



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ELABORACIÓN DE ANDAMIOS NANOESTRUCTURADOS DE ÁCIDO
POLILÁCTICO (PLA) REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
CIRCONIO (ZrO_2)”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
EMMANUEL ALEJANDRO ALBANÉS OJEDA

TUTOR
DR. OCTAVIO ÁLVAREZ FRAGOSO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
CIRO FALCONY GUAJARDO
CENTRO DE INVESTIGACIONES Y DE ESTUDIOS AVANZADOS

HERIBERTO PFEIFFER PEREA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Ciudad Universitaria, CD.MX., noviembre 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

*“Dedico este trabajo a mi esposa, mi dulce alma gemela
Marina”*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por haberme formado académicamente, brindándome una educación de calidad desde mi ingreso en el nivel medio superior en el CCH-Sur continuando mi carrera en la Facultad de Ciencias y finalizando con el doctorado en el Instituto de Investigaciones en Materiales.

Al Doctor Octavio Álvarez Fragoso por ser mi tutor desde el servicio social hasta el doctorado, por cada plática y cada conocimiento que compartió conmigo de manera humilde y paciente, por mostrarme el fascinante mundo de la nanociencia, por permitirme usar sus laboratorios y darme un espacio para realizar mis estudios. Gracias por confiar en mí.

Al Doctor Ciro Falcony Guajardo por ser parte de mi comité tutor, ser el presidente en mi examen de candidatura y por brindarme interesantes comentarios que me ayudaron a aclarar el camino de mi investigación. Las visitas a su oficina fueron pocas pero cada una de gran calidad.

Al Doctor Heriberto Pfeiffer Perea por ser miembro de mi comité tutor, por haber sido mi profesor de Introducción a la Química durante la maestría y por haberme prestado las instalaciones de su laboratorio brindándome toda la ayuda que necesitaba para la caracterización de mis muestras.

Al Doctor Marco Antonio Álvarez Pérez por introducirme al mundo de las nanofibras, permitirme realizar mis experimentos en su laboratorio, brindándome todas las facilidades y comodidades para realizar mis estudios y por siempre mostrarme el camino correcto. Gracias por compartir sus conocimientos, incluirme en su gran grupo de trabajo y mostrar interés en mis progresos, pero sobre todo gracias por el apoyo que me brindó personalmente.

Al Doctor Manuel García Hipólito por enseñarme de forma clara y paciente las técnicas para obtener las nanopartículas de óxido de circonio, por cada una de las revisiones que hizo a mis trabajos y por sus enriquecedores comentarios. Gracias por tener siempre su oficina abierta para cualquier duda.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su apoyo en la caracterización de las muestras por difracción de rayos X, no importando cuantas muestras siempre estuvieron listas a tiempo.

Al M. en C. Eliezer Hernández Mecinas por su apoyo en las pruebas de tensión, por los conocimientos que me brindó en esa área y por siempre tener una taza de café colombiano esperándome al momento de realizar la caracterización. Gracias por todo.

A Omar Novel Peralta, Carlos Flores, Raúl Reyes Ortiz, Salvador López Morales, Francisco Gómez García, Gerardo Cedillo Valverde del Instituto de Investigaciones en Materiales por su asistencia técnica.

A Daniel Chavarría Bolaños del Departamento de Ciencias de Diagnóstico y Cirugía de la Facultad de Odontología en la Universidad de Costa Rica y a Roberto Vega-Baudrit del Laboratorio Nacional de Nanotecnología en San José de Costa Rica por su asistencia técnica

A mis profesores de la maestría y del doctorado, los doctores Enrique Geffroy Aguilar, Angélica Estrella Ramos Peña, Cristina Piña, Serguei Fomine, Ariel Valladares Clemente, Vladimir Bassiouk Evdokimenko, Gabriela Alicia Díaz Guerrero, por los conocimientos que me brindaron.

Al personal del IIM y del posgrado IIM en especial a Esther, Diana y Rosario, por su apoyo en todos los procesos administrativos.

Al CONACyT por financiarme mis estudios de posgrado.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mi esposa Marina por todo su amor, su infinita paciencia y confianza, y por siempre haberme brindado su apoyo incondicional durante todo mi doctorado, el cual nos hizo estar lejos por un largo tiempo. Το πετυχαμε αγάπη μου.

A mi familia en especial a mi mamá por su amor y confianza en mí durante todo este largo camino. A mi tía “la niña Tete”, mi padrino, mi madrina y mi padre, por estar presentes.

A mi nueva familia, la familia Christophides por abrirme las puertas de su casa y acogerme como miembro de esta gran familia. Εφχαριστώ πολύ.

A mis “hermanos”, Yordan Vázquez, Arturo Aguilar y Josué Segura, por su apoyo, paciencia, consejos, amistad y amor durante todo este proceso.

A mis exalumnos, amigos y compañeros de CONAMAT en especial Herman Gallegos, Arturo Santana, Roberto Bárcenas y Paquito, por su apoyo durante todo mi proceso educativo.

A mis amigos de la infancia en especial a Bote y Akira, por haber estado en la ruta.

A mis compañeros del IIM en especial a Roxana Marisol Calderón Olvera por haberme brindando su apoyo siempre que lo necesité, te lo agradezco de corazón amiga.

A mis compañeros del Instituto de Odontología en especial a mi compañero de experimentos Vladimir Granados por enseñarme la técnica de AJS.

Índice General

Índice de Figuras	iv
Índice de Tablas	ix
RESUMEN	1
SUMMARY	3
I. INTRODUCCIÓN	5
1.1 Nanociencia y nanomateriales.....	5
1.2 Biomateriales	6
1.3 Óxido de circonio	8
1.4 Ácido poliláctico	11
1.5 Andamios	14
1.6 Justificación	15
1.7 Hipótesis	16
1.8 Objetivos	17
1.8.1 Objetivo General	17
1.8.2 Objetivos Específicos	17
II. MATERIALES Y MÉTODOS	19
2.1 Síntesis de nanopartículas de óxido de circonio (ZrO ₂)	19
2.1.1 Técnicas solvotermal e hidrotermal	20
2.1.2 Síntesis del óxido de circonio	21
2.2 Síntesis de microfibras y nanofibras	23
2.2.1 Técnica de hilado por propulsión de gas o “air jet spinning” (AJS)	24
2.2.2 Síntesis de las fibras de ácido poliláctico y del compuesto PLA/ZrO ₂	24
2.2.3 Aspectos importantes que se consideraron en la obtención de las fibras de PLA puro y del compuesto PLA/ZrO ₂	27
III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	29
3.1 Técnicas de caracterización	29
3.2 Difracción de rayos X y ley de Bragg	30
3.2.1 Realización de la prueba de difracción de rayos X	34
3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido	

(SEM).....	34
3.3.1 Realización de las pruebas de TEM y SEM	38
3.4 Ensayo de tensión	39
3.4.1 Realización de la prueba de tensión	43
3.5 Ángulo de contacto y mojabilidad	45
3.5.1 Realización de la prueba de ángulo de contacto y mojabilidad	47
3.6 Técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	48
3.6.1 Realización de la prueba de infrarrojo por transformada de Fourier	49
3.7 Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	50
3.7.1 Realización de la prueba de adsorción y desorción de nitrógeno	54
3.8 Análisis Termogravimétrico (TGA)	55
3.8.1 Realización de la prueba TGA	55
3.9 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)	56
3.9.1 Realización de la prueba DSC	58
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN PARA LAS NANOPARTÍCULAS DE ZrO ₂	59
4.1 Difracción de rayos X y tamaño de cristal	59
4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	66
4.3 FTIR	69
4.4 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ , análisis BET y BJH..	71
4.5 TGA	74
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN PARA LAS FIBRAS DE PLA PURO.....	76
5.1 Difracción de rayos X	76
5.2 SEM	78
5.3 Tensión y ángulo de contacto	81
5.4 Infrarrojo	85
5.5 TGA y DSC	86

5.6	Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	92
VI.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN PARA LOS COMPÓSITOS PLA/ZrO ₂	94
6.1	Difracción de rayos X	94
6.2	SEM	99
6.3	Tensión y ángulo de contacto	107
6.4	FTIR	116
6.5	TGA y DSC	119
6.6	Isotermas de adsorción y desorción N ₂	126
VII.	CONCLUSIONES	129
7.1	Conclusiones	129
VIII.	BIBLIOGRAFÍA	133
IX.	APÉNDICE	141
9.1	Apéndice A	141
9.2	Apéndice B. Artículo.....	145

Índice de figuras

Fig. 1.1	Fases cristalinas del óxido de circonio. Fase monoclinica a), fase tetragonal b) y fase cúbica c).....	9
Fig. 1.2	Ácido poliláctico. PLLA a) y PDLA b).....	12
Fig. 1.3	Estructura α del ácido poliláctico PLLA.....	13
Fig. 2.1	Partes del aerógrafo y esquema del depósito de las fibras de PLA utilizado para realizar el experimento a). La dirección de depósito fue de izquierda a derecha recorriendo los 20 cm, de la primer marca negra a la segunda b).	25
Fig. 2.2	Distribución de las nanopartículas de ZrO_2 al momento de realizar el depósito. Las nanopartículas viajaban tanto en las fibras como fuera de éstas.....	26
Fig. 3.1	Zonas que se consideraron para la caracterización del PLA y del compuesto PLA/ ZrO_2 . Las zonas de los extremos no se consideraron para ninguna caracterización debido a que no mostraban una uniformidad en el grosor.....	30
Fig. 3.2	<i>Tubo convencional de rayos X</i> . Los electrones son acelerados desde el filamento hasta el bloque de metal mediante una fuente de potencial que puede variar entre 10 kV - 100 kV y son frenados abruptamente por la interacción que sufren con el núcleo del metal o debido a la excitación de los átomos constituyentes a nivel electrónico, lo que genera la emisión de un rayo característico desde el bloque metálico el cual se dirige a través de una delgada ventana de berilio (Be), emergiendo un haz primario de rayos X.....	31
Fig. 3.3	Reflexión de un haz de rayos X.....	33
Fig. 3.4	La foto del lado izquierdo corresponde al microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL JEM-1200 EX ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Del lado derecho se muestra el esquema del TEM.....	36
Fig. 3.5	Patrón de difracción de electrones para a) material amorfo, material monocristalino b) y material policristalino c).....	37
Fig. 3.6	Curva de esfuerzo vs deformación en donde se muestran las cuatro zonas marcadas por los cinco puntos característicos, límite de proporcionalidad (a), límite elástico (b), punto de fluencia (c), esfuerzo máximo (d) y esfuerzo de ruptura (e).....	41

Fig. 3.7	Pasos de la deformación plástica en un polímero semicristalino.....	42
Fig. 3.8	Imagen de la máquina de prueba instrumental INSTRON, modelo 1125 a). Carga de 50 kg _f y distancia entre las mordanzas (25.4 cm) b). Dimensiones en milímetros de las probetas para pruebas de microtensión bajo la norma ASTM-D1708 c)	44
Fig. 3.9	Probetas que se consideraron para el estudio ya que la fractura se hizo en el centro a). Probetas cuyos datos no se consideraron ya que la fractura no se dio en el centro b). Fractura de una probeta durante el ensayo de tensión c).....	45
Fig. 3.10	Vectores correspondientes a las tensiones superficiales y ángulo de contacto.....	46
Fig. 3.11	Espectrómetro Shimadzu IR Affinity-1S ubicado en la unidad CICATA-Legaria del IPN utilizado para determinar el espectro de transmitancia de la circonia, las fibras y las películas de PLA y del compósito PLA/ZrO ₂	50
Fig. 3.12	Clasificación de la IUPAC para las isothermas físicas de adsorción y desorción.....	51
Fig. 3.13	Del lado izquierdo se observa la máquina modelo MINISORP II de la marca BEL-Japan. Del lado derecho se tiene la máquina que se utilizó para desgasificar a las muestras utilizando una presión de 10 ⁻⁵ bares por un tiempo de 24 h.....	54
Fig. 3.14	Puntos de transiciones termodinámicas en una curva DSC. Las transiciones fusión y cristalización son consideradas de primer orden, mientras que la transición vítrea es considerada de segundo orden. La degradación consiste en la temperatura a la cual el polímero inicia su descomposición.....	57
Fig. 4.1	Difractograma de rayos X para la muestra proveniente de una solución con un pH=13 sin sintetizar.....	59
Fig. 4.2	Difractogramas de rayos X correspondientes a los materiales lavados. A medida que el número de lavados fue aumentando la contribución del NaCl fue disminuyendo.....	61
Fig. 4.3	Difractogramas de rayos X correspondientes al óxido de circonio obtenidos para diferentes pH, 8 y 10 a), 12 y 13 b).....	62
Fig. 4.4	Micrografía correspondiente a los cúmulos de circonio con un pH=13 a). Histograma correspondiente al tamaño de los cristales de la micrografía del inciso anterior b). Micrografía de	

	los cúmulos de circonio con un pH=8 c). Histograma correspondiente al tamaño de los cristales de la micrografía del inciso c), el promedio de cristal fue de 8.83 nm d).....	67
Fig. 4.5	Imagen correspondiente al patrón de difracción de electrones del ZrO ₂ . El primer anillo corresponde a la dirección (-111) M, el segundo anillo a la dirección (111) C, el tercero y cuarto a las direcciones (200) CM y (220) CM, respectivamente, y el último anillo a la dirección (311) C.....	68
Fig. 4.6	Espectro de transmitancia para el ZrO ₂ en un intervalo de 500 a 3500 cm ⁻¹ a). Espectro de transmitancia para el intervalo de 500 a 1000 cm ⁻¹ b).....	70
Fig. 4.7	Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ obtenidas de la muestra de circonia policristalina.....	71
Fig. 4.8	Curva BET para el óxido de circonio a). Distribución radio de poro para la circonia b).....	73
Fig. 4.9	Curva porcentaje de peso y su derivada respecto a la temperatura para las nanopartículas de ZrO ₂ provenientes de una solución a un pH=13.....	75
Fig. 5.1	Difractogramas de rayos X correspondiente a las nanofibras de ácido poliláctico para las concentraciones de 6% para t =15, 30, 45 y 60 min a), 8% para t =15, 30, 45 y 60 min b) y 10 % para t =30, 45 y 60 min c).....	77
Fig. 5.2	Micrografía e histogramas para el diámetro de las fibras y la distancia relativa entre ellas para el PLA 6 % (t = 30 min). El promedio del diámetro de la fibra es 343.25 nm.....	79
Fig. 5.3	Micrografía e histogramas para el diámetro de las fibras y la distancia relativa entre ellas para el PLA 8 % (t = 30 min). El promedio del diámetro de la fibra es 398.77 nm.....	79
Fig. 5.4	Micrografía e histogramas para el diámetro de las fibras y la distancia relativa entre ellas para el PLA 10 % (t = 30 min). El promedio del diámetro de la fibra es 479.5 nm.....	80
Fig. 5.5	Curvas de esfuerzo vs deformación así como ángulo de contacto para PLA 6 a), PLA 8 b) y PLA 10 % c).....	81
Fig. 5.6	Espectros de transmitancia para el PLA puro en las concentraciones 6 , 8 y 10 % para un tiempo de depósito de 30 minutos.....	86
Fig. 5.7	Termograma a) y curva DSC para el PLA 6 % - 30 min b).....	89

Fig. 5.8	Termograma a) y curva DSC para el PLA 8 % - 30 min b).....	90
Fig. 5.9	Termograma a) y curva DSC para el PLA 10 % - 30 min b).....	91
Fig. 5.10	Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ para el PLA puro a las concentraciones de 6, 8 y 10 % a un tiempo de depósito de 30 minutos.....	93
Fig. 6.1	Difractogramas de rayos X correspondientes a los compósitos PLA 6 %-6 (t=15,30,45 y 60 min) a), PLA 6 %-12 (t=15,30,45 y 60 min) b) y PLA 6 %-24 (t=15,30,45 y 60 min) c).....	96
Fig. 6.2	Difractogramas de rayos X correspondientes a los compósitos PLA 8 %-6 (t=15,30,45 y 60 min) a), PLA 8 %-12 (t=15,30,45 y 60 min) b) y PLA 8 %-24 (t=15,30,45 y 60 min) c).....	97
Fig. 6.3	Difractogramas de rayos X correspondientes a los compósitos PLA 10 %-6 (t=15,30,45 y 60 min) a), PLA 10 %-12 (t=15,30,45 y 60 min) b) y PLA 10 %-24 (t=15,30,45 y 60 min) c).....	98
Fig. 6.4	Micrografía correspondiente al PLA 6 % - 24 – 15 min e histograma donde se muestra el diámetro de las fibras para dicho compósito.....	100
Fig. 6.5	Micrografía correspondiente al PLA 6 % - 24 – 30 min e histograma donde se muestra el diámetro de las fibras para dicho compósito.....	100
Fig. 6.6	Micrografía correspondiente al PLA 6 % - 24 – 45 min e histograma donde se muestra el diámetro de las fibras para dicho compósito.....	101
Fig. 6.7	Micrografía correspondiente al PLA 6 % - 24 – 60 min e histograma donde se muestra el diámetro de las fibras para dicho compósito.....	102
Fig. 6.8	Micrografía e histogramas correspondientes a los compósitos PLA 6 % -6 a) y b); PLA 6 % - 12 c) y d); PLA 6 % -24 e) y f), para un tiempo de depósito de 30 min.....	103
Fig. 6.9	Micrografía e histogramas correspondientes a los compósitos PLA 8 % -6 a) y b); PLA 8 % - 12 c) y d); PLA 8 % -24 e) y f), para un tiempo de depósito de 30 min.....	104
Fig. 6.10	Micrografía e histogramas correspondientes a los compósitos PLA 10 % -6 a) y b); PLA 10 % - 12 c) y d); PLA 10 % -24 e) y f), para un tiempo de depósito de 30 min.....	105

Fig. 6.11	Curvas de esfuerzo vs deformación para PLA 6 % -6 a), PLA 6 % -12 b) y PLA 6 % -24 c) para (t=15,30,45 y 60 min).....	108
Fig. 6.12	Curvas de esfuerzo vs deformación así como ángulo de contacto para PLA 8 % -6 a),PLA 8 % -12 b) y PLA 8 % -24 c) para (t=15,30,45 y 60 min).....	110
Fig. 6.13	Curvas de esfuerzo vs deformación así como ángulo de contacto para PLA 10 % -6 a), PLA 10 % -12 b) y PLA 10 % -24 c) para (t=15,30,45 y 60 min).....	113
Fig. 6.14	Formas de los ángulos de contacto para los compósitos.....	115
Fig. 6.15	Espectros de transmitancia para los compósitos PLA 6 % - 6,12,24 a), PLA 8 % -6,12,24 b) y PLA 8 % -6,12,24 c).....	117
Fig. 6.16	Curvas DSC para el compósito PLA 6 % - 6 para t=15,30,45 y 60 min.....	119
Fig. 6.17	Curvas DSC para el compósito PLA 6 % - 12 a) y PLA 6 % -24 b) para (t=15,30,45 y 60 min).....	121
Fig. 6.18	Termograma PLA 8 % - 6 -30 min.....	124
Fig. 6.19	Isotermas de adsorción y desorción de N2 para los compósitos PLA 10 % a). Distribución tamaño de poro para los compósitos PLA 10 % b) para t = 30 min.....	128
Fig. 9.1	Capas del cristal.....	143

Índice de tablas

Tabla 2.1	Relación entre el peso molecular de los compuestos en la ecuación 1.....	23
Tabla 2.2	Relación entre la cantidad de PLA y ZrO ₂ en cada muestra.....	27
Tabla 4.1	Tamaño de cristal para la fase cúbica de la circonia a diferentes pH.....	64
Tabla 4.2	Tamaño de cristal para la fase monoclinica del óxido de circonio a diferentes pH.....	65
Tabla 4.3	Resultados obtenidos para la circonia por medio del método BET.....	72
Tabla 4.4	Resultados obtenidos para la circonia por medio del método BJH.....	72
Tabla 5.1	Propiedades mecánicas y ángulo de contacto para las concentraciones del PLA puro.....	82
Tabla 5.2	Temperaturas vítrea y de fusión así como entalpía de fusión y cristalinidad para el PLA puro.....	88
Tabla 5.3	Análisis BET para el PLA puro a las concentraciones de 6 , 8 y 10 %.....	93
Tabla 6.1	Promedio del grosor de las fibras, de los diámetros de los cúmulos de circonia y de la distancia entre las fibras para las muestras de PLA puro y de los compósitos, para un tiempo de depósito de 30 min.....	106
Tabla 6.2	Propiedades mecánicas para los compósitos PLA 6 %.....	109
Tabla 6.3	Propiedades mecánicas para los compósitos PLA 8 %.....	112
Tabla 6.4	Propiedades mecánicas para los compósitos PLA 10 %.....	114
Tabla 6.5	Número de onda para el espectro de transmitancia de los compósitos.....	118
Tabla 6.6	Temperaturas vítrea y de fusión así como entalpía de fusión y cristalinidad para los compósitos PLA 6%.....	122
Tabla 6.7	Temperaturas vítrea y de fusión así como entalpía de fusión y cristalinidad para los compósitos PLA 8 y 10 % para un tiempo de depósito de 30 minutos.....	123

Tabla 6.8	Tamaño de poro y área superficial BET para los compósitos PLA 10 %.....	127
Tabla 6.9	Volumen, área y radio de poro para los compósitos PLA 10 % obtenidos por la técnica BJH.....	127

RESUMEN.

En el presente trabajo, por medio de la síntesis hidrotérmica se obtuvieron nanopartículas policristalinas de óxido de circonio en las fases cúbica y monoclinica con un tamaño de cristal que va de 5.67 a 11.49 nm para la fase cúbica y de 11.98 a 24.60 nm para la fase monoclinica. Las nanopartículas presentaron una mesoporosidad con un diámetro de poro de 7.1 nm y un área superficial BET de $101 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, además de mostrar una buena estabilidad térmica a temperaturas menores de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Utilizando el método "air jet spinning" se lograron depositar fibras de ácido poliláctico con un promedio de diámetro de fibra menor a los 500 nm. Se observó que el diámetro de fibra aumentaba a medida que la concentración de PLA lo hacía, pasando de un diámetro promedio de 343.25 nm para la concentración de PLA 6 % hasta un diámetro de fibra de 479.5 nm para la concentración del 10 %. Se calculó el ángulo de contacto de las fibras el cual mostró que las fibras eran superficies hidrófobas. Además, las fibras mostraron una estabilidad térmica por debajo de los $310 \text{ }^\circ\text{C}$ teniendo un proceso de descomposición entre 310 y $370 \text{ }^\circ\text{C}$. No se encontró porosidad y se observó una dependencia en el área superficial BET a medida que la concentración se aumentó, siendo el valor más alto de $1.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Las propiedades mecánicas dependieron tanto del tiempo de depósito como de la concentración, siendo la concentración del 6 % a un tiempo de 60 minutos la que mostró el valor más elevado para el módulo de Young ($83.76 \text{ MPa} \pm 9.21 \text{ MPa}$) y también mostró la tensión máxima ($1.81 \text{ MPa} \pm 0.20 \text{ MPa}$). Las concentraciones de 8 y 10 % mostraron una mayor flexibilidad que la concentración de 6 %, lo que se vio reflejado en las deformaciones máximas las cuales superaron los 2 mm llegando en algunas muestras a alcanzar los 4.2 mm y en los módulos de Young los cuales tuvieron valores entre 5 y 16 MPa para el PLA 8 % y entre 7 y 39 MPa para la concentración del 10 %.

Las nanopartículas de óxido de circonio se incrustaron en las fibras de ácido poliláctico formando un compuesto fibroso de PLA con ZrO_2 . Entre los cambios se observó un aumento en el diámetro de las fibras debido al óxido de circonio

llegando en la mayoría de los casos a duplicar el diámetro de la fibra pura y existió un cambio en sus propiedades mecánicas, endureciendo las fibras de PLA y generando un aumento en la tensión máxima y en el módulo de Young que para algunas concentraciones representó un incremento de hasta 13 veces. Uno de los cambios principales consistió en que el óxido de circonio el cual era mesoporoso propició la creación de poros en las fibras con tamaño de diámetro entre 12 y 24 nm, además de aumentar el valor del área superficial BET de 1.1 a 2.1 m²g⁻¹. Por otro lado, en términos de las propiedades térmicas, el óxido de circonio no mejoró el intervalo de decaimiento manteniéndose prácticamente el mismo intervalo de descomposición en el compuesto que en las fibras puras.

Summary

In the present work polycrystalline zirconia nanoparticles were obtained in the cubic and monoclinic phases using hydrothermal synthesis. The crystal size's range for cubic phase was from 5.67 to 11.49 nm while the range for monoclinic phase was from 11.98 to 24.6 nm. The nanoparticles presented a mesoporosity with a pore diameter of 7.1 nm and BET surface area of $101 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Furthermore, these nanoparticles showed good thermal stability at temperatures below $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Making use of air jet spinning technique polylactic acid fibers were deposited with an average fiber diameter lower than 500 nm. It was observed that fibers diameter increased as PLA concentration did, going from an average diameter of 343.25 nm for PLA 6% concentration to 479.5 nm for PLA 10 % concentration. Due to the negative value of wettability of fibers, they showed to have hydrophobic surfaces. Moreover, fibers showed a thermal stability below $310 \text{ }^\circ\text{C}$, having a decomposition process between 310 and $370 \text{ }^\circ\text{C}$. As contrasted with polycrystalline zirconia nanoparticles, fibers were non-porous and it was observed that BET surface area increased when the concentration did as well, being the highest value $1.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The mechanical properties depended on deposition time and concentration, being PLA 6% concentration (60 minutes) the one showing the highest Young's modulus value ($83.76 \text{ MPa} \pm 9.21 \text{ MPa}$) and tension ($1.81 \text{ MPa} \pm 0.20 \text{ MPa}$). Nevertheless, the concentrations of 8 and 10% showed greater flexibilities than that of concentration of 6% with Young's modulus values between 5 to 16 MPa for 8 % PLA and 7 to 39 MPa for 10% PLA concentrations.

The zirconium oxide nanoparticles were embedded in the polylactic acid fibers forming a fibrous composite of PLA with ZrO_2 . In most of the samples nanoparticles doubled the diameter of fibers and they changed their mechanical properties by hardening them. One of the main changes was that mesoporous zirconia led the creation of pores in the fibers with diameter sizes between 12 and 24 nm, increasing BET surface areas from 1.1 to $2.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. In terms of thermal

properties composite PLA/ZrO₂ practically had the same decomposition interval than pure fibers.

I. INTRODUCCIÓN.

1.1 Nanociencia y nanomateriales.

La materia a escala nanométrica tiene propiedades físicas, químicas y estructurales muy diferentes a las que presenta a escala macrométrica, como lo pensó Richard Feynman en el año de 1959 en su discurso titulado “There's Plenty of Room at the Bottom”, cuando dijo que: “De lo que les quiero hablar es del problema de manipular y controlar cosas en la escala de lo pequeño...”.^[1]

La necesidad de conocer las diferencias que existen en las propiedades de un sólido a escala macro (de milímetros para arriba) y escala nano (de 1 a 100 nm), junto con la de crear materiales con características particulares, hizo necesario el desarrollo de nuevas tecnologías como la nanotecnología.

El primero en utilizar este término fue el Profesor Norio Taniguchi en el año de 1974. Para él, la nanotecnología consistía en el procesamiento, la separación, la consolidación y la formación de los materiales átomo por átomo o molécula por molécula. Aunque relativamente es un término nuevo, las estructuras nanométricas funcionales han existido desde hace muchos años, como lo indica el molusco denominado *oreja de mar*, el cual presenta una concha demasiado resistente debido a que está formada por estructuras nanométricas.^[2]

Se entiende como nanotecnología a la aplicación de la nanociencia, la cual consiste en el estudio de los procesos que ocurren en las estructuras de un tamaño entre 1 y 100 nm (las cuales reciben el nombre de nanoestructuras) logrando así manipularlas o sintetizarlas, y con ello poder diseñar o crear materiales con características particulares. Es importante mencionar que se considera como nanomaterial a cualquier material que presente al menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm, y se dice que una partícula es nano, cuando su diámetro está entre 1 y 100 nm. Los nanomateriales se pueden diseñar por dos técnicas: “top down” y “bottom-up”. La técnica “top down” consiste en la miniaturización de macroestructuras, es decir, de lo grande a lo pequeño, mientras

que la técnica “bottom-up” consiste en el ensamblaje de átomos y moléculas para obtener estructuras macroestructuradas, es decir, de lo pequeño a lo grande. [2]

Dado que la materia está presente en todas las áreas de la ciencia, la nanotecnología tiene aplicaciones en muchas disciplinas, como por ejemplo: la Medicina, la Biología, la Química, la Física, la Robótica, la Ciencia e Ingeniería de Materiales, etcétera.

Todo lo anterior es importante para darnos una idea del tamaño con el que se estarán trabajando los andamios formados por partículas de óxido de circonio nanoestructuradas y fibras de ácido poliláctico, estudiados en esta tesis.

1.2 Biomateriales.

De acuerdo a la Real Academia Española (RAE) un biomaterial es “un material tolerado por el organismo, utilizado para prótesis y otros fines”. Lo que no deja claro esta definición es el uso de la palabra tolerado ya que un organismo puede tolerar una sustancia por cierto tiempo y después sufrir daños. En 1981 D.F. Williams definió un biomaterial como aquel material que es usado en el tratamiento de pacientes y el cual presenta una interfase con el tejido por una longitud significativa de tiempo siendo la interacción entre el tejido y el material un factor importante en el tratamiento. En 1987 Williams agregó a la definición de biomateriales la palabra biocompatibilidad donde un material es biocompatible siempre y cuando posea la habilidad para provocar una respuesta apropiada en el huésped una vez que entre en contacto con éste. En 1991 la Sociedad Europea de Biomateriales definió a un biomaterial como un material utilizado para evaluar, curar, corregir o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo humano”. En 1997, I. Proubasta, J.Gil Mur, J.A. Planell, decidieron interpretar a la biocompatibilidad como la aceptación biológica siendo importante su estudio para determinar la interacción de los biomateriales con los tejidos que entran en contacto con ellos. [3-5]

Un biomaterial es una sustancia que estará en contacto con los sistemas biológicos por tanto, no deberá inducir daños o crear efectos tóxicos sobre el sistema biológico en el que actúe, siendo responsable de cumplir una función específica y generar una respuesta apropiada en el sistema que lo recibe. Cuando un material cumple con esta característica, se dice que es biocompatible. La biocompatibilidad de un material se indica por medio de un índice, el cual muestra que tan adecuado es un material para ser utilizado en una aplicación específica en un ser vivo. Además de la biocompatibilidad, es importante considerar en un biomaterial la biodegradabilidad, que no es más que la resistencia que tiene una sustancia a ser descompuesta en los elementos químicos que la componen por la acción de organismos vivos (generalmente microorganismos) bajo condiciones ambientales. En general, cuando un material es biodegradable es considerado como un candidato a ser utilizado en implantes porque evita la realización de una segunda cirugía para retirarlo del cuerpo humano. ^[5]

Los biomateriales deben ser químicamente estables y deberán tener un comportamiento eléctrico estable, ya que se debe evitar el riesgo de agregar iones al torrente sanguíneo los cuales son causantes de tumores. Por ello, se busca que los biomateriales sean resistentes a la corrosión y en caso de que no, se recubren con cerámicas biocompatibles como la hidroxiapatita. Además, en el caso de sustituir a un órgano en específico, el biomaterial deberá cumplir las propiedades físicas y químicas del órgano receptor. ^[4-8]

Los biomateriales pueden tener un origen natural o sintético. Dentro de los de origen natural uno muy utilizado es la colágena, que es una proteína que funciona como adhesivo para mantener unido el cuerpo. Los de origen sintético se dividen de acuerdo a su naturaleza en: polímeros, los cuales principalmente se utilizan en implantes e ingeniería de tejidos; los metales, usados en prótesis ortopédicas e implantes dentales; los cerámicos, usados como prótesis óseas y por último, los compósitos, los cuales debido a la variedad en sus propiedades se pueden utilizar en todos los campos de la bioingeniería. ^[4-5]

1.3 Óxido de circonio.

El óxido de circonio o circonia (ZrO_2) es un óxido anfótero, es decir, que puede reaccionar como una base o como un ácido. Es un óxido que se ha estudiado por tener propiedades notables, como: resistencia a la corrosión, conductividad térmica baja, resistencia mecánica y temperatura de fusión alta, además de ser un material bioinerte. [9-11]

El óxido de circonio puede presentarse en tres estructuras cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica, las cuales varían en función de su temperatura cuando la estructura es macrométrica y la presión es estándar. La fase monoclinica se presenta cuando se tienen temperaturas menores a 1200 °C. En su forma natural esta fase se encuentra en el mineral de nombre baddeleyita (casi un 98.5 % de este mineral está constituido por óxido de circonio), lo cual hace que a la circonia en la fase monoclinica también se le conozca con ese nombre. En la estructura monoclinica cada uno de sus cationes Zr^{4+} está rodeado por siete aniones O^{2-} , lo que hace que exista una coordinación triangular entre el catión y un plano de tres oxígenos y una distribución tetraédrica entre el mismo catión y los cuatro oxígenos del otro plano. En el primer plano la distancia promedio entre el catión y los aniones es de 2.07 Å, mientras que en el segundo el catión se encuentra a una distancia promedio de 2.21 Å de los aniones. Esta diferencia genera un ángulo de 134.3° que es muy diferente del ángulo en una distribución tetraédrica (109.5°) provocando que la estructura de los iones de oxígeno sea curva en lugar de plana y generando un comportamiento errático en el plano de los tres oxígenos. [12]

La fase tetragonal se presenta a temperaturas mayores a 1200 °C y menores a 2370 °C. En esta fase la forma es de un prisma recto con lados rectangulares. Los iones Zr^{4+} tienen un número de coordinación de ocho, debido a que cada ion está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro iones están a una distancia promedio de 2.065 Å en la forma del plano del tetraedro, y los otros cuatro están a una distancia de 2.455 Å en un tetraedro alargado y girado 90°. [13]

Por último, la fase cúbica se presenta a temperaturas entre 2370 °C y 2680 °C. Se puede representar mediante una red cúbica simple con ocho iones de oxígeno equidistantes coordinados con un ion de Zr^{4+} pero los cuales a su vez están coordinados tetraédricamente con cuatro iones de Zr^{4+} , similar a una estructura de fluorita, es decir, esta fase se puede ver como dos subredes, una en donde los iones de Zr^{4+} forman una red cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno una red cúbica simple. [13-14]

En la figura 1.1, se muestran las tres fases cristalinas del óxido de circonio. En ellas se pueden observar los parámetros de red, los cuales fueron extraídos de las tarjetas de difracción de rayos X.

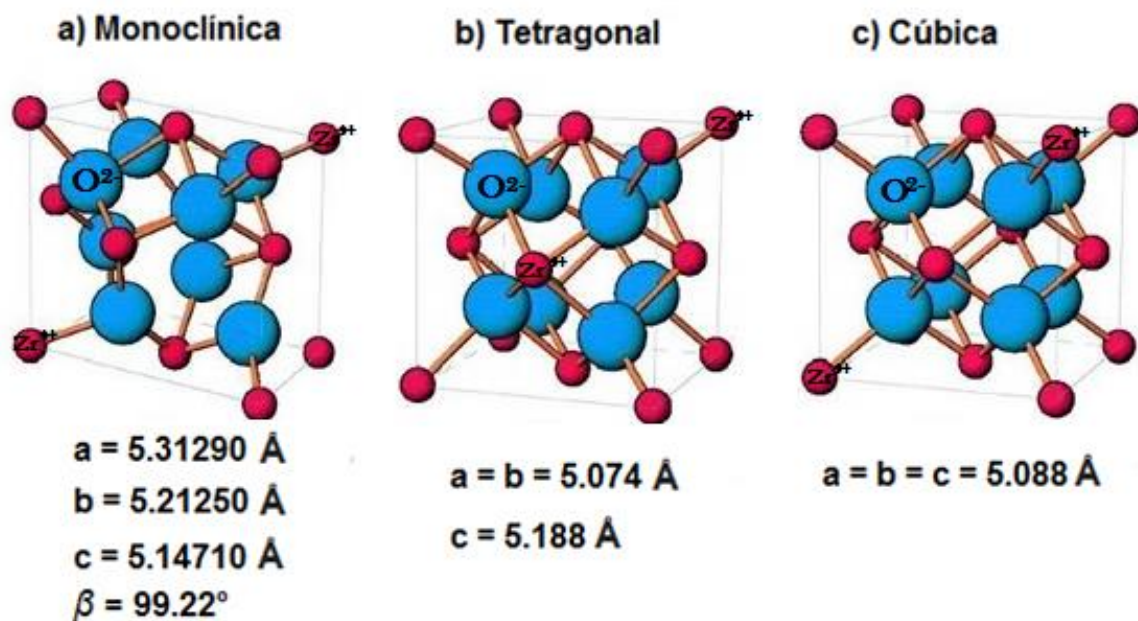


Fig. 1.1 Fases cristalinas del óxido de circonio. Fase monoclinica a), fase tetragonal b) y fase cúbica c). Las esferas rojas corresponden a los cationes Zr^{4+} y las azules a los aniones O^{2-} .

El óxido de circonio tiene muchas aplicaciones. Por su alta resistencia a la corrosión se emplea en la industria de rodamientos y herramientas de corte. [10] Por los valores de su banda de energía prohibida en microelectrónica se ha considerado como sustituto de la sílice. Se ha utilizado como detector de oxígeno debido a que al ser estabilizada con óxidos de diferente valencia (aliovalentes) a

una temperatura por encima de los 600 °C, la circonia resulta ser un buen conductor iónico, además de ser visto como un material clave en aplicaciones de energía presente y futura. Se utiliza en la industria nuclear como recubrimiento sobre metales debido a la resistencia que tiene a altas temperaturas. La circonia tiene un coeficiente de expansión y un módulo elástico similar a los del acero, pero lo importante es que al igual que ocurre con el hierro, el ZrO_2 tiene varios alótropos los cuales pueden alearse con otros materiales logrando formar microestructuras con diferentes propiedades. ^[15- 21]

Como biomaterial: El primer artículo relacionado con estas aplicaciones se publicó en 1969, pero no fue hasta 1988 cuando se decidió hacer de circonia las cabezas femorales de las prótesis de cadera siendo ésta su primera aplicación biomédica.^[11] Hasta el año 2000 se habían colocado más de 600 000 cabezas femorales en todo el mundo, principalmente en EUA y en Europa, lo que ha convertido a la prótesis de cadera en una de las aplicaciones más importantes del óxido de circonio además de ser una de las más eficientes, ya que de todos los implantes realizados solo se reportaron dos casos en las que existieron fallas, lo que corresponde a una eficiencia del 99.9996 %. Es también utilizada en prótesis dentales, debido a su alta biocompatibilidad y a su dureza, ya que las superficies de circonia al estar bien pulidas pueden entrar en contacto con el tejido de las encías y evitar la acumulación de placa bacteriana, creando una superficie favorable para los tejidos gingivales. ^[22-24]

En general, la circonia es vista como un buen biomaterial debido a que es químicamente inerte, permite una buena adhesión celular, tiene una alta capacidad de óseo integración, puede alearse con otros materiales mejorando sus propiedades y aunque es bioinerte, existen publicaciones cuyo objetivo es el de conferirle bioactividad a las cerámicas de circonia.^[23]

1.4 Ácido poliláctico.

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero termoplástico formado por moléculas de ácido láctico ($C_3H_6O_3$) las cuales están unidas por enlaces éster y ha despertado el interés en su estudio debido a que presenta una importante biodegradabilidad (se degrada en agua y en dióxido de carbono) y a su excelente biocompatibilidad. ^[25]

La molécula del ácido láctico es quiral, teniendo dos isómeros ópticos, el ácido L-láctico cuya configuración del centro quiral es S (movimiento en sentido antihorario) y el ácido D-láctico, el cual tiene como configuración quiral R (movimiento en sentido horario). Los dos isómeros tienen propiedades diferentes, siendo el isómero L-láctico el que es generado por el cuerpo humano durante la actividad física, la enzima lactato deshidrogenasa fermenta y forma el ácido a partir del ácido pirúvico. Debido a los grupos carboxilo e hidroxilo que contiene el ácido láctico, éste puede reaccionar con metales activos, con algunas sales, con compuestos como isocianatos, nitritos, nitruros, tiosulfatos, carbonatos y dióxidos entre otros, además de poder reaccionar con alcoholes. ^[26]

Los métodos tradicionales utilizados para polimerizar las moléculas del ácido láctico y convertirlo en polímero son: la policondensación directa y la policondensación por apertura del anillo. En el primer método, por medio de una destilación reactiva al vacío, se deshidratan las moléculas y después se polimerizan en presencia de un catalizador de alto vacío y alta temperatura. Debido a que la condensación es una reacción de equilibrio, es difícil eliminar ciertos residuos de agua en las partes finales de la polimerización lo que limita el peso molecular del ácido poliláctico. El segundo método consiste en despolimerizar el oligómero sintetizado por medio de un catalizador y con la ayuda de un disolvente o por sublimación, se obtiene el dímero cíclico del ácido láctico el cual se polimeriza por medio de calor en presencia de un catalizador. La ventaja principal de este método es que la reacción se puede controlar más fácilmente consiguiendo variar las características del polímero resultante de manera más controlada. Aunque ha habido muchos avances en la obtención de polímeros con

mayor peso molecular por el primer método. En general, por medio de la policondensación por la apertura del anillo se generan polímeros del ácido láctico con un peso molecular mayor que por policondensación directa. [27-29]

En la figura 1.2 se observa el PLA formado por el isómero L-láctico el cual se denomina PLLA y el formado por el isómero D-láctico, el cual se llama PDLA. En el inciso a), el centro quiral se marca con la letra S. En este isómero la prioridad de los grupos se indica de izquierda a derecha a diferencia del inciso b) en el cual el centro quiral se indica con la letra R y la prioridad de los grupos se da de derecha a izquierda. La pureza en la estereoquímica del monómero láctico afectará propiedades como la cristalinidad, el punto de fusión y la resistencia mecánica del PLA.

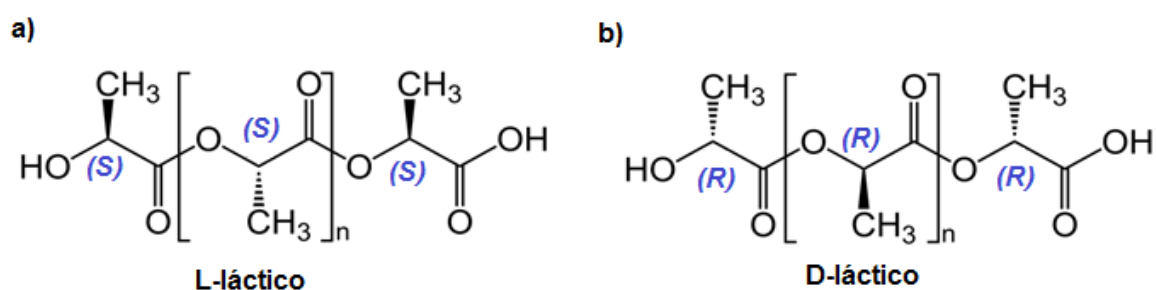


Fig. 1.2 Ácido poliláctico, PLLA a) y PDLA b).

El ácido poliláctico puede ser amorfo o semicristalino. Tanto el PLLA y el PDLA son semicristalinos, es decir, constan de zonas amorfas y de zonas cristalinas. Las partes amorfas se pueden caracterizar fácilmente mediante análisis térmico, ya que están relacionadas con la temperatura de transición vítrea (T_g) la cual para ambos casos es de aproximadamente 60 °C. El PLA presenta un poliformismo lo cual se ve reflejado en tres formas diferentes de cristalizar conocidas como α , β y γ . En la forma α dos cadenas antiparalelas llenan una celda ortorrómbica con parámetros $a = 10.60 \text{ \AA}$, $b = 6.05 \text{ \AA}$ y $c = 28.80 \text{ \AA}$. Esta estructura presenta una temperatura de fusión (T_m) de 185 °C. Al calentar las cadenas α a altas

temperaturas se forma la estructura β , debido a un estiramiento de las cadenas poliméricas; lo cual fue propuesto por Puiggali y cuyos parámetros son: $a = 10.60 \text{ \AA}$; $b = 6.05 \text{ \AA}$ y $c = 9.40 \text{ \AA}$.^[30] La estructura β presenta una temperatura de fusión de $175 \text{ }^\circ\text{C}$. Por último, la estructura α fue descubierta a través de la cristalización epitaxial del PLA sobre un sustrato de hexametilbenzeno. En esta estructura las dos hélices antiparalelas se empaquetan en una celda ortorrómbica unitaria con parámetros $a = 9.95 \text{ \AA}$; $b = 6.25 \text{ \AA}$ y $c = 8.80 \text{ \AA}$.^[31] En la figura 1.3 se muestra la estructura α del ácido poliláctico PLLA.

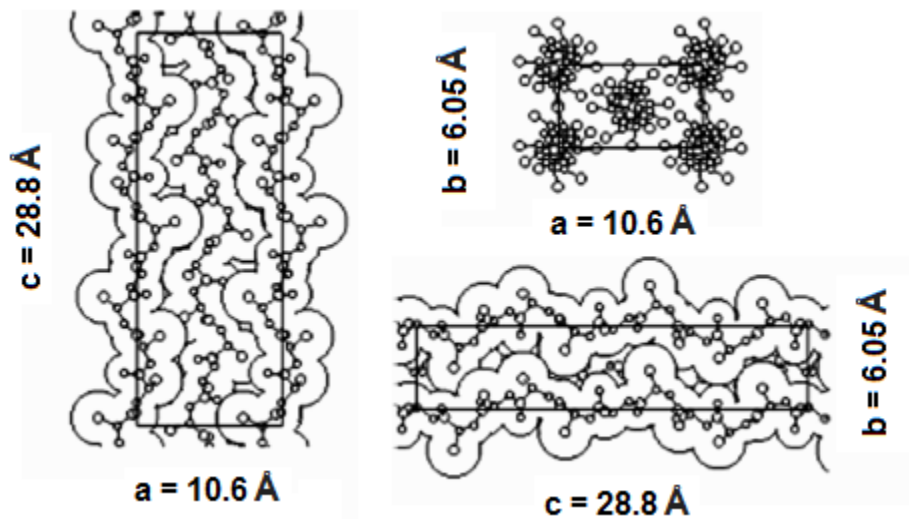


Fig. 1.3 Estructura α del ácido poliláctico PLLA.

El ácido poliláctico tiene propiedades mecánicas similares a las de los polímeros petroquímicos, las cuales varían dependiendo de la composición, su peso molecular y su cristalinidad. De hecho se ha considerado como un candidato ideal para el reemplazo de plásticos derivados del petróleo convencional. El PLA presenta una baja elongación, propiedad que puede ser afinada durante la polimerización (utilizando la copolimerización). Además, dependiendo la aplicación

para la que se requiera utilizar, se puede diseñar blando o duro, flexible o rígido. ^[25]

Una propiedad importante del PLA es que puede despolimerizarse en los tejidos vivos por hidrólisis química sin el requerimiento o la presencia de enzimas para catalizar esta hidrólisis y debido a que no es tóxico, es utilizado con fines biomédicos, como en el uso de implantes, prótesis, liberación lenta de fármacos, hilo de saturación, intervenciones craneofaciales, materiales de ortopedia, fines estéticos y últimamente ha sido utilizado en la regeneración de tejidos.^[32] De hecho, desde 1995 es uno de los polímeros aprobados por la FDA (Food and Drug Administration) para ser utilizado con fines médicos.

1.5 Andamios.

Cuando se requiere reemplazar o reponer un tejido, se utiliza un componente celular unido a una estructura de forma apropiada la cual recibe el nombre de andamio (en inglés "scaffold"). Un andamio tiene como función principal permitir la unión de células dentro y fuera de ellos, así como la proliferación y la diferenciación de células. Además, el ambiente debe ser ideal para que las células mantengan su fenotipo y sinteticen las proteínas y moléculas que requieran.

Para permitir el flujo de sangre y con ello se pueda dar la formación de tejido, se requiere que el material con el que se forme el andamio sea poroso. Otras características que debe cumplir el material es tener una máxima área superficial para que se dé la interacción de numerosas células específicas, forma tridimensional específica, rigidez superficial, ser biocompatible y biodegradable. El andamio deberá proveer una adecuada adhesión celular, y en ciertos casos favorecer la migración celular, para que pueda dirigir el crecimiento celular, ya sea de los tejidos adyacentes o de las células sembradas en él. ^[33-34]

Los materiales más utilizados como andamios son los polímeros biodegradables debido a la posibilidad de ser degradados en un periodo de tiempo adecuado por

el huésped. Estos polímeros proporcionan un sustento celular hasta que las células son capaces de secretar su propia matriz extracelular. En general, el andamio deberá mantener sus propiedades físicas durante al menos 6 meses mientras tiene lugar la regeneración del tejido, antes de su biodegradación, la cual generalmente se produce por hidrólisis. [7,34]

1.6 Justificación.

Hoy en día existen millones de personas en todo el mundo con algún tipo de prótesis y según los demógrafos de las Naciones Unidas uno de cada cinco seres humanos que habite el planeta en el 2050 tendrá 60 años o más, eso significa que probablemente la quinta parte de las personas que habiten el planeta para el año 2050 requerirá de una prótesis, lo más seguro es que sean dentales o de cadera. Pero este no es el único problema, de acuerdo a la OMS en 2004, 11 millones de personas en el mundo sufrieron quemaduras que requirieron de intervención médica. Además, el número de personas con enfermedades crónicas como la diabetes ha aumentado de 108 millones en 1980 a 422 millones en 2014.

Este tipo de datos hacen que la necesidad de diseñar implantes que puedan reparar permanentemente órganos o contribuir en la regeneración de tejidos sea mayor y, por tanto, el estudio y fabricación de biomateriales se vuelva un tema de suma importancia.

Lo primero que deben cumplir los biomateriales en el caso de su uso en prótesis, es ser biocompatibles y asegurar una determinada vida media. Por otro lado, los biomateriales que tengan como objetivo la restauración de tejidos deben ser capaces de descomponerse en los elementos químicos que lo conforman debido a la interacción de agentes biológicos, deben tener una buena respuesta al cuerpo humano, deben de ser químicamente estables y buena bioadhesión, ser porosos para promover la osteointegración y tener una estructura similar al componente orgánico.

El óxido de circonio es una cerámica que ha sido muy estudiada y por tanto, se puede obtener información precisa sobre sus propiedades, lo que hace de la

circonia una cerámica con múltiples aplicaciones. Entre sus usos, la circonia ha sido vista como un buen biomaterial por ser bioinerte, permitir la adhesión celular y la capacidad que tiene de alearse con otros materiales, formando microestructuras y mejorando las propiedades de estos. El PLA al igual que el óxido de circonio es un material que ha sido muy estudiado, del cual se conocen muy bien sus propiedades y que debido a ser biodegradable y no tóxico, es considerado por la FDA para usos biomédicos. Por lo anterior, se puede pensar que el compuesto formado por el óxido de circonio y el PLA, cumplirá con los requerimientos de un biomaterial y en caso de que así sea, será importante conocer sus propiedades físicas y químicas.

Cabe resaltar que en la literatura existen trabajos de compósitos formados por un polímero y por una cerámica, siendo uno de los más estudiados el compuesto formado por el PLA y la cerámica hidroxiapatita, pero no existe ningún trabajo en el que se haya reportado el compuesto del PLA con el óxido de circonio, lo cual hace de este trabajo una idea original.

Por último, es importante notar que existen métodos eficientes y baratos para formar nanofibras de PLA y nanopartículas de óxido de circonio, lo cual es importante porque si el compuesto está nanoestructurado el área de contacto es máxima, lo que mejora la interacción de las células con el andamio.

1.7 Hipótesis.

Se formará un compuesto entre las fibras de PLA y las nanopartículas de óxido de circonio, donde las nanopartículas mejorarán algunas de las propiedades físicas y químicas de las fibras, como la porosidad, el módulo de Young, el ángulo de contacto, el grosor de la fibra y la temperatura de degradación, entre otras.

1.8 Objetivos.

1.8.1 Objetivo General.

Elaborar mediante la técnica de hilado por propulsión de gas un compuesto fibroso formado por ácido poliláctico y por nanopartículas de óxido de circonio y medir sus propiedades físicas y químicas.

1.8.2 Objetivos Específicos.

1. Mediante la técnica de síntesis hidrotérmal, obtener partículas de óxido de circonio de orden nanométrico utilizando como precursores el oxiclورو de circonio octohidratado y el hidróxido de sodio.

2. Determinar:
 - a) Las fases cristalinas del óxido de circonio y los tamaños de los cristalitos.
 - b) Las direcciones de crecimiento de las nanopartículas de óxido de circonio así como el tamaño de los cúmulos por medio de microscopía electrónica de transmisión.
 - c) El área superficial y la porosidad de la circonia (en caso de que exista) a partir de las isotermas de adsorción y desorción, por medio de los modelos BET y BJH.
 - d) Los modos de vibración de los enlaces característicos de la circonia por medio de la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.
 - e) La estabilidad térmica de las nanopartículas de óxido de circonio por medio de análisis termogravimétrico.

3. Mediante la técnica de hilado por propulsión de gas, determinar las condiciones (distancia, presión, tiempo de depósito, cantidad de soluto y de solvente) para obtener ácido poliláctico fibroso con tamaño de diámetro de las fibras del orden micrométrico y nanométrico.

