

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada parcialmente por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Síntesis de nanopartículas de sulfuro de zinc para la
fabricación de nanofibras y su uso en la degradación de azul de
metileno**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Rodrigo Castelo Ibarra

Ensenada, Baja California, México
2024

Tesis defendida por
Rodrigo Castelo Ibarra

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Amelia Olivas Sarabia
Codirectora de tesis

Dr. Marcos Alan Cota Leal
Codirector de tesis

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Dr. J. Apolinar Reynoso Hernández



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Rodrigo Castelo Ibarra** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Síntesis de nanopartículas de sulfuro de zinc para la fabricación de nanofibras y su uso en la degradación de azul de metileno

Resumen aprobado por:

Dra. Amelia Olivas Sarabia
Codirectora de tesis

Dr. Marcos Alan Cota Leal
Codirector de tesis

En el presente estudio se investiga la fabricación y caracterización de nanofibras compuestas por nanopartículas de sulfuro de zinc (ZnS) y acetato de celulosa (AC), evaluando su eficiencia en la degradación del colorante azul de metileno, con el objetivo de estudiar su potencial para tratar la contaminación en el agua por colorantes. Las nanopartículas de ZnS se sintetizaron mediante sulfurización y se incorporaron en nanofibras a través del proceso de electrohilado. Las nanopartículas y nanofibras se caracterizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS), difracción de rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía UV-Vis. La eficiencia fotocatalítica de las nanofibras se evaluó mediante la degradación del colorante azul de metileno bajo irradiación de luz UV. Las nanofibras con ZnS mostraron resultados positivos en la degradación del colorante. Además, se estudió la posible reutilización de la muestra de nanofibra que resultó ser la más eficaz en la fotodegradación. Por último, se analizó la citotoxicidad de las nanofibras utilizando un ensayo de viabilidad celular con fibroblastos humanos. Este trabajo concluye que las nanofibras de ZnS/AC son prometedoras para la remediación de la contaminación en el agua debido a su eficiencia fotocatalítica, estabilidad térmica y biocompatibilidad, ofreciendo una potencial solución para tratar la contaminación del agua por colorantes.

Palabras clave: Nanofibra, Electrohilado, Nanopartículas, Fotocatálisis, Colorante

Abstract of the thesis presented by **Rodrigo Castelo Ibarra** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience

Synthesis of zinc sulfide nanoparticles for the manufacture of nanofibers and their use in the degradation of methylene blue

Abstract approved by:

Dr. Amelia Olivas Sarabia
Thesis Codirector

Dr. Marcos Alan Cota Leal
Thesis Codirector

In this study, the fabrication and characterization of nanofibers composed of zinc sulfide (ZnS) nanoparticles and cellulose acetate (CA) was investigated, evaluating their efficiency in the degradation of methylene blue dye, with the aim of studying their potential for treating water contamination by dyes. ZnS nanoparticles were synthesized via sulfurization and incorporated into nanofibers through the electrospinning process. The nanoparticles and nanofibers were characterized using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and UV-Vis spectroscopy. The photocatalytic efficiency of the nanofibers was evaluated by the degradation of methylene blue dye under UV light irradiation. The ZnS nanofibers showed positive results in the degradation of the dye. Additionally, the potential reuse of the most effective nanofiber sample in photodegradation was studied. Finally, the cytotoxicity of the nanofibers was analyzed using a cell viability assay with human fibroblasts. This work concludes that ZnS/CA nanofibers are promising for the remediation of water contamination due to their photocatalytic efficiency, thermal stability, and biocompatibility, offering a potential solution for treating water contamination by dyes.

Keywords: Nanofiber, Electrospinning, Nanoparticles, Photocatalysis, Dye

Dedicatoria

A mi madre, María Raquel Ibarra Ojeda, por su amor y apoyo constante en cada paso de mi vida. Su esfuerzo por salir adelante me ha enseñado a esforzarme en todas las metas que me propongo.

A mi padre, Héctor Fernando Castelo Lamadrid, por siempre apoyarme con sus palabras y sus consejos. Su ejemplo de trabajo duro y perseverancia me ha impulsado a alcanzar mis objetivos.

A mis hermanos, Héctor Fernando Castelo Ibarra y Roberto Castelo Ibarra, por siempre estar cuando más los necesito, por los momentos de risas y experiencias juntos.

Agradecimientos

Quiero expresar mis agradecimientos al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE), por brindarme la oportunidad de crecer académicamente.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por otorgarme la beca que me permitió realizar mis estudios y concentrarme en este proyecto.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), por brindarme sus instalaciones y laboratorios para el desarrollo de este trabajo.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) IG100823, por financiar este proyecto.

A mis directores de tesis, Dra. Amelia Olivas Sarabia y Dr. Marcos Alan Cota Leal, por su guía, paciencia y apoyo a lo largo de mi formación en el posgrado, sus conocimientos y consejos han sido esenciales para salir adelante estos dos años.

A mi familia, por su amor y apoyo durante estos años. Su constante motivación ha sido mi mayor fuente de energía para salir adelante en lo que me proponga.

A mi pareja, Valeria Albarrán Castañeda, por su amor, cariño y apoyo incondicional. Gracias por estar siempre a mi lado.

A mi amigo, Andrés Gabriel Hernández Vázquez, por ser mi compañero de laboratorio y apoyarme en los procesos de experimentación. Gracias por tu amistad, colaboración y por hacer que esperar horas de trabajo sea más ameno.

A todos ustedes, les expreso mi más profundo agradecimiento. Sin su apoyo este logro no habría sido posible.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas	x
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	2
1.1.1 Colorantes en el agua.....	2
1.1.2 Características del colorante contaminante azul de metileno.....	3
1.1.3 Fotocatálisis en la degradación de colorantes	4
1.1.4 Factores importantes en la fotodegradación de colorantes.....	6
1.1.5 Sulfuros metálicos como fotocatalizadores	7
1.1.6 Caracterización de sulfuros metálicos como nanomateriales	8
1.1.7 Sulfuro de zinc como fotocatalizador.....	9
1.1.8 Nanofibras en nanotecnología	12
1.1.9 Proceso de electrohilado.....	14
1.1.10 Acetato de celulosa como polímero en nanofibras	16
1.1.11 Uso de nanofibras en fotodegradación de colorantes.....	17
1.2 Hipótesis.....	18
1.3 Objetivos	18
1.3.1 Objetivo general	18
1.3.2 Objetivos específicos.....	18

Capítulo 2. Metodología.....	19
2.1 Síntesis de ZnS.....	19
2.2 Fabricación de nanofibras.....	21
2.3 Caracterización de materiales obtenidos.....	22
2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	22
2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	22
2.3.3 Espectroscopía dispersiva de rayos-X (EDS).....	23
2.3.4 Difracción de rayos-X (DRX).....	23
2.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA).....	23
2.3.6 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).....	23
2.3.7 Análisis de la actividad fotocatalítica.....	23
2.3.8 Análisis de viabilidad celular.....	24
Capítulo 3. Resultados.....	25
3.1 Morfología de las nanopartículas de ZnS.....	25
3.2 Análisis químico de las nanopartículas de ZnS.....	27
3.3 Análisis estructural de las nanopartículas de ZnS.....	28
3.4 Propiedades ópticas de las nanopartículas de ZnS.....	30
3.5 Morfología de las nanofibras ZnS/AC.....	32
3.6 Análisis térmico de las nanofibras ZnS/AC.....	38
3.7 Actividad fotocatalítica de las nanofibras ZnS/AC.....	39
3.8 Análisis de estabilidad de las nanofibras ZnS/AC.....	41
3.9 Análisis de toxicidad de las nanofibras ZnS/AC.....	42
Capítulo 4. Discusión.....	44
Capítulo 5. Conclusiones.....	46
Literatura citada.....	47
Anexos.....	54

Lista de figuras

Figura	Página
1. Estructura molecular del colorante azul de metileno.....	4
2. Mecanismo de fotodegradación de colorantes	6
3. Estructura cristalina del sulfuro de zinc en su fase cubica (a) y fase wurtzita hexagonal (b) ..	11
4. Representación gráfica del número de publicaciones por año de nanofibras y nanofibras/polímeros.....	12
5. Diagrama de un equipo de electrohilado	15
6. Estructura química del acetato de celulosa	16
7. Diagrama esquemático del sistema de sulfurización.....	20
8. Diagrama esquemático del equipo de electrohilado utilizado para la fabricación de nanofibras	22
9. Micrografías SEM (a, b) a diferentes magnificaciones de las nanopartículas de ZnS.....	25
10. Micrografía TEM de las nanopartículas de ZnS.....	26
11. Distribución de tamaños de las nanopartículas de ZnS	27
12. Espectro EDS de las nanopartículas de ZnS.....	28
13. Patrón de difracción de rayos-X (DRX) del ZnS sintetizado (línea roja) en comparación con el patrón de referencia de ZnS cubico (00-001-0792, línea negra)	29
14. Espectro de absorbancia UV-Vis de las nanopartículas de ZnS	30
15. Gráfica de Tauc para las nanopartículas de ZnS.....	31
16. Micrografías SEM de las nanofibras fabricadas a diferentes magnificaciones (a, b) AC, (c, d) ZnS10/AC, (e, f) ZnS20/AC, (g, h) ZnS30/AC, (i, j) ZnS40/AC, (k, l) ZnS50/AC	33
17. Micrografías TEM de las nanofibras fabricadas (a) AC, (b) ZnS10/AC, (c) ZnS20/AC, (d) ZnS30/AC, (e) ZnS40/AC, (f) ZnS50/AC.....	35
18. Histogramas de diámetro de las nanofibras fabricadas (a) AC, (b) ZnS10/AC, (c) ZnS20/AC, (d) ZnS30/AC, (e) ZnS40/AC, (f) ZnS50/AC.....	37
19. Termograma de descomposición de las nanofibras fabricadas.....	39
20. Curvas de fotodegradación del colorante azul de metileno utilizando las nanofibras fabricadas	40

21. Estabilidad fotocatalítica de la nanofibra ZnS10/AC.....	42
22. Ensayo de viabilidad celular para las nanofibras fabricadas a 24, 48, 72 horas	43
23. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).....	55
24. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	57
25. Esquema del principio utilizado en difracción de rayos-X	59
26. Esquema de un analizador termogravimétrico (TGA).....	60
27. Esquema del principio de la espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)	61

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Avances recientes en nanofibras electrohiladas aplicadas en fotocatalisis	177

Capítulo 1. Introducción

La contaminación ambiental es un problema mundial que afecta a toda la población y sigue creciendo exponencialmente con el paso de los años. Este problema se agrava en áreas de alta densidad poblacional debido principalmente a la gran concentración de industrias en estas zonas. Cuando se habla de contaminación ambiental se hace referencia a la contaminación del aire, del suelo y del agua. A pesar de que algunas industrias han adoptado prácticas más sostenibles para reducir su impacto ambiental, la mayoría aún no gestiona adecuadamente los desechos que producen, generando altos niveles de contaminación en las zonas circundantes. Estos altos niveles de contaminación tienen efectos adversos en los ecosistemas y organismos, causando daños que pueden ser irreversibles (Mashhood Ahmad Khan & Arsalan Mujahid Ghouri, 2011).

La contaminación del agua es uno de los problemas más recurrentes y evidentes. El aumento del consumo de agua en la industria, la agricultura y la población ha deteriorado considerablemente la calidad del agua en las últimas décadas, resultando en la degradación y contaminación de los cuerpos de agua necesarios para el funcionamiento de la vida. Esta situación afecta tanto a la salud humana como el sustento social de la población (Lin et al., 2022).

La contaminación de los cuerpos de agua se debe principalmente a la falta de infraestructura adecuada para manejar aguas residuales por parte de las industrias. La industria es la principal fuente de esta contaminación, especialmente sectores como el textil, papelería, alimentario y metalúrgico. Diversos productos químicos tóxicos, sustancias orgánicas e inorgánicas y compuestos volátiles se desechan en los cuerpos de agua al finalizar los procesos industriales. Además, el uso intensivo de pesticidas y fertilizantes en la agricultura contribuye a la introducción de contaminantes peligrosos en estos cuerpos de agua.

La falta de infraestructura adecuada para el tratamiento de aguas residuales y la gestión deficiente de los recursos hídricos agravan el problema. El vertido de colorantes provenientes de diversas industrias representa una fuente significativa de contaminación, afectando tanto la calidad del agua como a los organismos acuáticos. Estos factores no solo dañan la biodiversidad acuática, sino que también comprometen el acceso a agua potable segura, intensificando problemas de salud pública y bienestar social (Chowdhary et al., 2020).

En este trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas de sulfuro de zinc (ZnS) y su integración en la fabricación de nanofibras, destacando la importancia de estas estructuras en la remediación ambiental. La

síntesis de las nanopartículas de sulfuro de zinc se llevó a cabo mediante un proceso conocido como sulfurización. Posteriormente, estas nanopartículas se incorporaron en nanofibras fabricadas por electrohilado, utilizando el polímero acetato de celulosa (AC). La combinación del proceso de sulfurización para la síntesis de nanopartículas de ZnS y el uso de electrohilado para la fabricación de nanofibras a base de acetato de celulosa no ha sido estudiada previamente, lo que le imparte innovación a esta investigación.

El estudio se centra en evaluar la eficacia de estas nanofibras en la degradación del colorante azul de metileno. Las nanofibras ofrecen ventajas significativas sobre otros nanomateriales en fotocatalisis, tales como una mayor área superficial, mejor estabilidad y facilidad de recuperación después del proceso catalítico. A través de este estudio, se busca no solo avanzar en el conocimiento sobre la fabricación y aplicación de nanofibras con propiedades mejoradas, sino también proporcionar una solución potencialmente viable y reutilizable para contribuir a mitigar los efectos negativos de los colorantes industriales en el agua.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Colorantes en el agua

La estructura de los colorantes es compleja y variada. Muchos colorantes industriales contienen estructuras heterocíclicas, que son anillos cerrados compuestos por al menos dos tipos diferentes de átomos, típicamente carbono y nitrógeno. Estos anillos heterocíclicos suelen estar fusionados con anillos aromáticos, que son estructuras estables y cíclicas con enlaces dobles conjugados. La presencia de estos anillos aromáticos aumenta la estabilidad química y la resistencia a la degradación de los colorantes en el medio ambiente.

Los colorantes contienen diversos grupos funcionales, como aminas y nitruros, que pueden interactuar de manera reactiva con otros compuestos químicos y biológicos, contribuyendo a su persistencia y toxicidad. Ejemplos de colorantes que comparten estas características incluyen el azul de metileno, azul de toluidina, verde de malaquita, safranina y violeta de genciana (Hassan & Carr, 2018).

La toxicidad de estos colorantes se debe en gran medida a estos grupos funcionales y estructuras aromáticas que pueden interactuar negativamente con sistemas biológicos. Los colorantes pueden

generar especies reactivas de oxígeno (ROS) cuando son expuestos a la luz, lo que provoca estrés oxidativo en las células. Este estrés oxidativo puede dañar lípidos, proteínas y ADN, causando una variedad de efectos tóxicos. Además, los enlaces fuertes y estables que forman con los tejidos biológicos, pueden causar daños celulares y mutaciones genéticas, aumentando el riesgo de efectos carcinogénicos y mutagénicos en los organismos expuestos (Maheshwari et al., 2021).

En cuanto a sus propiedades ópticas, estos colorantes tienen la capacidad de absorber luz en el rango de 380-700 nm, correspondiente al espectro visible. Esto se debe a la presencia de grupos cromóforos, que son partes de la molécula responsables de la absorción selectiva de energía lumínica y la emisión de color. Los grupos cromóforos son estructuras químicas que contienen enlaces múltiples conjugados y sistemas de electrones deslocalizados.

Estos sistemas permiten que los cromóforos absorban fotones de luz en ciertas longitudes de onda, resultando en la excitación de electrones a niveles de energía más altos. La longitud de onda específica de luz absorbida determina el color que se percibe, ya que los colores reflejados o transmitidos son los que no son absorbidos. Los cromóforos suelen estar asociados con los anillos aromáticos y heterocíclicos que proporcionan la estabilidad estructural necesaria para estas interacciones. Cuando la luz blanca incide en estos colorantes, sus moléculas absorben ciertas longitudes de onda y reflejan otras, produciendo colores visibles, que persisten en los cuerpos de agua contaminados. Dada la complejidad y peligrosidad de estos colorantes, es imperativo desarrollar técnicas innovadoras y eficaces para su tratamiento y remediación (Kumari et al., 2023).

1.1.2 Características del colorante contaminante azul de metileno

El azul de metileno es un colorante ampliamente utilizado en la industria textil y de papel. Este compuesto aromático heterocíclico tiene un peso molecular de 319.85 g/mol y es un colorante catiónico del grupo de las tiazinas, con una fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3ClS$ y una longitud de onda máxima de 663 nm. Su estructura química incluye un anillo fenotiazínico, que le confiere alta estabilidad y resistencia a la degradación. Además, contiene un grupo metilaminofenil y un ion cloruro, que contribuyen a su solubilidad en agua, permitiendo que forme soluciones estables a temperatura ambiente, su estructura molecular se muestra en la Figura 1. Estas características estructurales facilitan su dispersión en cuerpos de agua (Oladoye et al., 2022).

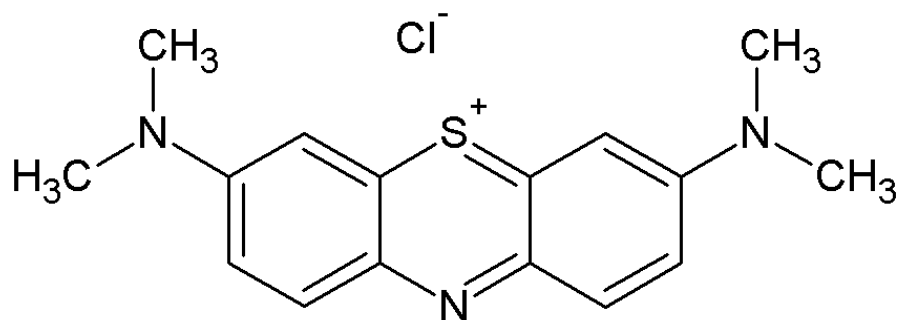


Figura 1. Estructura molecular del colorante azul de metileno (Oladoye et al., 2022)

Este colorante es altamente tóxico y puede causar efectos adversos significativos en la salud humana, tales como problemas respiratorios e irritación de la piel, puede interferir con la función del sistema nervioso, causando síntomas como dolor de cabeza, mareos y confusión, y en altas concentraciones, daño celular. En ambientes acuáticos, su presencia puede llevar a la disminución de la oxigenación del agua, afectando la vida acuática al provocar estrés y mortalidad en peces y otros organismos. (Bharti et al., 2019).

1.1.3 Fotocatálisis en la degradación de colorantes

El tratamiento de agua contaminada por colorantes antes de su liberación al ambiente es de gran importancia, ya que sus impactos negativos en la calidad del agua pueden ser graves, como se ha comentado anteriormente. Existen varios métodos reportados para remover colorantes de residuos industriales, entre los cuales pueden ser métodos físicos, químicos y biológicos. Algunos de estos procesos son la adsorción, coagulación, filtración, fitorremediación y la fotocatálisis (Crini & Lichtfouse, 2019).

En los últimos años, la fotodegradación de contaminantes orgánicos utilizando nanomateriales semiconductores ha ganado popularidad debido a su costo-efectividad, su carácter ecológico y su facilidad de aplicación. (Muhd Julkapli et al., 2014).

La fotodegradación es un proceso de oxidación en el cual la descomposición química de moléculas complejas se transforma en sustancias simples, que pueden ser no tóxicas y de menor peso molecular, mediante la aplicación de irradiación de luz. Esta tecnología emergente se utiliza para el tratamiento de aguas contaminadas por colorantes, permitiendo su degradación en moléculas inorgánicas simples, como CO_2 y H_2O . El proceso de fotocatálisis se lleva a cabo con el uso de un fotocatalizador, un material semiconductor que se activa al absorber fotones, y que tiene el objetivo de acelerar una reacción sin

consumirse en el proceso (Saeed et al., 2017).

El mecanismo de la degradación por fotocatalisis, que se ilustra en la Figura 2, comienza con la absorción de luz por el fotocatalizador. Cuando la energía de los fotones incidentes es igual o superior a la energía de banda prohibida del fotocatalizador, se generan pares de electrones y huecos. Los electrones son excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción, dejando atrás huecos en la banda de valencia. Este proceso crea portadores de carga que son esenciales para las reacciones de óxido-reducción que ocurren en la superficie del fotocatalizador (Tomar et al., 2020).

Una vez generados, los electrones excitados y los huecos migran a la superficie del fotocatalizador. Los huecos en la banda de valencia tienen una fuerte capacidad oxidante y pueden reaccionar con moléculas de agua adsorbidas o iones hidroxilo presentes en la superficie, produciendo radicales hidroxilo. Estos radicales hidroxilo son altamente reactivos y pueden oxidar eficazmente las moléculas de colorante, rompiendo sus enlaces químicos y transformándolas en productos más simples y menos tóxicos (Lanjwani et al., 2024).

Por otro lado, los electrones en la banda de conducción pueden reaccionar con el oxígeno molecular disuelto en el agua, reduciéndolo para formar hiperóxidos (O_2^-). Estos radicales son fundamentales en la degradación de los contaminantes orgánicos, ya que pueden continuar oxidando las moléculas de colorante y otros intermediarios formados durante el proceso (Ajormal et al., 2020).

Además, los hiperóxidos pueden reaccionar con el agua para formar peróxido de hidrógeno, que a su vez puede descomponerse en radicales hidroxilo adicionales, aumentando así la eficiencia del proceso de degradación. Este conjunto de reacciones de óxido-reducción, facilitadas por el fotocatalizador bajo irradiación lumínica, resulta en la mineralización de los contaminantes orgánicos en moléculas inorgánicas simples como dióxido de carbono y agua.

La eficiencia de la fotocatalisis depende de varios factores, incluyendo la naturaleza del fotocatalizador, la intensidad y longitud de onda de la luz incidente, la concentración del colorante y las condiciones del medio. La elección de un fotocatalizador adecuado es crucial para maximizar la generación de pares electrón-hueco y minimizar su recombinación, lo que optimiza la degradación de los contaminantes (Humayun et al., 2022).

