FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DISPERSAS SOBRE FIBRAS

Campo técnico de la invención

Esta invención está relacionada con el sector industrial de materiales, particularmente con los métodos para formar sistemas híbridos de la industria textil que incorporan nanotecnología en fibras poliméricas o textiles formando fibras funcionalizadas.

Antecedentes de la invención

La adición de nanopartículas sobre las fibras textiles puede presentar inconvenientes en la dispersión dado que la adición e incorporación es crítica y difícil de conseguir. Teniendo en cuenta los tamaños nanométricos de partículas de óxidos metálicos se tiene una limitación para su dispersión, ya que por su tamaño, poseen una alta energía superficial y una alta tendencia a la aglomeración.

Una de las técnicas más empleadas para obtener un material híbrido, a partir de una fibra textil con nanopartículas, consiste en la inmersión de las fibras en soluciones sol-gel que contienen los precursores de los óxidos metálicos y generan la formación cristalina a través de un proceso de calcinación. En este tratamiento, las fibras sufren fenómenos de degradación, dada su naturaleza orgánica. Por lo tanto, este tipo de solución no resuelve el problema de la dispersión de las nanopartículas.

Otros métodos de fabricación de los materiales híbridos por inmersión incluyen el aprovechamiento del intercambio de las cargas superficiales que tienen algunas fibras poliméricas para promover el anclaje de las nanopartículas desde una solución coloidal. Estas técnicas poseen muchas etapas de fabricación y la necesidad de mantener un control estricto en cada una de ellas. Además, el material fibroso híbrido final puede tener diferentes espesores de recubrimiento de nanopartículas de óxidos metálicos, lo cual puede disminuir la porosidad entre las fibras e incrementar la rigidez.

El artículo científico de Chaorong et al. "*Functionalization of Electrospun Nanofibers of Natural Cotton Cellulose by Cerium Dioxide Nanoparticles for Ultraviolet Protection*" desarrolla un proceso para formar las nanopartículas de óxidos metálicos sobre las fibras. Esta investigación plantea la modificación superficial de las nanofibras de acetato de celulosa con nanopartículas de CeO_2 a través de un tratamiento hidrotérmico. Sin embargo, las nanopartículas que se obtienen son de tamaños superiores a 100 nm y muy poco homogéneas. Por otro lado, se sabe que después de la síntesis de nanopartículas inorgánicas es necesario realizar procesos de calcinado en altas temperaturas para obtener las propiedades cristalinas que definen el comportamiento del material. Generalmente, el tratamiento térmico posterior se realiza a temperaturas que están alrededor de 300 y 800°C, temperaturas en las cuales se obtiene mayor cantidad de material cristalino, evitando la formación de una estructura amorfa. Por ejemplo, el estudio de Mahshid S. et al. "*Synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution*" ([Publicación periódica] // Semicond. Physics, Quantum, Electron. - 2006 - págs. 65-68) propone una síntesis sol-gel y un tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Sin embargo, las temperaturas mínimas en las que es aceptable la cristalinidad se encuentran alrededor de 400 y 600°C. Esto resulta en un proceso significativamente agresivo para las fibras poliméricas, por lo tanto, para el procesamiento de este tipo de material hibrido orgánico-inorgánico es improbable emplear esta metodología.

Otras técnicas existentes para depositar nanopartículas sobre fibras incluyen: manipulación de las fibras durante y después de la inmersión, múltiples inmersiones, tratamiento hidrotérmico o calcinados posteriores, lo que consigue que se degraden las fibras poliméricas. A partir de estas dificultades, el presente desarrollo reduce la cantidad de procesos relacionados con la inmersión de los sustratos fibrosos en las soluciones de nanopartículas, promueve la cristalinidad de las nanopartículas en una sola etapa, sin la necesidad de calcinar, y no afecta notablemente la porosidad entre las fibras.

Descripción breve de la invención

La presente invención hace referencia a un proceso de fabricación de nanopartículas de óxidos metálicos dispersas en un material híbrido fibroso (fibras poliméricas). El proceso para la obtención del material híbrido, es decir la dispersión de las nanopartículas de óxidos metálicos sobre la superficie de las fibras poliméricas, se realiza a través de la combinación de la técnica sol-gel y un tratamiento hidrotérmico en una sola etapa.

Breve descripción de las figuras

FIG. 1 Micrografía SEM del detalle de las nanofibras híbridas obtenidas por la pos-funcionalización de las nanofibras de PAN por sol-gel con composiciones de TiO_2.

FIG. 2 Micrografía SEM del detalle de las nanofibras híbridas obtenidas por la pos-funcionalización de las nanofibras de PAN por sol-gel con composiciones de TiO_2-CeO_2 5%.

