

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE NANOFIBRAS DE
PET ELECTROHILADAS POR TRATAMIENTO CON
NANOPARTÍCULAS DE WO₃.”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

JUAN PABLO ALVARADO MAGUEYAL

DIRIGIDA POR

DRA. CLAUDIA ELENA PÉREZ GARCÍA

CODIRIGIDA POR

DRA. LILIANA LICEA JIMENEZ

Santiago de Querétaro, Querétaro, 2022



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de
Información



Modificación de la superficie de nanofibras de PET
electrohiladas por tratamiento con nanopartículas de
WO₃

por

Juan Pablo Alvarado Magueyal

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](#).

Clave RI: FQLIC-279312-0323-123

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
RESUMEN	
1 ANTECEDENTES	1
1.1 NANOMATERIALES	1
1.1.1 Introducción	1
1.1.2 Nanopartículas metálicas	1
1.1.2.1 Definición	1
1.1.3 Nanopartículas de WO ₃	2
1.1.3.1 Introducción	2
1.1.3.2 Propiedades ópticas	2
1.1.3.3 Toxicidad	4
1.2 NANOCOMPUESTOS CONTENIENDO NANOPARTÍCULAS DE WO ₃	5
1.2.1 Nanocompuestos poliméricos	5
1.2.2 Matrices poliméricas	6
1.2.3 Aplicación del WO ₃ como material fototérmico	7
1.3 ELECTROHILADO DE LAS FIBRAS	8
1.3.1 Conceptos básicos	8
1.3.2 Proceso de electrohilado	12
1.3.2.1 Parámetros físicos de la solución del polímero	13
1.3.2.2 Condiciones de procesamiento	13
a) Tensión superficial	13
b) Volatilidad del solvente	14
c) Humedad relativa	14

d) Temperatura ambiente	15
e) Conductividad	15
f) Voltaje	17
g) Velocidad de alimentación	18
h) Distancia entre la aguja y el colector	19
1.3.2.3 Relación de los parámetros físicos y de procesamiento de la solución con la morfología de las nanofibras	19
1.3.3 Aplicación de nanofibras de PET	20
a) Nanotubos de tereftalato de polietileno (PET) electrohilado para aplicaciones biomédicas	20
b) Estudio comparativo de los efectos antimicrobianos de las nanopartículas de óxido tungsteno y las fibras de nanocompuestos de óxido de tungsteno en patógenos virales y bacterianos adquiridos en el hospital	21
c) Nanofibras de (PET) electrohiladas como nuevo adsorbente para la extracción en fase micro sólida de cromo (VI) en muestras de agua ambiental	22
d) Síntesis y caracterización de nanofibras compuestas de trióxido de tungsteno/poli anilina/poliacrilonitrilo para su aplicación como contraelectrodo de DSSC	22
1.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRAS	23
1.4.1 Introducción	23
1.4.2 Análisis termo gravimétrico (ATG)	23
1.4.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	23
1.4.4 Espectroscopía UV-Vis y espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	24
1.4.5 Mapeo elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS)	24
2 HIPÓTESIS	26

3	OBJETIVOS	27
	3.1 Objetivo general	27
	3.2 Objetivos específicos	27
4	METODOLOGÍA	28
	4.1 Material	28
	4.1.2 Reactivos	28
	4.1.3 Equipos	28
	4.2 Métodos y diseño experimental	29
	4.2.1 Preparación de la solución polimérica de PET/ WO ₃	29
	4.2.2 Determinación del diagrama de operaciones Voltaje –Flujo de alimentación para el electrohilado	30
	4.2.3 Entrecruzamiento de las nanofibras	31
	4.2.4 Caracterizar las nanofibras obtenidas mediante análisis termogravimétrico (ATG), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	31
	4.2.5 Estudiar las interacciones específicas de las nanopartículas de WO ₃ con la matriz polimérica en las nanofibras obtenidas, mediante un análisis por difracción de rayos-X (XRD)	31
5	RESULTADOS	32
	5.1 Preparación de las muestras y Determinación del diagrama de operaciones Voltaje – Flujo de Alimentación	32
	5.2 Caracterización mediante análisis termogravimétrico (ATG)	32
	5.3 Caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	34
	5.3.1 FTIR de la muestra WO ₃	35
	5.3.2 FTIR de la muestra PET	35
	5.3.3 FTIR de la muestra PW5, PW8 y PW10	36

5.4	Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)	37
5.4.1	Muestras de las fibras PW5	38
5.4.2	Muestras de las fibras PW8	39
5.4.3	Muestras de las fibras PW10	41
5.5	Análisis para mapeo elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS)	43
5.5.1	Análisis elemental PW8	43
5.5.2	Análisis elemental PW10	45
6	DISCUSIÓN	47
6.1	Preparación de las muestras y Determinación del diagrama de operaciones Voltaje – Flujo de Alimentación	47
6.2	Caracterización mediante análisis termogravimétrico (ATG)	48
6.3.1	FTIR de la muestra WO ₃	49
6.3.2	FTIR de la muestra PET	50
6.3.3	FTIR de la muestra PW5, PW8 y PW10	50
6.4	Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)	51
6.4.1	Muestras de las fibras PW5	51
6.4.2	Muestras de las fibras PW8	51
6.4.3	Muestras de las fibras PW10	52
6.5.1	Análisis elemental PW8	52
6.5.2	Análisis elemental PW10	53
7	CONCLUSIONES	54
8	PERSPECTIVAS	55
9	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Comparación de los métodos de procesamiento para la obtención de nanofibras.	9
2	Ventajas y desventajas de los métodos de procesamiento de nanofibras.	10
3	Efecto del método de procesamiento, el material y el solvente en la dimensión de las nanofibras.	11
4	Concentraciones porcentuales de PET / WO ₃ .	29
5	Parámetros de prueba para la determinación del diagrama de operaciones Voltaje – Flujo de alimentación.	30
6	Resumen de las bandas para el espectro IR de las fibras PW5, PW8 y PW10.	37
7	% de los elementos en PW8.	43
8	% de los elementos en PW10 (a).	45
9	% de los elementos en PW10 (b).	46

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura		Página
1	Espectros de transmitancia de las películas delgadas de WO ₃ pulverizadas a diferentes temperaturas del sustrato.	3
2	Espectros de absorción UV-vis de WO _{2.72} / PLA con (0-7 % en peso de nanopartículas de WO _{2.72}).	4
3	Relación entre el diámetro de la fibra y el área superficial.	8
4	Esquema del proceso de electrohilado.	13
5	Diagrama esquemático para la formación de poros en nanofibras producidas por electrohilado e imágenes de MEB de las fibras de polimetilmetacrilato (PMMA) con diferente humedad: (a) 15–25 %, (b) 26–40 %, (c) 41– 55 %, (d) 56–70 %, (e) sección transversal de fibra no porosa y (f) sección transversal de fibra porosa.	15
6	(a - c) Imágenes digitales que muestran la deformación en tres etapas de la gota de polivinilpirrolidona bajo la influencia del aumento del campo eléctrico. El dibujo (d - f) muestra el mecanismo del efecto de las cargas sobre las gotas poliméricas. La aplicación de alto voltaje a la solución de polímero retenida por su tensión superficial crea una carga en la superficie del líquido	16
7	Espectro FTIR para recocido de película delgada de WO ₃ con diferentes temperaturas.	24
8	Espectro de difracción de rayos x para las fibras PMMA/WO ₃ con una concentración al 4 % en peso de WO ₃ .	25
9	Figura 9. Espectro de difracción de rayos x para las fibras PMMA/WO ₃ con una concentración al 2 % en peso de WO ₃ .	25

10	Diagrama Voltaje – Flujo de alimentación a 15 cm de distancia del colector.	32
11	Termograma de las muestras PW5, PW8 y PW10.	33
12	Termograma de la muestra PW5.	33
13	Termograma de la muestra PW8.	33
14	Termograma de la muestra PW10.	34
15	Espectro IR del nanopolvo de óxido de tungsteno.	35
16	Espectro IR de la muestra de PET reciclado.	35
17	Espectro IR de las muestras PW5, PW8 y PW10.	36
18	Diámetro de las fibras PW5 (20 % PET / 0 % WO ₃) a 10 000x.	38
19	Imagen de MEB de la muestra PW5 a 2 500x.	39
20	Imagen de MEB de la muestra PW5 a 10 000x.	39
21	Imagen de MEB de la muestra PW8 a 250x.	39
22	Diámetro de las fibras PW8 (20 % PET / 6 % WO ₃) a 2500x (sección 1).	40
23	Diámetro de las fibras PW8 (20 % PET / 6 % WO ₃) a 2 500x (sección 2).	40
24	Imagen de MEB de la muestra PW10 a 1 500x.	41
25	Imagen de MEB de la muestra PW10 a 100x.	41
26	Imagen de MEB de la muestra PW10 a 1 000x.	42
27	Diámetro de las fibras PW10 (30 % PET / 2 % WO ₃) a 3 500x.	42
28	Sección de muestra para el mapeo de la fibra PW8.	43

29	Mapeos de la muestra PW8 en las secciones (a) 001, (b) 002, (c) 003.	44
30	Sección 1 de muestra para el mapeo de la fibra PW10.	45
31	Mapeos de la sección 1 de la muestra PW10 en las secciones (a) 001, (b) 002, (c) 003, (d) 004, (e) 005.	46
32	Sección 2 de muestra para el mapeo de la fibra PW10.	46
33	Mapeos de la sección 2 de la muestra PW10 en las secciones (a) 001, (b) 002, (c) 003, (d) 004.	47

RESUMEN

Las nanofibras de PET (polietilen tereftalato) han surgido como materiales fibrosos importantes para reforzar o modificar matrices poliméricas. Han atraído una gran atención debido a su comportamiento, destacando sus excelentes propiedades mecánicas, pues pueden soportar carga, aumentan la tenacidad y la resistencia a la abrasión, además de una reciclabilidad satisfactoria, lo que presenta una solución al problema de contaminación global. Sin embargo, las nanofibras compuestas destinadas a desarrollar aún más sus posibilidades multifuncionales y mejorar sus propiedades físicas y químicas han ganado mayor campo, por ejemplo, el desarrollo de materiales fototérmicos eficientes, antisépticos o bactericidas, y en la fabricación de celdas solares. En el trabajo desarrollado se doparon fibras de con un óxido inorgánico (óxido de tungsteno (VI)), mediante la técnica de electrohilado, y se evaluaron sus propiedades ópticas, térmicas y microestructurales. Por sus propiedades este material tiene uso potencial en el rendimiento de la evaporación de agua impulsada por luz solar, en el área de tratamiento de aguas, debido a las características del óxido para obtener energía mediante la absorción en el espectro IR.

Se obtuvo como resultado fibras compuestas de escala nanométrica en su forma PET/WO₃, mediante un método que utiliza cloroformo y ácido trifluoroacético como solventes. Este método presentó pocos errores en la estructura de las nanofibras las cuales se encuentran en un diámetro entre 700 a 1600 nm.

ANTECEDENTES

1.1 NANOMATERIALES

1.1.1 Introducción

La nanotecnología surge en el siglo XIX como solución a problemas como el suministro de agua limpia, eficiencia energética de energías renovables, tratamientos contra enfermedades, entre otros (Ramakrishna y col., 2005).

Los nanomateriales pueden producirse en ambientes naturales y de laboratorio, los naturales pueden ser producidos por animales o en eventos como supernovas. Numerosas reacciones están involucradas, abarcando desde métodos simples como la síntesis asistida por ligandos orgánicos, tal es el caso de la síntesis de nanopartículas de oro y plata utilizadas como aleantes en metales, y hasta métodos más actuales como el ensamblaje de nanopartículas utilizando métodos instrumentales (métodos analíticos que se basan en la medición de las propiedades físicas de los analitos utilizando equipos electrónicos), teniendo estos mayor relevancia en el ámbito médico, en búsqueda de que sean capaces de replicar la función de órganos y tejidos (Barhoum y Hamdy, 2018).

1.1.2 Nanopartículas metálicas

1.1.2.1 Definición

Podemos definir una nanopartícula metálica a aquellas partículas cuyo tamaño entra dentro del rango de nanómetros (1×10^{-9} m) (Naito y col., 2018), aunque esta definición difiere tanto de los materiales como el campo de aplicación que se mencione, pues en algunos casos solo se consideran nanopartículas aquellas que entran en el rango de 1 a 100 nm, donde las propiedades físicas de los sólidos cambian drásticamente, bajo este marco, debemos recordar que las partículas empleadas en este trabajo cuentan con un tamaño por debajo de los 100 nm.

1.1.3 Nanopartículas de WO₃

1.1.3.1 Introducción

En las últimas décadas, se ha estudiado una variedad de nanomateriales, entre ellos nanomateriales de metales nobles, materiales a base de carbono, polímeros conductores y nanopartículas semiconductoras. Se hace énfasis en los óxidos metálicos, ya que sus fuertes propiedades de fotoabsorción en el amplio rango de longitud de onda de la región NIR (mayor a 700 nm) los hacen adecuados para diversas aplicaciones, a diferencia de las ya mencionadas, estas se centran en la conversión de luz a calor, pues se ha comprobado que el calor generado se puede aplicar a campos como la terapia fototérmica (Wang y col., 2017), la evaporación del agua (Wang, 2018), la fotocatalisis (Wang y col., 2017), dispositivos electrocrómicos (Liao y col., 2007), blindaje NIR (Li y col., 2016) y aplicaciones relacionadas con la energía (Liu y col., 2018).

A diferencia de la forma a macroescala, la nanoestructuración del WO₃ puede mejorar el rendimiento de este material proporcionando propiedades físicas y químicas únicas. A continuación, se muestra una comparación entre un material a macroescala y el nanoestructurado (Zheng y col., 2011):

- i) Aumento en la superficie - volumen produciendo un mayor número de interacciones físicas y químicas.
- ii) Energías superficiales significativamente modificadas, que permiten el ajuste de las propiedades del material, puesto que las especies atómicas cercanas a la superficie tienen diferentes enlaces estructurales a los que se presentan en la forma a macroescala.
- iii) Efectos de confinamiento cuántico, debido al tamaño intrínsecamente pequeño de los materiales nanoestructurados, que influye significativamente en el transporte de carga, la estructura de la banda electrónica y las propiedades ópticas.

1.1.3.2 Propiedades ópticas

Dentro de la región visible las propiedades del WO₃ están dominadas por el umbral de absorción, que está definido por la energía de banda prohibida del material (Zheng y col., 2011).

Comparando las bandas prohibidas del WO₃ nanoestructurado Chang M. (Chang y col., 2007) encontró un desplazamiento hacia el azul en comparación con la forma a macroescala, con valores reportados que varían ampliamente de $E_g = 2,60$ a $3,25$ eV.

Por lo tanto, el WO₃ (en su forma estequiométrica) es esencialmente transparente a la mayoría de las longitudes de onda visibles con un tinte ligeramente amarillo para muestras de banda prohibida más pequeñas, que absorben parte del espectro azul (valores superiores a 480nm).

Se puede observar un espectro de transmisión óptica típico para WO₃ nanoestructurado en la Figura 1. Con un borde de absorción claro evidente en longitudes de onda ultravioleta (UV) a azul (Gullapalli y col., 2010).

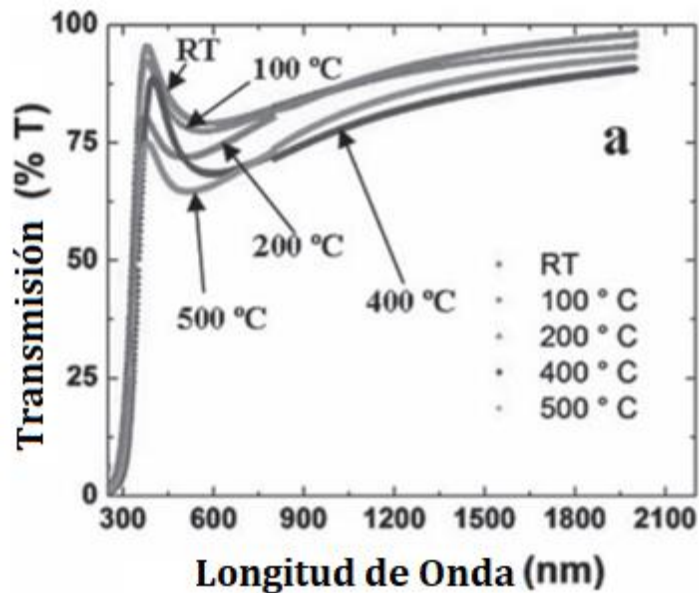


Figura 1. Espectros de transmitancia de las películas delgadas de WO₃ pulverizadas a diferentes temperaturas del sustrato (Gullapalli y col., 2010).

Por otro lado, los WO_x (no estequiométricos) deficientes en oxígeno son en su mayoría de color verde claro, lo que es provocado por un pico de absorción amplio adicional en el infrarrojo con una ventana de transmisión que permanece en el espectro azul-verde (rango de 427 a 570 nm). Este pico de absorción adicional se debe a la transferencia de electrones de W⁶⁺ a W⁵⁺ (Zheng y col., 2011). Este caso

es observable en el trabajo de Chala T. (Chala y col., 2018) pues sus fibras después de la adición del WO_x presentan una banda de absorción aproximadamente a 550 nm, con un incremento de la fotoabsorción hacia la región del infrarrojo cercano (Figura 2).

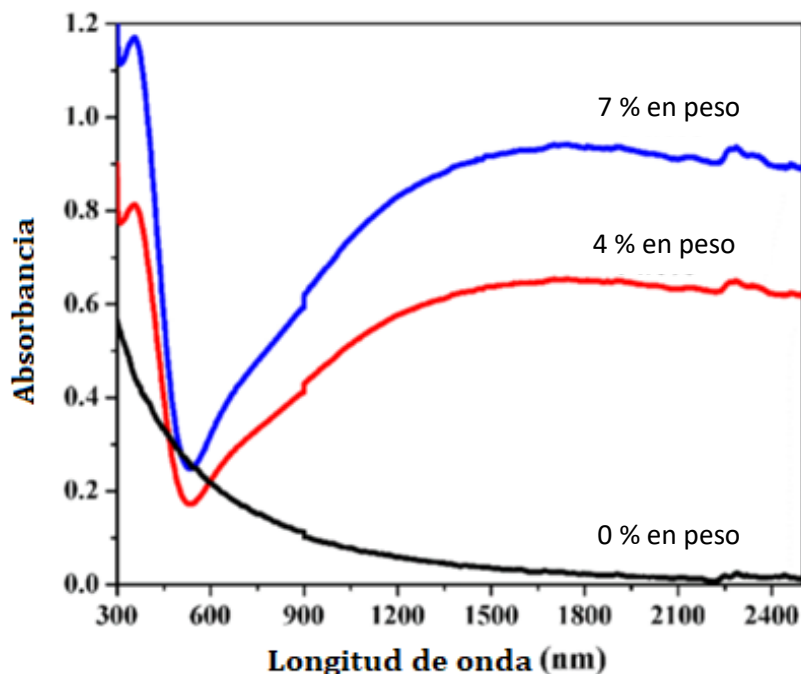


Figura 2. Espectros de absorción UV-vis de $WO_{2.72}$ / PLA con (0-7 % en peso de nanopartículas de $WO_{2.72}$) (Chala y col., 2018).