4. Determinar:

- a) Si el PLA fibroso es amorfo o cristalino mediante difracción de rayos X.
- b) La morfología de las fibras de PLA así como el tamaño promedio del diámetro y de los espacios entre ellas, por medio de microscopía electrónica de barrido.
- c) Las propiedades mecánicas de las fibras y el ángulo de contacto.
- d) El área superficial y la porosidad de las fibras (en caso de que exista) a partir de las isotermas de adsorción y desorción y por medio de los modelos BJH y BET.
- e) Los modos de vibración característicos en las fibras del ácido poliláctico por medio de la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.
- f) Las propiedades térmicas de las fibras mediante el análisis termogravimétrico y por calorimetría de barrido diferencial.

5. Mediante la técnica de hilado por propulsión de gas obtener un compuesto de ácido poliláctico con nanopartículas de óxido de circonio PLA/ZrO₂, determinando las proporciones ideales entre la cantidad de PLA y ZrO₂.

6. Realizar una caracterización similar a la que se le hizo a las fibras de PLA puro, determinar las propiedades del compuesto e identificar cómo modifica el óxido de circonio las propiedades de las fibras de PLA puro.

II. MATERIALES y MÉTODOS.

2.1 Síntesis de nanopartículas de óxido de circonio (ZrO₂).

Son muchas las técnicas que existen para sintetizar nanopartículas de óxido de circonio, como es el método sol-gel, el cual ofrece un control en el proceso a nivel molecular además de evitar impurezas y que al combinarlo con un proceso de calcinación o con un proceso solvotermal se puede generar un tamaño de grano menor que el que se genera con el método convencional. La desventaja principal es que es un método costoso comparado con otros, ya que requiere de mucha instrumentación.^[35-36] Otro método es el sonoquímico, el cual consiste en introducir precursores en una cámara térmica y mediante un generador ultrasónico romper los enlaces químicos de los compuestos. Es un método relativamente rápido con el cual se pueden sintetizar nanopartículas uniformes.^[37]

Además de los métodos anteriores existe la síntesis de nanopartículas por medio de hidróxidos fundidos, la cual se basa en la reacción de los materiales al ser expuestos a un disolvente formado por compuestos hidróxidos eutécticos a una temperatura cercana a los 200 °C y a presión atmosférica. Es un método con el cual se puede obtener óxido de circonio puro y estable en fase tetragonal.^[38]

Algunos métodos son aún más antiguos que los antes mencionados, como la síntesis asistida por microondas la cual es utilizada desde 1986. No es una técnica que se utilice tanto como las mencionadas anteriormente, pero es una técnica efectiva para sintetizar partículas con una alta pureza y de un tamaño pequeño.^[39]

Existe una amplia gama de técnicas que permiten la elaboración de nanopartículas de óxido de circonio, pero en este trabajo se decidió obtenerlas por medio de la síntesis hidrotérmica y más adelante explicaré la razón.

2.1.1 Técnicas solvotermal e hidrotermal.

La técnica de síntesis solvotermal, consiste en colocar en un recipiente cerrado un líquido y calentarlo a temperaturas superiores al punto de ebullición del líquido con el objetivo de lograr la disolución de algunas componentes que no son solubles en el líquido a bajas temperaturas. Además, al trabajar con un recipiente cerrado y a temperaturas mayores al punto de ebullición, la presión que se experimenta dentro del recipiente es alta, lo que genera que los granos crezcan en una escala nanométrica.

Un caso particular de la síntesis solvotermal es la síntesis hidrotermal, que consiste en utilizar el agua como el líquido precursor de la reacción. En la síntesis hidrotermal, el agua requiere ser calentada a temperaturas superiores a su punto de ebullición, porque a estas temperaturas se experimenta una mayor disociación de los iones H_3O^+ y OH^- , lo que quiere decir que el agua se comporta a la vez como un ácido y una base fuerte, capaz de generar ataques ácido-base mucho más agresivos. Dado que las temperaturas en la síntesis son superiores a los 100°C , el agua debería de cambiar de fase, pero para evitar esto se utilizan altas presiones. ^[40-42]

Además del agua, pueden añadirse especies básicas, ácidas, oxidantes o reductoras, que tienen como objetivo potenciar la capacidad de disolución de agua en una u otra dirección.

Para llevarse a cabo la síntesis de reacción hidrotermal se utilizan un horno y una autoclave. La autoclave tiene las siguientes características: ^[43-44]

- i. Ser inerte a los ácidos, agentes oxidantes y bases.
- ii. Fácil de operar.
- iii. Ausencia de fugas con capacidad para alcanzar la temperatura y presión requeridas.

2.1.2 Síntesis del óxido de circonio.

La síntesis del óxido de circonio se basó en trabajos anteriores del equipo formado por alumnos de los doctores Octavio Álvarez, Ciro Falcony y Manuel García, en los cuales obtuvieron óxido de hafnio mediante la técnica de síntesis hidrotermal, utilizando como precursores el tetracloruro de hafnio y el hidróxido de sodio. Se consideró que se podría obtener óxido de circonio de una manera similar, debido a que el hafnio y el circonio se encuentran en la misma familia de la tabla periódica.

Para ello, se utilizaron como reactivos el hidróxido de sodio (NaOH) de la marca J.T. Baker con masa molar 39.99 g/mol y el oxiclورو de circonio octohidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) con masa molar 322.2 g/mol. Se colocaron 5 g de oxiclورو de circonio en 100 mL de agua deionizada. Se agitó magnéticamente durante 2 minutos y se midió el pH el cual fue de 5. Después se agregaron 1.5 g de hidróxido de sodio a la solución de agua con oxiclورو de circonio y se mantuvo agitando hasta que las lentejas del hidróxido de sodio se disolvieron. El pH de la nueva solución fue de 13, lo que indicó que se tuvo una reacción entre los reactivos. Dicha reacción está representada por la siguiente ecuación:



Como se observa en la ecuación la reacción fue de sustitución entre el circonio y el sodio, formando como productos el cloruro de sodio, el hidróxido de circonio y agua. Dado que el cloruro de sodio se disuelve en agua y el hidróxido de circonio no, éste quedó asentado en el recipiente y el agua con sal se mantuvo en la parte superior, lo que permitió que por medio de una jeringa se pudiera retirar y conservar el hidróxido de circonio. La mezcla asentada que en su mayoría era hidróxido de circonio, se tuvo que limpiar ya que contenía residuos de cloruro de sodio. Para ello se realizaron una serie de lavados, los cuales consistieron en agregar nuevamente 100 mL de agua a la mezcla asentada, agitar magnéticamente y después de que la parte de la mezcla que no era soluble en agua se precipitara en el fondo, se removió nuevamente el agua con la jeringa. Se

observó que la cantidad de lavados necesarios para que se eliminara completamente el cloruro de sodio de la mezcla tenía que ser mayor a 4.

La mezcla precipitada, que de acuerdo a la ecuación 1 consistía en hidróxido de circonio con un poco de agua, se dividió en porciones de 20 mL en 20 mL y cada porción se colocó dentro de la autoclave que posteriormente se introdujo en la mufla marca Barntead modelo Furnance 1500 por un tiempo de 2 h a una temperatura de 200 °C. Debido a esta temperatura, los iones H_3O^+ y OH^- se volvieron solubles en agua, lo que hizo que de la molécula del hidróxido de circonio se liberaran 4 hidrógenos y dos oxígenos, resultando circonia (ZrO_2) en agua. Este óxido de circonio en agua, se secó a una temperatura de 150 °C y después se utilizó un mortero para moler obteniendo así el polvo. Es importante aclarar que en teoría se forma hidróxido de circonio, pero se sabe que el hidróxido de circonio no es estable, lo que genera que se descomponga en otros productos y lo que hace la síntesis hidrotermal es agrupar estos productos, de forma que se tenga solo circonia y agua.

La cantidad ideal que se utilizó de oxiclорuro de circonio octohidratado y de hidróxido de sodio, se calculó utilizando la tabla 2.1, la cual muestra el compuesto, el coeficiente que ocupa en la ecuación de la reacción, su respectivo peso molecular y la cantidad de moles que representan los compuestos en relación a la cantidad de moles del oxiclорuro de circonio octohidratado la cual se muestra con la letra x. Dicha cantidad indica que por cada 5 g de oxiclорuro de circonio octohidratado se deben de agregar al menos 1.25 g de hidróxido de sodio. Para la realización del experimento se decidió agregar un 20 % más de hidróxido de sodio para que la reacción fuera más alcalina. Además, se decidió hacer una prueba utilizando las relaciones de concentración 1:1, 2:1, 1:2 entre $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y el NaOH, para ver si al cambiar el pH existía una variación significativa en el tamaño del nanocrystal del óxido de circonio.

La síntesis del óxido de circonio se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM en el Laboratorio que se encuentra a cargo del Dr. Octavio Álvarez Fragoso y con la ayuda del Dr. Manuel García Hipólito.

Tabla. 2.1. Relación entre el peso molecular de los compuestos en la ecuación 1.

Compuesto	Coefficiente	Peso Molecular	Moles
NaOH	2	39.99	2x
ZrOCl ₂ *8H ₂ O	1	322.20	x
NaCl	2	58.44	2x
Zr(OH) ₄	1	159.20	x
H ₂ O	7	18.02	7x

2.2 Síntesis de microfibras y nanofibras.

Las principales técnicas para sintetizar fibras del orden nanométrico son electrohilado o “electrospinning” y la técnica de hilado por propulsión de gas o “air jet spinning” (AJS). La primera consiste en romper la tensión superficial que existe en una solución polimérica por medio de campos eléctricos. Para ello se utiliza una bomba inyectora conectada a una aguja capilar, una fuente de alto voltaje y un cilindro colector el cual se encuentra girando. Entre la punta de la aguja y la placa colectora se crea un campo eléctrico debido a una diferencia de potencial y una vez que el campo eléctrico es mayor que la tensión superficial de la gota, se forma lo que se conoce como cono de Taylor, el cual provoca la expulsión de un chorro cargado eléctricamente en la dirección del colector. Es un método efectivo para generar micro y nanofibras ordenadas, pero las principales desventajas que presenta respecto al método de air jet spinning, es que es más costoso, requiere de una mayor instrumentación y es más riesgoso, porque requiere del manejo y cuidado de una fuente de alto voltaje. ^[45-47]

La síntesis de las fibras de PLA se hizo utilizando el método de “air-jet-spinning”, principalmente porque es una técnica fácil de montar, no muy costosa y con la cual se pueden generar microfibras y nanofibras. Además de ofrecer una tasa mayor de producción de fibras que la que se produce con la técnica de electrohilado.

2.2.1 Técnica de hilado por propulsión de gas o “air jet spinning” (AJS)

El hilado por propulsión de gas o “air jet spinning”, es una técnica novedosa, de bajo costo y sencilla para producir una gran tasa de fibras de orden nanométrico y micrométrico. Fue desarrollada por el doctor Abdalla Abdal-hay de la Universidad de Griffith y por los doctores de la Universidad Nacional de Chonbuk, Jae Kyoo Lim y Nasser A.M. Barakat en el año 2012. Consiste en la expulsión de una solución polimérica desde un pequeño orificio al aplicarle una presión de aire o gas suficientes para romper la tensión superficial que existe en la gota que se encuentra en la punta, estirando la solución hasta formar un hilado muy fino el cual es enviado hacia un blanco. Debido a la acción de la presión de aire la mayoría del solvente se evapora en el proceso, teniendo como resultado un hilado del polímero puro. La viscosidad de la solución y el tamaño del diámetro de las fibras dependen en su mayoría de la concentración del polímero que se utilice. A mayor concentración, la solución tendrá una mayor viscosidad y el diámetro de las fibras será mayor. [48-50]

2.2.2 Síntesis de las fibras de ácido poliláctico y del compuesto PLA/ZrO₂.

Para hacer la solución polimérica se utilizaron ácido poliláctico de la marca PromaPlast México, denominado Ingeo 2003D con un peso molecular de 192000, cloroformo (CHCl₃) y alcohol etílico (CH₃CH₂OH) de la marca J.T. Balker. Las soluciones poliméricas de 6 % (6 g de PLA por cada 100 mL de solución), 8 % (8 g de PLA por cada 100 mL de solución) y 10 % (10 g de PLA por cada 100 mL de solución) de PLA se prepararon disolviendo durante 24 h el PLA en cloroformo (CHCl₃) después se agrega alcohol etílico (CH₃CH₂OH) y se agita durante 20 minutos hasta que se obtiene una solución homogénea. La relación entre el cloroformo y el alcohol etílico fue de 3:1.

Cada una de las soluciones se colocó en un aerógrafo profesional de la marca Toolcraft modelo TC4176 con una boquilla de diámetro 0.3 mm y un depósito de alimentación por gravedad de 7 mL. El aerógrafo estuvo conectado a un tanque de

argón presurizado CAS número 7740-37 con concentración > 99 % de la marca PRAXAIR México. La presión que se utilizó para hacer el depósito de las fibras fue de 30 psi y la distancia entre el blanco y la punta del aerógrafo fue de 21 cm. Para cada una de las soluciones se decidió realizar cuatro tiempos de depósito, los cuales fueron 15, 30, 45 y 60 min. Además, el depósito se realizó en una sola dirección (movimiento solo hacia la derecha) a una razón de 1 mL por cada minuto y medio. Las fibras fueron dirigidas a un colector recubierto con papel encerado de largo 30 cm. Se consideró una región de 20 cm de largo y 5 cm de ancho (ver figura 3.1).

En la figura 2.1a se muestra el esquema del depósito de las fibras de PLA donde se puede ver que al momento de realizarlo se forma un cono en la boquilla, lo que hace que en cada disparo, las fibras se distribuyan en diferentes sectores del sustrato. En la figura 2.1b se especifica la dirección de depósito la cual fue de izquierda a derecha y una vez que se llegaba al final del margen del sustrato, se dejaba de depositar y se recorría el aerógrafo de derecha a izquierda hasta llegar al inicio del sustrato para nuevamente iniciar el depósito de las fibras repitiendo este procedimiento hasta cumplir los tiempos de depósito antes mencionados.

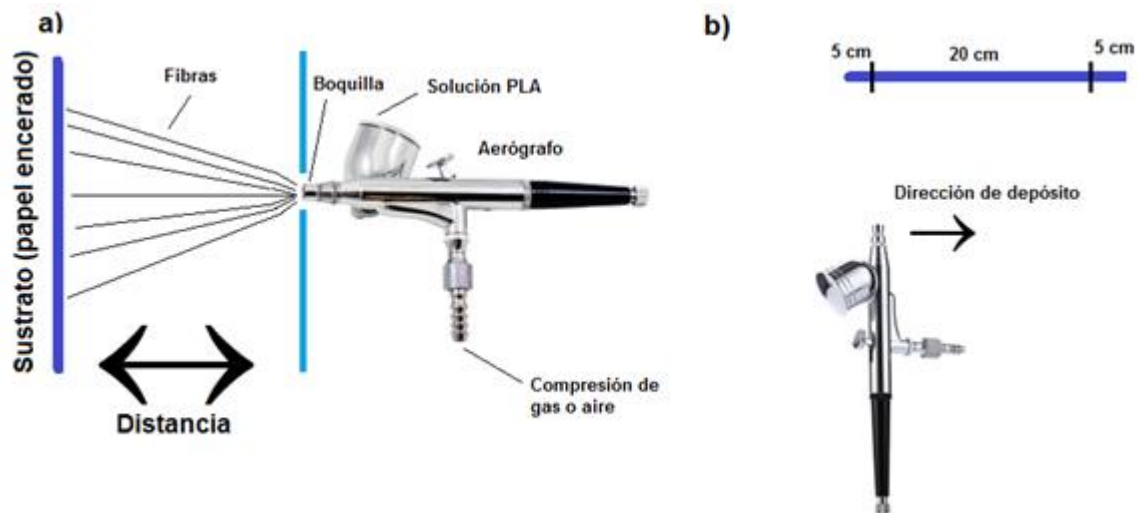


Fig. 2.1. Partes del aerógrafo y esquema del depósito de las fibras de PLA utilizado para realizar el experimento a). La dirección de depósito fue de izquierda a derecha recorriendo los 20 cm, de la primer marca negra a la segunda b).

Los compósitos de PLA con circonia se prepararon de la misma forma que la solución pura, pero al momento de disolver el PLA en el cloroformo se agregó el polvo del óxido de circonio, conservando las siguientes relaciones: PLA/ZrO₂ 24:1,12:1,6:1, es decir, los cocientes entre los gramos de PLA y los gramos de óxido de circonio, fueron, 24, 12 y 6. Para cada una de las concentraciones de los compósitos se utilizaron las mismas condiciones de depósito que para el PLA puro.

La síntesis de las nanofibras se realizó en el laboratorio de Bioingeniería de Tejidos; DEPEl, de la Facultad de Odontología de la UNAM que se encuentra a cargo del Dr. Marco Antonio Álvarez.

En la figura 2.2 se observa la forma en la que se dio la distribución de las nanopartículas de circonia al momento de realizar el depósito. Algunas partículas no viajaban sobre la fibra sino que llegaban directamente al sustrato y otras se adherían a la fibra antes de llegar al papel encerado.

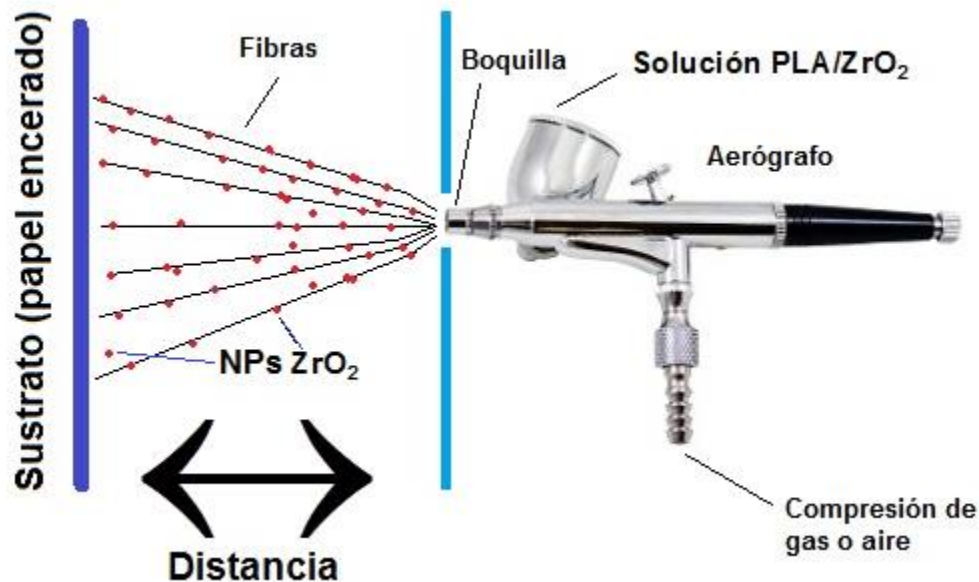


Fig. 2.2. Distribución de las nanopartículas de ZrO₂ al momento de realizar el depósito. Las nanopartículas viajaban tanto en las fibras como fuera de éstas.

2.2.3 Aspectos importantes que se consideraron en la obtención de las fibras de PLA puro y del compuesto PLA/ZrO₂.

Para la elección de los porcentajes de concentración del PLA principalmente se consideró la viscosidad de la solución eligiendo las concentraciones que no tapaban la punta del aerógrafo al momento del depósito y las concentraciones que permitían en un tiempo de 15 minutos la formación de un grosor superior a los 0.01 mm ya que es el grosor necesario para hacer las pruebas de microtensión. Las concentraciones que se eligieron fueron 6 , 8 y 10 %.

Para hacer una comparación y observar el efecto de la circonia en las fibras, se utilizaron las mismas condiciones de depósito en el compuesto PLA/ZrO₂ y en las fibras de PLA puro. La decisión acerca del valor del cociente (PLA/ZrO₂) a utilizar, se dio después de observar que las propiedades mecánicas se modificaban para los cocientes 6 y 24, y el coeficiente 12 se escogió como punto medio.

Tabla. 2.2. Relación entre la cantidad de PLA y ZrO₂ en cada muestra.

Nombre de la muestra	PLA (g) ± 0.05 g	ZrO₂ (g) ± 0.05 g	Cociente PLA/ZrO₂
PLA 6 %-6	6	1	6
PLA 6 %-12	6	0.50	12
PLA 6 %-24	6	0.25	24
PLA 8 %-6	8	1.33	6
PLA 8 %-12	8	0.66	12
PLA 8 %-24	8	0.33	24
PLA 10 %-6	10	1.66	6
PLA 10 %-12	10	0.83	12
PLA 10 %-24	10	0.41	24

En la tabla 2.2 se detalla la cantidad de gramos de ZrO₂ que se utilizó por cada 6 g (para el 6 %), 8 g (para el 8 %) y 10 g (para el 10 %) de ácido poliláctico. Para la notación que se utilizó, la primera parte corresponde a la concentración de PLA

que se usó, la segunda parte al cociente entre la cantidad de gramos utilizados de PLA con la cantidad de gramos de óxido de circonio y la tercera parte al tiempo de depósito , es decir, si se tiene la muestra PLA 6 % -6-15 min, significa que es una concentración de 6 % de PLA, que el cociente PLA/ZrO₂ fue 6, y que el tiempo de depósito fue de 15 minutos.

III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.1 Técnicas de caracterización.

La caracterización de un material tiene como objetivo determinar las propiedades del material de manera cualitativa y en algunos casos de manera cuantitativa. Dependiendo de la técnica de caracterización que se utilice se pueden determinar las propiedades químicas, físicas y biológicas (en caso de un biomaterial) del material, así como su morfología superficial o interna. En este trabajo se utilizó la técnica de difracción de rayos X para determinar si los materiales eran amorfos, cristalinos o semicristalinos, y en el caso del óxido de circonio se determinó el tamaño de cristalito y con el difractograma se comprobó la pureza del óxido de circonio y la formación del compuesto PLA/ZrO₂.

Por medio de la microscopía electrónica de transmisión (MET o TEM por sus siglas en inglés) se determinó la naturaleza policristalina del óxido de circonio y se observó el tamaño de los aglomerados mientras que por microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) se obtuvo la morfología superficial del PLA y del compuesto PLA/ZrO₂.

Utilizando la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno y los modelos de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y de Barret, Joyner y Halenda (BJH) se determinó el área superficial y la porosidad del óxido de circonio y del compuesto PLA/ZrO₂. Para el caso de las fibras de PLA y del compuesto PLA/ZrO₂, mediante análisis de microtensión se determinaron las propiedades mecánicas, además, mediante el análisis del ángulo de contacto, se determinó la mojabilidad de los materiales.

Por espectroscopia infrarroja (FTIR) considerando la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre átomos, se determinaron enlaces importantes entre los átomos del óxido de circonio, el ácido poliláctico y entre el compuesto.

Las propiedades térmicas del ZrO_2 , del PLA y del compuesto PLA/ZrO_2 se determinaron mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la figura 3.1 se especifican las regiones que se utilizaron para cada una de las caracterizaciones del PLA y del compuesto PLA/ZrO_2 . En cada plantilla se pudieron dibujar cuatro probetas las cuales se colocaron de forma horizontal como se muestra en la figura, la parte del centro de la plantilla se consideró para las pruebas de TGA, DSC, DRX, SEM, FTIR y las partes que se encontraban cerca de las probetas se consideraron para las pruebas de ángulo de contacto y BET.

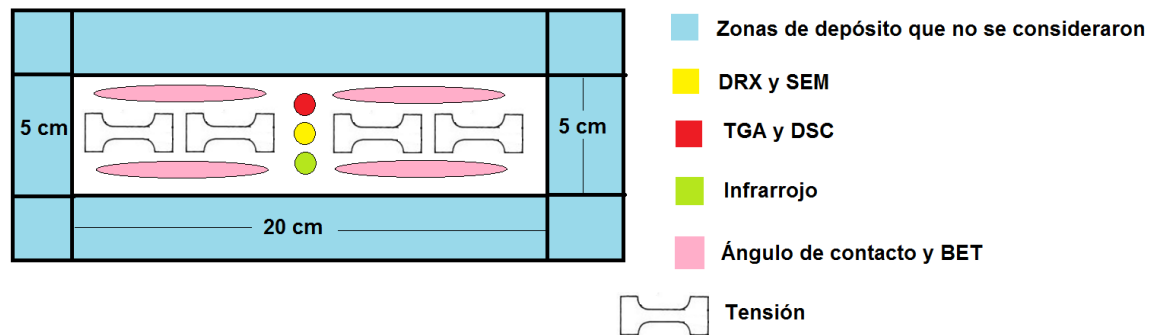


Fig.3.1 Zonas que se consideraron para la caracterización del PLA y del compuesto PLA/ZrO_2 . Las zonas de los extremos no se consideraron para ninguna caracterización debido a que no mostraban una uniformidad en el grosor.

3.2 Difracción de rayos X y ley de Bragg.

Los rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen en 1895, recibiendo por este descubrimiento el premio Nobel en 1901. Son un tipo de radiación electromagnética con una longitud de onda entre 0.001 y 10 nm, aunque para el caso de la espectroscopia por difracción de rayos X, el intervalo de longitud de onda que se utiliza es de 0.01 a 2.5 nm. En la figura 3.2 se muestra el esquema de un tubo convencional de rayos X. ^[51]

Debido a la naturaleza ondulatoria de los rayos X, estos pueden experimentar una desviación al momento de encontrarse con un obstáculo o al pasar por una rejilla,

fenómeno que se conoce como difracción y que genera una superposición de las ondas las cuales interfieren de forma destructiva y constructiva. La superposición constructiva se dará cuando la diferencia de caminos ópticos recorridos por las ondas sea un múltiplo entero de su longitud de onda. Una condición importante para que se dé la difracción de los rayos X, es que los centros dispersores y las distancias sean del mismo orden que el de la longitud de onda de los rayos X y esto ocurre en un cristal, ya que los átomos se encuentran ordenados periódicamente y separados a distancias del orden de los angstroms. [51-52]

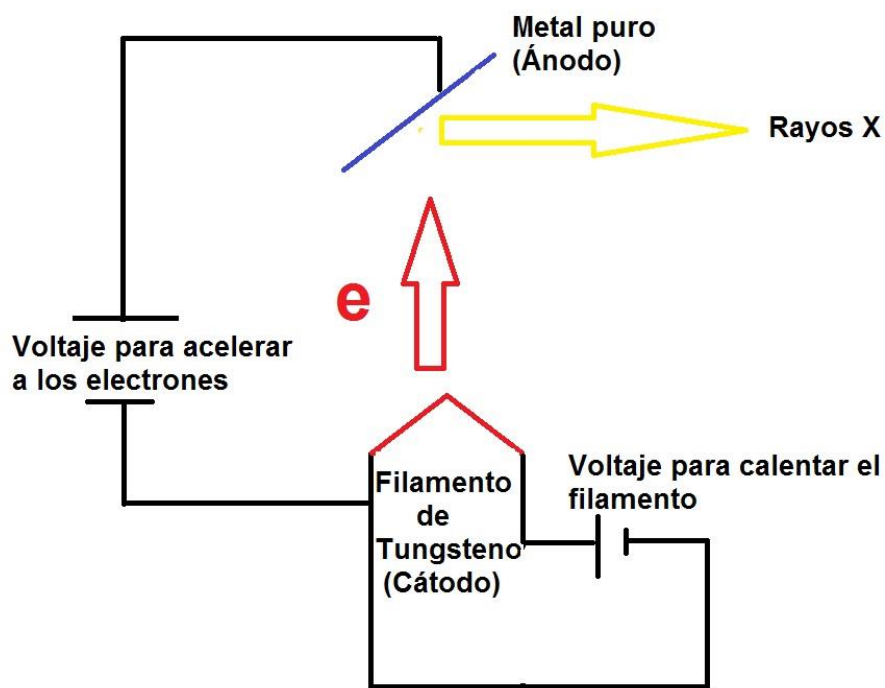


Fig. 3.2 Tubo convencional de rayos X. Los electrones son acelerados desde el filamento hasta el bloque de metal mediante una fuente de potencial que puede variar entre 10 kV - 100 kV y son frenados abruptamente por la interacción que sufren con el núcleo del metal o debido a la excitación de los átomos constituyentes a nivel electrónico, lo que genera la emisión de un rayo característico desde el bloque metálico el cual se dirige a través de una delgada ventana de berilio (Be), emergiendo un haz primario de rayos X.

El esquema mostrado en la figura 3.3, corresponde al arreglo de los átomos en un cristal cuyos planos se encuentran separados por una distancia d . Sobre el cristal

se hace incidir un haz colimado de rayos X con longitud de onda λ y el cual forma un ángulo θ con los planos atómicos. Debido a que el orden del tamaño de los átomos coincide con la longitud de onda del haz, este último se difracta. Bragg observó que la geometría de dicha difracción era análoga a la que ocurría cuando la luz incidía sobre un espejo plano. Se planteó la idea de suponer que la reflexión se originaba por unos “espejos” imaginarios formados por los planos de átomos de la red cristalina. Como este fenómeno se da en todas las capas debido al gran poder de penetración que tienen los rayos X ocurre que las reflexiones procedentes de la capa n interfieren con todas las capas superiores, pero como se dijo anteriormente solo existirá una reflexión coherente o constructiva, cuando la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda sea un número entero de la longitud de onda. En la figura 3.3a se puede observar que el haz incidente y el haz reflejado recorren una mayor distancia en el segundo plano que en el primero, sean dichos segmentos \overline{AB} y \overline{BC} (segmentos en azul), respectivamente, entonces matemáticamente la reflexión coherente existirá cuando:

$$\overline{AB} + \overline{BC} = n\lambda ; n = 1,2,3,\dots$$

Por trigonometría, se observa que dichos segmentos son del mismo tamaño ($\overline{AB} = \overline{BC}$) y además se pueden relacionar con la distancia interplanar y con el ángulo de incidencia mediante la expresión ($\overline{AB} = d\sin\theta$) como se muestra en la figura 3.3b. Sustituyendo esta expresión en la ecuación anterior, se obtiene que:

$$d\sin\theta + d\sin\theta = n\lambda \Rightarrow 2d\sin\theta = n\lambda ; n = 1,2,3,\dots$$

Debido a que desde el punto de vista de la difracción de rayos X, no existe diferencia entre la difracción de primer orden de la familia de planos $\{nh, nk, nl\}$ y la reflexión de orden n de la familia de planos $\{h, k, l\}$, se elimina de la ecuación anterior el factor n y se obtiene lo que se conoce como la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = \lambda \dots\dots \text{Ec. 2}$$

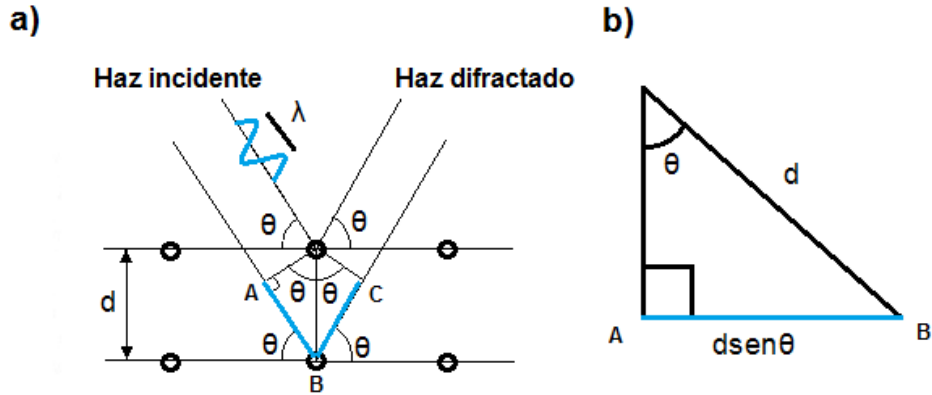


Fig. 3.3 Reflexión de un haz de rayos X.

Los difractogramas arrojan tres importantes resultados los cuales son:

Posición de los picos: Se expresa en función de θ , Depende únicamente del sistema cristalino y de los parámetros de red.

Intensidad de los picos: Corresponde a la altura de los picos donde el pico más alto se considera para reescalar a los demás, considerando que su altura equivale al 100. Depende de factores como la polarización, la estructura, la multiplicidad, la geometría (Factor de Lorentz), la temperatura y la absorción.

Perfil del pico: Consiste en analizar la anchura y forma de los picos. De la anchura se obtiene el tamaño de los cristalitas utilizando la ecuación de Scherrer^[53] (su deducción se agrega en el apéndice 9A) la cual relaciona al tamaño medio de los cristales (T) con la longitud de onda (λ), el ensanchamiento medio del pico (β), el ángulo de difracción (θ) y una constante (K), mediante la siguiente expresión matemática:

$$T_{2\theta} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \text{Ec.3}$$

3.2.1 Realización de la prueba de difracción de rayos X.

La prueba de difracción de rayos X se realizó con apoyo de la M. en C. Adriana Tejeda Cruz en el Laboratorio de Difracción de Rayos "X" del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Para determinar las fases cristalinas del óxido de circonio se utilizaron las tarjetas JCPDS No. 03-065-0461 y JCPDS No. 00-037-1484, para identificar si existía cloruro de sodio se utilizó la tarjeta JCPDS No. 00-005-0628. En el caso del ácido poliláctico se usaron las tarjetas JCPDS No. 00-054-1916 y No. 00-054-1917.

3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).

El avance en el estudio de la difracción electrónica sentó las bases de la que se conocería como microscopía electrónica. Se observó que al acelerar electrones utilizando diferencias de potencial del orden de los kV, éstos tenían asociados una longitud de onda del orden de los picómetros (10^{-12} m). Por ejemplo, un electrón que es acelerado con una diferencia de potencial de 100 kV tiene asociada una longitud de onda de 0.037×10^{-10} m, lo que abrió la posibilidad de considerar a los electrones como una fuente de emisión. Además, los electrones a diferencia de los rayos X pueden ser focalizados debido a dos principios, el primero consiste en que los electrones al interactuar con un campo magnético se mueven debido a la Fuerza de Lorentz y el segundo es la deflexión en la trayectoria de los electrones a un ángulo fijo debido a la presencia de un campo eléctrico donde la deflexión consiste en la desviación de la dirección de la corriente eléctrica. Debido a lo anterior se crea el microscopio electrónico de transmisión (TEM), el cual funciona con los mismos principios que un microscopio óptico pero con la diferencia de utilizar a los electrones en lugar de los fotones como fuente de iluminación y en lugar de estar formado por lentes convencionales, las lentes son electromagnéticas. [1-2,54-55]

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión cuyo esquema se muestra en la figura 3.4, son:

Cañón de electrones: Aquí se produce la emisión de electrones utilizando un filamento de tungsteno doblado en forma de V. Una vez que los electrones son emitidos estos se dirigen hacia un tubo de alto vacío (10^{-4} a 10^{-7} torr).

Se tienen principalmente tres tipos de lentes electromagnéticas, las cuales manipulan los haces permitiendo su focalización y su localización.

Lentes condensadoras: su función es formar el haz después de la emisión de los electrones. Normalmente son dos condensadores, el primero reduce la imagen de la fuente y el segundo obtiene la adecuada intensidad de iluminación.

Plataforma: aquí se coloca la muestra y esta plataforma se sitúa en frente de la lente objetivo.

Lente objetivo: Es la lente más importante del TEM y se encarga de focalizar el haz sobre la muestra. La distancia focal puede variar entre 1 y 5 mm, pero a medida que la distancia focal disminuye la resolución aumenta, por tanto, es muy común utilizar una distancia focal de 1.1 mm.

Lente intermedia: Al aumentar o disminuir la corriente que pasa sobre esta lente, está aumenta o disminuye la imagen.

Lentes de proyección: su función consiste en expandir el haz reflejado hacia la pantalla fluorescente que normalmente es de un material luminiscente.

Cámara de observación: Se coloca junto a la pantalla fluorescente en el fondo de la columna. Sobre un punto marcado cuyo diámetro es de 100 micras se enfoca la imagen y con unos binoculares con un aumento de 6 y 10 X se consigue un

enfoque fino. Para que la imagen sea resuelta ésta debe de ser mayor al diámetro del punto de enfoque.

Cámara fotográfica: Se sitúa debajo de la pantalla fluorescente.

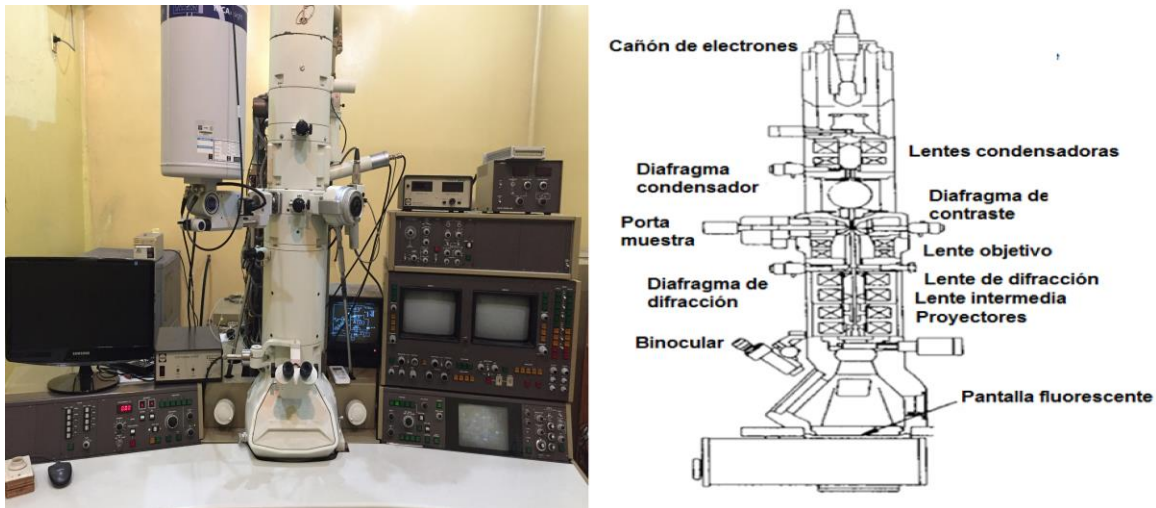


Fig. 3.4 La foto del lado izquierdo corresponde al microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL JEM-1200 EX ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Del lado derecho se muestra el esquema del TEM.

Una aplicación directa del TEM consiste en la determinación de la estructura cristalina de los materiales por medio de la difracción de electrones, ya que un cristal al tener una estructura periódica, ésta actúa como una rejilla de difracción, dispersando los electrones de una manera predecible. Conociendo el patrón de difracción es posible deducir la estructura cristalina que produce dicho patrón de difracción. En la figura 3.5 se agregan los patrones de difracción para un sólido amorfo (a), un monocristal (b) y un policristal (c). En el sólido amorfo se observan anillos concéntricos difuminados y con un espesor amplio, en el monocristal se observan una serie de puntos bien definidos, separados y ordenados, mientras que en el caso de un policristal, el patrón de difracción se verá como anillos concéntricos bien definidos de un espesor pequeño y dentro de los cuales se verán una serie de puntos.

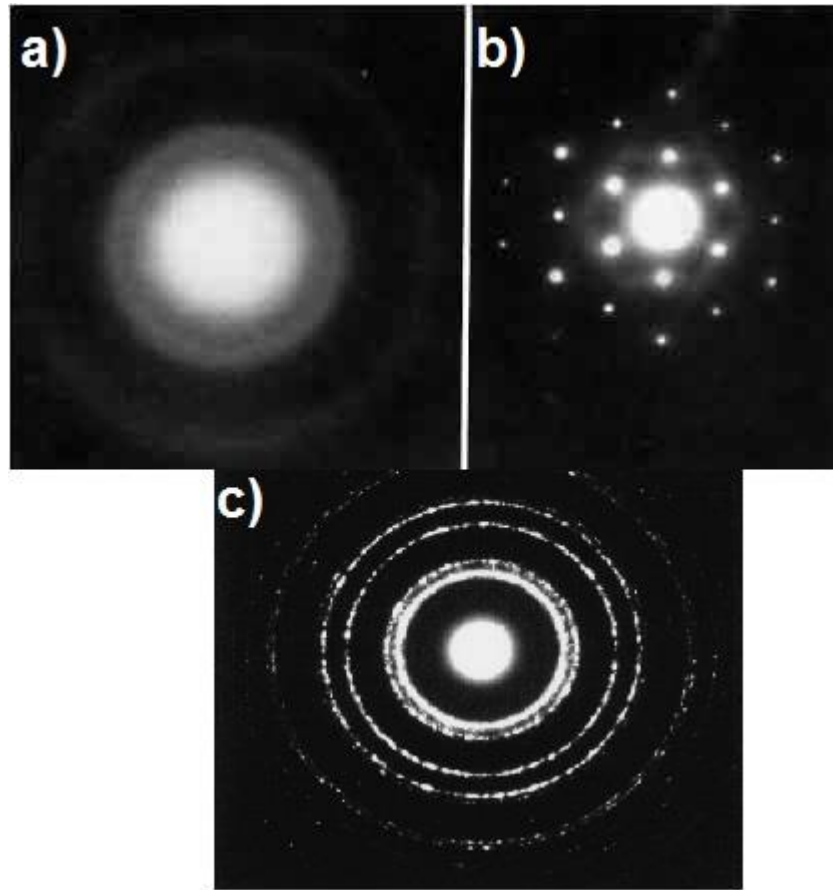


Fig.3.5 Patrón de difracción de electrones para a) material amorfo, material monocristalino b) y material policristalino c).

En el microscopio electrónico de barrido (SEM) se utiliza un campo eléctrico de 1 a 30 kV el cual acelera los electrones. Los electrones salen del cañón y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir el haz que se produce en el filamento. Se utilizan unas bobinas deflectoras que sirven para barrer el haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. El principio fundamental de este microscopio consiste en que al hacer incidir sobre una muestra un haz de electrones enfocado, se emitirá una señal que podrá ser registrada en una pantalla mediante tubos catódicos.

En el SEM se tienen algunas componentes similares al TEM pero otras o son completamente diferentes o realizan diferentes funciones. Una notable diferencia

se encuentra en el portamuestras, el cual tiene la facilidad de moverse en tres direcciones, además de poder ser calentado y/o enfriado. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. El SEM cuenta con un sistema de amplificación que recoge esta información mientras el haz de electrones barre la muestra. [1-2,54-55]

La resolución en óptica se entiende como la capacidad que tiene un sistema para discernir dos objetos que se encuentran separados una cierta distancia y el límite de resolución es la distancia más pequeña en la cual el sistema puede observar dicha separación. En el SEM la resolución depende del diámetro del haz de electrones que incide sobre la muestra. Este diámetro se puede minimizar adecuado la tensión de aceleración, la corriente del haz y la distancia de trabajo lente-muestra. Además, la resolución también depende de la naturaleza de la muestra y del tipo de señal que se utilice para obtener la imagen. Una de las características fundamentales del SEM es que tiene una gran profundidad de campo lo que permite realizar observaciones especiales de la muestra. [54-55]

3.3.1 Realización de las pruebas de TEM y SEM.

La técnica TEM sólo se utilizó para caracterizar al óxido de circonio, ya que en el caso del ácido poliláctico el grosor de las muestras era superior a los 100 nm. Para el óxido de circonio se determinaron las direcciones preferenciales de crecimiento de los cristales usando el patrón de difracción de electrones obtenido por TEM. El voltaje que se utilizó fue de 110 kV lo que equivale a una longitud de onda de $0.0353 \times 10^{-10} \text{m}$ y la distancia focal fue $L=100 \text{ cm}$. Para obtener las distancias interplanares y con ello los índices de Miller, se utilizó la siguiente ecuación:

$$Rd_{(hkl)} = \lambda L \dots \text{ Ec. 4}$$

Donde $d_{(hkl)}$ es la distancia interplanar asociada con la dirección (hkl), R el radio medido, L la distancia focal y λ la longitud de onda asociada al voltaje utilizado. Una vez que se determinó la distancia interplanar se buscó el valor de los índices que correspondían a dicha distancia en las tarjetas de difracción correspondientes al óxido de circonio en la fase cúbica y monoclinica y se indexaron los valores.

La microscopía de barrido se utilizó para determinar la morfología del ácido poliláctico puro y del compuesto PLA/ZrO₂. Para poder realizar la caracterización las muestras se recubrieron con partículas de oro. La micrografía de las muestras se analizó con la ayuda del software ImageJ.

Las micrografías del SEM se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7600 ubicado en el Laboratorio Universitario de Microscopia Electrónica (LUME) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM con el apoyo del Dr. Omar Novelo Peralta mientras que las micrografías del TEM se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-1200EX con el apoyo del Ing. Carlos Flores Morales.

3.4 Ensayo de tensión.

La prueba de microtensión consiste en aplicar una fuerza uniaxial en sentidos opuestos a una serie de probetas con medidas estandarizadas hasta provocar la fractura de la probeta. Relacionando cada esfuerzo con la deformación que sufre el material, se genera una curva denominada esfuerzo vs deformación en la cual el eje de las abscisas corresponde a la deformación y el eje de las ordenadas al esfuerzo. El uso del esfuerzo en lugar de la fuerza aplicada en el eje de las ordenadas es para generar una independencia en las dimensiones de las probetas. Dicho esfuerzo se define como la magnitud de la fuerza aplicada (F) por unidad de área transversal (A) y matemáticamente se denota como: ^[56-59]

$$\sigma = \frac{F}{A} \dots \text{Ec. 5}$$

De acuerdo a las propiedades mecánicas que presente el material se puede clasificar en dos categorías, los materiales dúctiles y los materiales frágiles. Cuando un material es dúctil su deformación es amplia antes de la ruptura, mientras que cuando el material es frágil el alargamiento que sufre es pequeño, antes de que ocurra su ruptura.

La figura 3.6 muestra un diagrama común de esfuerzo vs deformación, en donde se pueden identificar las diferentes zonas. En el diagrama se indican cinco puntos importantes los cuales se explican a continuación: ^[7,57-59]

Punto a: se conoce como límite de proporcionalidad. La pendiente del segmento de recta que va desde el punto 0 hasta el a se conoce como módulo elástico o módulo de Young e indica la relación de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación. Esta zona es conocida como elástica porque el material después de dejar de ser sometido a la fuerza recupera su forma original.

Punto b: se conoce como límite elástico o límite de fluencia. Este punto indica el límite de la zona elástica y el inicio de la zona de fluencia. En esta parte el material al ser descargado no recupera su forma original y sufre una deformación permanente de 0.2%.

Punto c: se conoce como punto de fluencia. Indica el final de la zona de fluencia que es la parte en la que el material sufre un considerable alargamiento mientras que el esfuerzo se mantiene constante o sufre cambios relativamente pequeños.

Punto d: es conocido como el esfuerzo máximo el cual muestra la resistencia del material. Es el punto más alto en el eje de las ordenadas a partir del cual el material experimenta una falla lo que hace que el esfuerzo empiece a disminuir hasta llegar al punto de ruptura. La zona comprendida entre el esfuerzo máximo y el esfuerzo de ruptura se conoce como estricción, que es el proceso en el cual los esfuerzos se concentran en el centro de la probeta hasta generar la ruptura de ésta.

Punto e: conocido como esfuerzo de ruptura, corresponde a la fractura de la probeta. A partir de este punto el esfuerzo cae de manera significativa debido a la falta de resistencia de la probeta.

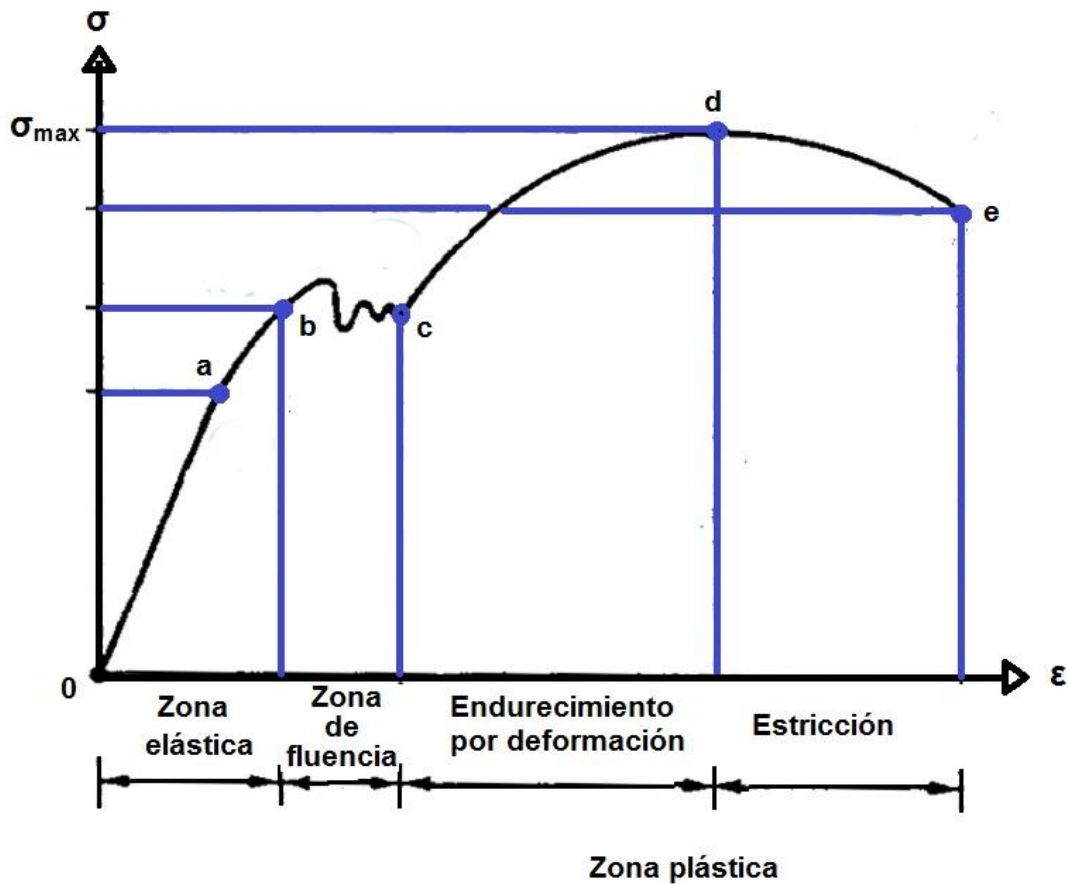


Fig. 3.6 Curva de esfuerzo vs deformación en donde se muestran las cuatro zonas marcadas por los cinco puntos característicos, límite de proporcionalidad (a), límite elástico (b), punto de fluencia (c), esfuerzo máximo (d) y esfuerzo de ruptura (e).

En un polímero se puede producir una deformación elástica y una deformación plástica. En la deformación elástica las cadenas del polímero se estiran debido a la acción de la carga. En la deformación plástica ocurre un proceso más detallado el cual se ejemplifica en la figura 3.7. El punto 1 corresponde a dos lamelas de un polímero semicristalino antes de ser sometidas a la acción de la carga. Al momento de someter el polímero a la acción de la carga, las cadenas del polímero en la región amorfa se deslizan entre si y se alinean en dirección a la carga, lo

cual se ejemplifica con el punto 2. Debido al aumento de la carga las lamelas se inclinan para alinearse en la dirección de la carga al igual que ocurrió con la parte amorfa, lo cual se observa en el punto 3. En el punto 4 se muestra el desprendimiento de algunas partes cristalinas de la lamela las cuales se mantienen unidas por cadenas. Por último, en el punto 5 se observa la orientación en dirección de la carga tanto de los bloques como de las cadenas induciendo como resultado de la tensión una estructura perfectamente orientada. [57-59]

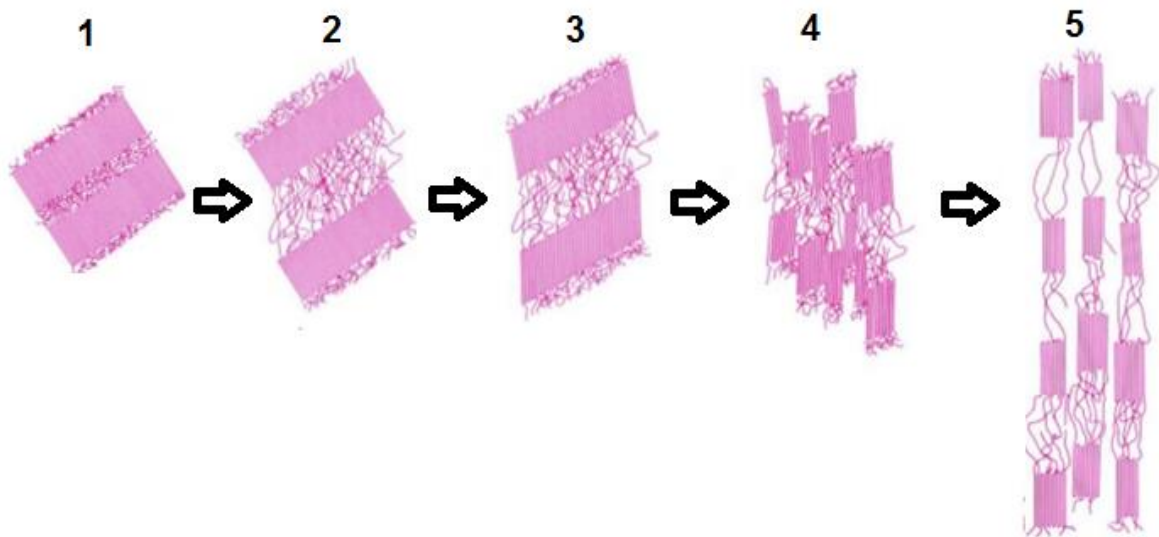


Fig. 3.7 Pasos de la deformación plástica en un polímero semicristalino.