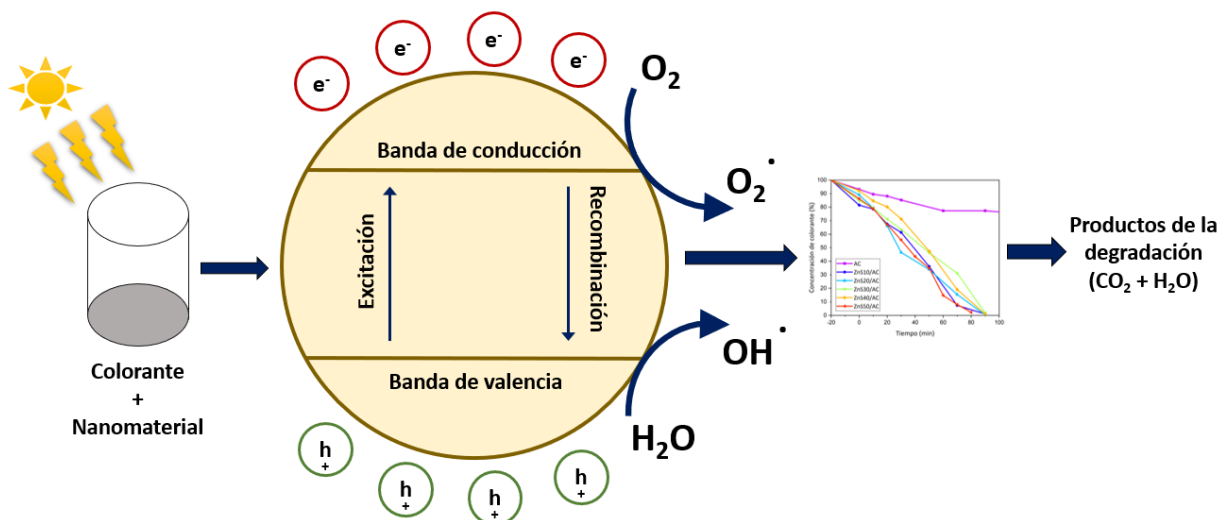


Figura 2. Mecanismo de fotodegradación de colorantes (Oladoye et al., 2022)

1.1.4 Factores importantes en la fotodegradación de colorantes

La fotodegradación es influenciada por varios parámetros, reportados en diversos estudios. Entre los principales factores se encuentran los siguientes:

- Efecto de la concentración del colorante:** La adsorción de colorantes en la superficie del fotocatalizador es esencial para el proceso de fotocatalisis, ya que solo el colorante adsorbido contribuye al proceso. El porcentaje de degradación generalmente disminuye cuando la concentración del colorante aumenta, mientras que la cantidad de fotocatalizador se mantiene constante. Esto se debe a que, al aumentar la concentración del colorante, más moléculas orgánicas son adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, pero menos fotones alcanzan la superficie del catalizador, resultando en una menor formación de radicales hidroxilo y, por lo tanto, un menor porcentaje de degradación (Palanisamy et al., 2020).
- Cantidad de catalizador utilizada:** La tasa de fotodegradación del colorante aumenta con la cantidad de fotocatalizador. Incrementar la cantidad de catalizador aumenta el número de sitios activos en la superficie del fotocatalizador, lo cual conlleva a una mayor generación de radicales hidroxilo que participan en el proceso de degradación. No obstante, si se añade demasiada cantidad de catalizador, la solución puede volverse turbia, bloqueando el paso de la luz y reduciendo el porcentaje de degradación (Devi et al., 2019).

- **Efecto del pH:** La carga de la superficie del fotocatalizador varía con el pH de la solución, afectando el potencial de la reacción catalítica. A niveles bajos de pH, la producción de radicales hidroxilo se reduce debido a la abundancia de cationes hidrógeno y una baja concentración de aniones hidroxilo, lo que disminuye la eficiencia de la fotodegradación (Z. Xue et al., 2015).
- **Morfología del catalizador:** La morfología de la superficie del catalizador influye directamente en la interacción entre las moléculas orgánicas y su superficie. La eficiencia de la reacción es controlada por el número de fotones que entran en contacto con el fotocatalizador, indicando que la reacción ocurre principalmente en la fase adsorbida del material (Sharma et al., 2012).
- **Temperatura de reacción:** Temperaturas de reacción altas generalmente incrementan la actividad fotocatalítica. Sin embargo, temperaturas superiores a 80°C promueven la recombinación del portador de carga e inhiben la adsorción del colorante en la superficie del fotocatalizador. El rango de temperatura óptimo para procesos de fotodegradación de colorantes se ha reportado entre 20-80°C (Nabi et al., 2020).
- **Tiempo de contacto e intensidad de la luz:** La degradación del colorante es afectada por la intensidad de la luz irradiada y tiempo de contacto. La velocidad de reacción aumenta proporcionalmente con el incremento de la intensidad de la luz y el tiempo de contacto (Kundu et al., 2005).
- **Estabilidad del fotocatalizador:** La estabilidad de un fotocatalizador es un factor fundamental debido a su impacto directo en la eficiencia y sostenibilidad a lo largo del proceso. Un fotocatalizador estable debe mantener su actividad fotocatalítica a lo largo de múltiples ciclos de uso, sin sufrir una degradación significativa. La estabilidad también se refiere a la resistencia del fotocatalizador a la fotocorrosión, su capacidad de evitar aglomeraciones y evitar el desprendimiento de partículas activas (Qiu et al., 2021).

1.1.5 Sulfuros metálicos como fotocatalizadores

La actividad fotocatalítica de un fotocatalizador depende principalmente de tres aspectos: su capacidad para absorber luz, sus propiedades transportadoras de carga y su capacidad para llevar a cabo reacciones óxido-reducción. Una banda prohibida estrecha es esencial para absorber un amplio rango de luz visible,

pero también se requiere una banda prohibida ancha para obtener un gran potencial de reacciones óxido-reducción, lo que crea un desafío en la selección de un fotocatalizador adecuado (Begum et al., 2022).

En los últimos años, los sulfuros metálicos han emergido como excelentes fotocatalizadores para degradar contaminantes en el agua, gracias a su capacidad para absorber luz, su estructura en capas, baja toxicidad y gran área superficial. Recientemente, los sulfuros metálicos han ganado mucha atención debido a su alta posición de la banda de conducción y amplio rango de absorción del espectro de la luz en comparación con los óxidos metálicos (Yuan et al., 2021).

Los sulfuros metálicos poseen anchos de banda prohibida más estrechos, lo que les permite absorber una mayor parte del espectro visible. Esta característica aumenta significativamente su eficiencia al generar pares electrón-hueco en el proceso de fotocatalisis. También, ofrecen la capacidad de ajustar el ancho de banda mediante cambios en su composición química, lo que permite optimizar sus propiedades fotocatalíticas para reacciones específicas. Estos materiales proporcionan una superficie de reacción más activa, ofreciendo más sitios activos para las reacciones.

Las propiedades de los sulfuros metálicos los convierten en materiales prometedores y útiles para la degradación de colorantes, mostrando en algunos casos mejores resultados en comparación con los óxidos metálicos (Gadore et al., 2023).

1.1.6 Caracterización de sulfuros metálicos como nanomateriales

El tamaño y la morfología son dos de los criterios más importantes al caracterizar nanopartículas de sulfuros metálicos. Durante la síntesis de nanopartículas, es crucial examinar detalladamente la estructura cristalina y la composición química para comprender sus propiedades. Las siguientes son las técnicas de caracterización más utilizadas para estos materiales:

- **Difracción de rayos-X (XRD):** Proporciona información sobre la estructura cristalina y la naturaleza de la fase del material. La composición de la partícula puede determinarse comparando la posición e intensidad de los picos obtenidos. Esta técnica se basa en la interacción de los rayos-X con los átomos de la muestra, donde la difracción de estos rayos incidentes produce patrones de interferencia que se analizan para determinar la disposición atómica y las distancias interplanares de la muestra (Jawale et al., 2023).

- **Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS):** Permite la identificación y cuantificación de los elementos químicos presentes en una muestra mediante el análisis de los rayos-X característicos emitidos por los átomos cuando son excitados por un haz de electrones (Afsheen et al., 2020).
- **Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis):** Compara la intensidad de la luz reflejada en una muestra con la de un material estándar, siendo útil para identificar propiedades ópticas y la concentración de compuestos en una solución. Mide la absorción de luz en el rango ultravioleta y visible del espectro electromagnético cuando la radiación interactúa con los electrones de la muestra (Fazli et al., 2016).
- **Microscopía electrónica de barrido (SEM):** Técnica utilizada para obtener imágenes de la superficie con alta resolución para determinar la morfología de una muestra. Un haz de electrones escanea la superficie, produciendo señales capturadas y transformadas en imágenes detalladas. Estas señales incluyen electrones secundarios y retrodispersados (Mazzaglia et al., 2009).
- **Microscopía electrónica de transmisión (TEM):** Método utilizado para analizar el tamaño y la forma de nanopartículas. Proporciona imágenes directas del material y el estimado más detallado de la homogeneidad de las nanopartículas. Un haz de electrones altamente acelerados atraviesa la muestra, generando imágenes detalladas a partir de la interacción resultante (Barber, 1984).

1.1.7 Sulfuro de zinc como fotocatalizador

El sulfuro de zinc (ZnS) es un material semiconductor que ha ganado atención significativa en el campo de la fotocatálisis debido a sus propiedades únicas. Este compuesto tiene una banda prohibida de aproximadamente 3.6 eV, lo que le permite absorber una amplia gama de luz ultravioleta.

El ZnS posee una alta estabilidad térmica y química, lo que lo hace adecuado para diversas aplicaciones. Presenta una estructura cristalina cúbica (esfalerita) o hexagonal (wurtzita), como se puede apreciar en la Figura 3, que contribuye a su eficiencia fotocatalítica. Su alta relación superficie-volumen debido a su naturaleza nanométrica proporciona numerosos sitios activos para reacciones fotocatalíticas. Entre sus aplicaciones más destacadas se incluyen la degradación de contaminantes orgánicos en agua, la producción de hidrógeno mediante la división del agua y la reducción de dióxido de carbono (CO₂) (Labiadh

& Hidouri, 2017).

El sulfuro de zinc se sintetiza mediante varios métodos, cada uno con sus propias ventajas y desafíos (Wang et al., 2010):

- **Método de precipitación:** Este es uno de los métodos más comunes y sencillos para sintetizar ZnS. Implica la reacción de sales de zinc con fuentes de sulfuro en una solución acuosa, donde el sulfuro de zinc precipita. Este método permite el control del tamaño de partícula y la morfología mediante ajustes en la concentración de reactivos y las condiciones de reacción (Prabhu et al., 2018).
- **Método solvotérmico:** En este método, los precursores de zinc y sulfuro se disuelven en un solvente orgánico o agua y se someten a alta presión y temperatura en un autoclave. Este proceso favorece la formación de nanocristales bien definidos y permite un buen control sobre la morfología y el tamaño de las partículas (Quynh Hoa et al., 2009).
- **Método sol-gel:** Este método implica la formación de un sol, una dispersión coloidal de partículas, que luego se transforma en un gel a través de la polimerización. El gel se seca y calienta para obtener ZnS. Este proceso permite la síntesis de materiales con una alta pureza y uniformidad (Kashinath et al., 2017).
- **Método de micro-emulsión:** Utiliza micro-emulsiones de agua en aceite o aceite en agua como reactores nanoscópicos. Los precursores de zinc y sulfuro se mezclan en la fase dispersa, y la reacción se lleva a cabo en el entorno confinado de las gotas de emulsión. Este método es efectivo para producir nanopartículas con tamaños controlados y distribuciones estrechas (Charinpanitkul et al., 2005).
- **Método de descomposición térmica:** Consiste en la descomposición de precursores de zinc y azufre a altas temperaturas. Este método puede producir ZnS con alta cristalinidad, aunque a menudo requiere un control preciso de la temperatura y una atmósfera inerte para evitar la oxidación (Mahajan & Jeevanandam, 2021).

El sulfuro de zinc (ZnS) es un compuesto no tóxico, estable y altamente resistente a la fotocorrosión, lo que lo hace particularmente adecuado para aplicaciones fotocatalíticas. Estudios realizados por La Porta y colaboradores han demostrado que el ZnS puede ser utilizado eficazmente en la degradación de una

amplia variedad de colorantes mediante procesos fotocatalíticos bajo irradiación de luz ultravioleta (UV). Estos procesos aprovechan la capacidad del ZnS para generar especies reactivas de oxígeno y radicales libres cuando es excitado por la luz UV, lo que resulta en la descomposición de moléculas orgánicas complejas en productos menos tóxicos y más fáciles de manejar (La Porta et al., 2017).

La estabilidad del ZnS en condiciones de operación prolongadas es buena, ya que mantiene su estructura cristalina y eficiencia catalítica sin sufrir degradación significativa. Además, su resistencia a la fotocorrosión asegura que el material no se degrade ni pierda actividad fotocatalítica con el tiempo. La reutilización del ZnS también ha sido evaluada, mostrando que puede ser utilizado en múltiples ciclos de degradación de colorantes sin una disminución significativa en su rendimiento fotocatalítico. Esto se debe a la robustez de su estructura y a la capacidad de regenerar los sitios activos en la superficie del catalizador después de cada ciclo de uso.

La investigación de La Porta y colaboradores, también ha resaltado la versatilidad del ZnS en la fotodegradación de diferentes tipos de colorantes, incluidos aquellos con estructuras químicas complejas y recalcitrantes, que son típicamente difíciles de descomponer mediante métodos convencionales. La capacidad del ZnS para trabajar eficazmente en una variedad de condiciones ambientales y su compatibilidad con otros materiales fotocatalíticos lo posicionan como un compuesto prometedor para el tratamiento de aguas contaminadas y otras aplicaciones medioambientales (La Porta et al., 2017).

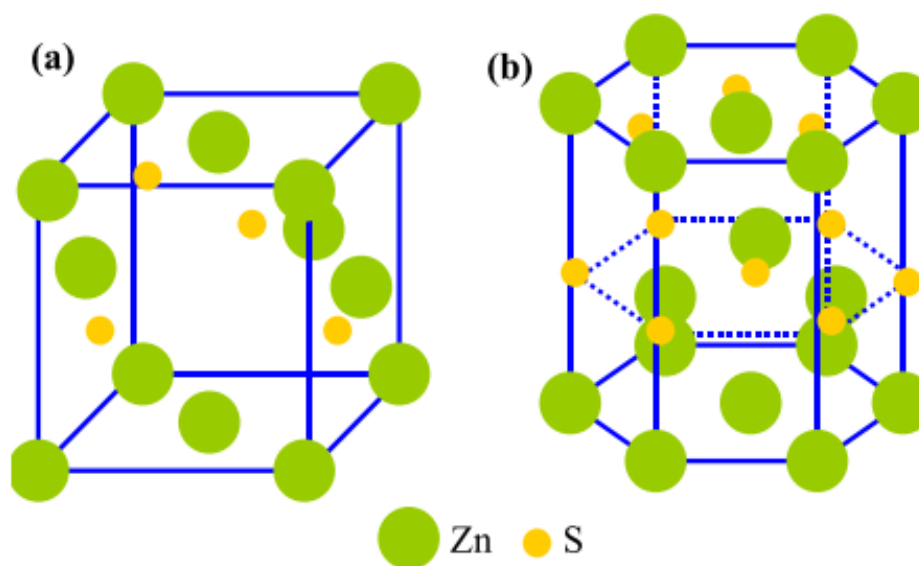


Figura 3. Estructura cristalina del sulfuro de zinc en su fase cúbica (a) y fase wurtzita hexagonal (b) (Labiadh & Hidouri, 2017)

1.1.8 Nanofibras en nanotecnología

La nanotecnología es un campo interdisciplinario que ha crecido significativamente en los últimos años, enfocándose en el análisis y la mejora de las propiedades de los materiales a nivel nanométrico. Este crecimiento implica una comprensión profunda de la estructura y características de los materiales para optimizar su rendimiento en diversas aplicaciones. La producción de nanofibras ha contribuido al desarrollo de una nueva generación de nanomateriales con aplicaciones en una amplia variedad de campos y áreas de investigación. Las nanofibras se caracterizan por sus diámetros extremadamente pequeños y una alta relación superficie-volumen, lo que les confiere propiedades únicas como alta resistencia mecánica, flexibilidad, y capacidades mejoradas de filtración y adsorción (Patra, 2013).

El incremento en la investigación y el desarrollo de nanofibras es evidente en la Figura 4, que muestra el número total de publicaciones científicas sobre este tema en los últimos años. Este aumento refleja el interés y el potencial de las nanofibras en aplicaciones que van desde la medicina y la biotecnología hasta la protección ambiental y la energía (Nicolau et al., 2022).

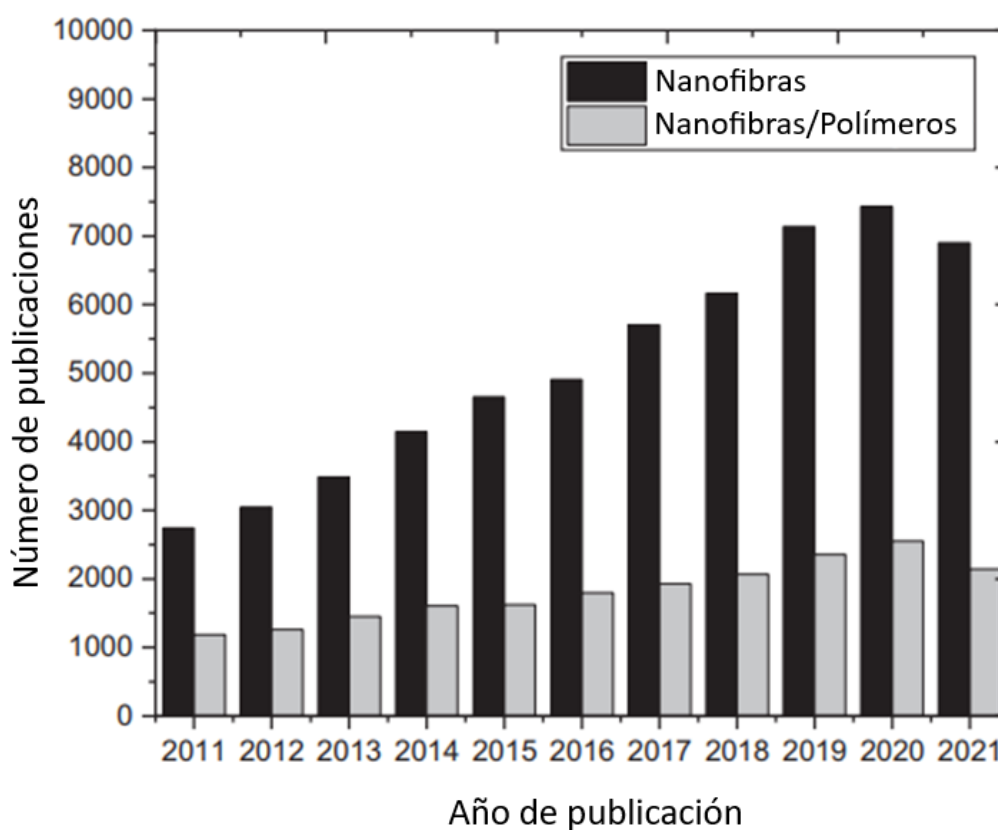


Figura 4. Representación gráfica del número de publicaciones por año de nanofibras y nanofibras/polímeros (Nicolau et al., 2022)

Las nanofibras, derivadas de la tecnología de electrohilado, presentan características excepcionales como su alta relación superficie-volumen, estructura fibrosa interconectada ultrafina y alta permeabilidad. Estas nanofibras, con diámetros que pueden llegar a ser tan pequeños como 100 nanómetros, han atraído una gran parte de investigadores a nivel mundial gracias a sus diversas aplicaciones. Actualmente, el electrohilado es el método principal para producir nanofibras. Este proceso genera redes fibrosas interconectadas a partir de soluciones poliméricas mediante el uso de un ambiente de alto voltaje. Las nanofibras pueden diseñarse en diversas morfologías y estructuras, como estructuras porosas, nanofibras con materiales incorporados, estructuras recubiertas y combinaciones de diferentes polímeros. Esta versatilidad en el diseño amplía significativamente las posibles aplicaciones de las nanofibras en áreas como la biomedicina, la filtración y protección ambiental (Fadil et al., 2021).

El interés en la tecnología de fabricación de nanofibras ha impulsado su aplicación en diversos campos, destacando la inclusión controlada de nanopartículas en nanofibras. Esto se logra mediante la mezcla de nanopartículas con soluciones poliméricas durante el proceso de electrohilado. La simplicidad, alta eficiencia, bajo costo y alta reproducibilidad de las nanofibras han puesto al electrohilado como una técnica prominente para la fabricación de materiales fibrosos estructurados a escala nanométrica.

Publicaciones recientes se han centrado en explorar las aplicaciones de las nanofibras en áreas como la filtración, la biomedicina y la fotocatalisis. Estas investigaciones subrayan el potencial de las nanofibras para mejorar la eficiencia y funcionalidad en estos campos, gracias a sus propiedades únicas y la capacidad de incorporar nanopartículas de manera precisa y controlada (J. Xue et al., 2019).

Las nanofibras proporcionan una serie de ventajas cuando se aplican como nanomateriales, debido a sus características estructurales, entre las cuales destacan las siguientes (Kailasa et al., 2021):

- **Alta relación superficie-volumen:** Las nanofibras tienden a tener una alta relación superficie-volumen debido a la morfología de su estructura elongada, lo que resulta en una mayor área expuesta por cantidad de masa. Esta característica es útil en aplicaciones de catálisis, adsorción y filtración (Haider et al., 2018).
- **Propiedades mecánicas:** Presentan una alta resistencia y tenacidad gracias a su estructura continua, lo cual es beneficioso al momento de crear materiales de gran tamaño y robustez (Amna et al., 2020).

- **Facilidad de manejo y proceso:** Gracias a su forma filamentosa, se pueden crear redes y membranas que no se aglomeran, resultando en una distribución uniforme y controlada del material (Persano et al., 2013).
- **Funcionalización superficial:** La longitud y continuidad de las nanofibras permiten la distribución uniforme de grupos funcionales a lo largo de su superficie, permitiendo su uso en aplicaciones específicas como la filtración selectiva, la creación de superficies antimicrobianas o la entrega de fármacos (Venmathi Maran et al., 2024).
- **Alta conductividad:** Pueden ofrecer propiedades eficientes de conductividad eléctrica y térmica debido a su tipo de estructura y al material con el que se fabriquen (Anusiya & Jaiganesh, 2022).
- **Integración en matrices eficiente:** Pueden dispersarse y alinearse fácilmente dentro de una matriz polimérica, mejorando sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, evitando la formación de aglomerados (Huang et al., 2003).
- **Reducción de riesgos ambientales y salud:** A diferencia de las nanopartículas, que debido a su tamaño extremadamente pequeño y alta reactividad pueden plantear riesgos al medio ambiente y a la salud humana, las nanofibras presentan menores riesgos gracias a su forma estructural y facilidad de manejo (Lu et al., 2023).

