

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

Departamento de Investigación en Polímeros y
Materiales

The seal of the University of Sonora is a circular emblem. It features a central shield with a landscape scene, including a sun, mountains, and a river. The shield is surrounded by a decorative border containing the university's name in Spanish. The text of the thesis title is overlaid on the seal.

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS
MEMBRANAS FIBROSAS FOTOCATALÍTICAS DE PMMA + TiO₂
POR LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO”**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta
Federico Ohlmaier Delgadillo

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEDICATORIA

Con todo mi cariño y amor para las personas que hicieron
todo en la vida para que yo pudiera lograr mis
sueños, por motivarme y darme la mano
cuando sentía que el camino se
terminaba, a ustedes por siempre
mi corazón y mi agradecimiento.

Papá y mamá

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi agradecimiento al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de mis estudios de postgrado.

Agradezco a la Dra. María Mónica Castillo Ortega y al Dr. Rafael Ramírez Bon por su acertada dirección y asesoría otorgada para la realización de esta tesis.

Un agradecimiento muy especial a mis maestros y sinodales por sus enseñanzas, orientación y consejos, los cuales fueron de gran aporte para la culminación de esta tesis.

Agradezco grandemente a Adilene no sólo por su compañía y amor, sino también por sus consejos y apoyo en el transcurso de estos dos años.

Finalmente quiero agradecer a todos mis compañeros y amigos que de alguna manera colaboraron en la realización de este trabajo.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
Lista de figuras	v
Lista de tablas	vii
Lista de abreviaturas	viii
RESUMEN	ix
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivo general	2
1.1.2 Objetivos particulares	2
CAPÍTULO 2	3
ANTECEDENTES	
2.1 Nanofibras	3
2.2 Métodos para preparar nanofibras poliméricas	4
2.3 Historia del electrohilado	6
2.4 Proceso de electrohilado	7
2.4.1 Descripción del proceso	7
2.4.2 Variables de la solución polimérica	9
2.4.3 Variables del proceso	12
2.4.4 Parámetros ambientales.	16
2.5 Tipos de sistemas en el proceso	17
2.6 Materiales que se han utilizado para elaborar nanofibras por la técnica de electrohilado	18

2.6.1	Electrohilado con solventes orgánicos	18
2.6.2	Electrohilado de polímeros solubles en agua	20
2.6.3	Electrohilado de biopolímeros	20
2.6.4	Electrohilado de polímeros híbridos, metales y óxidos metálicos	20
2.7	Aplicaciones	21
2.7.1	Celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC)	22
2.7.2	Fotocatálisis	24
2.8	Polimetilmetacrilato	26
2.9	Dióxido de titanio (TiO ₂)	28
2.10	Técnicas de caracterización	30
2.10.1	Microscopía electrónica	30
2.10.2	Análisis térmico	34
2.10.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	35
2.10.4	Pruebas mecánicas	38
2.10.5	Espectroscopia ultravioleta- visible	40
	CAPÍTULO 3	42
	EXPERIMENTAL	
3.1	Materiales.	42
3.2	Metodología.	42
3.2.1	Preparación de membranas fibrosas poliméricas	42
3.2.2	Evaluación de la actividad fotocatalítica de las membranas fibrosas compuestas por PMMA y TiO ₂	46
3.3	Técnicas de caracterización	47
3.3.1	Microscopía electrónica de barrido	47
3.3.2	Microscopía electrónica de transmisión	47

3.3.3	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	47
3.3.4	Análisis térmico	48
3.3.5	Pruebas micromecánicas	48
	CAPÍTULO 4	49
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1	Fibras híbridas compuestas por PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂	49
4.1.1	Condiciones óptimas para la preparación de las fibras híbridas compuestas de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂	49
4.1.2	Microscopía electrónica de barrido	50
4.1.3	Microscopía electrónica de transmisión	52
4.1.4	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	53
4.1.5	Análisis térmico	55
4.1.6	Pruebas micromecánicas	56
4.2	Fibras híbridas compuestas por PMMA y nanopartículas de TiO ₂	58
4.2.1	Condiciones óptimas para la preparación de las fibras híbridas compuestas por PMMA + NPTiO ₂	58
4.2.2	Microscopía electrónica de barrido	59
4.2.3	Microscopía electrónica de transmisión	63
4.2.4	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	65
4.2.5	Análisis térmico	66
4.2.6	Pruebas micromecánicas	68
4.3	Fibras híbridas compuestas por PMMA y nanoalambres de TiO ₂	69
4.3.1	Condiciones óptimas para la preparación de las fibras híbridas compuestas por PMMA + NATiO ₂	69
4.3.2	Microscopía electrónica de barrido	70
4.3.3	Microscopía electrónica de transmisión	72

4.3.4	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	73
4.3.5	Análisis térmico	75
4.3.6	Pruebas micromecánicas	76
4.4	Evaluación de la actividad fotocatalítica de las membranas fibrosas híbridas compuestas por PMMA y TiO ₂	77
	CAPITULO 5	86
	CONCLUSIONES	
	RECOMENDACIONES	88
	REFERENCIAS	89
	ANEXOS	94

LISTA DE FIGURAS

1	Representación esquemática del electrohilado	8
2	a) Viscosidad elevada, las moléculas del solvente se distribuyen sobre el entrecruzamiento molecular del polímero. b) Viscosidad reducida, las moléculas del solvente tienden a conglomerarse por efecto de la tensión superficial	11
3	Representación esquemática de un arreglo coaxial	18
4	Polimerización del metilmetacrilato	26
5	Acción fotocatalítica de un semiconductor	30
6	Principales componentes de un microscopio electrónico de transmisión	33
7	Ejemplo de un TGA de PMMA	35
8	Equipo para medir esfuerzos mecánicos y curva de comportamiento	40
9	Micrografías de PMMA en a) 500x, b) 1500x; PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 2:1 V/V c) 500x, d) 1500x; 4:1 V/V e) 500x, f) 1500x	51
10	Microfotografías de fibras de PMMA en a) 4000x, b) 6000x; fibras de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 4:1 V/V c) 4000x, d) 6000x	53
11	Espectros de infrarrojo de a) fibras de PMMA, b) fibras de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 2:1 V/V, c) fibras de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 4:1 V/V	55
12	Termograma de a) fibras de PMMA, b) fibras de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 2:1 V/V, c) fibras de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 4:1 V/V	56
13	Microfotografías de fibras compuestas por PMMA + NPTiO ₂ , 1% en peso en a) 500x, b) 1500x; 5% en peso en c) 500x, d) 1500x; 10% en peso en e) 500x, f) 1500x; 15% en peso g) 500x, h) 1500x	62
14	Microfotografías de fibras compuestas por PMMA + NPTiO ₂ , 1% en peso en a) 4000x, b) 6000x; 5% en peso en c) 4000x, d) 6000x; 10% en peso en e) 4000x, f) 6000x; 15% en peso g) 4000x, h) 6000x	64
15	Espectros de infrarrojo de a) fibras de PMMA, b) NPTiO ₂ , c) PMMA-1% en peso NPTiO ₂ , d) PMMA- 5% en peso NPTiO ₂ , e) PMMA- 10%	66

	en peso NPTiO ₂ , f) PMMA- 15% en peso NPTiO ₂	
16	Termogramas de fibras de PMMA + NPTiO ₂	67
17	Micrografías de fibras compuestas por PMMA + NATiO ₂ , 1% en peso en a) 500x, b) 1500x; 5% en peso en c) 500x, d) 1500x; 10% en peso en e) 500x, f) 1500x; 15% en peso g) 500x, h) 1500x	71
18	Microfotografías de fibras de PMMA- 1% en peso NATiO ₂ en a) 4000x, b) 6000x; fibras de PMMA- 15% en peso NATiO ₂ en c) 4000x, d) 6000x	73
19	Espectros de infrarrojo de a) fibras de PMMA, b) NATiO ₂ , c) PMMA- 1% en peso NATiO ₂ , d) PMMA- 5% en peso NATiO ₂ , e) PMMA- 10% en peso NATiO ₂ , f) PMMA- 15% en peso NATiO ₂	74
20	Termogramas de fibras de PMMA + NATiO ₂	76
21	Espectros de absorción UV-Vis de la fotodegradación de azul de metileno a) fibras híbridas 2:1 V/V, b) fibras híbridas 4:1 V/V, c) PMMA- 1% en peso NPTiO ₂ , d) PMMA- 5% en peso NPTiO ₂ , e) PMMA- 10% en peso NPTiO ₂ , f) PMMA- 15% en peso NPTiO ₂	78
22	Espectros de absorción UV-Vis de la fotodegradación de azul de metileno a) PMMA- 1% en peso NATiO ₂ , b) PMMA- 5% en peso NATiO ₂ , c) PMMA- 10% en peso NATiO ₂ , f) PMMA- 15% en peso NATiO ₂	79
23	Estructura química del azul de metileno	80
24	Gráficos de eficiencia de la fotodegradación de azul de metileno a) fibras híbridas 2:1 V/V, b) fibras híbridas 4:1 V/V, c) PMMA- 1% en peso NPTiO ₂ , d) PMMA- 5% en peso NPTiO ₂ , e) PMMA- 10% en peso NPTiO ₂ , f) PMMA- 15% en peso NPTiO ₂	81
25	Gráficos de eficiencia de la fotodegradación de azul de metileno a) PMMA- 1% en peso NATiO ₂ , b) PMMA- 5% en peso NATiO ₂ , c) PMMA- 10% en peso NATiO ₂ , f) PMMA- 15% en peso NATiO ₂	82
26	Mecanismo de degradación fotocatalítica de azul de metileno propuesto por Luan y Hu	84

LISTA DE TABLAS

1	Comparación entre las técnicas de procesamiento para la obtención de nanofibras	5
2	Ventajas y desventajas de las diversas técnicas de procesamiento	6
3	Principales características físicas y mecánicas del PMMA	27
4	Propiedades ópticas del PMMA	27
5	Frecuencia de vibración de los principales grupos funcionales	38
6	Condiciones usadas en la preparación de membranas fibrosas de PMMA	44
7	Condiciones usadas en la preparación de membranas fibrosas de PMMA + NPTiO ₂	45
8	Condiciones usadas en la preparación de membranas fibrosas de PMMA + NATiO ₂	45
9	Condiciones usadas en la preparación de membranas fibrosas a diferentes relaciones V/V 2:1 y 4:1 de PMMA + MMA: TMSPM: TiO ₂	46
10	Condiciones óptimas en la formación de fibras de PMMA y PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 2:1, 4:1 V/V	50
11	Diámetro promedio de fibras de PMMA y PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 2:1, 4:1 V/V	52
12	Propiedades micromecánicas de fibras de PMMA y PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 2:1, 4:1 V/V	57
13	Condiciones óptimas en la formación de fibras de PMMA + NPTiO ₂	59
14	Diámetro promedio de fibras de PMMA + NPTiO ₂	61
15	Propiedades micromecánicas de fibras de PMMA y PMMA + NPTiO ₂	68
16	Condiciones óptimas en la formación de fibras de PMMA + NATiO ₂	69
17	Diámetro promedio de fibras de PMMA + NATiO ₂	72
18	Propiedades micromecánicas de fibras de PMMA y PMMA + NATiO ₂	77

LISTA DE ABREVIATURAS

ACA	Acetilacetona
AM	Azul de metileno
CRT	Tubo de rayos catódico
DMF	Dimetilformamida
DSSC	Celdas solares sensibilizadas con colorantes
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
MMA	Metilmetacrilato
MO	Naranja de metilo
NATiO ₂	Nanoalambres de dióxido de titanio
NPTiO ₂	Nanopartículas de dióxido de titanio
PMMA	Polimetilmetacrilato
PS	Poliestireno
PVA	Acetato de polivinilo
PVP	Polivinilpirrolidona
SEM	Microscopio electrónico de barrido
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
TFE	Trifluoretanol
THF	Tetrahidrofurano
TiBu	Butóxido de titanio IV
TiO ₂	Dióxido de titanio
TiP	Isopróxido de titanio
TMSPM	3- trimetoxisilil propil metacrilato
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta- visible

RESUMEN

En la actualidad la contaminación del suelo y agua con efluentes industriales provenientes de industrias textiles se ha convertido en un problema ambiental muy serio. Debido a la naturaleza sintética de la mayoría de los colorantes utilizados a nivel industrial, algunos tratamientos convencionales (neutralización, filtración, precipitación) para su remoción no son del todo efectivos contra su eliminación en los efluentes industriales antes de su disposición final. Recientemente, numerosos estudios se han enfocado al desarrollo de nuevos materiales capaces de ayudar a resolver el problema de la contaminación ambiental, tal es el caso de varios semiconductores que gracias a sus propiedades fotocatalíticas pueden degradar compuestos orgánicos tóxicos presentes en el agua.

En este trabajo se presenta la preparación de tres nuevos materiales híbridos enfocados al área ambiental, mediante la técnica de electrohilado. Se prepararon membranas fibrosas híbridas con estructura núcleo coraza, así como fibras sencillas, a partir de PMMA, una solución híbrida de MMA: TMSPM: TiO₂, nanopartículas de TiO₂ y nanoalambres de TiO₂. Las membranas híbridas, fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), análisis térmico y pruebas micromecánicas. Una vez encontradas las condiciones óptimas para la preparación de los tres materiales, se evaluaron sus propiedades fotodegradativas al estar en contacto con una solución de azul de metileno, bajo radiación ultravioleta. Los resultados obtenidos por SEM y TEM demostraron la formación de las dos tipos de estructuras, sencillas y núcleo- coraza, así como la dispersión de la fase inorgánica. El análisis térmico comprobó el % en masa de la fase inorgánica, presente en las fibras de PMMA, los cuales fueron de 1, 5, 10 y 15 %. Las pruebas micromecánicas demostraron que el módulo de elasticidad alcanza valores de 36.37 MPa si tenemos fibras híbridas PMMA/MMA: TMSPM: TiO₂ 4:1 V/V, en lugar de fibras de PMMA puro con 0.54 MPa. La evaluación de la actividad fotocatalítica de las membranas fibrosas compuestas por PMMA + TiO₂ demostraron que la mejor eficiencia fotodegradativa para azul de metileno en solución fue del 95%, proporcionada por las fibras de PMMA + 10% en peso NPTiO₂.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es un campo de la ciencia aplicada que se enfoca al estudio estructural de materiales y dispositivos en los que al menos una de sus dimensiones es igual o menor a 100 nm. Entre los principales materiales estudiados por esta ciencia encontramos a las nanopartículas, los nanotubos, los nanoalambres, así como las nanofibras. A diferencia con otras nanoestructuras unidimensionales (1D), tales como los nanotubos y nanoalambres, las nanofibras poseen una estructura continua que les brinda alta resistencia axial combinada con una flexibilidad extrema, de tal forma que las membranas elaboradas con nanofibras poliméricas poseen excelentes propiedades mecánicas. Gracias a sus propiedades únicas, las nanofibras compuestas por polímeros son materiales muy atractivos para diversos campos de aplicaciones, como los son la industria textil, aeroespacial, ingeniería biomédica, producción de energía e ingeniería ambiental.

Entre los distintos métodos que existen para la preparación de fibras, el electrohilado ha emergido como una técnica versátil, eficaz y económica, para la producción de fibras continuas con diámetros que van desde varios micrómetros hasta unos pocos nanómetros.

Uno de los grandes retos que presenta la comunidad científica son la preparación y producción de materiales eficientes y amigables con el medio ambiente, como la producción de electricidad a partir de fuentes renovables de energía que no afectan de manera negativa el desarrollo de vida en el planeta. La energía fotovoltaica es una de estas tecnologías, que convierte la luz solar directamente en energía eléctrica. Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) se basan en un proceso de “fotosíntesis artificial” la cual utiliza un electrolito, una película de óxido metálico nanoparticulado como el electrodo y un tinte sensibilizador intercalado entre un sustrato conductor (dióxido de titanio, TiO_2), en donde se recolecta la luz proveniente del sol y por medio de la absorción de fotones se generan electrones libres que producen la energía eléctrica.

La fotocatalisis es un proceso en el que se acelera una reacción química en la presencia de un catalizador (partícula semiconductor, TiO_2) que se activa sólo en presencia de la luz (ultravioleta o luz visible), dicho proceso provoca una reacción redox al estar en contacto con un medio acuoso, generando radicales libres que pueden descomponer compuestos orgánicos, de tal manera que un proceso fotocatalítico puede ser una solución potencial para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos. Las membranas poliméricas fibrosas híbridas de polimetilmetacrilato (PMMA) y TiO_2 representan una opción para el tratamiento de sistemas acuosos, gracias a que la combinación de ambos compuestos le brinda cualidades únicas a las membranas fibrosas generadas por la técnica de electrohilado.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Preparar y caracterizar tres nuevos materiales híbridos (clase I y clase II) constituidos por fibras de PMMA y TiO_2 por la técnica de electrohilado, así como evaluar sus propiedades fotodegradativas al estar expuestos a radiación UV en un medio acuoso con azul de metileno.

1.1.2 Objetivos particulares

- a) Encontrar las condiciones óptimas para la preparación de membranas fibrosas híbridas de PMMA + TiO_2 .
- b) Caracterizar las membranas fibrosas híbridas de PMMA + TiO_2 por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- c) Caracterizar las membranas fibrosas híbridas de PMMA + TiO_2 por análisis térmico gravimétrico (TGA).
- d) Caracterizar las membranas fibrosas híbridas de PMMA + TiO_2 por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).
- e) Evaluar las propiedades micromecánicas de las membranas fibrosas híbridas de PMMA + TiO_2 .
- f) Evaluar las propiedades fotocatalíticas de las membranas fibrosas híbridas de PMMA + TiO_2 por espectroscopia ultravioleta- visible.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Nanofibras

Para definir el término de nanofibra es necesario dividir la palabra en dos partes, “nano” y “fibra”. La definición de fibra se puede considerar desde varios puntos de vista científicos, según el área de estudio particular. Los botánicos identifican este término con células alargadas, de paredes gruesas que dan fuerza y apoyo a los tejidos de la planta. Los anatomistas comprenden dicho término como cualquiera de los filamentos que constituyen la matriz extracelular de tejido conectivo, o cualquiera de varias células alargadas o estructuras filiformes, especialmente la fibra muscular o la fibra nerviosa. La industria textil explica el término como fibras de filamento natural o sintético, tales como el algodón o nylon. Los fisiólogos y bioquímicos utilizan el término "fibra" para referirse a la materia vegetal no digerible, que consiste principalmente de polisacáridos tales como celulosa, que cuando se come estimula el peristaltismo intestinal. Históricamente, el término "fibra" proviene del latín "fibra" que desde un punto de vista geométrico se define como un objeto o estructura alargada, filiforme y delgada. [1]

Por otra parte, la palabra “nano” tiene sus orígenes de la palabra griega "nanos" o "nannos" y se refieren a "viejito" o "enano". En la actualidad, se utiliza el término "nano" para referirse técnicamente a cantidades físicas dentro de la escala de un mil millonésima parte de la unidad de referencia; nanómetros, nanosegundo y nanogramos para la descripción de un mil millonésima parte de un metro (longitud), segundo (tiempo) y gramo (peso), respectivamente. [1]

La palabra compuesta “nanofibra” se puede definir como un objeto o estructura alargada, filiforme y delgada, cuyas dimensiones (diámetro) se encuentran en la escala de nanómetros. [1]

2.2 Métodos para preparar nanofibras poliméricas

Nanofibras poliméricas pueden obtenerse por distintas técnicas como dibujo o pincelado, síntesis por moldeo, separación de fases, auto-ensamblaje y electrohilado.

Dibujo o pincelado

Se han fabricado nanofibras utilizando moléculas de citrato a través del proceso conocido como dibujo, en el que una micropipeta con diámetro de unos pocos micrómetros es sumergida en una gota de la solución precursora, cerca de la línea de contacto, utilizando un micromanipulador, el que es retirado a una velocidad constante, permitiendo la formación de la nanofibra. [2]

Síntesis por moldeo

La síntesis por moldeo implica el uso de una plantilla o molde para obtener un material o estructura deseada. Para la obtención de nanofibras, el molde es una membrana de óxido metálico constituida por poros con diámetros en escala de nanómetros. El proceso de obtención se basa en aplicar presión a la solución polimérica con la finalidad de extruir el polímero que al entrar en contacto con una solución de solidificación, da lugar a la formación de nanofibras. [3]

Separación de fases

En la separación de fases, un polímero es mezclado con un disolvente antes de someterse a un proceso de gelificación. El mecanismo principal de este proceso es la separación de fases debido a la incompatibilidad física que existe entre ellas. Una de las fases (disolvente + polímero) se extrae, dejando detrás la fase restante. Ma y Zhang [4] describieron un procedimiento detallado para la producción de nanofibras de poliácido láctico, el cual constaba de cinco pasos principales: a) disolución del polímero, b) gelificación, c) extracción por solvente, d) congelación y e) liofilización.

Auto-ensamblaje

En general, el auto-ensamblaje de nanofibras se refiere a la unión y acumulación de pequeñas nanofibras que utilizan moléculas más pequeñas como bloques básicos de construcción. El mecanismo principal para un auto-ensamblaje son las fuerzas intermoleculares que generan la unión entre las unidades más pequeñas, así como la estructura física de los bloques básicos de construcción que determinan la estructura final de las nanofibras. [1]

Electrohilado

El electrohilado es una técnica capaz de generar nanofibras a través de un chorro cargado eléctricamente de una solución polimérica. En su forma más sencilla esta técnica consiste en una pipeta cargada con la solución polimérica, dos electrodos y una fuente de alta tensión. Una gota de polímero ubicada en la punta de la pipeta es convertida en fibra debido al voltaje aplicado. Las fibras se recolectan formando una red fibrosa sobre la superficie de un colector conectado a tierra. [1]

Una comparación entre los diversos aspectos relacionados con los distintos métodos discutidos anteriormente se presenta en las Tablas 1 y 2. [1]

Tabla 1: Comparación entre las técnicas de procesamiento para la obtención de nanofibras.

Técnica	¿Producción a escala?	Reproducibilidad	¿Conveniente para procesar?	Controlar dimensiones de las fibras
Pincelado	No	Si	Si	No
Síntesis por moldeo	No	Si	Si	Si
Separación de fases	No	Si	Si	No
Auto-ensamblaje	No	Si	No	No
Electrohilado	Si	Si	Si	Si

Tabla 2: Ventajas y desventajas de las diversas técnicas de procesamiento.

Técnica	Ventajas	Desventajas
Pincelado	Mínimo equipo requerido	Proceso discontinuo
Síntesis por moldeo	Se pueden conseguir fibras de diferentes diámetros mediante el uso de diferentes plantillas	
Separación de fases	Mínimo equipo requerido. El proceso puede fabricar directamente una matriz de nanofibras. Las propiedades mecánicas de la matriz se puede adaptar ajustando la concentración de polímero	Limitado a polímeros específicos
Auto-ensamblaje	Bueno para la obtención de nanofibras más pequeñas	Proceso complejo
Electrohilado	Procesamiento rentable. Se pueden producir nanofibras largas y continuas	Inestabilidad del chorro

2.3 Historia del electrohilado

A finales de los años 1500s William Gilbert planteó la descripción del comportamiento de los fenómenos magnéticos y electrostáticos. Su trabajo es un ejemplo temprano de lo que se convertiría el método científico moderno. Una de sus observaciones más significativas fue que cuando una pieza adecuadamente cargada de ámbar, llevada cerca de una gota de agua, ocasionó que dicha gota tomara la forma de un cono y que pequeñas gotas fueran expulsadas de la punta de este mismo, siendo esta la primera observación registrada de electrohilado. [5]

La primera descripción de un proceso reconocible como electrohilado fue en 1902 cuando J. F. Cooley presentó una patente en Estados Unidos titulada "Aparato para la dispersión eléctrica de fibras" [6]. En su patente Cooley describe un método para utilizar fuentes de alimentación de alta tensión para generar fibras. Incluso en esta fase inicial se

reconoció que para formar fibras en lugar de las gotitas (i) el fluido debe ser suficientemente viscoso, (ii) el disolvente debe ser suficientemente volátil para permitir la regeneración del polímero sólido y (iii) la intensidad de campo eléctrico debe encontrarse dentro de un cierto rango.

El siguiente desarrollo académico importante se logró en 1914 por John Zeleny [7], quien publicó un trabajo enfocado al comportamiento de las gotas de un fluido en el extremo de capilares metálicos. Su trabajo comenzó los esfuerzos para modelar matemáticamente el comportamiento de los fluidos bajo fuerzas electrostáticas. Entre 1964 y 1969, Sir Geoffrey Ingram Taylor produjo la base teórica del electrohilado [8-10]. El Trabajo de Taylor contribuyó al electrohilado por modelar matemáticamente la estructura del cono formada por la gota del fluido bajo el efecto de un campo eléctrico; esta forma de gota característica es ahora conocida como el cono de Taylor.

El electrohilado fue redescubierto en 1995 como una técnica potencial para la fabricación de materiales nanoestructurados por Doshi y Reneker que simultáneamente investigaban la técnica de *electrospraying*, observando que las fibras podrían ser fácilmente formadas con diámetros en la escala nanométrica [11]. Huang y colaboradores [12] observaron que entre 1995 y el año 2000 menos de 10 artículos se publicaron anualmente en revistas científicas, pero a partir del 2000 el número de artículos por año se incrementó, llegando a más de 50 en el 2002, reflejando así el creciente interés por esta técnica, al menos, en la comunidad científica. [5]

2.4 Proceso de electrohilado

2.4.1 Descripción del proceso

Básicamente el proceso de electrohilado es destinado para la producción de fibras de polímero utilizando fuerzas electrostáticas. En otras palabras, el proceso de electrohilado crea nanofibras a través de un chorro con carga eléctrica de una solución de polímero o una mezcla de polímeros. [1]

El arreglo experimental típico del proceso consiste en un tubo capilar o aguja metálica, un colector conectado a tierra y una fuente de alimentación de alto voltaje, como

se puede observar en la Figura 1. Durante el proceso de electrohilado una jeringa es llenada con una solución de polímero, aplicando alta tensión (generalmente en kV) entre la aguja metálica de la jeringa y el colector metálico. Posteriormente una estructura cónica constituida por la solución polimérica, llamada cono de Taylor se forma en el extremo del capilar metálico. A un voltaje crítico, la fuerza de repulsión del polímero cargado supera la tensión superficial de la solución y un chorro cargado emerge de la punta del cono de Taylor. Si el voltaje aplicado no es lo suficientemente alto, el chorro se romperá en gotitas, fenómeno conocido como inestabilidad de Rayleigh [13, 14]. Si el voltaje es lo suficientemente alto, un chorro estable se formará desde la punta del cono de Taylor. El chorro cargado es acelerado hacia las regiones de menor potencial presentes entre la punta de la jeringa y el colector, provocando que el disolvente se evapore y el aumento resultante en la repulsión electrostática del polímero cargado hace que las fibras se alarguen. Las fuerzas presentes en las cadenas de polímero evitan que el chorro se rompa, lo que resulta en la formación de fibras. [15]

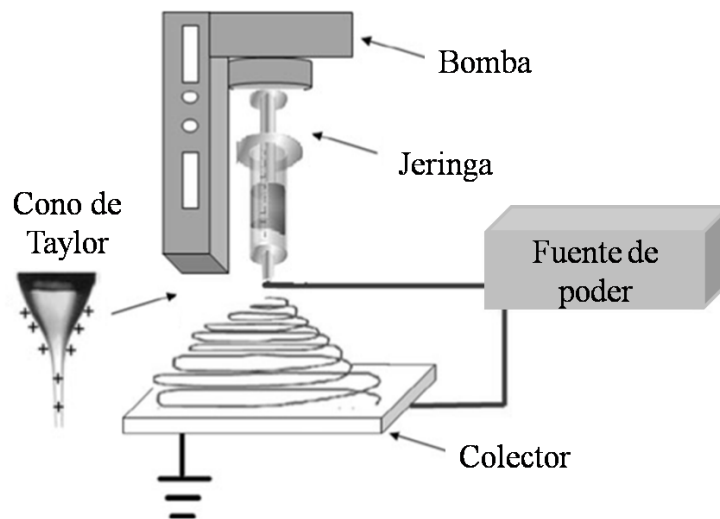


Figura 1: Representación esquemática del electrohilado. Adaptación de [13].

