener  $Q$  en función de la distancia ( $z$ ):

Tasa media de evaporación  $R = t_{\text{evapDMF}} / A_{\text{DMF}}$

Área del chorro  $A = \pi[(\sqrt{z^2 + (R_0 - r)^2}) * (R_0 + r) + R_0^2 + r^2]$  (15)

Tiempo de evaporación  $t_{\text{evap}} = R * A$

Velocidad de evaporación  $V_{\text{evap}} = z / t_{\text{evap}}$

Área transversal del capilar  $A_{\text{trans}} = \pi R^2$

Tasa de flujo  $Q = V_{\text{evap}} * A_{\text{trans}}$



Sustituyendo nos queda la tasa de flujo de la siguiente manera:

$$Q(z) = \frac{z \cdot A_{trans}}{R \cdot A} = \frac{z \pi R_0^2}{R \cdot \left\{ \pi \left[ \left( \sqrt{z^2 + (R_0 - r)^2} \right) \cdot (R_0 + r) + R_0^2 + r^2 \right] \right\}} \quad (16)$$

Donde :

- $R_0$ – Radio inicial (radio capilar)
- $R$  – Tasa media de evaporación
- $r$  – Radio final (radio fibra electrohilada)
- $z$  – Distancia entre electrodos

Esta función se simula en Matlab®.

En la figura 3.7 se observa el valor que debe de tomar la tasa de flujo para que se evapore el DMF. En distancias menores a 2.5 [cm] la tasa es del orden de 1 [nm<sup>3</sup>/s]. Se grafica para 0.2 [m] porque es la distancia máxima que tenemos de separación en el aparato de electrohilado, por ende el intervalo de interés es de (0.1 – 0.2 [m]), en donde la tasa de flujo es 0.2029 [nm<sup>3</sup>/s] – 0.2035 [nm<sup>3</sup>/s], respectivamente. Las unidades que maneja la bomba para la jeringa son [ml/hr] por lo que estaría en el intervalo de 0.72 [ml/hr] – 0.74 [ml/hr].

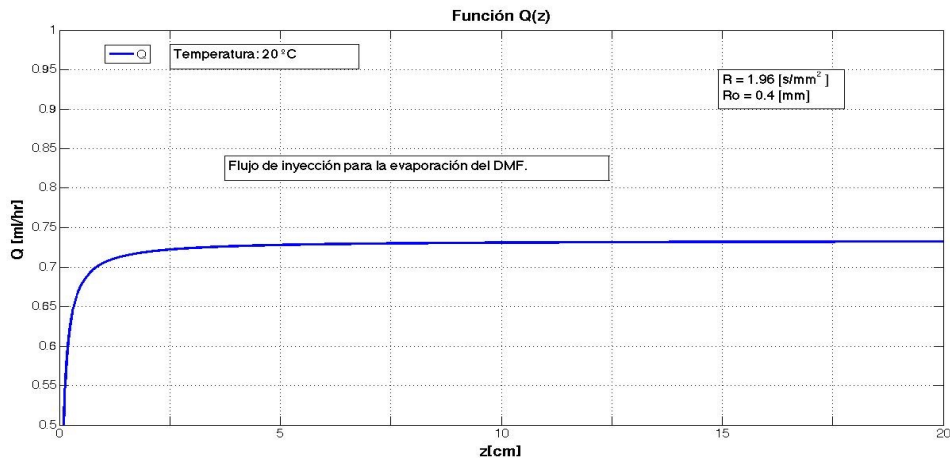


Figura 3.7 Comportamiento de  $Q(z)$ .

En la figura 3.8 se muestra como la tasa de flujo ( $Q$ ) es directamente proporcional al radio inicial del capilar. El capilar que se usará es el de 0.4 [mm] con una tasa promedio de 0.7 [ml/hr].

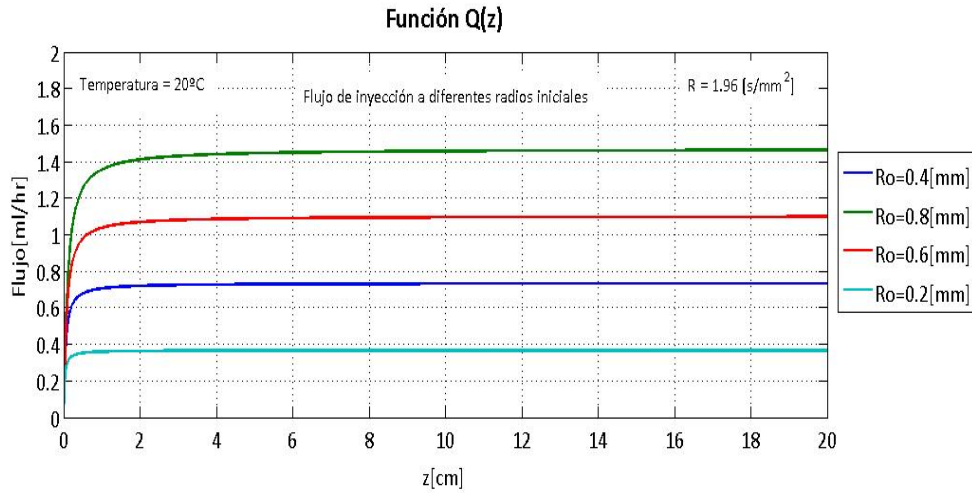


Figura 3.8 Comportamiento de  $Q(z)$  a diferentes radios iniciales.

Finalmente con la tasa de flujo ( $Q$ ) se asegura que el DMF se evaporará de la solución depositando solamente PMMA; lo anterior, se usará para la simulación del modelo y generará la zona de trabajo para establecer los parámetros iniciales del aparato de electrohilado.

## CAPÍTULO 4. DISEÑO DE LA TARJETA

Se plantea el diseño que se sigue para obtener la tarjeta de visualización, donde se comenzará por las características físicas de la tarjeta, la composición de la membrana y finalmente la estabilización de la membrana para la formación de la tarjeta.

El diseño de la tarjeta se hace con base en las tarjetas comerciales y portabilidad. El área de captación se basa en el tamaño del spot de un haz de luz láser en el orden de 5[mm]. El tamaño físico de la tarjeta con dimensiones 80 x 50 [mm] (tamaño de tarjeta estándar) y un área de captación de 20 x 34 [mm], dejando la parte inferior para especificaciones. Como se muestra en la figura 4.1.

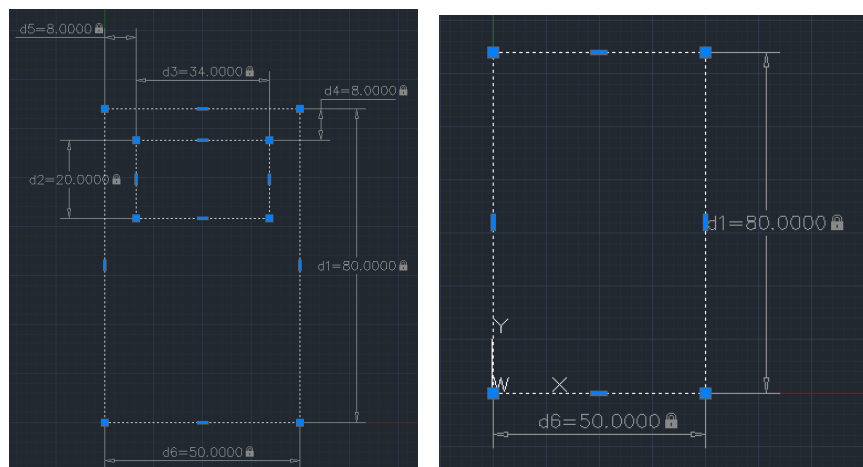


Figura 4.1 Diseño tarjeta

### 4.1 Diseño de la membrana

Para el diseño de las membranas electrohiladas de PMMA/DMF nos basamos en la ecuación diferencial (5) y en las diferentes simulaciones, para establecer en que intervalos opera el aparato de electrohilado. Este modelo nos permite conocer: distancia entre los electrodos, voltaje crítico y tasa de flujo, para la formación de fibras dependiendo de los parámetros de nuestra solución (conductividad eléctrica, tensión superficial y densidad).

Para la manufactura de la membrana tomaremos en cuenta primero la solución precursora que será solamente de PMMA con DMF.

## Cálculos

Se propone la concentración en peso de 10% w/w = (1g PMMA + 9g DMF) debido a que en los artículos consultados se logra electrohilar a partir de esta concentración, además de acuerdo con M. Li, basados en imágenes de microscopía (SEM), la formación de fibras es uniforme y con superficies lisas con diámetros de fibras entre 350 y 400 [nm] [4].

Para el cálculo de la molaridad  $M = \text{moles de soluto} / \text{litros de disolución}$ .

- Para 10%.

Para obtener las moles de soluto utilizamos el peso molecular del PMMA ( $MW_{PMMA} = 120000 \text{ g/mol}$ ):

$$1 \text{ g PMMA} \left( \frac{1 \text{ mol}}{120000 \text{ g}} \right) = 8.33 \text{ } [\mu\text{mol}]$$

Para los litros de disolución utilizamos la densidad del DMF ( $\rho_{DMF} = 0.944 \text{ g/mL}$ ):

$$9 \text{ g DMF} \left( \frac{1 \text{ ml}}{0.944 \text{ g}} \right) = 9.53 \text{ [ml]} \left( \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \right) = 9.53 \times 10^{-3} \text{ [l]}$$

Obtenemos la molaridad

$$M \text{ 10\%} = \left( \frac{2.86 \text{ } [\mu\text{mol}]}{9.53 \times 10^{-3} \text{ [l]}} \right) = 874.43 \text{ } [\mu\text{mol/l}]$$

Con la molaridad se preparan los litros de solución necesarios de la siguiente manera:

$$\text{masa}_{PMMA} = C \times L \times Mw_{PMMA} \quad (17)$$

Donde:

C – Concentración (M 10%) [ $\mu\text{mol/l}$ ]

L – litros de solución [l]

Para realizar pruebas se preparan 20 ml de solución quedando:

$$masa_{PMMA} = \left( \left( 874.43 \left[ \frac{\mu mol}{l} \right] \right) \left( \frac{1 \times 10^{-6} mol}{1 \mu mol} \right) \right) \times \left( (20 ml) \left( \frac{1 l}{1000 ml} \right) \right) \\ \times \frac{120000 g}{mol} = 2.1 [g]$$

Tenemos que considerar la pureza de los reactivos, para el DMF tenemos 99.8%, en el caso del PMMA este valor no se encuentra en los datos del fabricante (Sigma-Aldrich) por esta razón usamos un valor aproximado de pureza del 95%. Entonces ajustamos los valores del DMF y del PMMA con estos grados de pureza.

$$\text{Para el DMF } 20 \text{ ml con pureza de } 99.8\% = (20 \text{ ml}) \left( \frac{100}{99.8} \right) = 20.04 [ml]$$

Como este valor de 20.04 [ml] no se mide con los instrumentos que tenemos en el laboratorio procedemos de manera inversa.

$$\text{Para el DMF } 19.96 \text{ ml con pureza de } 99.8\% = (19.96 \text{ ml}) \left( \frac{100}{99.8} \right) = 20 [ml]$$

De igual manera para el cálculo de la masa de PMMA.

$$masa_{PMMA} = \left( \left( 874.4 \left[ \frac{\mu mol}{l} \right] \right) \left( \frac{1 \times 10^{-6} mol}{1 \mu mol} \right) \right) \times \left( (19.96 \text{ ml}) \left( \frac{1 l}{1000 ml} \right) \right) \\ \times \frac{120000 g}{mol} = 2.09 [g]$$

$$\text{Para el PMMA } 2.09 [g] \text{ con pureza de } 95\% = (2.09 g) \left( \frac{100}{95} \right) = 2.2 [g]$$

## 4.2 Diseño de la estabilización de la membrana

Para estabilizar la membrana y protegerla contra la humedad y la intemperie se propone utilizar Tereftalato de polietileno (PET), en el cuál, la membrana estará en medio de dos hojas de PET; para agregar estabilidad mecánica como se muestra en la figura 4.1, la membrana protegida por el PET, estaría entre dos placas de poliestireno.

Se propone PET porque este permite el paso de luz ultravioleta en el intervalo que necesitamos (240-280 [nm]). Como se observa en la figura 4.2

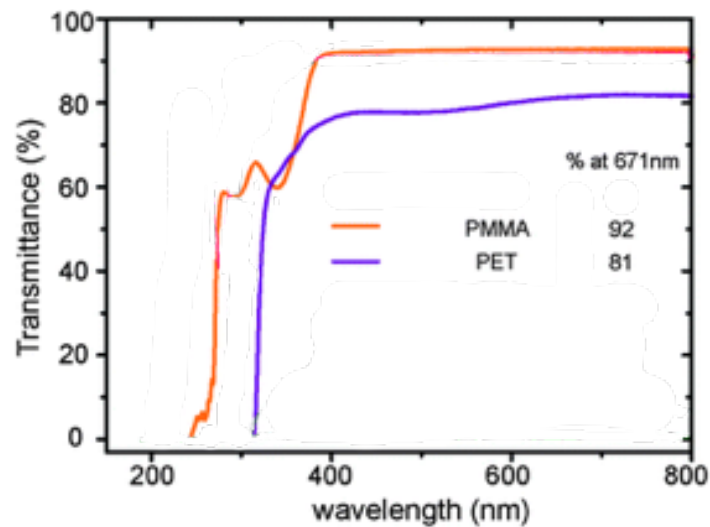


Figura 4.2 Espectro de transmittancia del PET y PMMA [69].

## CAPÍTULO 5. DESARROLLO DE LAS MEMBRANAS

Para la manufactura de las membranas electrohiladas utilizamos los cálculos del tiempo de evaporación del DMF respecto al PMMA y se sustituyen en el modelo del electrohilado, generando el área de trabajo que se observa en la figura 5.2 (5.45 [cm] ,14[kV]: 28[cm] ,9[kV]) con esto se determinan los parámetros iniciales para ocupar el aparato de electrohilado.

En pruebas preliminares, descritas en el Anexo A, al electrohilar la solución inicial de 10% w/w de PMMA/DMF, se observa que al utilizar un tubo de plástico como conexión entre jeringa y capilar, la solución se cristaliza en el plástico después de varias corridas, por esta razón se elige sustituir por vidrio para evitar este problema.

### 5.1 Metodología para electrohilar membranas de PMMA.

1) Para preparar la solución PMMA en DMF:

- a) Se pesa un vidrio de reloj en la balanza analítica, se tara y se pesan 7.54 [g] de PMMA, se retira de la balanza.
- b) Se vierten los 7.54 [g] de PMMA en un matraz Erlenmeyer de 50 [ml] y se tara hasta 20 [ml] con DMF.
- c) En una parrilla de agitación, se coloca en baño térmico, el matraz Erlenmeyer con la mezcla de PMMA/DMF, en el cuál mediante un termopar estaremos sensando la temperatura y se subirá o bajará la temperatura de la parrilla para tener 40°C, en promedio, se agita mediante una mosca hasta alcanzar una solución ópticamente transparente y dejamos enfriar a temperatura ambiente (figura 5.3).
- d) Se pasa esta solución a la jeringa para ser electrohilada, fuera del intervalo de temperatura de cristalización del PMMA, evitando generar burbujas para no interrumpir el flujo constante.

2) Para electrohilar:

- a) Se ajustan parámetros iniciales en el aparato de electrohilado, fuente de voltaje y software de control para tasa de bombeo con los siguientes valores: distancia de separación 10 [cm], voltaje aplicado 10 [kV] y tasa de bombeo de 0.7 [ml/hr] respectivamente.

- b) Con estos valores se observa cómo se comporta la solución, es decir si hay formación o no de fibras. De no ser así, se suspende el proceso y se eleva el voltaje con un incremento de 0.5 [kV], se hace un barrido en voltaje hasta 20 [kV], se mantiene la distancia de separación y tasa de bombeo fija, se lleva registro en la tabla 5.1.
- c) Si no se obtienen fibras con el parámetro inicial propuesto del intervalo de trabajo de la figura 5.2, tomamos el siguiente paso (10[kV]-11[cm]) repitiendo el paso anterior y así sucesivamente hasta obtener una membrana uniforme, se guardan los valores de estos parámetros.
- d) Una vez con los parámetros establecidos suministramos diferentes volúmenes para obtener el espesor de las membranas y se registra en la tabla 5.2.

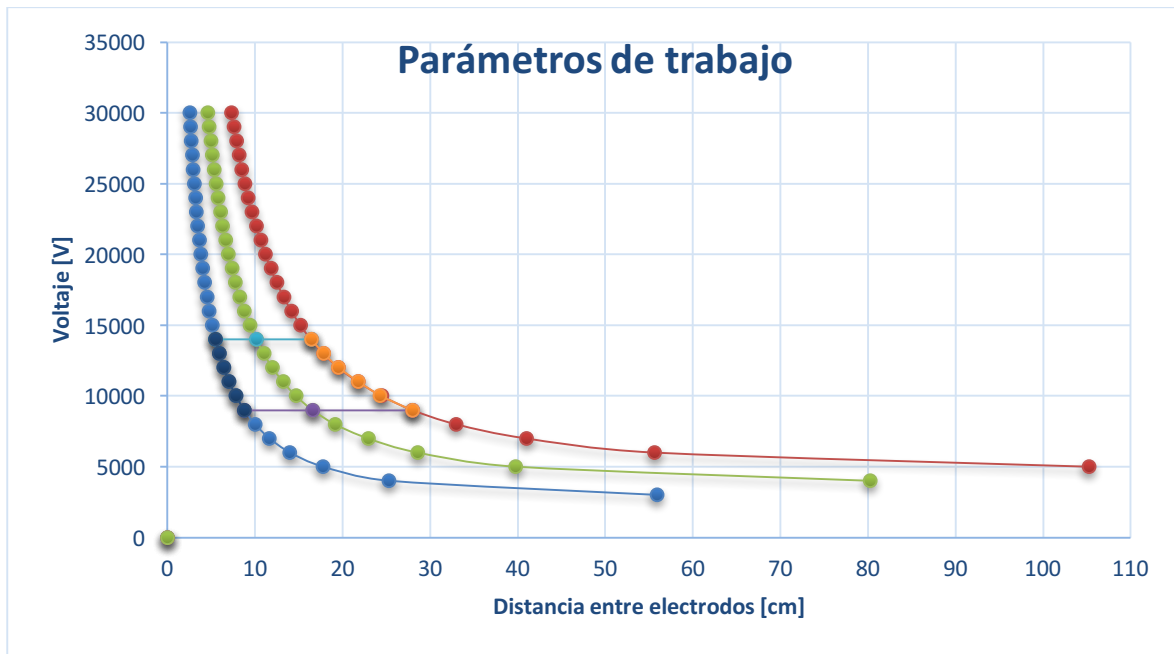


Figura 5.1 Curvas para parámetros de electrohilado.



