

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**PREPARACIÓN DE FIBRAS DE  $TiO_2$  MEDIANTE LA  
TÉCNICA DE HILADO POR SOPLADO**

PRESENTA:

**L.Q.I. MANUEL ALEJANDRO GONZÁLEZ ÁBREGO**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

JULIO DE 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**PREPARACIÓN DE FIBRAS DE  $TiO_2$  MEDIANTE LA  
TÉCNICA DE HILADO POR SOPLADO**

PRESENTA:

**L.Q.I. MANUEL ALEJANDRO GONZÁLEZ ÁBREGO**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

JULIO DE 2013

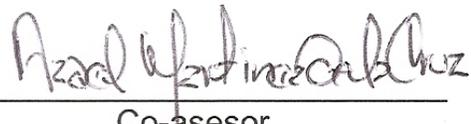
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "PREPARACIÓN DE FIBRAS DE  $TiO_2$  MEDIANTE LA TÉCNICA DE HILADO POR SOPLADO", realizada por el alumno MANUEL ALEJANDRO GONZÁLEZ ÁBREGO, con número de matrícula 1286770, sea aceptada para su defensa como opción al grado Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

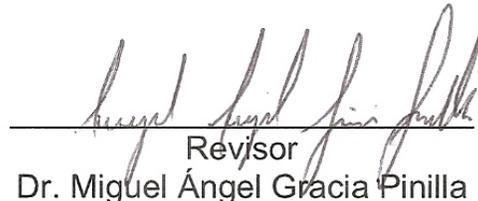
El Comité de Tesis



Asesor  
Dra. Selene Sepúlveda Guzmán



Co-asesor  
Dr. Azael Martínez de la Cruz



Revisor  
Dr. Miguel Ángel Gracia Pinilla



Vo.Bo.  
Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L., Julio 2013

## Dedicatoria

*Esta tesis está dedicada a mi padre, Juan Manuel González Aguilar, el primer y más grande ejemplo en mi vida. Gracias por inculcarme la curiosidad para aprender, la pasión por explorar el mundo y, sobre todo, gracias por darme tu amor, tu apoyo y tu sabiduría cada día de mi vida. Te agradezco todo lo que me has dado y por hacerme la persona que soy ahora. Gracias, papá.*

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de estos estudios de Maestría. Además, por el apoyo otorgado al presente proyecto de investigación.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme realizar mis estudios en esta institución.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por las instalaciones prestadas para la realización del trabajo experimental del presente proyecto.

A la MC Gabriela González, por su apoyo brindado en los análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico de las fibras de precursor, al igual que el análisis de Difracción de Rayos X de las fibras de calcinadas.

A la MC Cecilia Sánchez Trinidad, por su capacitación durante los estudios de actividad fotocatalítica de las muestras.

A mi directora de tesis, la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, por la oportunidad de trabajar bajo su guía y su generosidad al compartirme sus enseñanzas, consejos y experiencias durante el desarrollo del presente proyecto.

A mi co-asesor, el Dr. Azael Martínez de la Cruz, por su apoyo al presente trabajo, al igual que el acceso a sus instalaciones y el tiempo brindado para la revisión de este documento.

Al Dr. Miguel Ángel Gracia Pinilla, por su valioso tiempo dedicado a la revisión del presente documento, al igual que las contribuciones y observaciones brindadas.

A mis compañeros del Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales, por los tiempos y experiencias compartidas.

A mi madre, Martha Delia Ábrego Rodríguez, y mi hermana, Karla Marcela González Ábrego, por su comprensión, su apoyo, su paciencia y, sobre todo, su amor. Gracias por todo, ustedes son mi ejemplo a seguir.

Finalmente, quiero agradecer de la manera más especial a Karen Adriana Bustos Torres, quien me ha dado su amor, su consejo y su apoyo durante esta travesía. Gracias por darme tu abrazo en cada momento de alegría y ante cada adversidad. Tú eres mi inspiración y mi razón para ser mejor cada día.

A todos ustedes, muchas gracias por acompañarme en esta experiencia.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
1.1 Generalidades del TiO <sub>2</sub> .....	3
1.1.1 <i>Aplicaciones</i> .....	4
1.1.1.1 Fotodegradación .....	5
1.1.2 <i>Métodos de Síntesis</i> .....	7
1.1.2.1 Importancia de estructuras 1D .....	9
1.2 Métodos de Producción de Fibras .....	9
1.2.1 <i>Electrohilado</i> .....	10
1.2.1.2 Alcance y limitaciones.....	12
1.2.2 <i>Hilado por Soplado</i> .....	13
1.2.2.2 Trabajos desarrollados .....	15
1.3 Hipótesis .....	16
1.4 Objetivo General .....	16
1.4.1 <i>Objetivos Específicos</i> .....	16
<b>CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>18</b>
2.1 Introducción.....	18
2.2 Instrumentación.....	18
2.3 Materiales.....	20
2.4 Preparación de fibras de precursores de TiO <sub>2</sub> .....	21
2.4.1 <i>Precursor de fibras de TiO<sub>2</sub> mediante electrohilado</i> .....	21
2.4.2 <i>Precursor de fibras de TiO<sub>2</sub> mediante hilado por soplado</i> .....	21

2.4.2 Precursor de fibras nanoestructuradas de $TiO_2$ .....	22
2.5 Obtención de las fibras de $TiO_2$ .....	23
2.5.1 Obtención de fibras cerámicas de $TiO_2$ .....	24
2.5.2 Obtención de fibras nanoestructuradas de $TiO_2$ .....	25
2.6 Caracterización de los materiales. ....	25
2.6.1 Microscopia Óptica .....	25
2.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	26
2.6.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	26
2.6.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	27
2.6.5 Difracción de Rayos X (XRD).....	27
2.6.6 Isotermas de Adsorción (BET) .....	28
2.6.7 Espectroscopia UV-Vis (UV-Vis) .....	28
2.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica .....	29
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>31</b>
3.1 Parámetros experimentales relevantes en el hilado por soplado .....	31
3.1.1 Preparación de fibras de precursor de $TiO_2$ mediante electrohilado. ....	31
3.1.2 Preparación de fibras de precursor de $TiO_2$ mediante hilado por soplado .....	35
3.2 Efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades de las fibras de $TiO_2$ resultantes.....	41
3.2.1 Determinación de las condiciones de calcinación de las fibras de precursor .....	41

3.2.2 Efecto del tratamiento térmico sobre la morfología de las fibras de $TiO_2$ .....	43
3.2.3 Efecto del tratamiento térmico sobre la fase cristalina de las fibras de $TiO_2$ .....	47
3.2.4 Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades ópticas de las fibras de $TiO_2$ .....	49
3.3 Efecto de la incorporación de plantillas poliméricas en las propiedades de las fibras de precursor.....	51
3.3.1 Condiciones de procesamiento de los materiales.....	51
3.3.2 Comportamiento térmico de las fibras de precursor con plantillas poliméricas.....	53
3.3.2.1 Fibras de precursor con Pluronic P-123.....	53
3.3.2.2 Fibras de precursor con Pluronic F-127.....	55
3.3.3 Efecto de la incorporación de las plantillas en la morfología del precursor.....	55
3.3.3.1 Fibras de precursor con Pluronic P-123.....	56
3.3.3.2 Fibras de precursor con Pluronic F-127.....	57
3.4 Efecto de la incorporación de plantillas poliméricas en las propiedades de las fibras de $TiO_2$ .....	59
3.4.1 Efecto de la incorporación de plantillas en la morfología del $TiO_2$ ....	60
3.4.1.1 Fibras de precursor con Pluronic P-123.....	60
3.4.1.2 Fibras de precursor con Pluronic F-127.....	63

3.4.2 Efecto de la incorporación de las plantillas poliméricas en la fase cristalina de las fibras .....	67
3.4.2.1 Fibras de precursor con Pluronic P-123 .....	68
3.4.2.2 Fibras de precursor con Pluronic F-127 .....	70
3.4.3 Efecto de la incorporación de las plantillas poliméricas sobre las propiedades ópticas de las fibras .....	72
3.4.3.1 Fibras de precursor con Pluronic P-123 .....	73
3.4.3.2 Fibras de precursor con Pluronic F-127 .....	74
3.5 Evaluación de la actividad fotocatalítica de fibras de TiO <sub>2</sub> .....	75
<b>CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES.....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>82</b>
ANEXO I SEGUIMIENTO DE HILADO MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA .....	83
ANEXO II INFORMACIÓN ESTADÍSTICA DE LAS FIBRAS OBTENIDAS ...	87
ANEXO III DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE GRANO DE TiO <sub>2</sub> MEDIANTE LA ECUACIÓN DE SCHERRER.....	89
ANEXO IV DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA MEDIANTE EL MÉTODO DE KUBELKA – MUNK .....	92
ANEXO V CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA CONCENTRACIÓN DE TETRACICLINA .....	98
ANEXO VI MECANISMO DE DEGRADACIÓN DE LA TETRACICLINA.....	99
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>101</b>

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo general de fotodegradación de contaminantes orgánicos .....	6
Esquema 2. Arreglo experimental para electrohilado.....	11
Esquema 3. Arreglo experimental del hilado por soplado. ....	14
Esquema 4. Mecanismo de formación de fibras durante el hilado por soplado.	15
Esquema 5. Mecanismo de degradación fotocatalítica de la tetraciclina .....	100

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de soluciones de precursor de TiO <sub>2</sub> .....	23
Tabla 2. Rampas de calcinación utilizadas para fibras de precursor obtenido por soplado sin plantillas poliméricas .....	24
Tabla 3. Condiciones experimentales para electrohilado de fibras de PDT-EH	32
Tabla 4. Concentraciones de PVP evaluadas para hilado por soplado.....	37
Tabla 5 . Condiciones experimentales para hilado por soplado de fibras de PDT-HS1 .....	38
Tabla 6 . Estadística de los materiales obtenidos por diferentes técnicas de hilado .....	40
Tabla 7. Parámetros operacionales utilizados en experimentos de hilado por soplado de fibras de precursor con plantillas poliméricas .....	52
Tabla 8. Relación de diámetros de fibras calcinadas / precursor para fibras con P-123 .....	61
Tabla 9. Relación de diámetros de fibras calcinadas / precursor para fibras con F-127 .....	65
Tabla 10. Estadística relativa a las fibras de precursor obtenidas por diferentes técnicas de hilado .....	87
Tabla 11. Estadística relativa a las fibras de precursor obtenidas por soplado calcinadas a distintas temperaturas .....	87
Tabla 12. Estadística relativa a las fibras de precursor con Pluronic P-123.....	88
Tabla 13. Estadística relativa a las fibras de precursor con Pluronic F-127 .....	88

Tabla 14. Estadística relativa a las fibras con precursor P-123 calcinadas.....	88
Tabla 15. Estadística relativa a las fibras con precursor F-127 calcinadas.....	88
Tabla 16. Tamaño de grano en fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas mediante soplado calcinadas a distintas temperaturas .....	90
Tabla 17. Tamaño de grano en las fibras de TiO <sub>2</sub> con distintas concentraciones de Pluronic P-123 .....	90
Tabla 18. Tamaño de grano en las fibras de TiO <sub>2</sub> con distintas concentraciones de Pluronic F-127 .....	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras cristalinas de $\text{TiO}_2$ a) anatasa y b) rutilo.....	3
Figura 2. Equipo de electrohilado ensamblado .....	19
Figura 3. Equipo de hilado por soplado ensamblado .....	19
Figura 4. a) Aguja conectada a llave de tres vías utilizada como aguja coaxial y b) colector tipo cilindro rotatorio.....	20
Figura 5. Estructura química de la tetraciclina.....	29
Figura 6. Reactor fotoquímico empleado en la degradación de TC .....	29
Figura 7. Solución de precursor de $\text{TiO}_2$ utilizada en electrohilado.....	31
Figura 8. Película de fibras de PDT-EH depositada tras electrohilado.....	34
Figura 9. a) Micrografía SEM de las fibras PDT-EH obtenidas b) Distribución de diámetro de las fibras. ....	35
Figura 10. Micrografía SEM del producto obtenido del hilado por soplado de PDT-HS0 .....	36
Figura 11. Fotografía de alta velocidad del proceso de hilado por soplado. ....	37
Figura 12. Soluciones de precursor para hilado por soplado. a) PDT-HS1 y b) PDT-HS2 .....	38
Figura 13. Películas de precursor PDT-HS1 recolectadas en el cilindro rotatorio1	
Figura 14. a) Micrografía SEM de las fibras PDT-HS1 obtenidas b) Distribución de diámetro de las fibras. ....	40
Figura 15. Termograma de fibras de precursor PDT-HS1.....	41
Figura 16. Fibras del semiconductor $\text{TiO}_2$ obtenidas a diferentes tratamientos térmicos .....	43

Figura 17. Micrografías SEM de fibras de a) PDT-HS1, y calcinadas a b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C e histogramas correspondientes .....	44
Figura 18. a) Micrografía TEM de campo claro, b) Micrografía TEM de alta resolución y c) Patrón TEM/SAED de la muestra TiO <sub>2</sub> -500C .....	45
Figura 19. Isotherma de adsorción de TiO <sub>2</sub> -500C .....	47
Figura 20. Difractogramas de XRD de las muestras TiO <sub>2</sub> -500C, TiO <sub>2</sub> -600C y TiO <sub>2</sub> -700C .....	48
Figura 21. Espectros UV-Vis de fibras TiO <sub>2</sub> calcinadas a distintas temperaturas .....	50
Figura 22. Fibras de precursores con Pluronic obtenidas. a) PDT-P2 y b) PDT-F2.....	53
Figura 23. Termograma de fibras de precursor PDT-P2 .....	54
Figura 24. Termograma de fibras de precursor PDT-F2 .....	55
Figura 25. Micrografías SEM de fibras con P-123 y distribución de diámetros de fibra para las muestras a) PDT-P0, b) PDT-P1, y c) PDT-P2.....	56
Figura 26. Micrografías SEM de fibras con F-127 y distribución de diámetros de fibra para las muestras a) PDT-F0, b) PDT-F1 y c) PDT-F2. ....	58
Figura 27. Fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas con diferentes tipos y concentraciones de plantillas poliméricas.....	59
Figura 28 . Micrografías SEM de fibras calcinadas y la distribución de diámetros de fibra para las muestras a) TiO <sub>2</sub> -P0, b) TiO <sub>2</sub> -P1 y c) TiO <sub>2</sub> -P2.....	60
Figura 29. Micrografía TEM de fibras calcinadas de TiO <sub>2</sub> -P2.....	62
Figura 30. Isotherma de adsorción para fibras de TiO <sub>2</sub> -P2 .....	63

Figura 31 . Micrografías SEM de fibras calcinadas y distribución de diámetros de fibra para las muestras a) TiO <sub>2</sub> -F0, b) TiO <sub>2</sub> -F1 y c) TiO <sub>2</sub> -F2 .....	64
Figura 32. Micrografía de TEM de TiO <sub>2</sub> -F2.....	66
Figura 33. Isotherma de adsorción para fibras de TiO <sub>2</sub> -F2.....	67
Figura 34. Difractogramas de las muestras a) TiO <sub>2</sub> -P0, b) TiO <sub>2</sub> -P1, c) TiO <sub>2</sub> -P2	69
Figura 35. a) Micrografía HRTEM de TiO <sub>2</sub> -P2 y b) patrón de TEM/SAED de TiO <sub>2</sub> -P2. ....	70
Figura 36. Difractogramas de muestras de a) TiO <sub>2</sub> -F0, b) TiO <sub>2</sub> -F1, c) TiO <sub>2</sub> -F2	71
Figura 37. a) Micrografía HRTEM y b) patrón de TEM/SAED de TiO <sub>2</sub> -F2.....	72
Figura 38. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de fibras calcinadas TiO <sub>2</sub> -P0, TiO <sub>2</sub> -P1, TiO <sub>2</sub> -P2 .....	74
Figura 39. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de fibras calcinadas TiO <sub>2</sub> -F0, TiO <sub>2</sub> -F1, TiO <sub>2</sub> -F2.....	75
Figura 40. Perfil de degradación de TC para distintas muestras de TiO <sub>2</sub> .....	78
Figura 41. Fibras de TiO <sub>2</sub> en suspensión: a) antes y b) después de centrifugación a 3000 rpm durante 10 min .....	79
Figura 42. Micrografía óptica del precursor de TiO <sub>2</sub> PDT-HS0 hilada con una V <sub>Sol'n</sub> de a) 0.5 μL/min, b) 2 μL/min y c) 3.5 μL/min, V <sub>aire</sub> y d constantes. ....	84
Figura 43. Micrografía óptica del precursor de TiO <sub>2</sub> PDT-HS0 hilada con V <sub>aire</sub> de a) 100 m/s, b) 200 m/s y c) 300 m/s, V <sub>Sol'n</sub> y d constantes. ....	84
Figura 44. Micrografía óptica del precursor de TiO <sub>2</sub> PDT-HS0 hilada a a) 0.5 cm, b) 8 cm y c) 15 cm, manteniendo las demás variables constantes. ....	85

Figura 45. Micrografía óptica del precursor de TiO <sub>2</sub> PDT-HS1 hilada a $V_{\text{aire}} = 231$ m/s, $V_{\text{sol'n}} = 8700$ $\mu\text{L/h}$ y $d = 12$ cm.....	85
Figura 46. Micrografía óptica de los precursores a) PDT-P0, b) PDT-P1 y c) PDT-P2 hilados bajo las condiciones descritas en la Tabla 7 .....	86
Figura 47. Micrografía óptica de los precursores a) PDT-F0, b) PDT-F1 y c) PDT-F2 hilados bajo las condiciones descritas en la Tabla 7 .....	86
Figura 48. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO <sub>2</sub> -500C .....	93
Figura 49. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO <sub>2</sub> -600C .....	93
Figura 50. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO <sub>2</sub> -700C .....	94
Figura 51. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO <sub>2</sub> -P0 .....	94
Figura 52. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO <sub>2</sub> -P1 .....	95
Figura 53. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO <sub>2</sub> -P2 .....	95
Figura 54. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO <sub>2</sub> -F0.....	96
Figura 55. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO <sub>2</sub> -F1.....	96
Figura 56. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO <sub>2</sub> -F2.....	97
Figura 57. Curva de calibración para la concentración de TC.....	98

## ÍNDICE DE NOMENCLATURAS

Nomenclatura	Definición
<b>PDT-EH</b>	Precursor de TiO <sub>2</sub> preparado por electrohilado
<b>PDT-HS0</b>	Precursor de TiO <sub>2</sub> preparado por hilado por soplado, nivel de PVP bajo
<b>PDT-HS1</b>	Precursor de TiO <sub>2</sub> preparado por hilado por soplado, nivel de PVP medio
<b>PDT-HS2</b>	Precursor de TiO <sub>2</sub> preparado por hilado por soplado, nivel alto
<b>PDT-P0</b>	Precursor de TiO <sub>2</sub> con una concentración baja de Pluronic P-123 preparado por hilado por soplado
<b>PDT-P1</b>	Precursor de TiO <sub>2</sub> con una concentración media de Pluronic P-123 preparado por hilado por soplado
<b>PDT-P2</b>	Precursor de TiO <sub>2</sub> con una concentración alta de Pluronic P-123 preparado por hilado por soplado
<b>PDT-F0</b>	Precursor de TiO <sub>2</sub> con una concentración baja de Pluronic F-127 preparado por hilado por soplado
<b>PDT-F1</b>	Precursor de TiO <sub>2</sub> con una concentración media de Pluronic F-127 preparado por hilado por soplado
<b>PDT-F2</b>	Precursor de TiO <sub>2</sub> con una concentración alta de Pluronic F-127 preparado por hilado por soplado
<b>TiO<sub>2</sub>-500C</b>	Fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de la calcinación a 500 °C del precursor PDT-HS1
<b>TiO<sub>2</sub>-600C</b>	Fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de la calcinación a

---

	600 °C del precursor PDT-HS1
<b>TiO<sub>2</sub>-700C</b>	Fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de la calcinación a 700 °C del precursor PDT-HS1
<b>TiO<sub>2</sub>-P0</b>	Fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de la calcinación a 500 °C del precursor PDT-P0
<b>TiO<sub>2</sub>-P1</b>	Fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de la calcinación a 500 °C del precursor PDT-P1
<b>TiO<sub>2</sub>-P2</b>	Fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de la calcinación a 500 °C del precursor PDT-P2
<b>TiO<sub>2</sub>-F0</b>	Fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de la calcinación a 500 °C del precursor PDT-F0
<b>TiO<sub>2</sub>-F1</b>	Fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de la calcinación a 500 °C del precursor PDT-F1
<b>TiO<sub>2</sub>-F2</b>	Fibras de TiO <sub>2</sub> obtenidas a partir de la calcinación a 500 °C del precursor PDT-F2

---

## RESUMEN

El  $\text{TiO}_2$  es un óxido semiconductor de gran relevancia tanto académica como industrial debido a su amplia gama de aplicaciones, las cuales abarcan desde la remediación ambiental hasta el desarrollo de celdas solares. Para estas aplicaciones, la morfología del semiconductor es de gran importancia debido a su impacto en las propiedades del material. Actualmente, se ha prestado especial atención a la morfología tipo fibra debido a que la alta relación de aspecto incide en algunas propiedades, tales como mayor eficiencia en la separación de cargas, mejor transporte de electrones, y mayor actividad fotocatalítica, entre otras. Sin embargo, las dificultades asociadas a la escalabilidad y la limitada productividad de los procesos de producción de fibras de  $\text{TiO}_2$  disponibles actualmente (específicamente, el electrohilado) han restringido sus aplicaciones a nichos de alta tecnología donde la elevada relación costo / producción no son impedimento.

Por este motivo, en el presente proyecto se explora la obtención de fibras cerámicas y fibras nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de hilado por soplado; la cual es una alternativa al electrohilado que ofrece la posibilidad de mejorar la capacidad de producción y de escalar el proceso debido a un desarrollo experimental más sencillo. Las propiedades morfológicas, cristalinas, ópticas y térmicas de los materiales obtenidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM), isothermas de fisisorción de  $\text{N}_2$  (BET), difracción de rayos X en polvo (XRD), espectroscopia

UV-Vis (UV-Vis), análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA). La actividad fotocatalítica de las fibras de  $\text{TiO}_2$  se evaluó mediante la fotodegradación del fármaco tetraciclina (TC).

A partir de los resultados obtenidos se determinó que el hilado por soplado permitió obtener tanto fibras cerámicas como fibras nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  con una eficiencia entre 330 y 1250 veces mayor que la alcanzada mediante electrohilado. La concentración del polímero acarreador resultó ser un factor determinante en la obtención de fibras mediante esta técnica. Más aun, la temperatura de calcinación afectó de manera importante las propiedades de las fibras cerámicas, favoreciendo la obtención de anatasa y la densificación de las fibras. Por otro lado, la incorporación de plantillas poliméricas permitió la obtención de fibras nanoestructuradas, favoreciendo la formación de estructuras porosas con menor tamaño de grano, mayor área superficial y mayor actividad fotocatalítica que las fibras cerámicas. Además el tipo de plantilla y su concentración favoreció la obtención de la fase rutilo.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Generalidades del TiO<sub>2</sub>

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un óxido semiconductor cuya apariencia es la de un sólido blanco y es comúnmente utilizado como pigmento blanco en pinturas y como pantalla solar. Este material existe naturalmente en forma de tres polimorfos: rutilo (tetragonal primitiva), anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo) y broquita (ortorrómbica)<sup>1</sup>. De éstas, las más comunes son las estructuras tipo rutilo (Parámetros de red:  $a = 4.593 \text{ \AA}$  y  $c = 2.959 \text{ \AA}$ )<sup>2</sup> y anatasa ( $a = 3.784 \text{ \AA}$  y  $c = 9.515 \text{ \AA}$ )<sup>2</sup>, cuyas estructuras se muestran en la Figura 1.

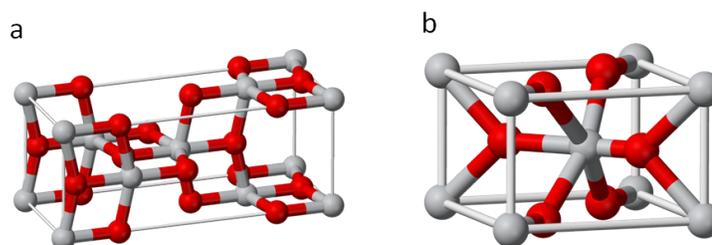


Figura 1. Estructuras cristalinas de TiO<sub>2</sub> a) anatasa y b) rutilo

El TiO<sub>2</sub> es uno de los óxidos semiconductores más ampliamente estudiados debido a sus singulares propiedades ópticas y electrónicas<sup>3</sup>, ya que posee una baja energía de excitón (4 meV)<sup>4</sup>, una energía de banda prohibida de 3.06 eV para el rutilo y 3.23 eV para la anatasa<sup>5,6</sup>, y una elevada absorción en la región UV<sup>7</sup>. Otras características electrónicas son que posee una elevada

constante dieléctrica<sup>8</sup>, y una alta movilidad de electrones<sup>8</sup>. Adicionalmente, es un material mecánicamente robusto, química y físicamente estable, de baja toxicidad, ampliamente abundante y de bajo costo<sup>7,9-11</sup>.

Más aun, presenta una actividad fotocatalítica sobresaliente<sup>9,12-14</sup>, fotodurabilidad<sup>9</sup>, al igual que propiedades superhidrofílicas y superhidrofóbicas fotoinducidas<sup>7,15</sup>. Además debido a su amplia disponibilidad y bajo costo es el candidato de elección para una gran variedad de aplicaciones que van desde la ruptura catalítica del agua<sup>16</sup> hasta la remediación ambiental<sup>17</sup>.

### *1.1.1 Aplicaciones*

El TiO<sub>2</sub> posee una amplia variedad de aplicaciones existentes y potenciales en diversas áreas.

Su coloración y su resistencia al amarillamiento lo han convertido en el pigmento blanco utilizado en pinturas y pastas de dientes<sup>18,19</sup>. Sus propiedades ópticas y su baja toxicidad lo hacen un material adecuado en aplicaciones de protección UV<sup>20,21</sup>; mientras que los efectos fotoinducidos de superhidrofobicidad y superhidrofilicidad posibilitan su uso como agente antiniebla en lentes y espejos<sup>22,23</sup>. También se ha utilizado como sensor para varios gases y humedad debido al cambio en sus propiedades eléctricas u ópticas tras adsorberse en su superficie<sup>24-28</sup>.

Debido al creciente interés en la producción de energía limpia, este material se ha utilizado, tras su sensitización con colorantes, como absorbedor de luz, capaz de convertir la energía solar en energía eléctrica en celdas solares<sup>29-31</sup>. También se ha aplicado como fotocatalizador en la obtención de hidrógeno a partir de la ruptura catalítica del agua<sup>32-33</sup> y en celdas de fotobiocombustible a partir de etanol y otros solventes orgánicos<sup>3</sup>.