Los factores más importantes que influyen en las propiedades mecánicas de los polímeros semicristalinos son la temperatura, el peso molecular, el grado de cristalinidad y el performado. El aumento en la temperatura genera un decremento en la resistencia a la tensión. Por otro lado, mientras mayor es el peso molecular mayor es la resistencia a la tensión, además de que a medida que aumenta la cristalinidad también lo hace el módulo de Young.

3.4.1 Realización de la prueba de tensión.

Para la realización del ensayo de tensión se utilizó una máquina de prueba universal INSTRON, modelo 1125. La velocidad de cruceta utilizada fue de 10 mm/min, la temperatura del laboratorio fue 20 °C y la humedad del 67 %. Las mordazas se colocaron a una distancia de 25.4 cm y la carga que se utilizó fue 50 kgf. Los datos fueron obtenidos por la interfaz Instron 55 R de IX Series Software 8.30.00 Instron. Las probetas se cortaron de acuerdo a la norma ASTM-D1708 y las dimensiones de las probetas se muestran en la figura 3.8c junto a la imagen del equipo 3.8a y la distancia entre las mordaza 3.8b. La prueba de tensión se realizó con el apoyo del M. en C. Eliezer Hernández Mecinas en el Laboratorio de Pruebas Mecánicas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. ^[60]

Se cortaron 8 probetas para cada porcentaje de concentración del PLA puro (6 , 8 y 10 %) y para cada tiempo de depósito (15, 30, 45 y 60 min), es decir, al final se tuvieron 32 probetas para 6 %, 32 probetas para 8 % y 24 probetas para 10% (ya que el polímero no se pudo formar para el tiempo de depósito de 15 minutos). Se obtuvo para cada probeta el módulo de Young, la tensión de la carga última, la deformación máxima y la tenacidad, pero se reportó sólo el promedio de las 8 probetas. Para promediar a las probetas se consideró que la fractura ocurriera en el centro, como se muestra en la figura 3.9. La incertidumbre se calculó considerando la Student's t distribution de la siguiente manera:

$$I = \frac{D.E}{\sqrt{n}} \times 1.86 \dots \text{Ec. 6}$$

Donde I es la incertidumbre, D.E. es la desviación estándar, y n el número de probetas.

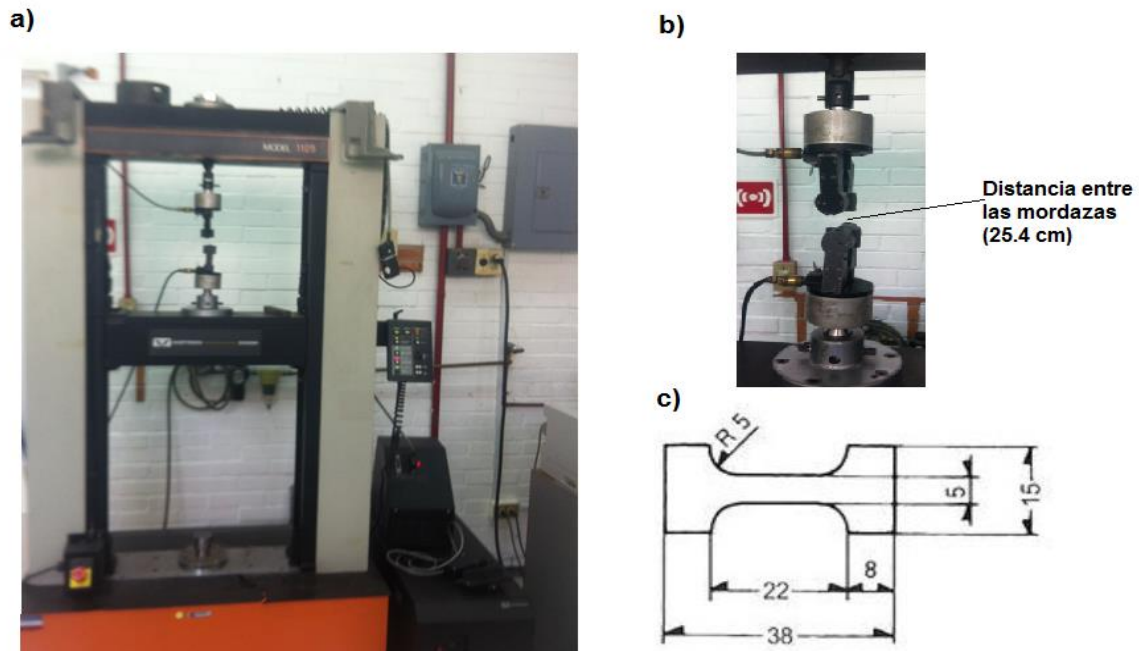


Fig. 3.8 Imagen de la máquina de prueba instrumental INSTRON, modelo 1125 a). Carga de 50 kg_f y distancia entre las mordazas (25.4 cm) b). Dimensiones en milímetros de las probetas para pruebas de microtensión bajo la norma ASTM-D1708 c).

Se hizo lo mismo para los compósitos de PLA/ZrO₂. Se cortaron 8 probetas para cada uno de los tiempos de depósito, teniendo 32 probetas para cada uno de los compósitos del 6 % (PLA 6 % - 6,12, 24), 8 % (PLA 8 % - 6,12, 24) y 10 % (PLA 10 % - 6,12, 24). Los datos reportados corresponden al promedio de las probetas para cada una de las concentraciones y la incertidumbre se calculó considerando la ecuación 6. Además, en la figura 3.9 se muestra el tipo de fractura en las probetas que se consideró para realizar el promedio (a) y el tipo de fractura que no se consideró (b).

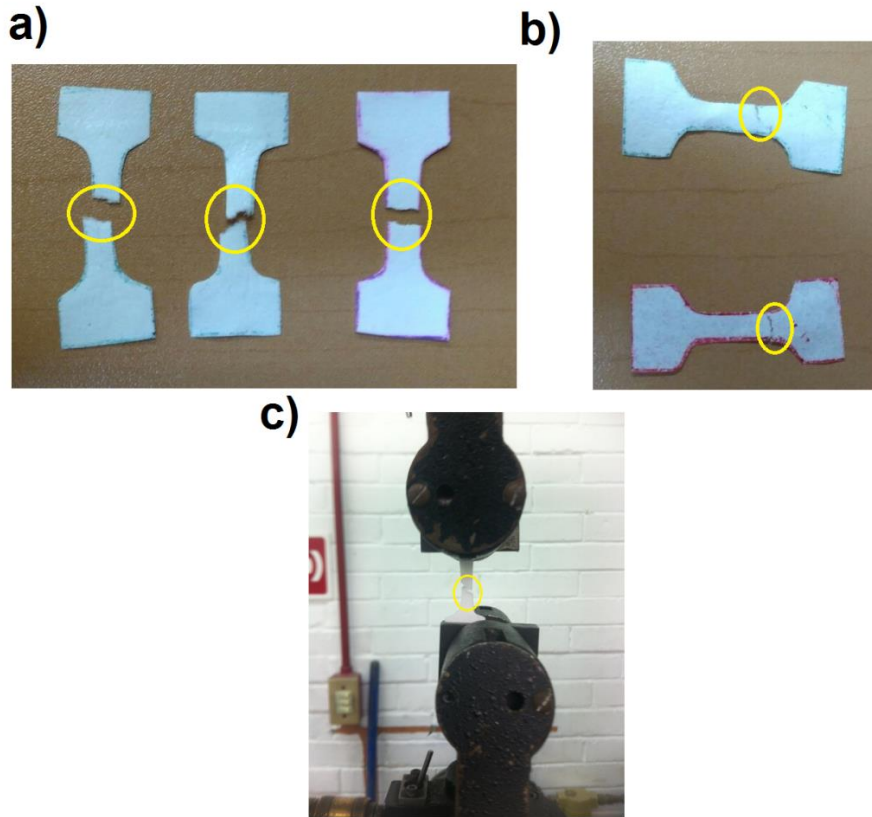


Fig. 3.9 Probetas que se consideraron para el estudio ya que la fractura se hizo en el centro a). Probetas cuyos datos no se consideraron ya que la fractura no se dio en el centro b). Fractura de una probeta durante el ensayo de tensión c).

3.5 Ángulo de contacto y mojabilidad.

El ángulo de contacto es el ángulo que forma la superficie de un líquido al tocar a la superficie de un sólido. El ángulo de contacto (θ) depende de las fuerzas cohesivas y adhesivas del sólido así como de las fuerzas adhesivas del líquido. Estas fuerzas son tensiones superficiales entre cada una de las tres interfaces; sólido-líquido (Γ_{SL}), sólido-gas (Γ_{SG}) y líquido-gas (Γ_{LG}), las cuales se muestran en la figura 3.10. La relación entre estas tensiones está dada por la ecuación de Young: ^[61-62]

$$\Gamma_{SG} - \Gamma_{SL} = \Gamma_{LG} \cos\theta \quad \dots \text{Ec.7}$$

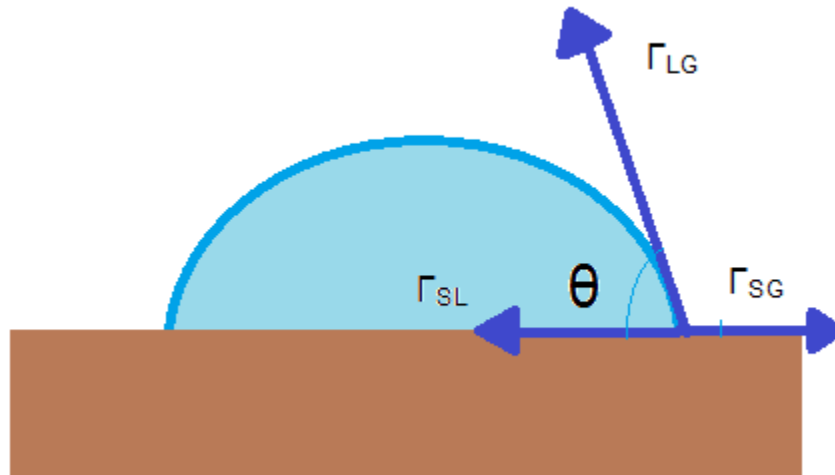


Fig. 3.10 Vectores correspondientes a las tensiones superficiales y ángulo de contacto.

Se conoce como mojabilidad a la capacidad que tienen los sólidos para formar interfaces comunes. Dicha mojabilidad se denota con la letra griega μ y se define como el coseno del ángulo de contacto:

$$\mu = \cos\theta \dots \text{ Ec. 8}$$

Que al ser sustituido en la ecuación de Young, se obtiene que:

$$\frac{\Gamma_{SG} - \Gamma_{SL}}{\Gamma_{LG}} = \mu$$

Cuando $\Gamma_{SG} > \Gamma_{SL}$ la mojabilidad es positiva y por tanto el ángulo de contacto es mayor a cero y menor a noventa grados ($0 < \theta < 90^\circ$). En este caso, se dice que el líquido moja al sólido y la superficie se denomina hidrófila. Por el contrario, cuando $\Gamma_{SG} < \Gamma_{SL}$ la mojabilidad es negativa y por tanto el ángulo de contacto es mayor a noventa y menor a ciento ochenta grados ($90^\circ < \theta < 180^\circ$), las superficies que cumplen con esto se denominan hidrófobas y se dice que el líquido no moja al sólido. [63-65]

El método más común para determinar el ángulo de contacto y la tensión superficial del líquido con el gas se denomina gota sécil (SD), el cual consiste en colocar una gota de un líquido del cual se conoce su tensión superficial (por

ejemplo agua) sobre la superficie del sólido, la cual se encuentra de manera horizontal y mediante un equipo de video se obtienen imágenes de la gota las cuales posteriormente se analizan para determinar sus dimensiones. La gota se puede producir a través de un capilar o in situ. Debido a que el ángulo de contacto varía en función del tiempo, se puede medir en gotas estáticas o en gotas dinámicas. Las gotas estáticas son convenientes para determinar la variación del ángulo de contacto con respecto al tiempo ya que su medida se basa en la premisa de que después de un determinado tiempo las gotas alcanzarán una condición de equilibrio, lo que indica que el ángulo de contacto cambia conforme el tiempo aumenta hasta alcanzar la condición de equilibrio. Como la medida del ángulo estático se hace sobre la misma parte de la muestra, un error común en el ángulo se produce por la alteración de la muestra debido a irregularidades locales, dicho error se puede corregir haciendo la medida sobre diferentes partes del material y promediando los ángulos obtenidos. ^[61,63-65]

Cuando el líquido tiene la capacidad de penetrar al material debido a la porosidad o a que el material es absorbente, el ángulo de contacto cambia constantemente como función del tiempo. Se puede producir un aumento en el tamaño del ángulo de contacto (ángulo de avance) o una disminución (ángulo de retroceso). En los ángulos de contacto dinámicos se describen las interacciones en el límite entre líquido y sólido mediante una secuencia de imágenes. Es decir, en el ángulo de contacto dinámico se determina la razón de cambio que existe entre el ángulo y el tiempo.

3.5.1 Realización de la prueba de ángulo de contacto y mojabilidad.

Sobre diferentes partes de las fibras de PLA y del compuesto PLA/ZrO₂, se depositaron 10 gotas de agua deionizada con un volumen de 4 µL por gota. Para controlar la caída de la gota y el volumen, se utilizó el programa Drop Volume Control. El recipiente en el que se colocaron las muestras y se depositaron las gotas se encontraba a una temperatura constante de 36°C. Se utilizó un termopar

para medirla y se mantuvo cerrado durante el experimento para evitar la transferencia de energía. Se eligió dicha temperatura porque es la que corresponde a la del cuerpo humano.

La distancia entre la punta del gotero y la muestra fue de un centímetro. Se grabó cada una de las gotas con una cámara modelo Rainbow CS Japón con una lente L 3.3-8 mm 1:1.4. Para el análisis de la gota se tomó una captura de pantalla del video, un minuto después de depositar la gota. Se eligió este tiempo porque era el necesario para que la gota alcanzara el equilibrio. Con el programa ImageJ se analizaron los ángulos derecho e izquierdo con una precisión de 0.001° y para cada una de las muestras se reportó el promedio de las 20 gotas. Dicha prueba se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM con apoyo del M. en C. Salvador López Morales.

3.6 Técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.

Esta técnica es una espectroscopía de absorción que utiliza la región del espectro electromagnético que se encuentra en una longitud de onda entre 7.8×10^{-7} y 1×10^{-3} m la cual se denomina como infrarrojo. Su fundamento consiste en que cada enlace químico de una sustancia tiene frecuencias de onda específicas las cuales dependen de la geometría molecular, las masas atómicas, la energía potencial de la molécula y del acoplamiento vibracional. La luz será absorbida por la molécula cuando su longitud de onda tenga la misma energía que la energía de vibración del enlace. Esta vibración aparecerá en forma de un pico en un gráfico de absorbancia vs número de onda y como un valle en un gráfico de transmitancia vs número de onda siempre y cuando la molécula cambie su momento dipolar durante la vibración. Las vibraciones que tienen frecuencias muy cercanas suelen mostrarse como una sola banda y las que no tienen una intensidad muy fuerte, normalmente no se pueden apreciar como picos. Las vibraciones se pueden dar de seis tipos: estiramiento asimétrico (ν_{as}), estiramiento simétrico (ν_s), tijeras (δ), rotación, giro y meneo. ^[66-68]

Debido a que la banda del infrarrojo (IR) en el espectro electromagnético es amplia, la banda se divide en tres tipos: el IR cercano (NIR), el cual consiste en un número de onda que va de 12800 a 4000 cm^{-1} , el IR medio que abarca desde 4000 hasta 400 cm^{-1} y que es normalmente el rango que se utiliza para realizar el estudio del material y por último el IR lejano que se localiza entre 400 -10 cm^{-1} . Es importante indicar que la longitud de onda tiene como unidad en el sistema internacional al metro, así que, cuando se expresa en cm^{-1} se está hablando del recíproco de la longitud de onda, es decir, un número de onda de 4000 cm^{-1} corresponde a una longitud de onda de 2.5×10^{-6} m.

El método típico del IR consiste en generar un haz de infrarrojo, el cual se divide en dos, uno incide sobre la muestra y el otro sobre una sustancia que se utiliza como referencia. Esta referencia evita que los resultados finales se vean afectados por fluctuaciones de energía eléctrica y que en caso de que exista un disolvente los efectos de éste se anulen. Los dos haces se reflejan regresando al detector, comparando las señales y registrando los datos. Para obtener los resultados con mayor velocidad se utiliza la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En este caso no se registran los datos variando la frecuencia de la luz infrarroja, sino que la luz con todas las longitudes de onda de la pista, se guía a través de un interferómetro el cual transforma la señal medida en un interferograma. ^[69-72]

Una limitación importante de esta técnica se da en los óxidos ya que éstos absorben señales debajo de 1000 cm^{-1} lo que genera una interferencia con las señales superficiales. Otra limitación es que el IR no puede penetrar a través del agua, ya que el agua absorbe la radiación IR.

3.6.1 Realización de la prueba de infrarrojo por transformada de Fourier.

La prueba se realizó utilizando un espectrómetro Shimadzu IR Affinity-1S de transformada de Fourier infrarroja (FTIR) con un rango de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . En la figura 3.11 se muestra el espectrómetro utilizado el cual se

encuentra en el laboratorio a cargo de la Dra. Guadalupe Valverde en la unidad CICATA - Legaria del IPN.

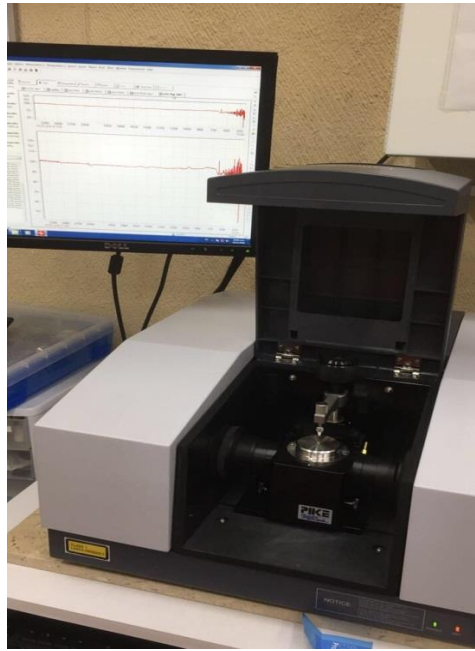


Fig 3.11 Espectrómetro Shimadzu IR Affinity-1S ubicado en la unidad CICATA-Legaria del IPN utilizado para determinar el espectro de transmitancia de la circonia, las fibras de PLA y del compuesto PLA/ZrO₂.

3.7 Isotermas de adsorción y desorción de N₂.

A la relación que existe entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido como función de la presión del gas cuando éste se encuentra a temperatura constante se le conoce como isoterma de adsorción. La adsorción puede ser física (fisisorción) o química (químisorción). En la primera, las fuerzas presentes son de Van der Waals además de que existe una formación de multicapas y el adsorbato conserva su identidad, mientras que en la segunda, las fuerzas presentes son similares a las que existe en los enlaces químicos, se forman monocapas y el adsorbato pierde su identidad. El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción.^[73]

De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) las isothermas físicas de adsorción y desorción se pueden clasificar en 6, las cuales se muestran en la figura 3.12. [74-75]

Las isothermas tipo II, III y VI no presentan histéresis, es decir, la curva de adsorción coincide con la de desorción lo que indica que no existe porosidad en el material. Además, en las curvas tipo II y VI la interacción entre la superficie de la muestra y el adsorbato es relativamente fuerte mientras que en la curva de tipo III la interacción es débil. En el caso de las curvas tipo IV y V, se puede apreciar que la isoterma de adsorción no coincide con la isoterma de desorción, lo que indica una histéresis la cual está relacionada con la porosidad del material. En la curva del tipo IV existen mesoporos (poros de diámetro entre 2 y 50 nm), mientras que en la curva del tipo V existen mesoporos y microporos. La interacción entre la superficie de la muestra y el adsorbato es relativamente fuerte para el tipo IV y débil para el tipo V. La isoterma tipo I, también indica una microporosidad del material aunque exista una coincidencia entre las isothermas de adsorción y desorción. Cabe resaltar que en el caso de que el gas que se utilice sea el nitrógeno, las curvas que se pueden obtener son del tipo I (material microporoso), II (material no poroso) o IV (material mesoporoso). [74-75]

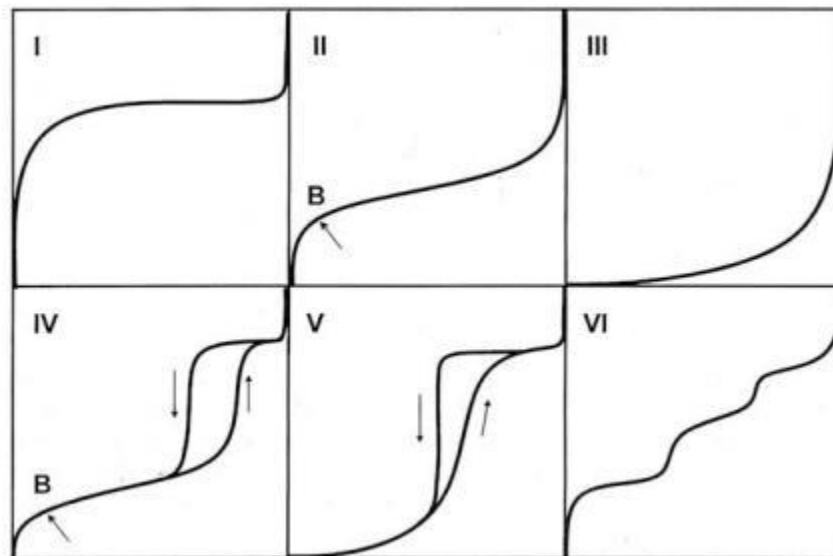


Fig. 3.12. Clasificación de la IUPAC para las isothermas físicas de adsorción y desorción.

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller deriva en la ecuación conocida como BET debido a las iniciales de los nombres de los investigadores la cual fue reportada por primera vez en 1938 y es utilizada para determinar el volumen de la monocapa de gas del adsorbato lo cual sirve para determinar el área superficial del adsorbente.

La ecuación BET se basa en las siguientes hipótesis:

1. La superficie es energéticamente homogénea.
2. No existe interacción lateral entre las moléculas adsorbidas.
3. La energía de adsorción a partir del segundo nivel es la misma en todos los niveles.

Con estas suposiciones se llega a la ecuación BET y la gráfica $\frac{P}{V_a(P_0 - P)}$ contra

$\frac{P}{P_0}$ es conocida como la curva BET:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \dots \text{ Ec. 9}$$

Donde P es la presión, P₀ es la presión de saturación del adsorbato, V_a es el volumen del gas adsorbido a la presión P, V_m el volumen correspondiente a la monocapa y la constante C que se obtiene con la ecuación:

$$c = A e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$$

Con A una constante, E₁ el calor medio de adsorción en la primera capa, E_L el calor de licuefacción del adsorbato, R la constante de los gases ideales y T la temperatura.^[74-75]

Ya que se tiene el valor del volumen de la monocapa se obtiene el área de la superficie (BET) de la muestra utilizando la ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \frac{v_m AN}{M} \dots \text{Ec.10}$$

Donde A es el número de Avogadro (6.022×10^{23}), N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2) y M es el volumen molar del gas.

El modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda en 1951 conocido como modelo BJH debido a las iniciales de los creadores se utiliza para calcular el diámetro y volumen de los poros cuando se presenta una histéresis de tipo IV. El modelo se basa en la ecuación de Kelvin

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \dots \text{Ec.11}$$

Donde r_m es el radio del capilar (consiste en la diferencia entre el radio del poro con el radio de la capa adsorbida), γ es la tensión superficial, V_L volumen molar del líquido adsorbente, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Si se supone que el poro tiene forma de cilindro y que el radio del poro es igual al radio del capilar y se consideran la tensión superficial y el volumen molar del nitrógeno a una temperatura de 77 K, la ecuación de Kelvin se puede expresar como:

$$r_m = \frac{0.953}{\ln \left(\frac{p}{p_0} \right)} \dots \text{Ec. 12}$$

El modelo BJH se basa en el llenado en multicapa y en que el adsorbente consiste de poros cilíndricos. Su principal suposición es que el llenado del poro al final de la isoterma se da por medio del nitrógeno líquido. En este modelo la curva de distribución de poro se expresa como el cambio en el porcentaje del volumen de poro contra su radio. De este modelo se pueden determinar el volumen (V_p) y el área del mesoporo (a_p) así como la distribución de la curva y la distribución del pico del mesoporo ($d_{p \text{ peak}}$ o $r_{p \text{ peak}}$). [74-75]

3.7.1 Realización de la prueba de adsorción y desorción de nitrógeno.

Para la prueba se utilizó una máquina modelo MINISORP II de la marca BEL-Japan ubicada en el laboratorio a cargo del Dr. Heriberto Pfeiffer en el IIM de la UNAM y la cual se muestra en la figura 3.13. La temperatura de adsorción del nitrógeno fue de 77 K, la presión de saturación del vapor fue 81.741 kPa y la superficie de la sección transversal de adsorción fue 0.162 nm². Las muestras se desgasificaron previamente utilizando una temperatura de 150 °C para la circonia y 60 °C para el caso de las fibras. En ambos casos se utilizó una presión de 10⁻⁵ bares y el tiempo fue de 24 h.

Debido a la disponibilidad de la máquina, así como a la preparación de los materiales, no fue posible realizar la prueba a todas las muestras, así que se optó por analizar el óxido de circonio, las fibras de PLA 6 , 8 y 10 % para un tiempo de depósito de 30 minutos y se realizó la prueba a los compósitos PLA 10 %-6-30 min, PLA 10 %-12-30 min y PLA 10 %-24-30 min.



Fig. 3.13. Del lado izquierdo se observa la máquina modelo MINISORP II de la marca BEL-Japan. Del lado derecho se tiene la máquina que se utilizó para desgasificar a las muestras utilizando una presión de 10⁻⁵ bares por un tiempo de 24 h.

3.8 Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico es una técnica cuantitativa que consiste en estudiar la variación de la masa de un material en función del aumento de la temperatura, en una atmósfera controlada. Dicha variación de la masa se presenta como un gráfico llamado termograma, donde el eje de las ordenadas corresponde al porcentaje en peso de la masa y el eje de las abscisas a la temperatura. La primera derivada de la curva obtenida en el termograma se utiliza para determinar con claridad las temperaturas de transición térmica. Una transición térmica es el cambio que presenta un material al ser enfriado o calentado. Es importante mencionar que se puede dar una pérdida en la masa la cual se debe a factores como la desorción, el secado o la descomposición del material o una ganancia en la masa la cual está relacionada con una reacción de oxidación. [76-78]

3.8.1 Realización de la prueba TGA.

Para la realización de la prueba se utilizó el equipo TGA Q500 (TA Instruments, U.S.A.). La temperatura inicial se ajustó a 20 °C con una etapa isotérmica de 3 minutos antes de que la temperatura aumentara. Después de la estabilización térmica, se realizó un incremento térmico de 10 °C por minuto hasta que se alcanzó una temperatura final de 1000 °C. Los datos se analizaron usando el software TGA (Universal V4.5A TA Instruments) donde se utilizó la primera derivada del porcentaje de peso (%/ °C) para calcular los puntos de inflexión y determinar la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de descomposición del material.

La prueba se realizó en el Departamento de Ciencias de Diagnóstico y Cirugía, en la Facultad de Odontología de la Universidad de Costa Rica, Costa Rica y en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología del Centro Nacional de Alta Tecnología, San José, Costa Rica con el apoyo de los doctores Daniel Chavarría Bolaños y Roberto Vega Baudrit.

3.9 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

Es una técnica con la cual se pueden determinar los procesos en los cuales ocurren una variación entálpica en un intervalo de temperatura que abarca desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta los 600 °C. Debido a que trabaja en este orden de temperaturas, es una técnica muy útil para estudiar polímeros, ya que la mayoría de las transiciones que sufren los polímeros ocurren en este intervalo de temperaturas. Dichas transiciones térmicas pueden ser de primer orden las cuales involucran calor latente o de segundo orden las cuales representan un cambio en la capacidad calorífica. Las transiciones más importantes en un polímero son: ^[59,76-78]

Vítrea: Desde el punto de vista termodinámico es considerada como una transición de segundo orden ya que corresponde a la segunda derivada de la energía libre de Gibbs. Es una transición isofásica (no existe cambio de fase) exclusiva de la parte amorfa del polímero en el que los movimientos moleculares pasan de un estado vítreo donde las cadenas tienen un movimiento restringido a un estado "gomoso" donde las cadenas tienen un movimiento libre. La temperatura de transición vítrea (T_g) está determinada principalmente por la flexibilidad de la cadena polimérica la cual depende de la estructura química. Es decir, una vez que se supera la temperatura T_g las cadenas que forman al polímero empiezan a tener una gran libertad de rotación interna. La temperatura T_g se puede considerar de varias maneras, la primera que fue la que se consideró en este trabajo corresponde al punto de corte de la línea extrapolada desde la zona vítrea con la bisectriz de la transición trazada por su punto medio, la segunda manera corresponde a la temperatura en el punto de inflexión del termograma y la tercera forma es la temperatura correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico durante la transición.

Fusión: Es considerada como una transición termodinámica de primer orden. Se da cuando un material pasa del estado sólido al líquido debido a la adición de calor. En un polímero cristalino o semicristalino los factores que influyen en la temperatura de fusión (T_m) son dos, las fuerzas intermoleculares que son las

responsables de la agregación molecular y la rigidez o flexibilidad de la cadena. La temperatura de fusión corresponde al punto máximo del pico en la zona de fusión y el área bajo la curva en esa zona corresponde a la entalpía de fusión.

Cristalización: Al igual que la fusión es una transición termodinámica de primer orden. Consiste en la temperatura a la cual el material alcanza la suficiente energía para adoptar una disposición ordenada. Se manifiesta en el termograma como un pico.

Descomposición: Corresponde a la temperatura en la cual el polímero sufre una degradación.

El esquema de la figura 3.15 muestra las transiciones termodinámicas antes mencionadas en una curva DSC para un sistema que absorbe calor del ambiente (endotérmico).

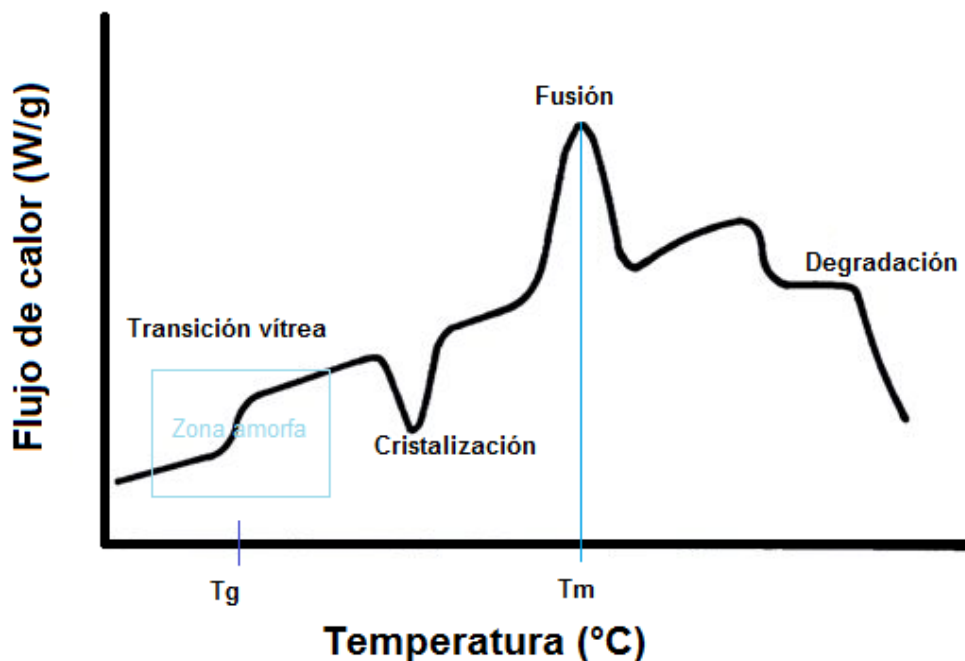


Fig. 3.14. Puntos de transiciones termodinámicas en una curva DSC. Las transiciones fusión y cristalización son consideradas de primer orden, mientras que la transición vítrea es considerada de segundo orden. La degradación consiste en la temperatura a la cual el polímero inicia su descomposición.

3.9.1 Realización de la prueba DSC.

El análisis del calorímetro de barrido diferencial se realizó utilizando un equipo Q20 DSC (TA Instruments, EE.UU.). Se pesaron cuatro miligramos de cada muestra y se prepararon en cápsulas de aluminio estándar DSC. La temperatura inicial se ajustó a 25 °C después de un período isotérmico de 3 min. La exploración térmica se programó con incrementos de 10 °C / min hasta que se alcanzó una temperatura final de 240 °C. Los datos se analizaron usando el software DSC (Universal V4.5A TA Instruments) identificando los puntos de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g).

A partir de los termogramas de DSC, se obtuvieron la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización en frío, la temperatura de fusión (T_m) y al integrar el área bajo la curva de DSC a la temperatura de fusión, se obtuvo el calor de fusión de la muestra (ΔH_m). El grado de cristalinidad (χ_c) se calculó mediante la ecuación:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100 \dots \text{Ec.13}$$

ΔH₀ corresponde al calor de fusión del PLA 100 % cristalino (93.6 J / g).^[68,72]

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN PARA LAS NANOPARTÍCULAS DE ZrO_2 .

A continuación se presentan los resultados obtenidos por difracción de rayos X, TEM, FTIR, análisis TGA e isothermas de adsorción y desorción de N_2 , para el óxido de circonio.

4.1. Difracción de rayos X y tamaño de cristal.

En la figura 4.1 se muestra el resultado obtenido por medio de la difracción de rayos X, para la muestra proveniente de la solución formada por 5 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y 1.5 g de NaOH disueltos en 100 mL de agua deionizada (pH=13), sin realizar la síntesis hidrotermal.

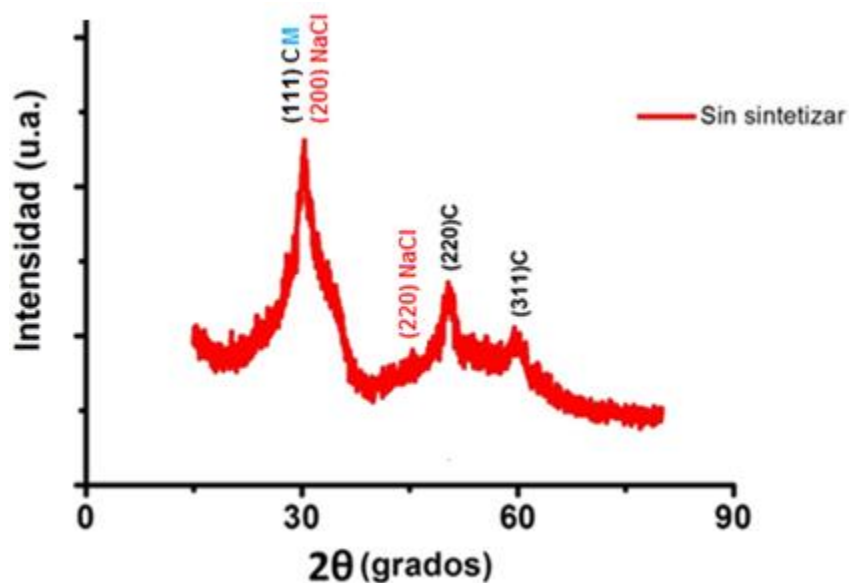


Fig. 4.1 Difractograma de rayos X para la muestra proveniente de una solución con un pH=13 sin sintetizar.

Se observa un patrón de difracción de un material amorfo con ciertas partes cristalinas. El primer pico al no estar bien definido no se puede relacionar directamente con ninguna fase del óxido de circonio o con alguno de los productos de la ecuación 1, pero al observar las tarjetas JCPDS No. 03-065-0461 y JCPDS No. 00-037-1484, correspondientes al ZrO_2 en las fases cúbica y

monoclínica, respectivamente, y a la tarjeta JCPDS No. 00-005-0628 correspondiente al cloruro de sodio, se puede asociar este pico tanto a la difracción del cloruro de sodio en la dirección (200), como a la del óxido de circonio en la dirección (111) para las fases monoclínica y cúbica. La presencia del cloruro de sodio se justifica directamente de la ecuación 1, ya que fue un producto. En el caso del óxido de circonio no fue directamente un producto de dicha ecuación pero como se dijo anteriormente, el hidróxido de circonio es térmicamente inestable, lo que supone se pueda descomponer en productos más simples, siendo uno de estos la circonia. Además, al haber calentado la solución para formar el polvo, algunos hidróxidos se evaporaron, lo que hizo que quedaran partículas y cristales de óxido de circonio, pero dicho calentamiento no fue suficiente para formar una muestra completamente cristalina de circonia. En el difractograma, también se puede ver la presencia de otros picos que están relacionados al óxido de circonio y al cloruro de sodio, corroborando la presencia de estos. Lo importante en este resultado es que sin realizar la síntesis hidrotermal si se pudo obtener óxido de circonio pero este no fue completamente cristalino ni puro.

En el capítulo 2 se describió la forma como se realizaron los lavados cuyo objetivo principal fue eliminar el cloruro de sodio. Para determinar el número de lavados necesario para eliminar dicho cloruro, se decidió hacer cuatro muestras cada una proveniente de una solución con un pH=13. La primera muestra que se denomina sin lavar, corresponde a realizar la síntesis hidrotermal sin hacer ningún lavado previo a la síntesis, mientras que las muestras que se nombran como uno, dos y tres lavados, indican que previo a realizar la síntesis hidrotermal se realizó un lavado, dos lavados y tres lavados, respectivamente. En la figura 4.2 se muestran sus difractogramas de rayos X en los cuales se buscó la presencia del cloruro de sodio utilizando la tarjeta JCPDS No. 00-005-0628. En la muestra sin lavar se observa que los picos con mayor intensidad se encuentran en $2\theta = 27.335, 31.693, 45.450, 56.479$ y 75.304° que corresponden a las orientaciones cristalográficas del cloruro de sodio (111), (200), (220), (222) y (420), respectivamente. En el caso de las muestras con lavados, se aprecian los mismos

picos que en el cloruro de sodio, pero a medida que se aumenta el número de lavados existe una disminución en la intensidad. Lo anterior se puede ver claro en los picos correspondientes a las orientaciones (220) y (420). Además, para estas muestras se observa la presencia de picos con alta intensidad que no corresponden al cloruro de sodio, los cuales están asociados con la formación de la circonia en las fases monoclinica y cúbica, y que se indican con las letras M y C, respectivamente. Fue posible ir reduciendo el cloruro de sodio presente en la solución, debido a que el cloruro de sodio es soluble en agua mientras que el otro producto obtenido de la ecuación 1, no lo es, por tanto, el producto donde se encontraba la circonia quedó asentado en el recipiente y el agua con sal se mantuvo en la parte superior, lo que permitió que por medio de una jeringa se pudiera retirar y conservar el óxido de circonio. Por lo anterior se decidió realizar al menos cuatro lavados, ya que a partir de este número, la presencia del cloruro de sodio desaparecía y se obtenía óxido de circonio en las fases cristalográficas cúbica y monoclinica.

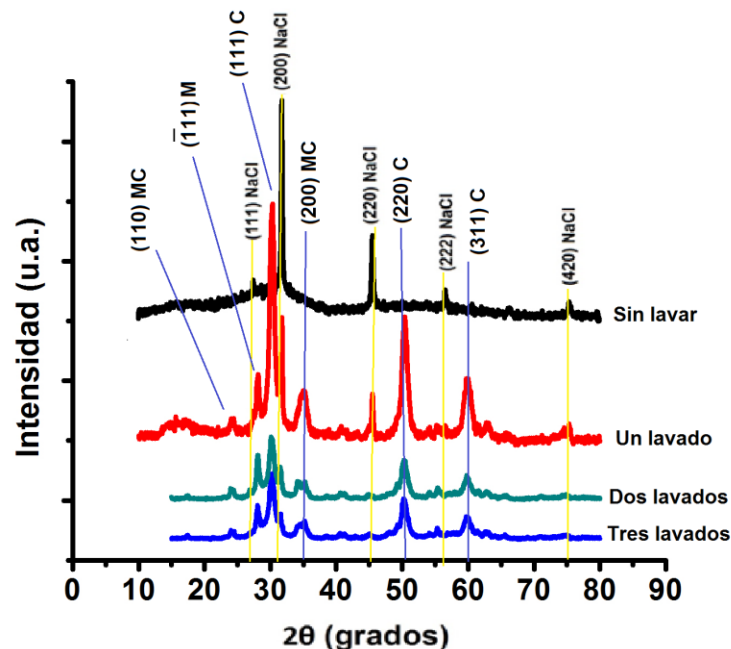


Fig. 4.2. Difractogramas de rayos X correspondientes a los materiales lavados. A medida que el número de lavados fue aumentando la contribución del NaCl fue disminuyendo.

La imagen 4.3a muestra el difractograma para las soluciones con un pH de 8 y 10, mientras que la imagen 4.3b corresponde al difractograma para las soluciones con un pH de 12 y 13, después de haber realizado 4 lavados. En todos los casos, se consideraron dos muestras para cada pH, las cuales se obtuvieron guardando en la reacción de la ecuación 1 la misma proporción entre el oxiclорuro de circonio octohidratado y el hidróxido de sodio pero cambiando la cantidad en gramos de éstos. Cuando la relación fue 3:1 entre el $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y el NaOH, el pH que se midió fue 13, al cambiar la relación a 2:1 el pH fue 12, en la relación 1:1 se midió un pH de 10, y por último el pH 8 se obtuvo con una relación 1:2.

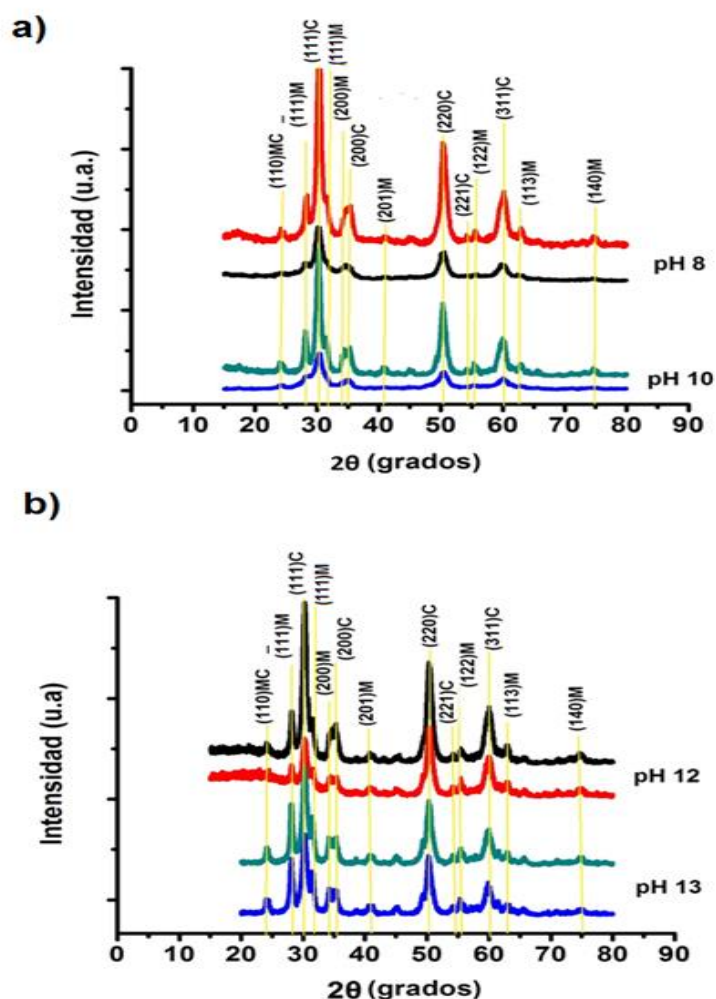


Fig. 4.3. Difractogramas de rayos X correspondientes al óxido de circonio obtenidos para diferentes pH, 8 y 10 a), 12 y 13 b).

Se observa un patrón muy similar variando solo la intensidad de los picos, y por tanto, cambiando el ensanchamiento medio de banda. Además, se pueden apreciar solo dos de las tres fases cristalinas del óxido de circonio, la fase cúbica y la fase monoclinica. La fase cúbica es la que presenta una mayor intensidad en sus picos, siendo (111) la orientación preferencial de los cristales localizada en $2\theta_1 = 30.404^\circ$, seguida de (220) ubicada en $2\theta_2 = 50.708^\circ$ y (311) en $2\theta_3 = 60.281^\circ$. Para identificar los picos característicos de la fase monoclinica se utilizó la tarjeta JCPDS No. 00-037-1484. En este caso se observa que los cristales tienen como dirección preferencial $(\bar{1}11)$ localizada en $2\theta_1 = 28.175^\circ$, seguida de la dirección (111) en $2\theta_2 = 31.468^\circ$ y de (200) en $2\theta_3 = 34.160^\circ$. Es bien sabido que tanto la fase cúbica como la fase tetragonal en el óxido de circonio se pueden formar a temperaturas ambientes cuando se habla de microcristales pero dichas fases son metaestables y se logran parcialmente debido a que todavía tienen agua, la cual se puede eliminar realizando recalentados a 1000°C , obteniendo con ello solo la fase monoclinica pero aumentando el tamaño de cristal. Por otra parte, el que no esté presente la fase tetragonal se puede deber al valor del pH de la solución precursora ya que estudios demuestran que cuando el pH de la solución se encuentra entre 13.5 y 14 se puede conseguir la fase tetragonal metaestable ^[79] y en este caso el valor más alto que se consideró para el pH fue 13.

La tabla 4.1 corresponde a los tamaños de los cristallitos máximo y mínimo obtenidos con la fórmula de Scherrer para la circonia en la fase cúbica para los valores de las soluciones con pH = 8, 10, 12 y 13. En cuestión de la circonia con el menor pH, se observa que el tamaño del cristal varía entre 5.67 y 6.88 nm, siendo el valor de 5.67 nm el tamaño más pequeño en el que se pudo obtener los cristallitos. Para el pH=10, el tamaño de los cristallitos se encuentra entre los valores 6.88 y 8.65 nm. Al aumentar el pH a 12, el tamaño disminuye respecto al valor máximo del pH=10 y se encuentra entre los valores de 7.68 y 11.49 nm siendo este último el valor más grande de los cristales. Por último, los cristallitos cuando la solución precursora tenía un pH de 13 se encuentran entre un tamaño que va de los 9.52 hasta los 11.35 nm.

La tabla 4.2 muestra los tamaños de los cristalitas máximo y mínimo obtenidos para la fase monoclinica del óxido de circonio cuando el pH de la solución precursora fue 8, 10, 12 y 13. Lo primero que se observa es que en la fase monoclinica los cristales son más grandes que en la fase cúbica, siendo el tamaño de 24.60 nm obtenido para un pH de 13 el mayor y el valor de 11.98 nm obtenido para un pH de 10 el menor. La diferencia entre el valor más grande con el más pequeño de los cristalitas es de aproximadamente 5 nm para el pH = 8 y 13, de menos de 1 nm para el pH=12 y de aproximadamente 10 nm para el pH=10. El aumento del tamaño de los cristales al momento de incrementar el pH se puede deber a que el pH está relacionado directamente con la solubilidad. Al reducir la solubilidad se genera una saturación en el sistema y el grado de la saturación determina la tasa de nucleación. Cuando el grado es alto se favorece la nucleación teniendo más cantidad de cristales pero de un tamaño pequeño, por el contrario cuando el grado es bajo se tienen menos cristales pero de mayor tamaño.^[80-81]

Tabla 4.1. Tamaño de cristal para la fase cúbica de la circonia a diferentes pH.

Muestra	Ángulo (2θ) ±	FWHM (°)	Tamaño de cristal
	0.005°	± 0.005°	(nm) ± 0.005 nm
pH=8	50.52	1.39	6.88
	30.36	1.60	5.67
pH=10	30.52	1.05	8.65
	50.52	1.39	6.88
pH=12	30.29	0.79	11.49
	60.03	1.29	7.68
pH=13	30.26	0.80	11.35
	59.97	1.04	9.52

Tabla 4.2. Tamaño de cristal para la fase monoclinica del óxido de circonio a diferentes pH.

Muestra	Ángulo (2θ) ±	FWHM (°)	Tamaño de cristal
	0.005°	± 0.005°	(nm) ± 0.005 nm
pH=8	40.78	0.41	22.67
	28.38	0.49	18.46
pH=10	55.47	0.44	22.12
	24.35	0.75	11.98
pH=12	28.16	0.50	18.08
	31.53	0.53	17.17
pH=13	31.49	0.37	24.60
	28.11	0.48	18.84

Con la síntesis hidrotérmal se obtuvo óxido de circonio en las fases cúbica y monoclinica con un tamaño de cristal menor a los 25 nm para el caso de la fase monoclinica y con un valor menor a los 11.5 nm para la fase cúbica. El que el tamaño de los cristales en la fase monoclinica fuera mayor al de la fase cúbica, se debió a lo mencionado en el capítulo 1, donde en la estructura monoclinica la distancia entre catión y anión es diferente en cada plano lo que provoca que la estructura de los iones de oxígeno sea curva en lugar de plana generando un comportamiento errático en el plano de los tres oxígenos y haciendo que los lados sean de mayor tamaño que en las aristas de la estructura cúbica, como se muestra en la figura 1.1.

Para la aplicación en la que se utilizó el óxido de circonio se requería que las cristales fueran del orden nanométrico y como todos los pH daban este resultado, se decidió trabajar con la concentración con pH=13 ya que era la que maximizaba la cantidad de producto obtenido.

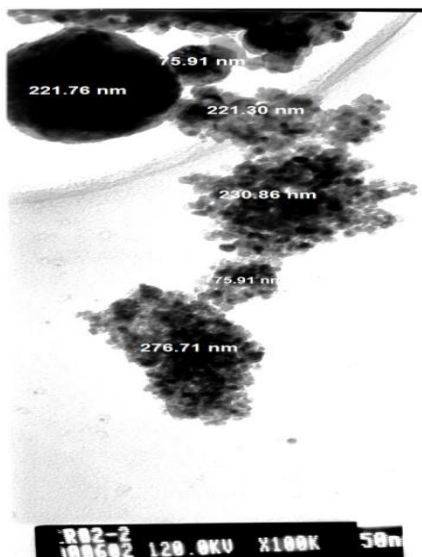
4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La figura 4.4a muestra la imagen de los aglomerados de la circonia provenientes de la solución con un pH=13 obtenidos por microscopía de transmisión de electrones (TEM). En ella se pueden apreciar tanto a los cristalitas de óxido de circonio en las fases cúbica y monoclinica como a los cúmulos que estos forman. Se aprecian seis cúmulos cuyos diámetros van desde los 75.91 hasta los 276.71 nm. La figura 4.4b corresponde al histograma que muestra el tamaño de los cristalitas de circonia medidos en la imagen del inciso a), donde el promedio de cristal es de 13.97 nm, valor que se acerca mucho al obtenido con la fórmula de Scherrer y mostrado en la tabla 4.1, lo que corrobora que los cristales se encuentran en el orden de los nanómetros.

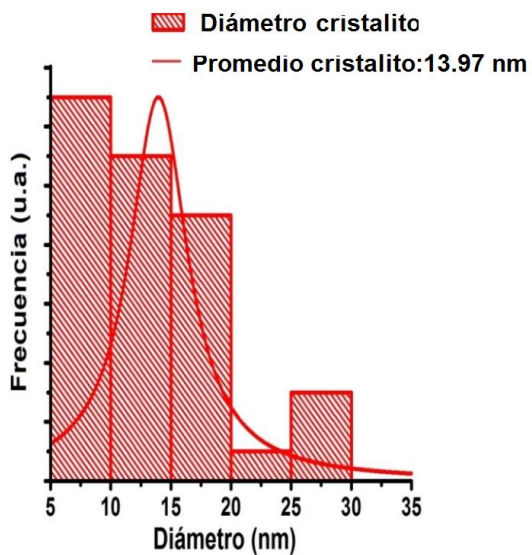
Los cúmulos de la circonia con un pH=8 obtenidos por microscopía de transmisión (TEM) se muestran en la figura 4.6c. En esta imagen se puede apreciar la formación de cuatro cúmulos con diámetros 135.9, 137.02, 179.55 y 196.94 nm. Se midió el tamaño de los cristalitas el cual se reporta en la figura 4.6d por medio de un histograma. Al igual que ocurrió con la solución del pH=13, el promedio del tamaño de cristal fue muy similar al obtenido con la fórmula de Scherrer, siendo en este caso 8.83 nm, valor menor al obtenido con el pH=13. Lo anterior corrobora los resultados obtenidos en la tabla 4.1, donde se muestra que los cristales que provienen de una solución con un pH=8 son de menor tamaño que los que se obtienen con un pH=13 y que ambos se encuentran en el orden de los nanómetros.

Después de haber obtenido el tamaño de grano se determinaron las direcciones de difracción a partir del patrón de difracción de electrones TEM para la muestra proveniente de una solución con un pH de 13. Dicho patrón de difracción de electrones se muestra en la figura 4.5.