1.1.3.4 Toxicidad

Dado que uno de las posibles aplicaciones de este estudio es la aplicación de las nanofibras como material fototérmico en la evaporación de agua para su posterior consumo humano y debido a que se ha descubierto que muchas nanopartículas producen genotoxicidad, los estudios de genotoxicidad son obligatorios para evaluar la toxicidad y reducir las preocupaciones de consumir este tipo de agua con un nulo grado de producir enfermedades genéticas.

Haciendo una evaluación del óxido de tungsteno en ratas (Chinde y col., 2017) estudiaron el efecto de dichas partículas tras una exposición oral aguda, concluyendo que la toxicidad oral fue mayor a 2000 mg por cada kilogramo de peso corporal, con lo que el WO_3 es clasificado (según la directriz 420 de la OCDE y el Sistema

Globalmente Armonizado) dentro de la categoría 5, los cuales están destinados a permitir la identificación de sustancias de ensayo que presentan un riesgo de toxicidad aguda relativamente bajo. Es por ello que, en caso de que la hipótesis se cumpla y se realicen los experimentos correspondientes a la medición de la tasa de evaporación de agua, se recomienda evaluar dicha agua mediante IR y Uv-Vis para confirmar la ausencia o baja concentración de WO_3 .

1.2 NANOCOMPUESTOS CONTENIENDO NANOPARTÍCULAS DE WO_3

1.2.1 Nanocompuestos poliméricos

Los materiales poliméricos se encuentran presentes en gran parte de nuestra vida. Pueden encontrarse con más de una especie de polímeros y, por lo tanto, pueden denominarse sistemas multicomponentes. Los compuestos orgánicos e inorgánicos son una clase de materiales multicomponentes a base de polímeros que han atraído un interés considerable de los investigadores porque a menudo exhiben propiedades inesperadas derivadas de sus constituyentes, sin embargo, estas propiedades varían dependiendo la escala del constituyente, ya sea micro o macro.

Cuando estos constituyentes se encuentran de manera macro hablamos de un nanocompuesto polimérico, el cual es un material compuesto que comprende una matriz polimérica y una fase dispersiva inorgánica que tiene al menos una dimensión a escala nanométrica.

El número de estudios llevados a cabo para caracterizar tales estructuras poliméricas multicomponentes a escala nanométrica (en lo sucesivo denominadas "nanocompuestos") ha aumentado significativamente en las últimas décadas.

Se sabe que los rellenos de partículas de tamaño nanométrico, por ejemplo, nanopartículas de negro de carbón y sílice, forman híbridos con polímeros orgánicos, que muestran un aumento significativo en sus módulos elásticos y dinámicos, resistencia, conductividad térmica y eléctrica (Naito y col., 2018).

Una comprensión profunda de la "relación estructura-propiedad" en las nanoestructuras poliméricas es de gran importancia para las aplicaciones industriales de estas, realizar estudios básicos ayudará a diseñar nuevos materiales poliméricos

con propiedades físicas superiores que satisfagan los diversos requisitos de las industrias.

Así, los estudios morfológicos de los nanocompuestos poliméricos multicomponentes se han llevado a cabo por diversos métodos experimentales, especialmente por microscopía.

1.2.2 Matrices poliméricas

Entre la variedad de matrices poliméricas en las que se puede incorporar nanopartículas metálicas, se optó por el uso de PET, pues el uso de este material principalmente en el envasado de bebidas en botella juega un papel importante en la contaminación a nivel mundial, un artículo publicado por la European Polymer Journal (Sang y col., 2020) presenta que la producción anual mundial de PET para el año 2020 ascendía a más de 70 millones de toneladas, y más de 10 millones de toneladas contribuyen al desecho de plásticos anual, donde aquellos plásticos no reciclados terminan siendo desechado en vertederos y al mar, esto presenta una problemática ambiental pues dichos plásticos terminan formando parte del agua potable en forma de micro plásticos (MP), a su vez, los hallazgos sobre los efectos citotóxicos de los MP en las células humanas son un incentivo para investigar una forma útil y aplicable de reutilizar PET.

Recientes publicaciones de Chala T. (Chala y col., 2018) y Ahmed H. (Ahmed y col., 2021) presentan métodos novedosos y sencillos para la producción de nanofibras.

Chala T. (Chala y col., 2018) utilizando un método conocido como electrohilado por fundición, ácido poli – láctico (PLA) como matriz y un agregado en la superficie con WO_3 como aditivo para mejorar sus propiedades químicas. Por su parte Ahmed H. (Ahmed y col., 2021) utiliza el método de electrohilado convencional para producir nanofibras de PET, en este, disuelven el polímero en una mezcla de ácido trifluoroacético y diclorometano, sin embargo, en estudios más recientes, se ha optado por cambiar el diclorometano por un solvente de estructura similar, es así que Hussain N. (Hussain y col., 2021) proponen el uso de cloroformo, pues este tiene una menor constante dieléctrica, a partir de lo cual podemos deducir que se necesitará menor cantidad de energía eléctrica para transformar este material en conductor, a

su vez el cloroformo cuenta con una tensión superficial menor a la del diclorometano, lo que implica que, si relacionamos el voltaje aplicado a la solución con esta tensión superficial, se logra una mayor facilidad para romper el cono de Taylor a voltajes más bajos, lo que evitará el goteo de la solución, formando un hilo más estable. Cabe mencionar que el concepto de cono de Taylor y goteo serán explicados a mayor detalle en la sección 1.3.2.

Podemos reafirmar esto basados en la comparación realizada por (Awokoya y col., 2015), quienes en su estudio analizan la estabilidad de las fibras de PET fabricadas con diferentes solventes, entre los que además de cloroformo y diclorometano, podemos encontrar dimetil sulfóxido y pentano. Finalmente concluyen que la estabilidad dependía fuertemente del tipo de solvente, demostrando que la mayor interacción se logró con el uso de cloroformo.

Dado que el objetivo de este estudio no busca una interacción química si no física entre el PET y el WO_3 , se realizó una adaptación entre las técnicas de (Chala y col., 2018) y (Hussain y col., 2021) para la obtención de las nanofibras requeridas en este estudio.

1.2.3 Aplicación del WO_3 como material fototérmico

Entre varios nanomateriales fototérmicos activos, los basados en óxido de tungsteno son de particular interés debido a sus fuertes resonancias de plasma de superficie local (LSPR), que dan lugar a una fuerte fotoabsorción en una amplia gama de longitudes de onda de la región infrarroja cercana (NIR) (Eijiro y col., 2011). Debido a estas propiedades (Hua y col., 2016) reportaron que estos materiales son ampliamente aplicables en el área de evaporación de agua mediante energía solar, pues el espectro NIR y Vis compone casi el 40 % de la energía solar total, pudiendo así generar vapor de agua limpio.

(Chala y col., 2018) reportaron en sus fibras de WO_3 un aumento de temperatura promedio de $15.1^\circ C$ después de 3 minutos de irradiación, variando de acuerdo al % de WO_3 agregado a la superficie de las fibras, obteniendo así un resultado promedio para la obtención de agua limpia de $3.11 \text{ kg} / \text{m}^2\text{h}$, demostrando así el amplio

potencial para las aplicaciones en conversión fototérmica de energía, tales como destilación, desalinización y evaporación de agua.

1.3 ELECTROHILADO DE FIBRAS

1.3.1 Conceptos Básicos

El estudio, producción y caracterización de las nanofibras, forman parte de una rama de la nanotecnología. Debido al amplio campo de aplicación que estas presentan, es necesario aclarar que en el ámbito químico se define una fibra como los filamentos producidos artificialmente a partir de materiales macromoleculares artificiales o naturales. La mezcla única de las propiedades como gran área superficial y flexibilidad proporcionadas por las fibras, las hacen un material favorecido para aplicaciones donde se busca una porosidad elevada.

[Entre las características más destacables de las nanofibras, se encuentran su amplia área superficial por unidad de masa. En la Figura 3 Se muestra la relación entre el área superficial y el diámetro de las fibras, por ejemplo, para las nanofibras que poseen un diámetro de 1 μm , les corresponde un área superficial aproximada de 5 m^2/g (Ramakrishna y col., 2005).

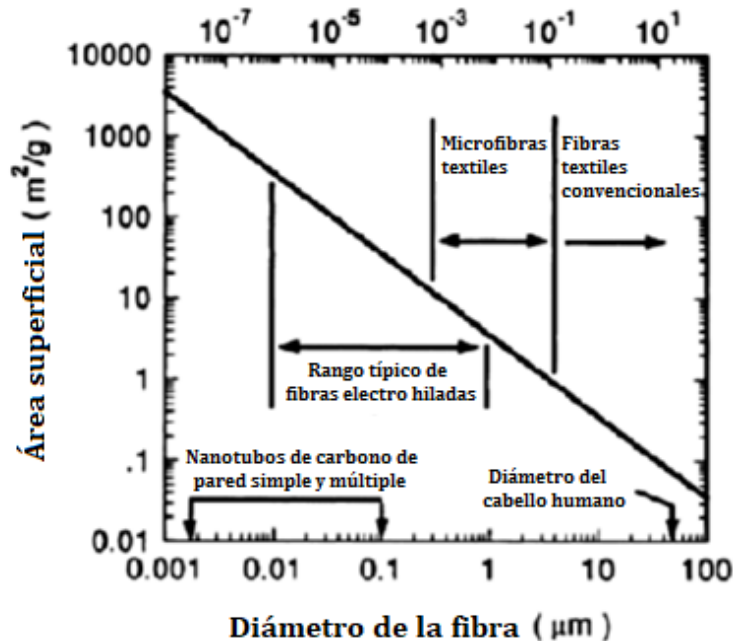


Figura 3. Relación entre el diámetro de la fibra y el área superficial (Ramakrishna y col., 2005).

Las nanofibras a base de polimeros pueden ser fabricadas empleando una gran variedad de métodos, entre los más comunes encontramos el método de dibujado, síntesis en plantillas, separación de fases, auto – ensamblado y electrohilado. Se utilizó una tabla comparativa sobre la factibilidad de dichos procesos, así como sus ventajas y desventajas, dichos parámetros son mostrados en los Cuadros 1 y 2 (Ramakrishna y col., 2005). Basándose en estas comparaciones, el proceso elegido para este estudio fue el electrohilado, no solo por su simplicidad, si no a la amplia gama de matrices poliméricas compatibles con este método, las cuales se observan en el Cuadro 3 (Ramakrishna y col., 2005).

Cuadro 1. Comparación de los métodos de procesamiento para la obtención de nanofibras (Ramakrishna y col., 2005).

Método	Ventajas tecnológicas	Escalamiento del método	Repetibilidad	Control en las Dimensiones de las fibras
Dibujo	Laboratorio	No	Si	No
Síntesis en plantillas	Laboratorio	No	Si	Si
Separación de fases	Laboratorio	No	Si	No
Auto – ensamblado	Laboratorio	No	Si	No
Electrohilado	Laboratorio (con potencial para el procesamiento industrial)	Si	Si	SI

Cuadro 2. Ventajas y desventajas de los métodos de procesamiento de nanofibras (Ramakrishna y col., 2005).

Método	Ventajas	Desventajas
Dibujo	Equipamiento mínimo requerido.	Proceso no continuo
Síntesis en plantillas	Fibras de diferentes diámetros pueden ser preparadas por el uso de diferentes plantillas.	
Separación de fases	Mínimo equipamiento requerido. Se puede fabricar directamente una matriz nanofibrosa.	Limitado a ciertos polímeros
Auto – ensamblado	Bueno para la obtención de nanofibras muy pequeñas.	Proceso complejo
Electrohilado	Bajo costo, Proceso continuo.	Inestabilidad en el flujo de la muestra que es acelerada desde una jeringa hacia el receptor (comúnmente una lamina conductora fija o adaptada a un rotor).

Cuadro 3. Efecto del método de procesamiento, el material y el solvente en la dimensión de las nanofibras (Ramakrishna y col., 2005).

Proceso	Material	Solvente	Diámetro de la fibra	Longitud de las fibras
Electrohilado	Poliimidas. Ácido poliamico. Polieterimida.	Fenol M – cresol Cloruro de metileno	3 nm a 1000 nm	Varios centímetros a varios metros.
	Poliaramida Poli – Gamma – bencil – glutamato.	Ácido sulfúrico Dimetilformamida		
	Poli (p – fenileno – tereftalamida) Nailon 6 – polimida.	Ácido sulfúrico Ácido fórmico		
	Poli acrilonitrilo Poli etilen – tereftalato Nailon	Dimetilformamida Ácido trifluoroacético Diclorometano		
	Poli anilina	Ácido sulfúrico		
	Poli hidroxibutirato – valerato	Agua Cloroformo Cloruro de metileno Dimetilformamida		
	Poli (D, L-ácido láctico)	Dimetilformamida		
	PEO (óxido de polietileno)	Agua		
	PMMA (poli metacrilato de metilo)	Tolueno		
	PU (poliuretano)	Dimetilformamida		

1.3.2 Proceso de electrohilado

En 1934 Anton Formhals patenta el principio del electrohilado o electrospinning, el cual tiene como principal objetivo establecer una diferencia de potencial electrostática entre dos electrodos para inducir la formación de fibras, en algunos casos se utiliza una lámina conductora acoplada a un rotor, de aquí la alusión al spinning, aunque también se puede tener esta lamina de manera estática. Los componentes básicos para formar un sistema de electrohilado son (Figura 4) (Ramakrishna y col., 2005):

- Una jeringa (puede ser de plástico, metal o vidrio) con una aguja en el que se introduce la muestra a hilar, esta muestra suele ser una solución con matriz polimérica. Para objeto de este estudio, dado que el solvente utilizado (TFA) es altamente corrosivo con los plásticos, se optó por una jeringa de vidrio.
- Una bomba de inyección, que empuja el pistilo de la jeringa lo que provee a la misma de un flujo regular de solución.
- Un colector, puede ser de cobre, aluminio, o cualquier otro material conductor, en este se depositan las nanofibras.
- Una fuente de voltaje, la cual provee un flujo constante de corriente positiva hacia la solución polimérica. Por medio de un electrodo, el circuito comienza en la fuente, conectada hacia la punta de la aguja, a su vez, un electrodo de polo negativo sale de la fuente y es conectada al colector para cerrar el circuito.

Para comenzar el proceso, la bomba de flujo empuja la solución haciéndola pasar a través de la punta de la jeringa, el incremento en el voltaje aplicado logra romper la tensión superficial de la gota, la cual sufre una deformación en forma de cono, debido a las cargas acumuladas en su superficie, a esta deformación se le conoce como cono de Taylor (Figura 4). Posteriormente la diferencia de cargas entre la muestra y el colector produce un chorro de la solución polimérica la cual es atrapada por el colector. A su vez, la evaporación del solvente se produce durante la trayectoria que hay entre la punta de la jeringa y el colector, formándose así nanofibras de polímero seco. Es importante aclarar que cuando la carga alcanza un valor suficientemente alto para romper la tensión superficial de la solución se produce un tipo de rocío de

la muestra pues esta es atraída hacia el receptor a una alta velocidad, por otro lado, cuando la carga es menor al valor ya mencionado se produce un goteo pues el chorro no es atraído con la suficiente velocidad al receptor, para ambos casos no se producen fibras, por lo que hay que variar los parámetros de fabricación (Ramakrishna y col., 2005).

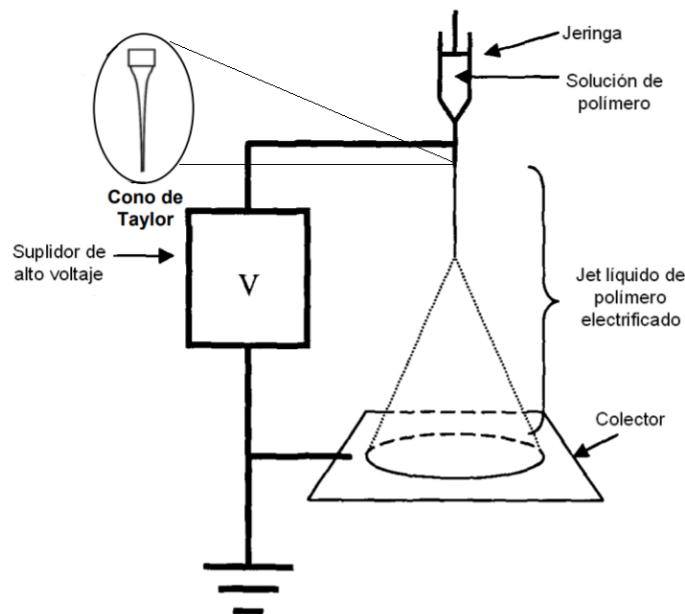


Figura 4. Esquema del proceso de electrohilado (Ramakrishna y col., 2005).

1.3.2.1 Parámetros físicos de la solución del polímero

La morfología y la formación estable de las fibras se ven afectadas en gran medida por parámetros experimentales, entre ellos tenemos el voltaje, la velocidad de alimentación o caudal de la solución, la distancia entre la aguja y el colector o distancia entre los dos electrodos, concentración de la solución, humedad y temperatura del ambiente, etc.