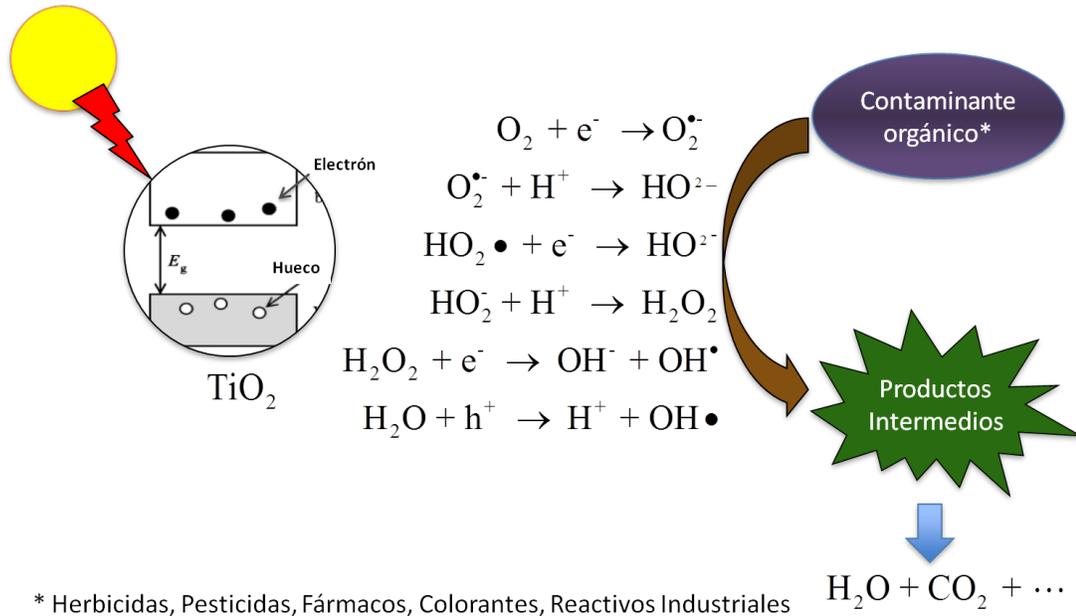
Una aplicación más ha sido el desarrollo de dispositivos electrocrómicos, tales como ventanas y pantallas capaces de cambiar de color al recibir una corriente eléctrica<sup>34,35</sup>.

#### *1.1.1.1 Fotodegradación*

El TiO<sub>2</sub> es considerado el fotocatalizador más eficiente, ambientalmente benigno<sup>36</sup>, y ha sido ampliamente estudiado para la fotodegradación de una gran cantidad de contaminantes, entre los cuales destacan colorantes<sup>9,13,14,17-19,37-41</sup>, medicamentos<sup>42-47</sup>, biocidas<sup>48-50</sup> y desechos industriales<sup>51-52</sup>.

Los mecanismos de fotocatálisis del TiO<sub>2</sub> se han estudiado en gran medida<sup>12,53-54</sup> y se basan en la absorción de fotones con mayor energía que la banda prohibida del TiO<sub>2</sub>, excitando los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, creando pares hueco-electrón. Estos transportadores de carga migran a la superficie del material y reaccionan con las especies adsorbidas en ella. Estas reacciones generalmente involucran uno o más radicales libres o especies intermediarias, tales como OH•, O<sup>2-</sup> ó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

formados a partir de la reacción de los electrones y huecos fotogenerados con el oxígeno y la humedad. Tales especies desempeñan un papel importante en los mecanismos de reacción fotocatalítica, como se ilustra en el Esquema 1.



Esquema 1. Mecanismo general de fotodegradación de contaminantes orgánicos

La descomposición fotocatalítica en particular, está regida principalmente por las propiedades de absorción de luz, (espectro de absorción y coeficiente de absorción), tasas de oxidación y reducción en la superficie por parte de los electrones y huecos y la tasa de recombinación de los pares hueco-electrón. Debido a esto, una elevada área superficial y una densidad superficial de adsorbentes constante conduce a tasas de fotodegradación mayores y por lo tanto, a una mayor actividad fotocatalítica. Lo anterior ilustra el creciente interés en el uso de nanomateriales y materiales porosos, con el fin de aumentar el

área superficial disponible. Por otro lado, una mayor cristalinidad conduce a una menor proporción de defectos donde pudiera ocurrir la recombinación de pares hueco-electrón, favoreciendo a la fotoactividad. Esto se obtiene mediante tratamientos térmicos de alta temperatura; sin embargo, tiene la desventaja de producir agregación y densificación de las partículas, disminuyendo el área superficial disponible<sup>53</sup>. A partir de lo anterior, es evidente que la relación entre las propiedades físicas y la actividad fotocatalítica es compleja y que las mejores condiciones para favorecer la actividad fotocatalítica pueden variar de caso en caso, e ilustra la importancia del método de síntesis para obtener el material en las condiciones deseadas.

### *1.1.2 Métodos de Síntesis*

Debido a la importancia que tienen las propiedades morfológicas y estructurales del TiO<sub>2</sub> para sus potenciales aplicaciones, se han desarrollado una gran variedad de técnicas para sintetizarlo controlando sus dimensiones, morfología y estructura cristalina. Entre las técnicas reportadas se encuentran los métodos sol-gel<sup>25,55-58</sup>, micelar<sup>59-60</sup>, coloidal<sup>61</sup>, vía hidrotermal<sup>62</sup>, solvotermal<sup>63</sup>, oxidación directa<sup>64</sup>, deposición química de vapor<sup>41</sup>, deposición física de vapor<sup>65</sup>, electrodeposición<sup>8</sup>, por medio de descomposición térmica<sup>19</sup>, oxidación eletroquímica<sup>3,18</sup>, además de métodos asistidos por ultrasonido<sup>66</sup> y microondas<sup>67</sup>, entre otras.

Recientemente se ha estudiado la incorporación de plantillas poliméricas durante la síntesis del  $\text{TiO}_2$  con el fin de preparar materiales mesoporosos con un área superficial mayor<sup>68</sup>. Las plantillas más comúnmente utilizadas consisten en copolímeros triblock de poli(óxidos de alquilenos), especialmente,  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$  designado como  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , con nombre comercial Pluronic P-123 y  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}\text{H}$  designado como  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ , con nombre comercial Pluronic F-127. Típicamente, la plantilla se disuelve en etanol y se adiciona un precursor de  $\text{TiO}_2$  que puede ser  $\text{TiCl}_4$  o  $\text{Ti}(i\text{PrO})_4$ . Mediante mecanismos de autoensamblaje, la plantilla forma complejos con el precursor, resultando en un sol con mesofases hexagonales para P-123 o cúbicas para F-127. Posteriormente se calcina, descomponiendo el precursor y la plantilla, quedando únicamente el  $\text{TiO}_2$  mesoporoso<sup>69</sup>. De esta forma, se han obtenido redes tridimensionales<sup>69</sup>, fibras<sup>40,70</sup>, películas<sup>55</sup> y partículas<sup>55</sup>, entre otros, con una estructura mesoporosa con tamaño y morfología de poro controlada, y consecuentemente, una mayor área superficial.

### 1.1.2.1 Importancia de estructuras 1D

De entre todas las morfologías que se han producido, las estructuras 1D han adquirido una relevancia particular respecto a las demás debido a su elevada relación de área superficial a masa y su elevada relación de aspecto, la cual se define como el cociente del ancho del material entre su longitud. Estas características les confieren propiedades singulares, tales como una mayor eficiencia en la separación de cargas en procesos fotoinducidos<sup>40</sup>, una mayor actividad fotocatalítica<sup>9</sup>, mayor generación de corriente y transporte de electrones<sup>71</sup>. Adicionalmente, la elevada relación de aspecto permite que este material sea recuperable en aplicaciones tales como la fotocatalisis de aguas residuales<sup>39</sup>.

Por este motivo, se ha prestado especial atención en la síntesis de este tipo de estructuras, tales como nanobarras<sup>8,19</sup>, nanotubos<sup>3,18,72</sup>, nanofibras<sup>13-14,24-25,37,39-40,56-57,74</sup> y nanowhiskers<sup>19</sup>.

## 1.2 Métodos de Producción de Fibras

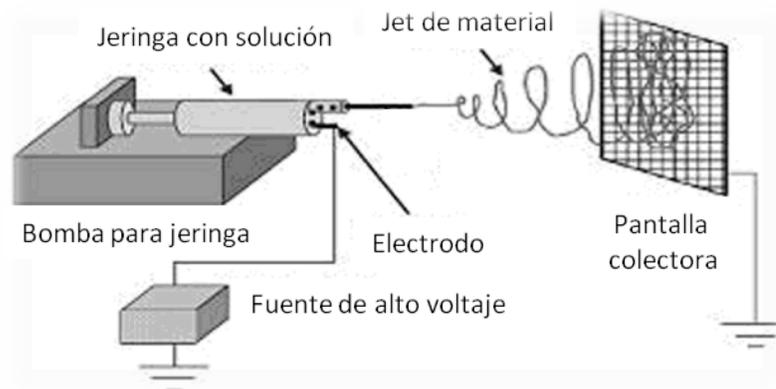
Las fibras y nanofibras han adquirido notoriedad debido a que presentan la mayor relación de aspecto<sup>40</sup>, además cuentan con una producción a nivel semiindustrial establecida. El valor del mercado global de fibras y nanofibras pasó de un valor de \$43.2 millones de dólares en 2006<sup>75</sup> a \$101 millones en 2010, y se proyecta alcance los \$2.2 billones para el 2020<sup>76</sup>.

En términos generales, los métodos actuales de producción de fibras (ya sea de materiales orgánicos o inorgánicos) incluyen el hilado artificial de fibras, la separación de fases térmicamente inducida, el autoensamblaje molecular y las alternativas de biofabricación<sup>77</sup>. De estas, el hilado de fibras ha adquirido notoriedad debido a la facilidad de hilar una gran variedad de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos.

El término hilado se utiliza para describir métodos de procesamiento que involucran la extrusión a través de una aguja delgada para producir fibras continuas de material. Un requerimiento para este tipo de procesamiento es que el material a ser extruido (la “hilatura”) debe estar en estado líquido, ya sea mediante calentamiento, disolución, presurización o cualquier combinación de estos. Los métodos de hilado pueden clasificarse en función de la naturaleza de la hilatura: hilado en fundido, hilado en solución e hilado en emulsión<sup>77</sup>. A su vez, cada uno puede subdividirse en diversas categorías, en función de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el proceso. En el caso del hilado en fundido, este engloba el electrohilado, el hilado tradicional, el hilado por soplado y el hilado de multicomponentes conjugados. El hilado en solución abarca el electrohilado, el hilado en seco, en húmedo, en húmedo con esfuerzos cortantes y el hilado de geles. Por su parte, el hilado de emulsiones puede realizarse de forma tradicional o mediante electrohilado. La elección de la técnica de procesamiento, al igual que los equipos utilizados son factores que deben considerarse en la comercialización de fibras.

### *1.2.1 Electrohilado*

Como puede verse, el electrohilado es una técnica versátil capaz de procesar soluciones<sup>78</sup>, geles y cristales líquidos<sup>79</sup>, materiales fundidos<sup>80</sup>, al igual que emulsiones<sup>81</sup>. A diferencia de los métodos de producción de fibras y nanofibras con un enfoque tipo *bottom-up*, como el autoensamblaje molecular, los cuales involucran equipos costosos y poseen un control limitado sobre las dimensiones de las fibras producidas<sup>82</sup>, el electrohilado emplea un enfoque tipo *top-down*. Un líquido cargado eléctricamente es extruido a través de una aguja delgada conectada a una fuente de voltaje orientada hacia un colector aterrizado, produciendo jets de fibras de material cuya elongación ocurre debido a la diferencia de potencial entre ambos, como se ilustra en el Esquema 2.



Esquema 2. Arreglo experimental para electrohilado. Tomado de la referencia [77]

Mediante esta técnica, las dimensiones de las fibras pueden variarse desde escala macro hasta escala nanométrica mediante un cuidadoso control de los parámetros que afectan al proceso. Estos parámetros pueden dividirse en dos grupos: parámetros de la hilatura y parámetros de procesamiento. Entre

los parámetros relativos a la hilatura se encuentran la concentración de la solución (para soluciones)<sup>83</sup>, viscosidad<sup>84</sup>, peso molecular del polímero<sup>85</sup>, tensión superficial<sup>85</sup> y densidad de carga superficial<sup>86</sup>. Por su parte, los parámetros de procesamiento relevantes incluyen al voltaje aplicado<sup>87</sup>, la tasa de alimentación<sup>88</sup>, el tipo y la distancia del colector<sup>89</sup>.

#### *1.2.1.2 Alcance y limitaciones*

Esta técnica ha sido exitosamente empleada en la obtención de fibras de materiales tanto orgánicos como inorgánicos<sup>90</sup>. De particular relevancia para el presente trabajo, se ha empleado en numerosas ocasiones en la producción de fibras de TiO<sub>2</sub> utilizando una variedad de precursores, polímeros acarreadores y condiciones de procesamiento<sup>13-14,24-25,37,39-40,56-57,74</sup>. Adicionalmente, debido a que la instrumentación que requiere consiste en una fuente de voltaje, un colector y agujas, es una técnica económica, y que permite un gran control sobre las propiedades finales de las fibras.

Sin embargo, las condiciones de procesamiento también imponen una serie de restricciones y dificultades que han obstaculizado su adecuada escalabilidad a nivel industrial, generando una relación costo/producción pobre que ha limitado la aplicación de este tipo de materiales a áreas de alta tecnología donde el costo no es un factor relevante, tales como la industria militar<sup>91</sup>. Entre estas dificultades se encuentra la restricción de utilizar solventes, polímeros acarreadores y precursores cuya conductividad eléctrica y constante

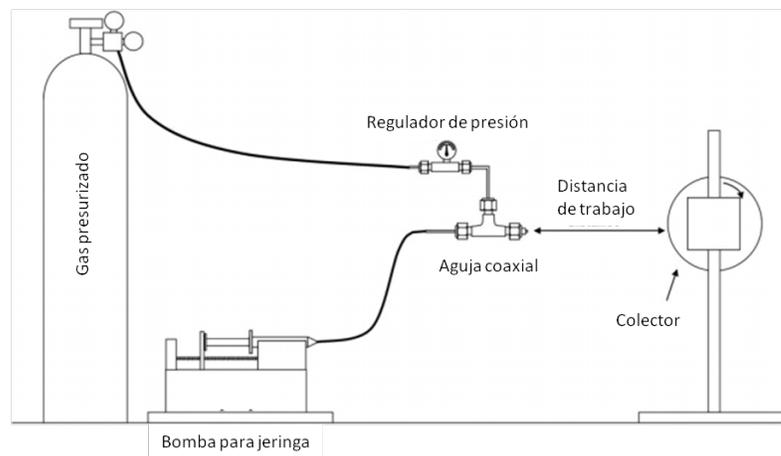
dieléctrica sean compatibles con el proceso, la necesidad de utilizar colectores conductores, además de ser necesario mantener una tasa de alimentación baja para obtener fibras con diámetros pequeños y constantes, lo cual se traduce en una baja producción de fibras. Este último problema ha sido resuelto parcialmente mediante el uso de sistemas de múltiples agujas<sup>92</sup>. Desafortunadamente, esto conlleva problemas adicionales, tales como la interferencia entre los voltajes aplicados a distintas agujas, perturbaciones entre los jets de material<sup>93</sup>, además de no eliminar el riesgo de que ocurra un taponamiento en las agujas debido a sus diámetros pequeños<sup>94</sup>. Adicionalmente, a escala industrial el proceso de mantener los equipos bajo voltajes eléctricos elevados se vuelve un costo significativo, además de un riesgo para el personal al involucrar solventes potencialmente inflamables.

### *1.2.2 Hilado por Soplado*

Debido a esto, se ha hecho un gran énfasis en la búsqueda de técnicas alternativas que no presenten estas dificultades, entre las cuales destaca el hilado por soplado de soluciones. Esta técnica se basa en principios semejantes a los que rigen el electrohilado, utilizando una corriente de gas acarreador en lugar de un campo eléctrico para producir las fibras de material<sup>95</sup>. Esto da paso a una serie de ventajas con respecto al electrohilado, entre las cuales destacan la posibilidad de hilar materiales cuyas propiedades eléctricas no los hacen aptos para electrohilado, llevar a cabo el proceso sobre una variedad de

sustratos no conductores, la eliminación de los riesgos asociados al uso de altos voltajes y, principalmente, una mayor eficiencia de producción<sup>95,96</sup>.

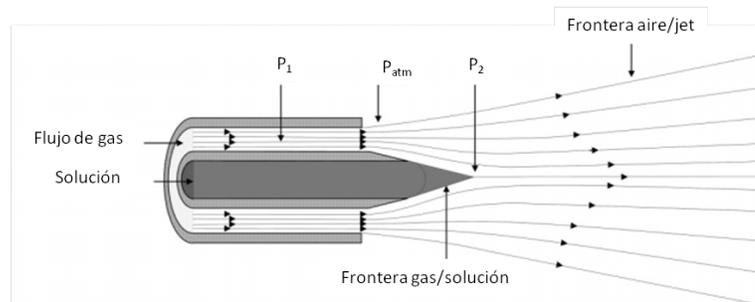
El hilado por soplado utiliza una instrumentación semejante a la del electrohilado; sin embargo, una diferencia fundamental radica en que la aguja de alimentación consiste en una aguja coaxial cuya aguja exterior está conectada a una fuente de gas comprimido, mientras que la interior está conectada a la jeringa con la solución. Adicionalmente, ninguna parte del equipo está conectada a una fuente de voltaje. El acomodo experimental utilizado para esta técnica se muestra en el Esquema 3.



Esquema 3. Arreglo experimental del hilado por soplado. Tomado de la referencia [95]

En el hilado por soplado, la solución es extruida a través de la aguja interior, la cual sobresale ligeramente respecto a la exterior. Simultáneamente, una corriente de gas presurizado se hace pasar a través de la exterior a una presión  $P_1$ . Una vez que el gas abandona la aguja exterior, se expande

rápidamente hasta alcanzar la presión atmosférica  $P_{atm}$ , generando una región de baja presión  $P_2$  alrededor de la aguja interior. Esto permite estirar la solución y elongarla para formar fibras, las cuales son arrastradas por la corriente de gas en dirección al colector, ver Esquema 4. El uso del flujo de gas facilita además que el solvente se evapore y la fibra solidifique antes de caer en el colector<sup>97</sup>.



Esquema 4. Mecanismo de formación de fibras durante el hilado por soplado. Tomado de la referencia [95].

A partir de esto, se ha determinado que entre los factores de importancia para la preparación de fibras mediante esta técnica se tienen: la viscosidad de la solución, la velocidad de alimentación de la solución, la velocidad del flujo de gas acarreador, la distancia de trabajo, la distancia que sobresale la aguja interior respecto a la exterior y el diámetro de ambas agujas<sup>97</sup>.

#### 1.2.2.2 Trabajos desarrollados

Esta técnica ha sido exitosamente empleada en la producción de fibras de diversos materiales poliméricos, tales como ácido poliláctico<sup>95,98</sup>, celulosa<sup>97</sup>, poli(metilmetaacrilato)<sup>95</sup>, y polianilina, entre otros<sup>95</sup>. Sin embargo, su aplicación

en la producción de fibras cerámicas se ha limitado a los trabajos de Pullar, Bhattacharya y colaboradores, quienes han obtenido fibras de óxido de aluminio e ytrio<sup>99-101</sup>, zirconia<sup>102</sup> y diversas ferritas<sup>103-106</sup> combinando esta técnica con procesos sol-gel.

Ante esto, el presente proyecto propone emplear esta técnica con el fin de obtener fibras y fibras nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub> a partir de un precursor sol-gel; logrando así tanto ampliar la gama de materiales asequibles mediante este procesamiento como la capacidad de producción de fibras de un óxido semiconductor de gran relevancia tecnológica.

### **1.3 Hipótesis**

Fibras y fibras nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub> pueden ser obtenidas mediante la técnica de hilado por soplado, posibilitando así la escalabilidad del proceso de producción de nanoestructuras.

### **1.4 Objetivo General**

- Preparar y caracterizar fibras y fibras nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub> mediante la técnica de hilado por soplado.

#### *1.4.1 Objetivos Especificos*

1. Preparar fibras de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de hilado por soplado.
2. Preparar fibras nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  utilizando plantillas poliméricas por medio de la técnica de hilado por soplado.
3. Estudiar las características morfológicas y estructurales; evaluar las propiedades ópticas y el comportamiento fotocatalítico de las fibras obtenidas.

## **CAPÍTULO 2**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

#### **2.1 Introducción**

Se prepararon fibras de precursor mediante la técnica de electrohilado con fines comparativos a partir del método sol-gel reportado por Xia y Li en 2003<sup>53</sup>. Este método se adaptó para la preparación de fibras cerámicas y fibras nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub> por medio del equipo de hilado por soplado. Una vez obtenidas las fibras de precursor, éstas se calcinaron, descomponiendo el polímero acarreador y el precursor, permaneciendo únicamente el óxido de TiO<sub>2</sub>.

#### **2.2 Instrumentación**

Para la preparación de fibras mediante electrohilado se utilizó un equipo que consistió en una jeringa cuya aguja se conectó a una fuente de voltaje variable (Gamma High Voltage Research, ES30P-5W/DAM, FL., EUA) montada en una bomba para jeringa tal como la descrita previamente. Como sustrato colector se utilizó una oblea de silicio con un diámetro de 15 cm y un grosor de 1 mm montada en un soporte de acrílico y conectada a la tierra de la fuente de voltaje, ver Figura 2.

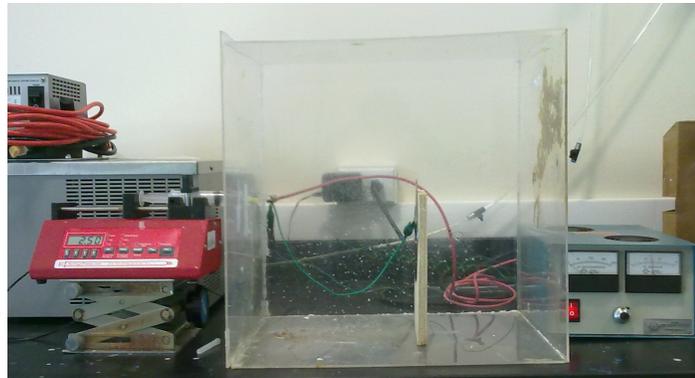


Figura 2. Equipo de electrohilado ensamblado

En el caso de las fibras preparadas mediante soplado se utilizó un equipo de manufactura propia el cual consistió en una jeringa de plástico cargada con la solución a hilar ubicada en una bomba de alimentación (NE-300, New Era Pump Systems Inc., Farmingdale, NY, E.U.A.) (Figura 3).



Figura 3. Equipo de hilado por soplado ensamblado

Como aguja coaxial se utilizó una aguja de acero inoxidable montada en una llave T de tres vías con diámetro interior de 3 mm (Figura 4a) cuya entrada

perpendicular fue conectada a un compresor de aire equipado con un filtro de humedad y un regulador de presión. La recolección de las fibras se llevó a cabo en un cilindro rotatorio recubierto con teflón montado en una plancha de calentamiento (Figura 4b).

Los parámetros de operación que se manipularon fueron la velocidad de alimentación de la solución, la presión del aire de alimentación, la distancia entre el colector y el equipo de soplado y, finalmente, el diámetro de la aguja de alimentación.

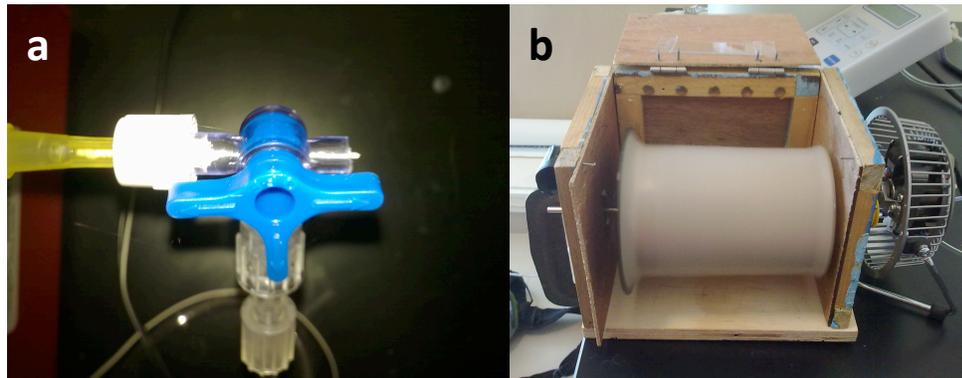


Figura 4. a) Aguja conectada a llave de tres vías utilizada como aguja coaxial y  
b) colector tipo cilindro rotatorio

### 2.3 Materiales

Para la preparación de fibras porosas de  $\text{TiO}_2$  se utilizó isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ , Aldrich, 97%) como precursor; además de ácido acético glacial (Ac. Ac., CTR Scientific, 99.94%), y alcohol etílico (EtOH, CTR Scientific, 99.95%). El polímero acarreador empleado fue poli(vinilpirrolidona) (PVP,

Aldrich,  $M_w \approx 1,300,000$ ). Para la elaboración de fibras nanoestructuradas de  $TiO_2$  se incorporó una de dos plantillas poliméricas: Pluronic P-123 (P-123, Aldrich,  $M_n \approx 5,800$ ) o Pluronic F-127 (F-127, Aldrich,  $M_n \approx 12,600$ ).

## **2.4 Preparación de fibras de precursores de $TiO_2$**

### *2.4.1 Precursor de fibras de $TiO_2$ mediante electrohilado*

La preparación de fibras de  $TiO_2$  se llevó a cabo siguiendo la metodología dispuesta por Xia y Li en 2003<sup>53</sup>. En un experimento típico, se añadieron gota a gota 1.500 g de  $Ti(iPrO)_4$  en 6 mL de una solución 1:1 de Ac. Ac. y EtOH con agitación constante. La solución resultante se dejó en agitación constante durante 10 min. De manera independiente, se disolvieron 0.45 g de PVP en 7.5 mL de EtOH. Posteriormente, la solución de  $Ti(iPrO)_4$  se añadió a la de PVP lentamente, manteniendo la agitación para evitar la formación de precipitados. La solución resultante se dejó en agitación en un vial cerrado durante 1 h antes de cargarse en una jeringa de plástico de 12 mL con aguja de acero inoxidable que a su vez se colocó en el equipo de electrohilado. Finalmente, se ajustó la distancia al colector, la magnitud del voltaje y la velocidad de alimentación de la solución para obtener las condiciones óptimas de hilado. Las fibras obtenidas por esta técnica se identificaron como PDT-EH.

### *2.4.2 Precursor de fibras de $TiO_2$ mediante hilado por soplado*

Para la preparación de fibras de  $\text{TiO}_2$  mediante esta técnica inicialmente se siguió la metodología anterior. Adicionalmente, se evaluaron dos niveles de concentración de PVP, para los cuales se disolvieron 1.1830 g y 2.366 g de PVP cada uno en 7.5 mL de EtOH. Estos niveles se identificaron como 0 (nivel bajo - referencia de electrohilado), 1 (nivel intermedio) y 2 (nivel alto). La solución de  $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$  permaneció sin modificación y ésta se añadió a las soluciones de PVP lentamente y con agitación constante. Las soluciones se dejaron en agitación durante 1 h antes de cargarse en una jeringa de plástico de 20 mL con aguja de acero inoxidable que se colocó en el equipo de soplado. Finalmente, se ajustó la distancia al colector, la velocidad del aire de alimentación y la velocidad de alimentación de la solución para obtener las condiciones óptimas de hilado. Los materiales obtenidos se denominaron PDT-HS0, PDT-HS1 y PDT-HS2, en función del nivel de PVP utilizado.

#### *2.4.2 Precursor de fibras nanoestructuradas de $\text{TiO}_2$*

Asimismo, se evaluó el efecto de la incorporación de plantillas poliméricas (P-123 y F-127) a distintas concentraciones mediante la preparación de fibras nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ , por lo que una vez preparada la solución de PVP descrita previamente, se le añadió la cantidad indicada de la plantilla y se mantuvo en agitación hasta disolución completa antes de agregarse la solución de  $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ .

Los materiales obtenidos fueron identificados como PDT-P0, PDT-P1 y PDT-P2 para aquellos con una concentración baja, media y alta del Pluronic P-123 y PDT-F0, PDT-F1 y PDT-F2 para concentraciones baja, media y alta del Pluronic F-127. La Tabla 1 resume las concentraciones de Pluronic de las soluciones de precursor hiladas.