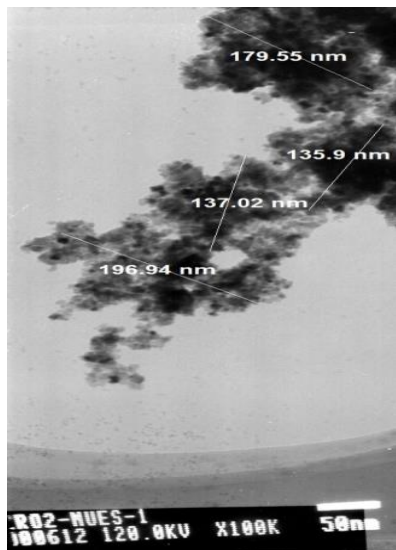
a)



b)



c)



d)

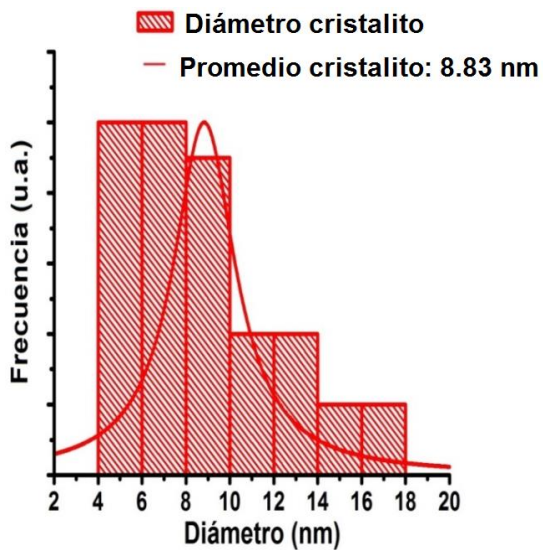


Fig 4.4 Micrografía correspondiente a los cúmulos de circonio con un pH=13 a). Histograma correspondiente al tamaño de los cristales de la micrografía del inciso anterior b). Micrografía de los cúmulos de circonio con un pH=8 c). Histograma correspondiente al tamaño de los cristales de la micrografía del inciso c), el promedio de cristal fue de 8.83 nm d).

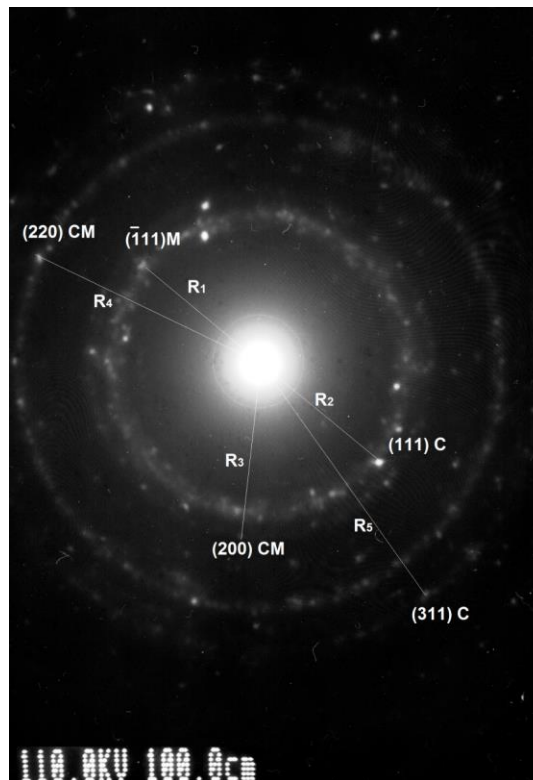


Fig. 4.5 Imagen correspondiente al patrón de difracción de electrones del ZrO_2 . El primer anillo corresponde a la dirección $(\bar{1}11)M$, el segundo anillo a la dirección $(111)C$, el tercero y cuarto a las direcciones $(200)CM$ y $(220)CM$, respectivamente, y el último anillo a la dirección $(311)C$.

Se aprecia un patrón de difracción de electrones correspondiente a un material policristalino (círculos concéntricos). Para determinar el valor de las distancias se midió cada uno de los radios y se utilizaron las tarjetas del óxido de circonio JCPDS No. 03-065-0461 correspondiente a la fase cúbica y JCPDS No. 00-037-1484 para la fase monoclinica. El primer anillo el radio fue $R_1=1.103$ cm dando una distancia interplanar $d = 3.202 \times 10^{-10}$ m que corresponde a la dirección $(\bar{1}11)$ de la fase monoclinica. En el segundo anillo se obtuvo una distancia $d = 2.966 \times 10^{-10}$ m que se asocia a la dirección (111) de la fase cúbica, el radio fue $R_2=1.195$ cm. En el caso del tercer anillo se obtuvo un valor para la distancia muy cercano tanto a la dirección (200) de la fase cúbica como a la dirección (200) de la fase monoclinica. Por ello se decidió asociar a dicho anillo con la dirección (200) de ambas fases. El

valor medido del radio del anillo fue $R_3 = 1.344$ cm y la distancia obtenida $d = 2.626 \times 10^{-10}$ m. Para el caso del cuarto anillo ocurrió algo similar que en el tercer, se asoció la distancia obtenida con la dirección (220) de ambas fases. En este caso el radio fue $R_4 = 1.903$ cm y la distancia $d = 1.854 \times 10^{-10}$ m. Por último, el radio $R_5 = 2.165$ cm dando una distancia $d = 1.631 \times 10^{-10}$ m que se asoció con la dirección (311) de la fase cúbica. En general, este resultado corroboró lo que ya se había obtenido por difracción de rayos X acerca de la policristalinidad del óxido de circonio.

4.3. FTIR.

La excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre átomos del óxido de circonio proveniente de una solución con un pH=13 se determinó por espectroscopia FTIR en un intervalo de número de onda de 500 a 3500 cm^{-1} y cuyo espectro de transmisión se muestra en la figura 4.6. El inciso a) corresponde al espectro de transmisión obtenido para el óxido de circonio en el intervalo antes mencionado y el inciso b) muestra la región que va de 500 a 1000 cm^{-1} . Las señales (picos invertidos) que se observan entre 3000 y 3500 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento (ν OH) relacionadas con agua libre (producto del agua absorbida en la superficie y del agua capilar). Dicha señal continúa hasta 4000 cm^{-1} y suele ser un buen indicativo de la existencia de poros en el material, pero como el objetivo de esta caracterización fue simplemente determinar enlaces importantes del óxido de circonio y no si existía mesoporosidad, se decidió hacer el estudio hasta 3500 cm^{-1} . La señal en 1630 cm^{-1} se debe a la deformación en tijera del núcleo producido por la adsorción física del agua (δ O-H). La señal a 1341 cm^{-1} es consecuencia de una vibración (Zr-OH) mientras que la señal a 850 cm^{-1} se debe al resultado de estiramientos simétricos (ν_s O-Zr-O) y asimétricos (ν_{as} O-Zr-O).^[67, 82-86] Que exista el enlace Zr-OH es un indicativo de la existencia de la fase metaestable cúbica que es explicado por J.J. Cabrera-López, et. Al ^[83], los autores proponen una estructura de circonia hidratada en donde cada átomo de circonia está enlazado con sus dos oxígenos pero a su vez están enlazados con dos moléculas de OH. En el mismo artículo, se propone la existencia de la

vibración Zr-OH₂ entre 600 cm⁻¹ a 1100 cm⁻¹ y en la cual la H corresponde a uno de los isótopos del hidrógeno.

En la figura 4.6b la primer señal a 550 cm⁻¹ corresponde a una vibración Zr-O, mientras que la señal a 642 cm⁻¹ indica una vibración Zr-O-Zr. Por otra parte la señal a 790 cm⁻¹ es característica de la fase monoclinica de la circonia, con lo cual nuevamente se corrobora la presencia de esta fase. Es importante indicar que en general las bandas de transmisión ubicadas entre 500 y 800 cm⁻¹ corresponden a la formación de óxido de circonio. [67, 82-86] Este resultado además de reafirmar que el polvo obtenido fue óxido de circonio policristalino, sirvió para identificar la ubicación de vibraciones importantes abriendo la posibilidad de que se utilice el polvo para otras aplicaciones en trabajos posteriores.

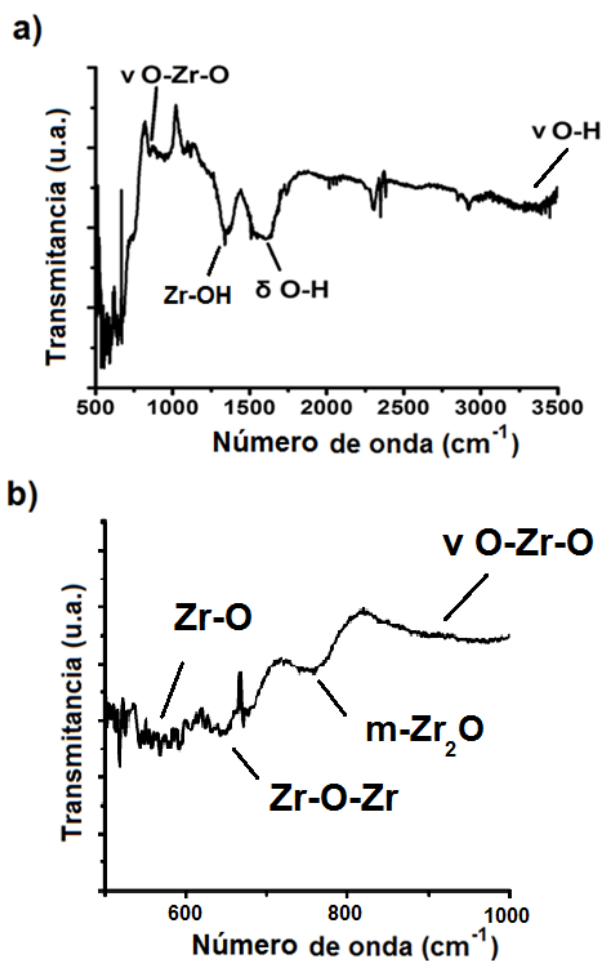


Fig. 4.6 Espectro de transmitancia para el ZrO₂ en un intervalo de 500 a 3500 cm⁻¹ a). Espectro de transmitancia para el intervalo de 500 a 1000 cm⁻¹ b).

4.4. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 , análisis BET y BJH.

La figura 4.7, representa la gráfica del volumen adsorbido vs la presión relativa para las isotermas de adsorción y desorción de N_2 , del óxido de circonio obtenido de una solución con pH=13. Se observa que la isoterma de desorción no coincide con la isoterma de adsorción que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC corresponden al tipo IV. Se tiene la presencia de un ciclo de histéresis del tipo H2 para una presión relativa en el intervalo de 0.5 a 0.95, que se puede relacionar con la existencia de una mesoporosidad en el óxido de circonio. Utilizando el intervalo de presión relativa que va desde 0 hasta 0.5 se obtuvo la gráfica BET con la que se determinó el área superficial y debido a la existencia de la histéresis se determinó la curva BJH, con la que se obtuvo el tamaño promedio de los poros el cual correspondió al máximo de la curva de distribución de tamaño de poro, así como el volumen y el área de los mesoporos.

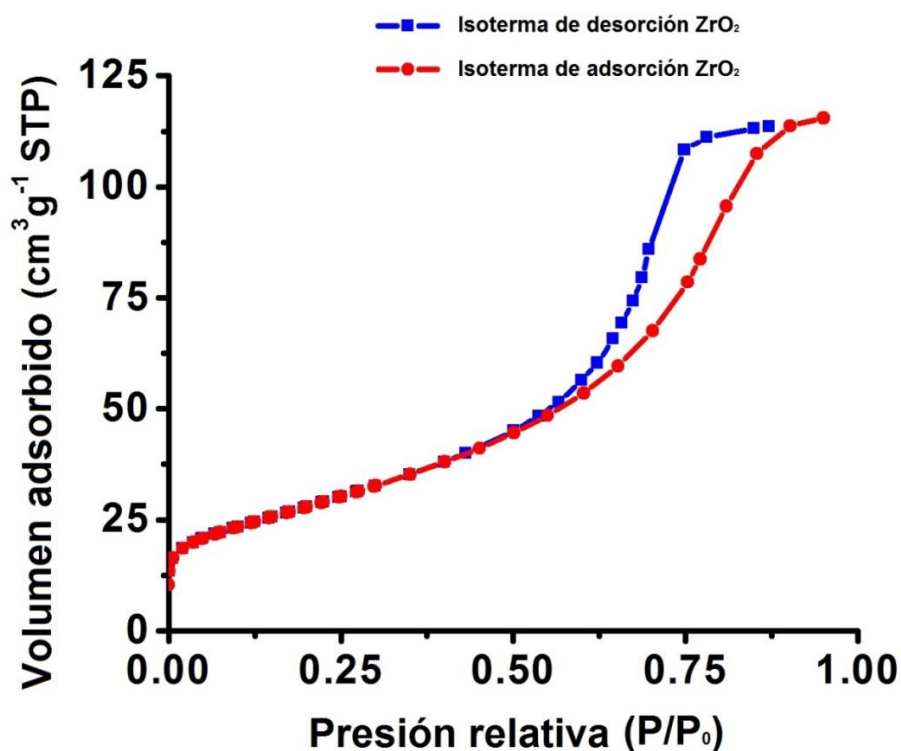


Fig.4.7 Isotermas de adsorción y desorción de N_2 obtenidas de la muestra de circonia policristalina.

La figura 4.8a corresponde a la curva BET para el óxido de circonio, donde se observa un comportamiento lineal en el cual la intersección con el eje de las ordenadas se da en el punto $(0, 4.3 \times 10^{-4})$ y la pendiente de la recta es 4.43×10^{-2} . Es importante notar que el que se pueda representar a la curva BET con una recta indica que el valor obtenido para el área superficial BET que fue $101 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ es muy confiable. Además, se obtuvo un tamaño promedio de diámetro de poro de 7.1 nm que se puede apreciar en la tabla 4.3.

La figura 4.8b corresponde a la distribución de tamaño de poro obtenida mediante el método BJH. De la distribución se obtuvo el radio del poro (r_{peak}) cuyo valor fue de 3.6 nm, siendo un valor muy cercano al obtenido con el método BET. Además, se obtuvieron el volumen y el área de los mesoporos, los cuales se agregan en la tabla 4.4.

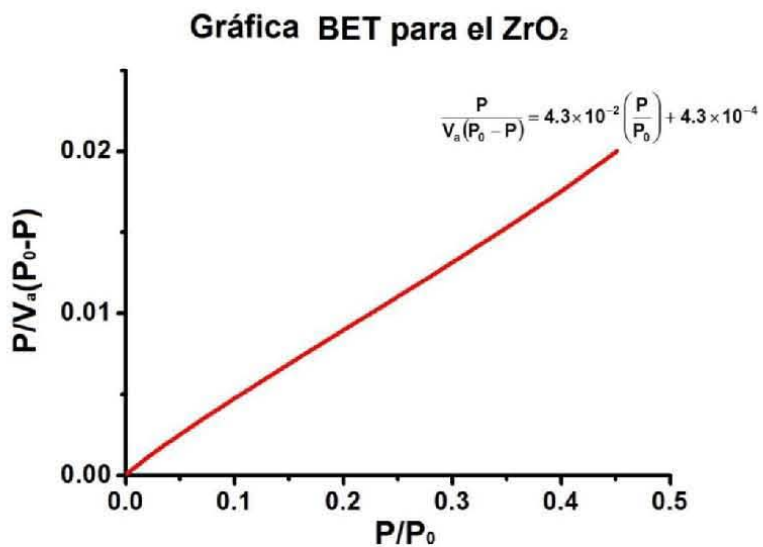
Tabla 4.3 Resultados obtenidos para la circonia por medio del método BET.

Muestra	$\frac{1}{V_m C}$	$\frac{C-1}{V_m C}$	$S_{\text{bet}} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right]$	Promedio diámetro de poro (nm)
ZrO ₂	4.3×10^{-4}	4.3×10^{-2}	101	7.1

Tabla 4.4 Resultados obtenidos para la circonia por medio del método BJH.

Muestra	$V_p (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	$r_{p,\text{peak}} (\text{nm})$	$a_p (\text{m}^2\text{g}^{-1})$
ZrO ₂	0.2	3.6	109

a)



b)

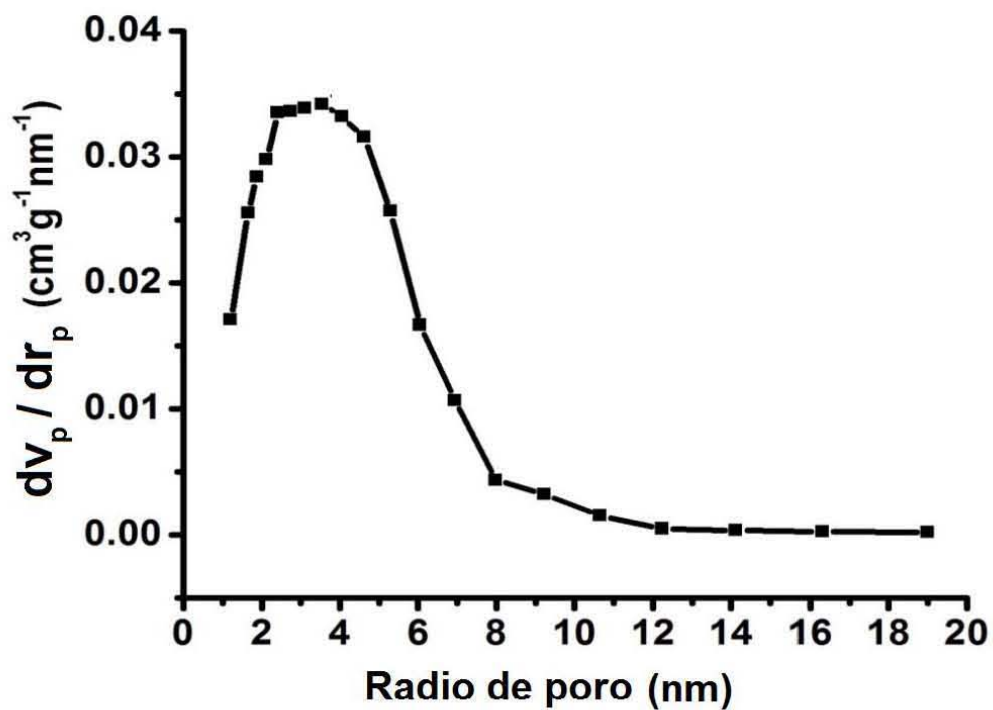


Fig. 4.8 Curva BET para el óxido de circonio a). Distribución radio de poro para la circonia b).

Los valores del área superficial BET y del volumen de poro superan algunos valores obtenidos en artículos similares y prácticamente coinciden con otros. Por ejemplo supera a los valores reportados por A. Sigwadi, et. al. ^[87] ya que ellos obtuvieron 33 y 77 m²g⁻¹ para el área superficial BET de la circonia, 0.08 y 0.13 cm³g⁻¹ para el volumen de poro. También los valores obtenidos en este trabajo superan a los reportados por Yuan-yuan Ma, et. al. ^[88] que fueron 27 m²g⁻¹ para el área superficial BET y 0.11 cm³g⁻¹ para el volumen de poro del óxido de circonio. En cuestión del tamaño de poro se obtuvo un valor muy cercano al reportado por Ch. Venkata Reddy, et. al. ^[89], el cual fue de 6.99 nm y de hecho los valores reportados para el área superficial BET (108 m²g⁻¹) y el volumen de poro (0.11 cm³g⁻¹) también fueron muy cercanos.

Como se dijo en el primer capítulo en un andamio se busca que el material que lo forma sea poroso para que pueda permitir que la sangre fluya y también que tenga un área superficial amplia para que sea posible interactuar con un vasto número de células. Dichas características fueron encontradas en el óxido de circonio obtenido por síntesis Hidrotermal proveniente de una solución con un pH=13.

4.5 TGA .

En la figura 4.9 se presenta las curvas pérdida de peso y su derivada respecto a la temperatura obtenido por análisis termogravimétrico para el óxido de circonio proveniente de una solución a un pH=13. La pérdida en masa que ocurre por debajo de los 150 °C se debe a la deshidratación de la muestra. De 150 a 700 °C se observa una pérdida del 2 % que se debe a la descomposición de los grupos hidróxilos. La pérdida en masa que ocurre entre 700 y 900 °C, se debe a la pérdida de agua absorbida y en este intervalo ocurre la velocidad máxima de pérdida de peso por unidad de temperatura que se da a los 775 °C. ^[82,87,89]. Debido a que el óxido de circonio hasta los 1000 °C sufre una pérdida en masa de sólo el 10 %, se concluye que la circonia obtenida por la síntesis Hidrotermal

presenta estabilidad térmica. Además para fines de un biomaterial se requiere que sea térmicamente estable para temperaturas menores a los 100 °C.

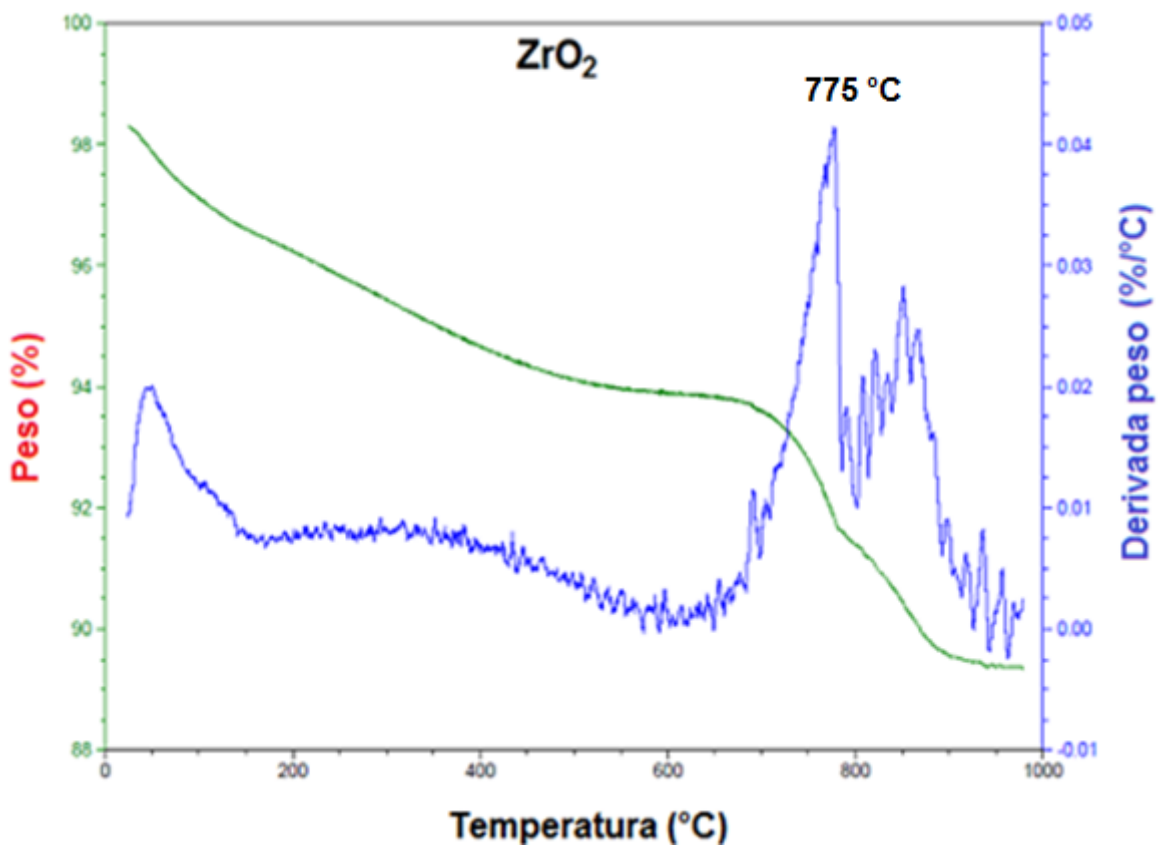


Fig. 4.9 Curva porcentaje de peso y su derivada respecto a la temperatura para las nanopartículas de ZrO₂ provenientes de una solución a un pH=13.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN PARA LAS FIBRAS DE PLA PURO.

5.1 Difracción de rayos X.

En la figura 5.1 se muestran los difractogramas para las fibras de PLA puro a las concentraciones de 6 (a), 8 (b) y 10 % (c). Los tiempos de depósito para las concentraciones de 6 y 8 %, fueron 15, 30, 45 y 60 min. En el caso de la concentración de 10 %, debido a las condiciones en las que se realizó el depósito, no se pudo formar la muestra correspondiente a los 15 min, así que, sólo se tuvieron las muestras correspondientes a los tiempos de depósito de 30, 45 y 60 min.

Se utilizaron las tarjetas JCPDS No. 00-054-1916 y No. 00-054-1917 para determinar si las fibras presentaban una estructura cristalina. De acuerdo a estas tarjetas no se pudo encontrar ningún pico característico del PLA cristalino, lo cual era de esperarse, ya que una de las características de los materiales fibrosos es que son amorfos o semicristalinos. En el caso de los difractogramas correspondientes al PLA 6 % puro, se puede observar un pico ancho pero no muy bien definido entre $2\theta_1 = 10$ y 25° , lo cual indica que el PLA presenta una estructura semicristalina. Para la demás parte de los difractogramas se observa una estructura amorfa.

En las figuras 5.1b y 5.1c se observa algo similar a la figura 5.1a nada más que el pico tiene un ancho un poco mayor, empezando en $2\theta_1 = 10^\circ$ y terminando en $2\theta_2 = 30^\circ$, al igual que el inciso anterior, el intervalo es perfectamente entendible ya que se sabe que las difracciones del PLA ocurren entre $2\theta = 8$ y 34° . Los difractogramas correspondientes a las muestras con tiempos de depósito menores a 60 min presentan mucha similitud entre ellos, mostrando en todos los casos un patrón de difracción correspondiente a un material amorfo. Para los casos de 60 min, se sigue observando el patrón de difracción de un material amorfo, pero el pico que se encuentra entre $2\theta_1 = 10$ y 30° presenta una intensidad claramente

superior a los demás tiempos de depósito. El aumento en la intensidad del pico a medida que el tiempo se incrementó está directamente relacionado con la cantidad de PLA depositado. Para algunas concentraciones y algunos tiempos de depósito, dicho incremento no es tan notorio debido a la viscosidad de la solución y a la forma como se realizó el depósito, lo que indica que la cantidad de PLA depositado fue muy similar, pero lo importante respecto a este resultado es que en todos los difractogramas se muestra que las fibras son amorfas con una pequeña contribución semicristalina.

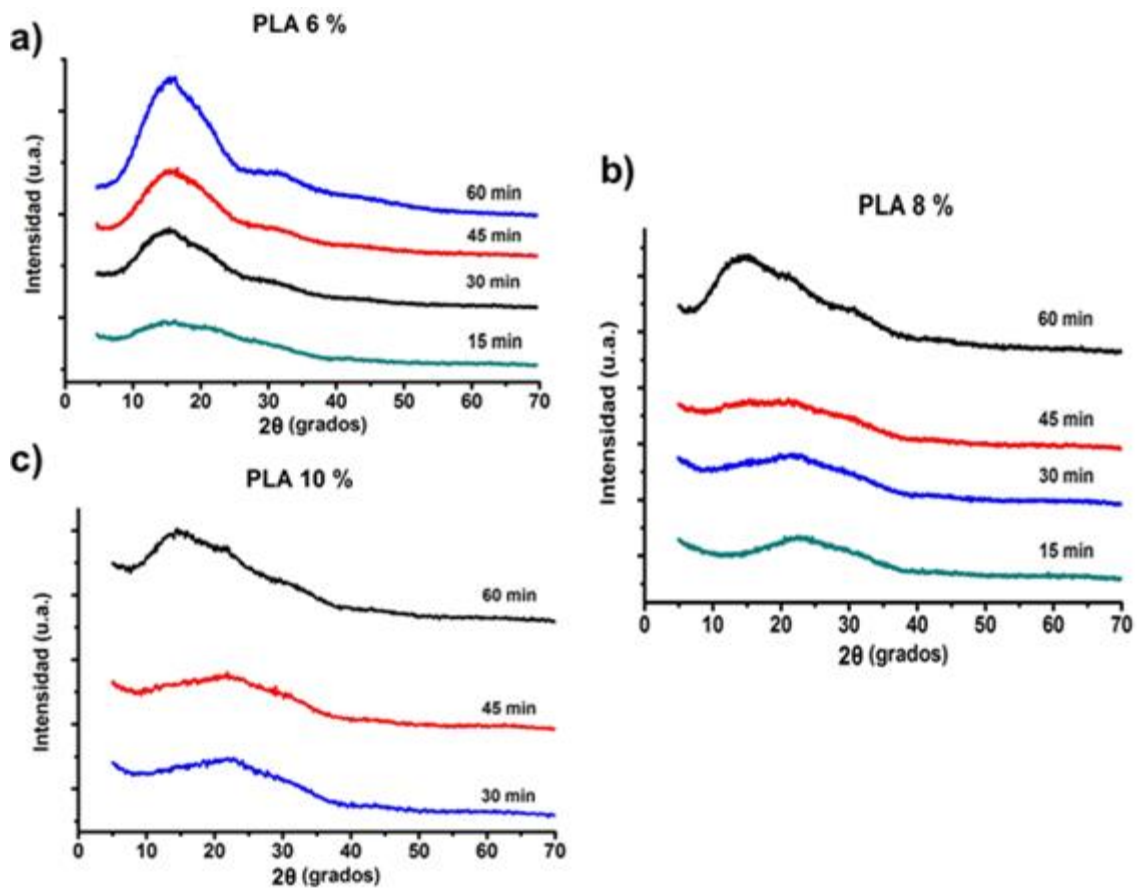


Fig. 5.1 Difractogramas de rayos X correspondiente a las nanofibras de ácido poliláctico para las concentraciones de 6% para $t=15, 30, 45$ y 60 min a), 8% para $t=15, 30, 45$ y 60 min b) y 10 % para $t=30, 45$ y 60 min c).

5.2 SEM.

En la figura 5.2 se muestra la micrografía para el PLA puro a la concentración del 6 % para un tiempo de depósito de 30 min y los histogramas correspondientes al diámetro de las fibras y a la distancia aparente entre ellas. En la micrografía se puede observar la formación de fibras con una distribución no ordenada, una distancia entre ellas no constante y un grosor variable. También se puede observar como en ciertas regiones las fibras se unen para formar fibras más gruesas. Debido a que algunas fibras en ciertas regiones se mantenían alejadas y en otras se tocaban, para determinar la distancia entre dos fibras se consideraron dos fibras contiguas y se midió la distancia entre ellas considerando dos criterios, si se veían como paralelas se midió la distancia en cualquier parte, si estaban juntas y se iban alejando, se midió la distancia justo a la mitad. Los diámetros de las fibras y las distancias se observan en los histogramas, donde el punto máximo de la curva de Lorentz representa al promedio, que para el caso del diámetro fue de 343.25 nm y para la distancia 1002.86 nm. Además, se puede observar que los diámetros de las fibras son menores a una micra mientras que las fibras se pueden encontrar en una separación de hasta 3 micras.

La figura 5.3 corresponde a la micrografía para el PLA 8 % con los histogramas correspondientes a la distancia entre fibras y al diámetro de estas. Al igual que ocurrió con el PLA 6 %, se observan estructuras fibrosas, desordenadas y con diámetros y distancias de separación variables. En este caso, se puede observar un desorden mayor y una distancia de separación aparente menor a la que se observó en el PLA 6 %. El tamaño promedio del diámetro aumentó respecto a la concentración del 6 %, siendo en este caso 398.77 nm mientras que la distancia aparente de separación disminuyó a 583.15 nm. Además, se puede observar que existen fibras con diámetro mayor a una micra que corresponden a la formación de grumos, los cuales se pueden deber a que la separación entre las fibras no es amplia y entonces dos o más fibras se unen creando así el grumo o simplemente a que se depositó demasiada solución en esa región, pero que es menos probable, ya que la región sería mucho más extensa y no solo consistiría en una fibra.

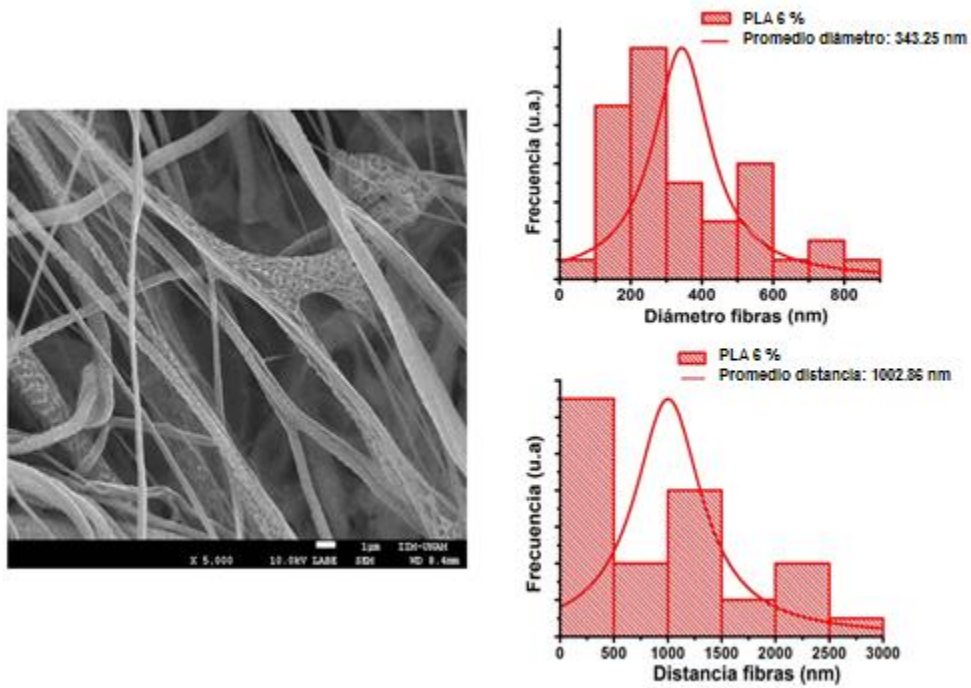


Fig. 5.2 Micrografía e histogramas para el diámetro de las fibras y la distancia relativa entre ellas para el PLA 6 % ($t = 30$ min). El promedio del diámetro de la fibra es 343.25 nm.

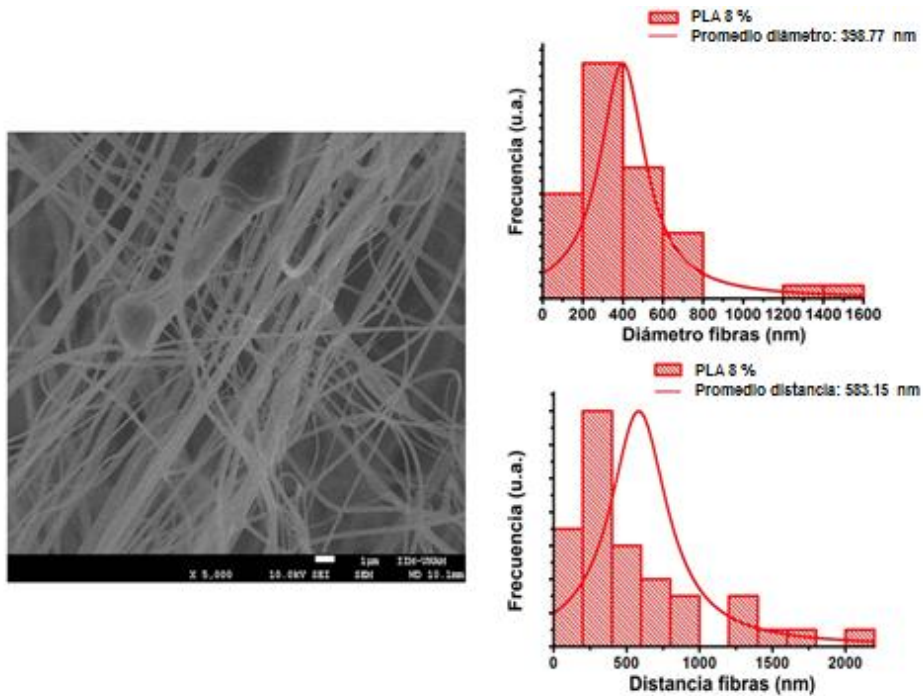


Fig. 5.3 Micrografía e histogramas para el diámetro de las fibras y la distancia relativa entre ellas para el PLA 8 % ($t = 30$ min). El promedio del diámetro de la fibra es 398.77 nm.

Por último, el promedio del diámetro de las fibras de 10% fue medido utilizando la micrografía que se muestra en la figura 5.4, en ella se observa nuevamente una estructura fibrosa, desordenada, pero con mayor orden que en el PLA 8 %, lo cual se refleja en la no existencia de grumos. Se obtuvo un diámetro promedio de 479.50 nm y una distancia promedio aparente entre las fibras de 942.14 nm, mostrando nuevamente un aumento en el tamaño del diámetro de las fibras. El incremento en el diámetro de las fibras a medida que se aumentó la concentración cumple con lo estudiado por Abdalla Abdal-Hay et. al.^[48] En su artículo obtuvieron un incremento en los diámetros que va de 558.98 nm para una concentración del 6.7 % hasta 649.1 nm para una concentración del 10 %. De lo anterior se puede observar que en las fibras obtenidas en este trabajo se cumplió con la relación bien sabida entre el aumento en la concentración y el grosor de las fibras. Además, los diámetros de las fibras mostraron ser 200 nm más pequeños que los reportados por Abdalla, diferencia que se puede deber a que en su trabajo el utilizó una presión de 400 kPa que equivale a 58 psi. Por otro lado, se esperaría que ocurriera una disminución entre la distancia de las fibras a medida que la concentración de PLA se aumentó, pero esto no ocurrió debido a que no se observó un orden en la distribución de las fibras.

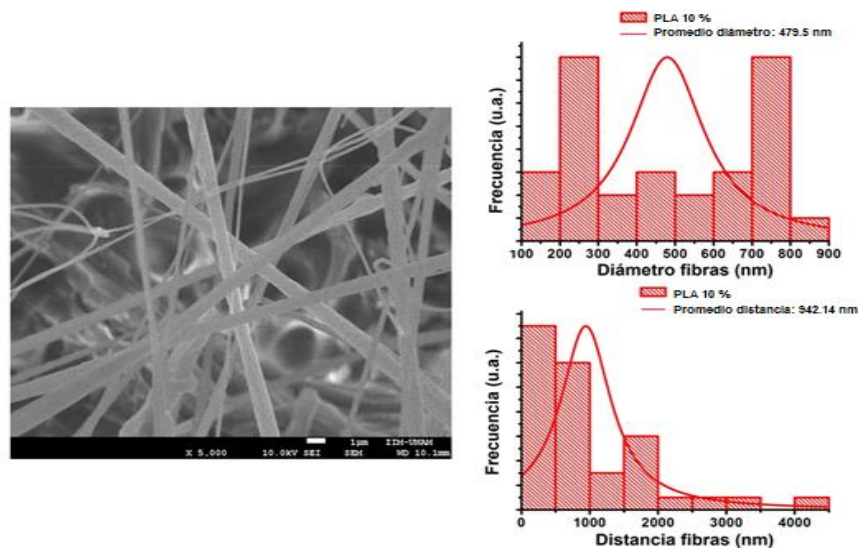


Fig. 5.4 Micrografía e histogramas para el diámetro de las fibras y la distancia relativa entre ellas para el PLA 10 % (t = 30 min). El promedio del diámetro de la fibra es 479.5 nm.

5.3 Tensión y ángulo de contacto.

En la tabla 5.1 se muestran las propiedades mecánicas y el ángulo de contacto del ácido poliláctico puro para las concentraciones de 6, 8 y 10 % a los diferentes tiempos de depósitos. La figura 5.5 corresponde a las gráficas de esfuerzo contra deformación y junto a dichas gráficas se agrega la imagen de una gota que ejemplifica el ángulo de contacto de cada una de las concentraciones. Los puntos marcados con números en las gráficas corresponden a los puntos en los cuales la deformación y la tensión son máximas. Las abscisas de dichos puntos tienen como unidad el milímetro y las ordenadas tienen como unidad el MPa. El ángulo de contacto se muestra con la letra griega θ y dicho ángulo se obtuvo promediando los ángulos de contacto de cada una de las muestras, mientras que la mojabilidad se indica con la letra griega μ y corresponde al coseno del ángulo θ .

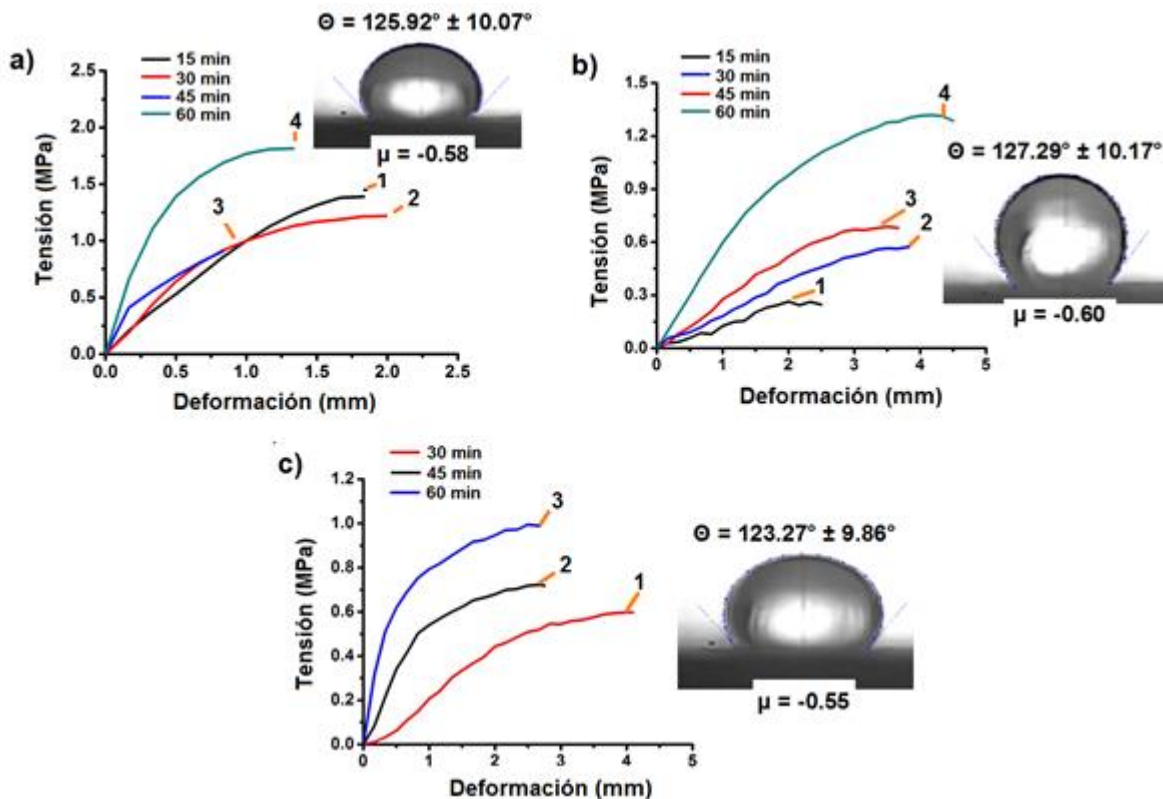


Fig. 5.5 Curvas de esfuerzo vs deformación así como ángulo de contacto para PLA 6 a), PLA 8 b) y PLA 10 % c).

Tabla. 5.1 Propiedades mecánicas y ángulo de contacto para las concentraciones del PLA puro.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (Mpa)	Deformación máxima (mm)	Tensión máxima (Mpa)	Ángulo de contacto (°)	Grosor de la muestra (mm) ± 0.005 mm
PLA 6 %- 15 min	28.99 ± 4.06	0.06 ± 0.02	1.83 ± 0.12	1.39 ± 0.18	123.45 ± 9.88	0.16
PLA 6 %- 30 min	34.11 ± 5.00	0.07 ± 0.02	2.00 ± 0.30	1.22 ± 0.20	124.92 ± 9.99	0.31
PLA 6 %- 45 min	44.02 ± 6.17	0.02 ± 0.01	0.83 ± 0.05	0.91 ± 0.10	133.20 ± 10.66	0.47
PLA 6 %- 60 min	83.76 ± 9.21	0.07 ± 0.02	1.33 ± 0.09	1.81 ± 0.20	122.13 ± 9.77	0.52
PLA 8 %- 15 min	5.13 ± 1.16	0.03 ± 0.01	2.00 ± 0.47	0.26 ± 0.06	128.50 ± 10.28	0.05
PLA 8 %- 30 min	5.83 ± 1.81	0.05 ± 0.01	3.83 ± 0.11	0.57 ± 0.05	126.68 ± 10.13	0.10
PLA 8 %- 45 min	6.93 ± 1.21	0.06 ± 0.01	3.50 ± 0.35	0.69 ± 0.12	125.22 ± 10.02	0.13
PLA 8 %- 60 min	15.68 ± 2.58	0.15 ± 0.02	4.17 ± 1.54	1.32 ± 0.15	128.37 ± 10.27	0.21
PLA 10%- 15 min		NO SE PUDO FORMAR LA MUESTRA				
PLA 10%- 30 min	7.35 ± 2.18	0.07 ± 0.01	4.00 ± 0.26	0.60 ± 0.06	126.24 ± 10.10	0.09
PLA 10%- 45 min	16.12 ± 2.98	0.07 ± 0.01	2.67 ± 0.29	0.72 ± 0.08	123.87 ± 9.91	0.11
PLA 10%- 60 min	38.65 ± 3.51	0.09 ± 0.02	2.83 ± 0.14	1.00 ± 0.13	119.70 ± 9.58	0.12

El inciso a) de la figura 5.1 ejemplifica las curvas de esfuerzo vs deformación para la concentración del 6 %, el punto 1 corresponde a la muestra cuyo tiempo de depósito fue 15 minutos y tiene coordenadas (1.83, 1.39), el punto 2 tiene coordenadas (2, 1.22) y corresponde al tiempo de depósito de 30 minutos. La deformación y tensión máximas para el tiempo de depósito de 45 minutos están

indicadas con el punto 3 y para el tiempo de depósito de 60 minutos con el punto 4, los cuales tienen como coordenadas (0.83,0.91) y (1.33, 1.81), respectivamente. La gota que se observa junto a la gráfica muestra la forma que presentan los ángulos de contacto para los diferentes tiempos de depósito a la concentración del 6 % y el ángulo cuyo valor es $\theta = 125.92^\circ$ corresponde al promedio de dichas muestras. La mojabilidad tiene un valor de $\mu = - 0.58$ y dado que es negativa indica que el líquido no moja a la superficie, por lo tanto, la superficie fibrosa de PLA al 6 % es hidrófoba.

De la tabla 5.1 se puede observar que el módulo de Young de las muestras de 6 % crece a medida que el tiempo de depósito aumenta, lo que da como resultado que la muestra correspondiente al tiempo de depósito de 60 min presente la tensión máxima, con un valor de 1.81 MPa. La deformación máxima se obtuvo para el tiempo de depósito de 30 min y disminuyó para las concentraciones de 45 min y 60 min. La disminución en la deformación y en la tensión para el tiempo de depósito de 45 min se debe a que el rompimiento se dio en capas, lo que se puede observar en la curva de esfuerzo vs deformación de la figura 5.5a. Es claro que las muestras que proveen mejores propiedades mecánicas corresponden a los tiempos de 30 min y 60 min. Para el caso de los ángulos de contacto, se puede observar que todas las muestras presentan ángulos mayores a 122° y menores a 134° , es decir, todas tienen una mojabilidad negativa lo que las convierte en superficies hidrófobas.

En el inciso b) de la figura se muestran las curvas de esfuerzo contra deformación para la concentración del 8 %. El punto 1 correspondiente a la muestra cuyo tiempo de depósito fue 15 minutos tiene coordenadas (2, 0.26), del punto 2 las coordenadas son (3.83, 0.57) y corresponde al tiempo de depósito de 30 minutos. Para los puntos 3 y 4 sus coordenadas son (3.5, 0.69) y (4.17, 1.32), respectivamente. Una diferencia notoria entre las curvas de esfuerzo vs deformación del 8 % con las curvas del 6 %, es que en éstas las curvas no son crecientes hasta el punto máximo, sino que van sufriendo una serie de pequeñas caídas las cuales se relacionan con un rompimiento del material en capas. Esto

ocurre para las muestras de 15, 30 y 45 min y para la muestra con tiempo de depósito de 60 min, se observa una pequeña caída pero a 0.5 mm antes de la ruptura total, es decir, a este tiempo el material prácticamente se comporta como a la concentración del 6 %, donde no se da una ruptura en capas. El ángulo de contacto para esta concentración es $\theta = 127.29^\circ$ y la mojabilidad $\mu = -0.60$, lo que indica nuevamente que las fibras son hidrófobas.

También se observa para el 8 % en la tabla como la deformación crece a medida que el tiempo de depósito lo hace, por tanto, la muestra de 60 minutos es la más elástica. Además, el módulo de Young y la tensión máxima tienen un comportamiento similar al de la deformación. A medida que el tiempo de depósito crece, el módulo de Young y la tensión máxima aumentan, siendo la muestra de 60 minutos la que tiene una mayor dureza. Por lo tanto, en el caso de la concentración del 8 % la muestra que presenta mejores propiedades mecánicas es la correspondiente al tiempo de depósito de 60 minutos. Las fibras de PLA al 8% son hidrófobas ya que los ángulos de contacto de las muestras son mayores a 125° y menores a 129° y por tanto, su mojabilidad es negativa.

Por último, el inciso c) corresponde a las curvas de esfuerzo vs deformación para la concentración de 10 %. Debido a las condiciones iniciales en el depósito, no se pudo formar una muestra consistente para el tiempo de 15 minutos. Por otra parte, los puntos correspondientes a los esfuerzos y deformaciones máximas de los depósitos de 30, 45 y 60 minutos, están marcados con los números 1, 2 y 3, respectivamente. El punto 1 tiene coordenadas (4, 0.60), el punto 2 (2.67, 0.72) y el punto 3 (2.83, 1.00). Al igual que ocurre con la concentración de 8 % se observa que las fibras sufren una ruptura por capas, además en la tabla se nota que, a medida que el tiempo de depósito aumenta, la tensión máxima y el módulo de Young también lo hacen. Lo anterior no ocurre para la deformación, ya que el máximo estiramiento se da para la muestra de 30 minutos. El ángulo de contacto promedio es $\theta = 125.92^\circ$ y la mojabilidad $\mu = -0.55$. En la tabla se puede observar que los ángulos de contacto se encuentran entre 119° y 127° , es decir, la mojabilidad sigue siendo negativa y por tanto, las superficies son hidrófobas.

En resumen, la muestra PLA 6 % -60 min, es la que presentó una mayor dureza pudiendo resistir un esfuerzo de 1.81 MPa y teniendo un módulo de Young aproximadamente de 84 MPa. La muestra más elástica correspondió al PLA 8 %- 60 min, la cual tuvo una deformación de 4.2 mm. La tenacidad de las muestras se encontró por debajo de 0.15 MPa, siendo la muestra PLA 8 % - 60 min la que tuvo un valor mayor. La relación entre la dureza de las muestras con el porcentaje de concentración se justifica claramente observando el grosor de éstas. A medida que la concentración se incrementa, el grosor de las fibras y la viscosidad también lo hacen, lo que dificulta su depósito y como consecuencia se obtiene en un mismo tiempo muestras menos gruesas, ya que la cantidad de mililitros depositados por unidad de tiempo es menor, debido a que el flujo de salida de la solución por el aerógrafo es más continuo para el 6 % que para las concentraciones de 8 y 10 %. Por otro lado, todas las muestras presentaron un ángulo de contacto mayor a 90° lo que las hizo tener una mojabilidad negativa y por tanto, ser superficies hidrófobas.

5.4 Infrarrojo.

La figura 5.6 corresponde a los espectros de transmisión para el PLA a las concentraciones del 6, 8 y 10 % para un tiempo de depósito de 30 minutos. Se observa que los tres espectros de transmisión son prácticamente iguales, además de que se pueden identificar vibraciones y deformaciones específicas del ácido poliláctico. La longitud de onda de 758 cm^{-1} corresponde a una vibración esquelética, que se indica mediante el punto 1, el punto 2 muestra la banda a un número de onda de 872 cm^{-1} que corresponde al estiramiento ($\nu\text{ C-COO}$). Hay un estiramiento en 1082 cm^{-1} ($\nu\text{ COC}$) marcado con el punto 3; estiramiento asimétrico en 1180 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ C - O}$) como se indica con el punto 4; deformación simétrica en 1379 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}\text{ CH}_3$) marcada con el punto 5; deformación asimétrica en 1452 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}\text{ CH}_3$) indicada con el punto 6; estiramiento en 1750 cm^{-1} ($\nu\text{ C = O}$) marcado con el punto 7 y finalmente un estiramiento asimétrico en 2995 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_3$) indicado con el punto 8. ^[69-70]

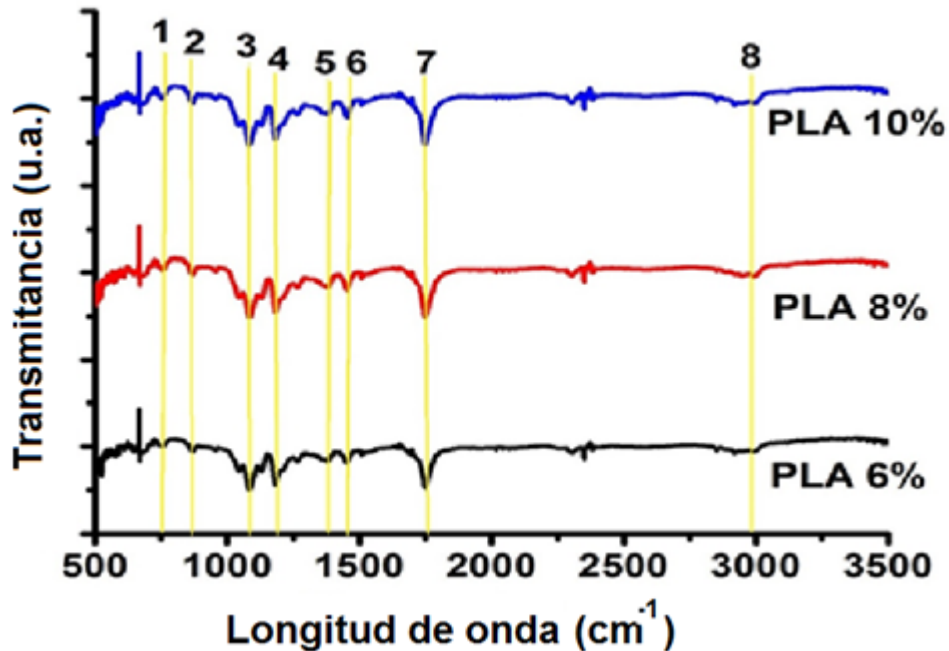


Fig. 5.6 Espectros de transmitancia para el PLA puro en las concentraciones 6 , 8 y 10 % para un tiempo de depósito de 30 minutos.