Algunos aspectos importantes del electrohilado son [1]:

- Un solvente adecuado es aquel que permite la disolución del polímero.
- La presión de vapor del solvente debe ser adecuada con el fin de que se evapore lo suficientemente rápido para permitir la formación, así como la recolección de las fibras, pero no demasiado rápido para permitir que las fibras se endurezcan antes de que alcancen el rango nanométrico.
- La viscosidad y la tensión superficial del solvente no debe ser demasiado grande como para evitar la formación del chorro, ni ser demasiado pequeño para permitir que la solución de polímero fluya libremente por el capilar.
- La fuente de alto voltaje debe ser adecuada para superar la viscosidad y la tensión superficial de la solución de polímero para formar y mantener el chorro del capilar.
- La distancia entre el capilar y la superficie conectada a tierra (colector) no debe ser demasiado pequeña para evitar la formación de chispas entre los electrodos, pero debe ser lo suficientemente grande para que el disolvente se evapore durante el tiempo en que se forman las fibras.

Casi cualquier polímero soluble puede ser electrohilado siempre y cuando su peso molecular sea lo suficientemente alto. Sin embargo, la preparación de nanofibras finas requiere la consideración cuidadosa de varios parámetros operativos de la técnica, (como el peso molecular del polímero, voltaje aplicado, flujo de alimentación para solución, distancia entre el capilar y el colector), parámetros ambientales (tales como temperatura, humedad y velocidad del aire en la cámara) y propiedades de la solución (tales como la conductividad, la viscosidad y la tensión superficial). [15]

2.4.2 Variables de la solución polimérica

Las propiedades de la solución polimérica tienen la influencia más significativa en el proceso de electrohilado y la morfología resultante de las fibras. La tensión superficial desempeña un papel importante en la formación de aglomerados o “perlas” a lo largo de la longitud de las fibras. La viscosidad de la solución, así como su propiedad eléctrica determinará el grado de elongación de la solución para formar fibras. Esto a su vez tendrá un efecto sobre el diámetro de las fibras electrohiladas resultantes.

Peso molecular y viscosidad de la solución

Uno de los factores que afectan a la viscosidad de la solución es el peso molecular del polímero. En general, cuando se disuelve un polímero de mayor peso molecular en un disolvente, su viscosidad será más alta que la solución del mismo polímero pero con peso molecular más bajo. Una de las condiciones necesarias para que se produzcan fibras por la técnica de electrohilado es que la solución debe consistir de un polímero de peso molecular suficiente para que la solución posea una viscosidad adecuada. A medida que el chorro sale de la punta de la aguja durante el proceso, la solución de polímero se estira al mismo tiempo que viaja hacia la placa colectora. Durante el estiramiento de la solución polimérica, es el entrecruzamiento de las cadenas moleculares lo que impide que el chorro cargado se mantenga como un chorro continuo. Como resultado, una solución monomérica no forma fibras cuando es electrohilada.

Otra manera de aumentar la viscosidad de la solución es aumentar la concentración de polímero. Similar a aumentar el peso molecular, un aumento en la concentración resultará en un mayor entrecruzamiento de cadenas poliméricas dentro de la solución, que es necesario para mantener la continuidad del chorro durante el electrohilado.

La interacción entre la solución y la carga eléctrica aplicada determinará la distribución de los diámetros de las fibras obtenidas. Durante el electrohilado, se puede presentar la formación de chorros secundarios desde el chorro principal, el cual es lo suficientemente estable como para producir fibras de diámetro más pequeño a cierta viscosidad.

Aunque la viscosidad tiene un papel importante en la formación de fibras uniformes, puede no determinar la concentración a la que se forman fibras durante el electrohilado. [1]

Tensión superficial

Al inicio del electrohilado se requiere que la fuerza eléctrica generada por la diferencia de potencial supere la tensión superficial de la solución polimérica cargada. Sin embargo, a medida que el chorro se desplaza hacia la placa recolectora, la tensión superficial puede ser la causante de la formación de “perlas” a lo largo de las fibras

generadas. La tensión superficial tiene el efecto de reducir el área superficial por unidad de masa de un fluido. En este caso, cuando hay una alta concentración de moléculas libres de solvente, hay una mayor tendencia a que las moléculas del solvente se aglomeren y adopten una forma esférica debido a la tensión superficial. Una viscosidad elevada significará que hay una mayor interacción entre las moléculas del solvente y del polímero, de tal forma que cuando la solución se estire bajo la influencia de la carga eléctrica, las moléculas del solvente tenderán a extenderse por el entrecruzamiento molecular del polímero reduciendo así la tendencia de las moléculas del solvente a formar aglomerados bajo la influencia de la tensión superficial como se muestra en la figura 2. [1]

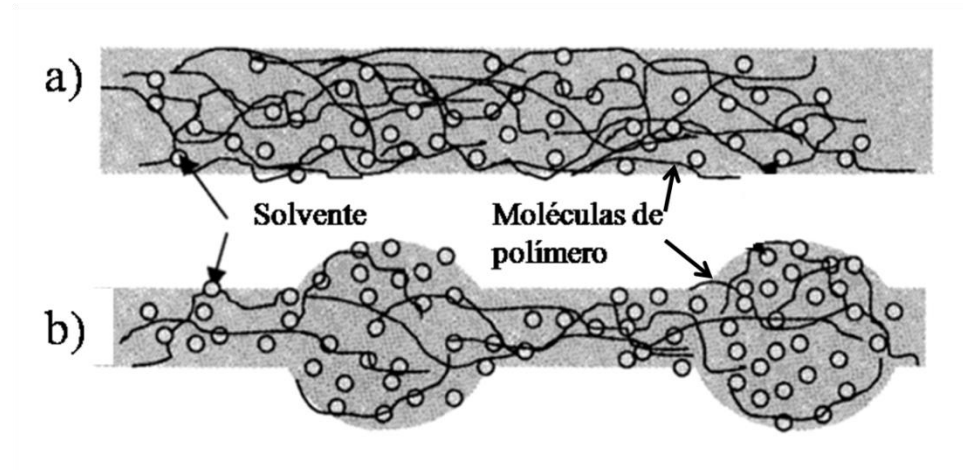


Figura 2: a) Viscosidad elevada, las moléculas del solvente se distribuyen sobre el entrecruzamiento molecular del polímero. b) Viscosidad reducida, las moléculas del solvente tienden a conglomerarse por efecto de la tensión superficial. Adaptación de [1].

Conductividad de la solución

El electrohilado implica el estiramiento de la solución causada por la repulsión de las cargas en su superficie. Así, si se aumenta la conductividad de la solución, más cargas pueden ser transportadas por el chorro electrohilado. La conductividad de la solución se puede aumentar mediante la adición de iones. Como se mencionó anteriormente, la

formación de “perlas” se producirá si la solución no es estirada por completo. Por lo tanto, cuando se añade una pequeña cantidad de sal o polielectrolitos a la solución, el incremento de las cargas transportadas por la solución aumentará el estiramiento de la solución. Como resultado, se formarán fibras finas que de otro modo podrían producirse fibras con “perlas”. El aumento en el estiramiento de la solución también tenderá a producir fibras de diámetros más pequeños. Dado que la presencia de iones aumenta la conductividad de la solución, también se reduce el voltaje crítico para la formación de fibras. [1]

Efecto dieléctrico del solvente

La constante dieléctrica del solvente tiene una influencia significativa sobre el proceso de electrohilado. Generalmente, una solución con excelente propiedad dieléctrica reduce la formación de “perlas” y el diámetro de las fibras generadas. Solventes tales como el N, N-dimetilformamida (DMF) pueden añadirse a una solución con la finalidad de aumentar su propiedad dieléctrica y así mejorar la morfología de las fibras. [16]

Sin embargo, si un solvente de una constante dieléctrica elevada se añade a una solución para mejorar la formación de fibras, la interacción entre las mezclas tales como la solubilidad del polímero tendrá un impacto en la morfología de las fibras resultantes. [1]

2.4.3 Variables del proceso

Otro parámetro importante que afecta el proceso de electrohilado son los diversos factores externos que ejercen un efecto sobre el chorro de la solución polimérica. Esto incluye el voltaje suministrado, el flujo de la solución, la temperatura de la solución, el tipo de colector, diámetro de la aguja y de la distancia entre la punta de la aguja y el colector. Estos parámetros tienen cierta influencia sobre la morfología de las fibras, sin embargo son menos importantes que las variables de la solución. [1]

Voltaje

Un elemento crucial en la técnica del electrohilado es la aplicación de un alto voltaje a la solución. La función del voltaje es inducir las cargas necesarias a la solución que junto con el campo eléctrico externo, iniciarán el proceso de electrohilado cuando la fuerza electrostática en la solución supere su tensión superficial. Generalmente, un alto

voltaje positivo o negativo de más de 6 kV es capaz de causar la formación de una gota de la solución en la punta de la aguja para tomar la forma del cono de Taylor durante la iniciación del chorro. Dependiendo de la velocidad de flujo aplicada a la solución, el suministro de un voltaje más elevado puede ser necesario para que el cono de Taylor se forme establemente. Si el voltaje aplicado es excedido, el exceso de cargas ocasionará un aumento en la aceleración del chorro y una mayor cantidad de volumen de la solución se extraerá de la punta de la aguja, ocasionando la formación de un cono de Taylor más pequeño y menos estable. [1]

Como el voltaje aplicado y el campo eléctrico resultante tienen una influencia sobre el estiramiento y la aceleración del chorro, tendrán una influencia en la morfología de las fibras generadas. En la mayoría de los casos, un voltaje elevado dará lugar a un mayor estiramiento de la solución debido a la mayor fuerza Coulómbica en el chorro, así como a la formación de un campo eléctrico elevado. Estos tienen el efecto de reducir el diámetro de las fibras y también fomentan la evaporación rápida del solvente para producir fibras secas. [1]

Otro factor que puede influir en el diámetro de la fibra es el tiempo de vuelo del chorro formado durante el proceso del electrohilado. Un tiempo de vuelo más largo permitirá que las fibras se estiren y alarguen antes de ser depositadas sobre la placa recolectora. Por lo tanto, a un voltaje menor, tanto la aceleración del chorro como el campo eléctrico disminuyen, aumentando el tiempo de vuelo del chorro y así favorecer la formación de fibras más finas. [17]

Se ha encontrado que a voltajes elevados hay una mayor tendencia a la formación de “perlas” [18- 20]. Sin embargo, dado el aumento en el estiramiento del chorro debido a un voltaje más elevado, debería haber menos formación de “perlas” como informan T. Jarusuwannapoom y colaboradores. [21]

El voltaje no sólo afecta el aspecto físico de las fibras, sino también la cristalinidad del polímero. El campo electrostático puede hacer que las moléculas de polímero tiendan a ser más ordenadas durante el proceso del electrohilado, de tal forma que induce a una

mayor cristalinidad de las fibras. Sin embargo, por encima de un cierto voltaje, la cristalinidad de las fibras se verá reducida.

Flujo

El flujo aplicado determinará la cantidad de solución disponible para llevar a cabo el proceso del electrohilado. Para un voltaje dado, hay un flujo correspondiente siempre y cuando el cono de Taylor se mantenga estable. Cuando se aumenta la velocidad de flujo de la solución, hay un aumento correspondiente en el tamaño del diámetro de las fibras o de las “perlas”, según sea el caso. Sin embargo, existe un límite para el incremento del diámetro de las fibras, ocasionado por la velocidad de flujo como lo ha reportado Rutledge y colaboradores [22].

Si se desea aumentar el flujo de la solución también tendrá que haber un aumento correspondiente al voltaje aplicado, debido a que con un mayor volumen de solución extraída de la punta de la aguja, el chorro tarda más tiempo en secarse. Como resultado, el solvente encontrado en las fibras depositadas no tendrá el tiempo suficiente para evaporarse. Yuan y colaboradores han concluido que es más deseable trabajar con flujos pequeños para la solución polimérica debido a que esta tendrá mayor tiempo para efectuar la evaporación del solvente. [23]

Efecto del colector

Para que las fibras inicien su formación por la técnica de electrohilado debe haber un campo eléctrico entre la fuente y el colector del electrohilado. Por lo tanto en la mayoría de las configuraciones de electrohilado, la placa colectora está hecha de un material conductor tal como una lámina de aluminio que está eléctricamente conectado a tierra de modo que hay una diferencia de potencial estable entre la fuente y el colector. Kessick y colaboradores [24] reportaron que cuando se utiliza un material no conductor como colector, cargas eléctricas del chorro se acumula rápidamente en el colector, traduciéndose en un menor número de fibras depositadas. Liu y Hsieh [25] concluyeron que en un colector conductor, las cargas eléctricas presentes en las fibras son disipadas, permitiendo que sean atraídas por el colector y como resultado se tendrán fibras empacadas y estrechamente juntas.

Diámetro de la aguja

El diámetro interno de la aguja utilizada tiene cierto efecto sobre el proceso del electrohilado. Mo y colaboradores encontraron que un diámetro interno pequeño reduce la obstrucción, así como la cantidad de “perlas” sobre las fibras electrohiladas [26]. La disminución en la obstrucción de la aguja podría ser debido a una menor exposición de la solución a la atmósfera durante el electrohilado.

Cuando el tamaño de la gota en la punta de la aguja se reduce, como para diámetros internos pequeños, la tensión superficial de la gota aumenta. Para el mismo voltaje de alimentación, se requerirá una mayor fuerza Coulómbica para causar la iniciación del chorro. Como resultado, la aceleración del chorro disminuirá y esto permitirá más tiempo para que la solución sea estirada y se alargue antes de su recolección. Sin embargo, si el diámetro de la aguja es demasiado pequeño, no será posible la formación de la gota en la punta. [27]

Distancia entre la punta de la aguja y el colector

En varios casos, el tiempo de vuelo, así como la intensidad de campo eléctrico afectan el proceso de electrohilado y las fibras formadas. La variación de la distancia entre la punta de la aguja y el colector tiene una influencia directa tanto en el tiempo de vuelo como en la intensidad del campo eléctrico. Para la formación de fibras independientes, el proceso debe proporcionar el tiempo necesario para la evaporación completa del solvente. Cuando se reduce la distancia entre la punta de la aguja y el colector, el chorro tiene una distancia más corta para viajar antes de que alcance la placa de colector. Por otra parte, la intensidad de campo eléctrico también aumentará y esto permitirá la aceleración del chorro hacia la placa colectora. Como resultado, el chorro podría no tener el tiempo suficiente para que el solvente se evapore cuando llega al colector. Buchko y colaboradores [28] observaron que cuando la distancia entre la punta y el colector era demasiado pequeña, el exceso de solvente presente en las fibras podía causar que estas se fusionaran, como resultado de la presencia de enlaces inter e intra moleculares.

Megelski y colaboradores [29] destacaron en su trabajo que dependiendo de la propiedad de la solución, variar la distancia puede o no tener un efecto significativo en la

morfología de las fibras. En algunos casos, cambiar la distancia no tiene ningún efecto significativo en el diámetro. Sin embargo, observaron que la presencia de “perlas” se presentó cuando la distancia era muy pequeña.

Diversos grupos de investigación han determinado que al aumentar la distancia entre la punta de la aguja y el colector resulta en la disminución del diámetro de las fibras [30], por otra parte, se ha observado que a mayor distancia el campo electrostático disminuye, ocasionando un menor efecto de estiramiento en las fibras, de tal forma que el diámetro de estas aumentará [31].

2.4.4 Parámetros ambientales

El efecto causado por el ambiente directamente en la formación y morfología de las fibras formadas por la técnica de electrohilado no ha sido muy estudiado, sin embargo se sabe que cualquier interacción existente entre el ambiente y el proceso de la técnica, tendrá un efecto principalmente en la morfología de las fibras.

Humedad

Cuando el procesamiento de electrohilado se trabaja con valores elevados de humedad es probable que las moléculas de agua presentes en la atmósfera se condensen en la superficie de las fibras. Como resultado, esto puede tener una influencia en la morfología de las fibras, especialmente en polímeros disueltos en solventes volátiles, como lo observaron Megelski et. al. [29] y Bognitzki et. al, [32] en sus respectivos trabajos.

Casper y colaboradores [33] estudiaron el comportamiento de poliestireno (PS) disuelto en tetrahidrofurano (THF) bajo distintas concentraciones de humedad, observaron que a concentraciones menores de 50% las superficies de las fibras se formaban lisas y suaves, sin embargo, cuando la humedad aumentaba las fibras presentaban poros circulares sobre la superficie.

La humedad del medio ambiente también determinará la velocidad de evaporación del solvente en la solución. A una humedad muy baja, un disolvente volátil puede secarse muy rápidamente. La evaporación del solvente puede ser más rápida que su eliminación

desde la punta de la aguja. Como resultado, el proceso de electrohilado sólo puede llevarse a cabo por unos pocos minutos antes de que la punta de la aguja se obstruya.

2.5 Tipos de sistemas en el proceso

En la técnica de electrohilado no solamente las variables de la solución o del proceso se pueden modificar, también es factible modificar el arreglo experimental. Al controlar el arreglo experimental de la técnica es posible controlar las características físicas de las fibras obtenidas. Dos de las configuraciones más empleadas de la técnica son el arreglo sencillo y el arreglo coaxial. Ambos arreglos se diferencian entre si por la configuración del capilar o aguja.

El arreglo sencillo es la configuración más simple y la más común debido a que consta de una sola aguja, sin modificación alguna. En esta configuración la solución polimérica pasa a través del capilar en donde le es suministrado el voltaje (figura 1). Este arreglo se ha utilizado principalmente para la elaboración de fibras compuestas por un solo polímero o por mezclas de polímeros solubles en un solvente común. Sin embargo, dentro de la última década ha incrementado el interés por la fabricación de nanofibras cerámicas con este tipo de arreglo, en donde el precursor de un cerámico es mezclado con la solución polimérica, que posteriormente es sometida al proceso de electrohilado. [34]

Un arreglo coaxial consiste en dos matrices poliméricas dispuestas en una configuración concéntrica de dos agujas diferentes con diámetros distintos, ambas soluciones se encuentran depositadas en contenedores distintos, como se observa en la figura 3. En el caso ideal se forman gotas compuestas en la punta del capilar concéntrico, que se deformará en un chorro compuesto al aplicarle el campo eléctrico, para finalizar con la formación de fibras con estructura núcleo-coraza depositadas en el colector.

El arreglo coaxial se ha aplicado principalmente en la preparación de fibras poliméricas núcleo-coraza, fibras huecas núcleo-corteza, así como fibras huecas compuestas no sólo de polímeros, sino también de cerámicos. Una de las vertientes de este arreglo experimental es la preparación de nanofibras compuestas por mezclas de polímero y óxidos metálicos/ metales, en donde el objetivo principal es la obtención de fibras con una dispersión mayor al 50% en peso de los óxidos en las fibras. Guan y colaboradores [35]

reportaron la preparación de nanofibras de óxido de cobre (CuO) utilizando como precursores acetato de polivinilo (PVA) y acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), mediante un proceso sol-gel y la técnica de electrohilado.

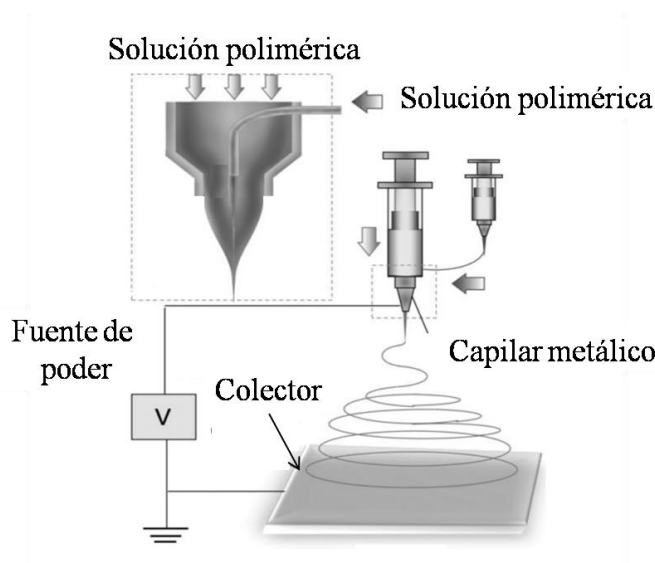


Figura 3: Representación esquemática de un arreglo coaxial.

2.6 Materiales que se han utilizado para elaborar nanofibras por la técnica de electrohilado

Como se ha mencionado con anterioridad, la técnica de electrohilado se ha aplicado en su mayor parte a polímeros de origen sintético y de origen natural, esto gracias a las propiedades reológicas que poseen y que facilitan la formación de fibras. Los distintos materiales que se han utilizado para la elaboración de nanofibras se podrían clasificar como polímeros solubles en solventes orgánicos o en agua, por polímeros sintéticos o biopolímeros y polímeros híbridos. [36]

2.6.1 Electrohilado con solventes orgánicos

La técnica de electrohilado a partir de soluciones de polímeros puede ser controlada fácilmente, ya que las propiedades viscoelásticas, la tensión superficial, o incluso la

conductividad eléctrica se pueden controlar a través de la elección del solvente, mezclas de solventes, concentración del polímero en la solución, temperatura de la solución y en algunos casos particulares, a través de aditivos específicos.

Se ha demostrado que la elaboración de fibras de polímeros con diámetros de unos pocos nanómetros se pueden conseguir mediante una elección adecuada de las variables del proceso de electrohilado. Una amplia gama de polímeros sintéticos y naturales se han electrohilado con gran éxito y el número de sistemas poliméricos novedosos producidos transformados en nanofibras es cada vez mayor. [36]

Piperno y colaboradores [37] reportaron la preparación de fibras poliméricas a partir de una solución de polimetilmetacrilato (PMMA) y acetona (C_3H_6O) al 2% en peso, 1.4% en peso y 0.7% en peso; concluyendo que bajo las mismas condiciones del proceso y teniendo como única variable la concentración de PMMA, la morfología de las nanofibras eran determinadas principalmente por la concentración de PMMA, a mayor concentración de polímero mayor diámetro de las fibras.

Con la finalidad de estudiar el efecto de diferentes solventes orgánicos sobre la morfología de las fibras preparadas por electrohilado, Qian y colaboradores [38] utilizaron PMMA como fase dispersa y siete solventes orgánicos diferentes como la fase dispersante, tolueno ($C_6H_5CH_3$), diclorometano (CH_2Cl_2), tetrahidrofurano (THF, H_4C_8O), hexafluoroisopropanol ($C_3H_2OF_6$), acetona (C_3H_6O), cloroformo ($CHCl_3$) y 2,2,2-trifluoretanol (TFE, $C_2H_3OF_3$). Se concluyó que las diferentes morfologías obtenidas no se debían a la habilidad de disolver al PMMA, sino por otras propiedades como punto de ebullición, peso molecular y estructura molecular de los solventes.

La ventaja del electrohilado a partir de solventes orgánicos es la existencia de un amplio número de sistemas poliméricos solubles en estos solventes, sin embargo existen algunas desventajas de estos sistemas, inherentes a los mismos solventes orgánicos, tales como inflamabilidad, toxicidad, corrosividad, etc. Estas desventajas no representan un problema en la producción a escala de laboratorio, pero jugarán un papel importante en la producción industrial.

2.6.2 Electrohilado de polímeros solubles en agua

El agua es un disolvente ecológico y seguro, su solubilidad puede ajustarse variando el valor del pH o la temperatura. Una desventaja importante que presentan las fibras compuestas de polímeros solubles en agua es que tienden a descomponerse rápidamente al entrar en contacto con agua. Esto puede ser un aspecto positivo para aplicaciones biomédicas; sin embargo, cuando se desea utilizar este tipo de polímeros en otras aplicaciones, es necesario estabilizar las fibras con técnicas adicionales. [36]

2.6.3 Electrohilado de biopolímeros

Las nanofibras compuestas de biopolímeros resultan de gran interés debido a su potencial para ser utilizados en aplicaciones biomédicas. Un conjunto de biopolímeros, ya sea modificados o en mezclas con polímeros sintéticos, se han procesado por la técnica de electrohilado, generalmente bajo condiciones muy específicas, como el uso de solventes especiales. Ese tipo de polímeros pueden ser hidrolizados bajo condiciones fisiológicas, lo que representa una gran cualidad para aplicaciones biológicas. [36]

2.6.4 Electrohilado de polímeros híbridos, metales y óxidos metálicos

Las nanofibras compuestas de materiales no poliméricos, tales como metales y óxidos metálicos son de gran interés en diversas aplicaciones, tal es el caso de la óptica y electrónica.

La técnica del electrohilado puede ser utilizada para la preparación de metales, óxidos metálicos, nanoalambres semiconductores, así como polímeros híbridos utilizando los precursores adecuados, método conocido como ruta de precursores que consiste en la preparación de una solución polimérica conteniendo alguna o algunas sales metálicas y un solvente apropiado capaz de disolver tanto al polímero como a la sal. La solución ternaria es apta para la producción de fibras con una distribución homogénea de las sales, siempre y cuando los parámetros del proceso sean los correctos. En una etapa posterior, los materiales precursores son transformados a metales u óxidos metálicos a través de tratamientos térmicos o tratamientos en presencia de agentes reductores tales como el hidrógeno; el

resultado es la obtención de nanofibras de polímeros híbridos. En una etapa adicional, el polímero se puede eliminar completamente mediante tratamiento térmico.

En su investigación, Chuangchote y colaboradores [39] reportaron la preparación de fibras híbridas de polivinilpirrolidona (PVP) y dióxido de titanio (TiO_2) por medio de la ruta de precursores, utilizando butóxido de titanio IV (TiBu) y acetilacetona (ACA) como precursores del TiO_2 . Para la formación de las fibras híbridas de PVP y TiO_2 , la solución precursora de este último fue mezclada con la solución de PVP y etanol. Una vez preparadas las fibras híbridas se continuó con un tratamiento térmico a 450°C con el objetivo de remover el PVP e incrementar la cristalinidad del TiO_2 .