Tabla 1. Composición de soluciones de precursor de TiO<sub>2</sub>

Designación	Composición	
	Pluronic P-123 (%p/p)	Pluronic F-127 (%p/p)
<b>PDT-P0</b>	0.049	-
<b>PDT-P1</b>	0.062	-
<b>PDT-P2</b>	0.074	-
<b>PDT-F0</b>	-	0.049
<b>PDT-F1</b>	-	0.062
<b>PDT-F2</b>	-	0.074

## 2.5 Obtención de las fibras de TiO<sub>2</sub>

Las fibras de precursor obtenidas mediante el proceso de hilado por soplado se sometieron a distintas rampas de calentamiento, con el fin de asegurar la descomposición completa del precursor, el polímero acarreador y la plantilla polimérica en los casos que aplique, y poder estudiar las propiedades de las fibras cerámicas resultantes.

### 2.5.1 Obtención de fibras cerámicas de $TiO_2$

Se seleccionaron las fibras con mejores propiedades de los precursores PDT-HS0, PDT-HS1 y PDT-HS2 y se calcinaron utilizando tres distintas rampas de calcinación, con el fin de estudiar el efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades finales de las fibras. Todas las rampas consisten en un primer paso de precalentamiento hasta 250 °C a 3 °C/min con el fin de eliminar residuos de solvente y estabilizar el polímero. Posteriormente, la rampa de calentamiento se incrementó a 5 °C/min hasta la temperatura máxima, la cual varió para las distintas rampas y, una vez alcanzada, el tiempo de estancia fue de 3 h, como se observa en la Tabla 2. Los materiales obtenidos se identificaron como  $TiO_2$ -500C,  $TiO_2$ -600C y  $TiO_2$ -700C, en función de la temperatura máxima utilizada en la rampa de calentamiento.

Tabla 2. Rampas de calcinación utilizadas para fibras de precursor obtenido por soplado sin plantillas poliméricas

Clave	Paso 1			Paso 2			Paso 3		
	T final (°C)	t $\Delta$ (min)	Rampa (°C/min)	T final (°C)	t $\Delta$ (min)	Rampa (°C/min)	T final (°C)	t $\Delta$ (min)	t <sub>estancia</sub> (h)
<b>C1</b>	250	75	3	500	50	5	500	180	3
<b>C2</b>	250	75	3	600	70	5	500	180	3
<b>C3</b>	250	75	3	700	90	5	500	180	3

Los materiales resultantes fueron molidos en un mortero de ágata y lavados por triplicado utilizando agua caliente y agitación, seguido de

centrifugación durante 20 min para eliminar los posibles subproductos de la descomposición térmica.

### *2.5.2 Obtención de fibras nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>*

En el caso de las fibras de precursor en las que se incorporaron plantillas poliméricas (PDT-P0 a PDT-P2 y PDT-F0 a PDT-F1), únicamente se calcinaron hasta 500 °C, con el fin de observar cambios en la porosidad de las muestras sin que estas se expongan a posibles procesos de sinterización. Los materiales obtenidos fueron molidos y lavados tal como se describió previamente y se etiquetaron como TiO<sub>2</sub>-P0, TiO<sub>2</sub>-P1, TiO<sub>2</sub>-P2 para las fibras obtenidas de los precursores con bajo, medio y alto nivel de Pluronic P-123, respectivamente, y TiO<sub>2</sub>-F0, TiO<sub>2</sub>-F1 y TiO<sub>2</sub>-F2 para los obtenidos de los niveles bajo, medio y alto de Pluronic F-127, respectivamente.

## **2.6 Caracterización de los materiales.**

### *2.6.1 Microscopia Óptica*

Durante el hilado de las fibras de los precursores se empleó un microscopio óptico (Olympus, BX60F5, Japón) para seguir el proceso de obtención de fibras. Lo anterior se realizó mediante la ubicación de un portaobjetos de vidrio entre el colector y el equipo de hilado con las condiciones a analizar. En caso de no obtenerse fibras, se modificaron los parámetros y se repitió la operación hasta obtenerse fibras.

### *2.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)*

Las fibras de precursor y las fibras calcinadas fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova NanoSEM 200 de emisión de campo equipado con un detector de bajo vacío tipo Helix para las fibras de precursor y un detector tipo Everhart-Thornley (ETD) para las fibras calcinadas. Las fibras de precursor se depositaron directamente sobre una tira de cinta de carbono ubicada en el colector durante el proceso de hilado; mientras que las fibras calcinadas se suspendieron en isopropanol y se depositaron sobre *wafers* de silicio, los cuales se dejaron secar al aire para evaporar el alcohol y dejar únicamente las fibras en la superficie del silicio. Las muestras fueron observadas a un voltaje de 5 kV y una distancia de trabajo de 5 mm. Posteriormente, las imágenes fueron analizadas utilizando el programa ImageJ 1.46r del National Institute of Health (NIH) para determinar la distribución de diámetros de las fibras utilizando una población de 100 fibras.

### *2.6.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)*

Las fibras de precursor y las fibras después de llevada a cabo la calcinación fueron analizadas en un microscopio electrónico de transmisión Titan FEI G2 80-300 operado a un voltaje de aceleración de 300 kV. Las fibras de precursor se depositaron sobre la rejilla directamente durante el hilado, ubicando la rejilla entre el colector y el flujo de fibras brevemente. Por su parte, las fibras calcinadas se depositaron sobre la rejilla tras haberse preparado una suspensión en isopropanol diluida. Las fibras de precursor se depositaron sobre

rejillas de cobre con una película continua de carbono, mientras que las fibras calcinadas sobre rejillas de cobre con una película discontinua de carbono. Se obtuvieron imágenes en campo claro (BF) y a alta resolución (HRTEM). Adicionalmente, se obtuvieron patrones de difracción de electrones de apertura de área selecta (TEM/SAED) de las muestras analizadas. Las imágenes obtenidas se analizaron mediante el software DigitalMicrograph 3.11.2 de Gatan, Inc.

#### *2.6.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)*

Se realizaron estudios de análisis térmico diferencial (DTA) y de análisis termogravimétrico (TGA) de las fibras de precursor en un equipo LINES modelo STA PT1600 con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de aire, colocando la muestra en un crisol de porcelana y utilizando un crisol vacío como referencia. Se utilizaron aproximadamente 15 mg para cada muestra. Los estudios se realizaron desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

#### *2.6.5 Difracción de Rayos X (XRD)*

Las fibras calcinadas se analizaron mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, haciendo uso de un difractómetro Bruker Advanced X-Ray Solutions D8 con una radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), un detector Vantec de alta velocidad y filtros de Níquel. Las mediciones se realizaron en un rango de

ángulos  $2\theta = 20^\circ$  a  $80^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.0495928^\circ$  y un tiempo de 1.36 s por cada paso. El análisis se realizó utilizando un portamuestras de acrílico donde fue depositada la muestra.

#### *2.6.6 Isotermas de Adsorción (BET)*

La determinación de área superficial de las fibras calcinadas se llevó a cabo mediante la técnica de BET (Brunauer-Emmett-Teller) utilizando un equipo Belsorp-mini II (High precision surface area and pore size analyzer), mediante el cual se realizó la fisisorción con  $N_2$  empleando celdas de 9 mm a 77 K, con un tiempo de desgasificación de 24 h a  $150^\circ\text{C}$ .

#### *2.6.7 Espectroscopia UV-Vis (UV-Vis)*

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 Agilent Technologies con esfera de integración, a una velocidad de barrido 200 nm/min y una apertura de 2 nm. La energía de banda prohibida de las partículas de  $TiO_2$  se determinó relacionando la reflectancia difusa con la función de Kubelka-Munk  $F(R)$  mediante la relación  $F(R) = (1-R)^2/2R$  graficando el cuadrado de esta función contra la energía, para posteriormente extrapolar a la intersección con el eje de las abscisas.

## 2.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Se evaluó la actividad fotocatalítica de fibras selectas mediante la fotodegradación del fármaco antibiótico policético tetraciclina (TC), cuya estructura se presenta en la Figura 5.

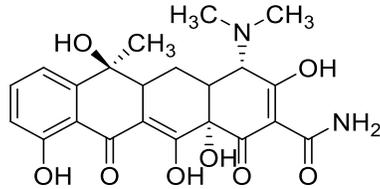


Figura 5. Estructura química de la tetraciclina

Para llevar a cabo la fotodegradación del fármaco se utilizó un reactor fotoquímico que consistió en un matraz de borosilicato en el cual se colocó la solución a degradar junto con la fuente de radiación. La fuente utilizada fue una lámpara de luz ultravioleta tipo pluma con  $\lambda = 365 \text{ nm}$  y una intensidad de  $1,280 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (Figura 6).



Figura 6. Reactor fotoquímico empleado en la degradación de TC

En un experimento típico, se adicionaron 250 mg del fotocatalizador a una solución 20 ppm de TC, manteniéndose la suspensión resultante en agitación durante 10 para eliminar agregados. En el caso de las partículas comerciales de  $\text{TiO}_2$  fue necesario llevar a cabo un tratamiento adicional en un baño de ultrasonido. Con el fin de alcanzar el equilibrio de absorción-desorción del fármaco con la superficie del fotocatalizador, la solución se dejó durante 1 h en ausencia de luz. Después de este periodo de tiempo, se encendió la fuente de radiación. Durante el transcurso de la reacción, se tomaron muestras de 5 mL a intervalos definidos de tiempo y se sometieron a una doble centrifugación a (5,000 rpm, 20 min) con el fin de separar el fotocatalizador. El sobrenadante de la solución se decantó y la absorbancia de la TC se determinó a partir de la banda de absorción máxima (357 nm) usando un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35). Se utilizó una curva de calibración para determinar la concentración del fármaco a partir de los valores de absorbancia a esa longitud de onda en particular.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Parámetros experimentales relevantes en el hilado por soplado

Se prepararon fibras de  $\text{TiO}_2$  mediante las técnicas de hilado por soplado y electrohilado con el fin de comparar ambas técnicas. Se analizaron tanto la capacidad de producción como las propiedades de las fibras resultantes.

##### 3.1.1 Preparación de fibras de precursor de $\text{TiO}_2$ mediante electrohilado

Las soluciones de partida para la preparación del precursor PDT-EH fueron ambas incoloras; sin embargo, al momento de mezclarse se obtuvo una solución transparente de tonalidad amarilla (Figura 7).

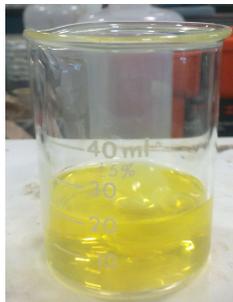


Figura 7. Solución de precursor de  $\text{TiO}_2$  utilizada en electrohilado

Aunque el hilado de soluciones a base de sol-gel se ha reportado previamente, las condiciones adecuadas varían en función de las propiedades

de la solución, por lo cual, es necesario modificar las condiciones de voltaje, velocidad de alimentación y distancia según sea conveniente para asegurar la obtención de fibras. Las condiciones experimentales utilizadas se resumen en la Tabla 3. Estas condiciones fueron seleccionadas debido a la presencia de una menor cantidad de defectos en las películas, tales como gotas y cuentas.

Tabla 3. Condiciones experimentales para electrohilado de fibras de PDT-EH

Designación	Condiciones <sup>1</sup>			
	V (kV)	V <sub>sol'n</sub> (μL/h)	d (cm)	Ø (mm)
PDT-EH	15	9	10	0.91

<sup>1</sup> V = Voltaje aplicado, V<sub>sol'n</sub> = velocidad de alimentación de la solución, d = distancia al colector y Ø = diámetro de la aguja de alimentación.

La Figura 8 presenta una fotografía de las fibras de precursor PDT-EH. El procesamiento resultó en una ligera película porosa color blanco de fibras delgadas. Este material presentó ciertas dificultades para ser removido del colector debido a su reducido grosor, lo cual ocasionó la ruptura de porciones de la capa durante su separación.



Figura 8. Película de fibras de PDT-EH depositada tras electrohilado.

En la Figura 9 se presenta una micrografía SEM representativa de las fibras obtenidas. Este material consiste en fibras con un diámetro promedio de 186.49 nm. El histograma de la distribución del diámetro de las fibras muestra una distribución amplia en el tamaño, que va hasta valores de 300 nm. Es visible la presencia de los defectos típicos de la técnica de electrohilado como cuentas y gotas de material mezcladas con las fibras. Este tipo de defectos se ha reportado previamente para una gran variedad de sistemas<sup>83,107-109</sup> y se originan debido a inestabilidades en el jet de fibras durante el proceso de hilado. Estas inestabilidades pueden originarse por una viscosidad insuficiente en la solución que impide la elongación adecuada de las fibras. Se ha encontrado que por encima de un voltaje crítico las fuerzas electrostáticas entre el colector y la aguja ocasionan que no se desarrolle el cono de Taylor y que el jet de fibras inicie en los bordes de la aguja, moviéndose en función de variaciones locales en la densidad de carga sin formar un jet estable. De igual forma, se ha observado que el jet se torna inestable conforme viaja al colector y comienza a desviarse, favoreciendo la formación de defectos conforme la distancia al

colector se aumenta. En todos los casos, el estiramiento no es uniforme y las regiones menos estiradas se deforman debido a la tensión superficial de la solución formando cuentas a lo largo de la fibra.

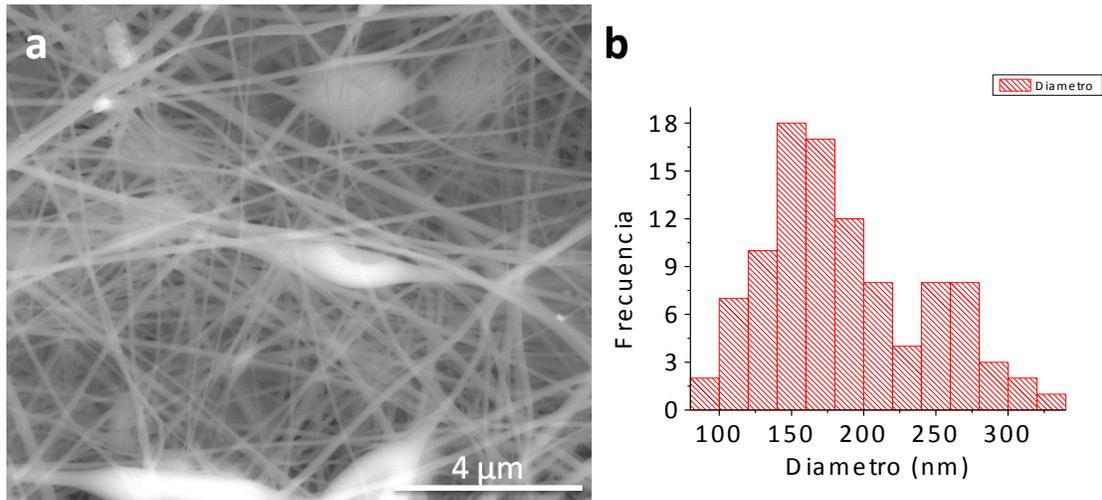


Figura 9. a) Micrografía SEM de las fibras PDT-EH obtenidas b) Distribución de diámetro de las fibras.

### 3.1.2 Preparación de fibras de precursor de $TiO_2$ mediante hilado por soplado

Como primer paso para la preparación de fibras de precursor mediante hilado por soplado se hiló el sol-gel con una concentración de 3.36% en peso de PVP utilizado en el electrohilado. En este caso, los parámetros modificados fueron la velocidad del aire usado como gas acarreador (100 – 300 m/s), la velocidad de alimentación de la solución (0.5 – 3.5 μL/min) y la distancia de trabajo (0.5 – 15 cm) y, como en el electrohilado, la obtención de fibras se siguió por microscopía óptica, ver Anexo I.

En la Figura 10 se presenta una micrografía del material obtenido utilizando una concentración de PVP de 3.36% en peso (PDT-HS0). En ella, se logran apreciar algunas fibras bien definidas; sin embargo, también se puede observar una gran cantidad de gotas y la formación de películas continuas.

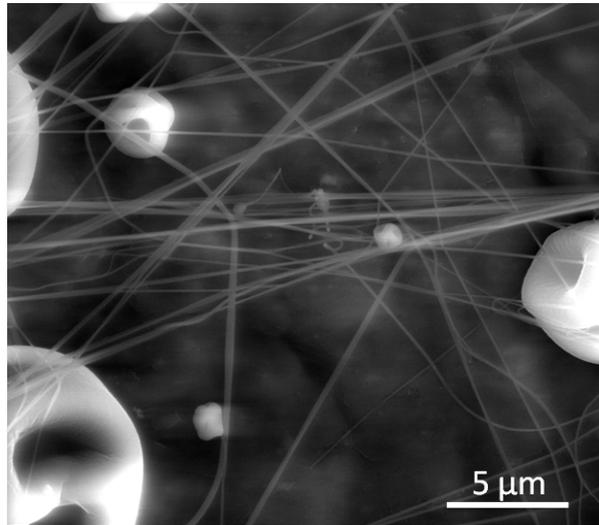


Figura 10. Micrografía SEM del producto obtenido del hilado por soplado de PDT-HS0

Para explicar lo anterior, es necesario considerar el mecanismo mediante el cual se forman las fibras mediante esta técnica. El utilizar una corriente de aire presurizado como acarreador ocasiona que al momento de abandonar la aguja coaxial éste se expanda rápidamente como resultado del cambio de presión. Esto puede observarse en la Figura 11, donde aire presurizado se esparce significativamente conforme abandona la aguja coaxial, acarreado la solución alimentada a la aguja interior (iluminada bajo una fuente roja).

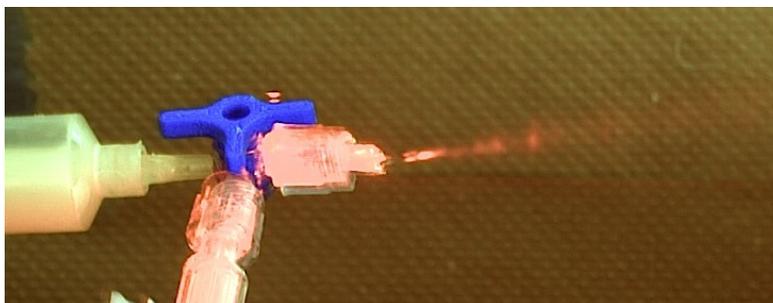


Figura 11. Fotografía de alta velocidad del proceso de hilado por soplado.

Bajo estas condiciones, es necesario que la solución de precursor posea la viscosidad suficiente para que el diferencial de presión debido al flujo de aire ocasione la deformación de la solución y su elongación en fibras continuas.

En el experimento anterior, los resultados obtenidos son atribuidos a una viscosidad insuficiente de la solución como para producir elongación, de forma que la fuerza ejercida por el flujo de aire ocasionó un efecto de rociado cuya acumulación en el colector condujo a la formación de películas y gotas.

Debido a esto se modificó la viscosidad de la solución incrementando la concentración del polímero acarreador. Se evaluaron dos concentraciones más (PDT-HS1 y PDT-HS2), cuyos resultados se describen en la Tabla 4.

Tabla 4. Concentraciones de PVP evaluadas para hilado por soplado

Nivel	PVP (% p/p)	Observaciones
PDT-HS0	3.36	Baja viscosidad, rociado de solución
PDT-HS1	8.38	Mediana viscosidad, fibras con pocos defectos
PDT-HS2	15.47	Alta viscosidad, formación de gel al momento de preparar

Al momento de preparar las soluciones de precursor con mayor cantidad de PVP se observó que al incrementar la concentración por encima del 15% en peso (PDT-HS2) la solución formaba un gel blanco amarillento imposible de hilar al momento de mezclar el precursor de  $\text{TiO}_2$  con el polímero acarreador (Figura 12b). Por otro lado, la solución correspondiente a una concentración del 8.38% en peso (PDT-HS1) presentó una tonalidad amarilla más intensa, al igual que una viscosidad mayor a la del precursor PDT-HS0. Esto último le confirió una mejor hilabilidad, por lo que se optó por trabajar con esta concentración durante el resto de los experimentos.

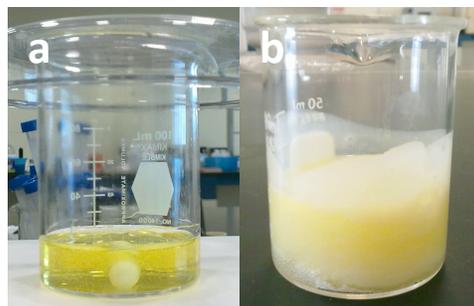


Figura 12. Soluciones de precursor para hilado por soplado.

a) PDT-HS1 y b) PDT-HS2

Una vez determinada la concentración de PVP adecuada, se repitió el procesamiento de la muestra variando los parámetros para asegurar la obtención de fibras con la menor cantidad de defectos. Los parámetros resultantes se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5 . Condiciones experimentales para hilado por soplado de fibras de PDT-HS1

Designación	Condiciones <sup>1</sup>			
	$V_{\text{aire}}$ (m/s)	$V_{\text{sol'n}}$ ( $\mu\text{L/h}$ )	d (cm)	$\varnothing$ (mm)
<b>PDT-HS1</b>	231	8,700	12	0.91

<sup>1</sup>  $V_{\text{aire}}$  = Velocidad del flujo de aire,  $V_{\text{sol'n}}$  = velocidad de alimentación de la solución, d = distancia al colector y  $\varnothing$  = diámetro de la aguja de alimentación de la solución.

Es de interés observar el significativo cambio en la velocidad de alimentación de la solución que se logró obtener mediante esta técnica, el cual fue más de 966 veces el máximo obtenido mediante electrohilado, lo cual repercute proporcionalmente en la producción de fibras posible.

Por otra parte, el depósito de las fibras sobre el colector no es completamente homogéneo debido al flujo de salida cónico. El material obtenido consistió en películas gruesas y esponjosas de fibras de color blanco en las regiones más delgadas a ligeramente amarillento en las de mayor grosor (Figura 13). Este material fue fácilmente desprendible del colector, siendo posible recolectar películas enteras sin que se rompieran, muy probablemente debido al mayor grosor de este material, lo cual le confirió una mayor tenacidad.



Figura 13. Películas de precursor PDT-HS1 recolectadas en el cilindro rotatorio

La película desprendida del colector se analizó mediante SEM (Figura 14a), y fue posible observar que consiste en fibras delgadas con un diámetro promedio de 551 nm. Es de importancia notar que en algunos casos fue posible encontrar defectos en forma de gotas, tal como en electrohilado.

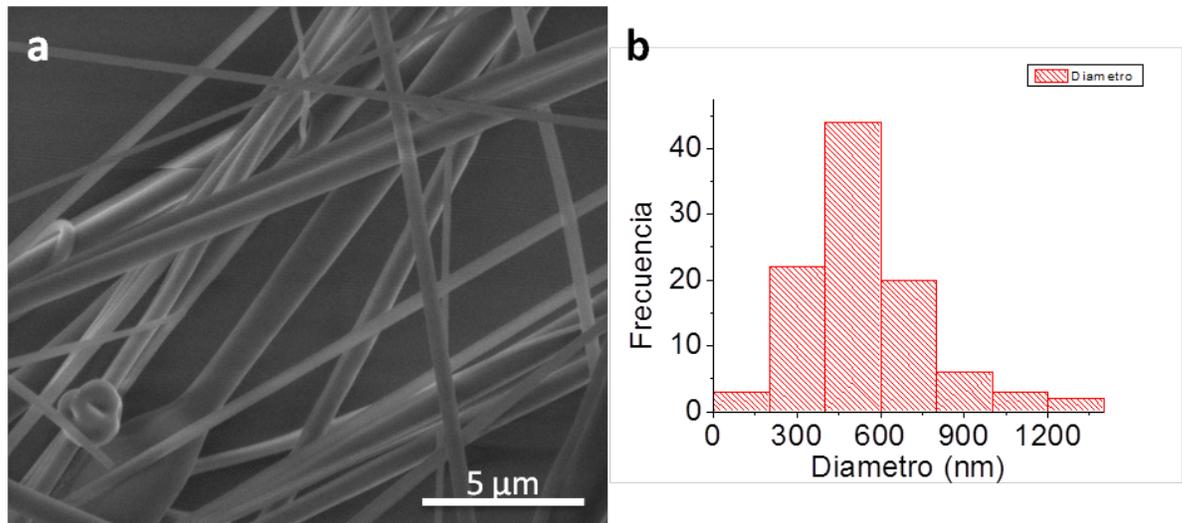


Figura 14. a) Micrografía SEM de las fibras PDT-HS1 obtenidas b) Distribución de diámetro de las fibras.

En la Tabla 6 se presenta la información estadística de las fibras resultantes de ambos procesos. El aumento en las dimensiones de las fibras por soplado es atribuido principalmente al mayor contenido de PVP, aunque no se descartan variaciones introducidas por el flujo de aire y solución, al igual que por la distancia al colector.

Tabla 6 . Estadística de los materiales obtenidos por diferentes técnicas de hilado

Muestra	Promedio (nm)	Desv. Est. (nm)	Min (nm)	Max (nm)
---------	---------------	-----------------	----------	----------

<b>PDT-EH</b>	186	54	97	309
<b>PDT-HS1</b>	551	232	187	1374

### 3.2 Efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades de las fibras de TiO<sub>2</sub> resultantes

#### 3.2.1 Determinación de las condiciones de calcinación de las fibras de precursor

Para determinar las condiciones óptimas de calcinación del precursor se estudió su comportamiento térmico mediante TGA/DTA (Figura 15).

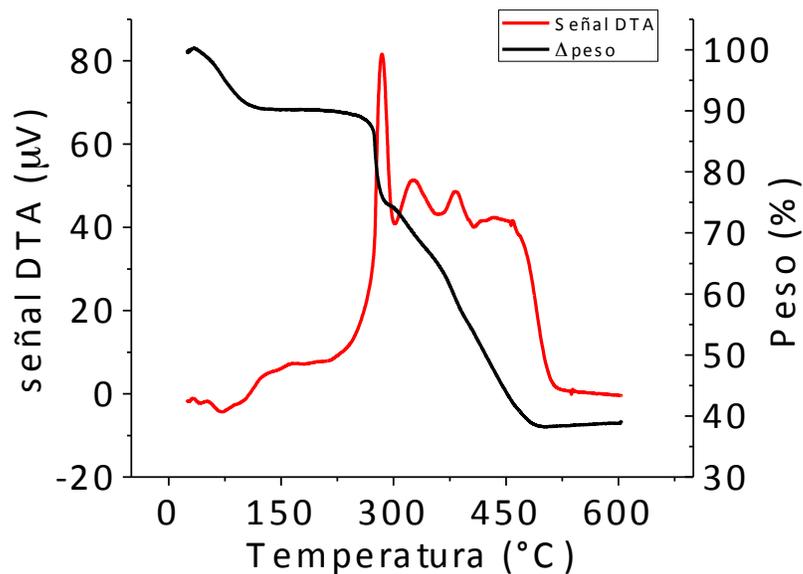


Figura 15. Termograma de fibras de precursor PDT-HS1

En el termograma puede observarse una pérdida inicial de peso por debajo de 100 °C atribuida a la evaporación de solvente y humedad ocluido en

el interior de las fibras. Posteriormente, el peso permanece estable hasta alcanzar los 280 °C, donde puede observarse una marcada pérdida de peso junto con una señal exotérmica intensa en el DTA correspondiente, esto es atribuido a la descomposición del precursor y la formación de TiO<sub>2</sub>, ya que se ha reportado que estos fenómenos ocurren en el intervalo de 247 – 327 °C<sup>110</sup>. A partir de este punto y hasta 500 °C, aproximadamente, puede verse una pérdida constante de peso junto con señales exotérmicas anchas en el DTA, ocasionadas por la depolimerización del PVP en monómero y compuestos volátiles de bajo peso molecular. La presencia de múltiples señales en el DTA puede tener su origen en la posible interacción entre el precursor de TiO<sub>2</sub> y el PVP, a diferencia de trabajos previos donde la descomposición del PVP resulta en un único pico<sup>111</sup>.