1.1.9 Proceso de electrohilado

El electrohilado es el proceso principal para la fabricación de nanofibras tanto en laboratorios como en la industria. La versatilidad de este método ha permitido un progreso acelerado en el desarrollo de diferentes tipos de nanofibras para diversas aplicaciones. Un equipo de laboratorio estándar de electrohilado, como el presentado en la Figura 5, está compuesto por una fuente de alto voltaje, una bomba de flujo de jeringa de alta precisión, un colector conductivo, una jeringa y una solución polimérica. La fuente de voltaje se conecta a la aguja de la jeringa, que contiene la solución polimérica, y al colector. Las fuerzas eléctricas inducidas son necesarias para superar la tensión superficial de la solución polimérica cargada en el sistema, lo cual provoca una transformación en la forma del flujo de la solución al ser expulsada de la jeringa, formando un cono conocido como "cono de Taylor". Las cargas eléctricas entre la solución polimérica y el colector provocan la formación de fibras ultrafinas antes de que estas lleguen el colector, donde se

depositan formando una capa de nanofibras. Estas nanofibras son recolectadas posteriormente para su aplicación correspondiente (Willerth, 2019).

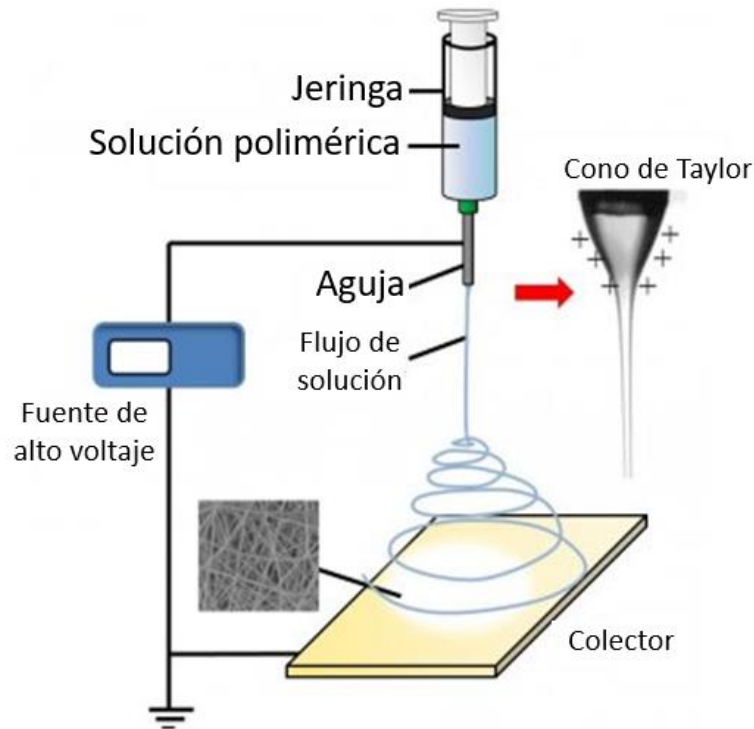


Figura 5. Diagrama de un equipo de electrohilado (Weistron, 2018)

La calidad de las nanofibras electrohiladas es afectada por diversos parámetros (Motamedi et al., 2017):

- **Variables de la solución polimérica:** Incluyen la concentración, viscosidad, tensión superficial y el tipo de polímero utilizado. Estos factores determinan la formación y las propiedades físicas de las nanofibras (Medeiros et al., 2022).
- **Jeringa utilizada en el sistema:** La forma, el diámetro y la longitud de la jeringa influyen en el flujo de la solución polimérica y, por ende, en la uniformidad y el diámetro de las nanofibras producidas (Yang et al., 2020).
- **Características del colector:** El tipo de colector (estacionario o rotatorio), la velocidad de rotación, la distancia entre el colector y la jeringa, y el tipo de material del colector afectan la orientación, alineación y uniformidad de las nanofibras depositadas (Sun et al., 2016).

- **Parámetros del electrohilado:** El voltaje aplicado, las distancias utilizadas, así como la temperatura y la humedad del ambiente, son cruciales para la estabilidad del "cono de Taylor" y la calidad final de las nanofibras (Almasian et al., 2015).

1.1.10 Acetato de celulosa como polímero en nanofibras

Los polímeros son la base de las nanofibras, pueden ser naturales, sintéticos o una combinación de ambos. Entre los polímeros naturales se encuentran el colágeno, quitosano, celulosa, entre otros. La celulosa es un polímero ampliamente disponible, renovable y biodegradable. Sin embargo, debido a la presencia de enlaces de hidrógeno, es insoluble en la mayoría de los solventes comunes, lo que limita su uso directo en procesos de electrohilado. Por lo tanto, se han estudiado ampliamente los derivados de la celulosa [58]. El acetato de celulosa, derivado de la esterificación de la celulosa, ofrece propiedades superiores y condiciones favorables para su uso en procesos de electrohilado .

Su estructura química se muestra en la Figura 6. Este polímero puede ser utilizado en combinación con diversos solventes, como acetona, ácido acético y dimetilacetamida, para formar soluciones aptas para el electrohilado (Kulpinski, 2005).

Numerosos estudios han demostrado que el acetato de celulosa es adecuado para una variedad de aplicaciones en nanofibras, incluyendo la inmovilización de sustancias bioactivas, ingeniería de tejidos, biosensores, materiales antimicrobianos, compuestos adaptables a la temperatura, filtración, adsorción y tratamiento de agua contaminada (Majumder et al., 2020).

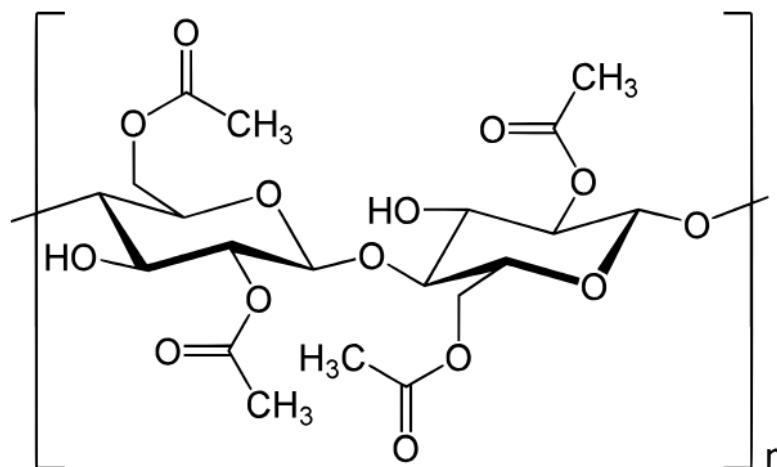


Figura 6. Estructura química del acetato de celulosa (Ribba et al., 2017)

1.1.11 Uso de nanofibras en fotodegradación de colorantes

El uso de nanofibras electrohiladas se recomienda sobre otros tipos de nanomateriales en forma de polvo debido a que las nanofibras superan las complicaciones asociadas con las nanopartículas, como la formación de aglomerados, los problemas de reutilización de materiales y la eliminación del fotocatalizador después de su uso. Diversos estudios han confirmado la efectividad de las nanofibras como fotocatalizadores en la degradación de colorantes, aprovechando todas las propiedades únicas que este tipo de nanomaterial ofrece. Las investigaciones recientes sobre fotocátalisis utilizando nanofibras electrohiladas se resumen en la Tabla 1, mostrando la eficiencia y aplicabilidad de estas estructuras en la remediación ambiental (Pathak et al., 2023).

Tabla 1. Avances recientes en nanofibras electrohiladas aplicadas en fotocátalisis (Pathak et al., 2023).

Fotocatalizador	Colorante	Tiempo	Eficiencia
CQDs-TiO ₂	RhB	20 min	100%
TiO ₂	RhB	20 min	~90 %
ZnFe ₂ O ₄ /Ag/AgBr	RhB	100 min	86%
Bimetal-PANNM	Azul reactivo	80 min	100%
TiO ₂ @Ag@Cu ₂ O	MB	30 min	99%
CuWO ₄	MO	180 min	90%
ZnIn ₂ S ₄ /SnO ₂	Cr (VI)	80 min	100%
BiVO ₄	Cr (VI)	80 min	95.30%
Co-CdSe@ECNFs	MB	90 min	87%
ZnO	MB	85 min	90%
Bi ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	TC	3 h	~60 %
Mn ²⁺ /ZnO	RhB	260 min	~80 %
Carbon-CdS/TiO ₂	MB	30 min	100%
N-Mn/ZnO	RhB	100 min	~95 %
Ag ₃ PO ₄ -TiO ₂ -CNFs	MB	10 min	100%
N-TiO ₂	RhB	60 min	25%
TiO ₂ /SnO ₂	RhB	60 min	90%
(ZnO) _x (GaN) _{1-x}	RhB	80 min	~100 %
Ag/BiVO ₄	RhB	20 min	~100 %
Ag-ZnO	RhB	40 min	95%
ZnO-TiO ₂ -CNFs	MB	120 min	~95 %
Au/TiO ₂	RhB	120 min	42%
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	RhB	120 min	~75 %
Au/g-C ₃ N ₄	MB	50 min	~90 %
BiVO ₄	RhB	40 min	100%
TiO ₂	RhB	40 min	~100 %
ZnO-ZnS	RhB	60 min	73%

1.2 Hipótesis

La fabricación de nanofibras compuestas por nanopartículas de sulfuro de zinc y acetato de celulosa permitirá la degradación del colorante azul de metileno.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Estudiar la fabricación de nanofibras compuestas de acetato de celulosa y nanopartículas de sulfuro de zinc, para su evaluación en la degradación del colorante azul de metileno.

1.3.2 Objetivos específicos

- Obtener nanopartículas de sulfuro de zinc a diferentes concentraciones por el método de sulfurización.
- Determinar los parámetros óptimos del proceso de electrohilado para la fabricación de nanofibras compuestas con nanopartículas de sulfuro de zinc.
- Caracterizar las nanofibras obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), energía dispersiva de rayos-X (EDS), difracción de rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de las nanofibras obtenidas en la degradación del colorante modelo azul de metileno.

Capítulo 2. Metodología

La metodología que se siguió para la fabricación de las nanofibras compuestas por sulfuro de zinc (ZnS) y el polímero acetato de celulosa (AC) fue mediante dos etapas, el proceso de sulfurización y el proceso de electrohilado.

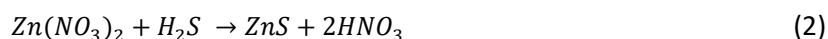
2.1 Síntesis de ZnS

Las nanopartículas de sulfuro de zinc (ZnS) se obtuvieron mediante la sulfurización de nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$) utilizando gas de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en una reacción gas-líquido. El proceso de síntesis se llevó a cabo en un sistema compuesto por dos reactores interconectados por válvulas y mangueras, como se muestra en la Figura 7. Para realizar este proceso de sulfurización, se prepararon diferentes soluciones: 50 ml de sulfuro de sodio (Na_2S) a 0.45 M, 20 ml de hidróxido de sodio ($NaOH$) a 2.5 M, 10 ml de ácido clorhídrico (HCl) a 4.5 M, y 20 ml de la sal precursora de zinc ($Zn(NO_3)_2$) a 1 M en agua. Inicialmente, se añadieron 50 ml de la solución de Na_2S al reactor 1, el cual se selló herméticamente. Luego, se añadieron 20 ml de la solución de $Zn(NO_3)_2$ al reactor 2, también sellado herméticamente. Ambos reactores se mantuvieron bajo agitación magnética con las válvulas cerradas para asegurar una mezcla homogénea.

Para iniciar la reacción, se abrió la válvula 1 y se añadieron los 10 ml de HCl al reactor 1, lo que provocó la producción de gas H_2S mediante la reacción:



El gas H_2S fluyó hacia el reactor 2, donde reaccionó con la solución de $Zn(NO_3)_2$. En el reactor 2, el H_2S se disolvió en el agua, ionizándose parcialmente y liberando iones de sulfuro (S^{2-}). Estos iones reaccionaron con los iones de zinc (Zn^{2+}) presentes en la solución de nitrato de zinc, formando nanopartículas de ZnS según la siguiente reacción:



La reacción se mantuvo por 5 minutos para asegurar la completa formación de las nanopartículas de ZnS. El ácido nítrico (HNO_3) generado como subproducto permanece en la solución. El exceso de gas se acumuló en un espacio conectado entre el reactor 2 y la válvula 2.

Una vez completada la reacción, se procedió a la neutralización del gas H_2S excedente del sistema. Para ello, se cerró la válvula 1 y se abrió la válvula 2, añadiendo a continuación los 20 ml de NaOH al reactor 1, lo que generó nuevamente Na_2S y neutralizó el gas H_2S mediante la siguiente reacción:



Este proceso de neutralización se dejó reaccionando por 5 minutos para asegurar la completa neutralización del gas H_2S .

Finalmente, se extrajo la solución del reactor 2 con las nanopartículas formadas. Las nanopartículas se separaron de la solución ácida mediante un proceso de centrifugación, seguido de lavados con agua destilada para eliminar el ácido nítrico y otros subproductos. Después, las nanopartículas se secaron en una cámara de vacío por 24 horas. Posteriormente, las nanopartículas obtenidas se molieron para obtener un polvo fino de ZnS.

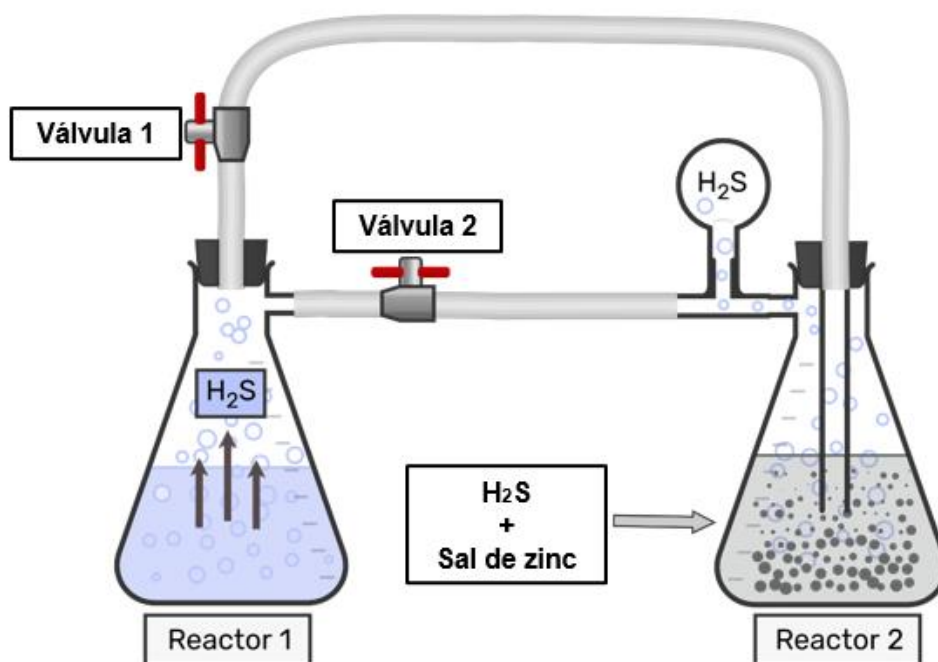


Figura 7. Diagrama esquemático del sistema de sulfurización

2.2 Fabricación de nanofibras

Después de la síntesis de las nanopartículas de ZnS, estas se incorporaron en nanofibras de acetato de celulosa mediante el proceso de electrohilado. Este proceso se realizó para obtener nanofibras compuestas con diferentes concentraciones de ZnS, que se utilizaron para evaluar sus propiedades fotocatalíticas y de biocompatibilidad.

Para preparar las soluciones de electrohilado, se utilizó acetato de celulosa como polímero base y las nanopartículas de ZnS sintetizadas. Se empleó una mezcla de 8 ml de acetona y 2 ml de agua como disolvente para disolver tanto el polvo de ZnS como el acetato de celulosa. Las soluciones preparadas se agitaron a temperatura ambiente durante 24 horas hasta obtener una solución homogénea.

Se prepararon seis soluciones diferentes, una de ellas sin nanopartículas y las otras cinco variando únicamente la cantidad de polvo de ZnS añadido a cada una. Las concentraciones de ZnS fueron del 10%, 20%, 30%, 40% y 50% en peso respecto a la cantidad de acetato de celulosa (AC, ZnS10/AC, ZnS20/AC, ZnS30/AC, ZnS40/AC, ZnS50/AC).

El proceso de electrohilado se llevó a cabo utilizando un equipo de electrohilado, como se muestra en la Figura 8. El equipo consistió en una fuente de alto voltaje, una bomba de jeringa de alta precisión, un colector conductivo rotatorio, una jeringa y una solución polimérica. La solución polimérica con la concentración deseada de ZnS se cargó en una jeringa equipada con una aguja metálica. La aguja de la jeringa se conectó a la fuente de alto voltaje, y el colector conductivo rotatorio se colocó a una distancia de 13 cm de la aguja. Se aplicó un voltaje de 30 kV entre la aguja y el colector. La solución polimérica se inyectó a través de la aguja a una velocidad constante de 1 ml/h. Las fuerzas eléctricas inducidas superaron la tensión superficial de la solución, formando un “cono de Taylor” en la punta de la aguja.

Las fibras ultrafinas se formaron y se depositaron en el colector rotatorio, creando una capa de nanofibras, cabe destacar que el proceso de electrohilado se llevó a cabo en un ambiente con baja humedad controlada para asegurar la calidad de las nanofibras producidas.

Las diferentes nanofibras fabricadas se utilizaron posteriormente para evaluar sus propiedades químicas, físicas y fotocatalíticas en la degradación del colorante azul de metileno y para realizar estudios de biocompatibilidad.

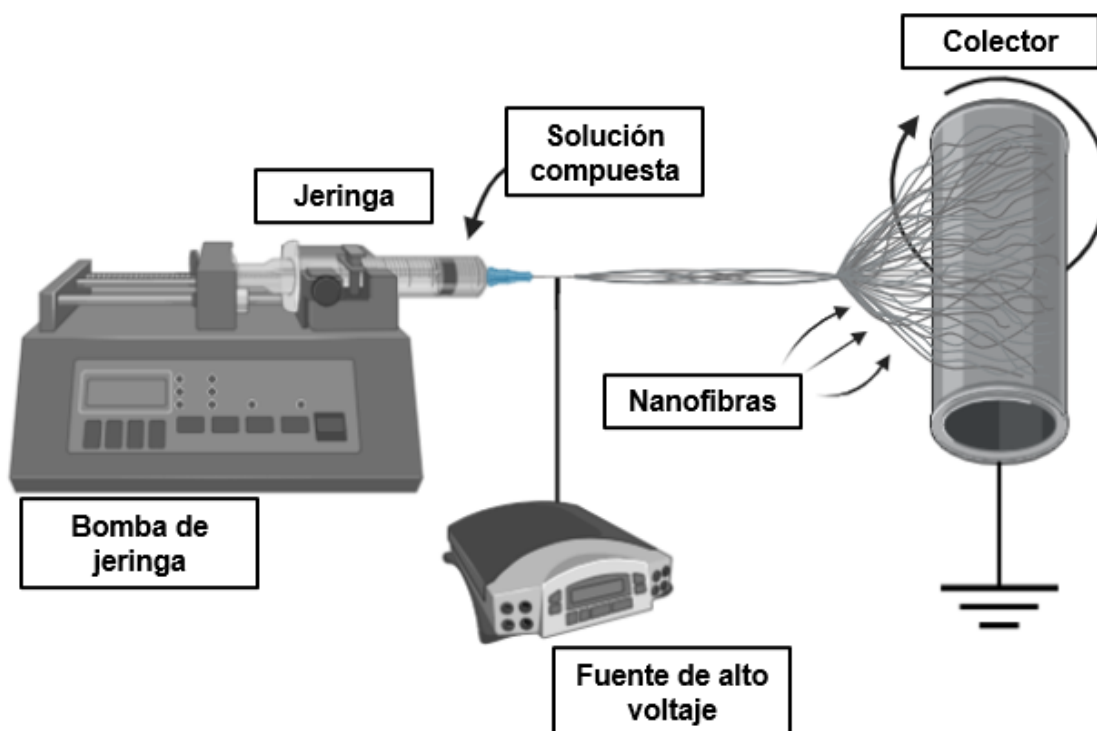


Figura 8. Diagrama esquemático del equipo de electrohilado utilizado para la fabricación de nanofibras

2.3 Caracterización de materiales obtenidos

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para observar la morfología y el tamaño de las nanopartículas de ZnS y de las nanofibras compuestas.

Este análisis se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de alta resolución, modelo JEOL JSM-7800F, con un voltaje de 15kV.

2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se empleó para obtener una caracterización más detallada de la morfología y la estructura interna de las nanopartículas de ZnS y de las nanofibras. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión, modelo JEOL JEM-2010, operando con un voltaje de 200kV.

2.3.3 Espectroscopía dispersiva de rayos-X (EDS)

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) se utilizó en conjunto con SEM para analizar la composición química de las nanopartículas de ZnS. Este análisis se llevó a cabo utilizando un detector EDS acoplado al equipo SEM, modelo JEOL JSM-7800F.

2.3.4 Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X (DRX) se utilizó para determinar la estructura cristalina de las nanopartículas de ZnS. Se utilizó un difractómetro de rayos-X, modelo Philips X'Pert, operando a un voltaje de 45kV y una corriente de 30mA.

2.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo para evaluar la estabilidad térmica de las nanofibras fabricadas. Se utilizó un analizador termogravimétrico TA-Instruments SDT-Q600, con una tasa de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno.

2.3.6 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopía UV-Vis se empleó para medir las propiedades ópticas de los materiales obtenidos. Se utilizó este equipo para determinar la absorbancia de las nanopartículas de ZnS, así como para evaluar su nivel de energía de banda prohibida. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, modelo Agilent 8453.

2.3.7 Análisis de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las nanofibras fabricadas se evaluó mediante la fotodegradación del colorante azul de metileno a una concentración de 15 ppm bajo irradiación de luz UV. En el procedimiento típico, se añadieron 0.050 g de cada nanofibra a 0.05 L de solución de azul de metileno. Posteriormente, las suspensiones se mantuvieron en oscuridad durante 20 minutos para permitir que las nanofibras y el

colorante alcanzaran el equilibrio de adsorción-desorción.