Pant y colaboradores [40] prepararon nanofibras compuestas de nylon-6 y nanopartículas de TiO_2 por la técnica de electrohilado. El objetivo principal de su investigación fue observar el efecto ocasionado por la presencia de las nanopartículas en las fibras poliméricas, encontrando que la presencia de cantidades pequeñas de nanopartículas de TiO_2 en la solución de nylon-6 mejoraba las propiedades hidrofílicas, mecánicas, antimicrobianas, así como la resistencia a los rayos UV de las membranas fibrosas obtenidas.

2.7 Aplicaciones

Las principales áreas en las cuales las fibras obtenidas por la técnica de electrohilado encuentran posibles aplicaciones son: bioingeniería, ingeniería ambiental y energía. En todas estas áreas la demanda de nuevos materiales para su futura aplicación ha aumentado en los últimos años y en algunos casos la producción de estos materiales novedosos se han inspirado específicamente en las nanofibras electrohiladas.

La investigación de las futuras aplicaciones en el campo de bioingeniería abarca la ingeniería de tejidos y la liberación controlada de fármacos. Estas áreas han adquirido gran interés debido a que el porcentaje de personas mayores está proyectado que aumente considerablemente en este siglo. Dentro del área de la ingeniería de tejidos las nanofibras electrohiladas de polímeros se utilizan como andamiaje de tejido con la finalidad de mejorar el crecimiento, la proliferación celular y así reparar tejidos dañados una vez que el andamio es implantado en el cuerpo de un paciente. En los sistemas de liberación

controlada de fármacos, las nanofibras se consideran como un portador potencial del fármaco, en donde las membranas fibrosas incorporadas con el fármaco se pueden colocar en una herida causada por una cirugía para administrar el fármaco de manera controlada y prolongada.

Por otra parte, la energía y el medio ambiente encabezan la lista de los principales problemas globales que enfrentará la sociedad dentro de los próximos 50 años. En la actualidad, los combustibles fósiles son la principal fuente utilizada para satisfacer las demandas de energía de la humanidad, sin embargo, estos recursos son finitos. Además, el procesamiento de combustibles fósiles conduce al calentamiento global debido a las emisiones de gases de efecto invernadero. La calidad del medio ambiente también se ha deteriorado debido a la industrialización, que libera muchos contaminantes a la atmósfera. Debido a la problemática persistente en el área ambiental y energética, diversos grupos de investigación han enfocado sus estudios en el desarrollo de distintos materiales con la finalidad de dar solución al conflicto presente en el área ambiental y energética. [41]

En el campo de la ingeniería ambiental, las aplicaciones de las nanofibras electrohiladas se enfocan principalmente a la eliminación de sustancias tóxicas y contaminantes, ya sea del aire o del agua. Las nanofibras modificadas químicamente, como son el caso de las nanofibras híbridas y las compuestas, encuentran una amplia gama de aplicaciones en esta área.

En este siglo, la economía de los países emergentes como China e India ha ido en constante crecimiento haciendo que su consumo de energía aumente, de tal forma que en la actualidad existe un esfuerzo global por la generación de energía amigable con el medio ambiente, obtenida por recursos renovables, como la energía solar que con la ayuda de sistemas poliméricos puede generar energía eléctrica, como es el caso de las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC). [1]

2.7.1 Celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC)

Uno de los retos más importantes para la ciencia moderna es el desarrollo tecnológico para la generación de energía eléctrica a través de recursos renovables, como el sol, viento, etc. La energía fotovoltaica es una de estas tecnologías, que convierte la luz

solar directamente en energía eléctrica, dicha tecnología ha llegado a varias etapas de desarrollo y es prometedora ya que la energía solar es considerada como una fuente inagotable de energía. La Tecnología DSSC se basa en un proceso de 'fotosíntesis artificial' la cual utiliza un electrolito, una película de óxido metálico nanopartículado como el electrodo y un tinte sensibilizador intercalado entre un sustrato conductor. En una DSSC, un material de recolección de luz (tinte) genera excitones (ligado a la producción de pares electrón-hueco) tras la absorción de fotones, y se somete a disociación para liberar los electrones y los huecos libres. Los electrones libres viajan a través de las nanopartículas de óxido metálico y son recolectadas en el electrodo. Cuanto mayor es la cantidad de electrones recolectados, mayor será la eficiencia.

Recientemente investigadores han determinado que la morfología unidimensional (1D) de las nanofibras de óxidos metálicos, contribuyen a una mejor conducción de cargas, debido a sus límites de grano reducidos en comparación con los de nanopartículas sintetizadas, y que también proporcionan gran área de superficie específica para el aumento de la adsorción de colorantes sensibilizadores. La principal desventaja encontrada al utilizar nanofibras de óxidos metálicos como electrodos en las DSSC es su pobre adhesión a los sustratos después del tratamiento térmico, con el que se elimina por completo el polímero de las nanofibras obtenidas por la técnica de electrohilado. [41]

Song y colaboradores estudiaron la aplicación de fibras electrohiladas de TiO_2 como un electrodo para celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC). En su trabajo, las fibras de TiO_2 se electrohilaban directamente sobre la superficie de un sustrato de vidrio conductor, óxido de estaño dopado con flúor (FTO) a partir de una mezcla de isopropóxido de titanio (TiP) y poli (acetato de vinilo) (PVA) en dimetilformamida (DMF). Las fibras de TiO_2 que obtuvieron después de un tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ fueron nanofibras 1D, de aproximadamente 20 nm de espesor. Con la finalidad de mejorar la generación de fotocorriente por parte de las fibras de TiO_2 , los autores realizaron un tratamiento al electrodo electrohilado de TiO_2 con una solución acuosa de tetracloruro de titanio (TiCl_4), con el cual se hizo crecer en la superficie de las fibras de TiO_2 cristales de anafase, aumentando así, la fracción de volumen del material activo. [42]

Yang y Leung reportaron un método para la preparación de DSSC utilizando una bicapa de TiO_2 , cuya finalidad era fungir como el fotoánodo, compuesto por dos capas de nanofibras de TiO_2 con diferentes diámetros, 60 y 100 nm, respectivamente. La bicapa de nanofibras de TiO_2 fue electrohilada directamente sobre un sustrato de FTO a partir de una solución precursora de isopropóxido de titanio, PVP, ácido acético y etanol. Ambas fueron obtenidas después de un proceso de calcinación a 450 °C por dos horas. La bicapa de nanofibras de TiO_2 sin fase orgánica fue retirada del FTO y transferida a otro sustrato conductor de FTO que contenía una capa adhesiva ultradelgada de TiO_2 . El fotoánodo fue obtenido después de un proceso de calcinación a 450 °C por dos horas para aumentar el enlace con la capa adhesiva. Yang y Leung concluyeron que al utilizar una bicapa de nanofibras de TiO_2 obtenidas por la técnica de electrohilado, mejora significativamente la densidad de la fotocorriente, así como la eficiencia de conversión de energía. [43]

2.7.2 Fotocatálisis

En la actualidad los sistemas de filtración ofrecen una solución potencial para una amplia gama de cuestiones ambientales, principalmente para el tratamiento de aguas residuales y purificación del aire, de tal forma que el futuro de estos sistemas apunta a la preparación y generación de nuevos materiales que sirvan como una tecnología eficaz para su aplicación en el medio ambiente. Las membranas poliméricas fibrosas obtenidas por la técnica de electrohilado representan una opción que ofrece la eliminación de contaminantes del medio ambiente, con bajo consumo de energía y por lo tanto de costo.

Zhang y colaboradores estudiaron el comportamiento de nanofibras de TiO_2 para la eliminación de ácido húmico, encontrando que las nanofibras de TiO_2 pueden funcionar tanto como una membrana de filtración, como un fotocatalizador. Los autores concluyeron que al utilizar las membranas de TiO_2 como fotocatalizadoras, estas pueden alcanzar casi el 100% de eficiencia al eliminar el ácido húmico. [44]

Una de las áreas altamente prometedora para la aplicación de las nanofibras es la catálisis, que incluye tanto a la catálisis heterogénea como la homogénea. En la catálisis homogénea el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase, por otra parte, en la catálisis heterogénea la reacción es producida en una región

interfacial. En ambos casos la especie catalíticamente activa se dispersa dentro de las nanofibras poliméricas. La dimensión en nanómetros de las fibras da como resultado una gran área superficial, un contacto íntimo entre los componentes de las fibras y los componentes de reacción, así como una trayectoria de difusión corta para estos componentes de reacción hacia los centros catalíticos de las fibras. En el caso de la catálisis heterogénea las nanopartículas catalíticas pueden añadirse a la solución polimérica o pueden crecer in situ en el exterior de las nanofibras poliméricas a partir de moléculas precursoras adecuadas, por otra parte, en la catálisis homogénea la especie catalítica es enlazada químicamente dentro de las nanofibras poliméricas. [45]

La fotocatalisis es un proceso en el que se acelera una reacción química en la presencia de un catalizador que se activa sólo en presencia de la luz (ultravioleta o luz visible). Un fotocatalizador disminuye la energía de activación, por lo que los procesos fotoinducidos ocurren. Un sistema fotocatalítico por lo general consta de una partícula semiconductor (fotocatalizador) que está en estrecho contacto con un líquido o un medio de reacción gaseoso. Cuando un semiconductor está expuesto a la luz UV, por ejemplo, una reacción redox se producirá en la superficie de los radicales hidroxilo del catalizador, generando (OH^\cdot) y los iones superóxido (O^{2-}). Estos agentes oxidantes son capaces de descomponer compuestos orgánicos en CO_2 y H_2O . [46]

Hamadianian y colaboradores compararon las propiedades fotocatalíticas de nanopartículas y nanofibras de TiO_2 , mediante la degradación de naranja de metilo (MO). Las nanopartículas de TiO_2 fueron sintetizadas por la técnica de sol-gel utilizando isopropóxido de titanio como precursor, de la misma manera las fibras híbridas de PVA/ TiO_2 fueron obtenidas mezclando el proceso sol-gel y la técnica de electrohilado. Los autores encontraron que las nanofibras de TiO_2 obtenidas después de un proceso de calcinación, presentaron mejores propiedades fotocatalíticas para la degradación de MO que las nanopartículas de TiO_2 en suspensión. [47]

Por su parte, Li y colaboradores evaluaron la actividad fotocatalítica de nanofibras de TiO_2 provocada por los rayos ultravioleta, utilizando rodamina B como reactivo de prueba. Los autores observaron que la actividad fotocatalítica de las nanofibras de TiO_2 , obtenidas por la técnica de electrohilado, aumentaba al incrementarse en ellas el contenido

de la fase cristalina de TiO_2 , conocida como anafase. Por otra parte destacaron que había una relación entre la actividad fotocatalítica de las fibras con el aumento de la temperatura. La actividad fotocatalítica mayor se presentó a los $600\text{ }^\circ\text{C}$, a temperaturas mayores disminuye la actividad fotocatalítica. Dicho comportamiento fue atribuido a la presencia de las diferentes estructuras cristalinas que puede presentar el TiO_2 con la variación de la temperatura. [48]

2.8 Polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato (PMMA) o poli (metil 2-metilpropanato), proviene de la familia de los polimetacrilatos que son polímeros de los ésteres de ácidos metacrílicos. La fórmula química de la unidad repetitiva del PMMA es $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. [49]

El PMMA se produce por polimerización de radicales libres del metilmetacrilato en masa (cuando está en forma de lámina) o polimerización en suspensión de acuerdo con la figura 4.



Figura 4: Polimerización del metilmetacrilato. Adaptación de [49].

El PMMA es un polímero termoplástico lineal, posee gran resistencia mecánica, alto módulo de Young y baja elongación a la ruptura. Es uno de los termoplásticos más duros y presenta baja capacidad para absorber agua, debido a lo cual, los productos derivados de este polímero tienen buena estabilidad dimensional.

En la tabla 3 se presentan las principales características físicas y mecánicas del PMMA.

Tabla 3: Principales características físicas y mecánicas del PMMA.

Propiedad	Valor
Densidad	1.15 – 1.19 g/cm ³
Absorción al agua	0.3 – 0.33 % peso
Dureza	63 – 97
Resistencia a la tracción	47 – 79 MPa
Elongación a la rotura	1 – 30 %
Módulo de tensión	2.2 – 3.5 GPa
Módulo de flexión	3 – 3.5 GPa

El PMMA es uno de los polímeros que mejor resiste a la exposición solar, de tal forma que sus propiedades mecánicas se ven muy poco afectadas por el efecto de la radiación UV, de igual forma pasa con la presencia de ozono. Es por estas razones que el PMMA es un material muy utilizado en la intemperie.

El PMMA posee muy buenas propiedades ópticas (tabla 4), transmite más luz (hasta un 93% de la luz visible) en comparación con el vidrio y a diferencia de este, el PMMA no filtra la luz ultravioleta (UV). Transmite la luz UV hasta por debajo de 300 nm y permite el paso de la luz infrarroja de hasta por arriba de los 2800 nm.

Tabla 4: Propiedades ópticas del PMMA.

Propiedades ópticas	Valor
Transmisión, luz visible	80 - 93 %
Índice de refracción	1.49 - 1.498

2.9 Dióxido de titanio (TiO₂)

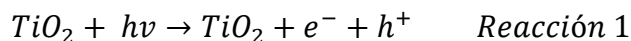
El TiO₂ es un cerámico que posee estabilidad química, biocompatibilidad, propiedades ópticas y eléctricas, no tóxico, insoluble en agua y es resistente a la mayoría de las sustancias químicas, como a los ácidos, bases o solventes. Es el fotocatalizador más utilizado para la purificación de agua y aire debido a que su proceso de obtención es relativamente económico y que es un material abundante en la naturaleza. La característica única del proceso fotocatalítico es que descompone los contaminantes y compuestos orgánicos nocivos en moléculas simples. Existen tres estructuras cristalinas conocidas del TiO₂: anafase, rutilo y brookita. La anafase tiene una estructura cristalina que corresponde al sistema tetragonal (en forma bipiramidal) y se utiliza principalmente como un fotocatalizador bajo irradiación UV. La estructura de rutilo también es tetragonal (en forma prismática), su principal aplicación se enfoca a la pigmentación de pinturas. La estructura brookita es ortorrómbica. [50]

La propiedad más importante del dióxido de titanio que le brinda la cualidad de ser un buen fotocatalizador es su naturaleza semiconductor. Bajo ciertas condiciones, los electrones pueden ser móviles en los semiconductores y para que esto suceda la cantidad correcta de energía debe ser suministrada. Para el dióxido de titanio, la energía adecuada es de una longitud de onda aproximadamente de 400 nm, que es la radiación electromagnética en el límite de la luz visible y ultravioleta. El dióxido de titanio, al ser un semiconductor puede absorber porciones de la luz visible llamadas fotones lo que produce la excitación de sus electrones.

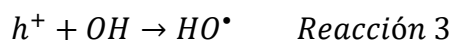
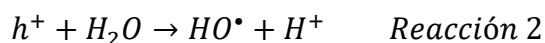
Los materiales semiconductores son materiales cuya banda de valencia y banda de conducción están separadas por una brecha de energía o banda prohibida. Cuando una molécula de un semiconductor absorbe fotones con energía igual o superior a su banda prohibida, los electrones en la banda de valencia pueden ser excitados hacia la banda de conducción, por lo que los portadores de carga son generados.

Como ya se mencionó anteriormente, la fotocatalisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatalisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración

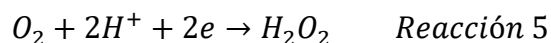
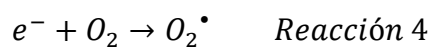
de una de una fotorreacción mediante un catalizador. Para el caso del TiO₂ en forma de anafase, al ser sometido a una radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h⁺ en la banda de valencia (reacción 1):



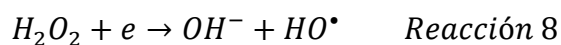
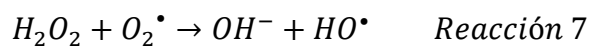
En la superficie del TiO₂, los huecos reaccionan tanto con H₂O absorbida (reacción 2) como con grupos OH⁻ (reacción 3) para formar radicales hidroxilo (OH[•]).



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxidos (reacción 4) y peróxido de hidrógeno (reacción 5).



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:



El último término, el radical hidroxilo HO[•] generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas [51].

En la figura 5 se observa como una molécula de agua pierde un electrón generando un hueco con carga positiva en la banda de valencia y forma un radical libre hidroxilo. Una molécula de oxígeno gana un electrón de la banda de conducción cargado negativamente y forma un anión superóxido (agentes oxidantes de fuerza media).

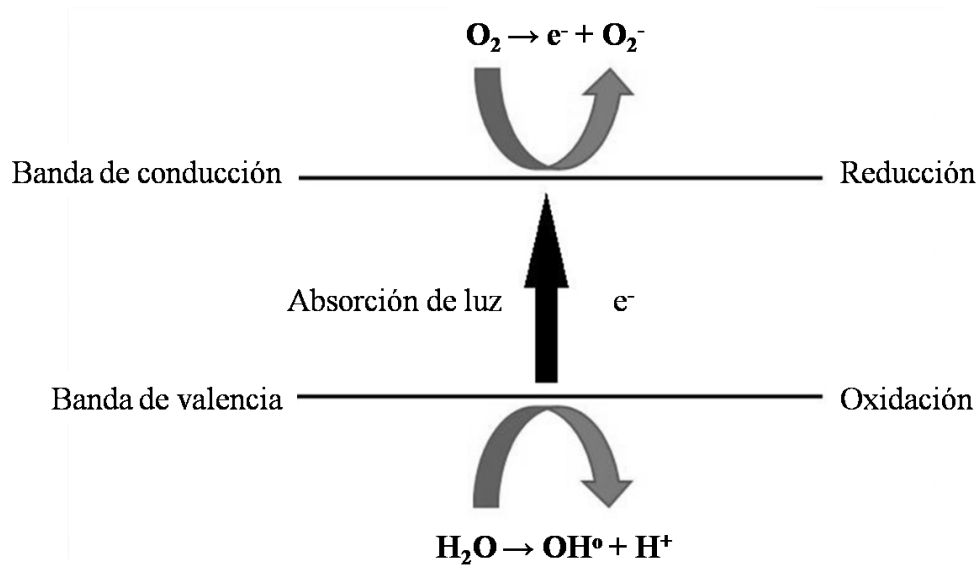


Figura 5: Acción fotocatalítica de un semiconductor.

2.10 Técnicas de caracterización

2.10.1 Microscopía electrónica

Las técnicas microscópicas son utilizadas para observar características físicas, tales como forma, diámetro, estructura de hilado, inclusive el mecanismo de fallo de fibras poliméricas.

Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) ha demostrado ser un instrumento muy útil para la evaluación de la morfología de fibras poliméricas. Las imágenes tridimensionales producidas por esta técnica microscópica, muestran claramente características de la superficie de fibras poliméricas, tales como la estructura superficial, acabado morfológico, así como posibles causas de insuficiencias morfológicas presentes en las fibras. El SEM también tiene la posibilidad de realizar análisis químicos, tanto cualitativos, como cuantitativos, cuando éste cuenta con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos-X. [52]

El microscopio electrónico de barrido genera un haz de electrones incidentes en forma de columna por encima de la cámara de muestra. Los electrones son producidos por

una fuente de emisión térmica, tal como un filamento de tungsteno calentado, o por un cátodo de emisión de campo. Los electrones son enfocados en un pequeño haz de luz por una serie de lentes electromagnéticas en la columna de microscopio electrónico de barrido. Bobinas escanean cerca del final de la columna directa y posicionan el rayo enfocado sobre la superficie simple. El haz de electrones es escaneado en un patrón de trama sobre la superficie para la formación de imágenes o también puede ser enfocado en un solo punto o escaneado a lo largo de una línea para análisis de rayos-X. El haz puede ser enfocado a un diámetro de la sonda final tan pequeño como 10 \AA aproximadamente. [52]

Los electrones incidentes causan que los electrones sean emitidos desde la muestra debido a eventos de dispersión elástica e inelástica dentro de la superficie de la muestra y cerca de la superficie del material. Electrones de alta energía que son expulsadas por una colisión elástica de un electrón incidente, típicamente con un núcleo de átomo de la muestra, se conocen como electrones retrodispersados. La energía de electrones retrodispersados será comparable a la de los electrones incidentes. [53]

Electrones de baja emisión de energía que resultan de la dispersión inelástica se llaman electrones secundarios. Los electrones secundarios pueden formarse por colisiones con el núcleo, por la pérdida de energía sustancial o por la eyección de electrones débilmente ligados de los átomos de la muestra. [52]

Para crear una imagen del microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones incidente se escanea en un patrón de trama a través de la superficie de la muestra, ahí, los electrones emitidos son detectados para cada posición en el área explorada por un detector de electrones. La intensidad de la señal de electrón emitido se muestra como el brillo en un tubo de rayos catódicos (CRT). Al sincronizar el escaneo de CRT a la de la exploración del haz de electrones incidente, la pantalla CRT representará la morfología del área de superficie de la muestra escaneada por el haz. La ampliación de la imagen CRT es la relación del tamaño de visualización de la imagen para el área de la muestra explorada por el haz de electrones. [53]

Dos tipos de detectores de electrones se utiliza principalmente para obtener las imágenes del microscopio electrónico de barrido, primero los detectores de tipo de

centellador (Everhart-Thornley) se utilizan para la formación de imágenes de electrones secundarios. Este detector se carga con un voltaje positivo para atraer electrones hacia el detector de señal de ruido mejorada. Y segundo, los detectores de electrones retrodispersados pueden ser de tipo centelleo o un detector de estado sólido. [53]

La columna del microscopio electrónico de barrido y la cámara de la muestra están a un vacío moderado para permitir que los electrones viajen libremente desde la fuente del haz de electrones hasta la muestra y luego a los detectores. La alta resolución de imagen se realiza con la cámara de alto vacío, típicamente de 10^{-5} a 10^{-7} Torr. [53]

Microscopía electrónica de transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ocupa de la información contenida en aquellos electrones que traspasan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad. La distribución heterogénea de la densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia, que adecuadamente interpretadas, revelan sus características morfológicas y estructurales. [54]

Los electrones que se transmiten a través de una muestra sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente se catalogan en tres tipos: electrones no desviados con cinética idéntica a la de los incidentes, electrones desviados elásticamente y electrones inelásticos, que son desviados cediendo parte de su energía a la muestra. Los electrones no desviados y los elásticos son los únicos que contribuyen constructivamente a la formación de la imagen. Según la teoría de Abbe, las interferencias que se producen en un frente de onda transmitido por una muestra y que a continuación se ha hecho refractar por una lente, originan en el plano focal posterior una imagen de difracción y a continuación una segunda imagen (imagen secundaria) que representa al objeto. El microscopio electrónico permite visualizar alternadamente cualquiera de estas dos imágenes, es decir, es posible llevar a cabo de manera simultánea el análisis de difracción de electrones y la observación morfológica de una misma muestra. El modo común de operar en el microscopio electrónico consiste en visualizar la imagen secundaria, la cual se registra como una proyección bidimensional de la densidad electrónica presente en la muestra. [54]

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son el cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra el espécimen; lentes magnéticas para crear el campo que dirigen y enfocan el haz de electrones; sistema de vacío que evita que los electrones sean desviados por las moléculas de aire; placa fotográfica o pantalla fluorescente que se colca detrás del espécimen para registrar la imagen ampliificada; sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones (figura 6). [55]

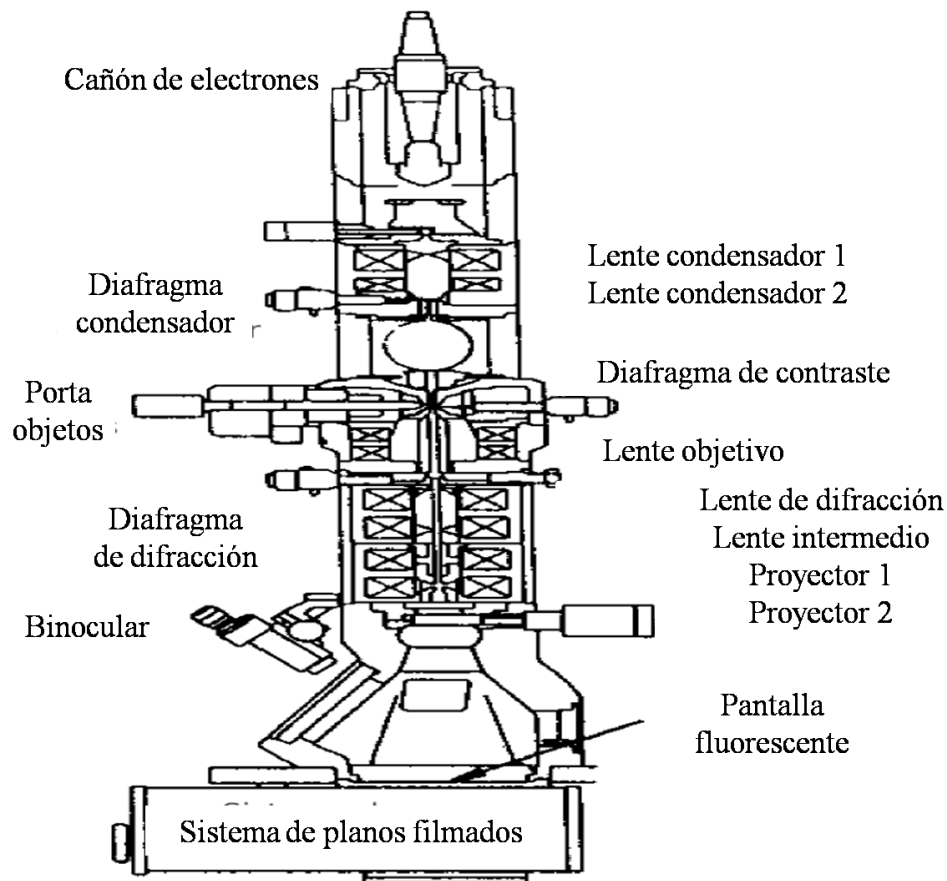


Figura 6: Principales componentes de un microscopio electrónico de transmisión.

Adaptación de [54].

2.10.2 Análisis térmico

El análisis térmico mide los cambios físicos o químicos en un material en función de la temperatura. [53]

Análisis termogravimétrico

El TGA mide la cantidad y la velocidad del cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. La técnica proporciona un gráfico (termograma, figura 7), como resultado, en donde se observan los cambios de peso de la muestra a un intervalo de temperatura, dichos cambios de peso se pueden asignar a los distintos fenómenos físicos y químicos presentes durante el proceso, como la presencia de componentes volátiles, reacciones de oxidación y reducción, así como la estabilidad térmica del material. Es bastante utilizado en el estudio de materiales poliméricos, incluyendo los termoplásticos, termoestables, elastómeros, compuestos, películas, fibras, recubrimientos y pinturas. [53]

La técnica también proporciona información que ayuda a la selección de materiales para ciertas aplicaciones específicas, a predecir el rendimiento y mejorarla calidad del producto. La técnica se utiliza bastante para mediciones de análisis de la composición de múltiples componentes materiales o mezclas, entre ellas:

- a) Estabilidades térmicas.
- b) Estabilidades oxidativas.
- c) Estimación de la vida útil del producto.
- d) Cinética de descomposición.
- e) Efectos de las atmósferas reactivas en los materiales.
- f) El contenido de los materiales de relleno.
- g) La humedad y el contenido de volátiles.