Utilizando esta información como base, se determinó que las rampas de calentamiento utilizadas para calcinar las fibras de precursor de TiO<sub>2</sub> alcanzarían máximos de 500, 600 y 700 °C con el fin de asegurar la descomposición de la fase orgánica y asegurar la formación de TiO<sub>2</sub>, permitiendo estudiar el efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades de las fibras.

Los diferentes tratamientos térmicos dieron lugar a películas quebradizas de color blanco a ligeramente cenizo. En la Figura 16 se presentan los polvos obtenidos a 500, 600 y 700 °C, identificados como TiO<sub>2</sub>-500C, TiO<sub>2</sub>-600C y TiO<sub>2</sub>-700C, respectivamente.

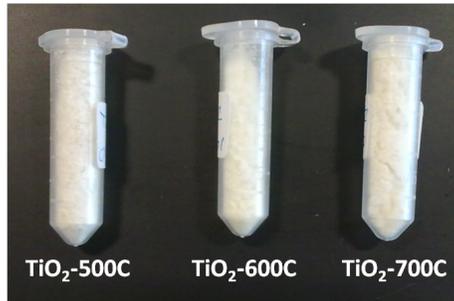


Figura 16. Fibras del semiconductor  $\text{TiO}_2$  obtenidas a diferentes tratamientos térmicos

### 3.2.2 Efecto del tratamiento térmico sobre la morfología de las fibras de $\text{TiO}_2$

Tras la calcinación de las fibras utilizando las distintas rampas se estudió el efecto que tuvo la temperatura de calcinación sobre la morfología de las fibras resultantes. Como puede verse en la Figura 17, una vez calcinadas las fibras del precursor PDT-HS1 (Figura 17a), se conserva la morfología 1D después de haberlas calcinado (Figura 17b – d). Además, puede observarse que las fibras adquieren una superficie irregular debido a la formación de granos de  $\text{TiO}_2$ .

Las imágenes de las fibras calcinadas se analizaron utilizando el software ImageJ y pudo determinarse que la calcinación resulta en una significativa disminución en el diámetro promedio de las fibras, pasando de un diámetro de 551 nm a 139 nm, 122 nm y 124 nm para las muestras calcinadas a 500, 600 y 700°C, respectivamente (Ver Anexo II para información estadística). Puede apreciarse que conforme la temperatura de calcinación

aumentó, el diámetro de las fibras disminuyó debido a procesos de sinterización que densificaron las fibras<sup>112</sup>. Adicionalmente, los histogramas correspondientes indican que un tratamiento a mayor temperatura resulta en una distribución de diámetros más cerrada.

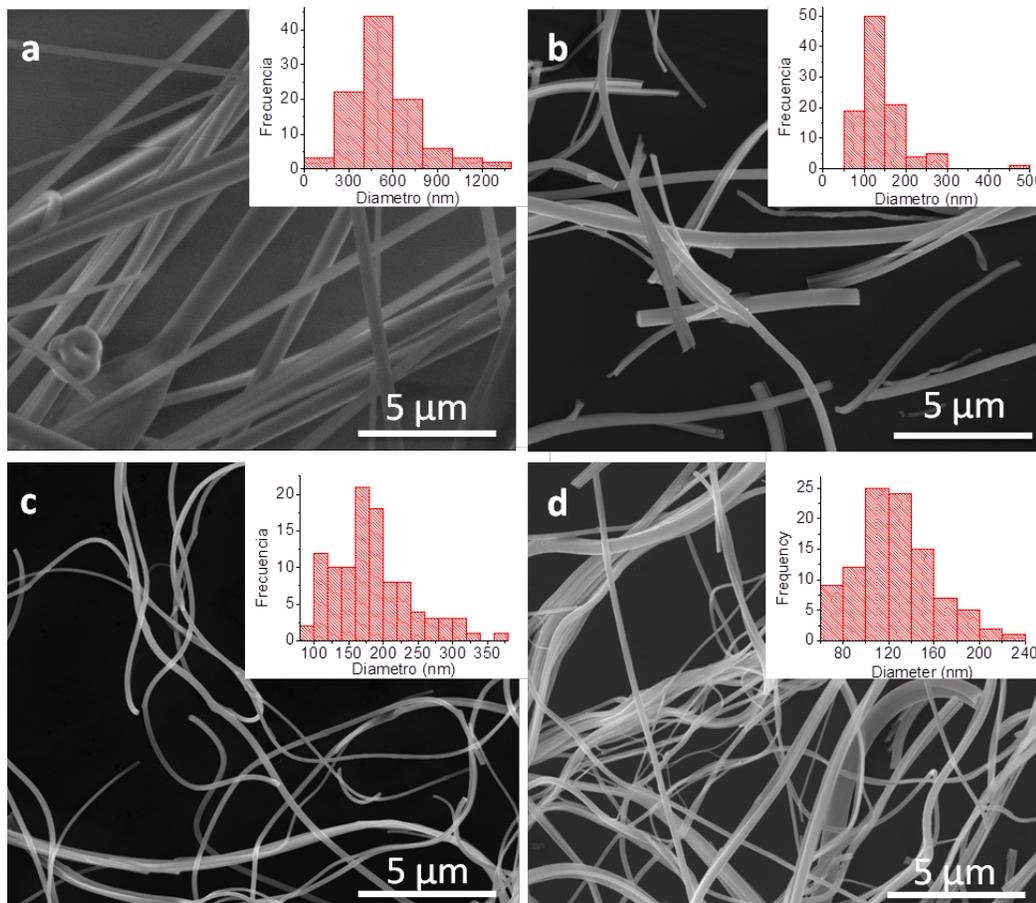


Figura 17. Micrografías SEM de fibras de a) PDT-HS1, y calcinadas a b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C e histogramas correspondientes

Las fibras calcinadas a 500 °C también se analizaron mediante TEM, con el fin de estudiar la estructura y la porosidad de las fibras. En la Figura 18a se presenta una micrografía de campo claro de la muestra, donde se aprecia que la fibra está conformada por granos de  $\text{TiO}_2$  sin ningún orden evidente y cuyo diámetro promedio es de aproximadamente 13 nm.

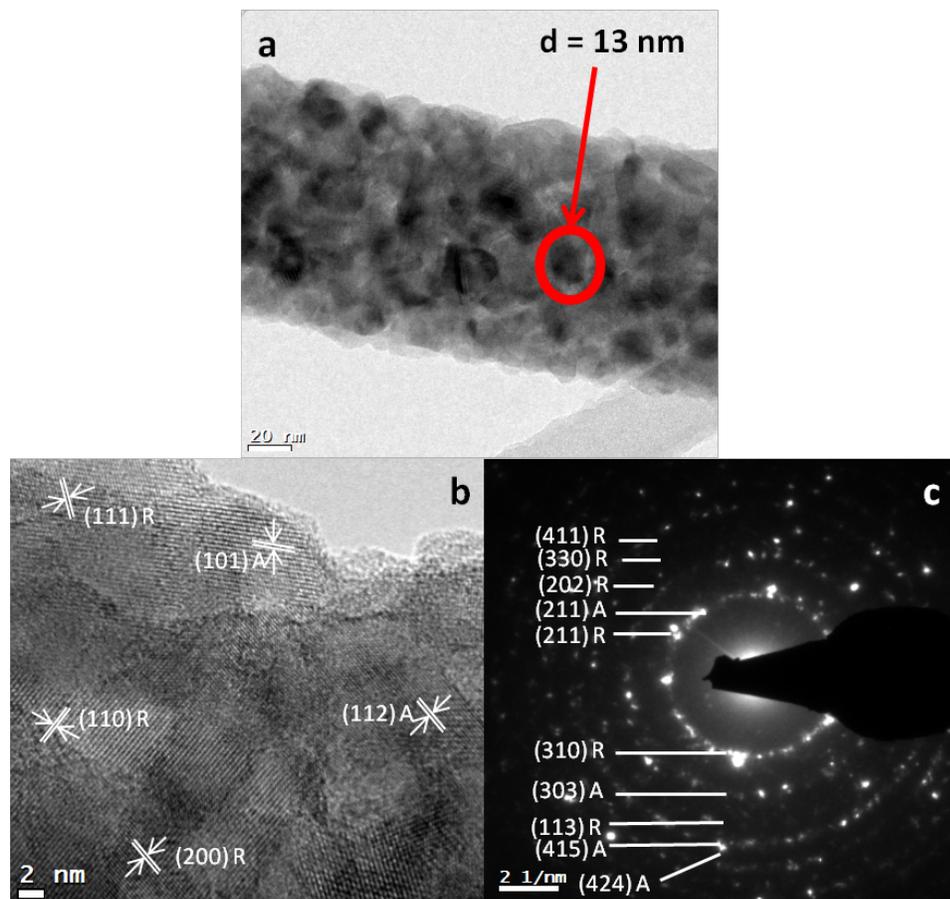


Figura 18. a) Micrografía TEM de campo claro, b) Micrografía TEM de alta resolución y c) Patrón TEM/SAED de la muestra  $\text{TiO}_2$ -500C

De igual forma, se analizaron también micrografías de alta resolución (HRTEM) y patrones de difracción de electrones de apertura de área selecta (TEM/SAED) obtenidos de las fibras de TiO<sub>2</sub>-500C (Figura 18b y Figura 18c, respectivamente). En la Figura 18b se observan varias distancias interplanares, las cuales corresponden algunas a la fase rutilo y otras a la anatasa. El patrón de difracción de electrones obtenido de esa región pudo indexarse satisfactoriamente para una mezcla de estas fases de acuerdo a las tarjetas PDF 21-1276 y PDF 21-1272 (Figura 18c). En ambos casos, esto se indica en las figuras como R y A para rutilo y anatasa, respectivamente. Lo anterior muestra que las fibras están compuestas por una mezcla de ambas fases.

También se determinó el área superficial de esta muestra mediante el método BET, resultando en 14.1 m<sup>2</sup>/g, con un tamaño de poros promedio de 14.36 nm. La presencia de histéresis en la isoterma de adsorción de este material indica que corresponde al tipo IV (Figura 19), como es de esperar para un material poroso<sup>37</sup>. Por su parte, la pendiente marcada por encima de  $P/P_0 > 0.9$  sugiere la presencia de poros de gran tamaño (>50 nm), mientras que el cierre de la histéresis a valores cercanos a 0.4 y la disminución de la pendiente son esperadas para materiales con mesoporos (2 – 50 nm)<sup>113</sup>. Ambos tipos de porosidades surgen como consecuencia del crecimiento y sinterización sin control de los granos de TiO<sub>2</sub> en las fibras.

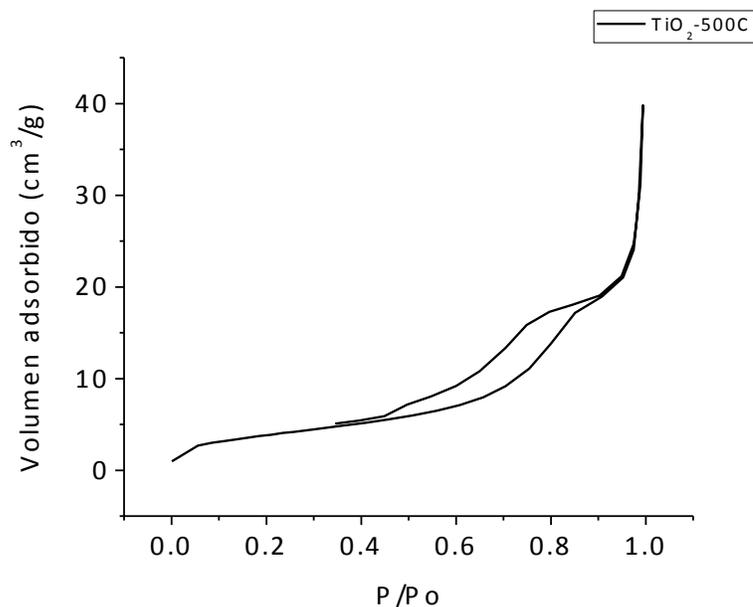


Figura 19. Isotherma de adsorción de TiO<sub>2</sub>-500C

### 3.2.3 Efecto del tratamiento térmico sobre la fase cristalina de las fibras de TiO<sub>2</sub>

La estructura cristalina de las fibras de TiO<sub>2</sub> se investigó para todas las muestras mediante Difracción de Rayos X (XRD). Los difractogramas resultantes se presentan en la Figura 20. Los patrones de difracción obtenidos fueron exitosamente identificados como TiO<sub>2</sub> en una de sus dos fases: rutilo y/o anatasa, los cuales se designan en la figura mediante R y A, respectivamente.

Puede observarse que la muestra calcinada a la menor temperatura consiste en una mezcla de ambas fases. También es notable que conforme se aumentó la temperatura de calcinación la proporción de rutilo a anatasa cambia,

disminuyendo la intensidad de la señal atribuida a la anatasa hasta quedar únicamente rutilo en la muestra calcinada a 700 °C.

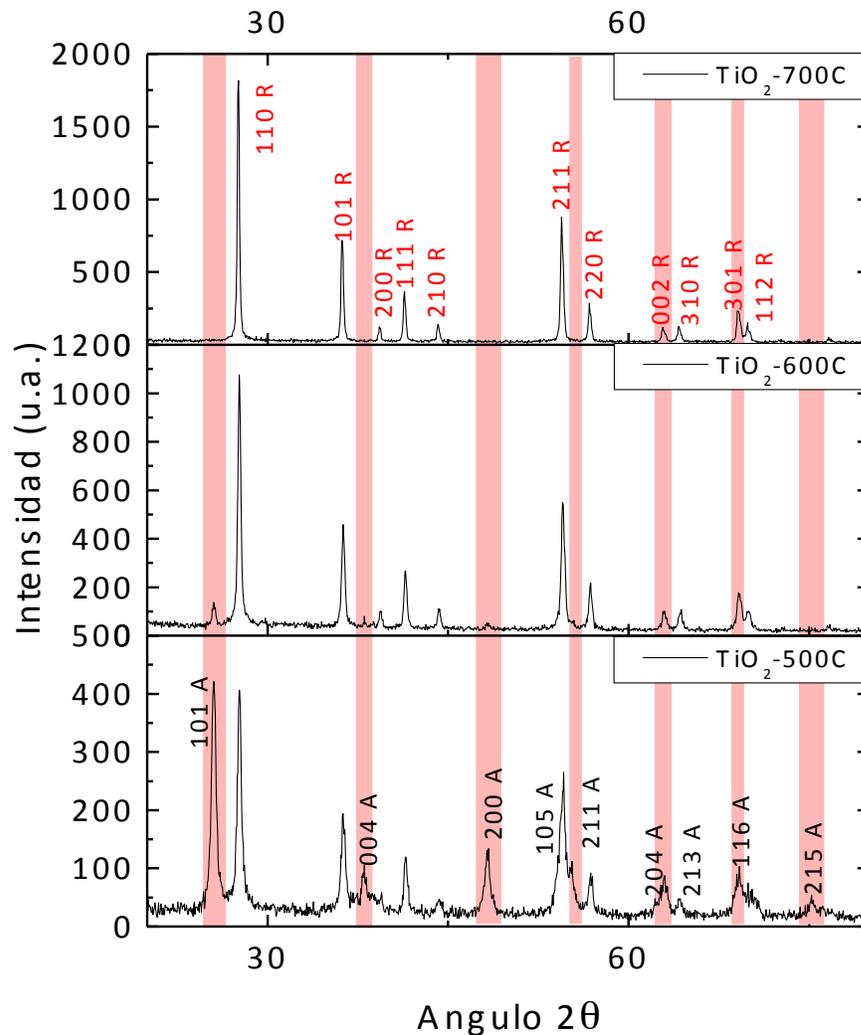


Figura 20. Difractogramas de XRD de las muestras TiO<sub>2</sub>-500C, TiO<sub>2</sub>-600C y TiO<sub>2</sub>-700C

Para poder cuantificar la relación entre ambas fases, se determinó la relación de los picos más intensos de cada fase ((110) A / (101) R) para cada muestra. La relación anatasa/rutilo cambió de 1:1 a 1:8 entre 500 y 600 °C;

mientras que a 700 °C únicamente se obtuvo rutilo (Figura 22). Lo anterior indica que una mayor temperatura de calcinación favorece el cambio de fase anatasa-rutilo<sup>114</sup>. Adicionalmente, se determinaron los tamaños de grano de las distintas muestras de TiO<sub>2</sub> a partir de los difractogramas obtenidos, los resultados son consistentes con lo observado mediante TEM, ver Anexo III.

#### *3.2.4 Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades ópticas de las fibras de TiO<sub>2</sub>*

Se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa de las fibras de TiO<sub>2</sub> en la región UV-Vis (Figura 21). Puede apreciarse que las muestras presentan una disminución en los valores de reflectancia en la región por debajo de 400 nm. Cabe notar que en todos los espectros es posible observar un ligero salto a 800 nm, originado por el cambio de lámpara del espectrofotómetro utilizado sin ninguna relación con la naturaleza de la muestra analizada.

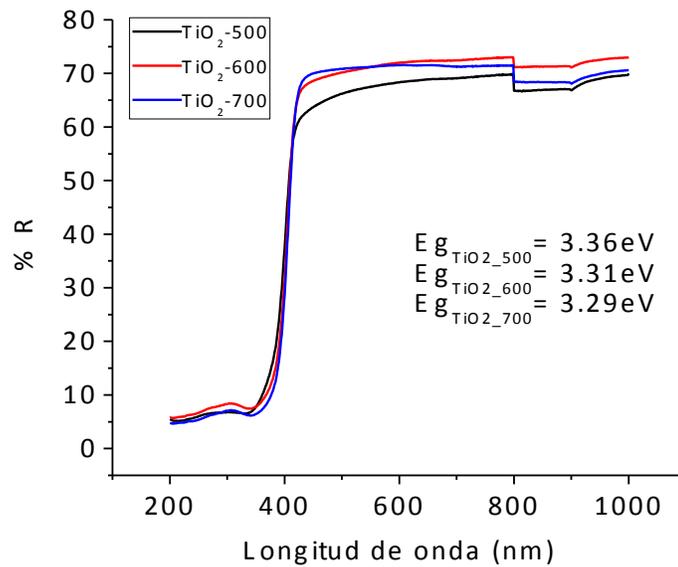


Figura 21. Espectros UV-Vis de fibras  $TiO_2$  calcinadas a distintas temperaturas

A partir de estos espectros se determinó la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las fibras obtenidas utilizando la relación de Kubelka-Munk, ver Anexo IV. Los valores obtenidos fueron 3.36, 3.31 y 3.29 eV para las muestras calcinadas a 500, 600 y 700 °C, respectivamente. Todos los valores están en concordancia con lo reportado en la literatura, 3.23 eV<sup>5,6</sup> Pudo observarse una tendencia del  $E_g$  a disminuir conforme la temperatura de calcinación aumentó (Figura 21). Esto se podría explicar en función de la transformación de fase que ocurre a mayores temperaturas, ya que la fase principal de las fibras a estas temperaturas, el rutilo, posee un valor de  $E_g$  menor que la anatasa (3.02 eV)<sup>5,6</sup>.

### **3.3 Efecto de la incorporación de plantillas poliméricas en las propiedades de las fibras de precursor**

Para obtener fibras nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  se prepararon fibras de precursor en cuya composición se adicionó una de dos plantillas poliméricas (Pluronic P-123 ó Pluronic F-127). Las fibras obtenidas, tanto de precursor como del óxido semiconductor, se caracterizaron con el fin de estudiar el efecto que tuvo la incorporación del Pluronic en sus propiedades.

#### *3.3.1 Condiciones de procesamiento de los materiales*

Debido a las propiedades inherentes a los polímeros, la incorporación de las plantillas poliméricas Pluronic al sistema sol-gel utilizado como precursor conlleva cambios en las condiciones requeridas para poder procesar el material mediante la técnica de hilado por soplado. Esto debido a cambios en la viscosidad final de la solución, la velocidad a la cual gelifica el sistema, la sensibilidad a la temperatura, entre otras propiedades, ocasionadas principalmente por el tamaño de las cadenas poliméricas de la plantilla y las interacciones que presentan éstas con los demás componentes del sistema.

Por tal motivo, fue necesario ajustar los parámetros de operación del equipo de hilado en cada experimento para asegurar la obtención de fibras de los materiales hilados, tal como se observa en la Tabla 7. Adicionalmente, el tiempo de agitación previo al hilado también se redujo de 1 h a 30 min debido a

que la presencia de la plantilla disminuyó el tiempo de gelación de los precursores. Es de importancia notar que en algunos casos se utilizaron agujas de alimentación con diámetros diferentes, de forma que los diámetros de las fibras de precursor no son comparables directamente entre sí en todos los casos.

Tabla 7. Parámetros operacionales utilizados en experimentos de hilado por soplado de fibras de precursor con plantillas poliméricas

Designación	Condiciones			
	$V_{\text{aire}}$ (m/s)	$V_{\text{sol'n}}$ ( $\mu\text{L/h}$ )	d (cm)	$\varnothing$ (mm)
<b>PDT-HS1</b>	231	8,700	12	0.91
<b>PDT-P0</b>	305	5,250	9	0.64
<b>PDT-P1</b>	231	3,000	8	0.64
<b>PDT-P2</b>	231	3,750	8	0.91
<b>PDT-F0</b>	231	11,250	8	0.91
<b>PDT-F1</b>	305	5,250	10	0.91
<b>PDT-F2</b>	305	5,250	10	0.91

Para estos materiales, la velocidad de alimentación de la solución, y por ende, de producción de fibras varió entre 3,000 y 11,250  $\mu\text{L/h}$ , lo cual se traduce en un aumento de entre 330 a 1250 veces con respecto a las fibras obtenidas por electrohilado.

En todos los casos, el hilado resultó en capas de material fibroso de color blanco (en el caso de los materiales con Pluronic P-123) a ligeramente amarillento (para aquellos con Pluronic F-127) fácilmente desprendible del

colector. En la Figura 22 se presentan fotografías de ejemplos representativos de fibras con Pluronic de ambas series.

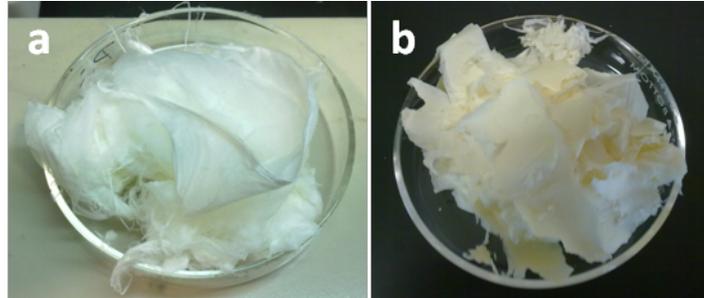


Figura 22. Fibras de precursores con Pluronic obtenidas. a) PDT-P2 y b) PDT-F2

### *3.3.2 Comportamiento térmico de las fibras de precursor con plantillas poliméricas*

Con el fin de determinar la influencia de las plantillas poliméricas en el comportamiento térmico de las fibras, se analizaron las muestras con mayor concentración de los Pluronic P-123 y F-127 mediante TGA/DTA, con el fin de que su efecto sea más notorio debido a su mayor concentración.

#### *3.3.2.1 Fibras de precursor con Pluronic P-123*

En la Figura 23 se presenta el análisis de TGA/DTA de las fibras de precursor con Pluronic P-123. Se observa que presentan una pérdida de peso inicial por debajo de 100 °C debido a la evaporación del solvente y humedad ocluido en la fibra, seguido por un breve periodo de estabilidad hasta 160 °C donde comienza a perderse peso de manera constante debido a la

descomposición de la fase orgánica y la formación del semiconductor. Al comparar los termogramas puede apreciarse que la inclusión de P-123 en la fibra ocasiona que ésta comience su descomposición a temperaturas inferiores. Esto puede explicarse en función del bajo peso molecular promedio del Pluronic P-123, cuyas cadenas más cortas pueden degradarse con menos energía, permitiendo que la cera se descomponga rápidamente. En el análisis por DTA se observó un pico exotérmico a una temperatura cercana a 187 °C. Además, las interacciones entre la plantilla y el sistema también se hacen evidentes mediante el desplazamiento y ensanchamiento de las señales exotérmicas previamente descritas.

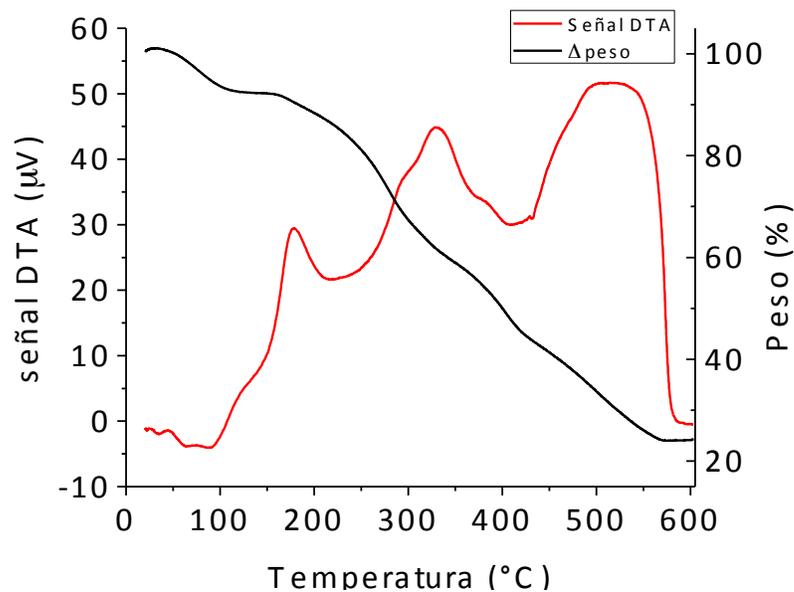


Figura 23. Termograma de fibras de precursor PDT-P2

### 3.3.2.2 Fibras de precursor con Pluronic F-127

En el caso de las fibras de precursor con Pluronic F-127, es evidente que la incorporación de este material en el precursor no posee un efecto significativo (Figura 24), siendo posible observar que las señales no experimentan cambios notables tanto en su ubicación como en su anchura. Esto es explicado en función del mayor peso molecular promedio del Pluronic F-127 y de su buena miscibilidad con el polímero acarreador.

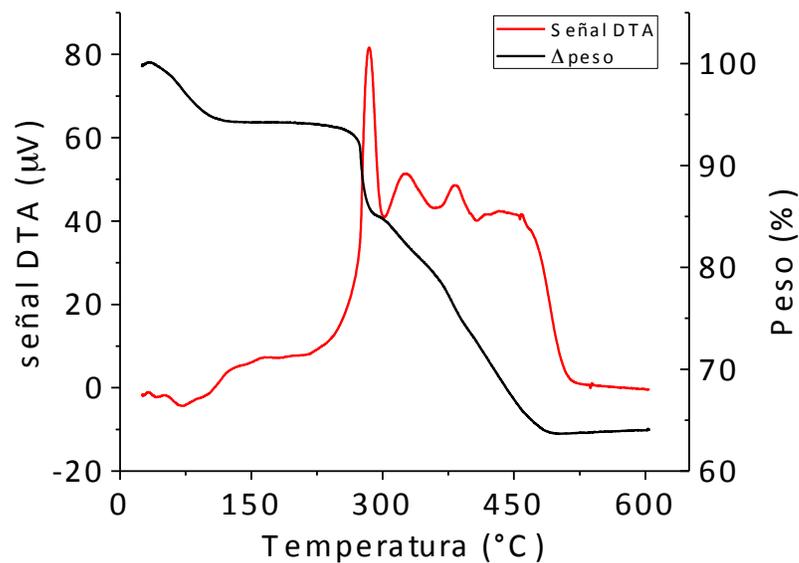


Figura 24. Termograma de fibras de precursor PDT-F2

### 3.3.3 Efecto de la incorporación de las plantillas en la morfología del precursor

### 3.3.3.1 Fibras de precursor con Pluronic P-123

La incorporación de la plantilla Pluronic P-123 en el precursor no tiene ningún efecto significativo en la capacidad del sol-gel resultante para ser hilado como se observa en las micrográficas (Figura 25). Las imágenes de las fibras obtenidas a diferentes concentraciones de Pluronic P-123 se analizaron y se determinó que el diámetro promedio fue de 370, 623 y 378 nm para PDT-P0, PDT-P1, y PDT-P2, respectivamente. Adicionalmente, las imágenes revelan que se obtuvieron fibras continuas con una elevada relación de aspecto, sin la aparición de cuentas dentro de la estructura de la fibra y con pocos defectos.