FIG. 3 Micrografías TEM de las nanofibras pos-funcionalizadas con sol-gel con composiciones: a) TiO_2 , b) detalle a mayor resolución de las nanofibras con TiO_2 g) TiO_2-CeO_2 5%, h) detalle de nanofibras con TiO_2-CeO_2 5%, i) patrón de difracción de anillos de las nanofibras con sol-gel de TiO_2-CeO_2 5%.

FIG. 4 Micrografía TEM de las nanofibras pos-funcionalizadas con sol-gel con composición TiO_2-CeO_2 5%.

FIG. 5 Difractogramas de las nanofibras pos-funcionalizadas por sol-gel con TiO_2 y en el rango de composiciones de TiO_2-CeO_2.

FIG. 6 Comparación de la degradación fotocatalítica en las nanofibras modificadas con los óxidos metálicos a través de las rutas de procesamiento en las cuales ocurre la modificación desde la formación o la hilatura de la fibra.

Descripción detallada de la invención

La presente invención divulga un método para recubrir fibras con nanopartículas que comprende preparar un gel estable a partir de precursores de nanopartículas, sumergir unas fibras en dicho gel estable y someter a un tratamiento hidrotérmico hasta recubrir las fibras con las nanopartículas.

Para efectos de la presente invención, se entiende por fibras a cualquier conjunto de filamentos o hebras susceptibles de ser usadas para formar hilos y tejidos. Las fibras se seleccionan del grupo de fibras orgánicas naturales, fibras orgánicas sintéticas y fibras inorgánicas y sus combinaciones. Entre las fibras orgánicas naturales se encuentran fibras de origen vegetal, animal, por ejemplo algodón, capoc, lino, yute, cáñamo, ramina, sisal, fibra de coco, piña, lana, seda, vello. Entre las fibras orgánicas sintéticas se encuentran las de composición celulósica (celulosa), polímeros no celulósicos, como por ejemplo proteína, caucho, poliamida alifática, poliamida aromática, poliéster, poliacrilonitrilo PAN, poliuretano, polietileno o polipropileno, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fenol base navolaca, tetrafluoropolietileno, entre otros. Entre las fibras inorgánicas se encuentran metálicas y no metálicas, por ejemplo fibra de vidrio, fibra de carbono, fibras de carbono de PAN, metal, boro, sílice, carburo de sílice, amianto y asbesto, entre otros.

Las fibras pueden ser nanofibras (NFs), microfibras o fibras de mayor tamaño. Las nanofibras pueden presentar un tamaño inferior a 1000 nanómetros, inferior a 500 nanómetros, o inferior a 100 nanómetros, las microfibras un tamaño entre 10,0 y 0,5 micrómetros, y las fibras más grandes un tamaño mayor a 0.5 micrómetros. Las fibras pueden ser obtenidas mediante polimerización interfacial, electrohilado, *forcespinning* o cualquier otra técnica equivalente conocida por una persona medianamente versada en la materia.

Mediante el método divulgado en la presente invención, las fibras descritas anteriormente son modificadas mediante una pos-funcionalización de fibras empleando un proceso que combina un método para la preparación de un gel y un tratamiento hidrotérmico. En el proceso, se modifica una solución polimérica adicionando precursores de óxidos metálicos y sometiendo las fibras a un tratamiento hidrotérmico para promover la cristalinidad de las nanopartículas. El método que se divulga en la presente invención tiene entre sus objetivos modificar fibras que, una vez sometidas al proceso, exhiban morfologías diferentes a las iniciales, dándoles propiedades mejoradas en la absorción de la radiación, protección UV, acción antibacterial, autolimpiante y alta actividad fotocatalítica. Se entiende por "modificar" a recubrir o cubrir parcial o totalmente, tapizar, forrar, etc.

La primera etapa de este proceso consiste en preparar un gel estable mediante cualquier técnica conocida por una persona medianamente versada en la materia. Entre las técnicas para obtener un gel estable está la técnica sol-gel. Para efectos de la presente solicitud, se entiende por "gel estable" a una solución homogénea que no varíe en el tiempo. El no obtener un gel estable podría causar la precipitación de las partículas y por ende no se obtendría una fibra con las características de la presente invención.

La técnica sol-gel es una técnica empleada para la formación de nanopartículas, que comprende bajas temperaturas de proceso, y además puede modificarse fácilmente según las necesidades de síntesis. Aunque el proceso sol-gel puede parecer bastante sencillo, muchas variables influyen en la calidad del producto. Entre ellas se encuentra el precursor del óxido metálico, el solvente empleado, uso de catalizadores ácidos o básicos y agentes complejantes. La química sol-gel involucra las reacciones de hidrólisis y condensación del alcóxido metálico. Además, la síntesis sol-gel promueve pequeños tamaños de partícula y estructuras mesoporosas.