1.3.2.2 Condiciones de procesamiento

a. Tensión superficial

Para el caso de la solución, el reducir la tensión superficial contribuye a alisar la morfología de las fibras (Zhang y col., 2020).

b. Volatilidad del solvente

Para conocer la volatilidad del solvente podemos relacionarla con el punto de ebullición del mismo. Podemos observar en el cuadro 3 una lista de solventes utilizados comúnmente y cuyo factor común se encuentra en que su volatilidad es bastante alta, esto ayuda a fomentar la evaporación del solvente durante su vuelo desde la jeringa hasta la placa recolectora. Sin embargo, se debe evitar el uso de solventes con puntos de ebullición extremadamente bajos pues la elevada tasa de evaporación provoca que la solución se seque en la punta de la jeringa dificultando el proceso de electrohilado. Por el lado contrario, evitar el uso de disolventes altamente volátiles ayudara a minimizar problemas de goteo en la morfología de las fibras, pues es común que el solvente no se seque durante el vuelo del chorro (Haider y col., 2018). En el caso del cloroformo provisto por Sigma este cuenta con un punto de ebullición de 61,2 °C y un punto de evaporación de 20°C.

c. Humedad relativa

Valores altos de humedad ambiental pueden evitar la evaporación del solvente durante el proceso de solidificación del chorro y dar lugar a morfologías de fibras no deseadas, como goteo o porosidad (Nezarati y col., 2013).

Para ejemplificar este efecto, podemos observar en la figura 5 que a mayor porcentaje de humedad la morfología de las fibras cambia de manera significativa, formando una alta porosidad en su superficie, lo que implica problemas de estabilidad (Bae y col., 2013).

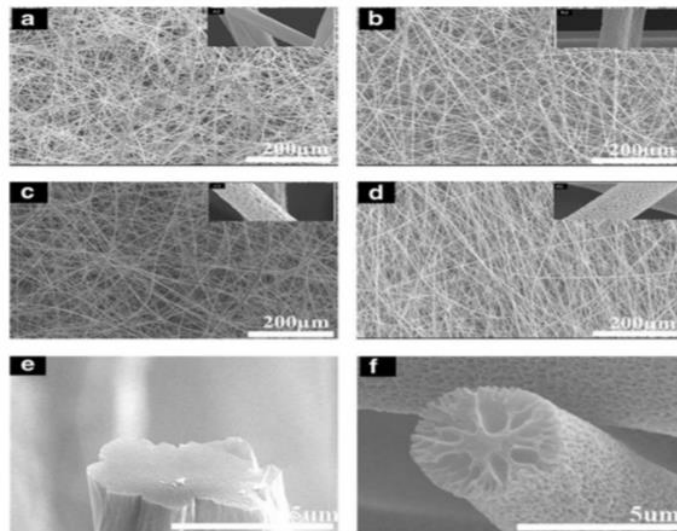


Figura 5. Diagrama esquemático para la formación de poros en nanofibras producidas por electrohilado e imágenes de MEB de las fibras de polimetilmetacrilato (PMMA) con diferente humedad: (a) 15–25 %, (b) 26–40 %, (c) 41– 55 %, (d) 56–70 %, (e) sección transversal de fibra no porosa y (f) sección transversal de fibra porosa (Bae y col., 2013).

d. Temperatura ambiente

El aumento de la temperatura ambiente acarrea dos principales problemáticas, por un lado, aumentará la tasa de evaporación del solvente y por el otro reducirá la viscosidad de la solución simultáneamente, dando como resultado la disminución del diámetro de la fibra (De Vrieze y col., 2009).

e. Conductividad

El aumento de la conductividad de la solución puede facilitar el estiramiento del chorro, lo que reduce las posibilidades de formación de perlas y el diámetro de la fibra, mejorando la calidad de la fibra (Angamma y Jayaram, 2011).

Sin embargo, no solo afecta el diámetro de las nanofibras, sino también la formación del cono de Taylor.

Donde podemos observar que, para soluciones con menor conductividad que la superficie de la gota, no se cuenta con carga suficiente para formar un cono de

Taylor, como resultado, no se producirá el chorro. Como solución, se propone aumentar la conductividad de la solución a un valor crítico, en algunos casos esto se logra cambiando los solventes o agregando alguna sustancia inorgánica a la solución polimérica, con lo que no solo se conseguirá aumentar la carga en la superficie de la gota para formar el cono de Taylor, sino que también se producirá un decremento en el diámetro de la fibra. Se debe tener especial cuidado al aumentar la conductividad, pues elevar este valor más allá de un valor crítico dificultará nuevamente la formación del cono de Taylor y el hilado (Sun y col., 2014). Podemos observar la influencia de este fenómeno en la figura 6 (Laudenslager y Sigmund, 2012).

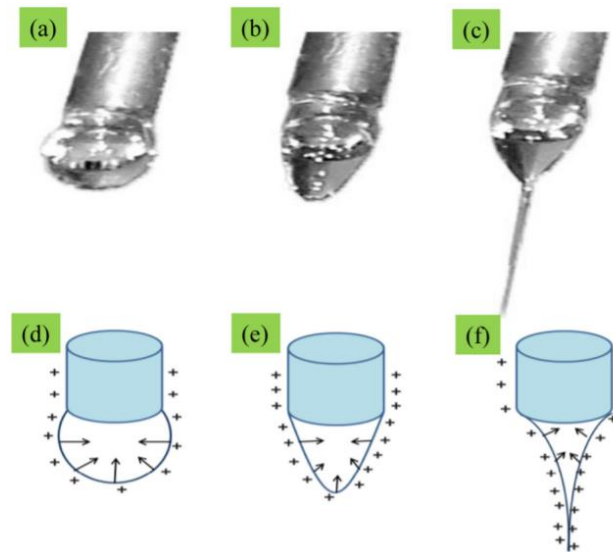


Figura 6. (a - c) Imágenes digitales que muestran la deformación en tres etapas de la gota de polivinilpirrolidona bajo la influencia del aumento del campo eléctrico. El dibujo (d - f) muestra el mecanismo del efecto de las cargas sobre las gotas poliméricas. La aplicación de alto voltaje a la solución de polímero retenida por su tensión superficial crea una carga en la superficie del líquido (Laudenslager y Sigmund, 2012).

Debemos recordar que las cargas de la solución polimérica propuesta para este estudio serán modificadas al momento de fabricar las nanofibras con WO_3 .

Algunas investigaciones han estudiado el efecto del diámetro de las nanofibras al agregar compuestos inorgánicos en sus superficies, por ejemplo, (Zong y col., 2002)

investigaron el efecto de diferentes sales (KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , y NaCl in 1 % W/V) en el diámetro del ácido poli (D, L – Láctico) (PDLLA). Observaron que después de agregar las sales a la solución polimérica por separado, las nanofibras no solo eran homogéneas, sino que también tenían un diámetro pequeño en comparación con las nanofibras previas a la adición del WO_3 (Zong y col., 2002). Observaciones similares fueron reportadas por (Choi y col., 2004), cuando agregaron una pequeña cantidad de cloruro de benciltrialquilamonio a una solución de poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato), logrando reducir el diámetro promedio a $1,0 \mu\text{m}$ (Choi y col., 2004). Basado en estos estudios podemos concluir que la conductividad de una solución de polímero puede controlarse mediante la adición de un compuesto apropiado a la solución. La adición de dicha sustancia afecta el proceso de electrohilado de dos maneras:

- (i) Aumentando la cantidad de iones en la solución polimérica, lo que da como resultado el aumento de la densidad de carga superficial del fluido y la fuerza electrostática generada por el campo eléctrico aplicado
- (ii) Aumentando la conductividad de la solución de polímero, lo que resulta en la disminución del campo eléctrico tangencial a lo largo de la superficie del fluido. Sin embargo, cuando este campo eléctrico tangencial disminuye considerablemente con el aumento de la conductividad de la solución, la fuerza electrostática a lo largo de la superficie del fluido disminuye, lo que afecta negativamente la formación del cono de Taylor (Angamma y Jayaram, 2011). Por lo que se deberá hacer una corrección de manera experimental en el voltaje usado, recordando que los estudios de Ahmed H., Abbas J. y Hussain N. como aplicaron voltajes de 15 kV por lo que para este experimento deberán ser mayores (Ahmed y col., 2021) (Abbas y col., 2018) (Hussain y col., 2021).

f. Voltaje

Como ya fue mencionado en el punto 1.3.2 (Proceso de electrohilado), es necesario buscar un valor de voltaje en el cual se forme el cono de Taylor más estable, este valor de voltaje se ve influenciado directamente por el flujo de alimentación de la muestra a hilar a través de la jeringa, pues a mayores voltajes, la carga de la solución

será mayor haciendo que la solución salga a mayor velocidad hacia el colector produciendo fibras muy finas, pero también una mayor demanda de muestra y un cono de Taylor muy inestable (Shin y col., 2001).

En el caso contrario, a menores voltajes, la aceleración de la muestra hacia el colector será más baja y por lo tanto contará con un mayor tiempo de vuelo, el cual permitirá un estiramiento del chorro y una completa evaporación del solvente.

Para la producción de fibras de PET, tanto (Ahmed y col., 2021) como (Abbas y col., 2018) y (Hussain y col., 2021) coinciden en sus investigaciones que el rango más óptimo de voltaje se encuentra entre 15 y 25 kV, siendo el valor de 15 kV donde se produjo el cono de Taylor más estable para todos ellos. Nótese que el valor de (Chala y col., 2018) el cual es de 4 kV no es mencionado, pues el método aplicado difiere bastante del electrohilado tradicional usado por los otros 3 autores.

g. Velocidad de alimentación

Se relaciona con el diámetro y el tamaño de las gotas en la nanofibra, este defecto de gota no es deseado, pues provoca que se reduzca la distancia entre fibras, que en algunos casos termina en la formación de membranas o películas. Es entonces que se busca reducir la velocidad de alimentación pues de esta manera se consigue que el solvente se evapore en el tiempo de vuelo y no forme gotas.

Por ejemplo, para el caso de nanofibras electrohiladas de poliestireno, al aumentar el caudal a 0,10 ml/min, se observó la formación de perlas producidas generalmente por el rocío de la solución. Sin embargo, cuando el caudal se redujo a 0,07 ml/min, se observa un chorro constante, lo que produce nanofibras sin perlas. El aumento de la velocidad de flujo más allá de un valor crítico no solo aumenta el tamaño de los poros y el diámetro de la fibra, sino también la formación de perlas (debido al secado incompleto del chorro durante el vuelo entre la punta de la aguja y el colector metálico) (Megelski y col., 2002).

En conclusión, se observa un común denominador en los estudios referenciados hasta este punto, el cuál es la tendencia hacia un caudal mínimo, con el objetivo de mantener un equilibrio entre la salida de la solución polimérica y el reemplazo de esa solución por una nueva durante la formación del chorro.

Nuevamente tanto (Ahmed y col., 2021) como (Abbas y col., 2018) coinciden en que el valor más óptimo es el de 1 ml / h, habiendo probado un rango desde 0.5 hasta 2 ml / h.

h. Distancia entre la aguja y el colector

Haciendo referencia a un grupo de investigaciones donde se han estudiado los efectos de la distancia entre la punta de la aguja y el colector, se ha concluido que se forman nanofibras defectuosas y de gran diámetro cuando esta distancia se mantiene pequeña, mientras que los defectos y el diámetro de la nanofibra disminuye a medida que aumenta la distancia, pues recordemos que a mayor distancia el tiempo de vuelo de las fibras será mayor aumentando el tiempo de evaporación del solvente, lo que afectara de manera directa la morfología de las fibras (Matabola y Moutloali, 2013; Wang y Kumar, 2006).

El rango de distancias evaluado por (Ahmed y col. 2021), (Abbas y col. 2018) y (Hussain y col., 2021) va desde 15 hasta 20 cm, todos ellos en consenso de que los menores defectos estructurales se producen a 15 cm.

1.3.2.3 Relación de los parámetros físicos y de procesamiento de la solución con la morfología de las nanofibras

Como parte del estudio estadístico, se realizó un diseño de Taguchi para experimentos, el cual está diseñado para ilustrar los efectos factoriales significativos y las condiciones óptimas para mejorar la calidad y reducir tanto el costo como el tiempo para los procesos o experimentos deseados.

Los parámetros seleccionados fueron concentración de polímero y WO_3 , voltaje, flujo y la distancia entre el colector y la punta de la aguja, los datos son mostrados en el Cuadro 5. El método de Taguchi fue utilizado con el fin de obtener una gráfica flujo de alimentación (ml/h) contra voltaje (kV), pudiendo así describir en que zonas se encuentra el cono de Taylor, evitando rocío o goteo de la muestra en el proceso de electrohilado, dado que en estas condiciones no se producen fibras.

1.3.3 Aplicaciones de nanofibras de PET

Las fibras poliméricas en general, tienen un amplio campo de aplicación, como la filtración del aire, para el tratamiento de aguas residuales, en la biomedicina, en el envasado de alimentos, la recolección y el almacenamiento de energía, etc.

De tal forma, podemos agrupar dichas aplicaciones en dos grandes grupos, aquellas que tienen propósitos biomédicos y las que buscan mejoras en el medio ambiente. A continuación, se describen una serie de ejemplos considerados de alto impacto en la aplicación de fibras de PET dirigidas a estos campos.

a) Nanotubos de tereftalato de polietileno (PET) electrohilado para aplicaciones biomédicas

Para el caso de los materiales biomédicos compatibles con el cuerpo humano en el tratamiento de enfermedades cardiovasculares nos encontramos con una problemática que radica en encontrar sustitutos que no sean trombogénicos y tengan permeabilidad a largo plazo.

Buscando solucionar esta problemática (Yafari y col., 2020) proponen el uso de nanotubos de PET dopados con óxido nítrico (NO).

Su metodología se basa en medir la hidrofiliidad, la reducción en la adhesión plaquetaria y la compatibilidad sanguínea. Para ello se hace uso de un estudio in vitro aplicado a fibroblastos (células de tejido conectivo). Es necesario recalcar que, a pesar de utilizar el método Taguchi, el cual busca reducir los errores morfológicos (mismo método que se utilizará para producir las fibras de PET - WO₃ de este estudio) los resultados muestran que las fibras PET - NO contienen un alto porcentaje de daños morfológicos producidos por goteo, por lo que es necesario mejorar las condiciones de procesamiento.

A pesar de los daños estructurales de las fibras, los resultados in vitro mostraron que el problema de goteo no se relaciona de manera alguna con la morfología celular de los fibroblastos, pues todas las células sobrevivieron y crecieron, confirmando la biocompatibilidad y la nula toxicidad al usar estas fibras, además, se muestra una alta compatibilidad con los tipos de sangre usados, los cuales presentan una

coagulación muy baja. Dado que la estructura de las fibras no es perfecta, se espera que futuras investigaciones en este ámbito tendrán un potencial impacto para mejorar los sustitutos cardiovasculares (Yafari y col., 2020).

b) Estudio comparativo de los efectos antimicrobianos de las nanopartículas de óxido de tungsteno y las fibras de nanocompuestos de óxido de tungsteno en patógenos virales y bacterianos adquiridos en el hospital

A lo largo del historial del sector médico es fácil encontrar casos de negligencia médica, que no solo contribuyen significativamente a la mortalidad de los pacientes si no que acarrea una carga económica para el servicio de salud, es por ello que, aunque muchos de estos casos no se pueden prevenir, se busca reducir y controlar las infecciones nosocomiales, también llamadas infecciones asociadas a la atención médica (Sydnor y Perl, 2011).

Es por ello que (Matharu y col., 2020) proponen el uso fibras de Poli (Metil – metacrilato) (PMMA) en cloroformo y dopadas con nanopartículas de óxido de tungsteno (cuyas características son similares a la metodología del presenta trabajo) esto con el objetivo de disminuir el riesgo de contraer una infección nosocomial, basado en las propiedades que tiene el WO_3 de eliminar algunos de los microorganismos causantes de dichas infecciones.

Los microorganismos estudiados fueron Escherichia Coli K12, Staphylococcus aureus ATCC 6538P y E. Coli bacteriófago T4 ATCC 11303-TB4 (Virus DNA). La metodología consiste básicamente en medir la resistencia de estos microorganismos luego de entrar en contacto con las fibras de PMMA- WO_3 .

Los resultados indicaron que las fibras con un 2 % en peso de WO_3 pueden eliminar un aproximado del 80 % de S. Aureus y un 5 % de E. Coli.

Demostrando las propiedades antisépticas del WO_3 y su aplicación en el sector médico, dejando la puerta abierta a estudios futuros donde se expliquen los efectos del tamaño de las nanopartículas en la actividad microbiana (Matharu y col., 2020).

c) Nanofibras de (PET) electrohiladas como nuevo adsorbente para la extracción en fase micro sólida de cromo (VI) en muestras de agua ambiental

En este estudio, se fabricó una película de nanofibras de tereftalato de polietileno (PET) utilizando un método de electrohilado simple, las fibras se usaron como un adsorbente novedoso para la micro extracción en fase sólida de cromo (VI) en muestras de agua.

Además, se adicionó 1,5-difenilcarbazida (DPC) como agente complejante selectivo para Cr (VI) y dodecilsulfato de sodio (SDS) como tensioactivo a las soluciones de muestra para mejorar la selectividad y la sensibilidad del método. Las cifras analíticas de mérito del método fueron: el límite de linealidad, 1.8–60 ng mL⁻¹; el coeficiente de determinación (R^2), 0,9923; el límite de detección (LOD), 0,6 ng mL⁻¹, y el límite de cuantificación (LOQ), 1,8 ng mL⁻¹. Las desviaciones estándar relativas (% RSD) para los ensayos intradiarios e interdiarios fueron 1,6 % y 3,1 % ($n = 3$), respectivamente. El método propuesto se aplicó con éxito para la determinación de Cr (VI) en muestras de agua natural, y se obtuvieron recuperaciones relativas en el rango de 96.9–99.1 % (Sereshti y col., 2015).

d) Síntesis y caracterización de nanofibras compuestas de trióxido de tungsteno/poli anilina/poliacrilonitrilo para su aplicación como contraelectrodo

Se utilizaron técnicas de electrohilado para la fabricación de nanofibras nanocompuestas de poliacrilonitrilo/poli anilina/ WO_3 (PAN/PANI/ WO_3) como contraelectrodo. Se utilizaron las técnicas de TEM (microscopía electrónica de transmisión), ATG (análisis termo gravimétrico), FTIR (espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier), voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica para la caracterización de las nanofibras fabricadas. Se confirmó la fabricación de nanofibras lisas y sin perlas, además se mostró claramente en las imágenes MEB (microscopía electrónica de barrido) la reducción del diámetro promedio de las nanofibras al aumentar el contenido de PANI de 482 a 88 nm. Los resultados del análisis fotoeléctrico indicaron que estos nuevos nanocompuestos fibrosos con una eficiencia igual a 2,72 pueden utilizarse como un nuevo catalizador

para contraelectrodos de DSSC (del inglés Dye-Sensitized Solar Cells) (Eslah y Nuri, 2019).