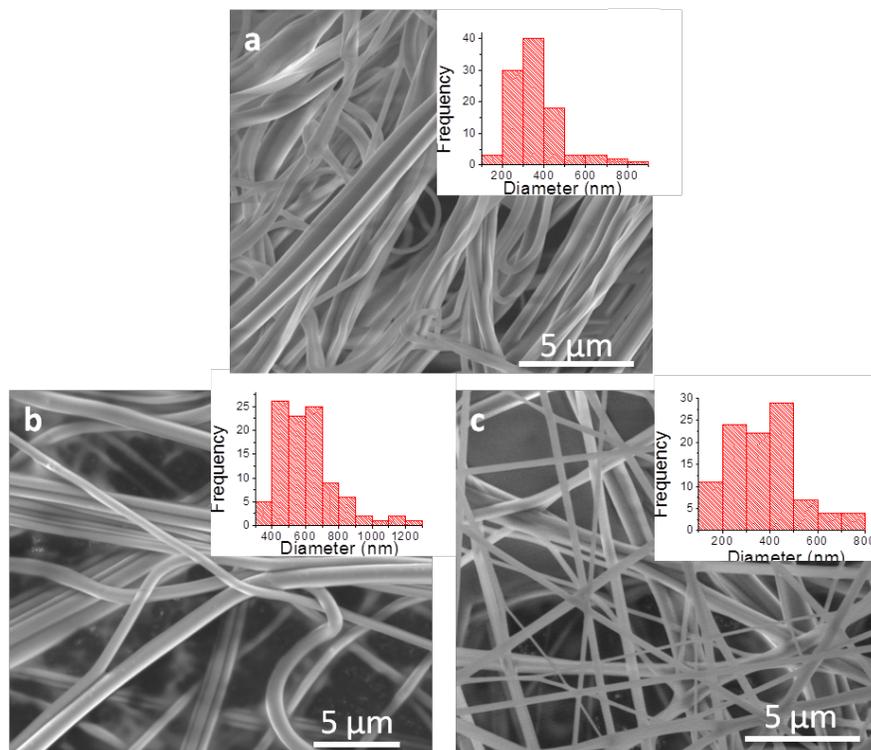


Figura 25. Micrográficas SEM de fibras con P-123 y distribución de diámetros de fibra para las muestras a) PDT-P0, b) PDT-P1, y c) PDT-P2.

Es relevante indicar que estos materiales fueron hilados utilizando agujas de distintos diámetros (0.64 mm para PDT-P0 y PDT-P1, y 0.91 mm para PDT-P2). Aun así, la diferencia de diámetro entre PDT-P0 y PDT-P1 pudiera sugerir que ocurre un ensanchamiento de las fibras conforme se aumenta la concentración del Pluronic P-123, lo cual es esperado debido al mayor contenido de polímero, lo cual conduciría a un menor encogimiento de la fibra al evaporarse el solvente.

#### *3.3.3.2 Fibras de precursor con Pluronic F-127*

Por su parte, la incorporación del Pluronic F-127 en el precursor tampoco tuvo un efecto negativo en obtención de fibras mediante esta técnica, como se revela en la Figura 26.

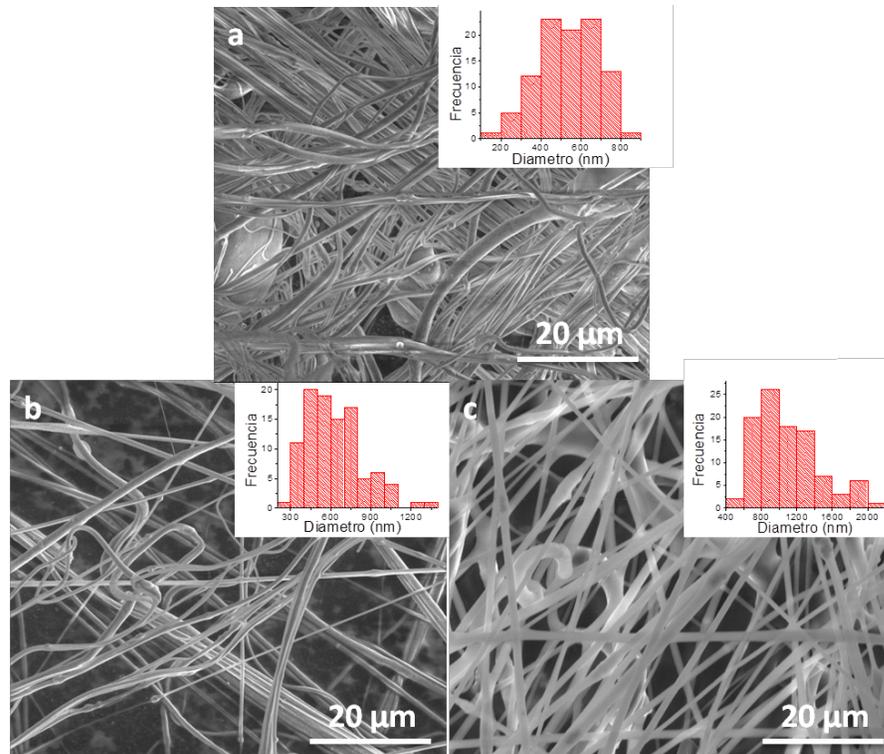


Figura 26. Micrografías SEM de fibras con F-127 y distribución de diámetros de fibra para las muestras a) PDT-F0, b) PDT-F1 y c) PDT-F2.

Es posible mencionar que las fibras poseen una estructura continua y bien definida, con una ligera cantidad de defectos en forma de cuentas en su superficie. En este caso, las fibras obtenidas tienen diámetros promedio de 536, 626 y 1089 nm para PDT-F0, PDT-F1 y PDT-F2, respectivamente.

Para esta serie fue posible realizar comparaciones de los diámetros entre sí, al igual que con las fibras de precursor sin plantilla, ya que todas las muestras fueron hiladas utilizando el mismo tipo de aguja. Aquí puede verse que la incorporación del F-127 a concentraciones bajas (PDT-F0) no origina un cambio significativo en el diámetro; sin embargo, al aumentar la concentración

de F-127 las fibras se ensanchan hasta casi el doble de diámetro, lo cual puede ocurrir debido a la mayor proporción de polímero en la fibra, disminuyendo el encogimiento causado por la evaporación del solvente durante el secado.

### 3.4 Efecto de la incorporación de plantillas poliméricas en las propiedades de las fibras de $\text{TiO}_2$

Las fibras de precursor con las plantillas se calcinaron para obtener fibras nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ . Con el fin de comparar las fibras resultantes con aquellas sin plantillas, estas se calcinaron a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  de forma que la porosidad no se viera significativamente afectada por el tratamiento térmico.

En todos los casos, la calcinación resultó en películas fibrosas de  $\text{TiO}_2$  con coloraciones blancas a ligeramente cenizas. Una vez lavados, los materiales exhibieron una coloración blanca, como se muestra en la Figura 27.



Figura 27. Fibras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas con diferentes tipos y concentraciones de plantillas poliméricas

### 3.4.1 Efecto de la incorporación de plantillas en la morfología del $\text{TiO}_2$

#### 3.4.1.1 Fibras de precursor con Pluronic P-123

Las fibras obtenidas de los precursores con Pluronic P-123 se presentan en la Figura 28. Se puede apreciar que los precursores conservan la estructura tipo fibra tras la calcinación en todos los casos. De igual forma, las fibras obtenidas poseen una superficie con mayor rugosidad debido a la formación de granos de  $\text{TiO}_2$ .

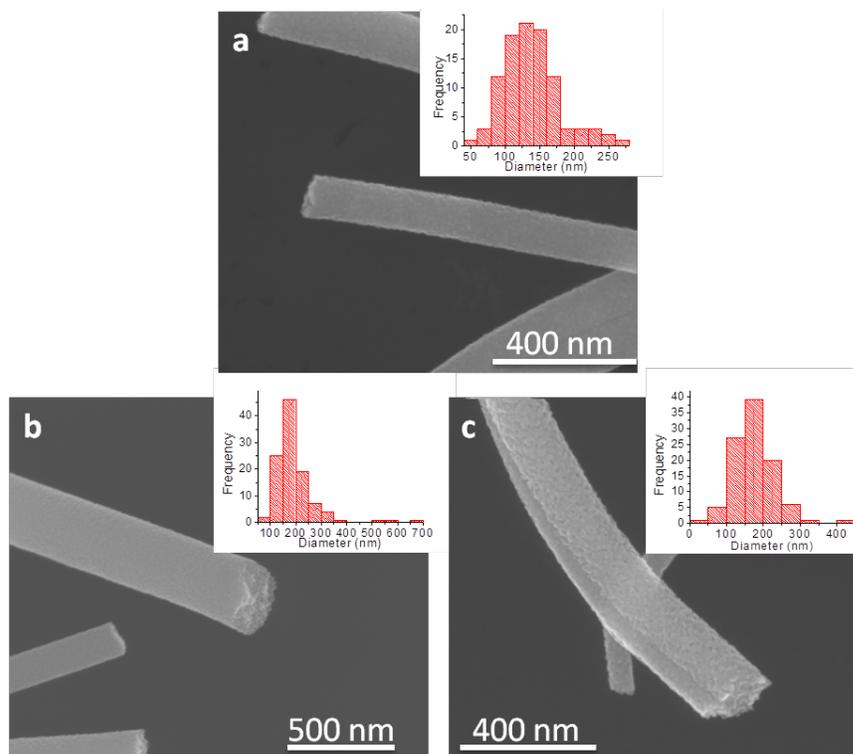


Figura 28 . Micrográficas SEM de fibras calcinadas y la distribución de diámetros de fibra para las muestras a)  $\text{TiO}_2\text{-P0}$ , b)  $\text{TiO}_2\text{-P1}$  y c)  $\text{TiO}_2\text{-P2}$

A partir de las micrografías se determinó que los valores promedio para los diámetros de las fibras fueron de 134, 185 y 176 nm para TiO<sub>2</sub>-P0, TiO<sub>2</sub>-P1 y TiO<sub>2</sub>-P2, respectivamente (Ver Anexo II para información estadística).

Para poder comparar las fibras en función de la concentración del Pluronic se obtuvo la relación del diámetro de las fibras calcinadas respecto a las del precursor. Esto nos permitió determinar la fracción del diámetro original conservado por la fibra tras la calcinación. Estos valores se presentan en la Tabla 8, junto con el valor de referencia de las fibras de precursor sin plantilla calcinadas a 500 °C.

Tabla 8. Relación de diámetros de fibras calcinadas / precursor para fibras con P-123

<b>Muestra</b>	<b>Fibra de precursor (nm)</b>	<b>Fibra calcinada (nm)</b>	<b>Relación de diámetro C/P</b>
<b>TiO<sub>2</sub>-500C</b>	551.02	139.2	0.25
<b>TiO<sub>2</sub>-P0</b>	369.89	133.93	0.36
<b>TiO<sub>2</sub>-P1</b>	623.46	185.39	0.30
<b>TiO<sub>2</sub>-P2</b>	378.05	176.07	0.47

Como puede verse, en todos los casos, la incorporación de la plantilla P-123 produjo un aumento en la relación de diámetros, lo cual puede deberse a la forma en que se incorpora el Pluronic en la fibra, ya que éste podría permanecer en el interior de la fibra, conduciendo a que al momento de calcinarse se produzca una fibra con mayor porosidad y menor densidad.

Lo anterior también repercutiría en el tamaño de grano obtenido, ya que limitaría el crecimiento del grano al espacio libre entre las cadenas de la plantilla. Esto fue comprobado mediante TEM, Figura 29, donde se observa una fibra calcinada del precursor  $\text{TiO}_2\text{-P2}$ . La fibra está formada por granos con un tamaño promedio de 4.32 nm y con un ligero grado de ordenamiento y espaciamientos entre 12.96 nm y 36.05 nm. Lo anterior indica una reducción del tamaño de grano a casi la tercera parte del tamaño al no usar plantilla.

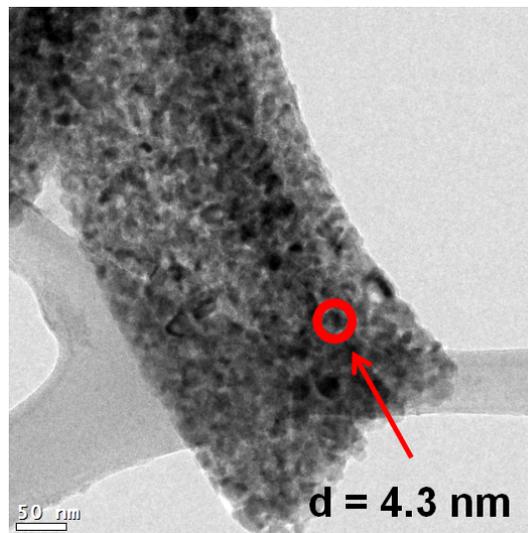


Figura 29. Micrografía TEM de fibras calcinadas de  $\text{TiO}_2\text{-P2}$

Además, se analizaron el área superficial y el tamaño de poro promedio de esta muestra mediante el método BET, siendo estos de  $51.0 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $14.31 \text{ nm}$ , respectivamente. Al comparar estos resultados con lo obtenido para el  $\text{TiO}_2\text{-500}$  se tiene que la incorporación de la plantilla resultó en un aumento de

área superficial, lo cual concuerda con lo esperado, ya que la plantilla debe dejar una estructura con mayor porosidad y, por lo tanto, mayor área superficial. Por otro lado, la isoterma de adsorción obtenida fue del tipo IV<sup>115</sup> (Figura 30). La disposición de la histéresis sugiere la presencia de macroporos, posiblemente debido al desorden de los granos en la fibra, dejando vacíos aleatorios entre ellos. Sin embargo, el cierre de la histéresis en valores de  $P/P_0$  cercanos a 0.4 también sugiere la presencia de mesoporos con tamaños menores a 50 nm.

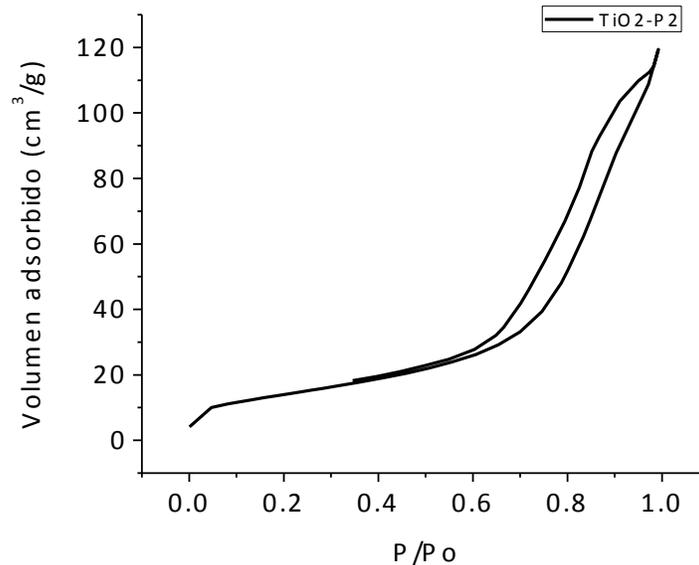


Figura 30. Isotherma de adsorción para fibras de  $TiO_2$ -P2

#### 3.4.1.2 Fibras de precursor con Pluronic F-127

Las fibras obtenidas a partir de la calcinación de los precursores con F-127 se presentan en la Figura 31. Puede apreciarse que las fibras obtenidas

de  $\text{TiO}_2\text{-F0}$  y  $\text{TiO}_2\text{-F1}$  presentaron partículas de  $\text{TiO}_2$  en la superficie, lo cual no fue observado para  $\text{TiO}_2\text{-F2}$ . En todos los casos, las fibras presentaron bordes definidos, con superficies irregulares debido a los granos del óxido. También se observa una mayor irregularidad en la superficie conforme aumentó el contenido de Pluronic F-127.

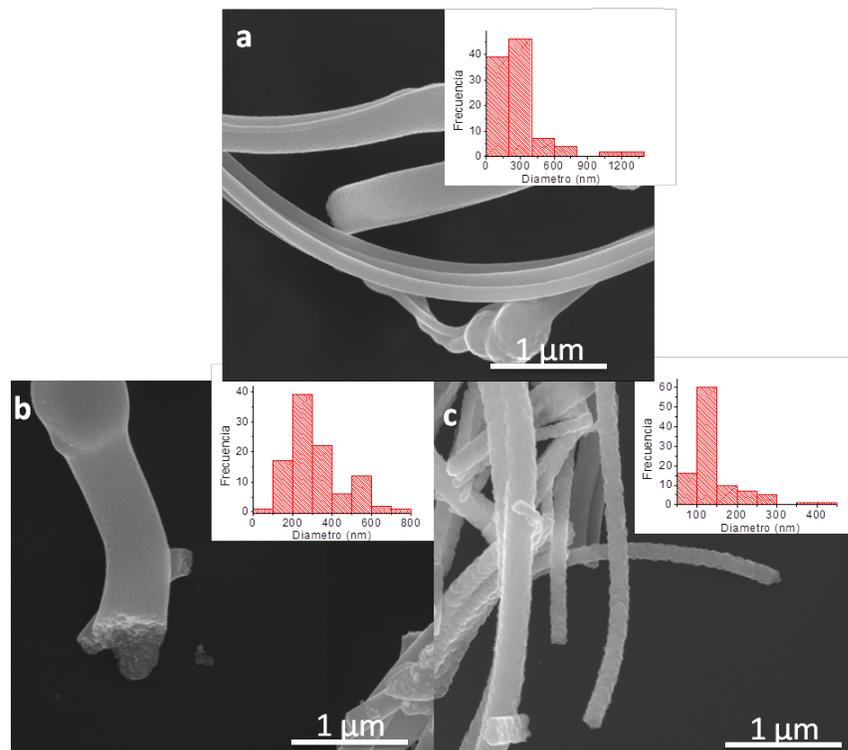


Figura 31 . Micrografías SEM de fibras calcinadas y distribución de diámetros de fibra para las muestras a)  $\text{TiO}_2\text{-F0}$ , b)  $\text{TiO}_2\text{-F1}$  y c)  $\text{TiO}_2\text{-F2}$

El análisis de las imágenes obtenidas reveló que las fibras de  $\text{TiO}_2$  con distintas cantidades de Pluronic F-127 poseen diámetros promedio de 273, 315

y 139 nm para TiO<sub>2</sub>-F0, TiO<sub>2</sub>-F1 y TiO<sub>2</sub>-F2, respectivamente (Ver Anexo II para información estadística).

La relación de diámetros de las fibras calcinadas respecto a las de precursor se presenta en la Tabla 9. La relación encontrada para TiO<sub>2</sub>-F0 y TiO<sub>2</sub>-F1 muestra una tendencia semejante a la observada para la serie con Pluronic P-123; las fibras conservan una mayor fracción del diámetro original. Sin embargo, en el caso de TiO<sub>2</sub>-F2 se observa una drástica disminución del diámetro, inclusive menor al de las fibras calcinadas sin plantilla polimérica. Una posible explicación para este fenómeno es la posibilidad de haber alcanzado un punto de saturación tras el cual la plantilla se acomoda de forma distinta, posiblemente en la parte externa de la fibra. Esto pudiera ocasionar que al momento de calcinarse, la fibra estuviera más restringida a un espacio menor.

Tabla 9. Relación de diámetros de fibras calcinadas / precursor para fibras con F-127

<b>Muestra</b>	<b>Fibra de precursor (nm)</b>	<b>Fibra calcinada (nm)</b>	<b>Relación de diámetro C/P</b>
<b>TiO<sub>2</sub>-500C</b>	551.02	139.2	0.25
<b>TiO<sub>2</sub> F0</b>	535.95	273.47	0.51
<b>TiO<sub>2</sub> F1</b>	626.44	315.30	0.50
<b>TiO<sub>2</sub> F2</b>	1089.91	138.94	0.13

De forma análoga, se analizó la muestra TiO<sub>2</sub>-F2 mediante TEM para estudiar sus propiedades superficiales y tener un indicio de su porosidad, Figura

32. En la micrografía se observa la formación de granos de  $\text{TiO}_2$  alineados de forma paralela a la fibra. El análisis de imágenes reveló que los granos en esta muestra poseen un tamaño promedio de 3.96 nm, mientras que los poros entre ellos fueron de 12.36 nm.

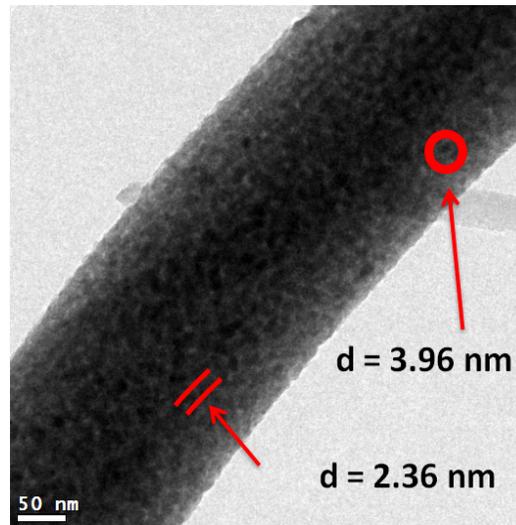


Figura 32. Micrografía de TEM de  $\text{TiO}_2$ -F2

Además, el área superficial se determinó mediante el método BET, siendo de  $41.0 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que el tamaño promedio de poro fue de 11.13 nm. Como en el caso de  $\text{TiO}_2$ -P2, la incorporación de Pluronic F-127 a esta concentración aumentó el área superficial y disminuyó el tamaño de poros promedio comparado con las fibras sin plantilla polimérica. Por su parte, la isoterma de adsorción obtenida también fue del tipo IV (Figura 33), con porosidad compuesta principalmente por mesoporos de entre 2 y 50 nm, tal

como se observó en las micrografías. La presencia de este tipo de poros pudiera deberse a la alineación inducida por el Pluronic al momento de realizar la calcinación, lo cual permitiría un mejor acomodo de los granos y de espacios entre ellos constantes.

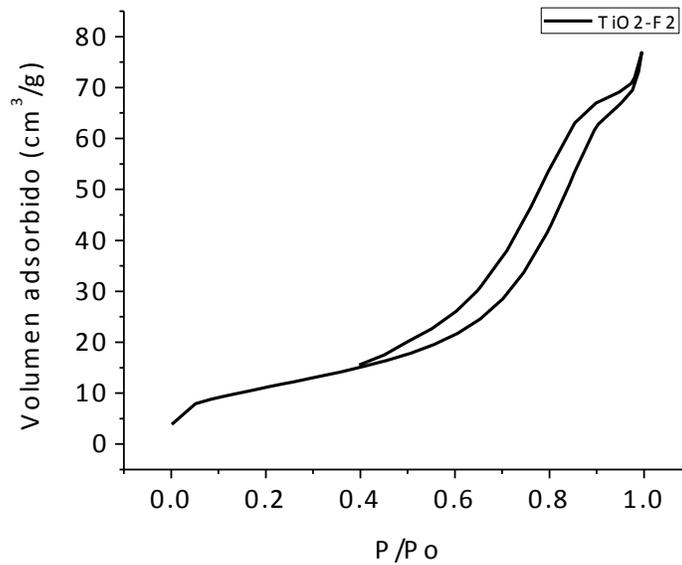


Figura 33. Isotherma de adsorción para fibras de TiO<sub>2</sub>-F2

#### 3.4.2 Efecto de la incorporación de las plantillas poliméricas en la fase cristalina de las fibras

La influencia que tuvo la presencia de las plantillas poliméricas al momento de la calcinación sobre la fase cristalina fue estudiada mediante XRD. Además, muestras selectas fueron posteriormente analizadas mediante HRTEM y TEM/SAED.

#### *3.4.2.1 Fibras de precursor con Pluronic P-123*

La Figura 34 presenta los difractogramas obtenidos para las fibras calcinadas con Pluronic P-123 a distintas concentraciones. Se observa que el incorporar este polímero como plantilla resulta en una considerable disminución en la intensidad de las reflexiones correspondientes a la fase rutilo. Lo cual sugiere que la presencia del Pluronic P-123 favorece la formación de la fase anatasa. Además, conforme la concentración del Pluronic P-123 incrementa, la relación de las fases anatasa / rutilo disminuye de 1:1 a 1:0.38 para la mayor concentración de plantilla utilizada (0.074%). Esto es explicado por el efecto orientador que posee la plantilla polimérica al formar micelas en la solución debido a los dominios hidrofílicos e hidrofóbicos que posee. Las porciones de los dominios de poli(óxido de etileno) (PEO) del Pluronic pueden interactuar con el precursor induciendo su acomodo mediante autoensamblaje y favoreciendo la formación de una fase sobre la otra al momento de calcinar. El cambio en la relación anatasa / rutilo al aumentar la concentración de Pluronic P-123 puede ser debido a la formación de una mayor cantidad de micelas que pudieran interactuar con el precursor. El tamaño del cristal obtenido mediante los datos de DRX muestra resultados similares a los obtenidos por TEM, ver Anexo III.