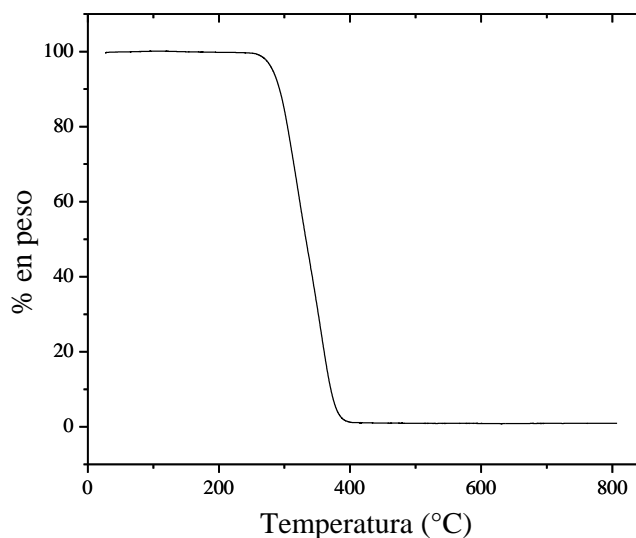


Figura 7: Ejemplo de un TGA de PMMA.

2.10.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La absorción de luz infrarroja produce aumentos en las frecuencias de alargamiento y flexión de los enlaces entre los átomos. La frecuencia de vibración y de flexión de un enlace está determinada principalmente por la masa de los átomos que participan en él y por la fuerza del enlace. Los enlaces que caracterizan los grupos funcionales tienen frecuencias específicas a las cuales absorben y bandas de absorción característica en la región infrarroja del espectro electromagnético. [56]

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas pueden presentar dos tipos de transiciones inducidas por la radiación, y se conocen como transiciones por vibración y transiciones por rotación. La energía de vibración está cuantizada y solo puede adoptar ciertos niveles discretos. Para tener una idea de la naturaleza de los estados de vibración, el enlace químico se puede representar como un resorte flexible con átomos unidos a los extremos. Con cada vibración, los átomos primero se aproximan y luego se apartan. Existen dos tipos de vibraciones de alargamiento, es decir, el movimiento durante el cual la distancia entre los átomos aumenta o disminuye, pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace: simétrico, en el cual los dos enlaces se alargan o se contraen al mismo tiempo, y antisimétrico en el que un enlace se contrae y otro

se alarga. El modo vibracional o de flexión ocurre cuando la posición de los átomos varía en relación al eje de enlace original, es decir cambia el ángulo de enlace. [57]

Como se mencionó anteriormente, la absorción de la luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de una molécula: la luz que se encuentra más allá (frecuencia menor, longitud de onda mayor, energía menor) del rojo del espectro visible. Las partes específicas del espectro infrarrojo se denotan por su longitud de onda o por su frecuencia. La longitud de onda se expresa en micrones (μ , $1\mu = 10^{-4}$ cm o 10^4 Å). La frecuencia no se expresa en hertz, sino en números de onda, cm^{-1} , a menudo llamados centímetros recíprocos, el número de onda es simplemente el número de ondas por centímetro, y es igual al recíproco de la longitud de onda en centímetros. [58]

La región que le corresponde en el espectro electromagnético se divide en tres regiones: cercano, medio y lejano, nombrado así respecto a su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano se encuentra en el intervalo $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$, el medio en $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ y la región cercana en $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, aproximadamente. Casi todas las bandas distintivas de los grupos funcionales aparecen a frecuencias superiores a 1200 cm^{-1} , y rara vez varían de un compuesto a otro; sin embargo la intensidad de la absorción y la anchura de la banda si cambian. Además, la interacción de grupos funcionales puede dar origen a cambios de frecuencia e intensidades de absorción. En la región que abarca de 1200 a 700 cm^{-1} aproximadamente, se observan por lo común bandas complejas características de una molécula específica (ya no de un grupo funcional), ésta región se conoce como región de huella digital. [56]

El espectrómetro de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier utiliza un interferómetro de Michelson con dos espejos (uno fijo y uno móvil) que reflejan, para modular la longitud de onda de una fuente de luz infrarroja de banda ancha y a través de un detector se mide la intensidad de la luz transmitida o reflejada como una función de su longitud de onda. La señal obtenida del detector es de un interferograma, la cual debe ser analizada e interpretada por una computadora mediante cálculos matemáticos de transformadas de Fourier con el fin de obtener un espectro de un solo haz de luz infrarroja. [59]

El espectro IR ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo al informar de los grupos que se encuentran en una molécula, o que no están en ella. Un grupo de átomos determinado da origen a bandas de absorción características; es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas, que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro. [58]

La Tabla 5 [58] reúne las frecuencias características de absorción infrarroja de varios grupos.

Tabla 5: Frecuencia de vibración de los principales grupos funcionales.

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencia (cm ⁻¹)
C-H	Alcanos	2850-2960
		1350-1470
C-H	Alquenos	3020-3080 (m)
		675-1000
C-H	Anillos aromáticos	3000-3100 (m)
		675-870
C-H	Alquinos	3300
C=C	Alquenos	1640-1680 (v)
C≡C	Alquinos	2100-2260 (v)
C=C	Anillos aromáticos	1500,1600 (v)
C-O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1080-1300
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760
O-H	Alcoholes, monómeros, fenoles	3610-3640 (v)
	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200-3600 (ancha)
	Ácidos carboxílicos	2500-3000 (ancha)
N-H	Aminas	3300-3500 (m)
C-N	Aminas	1180-1360
C≡N	Nitrilos	2210-2260 (v)
-NO ₂	Compuestos nitro	1515-1560
		1345-1385

^(m) Intensidad media; ^(v) Intensidad variable; ^(ancha) Intensidad ancha.

2.10.4 Pruebas mecánicas

Las pruebas mecánicas de un material detallan distintas respuestas generadas por una muestra cuando se le aplica una tensión, compresión o cizalla. [59]

La prueba de tensión (figura 8) consiste en estirar una muestra mediante una fuerza aplicada para conocer su comportamiento de deformación elástica (cuando el material retorna a su tamaño y forma original al dejar de aplicársele la fuerza externa) o su deformación permanente (cuando el material no retorna a su tamaño y forma original o se le deforma hasta que sufre una ruptura). Esta prueba generará una gráfica del comportamiento del esfuerzo relacionado con la deformación unitaria obtenida. [60]

El esfuerzo (σ) se define como la intensidad de fuerza sobre el área en la que se aplica y se puede expresar en pascales (Pa). En tanto, la deformación normal (ϵ) se identifica como el cambio de dimensión por unidad de longitud y no tiene unidad de medida (en ocasiones se expresa como cm/ cm, pulg/ pulg, etc.). [60]

En muchos materiales, el esfuerzo y la deformación unitaria siguen una dependencia lineal. La pendiente observada en la sección lineal de la curva esfuerzo contra deformación unitaria a tensión es denominada Módulo de Young o Módulo elástico (E) y se puede medir en unidades de pascales. [61]

A continuación se muestran las ecuaciones para calcular el esfuerzo y deformación unitaria:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$
$$\epsilon = \frac{\delta}{l_0} = \frac{l_f - l_0}{l_0}$$

Donde F es la fuerza aplicada, A el área donde se aplica la fuerza, l_f la longitud final y l_0 la longitud inicial. [61]

El módulo de Young se determina en la región elástica como sigue (Ley de Hooke): [60]

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

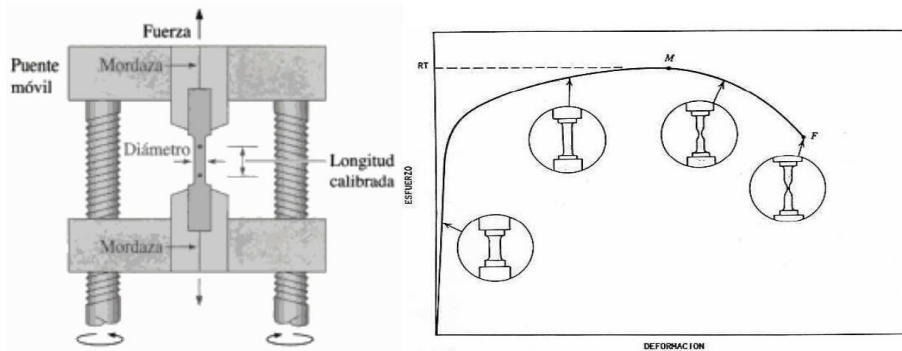


Figura 8: Equipo para medir esfuerzos mecánicos y curva de comportamiento. [61]

2.10.5 Espectroscopia ultravioleta- visible

La espectroscopia ultravioleta- visible es una técnica muy útil para la evaluación de las propiedades fotocatalíticas de un material, basándose en el hecho de que cuando una radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) incide sobre una muestra, se produce una transición entre los niveles energéticos de una muestra a evaluar (X) (átomos, molécula o ión) pasando a un estado excitado (X^*), liberando un exceso de energía en forma de calor. De esta forma se puede analizar la especie activa presente en una muestra. [57]

La espectroscopia ultravioleta- visible también permite la identificación de grupos funcionales de moléculas, la determinación cuantitativa de iones de metales de transición en solución, así como compuestos orgánicos altamente conjugados. [55]

La ley de Lambert- Beer define la proporcionalidad entre la intensidad de luz absorbida o transmitida, la concentración del analito y el espesor del medio. Esta ley se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación. [42]

Si tenemos un haz de luz monocromático (I_0) que pasa a través de un material de espesor (L), la disminución de la intensidad de la luz transmitida, (I_t) será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente (c).

$$I = I_0 e^{-\varepsilon * L * c}$$

El factor de proporcionalidad (ε) se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis.

Aplicando logaritmos y reorganizando la ecuación, tenemos:

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * L * c$$

donde $\log (I_0/I)$ se denomina absorbancia (A).

Si tenemos una sustancia cualquiera que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida a cada longitud de onda o energía.

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de las posibles transiciones electrónicas que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

CAPITULO 3

EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo se presentan a continuación:

- Polimetilmetacrilato ((C₅O₂H₈)_n), 99%, PM= 350000 g/mol, marca Aldrich.
- Metilmetacrilato, (C₅O₂H₈), 99%, PM= 100.12 g/mol marca Aldrich.
- Nanopartículas de dióxido de titanio (IV) (TiO₂) < 25 nm, anafase, 99%, PM= 79.86 g/mol, marca Aldrich.
- Nanoalambres de dióxido de titanio (IV) (TiO₂), diámetro (100 nm) x longitud (10 μm), 90%, PM= 79.86 g/mol, marca Aldrich.
- Acetona (C₃H₆O), 99%, PM= 58.08 g/mol, marca Faga Lab.
- Etanol absoluto (C₂H₆O), 90%, PM= 46.07 g/mol, marca Meyer.
- Agua destilada.
- Peróxido de benzoílo ((C₆H₅CO)₂O₂, BPO), 75%, PM= 242.23 g/mol, marca Aldrich.
- 3-trimetoxisilil propil metacrilato (C₁₀H₂₀O₅Si, TMSPM), 98%, PM= 248.35 g/mol, marca Aldrich.
- Azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S · 3H₂O), 82%, PM= 373.9 g/mol, marca Aldrich.

3.2 Metodología

3.2.1 Preparación de membranas fibrosas poliméricas

Se controlaron tres parámetros de la técnica de electrohilado, que fueron el voltaje aplicado, distancia entre la punta de la aguja y el colector metálico, y el flujo de las soluciones poliméricas.

En principio se preparó una solución de PMMA y acetona como solvente, con una concentración de 0.06 g/mL, equivalente a 6% en peso. Para lograr lo anterior, se pesaron 3 g de PMMA, que se llevaron a un volumen de 50 mL de acetona. La solución de PMMA en acetona se mantuvo en agitación magnética por 24 horas, a temperatura ambiente.

Una vez preparada la solución de PMMA se procedió a preparar suspensiones de nanopartículas de TiO_2 (NPTiO₂) en la solución de PMMA, con un porcentaje en peso de 1, 5, 10 y 15, respectivamente. Con la finalidad de dispersar las nanopartículas de TiO_2 en la fase orgánica, todas las mezclas permanecieron en agitación ultrasónica por una hora.

Las mezclas compuestas por PMMA y nanoalambres de TiO_2 (NATiO₂) se prepararon siguiendo el mismo procedimiento anteriormente mencionado con la finalidad de obtener soluciones con una concentración de la fase inorgánica de 1% en peso, 5% en peso, 10% en peso y 15% en peso.

Las solución híbrida compuesta por MMA: TMSPM: TiO_2 con una relación molar de 1:1:1 fue preparada y proporcionada por el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV), unidad Querétaro. A partir de las soluciones híbridas se elaboraron nuevas soluciones poliméricas híbridas, al mezclar solución de PMMA al 6% en peso con la solución híbrida 1:1:1 molar, a relaciones volumen/volumen de 1:2 y de 1:4.

Una vez listas las suspensiones poliméricas, fueron transferidos 5 mL de las mezclas compuestas por PMMA + NPTiO₂ y PMMA + NATiO₂ a una jeringa de plástico de 6 mL de capacidad.

Para la preparación de las nanofibras de PMMA + MMA: TMSPM: TiO_2 fueron transferidos 5 mL de la solución de PMMA al 6% en peso a una jeringa de plástico de 6 mL de capacidad y 13.9 mm de diámetro, la cual estaba conectada con una aguja de menor diámetro (8 mm), debido a que se pretendía que esta solución se encontrara en el núcleo de la fibra. Un volumen de 6 mL de la solución híbrida compuesta por la mezcla de PMMA + MMA: TMSPM: TiO_2 con distintas relaciones V/V, 2:1 y 4:1, se colocaron por separado en una jeringa con las mismas especificaciones que la anterior. La razón de la presencia de un mililitro en exceso es debido a que esta jeringa estaba ligada a la aguja de mayor diámetro (13.9 mm) mediante una manguera de plástico que ocupaba este volumen, de manera tal que esta solución formara la parte de la corteza de la fibra en un arreglo coaxial.

Todas las soluciones híbridas compuestas por PMMA + NPTiO₂ y PMMA + NATiO₂ fueron colocadas en jeringas con las mismas especificaciones que la anterior; sin

embargo, la formación de fibras conteniendo nanopartículas y nanoalambres se llevó a cabo en arreglo sencillo, es decir, con el uso de una sola jeringa cargada.

Para los tres sistemas híbridos diferentes se utilizó una bomba para jeringa kdsCientific, donde se varió el flujo de la solución entre 4.0 y 0.2 mL h⁻¹ a intervalos de 0.1 mL h⁻¹. Una fuente de poder de alto voltaje, marca Spellman, modelo CZE 1000R, se empleó para aplicar un voltaje a la solución polimérica en un intervalo de 14 - 20 kV. Por último, la distancia entre la aguja y la placa colectora se varió en un intervalo de 15 - 45 cm. El colector fue una placa de aluminio (10 cm x 10 cm).

En la tabla 6, 7, 8 y 9, se resumen los intervalos que se probaron para reproducir las membranas fibrosas de PMMA, PMMA + NPTiO₂, PMMA + NATiO₂ y PMMA + MMA: TMSPM: TiO₂.

Tabla 6: Intervalos de las condiciones usadas en la preparación de membranas fibrosas de PMMA.

Membrana	Voltaje (kV)	Velocidad de flujo (mL h ⁻¹)	Distancia (cm)
PMMA	15	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA	16	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA	17	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA	18	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA	19	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA	20	4.0 – 0.2	15 – 45

Tabla 7: Intervalos de las condiciones usadas en la preparación de membranas fibrosas híbridas de PMMA + NPTiO₂.

Membrana	Voltaje (kV)	Velocidad de flujo (mL h ⁻¹)	Distancia (cm)
PMMA + NPTiO ₂	15	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + NPTiO ₂	16	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + NPTiO ₂	17	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + NPTiO ₂	18	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + NPTiO ₂	19	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + NPTiO ₂	20	4.0 – 0.2	15 – 45

Tabla 8: Intervalos de las condiciones usadas en la preparación de membranas fibrosas híbridas de PMMA + NATiO₂.

Membrana	Voltaje (kV)	Velocidad de flujo (mL h ⁻¹)	Distancia (cm)
PMMA + NATiO ₂	15	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + NATiO ₂	16	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + NATiO ₂	17	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + NATiO ₂	18	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + NATiO ₂	19	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + NATiO ₂	20	4.0 – 0.2	15 – 45

Tabla 9: Intervalos de las condiciones usadas en la preparación de membranas fibrosas híbridas a diferentes relaciones V/V 2:1 y 4:1 de PMMA + MMA: TMSPM: TiO₂.

Membrana	Voltaje (kV)	Velocidad de flujo (mL h ⁻¹)	Distancia (cm)
PMMA + MMA: TMSPM: TiO ₂	15	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + MMA: TMSPM: TiO ₂	16	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + MMA: TMSPM: TiO ₂	17	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + MMA: TMSPM: TiO ₂	18	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + MMA: TMSPM: TiO ₂	19	4.0 – 0.2	15 – 45
PMMA + MMA: TMSPM: TiO ₂	20	4.0 – 0.2	15 – 45

3.2.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las membranas fibrosas híbridas compuestas por PMMA y TiO₂

La actividad fotocatalítica de las distintas membranas fibrosas híbridas, fue analizada por medio de la fotodegradación de azul de metileno (AM) con una concentración de 2.9×10^{-5} M en solución acuosa, directamente en el sistema de reacción, el cual consistió en una cubeta desechable para UV- Vis (ancho: 1 cm, largo: 1 cm, alto: 5 cm, Kartell), se colocó 3 mL de la solución de AM, así como 2 mg de membrana fibrosa. Los espectros de absorción UV- Vis de la fotodegradación de azul de metileno fueron obtenidos con un equipo UV- Vis arreglo de diodos marca Agilent modelo 8435. El suministro de luz ultravioleta fue proporcionado por una lámpara de UV (355- 360 nm) Ushio F6T5BL 3000110 de 6 W, la distancia entre la lámpara y las cubetas fue de 10 cm. Previamente a la irradiación el sistema de reacción fotocatalítico fue sometido a agitación ultrasónica en ausencia de luz durante 10 min con la finalidad de establecer las condiciones del equilibrio adsorción- desorción. El sistema de reacción fotocatalítico fue monitoreado y medido a intervalos de tiempo regulares de 4 hr por un total de 28 hr. La concentración remanente de azul de metileno después de alcanzar el equilibrio de adsorción- desorción (C_0) y durante la fotodegradación (C) fue determinada por espectroscopia UV-Vis,

observando el cambio de la banda a 660 nm del azul de metileno. La eficiencia de la fotodegradación se expresó gráficamente con la relación C/C_0 . El experimento se llevó a cabo por triplicado y fue el mismo procedimiento para cada una de las membranas fibrosas preparadas, PMMA, PMMA + MMA: TMSPM: TiO_2 a relación V/V de 2:1 y 4:1, PMMA + $NPTiO_2$ y PMMA + $NATiO_2$ al 1, 5, 10 y 15 % en peso.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Microscopia electrónica de barrido

Una vez obtenidas las condiciones para la obtención de membranas fibrosas, se prosiguió a caracterizarlas, evaluando el tamaño promedio de los diámetros de las fibras y las características morfológicas mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV. Se realizaron microfotografías de las membranas fibrosas de PMMA, PMMA + MMA: TMSPM: TiO_2 con relación V/V de 2:1 y 4:1, PMMA + $NPTiO_2$ y PMMA + $NATiO_2$ al 1, 5, 10 y 15 % en peso, respectivamente. Se utilizó un haz de electrones de 25 y 20 kV de intensidad a alto vacío y todas las muestras se recubrieron con una película de oro.

3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión

Se evaluaron los diámetros de las fibras y las características morfológicas de los dos materiales obtenidos, mediante un microscopio electrónico de transmisión JEOL jem-2010f. Se realizaron microfotografías de cada una de las membranas híbridas obtenidas, principalmente para poder observar la estructura núcleo-coraza, y la presencia de $NPTiO_2$, así como la presencia de $NATiO_2$.

Las muestras de ambos materiales, sin ningún tratamiento previo, fueron colocadas entre dos rejillas de malla de cobre, las cuales cuentan con 50-400 orificios por pulgada para observar los cortes seriados.

3.3.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Para la obtención de los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) fue utilizado un espectrofotómetro de transformada de Fourier marca Perkin- Elmer modelo

espectrum GX, aplicando la técnica de pastilla de bromuro de potasio (KBr), en el cual las membranas examinadas no tuvieron algún tratamiento previo.

3.3.4 Análisis térmico

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico, donde se utilizó un equipo Perkin-Elmer modelo Pyris 1 TGA instruments. Se tomaron muestras de aproximadamente 2 mg y fueron sometidas a calentamiento desde 25°C hasta 800°C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C min⁻¹ en flujo de aire.

3.3.5 Pruebas micromecánicas

Para la realización de las pruebas micromecánicas se utilizó una celda de carga Honeywell, modelo 31 Low, un picomotor intelligent New Focus modelo 8753, conectado a un picomotor actuador New Focus, con el propósito de obtener los valores de esfuerzo a la tensión, esfuerzo máximo, elongación y módulo de Young de las membranas fibrosas de PMMA, PMMA + MMA: TMSPM: TiO₂ con relación V/V de 2:1 y 4:1, PMMA + NPTiO₂ y PMMA + NATiO₂ al 1, 5, 10 y 15 % en peso.

La prueba de tensión se realizó utilizando 7 probetas de cada uno de los diferentes materiales preparados. Cada una de las probetas fue cortada sobre la placa metálica en donde se depositaron las nanofibras poliméricas, justo después de la técnica de electrohilado, como lo indica la norma ASTM D 1708-96. El espesor de las muestras se midió mediante un micrómetro marca Mitutoyo.

Los ensayos se realizaron empleando una celda de carga con un rango de cero a 150 g, con una velocidad máxima de 1.2 mm/min.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se encuentran los resultados obtenidos por diversas técnicas, con la finalidad de presentar la preparación y la caracterización de tres novedosos materiales híbridos clase I y clase II, compuestos por fibras de PMMA y TiO₂ en distintas presentaciones.

Los resultados obtenidos de la fotodegradación de azul de metileno, como una aplicación de este nuevo material multifuncional, también es presentado.

4.1 Fibras híbridas compuestas por PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂

El primero de los tres distintos materiales preparados por la técnica de electrohilado fueron las fibras híbridas clase II de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂, a distintas relaciones V/V, correspondientes a 2:1 y 4:1.

A continuación se presentan las condiciones óptimas para la preparación de las nanofibras de PMMA en arreglo sencillo, así como las condiciones óptimas para la preparación de las nanofibras híbridas en arreglo coaxial. Por otro lado, se presentan los resultados de las diversas técnicas de caracterización para los distintos materiales.

4.1.1 Condiciones óptimas para la preparación de las fibras híbridas compuestas de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂

Las condiciones óptimas para la preparación de fibras de PMMA, así como fibras híbridas con estructura núcleo coraza de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ fueron encontradas. El flujo idóneo para la solución de PMMA en arreglo sencillo fue de 4 mL h⁻¹, el voltaje aplicado fue de 18 kV y una distancia entre la aguja y la placa colectora de 15 cm. Por otro lado, los flujos idóneos encontrados para las fibras híbridas fueron de 1.5 y 2.2 mL h⁻¹ para las relaciones 2:1 V/V y 4:1 V/V, respectivamente. El voltaje aplicado y la distancia entre la punta de aguja y el colector fueron los mismos para ambas fibras híbridas, 20 kV y 20 cm; como se observa en la tabla 10.

Tabla 10: Condiciones óptimas en la formación de fibras de PMMA y PMMA/ MMA:
TMSPM: TiO₂ 2:1, 4:1 V/V.

Fibras	Voltaje (kV)	Velocidad de flujo (mL h ⁻¹)	Distancia (cm)
PMMA	18	4	15
PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 2:1 V/V	20	1.5	20
PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 4:1 V/V	20	2.2	20

4.1.2 Microscopia electrónica de barrido

La morfología de las fibras de PMMA, PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1 y 4:1 V/V fueron estudiadas con las microfotografías a distintas ampliaciones, obtenidas por SEM (tal como se obtuvieron del proceso) como se muestra en la figura 9. En los incisos a y b se presentan las fibras de PMMA a 500 y 1500 aumentos, en donde se puede apreciar una apariencia uniforme y suave de las fibras, cabe destacar que la morfología de estas fibras carecen de aglomerados o perlas en la estera formada. Por otra parte, se puede observar que la morfología adquirida por las fibras de PMMA presenta una estructura cilíndrica, no porosa, con un diámetro promedio de 1.35 μm . Los incisos c y d corresponden a las microfotografías a 500 y 1500 aumentos, respectivamente, de las fibras híbridas de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ con una relación 2:1 V/V, en donde se puede percibir que la morfología de las fibras resultantes de la solución híbrida con relación 2:1 V/V en arreglo coaxial, promueve la formación de fibras aglomeradas entre sí, así como el aumento del diámetro promedio de las fibras, de 1.35 μm para las fibras de PMMA puro a 4.7 μm ; cabe destacar que las condiciones a las que se sometió esta solución híbrida, permitió la formación de fibras continuas sin presencia de aglomerados o perlas. Los incisos e y f corresponden a las microfotografías de las fibras híbridas de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ con una relación 4:1 V/V a 500 y 1500 aumentos. Claramente se puede observar que esta relación V/V de la solución híbrida precursora permite la preparación de fibras continuas, con una apariencia suave y uniforme, sin presencia de aglomerados o

perlas; de igual manera que con la morfología de las fibras de PMMA y PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ con una relación 2:1 V/V, las fibras híbridas con una relación 4:1 V/V presentan ausencia de poros sobre la estructura cilíndrica de las fibras. Cabe destacar que una relación 4:1 V/V permitió la formación de fibras con diámetro promedio ligeramente mayor que las fibras de PMMA puro, siendo este de 1.48 μm, dicho resultado se le puede atribuir a la formación adecuada de la coraza compuesta únicamente por la solución híbrida, influyendo directamente sobre el diámetro de las fibras, como se puede observar en la tabla 11.