Después del tiempo de estabilización, las suspensiones de nanofibras/colorante se expusieron directamente a la irradiación de luz UV. Se tomaron alícuotas en diferentes tiempos durante un período de 100 minutos. El porcentaje de degradación del azul de metileno se determinó midiendo el cambio de concentración del colorante mediante un espectrofotómetro UV-Vis a 663 nm.

2.3.8 Análisis de viabilidad celular

La citotoxicidad se determinó utilizando una línea celular de fibroblastos humanos (Detroit 548 ATCC, CCL-116, American Type Culture Collection, Rockville, MD, USA). Se obtuvieron extractos de los materiales para ensayos de citotoxicidad indirecta en quintuplicado.

Los discos se colocaron en microtubos que contenían medio modificado de Eagle con glucosa baja (DMEM, Caisson Laboratories, Smithfield, UT), suplementado con 10% de suero fetal bovino (Biowest) y 1% de solución de estreptomicina/penicilina (Sigma Aldrich), en una proporción de 2 discos por 2 ml de medio. Después de 24 horas de incubación, los extractos se probaron en cultivos celulares.

El efecto de los extractos se evaluó sembrando las células CCL-116 en una placa de 96 pocillos a una densidad de 1×10^4 células por pocillo en 100 μ l de medio de cultivo suplementado. Se utilizaron cinco controles positivos y cinco negativos. Después de 24 horas, se retiró el medio y se añadieron 100 μ l de los extractos obtenidos previamente a las células, tras lo cual se incubaron nuevamente durante 24, 48 y 72 horas. Posteriormente, se evaluó la viabilidad celular mediante la medición de la reducción de Resazurina.

La resazurina sal sódica es un compuesto químico utilizado comúnmente en ensayos de viabilidad celular. Es una forma de la resazurina, que es un colorante que cambia de color en función del estado redox de las células. La absorbancia de las muestras se midió utilizando un lector de placas Cytation 3 (Biotek) a longitudes de onda de 570 y 600 nm. Los datos se expresaron como porcentaje de viabilidad.

El cultivo celular se realizó en quintuplicado. Asimismo, para la prueba de citotoxicidad, se utilizó un análisis de varianza (ANOVA) con un diseño completamente aleatorizado. Se implementó la prueba de Tukey con un nivel de significancia del 0.05%.

Capítulo 3. Resultados

Se muestran los resultados de la morfología de las nanopartículas de ZnS, su composición química, cristalinidad y propiedades ópticas. También se exponen los resultados de la morfología de las nanofibras compuestas por ZnS y acetato de celulosa, fabricadas mediante electrohilado. Adicionalmente, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de las nanofibras obtenidas para evaluar su estabilidad térmica. Se evaluó la eficiencia de las nanofibras fabricadas en la fotodegradación del colorante azul de metileno como molécula modelo. Para complementar este análisis, se llevó a cabo un estudio de estabilidad de las nanofibras para determinar su viabilidad en aplicaciones repetidas. Finalmente, se incluyó un análisis de toxicidad de las nanofibras para asegurar su seguridad en posibles aplicaciones ambientales.

3.1 Morfología de las nanopartículas de ZnS

Para caracterizar la morfología y el tamaño de las nanopartículas se utilizaron técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis de histograma del tamaño de las partículas.

La figura 9 muestra las micrografías obtenidas por SEM de las nanopartículas de ZnS. Las imágenes revelan que las nanopartículas presentan una morfología esférica y tamaños que oscilan entre 5 y 15 nm. Sin embargo, se observa que las partículas están aglomeradas debido a que la muestra se analizó en su forma de polvo.

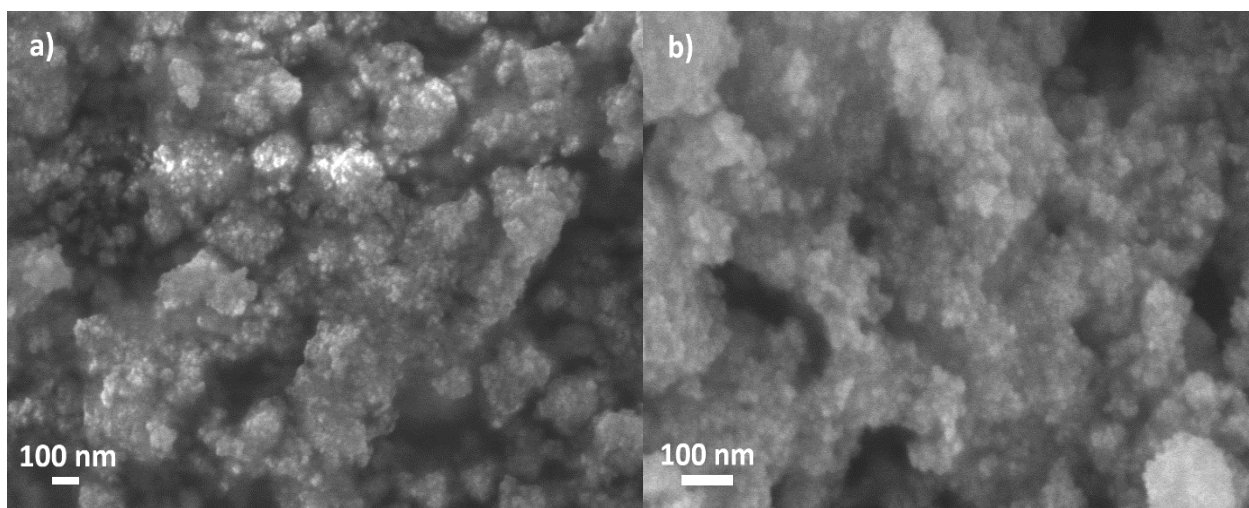


Figura 9. Micrografías SEM (a, b) a diferentes magnificaciones de las nanopartículas de ZnS

Para un análisis más detallado de la morfología de las nanopartículas de ZnS, se realizó un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM), la figura 10 muestra las micrografías obtenidas. Las imágenes TEM permiten apreciar con mayor precisión la morfología y el tamaño de las nanopartículas. Estas imágenes confirman que las partículas tienen una forma predominantemente esférica y muestran una distribución de tamaño uniforme.

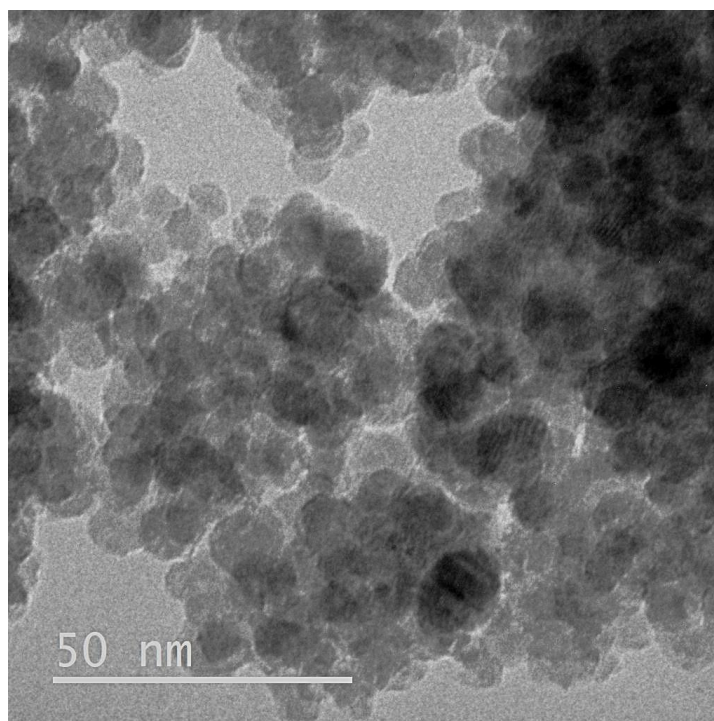


Figura 10. Micrografía TEM de las nanopartículas de ZnS

El histograma del tamaño de las nanopartículas de ZnS obtenidas mediante el método de sulfurización revela que las nanopartículas presentan un tamaño promedio de 8.67 ± 2 nm. La distribución del tamaño de las partículas es bastante estrecha, con la mayoría de las nanopartículas concentradas en un rango de 6 a 11 nm. Esta distribución indica un buen control del proceso de síntesis, asegurando la uniformidad en el tamaño de las nanopartículas.

La frecuencia más alta de las nanopartículas se encuentra en el rango de 8 a 9 nm, lo que sugiere una alta consistencia en la producción de partículas de este tamaño. La forma del histograma muestra una distribución aproximadamente normal, indicando que la variación en el tamaño de las nanopartículas es mínima y que la mayoría de las partículas se encuentran cerca del tamaño promedio. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 11.

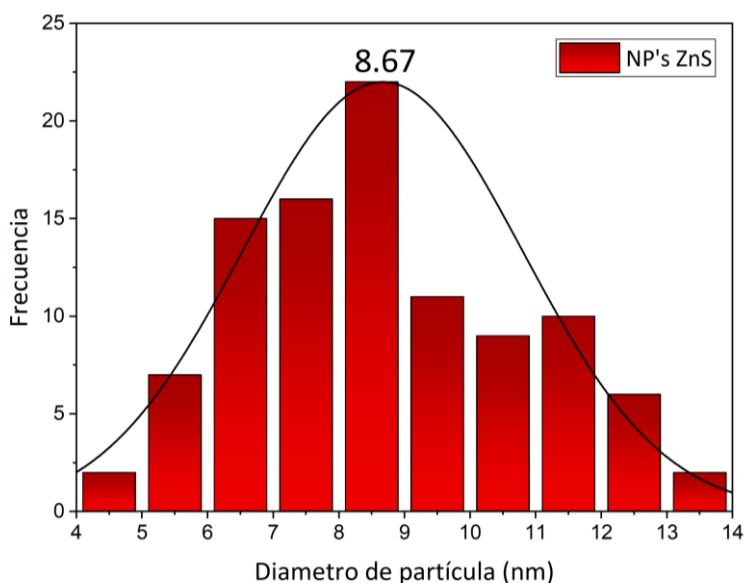


Figura 11. Distribución de tamaños de las nanopartículas de ZnS

3.2 Análisis químico de las nanopartículas de ZnS

El análisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) se realizó para determinar la composición elemental de las nanopartículas de ZnS sintetizadas. La figura 12 muestra el espectro EDS de las nanopartículas, donde se identifican los picos correspondientes a los elementos presentes en la muestra.

- **Zinc (Zn):** El pico más prominente en el espectro EDS corresponde al zinc, con una proporción atómica del 27.56%. Este resultado confirma la presencia significativa de zinc en las nanopartículas, como se esperaba para el sulfuro de zinc.
- **Azufre (S):** El segundo pico más prominente corresponde al azufre, con una proporción atómica del 26.37%. La presencia de azufre en una cantidad comparable a la del zinc sugiere que el ZnS se ha formado correctamente, con una proporción cercana a la estequiométrica.
- **Carbono (C):** El espectro también muestra un pico correspondiente al carbono, con una proporción atómica del 41.42%. La presencia de carbono se debe a que la muestra se colocó en una cinta de carbono para asegurar una adecuada conductividad eléctrica durante el análisis.
- **Oxígeno (O):** Finalmente, se observa un pico de oxígeno con una proporción atómica del 4.65%. La presencia de oxígeno puede estar relacionada con la exposición de las nanopartículas al aire.

durante el análisis, resultando en la adsorción de moléculas de oxígeno en la superficie de las nanopartículas.

El análisis EDS confirma la composición elemental esperada para las nanopartículas de ZnS, mostrando una adecuada proporción de zinc y azufre. La detección de carbono es atribuible al uso de la cinta de carbono para la preparación de la muestra, y la detección de oxígeno se debe a contaminantes ambientales introducidos durante el análisis.

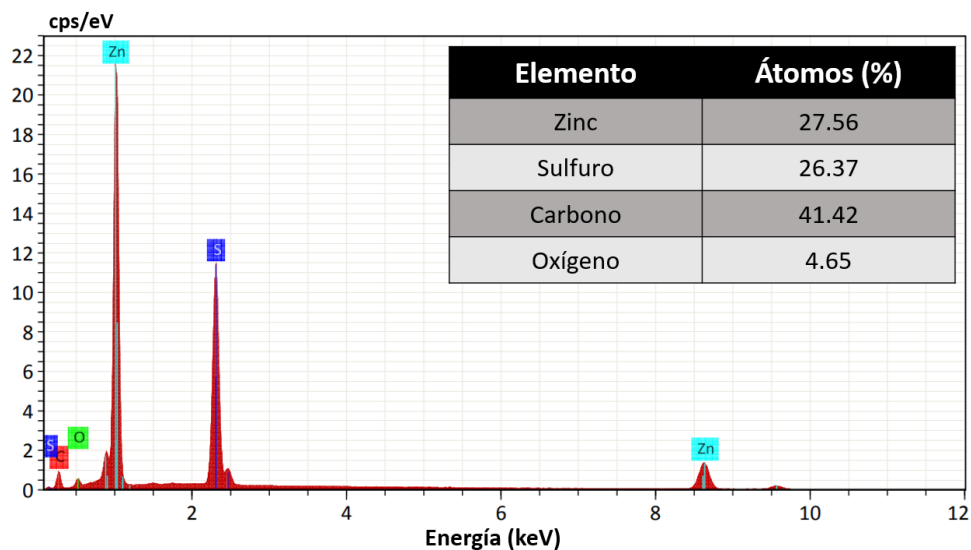


Figura 12. Espectro EDS de las nanopartículas de ZnS

3.3 Análisis estructural de las nanopartículas de ZnS

Se realizó un estudio del patrón de difracción de rayos X (DRX) del ZnS sintetizado (línea roja, Figura 13) en comparación con el patrón de referencia de ZnS cúbico (línea negra, Figura 13) obtenido de una base de datos (00-001-0792), mostrados en la Figura 13. El análisis del patrón de DRX revela varios picos característicos que corresponden a los planos cristalinos de la estructura cúbica del ZnS. Los picos más prominentes del ZnS sintetizado se encuentran en los ángulos 2θ de aproximadamente 28.5° , 33.0° , 47.5° , 56.3° , 69.0° y 76.9° , que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311), (400) y (331), respectivamente.

- **Pico a 28.5° (111):** Este es el pico más intenso en el patrón de difracción, indicando una orientación preferencial de los cristales en este plano. La alta intensidad sugiere una buena cristalinidad en la muestra sintetizada.

- **Pico a 33.0° (200):** Este pico, aunque menos intenso que el (111), confirma la presencia del plano (200) en la estructura cúbica del ZnS sintetizado.
- **Pico a 47.5° (220):** La presencia de este pico también es un indicativo claro de la estructura cúbica del ZnS según lo reportado.
- **Pico a 56.3° (311):** Este pico, junto con los anteriores, confirma la formación de la fase cúbica del ZnS en la muestra sintetizada.
- **Pico a 69.0° (400) y 76.9° (331):** Estos picos adicionales respaldan aún más la estructura cristalina cúbica del ZnS.

La comparación entre el patrón de difracción del ZnS sintetizado y el patrón de referencia muestra una concordancia en la posición de los picos, lo que indica que el material sintetizado posee una estructura cristalina cúbica similar a la del ZnS de referencia. La buena coincidencia de los picos de difracción sugiere que el proceso de sulfurización empleado en la síntesis ha sido efectivo para producir ZnS con una alta pureza y cristalinidad.

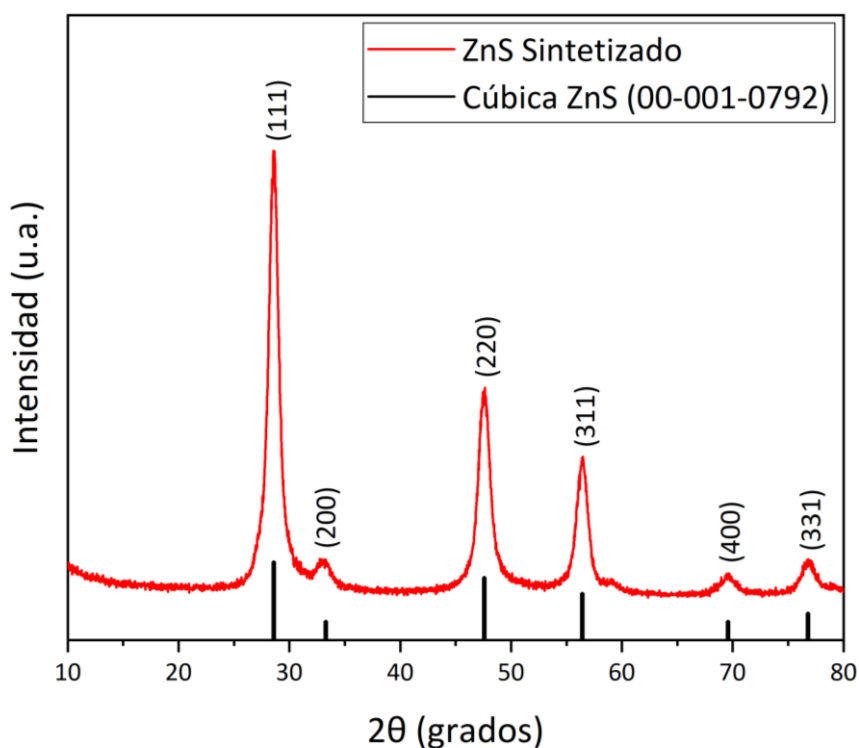


Figura 13. Patrón de difracción de rayos-X (DRX) del ZnS sintetizado (línea roja) en comparación con el patrón de referencia de ZnS cúbico (00-001-0792, línea negra)

3.4 Propiedades ópticas de las nanopartículas de ZnS

El gráfico de absorbancia obtenido, mostrado en la Figura 14, muestra la absorbancia de las nanopartículas de ZnS sintetizadas en función de la longitud de onda, que abarca desde los 200 nm hasta los 1000 nm.

Se observan picos de absorbancia alrededor de los 280 nm y 320 nm. Estos picos son característicos de la transición de los electrones en la estructura del ZnS y sugiere la presencia de una fuerte absorción en la región UV. A medida que la longitud de onda aumenta desde 280 nm hasta 1000 nm, la absorbancia disminuye gradualmente, esto indica que el material tiene una menor absorción en la región visible, lo cual es una característica deseable para ciertos procesos fotocatalíticos donde se busca la transparencia en el visible y la absorción en el UV.

La alta absorbancia en la región UV sugiere que las nanopartículas de ZnS pueden ser efectivas en aplicaciones fotocatalíticas bajo irradiación UV, lo que sugiere que este tipo de luz irradiada es la ideal para aprovechar su capacidad para generar pares electrón-hueco y realizar reacciones fotoinducidas.

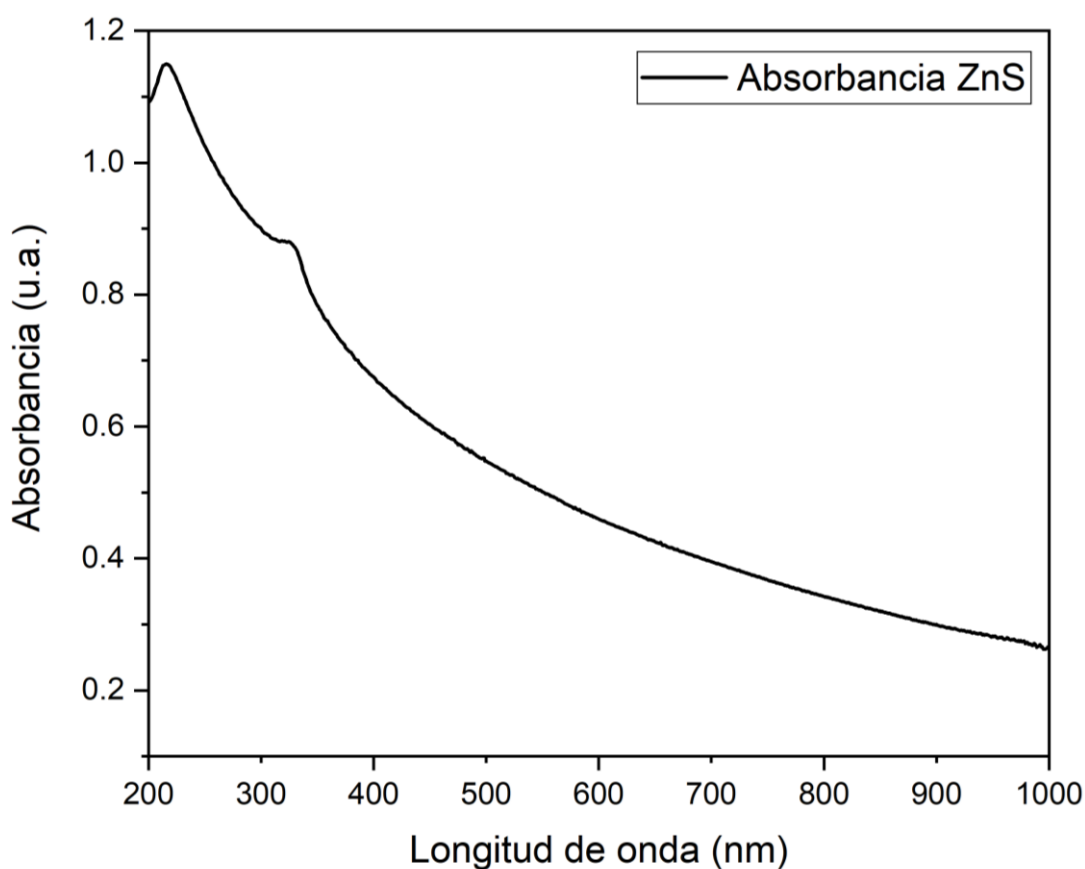


Figura 14. Espectro de absorbancia UV-Vis de las nanopartículas de ZnS

Se utilizaron los datos obtenidos por UV-Vis para determinar la banda prohibida óptica del ZnS. La raíz cuadrada del producto del coeficiente de absorción y la energía del fotón $(\alpha E)^{0.5}$ se representa frente a la energía del fotón.

El análisis del gráfico de Tauc, presentado en la Figura 15, revela que las nanopartículas de ZnS sintetizadas tienen una banda prohibida de 3.81 eV.

Este valor es consistente con los valores reportados para ZnS, indicando que las nanopartículas poseen las características ópticas esperadas, las cuales permitirán el correcto funcionamiento óptico, al momento de trabajar con procesos fotocatalíticos.