1.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRAS

1.4.1 Introducción

A continuación, se presentan algunas técnicas de caracterización utilizadas en el análisis de nanofibras (consideradas en este trabajo) para conocer su morfología y comprender sus propiedades e interacciones tanto en el agua como material fototérmico.

1.4.2 Análisis Termo Gravimétrico (ATG)

El estudio ATG es útil para medir el cambio en la masa de las nanofibras dopadas con WO_3 en función de la temperatura y el tiempo.

Este estudio se realizó utilizando un equipo de análisis termogravimétrico (ATG) con DSC simultáneo SDT Q600 marca tainstruments en un intervalo de $25^{\circ}C - 500^{\circ}C$ con un incremento de $10^{\circ}C /min$. Se eligió este intervalo de temperatura debido a que se ha reportado la degradación de las nanofibras de PET a $532.89^{\circ}C$ (Ahmed y col., 2021).

1.4.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Se realiza con el objetivo de conocer la influencia de la concentración de PET y WO_3 en el diámetro de las fibras, así como su morfología en la cual se busca encontrar el menor número de defectos producidos por goteo y reportar las mejores condiciones de fabricación dependiendo la aplicación que se busque.

Las muestras a analizar fueron preparadas previamente en un porta muestras, tomando una porción de cada muestra de $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$. El equipo empleado fue el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI, el cual cuenta además con sistema EDS.

1.4.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Estas técnicas se utilizan para comprobar si las nanofibras elaboradas cumplen con las condiciones de material fototérmico, así como corroborar la presencia del WO_3 en las fibras después de su procesamiento.

Sabiendo además que la técnica de FTIR es meramente cualitativa se espera observar un espectro parecido al de la Figura 7 donde se muestran los picos característicos de la unión $\text{W} - \text{O}$ (entre 900 y 100 cm^{-1}) y $\text{W} = \text{O}$ (975 nm) (Sahu y col., 2017).

El instrumento utilizado fue el Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR, midiendo transmitancia, a 32 escaneos a razón 4, con un barrido desde 4000 hasta 400 cm^{-1} .

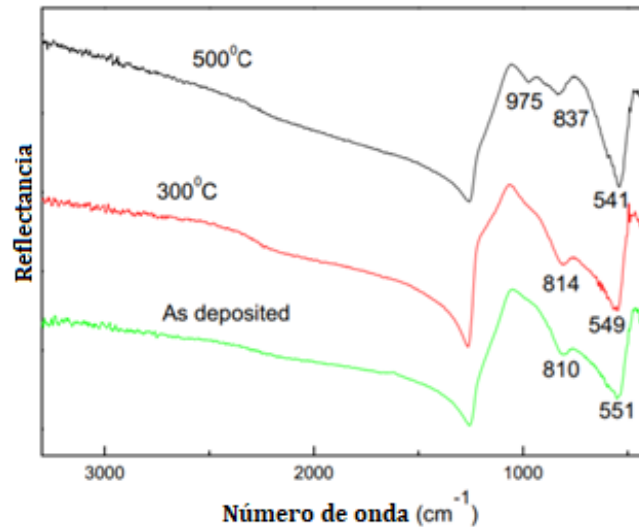


Figura 7. Espectro FTIR para recocido de película delgada de WO_3 con diferentes temperaturas (Sahu y col., 2017).

1.4.5 Mapeo elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Se realizó EDS utilizando un equipo MEB con el objetivo de observar la composición elemental de las nanofibras de PET y las nanofibras de PET dopadas con WO_3 .

El mapeo fue realizado en el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI, a un voltaje de 15 kv. A continuación,

se muestran en secciones las zonas de donde se realizó el mapeo, los mapas EDS y los promedios de los elementos encontrados.

Aunque no se puede predecir un patrón para la fibra modificada, en la figura 8 y 9 se muestra un patrón para las fibras de PMMA/WO₃ (cuyas condiciones de fabricación son similares a las utilizadas para las fibras PET/WO₃) (Matharu y col., 2020).

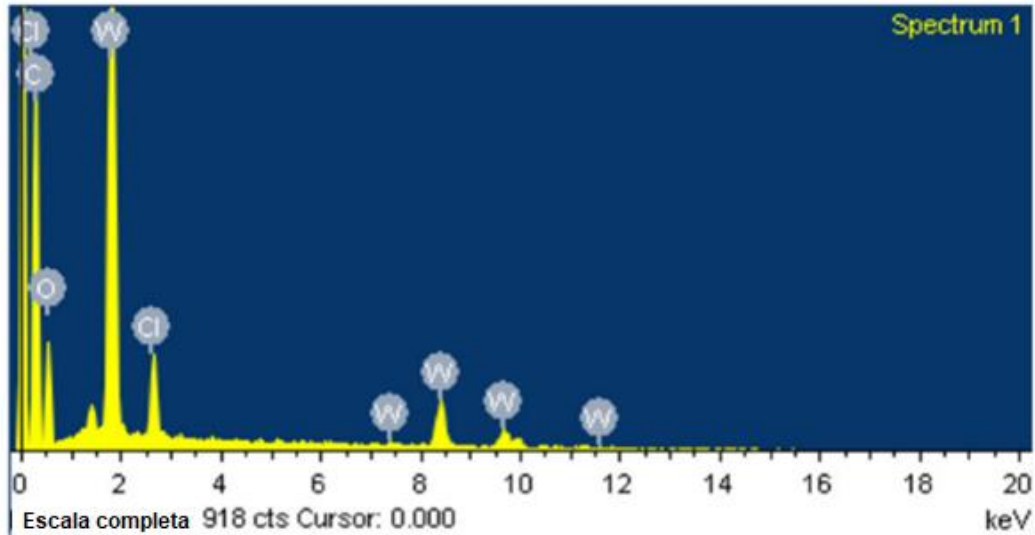


Figura 8. Espectro de dispersión de energía para las fibras PMMA/WO₃ con una concentración al 4 % en peso de WO₃ (Matharu y col., 2020).

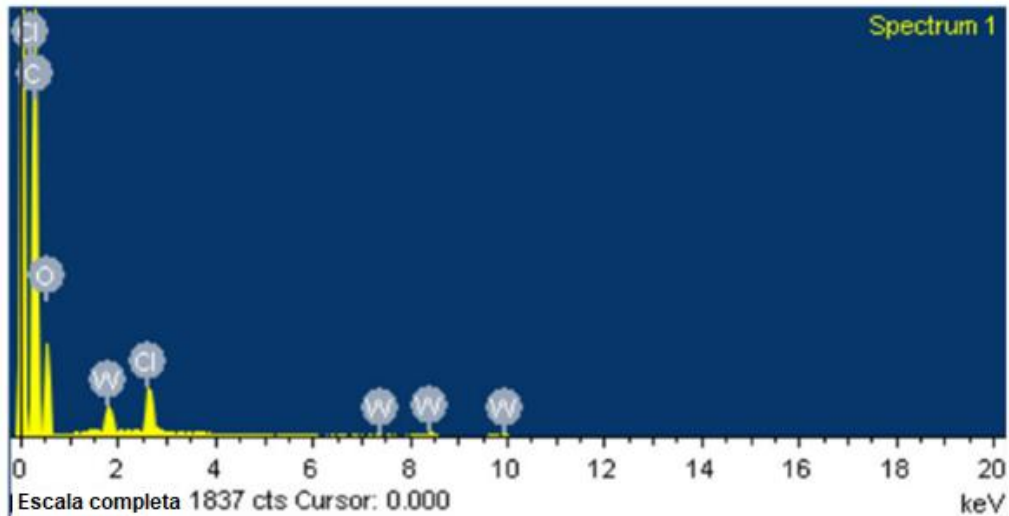


Figura 9. Espectro de dispersión de energía para las fibras PMMA/WO₃ con una concentración al 2 % en peso de WO₃ (Matharu y col., 2020).

2. HIPÓTESIS

El proceso de fabricación por electrohilado presentara fibras con un bajo número de defectos estructurales, además la incorporación de nanopartículas de WO_3 a diferentes concentraciones permitirán que las nanofibras de WO_3/PET obtenidas presenten una mayor absorbanca en la región del infrarrojo (700 nm – 2500 nm).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Producir nanofibras de PET por la técnica de electrohilado utilizando un tratamiento con nanopartículas de WO_3 .

3.2 Objetivos específicos

- a) Determinar el diagrama de operaciones Voltaje – Flujo de alimentación para el electrohilado de las nanofibras poliméricas de PET/ WO_3 .
- b) Estudiar la morfología de las nanofibras mediante análisis termogravimétrico (ATG), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).
- c) Liberar las tensiones residuales de las nanofibras utilizando un tratamiento térmico.
- d) Analizar las interacciones de las nanopartículas de WO_3 dentro de la matriz polimérica en las nanofibras, mediante la técnica de difracción de rayos-X (XRD).
- e) Estudiar la aplicación de las nanofibras poliméricas como material fototérmico para la evaporación de agua utilizando energía solar.

4. METODOLOGÍA

4.1 Material

- Equipo de seguridad para manipulación de ácidos.
- Vasos de precipitados de diferentes volúmenes.
- Agitadores magnéticos.
- Matraces Erlenmeyer.
- Pipetas volumétricas.
- Jeringa de vidrio.

4.1.2 Reactivos

Reactivos	Descripción
PET	Contenedor de agua potable purificada, proveedor local.
Cloroformo (CHCl_3)	Proveedor: Sigma Aldrich. Pureza: $\geq 99.5\%$
Ácido trifluoroacético (TFA)	Proveedor: Sigma Aldrich. Pureza: $\geq 99.0\%$
Óxido de tungsteno (VI)	Nanopolvo, partículas con tamaño $< 100\text{nm}$. Proveedor: Sigma Aldrich.

4.1.3 Equipos

- Electrospinning.
- Microscopio electrónico de barrido (MEB) (Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI).
- Difractómetro de rayos X (DRX) acoplado al equipo MEB mencionado en el punto anterior.
- Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) (Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR).
- Equipo termogravimétrico (ATG) (ATG con DSC simultáneo SDT Q600 marca tainstruments).

- Parrilla con agitador magnético.
- Balanza analítica.

4.2 Métodos y diseño experimental

4.2.1 Preparación de la solución polimérica de PET/ WO₃

Previo al uso del tereftalato de polietileno (PET), se removió la etiqueta y pegamento, el empaque fue lavado con agua y detergente, se realizó un lavado posterior con agua destilada para eliminar cualquier resto de jabón. El empaque se cortó en trozos de aproximadamente 0.5 cm², se llevó a cabo un último lavado con agua destilada para posteriormente secar en horno a 70°C.

La solución polimérica se preparó de acuerdo a la metodología descrita por (Abbas y col., (2018)), disolviendo una cantidad de PET y WO₃ en una solución de TFA y CHCl₃ (1:3), se usaron diferentes concentraciones de PET y WO₃ en este estudio, las proporciones se muestran en el Cuadro 4.

Cuadro 4. Concentraciones porcentuales de PET / WO₃.

Etiqueta	Proporción de disolventes	% PET	% WO ₃
PW1	TFA + CHCl ₃ (1:3)	10 %	0 %
PW2	TFA + CHCl ₃ (1:3)	10 %	2 %
PW3	TFA + CHCl ₃ (1:3)	10 %	4 %
PW4	TFA + CHCl ₃ (1:3)	10 %	6 %
PW5	TFA + CHCl ₃ (1:3)	20 %	0 %
PW 6	TFA + CHCl ₃ (1:3)	20 %	2 %
PW 7	TFA + CHCl ₃ (1:3)	20 %	4 %
PW 8	TFA + CHCl ₃ (1:3)	20 %	6 %
PW 9	TFA + CHCl ₃ (1:3)	30 %	0 %
PW10	TFA + CHCl ₃ (1:3)	30 %	2 %
PW11	TFA + CHCl ₃ (1:3)	30 %	4 %
PW12	TFA + CHCl ₃ (1:3)	30 %	5 %

4.2.2 Determinación del diagrama de operaciones Voltaje – Flujo de alimentación para el electrohilado

Previo a la preparación de las nanofibras se deben conocer las condiciones óptimas de operación, con el fin de evitar errores de fabricación o defectos en la estructura de las fibras. Se introdujo 1 ml de cada muestra por separado en una jeringa de vidrio de 5 ml con punta de acero inoxidable. Los parámetros utilizados para el electrohilado variaron de acuerdo a diversos factores buscando encontrar la mayor eficiencia del proceso, estos son descritos en el Cuadro 5.

Cuadro 5. Parámetros de prueba para la determinación del diagrama de operaciones Voltaje – Flujo de alimentación.

Distancia entre la punta de la jeringa y el recolector de fibras (cm)	Flujo de alimentación (ml/h)	Voltaje (kV)
15	0.1	8
15	0.2	10
15	0.3	14
15	0.4	16
15	0.5	17
15	0.6	18
15	0.8	20
15	1	22
20	0.1	8
20	0.2	10
20	0.3	14
20	0.4	16
20	0.5	17
20	0.6	18
20	0.8	20
20	1	22

Habiendo obtenido los datos experimentales se procede a graficar el flujo de alimentación (ml/h) respecto al voltaje (kV), describiendo las zonas donde el electrohilado no presento goteo o rocío de la muestra. Conociendo estos parámetros óptimos se procede a electrohilar un volumen mayor de cada muestra.

4.2.3 Entrecruzamiento de las nanofibras

Todas las nanofibras obtenidas se sometieron a un calentamiento a 80°C por 1 hora, con el fin de liberar las tensiones residuales provocadas por el estiramiento durante el electrohilado, provocando así una mejora en la estabilidad de las fibras.

4.2.4 Caracterizar las nanofibras obtenidas mediante análisis termogravimétrico (ATG), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Las condiciones de operación del equipo serán las más óptimas determinadas por el Cimav unidad – Monterrey dentro del parque de investigación e innovación tecnológica, complejo científico encargado del análisis de las muestras. Parámetros de estudio previamente utilizados para este tipo de fibras fueron reportadas en el capítulo 1.4.2 (ATG), 1.4.3 (MEB), 1.4.4 (FTIR).

4.2.5 Estudiar las interacciones específicas de las nanopartículas de WO₃ con la matriz polimérica en las nanofibras obtenidas, mediante un análisis de espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Las condiciones de operación del equipo serán las más óptimas determinadas por el Cimav unidad – Monterrey dentro del parque de investigación e innovación tecnológica, complejo científico encargado del análisis de las muestras. Parámetros de estudio previamente utilizados para este tipo de fibras fueron reportadas en el capítulo 1.4.5.

5. RESULTADOS

5.1 Preparación de las muestras y Determinación del diagrama de operaciones Voltaje – Flujo de Alimentación

Para determinar en qué zonas se encuentra el cono de Taylor más estables se procedió a hilar un volumen menor a 1 ml de cada muestra bajo los parámetros mencionados en el cuadro 5, por un tiempo aproximado de 5 minutos, recordando que esto es únicamente como prueba. Cabe mencionar que este estudio fue realizado de manera visual a una distancia prudente y con el equipo de seguridad necesario. La gráfica obtenida se muestra en la Figura 10.

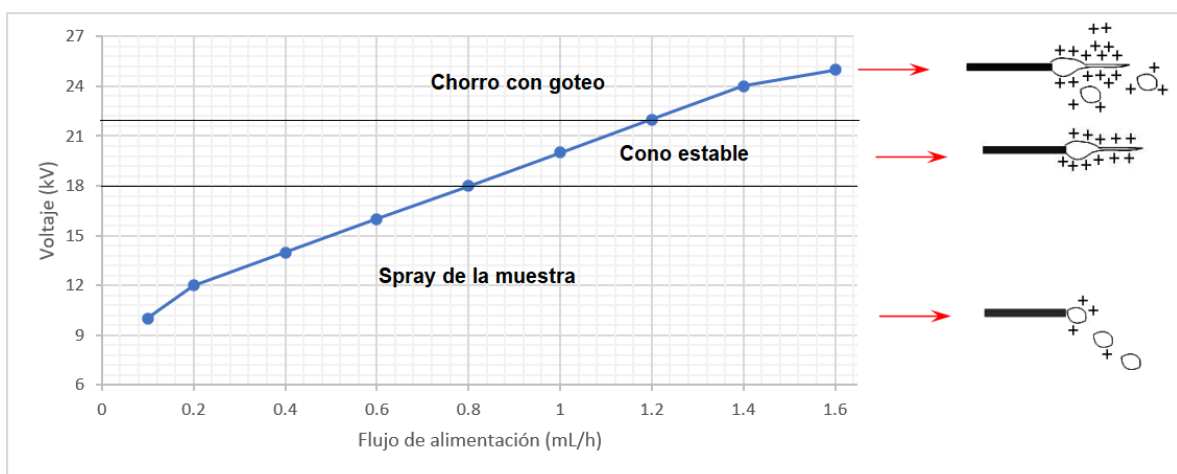


Figura 10. Diagrama Voltaje – Flujo de alimentación a 15 cm de distancia del colector.

5.2 Caracterización mediante análisis termogravimétrico (ATG)

Se tomaron una serie de muestras representativas para todos los análisis, estas fueron las marcadas como PW5, PW8 y PW10, y cuyas características son descritas en el cuadro 4.

Para este estudio se contó con el equipo de análisis termogravimétrico (ATG) con DSC simultáneo SDT Q600, siguiendo los siguientes parámetros:

Tipo de platillo: Platino; rampa de calentamiento de 10°C/min desde 25°C – 900°C; atmosfera de N₂; las muestras fueron colocadas en crisoles de platino.

Los resultados obtenidos fueron graficados (Figuras 11 - Figura 14), en ellas se muestran el % en peso perdido para cada fibra, excepto en la figura 11 la cual es únicamente para comparar los 3 tipos de fibra analizados.