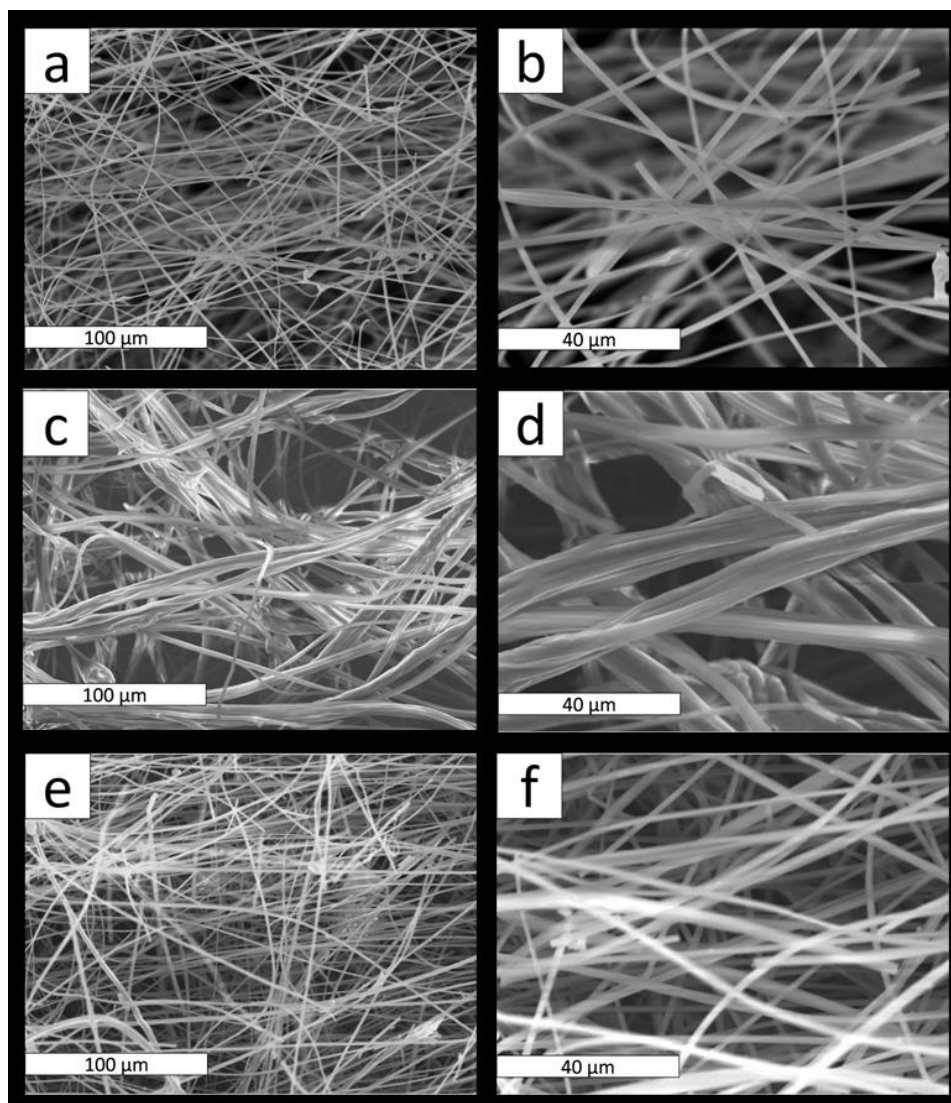


Figura 9: Micrografías de PMMA en a) 500x, b) 1500x; PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1 V/V c) 500x, d) 1500x; 4:1 V/V e) 500x, f) 1500x.

Tabla 11: Diámetro promedio de fibras de PMMA y PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1, 4:1 V/V.

Fibras	Diámetro promedio (μm)
PMMA	1.35 ± 0.44
PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 2:1 V/V	4.7 ± 1.99
PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 4:1 V/V	1.48 ± 0.34

4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión

La figura 10 muestra las imágenes obtenidas por TEM para las fibras de PMMA y fibras híbridas de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ con una relación 4:1 V/V a diferentes ampliaciones. Los incisos a y b corresponden a las fibras de PMMA puro a 4000x y 6000x, respectivamente, en donde se comprueba la morfología suave de las fibras preparadas, con diámetros de 0.86 μm y 0.79 μm . Por otra parte, se demuestra la ausencia de nanopartículas y/o nanoalambres de TiO₂. Los incisos c y d representan la morfología de las fibras híbridas de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ con una relación 4:1 V/V a 4000x y 6000x, respectivamente, ambas imágenes dan a conocer que las fibras adquirieron, al formarse, una estructura núcleo- coraza con diámetros distintos entre ellas, de 1.53 μm y 1.12 μm . Cabe señalar que la parte central de ambas fibras, corresponde únicamente a PMMA, por lo tanto la parte exterior es el recubrimiento con la solución híbrida precursora de TiO₂.

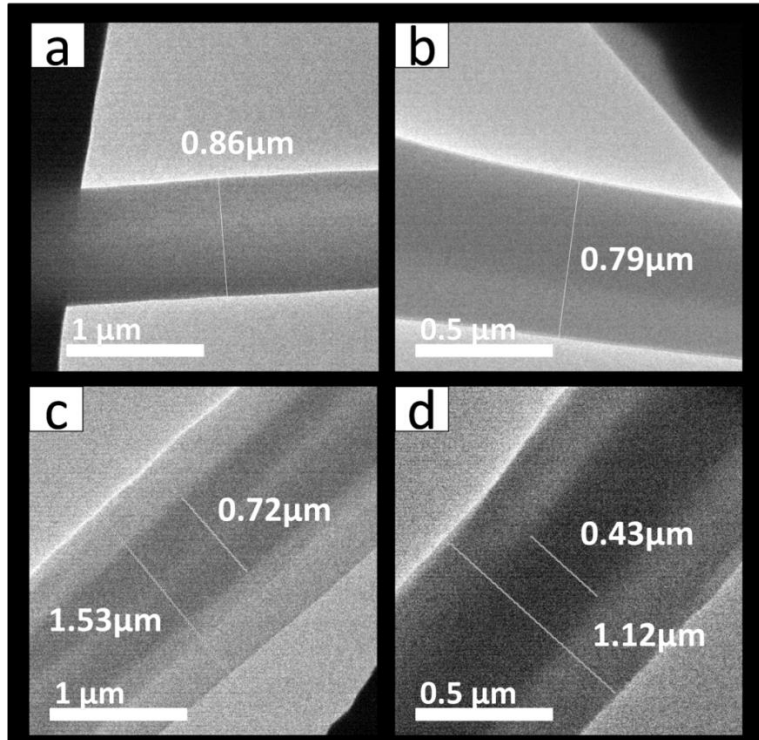


Figura 10: Microfotografías de fibras de PMMA en a) 4000x, b) 6000x; fibras de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 4:1 V/V c) 4000x, d) 6000x.

4.1.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La espectroscopia FTIR de las fibras de PMMA e híbridas clase II fueron llevadas a cabo con la finalidad de corroborar la existencia de los principales componentes en ellas. El espectro FTIR de las fibras de PMMA se presenta en el inciso a de la figura 11, en donde se aprecian las bandas a 2950 cm^{-1} y 2997 cm^{-1} , atribuidas al estiramiento C-H del PMMA. La banda de absorción a 1735 cm^{-1} es atribuida a la vibración en el doble enlace C=O de la funcionalidad éster. El pico a 1448 cm^{-1} también es atribuido al enlace C-H y la banda presente en 1271 cm^{-1} se asigna al estiramiento C-O del grupo éster. Por otra parte, los incisos b y c de la figura 11 corresponden a los espectros FTIR de las fibras híbridas clase II compuestas por PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1 V/V y PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 4:1 V/V, respectivamente. Se puede apreciar que tanto en el inciso b, como en el c, las bandas de absorción características de las fibras de PMMA son encontradas en ambos

espectros, principalmente la banda de absorción en 1735 cm^{-1} de la vibración del grupo carbonilo C=O, demostrando la presencia de la fase orgánica en las fibras híbridas. La presencia de la fase inorgánica en las fibras híbridas se puede demostrar principalmente por la formación de una nueva banda de absorción en 1630 cm^{-1} , como lo han demostrado Du y colaboradores [62], quienes en su trabajo observaron que la intensidad de esta banda incrementaba al aumentar el contenido de titanio en las películas preparadas, hasta desaparecer en el espectro de PMMA, del mismo modo Wen y colaboradores asignaron esta misma señal a la posible interacción entre el grupo acrilato y titanio. Por otro lado, la banda presente en 3650 cm^{-1} y 3420 cm^{-1} , para los incisos b y c, respectivamente, corresponden al estiramiento del grupo O-H, propio de las especies presentes en la solución precursora híbrida [63]. Como se puede apreciar en la figura 11, la banda de absorción en 1630 cm^{-1} disminuyó su intensidad en la relación 4:1 V/V, debido a que en esta relación la cantidad de solución híbrida es menor que para la relación 2:1.

Como se menciona en la literatura, uno de los grandes retos al preparar materiales híbridos orgánico- inorgánicos, es controlar la separación entre ambas fases, tanto en las micrografías proporcionadas por SEM, como en las microfotografías obtenidas por TEM (figuras 9 y 10), se puede apreciar la presencia de fibras suaves, formadas por una sola fase orgánica- inorgánica, en las que se encuentran los componentes característicos de ambas fases.

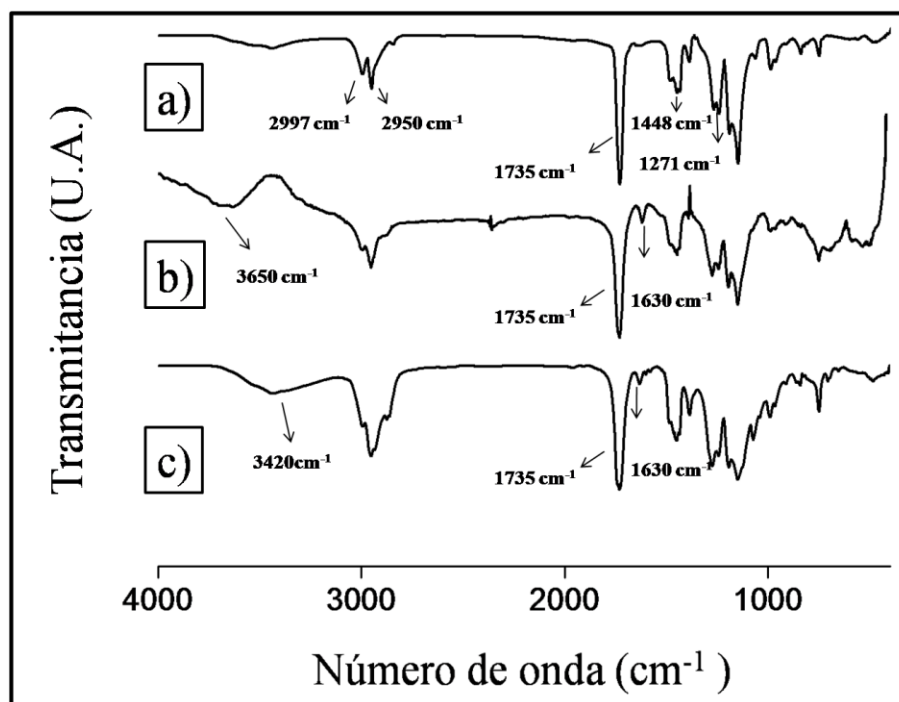


Figura 11: Espectros de infrarrojo de a) fibras de PMMA, b) fibras de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1 V/V, c) fibras de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 4:1 V/V.

4.1.5 Análisis térmico

La figura 12 muestra el análisis de la pérdida de peso en función de la temperatura para las fibras de PMMA y las fibras híbridas clase II con relación 2:1 V/V y 4:1 V/V. El termograma de las fibras de PMMA muestra un sólo paso degradativo, siendo la temperatura de degradación final 360.2 °C, temperatura a la cual el material se degrada en su totalidad. Para el caso de las fibras híbridas, ambos termogramas presentan dos pasos degradativos, consistentes con la presencia de los dos materiales presentes en la formación de las fibras híbridas en arreglo coaxial. El termograma de las fibras híbridas compuestas por PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1 V/V presenta una primer pérdida de peso en 225.9 °C, asignada principalmente a la degradación de la solución precursora híbrida, debido a que el segundo paso degradativo importante se presentó en 378.8 °C, temperatura cercana a la degradación del PMMA; sin embargo este segundo paso degradativo se presentó a una

temperatura mayor que la temperatura de degradación térmica para el PMMA puro, comportamiento observado por Du y colaboradores [62], quienes lo atribuyeron a la posible interacción entre la matriz de PMMA y la fase inorgánica. Por otra parte, el termograma de las fibras híbridas compuestas por PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 4:1 V/V presenta la primer pérdida de peso importante a 232.1°C, temperatura ligeramente mayor que para el primer paso degradativo de las fibras híbridas con una relación 2:1, cabe mencionar que este resultado coincide con el hecho de que existe una mayor proporción de PMMA que del material híbrido en las fibras, de tal forma que la temperatura del primer paso degradativo se recorrió a una temperatura más cercana a la degradación del PMMA puro. Ambas fibras híbridas presentaron una cantidad considerable de residuos o cenizas observadas en ambos termogramas, correspondientes a 15.1% y 12% para una relación de 2:1 y 4:1, respectivamente, asignadas al contenido inorgánico de las fibras híbridas.

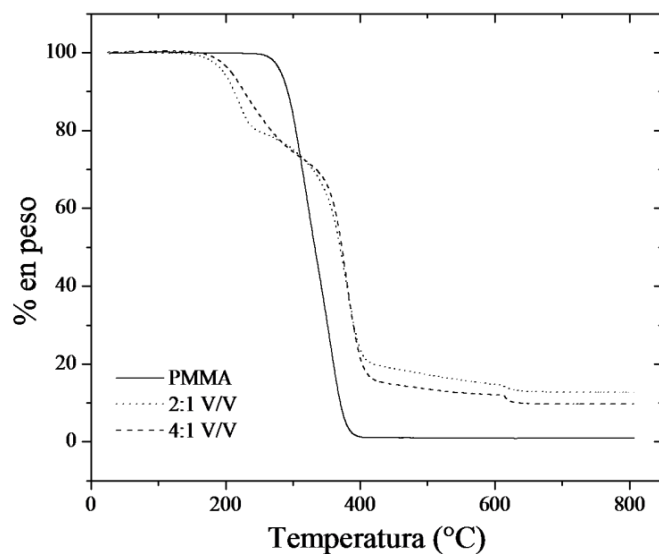


Figura 12: Termograma de a) fibras de PMMA, b) fibras de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1 V/V, c) fibras de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 4:1 V/V.

4.1.6 Pruebas micromecánicas

Las pruebas micromecánicas de las fibras de PMMA e híbridas clase II se realizaron con el propósito de estudiar el efecto que ocasiona la presencia de un nuevo componente, es decir, el compuesto híbrido orgánico- inorgánico en las propiedades mecánicas de las fibras

híbridas en arreglo coaxial en comparación con las propiedades micromecánicas de las fibras de PMMA.

En la tabla 12 se resumen los resultados obtenidos de los ensayos de pruebas micromecánicas realizados para las fibras de PMMA y fibras híbridas, como se observa a continuación.

Tabla 12: Propiedades micromecánicas de fibras de PMMA y PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1, 4:1 V/V.

Fibras	Esfuerzo de cedencia (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)	Deformación a la fractura (%)
PMMA	0.028 ± 0.007	0.034 ± 0.008	0.54 ± 0.23	10.31 ± 2.19
PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 2:1 V/V	0.03 ± 0.004	0.03 ± 0.004	1.91 ± 0.98	9.18 ± 1.86
PMMA/ MMA: TMSPM: TiO ₂ 4:1 V/V	0.44 ± 0.13	0.45 ± 0.14	36.37 ± 7.71	3.73 ± 0.64

Como se puede observar en la tabla 12, el esfuerzo de cedencia de las membranas fibrosas de PMMA aumentó al disminuir la concentración de la solución híbrida en las fibras de arreglo coaxial por la técnica de electrohilado. El esfuerzo de cedencia mayor lo presentaron las fibras híbridas con una relación 4:1 V/V, lo que sugiere que la membrana fibrosa híbrida compuesta por esta relación soportó mayor esfuerzo justo antes de su deformación, este hecho puede indicar que a esta relación V/V hubo un efecto mayor entre las posibles interacciones entre el grupo acrilato y el titanio, discutido anteriormente en la sección de FTIR. Cabe señalar que la morfología obtenida por las fibras a esta relación V/V puede influir de manera significativa en las propiedades mecánicas y gracias a que estas fibras híbridas presentaron ausencia de aglomerados o perlas sobre las fibras formadas, es

que su esfuerzo de cedencia aumentó considerablemente al compararlo con las fibras de PMMA puro.

Al igual que el esfuerzo de cedencia, el módulo de elasticidad también aumentó al disminuir la concentración de la solución híbrida en las fibras de arreglo coaxial, de tal forma que la membrana fibrosa con mayor rigidez fue la membrana fibrosa híbrida con relación 4:1.

4.2 Fibras híbridas compuestas por PMMA y nanopartículas de TiO₂

El siguiente material preparado fueron las fibras híbridas clase I compuestas por PMMA y nanopartículas de TiO₂ (PMMA + NPTiO₂) a diferentes concentraciones de la fase inorgánica, correspondientes a 1, 5, 10 y 15 % en peso.

A continuación se presentan las condiciones óptimas para la preparación de las nanofibras de PMMA + NPTiO₂ en arreglo sencillo, así como los resultados obtenidos de las diversas técnicas de caracterización.

4.2.1 Condiciones óptimas para la preparación de las fibras híbridas compuestas por PMMA + NPTiO₂

Las condiciones óptimas para la preparación de las fibras híbridas clase I de PMMA + NPTiO₂ con diferentes concentraciones en peso fueron encontradas. El flujo idóneo para la solución híbrida de PMMA- 1% en peso NPTiO₂ fue de 4 mL h⁻¹, el voltaje aplicado fue de 18 kV y una distancia entre la aguja y la placa colectora de 16 cm. Para las fibras híbridas con 5 y 10% en peso NPTiO₂, el voltaje aplicado fue de 18 kV, al igual que las fibras híbridas con 1% en peso, sin embargo, la velocidad de flujo fue de 3.5 y 3 mL h⁻¹, y la distancia entre la punta de la aguja y la placa colectora fue de 16 y 30 cm, respectivamente. Por último, las condiciones encontradas para la preparación de las fibras híbridas con 15% en peso NPTiO₂ fueron, un flujo de 3 mL h⁻¹, un voltaje de 20 kV y una distancia de 45 cm, como se puede apreciar en la tabla 13.

Tabla 13: Condiciones óptimas en la formación de fibras de PMMA + NPTiO₂.

Fibras	Voltaje (kV)	Velocidad de flujo (mL h ⁻¹)	Distancia (cm)
PMMA- 1% en peso NPTiO ₂	18	4	16
PMMA- 5% en peso NPTiO ₂	18	3.5	16
PMMA- 10% en peso NPTiO ₂	18	3	30
PMMA- 15% en peso NPTiO ₂	20	3	45

Como se puede observar, las condiciones óptimas para la preparación de las fibras híbridas compuestas por PMMA- 1% en peso NPTiO₂, son idénticas a las condiciones encontradas para las fibras híbridas compuestas de PMMA puro, a excepción de la distancia entre la punta de la aguja y la placa colectora, el aumento correspondiente a un cm se debió principalmente al efecto de las nanopartículas sobre la morfología de las fibras, en este caso las fibras generadas durante el proceso de electrohilado necesitan mayor distancia para que se efectúe la eliminación total del solvente. Como se puede observar en la tabla 13, a medida que se fue aumentando la concentración de la fase inorgánica en las soluciones precursoras de las fibras, los parámetros de la técnica de electrohilado fueron cambiando, principalmente la distancia, es decir, a mayor concentración de NPTiO₂ en la solución precursora híbrida, mayor distancia habrá que aplicar con el fin de preparar exitosamente fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂.

4.2.2 Microscopia electrónica de barrido

La morfología de las fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂ a distintas concentraciones fueron estudiadas con las micrografías a distintas ampliaciones, obtenidas en SEM como se muestra en la figura 13. En los incisos a y b se presentan las fibras híbridas de PMMA- 1% en peso NPTiO₂ a 500 y 1500 aumentos, en donde se puede apreciar una apariencia uniforme y suave de las fibras, cabe destacar que la morfología de las fibras híbridas con 1% en peso de NPTiO₂ carecen de aglomerados o perlas,

adquiriendo una estructura cilíndrica, no porosa, con un diámetro promedio de 1.55 μm . Los incisos c y d corresponden a las micrografías a 500 y 1500 aumentos de las fibras híbridas de PMMA- 5% en peso NPTiO₂ en donde podemos observar la presencia de fibras continuas, de estructura cilíndrica, con un diámetro promedio de 1.58 μm . A diferencia de las fibras con 1% en peso NPTiO₂, la morfología de las fibras con 5% en peso NPTiO₂ presentaron pequeños aglomerados, este cambio morfológico se atribuye principalmente al aumento de las NPTiO₂, debido a que una mayor concentración de partículas suspendidas en la solución precursora afectará de manera significativa la morfología del material resultante. Los incisos e y f corresponden a las micrografías de las fibras híbridas compuestas por PMMA- 10% en peso NPTiO₂, a 500 y 1500 ampliaciones, respectivamente; en donde claramente se puede apreciar la ausencia de cualquier tipo de aglomerados en la morfología de las fibras, este resultado se debió principalmente al aumento en la distancia entre la aguja y la placa colectora en la técnica de electrohilado, obteniendo fibras continuas con un diámetro promedio de 1.1 μm . Por último, los incisos g y h muestran las micrografías de las fibras híbridas de PMMA- 15% en peso NPTiO₂ a 500 y 1500 ampliaciones, respectivamente; en donde podemos observar que a esta concentración de la fase inorgánica, la presencia de aglomerados o perlas en la morfología de las fibras es muy notable, a pesar de haber aumentado la distancia entre la punta de la aguja y la placa colectora 15 cm más que para las fibras con 10% en peso NPTiO₂, como se puede apreciar en la tabla 14.

Tomando como evidencia las micrografías obtenidas por SEM podemos manifestar que se obtuvieron exitosamente fibras híbridas compuestas por PMMA + NPTiO₂, con 1, 5 y 10 % en peso de la fase inorgánica, así mismo se logró una dispersión homogénea de las nanopartículas sobre las fibras formadas. Pant y colaboradores [40] demostraron en su trabajo la posibilidad de preparar fibras compuestas por nylon- 6 y NPTiO₂ con una relación máxima de 10% en peso de la fase inorgánica, sin embargo y en base a las evidencias que presentan, a una concentración del 10% en peso NPTiO₂, las fibras preparadas presentan aglomerados de NPTiO₂ sobre sus superficies, lo que indica que para esta relación máxima de nanopartículas no hubo una dispersión adecuada y exitosa, caso contrario al nuestro.

Los diámetros promedios de las fibras híbridas compuestas por PMMA + NPTiO₂ se resumen en la tabla 14, siendo muy similares los de las fibras con 1 y 5 % en peso NPTiO₂; el diámetro menor promedio obtenido fue el de las fibras con 10% en peso NPTiO₂, mientras que el de mayor magnitud fue el de las fibras con 15% en peso NPTiO₂.

Tabla 14: Diámetro promedio de fibras de PMMA + NPTiO₂.

Fibras	Diámetro promedio (μm)
PMMA- 1% en peso NPTiO ₂	1.55 ± 0.39
PMMA- 5% en peso NPTiO ₂	1.58 ± 0.43
PMMA- 10% en peso NPTiO ₂	1.1 ± 0.29
PMMA- 15% en peso NPTiO ₂	1.7 ± 1.29

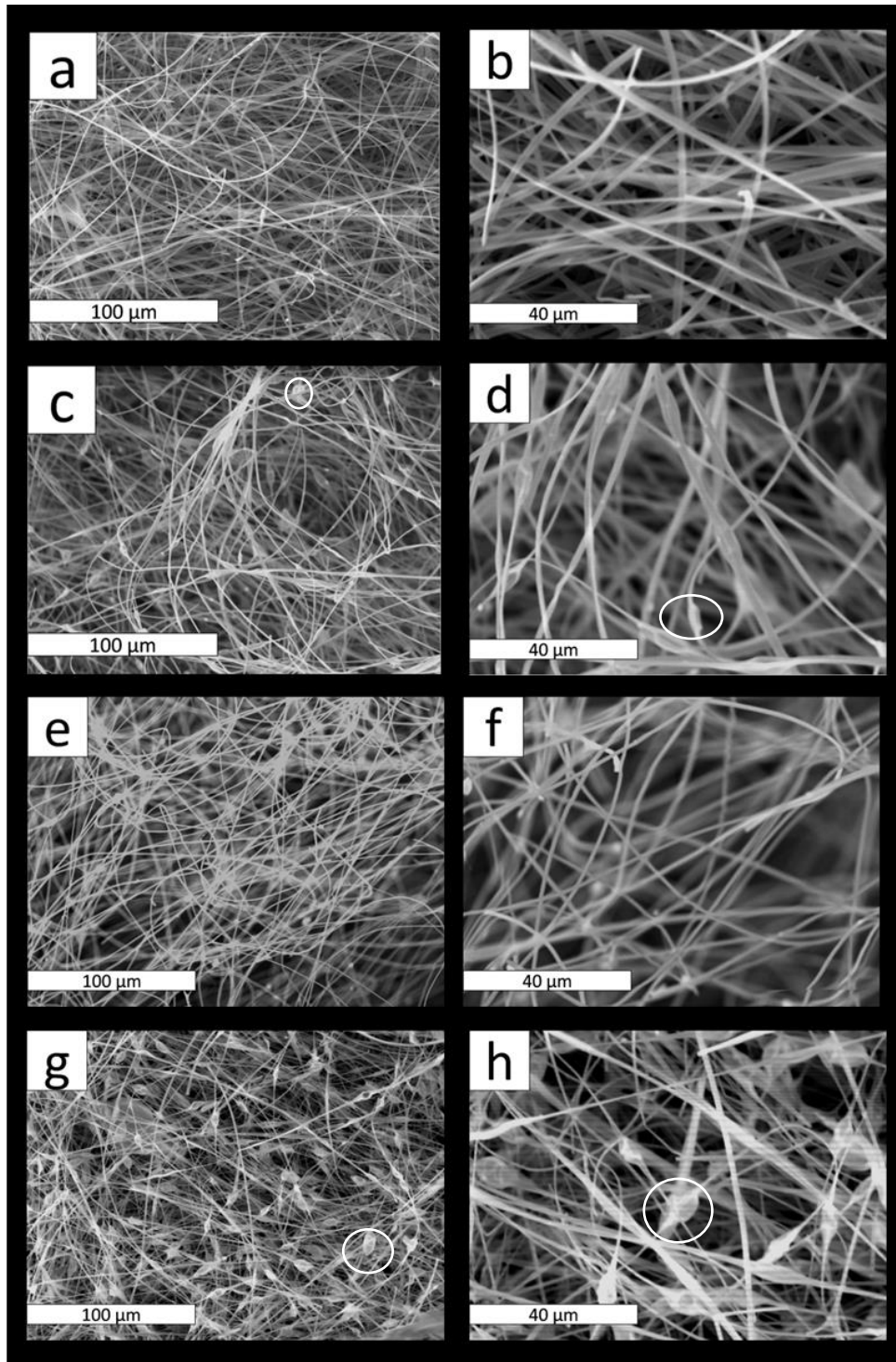


Figura 13: Microfotografías de fibras compuestas por PMMA + NPTiO₂ , 1% en peso en a) 500x, b) 1500x; 5% en peso en c) 500x, d) 1500x; 10% en peso en e) 500x, f) 1500x; 15% en peso g) 500x, h) 1500x.