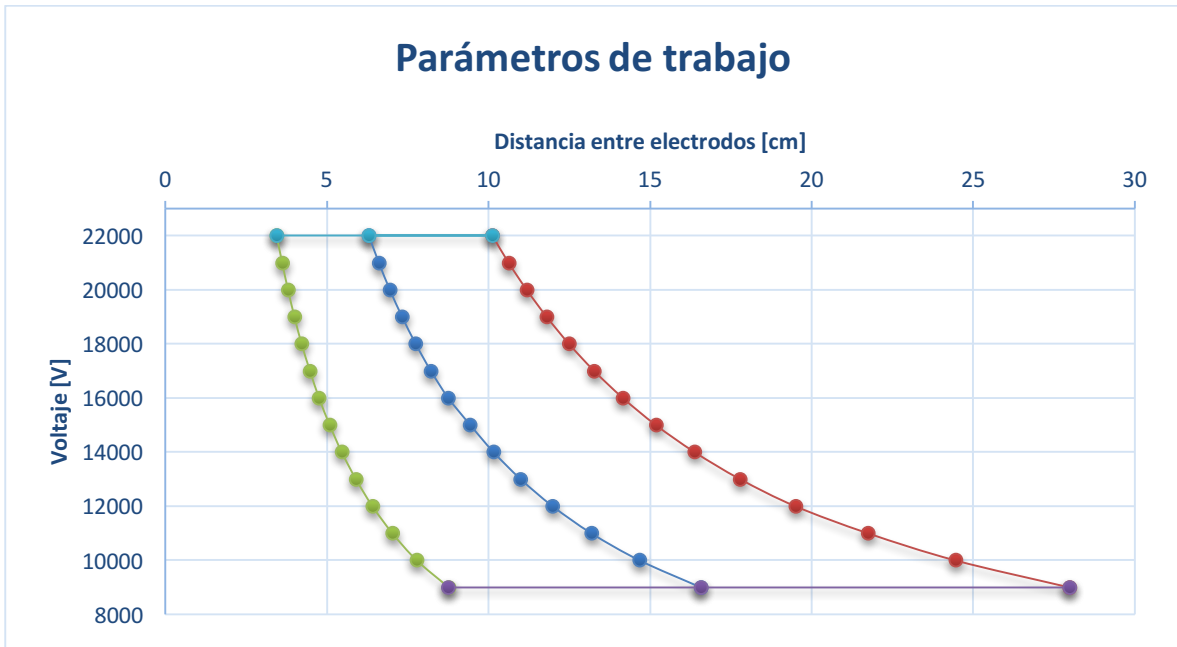


Figura 5.2 Área de trabajo.



Figura 5.3 Baño térmico de la solución de PMMA/DMF

## 5.2 Reactivos

Para la preparación de los reactivos debemos de conocer las especificaciones de cada elemento que vamos a utilizar:

### Reactivos

Polimetilmetacrilato (PMMA)

CAS 9011-14-7

MW-120000 g/mol

Densidad – 1.17 g/ml

Pureza – 95-99%

Tg – (85 – 165°C)

Punto de inflamación – 250°C

T autoinflamación – 304°C

Dimetilformamida (DMF)

CAS 68-12-2.

MW – 73.09 g/mol

Densidad – 0.944 g/ml

Pureza - 99.8%

pH – 6.7

Punto de fusión – -61°C

Punto de ebullición – 153°C

Punto de inflamación – 58°C

Viscosidad – 0.802 cP

Nitrato de europio (III) pentahidratado ( $\text{EuN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

CAS 63026-01-7

MW - 428.06 g/mol

Pureza – 99.9%

### Material

- 1 vaso de precipitados de 100 ml
- 1 matraz erlenmeyer 50 ml
- 1 agitador
- 1 balanza
- 1 vidrio de reloj
- guantes
- cubreboca

## 5.3 Caracterización de la solución PMMA en DMF

Para la caracterización de la solución se medirán 3 parámetros: densidad, conductividad y tensión superficial. La densidad se medirá con un picnómetro de 25 [ml], la conductividad eléctrica con un conductímetro, finalmente, la tensión superficial con el método de la gota colocada (sessile drop). La caracterización de la solución precursora (PMMA/DMF) y el uso del modelo matemático nos permite establecer los parámetros del aparato de electrohilado para el desarrollo de las membranas.

Para la densidad se mide la masa inicial del picnómetro con una balanza semi analítica, obteniéndose 33.86 [g], se vierte el volumen del picnómetro de 24.832[cm<sup>3</sup>] y una vez con este volumen se mide la masa final la cual fue 59.19 [g]. Utilizando la siguiente fórmula obtenemos la densidad:

$$\rho = \frac{m_f - m_i}{v_p} = \frac{59.19 - 33.86}{24.832} = \frac{25.33[g]}{24.832[cm^3]} = 1.02[g/cm^3]$$

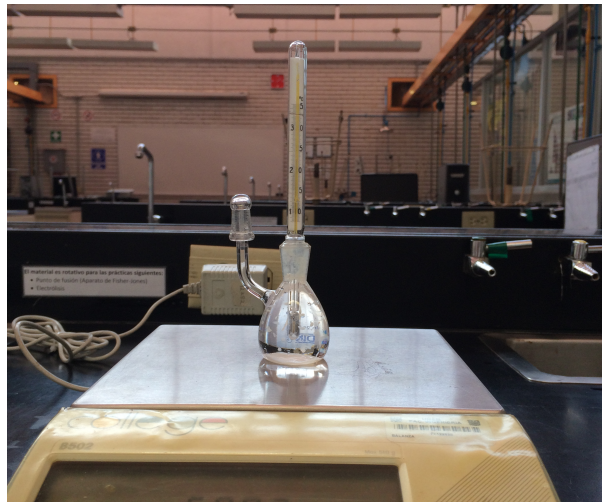


Figura 5.4 Picnómetro

Para la conductividad eléctrica se utiliza el conductímetro CONDUCTRONIC CL8, con resolución de microsiemens/cm, nos da un valor de 5.6 [μS/cm].

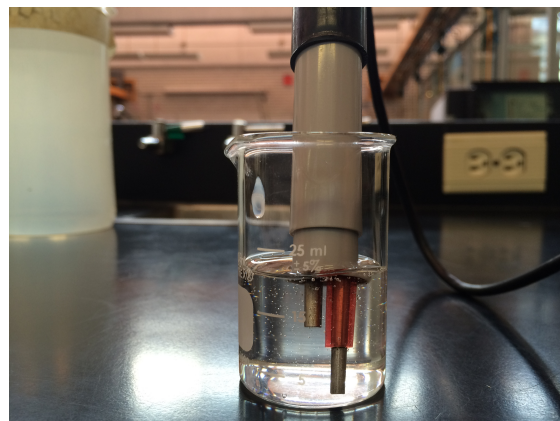


Figura 5.5 Medición conductividad eléctrica

Finalmente para la tensión superficial se coloca una gota de la solución en una superficie sólida (portaobjetos de cristal) se mide el radio y la altura de la gota, como en la figura 5.6,

con la ayuda del programa ImageJ y aplicando la ecuación (18) se obtiene la tensión superficial.

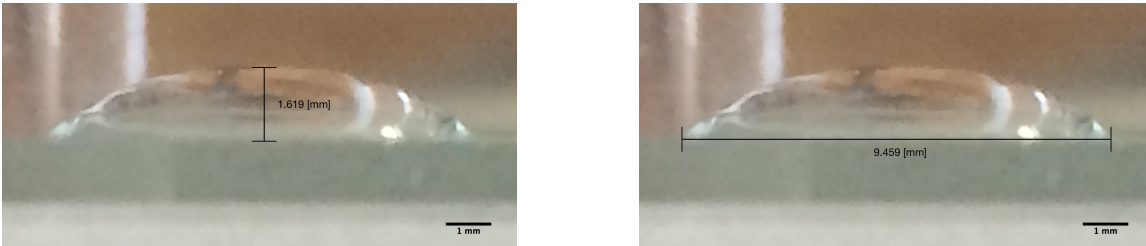


Figura 5.6 Medición tensión superficial

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho g h^2 \left[ 1 + 0.61 \frac{h}{r} \left( 1 - \frac{4h^2}{r^2} \right) \right] \quad (18)$$

De la figura 5.7,  $h = 1.619$  [mm] y  $r = 4.7295$ . sustituimos en 18.

$$\gamma = \frac{1}{2} \left( 1020 \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \right) \left( 9.78 \left[ \frac{m}{s^2} \right] \right) (0.001619[m])^2 \left[ 1 + 0.61 \frac{0.001619}{0.0047295} \left( 1 - \frac{4(0.001619)^2}{(0.0047295)^2} \right) \right]$$

$$\gamma = 0.0154[N/m]$$

Se hace un barrido de 10 kV a 17 kV no se obtiene nada, solo goteo. A partir de 17 kV se llena la tabla 5.1. Al no obtener fibras con la primera concentración propuesta, los resultados de estas pruebas se muestran en el Anexo A. Se propone una concentración del 30% con los siguientes resultados.

Tabla 5.1 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.65$  [ml/hr],  $\Delta z = 20$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                      |
|-----------------|------------------------|------------------------------------|
| 16              | 0.05                   | Se forma jet continuo.             |
| 16.5            | 0.05                   | Se forma jet con spray y goteo.    |
| 17              | 0.02                   | Se forma jet con spray y goteo.    |
| 17.5            | 0.02                   | Se forma jet con spray y goteo.    |
| 18              | 0.02                   | Se forma jet que explota en spray. |
| 18.5            | 0.02                   | Se forma jet que explota en spray. |
| 19              | 0.02                   | Gota explota en spray.             |
| 19.5            | 0.02                   | Gota explota en spray.             |
| 20              | 0.02                   | Gota explota en spray.             |

Teniendo una membrana uniforme, se suministran diferentes volúmenes de solución (0.25, 0.5 y 1[ml]) para medir el espesor de la membrana.

Tabla 5.2 Medición de espesor de membranas a diferentes volúmenes.

| $\Delta V$ [kV] | Q [ml/hr] | $\Delta z$ [cm] | Vol. Solución [ml] |
|-----------------|-----------|-----------------|--------------------|
| 16              | 0.65      | 20              | 0.1                |
|                 |           |                 | 0.325              |
|                 |           |                 | 0.325              |
|                 |           |                 | 0.21               |
|                 |           |                 | 0.21               |

#### 5.4 Caracterización morfológica membranas electrohiladas de PMMA.

Esta caracterización se realiza mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), localizado en el IIM (Instituto de Investigación en Materiales) del LUME (Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica).

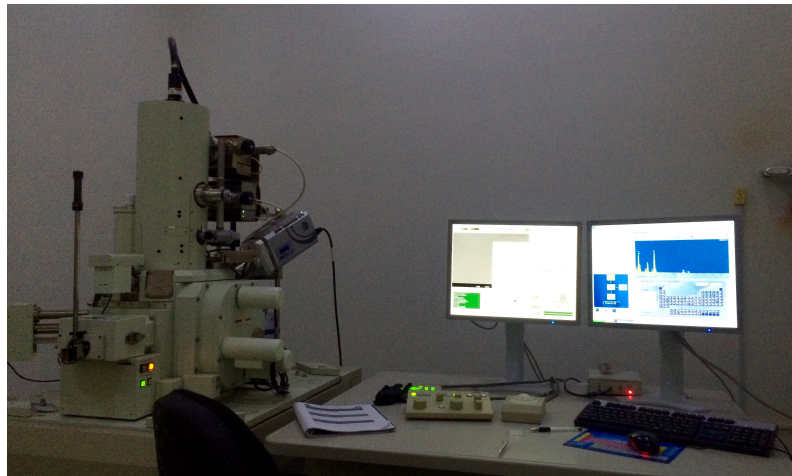


Figura 5.7 Microscopio Electrónico de Barrido "LUME".

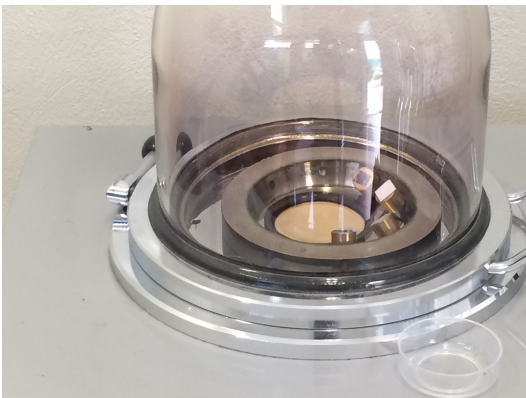


Figura 5.8 Preparación de muestras

A continuación se muestran las imágenes SEM obtenidas:

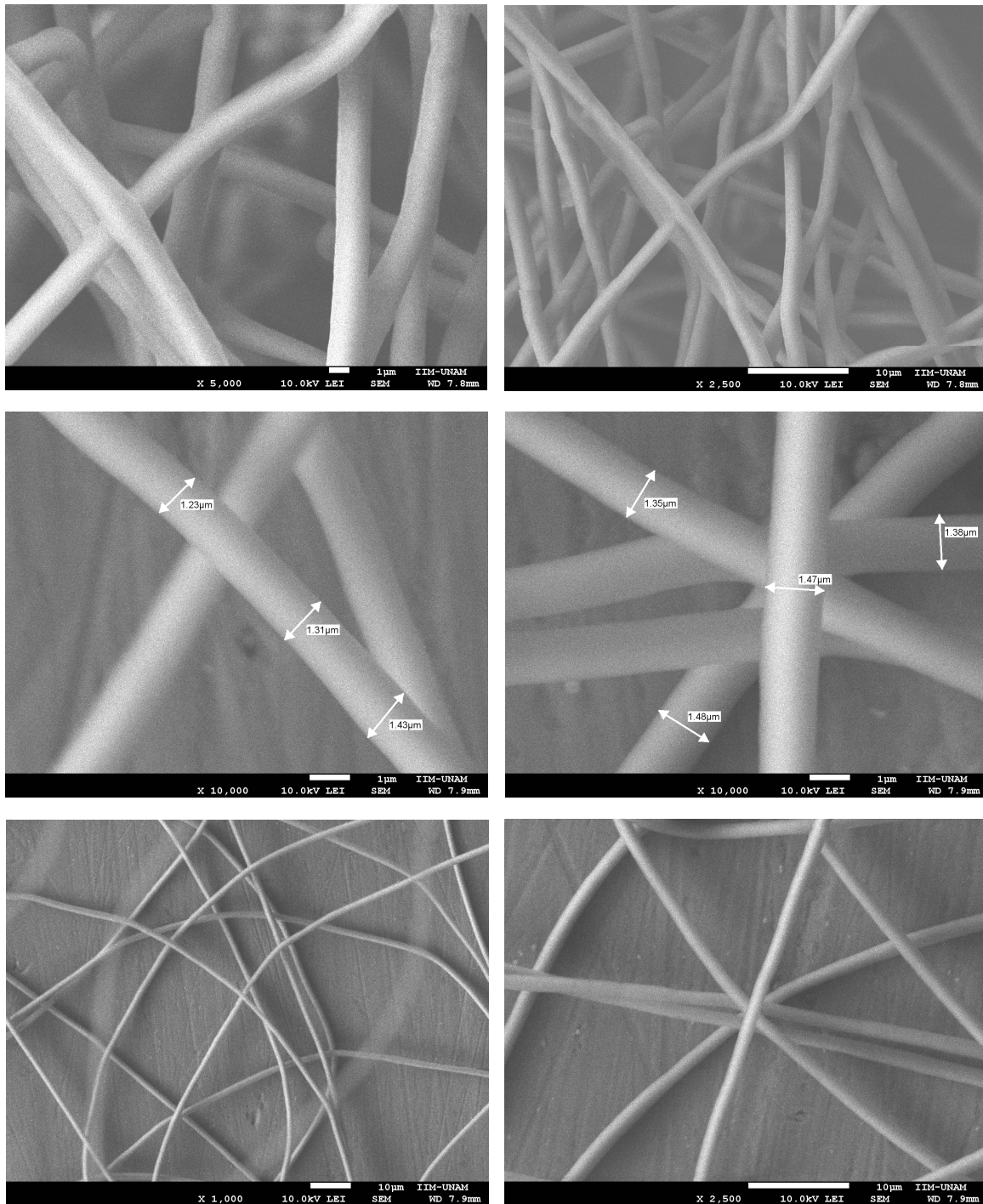


Figura 5.9 Imágenes SEM

Para encontrar la distribución de diámetros, la porosidad y la densidad de la membrana utilizamos el programa ImageJ.

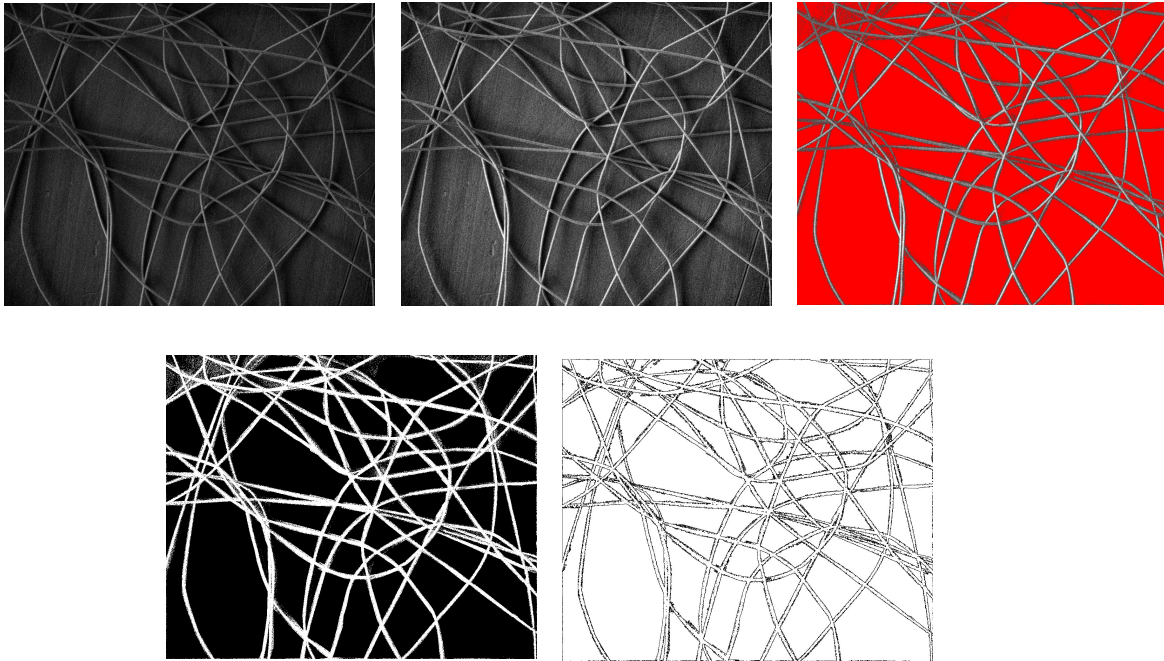


Figura 5.10 Procesamiento de imagen para medir la porosidad.

Procesamos la imagen para sustraer el fondo de la imagen, es decir, resaltar lo más que se pueda la fibras, al realizar este paso la imagen queda oscura, por lo cual se ajusta el brillo y contraste. Mediante la herramienta threshold, seleccionamos la parte del fondo en rojo para medir la porosidad, aplicamos el filtro, se queda en negro el fondo y las fibras en blanco, con la herramienta analyze particle size obtenemos tamaño promedio del poro y porcentaje de area porosa, quedando finalmente una máscara de la medición que hizo el programa, como se muestra en la figura 5.10.

Tabla 5.3 Porosidad y tamaño promedio del poro.

| Conteo | Área total | Tamaño promedio | %Área  |
|--------|------------|-----------------|--------|
| 3984   | 29144.822  | 7.315           | 76.431 |

Determinamos el área de las membranas mediante la ayuda del programa imageJ, como se muestra en el Anexo C. Con el espesor de las membranas obtenemos el volumen.

Para determinar el espesor de las membranas utilizamos un micrómetro digital y un arreglo que consiste en colocar la membrana electrohilada de PMMA entre dos láminas de vidrio. Primero se mide el espesor de la primera lámina de vidrio, luego el espesor de la segunda lámina de vidrio. Ya que se tienen estos valores se mide el espesor de los

colectores de aluminio, sin membrana y finalmente se coloca la membrana entre las dos láminas de vidrio y se hace un barrido para obtener espesor máximo, mínimo y se saca el promedio, como se muestra en la figura 5.11.