El análisis preciso del valor de energía de banda prohibida es importante para aplicaciones fotocatalíticas y otras aplicaciones electrónicas, ya que define la energía mínima requerida para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, lo cual es importante para obtener los datos necesarios al momento de trabajar con diferentes tipos de irradiación de luz en la metodología.

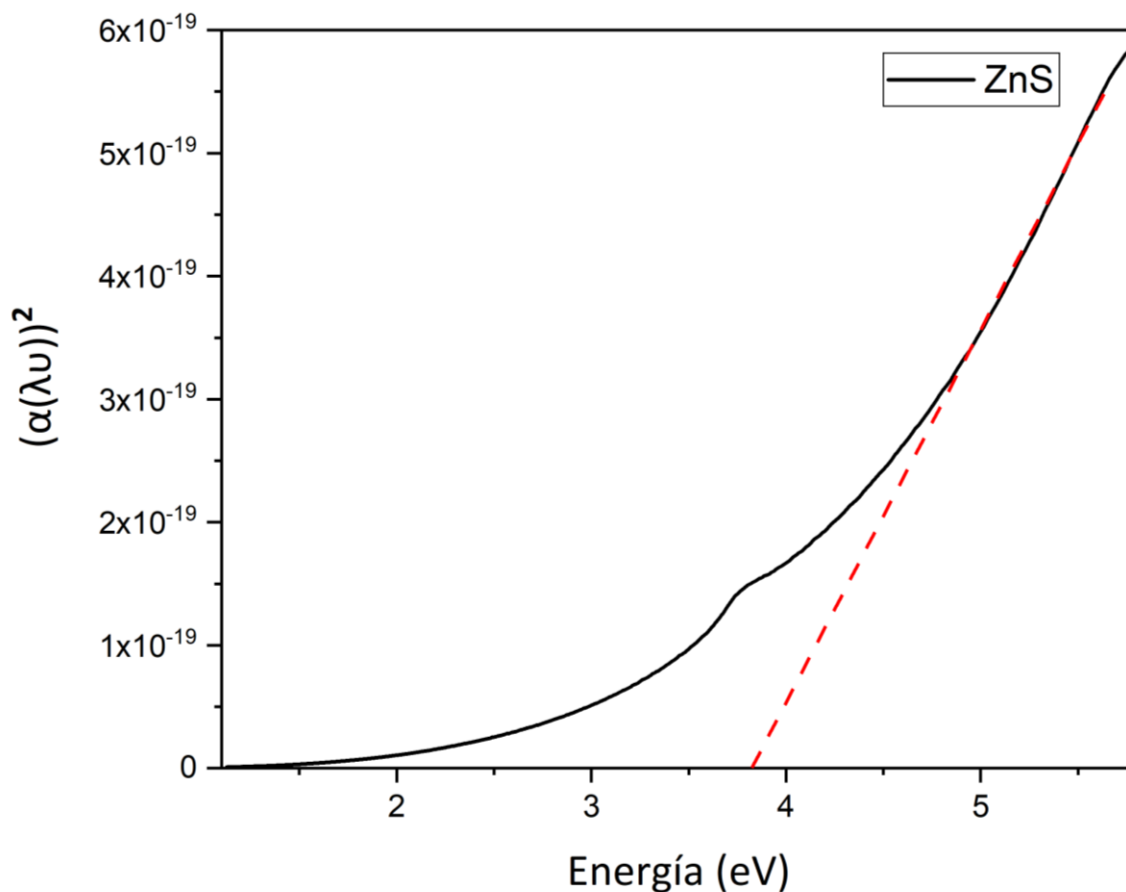


Figura 15. Gráfica de Tauc para las nanopartículas de ZnS

3.5 Morfología de las nanofibras ZnS/AC

Para realizar un análisis de la morfología de las nanofibras fabricadas primero se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), las micrografías SEM se muestran en la Figura 16, en estas se muestran las nanofibras fabricadas mediante el proceso de electrohilado.

Las imágenes a la izquierda (a, c, e, g, i, k) tienen una escala de 10 μm , mientras que las imágenes a la derecha (b, d, f, h, j, l) tienen una escala de 1 μm , proporcionando una visión detallada de la morfología de las nanofibras a diferentes niveles de magnificación.

En la figura 16 a) y b) se muestra las nanofibras compuestas solo por acetato de celulosa, sin carga de ZnS, presentando una morfología uniforme y diámetros de fibra consistentes. Las nanofibras son lisas y continuas, sin la presencia de partículas superficiales.

La figura 16 c) y d) presenta la nanofibra ZnS10/AC, la cual cuenta con una baja carga de nanopartículas de ZnS. Se puede observar la distribución de pequeñas partículas en la superficie de las fibras, indicando una buena dispersión inicial del ZnS. Las fibras mantienen una morfología similar a la observada en las imágenes a y b, con una ligera rugosidad superficial debido a la presencia de ZnS.

En las micrografías correspondientes a la nanofibra ZnS20/AC, que se muestran en la Figura 16 e) y f) se observa una mayor carga de ZnS en las nanofibras. La presencia de nanopartículas es más evidente, con aglomerados visibles en la superficie de las fibras. La morfología de las nanofibras sigue siendo uniforme, aunque se observa una mayor rugosidad superficial.

En la figura 16 g) y h) se muestra la nanofibra ZnS30/AC, estas imágenes muestran nanofibras con una carga aún mayor de ZnS. Las nanopartículas están más densamente distribuidas y forman aglomerados más grandes en la superficie de las fibras. Las fibras mantienen su estructura general, pero la rugosidad superficial es notablemente mayor.

Las micrografías observadas en la figura 16 i) y j) corresponden a la nanofibra ZnS40/AC, en estas imágenes se puede observar que tienen una carga alta de ZnS, con una distribución muy densa de nanopartículas. Se observan numerosos aglomerados grandes, lo que indica una saturación de la superficie de las fibras con ZnS. La morfología de las fibras comienza a mostrar signos de distorsión debido a la alta carga de partículas.

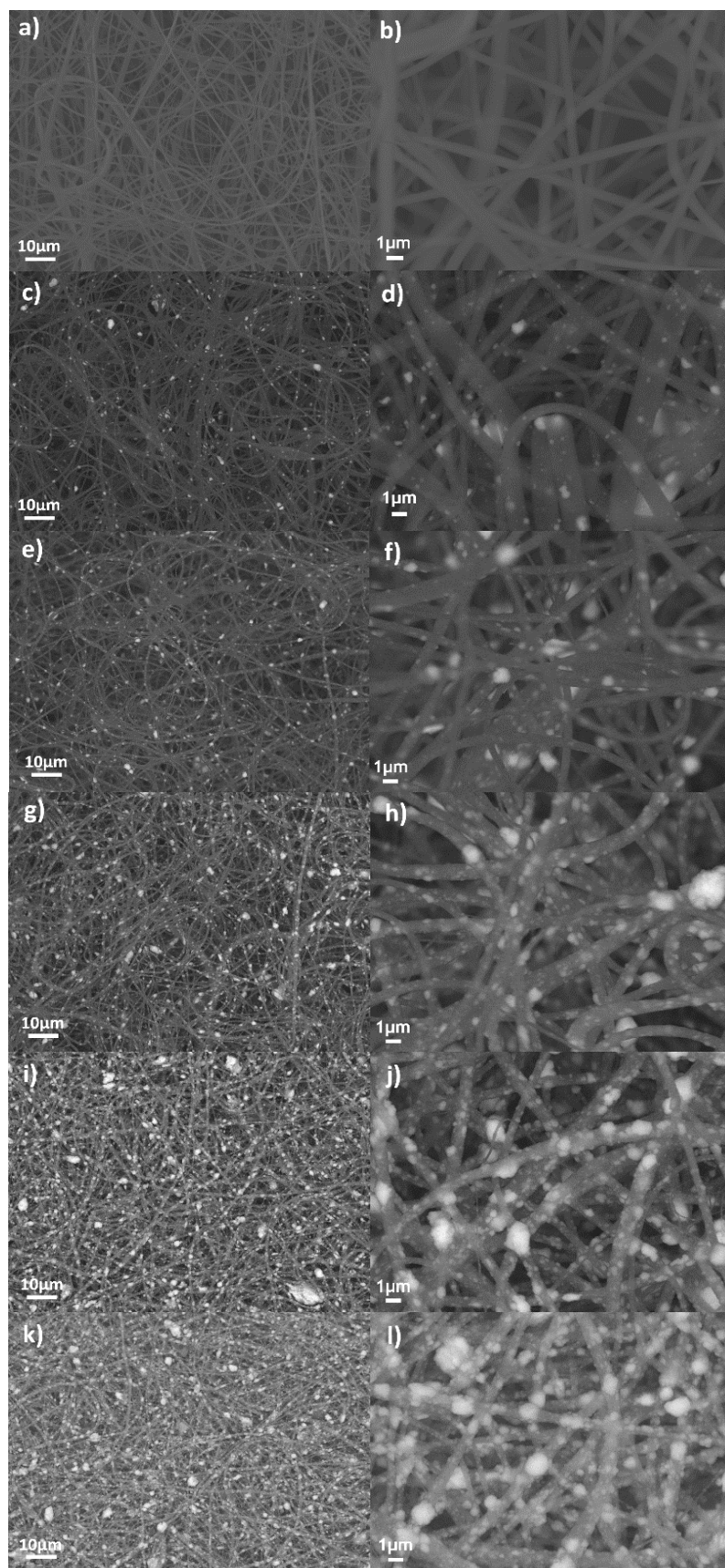


Figura 16. Micrografías SEM de las nanofibras fabricadas a diferentes magnificaciones (a, b) AC, (c, d) ZnS10/AC, (e, f) ZnS20/AC, (g, h) ZnS30/AC, (i, j) ZnS40/AC, (k, l) ZnS50/AC

Por último, la figura 16 j) y k) muestra la nanofibra ZnS50/AC, Estas micrografías representan nanofibras con la carga más alta de ZnS fabricadas. Las partículas de ZnS cubren casi toda la superficie de las fibras, formando una capa casi continua de nanopartículas. La estructura de las nanofibras está significativamente afectada, con una rugosidad superficial extrema y posibles puntos de fusión entre las fibras debido a la alta densidad de partículas.

Las micrografías SEM indican que las nanofibras fabricadas mediante electrohilado tienen una morfología uniforme y diámetros consistentes. La carga de ZnS afecta significativamente la superficie de las fibras, aumentando la rugosidad y la presencia de aglomerados a medida que aumenta la concentración de ZnS. Las imágenes muestran una buena dispersión inicial de las nanopartículas, que se agrupan más densamente a concentraciones más altas, lo que puede influir en las propiedades fotocatalíticas y mecánicas de las nanofibras.

Se realizó un análisis de la morfología más detallado con el uso de microscopía electrónica de transmisión (TEM), como se muestra en la Figura 17, se puede observar un análisis más preciso de la distribución y los aglomerados de las nanopartículas de ZnS en las nanofibras fabricadas, en la imagen a) podemos observar la micrografía TEM correspondiente a la nanofibra AC, en la cual se muestra una estructura fibrosa continua y sin presencia de nanopartículas. La superficie es homogénea y sin defectos, lo que indica una buena calidad en la producción de las nanofibras.

En la imagen b), c), d), e) y f) podemos ver las nanofibras ZnS10/AC, ZnS20/AC, ZnS30/AC, ZnS40/AC y ZnS50/AC respectivamente, las cuales muestran un incremento progresivo en la cantidad de nanopartículas de ZnS a medida que aumenta la concentración de ZnS utilizada en la fabricación.

En este patrón de distribución se puede observar que la incorporación de mayores cantidades de ZnS durante el proceso de electrohilado resulta en una mayor tendencia a la aparición de aglomerados y posibles discontinuidades. Estas aglomeraciones y discontinuidades pueden tener un impacto significativo en el rendimiento del material en la fotodegradación, ya que interfieren en el contacto óptimo entre el catalizador y el colorante.

La presencia de aglomerados puede crear áreas de ineficiencia, reduciendo así la superficie activa disponible para las reacciones fotocatalíticas. Además, las discontinuidades en la estructura de las nanofibras afectan a la integridad mecánica del material y su estabilidad durante los procesos de fotodegradación.

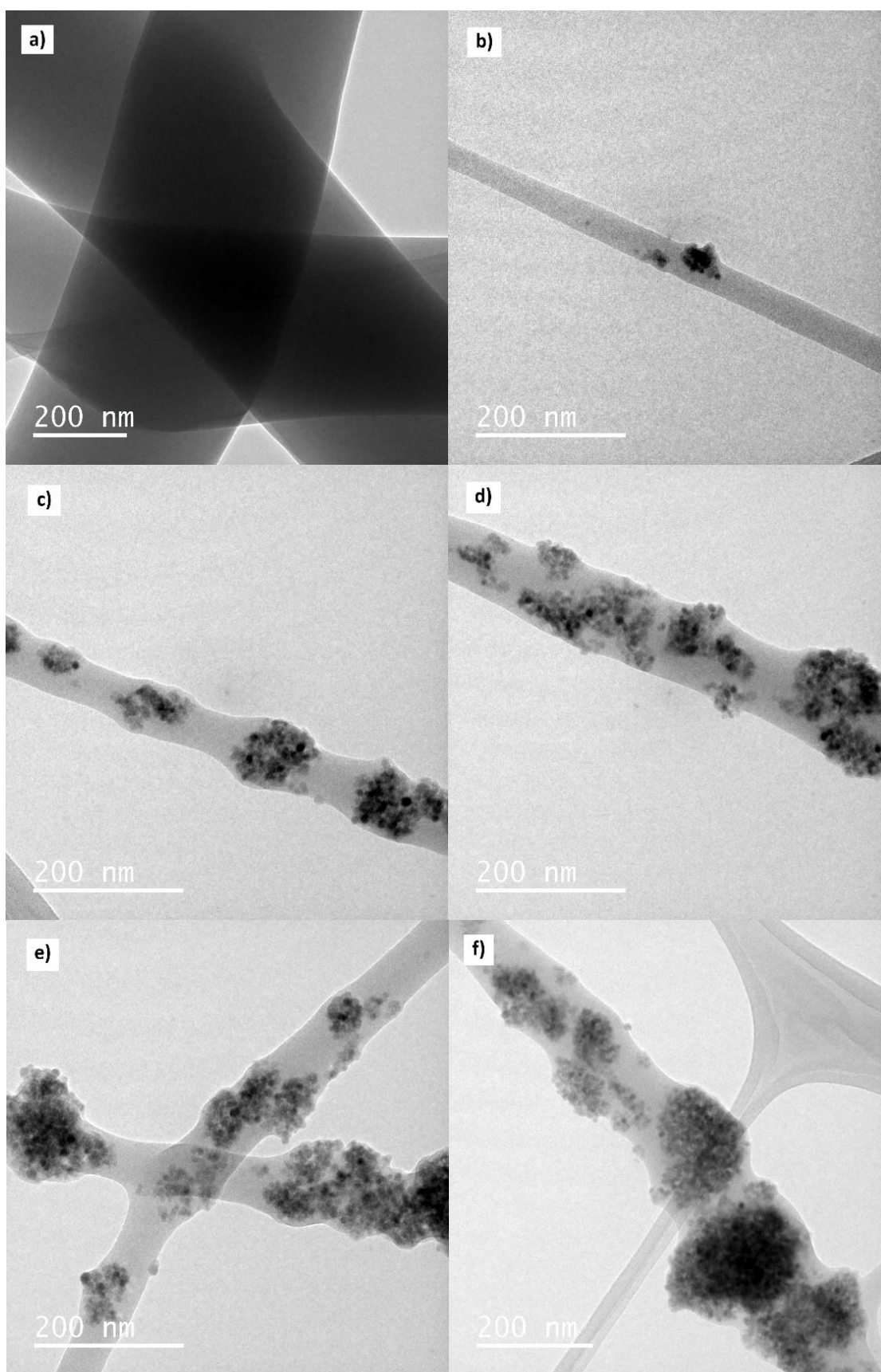


Figura 17. Micrografías TEM de las nanofibras fabricadas (a) AC, (b) ZnS10/AC, (c) ZnS20/AC, (d) ZnS30/AC, (e) ZnS40/AC, (f) ZnS50/AC

Los histogramas presentados en la figura 18 muestran la distribución del diámetro de las nanofibras fabricadas con diferentes concentraciones de ZnS. Cada histograma representa la frecuencia de los diámetros de las nanofibras, proporcionando una visión clara de cómo la incorporación de ZnS afecta las dimensiones de las fibras.

El histograma de las nanofibras de acetato de celulosa (AC) muestra una distribución de diámetros con un promedio de 830.24 nm. La distribución es relativamente amplia, con diámetros que varían desde aproximadamente 250 nm hasta más de 2000 nm. La mayoría de las nanofibras tienen diámetros en el rango de 500 a 1000 nm, lo que indica una variabilidad significativa en el tamaño de las fibras cuando no se incorporan nanopartículas de ZnS.

Para la nanofibra ZnS10/AC el diámetro promedio disminuye a 693.78 nm. La distribución de diámetros es más estrecha en comparación con las nanofibras puras, con la mayoría de los diámetros concentrados entre 250 y 1000 nm. Esto sugiere que la incorporación de ZnS en bajas concentraciones ayuda a controlar mejor el tamaño de las nanofibras, reduciendo la variabilidad en los diámetros.

En el caso de las nanofibra ZnS20/AC, el diámetro promedio sigue disminuyendo a 655.56 nm. La distribución se vuelve aún más estrecha, con la mayoría de las fibras teniendo diámetros entre 250 y 1200 nm.

Las nanofibra ZnS30/AC presenta un diámetro promedio de 647.36 nm. La distribución de los diámetros sigue siendo bastante estrecha, esto puede ser un indicio de que, a medida que aumenta la concentración de ZnS, las nanofibras tienden a engrosarse ligeramente debido a la mayor carga de nanopartículas.

El histograma de la nanofibra ZnS40/AC muestra un diámetro promedio de 727.85 nm. La distribución es más amplia que en las muestras anteriores, con diámetros que van desde aproximadamente 250 nm hasta más de 1500 nm. La mayor variabilidad en los diámetros sugiere que a concentraciones más altas de ZnS, las nanofibras pueden empezar a aglomerarse más, lo que afecta la uniformidad del tamaño de las fibras.

Finalmente, la nanofibra ZnS50/AC tiene un diámetro promedio de 738.12 nm. La distribución de los diámetros es similar a la observada en ZnS40/AC, con una amplia variabilidad que va desde aproximadamente 250 nm hasta casi 2000 nm. Esto confirma que a concentraciones muy altas de ZnS, la uniformidad en el diámetro de las nanofibras se ve comprometida. Los histogramas indican que la incorporación de ZnS en las nanofibras de acetato de celulosa afecta significativamente el diámetro y la

uniformidad de las fibras. A bajas y medias concentraciones de ZnS, las nanofibras tienden a ser más uniformes y con diámetros menores en comparación con las nanofibras puras.

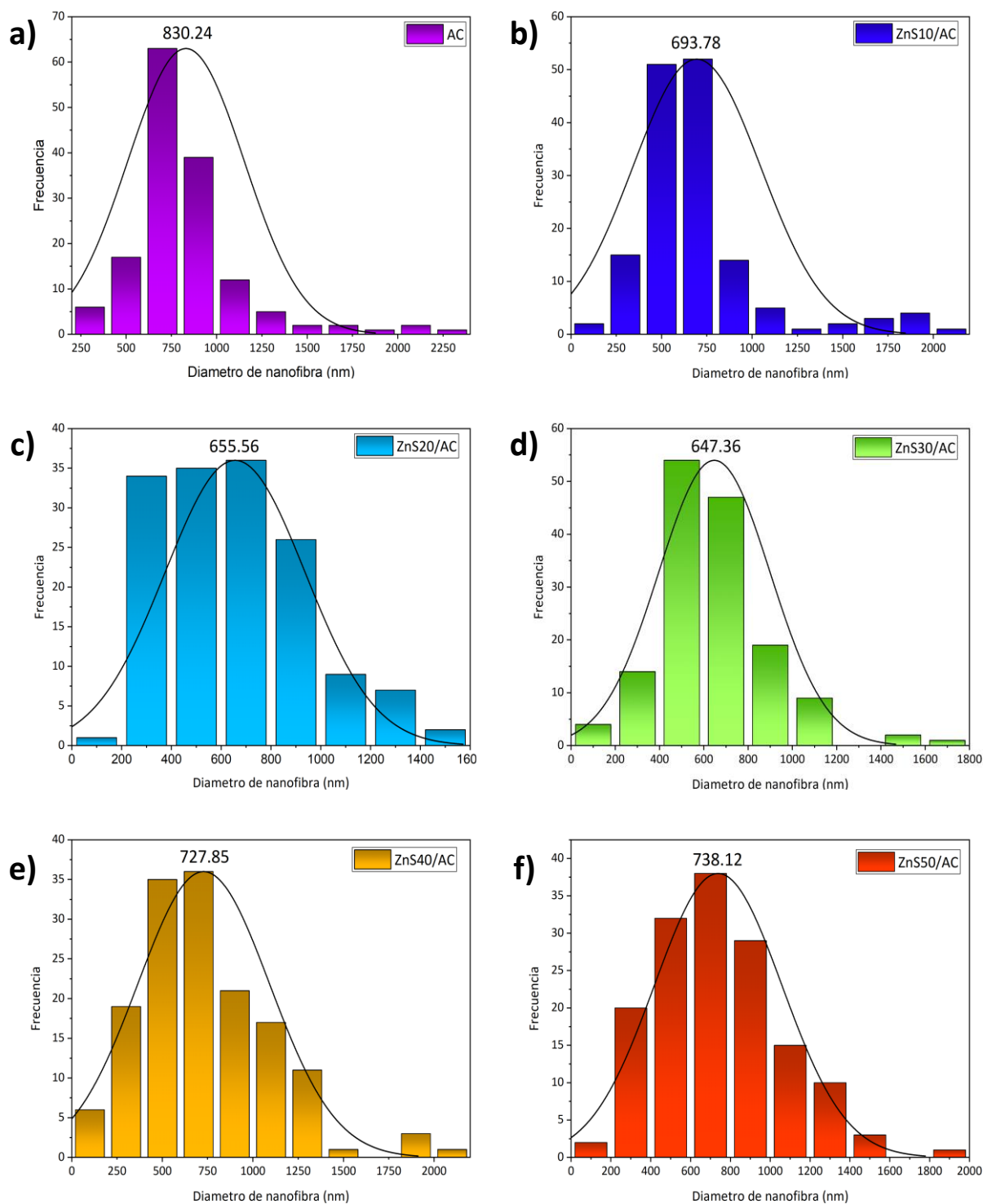


Figura 18. Histogramas de diámetro de las nanofibras fabricadas (a) AC, (b) ZnS10/AC, (c) ZnS20/AC, (d) ZnS30/AC, (e) ZnS40/AC, (f) ZnS50/AC

3.6 Análisis térmico de las nanofibras ZnS/AC

Por medio de un análisis termogravimétrico (TGA) se analizaron las nanofibras compuestas fabricadas. Las curvas TGA, mostradas en la Figura 19, proporcionan información sobre la estabilidad térmica y la composición de las nanofibras al medir la pérdida de peso en función de la temperatura. La curva TGA de la nanofibra pura de AC revela una pérdida de peso significativa que comienza alrededor de los 300°C y se estabiliza cerca de los 400°C. Esta pérdida de peso corresponde a la descomposición térmica del acetato de celulosa. La fibra pura alcanza un peso residual cercano a cero, indicando una completa descomposición del material orgánico.