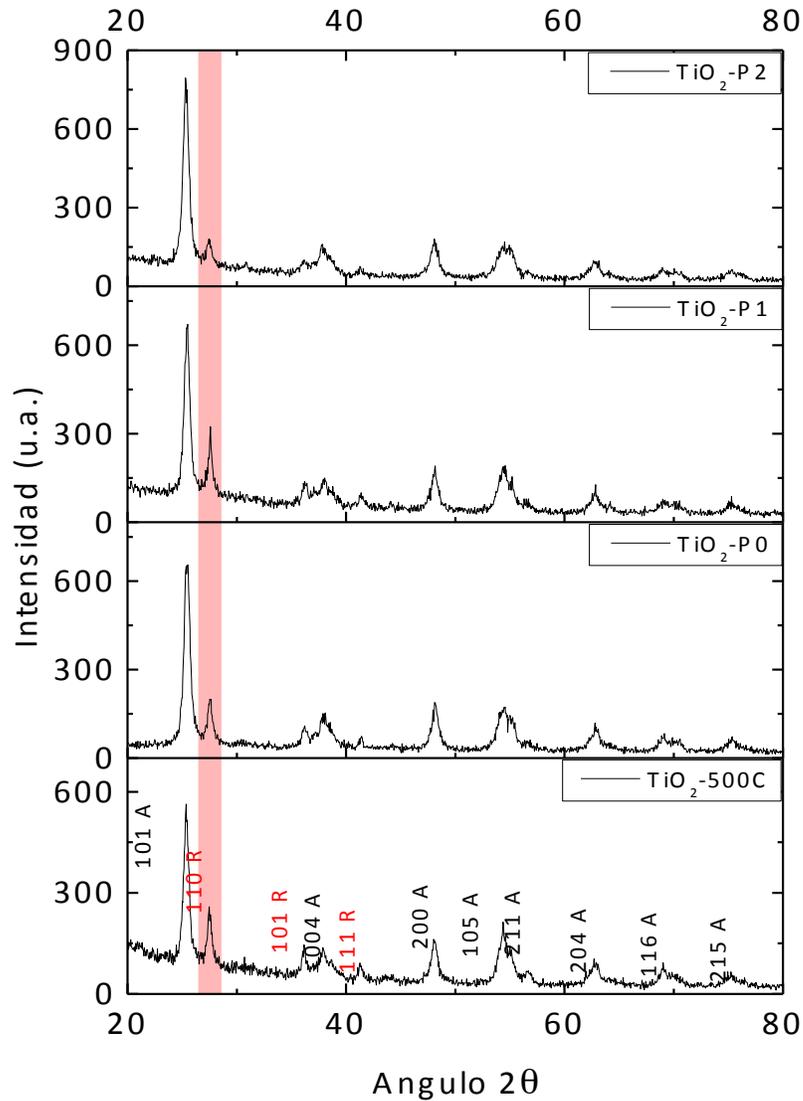


Figura 34. Difractogramas de las muestras a) TiO<sub>2</sub>-P0, b) TiO<sub>2</sub>-P1, c) TiO<sub>2</sub>-P2

Estos resultados son consistentes con lo observado en el análisis por HRTEM de la muestra TiO<sub>2</sub>-P2 (Figura 35a). Las distancias interplanares encontradas revelan que la muestra está formada tanto por granos de fase rutilo como de anatasa. A su vez, en el patrón de difracción electrones de área

selecta obtenido (Figura 35b), se pudieron indexar los anillos a tarjetas de ambas fases, señalizados en las figuras como A para anatasa y R para rutilo.

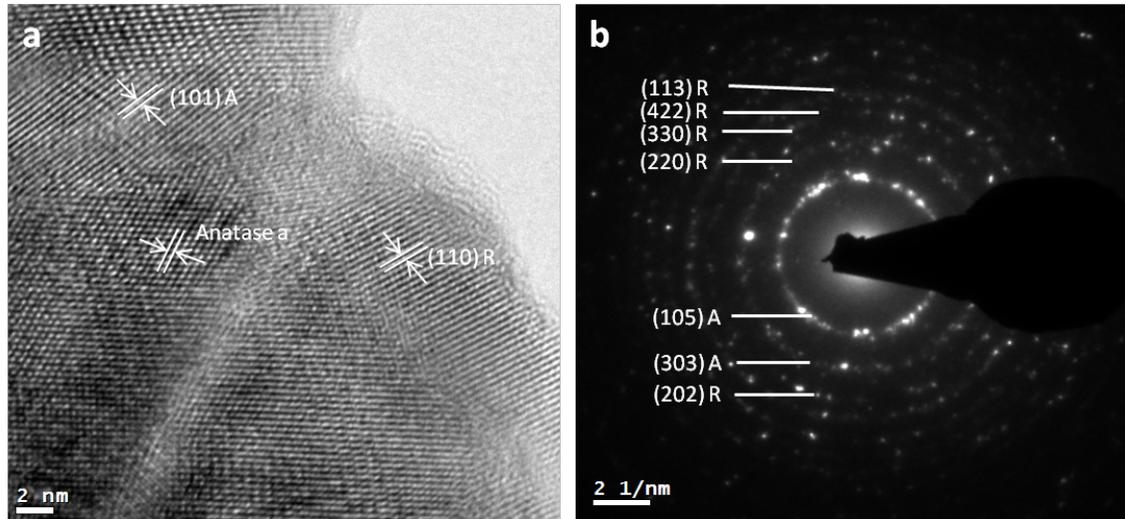


Figura 35. a) Micrografía HRTEM de  $\text{TiO}_2$ -P2 y b) patrón de TEM/SAED de  $\text{TiO}_2$ -P2.

#### 3.4.2.2 Fibras de precursor con Pluronic F-127

Para estos materiales, los difractogramas obtenidos (Figura 36) muestran que esta plantilla exhibe un comportamiento inhibitor de la fase rutilo con mayor intensidad. Se observa una significativa reducción en la intensidad de las señales atribuidas al rutilo desde la concentración más baja del Pluronic F-127. Este efecto es más evidente a mayor concentración de la plantilla, de forma que las señales de anatasa son indistinguibles del ruido de la medición. Los tamaños de grano para estas muestras se determinaron mediante la ecuación de Scherrer, con resultados congruentes a lo obtenido por TEM, ver Anexo III.

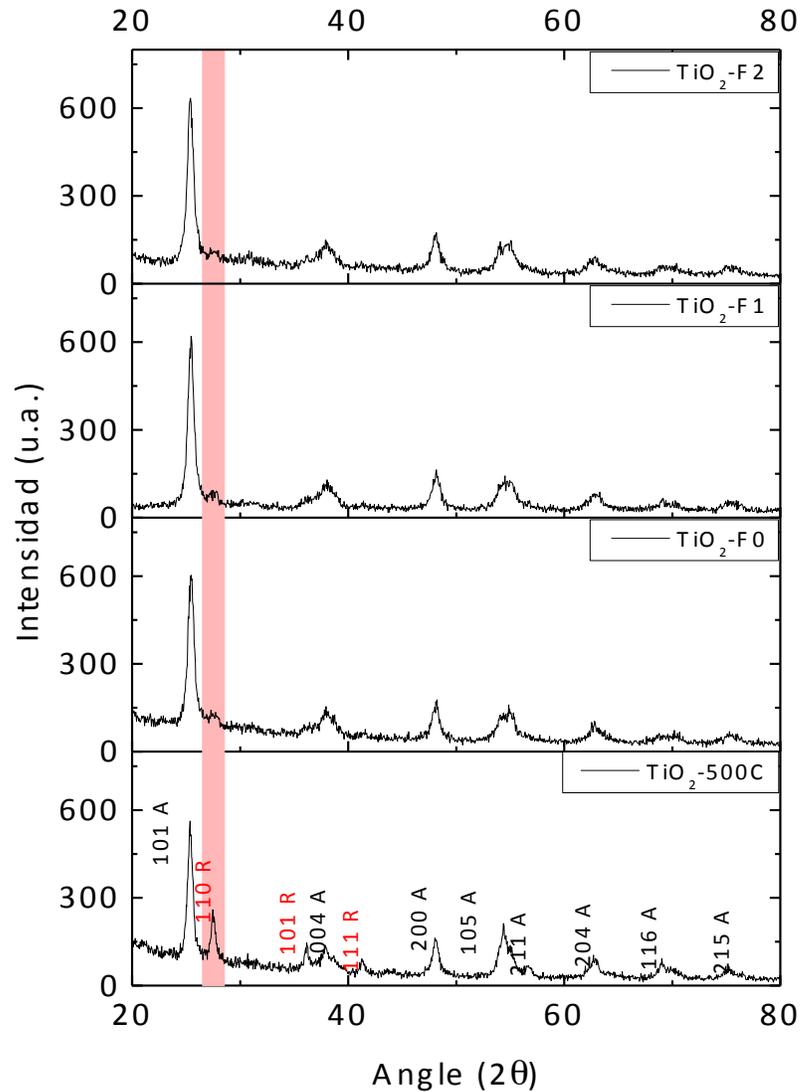


Figura 36. Difractogramas de muestras de a) TiO<sub>2</sub>-F0, b) TiO<sub>2</sub>-F1, c) TiO<sub>2</sub>-F2

En las micrografías de alta resolución de TEM de la muestra TiO<sub>2</sub>-F2 (Figura 37a) las distancias interplanares encontradas corresponden únicamente a la fase anatasa y en el patrón de difracción de electrones solo fue posible identificar anillos correspondientes a la fase anatasa. Estos resultados muestran

que a altas concentraciones de Pluronic F-127 el  $\text{Ti}(i\text{PrO})_4$  se descompone para formar la fase anatasa a  $500^\circ\text{C}$ . Esto es congruente con trabajos previamente reportados<sup>116,117</sup> y puede ser debido a la elevada porosidad de la muestra y la distancia entre los granos de  $\text{TiO}_2$ , lo cual dificultaría la difusión de los átomos en la red para formar rutilo.

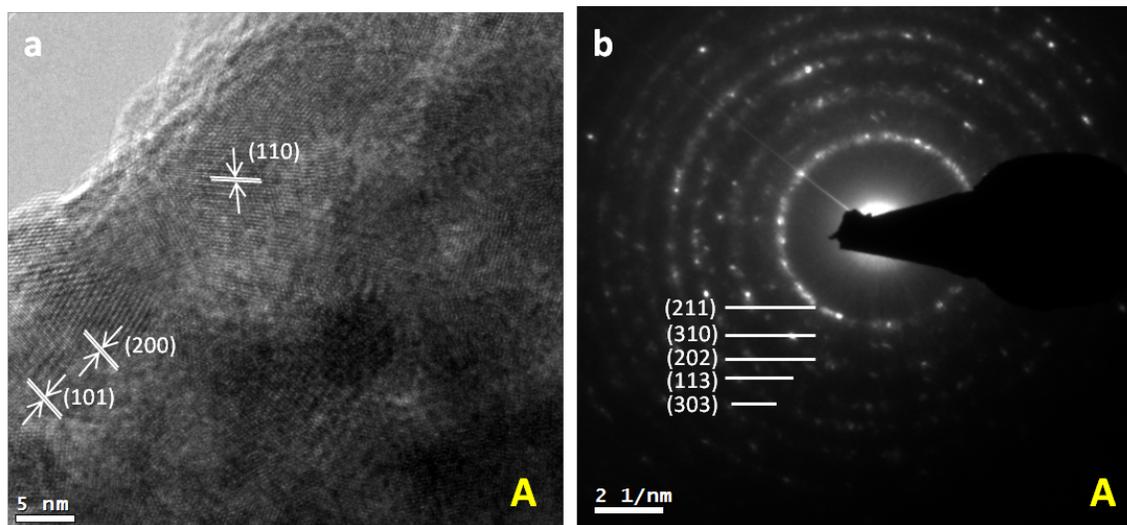


Figura 37. a) Micrografía HRTEM y b) patrón de TEM/SAED de  $\text{TiO}_2$ -F2

### 3.4.3 Efecto de la incorporación de las plantillas poliméricas sobre las propiedades ópticas de las fibras

Se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis de las fibras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas incorporando las plantillas Pluronic P-123 y Pluronic F-127 (Figura 38 y Figura 39, respectivamente). Mediante la función de

Kubelka-Munk, se relacionaron estos espectros con la banda prohibida, ver Anexo IV.

#### *3.4.3.1 Fibras de precursor con Pluronic P-123*

Para las fibras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas en presencia de Pluronic P-123 se observó un aumento generalizado del valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) como resultado de la incorporación de Pluronic en la fibra. Los valores de energía van, de 3.36 eV para las fibras de  $\text{TiO}_2$  sintetizada sin plantilla a valores de 3.50, 3.43 y 3.45 eV para  $\text{TiO}_2$ -P0,  $\text{TiO}_2$ -P1 y  $\text{TiO}_2$ -P2, respectivamente. La diferencia en los valores de  $E_g$  de las fibras de  $\text{TiO}_2$  con Pluronic P-123 no son significativas ( $\pm 0.05$  eV), lo que indica que no hay cambios en relación a la cantidad de Pluronic P-123 incorporada. Además, estos resultados muestran que las fibras de este material requerirían longitudes de onda menores para excitarse, siendo posible generar pares hueco-electrón utilizando radiación en un mayor rango del espectro electromagnético. Este aumento en el valor de  $E_g$  se explica como resultado del cambio en la estructura cristalina, debido a que la fase anatasa presenta valores mayores que la fase rutilo (3.06 eV comparado con 3.23 eV). Además, es posible la introducción de efectos cuánticos debido a la disminución del tamaño de grano, ya que se ha estudiado que los materiales con tamaños menores a 10 nm pueden presentar este tipo de fenómenos, propiciando el aumento de la energía de banda prohibida<sup>118</sup>.

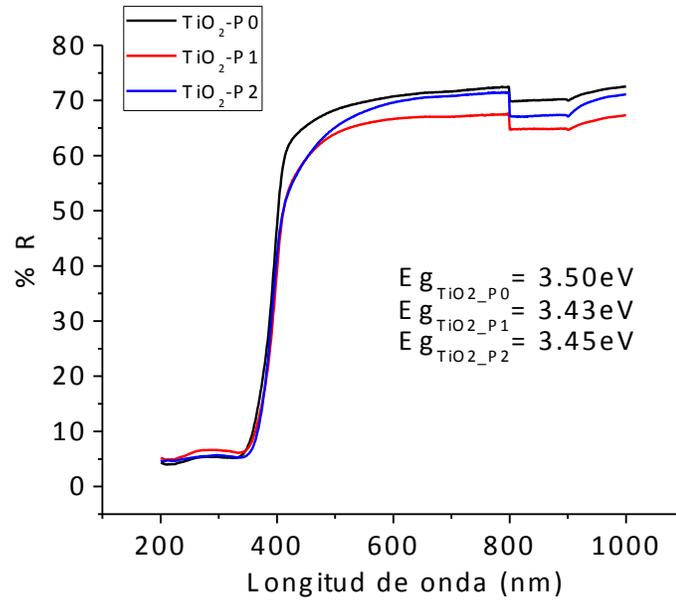


Figura 38. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de fibras calcinadas  $TiO_2$ -P0,  $TiO_2$ -P1,  $TiO_2$ -P2

#### 3.4.3.2 Fibras de precursor con Pluronic F-127

En los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis para las fibras de  $TiO_2$  obtenidas en presencia de Pluronic F-127 se observó que la  $E_g$  aumentó al incorporar el Pluronic F-127. Los valores de energía van de 3.36 eV para las fibras de  $TiO_2$  sintetizada sin plantilla a valores de 3.50 eV para la de baja concentración de Pluronic F-127. Sin embargo, los valores de  $E_g$  disminuyeron hasta 3.33 eV cuando se incorporó una alta concentración de Pluronic. En este caso, la disminución de  $E_g$  puede estar relacionada con la disminución del tamaño de grano, al igual que la alineación de los mismos; sin embargo, no es

posible determinar un factor que domine el comportamiento electrónico de la fibra debido a que estos fenómenos ocurren de forma simultánea.

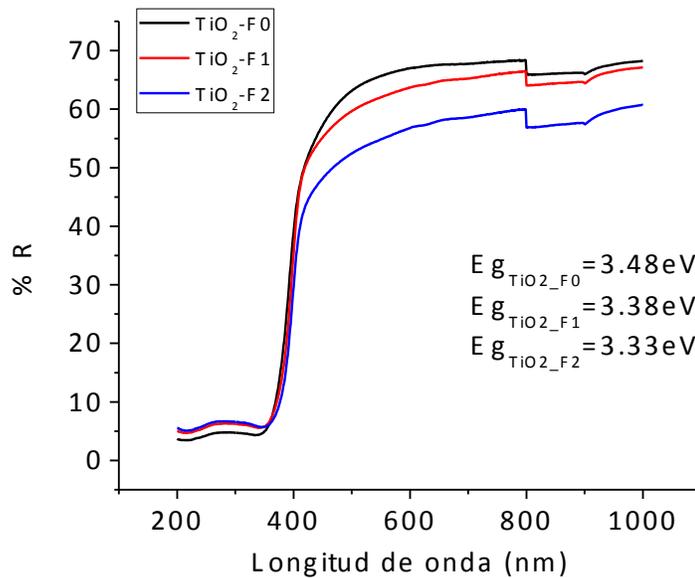


Figura 39. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de fibras calcinadas TiO<sub>2</sub>-F0, TiO<sub>2</sub>-F1, TiO<sub>2</sub>-F2

### 3.5 Evaluación de la actividad fotocatalítica de fibras de TiO<sub>2</sub>

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las fibras de TiO<sub>2</sub> preparadas mediante hilado por soplado, al igual que las fibras nanoestructuradas obtenidas de los precursores con mayor cantidad de los Pluronic (TiO<sub>2</sub>-P2 y TiO<sub>2</sub>-F2) mediante la reacción de degradación de la tetraciclina (TC); además, se evaluó la fotólisis de la TC en ausencia de catalizador. Más aun, con fines comparativos se evaluó la actividad de una muestra comercial de TiO<sub>2</sub> (P25,

Sigma-Aldrich, 99.5%). El proceso de fotodegradación se siguió por medio de espectroscopia UV-Vis, utilizando una curva de calibración previamente realizada para determinar la concentración de TC, ver Anexo V.

En la Figura 40 se presentan los perfiles de degradación de este fármaco para las muestras analizadas, junto con el perfil de la fotólisis del fármaco sin fotocatalizador. Puede observarse que la presencia de los fotocatalizadores favorece la disminución de la concentración de la TC conforme avanza el tiempo de reacción. Por su parte, en ausencia del fotocatalizador (Control, en Figura 40), no ocurre una degradación significativa en el periodo de tiempo estudiado. Esto concuerda con lo reportado por Zhu y colaboradores, quienes encontraron que la fotodegradación de la TC ocurre mediante reacciones de apertura del anillo y de escisión en los carbonos iniciadas por la reacción de la TC con huecos y radicales hidroxilo<sup>119</sup>, ver Anexo VI. La presencia del TiO<sub>2</sub> permitiría una mayor generación de estos intermediarios, aumentando la tasa de fotodegradación observada.

Puede apreciarse que la mayor fotoactividad corresponde a la muestra comercial TiO<sub>2</sub>-P25, con la cual la concentración de TC disminuye al 10% después de 2 h de reacción. Esto es probablemente debido al reducido tamaño de partícula (21 nm) y su mayor área superficial (51 m<sup>2</sup>/g) sobre la cual puede adsorberse el fármaco haciendo más eficiente la degradación

Para el caso de las fibras obtenidas mediante soplado,  $\text{TiO}_2\text{-BS}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P2}$  y  $\text{TiO}_2\text{-F2}$ , estas lograron reducir la concentración de TC al 28.0, 18.8 y 20.2%, respectivamente, tras 2 h de reacción. Al comparar las fibras nanoestructuradas con las obtenidas sin utilizar plantilla es evidente que las primeras fueron capaces de degradar hasta un 9.2% más de la TC. Esto es posiblemente debido a que las fibras nanoestructuradas obtenidas en presencia de plantillas poliméricas presentan una mayor área superficial debido a la estructura mesoporosa resultante de la calcinación de la plantilla polimérica. El incremento en el área superficial favorece la adsorción de las moléculas de TC y una mayor interacción entre el catalizador y la molécula a degradar resultando en un incremento en la fotodegradación.

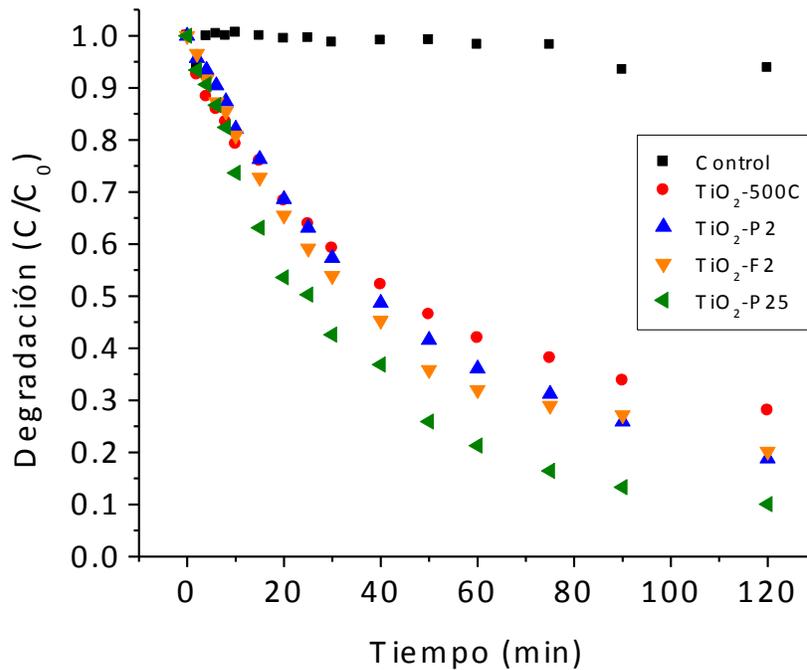


Figura 40. Perfil de degradación de TC para distintas muestras de TiO<sub>2</sub>

Una vez efectuada la degradación, se recuperaron las fibras de los distintos fotocatalizadores mediante un proceso de centrifugación (3,000 rpm, 15 min) y decantación, siendo posible recuperar un 94.3, 92.1 y 90.9 % para las muestras TiO<sub>2</sub>-500C, TiO<sub>2</sub>-P2 y TiO<sub>2</sub>-F2 , respectivamente. Para el caso de la muestra comercial, fue necesaria una centrifugación más intensa (10,000 rpm, 20 min) para poder separar una mayor proporción del material. Además, la recuperación fue menor, 84 %, debido a que el óxido se redispersaba con facilidad en la solución. La dificultad para separar el fotocatalizador de la solución se da debido al menor tamaño de partícula de la muestra comercial lo

que representa una desventaja para su uso. Sin embargo, la fibra de  $\text{TiO}_2$  favorece la separación del material sintetizado en el laboratorio por su morfología, lo cual representa una ventaja en el manejo de nanoestructuras ya que la recuperación del material no es un problema, como se ilustra en la Figura 41.

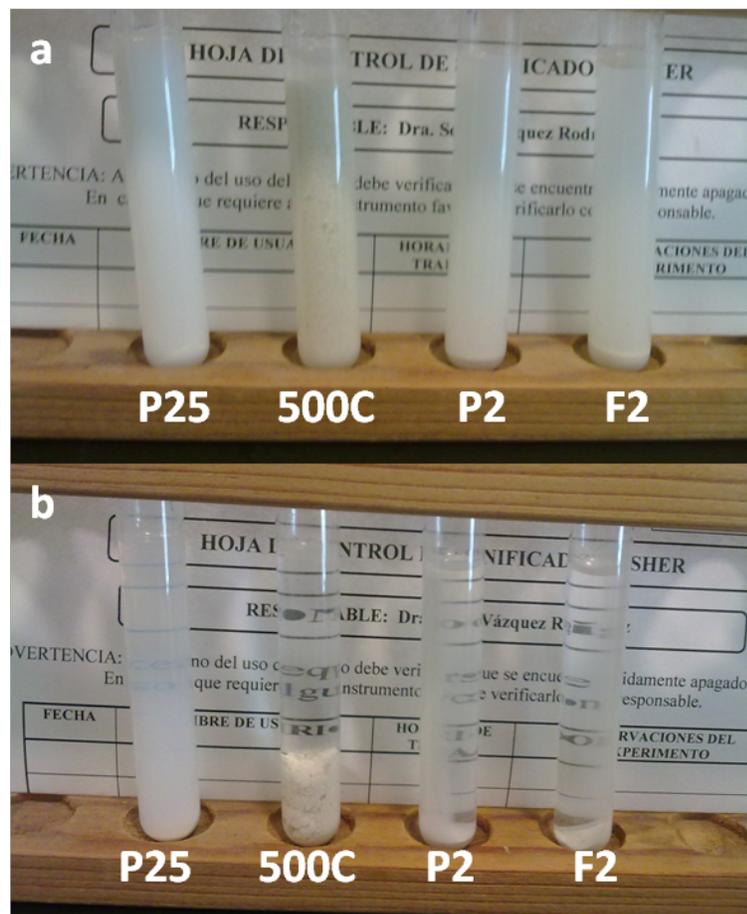


Figura 41. Fibras de  $\text{TiO}_2$  en suspensión: a) antes y b) después de centrifugación a 3000 rpm durante 10 min

## **CAPÍTULO 4**

### **CONCLUSIONES**

La técnica de hilado por soplado permitió obtener fibras cerámicas de  $\text{TiO}_2$  y se logró obtener una eficiencia en la producción de fibras entre 330 y 1250 veces mayor que el alcanzado por electrohilado. La concentración del polímero acarreador resultó ser uno de los factores más importantes en el procesamiento de hilado por soplado ya que es necesario contar con sistemas de alta viscosidad para formar fibras.

La temperatura de tratamiento térmico utilizada para calcinar el precursor de las fibras de  $\text{TiO}_2$  influye significativamente en las propiedades morfológicas tales como porosidad y área superficial, además de afectar las características estructurales y las propiedades ópticas.

Se logró hilar por soplado fibras modificadas con plantillas poliméricas (Pluronic P-123 y Pluronic F-27), las cuales resultaron en fibras nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ . La incorporación de las plantillas tuvo efectos notables en la morfología (mayor diámetro, menor tamaño de grano, aumento en la porosidad, alineación de los granos), estructura cristalina (favorecimiento de la fase anatasa) y propiedades ópticas.

Las fibras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas fueron exitosamente empleados en la degradación de la tetraciclina observándose una mayor degradación en el caso

de las fibras nanoestructuradas (81.2 – 79.8%) con respecto a las fibras obtenidas sin plantillas (72.0 %). Las fibras de  $\text{TiO}_2$  al ser utilizadas como catalizador presentan una mayor facilidad para recuperarse por medio de técnicas simples de separación como la centrifugación, a diferencia de las partículas del catalizador comercial.

## **ANEXOS**

## ANEXO I

### SEGUIMIENTO DE HILADO MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA

El proceso de hilado se siguió mediante microscopía óptica con el fin de asegurar la obtención de fibras.

En primer lugar, se evaluó la capacidad del precursor PDT-HS0 para formar fibras. Se varió la velocidad de alimentación de la solución (Figura 42), la velocidad del gas acarreador (Figura 43) y la distancia al colector (Figura 44). Se evaluaron también las fibras del precursor PDT-HS1 (Figura 45), al igual que las fibras de precursores con la plantilla polimérica Pluronic P-123: PDT-P0, PDT-P1 y PDT-P2 (Figura 46) y con la plantilla Pluronic F-127: PDT-F0, PDT-F1 y PDT-F2 (Figura 47).

Una vez que se obtuvieron fibras, se terminó de hilar la solución y las fibras obtenidas se analizaron mediante diversas técnicas de caracterización.

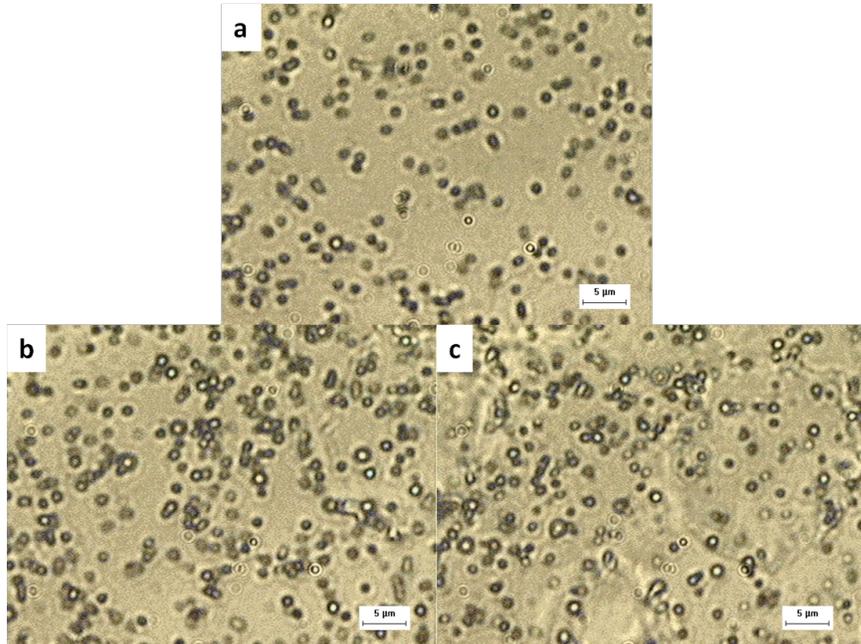


Figura 42. Micrografía óptica del precursor de  $\text{TiO}_2$  PDT-HS0 hilada con una  $V_{\text{Sol}^n}$  de a)  $0.5 \mu\text{L}/\text{min}$ , b)  $2 \mu\text{L}/\text{min}$  y c)  $3.5 \mu\text{L}/\text{min}$ ,  $V_{\text{aire}}$  y d) constantes.