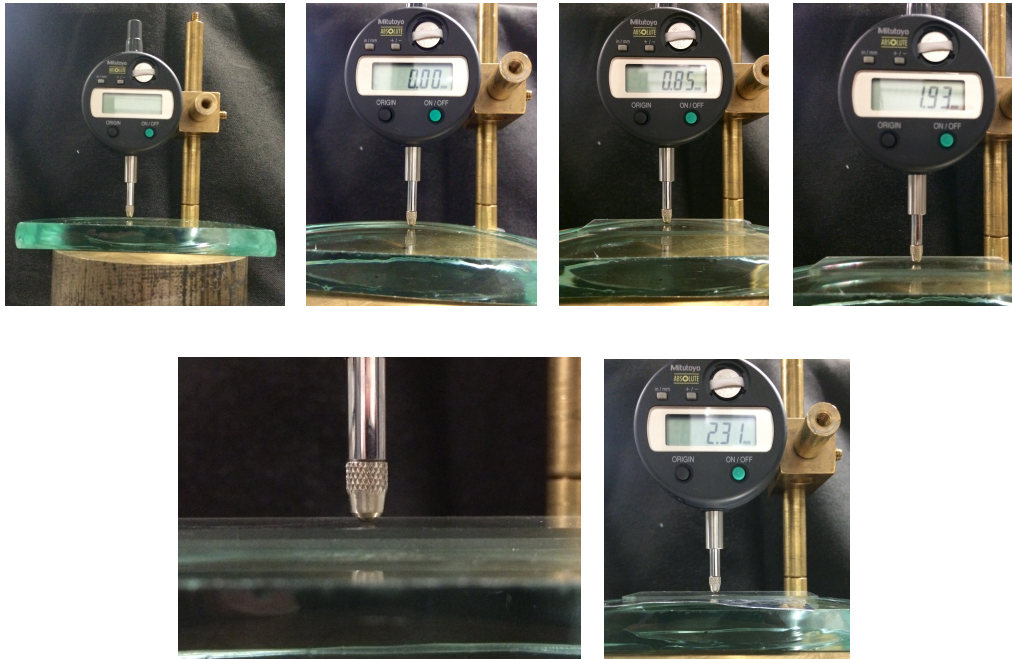


Figura 5.11 Método para la medición del espesor de las membranas electrohiladas.

El mismo procedimiento se sigue para las otras 5 membranas figura 5.12 y se registra la información obtenida en la tabla 5.4.

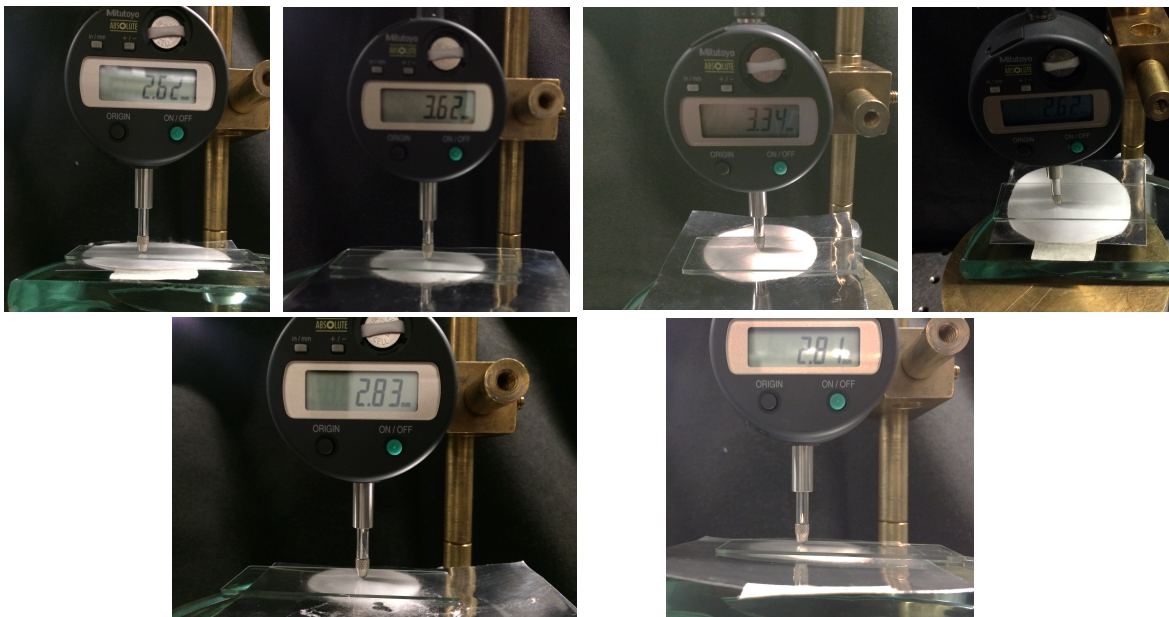


Figura 5.12 Medición de espesor de las membranas electrohiladas de PMMA.



Tabla 5.4 Espesor membranas electrohiladas de PMMA.

| Material        | Espesor max [mm] | Espesor min [mm] | Espesor total [mm] | Espesor membrana [mm] |
|-----------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------------|
| Lámina vidrio 1 | 0.86             | 0.81             | 0.83               | -                     |
| Lámina vidrio 2 | 1.96             | 1.88             | 1.92               | -                     |
| Aluminio        | 2.35             | 2.19             | 2.28               | -                     |
| Membrana 1      | 2.62             | 2.33             | 2.44±0.1067        | 0.16±0.1050           |
| Membrana 2      | 3.61             | 2.48             | 2.97±0.3224        | 0.69±0.2645           |
| Membrana 3      | 3.34             | 2.60             | 2.86±0.2373        | 0.58±0.2117           |
| Membrana 4      | 2.94             | 2.28             | 2.54±0.2020        | 0.26±0.1789           |
| Membrana 5      | 2.83             | 2.47             | 2.58±0.1251        | 0.3±0.1055            |
| Membrana 6      | 2.81             | 2.49             | 2.61±0.1036        | 0.33±0.1041           |

Después se pesan las membranas en una balanza analítica para conocer la masa y así obtener la densidad.

Tabla 5.5 Características y densidad de membranas electrohiladas de PMMA.

| Membrana | Área [mm <sup>2</sup> ] | Masa[g] | Espesor[mm] | Volumen[mm <sup>3</sup> ] | Volumen [cm <sup>3</sup> ] | Densidad[g/cm <sup>3</sup> ] |
|----------|-------------------------|---------|-------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 1        | 1169.052                | 1.7932  | 0.16        | 187.04832                 | 0.18704                    | 9.5872                       |
| 2        | 1179.097                | 0.2436  | 0.69        | 813.57693                 | 0.8135                     | 0.2994                       |
| 3        | 1594.426                | 0.2564  | 0.58        | 898.66708                 | 0.8986                     | 0.2853                       |
| 4        | 1905.052                | 0.1534  | 0.26        | 495.31352                 | 0.4953                     | 0.3097                       |
| 5        | 604.813                 | 0.0820  | 0.3         | 181.4439                  | 0.1814                     | 0.4520                       |
| 6        | 951.464                 | 0.0863  | 0.33        | 313.98312                 | 0.3139                     | 0.2749                       |

Con esta información se procede a incluir el nitrato de europio.

## 5.5 Metodología para electrohilar membranas con nitrato de europio.

Con base en el diseño para membranas electrohiladas de PMMA que se desarrolló en la sección anterior, se procede a incluir al nitrato de europio (EuN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) con el fin de obtener una membrana electrohilada fotoluminiscente.

Para proponer cuál es la concentración de EuN<sub>3</sub>O<sub>9</sub> que se necesita para que las membranas sean fotoluminiscentes, se toman en cuenta las características morfológicas de nuestra membra electrohilada de PMMA como son: densidad, porosidad, espesor y diámetro de las fibras. Así como las características ópticas del EuN<sub>3</sub>O<sub>9</sub> como son: la eficiencia cuántica, tipo de cristal e intensidad de la fotoluminiscencia al fin de encontrar como se van a distribuir los iones de Eu<sup>3+</sup> en el polimetilmetacrilato.

En este caso el ojo humano detectará la emisión del nitrato de europio, es necesario saber la eficiencia cuántica, para determinar el mínimo porcentaje de  $\text{EuN}_3\text{O}_9$ . El intervalo de detección mínimo del ojo es de  $2.1 - 5.7 \times 10^{-17} \text{ [J]} = 131.07 - 355.766 \text{ [eV]}$ . La eficiencia cuántica del  $\text{EuN}_3\text{O}_9$  es de  $0.95 \pm 0.03$  y un tamaño de partícula de  $500 \text{ [nm]}$ , lo que sugiere que se incorporen a las fibras electrohiladas de PMMA.

A continuación se resume en la tabla 5.3 una comparación de condiciones ambientales, polímero utilizado, parámetros de electrohilado y diámetro de las fibras.

Tabla 5.3 Comparación de condiciones ambientales y polímero a electrohilar.

| Localidad                                | Jilin, China. | C. U., México. |
|--|---------------|----------------|
| M.S.N.M. [m]                             | 202           | 2280           |
| Humedad [%]                              | 90            | 70             |
| Peso molecular PMMA [g/mol]              | 350,000       | 120,000        |
| Concentración (%w/w) Nitrato de Europio. | 8%            | 1%             |
| Distancia [m]                            | 0.15          | 0.2            |
| Voltaje [kV]                             | 14            | 16             |
| Diámetro de las fibras [ $\mu\text{m}$ ] | 1 – 2         | $1.3 \pm 0.5$  |

Dado que nosotros solamente necesitamos que sea detectable por el ojo, se propone una concentración de  $\text{EuN}_3\text{O}_9$  del 2% w/w respecto al polímero. Quedando para nuestro caso  $105.8 \text{ [mg]}$  de Nitrato de europio para  $20 \text{ [ml]}$  de solución al 30% w/w de PMMA en DMF.

Ahora bien, para tener una solución homogénea se prepara de la siguiente manera: se hace una solución que consiste en disolver el polímero PMMA en DMF y otra solución para disolver el  $\text{EuN}_3\text{O}_9$  en DMF, después se mezclan ambas soluciones, para obtener nuestra solución a electrohilar.

1) Para la solución:

- a. Se limpia el lugar de trabajo y se coloca la campana de extracción.
- b. Se colocan reactivos y material a utilizar sobre un papel de estraza.
- c. Ponemos a calentar el agua para colocar en baño térmico la solución a realizar, hasta alcanzar los  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- d. Para la solución de PMMA/DMF se pesa un vidrio de reloj en la balanza analítica, se tara y se pesan  $7.54 \text{ [g]}$  de PMMA.
- e. Mediante una pipeta graduada se miden los  $15 \text{ [ml]}$  de DMF para hacer la solución y se vierten en un vaso de precipitados.

- f. Para la solución de  $\text{EuN}_3\text{O}_9/\text{DMF}$  se pesa un vidrio de reloj en la balanza analítica, se tara y se pesan 150.8 [mg] de  $\text{EuN}_3\text{O}_9$ .
- g. Se vierten 105.8 [mg] de  $\text{EuN}_3\text{O}_9$  en un matraz Erlenmeyer de 20 [ml] y mediante la pipeta graduada se miden 5 [ml] de DMF, se añaden al matraz y se agita hasta observar una solución ópticamente transparente.
- h. En la parrilla de agitación, se coloca en baño térmico, el vaso de precipitados con los 15 [ml] de DMF, en el cuál mediante un termómetro esteremos tomando la temperatura para tener 40 °C, en promedio, se añaden 0.7 [g] de PMMA en intervalos de 30 minutos hasta completar 4.2 [g]. Se agita mediante una mosca. Se añaden los 5 [ml] de la solución  $\text{EuN}_3\text{O}_9/\text{DMF}$ . Se continua añadiendo 0.7 [g] de PMMA para completar los 7.54 [g], se agita hasta alcanzar una solución ópticamente transparente.

#### Metodología para electrohilar

1. Se pasa la solución PMMA/DMF/  $\text{EuN}_3\text{O}_9$  a la jeringa, cuidando no generar burbujas y así no interrumpir el flujo.
2. Se coloca en la bomba de jeringas y se conecta al aparato de electrohilado.
3. Se fijan los parámetros obtenidos en la sección 5.1 para la elaboración de membranas electrohiladas de PMMA en el aparato de electrohilado, fuente de voltaje y software de control para la bomba de jeringas con los siguientes valores: distancia de separación 20 [cm], voltaje aplicado 16 [kV] y tasa de bombeo de 0.65 [ml/hr] respectivamente.
4. Con estos valores se observa si hay formación de fibras. De no ser así, se suspende el proceso. Y se procede de la siguiente manera:
  - a. Se disminuye el voltaje en decrementos de 0.5 [kV] hasta 10 [kV].
  - b. Se aumenta el voltaje en incrementos de 0.5 [kV] hasta 20 [kV].
 En ambos casos se mantiene la distancia de separación y tasa de bombeo fija, se lleva registro en la tabla 5.4.
5. Si no se obtienen fibras con el parámetro inicial, de acuerdo con nuestro modelo, tomamos el siguiente valor del intervalo de trabajo de la figura 4.2 (16[kV]-21[cm]) repitiendo los pasos del inciso c) y así sucesivamente hasta obtener una membrana uniforme, se guardan los valores de estos parámetros.
6. Una vez con los parámetros establecidos realizamos las membranas de PMMA con iones de Europio para su caracterización.

Tabla 5.4 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.45$  [ml/hr],  $\Delta z = 17$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones              |
|-----------------|------------------------|----------------------------|
| 10              | 2.87                   | Se forma membrana uniforme |

## CAPÍTULO 6 MANUFACTURA DE LA TARJETA

La realización de la tarjeta se hace con base en el diseño descrito en el Capítulo 4. Primero se hace la caracterización óptica para obtener el espectro de excitación y emisión de la membrana electrohilada fotoluminiscente y después se procede a la fabricación de la tarjeta.

### 6.1 Caracterización óptica de la membrana electrohilada fotoluminiscente

En la figura 6.1 se muestra en que color emite la membrana fotoluminiscente electrohilada (494 [nm]), al ser excitada por la luz ultravioleta (267 [nm]).



Figura 6.1 Fotoluminiscencia membrana electrohilada

Para la obtención de los espectros de excitación y emisión de la membrana fotoluminiscente electrohilada, se hace el siguiente arreglo experimental mostrado en la figura 6.1, el cual consta de los siguientes elementos: fuente de excitación (lámpara pulsada de Xenon), monocromador, lente de cuarzo, membrana electrohilada, fibra óptica y el espectrofotómetro.

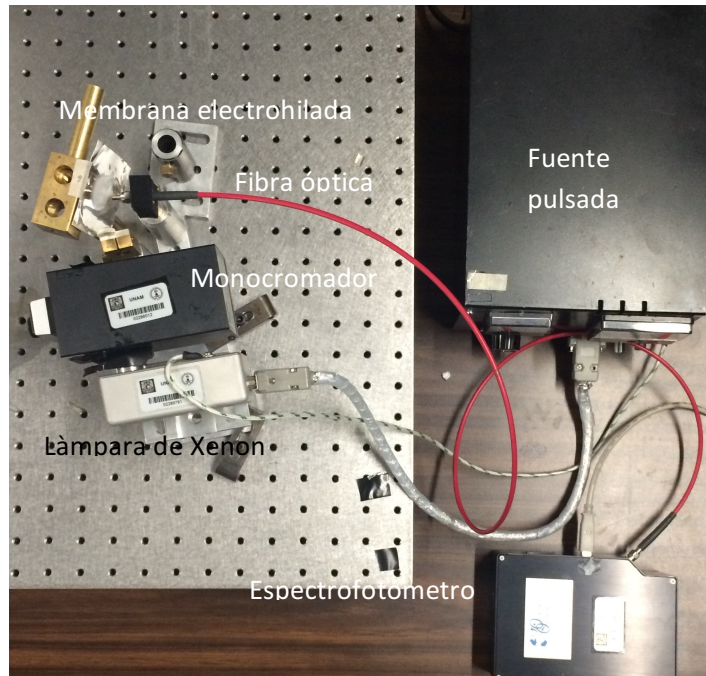


Figura 6.2 Arreglo experimental

Como fuente de excitación se utiliza una lámpara pulsada de xenon, cuya luz se hace pasar por un monocromador mecánico para seleccionar la longitud de onda en el intervalo del ultravioleta (250 – 280 [nm]). Mediante un lente de cuarzo se enfoca el haz de luz para hacerlo incidir en la membrana la cual, al absorber, emite; mediante una fibra óptica se conecta al espectrofotómetro para obtener el espectro.

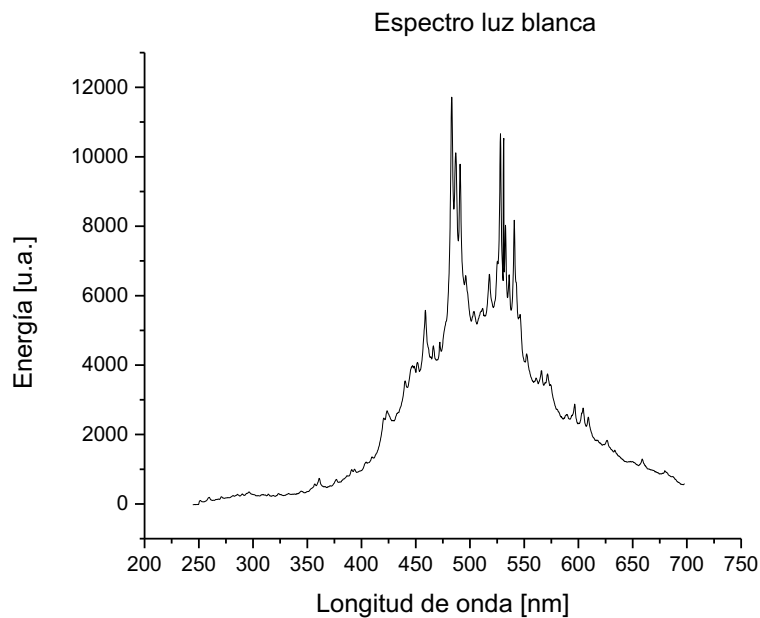


Figura 6.3 Espectro lámpara pulsada de Xenon.

En la figura 6.3 se muestra el espectro de la lámpara pulsada de Xenon, la cual se hace pasar por un monocromador mecánico para la selección de la longitud de onda en el intervalo UV ( 240 – 300 [nm]).

## 6.2 Espectro de excitación y emisión

Mediante el programa Origin<sup>®</sup> se grafican los espectros de excitación y emisión de la membrana electrohilada fotoluminiscente.

En la figura 6.4 se observa el intervalo de excitación (250 – 280 [nm]) en la región ultravioleta con sus respectivos armónicos en la parte visible (500 – 560 [nm]) y el intervalo de emisión (460 – 520[nm]).