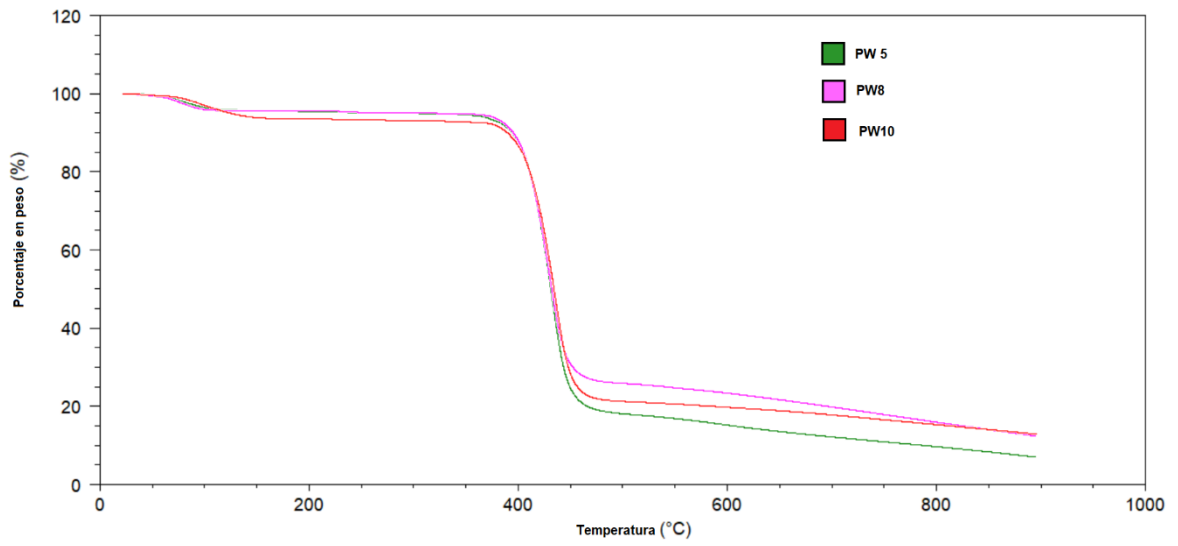


Figura 11. Termograma de las muestras PW5, PW8 y PW10.

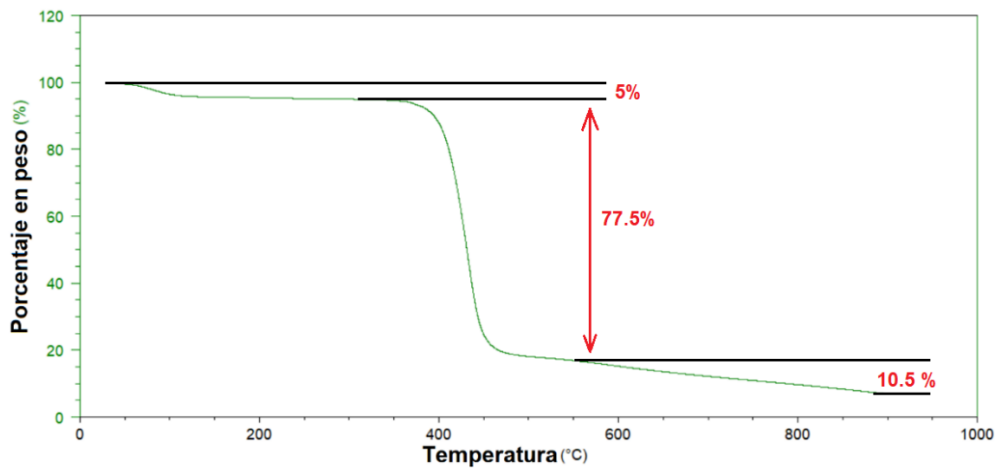


Figura 12. Termograma de la muestra PW5.

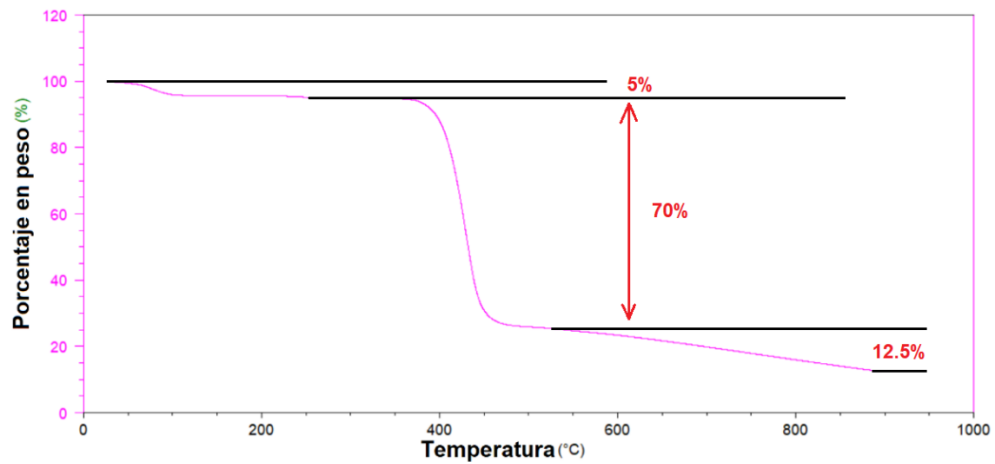


Figura 13. Termograma de la muestra PW8.

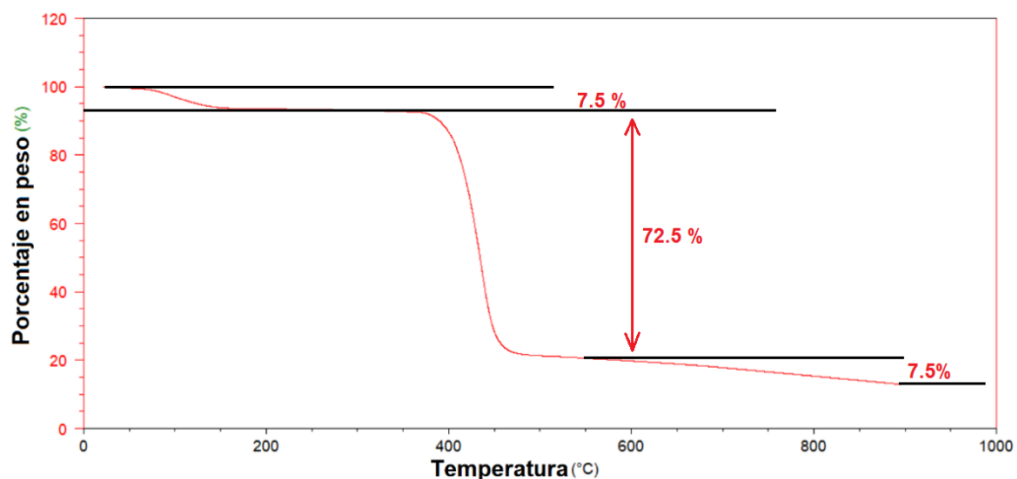


Figura 14. Termograma de la muestra PW10.

5.3 Caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras estudiadas en este análisis fueron el PET reciclado y el óxido de tungsteno, con el fin de encontrar impurezas en las mismas, así como conocer las diferencias entre el PET reciclado y PET grado analítico; además se buscó la presencia de WO_3 en las fibras denominadas PW5, PW8 y PW10 con el fin de conocer las interacciones entre ambos materiales.

El instrumento utilizado fue el Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR, midiendo transmitancia, a 32 escaneos a razón 4, con un barrido desde 4000 hasta 400 cm^{-1} .

5.3.1 FTIR de la muestra WO₃

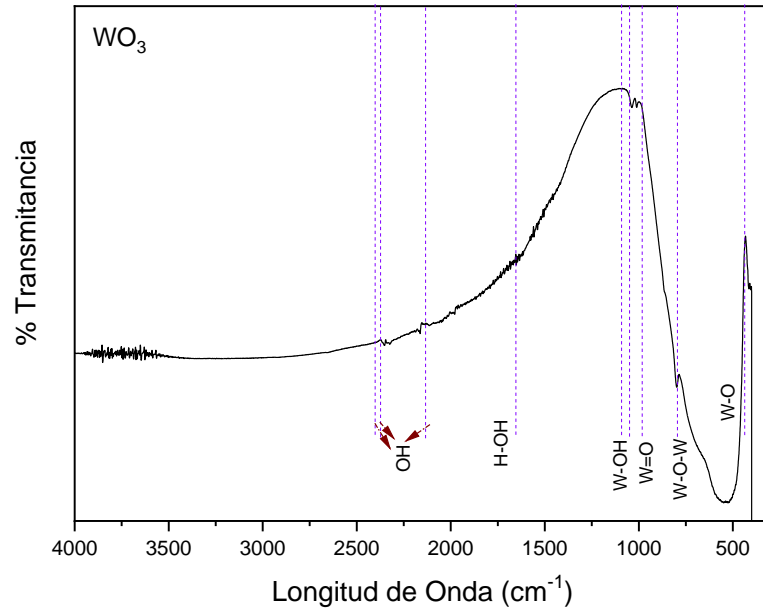


Figura 15. Espectro IR de nanopartículas de óxido de tungsteno.

5.3.2 FTIR de la muestra PET

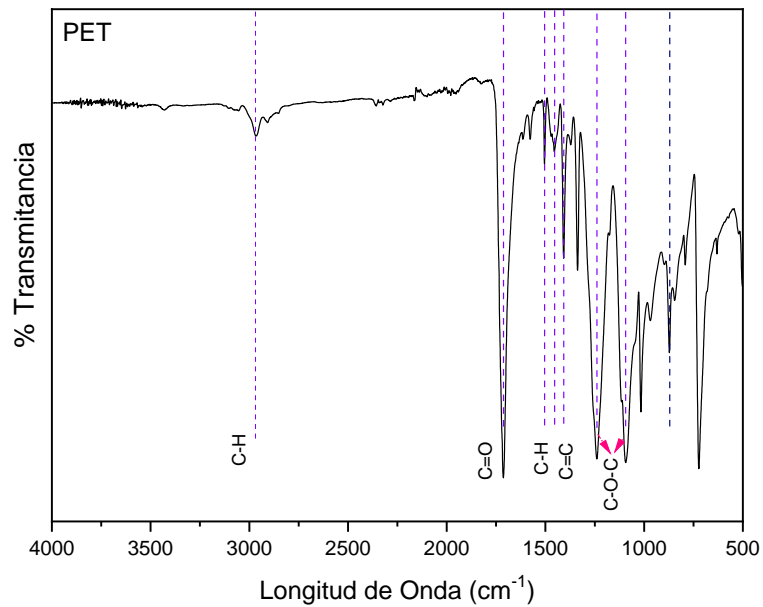


Figura 16. Espectro IR de la muestra de PET reciclado.

5.3.3 FTIR de la muestra PW5, PW8 y PW10

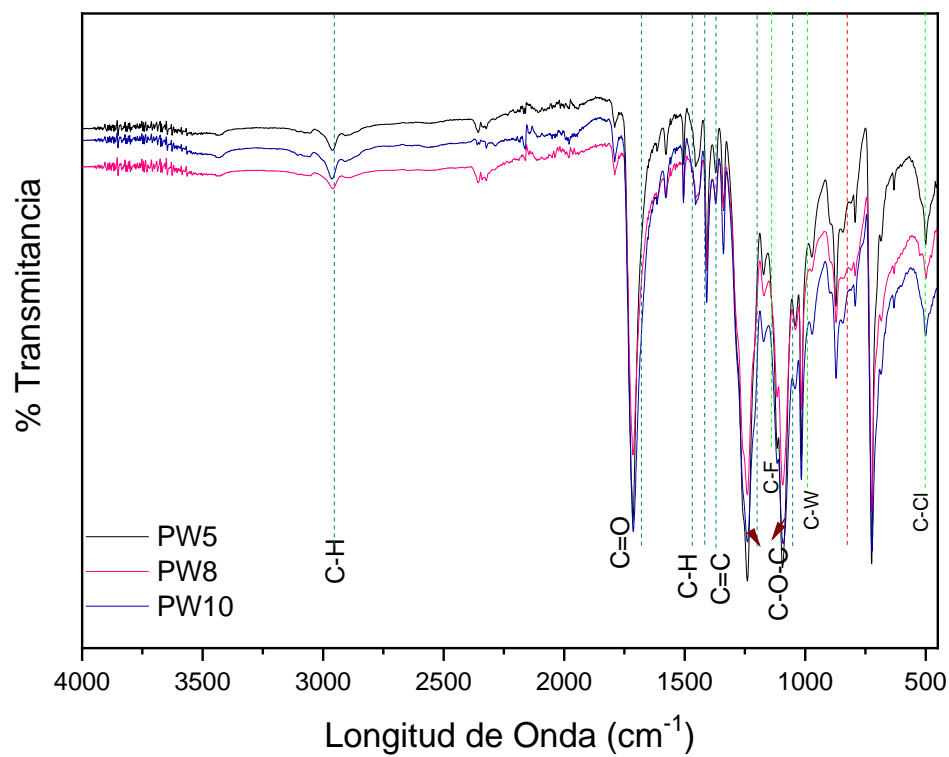


Figura 17. Espectro IR de las muestras PW5, PW8 y PW10.

Cuadro 6. Resumen de las bandas para el espectro IR de las fibras PW5, PW8 y PW10.

ORIGEN BANDA (cm ⁻¹)	WO ₃	PET	TFA	CHCl ₃	W ₃ C
502				C-Cl (Flexión)	
725				C-Cl (Estiramiento)	
795	W-O-W				
870		Anillo del grupo tereftalato			
1033					W-C
1094	W-OH				
1180			C-F		
1239		-C-O-C- (Éster glicol)			
1407		-C=C			
1503		-CH			
1711		-C=O (Éster glicol)			
2371	O-H				
2966		-CH (Glicol)			

5.4 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las muestras utilizadas para este análisis son las etiquetadas como PW5, PW8 y PW10.

Debe recordarse que todas las fibras fueron preparadas bajo las mismas condiciones de voltaje (20 kV), flujo (1 ml/h), distancia de la jeringa con el recolector (15 cm),

temperatura ambiente (18.9°C), humedad relativa (38 %), tiempo de agitación u homogeneización (1 hora), volumen de muestra hilado (3 ml), variando únicamente el porcentaje de PET y de WO₃, siendo estos los siguientes:

PW5: 20 % PET / 0 % WO₃.

PW8: 20 % PET / 6 % WO₃.

PW10: 30 % PET / 2 % WO₃.

Las muestras fueron preparadas previamente en un porta muestras, tomando una porción de cada muestra de 0.5 cm x 0.5 cm. El equipo empleado fue el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI, el cual cuenta además con sistema EDS.

5.4.1 Muestras de las fibras PW5

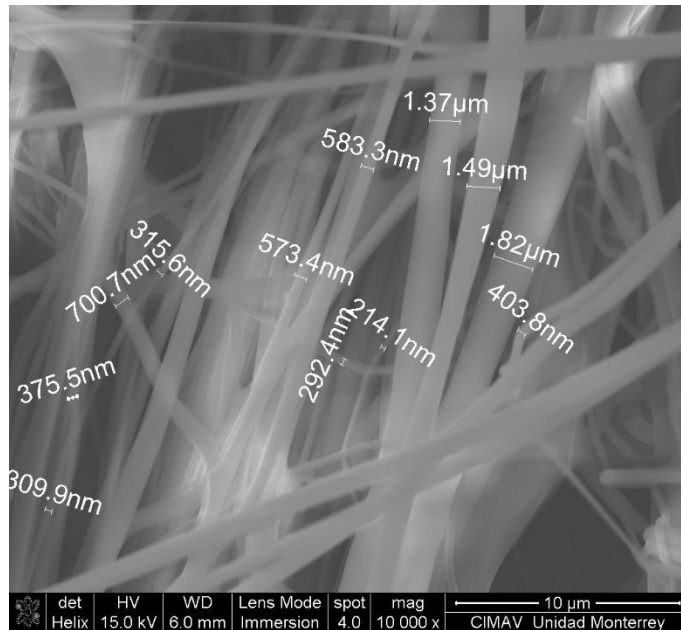


Figura 18. Diámetro de las fibras PW5 (20 % PET / 0 % WO₃) a 10 000x.

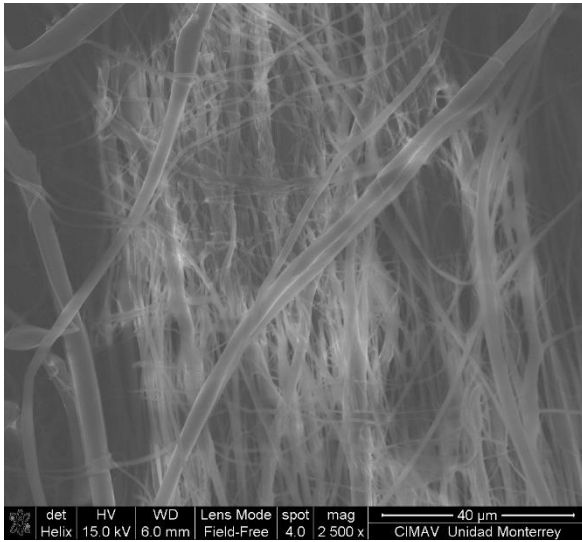


Figura 19. Imagen de MEB de la muestra PW5 a 2 500x.

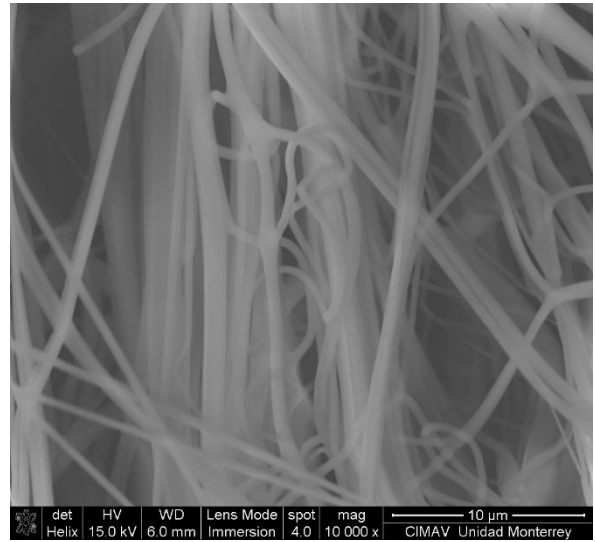


Figura 20. Imagen de MEB de la muestra PW5 a 10 000x.