Además de determinar vibraciones importantes en las moléculas del ácido poliláctico, la mayor relevancia de estos resultados, fue que sirvieron para corroborar que las fibras son estructuras de ácido poliláctico. Por otro lado se observa un resultado bastante esperado y es que los modos de vibración no dependen del porcentaje de concentración del polímero.

5.5 TGA Y DSC.

En la figura 5.7a se muestra la pérdida de peso y su derivada respecto a la temperatura obtenidos por análisis termogravimétrico para la muestra PLA a una concentración de 6 % y un tiempo de depósito de 30 minutos. Se observa que el material empieza su descomposición a una temperatura de 314.97 °C donde el porcentaje en peso es 90.11 % hasta alcanzar la temperatura de 357.53 °C que corresponde a la velocidad máxima de descomposición cuyo valor para la razón de cambio entre el porcentaje de peso y la temperatura es 2.61 %/°C. Después, el material termina su descomposición a una temperatura de 364.34 °C donde su

porcentaje en peso es de 5.86 % y por último, tiene un residuo de 3.52 % a una temperatura de 425.05 °C debido a las cenizas de carbón constituyentes del PLA.

La figura 5.7b corresponde a la curva DSC para el PLA 6 % - 30 min. La temperatura del punto más alto del primer pico que se observa a una temperatura de 65 °C no corresponde a la transición vítrea. Como se dijo en el capítulo 3, la T_g se obtuvo considerando el corte de la línea extrapolada desde la zona vítrea con la bisectriz de la transición trazada por su punto medio, dicho valor fue 62.06 °C. El hecho de que el primer pico sea perceptible con facilidad indica que el PLA es amorfo ya que a medida que un polímero es cristalino la zona vítrea no es perceptible. En la zona de fusión, se apreció que el pico más alto estaba constituido por dos picos, uno más arriba que el otro, lo que indicó la posible existencia de dos fases cristalinas. Como temperatura de fusión se consideró el punto más alto cuya temperatura fue 152.26 °C y calculando el área bajo la curva se obtuvo una entalpía de fusión de 20.02 J/g la cual se agrega en la tabla 5.2.

La figura 5.8a muestra el termograma para el PLA a una concentración del 8 % con una masa de 4.5 mg. Se puede observar un comportamiento similar al que existió en el PLA 6 %, donde el material empieza su descomposición a los 316.41 °C y termina a una temperatura de 366.8 °C. La velocidad máxima de descomposición se dio a una temperatura de 358.37 °C, valor que se encuentra a menos de un grado de diferencia del valor observado en el PLA 6 %. El residuo fue de 3.086 %.

En la figura 5.8b se muestra la curva DSC para el PLA 8 %. La zona correspondiente a la transición vítrea se observa en el primer pico y en este caso la T_g que se obtuvo fue 62.14 °C mientras que la temperatura de fusión se encuentra en el segundo pico a una temperatura de 151.94 °C. Además, se observó un tercer pico a una temperatura de 218.47 °C que puede estar relacionado con otra temperatura de fusión para el PLA con mayor cristalinidad pero menor cantidad de PLA. Para este caso la entalpía de fusión que se calculó fue de 20.47 J/g para el primer pico de fusión.

El termograma y la curva DSC para el PLA 10 % se muestran en las figuras 5.9a y 5.9b, respectivamente. Para el termograma se obtuvo un intervalo de descomposición de 309.32 a 368.4 °C. La temperatura de la velocidad máxima de descomposición coincidió con la del PLA 6 % en 357.53 °C pero con una razón de cambio menor, siendo en este caso 2.37 %/°C. En el PLA 10 % la transición vítrea se dio a una temperatura de 61.15 °C, la temperatura de fusión a 151.94 °C y la entalpía de fusión fue 21.88 J/g.

En la tabla 5.2 se muestran las temperaturas vítrea y de fusión, la entalpía de fusión, el grado de cristalinidad y la temperatura de recristalización en frío para las muestras de PLA 6, 8 y 10 %. Esta última corresponde al punto más bajo que se observa en los valles que se forman entre 90 y 130 °C, los cuales se deben a una recristalización denominada en frío del material. La temperatura de fusión coincide en el caso de las concentraciones del 8 y 10 % y aumenta un poco para el caso del 6 %. Además se observa que la entalpía de fusión aumenta a medida que la concentración lo hace, lo que genera que el grado de cristalinidad también aumente, siendo la muestra de 10 % la que presenta un mayor grado de cristalinidad.

En general, se puede observar que el comportamiento térmico es muy similar en todas las concentraciones y el cual coincide con el análisis térmico del PLA en donde la temperatura vítrea se encuentra alrededor de los 60 °C, el punto de fusión entre 150 y 170 °C y la descomposición se da entre 300 y 400 °C. Por tanto, se concluye que el porcentaje de concentración no influyó en las propiedades térmicas del material.

Tabla. 5.2 Temperaturas vítrea y de fusión así como entalpía de fusión y cristalinidad para el PLA puro.

Muestra	Tg (°C) ± 0.005 °C	Tm (°C) ± 0.005 °C	ΔHm (J/g) ± 0.005 J/g	Rf (°C) ± 0.005 °C	Xc (%)
PLA 6 %	62.06	152.26	20.02	106.10	21.39
PLA 8 %	62.14	151.94	20.47	104.93	21.87
PLA 10 %	61.15	151.94	21.88	111.28	23.38

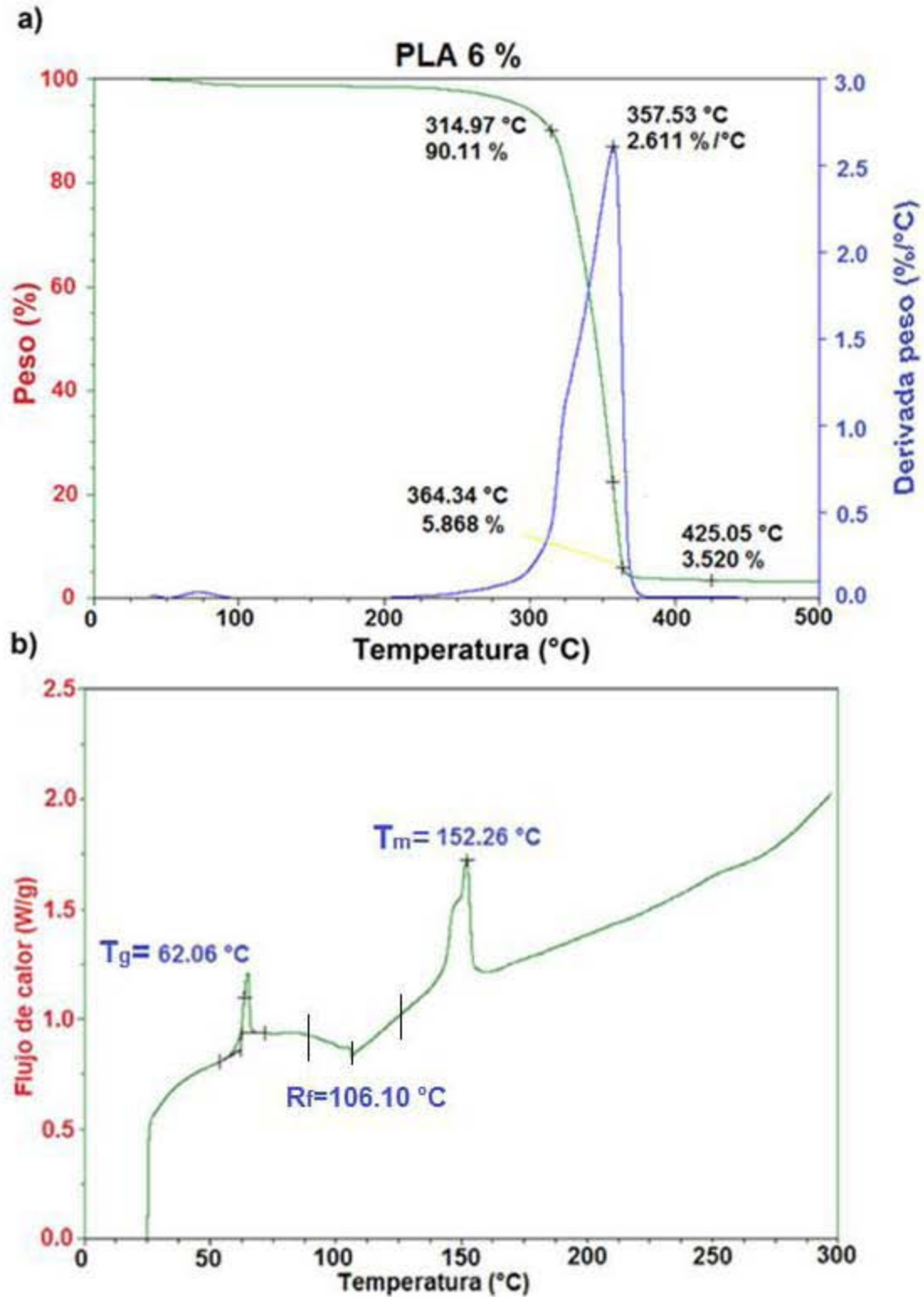


Fig. 5.7 Termograma a) y curva DSC para el PLA 6 % - 30 min b).

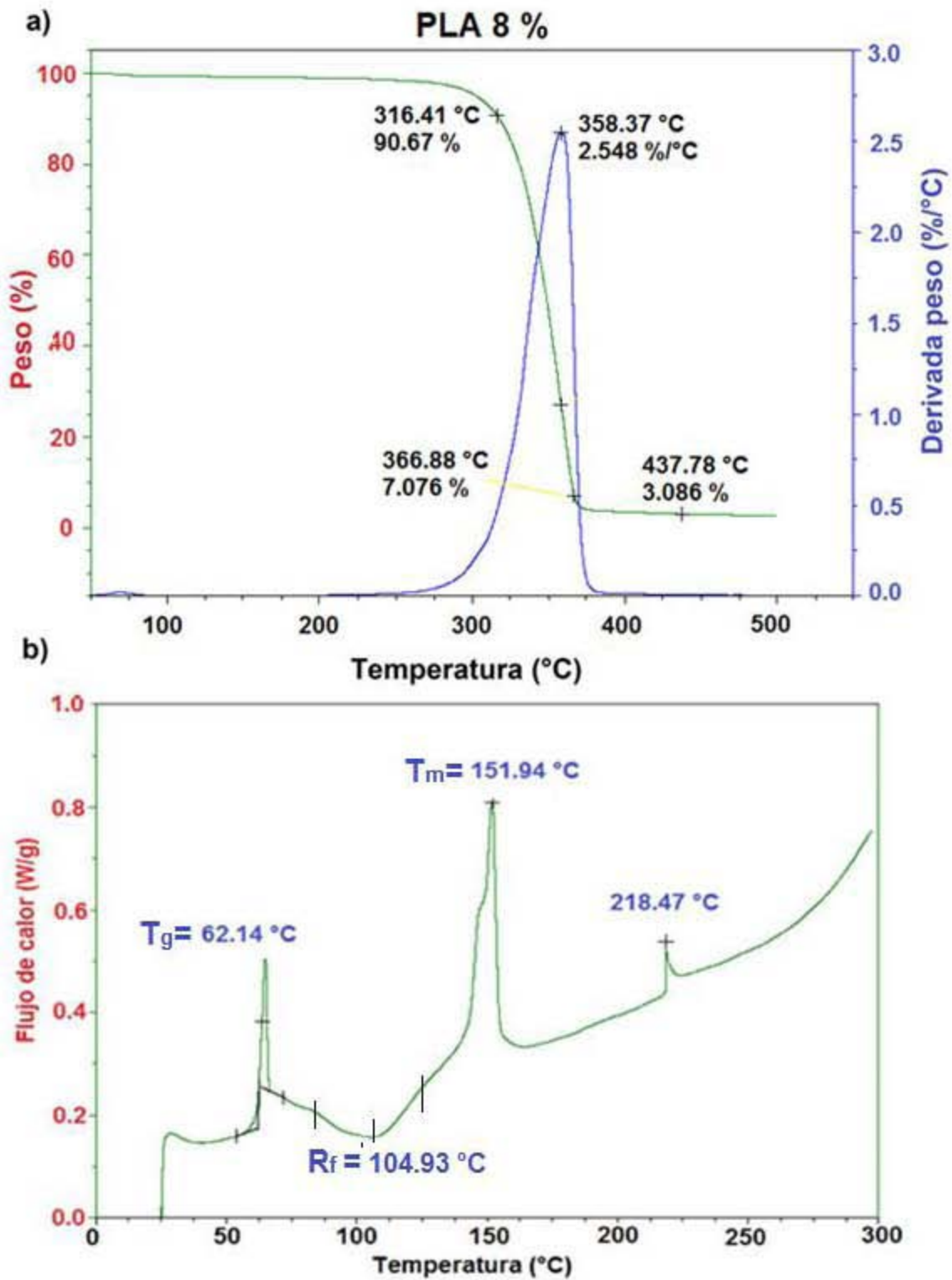


Fig. 5.8 Termograma a) y curva DSC para el PLA 8 % - 30 min b).

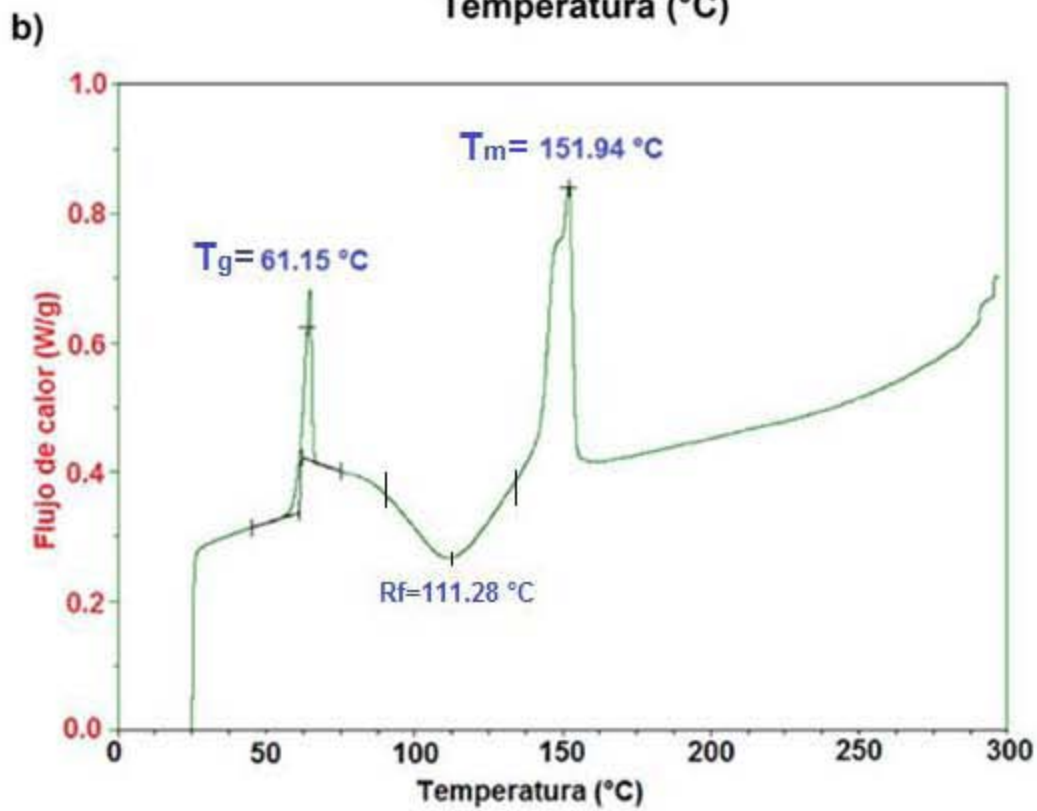
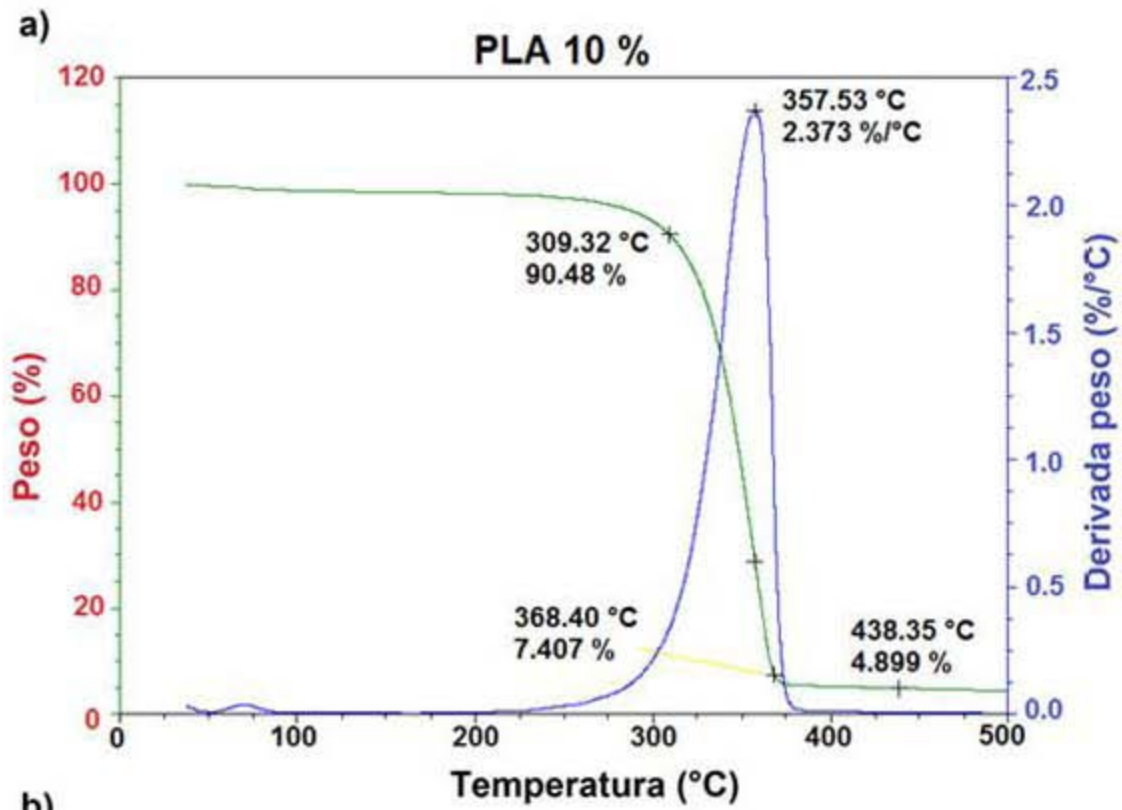


Fig. 5.9 Termograma a) y curva DSC para el PLA 10 % - 30 min b).

5.6. Isotermas de adsorción y desorción de N₂

En la figura 5.10 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de N₂ para el PLA puro para las concentraciones de 6, 8 y 10 % a un tiempo de depósito de 30 minutos. Para las tres concentraciones, tanto la curva de adsorción como la de desorción coinciden, lo que corresponde a las curvas del tipo II, es decir, existe una interacción relativamente fuerte entre la superficie y el adsorbato sin la existencia de porosidad. Debido a esto no se pudo utilizar el método BJH y sólo se realizó el análisis BET. Además, se puede apreciar que a medida que la concentración de PLA aumenta la cantidad de volumen adsorbido también lo hace, encontrándose las isotermas de adsorción y desorción de la concentración del 10 % por encima de las de 6 y 8 %.

Los resultados obtenidos por esta técnica se muestran en la tabla 5.3. En dicha tabla la segunda columna muestra el valor para $\left(\frac{1}{V_m C}\right)$ el cual corresponde al punto de intersección de la recta BET con el eje de las ordenadas, la tercera columna corresponde a las pendientes de la recta BET y el valor que lo caracteriza es $\left(\frac{C-1}{V_m C}\right)$, mientras que la última columna corresponde al área superficial BET.

Claramente se observa que a mayor concentración de PLA el área superficial BET aumenta. Siendo el valor más grande 1.1 m²g⁻¹ que corresponde al PLA 10 %, seguido del valor del PLA 8 % que fue 0.9 m²g⁻¹ y por último el valor 0.7 m²g⁻¹, correspondiente al PLA 6 %. Por otro lado, se presentó un aumento en los factores V_m y C a medida que se aumentó la concentración del PLA, ya que los puntos de intersección y las pendientes disminuyeron. Es importante decir, que para todos los casos se obtuvo un valor de C mayor a 30, requisito indispensable para considerar el valor del área superficial obtenido por la prueba BET como aceptable.

Tabla 5.3 Análisis BET para el PLA puro a las concentraciones de 6 , 8 y 10 %.

Muestra	$\frac{1}{V_m C}$	$\frac{C-1}{V_m C}$	$S_{bet} \left[\frac{m^2}{g} \right]$
PLA 6 %	0.2	5.7	0.7
PLA 8 %	0.1	4.7	0.9
PLA 10 %	0.1	3.7	1.1

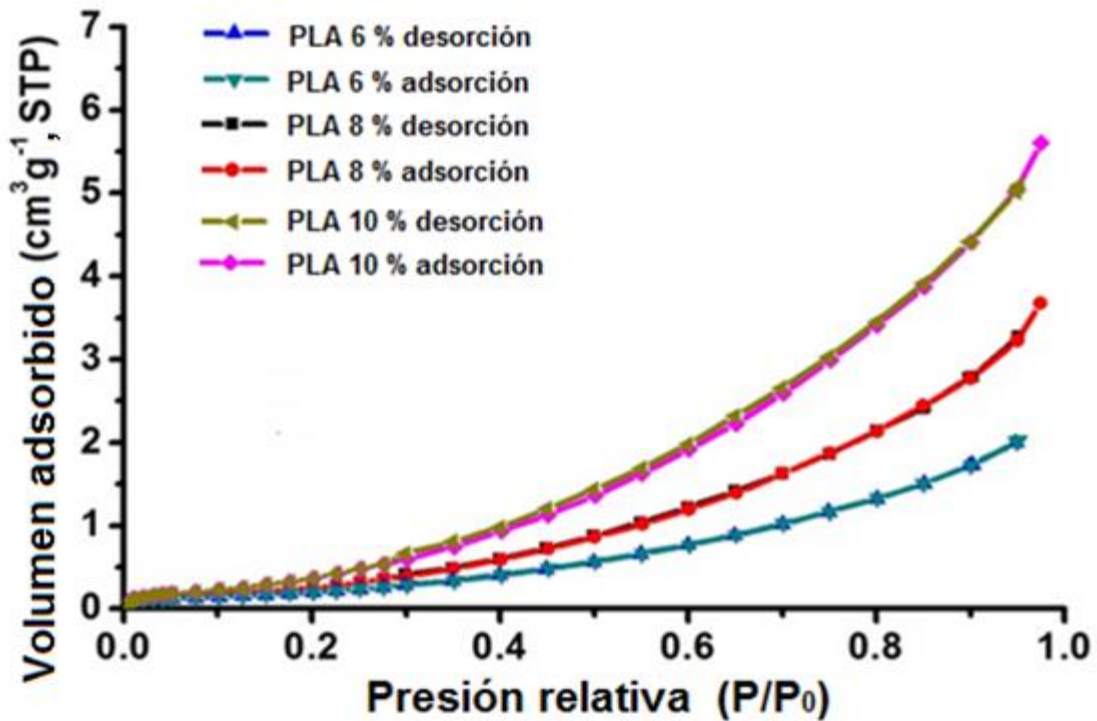


Fig. 5.10 Isotermas de adsorción y desorción de N₂ para el PLA puro a las concentraciones de 6, 8 y 10 % a un tiempo de depósito de 30 minutos.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN PARA LOS COMPÓSITOS PLA/ZrO₂.

6.1. Difracción de rayos X.

La figura 6.1 muestra los difractogramas correspondientes a los compósitos de PLA/ZrO₂ para la concentración del 6 % a los diferentes tiempos de depósito. El inciso a) muestra los cuatro difractogramas del compósito PLA 6% -6 correspondientes a los tiempos de depósito 15, 30, 45 y 60 min. En la figura se puede observar un comportamiento similar en los cuatro difractogramas. De $2\theta = 10$ a 20° se tiene un pico ancho, no definido, el cual está relacionado con el PLA y al igual que ocurrió con los difractogramas del ácido poliláctico es característico de una estructura semicristalina. Los picos que se presentan en la siguiente parte del difractograma corresponden al óxido de circonio en sus fases monoclinica y cúbica. De acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 03-065-0461 los picos corresponden a la estructura cúbica en las orientaciones (111), (200), (220) y (311), los cuales se identificaron en negro y con una letra C por ser inicial de la palabra cúbico. Por otro lado, de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 00-037-1484, se tienen picos que corresponden a la estructura monoclinica en las direcciones $(\bar{1}11)$, (111) y (200), los cuales se muestran en azul y con la letra M que es la inicial de monoclinico. En el caso de la estructura cúbica, el pico de mayor intensidad se tiene en la dirección (111) mientras que en el caso de la monoclinica las direcciones $(\bar{1}11)$ y (111) presentan ambas una intensidad muy similar. Que las direcciones antes mencionadas fueran las de mayor intensidad era de esperarse, ya que en el difractograma del óxido de circonio los picos correspondientes a estas direcciones fueron los más intensos.

Conforme el tiempo de depósito incrementaba, se esperaba que la cantidad de circonia también lo hiciera, es decir, a mayor tiempo de depósito debería de existir una mayor cantidad de circonio, lo cual es evidente al comparar el difractograma de 15 con el de 30 min y el de 45 con el de 60 min, pero entre el de 30 y el de 45 min ocurrió lo contrario. Esto se pudo deber a que el óxido de circonio no se

distribuyó de manera homogénea en la solución que se utilizó para realizar el depósito.

El inciso b) corresponde a los difractogramas del compuesto PLA 6 % -12. Al igual que en el inciso anterior se observa el pico ancho correspondiente al PLA pero a diferencia del inciso a) se tiene una mayor presencia de la estructura monoclinica en diferentes direcciones. Para el caso de la fase monoclinica se observan las orientaciones (110) , $(\bar{1}11)$, (111) , (200) y $(\bar{2}01)$ mientras que para la fase cúbica se tienen las orientaciones (111) , (220) y (311) . Los picos de mayor intensidad corresponden con los del inciso anterior, pero es claro que la intensidad del óxido de circonio disminuyó, resultado que era de esperarse porque la cantidad de circonia que se utilizó fue menor.

El inciso c) muestra los difractogramas del compuesto para la concentración de 6 % con la menor cantidad de circonia (PLA 6 % -24). En las gráficas nuevamente se observa el pico correspondiente al PLA semicristalino aunque para el caso de la muestra de 30 minutos el pico no tiene una intensidad alta. Para la fase monoclinica se obtuvieron las orientaciones (110) , $(\bar{1}11)$ y $(\bar{2}01)$, y en la fase cúbica (111) , (220) , (311) y (222) . La intensidad de los picos correspondientes al óxido de circonio es menor que la que se observó en los incisos a) y b), lo cual se debió a que este compuesto es el que tuvo una menor cantidad de ZrO_2 .

La figura 6.2 corresponde a los resultados obtenidos por difracción de rayos x para los compósitos PLA 8 % -6 (a), PLA 8 % -12 (b) y PLA 8 % -24 (c) para los tiempos de depósito de 15, 30, 45 y 60 minutos. Al igual que ocurrió con los compósitos correspondientes a la concentración del 6 %, en todas las muestras se puede observar un pico ancho pero con menos intensidad en la primera parte del difractograma, el cual nuevamente está asociado al PLA semicristalino. De acuerdo a las cartas mencionadas anteriormente, se observan los picos correspondientes a las fases monoclinica y cúbica del óxido de circonio. En todas las muestras están presentes las direcciones (111) , (220) y (311) para la fase cúbica y $(\bar{1}11)$ para el caso de la fase monoclinica, siendo las direcciones $(111)C$

y $(\bar{1}11)M$ las de mayor intensidad. Además de las direcciones que se pudieron observar en el compósito de 6 % en este caso se puede apreciar también las orientaciones $(020)M$ y $(\bar{1}12)M$.

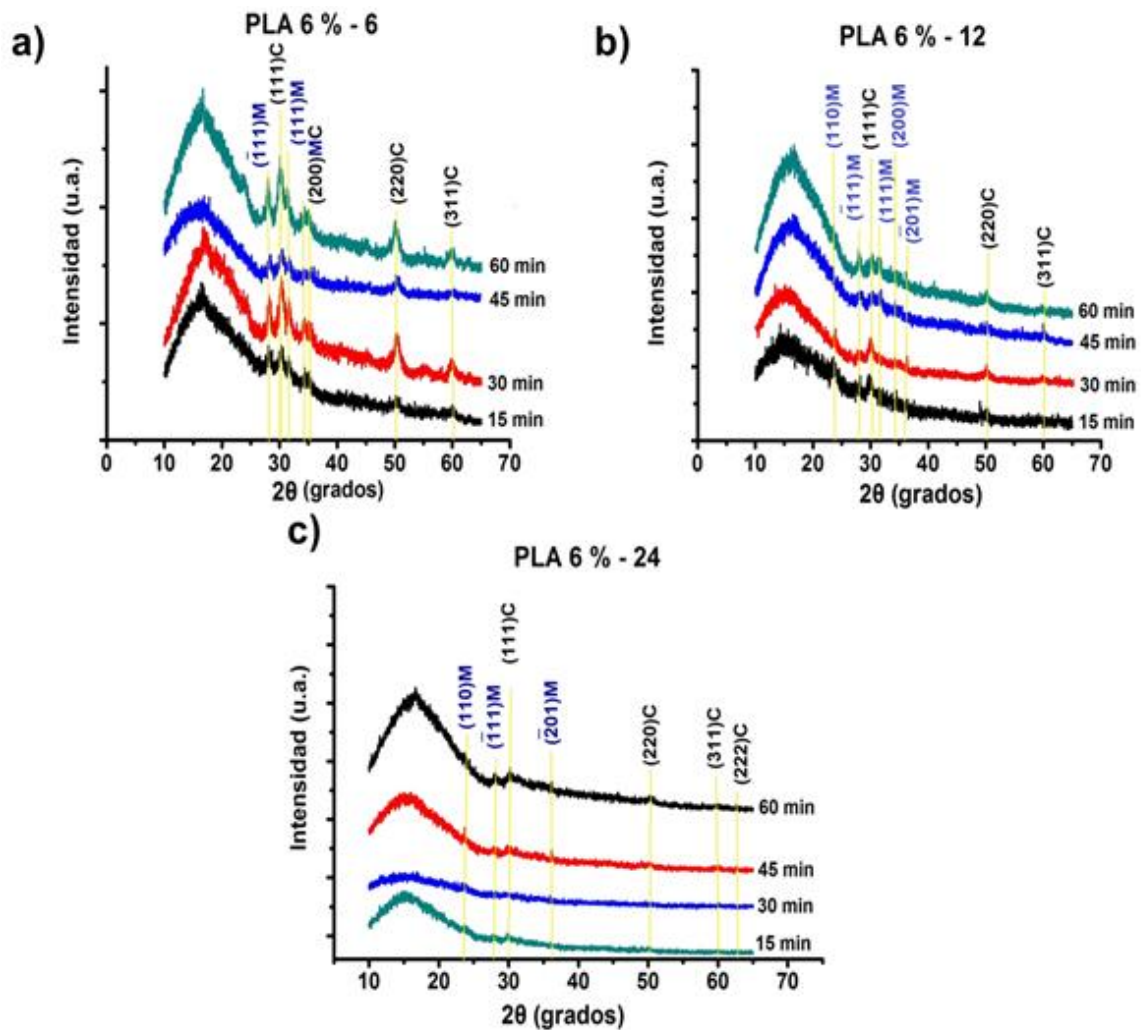


Fig. 6.1 Difractogramas de rayos X correspondientes a los compósitos PLA 6 %-6 ($t=15,30,45$ y 60 min) a), PLA 6 %-12 ($t=15,30,45$ y 60 min) b) y PLA 6 %-24 ($t=15,30,45$ y 60 min) c).

Una diferencia entre el compósito de 6 y el del 8 % es que en esta última concentración si se pudo observar un aumento en la intensidad a medida que el tiempo de depósito se incremento, es decir, los picos de 60 minutos presentaron una mayor intensidad que los de 30 minutos, pero nuevamente no se pudo

observar una gran diferencia entre la intensidad a los 30 minutos con la de 45 minutos. Otro punto a notar, es que la intensidad de los picos en la concentración de 8 % es mucho menor que la de 6 % pero lo importante es que se siguió presentando la formación del compuesto ya que en el difractograma se observaron tanto el PLA como la circonia en las dos fases en las que se obtuvo originalmente.

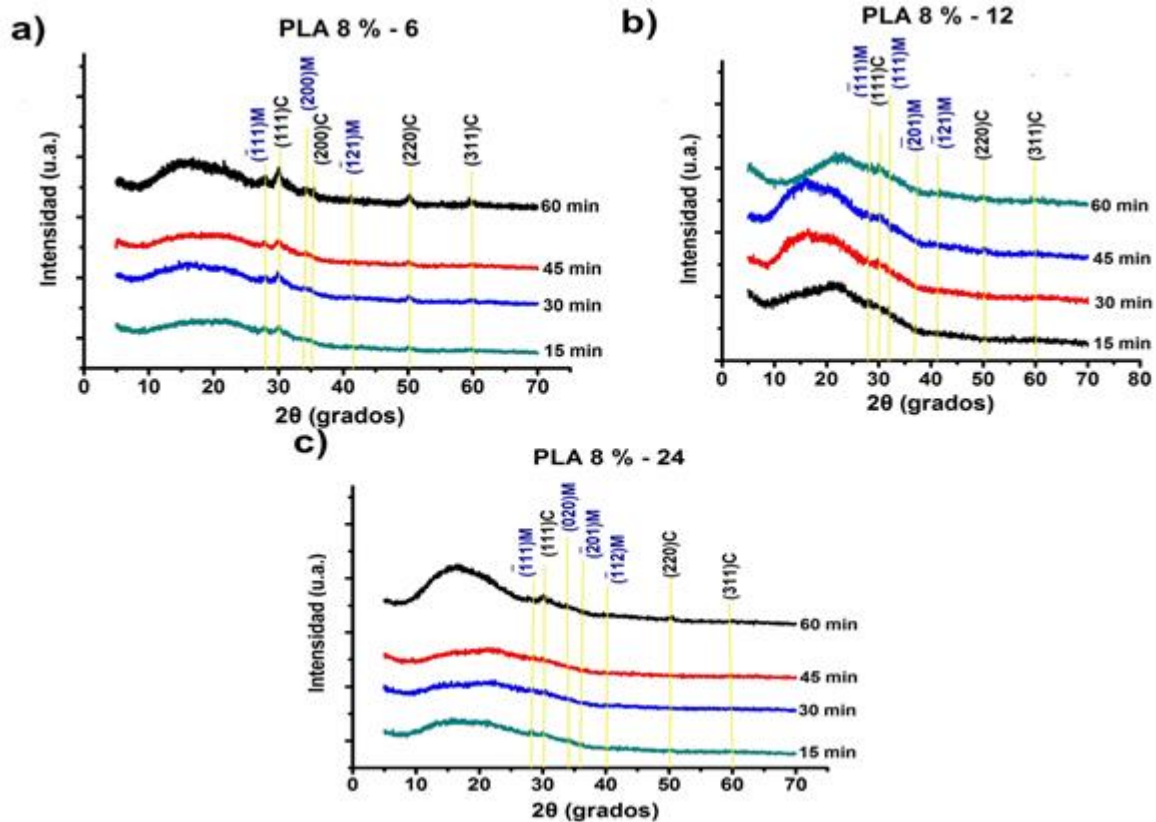


Fig. 6.2 Difractogramas de rayos X correspondientes a los compósitos PLA 8 %-6 ($t=15,30,45$ y 60 min) a), PLA 8 %-12 ($t=15,30,45$ y 60 min) b) y PLA 8 %-24 ($t=15,30,45$ y 60 min) c).

En la figura 6.3 se muestran los difractogramas para los compósitos PLA 10 % -6 (a), PLA 10 % -12 (b) y PLA 10 % -24 (c) para los tiempos de depósito de 15, 30, 45 y 60 minutos. Al igual que ocurrió con los otros compósitos se observa en todas las muestras la presencia del óxido de circonio en las fases cúbica y monoclinica, además del pico ancho y no bien definido que se forma entre $2\theta = 10$ y 20° , correspondiente al PLA semicristalino y cuya intensidad es mayor para la

concentración con menor circonia y a medida que se aumentó el óxido de circonio la intensidad de dicho pico fue disminuyendo.

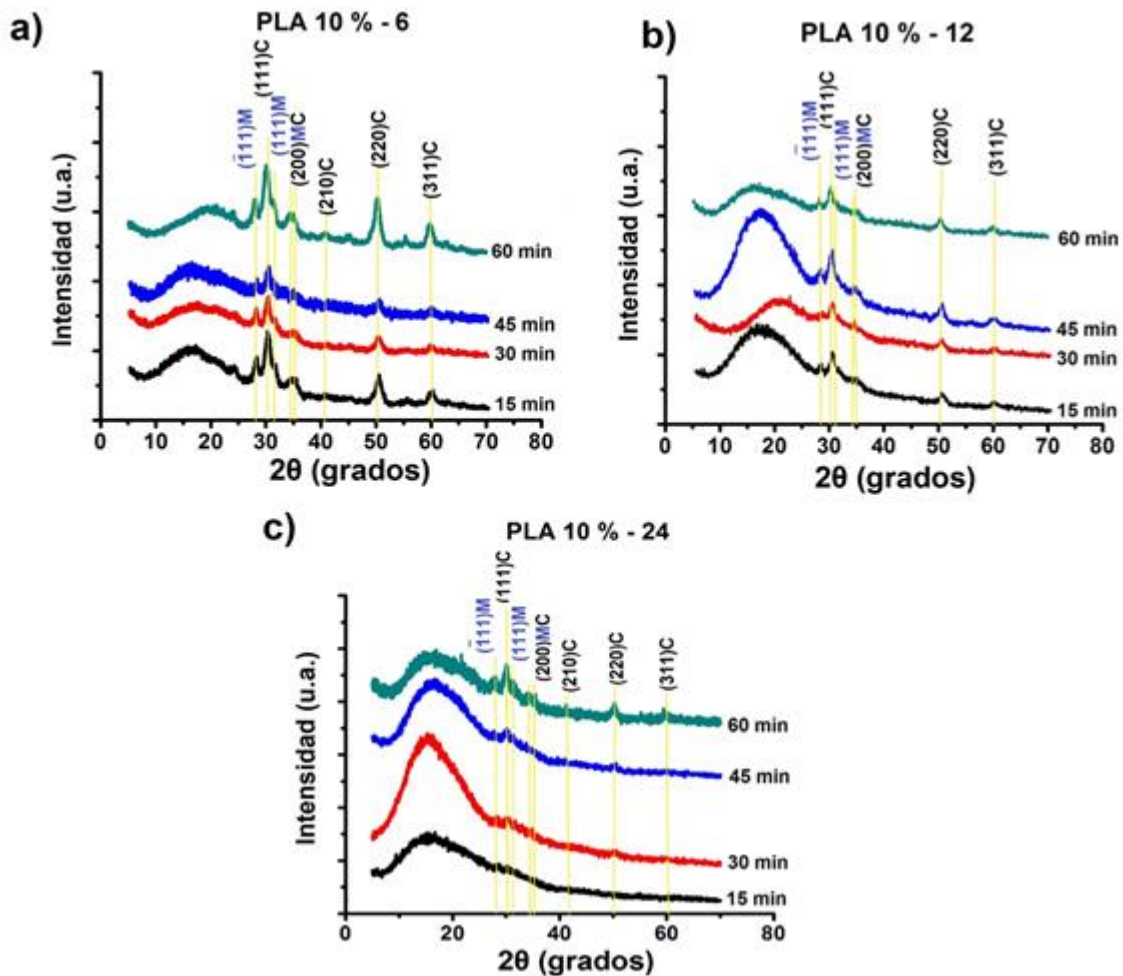


Fig. 6.3 Difractogramas de rayos X correspondientes a los compósitos PLA 10 %-6 ($t=15,30,45$ y 60 min) a), PLA 10 %-12 ($t=15,30,45$ y 60 min) b) y PLA 10 %-24 ($t=15,30,45$ y 60 min) c).

En los difractogramas se observa que como consecuencia al aumento en la cantidad de óxido de circonio, la intensidad de los picos característicos del ZrO₂ también aumentaron, siendo el compósito PLA 10% -6 el que presentó los picos con una mayor intensidad, seguido del compósito PLA 10% -12 y por último del compósito PLA 10% -24.

En todos los difractogramas se apreciaron las fases cúbica y monoclinica de la circonia y la contribución del PLA se observó como un pico ancho y no bien definido entre $2\theta = 10$ y 20° . Además, los difractogramas reflejaron la forma de preparación de las muestras, ya que para las tres concentraciones (6 , 8 y 10%) los compósitos PLA/ZrO₂ -24 fueron los que mostraron una intensidad menor en los picos característicos del ZrO₂, seguidos de los compósitos PLA/ZrO₂ -12 y, siendo los compósitos PLA/ZrO₂ -6 los que mostraron los picos con una mayor intensidad.

6.2 SEM.

Las figuras 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7 corresponden a las micrografías tomadas por SEM del compósito PLA 6 % -24, para los tiempos de depósito 15, 30, 45 y 60 minutos, respectivamente. En las cuatro micrografías se puede observar una estructura fibrosa, desordenada, con la presencia de las partículas del óxido de circonio, distribuidas en algunas partes sobre las fibras y en otras, se encuentran envueltas por las fibras formando una especie de grumos. Las figuras fueron utilizadas para analizar si existía influencia entre el tiempo de depósito con el grosor de las fibras. Aunque los aumentos son diferentes se puede realizar un comparativo entre los diámetros de las fibras debido a que se conoce la escala utilizada en cada una de ellas.

En la figura 6.4 además de la micrografía, se muestra el histograma correspondiente al promedio obtenido para el diámetro de las fibras, el cual fue de 0.39 μm . Además, se aprecia la formación de aglomerados con tamaños que van desde 7.33 hasta 14.38 μm . Los aglomerados están formados por la unión de varias fibras y/o por la acumulación de las nanopartículas de óxido de circonio. Es importante decir que los aglomerados no fueron considerados para obtener el promedio de las fibras.

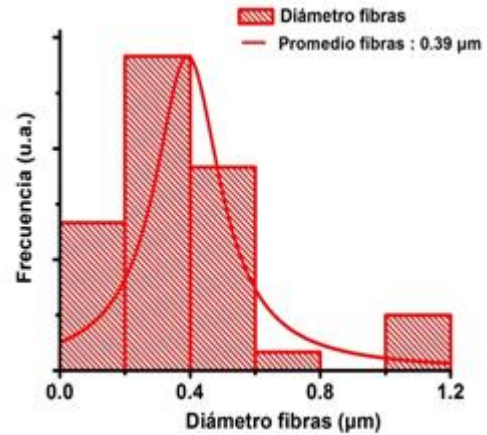
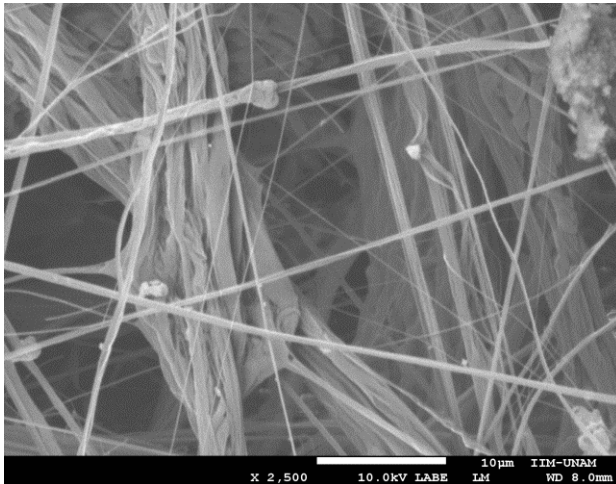


Fig. 6.4 Micrografía correspondiente al PLA 6 % - 24 – 15 min e histograma donde se muestra el diámetro de las fibras para dicho compuesto.

En el histograma de la figura 6.5 se observa que el promedio del diámetro de las fibras aumentó 0.2 µm respecto al del compuesto PLA 6% -24 -15 min siendo en este caso 0.59 µm. Además se observaron aglomerados con tamaños que van desde los 9.13 hasta las 16.91 µm.

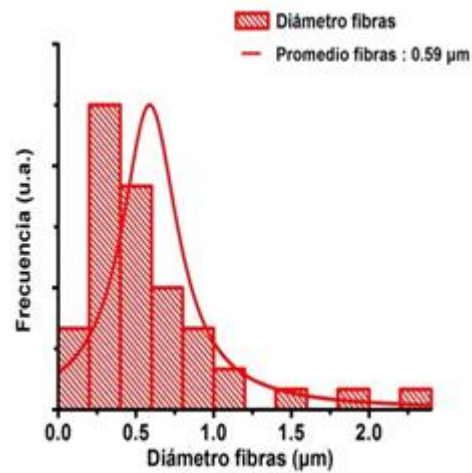
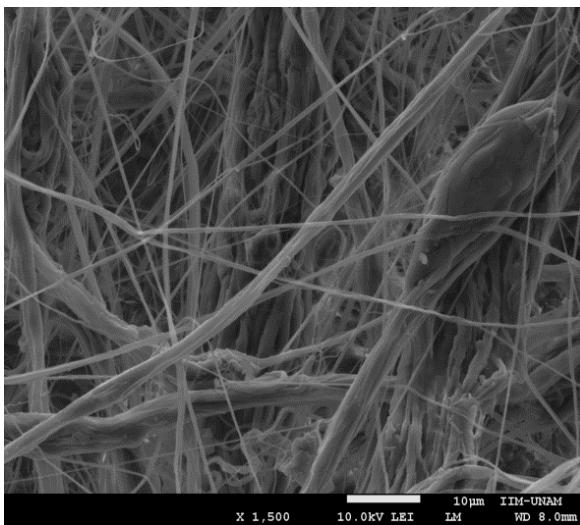


Fig. 6.5 Micrografía correspondiente al PLA 6 % - 24 – 30 min e histograma donde se muestra el diámetro de las fibras para dicho compuesto.

En la micrografía de la figura 6.6 se aprecia cómo las fibras se encuentran más desordenadas que en las micrografía anterior, desorden que crea una especie de

nudos, en donde las fibras chocan entre si dificultando su identificación. Además de la formación de los aglomerados que también se dieron en las micrografías anteriores, se puede observar en la parte superior derecha de la micrografía la presencia de una especie de grumo, es decir, no se pudo alargar el solvente formando la fibra y se concentró en una pequeña región. Para este caso el promedio de las fibras fue de $0.63 \mu\text{m}$ y los aglomerados están entre 12 y $14 \mu\text{m}$.

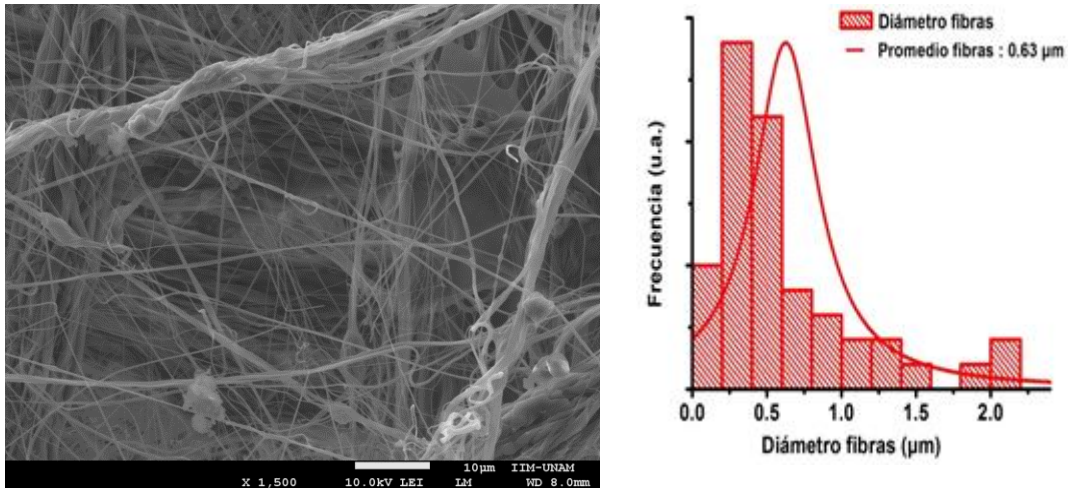


Fig. 6.6 Micrografía correspondiente al PLA 6 % - 24 – 45 min e histograma donde se muestra el diámetro de las fibras para dicho compuesto.

En la micrografía de la figura 6.7 se sigue observando la estructura fibrosa desordenada, además de los comportamientos descritos en las demás micrografías, se nota un comportamiento particular en algunas regiones, este comportamiento consiste en que fibras delgadas rodean fibras de diámetro mayor sin formar aglomerados. Las nanopartículas de óxido de circonio se siguen observando superpuestas en las fibras y en algunos casos están rodeadas por el ácido poliláctico. El promedio obtenido para las fibras fue de $0.85 \mu\text{m}$.

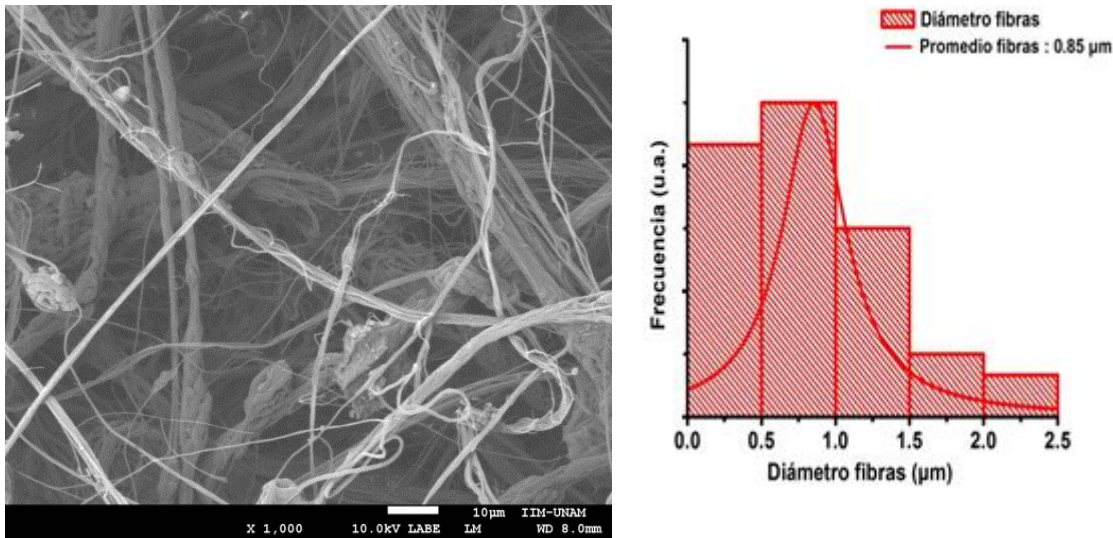


Fig. 6.7 Micrografía correspondiente al PLA 6 % - 24 – 60 min e histograma donde se muestra el diámetro de las fibras para dicho compuesto.

Existió un aumento en el grosor de las fibras a medida que se incrementó el tiempo de depósito, empezando con un promedio de 390 nm para un tiempo de 15 minutos y terminando con fibras de diámetro de 850 nm para un tiempo de depósito de 60 minutos. Este aumento se debió principalmente a la superposición que existió entre las fibras a medida que la cantidad de PLA se fue incrementando, ya que las fibras empezaron a superponerse y en algunos casos se juntaron con otras fibras o con las nanopartículas formando estructuras más gruesas.

La figura 6.8 muestra las micrografías de los compósitos PLA 6% -6 (a), -12 (c) y 24 (e), para un tiempo de depósito de 30 minutos. La estructura que se observa es fibrosa, sin orden, y el diámetro de las fibras así como la distancia entre ellas, no es constante. Además, en algunas regiones las nanopartículas de óxido de circonio se encontraron en la superficie del PLA y en otras se observó que las partículas permanecieron dentro de las fibras, lo que hizo que aumentaran su diámetro. El histograma en la inciso b) muestra el grosor de los diámetros de fibra obtenidos para el compuesto PLA 6% - 6 donde el promedio fue de 720.58 nm, el inciso d) correspondió al grosor de las fibras del compuesto PLA 6% -12 cuyo promedio fue de 641.61 nm y, finalmente, el grosor de las fibras del compuesto PLA 6% - 24 se muestra en el inciso f), cuyo promedio obtenido fue 587.96 nm. Lo

anterior indica que existió un aumento en el grosor de las fibras a medida que la cantidad de óxido de circonio fue aumentando.