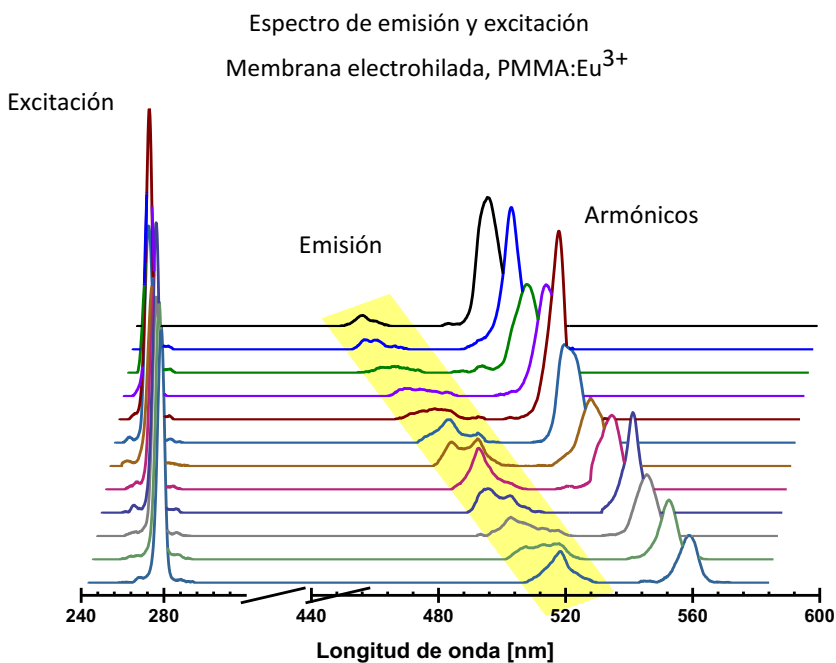


Figura 6.4 Espectro de emisión y excitación membrana electrohilada fotoluminiscente

Con los espectros obtenidos, mediante el programa CorelDRAW<sup>®</sup> se hace el espectro que se utilizará en la tarjeta de detección (figura 6.5).

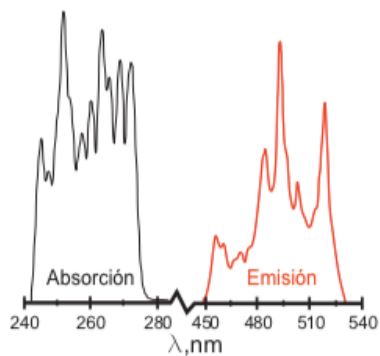


Figura 6.5 Espectro de absorción y emisión para tarjeta de detección.

En una placa de poliestireno, se hace mediante corte láser el diseño de la tarjeta de la siguiente manera:

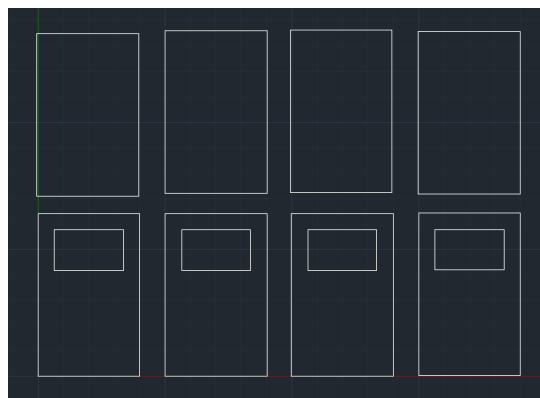


Figura 6.5 Archivo para corte láser de las tarjetas de detección.

Para finalmente obtener la tarjeta de detección

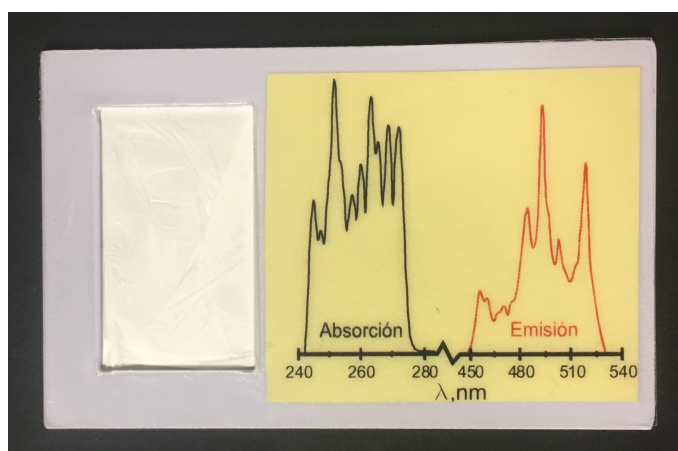


Figura 6.6 Tarjeta de detección para luz láser en el intervalo (240 – 270 [nm]).

## CAPITULO 7 PRUEBAS

Se realizan las pruebas a la tarjeta de visualización, para comprobar que funciona de manera correcta. Utilizando el mismo arreglo experimental que en el capítulo anterior, se hace incidir luz ultravioleta en la tarjeta y se toma el espectro de la siguiente manera:

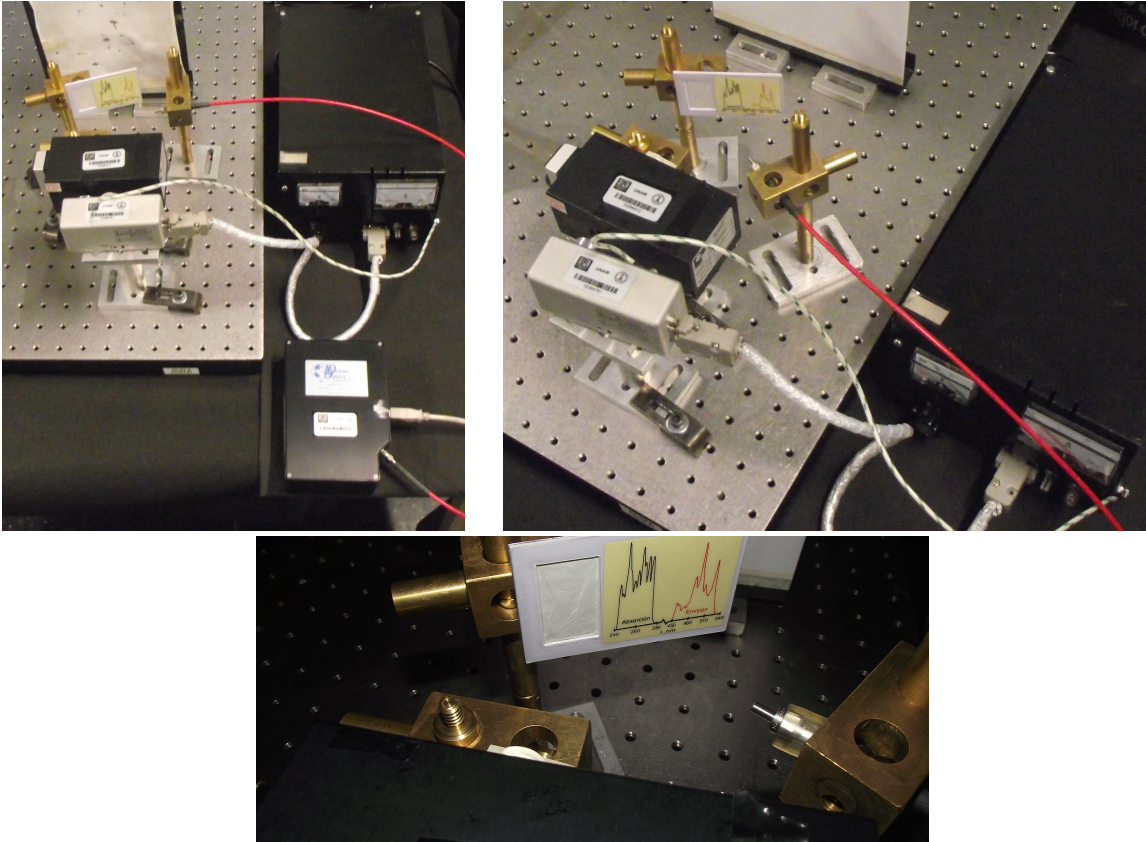


Figura 7.1 Arreglo experimental tarjeta de detección

En la figura 7.2 se logra obtener una imagen de la fotoluminiscencia de la tarjeta al ser excitada por luz ultravioleta con una longitud de onda de (250 [nm]).



Figura 7.2 Emisión tarjeta de detección



Se hace la caracterización en potencia de la lámpara de Xenon que se utiliza como fuente de excitación para determinar que potencia es la que detecta la membrana. Para esto se utiliza un sensor de potencia LM -2, marca coherent, el arreglo experimental general utilizado se muestra en la figura 7.3

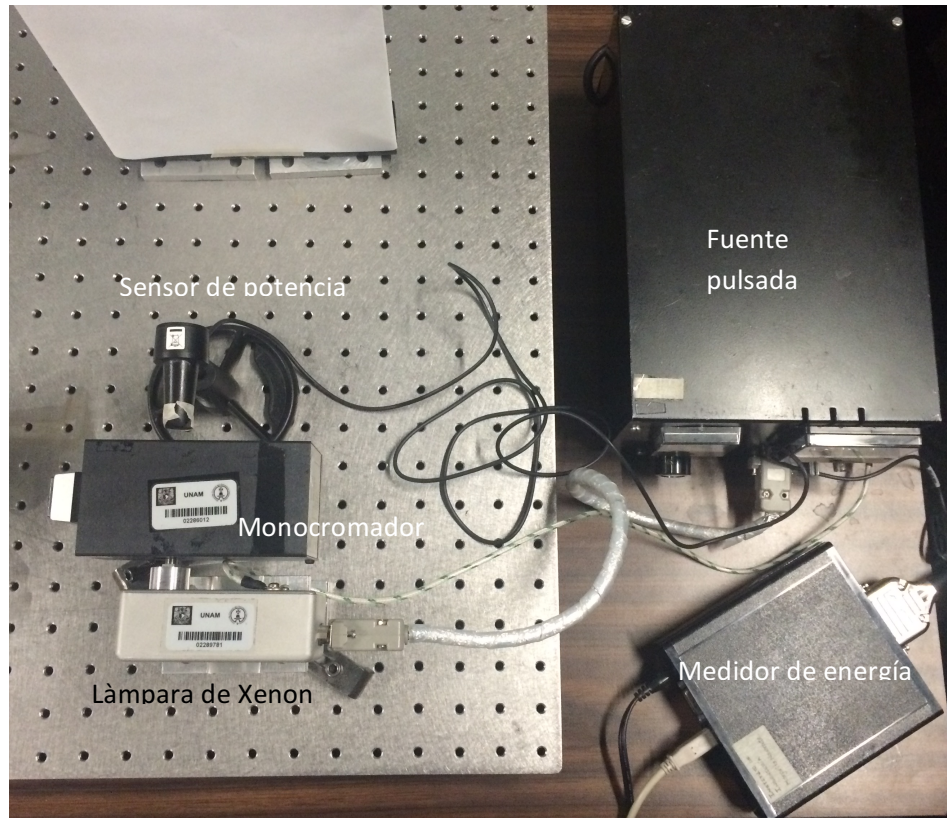


Figura 7.3 Arreglo experimental medición de potencia.

En la figura 7.4 se observa la potencia que tiene la lámpara de Xenon antes de que su luz se haga pasar por el monocromador.

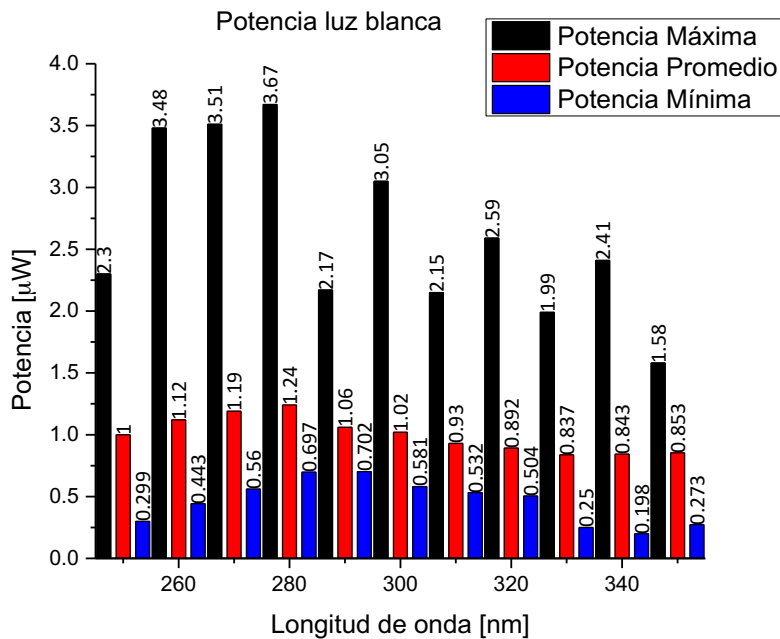


Figura 7.4 Potencia luz blanca.

En la figura 7.5 se hace el mismo experimento solamente que en esta ocasión se coloca una hoja de mylar entre el sensor y la lámpara de luz pulsada de Xenon para saber como afecta la potencia.

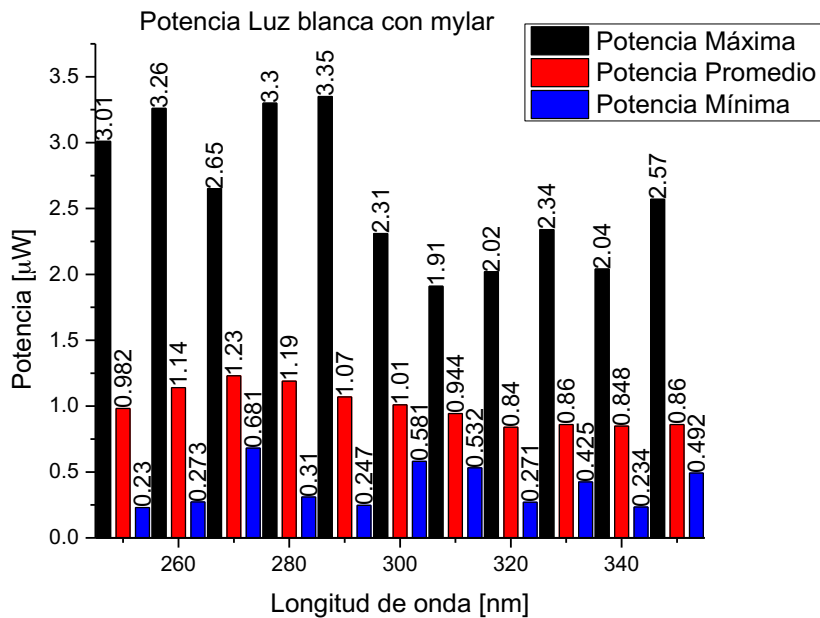


Figura 7.5 Potencia luz blanca, después de pasar por una hoja de Mylar.

En la figura 7.6 se muestra la gráfica después pasar la luz de la lámpara de Xenon pulsada por el monocromador mecánico para saber que potencia se obtiene.

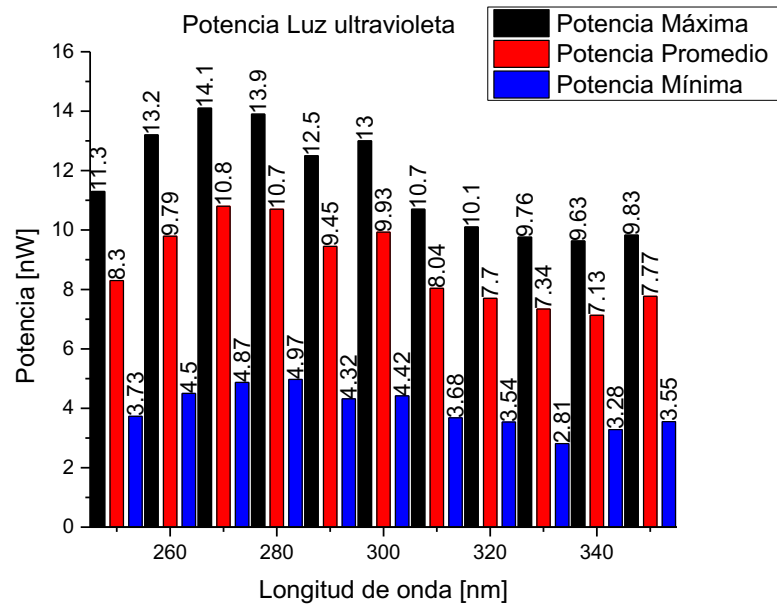


Figura 7.6 Potencia luz UV.

Finalmente en la figura 7.7 se obtiene la potencia que llega a la tarjeta de visualización, ya que se hace pasar la luz UV por una hoja de mylar.

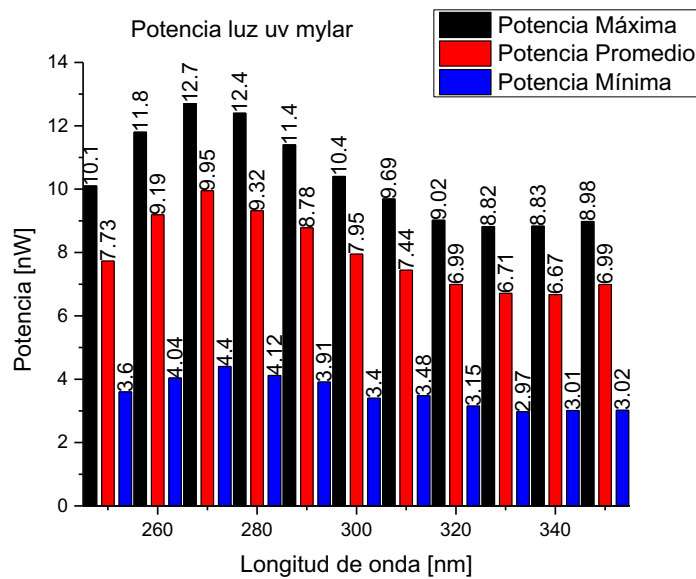


Figura 7.7 Potencia luz UV, después de pasar por una hoja de Mylar.

## CAPITULO 8 RESULTADOS

Se presentan los resultados del modelo matemático, ya con los valores reales de la solución, las imágenes de la microscopía electrónica de barrido y el espectro de emisión de la tarjeta de visualización.

Ya con la caracterización de la solución obtenemos los parámetros del electrohilado mediante las corridas del modelo del capítulo 3 con los siguientes datos experimentales:

$$\rho = 1020 [kg/m^3] \quad K = 5.6 \times 10^{-4} [S/m] \quad \gamma = 0.0154 [N/m]$$

Con estos valores obtenemos los parámetros de trabajos experimentales para saber si coinciden con los valores que se obtienen para electrohilar.

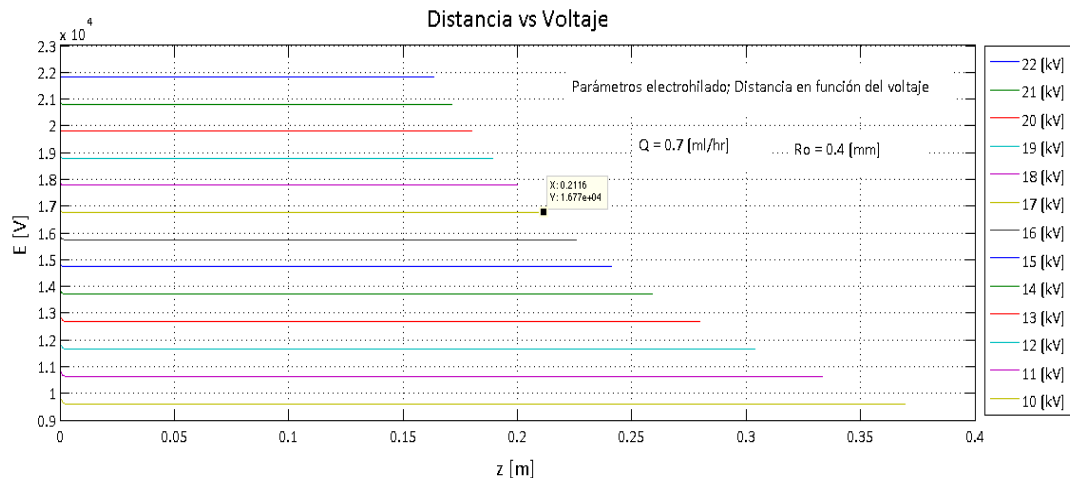


Figura 8.1 Gráfica de diferentes distancias en función del voltaje.