5.4.2 Muestras de las fibras PW8

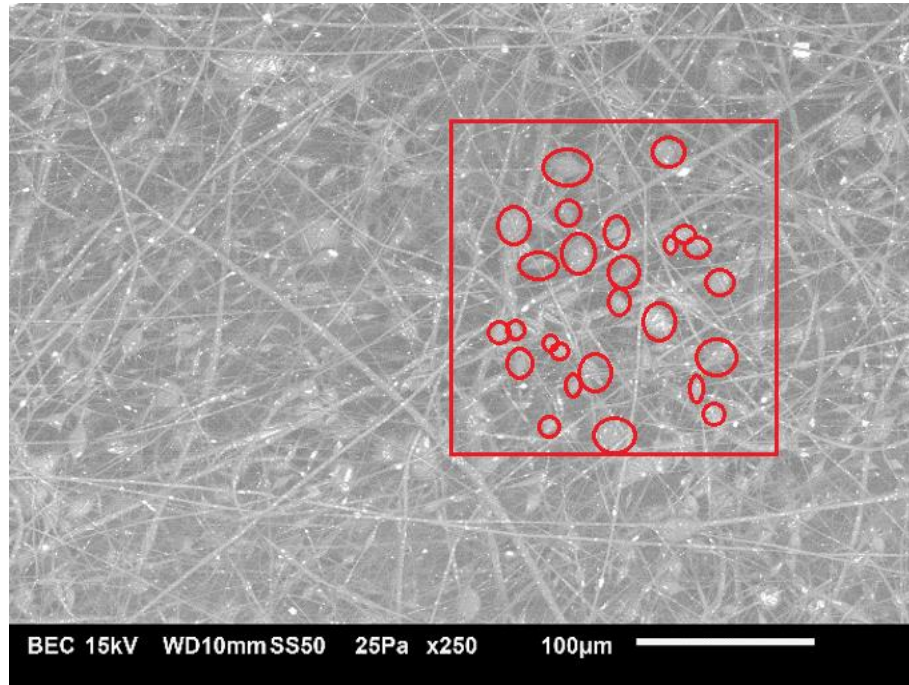


Figura 21. Imagen de MEB de la muestra PW8 a 250x.

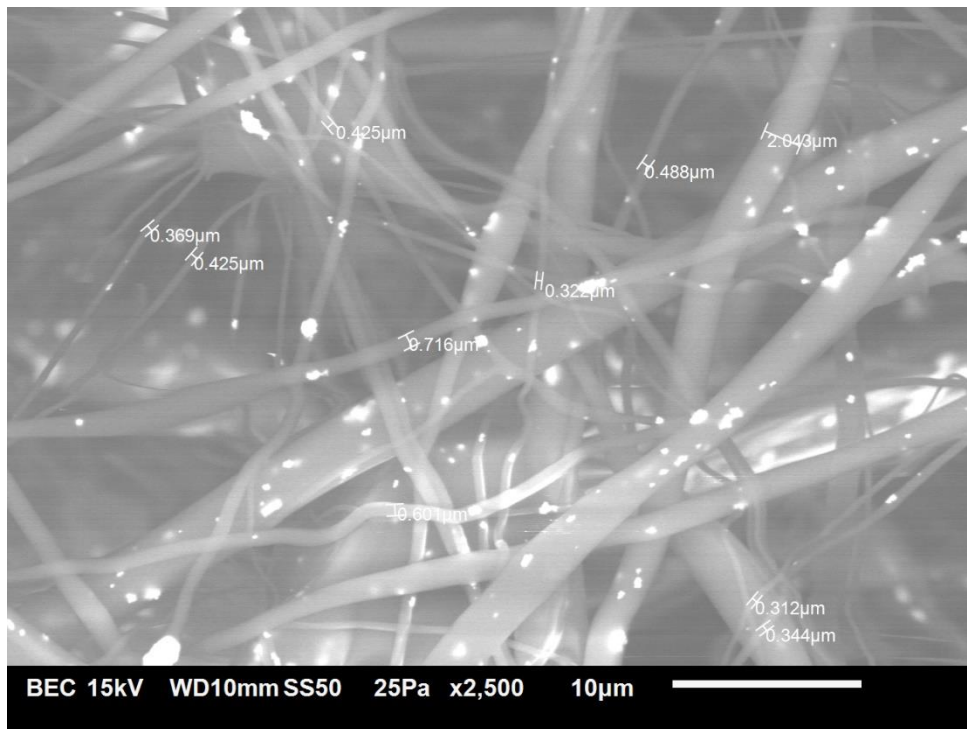


Figura 22. Diámetro de las fibras PW8 (20 % PET / 6 % WO₃) a 2500x (sección 1).

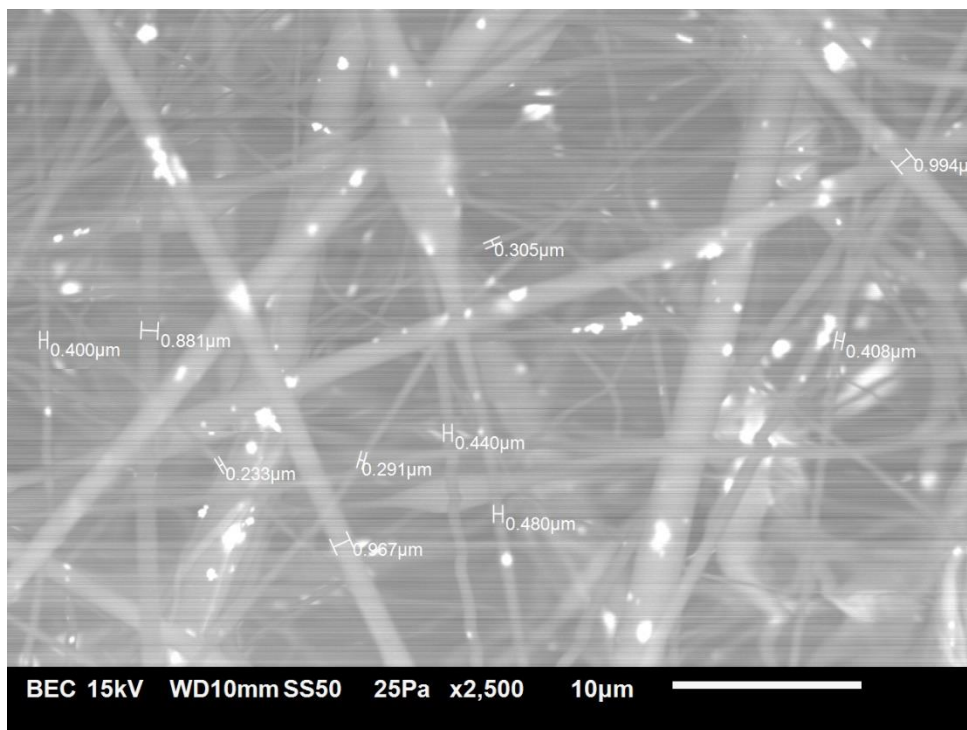


Figura 23. Diámetro de las fibras PW8 (20 % PET / 6 % WO₃) a 2 500x (sección 2).

5.4.3 Muestras de las fibras PW10

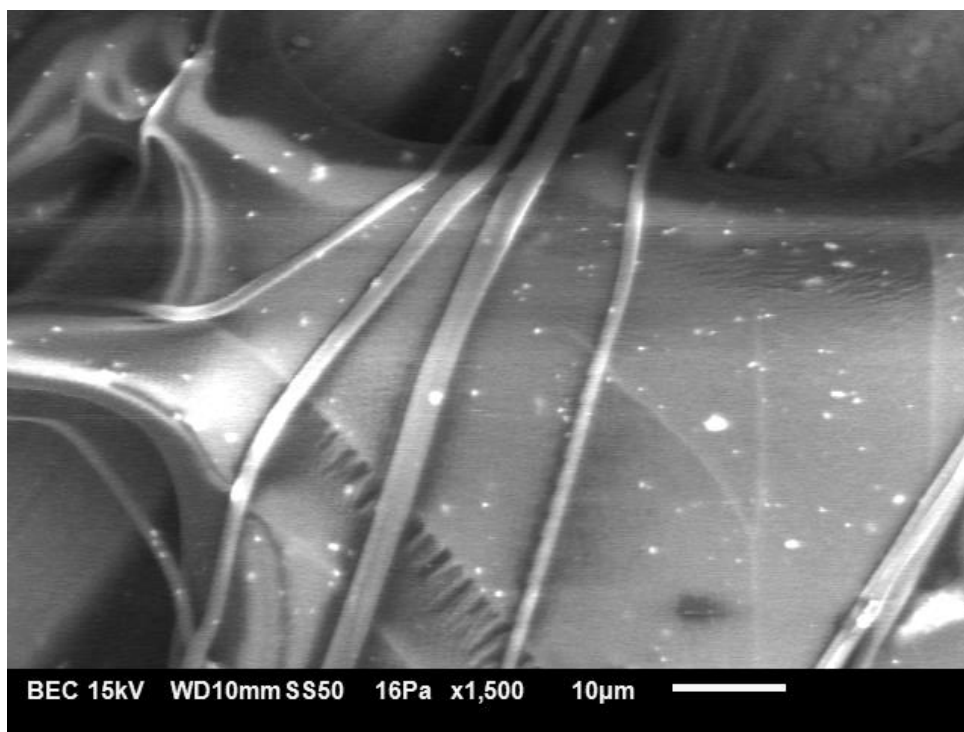


Figura 24. Imagen de MEB de la muestra PW10 a 1 500x.

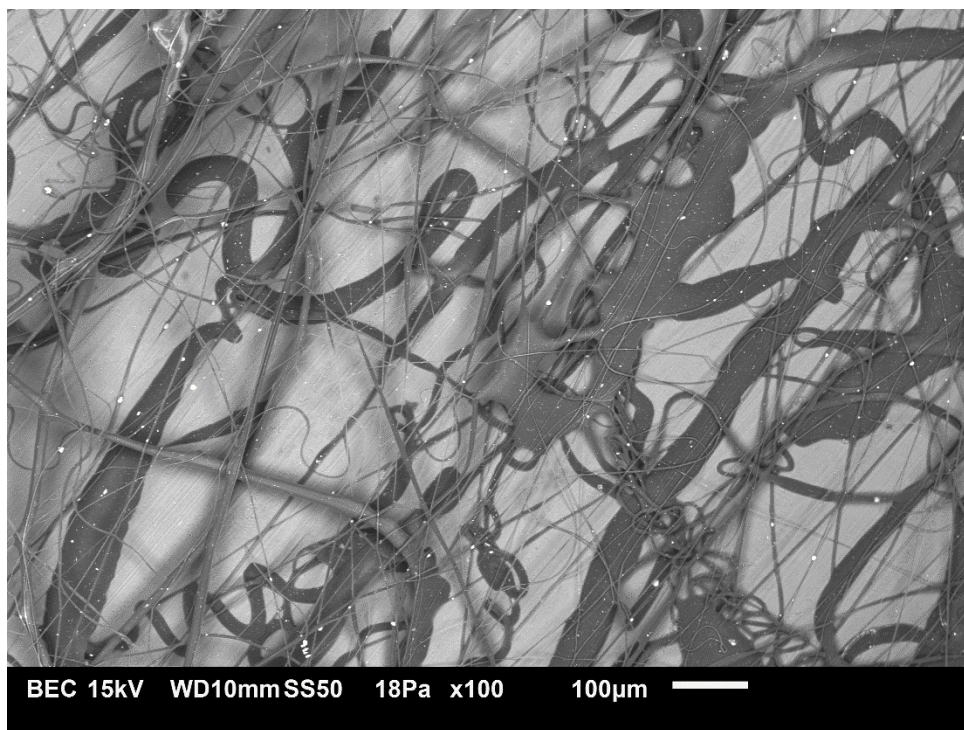


Figura 25. Imagen de MEB de la muestra PW10 a 100x.

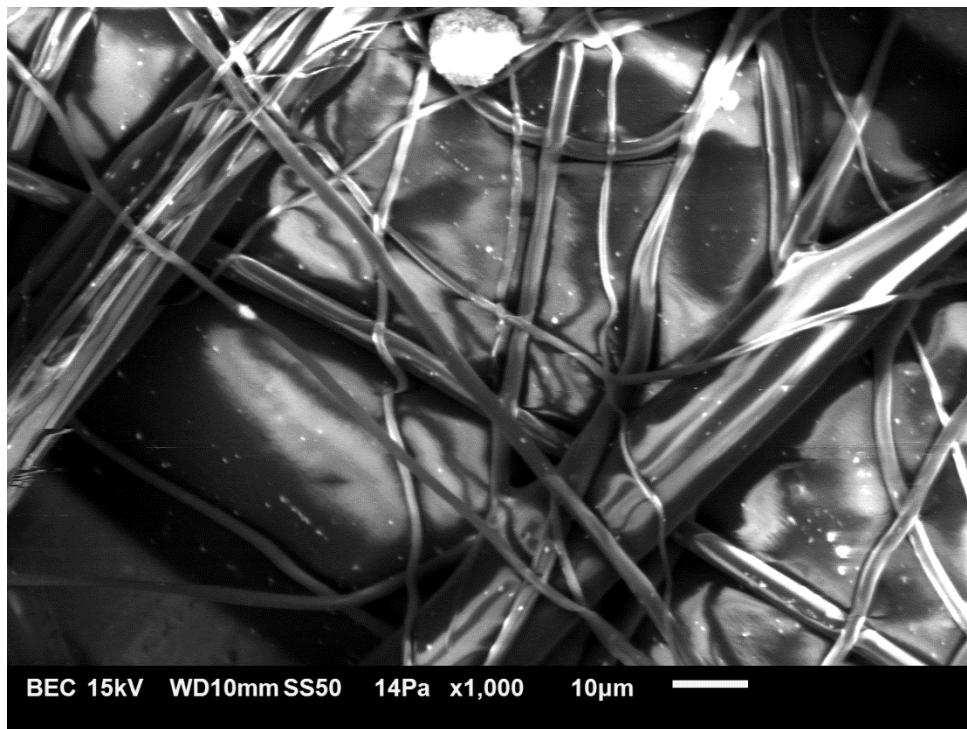


Figura 26. Imagen de MEB de la muestra PW10 a 1 000x.

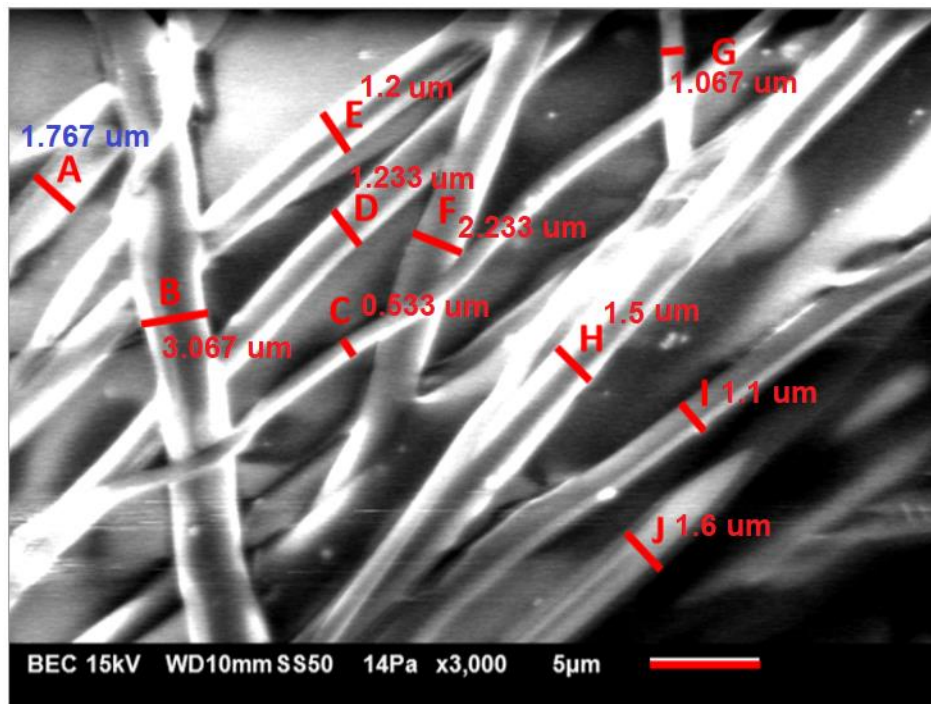


Figura 27. Diámetro de las fibras PW10 (30 % PET / 2 % WO₃) a 3 500x.

5.5 Análisis para mapeo elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Para el análisis elemental fueron tomadas dos muestras representativas, las cuales fueron PW8 y PW10, cuya composición teórica fue:

PW8: 20 % PET / 6 % WO₃.

PW10: 30 % PET / 2 % WO₃.

El mapeo fue realizado en el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI, a un voltaje de 15 kV. A continuación, se muestran en secciones las zonas de donde se realizó el mapeo, los mapas EDS y los promedios de los elementos encontrados.

5.5.1 Análisis elemental PW8

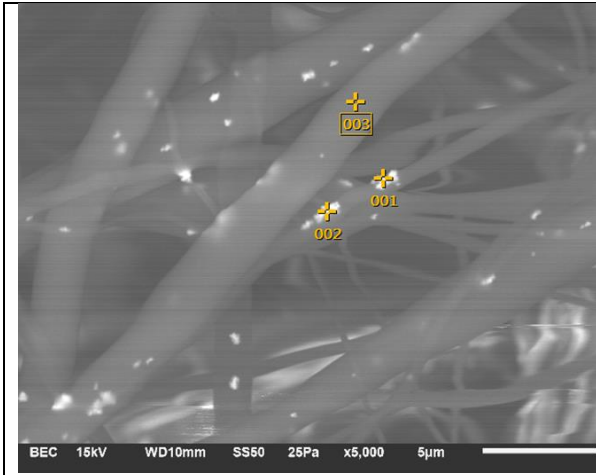


Figura 28. Sección de muestra para el mapeo de la fibra PW8.

Cuadro 7. % de los elementos en PW8.