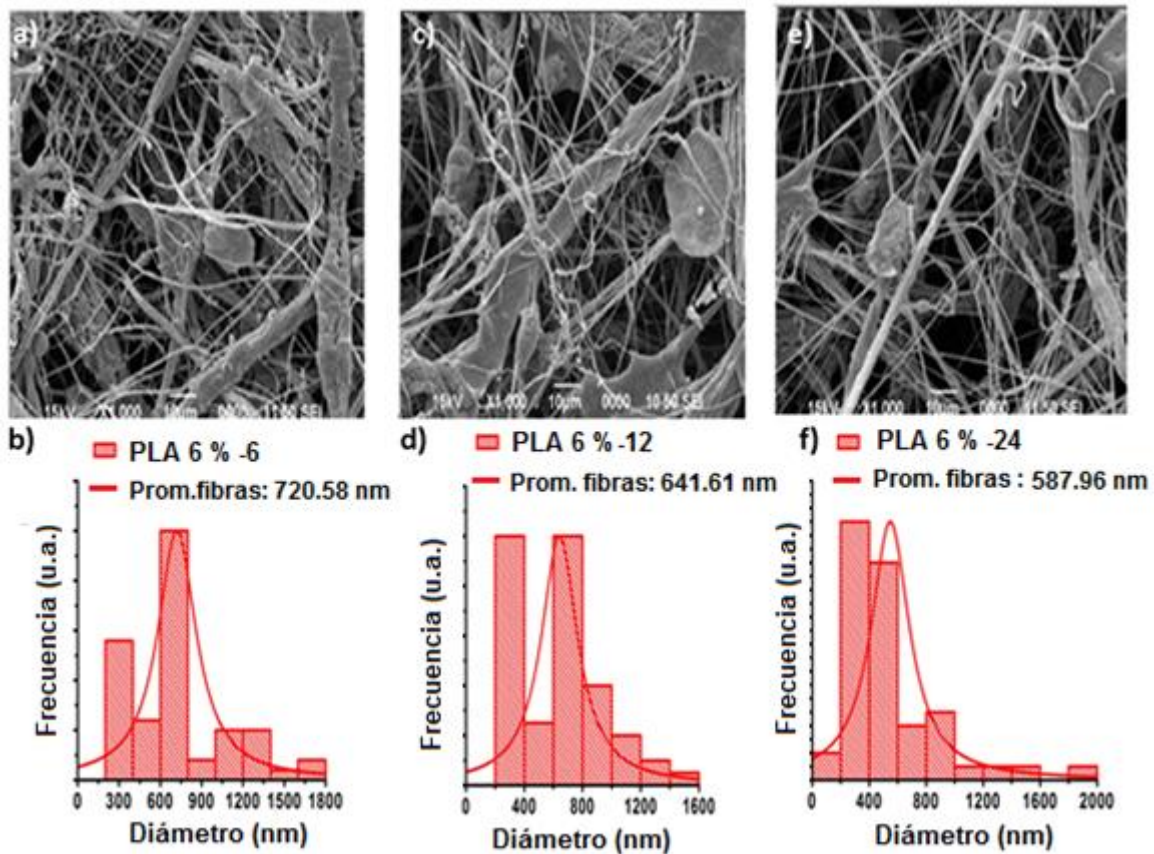


Fig. 6.8 Micrografía e histogramas correspondientes a los compósitos PLA 6 % -6 a) y b); PLA 6 % - 12 c) y d); PLA 6 % -24 e) y f), para un tiempo de depósito de 30 min.

La figura 6.9 corresponde a las micrografías e histogramas de las muestras PLA 8% - 6; 12 y 24. En los incisos (a-c-e) se muestran las micrografías en las que se apreció una distribución fibrosa no homogénea y con un espaciamiento variable de las fibras. Las nanopartículas de óxido de circonio se depositaron principalmente en las fibras, pero algunas quedaron atrapadas dentro de ellas, lo que hizo que el diámetro de éstas fuera muy ancho en algunas partes. En los histogramas mostrados en los incisos (b-d-f) se puede ver que nuevamente el tamaño medio de fibra fue aumentando a medida que se incrementó la cantidad de circonio. Para PLA 8% - 24 el promedio del grosor de la fibra fue 577.44 nm, para PLA 8% - 12 el

promedio fue 656.72 nm y finalmente el promedio del grosor de la fibra de PLA 8% - 6 fue 779.76 nm.

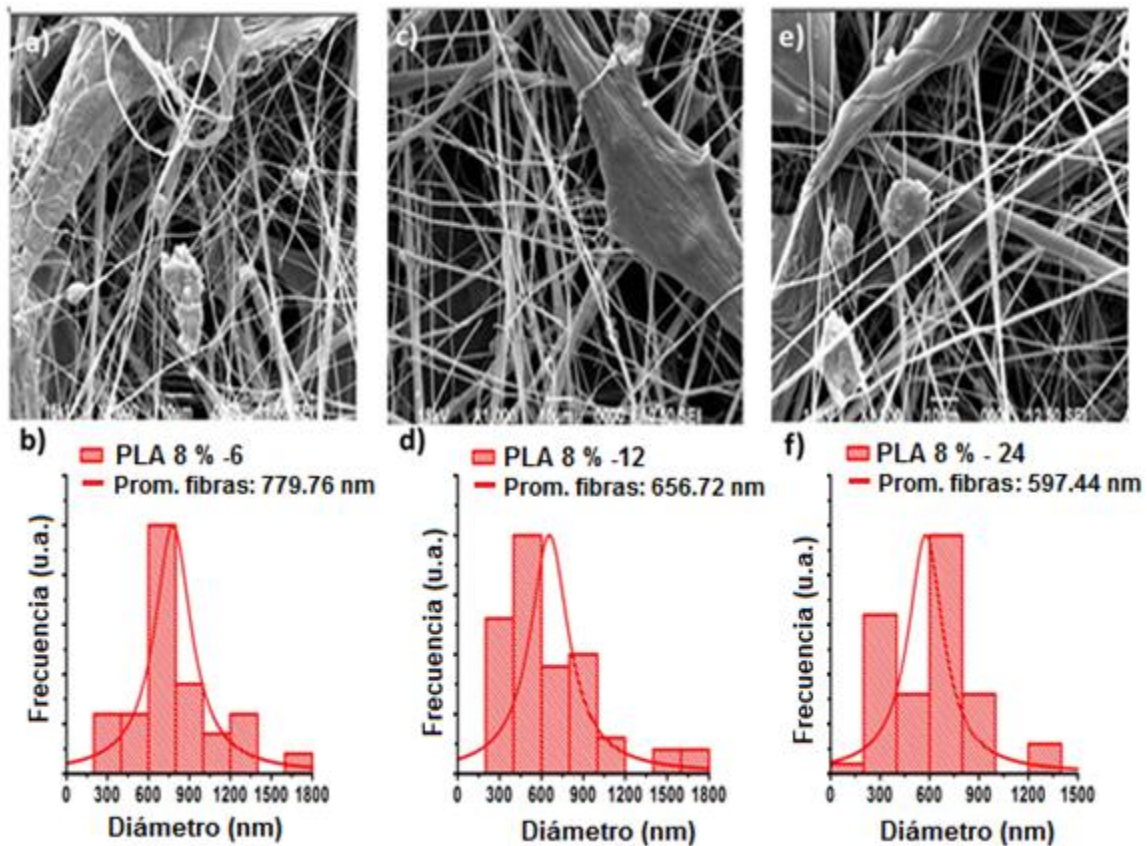


Fig. 6.9 Micrografía e histogramas correspondientes a los compósitos PLA 8% -6 a) y b); PLA 8% - 12 c) y d); PLA 8% -24 e) y f), para un tiempo de depósito de 30 min.

En la figura 6.10 se muestra las micrografías e histogramas de PLA 10% - 6; 12 y 24. Se observa nuevamente que el diámetro de las fibras aumentó a medida que se incrementó el óxido de circonio, llegando el grosor a exceder las micras para el compuesto PLA 10% - 6 (1070.41 nm). Además, en el caso del compuesto PLA 10% - 24, se observaron varias bolas irregulares, lo que puede atribuirse al hecho de que el óxido de circonio está dentro del PLA y la fibra se forma alrededor o pueden ser aglomerados del mismo polímero. En este caso, el diámetro promedio obtenido fue de 601.17 nm. En la muestra PLA 10% - 12 se observó una distancia más homogénea entre las fibras en comparación con las micrografías de los incisos b) y f). El diámetro promedio para esta muestra fue 679.21 nm.

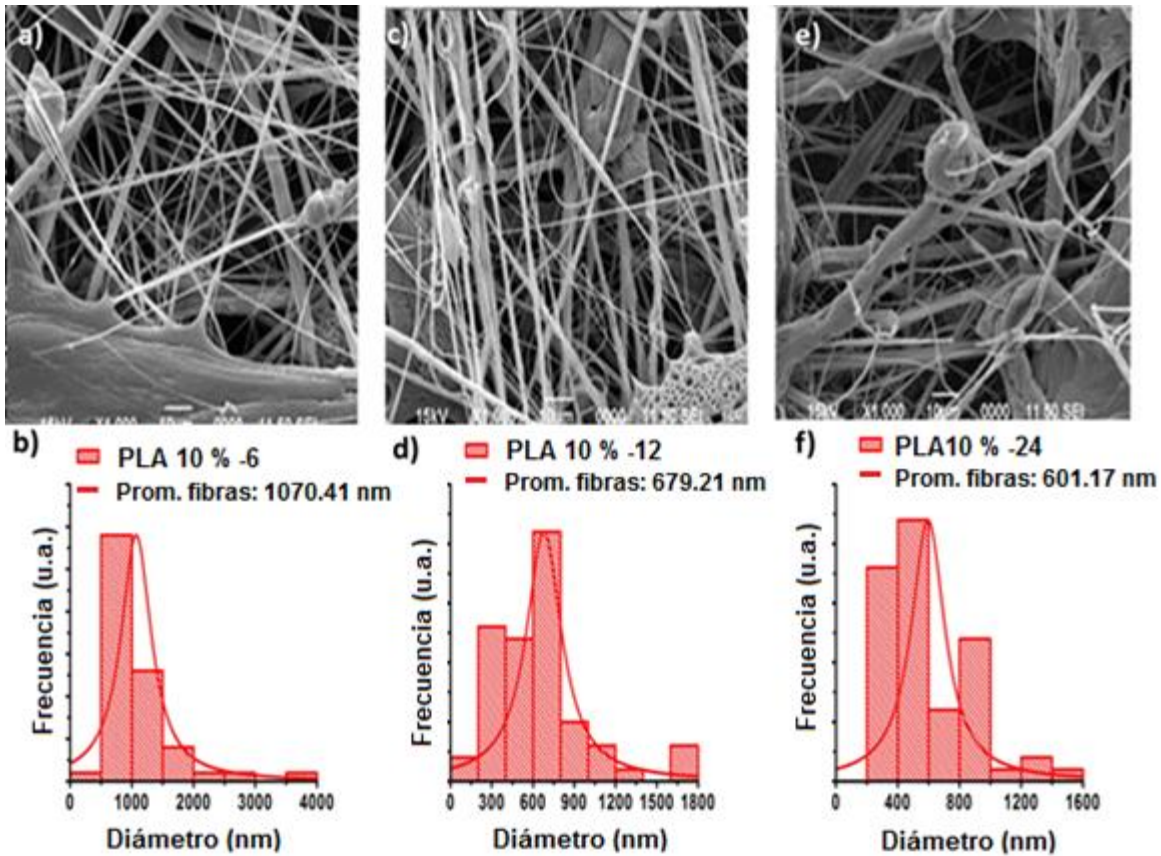


Fig. 6.10 Micrografía e histogramas correspondientes a los compósitos PLA 10 % -6 a) y b); PLA 10 % - 12 c) y d); PLA 10 % -24 e) y f), para un tiempo de depósito de 30 min.

Además de haber obtenido el promedio del grosor de las fibras, con las mismas micrografías se obtuvieron el promedio de la distancia entre las fibras y el promedio del diámetro de los cúmulos observados de ZrO_2 . Los valores de los compósitos así como los obtenidos en el capítulo anterior para el PLA puro, se agregaron en la tabla 6.1. En la columna relacionada con el grosor de la fibra, se observa que tanto la cantidad de óxido de circonio, como el porcentaje de PLA utilizado influyeron en el grosor de las fibras. Que la concentración de PLA influyera en el grosor fue un resultado que se observó desde el capítulo anterior y que el óxido de circonio influyera en el grosor era un resultado esperado, debido a que se esperaba que la presencia del ZrO_2 propiciaría a la formación de aglomerados o al ensanchamiento de las fibras debido a su incrustamiento en éstas. En relación a la distancia entre las fibras se observó que no tiene una relación directa con la cantidad de circonia o de PLA y esto se debió

principalmente a que en todos los casos las fibras se encontraron desordenadas. Los promedios de las distancias entre las fibras de los compósitos estuvieron entre 1.5 y 3.4 μm . Para los compósitos de 6 y 8 %, se observó que a medida que la cantidad de circonia fue aumentando el promedio de los cúmulos fue disminuyendo, resultado que no se dio para el compósito del 10 %.

Tabla 6.1 Promedio del grosor de las fibras, de los diámetros de los cúmulos de circonia y de la distancia entre las fibras para las muestras de PLA puro y de los compósitos, para un tiempo de depósito de 30 min.

Muestra (t=30 min)	Promedio grosor fibras (nm)	Promedio diámetro cúmulos ZrO_2 (nm)	Promedio distancia entre fibras (nm)
PLA 6 %	343.25	-	1002.86
PLA 6 %-6	720.58	1151.45	2964.49
PLA 6 %-12	641.61	1414.75	1544.25
PLA 6 %-24	587.96	1712.65	3324.47
PLA 8 %	398.77	-	583.15
PLA 8 %-6	779.76	1974.50	2164.00
PLA 8 %-12	656.72	2429.56	3094.69
PLA 8 %-24	597.44	3578.74	2412.20
PLA 10 %	479.50	-	942.14
PLA 10 %-6	1070.41	3218.82	2819.94
PLA 10 %-12	679.21	4758.77	2371.99
PLA 10 %-24	601.17	1960.50	2753.56

6.3 Tensión y ángulo de contacto.

La figura 6.11 corresponde a las curvas de esfuerzo vs deformación para los compósitos del PLA 6% -6 a), PLA 6 % -12 b) y PLA 6 % -24 c). En el inciso a) debido a la forma de las cuatro curvas, se observa que la ruptura del material se dio por capas, en donde se aprecia la primera ruptura aproximadamente a una deformación de 0.3 mm. En el caso del tiempo de depósito de 15 minutos la ruptura completa del material ocurrió a una deformación de 0.83 mm y con un esfuerzo de 1.80 MPa, punto 1. Al duplicar el tiempo de depósito la deformación aumentó a 1.00 mm y el esfuerzo máximo se duplicó, siendo en este caso 3.63 MPa, indicado con el punto 3. En el caso del tiempo de depósito de 45 minutos, existió una disminución en el esfuerzo máximo de menos de 0.8 MPa y un aumento en la deformación de un tercio de milímetro respecto al tiempo de depósito de media hora, siendo 1.33 mm el valor máximo de la deformación para las cuatro curvas, el cual se indicó con el punto 2. Por último, para el tiempo de depósito de una hora, la deformación máxima coincidió con la obtenida para el depósito de media hora, pero el esfuerzo máximo aumentó a 3.73 MPa, siendo éste el valor más grande del esfuerzo para el compósito PLA 6 % -6 y que se indicó con el punto 4.

En el inciso b), nuevamente se aprecia una ruptura por capas en donde la primera se rompe aproximadamente en 0.7 mm para el caso del tiempo de depósito de 15 minutos y en 0.4 mm para los otros tres casos. Las abscisas de los puntos 1, 2, 3 y 4, indican los valores de la deformación máxima en milímetros, mientras que las ordenadas indican las tensiones máximas en MPa, para los tiempos de depósito de 15, 30, 45 y 60 min, respectivamente. El punto 1 se ubicó en las coordenadas (1.83, 1.06), el punto 2 (1.67, 1.97), el tres (1.33, 1.34) y el cuatro (1.33, 1.45). Se observó un aumento en la deformación con respecto a lo obtenido en el inciso a) y una disminución en la tensión, siendo el valor máximo de la deformación 1.83 mm correspondiente al tiempo de depósito de 15 minutos y el de la tensión máxima 1.97 MPa, correspondiente al depósito de media hora.

En el inciso c), se observa que las curvas de esfuerzo para los tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos, tienen un comportamiento muy similar en el eje de las ordenadas, lo que indica que los valores de las tensiones estuvieron muy cercanos, mientras que para el tiempo de depósito de 60 minutos, se observa que la curva está muy por encima de las otras tres, llegando a un valor máximo de 3.5 MPa. La deformación mínima fue de 1.00 mm y correspondió tanto al tiempo de depósito de 15 minutos como al tiempo de depósito de 60 minutos. Para el caso del tiempo de depósito de 30 minutos la deformación fue de 1.17 mm y el valor máximo se presentó para el tiempo de depósito de 45 minutos y fue 1.33 mm.

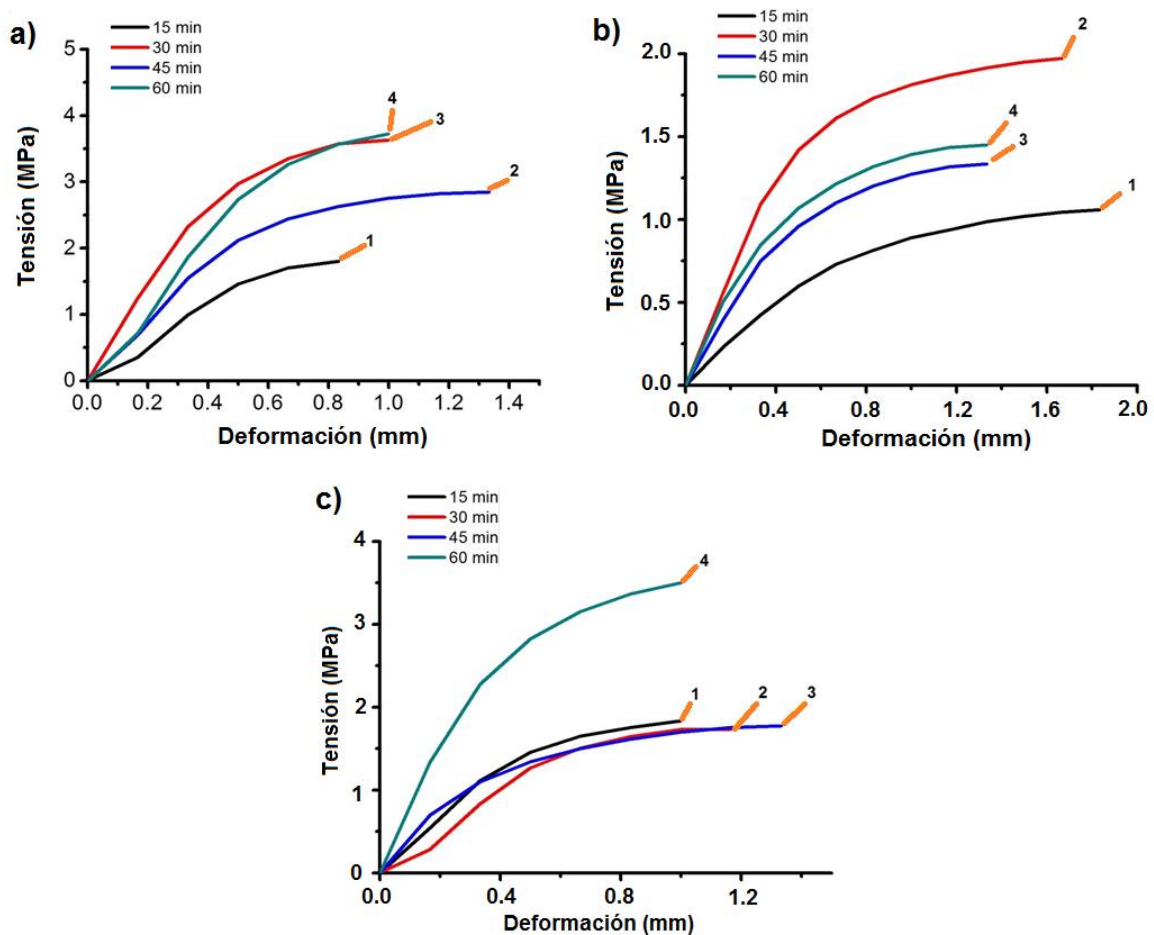


Fig. 6.11 Curvas de esfuerzo vs deformación para PLA 6 % -6 a), PLA 6 % -12 b) y PLA 6 % -24 c) para (t=15,30,45 y 60 min)

Tabla 6.2 Propiedades mecánicas para los compósitos PLA 6 %.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (Mpa)	Deformación máxima (mm)	Tensión máxima (Mpa)	Grosor de la muestra (mm) ± 0.005 mm
PLA 6 %-6 15 min	84.18 ± 10.80	0.04 ± 0.01	0.83 ± 0.09	1.80 ± 0.21	0.17
PLA 6 %-6 30 min	152.12 ± 17.60	0.10 ± 0.02	1.00 ± 0.11	3.63 ± 0.35	0.36
PLA 6 %-6 45 min	118.33 ± 15.79	0.11 ± 0.01	1.33 ± 0.06	2.86 ± 0.24	0.42
PLA 6 %-6 60 min	142.52 ± 16.28	0.10 ± 0.01	1.00 ± 0.11	3.73 ± 0.39	0.51
PLA 6 %-12 15 min	32.16 ± 2.85	0.08 ± 0.01	1.83 ± 0.07	1.06 ± 0.12	0.12
PLA 6 %- 12 30 min	83.22 ± 9.27	0.10 ± 0.01	1.67 ± 0.12	1.97 ± 0.24	0.27
PLA 6 %-12 45 min	57.21 ± 4.88	0.05 ± 0.01	1.33 ± 0.21	1.34 ± 0.14	0.33
PLA 6 %- 12 60 min	64.53 ± 4.39	0.06 ± 0.01	1.33 ± 0.11	1.45 ± 0.12	0.60
PLA 6 %- 24 15 min	75.10 ± 9.71	0.05 ± 0.01	1.00 ± 0.11	1.83 ± 0.11	0.16
PLA 6 %- 24 30 min	60.85 ± 6.87	0.05 ± 0.01	1.17 ± 0.08	1.74 ± 0.08	0.21
PLA 6 %- 24 45 min	82.97 ± 8.90	0.07 ± 0.01	1.33 ± 0.08	1.77 ± 0.22	0.29
PLA 6 %- 24 60 min	141.75 ± 15.56	0.10 ± 0.02	1.00 ± 0.09	3.50 ± 0.33	0.47

La tabla 6.2 muestra los resultados de las pruebas mecánicas obtenidas a partir de las curvas de la figura 6.11 para los compósitos del PLA 6 %. Se observa que los valores más grandes del módulo de Young se dan para el compósito que tiene

una mayor concentración de circonia, siendo $152.12 \text{ MPa} \pm 17.60 \text{ MPa}$ el valor más grande correspondiente a la muestra PLA 6 % -6 -30 min. Por otro lado, el valor más pequeño fue $32.16 \text{ MPa} \pm 2.85 \text{ MPa}$ correspondiente a la muestra PLA 6 % -12 -15min. Se esperaba que a medida que el óxido de circonio aumentará, la dureza (el módulo de Young) también lo haría, lo cual sólo se refleja en el caso del tiempo de depósito de 30 minutos. Lo anterior se puede deber a la preparación de las muestras y a la manera en la que la circonia se distribuyó sobre las fibras. Lo importante de este resultado es que el compuesto es más duro que el polímero puro a la concentración del 6 % y esto se debió a la circonia.

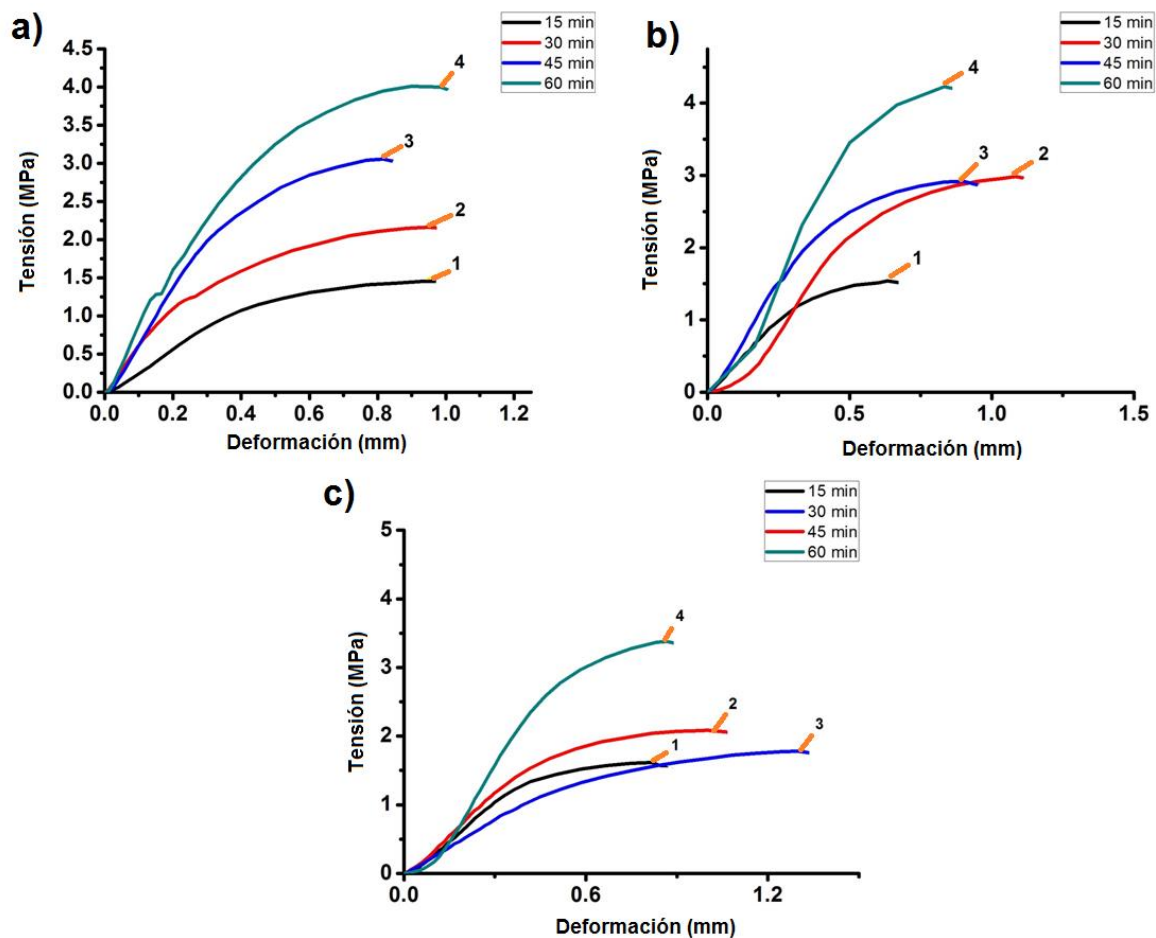


Fig. 6.12 Curvas de esfuerzo vs deformación así como ángulo de contacto para PLA 8 % -6 a), PLA 8 % -12 b) y PLA 8 % -24 c) para ($t=15,30,45$ y 60 min)

La figura 6.12 muestra las curvas de esfuerzo vs deformación para los compósitos del PLA 8 % -6 a), PLA 8 % -12 b) y PLA 8 % -24 c). A diferencia de lo que se observó en las curvas de los compósitos de PLA 6 %, para la mayoría de las muestras del compósito del PLA 8 % la fractura no se dio en capas.

En la tabla 6.3 se observan los valores correspondientes a las deformaciones y tensiones máximas, que en las gráficas de la figura 6.12 se enumeraron con los puntos del 1 al 4, además, en la tabla también se pueden observar los valores para el módulo de Young y para la tenacidad. La mínima deformación que se obtuvo fue para el compósito PLA 8 % -12 a un tiempo de depósito de 15 minutos y el valor mínimo de tensión se obtuvo en la muestra PLA 8 % -6 -15 min. En contraparte, la deformación máxima tuvo un valor de $1.30 \text{ mm} \pm 0.11 \text{ mm}$ correspondiente a la muestra PLA 8 % -24 -30 min y la tensión máxima fue $4.23 \text{ MPa} \pm 0.864 \text{ MPa}$ correspondiente al compósito PLA 8 % -12 para un tiempo de depósito de una hora. Para un mismo compósito se observó que a medida que el tiempo de depósito aumentaba la tensión máxima también lo hacía, salvo en el caso del PLA 8 % -12 en donde la concentración de 30 minutos tuvo una tensión un poco mayor a la de 45 minutos. En relación al módulo de Young se observó que para el compósito PLA 8 % -6 el valor de éste fue aumentando a medida que el tiempo de depósito se incrementó, siendo el valor más grande $200.22 \text{ MPa} \pm 18.40 \text{ MPa}$. El mismo comportamiento se apreció para el compósito PLA 8 % -12 hasta el tiempo de depósito de 60 minutos, el cual presentó un valor menor a los tiempos de 30 y 45 minutos. Para el PLA 8 % -24 ocurrió algo similar al compósito PLA 8 % -12, en donde el módulo de Young del tiempo de 30 minutos fue menor al de 15 minutos. Además, para el caso de los tiempos de depósito de 30 minutos y 45 minutos se observó un aumentó en el módulo de Young conforme la cantidad de óxido de circonio se incrementó, es decir, módulo de Young (PLA 8 % -6) > módulo de Young (PLA 8 % -12) > módulo de Young (PLA 8 % -24).

Las curvas correspondientes a las pruebas mecánicas para los compósitos de la concentración 10 % se agregan en la figura 6.13 y en la tabla 6.4 se muestran los valores de las propiedades mecánicas para dichos compósitos. En las curvas del

inciso a) correspondientes al PLA 10% -6 y c) correspondiente al PLA 10% -24, se observa que la deformación es muy similar para todos los tiempos de depósito excepto para el tiempo de 15 minutos, en el cual, en el inciso a) se observa que ese tiempo es el que tiene una deformación mayor mientras que en el inciso c) ocurre lo contrario. En el inciso b) correspondiente al compuesto PLA 10%-12, se aprecia un comportamiento muy similar entre las curvas de los tiempos de depósito de 45 y 60 minutos, además de que se tiene prácticamente la misma deformación para los otros dos tiempos de depósito.

Tabla 6.3 Propiedades mecánicas para los compósitos PLA 8 %.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (Mpa)	Deformación máxima (mm)	Tensión máxima (Mpa)	Grosor de la muestra (mm) ± 0.005 mm
PLA 8 % -6 15 min	83.56 ± 8.38	0.06 ± 0.01	0.95 ± 0.11	1.46 ± 0.19	0.17
PLA 8 % -6 30 min	167.88 ± 21.55	0.08 ± 0.01	0.95 ± 0.01	2.16 ± 0.13	0.19
PLA 8 % -6 45 min	196.80 ± 15.60	0.10 ± 0.01	0.82 ± 0.06	3.06 ± 0.40	0.21
PLA 8 % -6 60 min	200.22 ± 18.40	0.13 ± 0.01	0.90 ± 0.02	4.01 ± 0.35	0.27
PLA 8 % -12 15 min	104.87 ± 16.73	0.04 ± 0.01	0.63 ± 0.07	1.54 ± 0.28	0.13
PLA 8 % -12 30 min	165.62 ± 15.53	0.10 ± 0.01	1.08 ± 0.13	2.98 ± 0.07	0.18
PLA 8 % -12 45 min	187.09 ± 24.72	0.09 ± 0.01	0.90 ± 0.07	2.92 ± 0.47	0.26
PLA 8 % -12 60 min	164.01 ± 31.13	0.08 ± 0.03	0.83 ± 0.05	4.23 ± 0.86	0.27
PLA 8 % -24 15 min	103.27 ± 8.20	0.06 ± 0.01	0.82 ± 0.06	1.61 ± 0.29	0.09
PLA 8 % -24 30 min	67.83 ± 8.94	0.09 ± 0.02	1.30 ± 0.11	1.78 ± 0.22	0.14
PLA 8 % -24 45 min	114.05 ± 11.35	0.07 ± 0.02	1.00 ± 0.15	2.09 ± 0.37	0.18
PLA 8 % -24 60 min	199.80 ± 10.83	0.07 ± 0.01	0.87 ± 0.08	3.38 ± 0.22	0.23

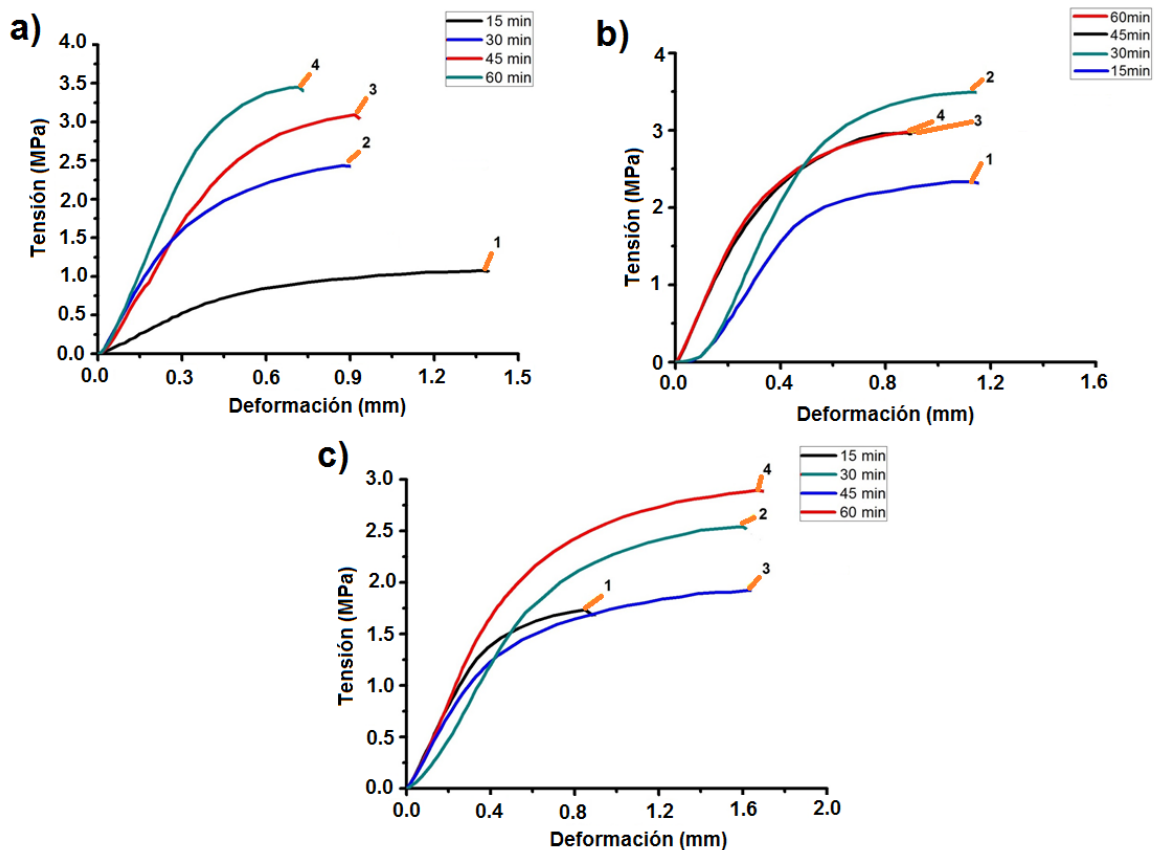


Fig. 6.13 Curvas de esfuerzo vs deformación así como ángulo de contacto para PLA 10 % -6 a), PLA 10 % -12 b) y PLA 10 % -24 c) para ($t=15,30,45$ y 60 min)

En la tabla 6.4 se puede apreciar que para el compuesto PLA 10 % -6 existió un aumento tanto en el módulo de Young como en la tensión máxima a medida que el tiempo de depósito se incrementó. Para los compósitos PLA 10 % -12 y PLA 10 % -24, se observa un comportamiento diferente, ya que los valores máximos del módulo de Young y de la tensión se obtuvieron para el tiempo de depósito de 30 minutos y no para el de 60 minutos. La deformación máxima para esta concentración fue de 1.67 mm y correspondió a la muestra PLA 10 % -24 -30 minutos, en tanto que la tensión y el módulo de Young máximos se encontraron en la muestra PLA 10% -12 -30 minutos con valores de $3.50 \text{ MPa} \pm 0.91 \text{ MPa}$ y $230.40 \text{ MPa} \pm 43.66 \text{ MPa}$, respectivamente.

Tabla 6.4 Propiedades mecánicas para los compósitos PLA 10 %.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Tenacidad (Mpa)	Deformación máxima (mm)	Tensión máxima (Mpa)	Grosor de la muestra (mm) ± 0.005 mm
PLA 10 % -6 15 min	52.71 ± 4.51	0.06 ± 0.01	1.37 ± 0.15	1.08 ± 0.14	0.15
PLA 10 % -6 30 min	169.06 ± 19.70	0.08 ± 0.01	0.88 ± 0.01	2.43 ± 0.36	0.19
PLA 10 % -6 45 min	173.00 ± 15.68	0.07 ± 0.01	0.92 ± 0.08	3.10 ± 0.18	0.22
PLA 10 % -6 60 min	223.22 ± 22.02	0.08 ± 0.01	0.72 ± 0.01	3.45 ± 0.41	0.26
PLA 10 % - 12 15 min	130.33 ± 31.66	0.04 ± 0.01	1.05 ± 0.21	2.33 ± 0.35	0.11
PLA 10 % - 12 30 min	230.40 ± 43.66	0.09 ± 0.03	1.13 ± 0.16	3.50 ± 0.91	0.18
PLA 10 % - 12 45 min	191.53 ± 15.43	0.09 ± 0.01	0.83 ± 0.07	2.97 ± 0.22	0.23
PLA 10 % - 12 60 min	200.84 ± 44.73	0.11 ± 0.02	0.90 ± 0.06	2.98 ± 0.64	0.24
PLA 10 % - 24 15 min	108.53 ± 15.70	0.06 ± 0.01	0.85 ± 0.14	1.73 ± 0.20	0.13
PLA 10 %- 24 30 min	126.81 ± 14.91	0.16 ± 0.02	1.67 ± 0.15	2.89 ± 0.40	0.21
PLA 10 % - 24 45 min	102.72 ± 2.85	0.12 ± 0.02	1.63 ± 0.06	1.93 ± 0.12	0.25
PLA 10 % - 24 60 min	96.79 ± 13.62	0.15 ± 0.01	1.60 ± 0.12	2.54 ± 0.31	0.30

Es claro que el óxido de circonio aumentó la dureza de las fibras de PLA para todas las concentraciones, ya que los valores del módulo de Young y de la tensión máxima se incrementaron notablemente, aunque existió una disminución en la

deformación máxima, es decir, las fibras de los compósitos fueron más duras pero menos flexibles que las fibras del polímero natural. Para el caso del 6 % el valor del módulo de Young del compósito llegó a ser hasta de cuatro veces y media el valor del polímero puro y la tensión máxima tres veces mayor que la tensión del polímero puro. En el caso del 8 y 10 % el aumento en el valor del módulo de Young fue más significativo, llegando a ser hasta de 13 veces y 6 veces, respectivamente, el valor del polímero puro y la tensión máxima mostró aumentos parecidos a los del polímero del 6%. A diferencia de la concentración del 6 %, la disminución en el desplazamiento máximo del compósito respecto al polímero puro fue amplia, de casi la cuarta parte.

En el caso del ángulo de contacto se observó en todos los compósitos de PLA/ZrO₂ el mismo comportamiento que en el polímero puro de PLA, teniendo ángulos mayores a 90° y menores a 135°, dando un valor negativo para la mojabilidad e indicando que las superficies tienen un comportamiento hidrófobo. El que se tuviese el mismo comportamiento en el compósito que en el polímero puro se debió a la forma de la superficie, la cual siguió siendo fibrosa. Aunque no se reportó en la tesis, para comprobar dicho resultado se depositaron films del compósito, en los cuales la morfología no era fibrosa y se obtuvieron ángulos menores a 90°, lo que comprobó que la superficie fibrosa es lo que generó el comportamiento hidrófobo. En la figura 6.14 se puede apreciar la forma para dos gotas de los compósitos PLA/ZrO₂.

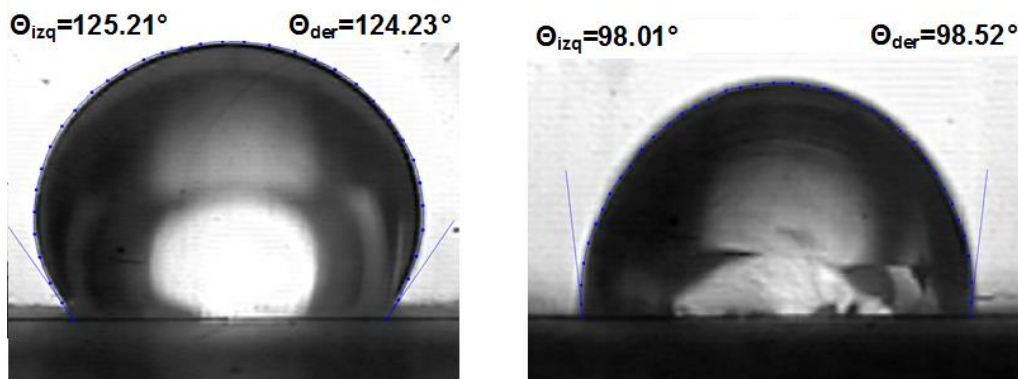


Fig. 6.14 Formas de los ángulos de contacto para los compósitos.

6.4 FTIR.

La figura 6.15 corresponde a los espectros de transmisión para los compósitos de PLA a las concentraciones del 6 (a), 8 (b) y 10 % (c) para un tiempo de depósito de 30 minutos. Se decidió este tiempo de depósito para poder compararlo con los espectros obtenidos en el capítulo 5, además de que los espectros para los otros tres tiempos eran muy similares.

En los espectros mostrados en los tres incisos se observa un comportamiento muy similar entre ellos, donde los valles (picos invertidos) se encuentran prácticamente en la misma posición y solo varían en su intensidad. Además de la similitud que existe entre ellos, también se aprecia una notable similitud con los espectros de transmisiones mostrados en la figura 5.6 para el ácido poliláctico puro, pudiendo en este caso observar los mismos ocho picos característicos del PLA. Los picos se enumeraron del 1 al 8 y se colocó en la tabla 6.5 su ubicación. El número 1 corresponde a una vibración esquelética que se observó entre 750 cm^{-1} y 760 cm^{-1} , el 2, ubicado a un número de onda entre 869 cm^{-1} y 873 cm^{-1} correspondió al estiramiento ($\nu\text{ C-COO}$). Se observó un estiramiento ($\nu\text{ COC}$) entre 1082 cm^{-1} y 1084 cm^{-1} que se identificó con el punto 3. El estiramiento asimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{ C - O}$) indicado con el punto 4, prácticamente coincidió en los compósitos en 1180.5 cm^{-1} ; la deformación simétrica ($\delta_{\text{s}}\text{ CH}_3$) indicada con el punto 5 se ubicó en la misma posición para el caso de los compósitos 6 y 8 % (1380.13 cm^{-1}) y para el caso de los compósitos de 10 %, se ubicó a 1382.06 cm^{-1} . Algo similar ocurrió para la deformación asimétrica ($\delta_{\text{as}}\text{ CH}_3$) indicada con el punto 6 y para el estiramiento ($\nu\text{ C = O}$) marcado con el punto 7, en donde el primero coincidió para los compósitos de 6 y 10 % en 1451.50 cm^{-1} y difirió para los compósitos de 8 % (1453.43 cm^{-1}), mientras que el segundo coincidió para las muestras de 8 y 10 % (1747.58 cm^{-1}) y fue diferente para las muestras de 6 % (1748.55 cm^{-1}). El estiramiento asimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_3$) indicada con el punto 8 fue el que presentó una mayor diferencia en la ubicación, localizándose entre 2916 cm^{-1} y 2996 cm^{-1} .^[69-70]

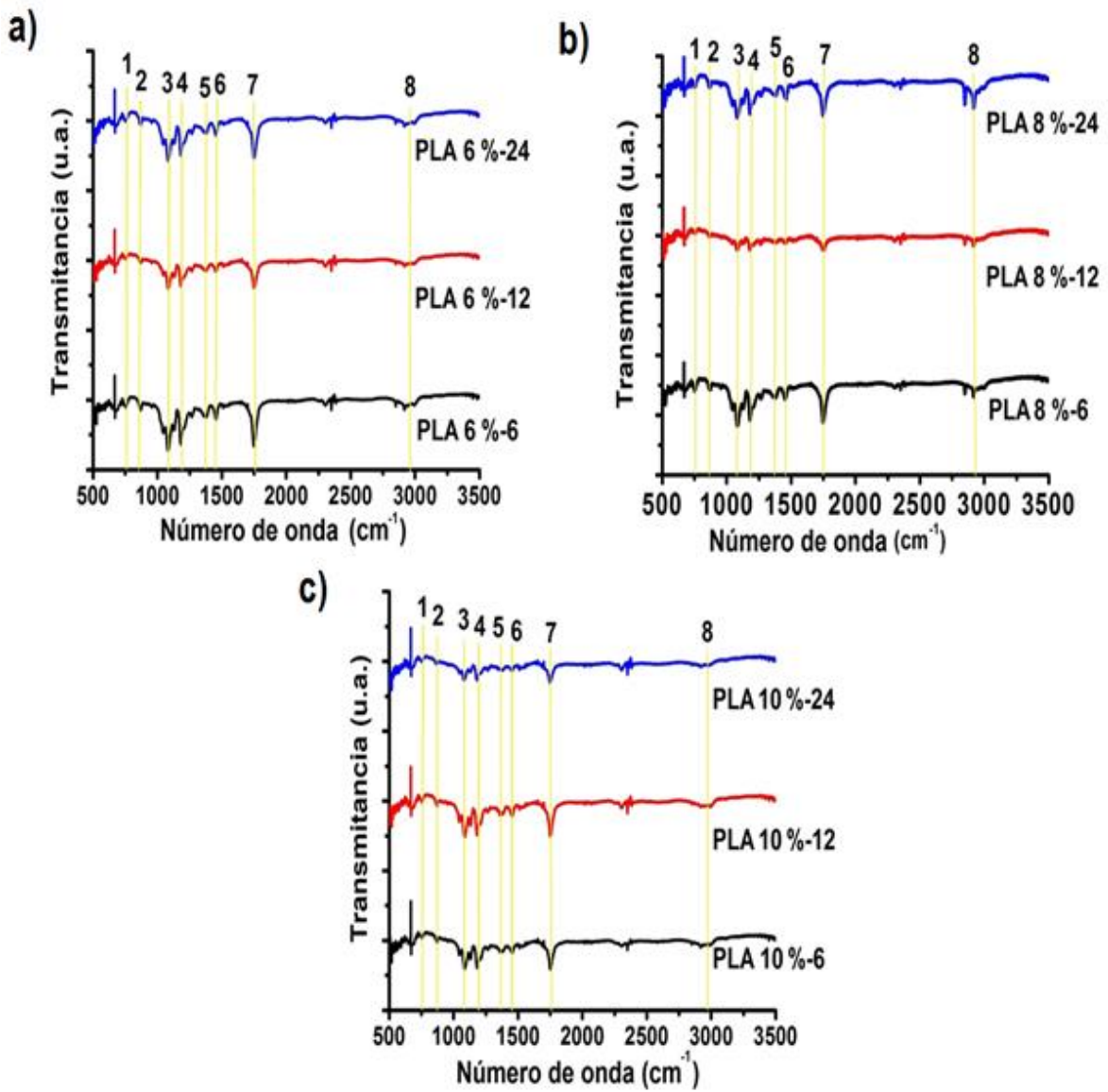


Fig. 6.15 Espectros de transmitancia para los compósitos PLA 6 % -6,12,24 a), PLA 8 % -6,12,24 b) y PLA 8 % -6,12,24 c).

Tabla 6.5 Número de onda para el espectro de transmitancia de los compósitos.

No. del punto y característica.	No. de onda del compósito (cm ⁻¹)		
	PLA 6 %	PLA 8 %	PLA 10 %
1. Vibración esquelética	758.06	753.23	755.16
2. Estiramiento (ν C-COO).	871.86	869.93	872.82
3. Estiramiento (ν COC)	1083.08	1083.07	1082.11
4. Estiramiento asimétrico (ν _{as} C - O)	1180.49	1180.48	1180.47
5. Deformación simétrica (δ _s CH ₃)	1380.13	1380.13	1382.06
6. Deformación asimétrica (δ̄ _{as} CH ₃)	1451.50	1453.43	1451.50
7. Estiramiento (ν C = O)	1748.55	1747.58	1747.58
8. Estiramiento asimétrico (ν _{as} CH ₃)	2995.56	2916.5	2918.42

Debido a este resultado se puede concluir que la interacción entre el óxido de circonio y el PLA solo fue física ya que no se observó diferencia entre los espectros de transmisión de las fibras del PLA puro con las del compósito PLA/ZrO₂. Aunque se requeriría de un mayor análisis para deducir esto, se sabe que en los compósitos reforzados con partículas la interacción entre la matriz y las partículas es física.

6.5 TGA y DSC.

En la figura 6.16 se muestra las curvas DSC para el compuesto PLA 6% -6 a los diferentes tiempos de depósito. Para los cuatro tiempos de depósito se ubicó el pico de la transición vítrea entre 62 y 64 °C, siendo el menor valor 62.34 °C correspondiente al tiempo de depósito de 60 minutos y el mayor 63.59 °C para un tiempo de depósito de 45 minutos. Después se observó un valle con una profundidad no muy amplia y un ancho que abarca entre 100 y 120 °C, que se relaciona con una recristalización de las muestras (R_f). Entre 152.64 y 152.94 °C se encontraron los picos máximos que corresponden a las temperaturas de fusión, donde se apreció una diferencia de 0.3 °C entre el valor mínimo y máximo. Las entalpías de fusión se muestran en la tabla 6.6 y con dichas entalpías se obtuvieron los grados de cristalinidad, donde se observó un decrecimiento en dicho grado a medida que el tiempo de depósito se aumentó, siendo la muestra de 15 minutos la más cristalina (26.23 %) y la muestra de 60 minutos la menos cristalina (23.85 %).

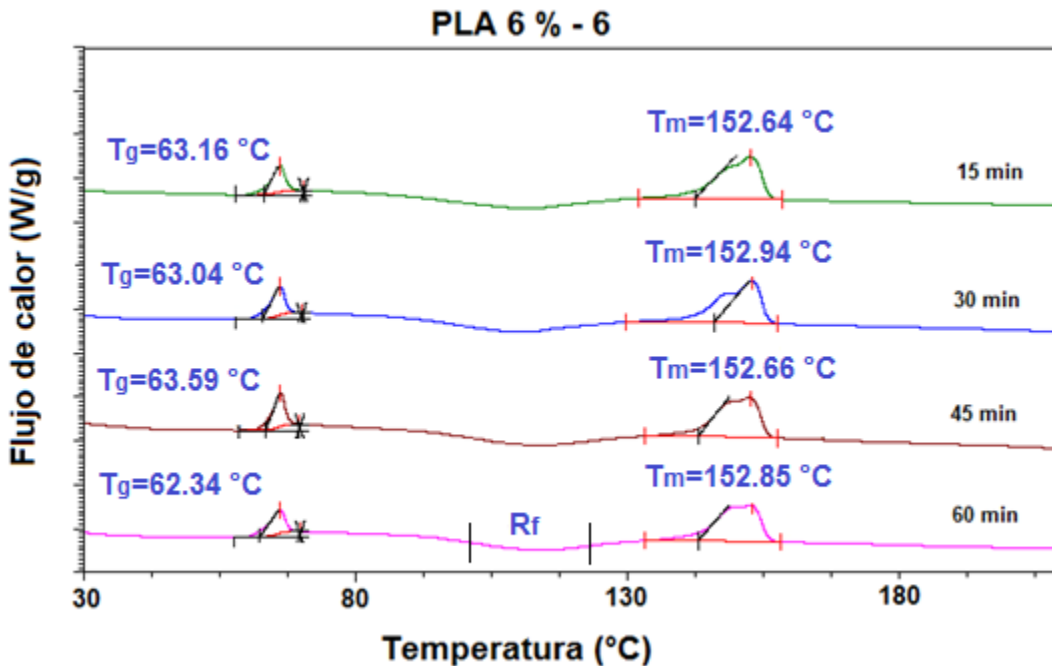


Fig. 6.16 Curvas DSC para el compuesto PLA 6 % - 6 para $t=15,30,45$ y 60 min.

La siguiente figura corresponde a las curvas DSC para los compósitos PLA 6% -12 inciso a) y PLA 6% -24 inciso b). En las curvas DSC del compósito PLA 6% -12 se puede apreciar el pico característico a la temperatura vítrea, lo que indica que el compósito es amorfo. Todas las temperaturas vítreas tuvieron valores mayores a 63 y menores a 64 °C, siendo la diferencia entre el valor más pequeño y el más grande de 0.62 °C. La temperatura máxima de fusión se dio para el tiempo de depósito de 45 minutos y tuvo un valor de 152.9 °C mientras que el valor más pequeño correspondió para el tiempo de depósito de 15 minutos y tuvo un valor de 152.63 °C. Los porcentajes de cristalinidad se muestran en la tabla 6.6, de ahí se observa que el valor más bajo que se obtuvo fue de 23.42 % y correspondió al tiempo de depósito de 60 minutos, mientras que el valor más alto fue para el tiempo de 45 minutos con un valor de 29.51 %. A diferencia del compósito PLA 6% -6 no existió una disminución en el grado de cristalinidad a medida que el tiempo de depósito se fue aumentando.