En la figura 8.1 nuevamente simulamos ya con los valores reales de tensión superficial, conductividad eléctrica y densidad, como se observa los valores que obtenemos van de acuerdo con lo que se realizó experimentalmente, como ya habíamos discutido la distancia entre electrodos esta dada por el aparato de electrohilado (25 [cm]) y el voltaje por la fuente de (22 [kV]), por lo tanto solo para voltajes en el intervalo de 15 [kV] – 22[kV].

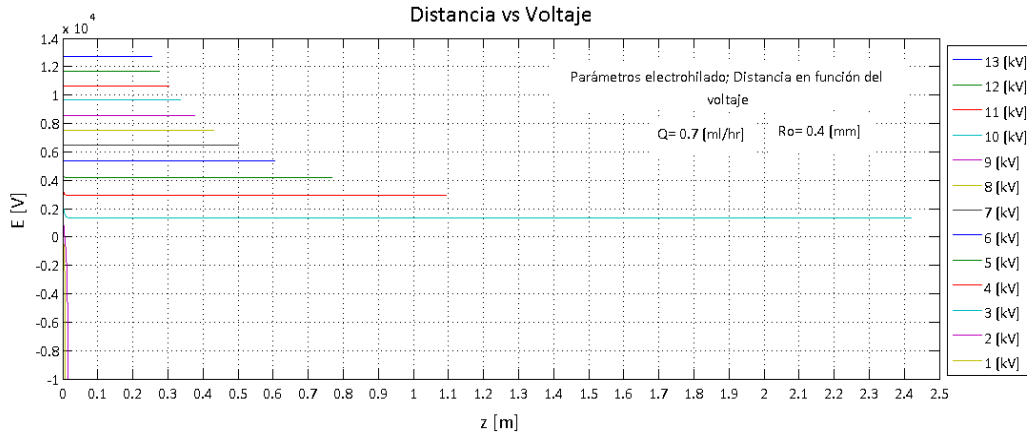


Figura 8.2 Gráfica Distancia en función del voltaje.

En la figura 8.2 se observa como habíamos mencionado que hay valores para los cuáles el modelo no logra resolver distancia alguna, donde no se genera electrohilado, en este caso 1 y 2 [kV] y en los otros casos se tienen distancias fuera de lugar para nuestro aparato de electrohilado en el intervalo de 3[kV] – 14[kV].

Con esta información obtenemos los parámetros del electrohilado.

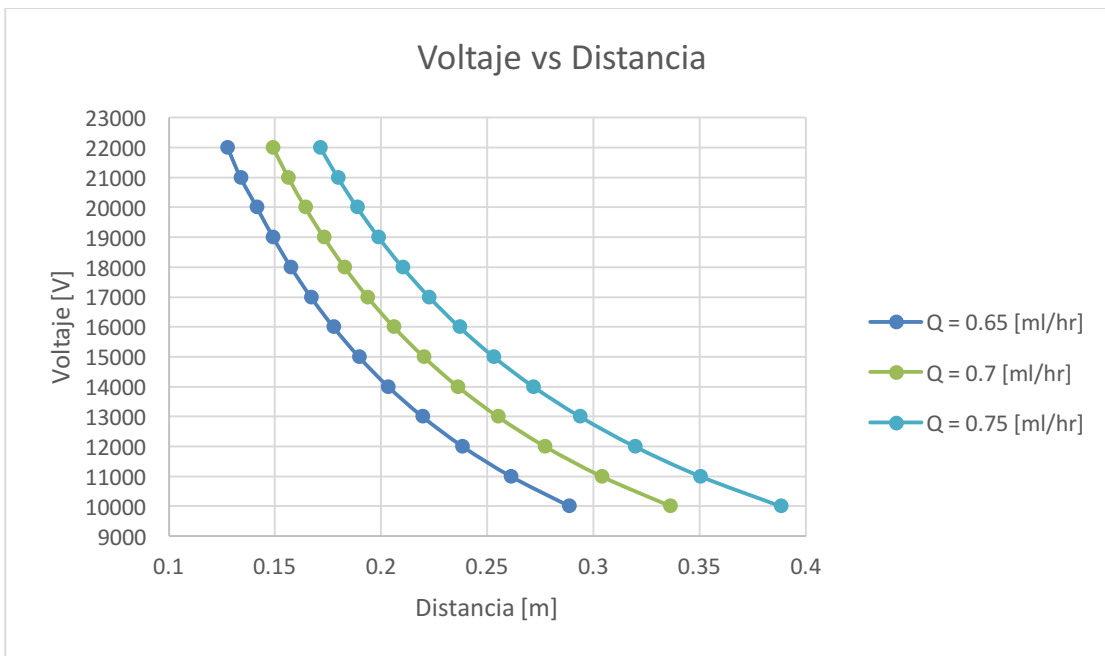
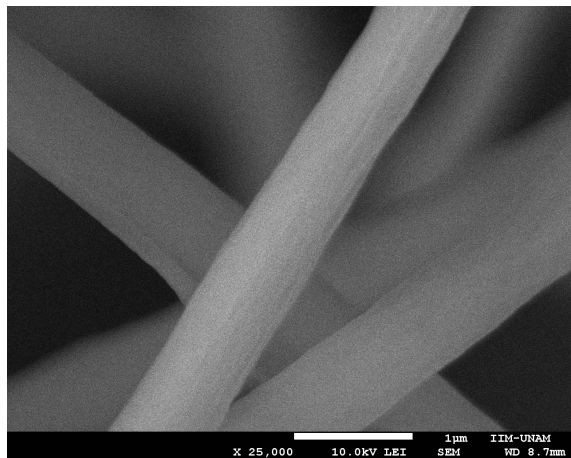
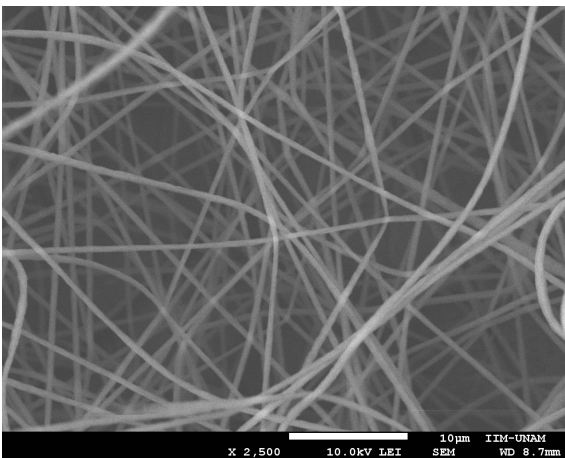
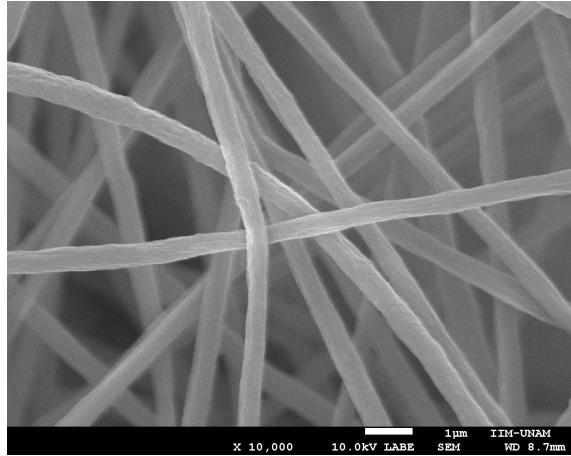
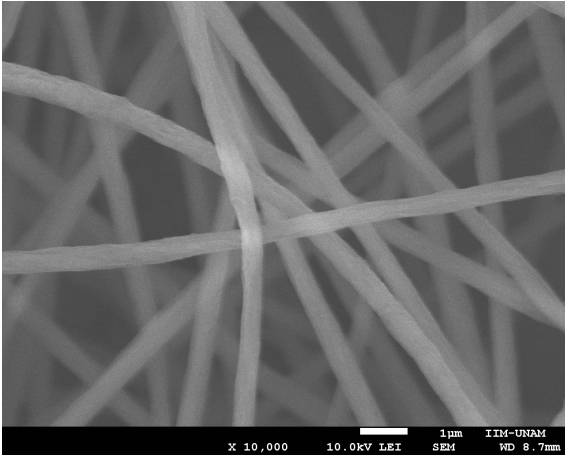


Figura 8.3 Gráfica parámetros de electrohilado con valores reales.

En la figura 8.3 se muestra la zona de trabajo y se comprueba que el valor al cual se logra electrohilado (16[kV], 20[cm]) se encuentra en esa zona, demostrando que el modelo que

tenemos nos permite tener un intervalo de trabajo caracterizando nuestro fluido desde un principio, para así lograr electrohilar dentro de una zona y no hacerlo a prueba y error.

Se realiza la microscopía electrónica de barrido, ahora en las membranas electrohiladas fotoluminiscentes, encontrando que cuando se agrega el europio a la solución, las fibras que se obtienen son más delgadas, esto se debe a que el europio agrega conductividad a la solución permitiendo que la fibra sea mas delgada.



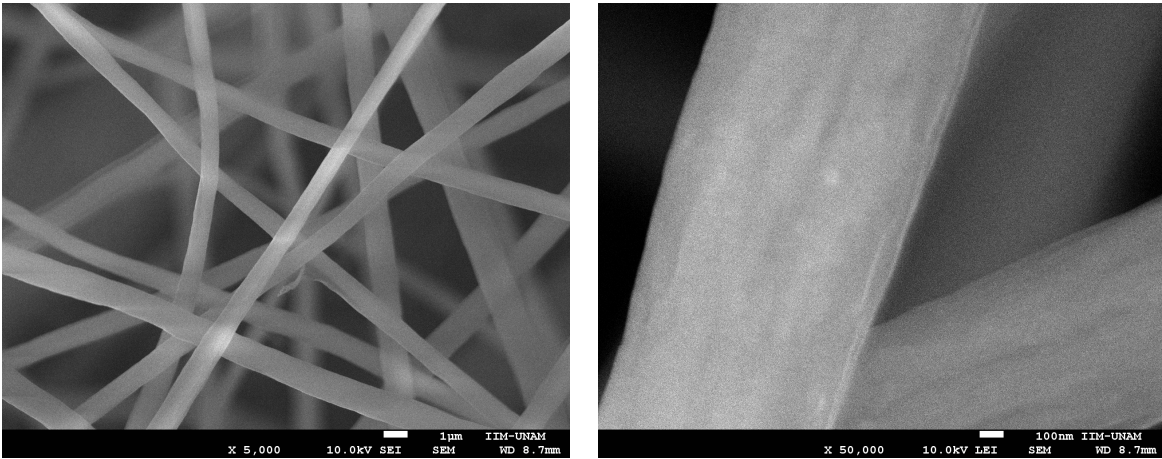


Figura 8.4 Imágenes SEM membranas electrohiladas fotoluminiscentes.

### Espectro de emisión tarjeta de detección

Mediante la realización de las pruebas, se obtiene un espectro para comprobar que la tarjeta de detección funciona correctamente, se muestra en el siguiente espectro (figura 8.5) , que al ser excitada con una longitud de onda de 248 [nm] la tarjeta emite en 500 [nm]

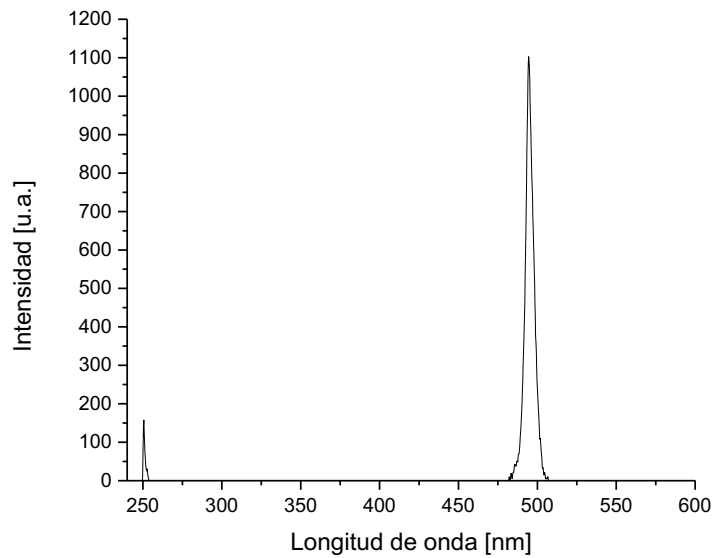


Figura 8.5 Espectro de excitación y emisión tarjeta de detección.

## CONCLUSIONES

Durante la elaboración del tema de tesis se logró desarrollar una metodología para la manufactura de membranas electrohiladas fotoluminiscentes, las cuales se acondicionan para su uso potencial como tarjeta de visualización en la detección de luz láser en el intervalo de (240 - 280) nm.

Apliqué el modelo electrohidrodinámico de Gañan – Calvo, mediante una simulación en Matlab<sup>®</sup> se obtiene una zona de trabajo donde se consigue electrohilado continuo, además de incluir un análisis para asegurar la evaporación del solvente DMF.

Se obtuvo la experiencia suficiente para manipular el aparato de electrohilado, del laboratorio de pruebas no destructivas en el Instituto de Ingeniería, UNAM. Se realizaron varias corridas experimentales cambiando el área de trabajo, las propiedades del fluido y los parámetros del aparato para entender su funcionamiento.

Hay que tener especial cuidado al elaborar la solución, ya que una pequeña variación en la concentración del polímero cambia totalmente la reología y por lo tanto el proceso de electrohilado y la formación de fibras uniformes.

Este trabajo es un avance para la realización de materiales fotoluminiscentes, ya que al tener una metodología, se tiene la opción de cambiar la matriz polimérica o el sólido fotoluminiscente, agregar a la solución existente diferentes iones lantánidos y encontrar otras aplicaciones.

Se debe realizar un estudio detallado sobre diferentes concentraciones de Europio y saber como afectan la fotoluminiscencia de la membrana electrohilada así como un estudio espectroscópico completo para la caracterización de la membrana.



## RECOMENDACIONES

Realizar un estudio espectroscopico completo a las membranas para estudiar el comportamiento de los iones de Europio en el PMMA.

Someter las membranas electrohiladas fotoluminiscentes a un proceso térmico para encontrar si la transmisión de la luz mejora en el PMMA.

Incluir en la solución de PMMA en DMF otros iones de los elementos lántanidos para observar como se comporta la región de absorción.

Buscar diferentes concentraciones de nitrato de Europio en la solución para incrementar la respuesta de la fotoluminiscencia y otras aplicaciones.

## REFERENCIAS

- [1] G. C. Righini, M. Ferrari, Photoluminescence of rare-earth-doped glasses, *Rivista del nuovo cimento* 28 (2005), 1-53.
- [2] S. Wang, Y. Kang, L. Wang, H. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Organic/inorganic hybrid sensors: A review, *Sensors and Actuators B*. 182 (2013), 467–481.
- [3] S. Agarwala, A. Greinera, J. H. Wendorff, Functional materials by electrospinning of polymers, *Progress in Polymer Science* 38 (2013), 963–991.
- [4] M. Li, Z. Zhang, T. Cao, Y. Sun, P. Liang, C. Shao, Y. Liu, Electrospinning preparation and photoluminescence properties of poly (methyl methacrylate)/Eu<sup>3+</sup> ions composite nanofibers and nanoribbons, *Materials Research Bulletin*. 47 (2012), 321–327.
- [5] M. Flores, R. Rodríguez, R. Arroyo, Synthesis and spectroscopic characterization of Eu<sup>3+</sup>-doped poly(acrylic acid), *Materials Letters* 39 (1999), 329–334.
- [6] Z. Hou, C. Li, J. Yang, H. Lian, P. Yang, R. Chai, Z. Chenga and J. Lin, One-dimensional CaWO<sub>4</sub> and CaWO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanowires and nanotubes: electrospinning preparation and luminescent properties, *J. Mater. Chem.* 19 (2009), 2737–2746.
- [7] J. Zhao, W. Zhang, E. Xie, Z. Liu, J. Feng, Z. Liu, Photoluminescence properties of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanofibers prepared by electrospinning, *Materials Science and Engineering B*. 176 (2011), 932–936.
- [8] X. Li, M. Yu, Z. Hou, G. Li, P. Ma, W. Wang, Z. Cheng, J. Lin, One-dimensional GdVO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Eu, Dy, Sm) nanofibers: Electrospinning preparation and luminescence properties, *Journal of Solid State Chemistry*. 184 (2011), 141–148.
- [9] H. Wang, Y. Wang, Y. Yang, X. Li, C. Wang, Photoluminescence properties of the rare-earth ions in the TiO<sub>2</sub> host nanofibers prepared via electrospinning, *Materials Research Bulletin* 44 (2009), 408–414.
- [10] H. Zhang, H. Song, B. Dong, L. Han, G. Pan, X. Bai, L. Fan, S. Lu, H. Zhao, and F. Wang, Electrospinning Preparation and Luminescence Properties of Europium Complex/Polymer Composite Fibers, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008), 9155–9162.
- [11] L. Huang, L. Cheng, H. Yu, J. Zhang, L. Zhou, J. Sun, H. Zhong, X. Li, Y. Tian, Y. Zheng, T. Yu, C. Li, H. Zhong, W. Liu, L. Zhang, J. Wang, B. Chen, Electrospinning preparation and optical transition properties of Eu(DBM)<sub>3</sub>Phen/PS fluorescent composite fibers, *Optics Communications*. 285 (2012), 1476–1480.
- [12] H. Zhang, H. Song, H. Yu, X. Bai, S. Li, G. Pan, Q. Dai, T. Wang, W. Li, S. Lu, X. Ren, and H. Zhao, Electrospinning Preparation and Photoluminescence Properties of Rare-Earth Complex/Polymer Composite Fibers, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007), 6524-6527.
- [13] S. Tang, C. Shao, Y. Liu, R. Mu, Electrospun nanofibers of poly(acrylonitrile)/Eu<sup>3+</sup> and their photoluminescence properties, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 71 (2010), 273–278.