En el caso de la nanofibra ZnS10/AC se observa un patrón similar al de las nanofibras puras de AC, con una pérdida de peso significativa que también comienza alrededor de los 300°C y se estabiliza cerca de los 400°C. Sin embargo, estas nanofibras tienen un peso residual ligeramente mayor después de la descomposición térmica, lo cual se atribuye a la presencia de ZnS, que no se descompone a estas temperaturas.

Para la nanofibra ZnS20/AC, la curva TGA muestra una pérdida de peso inicial similar, comenzando alrededor de los 300°C. La estabilización ocurre ligeramente después de los 400°C, con un peso residual mayor en comparación con ZnS10/AC, lo que indica una mayor cantidad de ZnS en las fibras.

La nanofibra ZnS30/AC presenta una curva TGA similar, con la pérdida de peso comenzando alrededor de los 300°C y estabilizándose después de los 400°C. El peso residual sigue aumentando, correspondiente a la mayor carga de ZnS en las nanofibras.

En la nanofibra ZnS40/AC, la curva TGA muestra una mayor estabilidad térmica con una pérdida de peso que comienza alrededor de los 300°C, pero se extiende hasta cerca de los 450°C antes de estabilizarse. El peso residual es aún mayor, reflejando la mayor cantidad de ZnS presente en las fibras.

Finalmente, la nanofibra ZnS50/AC muestra la mayor estabilidad térmica. La pérdida de peso comienza alrededor de los 300°C y se extiende más allá de los 450°C. El peso residual es el más alto entre todas las muestras, indicando una alta carga de ZnS que no se descompone a estas temperaturas. El análisis TGA realizado revela que la incorporación de ZnS en las nanofibras de acetato de celulosa mejora su estabilidad térmica. Las nanofibras con mayores concentraciones de ZnS muestran una menor pérdida de peso y una mayor cantidad de residuo después de la descomposición térmica, lo que indica que el ZnS proporciona

una mayor resistencia a la descomposición térmica de las nanofibras. Estos resultados sugieren que la adición de ZnS no solo aporta propiedades fotocatalíticas, sino que también mejora la estabilidad térmica de las nanofibras compuestas.

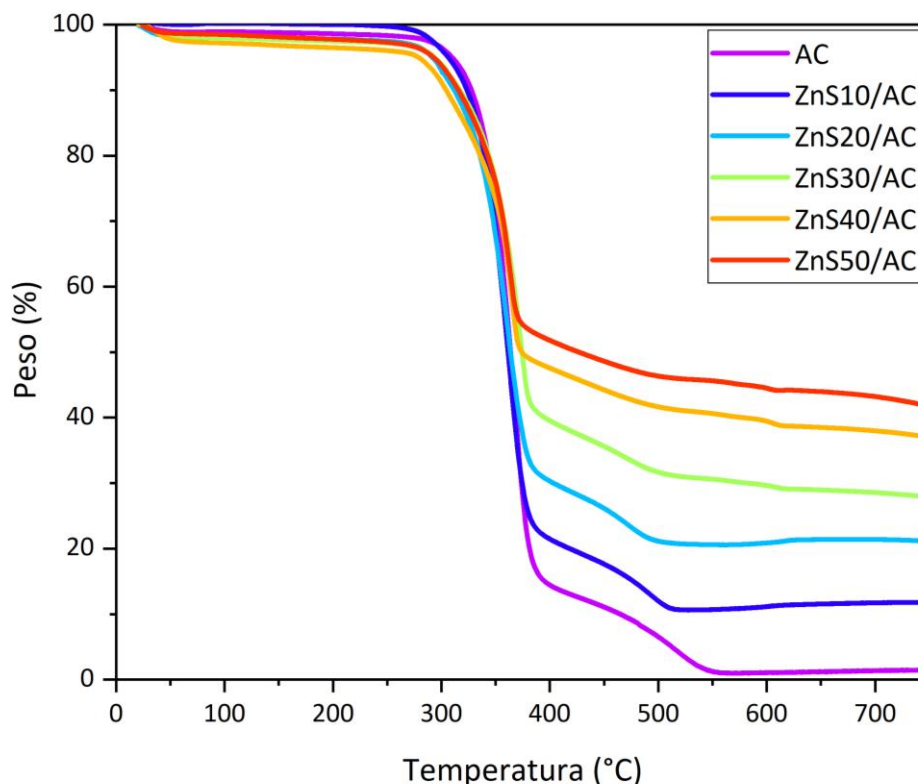


Figura 19. Termograma de descomposición de las nanofibras fabricadas

3.7 Actividad fotocatalítica de las nanofibras ZnS/AC

Se analizó la eficiencia de fotodegradación del colorante azul de metileno utilizando nanofibras de acetato de celulosa (AC) y nanofibras compuestas con diferentes concentraciones de ZnS (ZnS10/AC, ZnS20/AC, ZnS30/AC, ZnS40/AC y ZnS50/AC), el cual se muestra en la Figura 20. Las curvas representan la concentración de colorante remanente en función del tiempo bajo irradiación de luz ultravioleta. Las nanofibras puras de acetato de celulosa (AC) muestran una baja eficiencia de fotodegradación del azul de metileno, con una reducción mínima en la concentración del colorante a lo largo del tiempo. Esto indica que el acetato de celulosa por sí solo no es efectivo como fotocatalizador. Por otro lado, las nanofibras que contienen ZnS presentan una notable mejora en la eficiencia de fotodegradación. Desde las primeras etapas del proceso, se observa una disminución significativa en la concentración del colorante. Entre las diferentes concentraciones de ZnS, se destaca que la nanofibra ZnS10/AC, a pesar de tener una menor

cantidad de nanopartículas en su estructura, no presenta resultados de fotodegradación muy diferentes a los observados con la nanofibra ZnS50/AC, que contiene la mayor cantidad de nanopartículas de ZnS.

Los resultados obtenidos de ZnS10/AC y ZnS50/AC son bastante similares, lo que sugiere que una baja concentración de ZnS es suficiente para alcanzar una alta eficiencia de fotodegradación. Esto puede deberse a que una distribución uniforme y efectiva de las nanopartículas en la matriz de las nanofibras maximiza la superficie activa disponible para la reacción fotocatalítica, mientras que una concentración excesivamente alta podría causar aglomeraciones que disminuyen la superficie activa disponible y, por lo tanto, la eficiencia del proceso.

Las nanofibras con concentraciones intermedias de ZnS (ZnS20/AC, ZnS30/AC y ZnS40/AC) también muestran una alta eficiencia de fotodegradación, reduciendo la concentración del colorante de manera significativa en comparación con las fibras puras de AC. Sin embargo, la diferencia en la eficiencia de fotodegradación entre estas concentraciones intermedias y las nanofibras con las concentraciones extremas (ZnS10/AC y ZnS50/AC) no es significativa, lo que sugiere que una cierta cantidad de ZnS es suficiente para alcanzar una alta eficiencia sin necesidad de aumentar excesivamente la concentración.

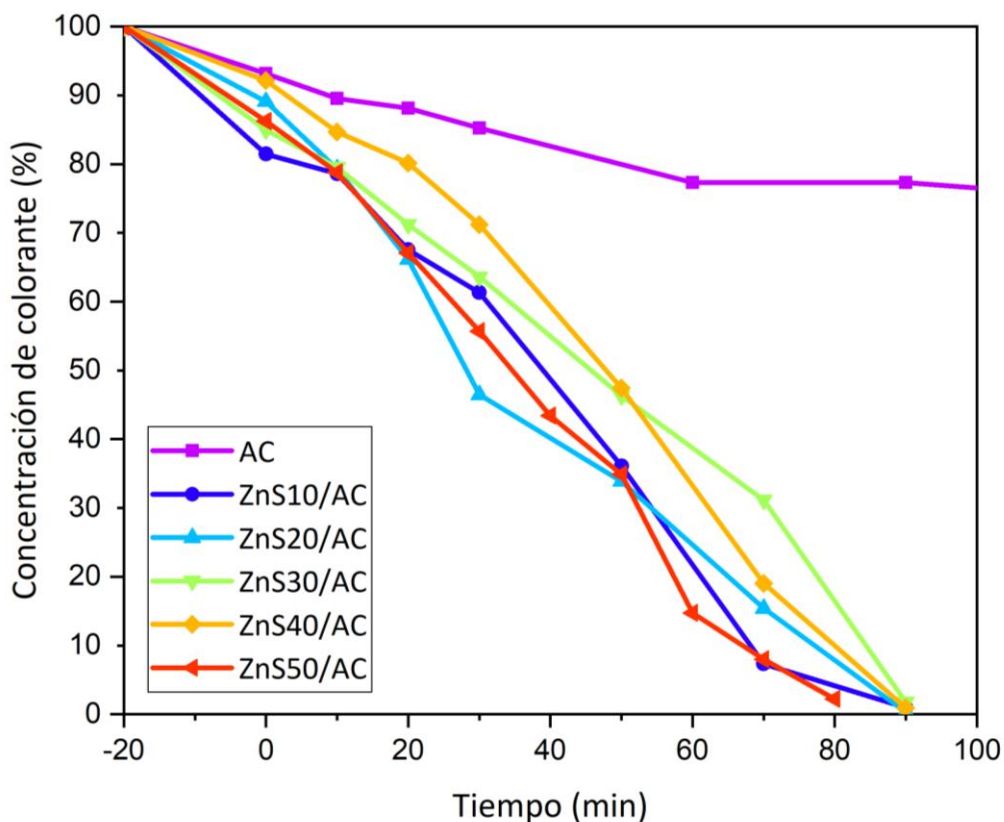


Figura 20. Curvas de fotodegradación del colorante azul de metileno utilizando las nanofibras fabricadas

3.8 Análisis de estabilidad de las nanofibras ZnS/AC

Se realizó un estudio de estabilidad de la nanofibra ZnS10/AC en la fotodegradación del colorante azul de metileno. Los resultados, que se muestran en la Figura 21, se expresan en términos del porcentaje de degradación del colorante a lo largo de cuatro ciclos fotocatalíticos consecutivos.

En el primer ciclo, la nanofibra ZnS10/AC muestra una eficiencia de degradación del colorante del 100%, indicando una alta actividad fotocatalítica inicial.

En el segundo ciclo, la eficiencia de degradación disminuye ligeramente al 95%, lo que sugiere una leve pérdida de actividad fotocatalítica, posiblemente debido a la saturación de sitios activos o a la formación de productos intermedios que pueden inhibir la actividad.

En el tercer ciclo, la eficiencia de degradación se reduce al 90%. Esta disminución adicional puede deberse a una mayor acumulación de productos de degradación en la superficie de la nanofibra, que pueden bloquear los sitios activos y reducir la capacidad de la fibra para interactuar con el colorante.

En el cuarto ciclo, la eficiencia de degradación alcanza el 89%, mostrando una estabilidad relativa en comparación con el tercer ciclo. Aunque hay una reducción en la eficiencia fotocatalítica en comparación con el primer ciclo, la nanofibra ZnS10/AC mantiene una alta actividad fotocatalítica incluso después de múltiples usos. Estos resultados indican que la nanofibra ZnS10/AC es reutilizable y conserva una buena parte de su actividad fotocatalítica a lo largo de varios ciclos de uso. La ligera disminución en la eficiencia puede ser atribuida a factores como la saturación de sitios activos y la acumulación de productos de degradación, pero la fibra sigue siendo efectiva en la degradación del colorante azul de metileno después de varios ciclos.

En resumen, el estudio de reutilización demuestra que la nanofibra ZnS10/AC, a pesar de tener una concentración baja de nanopartículas de ZnS, es capaz de mantener una alta eficiencia fotocatalítica en la degradación del colorante azul de metileno a lo largo de múltiples ciclos de uso. Este rendimiento sostenido sugiere que la estructura y distribución de las nanopartículas dentro de la matriz de la nanofibra son lo suficientemente estables y efectivas para resistir el desgaste con el tiempo. Además, la capacidad de la nanofibra ZnS10/AC para mantener su eficacia a lo largo de repetidos ciclos de fotodegradación subraya su potencial como un material fotocatalítico duradero y reutilizable, lo cual es crucial para aplicaciones prácticas en la descontaminación del agua.

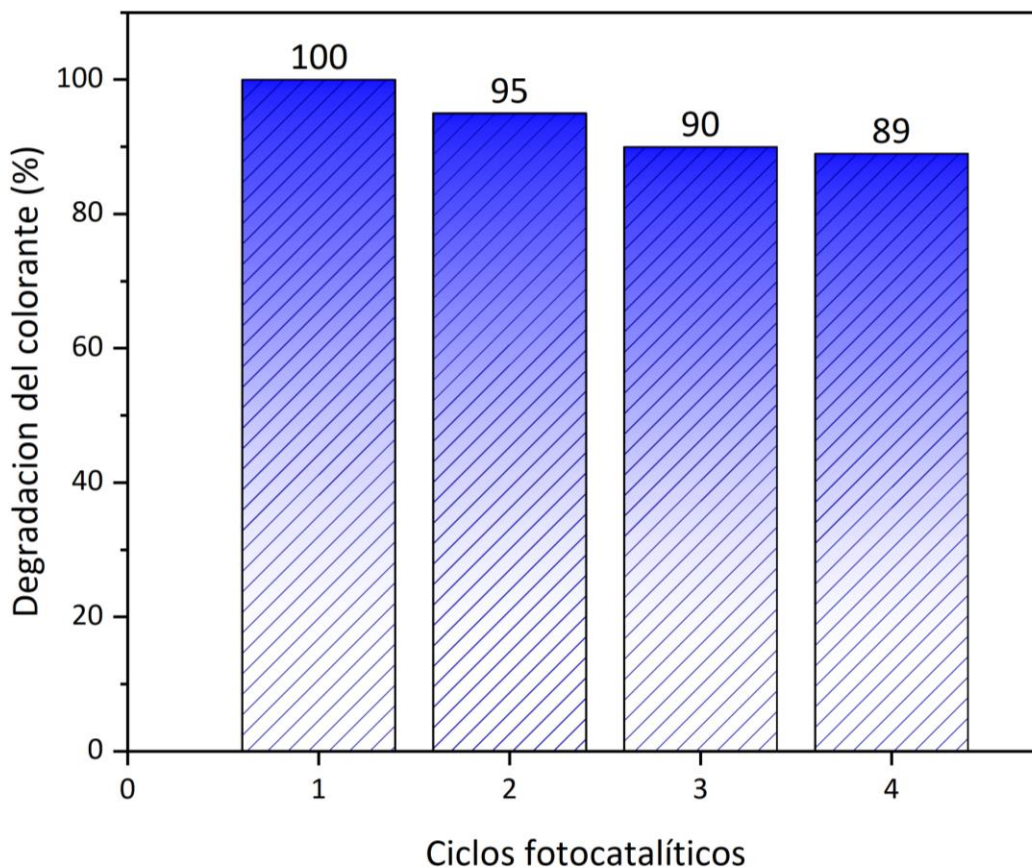


Figura 21. Estabilidad fotocatalítica de la nanofibra ZnS10/AC

3.9 Análisis de toxicidad de las nanofibras ZnS/AC

Para analizar la toxicidad de las nanofibras fabricadas, se realizó un ensayo de viabilidad celular de Resazurina en fibroblastos, obteniendo resultados interesantes presentados en la Figura 22. Con el objetivo de evaluar la toxicidad de las nanofibras de acetato de celulosa (AC) y las nanofibras compuestas con diferentes concentraciones de ZnS a lo largo de tres periodos de tiempo: 24, 48 y 72 horas.

A las 24 horas, todas las muestras muestran una alta viabilidad celular, con porcentajes superiores al 100%. La nanofibra compuesta solo de AC y las nanofibras con diferentes concentraciones de ZnS no parecen tener un efecto citotóxico significativo en este punto de tiempo. De hecho, las viabilidades celulares superan el 140% en todos los casos, lo que sugiere una posible proliferación celular estimulada por las nanofibras. A las 48 horas, se observa una disminución en la viabilidad celular para todas las muestras. La nanofibra compuesta de AC muestra una viabilidad celular de alrededor del 80%, mientras que las nanofibras con ZnS tienen viabilidades que varían entre el 70% y el 100%. La muestra ZnS30/AC muestra

la menor viabilidad en este punto, mientras que las muestras ZnS10/AC, ZnS20/AC, ZnS40/AC y ZnS50/AC mantienen una viabilidad ligeramente superior, alrededor del 90%. Esta disminución en la viabilidad celular puede deberse a la acumulación de productos de degradación o al estrés celular inducido por la presencia prolongada de las nanofibras. A las 72 horas, se observa una recuperación parcial en la viabilidad celular en todas las muestras. La nanofibra solo compuesta por AC muestra una viabilidad cercana al 120%, indicando una notable recuperación y posible proliferación celular.

Las nanofibras con ZnS también muestran una mejora en la viabilidad celular, con valores entre el 110% y el 120%. Las muestras con mayores concentraciones de ZnS (ZnS40/AC y ZnS50/AC) presentan una viabilidad ligeramente inferior en comparación con las muestras de menor concentración de ZnS, pero aun así mantienen una viabilidad celular alta. El análisis de toxicidad obtenido sugiere que las nanofibras fabricadas, tanto puras como compuestas con diferentes concentraciones de ZnS, no presentan toxicidad en los periodos de tiempo evaluados. Las variaciones en la viabilidad celular a lo largo del tiempo pueden indicar una respuesta celular adaptativa y la capacidad de las células para recuperarse del estrés inicial inducido por las nanofibras. En general, todas las muestras muestran una alta viabilidad celular, lo que indica que las nanofibras de ZnS/AC son biocompatibles y adecuadas para aplicaciones en las que el contacto con células vivas sea necesario.

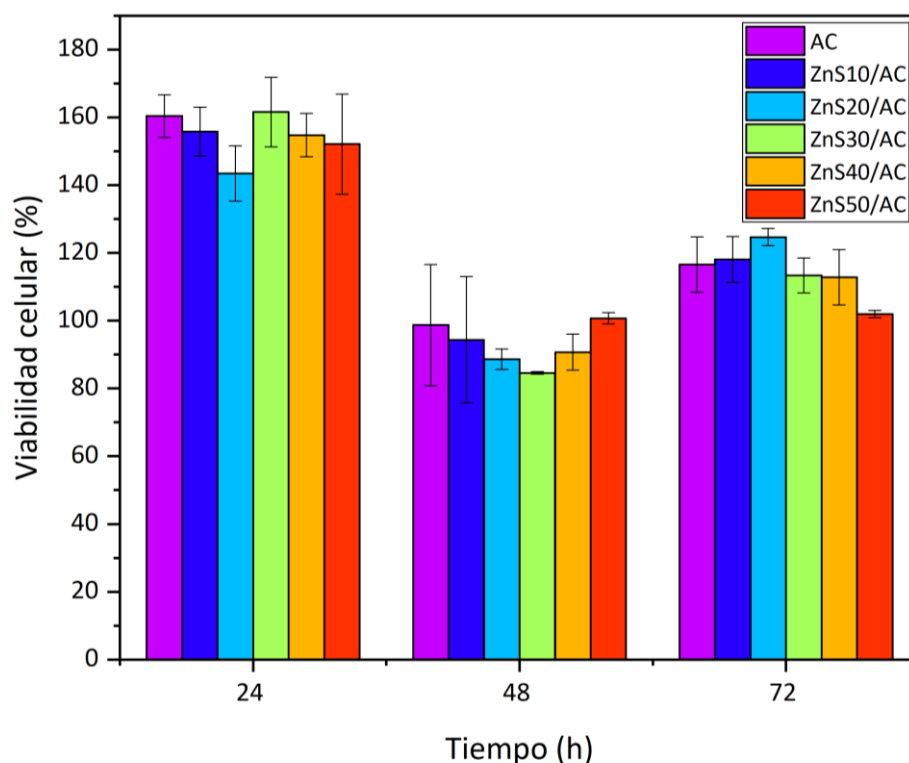


Figura 22. Ensayo de viabilidad celular para las nanofibras fabricadas a 24, 48, 72 horas

Capítulo 4. Discusión

El desarrollo de la investigación para fabricar un nanomaterial compuesto por nanopartículas de ZnS soportadas en AC se obtuvo de manera exitosa, empleando dos metodologías, sulfurización y electrohilado.

Las micrografías SEM y TEM proporcionaron una caracterización detallada de las nanopartículas de ZnS sintetizadas mediante sulfurización. Las imágenes SEM revelaron nanopartículas esféricas con tamaños entre 5 y 15 nm. Las imágenes TEM confirmaron una distribución uniforme y la estructura cristalina de las nanopartículas, mientras que el análisis EDS corroboró la presencia significativa de zinc y azufre.

El análisis por DRX mostró señales características correspondientes a los planos cristalinos de la estructura cúbica del ZnS. La relación entre las señales del ZnS sintetizado y el patrón de referencia sugiere una alta pureza y cristalinidad del material, indicando que el método de sulfurización es efectivo para producir ZnS con una estructura cristalina bien definida.

El estudio realizado para el análisis de absorbancia de las nanopartículas de ZnS reveló una fuerte absorción en la región UV, con un valor de banda prohibida estimado de 3.81 eV, lo cual es consistente con los valores reportados para ZnS. Esta propiedad es concluyente para aplicaciones fotocatalíticas, ya que permite la excitación de electrones bajo irradiación UV.

Las micrografías SEM y TEM de las nanofibras fabricadas revelaron la integración exitosa de las nanopartículas de ZnS en la matriz de acetato de celulosa. A bajas y medias concentraciones de ZnS, las nanofibras fueron más uniformes y con diámetros menores en comparación con las nanofibras puras. Sin embargo, a concentraciones más altas de ZnS, se observó una mayor variabilidad en los diámetros, posiblemente debido a la aglomeración de las nanopartículas. Esto sugiere que, aunque la incorporación de ZnS mejora ciertas propiedades, también introduce complicaciones al momento de controlar la uniformidad de las nanofibras.