En el caso del compósito PLA 6 % -24 se observó un comportamiento muy similar a los descritos anteriormente para los otros dos compósitos. La temperatura vítrea coincidió para los tiempos de depósito de 15 y 45 min con un valor de 63.05 °C, aumentó a 63.35 °C para el tiempo de depósito de 30 min, y disminuyó a 62.32 °C para el mayor tiempo de depósito. Se apreciaron los valles correspondientes a la recristalización los cuales tienen una profundidad un poco más pronunciada que en los otros compósitos del 6 %. Para el caso de la temperatura de fusión coincidió en un valor de 152.46 °C para los tiempos de 15 y 45 min, y aumentó a 152.70 y 152.85 °C para los tiempos de 30 y 60 min, respectivamente. El porcentaje de cristalinidad mayor tuvo un valor de 26.32 % y correspondió al tiempo de depósito de 30 min, mientras que el menor valor fue de 24.67 % y correspondió al tiempo de depósito de 45 min.

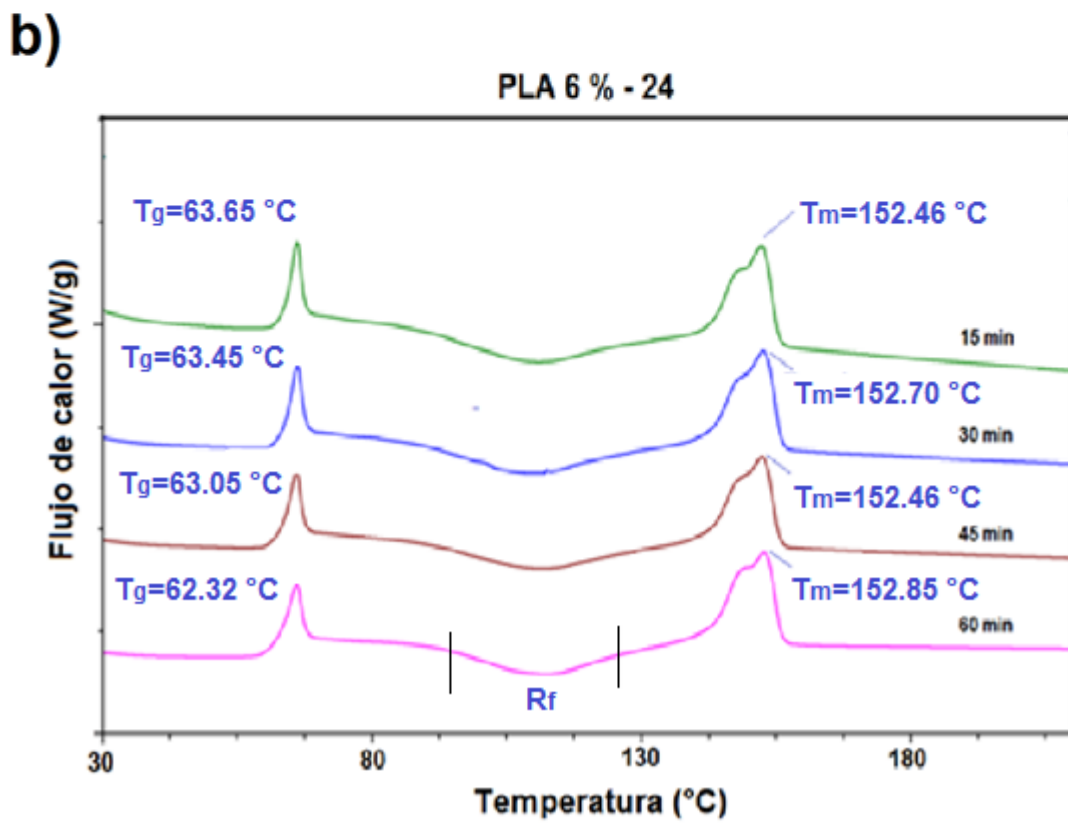
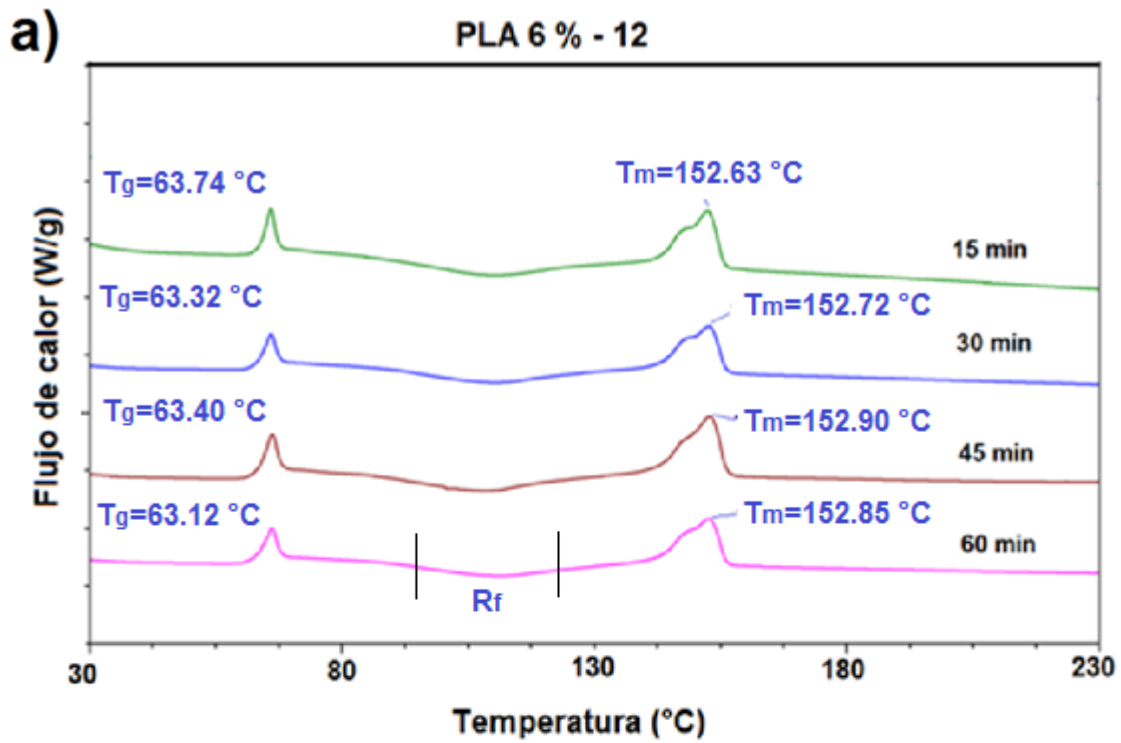


Fig. 6.17 Curvas DSC para el compuesto PLA 6 % - 12 a) y PLA 6 % -24 b) para (t=15,30,45 y 60 min)

Tabla. 6.6 Temperaturas vítrea y de fusión así como entalpía de fusión y cristalinidad para los compósitos PLA 6%.

Muestra	Tg (°C) ± 0.005 °C	Tm (°C) ± 0.005 °C	ΔHm (J/g) ± 0.005 J/g	X_c (%)
PLA 6 %-6-15 min	63.16	152.64	24.55	26.23
PLA 6 %-6-30 min	63.04	152.94	23.81	25.44
PLA 6 %-6-45 min	63.59	152.66	23.40	25
PLA 6 %-6-60 min	62.34	152.85	22.33	23.85
PLA 6 %-12- 15 min	63.74	152.63	23.55	25.16
PLA 6 %-12-30 min	63.32	152.72	22.16	23.67
PLA 6 %-12-45 min	63.40	152.90	27.62	29.51
PLA 6 %-12-60 min	63.12	152.85	21.92	23.42
PLA 6 %-24-15 min	63.65	152.46	23.86	25.49
PLA 6 %-24-30 min	63.45	152.70	24.64	26.32
PLA 6 %-24-45 min	63.05	152.46	23.09	24.67
PLA 6 %-24-60 min	62.32	152.85	24.03	25.67

En la tabla 6.7 se observan los valores de las temperaturas vítrea y de fusión, la entalpía de fusión y cristalinidad para los compósitos PLA 8 y 10 % para un tiempo de depósito de 30 minutos. Los valores obtenidos para la temperatura vítrea son menores que los mostrados en la tabla 6.5, pero dicha diferencia no es

significativa, siendo el valor más pequeño 59.58 °C, correspondiente a la muestra PLA 8 % -12- 30 minutos. En el caso de las temperaturas de fusión se observa una similitud en los valores para el caso de los compósitos de 8 % y una disminución respecto al 6 % para los compósitos del 10 % .

Tabla. 6.7 Temperaturas vítrea y de fusión así como entalpía de fusión y cristalinidad para los compósitos PLA 8 y 10 % para un tiempo de depósito de 30 minutos.

Muestra	Tg (°C) ± 0.005 °C	Tm (°C) ± 0.005 °C	ΔHm (J/g) ± 0.005 J/g	X_c (%)
PLA 8 %-24-30 min	60.52	152.64	24.55	26.23
PLA 8 %-12-30 min	59.58	152.94	23.81	25.44
PLA 8 %-6-30 min	61.17	152.37	23.5	25.11
PLA 10 %-24-30 min	61.46	151.51	25.90	27.67
PLA 10 %-12-30 min	61.13	150.10	23.07	24.65
PLA 10 %-6-30 min	61.08	151.84	24.28	25.94

En relación al análisis TGA se decidió sólo considerar el compósito del 8 % ya que por los resultados obtenidos en el capítulo 5 se observó que la temperatura de descomposición era muy cercana para todas las concentraciones de PLA, así que para determinar si la circonia afectaba al PLA se decidió considerar el compósito PLA 8% -6-30 min por ser del porcentaje de 8 % el que tenía una mayor cantidad de ZrO₂.

La figura 6.18 muestra el termograma correspondiente al compuesto PLA 8% -6-30. A una temperatura de 292.56 °C existe una pérdida de aproximadamente el 10 % de la masa, temperatura que se puede considerar como el inicio de la descomposición que termina a una temperatura de 343.68 °C donde se pierde el 90 % de la masa. La temperatura de velocidad máxima de descomposición fue de 334.56 °C. El material siguió perdiendo porcentaje en peso hasta alcanzar un porcentaje de 1.60 a una temperatura de 805.32 °C. Este pequeño porcentaje se atribuye al óxido de circonio el cual se sabe su temperatura de descomposición se encuentra muy por encima de los 1000 °C y a las cenizas del PLA.

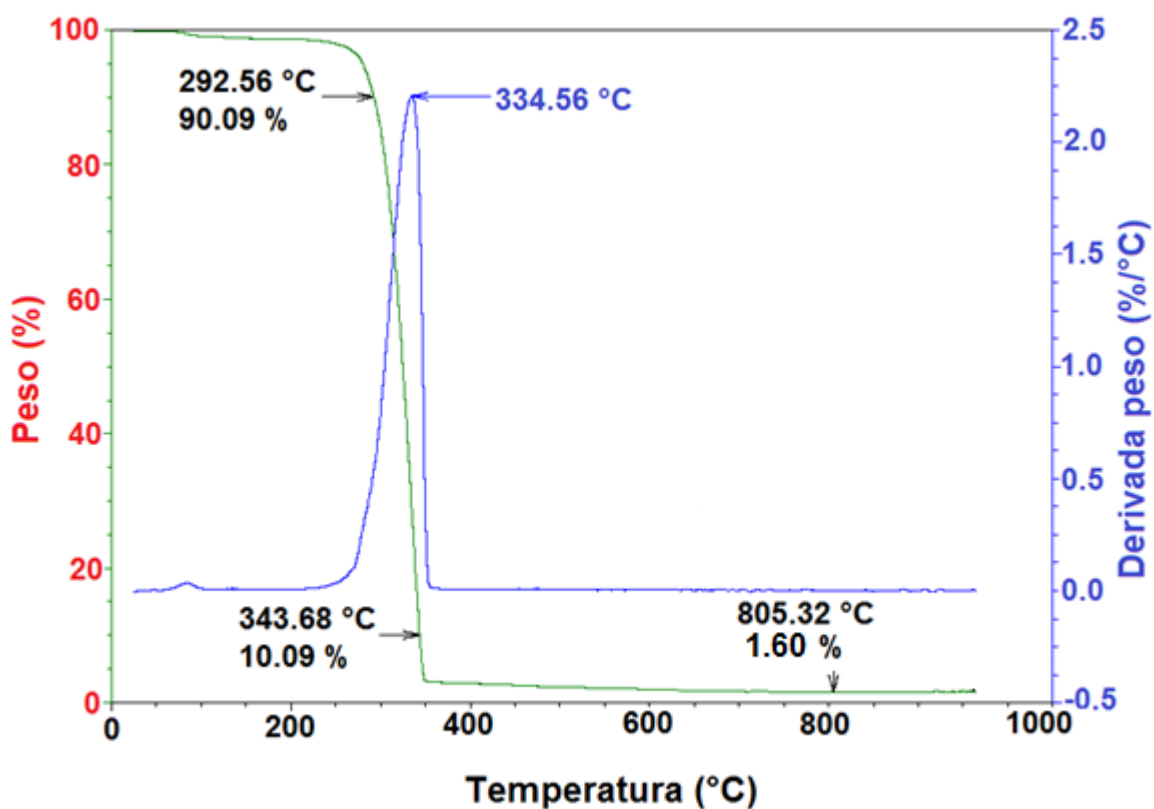


Fig. 6.18 Termograma PLA 8 % - 6 -30 min.

En general, al comparar las curvas de DSC de las fibras del polímero natural con los compósitos, se observaron muchas similitudes, por ejemplo, las temperaturas vítrea y de fusión fueron prácticamente las mismas, además las elevaciones correspondientes a la fusión presentaron en todos los casos dos picos, uno por encima del otro, pero existieron dos diferencias muy marcadas que están relacionadas y son, la zona de recristalización estuvo mucho más marcada en el polímero puro que en el compósito y el porcentaje de cristalinidad fue mayor en los compósitos que en el polímero puro y evidentemente esto se debió a la presencia del óxido de circonio, el cual, como se vio en el capítulo 4, tenía una estructura cristalina.

Es importante mencionar que una de las consecuencias de sintetizar el PLA en forma fibrosa es que el grado de cristalinidad del polímero disminuye, porque las cadenas del polímero se alargan y dicho porcentaje decrece a medida que el tiempo de depósito aumenta, ya que se agregan más y más fibras con un grado de cristalinidad menor. Por otro lado, la circonia no cambia su grado de cristalinidad a medida que el tiempo de depósito aumenta, de hecho, si la distribución fuese homogénea (lo cual no ocurre en esta técnica) se esperaría que a más circonia mayor grado de cristalinidad. Entonces, el grado de cristalinidad del compósito a medida que el tiempo se incrementa, disminuye debido al PLA y aumenta debido al ZrO_2 , pero ni la disminución, ni el aumento son constantes, así que esto genera la inconsistencia y la falta de un patrón en las tablas 6.6 y 6.7. Lo único que se puede concluir es que la circonia aumentó el grado de cristalinidad del PLA, ya que todos los valores de los compósitos son mayores a los observados en la tabla 5.2. En el caso del termograma, no existió una notable diferencia, debido a que el porcentaje en peso del óxido de circonio no fue suficiente como para influir en las cadenas poliméricas. Se puede decir que tanto las fibras como los compósitos son térmicamente estables para temperaturas por debajo de los 300 °C, lo que hace que el material pueda ser bien visto para algunas aplicaciones entre ellas la de un biomaterial.

6.6 Isotermas de adsorción y desorción N_2 .

En la figura 6.19a se muestran las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno para los compósitos del PLA 10 % a un tiempo de depósito de 30 minutos y en la figura 6.19b se agregan las curvas correspondientes a la distribución de poro para los mismos compósitos en escala logarítmica. En las isotermas se observa que existe una histéresis de tipo H_3 . En la tabla 6.8 se muestran los resultados obtenidos por medio del análisis BET. Se observa que a mayor concentración de óxido de circonio el área superficial BET aumentó, siendo el valor más grande $2.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ correspondiente a la muestra PLA 10 % - 6. En contraparte, se aprecia que los mesoporos son más pequeños a medida que la concentración de circonia aumentó, llegando a tener un promedio de tamaño de 12 nm para la concentración con mayor óxido de circonio (PLA 10 %-6), valor que corresponde a la mitad del tamaño de los mesoporos de la concentración con menor óxido de circonio (PLA 10% -24). Es claro que la porosidad del compósito se debió a la presencia del óxido de circonio, el cual por lo visto en el capítulo cuatro era mesoporoso. Además de volver al material mesoporoso, la presencia del óxido de circonio mejoró el área superficial BET duplicando prácticamente el valor para el caso del compósito con mayor concentración de circonia.

La tabla 6.9 muestra el volumen, área y diámetro de poro para los compósitos PLA 10 % obtenidos mediante la técnica BJH. A medida que la concentración de circonia disminuye también se observa una disminución en los tres valores. El área en el compósito PLA 6 % -6 tiene un valor de $3.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, seguido de un valor de $3.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para la muestra PLA 6 %-12 y por último, un valor de $2.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para la muestra PLA 6 % -24, lo anterior muestra que la diferencia entre el valor más grande del área del poro con el valor más pequeño es de menos de $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Los tres compósitos tienen un volumen de poro del orden de $10^{-3} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ existiendo una diferencia de 2×10^{-3} entre los valores mayor y menor. La distribución de los radios de los poros se puede apreciar en la figura 6.20b donde se observa que los

picos más altos se encuentra en 1.9 nm para los compósitos PLA 10 % -12 y 24, y en 2.4 nm para el compósito PLA 10% -6.

Tabla. 6.8 Tamaño de poro y área superficial BET para los compósitos PLA 10 %.

Muestra	$\frac{1}{V_m C}$	$\frac{C-1}{V_m C}$	$S_{bet} \left[\frac{m^2}{g} \right]$	Promedio tamaño de poro (nm)
PLA 10 % -6	0.07	2.00	2.1	12
PLA 10 % -12	0.10	3.67	1.6	21
PLA 10 %-24	0.31	6.07	0.7	24

Tabla. 6.9 Volumen, área y radio de poro para los compósitos PLA 10 % obtenidos por la técnica BJH.

Muestra	$V_p (cm^3 g^{-1})$	$r_{p,peak} (nm)$	$a_p (m^2 g^{-1})$
PLA 10 % -6	6.9×10^{-3}	2.4	3.6
PLA 10 % -12	6.5×10^{-3}	1.9	3.3
PLA 10 % -24	4.8×10^{-3}	1.9	2.6

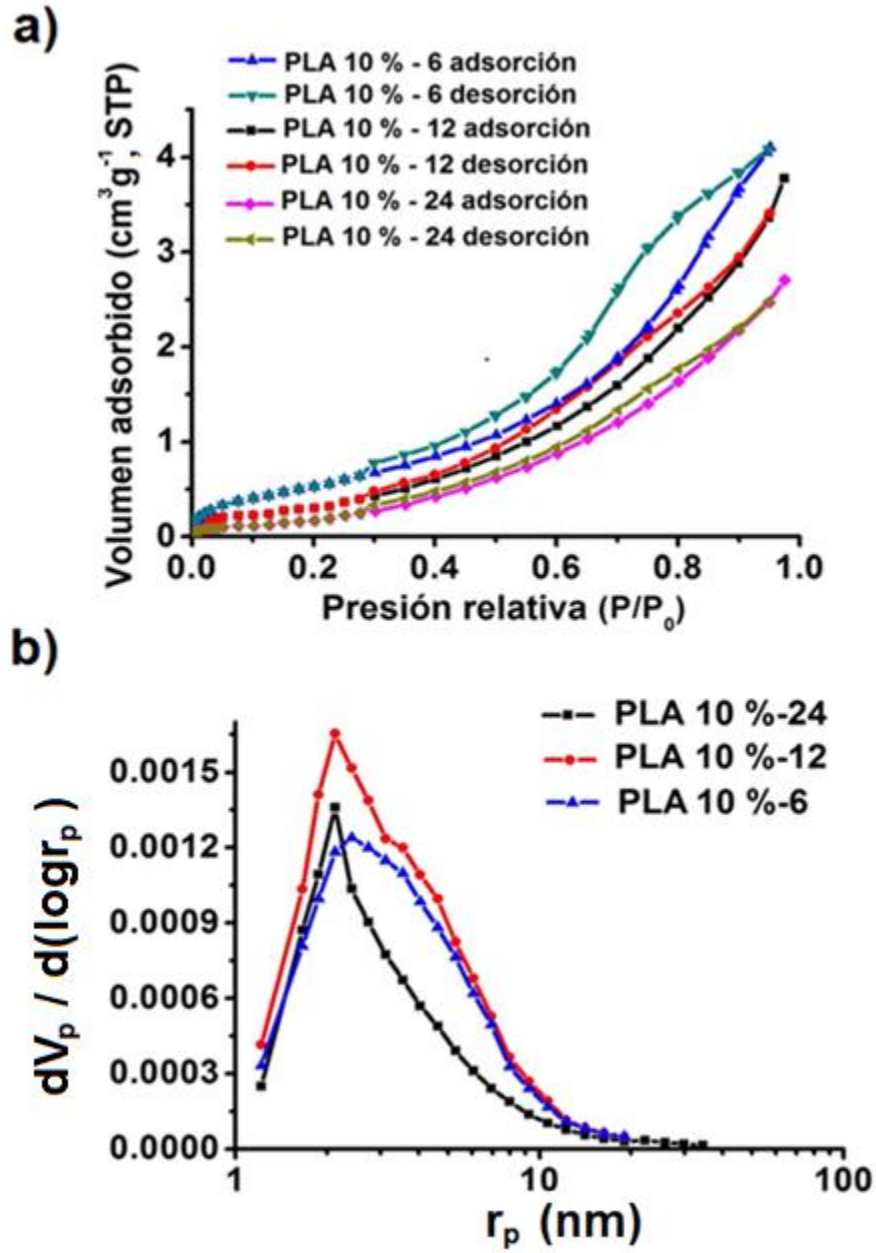


Fig. 6.19 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 para los compósitos PLA 10 % a). Distribución tamaño de poro para los compósitos PLA 10 % b) para $t = 30 \text{ min}$.

VII. CONCLUSIONES.

7.1 Conclusiones.

Por medio de la síntesis hidrotermal utilizando como precursores el hidróxido de sodio (NaOH) y el oxiclورو de circonio octohidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) se obtuvieron nanopartículas de circonia en las fase monoclinica y en la fase cúbica metaestable. El tamaño de cristal calculado con la fórmula de Scherrer fue de 5.67 nm a 11.49 nm para la fase cúbica y de 11.98 nm a 24.60 nm para la fase monoclinica. Las principales orientaciones cristalográficas de la circonia fueron (111) localizada en $2\theta_1 = 30.404^\circ$, seguida de (220) ubicada en $2\theta_2 = 50.708^\circ$ y (311) en $2\theta_3 = 60.281^\circ$ para la fase cúbica y $(\bar{1}11)$ localizada en $2\theta_1 = 28.175^\circ$, seguida de las direcciones (111) en $2\theta_2 = 31.468^\circ$ y de (200) en $2\theta_3 = 34.160^\circ$ para la fase monoclinica. Por espectroscopia infrarroja se observaron señales correspondientes a vibraciones de estiramiento (ν_{OH}) relacionadas con agua libre, deformación en tijera del núcleo producido por la adsorción física del agua (δ_{O-H}), vibración (Zr-OH), señales de estiramientos simétricos (ν_s O-Zr-O) y asimétricos (ν_{as} O-Zr-O), así como vibraciones características de la fase monoclinica. La existencia de la señal (Zr-OH) fue un indicativo de la fase metaestable cúbica. Las nanopartículas fueron mesoporosas con un diámetro de poro de 7.1 nm y un área superficial BET de $101 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor muy superior al reportado en trabajos similares. Además, la circonia mostró una buena estabilidad térmica hasta una temperatura de 1000°C conservando en dicha temperatura el 90 % en peso. Por sus propiedades, éste material puede ser aplicado para la adsorción-desorción, como dosificador de antibióticos en el campo biomédico y como catalizador en aspectos industriales.

Se lograron depositar fibras de ácido poliláctico semicristalino por medio del método air jet spinning con un promedio de diámetro de fibra menor a los 500 nm. El grosor de las fibras fue aumentando a medida que el porcentaje de PLA lo hizo, con un diámetro de fibra de 343.25 nm para la concentración del 6 % y 479.5 nm para la concentración del 10 %. Las fibras de PLA mostraron ser superficies hidrófobas con ángulos de contacto entre 120° y 135° , lo que generó que los

valores de la mojabilidad fueran negativos. Se observó una dependencia en el tiempo de depósito con las propiedades mecánicas, ya que a medida que el tiempo se aumentó valores como el módulo de Young y la tensión máxima aumentaron. La muestra PLA 6 %-60 min, fue la que mostró el valor más elevado para el módulo de Young ($83.76 \text{ MPa} \pm 9.21 \text{ MPa}$) y también mostró la tensión máxima ($1.81 \text{ MPa} \pm 0.20 \text{ MPa}$). Las concentraciones de 8 y 10 % mostraron una mayor flexibilidad que la concentración de 6 %, lo que se vio reflejado en las deformaciones máximas las cuales superaron los 2 mm llegando en algunas muestras a alcanzar los 4.17 mm y en los módulos de Young, los cuales tuvieron valores entre 5 y 16 MPa para el PLA 8 % y entre 7 y 39 MPa para la concentración del 10 %. En las tres concentraciones se identificaron por medio del espectro de transmitancia ocho bandas características del PLA, lo que sirvió para corroborar que las fibras realmente fueran de ácido poliláctico y conocer mejor su comportamiento químico. Las fibras mostraron una estabilidad térmica por debajo de los $310 \text{ }^\circ\text{C}$, con una descomposición de 310 a $370 \text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad máxima de descomposición entre 357 y $359 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura que supera por mucho la establecida para ser un biomaterial. Tanto las propiedades térmicas como los enlaces característicos del PLA demostraron no ser dependientes del porcentaje de concentración del polímero. Además, el material no mostró porosidad y el valor del área superficial BET fue aumentando a medida que la concentración lo hizo, siendo el PLA 10 % el que mostró un área mayor cuyo valor fue $1.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

El óxido de circonio cambió algunas propiedades del PLA como el grosor de las fibras aumentando dicho valor conforme se incrementó la cantidad de circonia, siendo en todos los casos el grosor de la muestra con mayor circonia el doble del grosor de la muestra correspondiente a la fibra pura. La circonia endureció las fibras de PLA, generando un aumento en la tensión máxima y en el módulo de Young que para algunas concentraciones representó un incremento de hasta 13 veces, pero disminuyó la flexibilidad de éstas. En relación al ángulo de contacto el óxido de circonio no influyó en que las fibras cambiaran su comportamiento hidrófobo y esto se debió a que la circonia no cambió la superficie fibrosa del PLA.

Un cambio fundamental consistió en que el óxido de circonio el cual era mesoporoso propició la creación de poros en las fibras con un tamaño de diámetro entre 12 y 24 nm, además de aumentar el valor del área superficial BET. Se observó que la interacción entre las fibras y las partículas fue física y en relación a las propiedades térmicas, las transiciones se mantuvieron prácticamente iguales, con temperaturas vítreas entre 59 y 64 °C y temperaturas de fusión entre 150 y 153 °C, aunque si se observó un aumento en el porcentaje de cristalinidad del compuesto respecto al polímero puro. Existió un pequeño decaimiento de 20 °C en el intervalo de la temperatura de descomposición, empezando en 292.56 °C y terminando en 343.68 °C, lo cual no representa un cambio significativo.

Contestando a la hipótesis se logró formar el compuesto PLA/ZrO₂, donde las nanopartículas de circonia mejoraron las propiedades mecánicas al aumentar el módulo de Young y la tensión máxima del compuesto respecto a los valores del polímero puro, concedieron porosidad y aumentaron el área de contacto BET, y se observó un aumento en el grosor de la fibra. Por otro lado la circonia no modificó el carácter hidrófobo de las fibras, sus propiedades térmicas y sus modos de vibración.

En conclusión, el compuesto PLA/ZrO₂ es un candidato a ser un andamio debido a que además de conservar las propiedades importantes que ya tenían los materiales por sí solos, como biodegradabilidad, biocompatibilidad y bioinercia, el compuesto es poroso, propiedad que las fibras por sí solas no tienen, es estable térmicamente, la circonia duplica el área de contacto BET lo que facilita la interacción con las células, además sus propiedades mecánicas cambian conforme el porcentaje de concentración, es decir, se puede diseñar más duro o más flexible, pudiendo replicar las propiedades mecánicas de algunos órganos, es estable térmicamente hasta los 300 °C, además de ser hidrófobo lo cual es un beneficio al considerarse para ser utilizado en el cuerpo humano ya que no se quiere que reaccione con el agua. Además, es factible el ser utilizado como biomaterial ya que la distancia observada entre las fibras del compuesto es menor al tamaño que muestran células como los queratinocitos (células de la epidermis)

y osteocitos (células del hueso), lo que permitirá que éstas se soporten en el andamio sin quedar atrapadas en este.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Takeuchi N. *Nanociencia y Nanotecnología. La construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. Primera edición. México: Fondo de Cultura Económica; 2009.
- [2] Poole Jr. C.P, Owens F.J. *Introducción a la Nanotecnología*. Primera edición. Barcelona: Reverté; 2007.
- [3] Williams DF, Dowson D. *Biomaterials Research in Japan*. Journal of Engineering in Medicine; 1981; 10 (4): 223-223.
- [4] Williams DF. *Definitions in Biomaterials*. Journal of Polymer Science C; 1988; 26 (9): 414-414.
- [5] Proubasta I, Gil Mur J, Planell JA. *Fundamentos de Biomecánica y Biomateriales*. Primera edición. España: Ediciones Ergon S.A.
- [6] Cassinelli C, Morra M y Bruzzone G. *Surface Chemistry Effects of Topographic Modification of Titanium Dental Implant Surfaces: 2. In Vitro Experiments*. Int J Oral Maxillofac Implants; 2003; 18(1): 46-52.
- [7] González Ismael. *“Síntesis y caracterización de matrices porosas obtenidas a partir de Poli (ϵ -caprolactona) adicionadas con colágena Ti y Polivinilpirrolidona”* [Tesis maestría]. México: Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM; 2013.
- [8] Santos D, Correia C, Silva D, Gomes P, Fernandes M, Santos J, Sencadas V. *Incorporation of Glass-Reinforced Hydroxyapatite Microparticles Into Poly(lactic acid) Electrospun Fibre Mats for Biomedical Applications*. Mat Sci Eng; 2017; C 75: 1184-1190.
- [9] Ortiz-Islas E, López T, Navarrete J, Bokhimi X, Gómez R. *High Selectivity to Isopropyl Ether Over Sulfated Titania in the Isopropanol Decomposition*. J Mol Catal A: Chem; 2005; 228 (1-2): 345-350.
- [10] Liu XY, Huang AP, Ding CX, Chu PK. *Bioactivity and Cytocompatibility of Zirconia (ZrO₂) Films Fabricated by Cathodic arc Deposition*. Biomaterials; 2006; 27 (21): 3904-3911.
- [11] Piconi C, Maccauro G. *Zirconia as A Ceramic Biomaterial*. Biomaterials C; 1999; 20:1–25.

- [12] Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. *Transformation Toughening in Zirconia – Containing Ceramics*. J Am Ceram Soc; 2000; 83 (3): 461-487.
- [13] Vagkopoulou T, Koutayas SO, Koidis P, Strub JR (2009). *Zirconia in Dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic*. Eur J Esthet Dent; 2009; 4 (2): 130-151.
- [14] Maziero Volpato CA, et. al. *Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations* [Capítulo 17]. Advances in Ceramics-Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment. London: IntechOpen; 2011.
- [15] D.Wattanasiriwech D, Wattanasiriwech S, Stevens R. *A Sol-Powder Coating Technique for Fabrication of Yttria Stabilised Zirconia*. Mater Res Bull; 2006; 41:1437-1446.
- [16] Garvie RC, Hannink RHJ, Pascoe RT. *Ceramic Steel?*. Nature; 1975; 258: 703–704.
- [17] Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. *Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics*. J Am Ceram Soc; 2004; 83:461–487.
- [18] Subbarao EC, Maiti HS. *Science and Technology of Zirconia*. Adv Ceram; 1988; 24: 731-747.
- [19] Due-Hansen J, Boghosian S, Kustov A, Fritrup P, Tsilomelekis G, Stahl K, Christensen CH, Fehrmann R. *Vanadia-Based SCR Catalysts Supported on Tungstated and Sulfated Zirconia: Influence of Doping with Potassium*. J Catal; 2007; 251: 459-473.
- [20] Solanki PR, Kaushik A, Chavhan PM, Maheshwari SN, Malhotra BD. *Nanostructured Zirconium Oxide Based Genosensor for Escherichia Coli Detection*. Electrochemistry Communications; 2009; 11: 2272-2277.
- [21] Luo ZA, Xiao JZ, Xia F. *Preparation and Analysis of Zirconia Oxygen Sensors*. Trans. Nonferrous Met. Soc; 2006; 16: s82-s87.
- [22] Chevalier J. *What Future for Zirconia as A Biomaterial?* Biomaterials; 2006; 27: 535–543.
- [23] Ichikawa Y, Akagawa Y, Nikai H, Tsuru H. *Tissue Compatibility and Stability of A New Zirconia Ceramic in Vivo*. J Prosthet Dent; 1992; 68 (2): 322-326.

- [24] Chevalier J, Drouin JM, Cales B. *Low temperature ageing behavior of zirconia hip joint heads*. Bioceramics; 1997; 10: 135-137.
- [25] Khoo RZ, Ismail H, Chow WS. *Thermal and Morphological Properties of Poly (lactic acid) /Nanocellulose Nanocomposites*. Procedia Chemistry; 2016; 19: 788-794.
- [26] Sáez Morales Eduardo. “Modificación de las propiedades del ácido poliláctico (PLA)”. [Tesis de carrera]. Barcelona, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, UPC; 2013.
- [27] Pinzón JE, Martínez JH, Espinosa A, Pérez A, Narváez PC. *Polimerización de Ácido DL Láctico Mediante Policondensación Por Fusión Directa. Estudio Cinético de la Etapa de Oligomerización*. Revista colombiana de química; 2006; 35 (2):125-134.
- [28] Lee MW, Tan HT, Chandrasekaran M, Ooi CP. *Synthesis and Characterization of PLLA by Melt Polycondensation Using Binary Catalyst System*. SIMTech technical reports; 2005; 6 (3): 40-44.
- [29] Dutkiewicz S, Grochowska-Japienis D. *Synthesis of Poly (L (+) Lactic Acid) by Polycondensation Method in Solution*. Fibres & Textiles in Eastern Europe; 2003; 11 (4): 66-70.
- [30] Puiggali J, Ikada Y, Tsuji H, Cartier L, Okihara T, Lotz B. *The Frustrated Structure of Poly(L-lactide)*. Polymer; 2000; 41 (25): 8921–8930.
- [31] Cartier L, Okihara T, Ikada Y, Tsuji H, Puiggali J, Lotz B. *Epitaxial Crystallization and Crystalline Polymorphism of Polylactides*. Polymer; 2000; 41 (25), 8909–8919.
- [32] Garlotta DA. *Literature review of poly (lactic acid)*. J Polym Environ; 2001; 9: 63-84.
- [33] Salgado AJ, Coutinho OP, Reis LR. *Bone Tissue Engineering: State of the Art and Future Trends*. Macromolecular Bioscience; 2004; 4: 743-765.
- [34] Goode J. *Use of International Standard ISSO 10993-1, “Biological Evaluation of Medical Devices-Part 1: Evaluation and Testing Within a Risk Management Process”*. Guidance for Industry and Food and Drug Administration Staff; 2016.
- [35] Schmidt T, Menning M, Schmidt H. *New Method for the Preparation and Stabilization of Nanoparticulate t-ZrO₂ by a Combined Sol-Gel and Solvothermal Process*. J Am Ceram Soc; 2007; 90:1401-1405.

- [36] Štefanć II, Musić S, Štefanić G, Gajović A. *Thermal Behavior of ZrO₂ Precursors Obtained by Sol-Gel Processing*. J Mol Struc; 1999; 480-481 (1-3): 621-625.
- [37] Liang J, Jiang X, Liu G, Deng Z, Zhuang J, Li F, Li Y. *Characterization and Synthesis of Pure ZrO₂ Nanopowders Via Sonochemical Method*. Mat Res Bull ; 2003; 38 (1): 161-168.
- [38] Wang L, Cai KF, Wang YY, Yin JL, Li H, Zhou CW. *Preparation and Characterization of Tetragonal-ZrO₂ Nanopowders by A Molten Hydroxides Method*. Cer Int; 2009; 35 (6): 2499-2501.
- [39] Liang JH, Deng ZX, Jiang X, Li FL, Li YD. *Photoluminescence of Tetragonal ZrO₂ Nanoparticles Synthesized by Microwave Irradiation*. Inorg Chem; 2002; 41: 3602-3604.
- [40] Kumari L, Li W, Wang D. *Monoclinic Zirconium Oxide Nanostructures Synthesized by A Hydrothermal Route*. Nanotechnology; 2008; 19 (19).
- [41] Chen FX, Hong Q, Xu GQ, Hor TSA, Shen SC. *Preparation of Zirconia Base Solid Solution Nanopowder by Exothermal Solid-State Synthesis*. J Am Ceram Soc; 2005; 88: 1651-1654.
- [42] Kholam YB, Deshpande AS, Patil AJ, Potdar HS, Deshpande SB, Date SK, *Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Zirconia Materials: Present State and Future Prospects*. Mater Chem Phys; 2001; 71: 235-241.
- [43] Sagadevan S, Podder J, Das I. *Hydrothermal Synthesis of Zirconium Oxide Nanoparticles and its Characterization*. J Mater Sci; 2016; 27: 5622–5627.
- [44] Behbahani A, Rowshanzamir S, Esmailifar A. *Hydrothermal Synthesis of Zirconia Nanoparticles from Commercial Zirconia*. Procedia Engineering; 2012; 42: 908-917.
- [45] Duque L, Rodriguez L, López M. *Electrospinning; La Era de las Nanofibras*. Revista Ibero-americana de polímeros; 2014; 14(1): 10-27.
- [46] Li F, Kang Z, Huang X, Zhang GJ. *Fabrication of Zirconium Carbide Nanofibers by Electrospinning*. Ceramics International; 2014; 40:10137–10141.
- [47] Dharmaraj N, Kim CH, Kim HY. *Synthesis and Characterisation of Zirconium Oxide Nanofibers by Electrospinning*. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry; 2006; 36: 29–32.

- [48] Abdal-hay A, Barakat NAM, Lim JK. *Novel Technique for Polymeric Nanofibers Preparation: Air Jet Spinning*. Sci Adv Mater; 2012; 4:1–8.
- [49] Abdal-hay A, Hamdy AS, Lim JH. *Facile Preparation of Titanium Dioxide Micro/nanofibers and Tubular Structures by Air Jet Spinning*. Ceramic International; 2014; 40: 15403-15409.
- [50] Abdal-hay A, Sheikh FA, Lim JK. *Air Jet Spinning of Hydroxyapatite/poly(lactic acid) Hybrid Nanocomposite Membrane Mats for Bone Tissue Engineering*. Colloides and Surfaces B: Biointerfaces; 2013; 102: 635-643.
- [51] Cullity BD. *Elements of X-Ray Diffraction*. Tercera edición. EEUU: Prentice Hall; 2001
- [52] Canales Eduardo. “Estudio de las propiedades luminiscentes en películas de HfO₂: Eu depositadas por rocío pirolítico”. [Tesis maestría]. CDMX, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM; 2014.
- [53] Patterson AL. *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*. Phys Rev; 1939; 56 (10): 978-981.
- [54] Naik A. *Fundamentos del Microscopio Electrónico y su Aplicación en la Investigación Textil*. Boletín del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial; 1975; 64:39-50.
- [55] Fultz B, Howe JM. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Tercera edición. Berlin; New York: Springer.
- [56] Beltrán M, Mancilla A. *Estructura y propiedades de los polímeros*. Boletín del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros; Universidad de Alicante; 2012: 1-51.
- [57] Callister William D. Jr. *Materials Science and Engineering*. Séptima edición. John Wiley & Sons, Inc. EEUU: 2007.
- [58] Vincent J. *Structural Biomaterials*. Tercera edición. EEUU: Editorial Princenton University Press; 2012.
- [59] Velázquez Infante Julio César. *Relación estructura-propiedades de films de nanocompuestos de PLA*. [Tesis doctorado]. Terrasa, Universidad Politécnica de Cataluña; 2012.
- [60] González Hernández Ismael. “Síntesis y caracterización de matrices porosas obtenidas a partir de poli(ϵ -caprolactona) adicionadas con colágena Ti y

polivinilpirrolidona”. [Tesis maestría]. CDMX, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM; 2013.

[61] Rodríguez García-Cebadera Álvaro. *Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sintetización de metales*. [Tesis licenciatura]. Leganés, España; 2010.

[62] Neira Arenas Gustavo, Cañas M. Luz Adriana. Procedure to measure contact angles in fine divided solids. *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701

[63] Hay A, Mousa HM, Khan A, Vanegas P, Lim JH. *TiO₂ Nanorods Coated Onto Nylon 6 Nanofibers Using Hydrothermal Treatment with Improved Mechanical Properties*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem*; 2014; 457: 275-281.

[64] Roach P, Shirtcliffe NJ, Newton MI. *Progress in Superhydrophobic Surface Development*. *Soft Matter*; 2008; 4: 224-240.

[65] Choi BG, Park HS, Phy J. *Superhydrophobic Graphene/Nafion Nanohybrid Films with Hierarchical Roughness*. *J Phys Chem C*; 2012; 116 (5): 3207-3211.

[66] Pablo JB, María SB, José VB. *Síntesis y Caracterización de Poli(ácido L-láctico) por Policondensación Directa, Obtenido del Fermento de Desechos Agroindustriales de Banano (Musa Acuminata AAA Variedad Cavendish Cultivar Gran Naine) en Costa Rica*. *Rev Iberoamericana de Polímeros*; 2012; 13(2): 52-59.

[67] Andrea Arreche Romina. *Inclusión de Ag en materiales basados en sílice y circonia, sintetizados por el método sol-gel, para su aplicación como aditivos antimicrobianos en pinturas* [Tesis doctoral]. Universidad Nacional de la Plata, Facultad de ciencias exactas, Departamento de Química; Argentina, 2016.

[68] Vahik K, Darrin JP. *Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid) Nanocomposites: Nucleation and Growth Probed by Infrared Spectroscopy*. *Macromolecules*; 2005; 38: 6520-6527.

[69] Sorek Y, Zevin M, Reisfeld R. *Zirconia and Zirconia-ORMOSIL Planar Waveguides Prepared at Room Temperature*. *Chem Mater*; 1997; 9: 670-676.

[70] Agoudjil N, Kermadi S, Larbot A. *Synthesis of Inorganic Membrane by Sol-Gel Process*. *Desalination*; 2008 ; 223 (1-3): 417-424.

[71] Hernández Enríquez JM, Cortez Laja LA, García Alamilla R, Castillo Mares A, Sandoval Robles G. *Synthesis and Characterization of Mesoporous and Nano-*

Crystalline Phosphate Zirconium Oxides. J Alloys and Compounds; 2009; 483(1-2): 425-428.

[72] Khoo RZ, Ismail H, Chow WS. *Thermal and Morphological Properties of Poly (lactic acid)/Nanocellulose Nanocomposites*. Proc Chem; 2016; 19: 788-794.

[73] Atkins PW. *Química Física*. Sexta edición. Omega:1999.

[74] Gregg SJ, Sing KSW. *Adsorption Surface Area and Porosity*. Segunda edición. Londres: Academic Press INC; 1982.

[75] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KSW. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Londres: Academic Press INC; 1999.

[76] Santos D, Correia CO, Silva DM, Gomes PS, Fernandez MH, Santos JD, Secandas V. *Incorporation of Glass-Reinforced Hydroxyapatite Microparticles Into Poly(lactic acid) Electrospun Fibre Mats for Biomedical Applications*. Mat Sci Eng C; 2017; 75:1184-1190.

[77] Hua Z, Nie M, Liu X, Wang Q. *A Clean Strategy to Prepare Poly(lactide)/Hydroxyapatite Bionanocomposites via Solid Mechanochemistry*. J Macromol Sci Phys; 2017; 56 (5): 306-314.

[78] Corcione CE, Gervaso F, Scalera F, Montagna F, Sannino A, Maffezzoli A. *The Feasibility of Printing Poly(lactic Acid)-Nanohydroxyapatite Composites Using a Low-Cost Fused Deposition Modeling 3D Printer*. J Appl Polym Sci; 2017; 134(13): 44656.

[79] Srinivasan R, De Angelis RJ, Ice G, Davis BH. *Identification of Tetragonal and Cubic Structures of Zirconia Using Synchrotron X-Radiation Source*. J Mater Res; 1991; 6 (6):1287-1292.

[80] Avramescu ML, Rasmussen PE, Chénier M, Gardner HD. *Influence of pH, Particle Size and Crystal Form on Dissolution Behavior of Engineered Nanomaterials*. Environ Sc. Pollut Res; 2017; 24: 1553-1564.

[81] Rac O, Suchorska-Wozniak P, Fredot M, Teterycz H. *Influence of Stabilising Agents and pH on the Size of SnO₂ Nanoparticles*. Beilstein J Nanotechnol; 2014; 5: 2192-2201.

[82] Deshmane VG, Adewuyi YG. *Synthesis of the Thermally Stable, High, Surface Area, Nanocrystalline Mesoporous Tetragonal Zirconium Dioxide (ZrO₂) : Effects of Different Process Parameters*. Journal Microporous and Mesoporous Materials; 2012; 148: 88-100.

- [83] Cabrera- López JJ, Narváez JL, Rodríguez-Páez JE. *Synthesis of ZrO₂ Nanometric Using Controlled Precipitation*. Rev Fac Ing Univ Antioquia; 2009; 47: 20-28.
- [84] Qian Z, Shi JL. *Characterization of Pure and Doped Zirconia Nanoparticles with Infrared Transmission Spectroscopy*. Journal NanoStructured Materials; 1998; 10 (2): 235-244.
- [85] Ranjbar M, Yousefi M, Lahooti M, Malekzadeh A. *Preparation and Characterization of Tetragonal Zirconium Oxide Nanocrystals from Isophthalic Acid-Zirconium (IV) Nanocomposite As a New Precursor*. Int J Nanosci Nanotechnol; 2012; 8 (4): 191-196.
- [86] Fernández-López E, Sánchez-Escribano V, Panizza M, MCarnascialic MM, Busca G. *Vibrational and Electronic Spectroscopic Properties of Zirconia Powders*. J Mater Chem; 2001; 11:1891–1897.
- [87] Sigwadi RA, Mavundla SE, Moloto N, Mokrani T. *Synthesis of Zirconia-Based Solid Acid Nanoparticles for Fuel Cell Application*. Journal of Energy in Southern Africa; 2016; 27(2): 60-67.
- [88] Ma Y-y, Jia P-n, Li X-c, Liu N, Ma Y-l. *Synthesis of the ZrO₂-SiO₂ Microspheres As a Mesoporous Candidate Material*. J. Porous Mater; 2012; 19:1047–1052.
- [89] Reddy Ch. V, Babu B, Reddy IN, Shim J. *Synthesis and Characterization of Pure Tetragonal ZrO₂ Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity*. Ceramics International; 2018; 44: 6940–6948.

IX. APÉNDICE.

9.1 Apéndice A.

A continuación se deduce la ecuación de Scherrer.

El factor de estructura es:

$$S(q) = \frac{1}{m} \sum_{j,k=1}^m e^{-iq(x_j - x_k)}$$

Si d es la distancia interplanar, entonces: $x_j = dj$

$$S(q) = \left(\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m e^{-iqdj} \right) \left(\sum_{j=1}^m e^{iqdj} \right)$$

Si $y = e^{iqd} \Rightarrow \sum_1^m y^j = \frac{y - y^{m+1}}{1 - y}$, entonces:

$$S(q) = \left(\frac{1}{m} \left[\frac{e^{-iqd} - e^{-iqd(m+1)}}{1 - e^{-iqd}} \right] \left[\frac{e^{iqd} - e^{iqd(m+1)}}{1 - e^{iqd}} \right] \right) = \frac{1 - e^{iqdm} - e^{-iqdm} + 1}{m(1 - e^{iqd} - e^{-iqd} + 1)} = \frac{2 - e^{iqdm} - e^{-iqdm}}{m(2 - e^{iqd} - e^{-iqd})}$$

Por la fórmula de Euler $e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$ con $x = qdm$, se tiene que:

$$e^{iqdm} = \cos(qdm) + i \sin(qdm) \quad \text{y} \quad e^{-iqdm} = \cos(qdm) - i \sin(qdm)$$

Y haciendo lo mismo para $x = qd$, se obtiene:

$$e^{iqd} = \cos(qd) + i \sin(qd) \quad \text{y} \quad e^{-iqd} = \cos(qd) - i \sin(qd)$$

Entonces:

$$S(q) = \frac{2 - e^{iqdm} - e^{-iqdm}}{m(2 - e^{iqd} - e^{-iqd})} = \frac{2 - (\cos(qdm) + i \sin(qdm)) - (\cos(qdm) - i \sin(qdm))}{m(2 - (\cos(qd) + i \sin(qd)) - (\cos(qd) - i \sin(qd)))} = \frac{1 - \cos(qdm)}{m(1 - \cos(qd))}$$

Utilizando la relación trigonométrica $\text{sen}^2 x = \frac{1 - \cos(2x)}{2}$, se obtiene:

$$S(q) = \frac{\text{sen}^2\left(\frac{qdm}{2}\right)}{m \text{sen}^2\left(\frac{qd}{2}\right)}$$

Donde se tienen picos para $q_p = \frac{2\pi}{d}n$ con n un número natural y cuya altura del pico es $S(q_p) = m$. De la definición de ancho de banda y considerando que el

ancho sea Δq , se tiene que, $S(q_p \pm \Delta q) = \frac{S(q_p)}{2} = \frac{m}{2}$. Debido a la simetría, considerando solo la parte positiva, se tiene que:

$$S(q_p + \Delta q) = \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\left(\frac{q_p + \Delta q}{2}\right)dm}{2}\right)}{m \text{sen}^2\left(\frac{\left(\frac{q_p + \Delta q}{2}\right)d}{2}\right)} = \frac{m}{2} \Rightarrow \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\left(\frac{q_p + \Delta q}{2}\right)dm}{2}\right)}{\text{sen}^2\left(\frac{\left(\frac{q_p + \Delta q}{2}\right)d}{2}\right)} = \frac{m^2}{2}$$

Sacando la raíz cuadrada de ambos lados y simplificando, se tiene que:

$$\Rightarrow \frac{\sqrt{\text{sen}^2\left(\frac{\left(\frac{q_p + \Delta q}{2}\right)dm}{2}\right)}}{\sqrt{\text{sen}^2\left(\frac{\left(\frac{q_p + \Delta q}{2}\right)d}{2}\right)}} = \sqrt{\frac{m^2}{2}} \Rightarrow \frac{\text{sen}\left(\frac{\left(\frac{q_p + \Delta q}{2}\right)dm}{4}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\left(\frac{q_p + \Delta q}{2}\right)d}{4}\right)} = \frac{\text{sen}\left(\frac{\Delta q dm}{4}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\Delta q d}{4}\right)} = \frac{m}{\sqrt{2}}$$

Para ángulos pequeños, se sabe que $\text{sen}(x) \approx x$ y debido a que Δq es pequeño, entonces:

$$\text{sen}\left(\frac{\Delta q d}{4}\right) \approx \frac{\Delta q d}{4}$$

Sustituyendo lo anterior en la expresión $\frac{\text{sen}\left(\frac{\Delta q d m}{4}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\Delta q d}{4}\right)} = \frac{m}{\sqrt{2}}$ y considerando que

$x = \Delta q d m / 4$, se obtiene la ecuación:

$$\text{sen}(x) = \frac{x}{\sqrt{2}} \Rightarrow \text{sen}(x) - \frac{x}{\sqrt{2}} = 0$$

Cuya solución no trivial es $x = 1.39$, entonces:

$$x = 1.39 = \frac{\Delta q d m}{4} \Rightarrow d m = \frac{5.56}{\Delta q}$$

Como se consideró que el cristal está formado por un número de $m + 1$ capas, separadas cada una a una distancia d , como lo muestra la figura 9.1, entonces:

$$\tau = d m = \frac{5.56}{\Delta q} \Rightarrow \Delta q = \frac{5.56}{\tau}$$

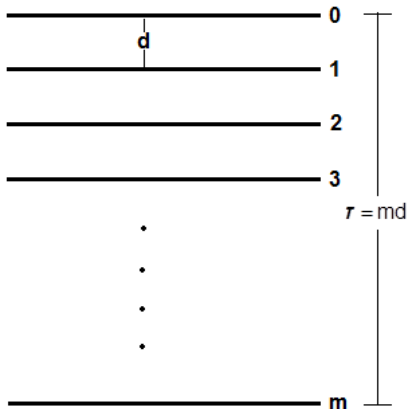


Fig. 9.1 Capas del cristal.