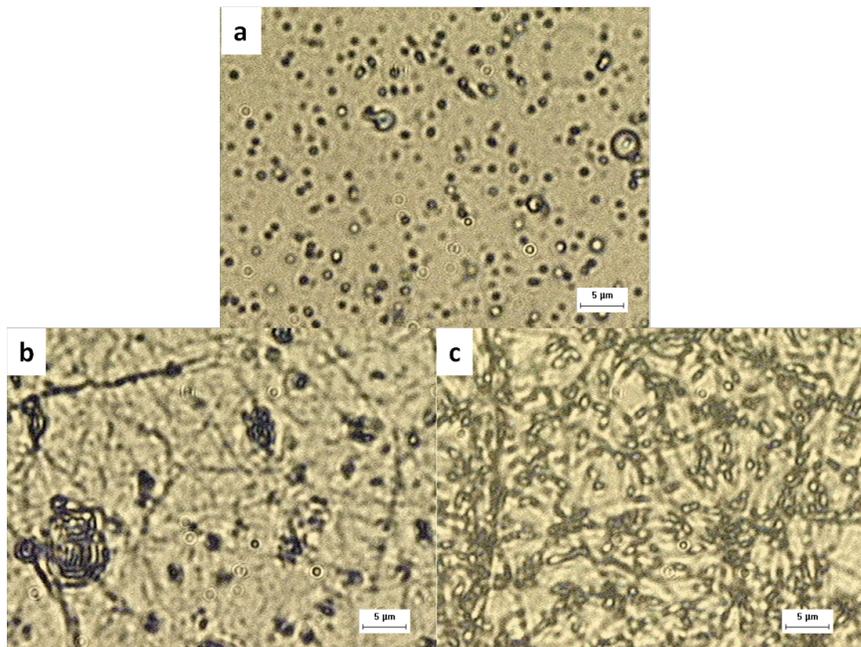


Figura 43. Micrografía óptica del precursor de  $\text{TiO}_2$  PDT-HS0 hilada con  $V_{\text{aire}}$  de a)  $100 \text{ m/s}$ , b)  $200 \text{ m/s}$  y c)  $300 \text{ m/s}$ ,  $V_{\text{Sol}^n}$  y d) constantes.

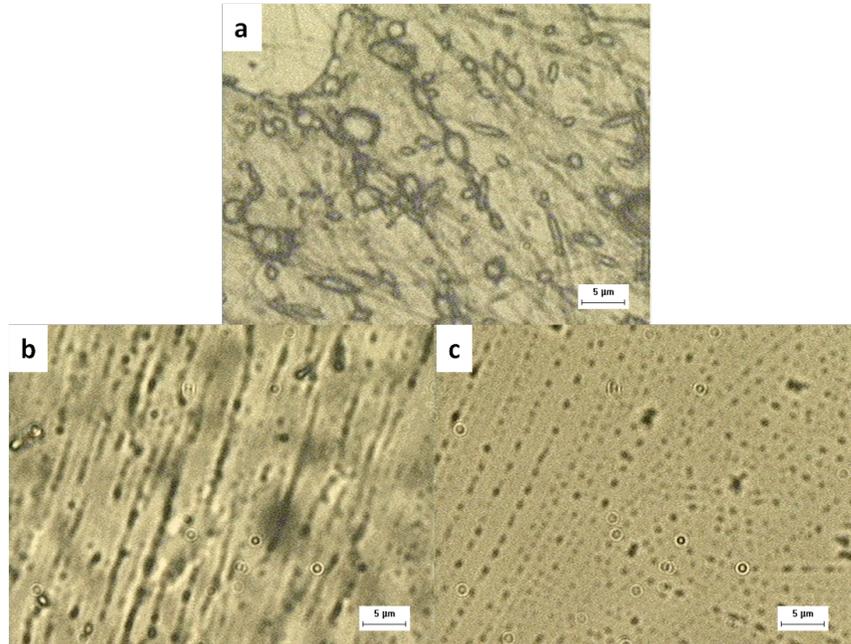


Figura 44. Micrografía óptica del precursor de  $\text{TiO}_2$  PDT-HS0 hilada a a) 0.5 cm, b) 8 cm y c) 15 cm, manteniendo las demás variables constantes.

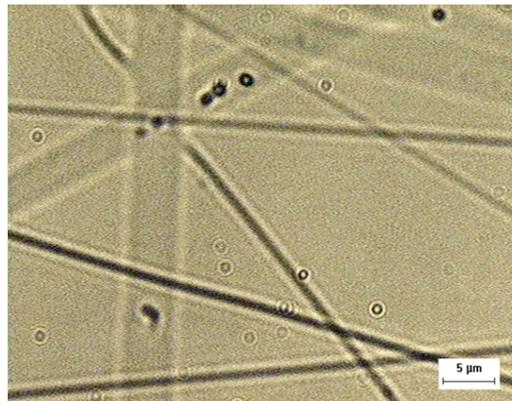


Figura 45. Micrografía óptica del precursor de  $\text{TiO}_2$  PDT-HS1 hilada a  $V_{\text{aire}} = 231 \text{ m/s}$ ,  $V_{\text{sol/n}} = 8700 \text{ } \mu\text{L/h}$  y  $d = 12 \text{ cm}$ .

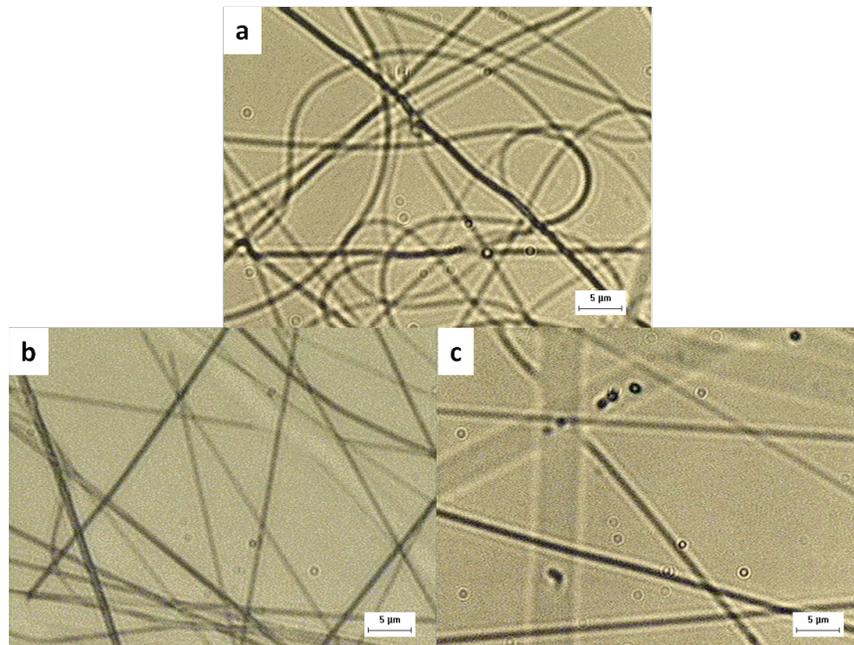


Figura 46. Micrografía óptica de los precursores a) PDT-P0, b) PDT-P1 y c) PDT-P2 hilados bajo las condiciones descritas en la Tabla 7

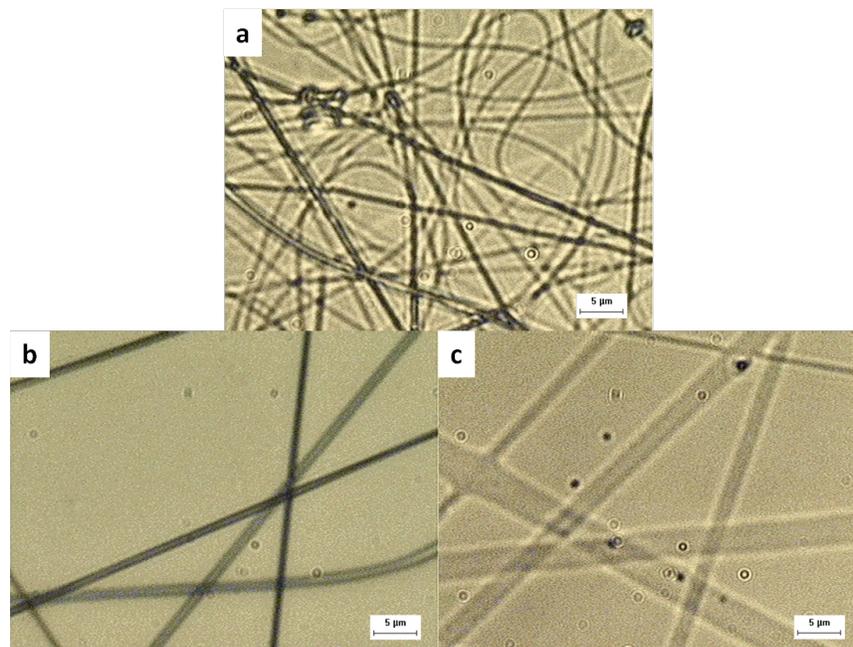


Figura 47. Micrografía óptica de los precursores a) PDT-F0, b) PDT-F1 y c) PDT-F2 hilados bajo las condiciones descritas en la Tabla 7

## ANEXO II

### INFORMACIÓN ESTADÍSTICA DE LAS FIBRAS OBTENIDAS

Las micrografías de SEM obtenidas de las fibras de precursores con y sin Pluronic y de las fibras calcinadas, al igual que las fibras obtenidas mediante electrohilado se analizaron mediante el software ImageJ con el fin de analizar sus dimensiones. La información estadística relativa a cada grupo de fibras se presenta de la Tabla 10 a la Tabla 15.

Tabla 10. Estadística relativa a las fibras de precursor obtenidas por diferentes técnicas de hilado

<b>Muestra</b>	<b>Promedio (nm)</b>	<b>Desv. Est. (nm)</b>	<b>Min (nm)</b>	<b>Max (nm)</b>
<b>PDT-EH</b>	186	54	97	309
<b>PDT-HS1</b>	551	232	187	1374

Tabla 11. Estadística relativa a las fibras de precursor obtenidas por soplado calcinadas a distintas temperaturas

<b>Muestra</b>	<b>Promedio (nm)</b>	<b>Desv. Est. (nm)</b>	<b>Min (nm)</b>	<b>Max (nm)</b>
<b>TiO<sub>2</sub>-500C</b>	122	58	60	324
<b>TiO<sub>2</sub>-600C</b>	139	57	53	464
<b>TiO<sub>2</sub>-700C</b>	125	33	67	223

Tabla 12. Estadística relativa a las fibras de precursor con Pluronic P-123

<b>Muestra</b>	<b>Promedio (nm)</b>	<b>Desv. Est. (nm)</b>	<b>Min (nm)</b>	<b>Max (nm)</b>
<b>PDT-P0</b>	369	120	152	1257
<b>PDT-P1</b>	623	172	230	1703
<b>PDT-P2</b>	378	141	147	780

Tabla 13. Estadística relativa a las fibras de precursor con Pluronic F-127

<b>Muestra</b>	<b>Promedio (nm)</b>	<b>Desv. Est. (nm)</b>	<b>Min (nm)</b>	<b>Max (nm)</b>
<b>PDT-F0</b>	536	145	190	836
<b>PDT-F1</b>	626	217	247	1334
<b>PDT-F2</b>	1089	351	549	2086

Tabla 14. Estadística relativa a las fibras con precursor P-123 calcinadas

<b>Muestra</b>	<b>Promedio (nm)</b>	<b>Desv. Est. (nm)</b>	<b>Min (nm)</b>	<b>Max (nm)</b>
<b>TiO<sub>2</sub>-P0</b>	133	50	54	262
<b>TiO<sub>2</sub>-P1</b>	185	54	95	360
<b>TiO<sub>2</sub>-P2</b>	176	56	49	424

Tabla 15. Estadística relativa a las fibras con precursor F-127 calcinadas

<b>Muestra</b>	<b>Promedio (nm)</b>	<b>Desv. Est. (nm)</b>	<b>Min (nm)</b>	<b>Max (nm)</b>
<b>TiO<sub>2</sub>-F0</b>	273	183	53	1297
<b>TiO<sub>2</sub>-F1</b>	315	136	87	746
<b>TiO<sub>2</sub>-F2</b>	139	60	58	430

### ANEXO III

## DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE GRANO DE TiO<sub>2</sub> MEDIANTE LA ECUACIÓN DE SCHERRER

Se determinaron los tamaños de grano de las distintas muestras de TiO<sub>2</sub> a partir de los difractogramas de DRX obtenidos utilizando la ecuación de Scherrer (1):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde  $\tau$  es el tamaño de grano, K es un factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de los rayos X utilizados,  $\beta$  es la anchura a media altura del pico y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Los valores de tamaño de grano para las muestras calcinadas a distintas temperaturas se presentan en la Tabla 16. Puede apreciarse que los valores obtenidos para la muestra TiO<sub>2</sub>-500C difieren de los determinados mediante TEM, lo cual puede ser atribuido a efectos instrumentales. Sin embargo, es posible observar una tendencia a encontrar un mayor tamaño de grano ante tratamientos térmicos más intensos, lo cual confirma la presencia de fenómenos de sinterización durante el tratamiento, resultando en granos más grandes.

Tabla 16. Tamaño de grano en fibras de TiO<sub>2</sub> obtenidas mediante soplado calcinadas a distintas temperaturas

Muestra	$\tau$ TiO <sub>2</sub> -anatasa (nm)	$\tau$ TiO <sub>2</sub> -rutilo (nm)
<b>TiO<sub>2</sub>-500C</b>	18.26	22.2
<b>TiO<sub>2</sub>-600C</b>	24.54	24.84
<b>TiO<sub>2</sub>-700C</b>	-	37.23

Por su parte, los tamaños de grano determinados para las fibras de TiO<sub>2</sub> obtenidas a partir de precursores con Pluronic P-123 se muestran en la Tabla 17. Puede verse que la presencia de la plantilla polimérica ocasiona que el tamaño de grano de anatasa se reduzca y permanezca constante independientemente de la concentración de la plantilla. Esto concuerda con la formación de dominios micelares de tamaño constante a partir de los cuales se forman los granos de anatasa. La disminución en el tamaño de grano de rutilo ante una mayor concentración de Pluronic P-123 podría explicarse en función de una menor proporción de precursor de TiO<sub>2</sub> fuera de las micelas capaz de formar esta fase.

Tabla 17. Tamaño de grano en las fibras de TiO<sub>2</sub> con distintas concentraciones de Pluronic P-123

Muestra	$\tau$ TiO <sub>2</sub> -anatasa (nm)	$\tau$ TiO <sub>2</sub> -rutilo (nm)
<b>TiO<sub>2</sub>-500C</b>	18.26	22.2
<b>TiO<sub>2</sub>-P0</b>	13.16	18.54
<b>TiO<sub>2</sub>-P1</b>	13.42	27.51
<b>TiO<sub>2</sub>-P2</b>	13.14	15.72

En la Tabla 18 se encuentran los tamaños de grano determinados para las muestras obtenidas de precursores con Pluronic F-127. Como puede observarse, la presencia de esta plantilla tiene un efecto similar al del Pluronic P-123, resultando en una disminución de tamaño de grano de anatasa respecto a la muestra sin plantilla. Además, el tamaño de grano permanece relativamente constante independientemente de la concentración de la plantilla en el precursor. Más aun, para el caso de los granos de rutilo, se observa una disminución de tamaño de grano conforme el contenido de la plantilla aumenta, hasta desaparecer en las fibras de TiO<sub>2</sub>-F2. Esta disminución se explica en función de una mayor cantidad de micelas capaces de contener una mayor proporción de precursor de TiO<sub>2</sub> en su interior, de forma que la cantidad de precursor fuera de las micelas disponible para producir rutilo disminuye y está confinada a un menor espacio entre las micelas, impidiendo que los granos crezcan.

Tabla 18. Tamaño de grano en las fibras de TiO<sub>2</sub> con distintas concentraciones de Pluronic F-127

Muestra	$\tau$ TiO <sub>2</sub> -anatasa (nm)	$\tau$ TiO <sub>2</sub> -rutilo (nm)
TiO <sub>2</sub> -500C	18.26	22.2
TiO <sub>2</sub> -F0	12.14	11.78
TiO <sub>2</sub> -F1	13.15	8.69
TiO <sub>2</sub> -F2	12.39	-

## ANEXO IV

### DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA MEDIANTE EL MÉTODO DE KUBELKA – MUNK

Para determinar la energía de banda prohibida de las fibras de TiO<sub>2</sub> obtenidas mediante soplado se utilizó el método de Kubelka-Munk. Para esto, en primer lugar se convirtieron los valores de reflectancia del espectro de las fibras a valores de Kubelka-Munk de acuerdo a la ecuación (2).

$$K = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2)$$

Donde K es el valor de Kubelka-Munk y R es el porcentaje de reflectancia de la muestra a cierta longitud de onda.

Posteriormente, se convirtieron los valores de longitud de onda a energía en unidades de electrón-Volt (eV) y se construyeron las gráficas  $(K \cdot hv)^{1/2}$  vs energía para cada muestra.

En las curvas resultantes (Figura 48 a la Figura 56), se extrapolaron las regiones lineales y el valor de energía en la intersección entre ellas se tomó como el valor de la energía de banda prohibida del material.

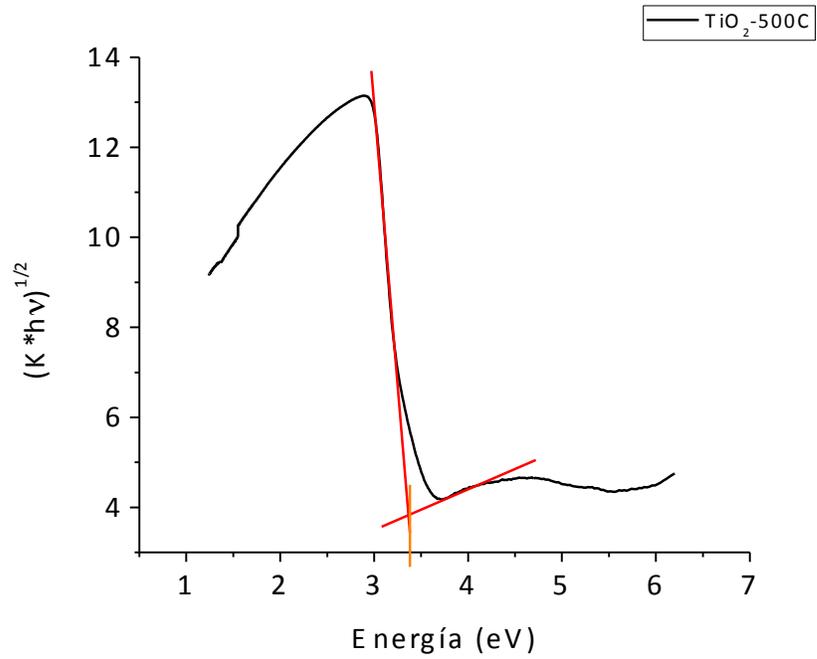


Figura 48. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO<sub>2</sub>-500C

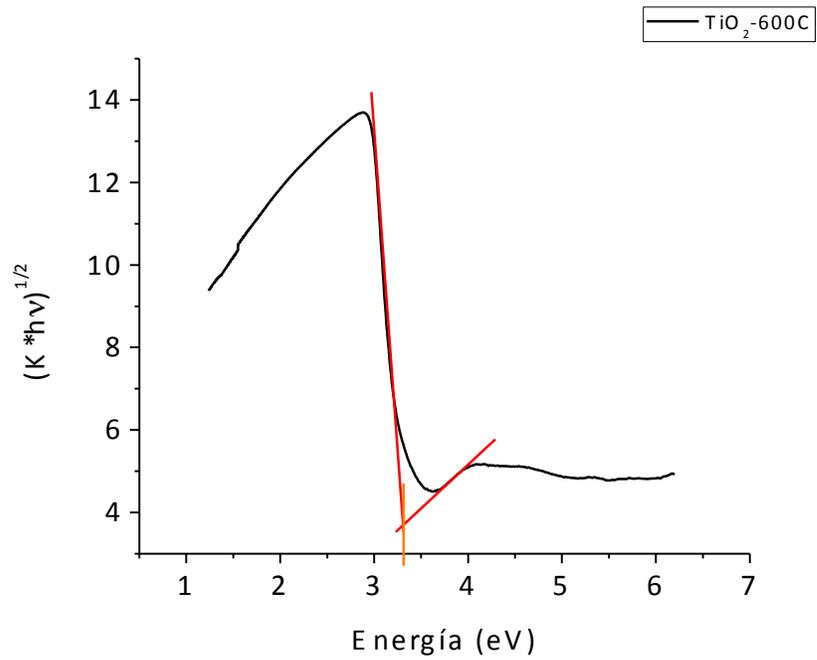


Figura 49. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO<sub>2</sub>-600C

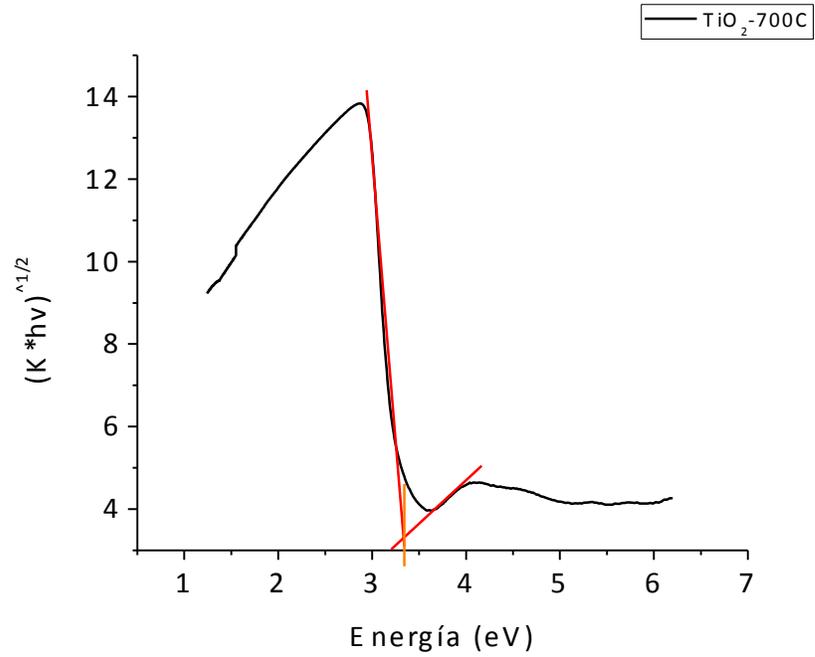


Figura 50. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO<sub>2</sub>-700C