El análisis TGA reveló que la incorporación de ZnS en las nanofibras de acetato de celulosa mejora su estabilidad térmica. Las nanofibras con mayores concentraciones de ZnS mostraron una menor pérdida de peso y una mayor cantidad de residuo después de la descomposición térmica, indicando una mayor resistencia a la descomposición térmica proporcionada por el ZnS. Estos resultados sugieren que la adición

de ZnS no solo aporta propiedades fotocatalíticas, sino que también mejora la estabilidad térmica de las nanofibras compuestas.

La eficiencia de fotodegradación del colorante azul de metileno utilizando las nanofibras fabricadas mostró que todas las nanofibras compuestas con ZnS eran significativamente más eficaces que las nanofibras puras de acetato de celulosa. Un resultado destacado fue que la nanofibra ZnS10/AC, a pesar de tener una menor concentración de nanopartículas de ZnS, mostró una eficiencia de fotodegradación comparable a la nanofibra ZnS50/AC. Esto sugiere que una baja concentración de ZnS, bien distribuida, puede ser tan efectiva como una mayor concentración de ZnS en la fotodegradación del colorante, destacando la importancia de la distribución uniforme de las nanopartículas.

El estudio de estabilidad fotocatalítica de la nanofibra ZnS10/AC demostró que mantenía una alta eficiencia a lo largo de varios ciclos de uso. Aunque se observó una ligera disminución en la eficiencia de degradación con cada ciclo, la nanofibra ZnS10/AC mantuvo una actividad significativa después de cuatro ciclos. Esto indica que la nanofibra ZnS10/AC es reutilizable y efectiva para aplicaciones de remediación ambiental.

El ensayo de viabilidad celular mostró que las nanofibras fabricadas, tanto puras como compuestas con diferentes concentraciones de ZnS, no presentan toxicidad. A lo largo de los periodos evaluados (24, 48 y 72 horas), todas las muestras mostraron una alta viabilidad celular. Estos resultados sugieren que las nanofibras de ZnS/AC son biocompatibles y adecuadas para aplicaciones en las que el contacto con células vivas es necesario.

Una limitación de este estudio es la aglomeración de nanopartículas a altas concentraciones de ZnS, que afecta la uniformidad de las nanofibras. Futuras investigaciones podrían centrarse en mejorar la distribución de las nanopartículas mediante modificaciones en los parámetros del proceso de electrohilado.

Capítulo 5. Conclusiones

La presente investigación tuvo como objetivo principal la fabricación de nanofibras compuestas de acetato de celulosa y nanopartículas de sulfuro de zinc (ZnS) para su evaluación en la degradación del colorante azul de metileno. Se propuso la hipótesis de que estas nanofibras permitirían la degradación eficiente del colorante azul de metileno.

Las nanopartículas de ZnS se sintetizaron exitosamente mediante el método de sulfurización, logrando tamaños entre 5 y 15 nm, confirmando su estructura cristalina bien definida a través de caracterizaciones por SEM, TEM, EDS y DRX. El análisis de absorbancia reveló una fuerte absorción en la región UV y se determinó una banda prohibida de aproximadamente 3.81 eV. Posteriormente, se optimizó el proceso de electrohilado para incorporar las nanopartículas en una matriz de acetato de celulosa, obteniendo nanofibras con diferentes concentraciones de ZnS. Las nanofibras se caracterizaron mediante SEM, TEM y TGA. Las micrografías revelaron la integración efectiva de las nanopartículas de ZnS, aunque se observó cierta aglomeración en altas concentraciones de ZnS. Las nanofibras demostraron una mayor estabilidad térmica en comparación con las fibras puras de acetato de celulosa. En cuanto a las propiedades fotocatalíticas, las nanofibras con ZnS mostraron una alta eficiencia en la degradación del colorante azul de metileno. El estudio de reutilización indicó que la nanofibra ZnS10/AC mantenía una alta eficiencia fotocatalítica a lo largo de varios ciclos. Además, los ensayos de viabilidad celular demostraron que las nanofibras no presentaban toxicidad.

En conclusión, la fabricación de nanofibras compuestas de acetato de celulosa y nanopartículas de sulfuro de zinc resultó exitosa y mostró un alto potencial en la degradación del colorante azul de metileno, confirmando la hipótesis planteada.

Literatura citada

- Afsheen, S., Naseer, H., Iqbal, T., Abrar, M., Bashir, A., & Ijaz, M. (2020). Synthesis and characterization of metal sulphide nanoparticles to investigate the effect of nanoparticles on germination of soybean and wheat seeds. *Materials Chemistry and Physics*, 252. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123216>
- Agilent. (2018). UV-Visible / UV-Vis Spectroscopy Basics & FAQs. *Agilent. Chemical Analysis, Life Sciences, and Diagnostics*. <https://www.agilent.com/en/support/molecular-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-spectroscopy/uv-vis-spectroscopy-spectrophotometer-basics>
- Ajormal, F., Moradnia, F., Fardood, S. T., & Ramazani, A. (2020). Zinc Ferrite Nanoparticles in Photo-Degradation of Dye: Mini-Review. *Journal of Chemical Reviews*, 2(2), 90–102. <https://doi.org/10.33945/SAMI/JCR.2020.2.2>
- Al-Abduljabbar, A., & Farooq, I. (2023). Electrospun Polymer Nanofibers: Processing, Properties, and Applications. *Polymers*, 15(1). <https://doi.org/10.3390/polym15010065>
- Almasian, A., Olya, M. E., & Mahmoodi, N. M. (2015). Synthesis of polyacrylonitrile/polyamidoamine composite nanofibers using electrospinning technique and their dye removal capacity. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.027>
- Amna, R., Ali, K., Malik, M. I., & Shamsah, S. I. (2020). A brief review of electrospinning of polymer nanofibers: History and main applications. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 23(3), 151–163. <https://doi.org/10.14447/jnmes.v23i3.a01>
- Anusiya, G., & Jaiganesh, R. (2022). A review on fabrication methods of nanofibers and a special focus on application of cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 4. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100262>
- Barber, D. J. (1984). Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis. *Optica Acta: International Journal of Optics*, 31(8). <https://doi.org/10.1080/713821585>
- Begum, S., Mishra, S. R., & Ahmaruzzaman, M. (2022). Fabrication of ZnO–SnO₂ nanocomposite and its photocatalytic activity for enhanced degradation of Biebrich scarlet. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(58), 87347–87360. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21851-1>
- Bharti, V., Vikrant, K., Goswami, M., Tiwari, H., Sonwani, R. K., Lee, J., Tsang, D. C. W., Kim, K. H., Saeed, M., Kumar, S., Rai, B. N., Giri, B. S., & Singh, R. S. (2019). Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media. *Environmental Research*, 171, 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.01.051>
- Charinpanitkul, T., Chanagul, A., Dutta, J., Rungsardthong, U., & Tanthapanichakoon, W. (2005). Effects of cosurfactant on ZnS nanoparticle synthesis in microemulsion. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(3-4 SPEC. ISS.), 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.02.005>
- Chowdhary, P., Bharagava, R. N., Mishra, S., & Khan, N. (2020). Role of Industries in Water Scarcity and Its Adverse Effects on Environment and Human Health. En *Environmental Concerns and Sustainable Development* (Vol. 1, pp. 235–256). https://doi.org/10.1007/978-981-13-5889-0_12

- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Devi, T. B., Mohanta, D., & Ahmaruzzaman, M. (2019). Biomass derived activated carbon loaded silver nanoparticles: An effective nanocomposites for enhanced solar photocatalysis and antimicrobial activities. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 160–172. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.032>
- Fadil, F., Affandi, N. D. N., Misonon, M. I., Bonnia, N. N., Harun, A. M., & Alam, M. K. (2021). Review on electrospun nanofiber-applied products. *Polymers*, 13(13). <https://doi.org/10.3390/polym13132087>
- Fazli, Y., Pourmortazavi, S. M., Kohsari, I., Karimi, M. S., & Tajdari, M. (2016). Synthesis, characterization and photocatalytic property of nickel sulfide nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(7), 7192–7199. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4683-2>
- Gadore, V., Mishra, S. R., & Ahmaruzzaman, M. (2023). Metal sulphides and their heterojunctions for photocatalytic degradation of organic dyes-A comprehensive review. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(39), 90410–90457. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28753-w>
- Granados, D. A., Velásquez, H. I., & Chejne, F. (2014). Energetic and exergetic evaluation of residual biomass in a torrefaction process. *Energy*, 74, 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.046>
- Gregory, N. W. (1957). Elements of X-Ray Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 79(7), 1773–1774. <https://doi.org/10.1021/ja01564a077>
- Haider, A., Haider, S., & Kang, I. K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165–1188. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>
- Hassan, M. M., & Carr, C. M. (2018). A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209, 201–219. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.043>
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223–2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- Humayun, M., Wang, C., & Luo, W. (2022). Recent Progress in the Synthesis and Applications of Composite Photocatalysts: A Critical Review. *Small Methods*, 6(2). <https://doi.org/10.1002/smt.202101395>
- Jawale, N., Arbuji, S., Umarji, G., Shinde, M., Kale, B., & Rane, S. (2023). Ni loaded SnS₂ hexagonal nanosheets for photocatalytic hydrogen generation via water splitting. *RSC Advances*, 13(4), 2418–2426. <https://doi.org/10.1039/d2ra07954b>
- Kailasa, S., Reddy, M. S. B., Maurya, M. R., Rani, B. G., Rao, K. V., & Sadasivuni, K. K. (2021). Electrospun Nanofibers: Materials, Synthesis Parameters, and Their Role in Sensing Applications.

Macromolecular Materials and Engineering, 306(11).
<https://doi.org/10.1002/mame.202100410>

- Kashinath, L., Namratha, K., Srikantaswamy, S., Vinu, A., & Byrappa, K. (2017). Microwave treated sol-gel synthesis and characterization of hybrid ZnS-RGO composites for efficient photodegradation of dyes. *New Journal of Chemistry*, 41(4), 1723–1735. <https://doi.org/10.1039/c6nj03716j>
- Kulpinski, P. (2005). Cellulose nanofibers prepared by the N-methylmorpholine-N-oxide method. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(4), 1855–1859. <https://doi.org/10.1002/app.22123>
- Kumari, H., Sonia, Suman, Ranga, R., Chahal, S., Devi, S., Sharma, S., Kumar, S., Kumar, P., Kumar, S., Kumar, A., & Parmar, R. (2023). A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 234(6). <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9>
- Kundu, S., Pal, A., & Dikshit, A. K. (2005). UV induced degradation of herbicide 2,4-D: Kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation. *Separation and Purification Technology*, 44(2), 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.12.008>
- La Porta, F. A., Nogueira, A. E., Gracia, L., Pereira, W. S., Botelho, G., Mulinari, T. A., Andrés, J., & Longo, E. (2017). An experimental and theoretical investigation on the optical and photocatalytic properties of ZnS nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 103, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.12.025>
- Labiadh, H., & Hidouri, S. (2017). ZnS quantum dots and their derivatives: Overview on identity, synthesis and challenge into surface modifications for restricted applications ZnS quantum dots and their derivatives. *Journal of King Saud University - Science*, 29(4), 444–450. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2016.12.001>
- Lanjwani, M. F., Tuzen, M., Khuhawar, M. Y., & Saleh, T. A. (2024). Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, 159. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111613>
- Lin, L., Yang, H., & Xu, X. (2022). Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Frontiers in Environmental Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>
- Lu, N., Zhang, M., Jing, X., Zhang, P., Zhu, Y., & Zhang, Z. (2023). Electrospun Semiconductor-Based Nano-Heterostructures for Photocatalytic Energy Conversion and Environmental Remediation: Opportunities and Challenges. *Energy and Environmental Materials*, 6(2). <https://doi.org/10.1002/eem2.12338>
- Mahajan, J., & Jeevanandam, P. (2021). A facile thermal decomposition approach for the synthesis of SiO₂@ZnS core-shell nanoparticles and their application as effective adsorbent for the removal of congo red. *Materials Today Communications*, 26. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102085>
- Maheshwari, K., Agrawal, M., & Gupta, A. B. (2021). Dye Pollution in Water and Wastewater. En *Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment* (Vol. 1, pp. 1–25). https://doi.org/10.1007/978-981-16-2892-4_1

- Majumder, S., Sharif, A., & Hoque, M. E. (2020). Electrospun Cellulose Acetate Nanofiber: Characterization and Applications. En *Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-based Polymers* (Vol. 1, pp. 139–155). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819661-8.00009-3>
- Mashhood Ahmad Khan, & Arsalan Mujahid Ghouri. (2011). Environmental Pollution: Its Effects on Life and Its Remedies. *Researcher World: Journal of Arts, Science & Commerce*, 2(2), 276–285. https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=1981242
- Mazzaglia, A., Scolaro, L. M., Mezzi, A., Kaciulis, S., De Caro, T., Ingo, G. M., & Padeletti, G. (2009). Supramolecular colloidal systems of gold nanoparticles/amphiphilic cyclodextrin: A FE-SEM and XPS investigation of nanostructures assembled onto solid surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(29), 12772–12777. <https://doi.org/10.1021/jp903673x>
- Medeiros, G. B., Lima, F. de A., de Almeida, D. S., Guerra, V. G., & Aguiar, M. L. (2022). Modification and Functionalization of Fibers Formed by Electrospinning: A Review. *Membranes*, 12(9). <https://doi.org/10.3390/membranes12090861>
- Motamedi, A. S., Mirzadeh, H., Hajiesmaeilbaigi, F., Bagheri-Khoulenjani, S., & Shokrgozar, M. A. (2017). Effect of electrospinning parameters on morphological properties of PVDF nanofibrous scaffolds. *Progress in Biomaterials*, 6(3), 113–123. <https://doi.org/10.1007/s40204-017-0071-0>
- Muhd Julkapli, N., Bagheri, S., & Bee Abd Hamid, S. (2014). Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes. *Scientific World Journal*, 2014(1). <https://doi.org/10.1155/2014/692307>
- Nabi, G., Malik, N., & Raza, W. (2020). Degradation effect of temperature variation and dye loading g-C₃N₄ towards organic dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 119. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108050>
- Nicolau, G. D. S., Weber, R. P., Monteiro, S. N., Monsorens, K. C., & Da Silva, A. O. (2022). Influence of solution concentration on recycled polycarbonate nanofibers produced by solution blow-spinning process: A short communication. *Journal of Materials Research and Technology*, 21, 1454–1460. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.09.129>
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
- Palanisamy, V. K., Manoharan, K., Raman, K., & Sundaram, R. (2020). Efficient sunlight-driven photocatalytic behavior of zinc sulfide nanorods towards Rose Bengal degradation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(17), 14795–14809. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04043-w>
- Pathak, D., Sharma, A., Sharma, D. P., & Kumar, V. (2023). A review on electrospun nanofibers for photocatalysis: Upcoming technology for energy and environmental remediation applications. *Applied Surface Science Advances*, 18. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100471>
- Patra, K. (2013). Application of nanotechnology in textile engineering: An overview. *Journal of Engineering and Technology Research*, 5(5), 104–111. <https://doi.org/10.5897/JETR2013.0309>

- Patterson, A. L. (1955). X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 77(7), 2030–2031. <https://doi.org/10.1021/ja01612a110>
- Pereira, M. I. A., Monteiro, C. A. P., de Oliveira, W. F., Santos, B. S., Fontes, A., & Cabral Filho, P. E. (2020). Resazurin-Based Assay to Evaluate Cell Viability After Quantum Dot Interaction. En *Methods in Molecular Biology* (Vol. 2135, pp. 213–221). https://doi.org/10.1007/978-1-0716-0463-2_12
- Persano, L., Camposeo, A., Tekmen, C., & Pisignano, D. (2013). Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(5), 504–520. <https://doi.org/10.1002/mame.201200290>
- Prabhu, P. S., Kathirvel, P., & Ramalingam, H. B. (2018). Synthesis of pure and Cr doped Zinc Sulfide nanoparticles for charge transport layers applications. *Materials Today: Proceedings*, 5(8), 16466–16471. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.05.146>
- Qiu, M., Hu, B., Chen, Z., Yang, H., Zhuang, L., & Wang, X. (2021). Challenges of organic pollutant photocatalysis by biochar-based catalysts. *Biochar*, 3(2), 117–123. <https://doi.org/10.1007/s42773-021-00098-y>
- Quadri, T. W., Fayemi, O. E., Olasunkanmi, L. O., & Ebenso, E. E. (2023). Survey of different electrochemical and analytical techniques for corrosion measurements. En *Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring: Advances, Challenges and Opportunities* (pp. 293–323). <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15783-7.00012-8>
- Quynh Hoa, T. T., Vu, L. Van, Canh, T. D., & Long, N. N. (2009). Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method. *Journal of Physics: Conference Series*, 187. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/187/1/012081>
- Raval, N., Maheshwari, R., Kalyane, D., Youngren-Ortiz, S. R., Chougule, M. B., & Tekade, R. K. (2018). Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development. En *Basic Fundamentals of Drug Delivery* (pp. 369–400). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8>
- Ribba, L. G., Cimadoro, J. D., D'Accorso, N. B., & Goyanes, S. N. (2017). Removal of pollutants using electrospun nanofiber membranes. En *Industrial Applications of Renewable Biomass Products: Past, Present and Future* (Vol. 1, pp. 301–324). https://doi.org/10.1007/978-3-319-61288-1_12
- Rizwan, M., & Gwenin, C. (2021). Nanomaterials in renewable energy: UV-Visible spectroscopy characterization and applications. En *Nano Tools and Devices for Enhanced Renewable Energy* (Vol. 1, pp. 103–120). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821709-2.00017-7>
- Saadatkah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Patience, G. S., & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
- Saeed, K., Khan, I., Gul, T., & Sadiq, M. (2017). Efficient photodegradation of methyl violet dye using TiO₂/Pt and TiO₂/Pd photocatalysts. *Applied Water Science*, 7(7), 3841–3848. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0535-3>

- Sharma, M., Jain, T., Singh, S., & Pandey, O. P. (2012). Photocatalytic degradation of organic dyes under UV-Visible light using capped ZnS nanoparticles. *Solar Energy*, 86(1), 626–633. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.11.006>
- Subramanian, K. S., Janavi, G. J., Marimuthu, S., Kannan, M., Raja, K., Haripriya, S., Jeya, D. S. S., & Moorthy, P. S. (2018). Textbook on Fundamentals and Application of Nanotechnology. En *Tamil Nadu Agricultural University* (1a ed., Vol. 1). ASTRAL INTERNATIONAL PVT.
- Sun, G., Sun, L., Xie, H., & Liu, J. (2016). Electrospinning of nanofibers for energy applications. *Nanomaterials*, 6(7). <https://doi.org/10.3390/nano6070129>
- Tomar, R., Abdala, A. A., Chaudhary, R. G., & Singh, N. B. (2020). Photocatalytic degradation of dyes by nanomaterials. *Materials Today: Proceedings*, 29, 967–973. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.144>
- Tushar, R., & Babita, A. (2013). Transmission Electron Microscopy- An Overview. *International Research Journal for Inventions in Pharmaceutical Sciences*, 1(2), 1–7. https://www.researchgate.net/publication/332104143_review_article_transmission_electron_microscopy-an_overview
- Venmathi Maran, B. A., Jeyachandran, S., & Kimura, M. (2024). A Review on the Electrospinning of Polymer Nanofibers and Its Biomedical Applications. *Journal of Composites Science*, 8(1). <https://doi.org/10.3390/jcs8010032>
- Wang, C., Ao, Y., Wang, P., Zhang, S., Qian, J., & Hou, J. (2010). A simple method for large-scale preparation of ZnS nanoribbon film and its photocatalytic activity for dye degradation. *Applied Surface Science*, 256(13). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.095>
- Weistron. (2018). *Electrospinning Technique*. The Electrospinning process. <https://www.weistron.com/electrospinning-tech/>
- Willerth, S. M. (2019). Electrospun nanofibers for diverse applications. En *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology* (Vol. 1, pp. 275–286). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10417-5>
- Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298–5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>
- Xue, Z., Wang, T., Chen, B., Malkoske, T., Yu, S., & Tang, Y. (2015). Degradation of tetracycline with BiFeO₃ prepared by a simple hydrothermal method. *Materials*, 8(9), 6360–6378. <https://doi.org/10.3390/ma8095310>
- Yang, X., Wang, J., Guo, H., Liu, L., Xu, W., & Duan, G. (2020). Structural design toward functional materials by electrospinning: A review. *E-Polymers*, 20(1), 682–712. <https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0068>
- Yao, S., Li, H., Pang, S., Zhu, B., Zhang, X., & Fatikow, S. (2021). A Review of Computer Microvision-Based Precision Motion Measurement: Principles, Characteristics, and Applications. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 70, 1–28. <https://doi.org/10.1109/TIM.2021.3065436>

Yuan, Y., Guo, R. tang, Hong, L. fei, Ji, X. yin, Li, Z. sheng, Lin, Z. dong, & Pan, W. guo. (2021). Recent advances and perspectives of MoS₂-based materials for photocatalytic dyes degradation: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125836>

Anexos

Anexo A – Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico que utiliza un haz de electrones para escanear la muestra. Los electrones que son retrodispersados, así como aquellos que son expulsados de la región cercana a la superficie del objeto, son detectados y utilizados para crear imágenes de alta resolución. Los electrones retrodispersados son electrones que son reflejados hacia atrás después de interactuar con los átomos en la muestra en un SEM.

Los electrones secundarios son electrones que son emitidos desde la superficie de la muestra cuando es impactada por el haz de electrones primarios en un SEM, estos electrones secundarios tienen energías relativamente bajas, típicamente menos de 50 eV, y se generan como resultado de la ionización de los átomos en la superficie de la muestra debido a la interacción con los electrones primarios.

Una fuente de electrones, también conocida como cañón de electrones, emite electrones que son acelerados por un voltaje aplicado. Lentes magnéticas convergen el flujo de electrones en un haz enfocado, que luego impacta la superficie de la muestra en un punto fino y preciso. El haz de electrones luego escanea la superficie de la muestra en un patrón de rejilla rectangular.

El usuario puede aumentar la magnificación reduciendo el tamaño del área escaneada en la muestra. Los detectores recogen los electrones retrodispersados y secundarios. Las señales correspondientes se miden y los valores se mapean como variaciones en el brillo en la pantalla de imagen. Los electrones secundarios se utilizan con mayor frecuencia como señal de lectura, resaltando la topografía de la superficie de la muestra: las áreas brillantes representan bordes, mientras que las regiones oscuras representan huecos.