- [14] S. Tang, C. L. Shao, S. Z. Li, Electrospun nanofibers of poly(vinyl pyrrolidone)/Eu<sup>3+</sup> and its photoluminescence properties, *Chinese Chemical Letters* 18 (2007), 465–468.
- [15] H. Liang, F. Xie, X. Ren, Y. Chen, B. Chen, F. Guo, Temperature dependent luminescence of a europium complex incorporated in poly(methyl methacrylate), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 116 (2013), 317–320.
- [16] A. Rosendo, M. Flores, G. Córdoba, R. Rodríguez, R. Arroyo, Synthesis, characterization and luminescence properties of Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>-doped poly(acrylic acid), *Materials Letters* 57 (2003), 2885–2893.
- [17] J. Castro, M. Navarrete, Mallas piezoeléctricas electrohiladas para cosecha de energía, Tesis de Maestría, U.N.A.M. (2014).
- [18] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, Z. L. Wang, Self-powered nanowire devices, *Nature Nanotechnology*. 5 (2010), 366-373.
- [19] F. Moll, L. Mateu, Review of energy harvesting techniques and applications for microelectronics, *Proceedings of SPIE*. (2005), 359 -373.
- [20] Sodano et al., A review of power harvesting, *The Shock & Vibration Digest*. 36 (2004), 197–205.
- [21] J. Macanás, M. Muñoz, D. Muraviev, Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas, Tesis de Doctorado, U.A.B. (2006).
- [22] Q. Du, H. Yang, Electrospinning of Polymeric and Ceramic Fibers: Understanding of the Morphological Control and Its Application, Ph.D. dissertation, University of Rochester. (2013).
- [23] J. Doshi, D. H. Reneker, *J. Electrostat.* 35 (1995) 151-160.
- [24] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* 7 (1996) 216-223.
- [25] G. Taylor, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 280 (1964) 383-397.
- [26] A.L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3018-3026.
- [27] S. Fridrikh, J. Yu, M. Brenner, G. Rutledge, Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning, *Physical Review Letters*, 90 (2003), 144502.
- [28] M. Quintanilla, F. Cussó, E. Cantelar, Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión infrarrojo-visible en LiNbO<sub>3</sub> y YF<sub>3</sub> activados con iones Tm<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup>, Tesis de Doctorado, U. A. M. (2010).
- [29] J.-C.G. Bünzli, On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 293–294, (2015), 19–47.
- [30] Lin Y, Yao Y, Yang X, Wei N, Li X, Gong P, Li R, Wu D. Preparation of poly (ether sulfone) nanofibers by gas-jet electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science* 2008;107:909–17.
- [31] Zhmayev E, Cho D, Joo YL. Nanofibers from gas-assisted polymer melt electrospinning. *Polymer* 2010;51:4140–4.

- [32] WangB,YaoY,PengJ,LinY,LiuW,LuoY,XiangR,Li R, Wu D. Preparation of poly (ester imide) ultrafine fibers by gas jet/electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science* 2009;114:883–91.
- [33] Wu Y, Carnell LA, Clark RL. Control of electrospun mat width through the use of parallel auxiliary electrodes. *Polymer* 2007;48:5653–61.
- [34] Carnell LS, Siochi EJ, Holloway NM, Stephens RM, Rhim C, Niklason LE, Clark RL. Aligned mats from electrospun single fibers. *Macro- molecules* 2008;41:5345–9.
- [35] Park SA, Park K, Yoon H, Son JG, Min T, Kim GH. Apparatus for preparing electrospun nanofibers: designing an electro- spinning process for nanofiber fabrication. *Polymer International* 2007;56:1361–6.
- [36] Yang D, Lu B, Zhao Y, Jiang X. Fabrication of aligned fibrous arrays by magnetic electrospinning. *Advanced Materials* 2007;19:3702–6.
- [37] Liu L, Zhou J, Huang X, Xiao CF. Preparation of aligned polysulfon- amide nanofibers by magnetic electrospinning. *Advanced Material Research* 2011;332–334:363–6.
- [38] Dersch R, Graeser M, Greiner A, Wendorff JH. Electrospinning of nanofibers: Towards new techniques, functions, and applications. *Australian Journal of Chemistry* 2007;60:719–28.
- [39] Chang CH, Limkrailassiri K, Lin L. Continuous near-field electro- spinning for large area deposition of orderly nanofiber patterns. *Applied Physics Letters* 2008;93:123111/1–123111.
- [40] Hellmann C, Belardi J, Dersch R, Greiner A, Wendorff JH, Bahn- mueller S. High precision deposition electrospinning, of nanofibers and nanofiber nonwovens. *Polymer* 2009;50:1197–205.
- [41] Boland ED, Wnek GE, Simpson DG, Palowski KJ, Bowlin GL. Tailoring tissue engineering scaffolds using electrostatic proces- sing techniques: a study of poly(glycolic acid) electrospinning. *J Macromol Sci Pur Appl Chem* 2001;A38(12):1231–43.
- [42] Matthews JA, Wnek GE, Simpson DG, Bowlin GL. Electro- spinning of Collagen Nanofibers. *Biomacromolecules* 2002;3(2): 232–8.
- [43] Theron A, Zussman E, Yarin AL. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres. *Nanotechnology* 2001;12: 384–90.
- [44] Deitzel JM, Kleinmeyer J, Hirvonen JK, Beck TNC. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer* 2001;42:8163–70.
- [45] Z. Huang, Y. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology* 63 (2003) 2223–2253
- [46] G. G. Chase, J. S. Varabhas, D. H. Reneker, New Methods to Electrospin Nanofibers, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2011, 6: 32 -38.

- [49] Xu, L., et al.: Numerical Simulation for the Single-Bubble Electrospinning Process THERMAL SCIENCE, 2015, Vol. 19, No. 4, pp. 1255-1259
- [50] Liu Y, He JH, Xu L, Yu JY. The principle of bubble electrospinning and its experimental verification. Journal of Polymer Engineering 2008;28:55–65.
- [51] Liu Y, Dong L, Fan J, Wang R, Yu JY. Effect of applied voltage on diameter and morphology of ultrafine fibers in bubble electrospinning. Journal of Applied Polymer Science 2011;120:592–8.
- [52] Ren ZF, He JH. Single polymeric bubble for the preparation of multiple micro/nano fibers. Journal of Applied Polymer Science 2011;119:1161–5.
- [53] Liu Y, He JH. Bubble electrospinning for mass production of nanofibers. International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation 2007;8:393–6.
- [54] L. Marcela, D. Sánchez, L. Rodríguez, M. López, Electrospinning: La Era De Las Nanofibras, Rev. Iber. Polímeros, 2013, 14, 10-27.
- [55] Sun Z, Zussman E, Yarin AL, Wendorff JH, Greiner A. Compound core/shell polymer nanofibers by co-electrospinning. Advanced Materials 2003;15:1929–32.
- [56] Yarin AL, Zussman E, Wendorff JH, Greiner A. Material encapsulation in core-shell micro/nanofibers, polymer and carbon nanotubes and micro/nanochannels. Journal of Material Chemistry 2007;17:2585–99.
- [57] Yarin AL. Coaxial electrospinning and emulsion electrospinning of core-shell fibers. Polymers for Advanced Technologies 2011;22:310–7.
- [58] A. M. Gañán-Calvo, THE SURFACE CHARGE IN ELECTROSPRAYING: ITS NATURE AND ITS UNIVERSAL SCALING LAWS, J. Aerosol Sci., 1999; 30, 7, 863 – 872.
- [59] Hendricks Jr CD, Carson RS, Hogan JJ, Schneider JM. Photomicrography of electrically sprayed heavy particles. AIAA J 1964;2(4):733–7.
- [60] Spivak AF, Dzenis YA, Reneker DH. A Model of steady state jet in the electrospinning process. Mechanics of Research Communications 2000;27(1):37–42.
- [61] Abitbol T, Wilson JT, Gray DG. Electrospinning of fluorescent fibers from CdSe/ZnS quantum dots in cellulose triacetate. Journal of Applied Polymer Science 2011;119:803–10.
- [62] Sudhagar P, Jung JH, Park S, Lee YG, Sathyamoorthy R, Kang YS, Ahn H. The performance of coupled (CdS:CdSe) quantum dot-sensitized TiO<sub>2</sub> nanofibrous solar cells. Electrochemistry Communications 2009;11:2220–4.
- [63] Buchko CJ, Chen LC, Shen Y, Martin DC. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. Polymer 1999;40: 7397–407
- [64] Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Tan NCB. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. Polymer 2001;42:261–72

- [65] Kim B, Park H, Lee SH, Sigmund WM. Poly (acrylic acid) nanofibers by electrospinning. *Mater Lett* 2005b;59:829–32.
- [66] Gupta P, Elkins C, Long TE, Wilkes GL. Electrospinning of linear homopolymers of poly (methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer* 2005;46:4799–810.
- [67] T. Shen, Y. Zhang, W. Liu and Y. Tang, Novel multi-color photoluminescence emission phosphors developed by layered gadolinium hydroxide via in situ intercalation with positively charged rare-earth complexes, *J. Mater. Chem. C* 2015; 3, 1807–1816.
- [68] J. L. Garcia-Cordero, D. Kurzbuch, F. Benito-Lopez, D. Diamond, L. P. Lee, A. J. Ricco, Optically addressable single-use microfluidic valves by laser printer lithography, *Lab Chip*, 2010, 10, 2680–2687
- [69] A. M. Gañán-Calvo, On the theory of electrohydrodynamically driven capillary jets, *J. Fluid Mech*, 1997, 335, 165–188.

## APÉNDICE A

### FOTOLUMINISCENCIA EUROPIO

Los lantánidos son los elementos de la tabla periódica cuyos números atómicos van desde el 58 al 71, desde el cerio hasta el lutecio. Estos forman junto al escandio y al itrio el conjunto de elementos conocido como “tierras raras” (RE). La configuración electrónica de los iones lantánidos trivalentes pierden un electrón adicional procedente del nivel 5d o 4f, teniendo la forma  $[Xe]4f^n$  con  $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$  y  $n=0-14$ , a medida que aumenta el número atómico el orbital 4f se llena progresivamente, teniendo todos estos átomos el orbital  $6s^2$  completo, por lo que los electrones de valencia están en la capa 4f. Como se muestra en la tabla 2.1 [28].

| Número atómico | Elemento    | Símbolo | Radio iónico (pm)<br>Coordinación 6 Valencia 3+ | Configuración electrónica |
|----------------|-------------|---------|---|---------------------------|
| 58             | Cerio       | Ce      | 1.010   | $[Xe]4f^{15}d^{16}s^2$    |
| 59             | Praseodimio | Pr      | 0.990   | $[Xe]4f^{36}s^2$          |
| 60             | Neodimio    | Nd      | 0.983   | $[Xe]4f^{46}s^2$          |
| 61             | Prometio    | Pm      | 0.970   | $[Xe]4f^{56}s^2$          |
| 62             | Samario     | Sm      | 0.958   | $[Xe]4f^{66}s^2$          |
| 63             | Europio     | Eu      | 0.947   | $[Xe]4f^{76}s^2$          |
| 64             | Gadolinio   | Gd      | 0.938   | $[Xe]4f^{75}d^{16}s^2$    |
| 65             | Terbio      | Tb      | 0.923   | $[Xe]4f^{96}s^2$          |
| 66             | Disproso    | Dy      | 0.912   | $[Xe]4f^{106}s^2$         |
| 67             | Holmio      | Ho      | 0.901   | $[Xe]4f^{116}s^2$         |
| 68             | Erbio       | Er      | 0.890   | $[Xe]4f^{126}s^2$         |
| 69             | Tulio       | Tm      | 0.880   | $[Xe]4f^{136}s^2$         |
| 70             | Iterbio     | Yb      | 0.868   | $[Xe]4f^{146}s^2$         |
| 71             | Lutecio     | Lu      | 0.861   | $[Xe]4f^{145}d^{16}s^2$   |

Tabla 2.1 Elementos lantánidos, radio iónico en estado trivalente y configuración electrónica.

Esta característica de los iones lantánidos está relacionada con la distribución espacial de los orbitales 4f alrededor del núcleo atómico en comparación con la del resto de orbitales. Los electrones externos generan un apantallamiento de los electrones de valencia 4f, cuando un ión lantánido se introduce en un sólido, estos electrones no son afectados por los ligando vecinos. Los niveles energéticos de los iones lantánidos son próximos a los del ión libre, las transiciones electrónicas más probables tendrán lugar entre los estados  $4f^n$ , por estar estos parcialmente desocupados. Las energías requeridas para que un electrón pase de una posición energética a otra está en el intervalo de la luz visible, infrarrojo o ultravioleta.

## Aproximación del ión libre

El hamiltoniano define los niveles de energía de los electrones en capas incompletas del ión libre se expresa como la suma de tres términos:

$$\mathcal{H} = H_0 + H_{e-e} + H_{s-o} \quad (3)$$

$H_0$  es el término relacionado con la interacción coulombiana entre el electrón, núcleo atómico y un promedio de los electrones que ocupan los orbitales más cercanos a este,  $H_{e-e}$  describe la interacción con los electrones en capas incompletas y  $H_{s-o}$  la interacción espín-órbita, término asociado al efecto del campo magnético que siente el electrón en el átomo.  $H_0$  describe que cada electrón se mueve independientemente de los demás electrones, las soluciones de este hamiltoniano están caracterizadas por los números cuánticos  $n$  (número cuántico principal) y  $l$  (número cuántico de momento orbital). En el caso de los iones lantánidos los electrones de la capa 4f son  $n=4$  y  $l=3$ .

Los otros dos términos son correcciones necesarias a esta solución. El término  $H_{e-e}$  es más importante que  $H_{s-o}$ , de acuerdo con la aproximación de Russell-Saunders aunque para los lantánidos se debe modificar este resultado.  $H_{e-e}$  introduce la corrección al campo eléctrico que ve el electrón debido a la existencia de otros electrones en capas sin llenar, por esto el campo ya no seguirá siendo esférico y el vector momento angular total  $L$  y el de espín total  $S$ , construidos como una suma vectorial de los números cuánticos orbitales y de espín de cada electrón, es la misma configuración electrónica  $4f^n$  con distinta energía. Los diferentes términos resultantes se etiquetan utilizando la notación  $^{2S+1}L$ , donde  $L$  toma una letra (S, P, D, F, G, H, I...) en función de su valor numérico (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6...).

Estos términos presentan una degeneración dada por  $(2L+1)(2S+1)$ . El hamiltoniano  $H_{s-o}$  rompe parcialmente esta degeneración. Se produce un acoplamiento de los vectores  $L$  y  $S$ , que no son suficientes para definir los nuevos niveles, pero si la suma vectorial  $J$  que es el momento angular total. Los nuevos niveles cuánticos se designan a través de las etiquetas  $^{2S+1}L_J$  y están separados energéticamente entre sí una distancia proporcional al valor de  $J$ , indicado por la regla del intervalo de Landé. Estos niveles presentan una degeneración dada por  $(2J+1)$ , que se rompe total o parcialmente con la aplicación de un campo externo, dando lugar a estados caracterizados por diferentes valores del número cuántico  $M_J$ .

En la Figura 3 se presenta el conocido diagrama de Dieke que muestra las posiciones energéticas de los distintos estados de iones lantánidos en estado trivalente. En el diagrama se observa que el nivel de menor energía es el estado con menor valor posible



de  $J$  en los casos que la capa  $4f$  está ocupada por debajo de la mitad. Si la capa está llena por encima de la mitad, el estado menos energético vendrá dado por el mayor valor de  $J$ . Este cambio aparece en las soluciones del hamiltoniano al considerar, en el caso de orbitales llenos por encima de la mitad, los huecos existentes en lugar de los electrones presentes. Un hueco libre actúa exactamente igual que un electrón que tuviera carga positiva, salvo por el hecho de que el campo magnético que genera la interacción espín-órbita cambia el signo al cambiar el signo de la carga del electrón, de modo que la ruptura de la degeneración tiene lugar en sentido contrario.

### Efecto del campo cristalino

Cuando el ión se incorpora a un sólido, ya sea este cristalino o vítreo, la interacción entre el ión analizado y los iones vecinos presentes en el material debe ser considerada. En general, la distribución de carga asociada a estos iones circundantes generará un campo eléctrico conocido como campo cristalino que actuará sobre el ión estudiado.

El diagrama de Dieke, suele ser utilizado como patrón general para identificar los distintos iones de tierras raras y las posiciones de sus estados en cualquier matriz.

En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que independientemente del número de subniveles Stark generado, el centro de gravedad del conjunto será siempre la posición energética del nivel  $^{2S+1}L_J$  del que provienen.

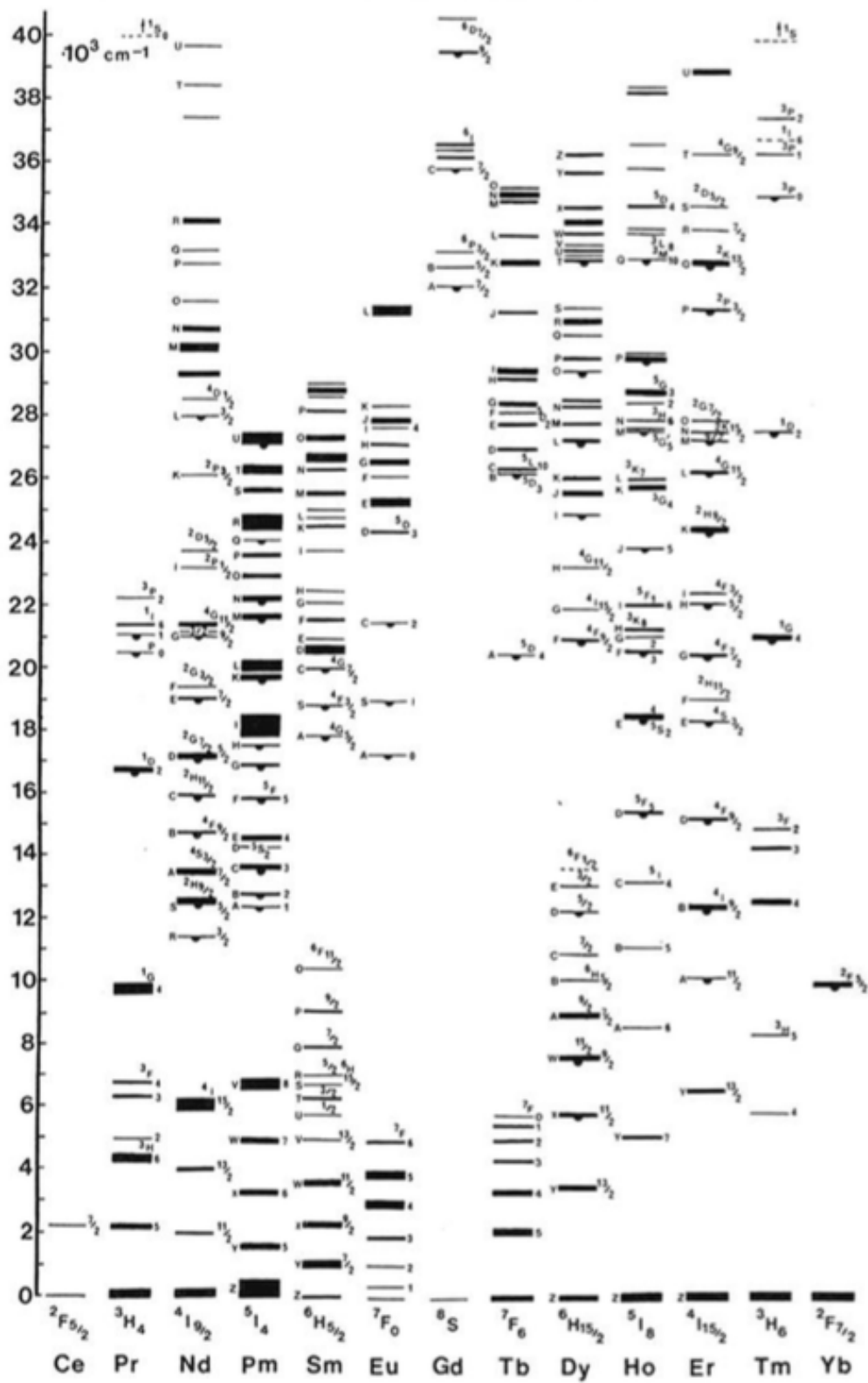


Figura 3 Diagrama de Dieke niveles de energía iones lantánidos trivalentes.