4.2.3 Microscopia electrónica de transmisión

La figura 14 muestra las imágenes obtenidas por TEM a 4000 y 6000 aumentos de las fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂ a distintas concentraciones, con el propósito de estudiar la distribución y la dispersión de las NPTiO₂ en la fase orgánica. En el inciso a se encuentra la microfotografía a 4000x de fibras híbridas de PMMA- 1% en peso NPTiO₂, en donde podemos observar dos fibras con diámetros de 1.18 μm y 1.26 μm, sin la presencia aparente de NPTiO₂, sin embargo, en el inciso b se presenta la microfotografía de otra fibra de PMMA- 1% en peso NPTiO₂ a una ampliación de 6000x, en la que claramente se observa la presencia de NPTiO₂ dispersadas en la fase orgánica, cabe destacar que a una concentración de 1% en peso NPTiO₂ en la fase orgánica, la presencia de nanopartículas no es muy notoria, caso contrario a las fibras híbridas de PMMA- 10% en peso NPTiO₂ presentadas en los incisos c y d, en las cuales sin importar la ampliación de la imagen, destaca la presencia de las NPTiO₂, por otra parte podemos observar que los diámetros de las fibras disminuyeron a medida que se aumentó la concentración de las nanopartículas. Los incisos e y f representan las fibras híbridas de PMMA- 15% en peso NPTiO₂ a 4000 y 6000 aumentos, respectivamente. Gracias a la micrografía representada por el inciso e, se puede manifestar que la presencia de aglomerados sobre las fibras de PMMA- 15% en peso NPTiO₂ observados en los incisos g y h de la figura 13, son un efecto ocasionado por la aglomeración de las nanopartículas sobre las fibras de PMMA en el momento de su preparación, lo que lleva a la hipótesis de que existe un efecto de saturación de nanopartículas sobre la formación de las fibras de PMMA.

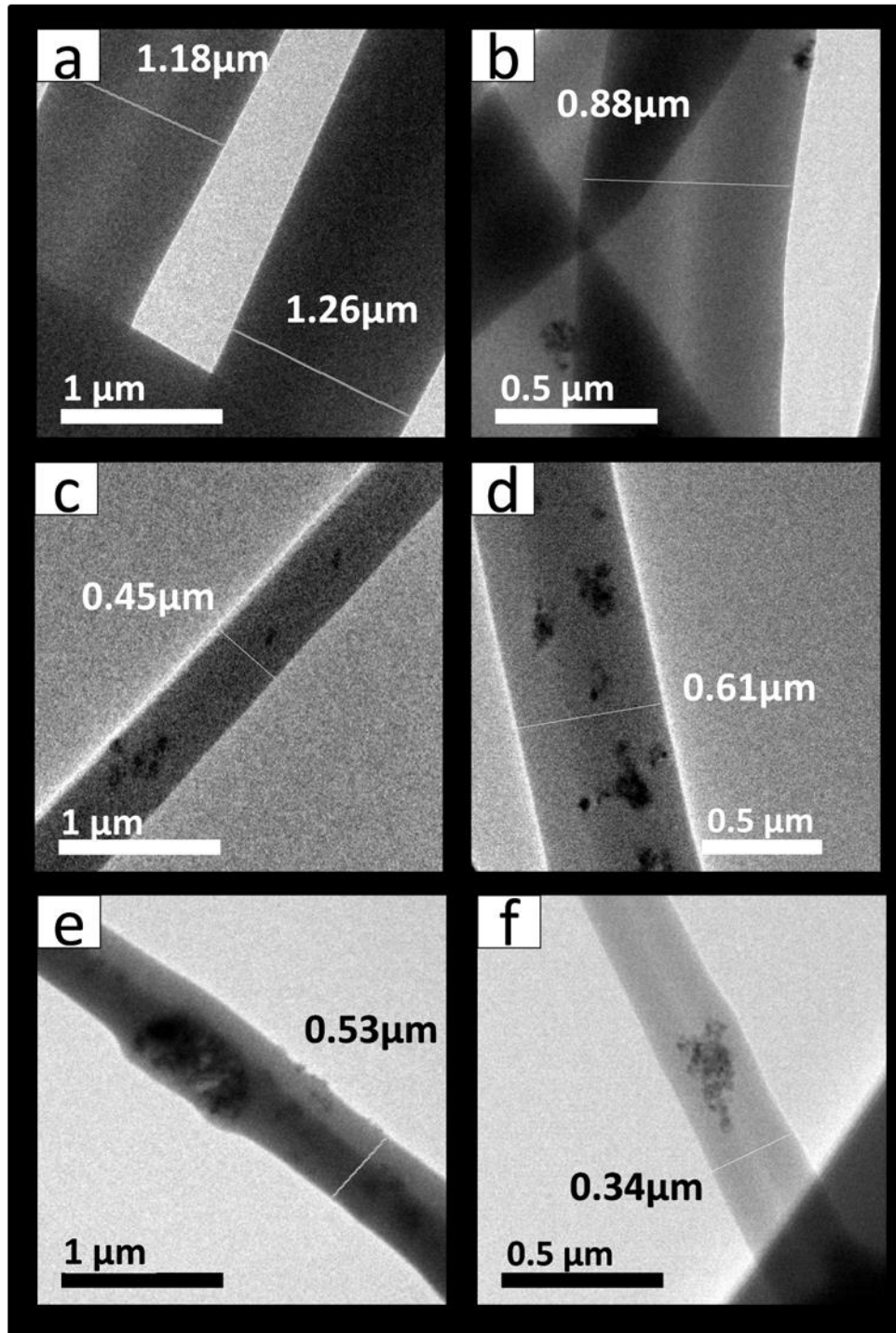


Figura 14: Microfotografías de fibras compuestas por PMMA + NPTiO₂ , 1% en peso en a) 4000x, b) 6000x; 5% en peso en c) 4000x, d) 6000x; 10% en peso en e) 4000x, f) 6000x; 15% en peso g) 4000x, h) 6000x.

4.2.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La espectroscopia FTIR de las fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂ con diferentes concentraciones de la fase inorgánica, fueron llevadas a cabo con la finalidad de corroborar la existencia de ambas fases, orgánica e inorgánica. En el inciso a de la figura 15 se presenta el espectro de las fibras híbridas de PMMA en donde destaca la banda de absorción a 1731 cm⁻¹ atribuida a la vibración en el doble enlace C=O de la funcionalidad del éster presente en el grupo carbonilo, así como las bandas de absorción a 2945 cm⁻¹ y 2999 cm⁻¹, atribuidas al estiramiento C-H en la cadena de PMMA. En el inciso b se encuentra el espectro FTIR de la fase inorgánica (NPTiO₂) en donde destaca una banda de absorción reportada con anterioridad por Ngo y colaboradores [64], en un rango entre 500 cm⁻¹ y 790 cm⁻¹ correspondiente a la vibración entre los enlaces Ti-O-Ti. Los incisos c, d, e y f corresponden a las fibras compuestas por PMMA + NPTiO₂ al 1, 5, 10 y 15 % en peso de la fase inorgánica, respectivamente. En los espectros FTIR de los incisos c, d, e y f aparecen las bandas de absorción características de ambas fases, principalmente la banda de absorción a 1731 cm⁻¹ y la banda de absorción entre 500 cm⁻¹ y 790 cm⁻¹, anteriormente mencionadas. Cabe señalar que a medida que la concentración de NPTiO₂ fue aumentando en las fibras, la banda de absorción encontrada en el rango de 500 cm⁻¹ y 790 cm⁻¹, fue adquiriendo mayor intensidad.

La presencia de ambos componentes, orgánico e inorgánico se pudo confirmar con espectroscopia FTIR de las fibras de PMMA + NPTiO₂, sin embargo con la ayuda de las microfotografías obtenidas en TEM, se manifestó la presencia de las NPTiO₂ en las fibras de PMMA, de tal forma que conforme se aumentó el % en peso de la fase inorgánica, las colonias de nanopartículas también aumentaron, caso similar al comportamiento de la banda de absorción FTIR característica de las NPTiO₂.

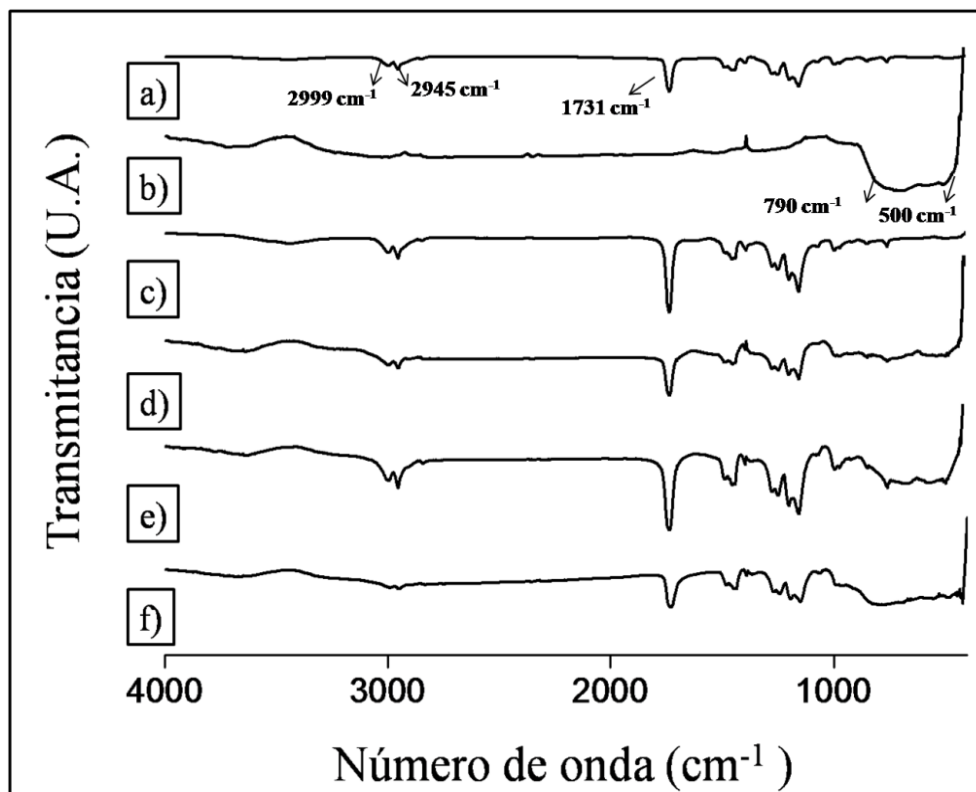


Figura 15: Espectros de infrarrojo de a) fibras de PMMA, b) NPTiO₂, c) PMMA- 1% en peso NPTiO₂, d) PMMA- 5% en peso NPTiO₂, e) PMMA- 10% en peso NPTiO₂, f) PMMA- 15% en peso NPTiO₂.

4.2.5 Análisis térmico

La figura 16 muestra el análisis de la pérdida de peso en función de la temperatura para las fibras de PMMA y fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂, con el propósito de comprobar la cantidad de exacta de la fase orgánica presente en las fibras. Como se puede observar en la figura 16, todos los termogramas presentan sólo un paso degradativo, sin embargo, la temperatura de degradación máxima fue ligeramente distinta para cada una de las fibras híbridas PMMA + NPTiO₂, según la concentración de la fase inorgánica. Como se puede apreciar en la figura 16, las fibras de PMMA- 1% en peso NPTiO₂ presentaron una temperatura de degradación final de 370.2 °C, 10 °C más que la temperatura de degradación de las fibras PMMA la cual fue de 360.2 °C, cabe mencionar que la cantidad de cenizas encontradas en estas fibras fue de 1.1% del peso total de las fibras. Las fibras de

PMMA- 5% en peso NPTiO₂ presentaron una temperatura de degradación final de 370.7 °C y 5.6% en peso de cenizas, correspondientes a la fase inorgánica. Las fibras de PMMA- 10% en peso NPTiO₂ y PMMA- 15% en peso NPTiO₂ presentaron una temperatura de degradación final a 368.8 °C y 362.5 °C, así como 9.9% y 15.7 % en peso de cenizas, respectivamente. Con los resultados anteriormente descritos, se puede observar que la temperatura de degradación final de la fase orgánica aumentó a medida que la concentración de la fase inorgánica también aumentaba, sin embargo, a una concentración de 15% en peso de NPTiO₂ la temperatura de degradación térmica para la fase orgánica, aumentó solamente 2 °C aproximadamente, probablemente debido a la presencia de aglomerados ocasionados por el exceso de NPTiO₂ observados en las figuras 13 y 14. Por otra parte, una concentración del 5% en peso de la fase inorgánica puede aumentar la temperatura de degradación final del material, es decir, aumenta la estabilidad térmica de las fibras de PMMA hasta 370.7 °C. Friederich y colaboradores [65] explicaron este comportamiento, específicamente para el sistema PMMA + NPTiO₂, por la posible restricción en la movilidad de las cadenas de PMMA ocasionado por la presencia de las nanopartículas y/o por una reacción entre el polímero y la superficie de las nanopartículas a través del grupo metoxicarbonilo.

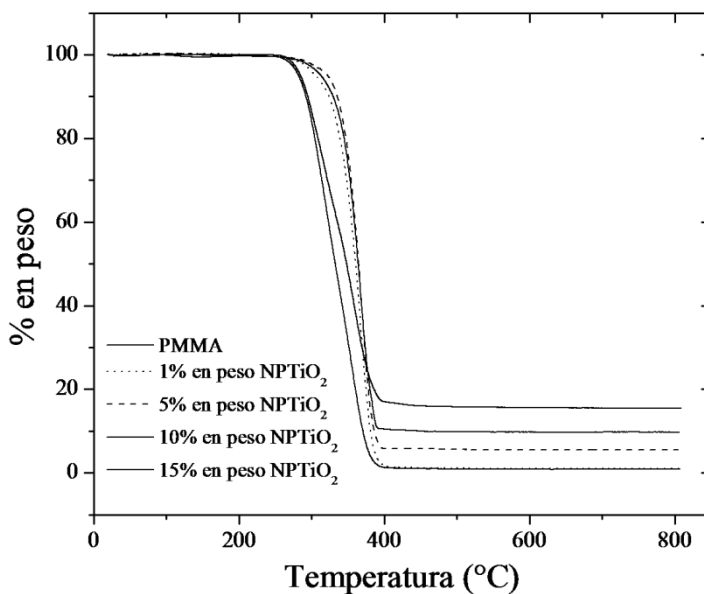


Figura 16: Termogramas de fibras de PMMA + NPTiO₂.

4.2.6 Pruebas micromecánicas

Las pruebas micromecánicas de las fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂ se realizaron con el propósito de estudiar el efecto que ocasiona la presencia de las NPTiO₂ en las propiedades micromecánicas de las fibras de PMMA. En la tabla 15 se resumen los resultados obtenidos de los ensayos de pruebas micromecánicas realizados para las fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂ comparadas con las propiedades de las fibras de PMMA puro.

Tabla 15: Propiedades micromecánicas de fibras de PMMA y PMMA + NPTiO₂.

Fibras	Esfuerzo de cedencia (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)	Deformación a la fractura (%)
PMMA	0.028 ± 0.007	0.034 ± 0.008	0.54 ± 0.23	10.31 ± 2.19
PMMA- 1% en peso NPTiO ₂	0.081 ± 0.002	0.089 ± 0.002	0.54 ± 0.41	7.28 ± 1
PMMA- 5% en peso NPTiO ₂	0.017 ± 0.005	0.018 ± 0.005	0.22 ± 0.05	14.74 ± 3.04
PMMA- 10% en peso NPTiO ₂	0.035 ± 0.008	0.04 ± 0.009	0.91 ± 0.55	13.98 ± 2.33
PMMA- 15% en peso NPTiO ₂	0.007 ± 0.007	0.009 ± 0.008	0.19 ± 0.11	9.3 ± 3.75

Como se puede observar en la tabla 15, el esfuerzo de cedencia mayor lo presentaron las fibras de PMMA- 1% en peso NPTiO₂ lo que sugiere que un contenido del 1% en peso de nanopartículas aumenta la capacidad de las fibras para soportar una mayor cantidad de esfuerzo aplicado antes de su deformación. Las fibras de PMMA- 15% en peso NPTiO₂ disminuyeron el esfuerzo de cedencia en comparación con las fibras de PMMA puro, posiblemente debido a la morfología obtenida por las fibras ya que estas presentaron aglomerados de nanopartículas en su superficie, de tal manera que perjudicó directamente las propiedades micromecánicas de la membrana fibrosa.

Las fibras de PMMA- 10% en peso NPTiO₂ presentaron la magnitud mayor del módulo de elasticidad, aun mayor que las fibras de PMMA- 1% en peso NPTiO₂, lo que significa que las membranas fibrosas con una concentración del 10% en peso de NPTiO₂ aumentaron la rigidez del material, esto posiblemente a la buena distribución de la fase inorgánica en las fibras de PMMA.

4.3 Fibras híbridas compuestas por PMMA y nanoalambres de TiO₂

El tercero y último material preparado fueron las fibras híbridas clase I compuestas por PMMA y nanoalambres de TiO₂ (PMMA + NATiO₂) a diferentes concentraciones en peso de la fase inorgánica, correspondientes a 1, 5, 10 y 15 % en peso.

A continuación se presentan las condiciones óptimas para la preparación de las nanofibras híbridas clase I de PMMA + NATiO₂ en arreglo sencillo, así como los resultados obtenidos de las diversas técnicas de caracterización.

4.3.1 Condiciones óptimas para la preparación de las fibras híbridas compuestas por PMMA + NATiO₂

Las condiciones óptimas para la preparación de las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ fueron idénticas a las condiciones con las cuales se prepararon las fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂ (tabla 13), como se puede observar en la tabla 16. Dichas condiciones no fueron alteradas debido a que cada una de las soluciones precursoras presentaban la misma concentración de TiO₂, siendo el tamaño y estructura de la fase inorgánica, la única diferencia.

Tabla 16: Condiciones óptimas en la formación de fibras de PMMA + NATiO₂.

Fibras	Voltaje (kV)	Velocidad de flujo (mL h ⁻¹)	Distancia (cm)
PMMA- 1% en peso NATiO ₂	18	4	16
PMMA- 5% en peso NATiO ₂	18	3.5	16
PMMA- 10% en peso NATiO ₂	18	3	30
PMMA- 15% en peso NATiO ₂	20	3	45

4.3.2 Microscopia electrónica de barrido

La morfología de las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ con distintas concentraciones fue estudiada por SEM usando distintas ampliaciones, como se muestra en la figura 17. Los incisos a y b corresponden a las micrografías de las fibras de PMMA- 1% en peso NATiO₂ a 500 y 1500 aumentos, respectivamente; en donde se pueden apreciar fibras continuas, sin presencia de aglomerados o perlas sobre la estructura cilíndrica formada. El diámetro promedio de las fibras con 1% en peso NATiO₂ fue de 1.51 μm . Los incisos c y d corresponden a las micrografías a 500 y 1500 aumentos de las fibras de PMMA- 5% en peso NATiO₂ en donde, de igual manera podemos observar fibras continuas sin presencia de aglomerados o perlas, cabe señalar que a diferencia de las fibras con 5% en peso de nanopartículas, la presencia de nanoalambres evitó por completo imperfecciones morfológicas en las fibras preparadas, dicho comportamiento se le puede asignar principalmente a la longitud de los nanoalambres (100 nm) que podrían presentar un efecto de alineación en el interior de las fibras de PMMA. Los incisos e y f corresponden a las micrografías de las fibras de PMMA- 10% en peso NATiO₂ a 500 y 1500 aumentos, respectivamente; en donde se pueden apreciar fibras continuas, sin presencia de aglomerados o perlas sobre la estructura cilíndrica formada, con un diámetro promedio de 1.28 μm . Por último, los incisos g y h corresponden a las micrografías de las fibras de PMMA- 15% en peso NATiO₂ a 500 y 1500 aumentos, respectivamente; en donde claramente se puede apreciar la presencia de fibras continuas, con un diámetro promedio de 1.18 μm , sin ningún defecto aparente, a diferencia de las fibras compuestas por PMMA- 15% en peso NPTiO₂ en donde los aglomerados y la presencia de perlas en la morfología de las fibras eran muy notables.

La morfología superficial de las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ se puede estudiar claramente con la ayuda de SEM, de tal forma que se puede afirmar que los NATiO₂ no se encuentran sobre la superficie de las fibras, si no, en su interior.

Los diámetros promedios de las fibras compuestas por PMMA + NATiO₂ se resumen en la tabla 17.

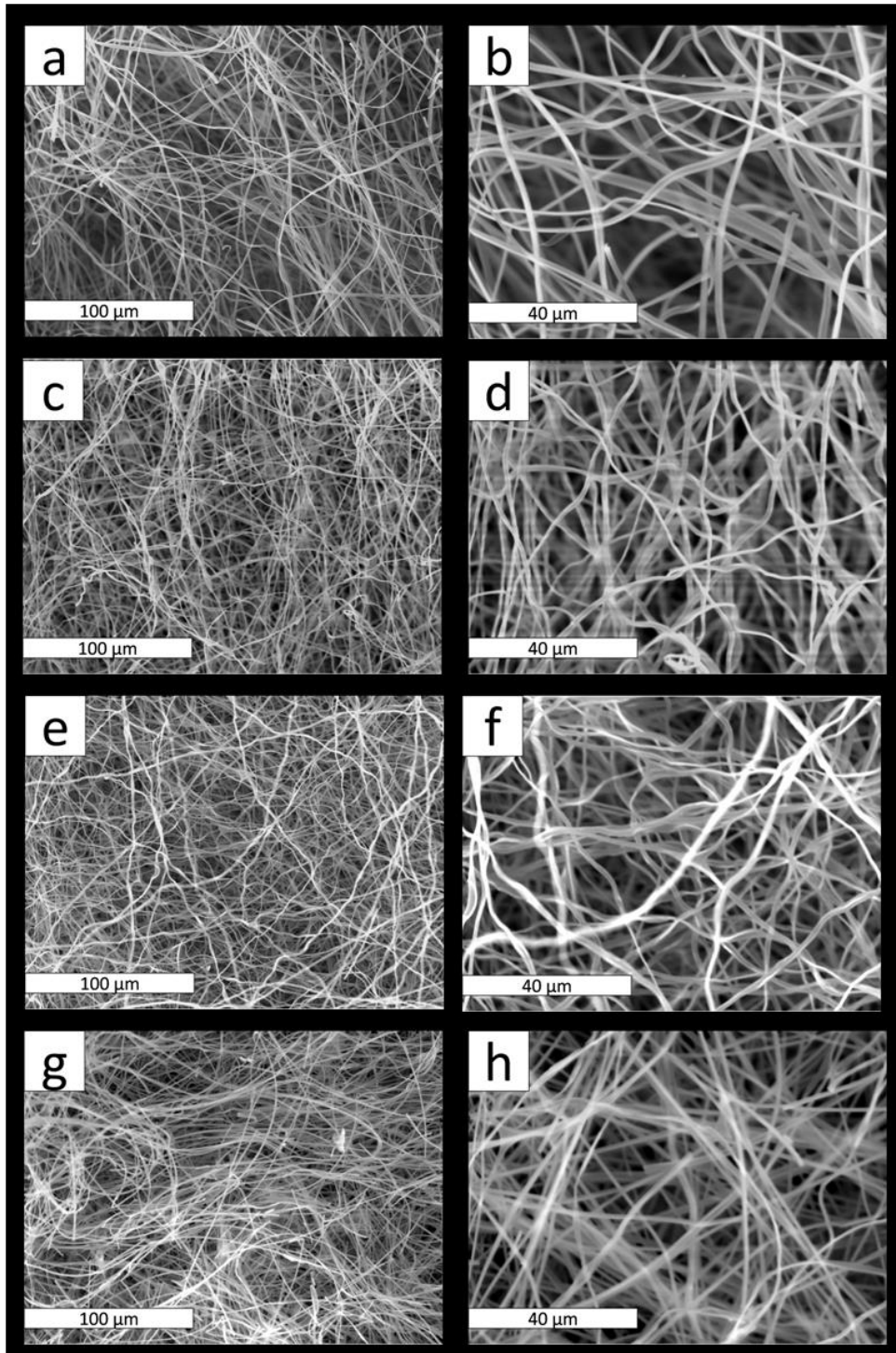


Figura 17: Micrografías de fibras compuestas por PMMA + NATiO_2 , 1% en peso en a) 500x, b) 1500x; 5% en peso en c) 500x, d) 1500x; 10% en peso en e) 500x, f) 1500x; 15% en peso g) 500x, h) 1500x.

Tabla 17: Diámetro promedio de fibras de PMMA + NATiO₂.

Fibras	Diámetro promedio (μm)
PMMA- 1% en peso NATiO ₂	1.51 \pm 0.5
PMMA- 5% en peso NATiO ₂	1.21 \pm 0.34
PMMA- 10% en peso NATiO ₂	1.28 \pm 0.33
PMMA- 15% en peso NATiO ₂	1.18 \pm 0.36

4.3.3 Microscopía electrónica de transmisión

La figura 18 muestra las imágenes obtenidas por TEM a 4000 y 6000 aumentos correspondientes a las fibras de PMMA- 1% en peso NATiO₂ (incisos a y b) y PMMA- 15% en peso NATiO₂ (incisos c y d) con la finalidad de estudiar la distribución y la dispersión de los NATiO₂ en las fibras híbridas de PMMA. En el inciso a se encuentra la microfotografía a 4000x de fibras de PMMA- 1% en peso NATiO₂, en donde podemos observar dos fibras con diámetros de 0.72 μm y 0.85 μm , sin la presencia aparente de NATiO₂, caso similar a las fibras de PMMA- 1% en peso NPTiO₂, presentadas en el inciso a de la figura 14. En el inciso b se presenta la microfotografía de otra fibra de PMMA- 1% en peso NATiO₂ a una ampliación de 6000x, en donde sí se observa la presencia de NATiO₂ en la fibra de PMMA. Comparativamente, los incisos c y d presentan las microfotografías de fibras de PMMA- 15% en peso NATiO₂ a 4000 y 6000 aumentos, respectivamente. En ambos casos se puede reiterar la presencia de NATiO₂ en las fibras híbridas de PMMA, así como una mayor cantidad de los mismos. Cabe destacar que a una concentración del 15% en peso de NATiO₂, las fibras no presentaron aglomerados o perlas en su morfología, como se observó en las imágenes de SEM (figura 13) para las fibras PMMA- 15% en peso NATiO₂, debido a que los NATiO₂ no saturaron las fibras, al contrario, se puede decir que gracias a su estructura alargada, estos brindan estabilidad a la morfología adquirida por las fibras, circunstancia que no sucedió en las fibras compuestas por PMMA- 15% en peso NPTiO₂, las cuales presentaron aglomerados o perlas en su estructura, como se discutió anteriormente.