No.	Oxígeno	Carbón	Tungsteno
001	20.07	62.27	17.66
002	23.39	71.67	4.94
003	27.03	72.97	nd
Prom.	23.50	68.97	11.30
Desv.	3.48	5.84	9.00

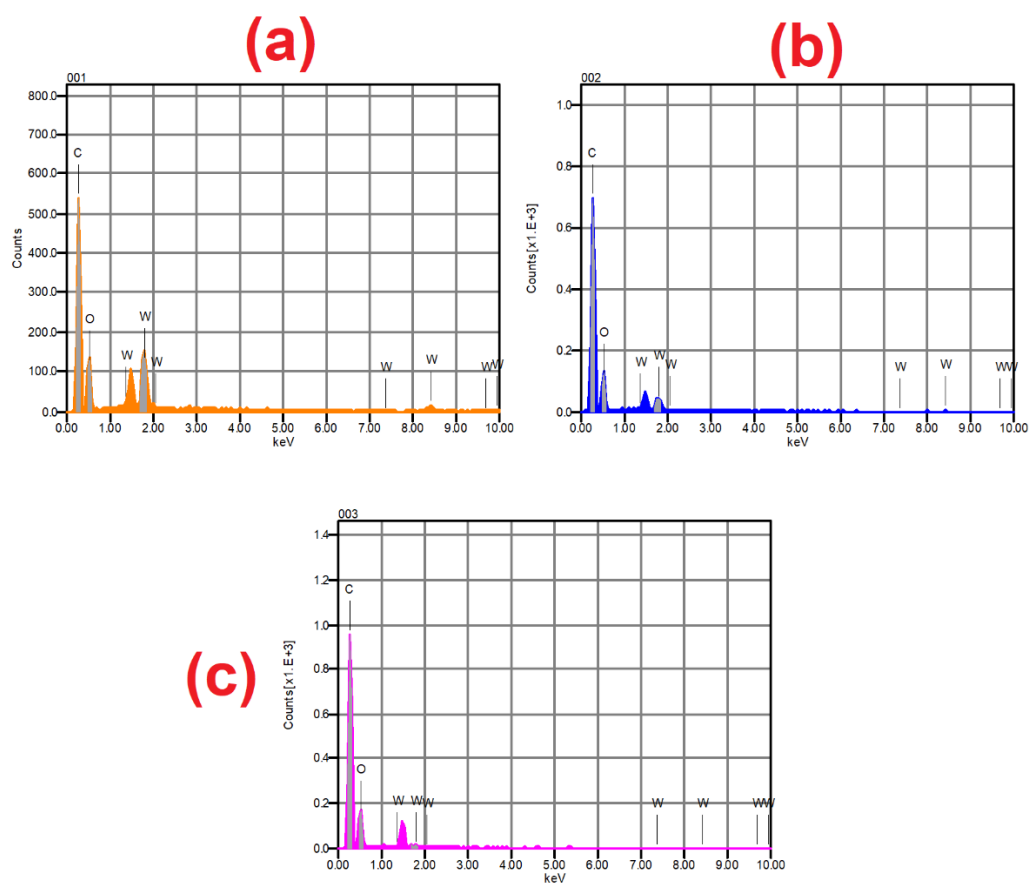


Figura 29. Mapeos de la muestra PW8 en las secciones (a) 001, (b) 002, (c) 003.

5.5.2 Análisis elemental PW10

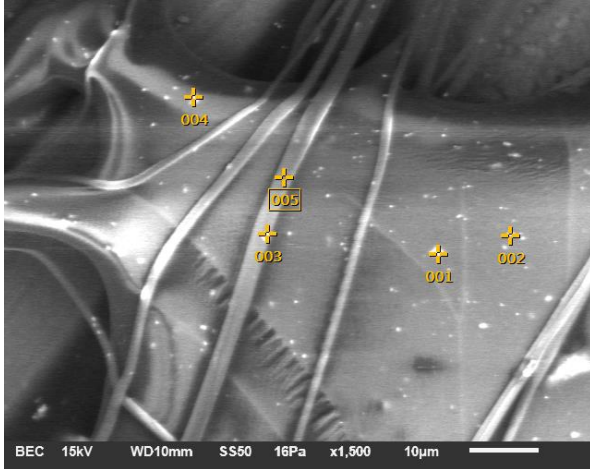


Figura 30. Sección 1 de muestra para el mapeo de la fibra PW10.

Cuadro 8. % de los elementos en PW10 (a).

	Oxígeno	Carbón	Tungsteno
001	25.38	47.20	27.43
002	23.72	51.91	24.37
003	25.05	73.51	1.44
004	27.08	67.20	5.42
005	27.48	72.09	0.43
Prom.	25.74	62.38	11.88
Desv.	1.54	12.06	13.00

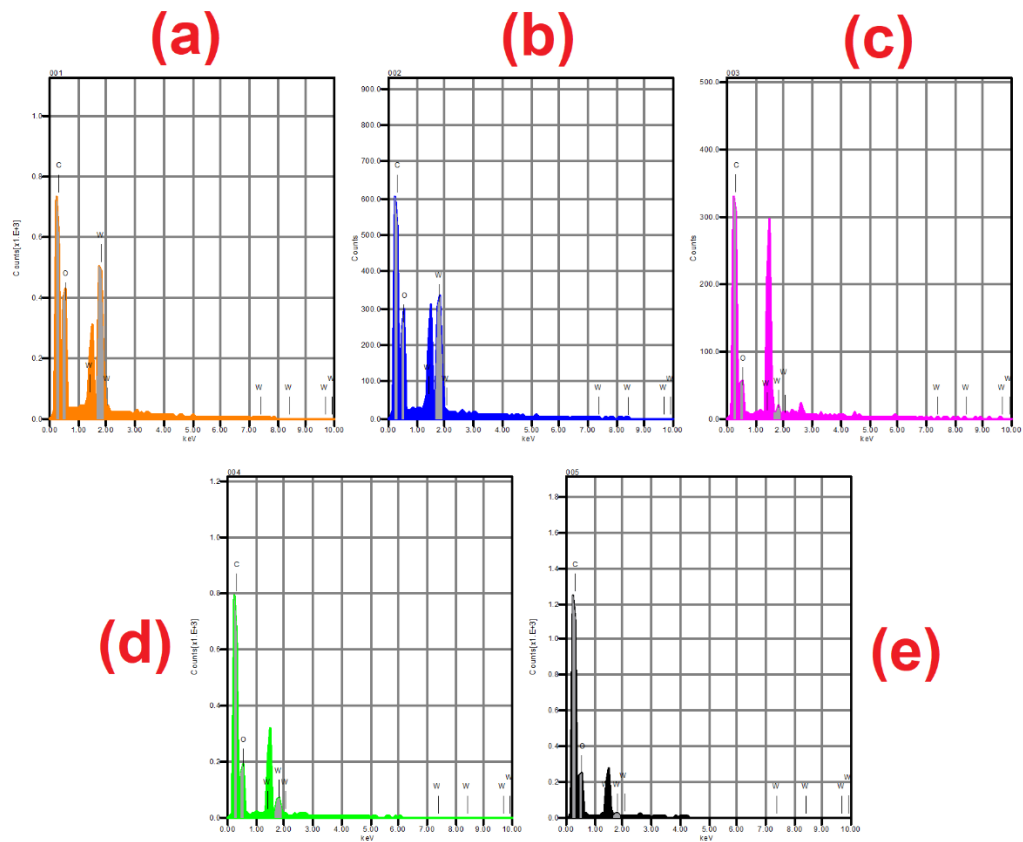


Figura 31. Mapeos de la sección 1 de la muestra PW10 en las secciones (a) 001, (b) 002, (c) 003, (d) 004, (e) 005.

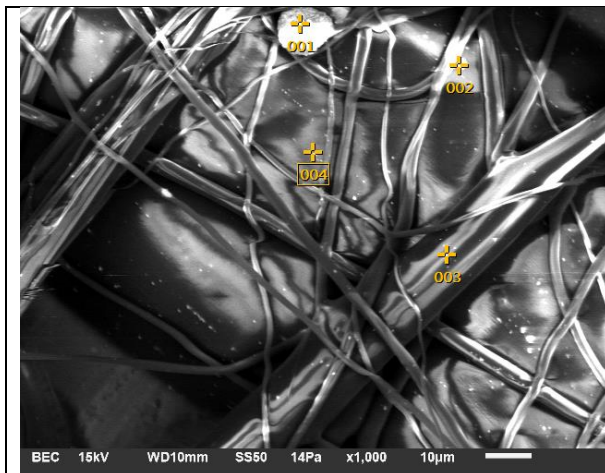


Figura 32. Sección 2 de muestra para el mapeo de la fibra PW10.

Cuadro 9. % de los elementos en PW10 (b).

	Oxígeno	Carbón	Tungsteno
001	16.58	26.96	56.46
002	28.24	79.20	1.56
003	27.62	71.94	0.44
004	28.48	69.31	2.21
Prom.	25.23	59.60	15.17
Desv.	5.78	21.79	27.54

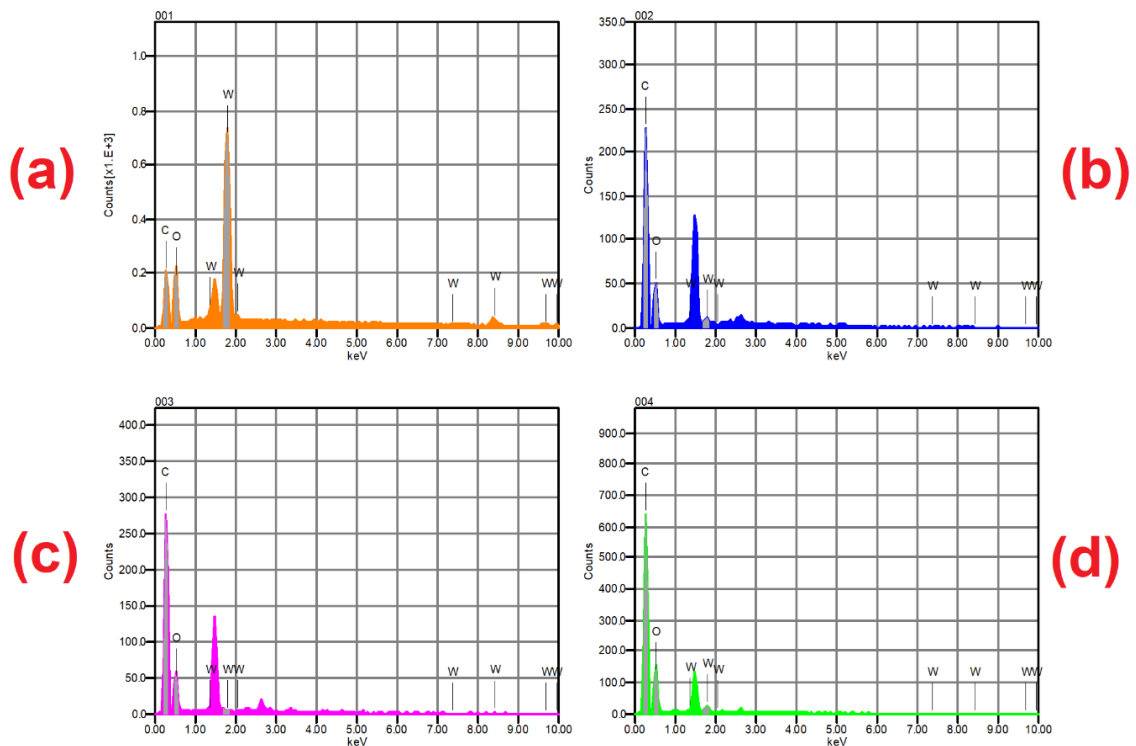


Figura 33. Mapeos de la sección 2 de la muestra PW10 en las secciones (a) 001, (b) 002, (c) 003, (d) 004.

6. DISCUSIÓN

6.1 Preparación de las muestras y Determinación del diagrama de operaciones Voltaje – Flujo de Alimentación

Como bien fue mencionado en la sección 1.2.1 se optó por el uso de una mezcla de TFA y cloroformo, que en comparación con otros solventes (como el diclorometano) el cloroformo tiene una menor constante dieléctrica, a partir de lo cual podemos deducir que se necesitará un menor voltaje para transformar este material en conductor, a su vez el cloroformo cuenta con una tensión superficial menor a la del diclorometano, por lo que deberíamos obtener fibras más homogéneas, lo que implica que, si relacionamos el voltaje aplicado a la solución con la tensión superficial, se logrará una mayor facilidad para romper el cono de Taylor a voltajes más bajos, evitando así el goteo o rocío de la muestra.

Se observó que sin importar el cambio de flujo o de voltaje la solución no lograba hilarse, esto únicamente cuando se tenía una distancia de 20 cm entre la punta de la jeringa y el recolector de fibras, por lo que para esta distancia no se pudo obtener una gráfica. Se sabe que, a mayor distancia el voltaje aplicado debe ser mayor, con el fin de evitar el goteo, por lo que se podría esperar que este incremento de voltaje derive en una formación del cono de Taylor dentro de la aguja. Teeradech J. y Col. (2005).

De tal forma la Figura 10 solo representa los datos visuales obtenidos a una distancia de operación de 15 cm.

De manera experimental, es posible observar en las diferentes zonas del diagrama una relación directamente proporcional entre el flujo de alimentación y el voltaje, por lo que a medida que estos valores incrementan la solución tiende a producir chorros con goteo. Este problema fue solucionado en soluciones de baja concentración de PET, sin embargo, se observa que en soluciones de 20 % y 30 % de PET los flujos deben ser mayores pues la solución es más viscosa, derivando en el incremento de voltaje y dificultando la formación de hilos, favoreciendo la formación de membranas o películas delgadas. Caso contrario ocurre para la solución a 10 % donde el flujo bajo permitía menores voltajes, dando paso a un hilado más homogéneo y estable. Finalmente, los valores obtenidos por la gráfica concuerdan con lo expuesto por (Ahmed y col., 2021) y (Abbas y col., 2018) donde ambos coinciden en que el valor más óptimo de flujo es el de 1 ml / h y distancia entre aguja – recolector de 15 cm.

6.2 Caracterización mediante análisis termogravimétrico (ATG)

Haciendo una comparación de los termogramas es posible observar diferentes porcentajes de pérdida de peso, con temperaturas de inicio similares para cada fase, logrando identificar 3 fases en cada termograma.

La primera fase de pérdida de masa indica tanto la pérdida de humedad como el inicio de la degradación térmica del polímero.

La segunda etapa y la de mayor porcentaje, representa la descomposición del PET, para las 3 muestras se observa el inicio de esta etapa en 368°C, esta degradación

únicamente presenta una fase y para las tres muestras se observa una pendiente similar, además, el valor obtenido por las gráficas se aproxima al valor reportado por (B. Arik y col.,2013) el cuál es de 366°C para PET comercial, esta variación puede deberse a la adición de WO_3 y su % en cada muestra; recordando que para PW 5 = 0 % de WO_3 , PW 10 = 2 % de WO_3 y PW8 = 6 % de WO_3 , se observa que a mayor porcentaje de óxido de tungsteno menor será la pérdida de peso, lo cual concuerda, pues dicho óxido es estable a estas temperaturas.

La tercera etapa corresponde a la del residuo carbonizado, iniciando aproximadamente a 525°C, lo que se aproxima con lo reportado por (Ahmed y col., 2021) que indican un proceso de descomposición completo de las nanofibras de PET a 532.89 °C, iniciando la carbonización en este punto, sin embargo, debemos recordar que las fibras utilizadas para la caracterización eran de PET grado analítico, mientras que las usadas para esta tesis son de PET reciclado, dichas impurezas del PET reciclado podrían ser las causantes del deceso de esta temperatura de descomposición, a su vez, es posible observar que la cantidad de residuo carbonizado disminuye ligeramente al aumentar el % de WO_3 .

Cuando se comparan las 3 fibras, podemos asegurar que en cuanto estabilidad térmica PW10 y PW8 son mejores que PW5, puesto que PW5 no cuenta con la adición de WO_3 , el cual permaneció a altas temperaturas, esta estabilidad también podría explicarse por la movilidad reducida de las cadenas poliméricas del PET al estar en presencia del óxido de tungsteno.

A partir de las curvas se pudo obtener la temperatura máxima de descomposición, la cual se encuentra aproximadamente a 525°C, valor a considerar para cualquier posible aplicación que se le dé a las fibras.

6.3.1 FTIR de la muestra WO_3

El espectro del óxido de tungsteno presenta las bandas características en la región que va aproximadamente de 500 hasta 1500 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales del tungsteno – oxígeno y algunos picos de intensidad baja aproximadamente de 1500 a 2500 cm^{-1} correspondientes a enlaces formados por la humedad de la muestra y del ambiente. Debemos recordar que algunos compuestos

inorgánicos tienen bandas principales en estas regiones, por lo que fue necesario corroborar la presencia de tungsteno con otra técnica, esta fue un análisis de mapeo elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y cuyos resultados son descritos en la sección 5.5.

Mediante el espectro FTIR es posible identificar bandas relativamente fuertes en: 437 cm^{-1} del grupo W-O; 795 cm^{-1} del grupo W-O-W; el hombro a 982 cm^{-1} del grupo W=O y W-O; 1049 y 1092 cm^{-1} del grupo W-OH; 1654 cm^{-1} del grupo OH y H-O-H; 2134 cm^{-1} , 2373 cm^{-1} , 2402 cm^{-1} del grupo O-H (J. Díaz-Reyes y Col., 2008).

6.3.2 FTIR de la muestra PET

Fue posible observar todas las bandas características correspondientes del PET en el espectro, estas son las indicadas en la figura 16, además de presentar algunos otros picos antes de los 870 cm^{-1} correspondientes a algunos compuestos organometálicos provenientes posiblemente del proceso de reciclado, es por ello que fueron descartados y únicamente se muestran los picos representativos del PET en: 870 cm^{-1} del anillo del grupo tereftalato; 1094 cm^{-1} y 1239 cm^{-1} del grupo -C-O-C- (éster glicol); 1407 cm^{-1} y 1453 cm^{-1} del grupo -C=C; 1453 cm^{-1} y 1504 cm^{-1} del grupo -CH; 1712 cm^{-1} del grupo -C=O (éster glicol); 2969 cm^{-1} del grupo -CH (glicol) (N. Sierra y Col.,2010).

6.3.3 FTIR de la muestra PW5, PW8 y PW10

Las bandas obtenidas en el espectro corresponden en su mayoría a las bandas del PET y del WO_3 , sin embargo, es posible observar bandas que indican la presencia de flúor (1180 cm^{-1}) y cloro (502 cm^{-1} y 725 cm^{-1}) proveniente de los solventes con los que se fabricaron las fibras, ácido trifluoroacético (K.A. Kenneth y Col.,2020) y cloroformo (J. Nishida y Col.,2012) respectivamente, además se encontró la presencia de una nueva banda que indica la unión entre los carbonos del PET y el tungsteno (W_3C) (P. Hoffman y Col.,2003) , todas estas bandas son descritas en el cuadro 6.

6.4 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

El objetivo de este análisis era conocer la influencia de los diversos parámetros en la producción de las fibras, identificando así posibles errores de fabricación que deriven en defectos de la morfología de las mismas, así como la influencia de las concentraciones de PET en el diámetro de las fibras.