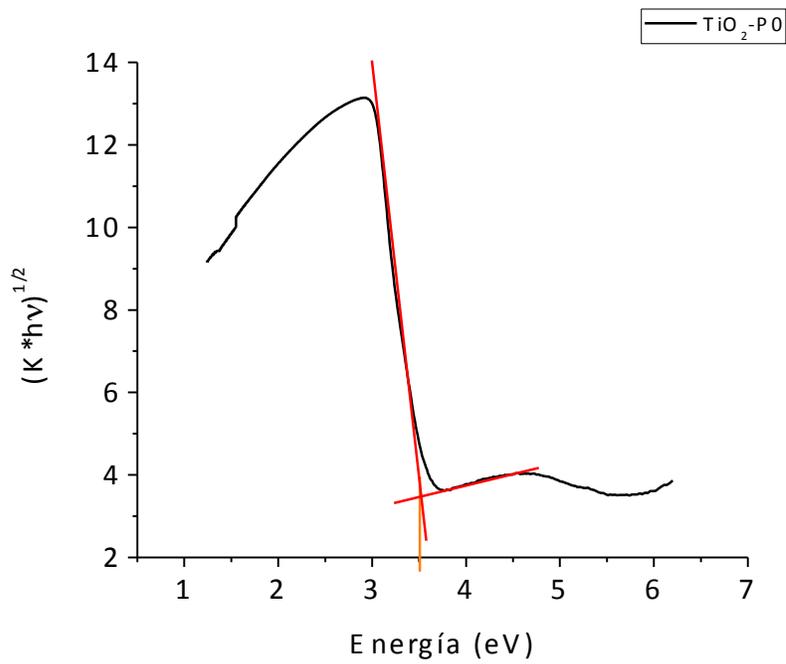


Figura 51. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO<sub>2</sub>-P0

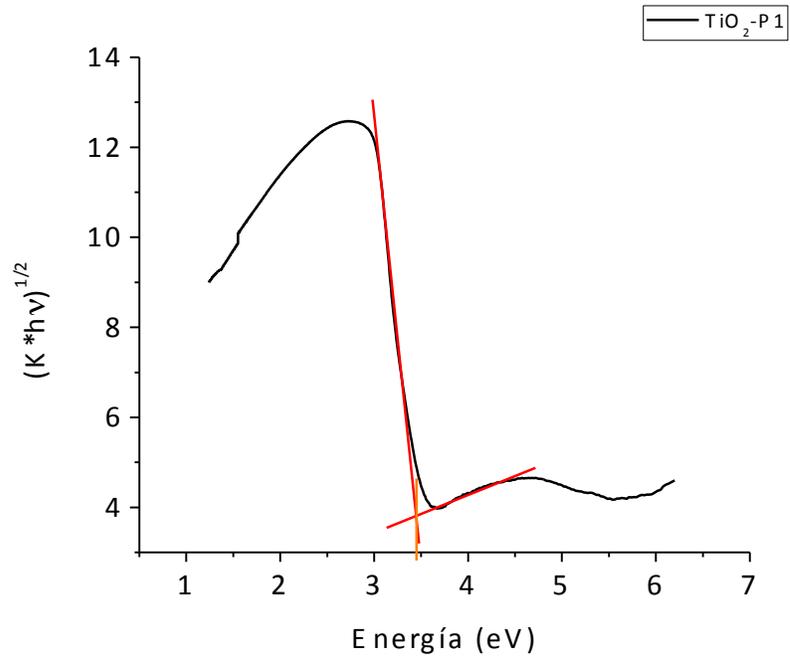


Figura 52. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO<sub>2</sub>-P1

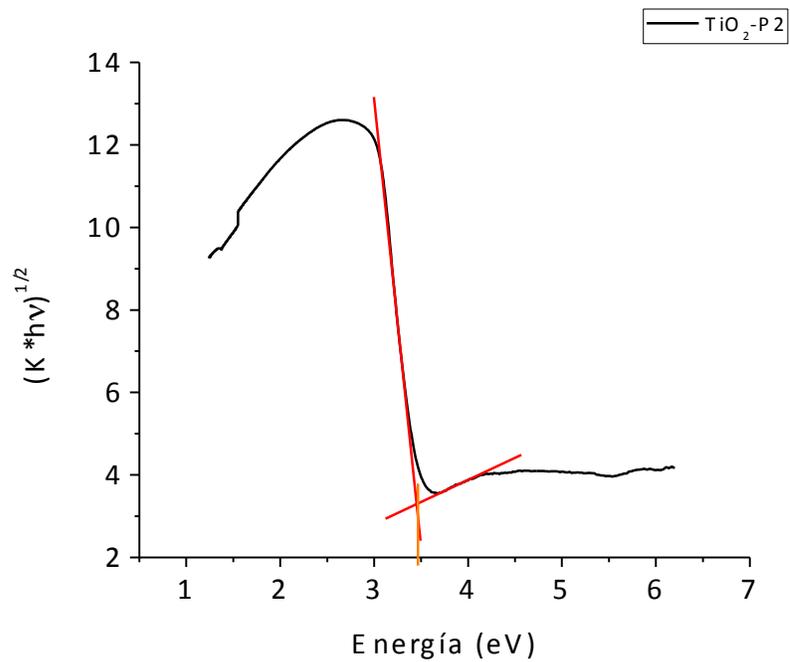


Figura 53. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO<sub>2</sub>-P2

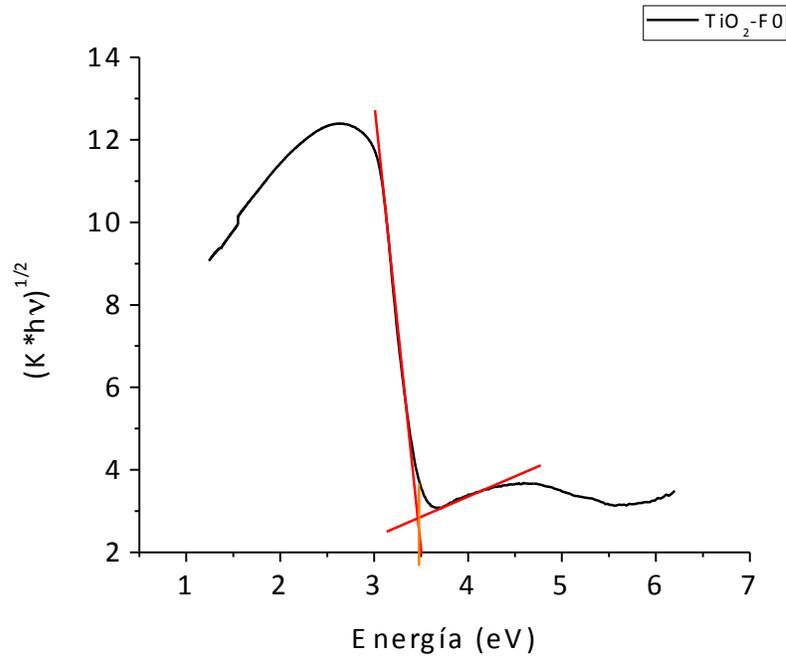


Figura 54. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO<sub>2</sub>-F0

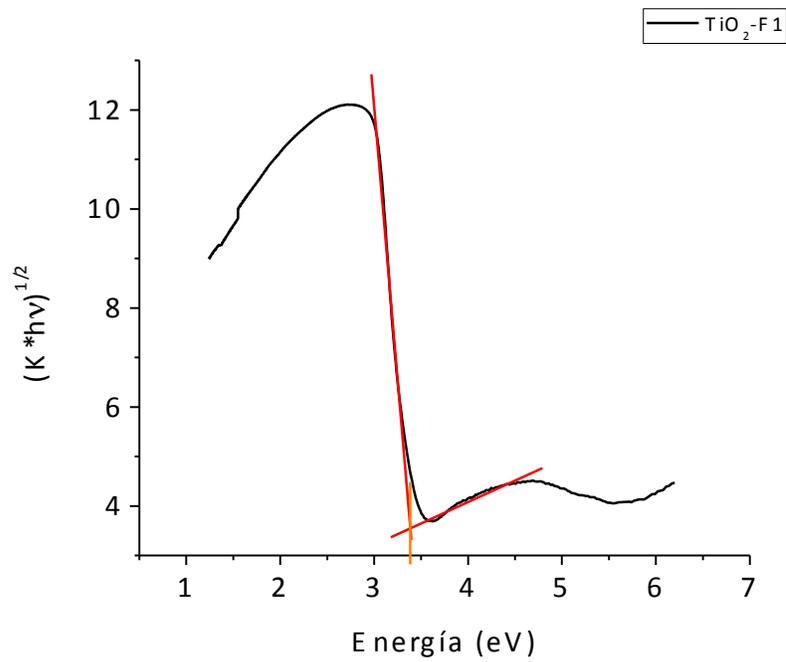


Figura 55. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO<sub>2</sub>-F1

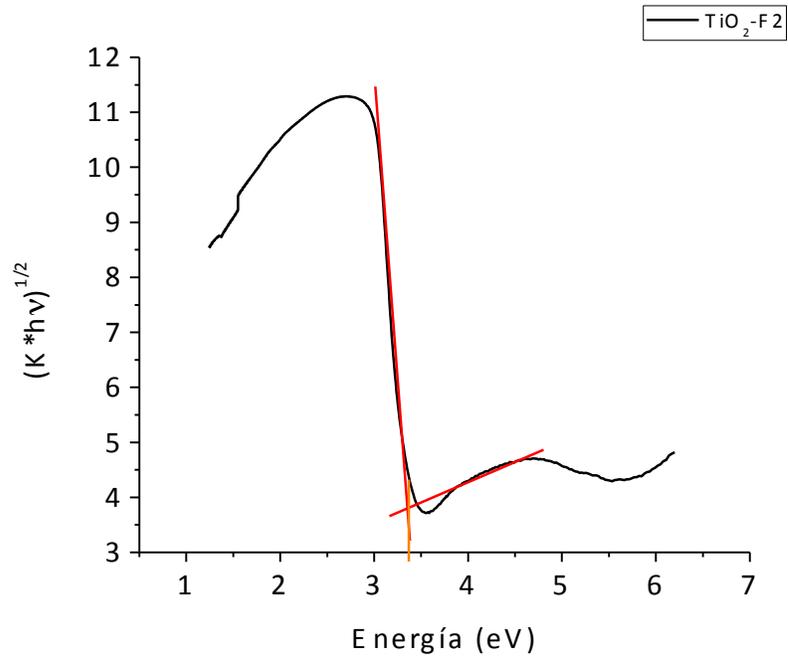


Figura 56. Curva de Kubelka-Munk para fibras de TiO<sub>2</sub>-F2

## ANEXO V

### CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA CONCENTRACIÓN DE TETRACICLINA

El proceso de fotodegradación de la tetraciclina se siguió mediante espectroscopia UV, utilizando la banda de máxima absorción de este fármaco, ubicada a 357 nm. Para poder relacionar las lecturas de absorción con la concentración se construyó una curva de calibración utilizando estándares de concentración conocida (Figura 57). A partir de esto se obtuvo la ecuación (3) con un valor de correlación de 0.999969 y un error residual de 0.001921.

$$\text{Concentración} = 3.191639 \times 10^{-2} \times \text{Absorbancia} \quad (3)$$

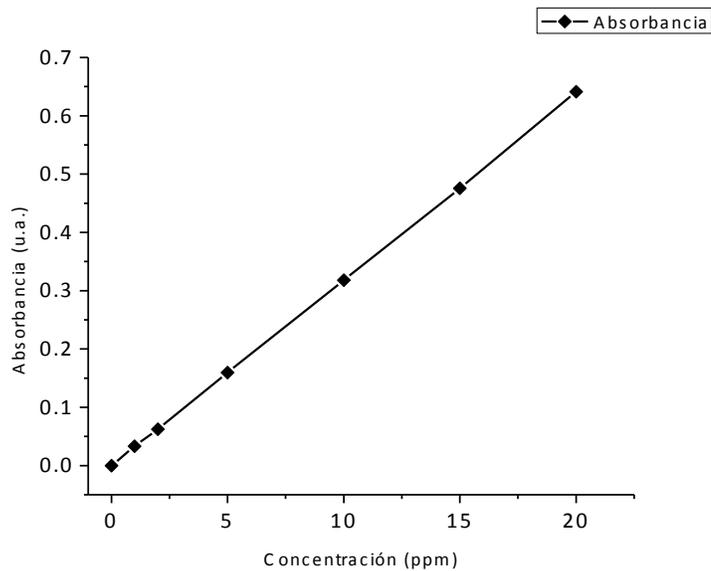
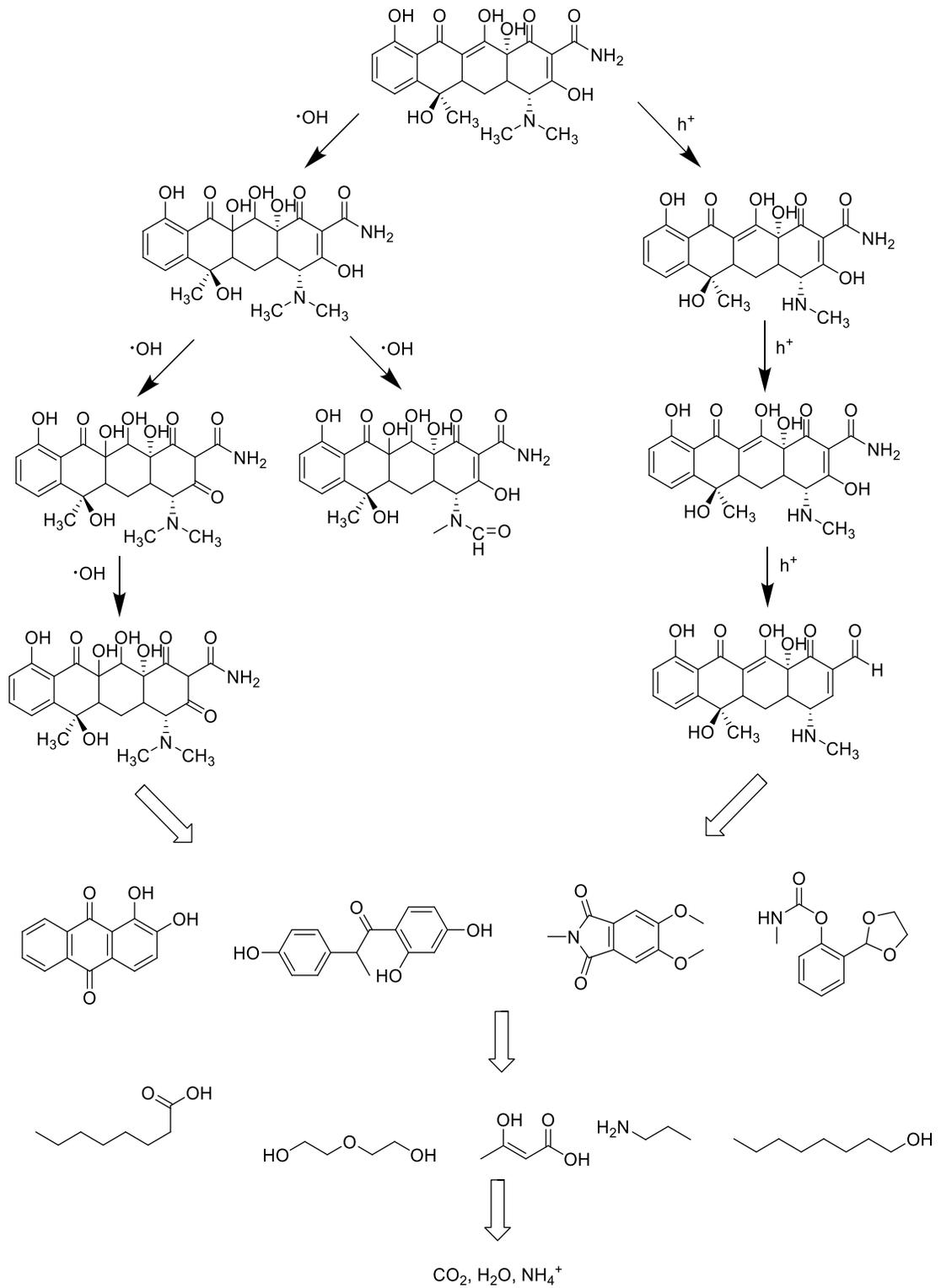


Figura 57. Curva de calibración para la concentración de TC

## ANEXO VI

### MECANISMO DE DEGRADACIÓN DE LA TETRACICLINA

Zhu y colaboradores estudiaron el mecanismo de degradación fotocatalítico de la TC en 2013, proponiendo que la degradación comienza mediante la reacción de la TC con huecos y radicales hidroxilo fotogenerados, los cuales ocasionan la escisión de los enlaces C-C y la ruptura del anillo, conduciendo progresivamente a moléculas orgánicas más simples hasta obtener  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4^+$  (Esquema 5).



Esquema 5. Mecanismo de degradación fotocatalítica de la tetraciclina

## BIBLIOGRAFÍA

1. Deng QX, Wei MD, Ding XK, Jiang LL, Ye BH, Wei KM; *Chem Commun*; 31; 3657–3659 (2008).
2. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT; *Chem Rev*; 95; 735–758 (1995).
3. Gan YX, Gan BJ, Su L; *Mat Sci Eng B*; 176, 1197–1206 (2011).
4. Pascual J, Camassel J, Mathieu H; *Phys Rev B*; 18; 5606-5614 (1978).
5. Welte A, Waldauf C, Brabec C, Wellmann P.; *Thin Solid Films*; 516; 7256-7259 (1978).
6. Monllor-Satoca D, Gomez R, González-Hidalgo M, Salvador P; *Catal Today*; 129: 247-255 (2007).
7. Chen X, Mao SS; *Chem Reviews*; 107(7); 2891–2959 (2007).
8. Paulmier T, Bell J, Fredericks P; *J. Mater Process Technol*; 208; 117-123 (2008).
9. Xiwen Z, Shiyou X, Gaorong H; *Materials Letters*; 63; 1761–1763 (2009).
10. Chen SF, Cao GY; *Chem Phys Lett*; 413(4-6); 404-409 (2005).
11. Gao K, Li SD; *Appl Surf Sci*; 258(17); 6460–6464 (2012).
12. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA; *J. Photochem Photobiol C*; 137(1); 53-62 (2000).
13. Li J, Qiao H, Du Y, Chen C, Li X, Cui J, Kumar D, Wei Q; *The Scientific World J*; 2012; 1-7 (2012).
14. Li S, Dong Y, Guo M; *Appl Surf Sci*; 258(20); 8015-8018 (2012).
15. Yu J, X Zhao; *J Mater Sci Lett*; 20(7); 671-673 (2001).
16. Fujishima A, Honda K; *Nat Biotechnol*; 238; 37-38 (1972).
17. Liu S, Liu B, Nakata K, Ochiai T, Murakami T, Fujishima A; *J Nanomater*; 2012; 1-5 (2012).
18. Awitor KO, Rafqah S, Géranton G, Sibaud Y, Larson PR, Bokalawela RSP, Jernigen JD, Johnson MB; *J Photochem Photobiol A*; 199(2-3); 250-254 (2008).

19. Cao B, Yao W, Wang C, Ma X, Feng X, Liu X; *Mater Lett*; 64(16); 1819 – 1821 (2010).
20. Mahltig B; Boettcher H; Rauch K; Dieckmann U; Nitsche R; Fritz T; *Thin Solid Films*; 485(1-2); 108-114 (2005).
21. Popov AP, Priezhev AV, Lademann J, Myllylae R; *J Phys. D*; 38(15); 2564-2570 (2005).
22. Sirghi L; Aoki T; Hatanaka Y; *Surf Rev Lett*; 10(2-3); 345-349 (2003).
23. Takata Y, Hidaka S, Cao JM, Tanaka K, Masuda M, Ito T, Watanabe T, Shimohigoshi M; *Therm Sci Eng*; 8(6); 33-42 (2000).
24. Kim ID, Rothschild A, Lee BH, Kim DY, Jo SM, Tuller HL; *Nano Lett*; 6(9); 2009-2013 (2006).
25. Juengsuwattananon K, Rujitanaroj P, Supaphol P; *Mater Sci Forum*; 569; 25-28 (2008).
26. Miyazaki H, Hyodo T, Shimizu Y, Egashira M; *Sens Actuators B*; 108(1-2); 467 (2005).
27. Ruiz AM, Cornet A, Morante JR ; *Sens Actuators B*; 111-112 ; 7-12 (2005).
28. Ruiz AM, Cornet A, Shimanoe K, Morante JR, Yamazoe N; *Sens Actuators B*; 109(1); 7-12 (2005) .
29. Grätzel M; *J Photochem Photobiol C*; 4(2); 145-153 (2003).
30. Grätzel M; *J Photochem Photobiol A*; 164(1-3); 3-14 (2004).
31. Mu Jo S; Song MY; Ahn YR, Park CR, Kim DY; *J Macromol Sci Pure Appl Chem*; 42(11); 1529–1540 (2005).
32. Park JH, Kim S, Bard AJ; *Nano Lett*; 6(1) 24-28 (2006).
33. Khan SUM, Al-Shahry M, Ingler Jr WB; *Science*, 297(5590); 2243-2245 (2002).
34. Biancardo M, Argazzi R, Bignozzi CA; *Inorg Chem*; 44(26); 9619-9621 (2005).
35. Chen MJ, Shen H; *Acta Metall Sin (Engl Lett)*; 18(3); 275-279 (2005).
36. Joo J, Kwon SG, Yu T, Cho M, Lee J, Yoon J, Hyeon T; *J Phys Chem B*; 109(32); 15297-15302 (2005).

37. Wang HY, Yang Y, Li X, Li LJ, Wang C; *Chin Chem Lett*; 21(9); 1119-1123 (2010).
38. Chang G, Zheng X, Chen R, Chen X, Chen L, Chen Z; *Acta Phys-Chim Sin*; 24(10); 1790–1796 (2008).
39. Liu R, Ye H, Xiong X, Liu H; *Mater Chem Phys*; 121(3), 432–439 (2010).
40. Wei W, Qing Y, Yue CHI, Chang-lu S, Nan LI, Xiao-tian LI; *Chem Res Chinese U*; 28(4); 727-731 (2012).
41. Zhang XW, Han GR; *Thin Solid Filma*; 516(18); 6140-6144 (2008).
42. Palominos R, Mondaca M, Giraldo A, Peñuela G, Pérez-Moya M, Mansilla HD; *Catal Today*; 144(1-2); 100-105 (2009).
43. Yang H, Li G, An T, Gao Y, Fu J; *Catal Today*; 153(3-4); 200-207 (2010).
44. Elmolla ES, Chaudhuri M; *Desalination*; 252(1-3); 46-52 (2010).
45. Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mantzavinos D; *J Environ Manage*; 98; 168-174 (2012).
46. Michael I, Hapeshi E, Michael C, Fatta-Kassinou D; *Water Res*; 44(18); 5450-5462 (2010).
47. Madhavan J, Kumar PSS, Anandan S, Zhou M, Grieser F, Ashokkumar M; *Chemosphere*; 80(7); 747-752 (2010).
48. Fenoll J, Hellín P, Flores P, Martínez CM, Navarro S; *J Photochem Photobiol A*; 251; 33-40 (2013).
49. Fenoll J, Hellín P, Martínez CM, Flores P, Navarro S; *Appl Catal B*; 115-116; 31-37 (2012).
50. Fenoll J, Hellín P, María C, Flores P, Navarro S; *J Photochem Photobiol A*; 238; 81-87 (2012).
51. Chen CC, Wu RJ, Yao IC, Lu CS; *J Hazard Mater*; 172(2-3); 1021-1032 (2009).
52. Shafaei A, Nikazar M, Arami M; *Desalination*; 252; 8-16 (2010).
53. Millis A, Le Hunte SJ; *J Photochem Photobiol A*; 108(1); 1-35 (1997).
54. Beydoun D, Amal R, Low G, McEvoy SJ; *J Nanopart Res*; 1(4); 439-458 (1999).

55. Tao J, Shen Y, Gu F, Zhu J, Zhang J; *J Mater Sci Technol*; 23(4); 513-516 (2007).
56. McCann JT, Li D, Xia Y; *J Mater Chem*; 15(7); 735-738 (2005).
57. Li D, Xia Y; *Nano Lett*; 3(4); 555-560 (2003).
58. Niederberger M, Bartl MH, Stucky GD; *Chem Mater*; 14(10); 4364-4370 (2002).
59. Hong SS, Lee MS, Park SS, Lee GD; *Catal Today*; 87(1-4); 99-105 (2003).
60. Kim KD, Kim SH, Kim HT; *Colloids Surf A*; 254(1-4); 99-105 (2005).
61. Gonçalves RH, Schreiner WH, Leite ER; *Langmuir*; 26(14); 11657–11662 (2010).
62. Andersson M, Oesterlund L, Ljungstroem S, Palmqvist A; *J Phys Chem B*; 106(41); 10674-10679 (2002).
63. Li XL, Peng Q, Yi JX, Wang X, Li YD ; *Chem A Eur J*; 12(8); 2383-2391 (2006).
64. Wu JM; *J Cryst Growth*; 269(2-4); 347-355 (2004).
65. Wu JM, Shih HC, Wu WT; *Chem Phys Lett*; 413(4-6); 490-494 (2005).
66. Blesic MD, Saponjic ZV, Nedeljkovic JM, Uskokovic DP; *Mater Lett*; 54(4); 298-302 (2002).
67. Corradi AB, Bondioli F, Focher B, Ferrari AM, Grippo C, Mariani E, Villa C; *J Am Ceram Soc*; 88(9); 2639-2641 (2005).
68. Kim DS, Kwak SY; *Appl Catal A*; 323; 110–118 (2007).
69. Yang P, Zhao D, Margolese DI, Chmelka BF, Stucky GD; *Nature*; 396; 152-155 (1998).
70. Madhugiri S, Sun B, Smirniotis PG, Ferraris JP, Balkus Jr KJ; *Micropor Mesopor Mat*; 69(1-2); 77–83 (2004).
71. Krishnamoorthy T, Thavasi V, Akshara V, Kumar AS, Pliszka D, Mhaisalkar SG, Ramakrishna S; *J Nanomater*; 2011; 1-7 (2011).
72. Qiu Y, Yu J; *Solid State Commun*; 148(11-12); 556-558 (2008).
73. Chang G, Zheng X, Chen R, Chen X, Chen L, Chen Z; 24(10); 1790-1796 (2008).

74. Liu S, Liu B, Nakata K, Ochiai T, Murakami T, Fujishima A; *J Nanomater*; 2012; 1-5 (2012).
75. Gagliardi M; *Nanofibers: Technologies and Developing Markets* (BBC Research, 2007)
76. Gagliardi M; *Nanofibers: Technologies and Developing Markets* (BBC Research, 2010)
77. Luo CJ, Stoyanov SD, Stride E, Pelan E, Edirisinghe M; *Chem Soc Rev*; 41; 4708-4735 (2012).
78. Reneker DH, Yarin AL; *Polymer*; 49; 2387-2425 (2008).
79. Enz E, Baumeister U, Lagerwall J; *Beilstein J Org Chem*; 5; 1–8 (2009).
80. Larrondo L, Manley RSJ; *J Polym Sci B Polym Phys*; 19(6) ; 909–920 (1981).
81. Kenawy ER, Bowlin GL, Mansfield K, Layman J, Simpson DG, Sanders EH, Wnek GE; *J Controlled Release*; 81(1-2); 57–64 (2002).
82. Dzenis Y; *Science*; 304(5679); 1917–1919 (2004).
83. Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Tan NCB; *Polymer*; 42(1); 261–72; 2001).
84. Sukigara S, Gandhi M, Ayutsede J, Micklus M, Ko F; *Polymer*; 44(19); 5721–5727 (2003).
85. Haghi AK, Akbari M; *Phys Status Solidi A*; 204(6); 1830–1834 (2007).
86. Hayati I, Bailey AI, Tadros TF; *J Colloid Interface Sci*; 117(1); 205–221 (1987).
87. Reneker DH, Chun L; *Nanotechnology*; 7; 216–23 (1996).
88. Yuan XY, Zhang YY, Dong CH, Sheng J; *Polym Int*; 53(11); 1704–1710 (2004).
89. Lee JS, Choi KH, Ghim HD, Kim SS, Chun DH, Kim HY, Lyoo WS; *J Appl Polym Sci*; 93; 1638–1646 (2004).
90. Mandal BB, Kundu SC; *Biotech Adv*; 28(3) 325–347 (2010).

91. Filatov Y, Budyka A, Kirichenko V; *Electrospinning of micro- and nanofibers: fundamentals and applications in separation and filtration processes* (Begell House Inc, New York, 2007).
92. Ding B, Kim JH, Miyazaki Y, Shiratori SM; *Sens. Actuators B*; 101(3); 373–380 (2004).
93. Theron SA, Yarin AL, Zussman E, Kroll E; *Polymer*; 46; 2889–2899 (2005).
94. Kamiyama M, Numata M; US Patent No 20100029158 (2010).
95. Medeiros ES, Glenn GM, Klamczynski AP, Orts WJ, Mattoso LHC; *J Appl Polym Sci*; 113(4); 2322-2320 (2009).
96. Zhang L, Kopperstad P, West M, Hedin N, Fong H; *J Appl Polym Sci*; 114(6); 3479-3486 (2009).
97. Zhuang X, Yang X, Shi L, Cheng B, Guan K, Kang W; *Carbohydr Polym*; 90(2); 982-987 (2012).
98. Afonso S, Oliveira JE, Moraes EA, Costa RGF, Mattoso LHC, Orts WJ, Medeiros ES; *J Appl Polym Sci*; 122; 3396-3405 (2011).
99. Pullar RC, Taylor MD, Bhattacharya AK; *J Eur Ceram Soc* 26(9); 1577-1583 (2006).
100. Pullar RC, Taylor MD, Bhattacharya AK; *J Eur Ceram Soc*; 18(12); 1759-1764 (1998).
101. Pullar RC, Taylor MD, Bhattacharya AK; *J Eur Ceram Soc*; 19(9); 1747-1758 (1999).
102. Pullar RC, Taylor MD, Bhattacharya AK; *J Eur Ceram Soc*; 21(1); 19-27 (2001).
103. Pullar RC, Appleton SG, Stacey MH, Taylor MD, Bhattacharya AK; *J Magn Magn Mater*; 186, 313–325 (1998).
104. Pullar RC, Taylor MD, Bhattacharya AK; *J Eur Ceram Soc*; 22(1); 2039–2045 (2002).
105. Pullar RC, Bhattacharya AK; *J Magn Magn Mater*; 300(2); 490-499 (2006).
106. Rajendran M, Bhattacharya AK; *J Eur Ceram Soc*; 24(1); 111-117 (2004).
107. Zhu S, Yu H, Chen Y, Zhu M; *J Nanomater*; 2012; 1-8 (2012).

108. Lee KH, Kim HY, Bang HJ, Jung YH, Lee SG; *Polymer*; 44; 4029-4034 (2003).
109. Sharma S, Rani R, Rai R, Natarajan TS; *Adv Mater Lett*; XX; XXX-XXX (2012).
110. Viana MM, Soares VF, Mohallem NDS; *Ceram Int*; 36; 2047-2053 (2010).
111. Loría-Bastarrachea MI, Herrera-Kao W, Cauich-Rodríguez JV, Cervantes-Uc JM, Vázquez-Torres H, Ávila-Ortega A; *J Therm Anal Calorim*; 104(2); 737-742 (2011).
112. Li D, Chen S, Shao W, Ge X, Zhang Y, Zhang S; *Mater Lett*; 62; 849-851 (2008).
113. Xiong G, Luo L, Li C, Yang X; *Energy Fuels*; 23; 1342-1346 (2009).
114. Pei CC, Leung WWF; *Catal Commun*; 37; 100-104 (2013).
115. Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E; *J Am Chem Soc*; 62(7); 1723-1732 (1940).
116. Gan WY, Zhao H, Amal R; *Appl Catal A*; 354; 8-15 (2009).
117. Shamaila S, Sajjad AKL, Chen F, Zhang J; *Catal Today*; 175; 568-575 (2011).
118. M. Fox, *Optical Properties of Solids*, (Oxford University Press, New York, NY, 2002) p 115-117.
119. Zhu XD, Wang YJ, Sun RJ, Zhou DM; *Chemosphere*; 92(8); 925-932 (2013).