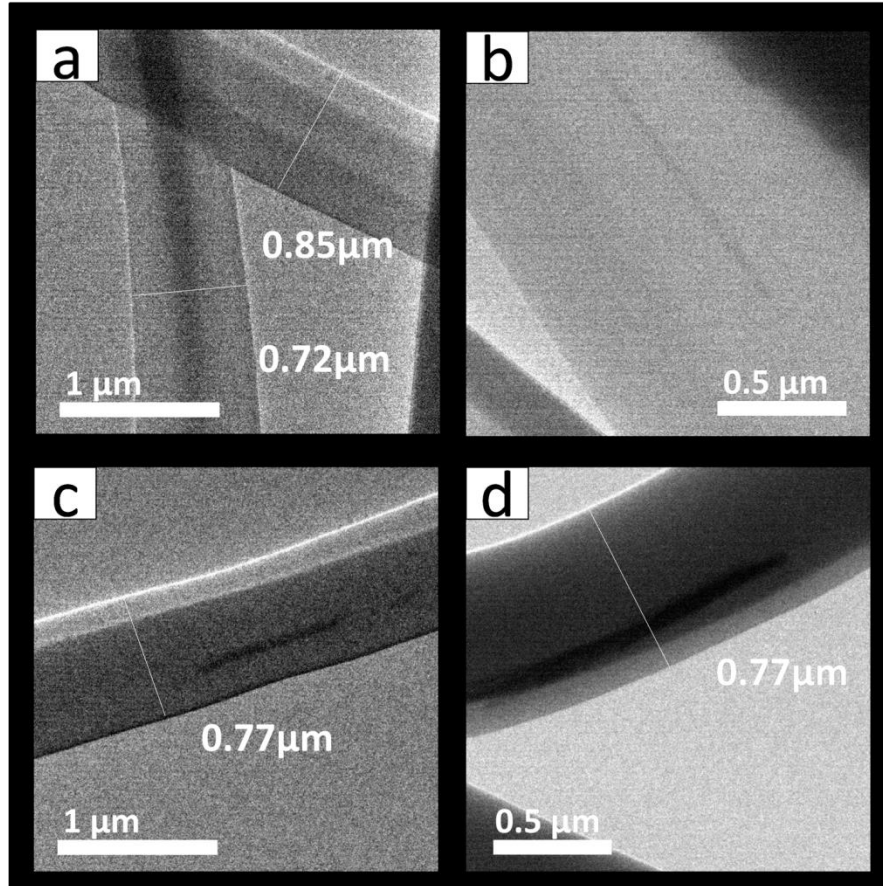


Figura 18: Microfotografías de fibras de PMMA- 1% en peso NATiO₂ en a) 4000x, b) 6000x; fibras de PMMA- 15% en peso NATiO₂ en c) 4000x, d) 6000x.

4.3.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La espectroscopia FTIR de las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ con diferentes concentraciones de la fase inorgánica, fueron llevadas a cabo con la finalidad de corroborar la existencia de ambas fases, orgánica e inorgánica. En el inciso a de la figura 19 se presenta el espectro de las fibras de PMMA en donde destaca la banda de absorción a 1730 cm⁻¹ atribuida a la vibración en el doble enlace C=O de la funcionalidad éster, así como las bandas de absorción a 2945 cm⁻¹ y 2999 cm⁻¹, atribuidas al estiramiento C-H en la cadena de PMMA. En el inciso b se encuentra el espectro FTIR de la fase inorgánica (NATiO₂) en donde destaca la banda de absorción a 505 cm⁻¹ correspondiente a la vibración entre los

enlaces Ti-O-Ti en los nanoalambres [64]. Los incisos c, d, e y f corresponden a las fibras híbridas compuestas por PMMA + NATiO₂ al 1, 5, 10 y 15 % en peso de la fase inorgánica, respectivamente, en donde podemos comprobar la presencia de ambos componentes debido a que en los espectros FTIR de los incisos c, d, e y f aparecen las bandas de absorción características de ambas fases, principalmente la banda de absorción a 1730 cm⁻¹ y la banda de absorción a 505 cm⁻¹, anteriormente mencionada. Cabe señalar que a medida que la concentración de NATiO₂ fue aumentando en las fibras, la banda de absorción encontrada a 505 cm⁻¹ fue adquiriendo mayor intensidad.

La presencia de ambos componentes, orgánico e inorgánico se pudo confirmar por espectroscopia FTIR de las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂, sin embargo, con la ayuda de las micrografías obtenidas en TEM, se manifestó la presencia de las NATiO₂ en las fibras híbridas de PMMA, de tal forma que a medida que se aumentó el % en peso de la fase inorgánica, las colonias de nanoalambres también aumentaron, caso similar con la banda de absorción FTIR característica de los NATiO₂ a 505 cm⁻¹.

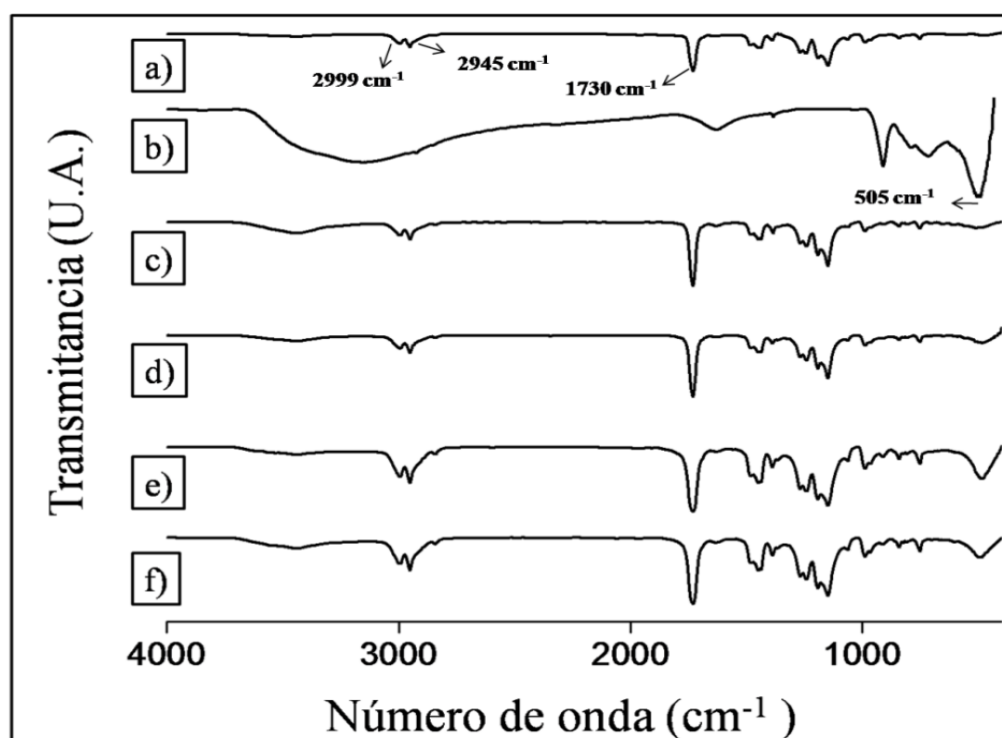


Figura 19: Espectros de infrarrojo de a) fibras de PMMA, b) NATiO₂, c) PMMA- 1% en peso NATiO₂, d) PMMA- 5% en peso NATiO₂, e) PMMA- 10% en peso NATiO₂, f) PMMA- 15% en peso NATiO₂.

4.3.5 Análisis térmico

La figura 20 muestra el análisis de la pérdida de peso en función de la temperatura para las fibras de PMMA y fibras híbridas de PMMA + NATiO₂, con el propósito de comprobar la cantidad de la fase orgánica presente en las fibras. Como se puede observar en la figura 20, todos los termogramas presentan sólo un paso degradativo, sin embargo, la temperatura de degradación máxima fue ligeramente distinta para cada una de las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂, según la concentración de la fase inorgánica. Las fibras de PMMA- 1% en peso NATiO₂ presentaron una temperatura de degradación final a 372.3 °C y un peso total de 1.8% de NATiO₂. Las fibras de PMMA- 5% en peso NATiO₂ presentaron una temperatura de degradación final a 364.4 °C y 4.7% en peso de cenizas, correspondientes a la fase inorgánica. Las fibras de PMMA- 10% en peso NATiO₂ y PMMA- 15% en peso NATiO₂ presentaron una temperatura de degradación final a 372.9 °C y 370.4 °C, así como 9.4% y 13.7 % en peso de cenizas, respectivamente. De manera visual, en la figura 20 se puede percibir el recorrimiento de los termogramas de las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ hacia temperaturas mayores, demostrando que la presencia de NATiO₂ en las fibras PMMA aumentó su estabilidad térmica, de la misma manera que ocurrió con la presencia de NPTiO₂, sin embargo, se logró una diferencia de la temperatura de degradación final aun mayor entre las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ que para las fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂, comparadas con las fibras de PMMA puro, correspondiente a aproximadamente 12 °C. Si correlacionamos la morfología de las fibras de PMMA + NATiO₂ (figuras 17 y 18) podemos concluir hasta este momento que el aumento en la temperatura final de degradación fue consistente con la morfología de las fibras, es decir, una morfología suave, sin presencia de aglomerados o perlas en las fibras, permite una distribución adecuada de los NATiO₂, permitiendo las posibles interacciones entre ambas fases y así mejor la estabilidad térmica, como se discutió para las fibras de PMMA + NATiO₂.

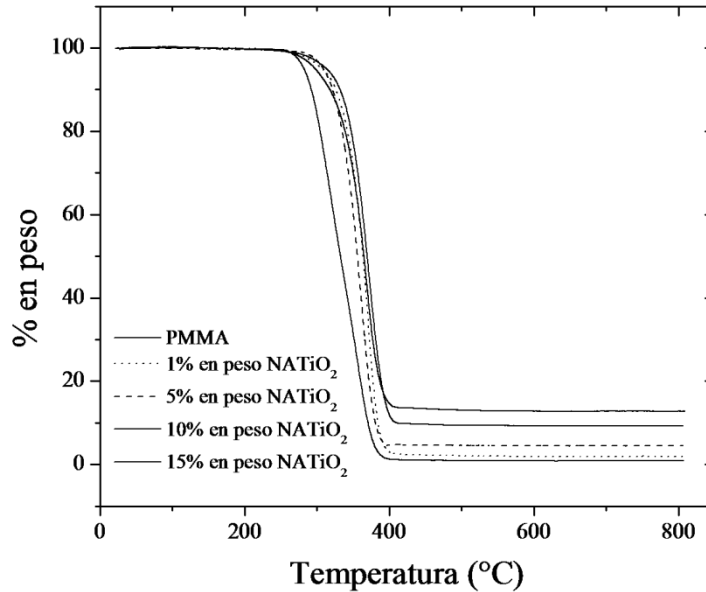


Figura 20: Termogramas de fibras de PMMA + NATiO₂.

4.3.6 Pruebas micromecánicas

Las pruebas micromecánicas de las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ se realizaron con el propósito de estudiar el efecto que ocasiona la presencia de los NATiO₂ en las propiedades micromecánicas de las fibras de PMMA. En la tabla 18 se resumen los resultados obtenidos de los ensayos de pruebas micromecánicas realizados para las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ comparadas con las propiedades de las fibras de PMMA puro.

Como se puede observar en la tabla 18, todas las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ presentaron mejores propiedades micromecánicas, sin embargo, el mayor esfuerzo de cedencia lo presentaron las fibras de PMMA- 1% en peso NATiO₂ lo que sugiere que un contenido del 1% en peso de nanoalambres aumenta la capacidad de las fibras para soportar una mayor cantidad de esfuerzo aplicado antes de su deformación permanente. Las fibras de PMMA- 15% en peso NATiO₂ fueron las que tuvieron el esfuerzo de cedencia más cercano al de las fibras de PMMA puro, lo que nos indica que a una concentración pequeña de NATiO₂ existe una buena dispersión, de tal forma que refuerzan las fibras de PMMA. De la misma manera, las fibras de PMMA- 1% en peso NATiO₂ presentaron la magnitud

mayor del módulo de elasticidad, lo que significa que las membranas fibrosas con una concentración del 1% en peso de NATiO₂ aumentaron la rigidez del material,

Tabla 18: Propiedades micromecánicas de fibras de PMMA y PMMA + NATiO₂.

Fibras	Esfuerzo de cedencia (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)	Deformación a la fractura (%)
PMMA	0.028 ± 0.007	0.034 ± 0.008	0.54 ± 0.23	10.31 ± 2.19
PMMA- 1% en peso NATiO ₂	0.306 ± 0.11	0.32 ± 0.11	3.84 ± 0.93	17.12 ± 3.48
PMMA- 5% en peso NATiO ₂	0.13 ± 0.009	0.14 ± 0.009	2.62 ± 0.71	16.33 ± 0.77
PMMA- 10% en peso NATiO ₂	0.089 ± 0.024	0.13 ± 0.047	2.1 ± 0.66	19.8 ± 4
PMMA- 15% en peso NATiO ₂	0.06 ± 0.02	0.08 ± 0.03	1.6 ± 0.64	15.41 ± 1.62

4.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las membranas fibrosas híbridas compuestas por PMMA y TiO₂

La actividad fotocatalítica de las membranas fibrosas híbridas clase I y clase II compuestas por PMMA y TiO₂ se evaluó con la degradación de una solución de azul de metileno (2.9×10^{-5} M) bajo radiación UV. La fotodegradación de azul de metileno se midió principalmente con el cambio de la banda de absorción característica a 660 nm del espectro UV-Vis. En las figuras 21 y 22 se presentan los espectros de absorción UV-Vis de la degradación fotocatalítica de azul de metileno medidos en un intervalo de tiempo de cuatro horas hasta un máximo de 28 horas de radiación con luz UV, para los distintos materiales preparados. Los incisos a y b de la figura 21 corresponden específicamente a los espectros de absorción UV-Vis de las fibras híbridas, PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1 V/V y PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 4:1 V/V, respectivamente. Los incisos c, d, e y f corresponden a los espectros de absorción UV-Vis de las fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂ con 1, 5, 10 y 15 % en peso de la fase inorgánica. En la figura 22 se presentan los

espectros de absorción UV-Vis de la fotodegradación de azul de metileno, para las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ con 1, 5, 10 y 15 % en peso de la fase inorgánica.

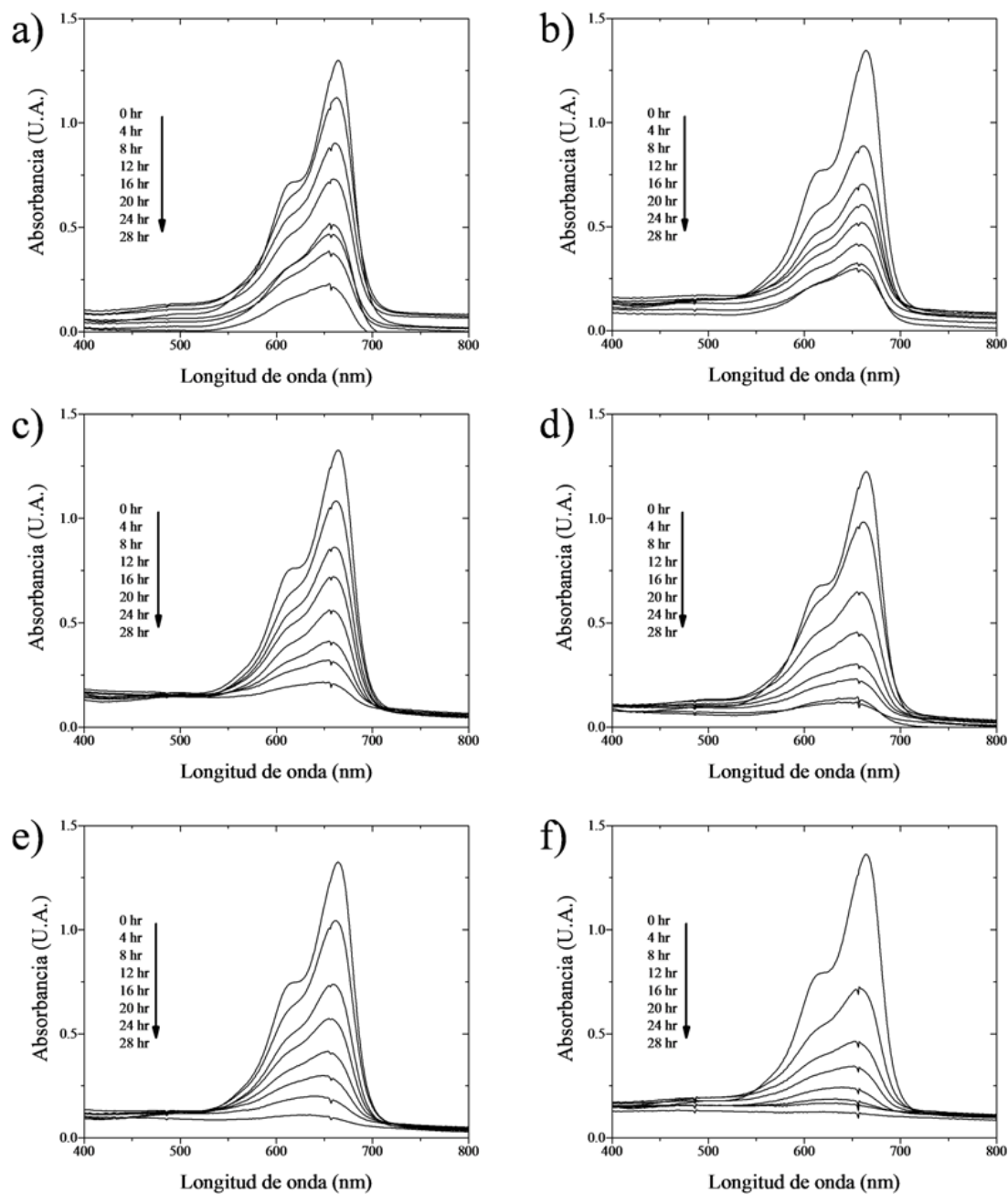


Figura 21: Espectros de absorción UV-Vis de la fotodegradación de azul de metileno (2.9×10^{-5} M) a) fibras híbridas 2:1 V/V, b) fibras híbridas 4:1 V/V, c) PMMA- 1% en peso NPTiO₂, d) PMMA- 5% en peso NPTiO₂, e) PMMA- 10% en peso NPTiO₂, f) PMMA- 15% en peso NPTiO₂.

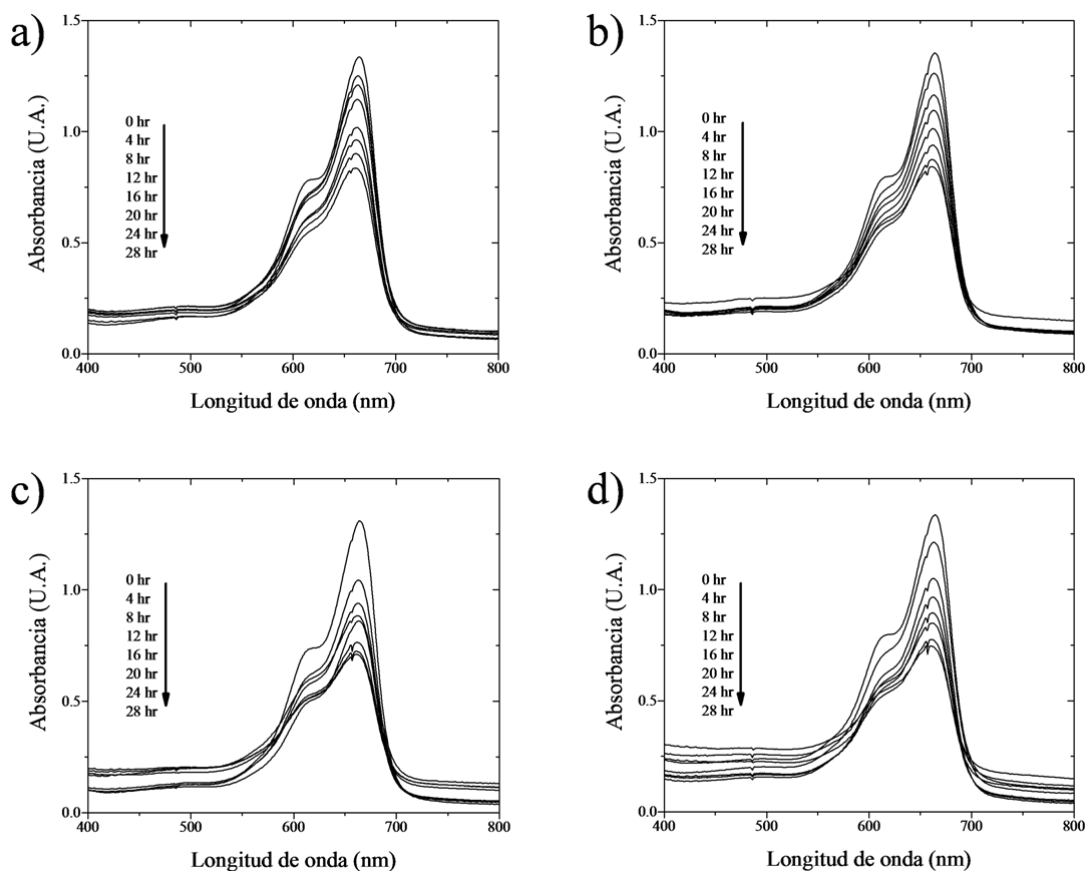


Figura 22: Espectros de absorción UV-Vis de la fotodegradación de azul de metileno ($2.9 \times 10^{-5} \text{ M}$) a) PMMA- 1% en peso NATiO_2 , b) PMMA- 5% en peso NATiO_2 , c) PMMA- 10% en peso NATiO_2 , f) PMMA- 15% en peso NATiO_2 .

Como se mencionó anteriormente, los espectros de absorción UV-Vis de las figuras 21 y 22 presentan el efecto fotodegradativo de la fase inorgánica al estar expuesto a radiación UV, sobre el azul de metileno. Todos los espectros de absorción presentan el mismo comportamiento, a medida que el tiempo de radiación UV aumenta, la banda de absorción característica a 660 nm disminuye, debido a que la acción fotocatalítica del TiO_2 presente en las fibras de PMMA, es promovida. La banda de absorción característica del azul de metileno, encontrada en aproximadamente 660 nm se debe a la transición electrónica del estado π al estado π^* ocasionado por el doble enlace presente en el cromóforo de la molécula de azul de metileno, de tal forma que el cambio presente en esta banda de absorción indica que los radicales oxidrilos generados por la excitación del TiO_2

bajo radiación UV, atacan principalmente al cromóforo de la molécula de azul de metileno. Por otra parte, los grupos laterales de la molécula de azul de metileno son conocidos como auxóchromos y son grupos funcionales que no absorben en la región del espectro entre el ultravioleta y visible pero ocasionan un efecto de desplazamiento de las bandas de absorción del cromóforo hacia longitudes de onda mayores, así como de incrementar su intensidad. En la figura 23 se presenta la estructura química del azul de metileno, con su respectivo cromóforo y auxóchromo.

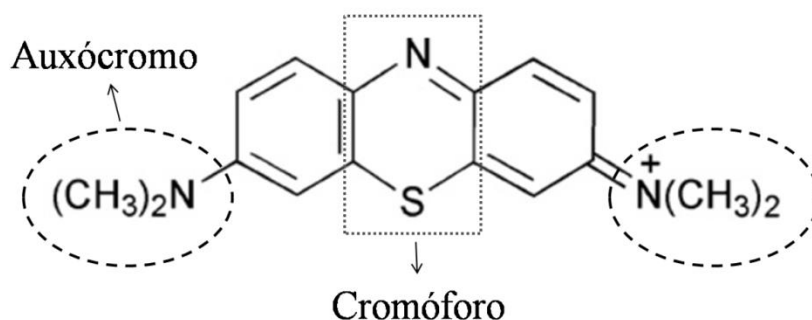


Figura 23: Estructura química del azul de metileno.

En los incisos a y b de la figura 21 se puede apreciar un comportamiento similar de ambos espectros de absorción UV-Vis para la fotodegradación de azul de metileno de las fibras híbridas, lo que nos indica que la diferencia entre la relación V/V de la solución híbrida precursora presente en las fibras híbridas, no afectó considerablemente la actividad fotocatalítica de estas. En los incisos c, d, e y f de la figura 21 se puede apreciar que a medida que la concentración de NPTiO_2 aumentó en las fibras híbridas, la señal a 660 nm de los espectros de absorción UV-Vis, disminuyó con respecto al aumento del tiempo de radiación UV.

En los incisos a, b, c y d de la figura 22 se puede apreciar un comportamiento similar al observado en los espectros de absorción UV-Vis de la figura 21, sin embargo, el efecto fotocatalítico de las fibras híbridas de $\text{PMMA} + \text{NATiO}_2$ sobre la fotodegradación de azul de metileno, no fue tan apreciable como en el caso de las fibras híbridas y las fibras

híbridas de PMMA + NPTiO₂, posiblemente debido a que la anafase del TiO₂ se encontró en menor proporción que las otras fases cristalinas posibles del compuesto inorgánico.

Las figuras 24 y 25 presentan la eficiencia de fotodegradación del azul de metileno para los tres materiales híbridos preparados, fibras híbridas clase II, fibras híbridas clase I, (PMMA + NPTiO₂ y PMMA + NATiO₂).

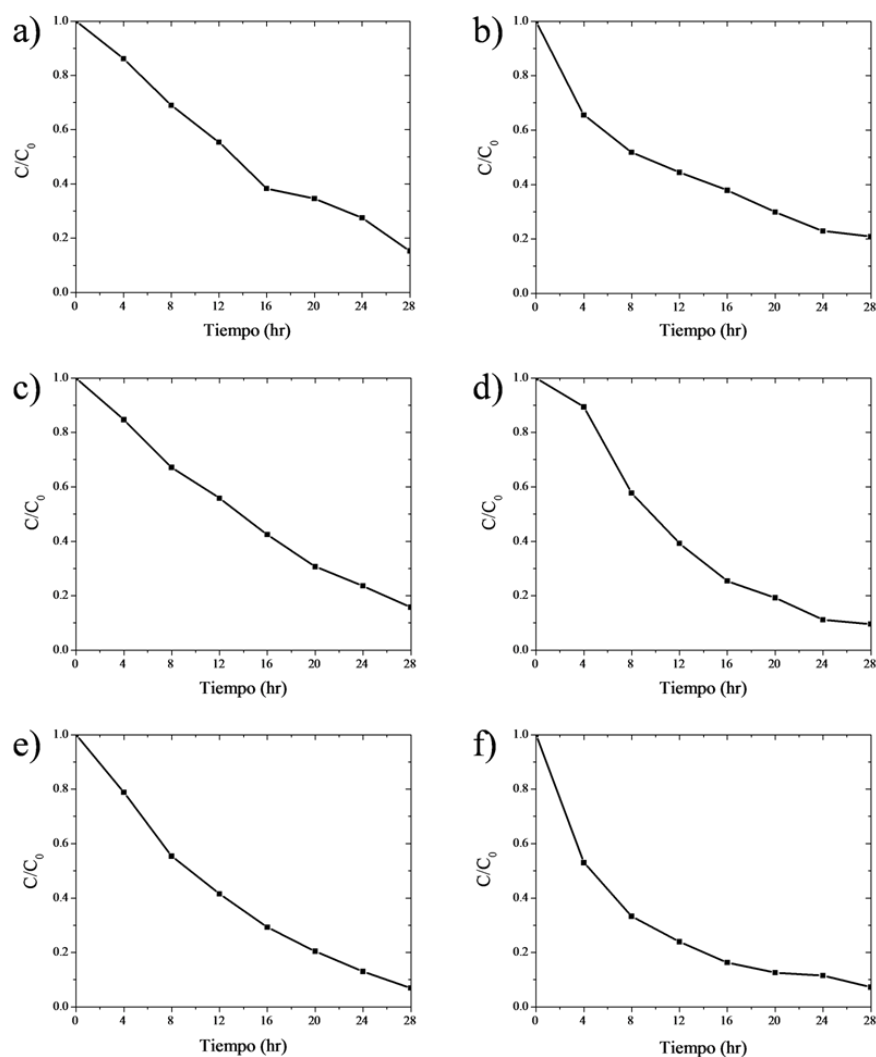


Figura 24: Gráficos de eficiencia de la fotodegradación de azul de metileno a) fibras híbridas 2:1 V/V, b) fibras híbridas 4:1 V/V, c) PMMA- 1% en peso NPTiO₂, d) PMMA- 5% en peso NPTiO₂, e) PMMA- 10% en peso NPTiO₂, f) PMMA- 15% en peso NPTiO₂.