6.4.1 Muestras de las fibras PW5

La muestra PW5 mostró fibras de distribución homogénea, con una superficie lisa, aparentemente con un bajo o incluso nulo defecto por goteo como puede observarse en la figura 19, lo que indica que las condiciones de procesamiento seleccionadas por el diagrama voltaje – flujo de alimentación fueron las adecuadas.

Por otro lado, podemos notar en la figura 20 que existe un entrecruzamiento entre las fibras, es decir estas se solapan entre sí de manera transversal, demostrando así la eficacia del tratamiento térmico realizado en el punto 4.2.3, el cual fue realizado con el fin de liberar las tensiones residuales y aumentar la estabilidad de las fibras, estabilidad que fue corroborada de igual manera en el análisis por ATG.

En cuanto al tamaño de las fibras podemos notar una amplia distribución de diámetros, con un valor promedio de 704.058 nm.

6.4.2 Muestras de las fibras PW8

La muestra PW8 contiene el mismo % de PET que la muestra PW5, por lo que se esperaría un diámetro de las fibras similar a este, sin embargo, analizando las figuras 22 y 23 obtenemos un valor promedio para el diámetro de 572.20 nm, lo que implica una reducción del 18.72 %, esto únicamente aumentando el % de WO_3 desde 0 % a 6 %, pues recordemos que el óxido aumentará la conductividad de la mezcla a hilar, y al mantener las condiciones de voltaje en 20 kV para todas las pruebas, esto se reflejara en un aumento de la velocidad del chorro que sale de la jeringa, haciendo que el diámetro disminuya. Este aumento en la conductividad de la muestra no solo se refleja en la disminución del diámetro, si no en el aumento de la cantidad de errores por goteo, tal como se observa en los círculos rojos de la figura 21, pues mientras más rápido viaja el chorro el solvente no cuenta con el tiempo de vuelo

adecuado para evaporarse, por lo que se recomienda disminuir el flujo de muestra o el voltaje.

A lo largo de las fibras se pueden observar puntos blancos, los cuales corresponden al WO_3 , sin embargo, la figura 22 muestra un panorama en el que únicamente una fibra contiene estos puntos blancos de manera homogénea, mientras que las demás cuentan con WO_3 a lo largo en forma de aglomerados.

6.4.3 Muestras de las fibras PW10

Como primer punto, es fácil observar una enorme cantidad de defectos por goteo, llegando incluso a ser visibles a 100x, tal como se observa en la figura 25, donde es difícil apreciar fibras, pues en su mayoría presentan películas de PET, algo que es más fácil de apreciar en la figura 24 a 1500x, en la cual se presentan 5 fibras sobrepuestas en una película de PET.

En cuanto al diámetro de las fibras, podemos apreciar en la figura 27, diámetros mayores que los obtenidos en las fibras PW5 y PW8, contando con un promedio de 1530 nm, lo que indica que al aumentar el % de PET en un 10 % el diámetro tuvo un incremento del 167.38 % con respecto a los 572.20 nm de la muestra PW8 con 20 % de PET.

Recordando que el % de WO_3 para estas fibras es del 2 % no se observa ningún cambio aparente con respecto a la dispersión del óxido en la muestra PW8 que contaba con un 8 % del mismo óxido, los errores de dispersión siguen siendo aparentes, pues en la figura 26 y la figura 24, es posible apreciar puntos blancos (correspondientes al WO_3) de todos los tamaños distribuidos de manera aleatoria a lo largo de las fibras.

Este error en el proceso de fabricación podría indicar nuevamente que el óxido perdió sus propiedades como nanomaterial, es decir, ya no actuará como material fototérmico, por lo que el objetivo de la tesis no se cumplió de manera adecuada.

6.5.1 Análisis elemental PW8

En la figura 30 es posible observar una distribución aparentemente homogénea del WO_3 , sin embargo, se puede comprobar la presencia de aglomerados de manera

granulada en las diferentes zonas de la muestra, como se muestra en el cuadro 7, yendo en cantidades desde 4 % hasta 17 %, promediando 11.30 % a pesar de que la muestra cuenta únicamente con un 6 % en peso de WO_3 .

La presencia del tungsteno ya había sido corroborada por el espectro IR de las diferentes fibras, los elementos provenientes de los solventes utilizados para la fabricación de la fibra no se logran identificar en EDS debido a una probable evaporación de los mismos.

6.5.2 Análisis elemental PW10

Tanto en la figura 30 como en la figura 32, podemos observar una distribución muy dispersa del tungsteno en la muestra, que en comparación con PW8, muestra valores más elevados de tungsteno, en el rango de 0.43 % hasta 27.43 %, cuando la muestra únicamente cuenta con 2 % en peso de WO_3 .

En cuanto al % de carbono y oxígeno no parece haber un aumento considerable aun habiendo aumentado la cantidad de PET en un 10 % y disminuyendo la cantidad de WO_3 hasta un 2 % con respecto a las fibras PW8.

7. CONCLUSIONES

Fue posible el desarrollo de fibras compuestas de escala nanométrica en su forma PET/WO₃. A su vez se realizaron una serie de pruebas para conocer las propiedades ópticas, defectos estructurales y la relación que estas tienen con las condiciones en que fueron procesadas las fibras, llegando a las siguientes conclusiones:

- El tratamiento térmico mostró ser efectivo para inducir un reacomodo entre las fibras, es decir, que exista una distribución más homogénea, logrando tener mayor área de contacto y estabilidad en las fibras producidas.
- Los resultados de ATG mostraron que al incrementar el porcentaje de WO₃ no existe un aumento considerable en la temperatura de degradación del PET.
- Las imágenes tomadas por MEB indican una morfología con dimensiones a nanoescala y una estructura homogénea en las fibras.
- Los defectos estructurales por goteo se reducen al disminuir el % en peso de PET.
- La medición de diámetros mediante MEB, indica que podemos reducir el diámetro al aumentar el % de WO₃, debido al aumento de la conductividad. A su vez podemos incrementar el diámetro aumentando el % de PET debido al aumento de la viscosidad en la muestra.
- Se sugiere que las películas producidas con un porcentaje de PET mayor al 20 % pueden ser adecuadas para aplicaciones donde se busque una mayor área de contacto, debido a su alta área superficial en comparación con las que tienen un porcentaje de PET menor al 20 %.
- Para evaluar el desempeño de las fibras nanofibras PET/WO₃ en una aplicación como material fototérmico, es necesario implementar pruebas adicionales al proceso de fabricación, enfocadas en la correcta dispersión del nanopolvo sin dañar su nanoestructura o formar aglomerados.
- El método de homogeneización utilizado (Agitación con barra magnética) presento formación de aglomerados por lo que se sugiere cambiar la técnica por una más eficiente, como lo es la homogeneización asistida por punta ultrasónica.

8. PERSPECTIVAS

Recordando que el homogeneizado de la muestra se realizó con la ayuda de un agitador magnético, se propone cambiar esta técnica por una más eficiente, como lo es la homogeneización asistida por punta ultrasónica, esto con el fin de dispersar el nanocompuesto manteniendo sus propiedades.

Poniendo esta posibilidad como una perspectiva para futuras investigaciones, una vez disperso de manera correcta el óxido de tungsteno, podría lograrse tener un material fototérmico, pues el IR del nano polvo lo confirma, sin embargo, una alternativa más viable a corto plazo sería el uso de estas fibras como material antiséptico, pues tal como ya se mencionó en el apartado (b) de la sección 1.3.3, las condiciones de fabricación de ambas fibras concuerdan, únicamente variando la matriz y mantenido los solventes, pudiendo comparar el efecto antiséptico al intercambiar el Poli(Metil – metacrilato) por el PET, como hipótesis, se podría esperar que al encontrarse en la superficie de las fibras y cubrir una gran área de contacto el óxido siga eliminando un alto % de microorganismos.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbas** J., Said I., Manaf A., Suhad A., Zeravan A., Ahmed H. Electrospinning of polyethylene terephthalate (PET) nanofibers: optimization study using Taguchi design of experiment. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**; 454: 0121130-0121145.
- Ahmed** H., Saleem P., Yasin S., Saeed I. The application of modified polyetheleneterphthalate (pet) nanofibers; characterization and isotherm study. *J. Phys.* **2021**; 1853: 012006 – 012023.
- Angamma** C.J. y Jayaram S.H. Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology. *IEEE Trans Ind Appl.* **2011**; 47: 1109-1117.
- Arik** B., Bozaci E., Demir A., Özdoğan E. THERMOGRAVIMETRIC, MICROSCOPIC AND MECHANICAL ANALYSES OF PBT AND PET YARNS. *TEKSTİL ve KONFEKSİYON.* 2013; 23(2).
- Awokoya** K.N., Tshentu Z., Torto N., Fabrication and evaluation of multiple template crosslinked molecularly imprinted electro spun nanofibers for selective extraction of nickel and vanadyl tetraphenylporphyrin from organic media. *Afr. J. Pure Appl. Chem.* **2015**; 9(12):223-239.
- Bae** H.S., Haider A., Selim K.M.K., Kang D.Y., Kim E.J., Kang I.K. Fabrication of highly porous PMMA electro - spun fibers and their application in the removal of phenol and iodine. *J. Polym. Res.* **2013**; 20 (7): 177.
- Barhoum** A., Hamdy AS. Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures. *Current Prospects and Future Trends.* 1a. edición. Texas: Editorial Elsevier, **2018**; Vol.1: 341-384.
- Chala** T., Wu C., Chou M., Guo Z. Melt Electrospun Reduced Tungsten Oxide /Polylactic Acid Fiber Membranes as a Photothermal Material for Light-Driven Interfacial Water Evaporation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**; 10: 28955 – 28962.
- Chang** M., Chou L., Chueh Y., Lee Y., Hsieh C., Chen C., Lan Y., Chen L. Nitrogen-Doped Tungsten Oxide Nanowires: Low-Temperature Synthesis on Si, and Electrical, Optical, and Field-Emission Properties. *Small.* **2007**; 3: 658–664.

- Chinde S.**, Dumala N., Rahman M. Toxicological assessment of tungsten oxide nanoparticles in rats after acute oral exposure. *Environ Sci Pollut Res.* **2017**; 24: 13576–13593.
- Choi J.S.**, Lee S.W., Jeong L., Bae S.-H., Min B.C., Youk J.H., Park W.H. Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxy-valerate). *Int. J. Biol. Macromol.* **2004**; 34 (4): 249-256.
- De Vrieze S.**, Van C.T., Nelvig A., Hagström B., Westbroek P., De Clerck K. The effect of temperature and humidity on electrospinning. *J Mater Sci.* **2009**; 44: 1357-1362.
- Diaz-Reyes J.**, Dorantes V., Pérez A., Balderaz J.A. Obtaining of films of tungsten trioxide (WO₃) by resistive heating of a tungsten filament. *Superficies y Vacío.* 2008;21(2):12-17.
- Eijiro M.**, Hosokawa C., Kojima M., Yudasaka M., Funahashi R., Oishi I., Hagihara Y., Shichiri M., Takashima M., Nishio K., Yoshida Y. A Photo-Thermal-Electrical Converter Based On Carbon Nanotubes for Bioelectronic Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**; 50: 12266–12270.
- Eslah S.** y Nuri M. Synthesis and Characterization of Tungsten Trioxide/Polyaniline/Polyacrylonitrile Composite Nanofibers for Application as a Counter Electrode of DSSCs. *Russian Jour. Of Elec.* **2019**; 55: 291-204.
- Gullapalli S.**, Vemuri R., Ramana C. Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films. *Applied Physics Letters.* **2010**; 96: 171903-171907.
- Haider A.**, Haider S., Kang I.K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Jour. Of Chem.* **2018**;11: 1165 – 1188.
- Hoffman P.**, Galindo H., Zambrano G., Pedro P. FTIR Studies of Tungsten Carbide in Bulk Material and Thin Film Samples. *Materials Characterization.* 2003; 50(4):255-259.
- Hua Z.**, Li B., Li L., Yin X., Chen K., Wang W. Designing a novel photothermal material of hierarchical microstructured copper phosphate for solar evaporation enhancement. *J. Phys. Chem. C.* **2016**; 121: 60–69.

- Hussain** N., Mehdi M., Yousif M., Aizaz A., Ullah S., Siyal H.S., Hussain T., Ick S.K., Synthesis of Highly Conductive Electrospun Recycled Polyethylene Terephthalate Nanofibers Using the Electroless Deposition Method. *MDPI Nanomaterials*. **2021**; 11: 531.
- Jafari** S., Salekdeh S.S.H., Solouk A., Yousefzadeh M. Electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibrous conduit for biomedical application. *Poly. Adv. Tech*. **2020**; 31 (2): 284-296.
- Kenneth** K.A., Aart V., Ulrike B., Diana L., Sileshi G., Heleen V., Svein J., Nils A. Fourier-transform infrared spectroscopy for monitoring proteolytic reactions using dry-films treated with trifluoroacetic acid. *Sci Rep*. 2020;10: 7844.
- Laudenslager** M. J. y Sigmund W. M. Electrospinning. *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer: Dordrecht. Bhushan. B., Ed. **2012**; 769-775.
- Li** G., Wu G., Guo C., Wang B. Fabrication of one-dimensional W18O49 nanomaterial for the near infrared shielding. *Mater. Lett*. **2016**; 169: 227–230.
- Liao** C., Chen F., Kai J. Electrochromic properties of nanocomposite WO₃ films. *Solar Energy Mater. Solar Cells*. **2007**; 91: 1282–1288.
- Liao** C., Chen F., Kai J. Template-Assisted Growth of Tungsten Oxide Nanorods on Substrates and Their Electrochemical Properties. *Sol. Energ Mater. Sol. C*. **2007**; 91: 1258-1264.
- Liu** X., Sheng G., Zhong M., Zhou X. Dispersed and size-selected WO₃ nanoparticles in carbon aerogel for supercapacitor applications. *Mater. Des*. **2018**; 141: 220–229.
- Matabola** K.P., Moutloali R.M. The influence of electro- spinning parameters on the morphology and diameter of poly (vinylidene fluoride) nanofibers-effect of sodium chloride. *J. Mater. Sci*. **2013**; 48 (16): 5475.
- Matharu** R.K., Ciric L., Ren G., Edirisinghe M. Comparative Study of the Antimicrobial Effects of Tungsten Nanoparticles and Tungsten Nanocomposite Fibres on Hospital Acquired Bacterial and Viral Pathogens. *Nanomaterials*. **2020**; 10: 1017.
- Megelski** S., Stephens J.S., Bruce C.D., Rabolt J.F. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*. **2002**; 35 (22): 8456-8466.

- Naito** M., Yokoyama T., Hosokawa K., Nogi K. Nanoparticle Technology Handbook. 3a edición. Cambridge: Editorial Elsevier, **2018**; Vol. 1: 3-44.
- Nezarati** R.M., Eifert M.B., Cosgriff E.H. Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology Tissue. Eng Part C ME. **2013**;19: 810-819.
- Nishida** J., Shinsuke S., YabumotoHiro-O H. Anharmonic coupling of the CH stretch and CH-bend vibrations of chloroform as studied by near-infrared electroabsorption spectroscopy. The journal of chemistry. 2012; 137(23): 234501.
- Ramakrishna** S., Fujihara K., Teo W., Lim T., Ma Z. An introduction to Electrospinning and Nanofibers. 1a edición. Singapore: Editorial World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, **2005**; Vol. 1: 1-18, 103-112.
- Sahu** D., Hung C., Wang S., Huang J. Existence of electrochromic reversibility at the 1000th cyclic voltammetry for spin coating WO₃ film. Springer Science and Business Media LLC. **2017**; 23: 3227-3233.
- Sang** T., Wallis J., Hill G., Britovsek J. Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions. Euro. Po. J. **2020**; 136: 109873-109886.
- Sereshti** H., Amini F., Najarzadegan H. Electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers as a new adsorbent for micro-solid phase extraction of chromium(vi) in environmental water samples. RSC Advances. **2015**; 5: 89195-89203.
- Shin** Y., Brenner M., Rutledge G., Experimental characterization of electrospinning: The electrically forced jet and instabilities. Polymer. **2001**; 42: 9955-9967.
- Sierra** N., Plazas C., Guillén L., Rodríguez P. Protocolo para el control de calidad de envases de plástico, utilizados en la industria farmacéutica, de cosméticos y de alimentos. Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm. 2010; Vol. 39 (2): 149-167.
- Sun** B., Long Y.Z., Zhang H.D., Li M.M., Duvail J.L., Jiang X.Y., Yin H.L. Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning. Prog. Polym. Sci. **2014**; 39 (5): 862 - 890.
- Sydnor** E.R. y Perl T.M. Hospital epidemiology and infection control in acute-care settings. Clin. Microbiol. Rev. **2011**; 24: 141–173.

Teeradech J. W.H. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Polymer Journal*, 2005; 41: p. 409-421.

Wang H., Hu P., Zheng Y., Zhao Z., Zheng B., Chang J. Construction of ICG encapsulated W18O49@MSN as a fluorescence carrier for real-time tracked photothermal therapy. *Mater. Sci. Eng. C*. **2017**; 80: 102–109.

Wang P. Emerging investigator series: the rise of nano-enabled photothermal materials for water evaporation and clean water production by sunlight. *Environ. Sci. Nano*. **2018**; 5: 1078–1089.

Wang T., Kumar S. Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci*. **2006**; 102 (2): 1023-1029.

Wang T., Zhang C., Yan C., Xue Z., Yu W., Xie Y. Shape-Controlled Synthesis of High-Quality Cu7S4 Nanocrystals for Efficient Light-Induced Water Evaporation. *Small*. **2016**; 12: 5320–5328.

Wang X., Wang F., Sang Y., Liu, H. Full-spectrum solar-light-activated photocatalysts for light–chemical energy conversion. *Adv. Energy Mater*. **2017**; 7: 1700473-1700488.

Zhang W., He Z., Han Y., Jiang Q., Zhan C., Zhang K., Li Z., Zhang R. Structural design and environmental applications of electrospun nanofibers. *Comp. Part A: App. Sci. And Manufac*. **2020**; 137: 106009.

Zheng H., Ou J., Strano M., Kaner R., Kalantar K. Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials*. **2011**; 21: 2175–2196.

Zong X., Kim K., Fang D., Ran S., Hsiao B.S., Chu B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*. **2002**; 43 (16): 4403-4412.