## ANEXO A PRUEBAS PRELIMINARES PMMA AL 10% W/W EN DMF.

Para la realización de las pruebas preliminares, se realizó la solución de la siguiente manera:

Se realizan pruebas preliminares para la obtención de las membranas y se tiene los siguientes resultados:

Tabla A.1 Prueba preliminar con solución de PMMA a una concentración de 10 % w/w en DMF. Temperatura 17 °C.

| $\Delta V$ [kV] | Q [ml/hr] | $\Delta z$ [cm] | Resultado        |
|-----------------|-----------|-----------------|------------------|
| 10              | 0.8       | 12              | No se genera jet |
| 10.5            | 0.8       | 12              | Goteo            |
| 11              | 0.8       | 12              | Goteo            |
| 11.5            | 0.8       | 12              | Electrospraying  |
| 12              | 0.8       | 12              | Electrospraying  |
| 12.5            | 0.8       | 12              | Electrospraying  |

Tabla A.2 Prueba preliminar con solución de PMMA a una concentración de 10 % w/w en DMF. Temperatura 17 °C.

| $\Delta V$ [kV] | Q [ml/hr] | $\Delta z$ [cm] | Resultado   |
|-----------------|-----------|-----------------|---|
| 11.5            | 0.7       | 12              | Electrospraying                                       |
| 12              | 0.7       | 12              | Se forma fibra, no se alcanza a evaporar el DMF.      |
| 13              | 0.7       | 12              | Se forma fibra, no se alcanza a evaporar el DMF.      |
| 13              | 0.65      | 12              | Se forma fibra, no de manera continua.                |
| 13              | 0.65      | 13              | Se forma fibra de manera continua, no se evapora DMF. |
| 13              | 0.65      | 14              | Se forma fibra de manera continua.                    |

En esta última prueba se observa que la manguera se tapa con la solución y no permite que haya un flujo constante, impidiendo que se complete la formación de la membrana.

Al no obtenerse fibra continua, se propone cambiar la concentración de la solución de PMMA/DMF a 15% w/w.

Se hace un barrido de 10 kV a 19 Kv, no se obtiene fibra. Lo demás se reporta en la tabla 5.2 y 5.3

Tabla A.3 Parámetros de electrohilado Q = 0.65 [ml/hr],  $\Delta z$  = 10 [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                     |
|-----------------|------------------------|-----------------------------------|
| 20.5            | 0.02                   | Se forma fibra con spray.         |
| 21              | 0.02                   | Se forma fibra con spray y goteo. |

Tabla A.4 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.7$  [ml/hr],  $\Delta z = 10$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                     |
|-----------------|------------------------|-----------------------------------|
| 19              | 0.02                   | Se forma fibra con spray y goteo. |
| 20              | 0.02                   | Se forma fibra con spray y goteo. |
| 20.5            | 0.02                   | Se forma fibra con spray y goteo. |

Tabla A.5 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.7$  [ml/hr],  $\Delta z = 11$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                             |
|-----------------|------------------------|---|
| 21.5            | 0.01                   | Se forma fibra pero explota en spray.     |
| 19              | 0.1                    | Se forma fibra pero hay goteo.            |
| 19.5            | 0.2                    | Se forma hilo constante con spray.        |
| 18.5            | 0.2                    | Se forma fibra despues de 1 minuto goteo. |

Tabla A.6 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.7$  [ml/hr],  $\Delta z = 12$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                                      |
|-----------------|------------------------|--|
| 22              | 0.01                   | Hay formación de jet pero se interrumpe por goteo. |
| 18              | 0.01                   | Solo se obtiene spray.                             |
| 19              | 0.01                   | Hay formación de jet con spray y goteo.            |

Tabla A.7 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.7$  [ml/hr],  $\Delta z = 13$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                              |
|-----------------|------------------------|--|
| 15.5            | 0.02                   | Se forma fibra pero gota explota en spray. |
| 15              | 0.02                   | Se forma spray con goteo.                  |
| 14.5            | 0.02                   | Se forma jet intermitente con cada goteo.  |
| 14              | 0.02                   | Se forma jet con spray.                    |
| 13.5            | 0.02                   | Se forma spray con goteo.                  |

Tabla A.8 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.7$  [ml/hr],  $\Delta z = 14$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones             |
|-----------------|------------------------|---------------------------|
| 21              | 0.02                   | Se forma spray continuo.  |
| 20              | 0.02                   | Se forma spray constante. |

Tabla A.9 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.7$  [ml/hr],  $\Delta z = 15$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones           |
|-----------------|------------------------|-------------------------|
| 15              | 0.1                    | Se forma jet con goteo. |
| 14              | 0.05                   | Se forma jet con goteo. |
| 13              | 0.05                   | Se forma jet con goteo. |

Tabla A.10 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.7$  [ml/hr],  $\Delta z = 16$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                         |
|-----------------|------------------------|---------------------------------------|
| 15              | 0.02                   | Se forma jet con goteo.               |
| 14.5            | 0.02                   | Se forma jet se interrumpe por goteo. |
| 14              | 0.02                   | Se forma jet con goteo constante.     |

Tabla A.11 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.69$  [ml/hr],  $\Delta z = 11$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                   |
|-----------------|------------------------|---------------------------------|
| 15              | 0.02                   | Se forma jet con spray y goteo. |
| 16              | 0.02                   | Se forma jet con spray y goteo. |
| 17              | 0.02                   | Se forma goteo y spray.         |
| 18              | 0.02                   | Se forma spray y goteo.         |
| 19              | 0.02                   | Se forma jet con spray y goteo. |
| 20              | 0.02                   | Se forma jet con spray y goteo. |
| 21              | 0.02                   | Se forma spray solamente.       |

Tabla A.12 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.69$  [ml/hr],  $\Delta z = 12$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                                |
|-----------------|------------------------|--|
| 12              | 0.02                   | Se forma jet continuo por 60 segundos, goteo |
| 13              | 0.02                   | Se forma spray y jet con goteo.              |
| 14              | 0.03                   | Se forma spray con jet y goteo.              |
| 15              | 0.03                   | Se forma spray con goteo.                    |
| 16              | 0.04                   | Se forma jet con spray.                      |
| 17              | 0.04                   | Se forma jet con spray.                      |
| 18              | 0.02                   | Se forma spray en cada goteo.                |
| 19              | 0.02                   | Se forma spray en cada goteo.                |
| 20              | 0.03                   | Se forma spray en cada goteo.                |

Tabla A.13 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.69$  [ml/hr],  $\Delta z = 13$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                                |
|-----------------|------------------------|--|
| 12.5            | 0.02                   | Se forma jet se interrumpe por goteo.        |
| 13.5            | 0.02                   | Se forma jet con spray y formación de gotas. |
| 14              | 0.03                   | Se forma spray con jet y goteo.              |
| 15              | 0.03                   | Se forma spray con jet.                      |
| 16              | 0.04                   | Se forma solo spray.                         |
| 17              | 0.04                   | Se forma solo spray.                         |
| 18              | 0.02                   | Se forma solo spray.                         |

Tabla A.14 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.69$  [ml/hr],  $\Delta z = 14$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                                |
|-----------------|------------------------|--|
| 12              | 0.02                   | Se forma jet continuo por 60 segundos, goteo |
| 13              | 0.02                   | Se forma spray y jet con goteo.              |
| 14              | 0.03                   | Se forma spray con jet y goteo.              |
| 15              | 0.03                   | Se forma spray con goteo.                    |
| 16              | 0.04                   | Se forma jet con spray.                      |
| 17              | 0.04                   | Se forma jet con spray.                      |
| 18              | 0.02                   | Se forma spray en cada goteo.                |
| 19              | 0.02                   | Se forma spray en cada goteo.                |
| 20              | 0.03                   | Se forma spray en cada goteo.                |

Tabla A.15 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.65$  [ml/hr],  $\Delta z = 15$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones |
|-----------------|------------------------|---------------|
|-----------------|------------------------|---------------|

|    |      |                         |
|----|------|-------------------------|
| 17 | 0.04 | Se forma spray.         |
| 18 | 0.02 | Se forma jet con spray. |

De las pruebas anteriores se concluye que a esta concentración, solamente se obtiene polvo de pmma y ninguna membrana, por esta razón se elige probar con una nueva concentración de PMMA/DMF al 25% w/w.

Tabla A.16 Parámetros de electrohilado  $Q = 0.7$  [ml/hr],  $\Delta z = 10$  [cm].

| $\Delta V$ [kV] | Vol. suministrado [ml] | Observaciones                                |
|-----------------|------------------------|--|
| 12              | 0.02                   | Se forma jet continuo por 60 segundos, goteo |
| 13              | 0.02                   | Se forma spray y jet con goteo.              |
| 14              | 0.03                   | Se forma spray con jet y goteo.              |
| 15              | 0.03                   | Se forma spray con goteo.                    |
| 16              | 0.04                   | Se forma jet con spray.                      |
| 17              | 0.04                   | Se forma jet con spray.                      |
| 18              | 0.02                   | Se forma spray en cada goteo.                |
| 19              | 0.02                   | Se forma spray en cada goteo.                |
| 20              | 0.03                   | Se forma spray en cada goteo.                |

## ANEXO B Programa para solución de ecuación (6) en Matlab®.

Programa para solución de ecuación (6) en Matlab®.

```
function dP = fehd2(x,P)
%Datos del fluido
%*liquido 1-octanol
K=8.05e-6;           %conductividad eléctrica líquido [S/m]
gamma=2.35e-2;      %tensión superficial [N/m]
epsilon0=8.8542e-12;%permitividad vacío [C2/Nm2]
beta=10*epsilon0;   %permitividad liquido/permitividad vacío
Q=4.45e-9;          %tasa de flujo emitida[m3/s]
ro=827e3;           %densidad [kg/m3]
I = 70.8e-9;        %Corriente total [C/s=ampere]
dP=zeros(3,1);
dP(1) = (((gamma./(P(2).^2))-((2.*(beta-1).*epsilon0.*(I.^2))./(pi.^2).*(K.^2).*(P(2).^5)))-
((12.*(beta-1).*(Q.^2).*(epsilon0.^3))./(pi.^2).*(K.^2).*(P(2).^7))).*(P(1).^2)+((10.*(beta-
1).*Q.*(epsilon0.^2).*I)./(pi.^2).*(K.^2).*(P(2).^6))).*(P(1))+((2.*ro.*(Q.^2))./(pi.^2).*(P(
2).^5))).*dP(2)+(((2.*epsilon0.*P(1))./(pi.*(P(2).^3).*K)).*(I-
((2.*Q.*epsilon0)/P(2)).*P(1)))./(((2.*Q.*(epsilon0.^2).*I.*(beta-
1))./(pi.^2).*(K.^2).*(P(2).^5)))-(epsilon0+((4.*(beta-
1).*(Q.^2).*(epsilon0.^3))./(pi.^2).*(K.^2).*(P(2).^6))).*P(1))); %diferencial dE0n/dz
dP(2) = ((2./(ro.*Q)).*(((2.*I.*epsilon0.*P(1).*P(2))./(Q.*K))-
((4.*(epsilon0.^2).*(P(1).^2))./(K))-(((pi.*(P(2).^4))./(Q)).*dP(3)))); %diferencial dpsi/dz
dP(3) = (((2.*(Q.^2))./(pi.*(P(2).^5))).*dP(2))+((2.*epsilon0.*P(1)).*(I-
(2.*Q.*epsilon0.*P(1).*P(2)))./(pi.*(P(2).^3).*K))); %diferencial dP/dz
```

Rutina para obtener gráficas

```
clear all
close all
clc
[X,R]=ode45('fehd2',(0:0.000001:0.035),[6000,0.002,78000]);
h = figure ;
plot (X,R(:,1),'g');
xlabel 'z [mm]'
ylabel 'E [V/m]'
```

## ANEXO C Determinación de área mediante programa ImageJ

Con el programa imageJ se obtiene el área de las membranas.

Primero se toma fotografía de las membranas con una escala.

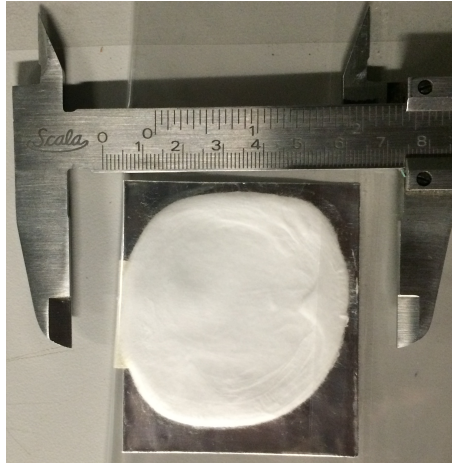


Figura 1.C

Con el programa se cambia la fotografía a escala de grises (8 bits), se establece la escala de 1mm, trazando una línea con la medida del vernier. Se ajusta el treshold para obtener el área que se quiere medir, de la siguiente manera:

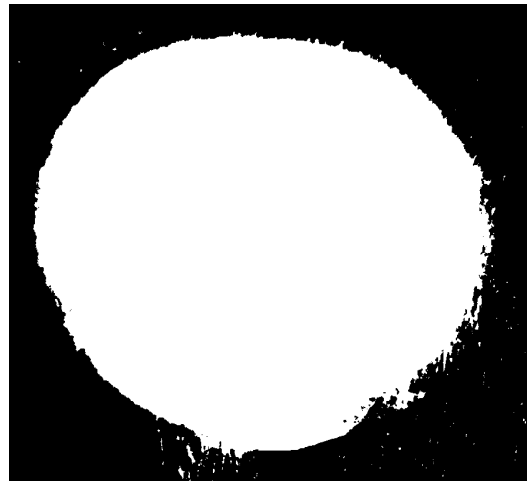


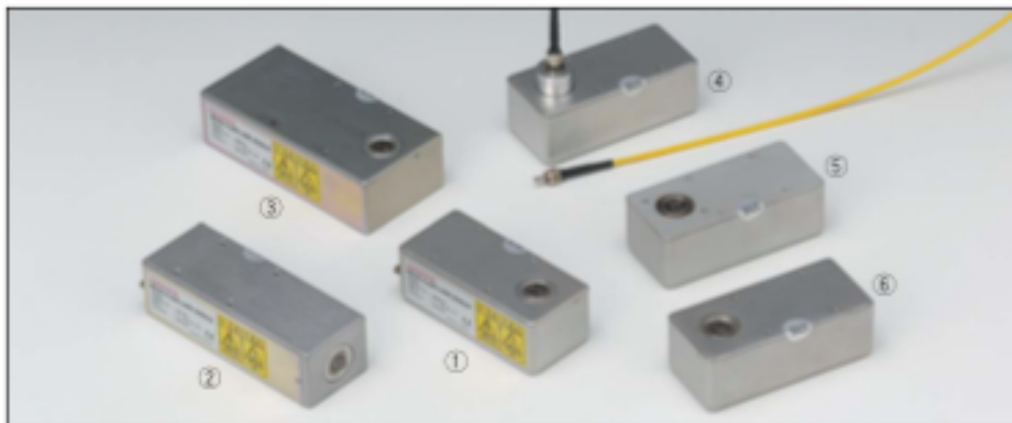
Figura 2.C

Finalmente con la herramienta particle size se obtiene el área.



## ANEXO D HOJA DE DATOS LÁMPARA PULSADA DE XENON

# LAMP 5 W XENON FLASH LAMP MODULES



①: L9455/L9456 series (side-on type) ②: L11035/L11036 series (head-on type) ③: L11316/L11317 series (high output type)  
④: L9455 (SMA fiber adapter type) ⑤: L9455/L9456 series (high precision type) ⑥: L9455/L9456 series (silent type)  
\* SMA fiber is sold separately.

### OVERVIEW

Hamamatsu offers xenon flash lamp modules containing a 5 W xenon flash lamp along with its power supply and trigger socket. Up to 5 W of energy can be input, which is the maximum among lamp modules of this size. These xenon flash lamp modules also deliver high stability and long service life, making them ideal as a light source for water quality and atmospheric analyzers.

Different types of lamp modules are provided: side-on type, head-on type, and twice higher light output type than the other lamp modules currently in use.

Also offered are the SMA fiber adapter type, silent type, and high precision type.

### APPLICATIONS

- Blood analyzers
- Laboratory testing
- Air pollution analysis
- Water quality and pollution analysis
- Microplate readers
- Fluorescence spectrophotometers
- Semiconductor inspection
- Light sources for image processing

### FEATURES

- High stability... 1.5 % CV or less
- Long life...  $1 \times 10^9$  flashes or more
- Compact size
- Repetitive emission frequency  
... 530 Hz Max.
- Broad emission spectrum  
... Covers from UV to near IR
- Compatible with SMA fibers  
... No lens design required
- Silent type  
... Audible noise reduced to 1/10 or less
- High precision type  
...  $\pm 0.05$  mm precision
- Internal EMC noise filter  
... Electromagnetic noise reduced to  
CISPR 11 Class B

**HAMAMATSU**  
PHOTON IS OUR BUSINESS

# HIGHLY STABLE TYPE FOR ANALYTICAL INSTRUMENTS

## TYPE NUMBER GUIDE

LO000 - A B



### ● Type No.

| Type No. | Arc size | Type    | Maximum input |
|----------|----------|---------|---------------|
| L9455    | 1.5 mm   | Side-on | 50 mJ         |
| L9456    | 3.0 mm   |         |               |
| L11035 * | 1.5 mm   | Head-on | 50 mJ         |
| L11036 * | 3.0 mm   |         |               |

\* Make to order

### A: Module type

| Suffix | Module type       |
|--------|-------------------|
| 0      | Standard          |
| 1      | SMA fiber adapter |
| 2 *    | Silent            |
| 4 *    | High precision    |

\* Make to order

\* The L9455 and L11036 are not available as a module with an SMA fiber adapter.

### B: Main discharge capacitance

| Suffix | Capacitance   |
|--------|---------------|
| 1      | 0.22 $\mu$ F  |
| 2      | 0.11 $\mu$ F  |
| 3      | 0.047 $\mu$ F |
| 4      | 0.28 $\mu$ F  |

Window material change, built-in EMC noise filter and lamp electrode angle change are available as options, please feel free to consult us.

## SPECIFICATIONS

| Parameter   | L9455 series<br>L11035 series  | L9456 series<br>L11036 series   | Unit         |
|---|--|---------------------------------|--------------|
| Arc size  | 1.5  | 3.0                             | mm           |
| Window material                                     | UV glass   |                                 | —            |
| Emission wavelength range                           | 185 to 2000  |                                 | nm           |
| Main discharge voltage variable range <sup>*1</sup> | 400 to 600   |                                 | V            |
| Main discharge capacitor <sup>*2</sup>              | 0.22 / 0.11 / 0.047 / 0.28   |                                 | $\mu$ F      |
| Maximum input energy (per flash) <sup>*3</sup>      | See operating conditions.  |                                 | —            |
| Maximum average input (continuous) <sup>*4</sup>    | 5  |                                 | W            |
| Light output stability (Max.) <sup>*5</sup>         | 2.0  | 1.5                             | % CV         |
| Guaranteed life <sup>*6</sup>                       | 1 $\times$ 10 <sup>7</sup>   |                                 | flashes      |
| Input voltage range                                 | 11 to 28   |                                 | V            |
| Input current                                       | 1  |                                 | A            |
| Inrush current                                      | 4  |                                 | A            |
| Trigger input                                       | Rectangular wave 5 V to 10 V;<br>pulse width must be 10 $\mu$ s or more. <sup>**</sup> |                                 | —            |
| Trigger input impedance                             | 330  |                                 | $\Omega$     |
| Cooling method                                      | Not required <sup>*8</sup>   |                                 | —            |
| Weight (standard type: L9455-01)                    | Approx. 155  |                                 | g            |
| Operating temperature range                         | 0 to +40   |                                 | $^{\circ}$ C |
| Storage temperature range                           | -40 to +90   |                                 | $^{\circ}$ C |
| Storage humidity range                              | Below 95 (no condensation)   |                                 | % RH         |
| EMC standards                                       | Without EMC noise filter   | IEC61326-1: 2005 Group1, ClassA | —            |
|   | With EMC noise filter  | IEC61326-1: 2005 Group1, ClassB | —            |
| Safety standards                                    | IEC62471: 2005 Risk Group3   |                                 | —            |

### NOTE:

- \*1 Internal: Adjustable with variable trimmer.  
External: Variable with control voltage from 3.2 V to 4.8 V.
- \*2 Installed at time of shipment (refer to the above lineups).
- \*3 Maximum lamp input energy (per flash)  
E: 1/2 CV<sup>2</sup>  
E: Maximum lamp input energy (J)  
V: Main discharge voltage (V)  
C: Main discharge capacitance (F)
- \*4 Maximum average lamp input (continuous)  
W: E  $\times$  f  
f: Lamp emission repetition frequency (Hz)
- \*5 Light output stability is given by:  
Light output stability (% CV) =  
light output standard deviation /  
average light output  $\times$  100
- \*6 At 5 W operation
- \*7 Only for external control;  
synchronized with rising  
edge.
- \*8 Cooling is required when the  
package temperature exceeds  
50  $^{\circ}$ C during operation.