Para relacionar el tamaño del cristal con el ancho del pico de banda en el ángulo de dispersión, se utiliza el vector de dispersión que está dado por la expresión:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

Y cuya derivada respecto al ángulo es:

$$\frac{dq}{d\theta} = \frac{4\pi}{\lambda} \cos\theta$$

El ancho máximo para 2θ es aproximadamente $\beta \approx \frac{2\Delta q}{\frac{dp}{d\theta}} = \frac{2\Delta q}{\frac{4\pi}{\lambda} \cos\theta}$, sustituyendo

el valor obtenido para Δq , despejando al tamaño de grano y simplificando, se tiene que:

$$\beta = \frac{\Delta q}{\frac{2\pi}{\lambda} \cos\theta} = \frac{\frac{5.56}{\tau}}{\frac{2\pi}{\lambda} \cos\theta} = \frac{0.885\lambda}{\tau \cos\theta} \Rightarrow \tau = \frac{0.885\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Que corresponde a la ecuación de Scherrer para $k=0.885$.

A continuación se agrega un ejemplo de cómo se utilizó la fórmula de Scherrer para obtener los valores de las tablas 4.1 y 4.2.

$$\tau_{30.26^\circ} = \frac{1.54 \times 10^{-10} \text{ m}}{(0.80) \left(\frac{\pi \text{ rad}}{180^\circ} \right) \cos\left(\frac{30.26^\circ}{2} \right)} = 11.35 \times 10^{-9} \text{ m}$$

9.2 Apéndice B. Artículo.

Carta de aceptación de Artículo.

Dear Dr. OCTAVIO ALVAREZ-FREGOSO,

We have reached a decision regarding your submission to Indian Journal of Fibre & Textile Research (IJFTR), "Physical and Chemical Characterization of PLA/ZrO₂ Nanofibers Composites (Article Id: IJFTR-2308)".

Our decision is to: **Accept Submission for publication in IJFTR** subject to editorial modifications.

Regards

Ms. Neelu Srivastav

ijftr@niscair.res.in

Physical and Chemical Characterization of PLA Nanofibers and PLA/ZrO₂

Mesoporous Composites Synthesized by Air Jet Spinning

Emmanuel Alejandro Albanés-Ojeda^{1,2}, Roxana Marisol Calderón-Olvera^{1,2}, Manuel García-Hipólito¹, Daniel Chavarría-Bolaños³, Roberto Vega-Baudrit⁴, Marco Antonio Álvarez-Perez⁵, Octavio Alvarez-Fregoso¹.

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior s/n. Cd. Universitaria, 04510 Coyoacán, CDMX, México.

²Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Unidad de Posgrados, Circuito de Posgrados, edificio “C” primer piso, Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, CDMX, México.

³Departamento de Ciencias de Diagnóstico y Cirugía, Facultad de Odontología, Universidad de Costa Rica, Costa Rica.

⁴Lab.Nac. Nanotecnología, Centro Nacional de Alta Tecnología, San José, Costa Rica.

⁵Laboratorio de Bioingeniería de Tejidos; DEPeI, Facultad de Odontología, UNAM, Circuito Exterior s/n. Cd. Universitaria, 04510 Coyoacán, CDMX, México.

Corresponding Autor:

Octavio Alvarez-Fregoso

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Circuito Exterior s/n. Cd. Universitaria,

04510 Coyoacán, CDMX, México

e-mail oaf@unam.mx

Abstract

In the present work, polylactic acid with zirconium oxide solution was deposited by air jet spinning making a PLA/ZrO₂ composite. Zirconium oxide was obtained by hydrothermal technique and the results indicated that zirconia is nanostructured, mesoporous and thermally stable. The precursor solutions were formed by different amounts of PLA and zirconia. PLA/ZrO₂ composite obtained was formed by nanofibers with a random distribution, non-porous and with diameter fibers depending of PLA and zirconia concentrations. The main result was that the incorporation of zirconia made the PLA fibers harder, less flexible and mesoporous. In addition, the thermal properties were not affected by the zirconia incorporation.

Keywords: ZrO₂, Mesoporous materials, PLA nanofibers, PLA/ZrO₂ mesoporous composite, Air jet spinning.

1 Introduction

Zirconium oxide (ZrO_2) is an amphoteric oxide that could react as either acid or base substances; which could be monoclinic, tetragonal or cubic in its crystalline structure¹⁻³. It is widely used in the industry for its excellent physicochemical properties as high chemical stability, high mechanical strength, high melting point, large resistance to fracture, high corrosion resistance, low thermal conductivity, ionic conduction and bio inertness⁴⁻⁵. It has also been applied as catalytic compound due its high ion exchange ability and redox movement⁶⁻⁷, oxygen sensor⁸⁻⁹, optical filters and thermal-barrier¹⁰⁻¹³. Nanostructured ZrO_2 due to its wide bandgap is considered as an electric insulator and used in the preparation of piezoelectric, electro optic, dielectric, and nanocomposites materials¹⁴⁻¹⁶.

There are several methods for synthesizing ZrO_2 powders such as sol-gel¹⁷⁻¹⁸, sonochemical¹⁹, molten hydroxides method²⁰, microwave irradiation²¹ and hydrothermal synthesis²²⁻³¹. In the present investigation the ZrO_2 was obtained by hydrothermal synthesis.

Poly(lactic acid) (PLA) is a thermoplastic polymer formed by molecules of lactic acid which are linked by ester bonds and its study has been of great interest because it has an important biodegradability (in water and in CO_2) and excellent biocompatibility³². Recently, polymer nanofibers are attractive materials for a wide range of application because of their large surface area to volume ratio and the unique nanometer scale architecture. For the production of nanofibers air jet spinning (AJS) is becoming a versatile and inexpensive fabrication method for industrialization due to its simple mechanism that produces continuous ultrafine polymer fibers through the propulsion of the polymer solution by air or gas pressure connected to an airbrush which undergoes extensive stretching before

solidification³³. In the present investigation, ZrO₂ nanoparticles were used to prepare a nanofiber composite of polylactic acid with zirconia (PLA/ZrO₂) by AJS. In the literature, there are many studies of composites formed by a polymer and a ceramic, such as hydroxyapatite formed composites with PLA, which have applications in biomaterials³⁴⁻³⁶. However, it was not found in the literature any study related to the composites formed by PLA and nanostructured mesoporous zirconia. This combination is stimulating to study due to some similar properties that keeps the zirconia with the hydroxyapatite. This makes interesting the study of PLA/ZrO₂ composite properties as being used as cell scaffold or can be applied as adsorption- release of antibiotic materials in medical field and as catalytic compound. This paper aims to study the effects produced by zirconia nanoparticles in PLA fibers, comparing mechanical properties, wettability, thermal properties and size diameter between pure PLA fibers and PLA/ZrO₂ composites.

2 Materials and Methods

2.1 Materials

Sodium hydroxide (NaOH) and Zirconyl chloride octahydrate (Cl₂OZr.8H₂O) by J.T. Baker were used for Zirconium oxide synthesis. Polylactic acid (C₃H₆O₃; M.W. = 192,000, called Ingeo 2003D) by Promoplast, Mexico, Chloroform (CHCl₃) and Ethyl alcohol absolute anhydrous (CH₃CH₂OH) by J.T. Baker were used for to process the scaffolds.

2.2 Synthesis of Nanoparticles of Zirconium Oxide

Zirconium oxide was obtained by hydrothermal technique. The volume ratio of Zirconyl chloride octahydrate/Sodium hydroxide was 3:1. The mixture was let to settle over 20 hours until a substitution reaction happens between Sodium hydroxide and the Zirconyl chloride

octahydrate obtaining aqueous Sodium chloride and Zirconium hydroxide as products. Those products were rinsed, with deionized water, about five times. At the end of all cleaning process the aqueous Zirconium hydroxide was extracted from the container in 20 mL then it was inserted in one autoclave. Afterwards, the autoclave was placed in a furnace (Barnstead model 1500) heated and maintained at 200 °C for 2 hours and cooled to room temperature. The resultant powder was then dried at 150 °C temperature and crushed in an agate mortar.

2.3 PLA and PLA/ZrO₂ Synthesis

Three polymeric solutions with 6, 8, and 10 wt% of PLA, respectively, were prepared as follows: PLA in 6 wt% was dissolved in Chloroform, stirring the mixture over a day and adding Ethyl alcohol and stirring over 20 minutes until a homogeneous solution was obtained. The same process was made for 8 and 10 wt%, of PLA solutions. The volume ratio of Chloroform/Ethanol was 3:1 for all samples. For PLA with zirconia composites the same procedure was followed, but at the moment of dissolving PLA the nanoparticles of ZrO₂ were added following the next relations of PLA/ZrO₂; 24, 12 and 6. Specification of the quantities (in grams) used of PLA and zirconia for the synthesis of PLA/ZrO₂ composites are shown in Table 1.

Fibrous spun scaffolds were produced via AJS process from PLA and PLA/ZrO₂ polymeric solutions. In all cases, the polymeric solution was placed in a commercially available airbrush TC4176 with a 0.3 mm nozzle diameter and with gravitational feed cup. To synthesize the fibrous scaffolds 30 mL of each polymeric solution were used. The airbrush was connected to a pressurized argon tank (CAS number 7740-37 concentration > 99 %, PRAXAIR, México) and for fibrous deposition, a pressure of 30 psi with a 21 cm distance

from the nozzle to the target was maintained constant. The deposition time was 30 minutes at a rate of 1 mL/min.

2.4 Measurements

The X-Ray diffractograms were obtained with a D-5000 SIEMENS diffractometer using Cu K α radiation (1.5406×10^{-10} m). The diffraction pattern and image of zirconium oxide nanocrystals were obtained with a transmission electronic microscope (TEM) JEOL model JEM-1200EX with accelerating voltage of 110 kV and a focal distance L = 100 cm. The surface morphology of the PLA and PLA/ZrO₂ fibers scaffolds was observed by scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-7800F.JEOL). The diameters of the fibers were determined by using the Image J software. The mechanical tests were carried out according to ASTM-D1708 using Universal Testing Machine (INSTRON model 1125), with a crosshead speed of 10 mm/min, at a temperature of 20 °C and a humidity of 50 %. The data were derived from stress-elongation curve by Instron 55R interface of IX Series Software 8.30.00. For the nitrogen adsorption and desorption test, a model machine MINISORP II brand BEL-Japan was used. The adsorption temperature was 77 K, the saturated vapor pressure was 81.741 kPa and the adsorption cross-sectional surface was 0.162 nm². The thermogravimetric analysis of samples was done using a TGA Q500 equipment (TA Instruments, U.S.A). Platinum 100 μ L baskets were tared before automatically to weight 8 mg of the sample to be analyzed. The samples were heated up steadily at a rate of 10 °C/min from 20-1000 °C. The data were analyzed using TGA software (Universal V4.5A TA Instruments). Differential scanning calorimetry measurements were carried out using a Q20 DSC equipment (TA Instruments, U.S.A). Four milligrams of each sample were

weighted and prepared in standard DSC aluminum capsules. Initial temperature was set to 25 °C following an isothermal period of 3 minutes. Thermal scan was programmed with increments of 10 °C/min until a final temperature of 240 °C was reached. The data were analyzed using DSC software (Universal V4.5A TA Instruments) identifying melting points (T_m) and glass transition temperature (T_g). Pure 6 wt% PLA was used as control. The degree of crystallinity (χ_c) was calculated by the equation:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100$$

where ΔH_0 corresponds to the fusion heat of 100 % crystalline PLA (93.6 J/g)³⁷⁻³⁸.

Contact angle measurements were made using a model Ramé Hart Inc. goniometer. Four sessile drops with a volume of 4 μ L were handled for each sample. Falling drop and volume were controlled by means of Drop Volume Control software. A camera model Rainbow CS with a lens L 3.3-8 mm Japan was applied to record and Image J software was utilized to analyze the drops. The wettability was determined using the Young's equation:

$$\mu = \cos \theta$$

From wettability measurements was determined if the surfaces were hydrophobic or hydrophilic following the criteria already established³⁹.

3 Results and Discussion

3.1 X-Ray Diffraction Study

The X-ray diffractogram for zirconia nanoparticles is shown in Fig. 1a. It was observed a polycrystalline structure with some diffraction peaks. According to the JCPDS card No. 03-065-0461 the main peaks (the most intense) correspond to zirconia in cubic phase and they are (111) at 30.40°, (200) at 35.25°, (220) at 50.71° and (311) at 60.28°. Also some

diffraction peaks corresponding to monoclinic phase were identified using the JCPDS card No. 00-037-1484 and these peaks are (-111) at 28.18°, (111) at 31.47°, (200) at 34.16° and (022) at 50.12°. The average size of ZrO₂ crystals was estimated with the Scherrer formula⁴⁰, the angle (2θ) 50.50° was used to obtain a 7 nm average crystal size, and with the angle (2θ) 28.37° was obtained an average size of 15 nm. Figure 1b exhibits the diffractogram of PLA fibers for concentrations of 6, 8 and 10 wt% and PLA/ZrO₂ composite for concentration of 6 wt%. Although in PLA diffractograms were not found well-defined diffraction peaks, which is a typical behavior of an amorphous structure, the wide band from 2θ = 10 to 25° can be considered an indicative of a semicrystalline structure because the majority of PLA diffraction peaks are (or should be) in that range and the fact that the PLA is not crystalline is due directly to the AJS method³³. Besides that, PLA/ZrO₂ diffractograms show the wide band from 2θ = 10 to 25° corresponding to PLA semicrystalline structure and the same diffraction peaks of ZrO₂ as seen in Fig. 1a, which, as expected, increased in intensity as the concentration of zirconia did. X-ray diffractograms were obtained for the other two (8 and 10 wt%) concentrations of PLA/ZrO₂ composite but are not shown because they are very similar to those obtained for samples with 6 wt% concentration, varying only the intensity of the zirconia peaks.

3.2 Transmission and Scanning Electron Microscopy Study

The results obtained from TEM for ZrO₂ nanoparticles are shown in Figure 2. It is observed, in Fig. 2a, a large number of crystals with an average size of 12 nm that is similar to the crystal size estimated by Scherrer formula. The average crystal size is shown in the histogram of Figure 2b. In Figure 2c concentric rings are observed which corresponds to polycrystalline structure. Using the zirconium oxide cards JCPDS No. 03-065-0461 cubic

and 00-037-1484 monoclinic and measuring the radius it was determined that the first ring corresponds to $(-111)_M$, the second to $(111)_C$, the third to $(200)_{CM}$, the fourth to $(220)_{CM}$ and the fifth to $(311)_C$. As can be seen, the results from TEM corroborate what it was shown by XRD measurements, that is, the powder obtained by hydrothermal synthesis corresponds to polycrystalline zirconia in cubic and monoclinic phases with average crystals size less than 15 nm.

Figure 3 shows SEM micrographs of the PLA fibers at concentrations of 6 (a), 8 (b) and 10 wt% (c) and the composite PLA/ZrO₂ at concentration of 10 wt%-6 (d), 12 (e) and 24 (f). In the micrographs corresponding to PLA fibers, it can be seen the formation of fibers with a random distribution, non-porous and with a variable diameter fibers. Besides that, in the micrographs of composites PLA/ZrO₂ 10 wt% - 6; 12 and 24, a number of beads are observed, which can be attributed to the fact that the zirconia particles are within the PLA and the fiber are agglomerate around the ZrO₂ nanoparticles creating beads. The average diameter size of PLA fibers and PLA/ZrO₂ composites are shown in Table 2. The average diameter size of PLA 6 wt% fibers measured was 242 nm. For the concentration of PLA 8 wt% fibers was obtained an average diameter size of 329 nm and finally, the average fiber diameter of PLA 10 wt% was 480 nm. It is clear that the diameter size increases as PLA concentration does³⁴. Moreover, for all cases it was observed that the diameter size increased as more zirconia was incorporated. In the case of PLA/ZrO₂ 6 wt% composites the diameters increased from 548 nm (6%-24) to 721 nm (6%-6), for PLA/ZrO₂ 8 wt% composites the diameters increased from 577 nm (8%-24) to 780 nm (8%-6) and for PLA/ZrO₂ 10 wt% composites the diameters increased from 586 nm (10%-24) to 1070 nm (10%-6) being the last one the biggest diameter size. From the above results it can be seen

that the incorporation of ZrO₂ particles resulted in an increase in the diameter of the PLA/ZrO₂ fibers.

3.3 Mechanical Properties and Wettability

The results on mechanical properties and wettability for PLA fibers and PLA/ZrO₂ composites are shown in Table 3, which were obtained by averaging the values of 4 specimens. This table shows Young's modulus, breaking elongation, stress, contact angle and wettability. The data were analyzed using the Tukey and ANOVA tests. In the case of the Young's Module least significant difference (LSD) of 55.9 MPa was obtained. According to that, there was not significant difference in the Young's modulus for PLA 6, 8 and 10 %wt, that is, the concentration percentage did not influence on the Young's modulus values. However, as it was expected, there was significant difference between samples PLA 8 %wt and PLA/ZrO₂ 8wt%-6, 12, 24, and samples PLA 10 %wt and PLA/ZrO₂ 10 %wt-6, 12, 24. Although in the case of the sample PLA 6 %wt only was a difference with the sample PLA/ZrO₂ 6 %wt-6, it can be said that in general the ZrO₂ increases the value of Young's modulus. LSD obtained for stress results was 0.42 MPa and for elongation was 0.4 mm. According to that, the PLA concentration percentage influences the stress and the elongation, because there was significant difference among samples PLA 6, 8 and 10 %wt. From Table 3, it is immediately noticeable that zirconia nanoparticles make harder and less flexible PLA fibers. For sample PLA 6 %wt stress increased in more than double and breaking elongation decreased half. In samples PLA 8 and 10 %wt breaking elongation decreased by approximately one third and stress increased four times.

PLA fibers at the concentration of 6, 8 and 10 %wt showed contact angles in the range of 124 to 127° corresponding to negative wettability and consequently the liquid did not wet fibers surface, i.e., fibers have hydrophobic surfaces. As it can see in the same table,

zirconia decreased the contact angle but not enough to form contact angles less than 90° , therefore, the composites PLA/ZrO₂ continue having negative wettability which keeps them having hydrophobic surfaces. This can be explained by the fact that, as seen in the SEM study, ZrO₂ widens the diameters of the fibers and in some parts overlaps them, but without changing the fibrous morphology.

Figure 4 illustrates the stress-elongation curve and contact angle obtained for sample PLA 6 %wt and for composites PLA/ZrO₂ 6 %wt-6, 12, 24. In the curves it is observed that as the amount of zirconium oxide increases, the stress that fibers support also does but the elongation is reduced.

3.4 Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms Study

Figures 5a, b and c, show the nitrogen adsorption and desorption isotherms for zirconia nanoparticles, PLA fibers 6, 8 and 10 wt% and composites PLA/ZrO₂ 10 wt%-6, 12, 24, respectively. For ZrO₂ nanoparticles and for PLA/ZrO₂ composites a hysteresis of type H2 is observed and it indicates the possible existence of mesopores in the materials. By contrast, the adsorption and desorption isotherms for PLA fibers match and, as a consequence, there is not hysteresis, for that reason PLA fibers do not have mesoporous behavior. The total specific surface area for ZrO₂ (a_s, BET) is $101 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ which is greater than values already reported⁴¹. For fibers of PLA 6, 8 and 10 %wt was obtained a surface area of 0.91, 0.74 and $0.54 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectively. In the case of PLA/ZrO₂ composites, the specific surface area obtained was 0.58, 1.14 and $2.06 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, for samples 10 %wt-24, 12 and 6, respectively. It is immediately notice that ZrO₂ increased the value of BET surface area for PLA/ZrO₂ composites as the amount of zirconia is increased. Due to the hysteresis existence, BJH model was used on zirconia nanoparticles and PLA/ZrO₂ composites⁴², to

obtain their respective pore distribution curves which are shown in Figures 5d and 5e. In Figure 5d the mesoporous distribution peak (r_p , peak area) is at 4.05 nm, and the pore diameter is 8.1 nm, value very close to the pore size obtained by BET (7.1 nm). It can be observed in Figure 5e that pore sizes are less than 5 nm which is indicative that composites are mesoporous materials and the mesoporosity is due to the inclusion of ZrO_2 nanoparticles.

3.5 Differential Scanning Calorimetry and Thermal Gravimetric Analysis

Table 4 shows glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), fusion heat and the degree of crystallinity acquired by DSC. For fibers of PLA 6, 8 and 10 %wt it is observed that the percentage of the concentration does not affect the glass transition temperature and melting temperature since the values practically match with a difference of less than 1 °C for glass transition temperature and less than 0.5 °C for melting temperature. At the moment to add zirconia there is a small increase in T_g of around 4 °C and an increase in T_m of less than 1 °C. The largest increase occurs in the ΔH_m which is reflected directly in that composites have a higher crystallinity than pure fibers. For instance, comparing the PLA 8%wt with composite PLA/ ZrO_2 8%wt -6 it is observed that the glass transition temperature increases from 62.14 for sample PLA 8%wt to 66.12 °C corresponding to sample PLA/ ZrO_2 8 %wt-6. In the case of melting temperature for PLA 8%wt was obtained 151.94 °C and reached a maximum value of 152.90 °C for sample PLA/ ZrO_2 8 %wt-6. Moreover, the most significant change occurred in the fusion heat going from 20.47 to 27.82 J/g, which was reflected in an increase in the crystallinity from 21.87 to 29.72 %. This increase was due to the crystallinity of the zirconia and that there

was not significant difference in the T_g and T_m for PLA fibers and PLA/ZrO₂ composites is related to the amount of zirconia used.

Figure 6a exhibits the thermal decomposition curve for ZrO₂ nanoparticles. The loss in mass that occurs below 150 °C, it is because of the dehydration of the sample. From 150 to 700 °C a 2 %wt loss is detected due to the decomposition of the hydroxyl groups. The loss mass between 700 and 900 °C is due to the decomposition of bulk absorbed water and in that range it is observed the maximum speed of loss of weight per unit temperature that is given at 775 °C. Therefore, zirconia has a good thermal stability for temperatures below 1000 °C.

The thermal decomposition curves for PLA 8% wt and PLA 8 % wt - 24 are shown in Figures 6b and 6c, respectively. It is observed that the behavior of fibers and the composite is very similar. In the case of fibers, the thermal decomposition occurs in the range from 316 to 367 °C, while for composite the range decreases being from 292 to 344 °C. Although there was a small decrease in the decomposition interval, both fibers and composites have a thermal stability up to 300 °C. In both cases the residue is attributed to the char formation from the PLA and in the second is attributed to the residue of ZrO₂ NPs.

4 Conclusions

In summary, using the hydrothermal synthesis method it was possible to synthesize nano-structured, mesoporous and thermally stable ZrO₂ particles, which were used to form PLA/ZrO₂ composites deposited by AJS method. PLA/ZrO₂ composites had a fibrous morphology with a random distribution. The incorporation of ZrO₂ nanoparticles resulted in an increase in the diameter of fibers, reaching a maximum value of 1 μm. Moreover, ZrO₂ nanoparticles increased the hardness of fiber but affected the flexibility, being the

maximum stress of composite up to four times that of PLA fiber. The most important result obtained was that composites are mesoporous materials and that the mesoporosity was due to ZrO_2 nanoparticles, suggesting that PLA/ ZrO_2 composite may be able to be used as biomaterial. Besides that, ZrO_2 nanoparticles duplicated BET area what could facilitate the interaction of composite with other compounds. Neither hydrophobic behavior of fibers nor thermal properties were influenced by ZrO_2 nanoparticles.

Acknowledgements

Authors want to thank to Omar Novelo Peralta, Raul Reyes Ortíz, Adriana Tejada Cruz, Eliezer Hernández Mecinas, Carlos Flores, Francisco Gómez Garcia and Gerardo Cedillo Valverde from IIM-UNAM, for their technical assistance. EAAO and RMCO want to thank to CONACYT (No.1 486933 and No.2 487111) for their doctoral scholarship during the course of this study. This research was financially supported by funds from DGAPA-UNAM: PAPIIT IT203618.

References

- 1 Ortiz-Islas E, López T, Navarrete J, Bokhimi X & Gómez R, *J Molecular Catalysis A: Chem*, 228 (2005) 345.
- 2 Liu X Y, Huang A P, Ding C X & Chu P K, *Biomater*, 27 (2006) 3904.
- 3 Piconi C & Maccauro G, *Biomater*, C 20 (1999) 1.
- 4 Wattanasiriwech D, Wattanasiriwech S & Stevens R, *Mater Res Bull*, 41 (2006) 1437.
- 5 Hannink R H J, Kelly P M & Muddle B C, *J Am Ceram Soc*, 83 (2000) 461.
- 6 Subbarao E C & Maiti H S, *Adv Ceram*, 24 (1988) 731.
- 7 Due-Hansen J, Boghosian S, Kustov A, Fristrup P, Tsilomelekis G, Ståhl K, Christensen CH & Fehrmann R, *J Catalysis*, 251 (2007) 459.
- 8 Pratima R, Kaushik A S, Chavhan P M, Maheshwari S N & Malhotra B D, *Electrochem Comm*, 11 (2009) 2272.
- 9 Luo Z A, Xiao J Z & Xia F, *Trans Nonferrous Met Soc*, 16 (2006) s82.
- 10 Kumari L, Du L G, Li W Z, Vennila R S, Saxena S K & Wang D Z, *Ceram Internat*, 35 (2009) 2401.
- 11 Chen H & Ding C X, *Surf Coat Technol*, 150 (2002) 31.
- 12 Trivinho-Strixino F, Guimarães F E G & Pereira E C, *Chem Phys Lett*, 461 (2008) 82.
- 13 Wright P K & Evans A G, *Sol St Mater Sci*, 4 (1999) 255.
- 14 French R H, Glass S J, Ohuchi F S, Xu Y N & Ching W Y, *Phys Rev B*, 49 (1994) 5133.
- 15 Gao P, Meng L J, dos Santos M P, Teixeira V & Andritschky M, *Thin Solid Films*, 377-378 (2000) 32.
- 16 Tuan W H, Chen J R & Ho Ch J, *Ceram Int*, 34 (2008) 2129.

- 17 Schmidt T, Mennig M & Schmidt H, *J Am Ceram Soc*, 90 (2007) 1401.
- 18 Štefanč II, Musić S, Štefanić G & Gajović A, *J Mol Struct*, 480-481 (1999) 621.
- 19 Liang J, Jiang X, Liu G, Deng Z, Zhuang J, Li F & Li Y, *Mater Res Bull*, 38 (2003) 161.
- 20 Wang L, Cai K F, Wang Y Y, Yin J L, Li H & Zhou C W, *Ceram Int*, 35 (2009) 2499.
- 21 Liang J H, Deng Z X, Jiang X, Li F L & Li Y D, *Inorganic Chem*, 41 (2002) 3602.
- 22 Kumari L, Li W & Wang D, *Nanotech*, 19 (2008) 321.
- 23 Huang Ch, Guo R, Tang Z & Zhang Z, *J Am Ceram Soc*, 88 (2005) 1651.
- 24 Khollam Y B H, Deshpande A S, Patil A J, Potdar H S, Desphande S B & Date S K, *Mater Chem Phys*, 71 (2001) 235.
- 25 Dell'Agli G & Mascolo G, *J Eur Ceram Soc*, 20 (2000) 139.
- 26 Sagadevan S, Podder J & Das I, *J Mater Sci Mater Electron*, 27 (2016) 5622.
- 27 Behbahani A, Rowshanzamir S & Esmaeilifar A, *Proc Eng*, 42 (2012) 908.
- 28 Dharmaraj N, Kim C H & Kim H Y, *Synt React Inorg Met-Org NanoMet Chem*, 36 (2006) 29.
- 29 Ahmed S, Yasin M, Ibrahim O, Mohamed A, Yousef A & Barakat N A M, *Royal Soc Chem Adv*, 7 (2017) 4616.
- 30 Ibrahim Mohamed M A, Dao V D, Barakat N A M, Ahmed S, Yasin M, Yousef A & Choi H S, *J Coll Inter Sci*, 476 (2016) 9.
- 31 Li F, Kang Z, Huang X & Zhang G J, *Ceram Inter*, 40 (2014) 10137.
- 32 Zimmermann M V G, Brambilla V C, Brandalise R N & Zattera A J, *Mater Res*, 16 (2013) 1266.
- 33 Huaa Z, Niew M, Liub X & Wang Q, *J Macromol Sci Part B: Physics*, 56 (2017) 306.
- 34 Abdal-hay A, Barakat N A M & Lim J K, *Sci Adv Mater*, 4 (2012) 1.

- 35 Santos D, Correia C O, Silva D M, Gomes P S, Fernandez M H, Santos J D & Secandas V, *Mat Sci Eng, C* 75 (2017) 1184.
- 36 Corcione C E, Gervaso F, Scalera F, Montagna F, Sannino A & Maffezzoli A, *J Appl Polym Sci*, 134 (2017) 44656.
- 37 Lim L T, Auras R & Rubino M, *Progress in Polymer Science*, 33 (2008) 820.
- 38 Liu X, Wang T, Chow L C, Yang M & Mitchell J W, *Int J Polym Sci* (2014) doi:10.1155/2014/827028.
- 39 Abdal-hay A, Sheikh F A & Lim J K, *Colloids Surf B: Biointerfaces*, 102 (2013) 635.
- 40 Kumar D & Pandey K N, *Indian Journal of Chemical Technology*, 24 (2017) 153.
- 41 Klimova T, Gutierrez O, Lizama L & Amezcua J, *Micropor Mesopor Mater*, 133 (2010) 91.
- 42 Vargas-Osorio Z, Chanes-Cuevas O A, Pérez-Soria A, García-Hipólito M, Alvarez-Fregoso O, Alvarez-Pérez M A, *Phys Status Solidi C*, (2016). DOI 10.1002/pssc.201600099.

Figures and Tables

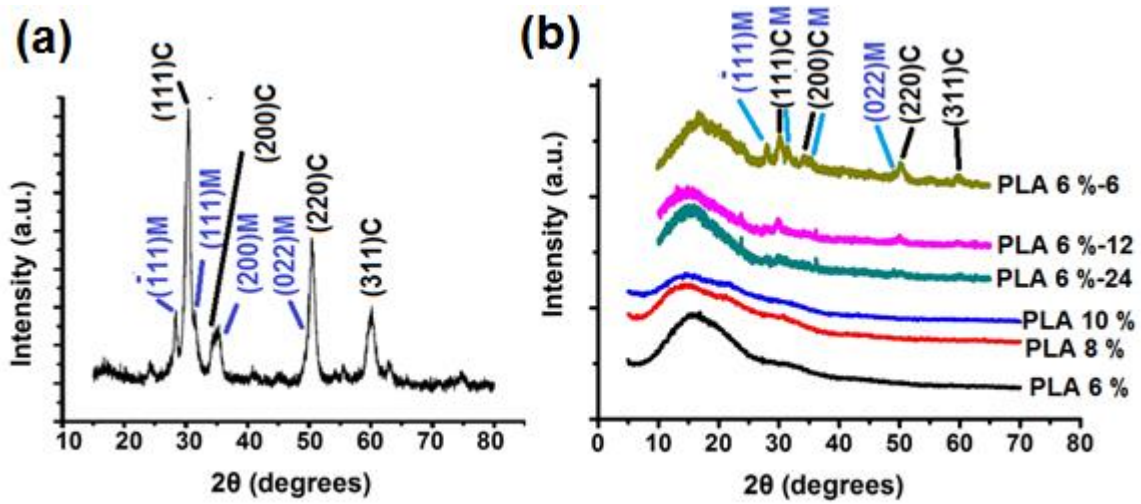


Fig. 1 – XRD diffractograms of (a) ZrO₂ obtained by hydrothermal synthesis, (b) PLA 6, 8 and 10 % wt and PLA/ZrO₂ 6 % wt-6,12 and 24

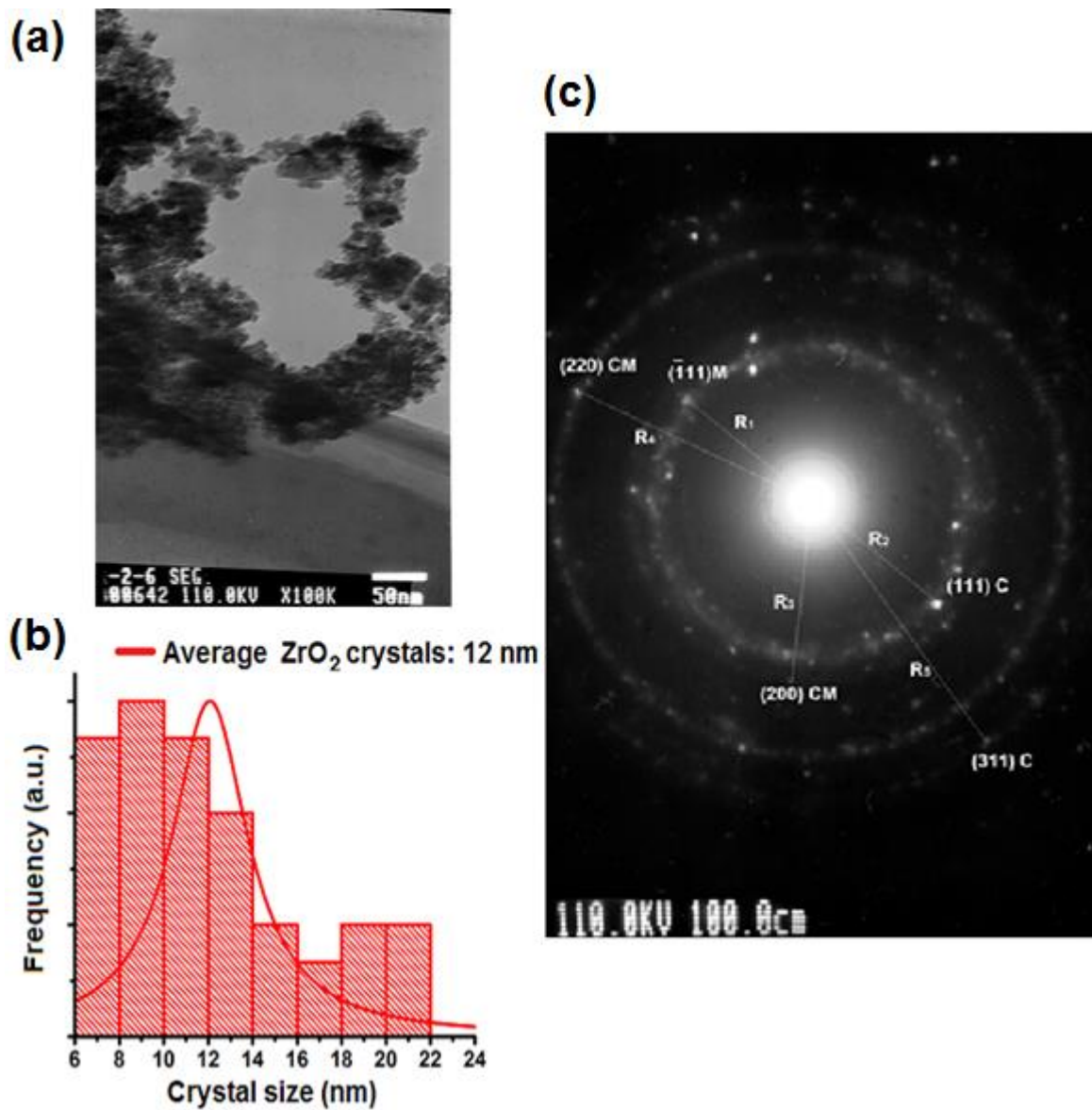


Fig. 2 – (a) TEM micrograph of ZrO₂, (b) average ZrO₂ crystals and (c) electron diffraction pattern of ZrO₂ NPs.

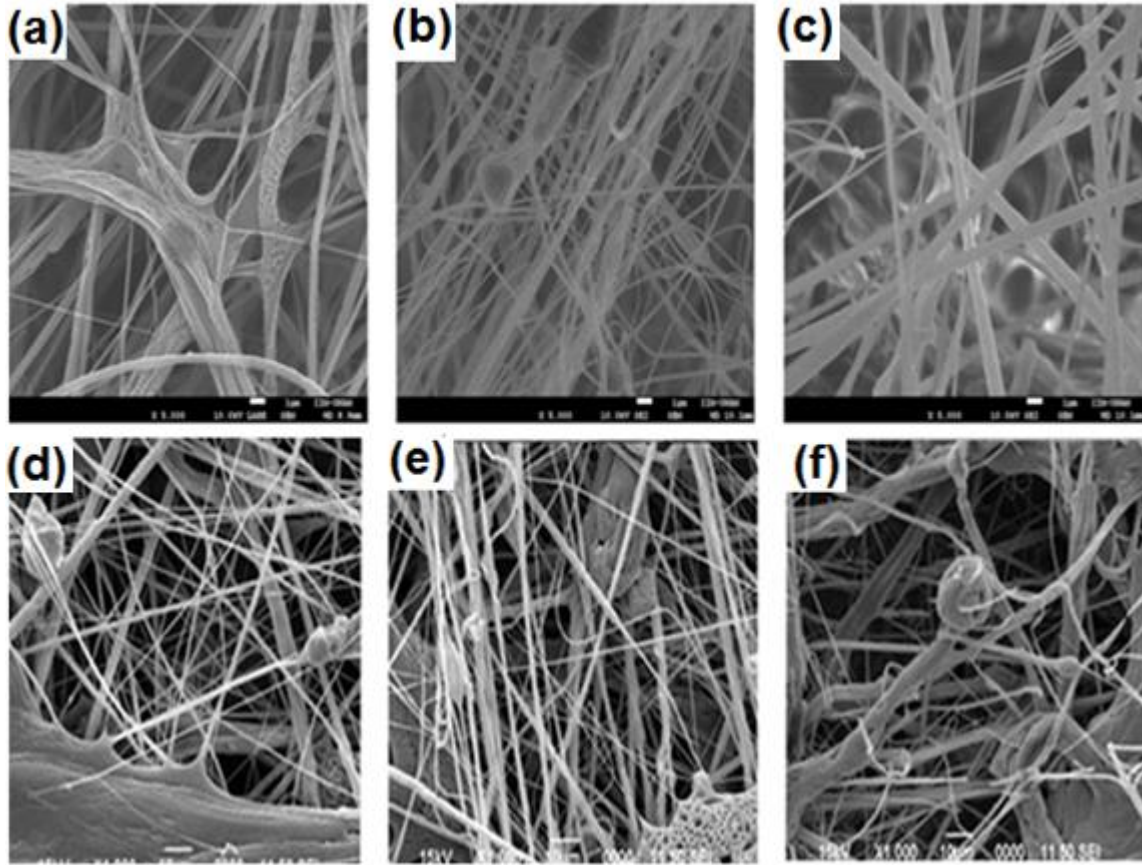


Fig. 3 – SEM micrographs of PLA (a) 6, (b) 8 and (c) 10 %wt, of PLA/ZrO₂ 10 %wt composites (d) 10 %wt-6, (e) 12 and (f) 24

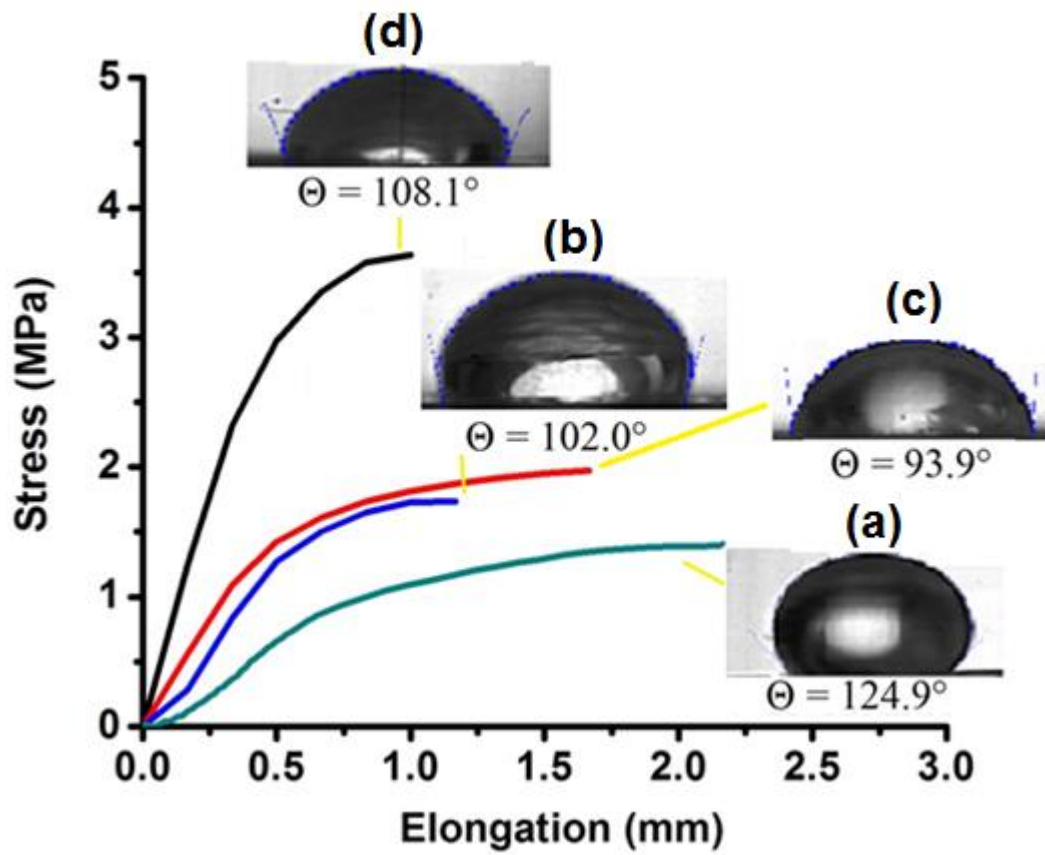


Fig. 4 – Stress-Elongation curves of (a) PLA 6 %wt, (b) PLA/ZrO₂ 6 %wt-24, (c) PLA/ZrO₂ 6 %wt-12 and (d) PLA/ZrO₂ 6 %wt-6

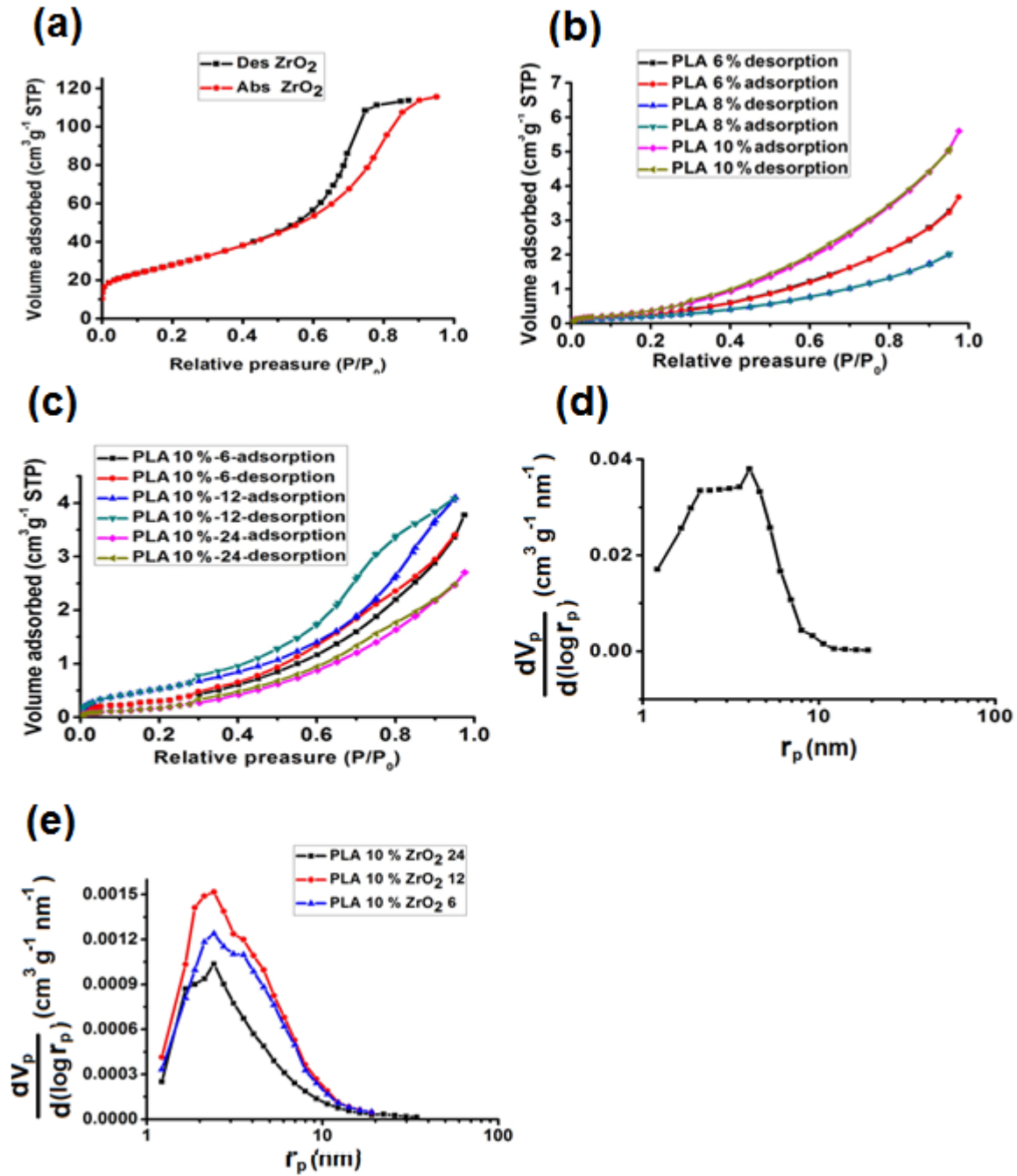


Fig. 5 – Nitrogen adsorption-desorption isotherms of (a) ZrO₂ nanoparticles, (b) PLA 6, 8 and 10 % wt, (c) PLA/ZrO₂ 10 % wt-6,12 and 24. Distribution mesoporous size curve of (d) ZrO₂ nanoparticles and (e) PLA/ZrO₂ 10 % wt-6,12 and 24

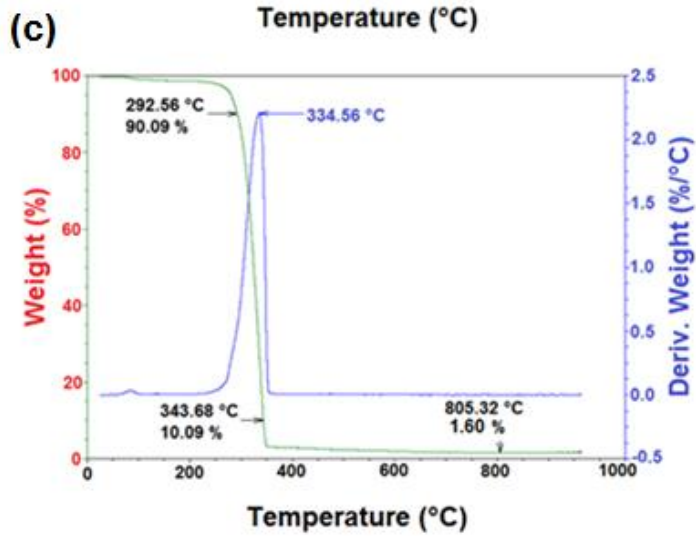
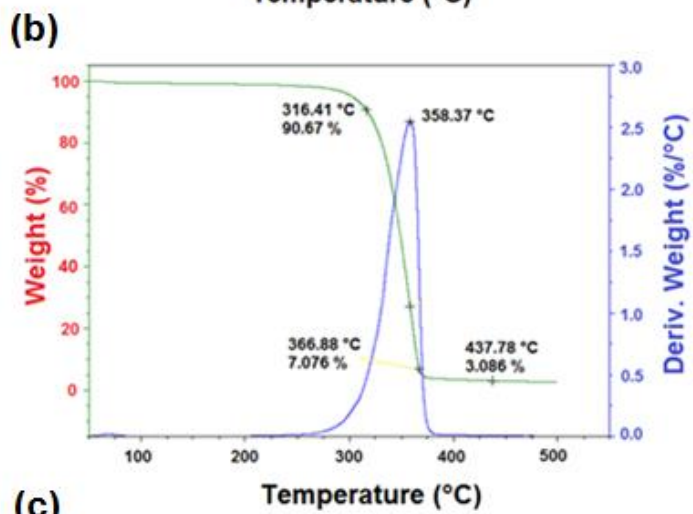
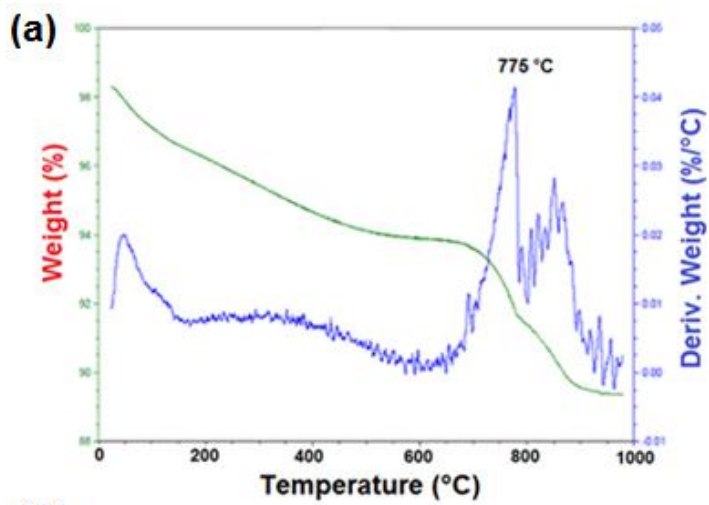


Fig. 6 – TGA curves of (a) ZrO₂ nanoparticles, (b) PLA 8 % wt fibers and (c) PLA/ZrO₂ 8 % wt-24 composite

Table 1 – Specification of the grams used of PLA and zirconia for the synthesis of PLA/ZrO₂ samples.

Samples	PLA (g) ± 0.05 g	ZrO ₂ (g) ± 0.05 g	PLA/ZrO ₂
PLA/ZrO ₂ 6 %-6	6	1	6
PLA/ZrO ₂ 6 %-12	6	0.50	12
PLA/ZrO ₂ 6 %-24	6	0.25	24
PLA/ZrO ₂ 8 %-6	8	1.33	6
PLA/ZrO ₂ 8 %-12	8	0.66	12
PLA/ZrO ₂ 8 %-24	8	0.33	24
PLA/ZrO ₂ 10 %-6	10	1.66	6
PLA/ZrO ₂ 10 %-12	10	0.83	12
PLA/ZrO ₂ 10 %-24	10	0.41	24

Table 2 – Morphological characteristics of PLA and PLA/ZrO₂ nanofibers.

Sample	Average fibers diameter (nm)
PLA 6%	242
PLA/ZrO ₂ 6%-6	721
PLA/ZrO ₂ 6%-12	642
PLA/ZrO ₂ 6%-24	548
PLA 8%	329
PLA/ZrO ₂ 8%-6	780
PLA/ZrO ₂ 8%-12	657
PLA/ZrO ₂ 8%-24	577
PLA10%	480
PLA/ZrO ₂ 10%-6	1070
PLA/ZrO ₂ 10%-12	679
PLA/ZrO ₂ 10%-24	586

Table 3 – Measurement values of tensile and wettability test.

Sample	Young's modulus (MPa)	Breaking elongation (mm)	Stress (MPa)	Contact angle (θ)	Wettability (μ)
PLA 6%	44.2	2.17	1.45	124.920°	-0.572
PLA/ZrO ₂ 6%-6	152.1	1.00	3.63	108.100°	-0.311
PLA/ ZrO ₂ 6%-12	83.2	1.66	1.97	101.984°	-0.210
PLA/ ZrO ₂ 6%-24	60.9	1.17	1.74	93.878°	-0.070
PLA 8%	6.9	3.50	0.69	126.679°	-0.597
PLA/ ZrO ₂ 8%-6	168.0	0.95	2.12	125.222°	-0.577
PLA/ ZrO ₂ 8%-12	165.6	1.08	2.98	119.981°	-0.500
PLA/ZrO ₂ 8%-24	114.1	1.00	2.08	102.082°	-0.209
PLA 10%	16.1	2.66	0.71	126.243°	-0.591
PLA/ ZrO ₂ 10%-6	173.0	0.92	3.10	124.216°	-0.562
PLA/ ZrO ₂ 10%-12	130.3	1.05	2.33	122.938°	-0.544
PLA/ ZrO ₂ 10%-24	111.1	1.66	2.83	119.699°	-0.495

Table 4 – First-order transitions and crystallization parameters of the samples.

Sample	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
PLA 6%	62.06	152.26	20.02	21.39
PLA/ZrO ₂ 6%-24	66.04	152.70	24.64	26.32
PLA/ZrO ₂ 6%-12	65.89	152.72	22.16	23.67
PLA/ZrO ₂ 6%-6	66.05	152.94	23.81	25.43
PLA 8%	62.14	151.94	20.47	21.87
PLA/ZrO ₂ 8%-24	65.19	151.67	23.15	24.73
PLA/ZrO ₂ 8%-12	65.16	152.46	24.72	26.41
PLA/ZrO ₂ 8%-6	66.12	152.90	27.82	29.72
PLA 10%	61.15	151.94	21.88	23.38
PLA/ZrO ₂ 10%-24	65.53	151.51	25.90	27.67
PLA/ZrO ₂ 10%-12	65.37	150.10	23.07	24.65
PLA/ZrO ₂ 10%-6	66.22	152.66	23.40	25.00