Las colisiones con moléculas de gas perturban la señal, por lo que todo el conjunto, en particular la fuente de electrones y el soporte de la muestra, se sella dentro de una cámara especial para mantener el vacío. Además, la cámara protege contra la contaminación, vibraciones o ruido. Dependiendo de la textura y composición de la muestra, los electrones interactúan de manera diferente con ella. Utilizando la información contenida en los electrones reflejados, dispersados, transmitidos o incluso generados de nuevo, se pueden generar imágenes de alta magnificación (Al-Abduljabbar & Farooq, 2023).

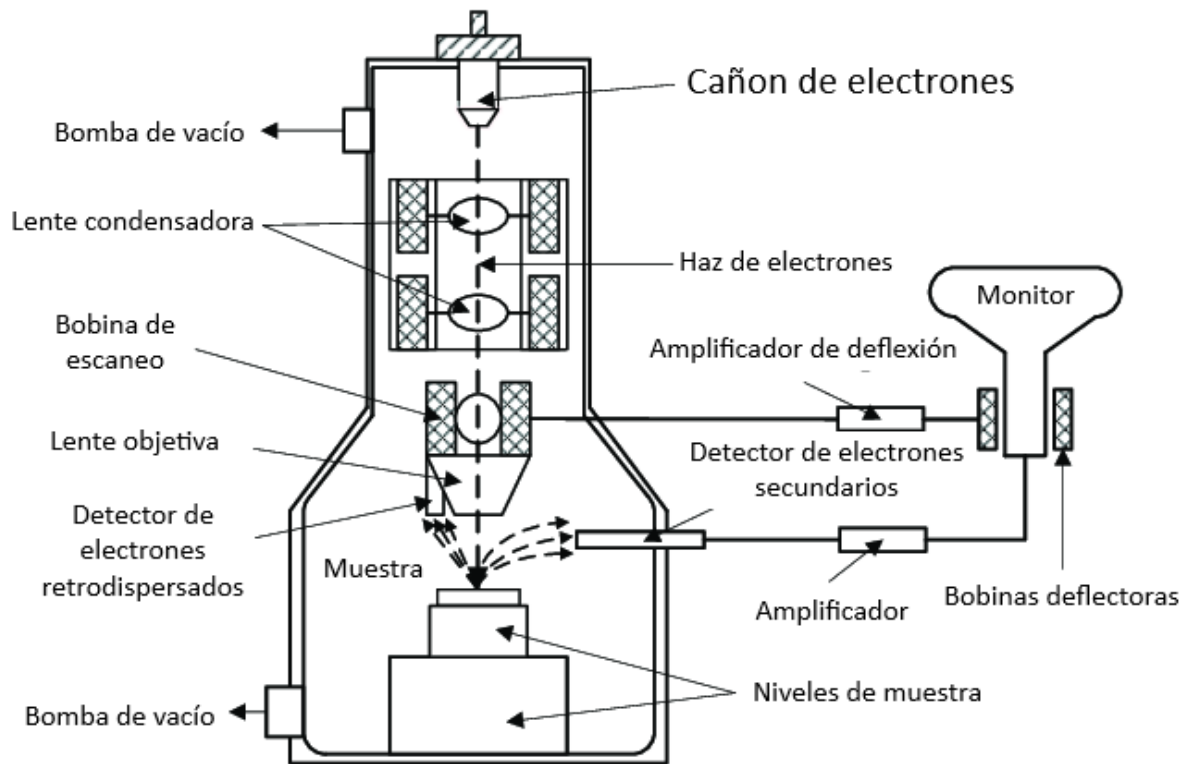


Figura 23. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Yao et al., 2021)

Anexo B – Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de microscopía en la cual un haz de electrones se transmite a través de una muestra ultradelgada, interactuando con la muestra a medida que pasa a través de ella. Se forma una imagen a partir de la interacción de los electrones transmitidos a través de la muestra; la imagen se magnifica y enfoca en un dispositivo de imagen, como una pantalla fluorescente, una capa de película fotográfica o un sensor como una cámara CCD (Subramanian et al., 2018).

El TEM implica un haz de electrones de alto voltaje emitido desde un filamento de tungsteno (cátodo) mediante calentamiento eléctrico; el haz de electrones es atraído hacia un ánodo (lentes magnéticas) y pasa a través de una apertura en el equipo. El haz atraviesa la apertura y se mueve a través de un condensador electromagnético, una lente objetiva, una lente intermedia y una lente proyectora. El haz de electrones enfocado se transmite a través de una muestra muy delgada (de tamaño de 50 nm, semitransparente para los electrones y que lleva información sobre la estructura de la muestra) cargada en una rejilla insertada en el camino y manipulada por un goniómetro. Parte del haz es absorbida, dispersada y transmitida a través de la apertura objetiva y proyectada por la lente proyectora después de ser corregida por las lentes intermedias en la pantalla fluorescente. La imagen se observa con la ayuda de binoculares ópticos adheridos a su ventana de visualización.

La variación espacial en la "imagen" se magnifica luego por una serie de lentes magnéticas hasta que se registra al golpear una pantalla fluorescente o un sensor sensible a la luz, como una cámara CCD (dispositivo de carga acoplada) instalada en el lado o en la parte inferior de la placa fotográfica.

En el TEM, la dispersión de electrones, en lugar de las diferencias en la absorbancia, produce el contraste en la imagen. La dispersión resulta de una interacción entre los átomos de la muestra y los electrones del haz de iluminación. Las nubes de electrones cargadas negativamente alrededor de los núcleos atómicos dispersan los electrones al repelerlos.

Estos efectos aumentan a medida que los electrones pasan más cerca de los átomos de la muestra. Los núcleos de alto número atómico, como en los átomos de metales pesados como el plomo y el uranio, causan una dispersión más amplia. Los microscopios electrónicos de transmisión producen imágenes bidimensionales en blanco y negro (Tushar & Babita, 2013).

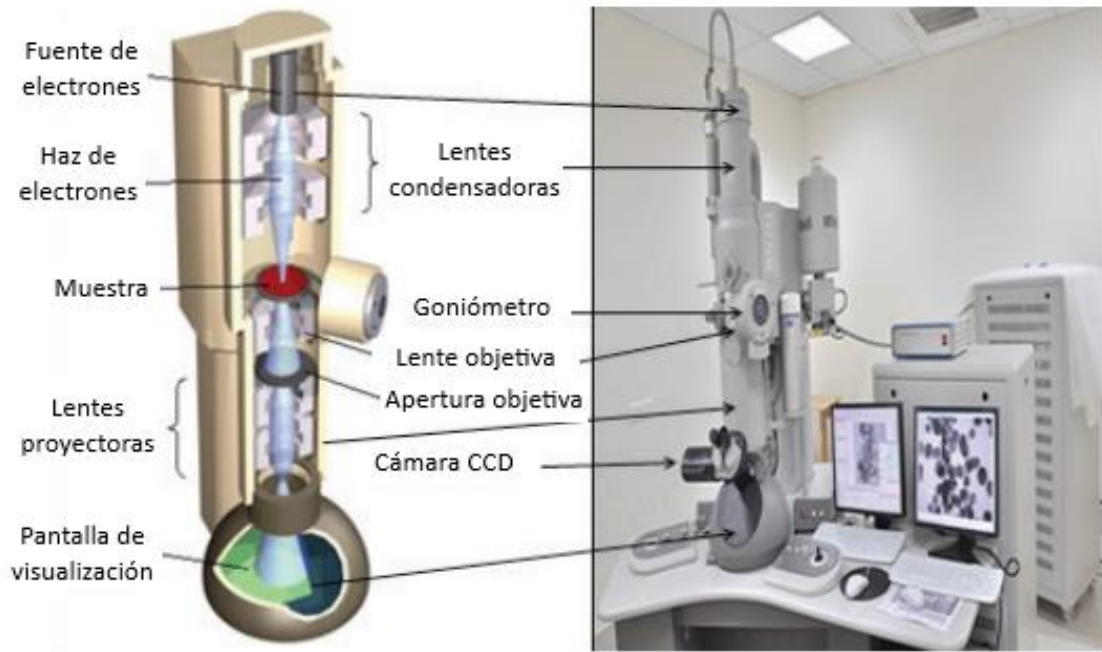


Figura 24. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Subramanian et al., 2018)

Anexo C – Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS), es una técnica microanalítica de rayos X que puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición química de una muestra. En un microscopio electrónico de barrido (SEM) o de transmisión (TEM), un haz de electrones se dirige hacia la muestra. Los electrones del haz interactúan con los átomos de la muestra, produciendo dos tipos de rayos-X, los rayos-X de frenado, también llamados “Continuos”, y los rayos-X característicos.

Un EDS capta los rayos-X y muestra la señal como un espectro que relaciona la intensidad (número de rayos-X) con la energía. Las energías de los rayos-X característicos identifican los elementos de la muestra, y las intensidades de estos picos permiten cuantificar las concentraciones de los elementos (Raval et al., 2018).

Los principios para generar rayos-X y su detección por EDS son los mismos tanto en SEM como en TEM, pero, debido a las diferencias en la construcción de estos microscopios y los voltajes utilizados, hay algunas diferencias en el desempeño de los detectores EDS en cada plataforma. La resolución espacial del análisis EDS en SEM depende del tamaño del volumen de interacción, controlado por el voltaje y el número atómico medio de la muestra (Raval et al., 2018).

EDS es una técnica analítica no destructiva, lo que significa que la muestra puede ser analizada varias veces. Sin embargo, la mayoría de los materiales pueden sufrir algún daño bajo un haz de electrones. No se requiere una preparación especial de la muestra para el análisis cualitativo, más allá de lo necesario para visualizarla en SEM o TEM, pero para el análisis cuantitativo en SEM, la muestra debe ser voluminosa, plana y pulida. Similar a la obtención de imágenes en SEM y STEM, el haz de electrones puede rastrearse sobre un área de la muestra para crear mapas de distribución de elementos por rayos X (Quadri et al., 2023).

Anexo D – Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X se basa en la interferencia constructiva de rayos-X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos-X se generan mediante un tubo de rayos catódicos, se filtran para producir radiación monocromática, se coliman para concentrarlos y se dirigen hacia la muestra.

La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando se cumplen las condiciones de la Ley de Bragg. Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciado de la red en una muestra cristalina. Los rayos-X difractados se detectan, procesan y se cuentan.

Al escanear la muestra a través de un rango de ángulos 2θ , se deben alcanzar todas las posibles direcciones de difracción de la red debido a la orientación aleatoria del material en polvo.

La conversión de los picos de difracción en espaciados “d” permite la identificación del mineral, ya que cada mineral tiene un conjunto único de espaciados “d”. Típicamente, esto se logra mediante la comparación de los espaciados “d” con patrones de referencia estándar (Gregory, 1957).

Todos los métodos de difracción se basan en la generación de rayos X en un tubo de rayos-X. Estos rayos-X se dirigen hacia la muestra y los rayos difractados se recopilan. Un componente clave en todos los métodos de difracción es el ángulo entre los rayos incidentes y los rayos difractados. La difracción en polvo y en cristal único varía en términos de instrumentación más allá de esto (Patterson, 1955).

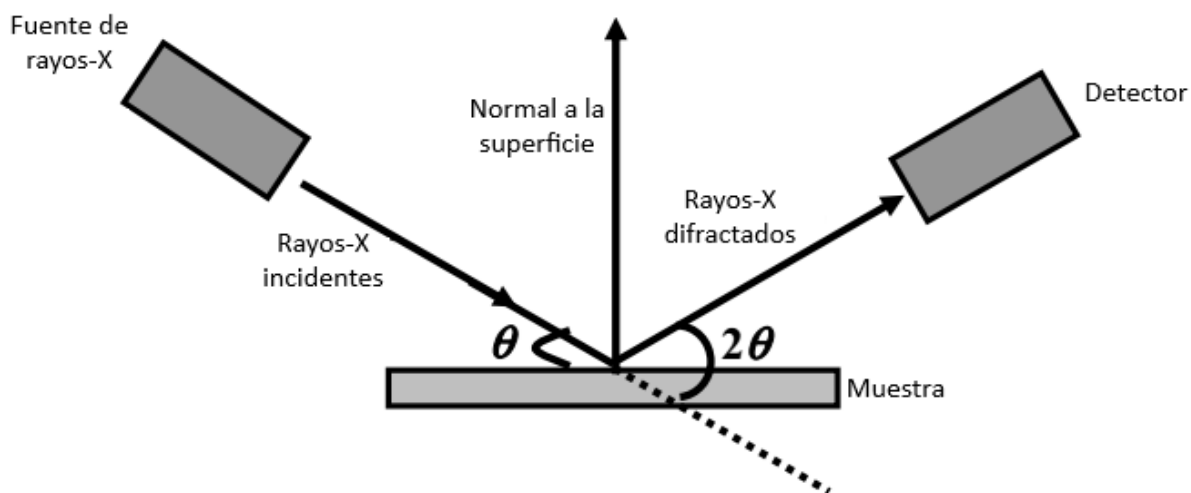


Figura 25. Esquema del principio utilizado en difracción de rayos-X

Anexo E – Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que consiste en monitorear la masa de una sustancia en relación con la temperatura o el tiempo, mientras la muestra se expone a un programa de temperatura controlada en un ambiente controlado. Los analizadores termogravimétricos (TGA) registran y monitorean la masa de la muestra, el tiempo y la temperatura. El programa de temperatura puede abarcar calentamiento, enfriamiento, mantenimientos isotérmicos, o una combinación de estos. El analizador está compuesto por una microbalanza precisa conectada a una bandeja de muestra ubicada dentro de un horno con un programador y controlador de temperatura—termobalanza. La balanza mide la masa de la muestra en un horno cerrado. Conocer el comportamiento de una muestra frente a cambios de temperatura mediante el TGA es importante por varias razones, como determinar la estabilidad térmica, analizar la composición de la muestra, evaluar los procesos de degradación, desarrollar y mejorar materiales, controlar la calidad, caracterizar materiales y estudiar reacciones. Esta información es esencial para diversas aplicaciones industriales y científicas (Saadatkhan et al., 2020).

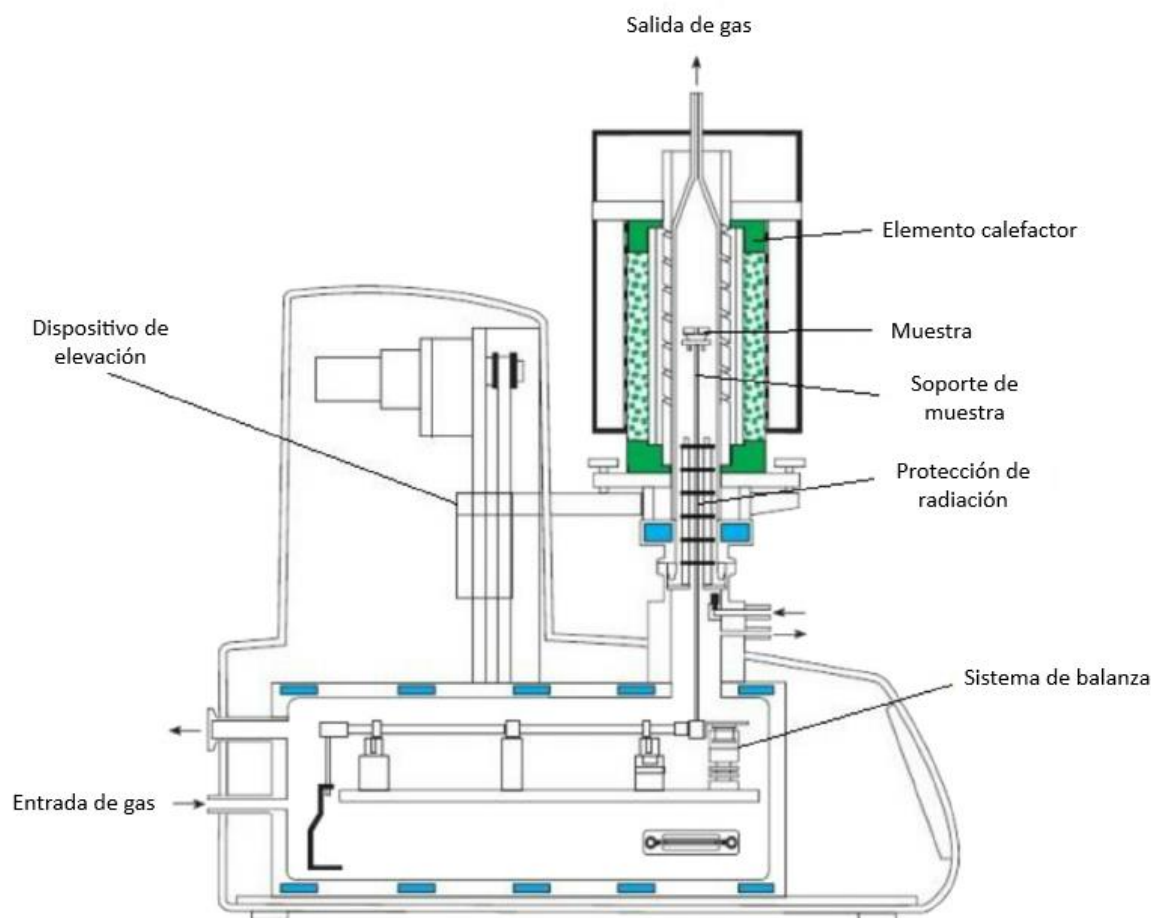


Figura 26. Esquema de un analizador termogravimétrico (TGA) (Granados et al., 2014)

Anexo F – Espectroscopía Ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis) destaca por ser la más sencilla, rápida, sensible, selectiva y confiable para caracterizar diversos tipos de nanomateriales sintetizados, así como para monitorear su interacción y estabilidad. La espectroscopía UV-Visible se basa en la absorción, reflectancia y transmisión de fotones a través de muestras líquidas y sólidas, tanto transparentes como opacas, en la región UV-Visible del espectro electromagnético. Utiliza fotones de luz en el rango de 200 a 400 nm (UV) y de 400 a 800 nm (visible). En esta región, los átomos y moléculas experimentan transiciones electrónicas. La espectroscopía de absorción mide cómo la radiación electromagnética es absorbida en función de la longitud de onda o frecuencia, analizando el haz de luz que atraviesa la muestra.

Los espectros de absorción son característicos del color visible de la muestra. El fundamento de la espectroscopía UV-Visible se basa en la ley de Beer-Lambert, que establece que la absorción de luz depende directamente de la concentración de la muestra y de la longitud del recorrido de la luz en la celda de la muestra. La espectroscopía UV-Visible emplea luz con longitudes de onda entre 200 y 800 nm para estudiar las transiciones electrónicas en una muestra. Durante el análisis, cuando un haz de luz atraviesa la muestra, los átomos y moléculas absorben radiación electromagnética a diferentes longitudes de onda, dependiendo de su estructura y enlaces químicos. Los átomos y moléculas con electrones n o π , o ambos, pueden absorber radiación ultravioleta o visible, lo que excita estos electrones de orbitales más bajos a orbitales más altos. Como la excitación de los electrones depende de su capacidad para absorber radiación electromagnética, la muestra se analiza observando un gráfico de espectro que muestra la relación entre absorbancia y longitud de onda (Rizwan & Gwenin, 2021).

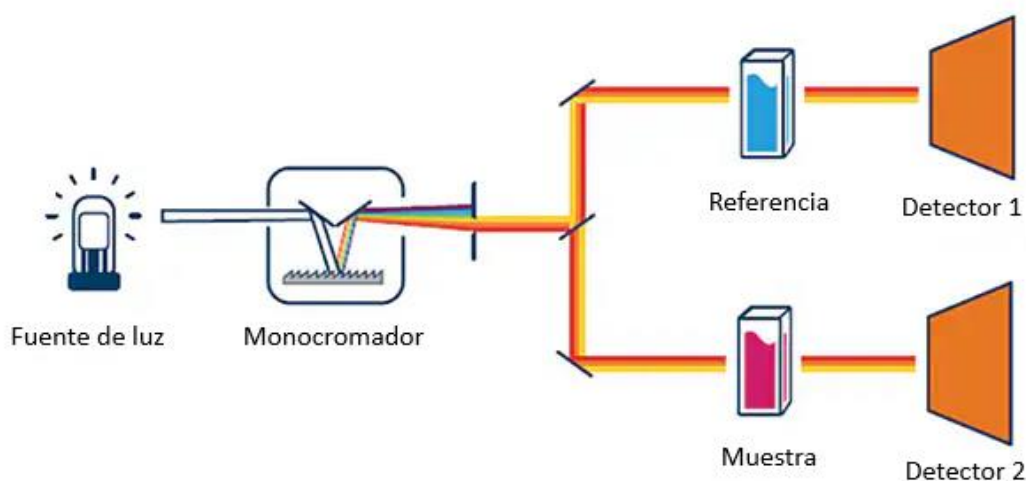


Figura 27. Esquema del principio de la espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) (Agilent, 2018)

Anexo G – Ensayo de viabilidad celular con resazurina

El ensayo de viabilidad celular con resazurina, también conocido como ensayo de reducción de resazurina, es un método *in vitro* ampliamente utilizado para evaluar la citotoxicidad y viabilidad de las células. Este ensayo aprovecha la capacidad de las células vivas para reducir la resazurina, un colorante azul no fluorescente, en resorufina, un compuesto altamente fluorescente y de color rosa. El grado de cambio de color es directamente proporcional al número de células metabólicamente activas, proporcionando una medida cuantitativa de la viabilidad celular. En la práctica, las células se cultivan en una placa de 96 pocillos y se tratan con varias concentraciones de una sustancia de prueba. Después de un período de incubación específico, se añade resazurina a cada pocillo. Las células viables con metabolismo activo reducirán la resazurina a resorufina, provocando un cambio de color que puede ser medido. La absorbancia o fluorescencia de cada pocillo se lee usando un lector de microplacas a longitudes de onda específicas, típicamente 570 nm para absorbancia o 600 nm para fluorescencia. Los datos resultantes pueden ser utilizados para determinar la viabilidad celular relativa en comparación con controles no tratados. Este ensayo es preferido por su simplicidad, sensibilidad y naturaleza no destructiva, permitiendo un monitoreo continuo de la viabilidad celular a lo largo del tiempo. Además, es menos tóxico para las células en comparación con otros ensayos, lo que permite análisis subsecuentes en la misma población celular (Pereira et al., 2020).