## VIBRATION AND SHOCK RESISTANCE

Resistance to vibration: 5 Hz to 200 Hz, 15 m/s<sup>2</sup>

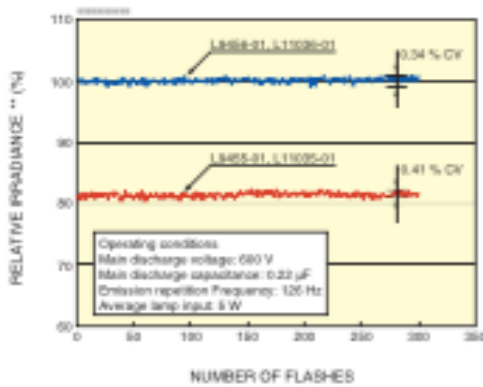
Resistance to shock: 500 m/s<sup>2</sup>

## OPERATING CONDITIONS

| Type No.                           | Main discharge capacitor (μF) | Main discharge voltage (V) | Maximum input energy [per flash] (mJ) | Maximum repetition rate (Hz) | Maximum input (W) |
|------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------|
| L9455/L9456-01<br>L11035/L11036-01 | 0.22                          | 400                        | 17.6                                  | 284                          | 5.0               |
|                                    |                               | 500                        | 27.5                                  | 182                          | 5.0               |
|                                    |                               | 600                        | 38.6                                  | 126                          | 5.0               |
| L9455/L9456-02<br>L11035/L11036-02 | 0.11                          | 400                        | 8.8                                   | 530                          | 4.7               |
|                                    |                               | 500                        | 13.8                                  | 362                          | 5.0               |
|                                    |                               | 600                        | 19.8                                  | 252                          | 5.0               |
| L9455/L9456-03<br>L11035/L11036-03 | 0.047                         | 400                        | 3.8                                   | 530                          | 2.0               |
|                                    |                               | 500                        | 5.9                                   | 530                          | 3.1               |
|                                    |                               | 600                        | 8.5                                   | 530                          | 4.5               |
| L9455/L9456-04<br>L11035/L11036-04 | 0.28                          | 400                        | 22.4                                  | 223                          | 5.0               |
|                                    |                               | 500                        | 35.0                                  | 142                          | 5.0               |
|                                    |                               | 600                        | 50.4                                  | 100                          | 5.0               |

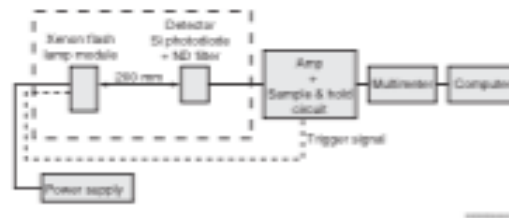
## CHARACTERISTICS

### ●LIGHT OUTPUT STABILITY \* (Typical initial value)

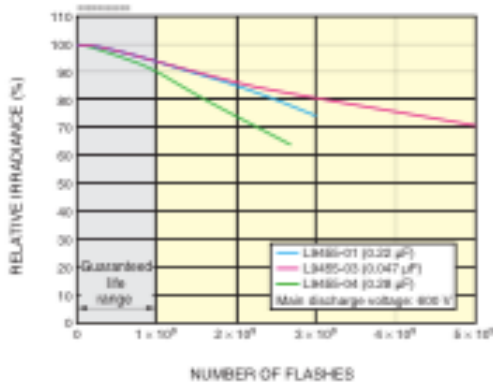


\* Light output stability (% CV) = light output standard deviation / average light output × 100  
\*\* Output value with average light output of L9456-01 set to 100%.

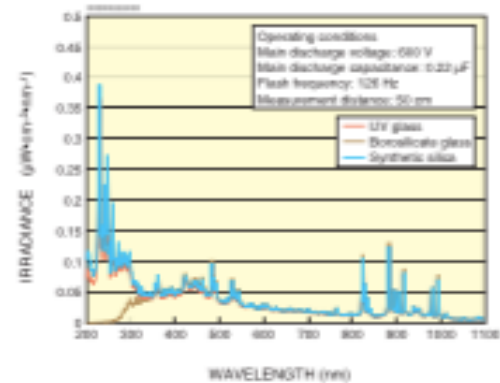
### Measurement block diagram



### ●LIFE CHARACTERISTICS



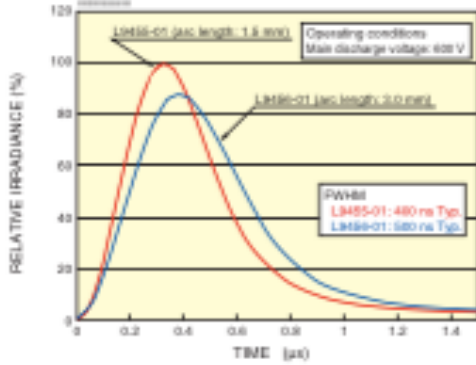
### ●SPECTRAL DISTRIBUTION (L9455-01 series)



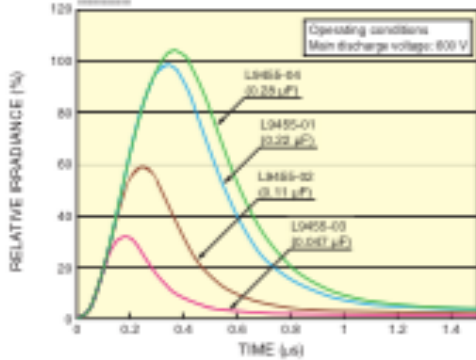
# CHARACTERISTICS

## ●EMISSION PULSE WAVEFORM

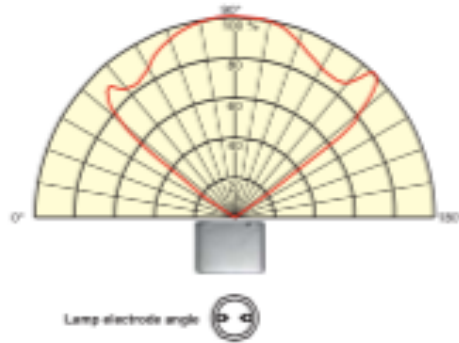
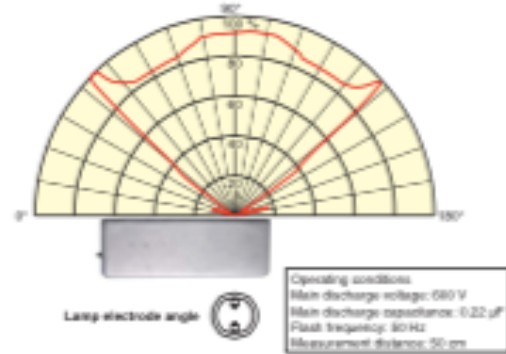
### Waveform difference by arc length



### Waveform difference by main discharge capacitance



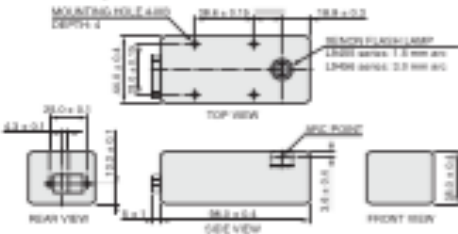
## ●DIRECTIVITY (LIGHT DISTRIBUTION) (L9455/L9456 series)



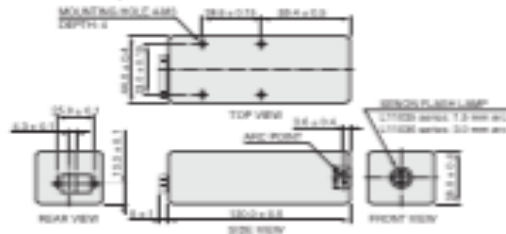
# DIMENSIONAL OUTLINES (unit: mm)

## STANDARD TYPE

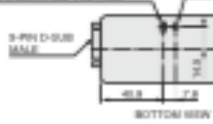
### ●L9455-0C, L9456-0C



### ●L11035-0C, L11036-0C



### INTERNAL/EXTERNAL SELECTOR SWITCH FOR MAIN DISCHARGE VOLTAGE



### Main Discharge connection

| Pin No. | Signal                                |
|---------|---------------------------------------|
| 1       | Control voltage (1) 0 to 24 V DC      |
| 2       | Control voltage (2) 0 to 24 V DC      |
| 3       | Control voltage (3) 0 to 24 V DC      |
| 4       | Trigger (TRIG)                        |
| 5       | Shield connection                     |
| 6       | Input voltage (VIN)                   |
| 7       | Input voltage (VIN)                   |
| 8       | Input voltage (VIN)                   |
| 9       | Shield connection (shield connection) |
| 10      | Resistor connection                   |

① Peak current: 1 A, Inrush current: 4 A.  
 ② Trigger input: 0 V to 10 V rectangular waveform pulse width: 10 μs or more.  
 Package must be grounded, for example, by using an MME screw for mounting.

# ANEXO D HOJA DE DATOS SENSOR DE POTENCIA



## Power Sensors Introduction

### Summary of Specifications

| Part Number  | Description | Wavelength Range (nm) | Power  |       |            | Long Pulse Energy Range (J) | Detector Diameter (mm) | Detector Coating | Detector Type | Calibration Wavelength (nm) | Calibration Uncertainty (%) | Connector |
|--|-------------|-----------------------|--------|-------|------------|-----------------------------|------------------------|------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|
|  |             |                       | Min.   | Max.  | Resolution |                             |                        |                  |               |                             |                             |           |
| <b>High-Sensitivity Semiconductor Sensors (to 50 mW)</b> |             |                       |        |       |            |                             |                        |                  |               |                             |                             |           |
| 1008101  | OP-2 UV     | 0.25 to 0.4           | 30 nW  | 30 mW | 1 nW       | -                           | 6.0                    | -                | Silicon       | -                           | 8                           | DF DB-25  |
| 1008111  | OP-2 VIS    | 0.4 to 1.054          | 30 nW  | 30 mW | 1 nW       | -                           | 7.9                    | -                | Silicon       | -                           | 5                           | DF DB-25  |
| 1008120  | OP-2 IR     | 0.8 to 1.8            | 30 nW  | 10 mW | 1 nW       | -                           | 5.0                    | -                | Germanium     | -                           | 4.5                         | DF DB-25  |
| 1008130  | LM-2 UV     | 0.25 to 0.4           | 30 nW  | 30 mW | 1 nW       | -                           | 6.0                    | -                | Silicon       | -                           | 8                           | SM DB-25  |
| 1008138  | LM-2 VIS    | 0.4 to 1.054          | 30 nW  | 30 mW | 1 nW       | -                           | 7.9                    | -                | Silicon       | -                           | 5                           | SM DB-25  |
| 1008142  | LM-2 IR     | 0.8 to 1.85           | 30 nW  | 10 mW | 1 nW       | -                           | 5.0                    | -                | Germanium     | -                           | 4.5                         | SM DB-25  |
| <b>High-Sensitivity Thermopile Sensors (to 2W)</b>       |             |                       |        |       |            |                             |                        |                  |               |                             |                             |           |
| 1008150  | PS10        | 0.3 to 11.0           | 300 μW | 2W    | 10 μW      | 0.001 to 1                  | 10                     | Black            | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008150  | PS10Q       | 0.3 to 3.0            | 300 μW | 2W    | 10 μW      | 0.001 to 1                  | 10                     | Black            | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008151  | PS10        | 0.3 to 11.0           | 300 μW | 2W    | 10 μW      | 0.001 to 1                  | 30                     | Black            | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008151  | PS10Q       | 0.3 to 3.0            | 300 μW | 2W    | 10 μW      | 0.001 to 1                  | 30                     | Black            | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008156  | PM3         | 0.3 to 11.0           | 500 μW | 2W    | 50 μW      | -                           | 30                     | Black            | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008156  | PM3Q        | 0.3 to 3.0            | 500 μW | 2W    | 50 μW      | -                           | 30                     | Black            | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| <b>Air-Cooled Thermopile Sensors (to 50W)</b>            |             |                       |        |       |            |                             |                        |                  |               |                             |                             |           |
| 1008128  | PM3         | 0.3 to 11.0           | 30 mW  | 2W    | 1 mW       | 0.5 to 2                    | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008128  | PM3K        | 0.3 to 3.0            | 30 mW  | 2W    | 1 mW       | 0.5 to 2                    | 30                     | UV               | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008101  | PM10        | 0.3 to 11.0           | 30 mW  | 10W   | 1 mW       | 0.5 to 30                   | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008123  | PM10K       | 0.3 to 3.0            | 30 mW  | 10W   | 1 mW       | 0.5 to 30                   | 30                     | UV               | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008114  | PM30        | 0.3 to 11.0           | 100 mW | 30W   | 10 mW      | 0.5 to 50                   | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008108  | PM10K       | 0.3 to 3.0            | 100 mW | 30W   | 10 mW      | 0.5 to 50                   | 30                     | UV               | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008115  | PM100-90C   | 0.3 to 11.0           | 300 mW | 30W   | 30 mW      | 1 to 100                    | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008107  | PM100       | 0.3 to 11.0           | 300 mW | 150W  | 30 mW      | 1 to 150                    | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008108  | PM100-50    | 0.3 to 11.0           | 300 mW | 150W  | 30 mW      | 1 to 150                    | 50                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008105  | PM100K      | 0.3 to 3.0            | 300 mW | 150W  | 30 mW      | 1 to 150                    | 50                     | UV               | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| <b>Water-Cooled Thermopile Sensors (to 300W)</b>         |             |                       |        |       |            |                             |                        |                  |               |                             |                             |           |
| 1008107  | PM100-90C   | 0.3 to 11.0           | 30 mW  | 10W   | 1 mW       | 0.5 to 30                   | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008104  | PM150-10C   | 0.3 to 11.0           | 300 mW | 150W  | 30 mW      | 1 to 150                    | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008103  | PM150-90C   | 0.3 to 11.0           | 300 mW | 150W  | 30 mW      | 1 to 150                    | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008103  | PM150-500C  | 0.3 to 11.0           | 300 mW | 150W  | 30 mW      | 1 to 150                    | 50                     | UV               | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008104  | PM150       | 0.3 to 11.0           | 30W    | 300W  | 30W        | -                           | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| <b>Fan-Cooled Thermopile Sensors (to 300W)</b>           |             |                       |        |       |            |                             |                        |                  |               |                             |                             |           |
| 1008100  | PM100F-10   | 0.3 to 11.0           | 30W    | 300W  | 30 mW      | 1 to 300                    | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008100  | PM100F-50   | 0.3 to 11.0           | 30W    | 300W  | 30 mW      | 1 to 300                    | 50                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008101  | PM100F-50K  | 0.3 to 3.0            | 30W    | 300W  | 30 mW      | 1 to 300                    | 50                     | UV               | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008100  | PM100F-10   | 0.3 to 11.0           | 30W    | 300W  | 30 mW      | 1 to 300                    | 30                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008107  | PM100F-50   | 0.3 to 11.0           | 30W    | 300W  | 30 mW      | 1 to 300                    | 50                     | Broadband        | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |
| 1008101  | PM100F-50K  | 0.3 to 3.0            | 30W    | 300W  | 30 mW      | 1 to 300                    | 50                     | UV               | -             | 514                         | 1                           | PM DB-25  |

## High-Sensitivity Optical Power Sensors

10 nW to 50 mW, CW

POWER & ENERGY

Power & Energy Meter

Power Sensors

Energy Sensors

Custom & OEM

BEAM DIAGNOSTICS

CALIBRATION & SERVICE

INDEXES

Laser Cross-Reference Index

Product Name Index



Model OP-2/LM-2

### Features

- Si, Ge photodiodes
- Spectral range: 250 nm to 1800 nm
- Fiber-optic connector (optional, see page 38)
- 1000:1 attenuator for measurement to 5W (optional, see page 38)

These high-sensitivity semiconductor sensors are ideal for CW laser measurements in the nW to low mW level. They typically saturate in the 10 to 50 mW level, depending upon the model. For linear operation up to a maximum of 5 Watts, an optional 1000:1 attenuator is used.

### Accessories



1000:1 Attenuator



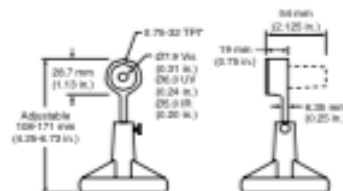
Fiber-Optic Connector Adapters

| Device Specifications       | Model | OP-2/LM-2 UV                                      | OP-2/LM-2 VIS               | OP-2/LM-2 IR                          |
|-----------------------------|-------|---|-----------------------------|---------------------------------------|
| Detector Material           |       | Silicon   |                             | Germanium                             |
| Wavelength Range (µm)       |       | 0.25 to 0.4                                       | 0.4 to 1.05                 | 0.8 to 1.8 to 0.8 to 1.5 <sup>1</sup> |
| Power Range                 |       | 10 nW to 30 mW                                    | 10 nW to 30 mW <sup>2</sup> | 10 nW to 10 mW                        |
| Resolution (nW)             |       |   | 1                           |                                       |
| Active Area Diameter (mm)   |       | 6   | 7.9                         | 5                                     |
| Dimensions (mm)             |       |   | Ø29 x 54 (1.1 x 2.1 in.)    |                                       |
| Calibration Uncertainty (%) |       | ±8  | ±5                          | ±6.5                                  |
| Calibration Wavelength (nm) |       | Monochromator calibration across wavelength range |                             |                                       |
| Cooling Method              |       | Air-cooled  |                             |                                       |
| Connector Type              |       | OP DB-25/LM DB-25                                 |                             |                                       |
| Cable Length (m)            |       | 1.8   |                             |                                       |
| Part Number                 |       |   |                             |                                       |
|                             | OP-2  | 1098401   | 1098313                     | 1098416                               |
|                             | LM-2  | 1098400   | 1098208                     | 1098402                               |

<sup>1</sup> OP-2 IR and LM-2 IR have different spectral ranges.

<sup>2</sup> Power range is wavelength dependent. See chart below.

OP-2 UV/OP-2 VIS/OP-2 IR  
LM-2 UV/LM-2 VIS/LM-2 IR



\* Threads Per Inch

Measurable Power vs. Wavelength  
OP-2 VIS and LM-2 VIS