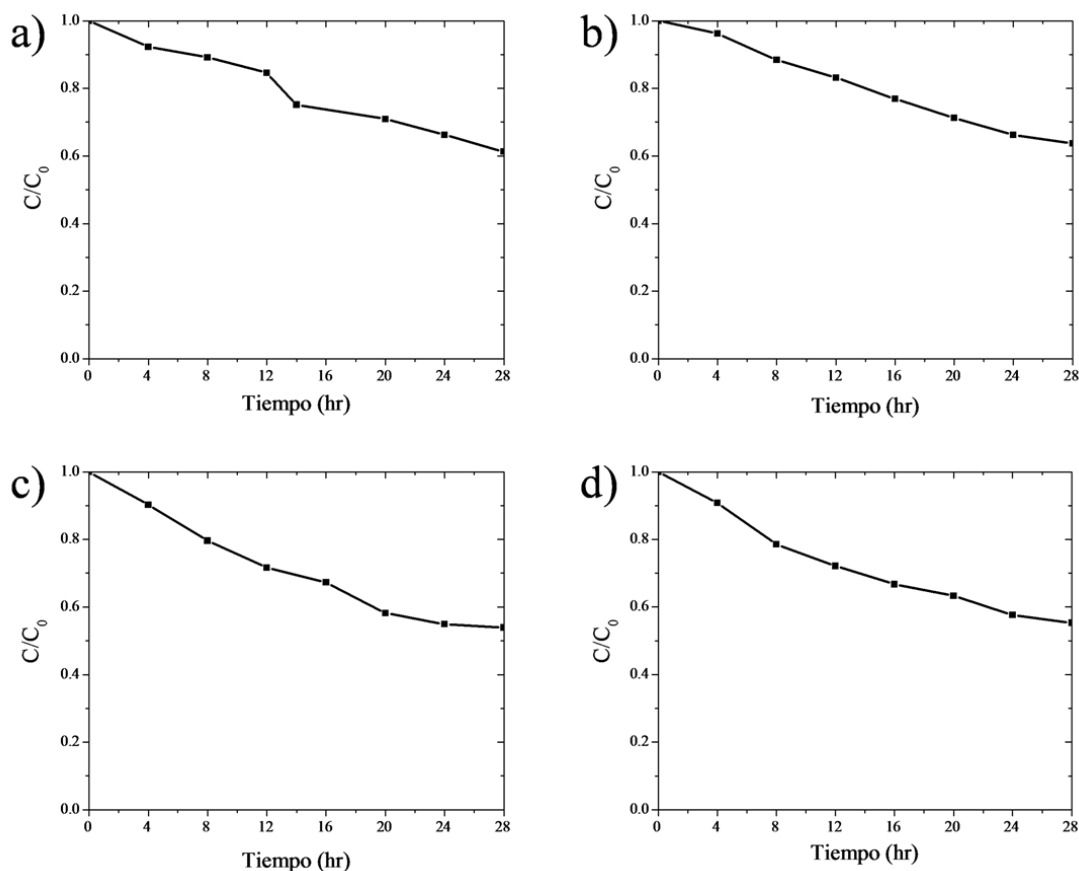


Figura 25: Gráficos de eficiencia de la fotodegradación de azul de metileno a) PMMA- 1% en peso NATiO₂, b) PMMA- 5% en peso NATiO₂, c) PMMA- 10% en peso NATiO₂, f) PMMA- 15% en peso NATiO₂.

En los incisos a y b de la figura 24 se pueden apreciar los gráficos de eficiencia de las fibras híbridas de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1 V/V y PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 4:1 V/V, para la fotodegradación de azul de metileno, respectivamente. La eficiencia de fotodegradación para las fibras híbridas con una relación 2:1 V/V al culminar las 28 horas fue de 85% aproximadamente, mientras que para las fibras híbridas con una relación 4:1 V/V fue de aproximadamente 80%, la diferencia del 5% entre ambas fibras híbridas se debe principalmente a la cantidad de solución híbrida precursora presente en las fibras, debido a que es en la solución híbrida precursora donde encontramos el TiO₂, así como el SiO₂ del TMSPM. Al parecer, la morfología adquirida por las fibras híbridas no afectó de

manera negativa a la eficiencia fotodegradativa, debido a que las fibras híbridas con una relación 2:1 V/V fueron las que presentan mayor eficiencia, así como tendencia a formar aglomerados entre ellas, provocando la obtención de diámetros grandes con una desviación estándar mayor que las fibras híbridas con relación 4:1 V/V.

Los incisos c, d, e y f de la figura 24 corresponden a los gráficos de eficiencia de la fotodegradación de azul de metileno para las fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂ con 1, 5, 10 y 15 % en peso de la fase inorgánica, respectivamente. La eficiencia de fotodegradación obtenida por las fibras con 1% en peso NPTiO₂ al culminar las 28 horas de fotorreacción fue de aproximadamente de 85%, así mismo, la eficiencia de las fibras con 5% en peso NPTiO₂ fue de 91%. El 94% y 93% de eficiencia fueron para las fibras con 10 y 15% en peso NPTiO₂, respectivamente. Se puede observar que a medida que la concentración de NPTiO₂ fue aumentando en las fibras, la eficiencia fotodegradativa también lo hizo, sin embargo, en las fibras híbridas con mayor concentración de NPTiO₂ la eficiencia no fue la mayor, posiblemente por la presencia de aglomerados de NPTiO₂ en las fibras formadas, cabe señalar que la diferencia entre la eficiencia de estas fibras y la de mayor eficiencia fotodegradativa, es decir, las fibras con 10% en peso NPTiO₂, fue muy pequeña, de apenas 1%.

En la figura 25 se encuentran los gráficos de eficiencia de la fotodegradación de azul de metileno para las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ después de 28 horas de fotorreacción, el inciso a corresponde a las fibras con 1% en peso NATiO₂, el inciso b corresponde a las fibras con 5% en peso NATiO₂ y los incisos c y d corresponden a las fibras con 10% en peso NATiO₂ y con 15% en peso NATiO₂, respectivamente. La eficiencia obtenida en el inciso a fue de aproximadamente del 39%, así como 37%, 47% y 45% para las fibras con 5% en peso NATiO₂, 10% en peso NATiO₂, 15% en peso NATiO₂, respectivamente. Como se mencionó con anterioridad, el posible motivo por el cual las fibras híbridas de PMMA + NATiO₂ presentaron las eficiencias de fotodegradación menores, se puede deber a la fase cristalina del TiO₂ presente en los nanoalambres, quizá existe una menor proporción de anafase que de rutilo o brookita.

En su investigación Luan y Hu [66] propusieron un mecanismo de degradación para la molécula de azul de metileno por acción de un fotocatalizador distinto al TiO₂, el

$\text{Fe}_2\text{BiSbO}_7$ como se muestra en la figura 26. El mecanismo de fotodegradación propuesto por este grupo de investigación se puede utilizar para explicar el efecto fotocatalítico del TiO_2 en nuestro trabajo de investigación debido a que los diversos fotocatalizadores inorgánicos trabajan de una forma similar al producir su efecto fotocatalítico. Cabe resaltar que este mecanismo de fotodegradación apoya la hipótesis de degradación presentada con anterioridad en esta misma sección.

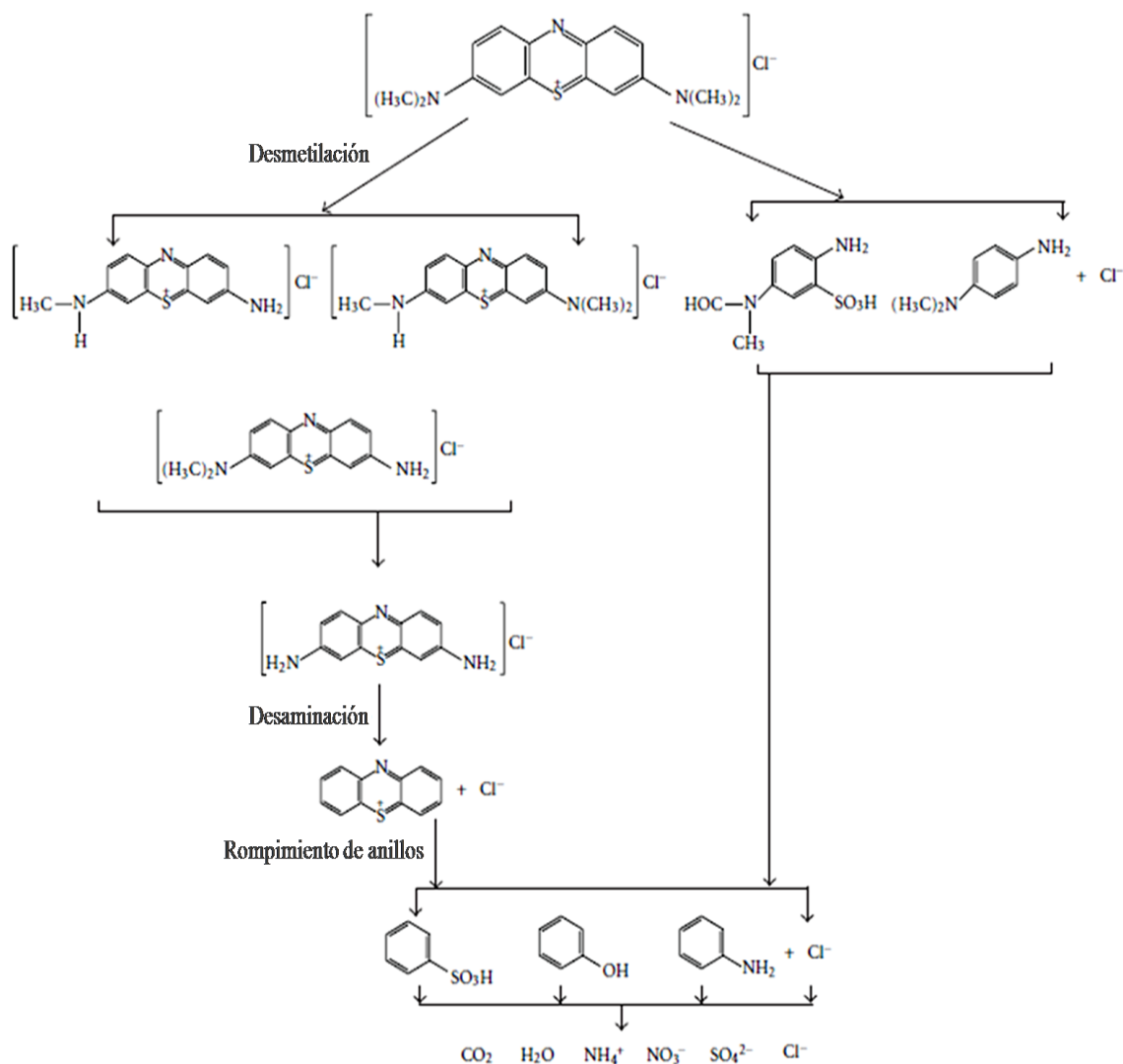


Figura 26: Mecanismo de degradación fotocatalítica de azul de metileno propuesto por Luan y Hu [66].

En la figura 26 se observa que la fotodegradación de azul de metileno da inicio por el ataque de los radicales hidroxilo a la parte cromófora o la parte auxócroma de la molécula, formando productos intermedios como: azure B, azure A, azure C, tionina, fenotiazina, azul de leucometileno, N, N- dimetil- 1, 4- fenilendiamina, fenol y anilina. La molécula de azul de metileno se convierte en nuevas especies orgánicas que se pueden mineralizar en productos inorgánicos tales como, iones de SO_4^{2-} , iones de NO_3^- , CO_2 y agua.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Las condiciones óptimas para la preparación de tres tipos de materiales híbridos (clase I y II) a base de PMMA y TiO₂ fueron encontradas. Se prepararon dos tipos nuevos de materiales compuestos por fibras híbridas con estructura núcleo coraza de PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 2:1 V/V y PMMA/ MMA: TMSPM: TiO₂ 4:1 V/V, ambos materiales presentaron fibras con diámetros y morfología diferente entre ellos, rigiéndose principalmente por la concentración de la solución híbrida presente en las fibras. Por otra parte, se prepararon fibras híbridas de PMMA + NPTiO₂ con una concentración del 1% en peso, 5% en peso, 10% en peso y 15% en peso de la fase inorgánica, en donde se observó que la morfología adquirida por las fibras depende principalmente de la concentración de NPTiO₂ encontradas en las fibras preparadas. Por último, se prepararon fibras híbridas en arreglo sencillo de PMMA y NATiO₂ con una concentración de 1, 5, 10 y 15% en peso de la fase inorgánica, en donde se observó que la morfología adquirida por las fibras depende principalmente de la concentración de NATiO₂, al igual que con las fibras híbridas y las fibras con NPTiO₂.

Los análisis realizados por FTIR demostraron la presencia de ambos componentes, orgánico e inorgánico en las fibras híbridas de PMMA + TiO₂. El análisis térmico de las fibras híbridas clase II demostró que tanto el PMMA como la solución híbrida están presentes en las fibras de núcleo coraza. El análisis térmico de las fibras híbridas clase I de PMMA con NPTiO₂, así como aquellas con NATiO₂, corroboró la concentración en % en peso de la fase inorgánica en las fibras, de igual forma se demostró que una concentración del 5% en peso NPTiO₂ en las fibras, aumentó aproximadamente 10 °C la estabilidad térmica del material y 12 °C para las fibras con 10 % en peso NATiO₂. Las pruebas micromecánicas demostraron que la presencia del TiO₂ (a bajas concentraciones) en las fibras híbridas clase I de PMMA aumentan el módulo de elasticidad de los materiales preparados al ser comparados con el módulo de elasticidad de las fibras de PMMA puro; sin embargo, el efecto más sobresaliente sobre la rigidez de las fibras fue encontrado en las

fibras híbridas clase II con una relación 4:1 V/V gracias a la interacción entre el grupo acrilato y el titanio.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los tres materiales híbridos con diferentes concentraciones de TiO_2 puso en evidencia la eficiencia fotodegradativa del azul de metileno, del mismo modo, se encontró que las fibras híbridas de PMMA + 10% en peso NPTiO_2 presentaron la mayor eficiencia fotodegradativa, con un 94% de eliminación del colorante en solución acuosa.

RECOMENDACIONES

Estudiar la estructura cristalina de NATiO_2 por difracción de rayos X, con la finalidad de conocer las estructuras cristalinas presentes en dichas nanoestructuras.

Se recomienda preparar nuevas fibras híbridas con una concentración superior al 15% en peso de NATiO_2 , así como evaluar sus propiedades fotocatalíticas.

Realizar el diseño de un reactor en donde se pueda efectuar la fotodegradación de diferentes tipos de contaminantes.

Preparar nuevas fibras híbridas clase I y II a partir de otros fotocatalizadores, como óxido de cinc (ZnO) o sulfuro de cadmio (CdS).

REFERENCIAS

- [1]. Ramakrishna, Seeram, y otros. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Singapore : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.
- [2]. Ondarçuhu, T y Joachim, C. *Drawing a single nanofibre over hundreds of microns*. Europhys 1998.
- [3]. Feng, L, y otros. *Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial*. Advanced Materials. 2002, págs. 1857-1860.
- [4]. Ma, Peter X y Zhang, Ruiyun. *Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix*. Journal of Biomedical Materials Research. 1999, págs. 60–72.
- [5]. Stanger, Jon, Tucker, Nick y Staiger, Mark. *Electrospinning*. RAPRA REVIEW REPORTS. 2005. págs. 3-4.
- [6]. Cooley, J.F. 692631 USA, 1902.
- [7]. Zeleny, John. *The Electrical Discharge from Liquid Points, and A Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at their Surfaces*. Physical Review. 1914.
- [8]. Taylor , Geoffrey Ingram. *Disintegration of Water Drops in an Electric Field*. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical and Sciences. 1964.
- [9]. Taylor, Geoffrey Ingram. *The force exerted by an electric field on a long cylindrical conductor*. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences. 1965.
- [10]. Taylor, Geoffrey Ingram. *Electrically Driven Jets*. Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences. 1969.
- [11]. Doshi, Jayesh y Reneker, Darrell. *Electrospinning process and applications of electrospun fibers*. Journal of Electrostatics. 1995, págs. 151-160.
- [12]. Huang, Zheng Ming, y otros. *A review on polymer nanofibres by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composites Science and Technology. 2003, págs. 2223-2253.
- [13]. Goh, Yi-Fan, Shakir, Imran y Hussain, Rafaqat. *Electrospun fibers for tissue engineering, drug delivery, and wound dressing*. Journal of Materials Science. 2013, págs. 3027-3054.

- [14]. Li, D y Xia, Y. *Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?*. Advanced Materials. 2004, págs. 1151-1170.
- [15]. Dong, Zexuan, Kennedy, Scott y Wu, Yiquan. *Electrospinning materials for energy-related applications and devices*. Journal of Power Sources. 2011, págs. 4886-4904.
- [16]. Lee, K H, y otros. *The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers*. Polymer. 2003, págs. 4029-4034.
- [17]. Zhao, Shengli , y otros. *Electrospinning of ethyl–cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions*. Journal of Applied Polymer Science. 2004 , págs. 242-246.
- [18]. Deitzel , J.M, y otros. *The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles*. Polymer. 2001, págs. 261-272.
- [19]. Demir , M.M, y otros. *Electrospinning of polyurethane fibers*. Polymer. 2002, págs. 3303-3309.
- [20]. Zong, Xinhua, y otros. *Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes*. Polymer. 2002 , págs. 4403–4412.
- [21]. Jarusuwannapoom, Teeradech , y otros. *Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers*. European Polymer Journal. 2005, págs. 409–421.
- [22]. Rutledge, G C, y otros. *Electrostatic Spinning and Properties of Ultrafine Fibers*. Massachusetts : National Textile Center, 2001.
- [23]. Yuan, Xiaoyan, y otros. *Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning*. Polymer International. 2004 , págs. 1704-1710.
- [24]. Kessick, Royal, Fenn, John y Teppe, Gary. *The use of AC potentials in electro spraying and electrospinning processes*. Polymer. 2004, págs. 2981–2984.
- [25]. Liu, Haiqing y Hsieh, You Lo. *Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate*. Journal of Polymer Science. 2002, págs. 2119–2129.
- [26]. Mo, X M, y otros. *Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation*. Biomaterials. 2004, págs. 1883-1890.
- [27]. Zhao, Shengli , y otros. *Electrospinning of ethyl–cyanoethyl cellulose/ tetrahydrofuran solutions*. Journal of Applied Polymer Science. 2004, págs. 242–246.
- [28]. Buchko, Christopher , y otros. *Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films*. Polymer. 1999 , págs. 7397–7407.

- [29]. Megelski, Silke, y otros. *Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers*. *Macromolecules*. 2002, págs. 8456–8466.
- [30]. Ayutsede, Jonathan, y otros. *Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning. Part 3: characterization of electrospun nonwoven mat*. *Polymer*. 2005 , págs. 1625–1634.
- [31]. Lee, Joon Seok, y otros. *Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning*. *Issue Journal of Applied Polymer Science*. 2004 , págs. 1638–1646.
- [32]. Bognitzki, Mikhail, y otros. *Preparation of fibers with nanoscaled morphologies: Electrospinning of polymer blends*. *Polymer Engineering & Science*. 2001 , págs. 982–989.
- [33]. Casper , Cheryl, y otros. *Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process*. *Macromolecules*. 2004, págs. 573–578.
- [34]. Wu, Hui, y otros. *Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications*. *Journal of Advanced Ceramics*. 2012, págs. 2-23.
- [35]. Guan, Hongyu , y otros. *A novel method for making CuO superfine fibres via an electrospinning technique*. *Inorganic Chemistry Communications*. 2003, págs. 1409–1411.
- [36]. Greiner, A y Wendorff, J H. *Functional Self-Assembled Nanofibers by Electrospinning*. *Advance Polymer Science*. 2008, págs. 107–117.
- [37]. Piperno, S, y otros. *PMMA nanofibers production by electrospinning*. *Applied Surface Science*. 2006, págs. 5583-5586.
- [38]. Qian, Yong Fang, y otros. *Electrospinning of Polymethyl Methacrylate Nanofibres in Different Solvents*. *Iranian Polymer Journal*. 2010, págs. 123-129.
- [39]. Chuangchote, Surawut, Sagawa, Takashi y Yoshikawa, Susumu. *Electrospinning of Poly (vinyl pyrrolidone): Effects of Solvents on Electrospinnability for the Fabrication of Poly (p -phenylene vinylene) and TiO₂ Nanofibers*. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, págs. 2777-2791.
- [40]. Pant, Hem Raj, y otros. *Electrospun nylon-6 spider-net like nanofiber mat containing TiO₂ nanoparticles: a multifunctional nanocomposite textile material*. *Journal of hazardous materials*. 2011, págs. 124-130.
- [41]. Thavasi V, Singh G, y Ramakrishna S. *Electrospun nanofibers in energy and environmental applications*. *Energy & Environmental Science*. 2008, págs. 205-221.

- [42]. Song, Mi Yeon, y otros. *Electrospun TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells*. Nanotechnology. 2004, págs. 1861-1865.
- [43]. Yang, Lijun y Leung, Wallace Woon-Fong. *Application of a bilayer TiO₂ nanofiber photoanode for optimization of dye-sensitized solar cells*. Advanced materials. 2011, págs. 4559-4562.
- [44]. Zhang, Xiwang, y otros. *TiO₂ nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water*. Journal of Membrane Science. 2008, págs. 44-51.
- [45]. Agarwal, Seema, Greiner, Andreas y Wendorff, Joachin. *Electrospinning of Manmade and Biopolymer Nanofibers-Progress in Techniques, Materials, and Applications*. Advanced Functional Materials. 2009, págs. 2863-2879.
- [46]. Alves, Annelise Kopp, y otros. *Nanomaterials and Catalysis*. 2010, págs. 94-116.
- [47]. Hamadani, Masood, Akbari, Ahmad y Jabbari, Vahid. *Electrospun titanium dioxide nanofibers: Fabrication, properties and its application in photo-oxidative degradation of methyl orange (MO)*. Fibers and Polymers. 2011, págs. 880-885.
- [48]. Li, Heping, y otros. *Diameter-Dependent Photocatalytic Activity of Electrospun TiO₂ Nanofiber*. Journal American Ceramic Society. 2010, págs. 2503–2506.
- [49]. Koleva, Milena . *Poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. Technical University of Gabrovo.
- [50]. Macwan, D. P., Dave, Pragnesh N y Chaturvedi, Shalini. *A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications*. Journal of Materials Science. 2011, págs. 3669-3686.
- [51]. Garcés Giraldo, Luis Fernando, Mejía Franco, Edwin Alejandro y Santamaría Arango, Jorge Julián. *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. Revista Lasallista de investigación , Vol. 1.
- [52]. Hanke, Larry. *Handbook Of Analytical Methods For Materials*. Plymouth. 2001, págs. 35-39.
- [53]. Hanke, Larry. *Handbook Of Analytical Methods for Materials*. Plymouth. 2001.
- [54]. Muñoz Guerra, S. *Microscopia electrónica de transmisión y difracción de electrones*. 1991, págs. 161-163.
- [55]. Nájera Luna, Alma Leticia. *Preparación de fibras por electrohilado y su caracterización*. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora. 2010.

- [56]. Fox, M y Whitesell, J. *Química Orgánica*. México DF : Editorial Pearson. 2000.
- [57]. Skoog, Douglas, Holler, James y Crouch, Stanley. *Analisis Instrumental*. McGraw-Hill. 1992.
- [58]. Morrison, R y Boyd, R. *Química Orgánica*. México DF : Pearson Education. 1998.
- [59]. Huitron Gamboa, Jesús Alberto. *Preparación y caracterización de elastomeros compuestos de polibutadieno y polipirrol*. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora. 2014.
- [60]. Suarez, M F y Compton, R G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999.
- [61]. Askeland, D R y Pchulé, P P. *Ciencia e Ingenieria de los Materiales*. 4a. Ed.
- [62]. Du, Weichuan, y otros. *High Refractive Index Films Prepared from Titanium Chloride and Methyl Methacrylate via a Non-Aqueous Sol-Gel Route*. Shanghai, China : Journal of Sol-Gel Science and Technology Vol. 34. 2005, págs. 227–231.
- [63]. Wen Chang, Chen, y otros. *Synthesis and characterization of trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania hybrid optical thin films*. Taipei, Taiwan : Journal of materials chemistry. 1999.
- [64]. Ngo, Van Giang, y otros. *Synthesis of hybrid TiO₂ nanoparticles with well-defined poly(methyl methacrylate) and poly(tert-butyl dimethylsilyl methacrylate) via the RAFT process*. Polymer. 2009, págs. 3095-3102.
- [65]. Friederich, B. Laachachi, A. Ferriol, M. y otros. *Improvement of Thermal Stability and Fire Behaviour of pmma by a (Metal Oxide Nanoparticles / Ammonium Polyphosphate / Melamine Polyphosphate) Ternary System*.
- [66]. Luan, Jingfel y Hu, Zhitlan. *Synthesis, Property Characterization, and Photocatalytic Activity of Novel Light- Responsive Photocatalyst*. International Journal of Photoenergy. 2012.

ANEXOS

Presentación de cartel relacionado con el trabajo de tesis.

1. XVIII REUNIÓN UNIVERSITARIA DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES (RUIM) realizada en la ciudad de Hermosillo, Sonora del 20 al 22 de noviembre de 2013. Se presentó el siguiente cartel: “Preparación y caracterización de membranas por la técnica de electrohilado, compuestas por polimetilmetacrilato y dióxido de titanio”. Ohlmaier-Delgadillo, F., Castillo-Ortega, M. M.
2. XXVI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO realizado en la ciudad de Coatzacoalcos, Veracruz del 6 al 9 de noviembre de 2013. Se presentó el siguiente cartel: “Preparación y caracterización de membranas por la técnica de electrohilado, compuestas por polimetilmetacrilato y dióxido de titanio”. Ohlmaier-Delgadillo, F., Castillo-Ortega, M. M., Ramírez-Bon, R.