El gel estable presenta un pH inferior a 5, pH entre 4 y 5 o pH entre 3 y 4,5. La acidificación del gel estable se puede realizar mediante la adición de soluciones acuosas ácidas o mediante cualquier otra técnica conocida por una persona medianamente versada en la materia, y tiene como objetivo mantener la estabilidad coloidal de las nanopartículas. Para mejores resultados, la adición de soluciones acuosas ácidas se realiza gota a gota. El gel estable debe presentar un contenido de sólidos entre 0,01% y 5,0 %p/p, entre 0,01% y 2,00%p/p o entre 0,08% y 1,2%p/p. Obtener un gel con pH neutro puede resultar en una pobre estabilidad, mientras que valores de pH ácidos favorecen la estabilidad de los geles y evitan la formación de precipitados.

Es importante aclarar que, en la literatura, los reportes encontrados con la modificación de nanofibras por sol-gel hacen la inmersión de las nanofibras en el gel y posteriormente las lavan con agua destilada y someten a temperatura. En las pruebas preliminares de la presente invención se realizaron dichos procedimientos con resultados desfavorables debido a que no se lograban nanofibras cubiertas de manera uniforme, sino la formación de aglomerados de

tamaños importantes en las nanofibras. El procedimiento empleado en esta invención constituye una nueva vía para la modificación de nanofibras a través del sol-gel, evitando etapas de inmersión y lavados antes del tratamiento hidrotérmico.

El gel estable se realiza a partir de precursores de nanopartículas. Para efectos de la presente invención, los precursores de nanopartículas son alcóxidos metálicos o alcóxidos de metales de transición. Entre los precursores de nanopartículas que son utilizados en la presente invención se encuentran isopropóxido de titanio (TTIP), ortosilicato de tetraetilo (TEOS), etóxido de titanio $Ti(OCH_2CH_3)_4$, acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), butóxido de titanio $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$, tetraisopropóxido de titanio $Ti(OCH(CH_3)CH_2)_4$, di(1-propóxido) de magnesio, tri(2-isopropóxido) de aluminio, y combinaciones de los anteriores con sales de metales de transición como nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrato de cerio ($Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrato de plata ($AgNO_3$) y cloruro de titanio ($TiCl_4$), entre otros. Opcionalmente se agregan aditivos como disolventes, agentes estabilizantes y/o aditivos para controlar pH. Entre los disolventes se encuentran por ejemplo isopropanol, etanol, agua deionizada y acetona, entre otros. Los agentes estabilizantes se seleccionan de acetilacetona, polietilenglicol, propilenglicol, poliacrilamida, etilenglicol, bromuro de cetil trimetilamonio, y hidroximetilcelulosa, entre otros. Entre los posibles aditivos para controlar el pH se encuentra ácido nítrico, ácido acético, ácido clorhídrico, amoniaco, hidróxido de amonio.

Las nanopartículas (NPs) dependen de los precursores utilizados para preparar el gel estable. Para efectos de la presente invención, las nanopartículas son óxidos metálicos (NPsOm) u óxidos de metaloides. Entre las nanopartículas (óxidos metálicos) con las que se pueden modificar las fibras se encuentran: Au_2O_3, Ag_2O_3, Ag_2O, BaO, CaO, CaO_2, Cu_2O, Cu_2O_2, CuO, CoO, CrO, Cr_2O_3, CrO_3, FeO, Fe_2O_3, HgO, KO_2, K_2O_2, MgO, MnO, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_2O_7, Na_2O, Na_2O_2, NiO, Ni_2O_3, PbO, Li_2O, SnO, SnO_2, TiO, Ti_2O_3, TiO_2, SiO_2, SiO, ZnO, ZnO_2, B_2O_3, GeO_2, As_4O_6, Sb_2O_3, Sb_2O_5, TeO_2 y combinación de los anteriores.

Después de sumergir la fibra en el gel estable con los precursores, se realiza un tratamiento hidrotérmico que promueva la cristalinidad de las nanopartículas. El tratamiento hidrotérmico puede ocurrir en cualquier equipo conocido por una persona medianamente

versada en la materia que someta al material (fibra) a temperaturas entre 110 y 210°C. El tratamiento hidrotérmico puede realizarse por ejemplo en una autoclave donde se sumergen las fibras en el gel estable. El tratamiento hidrotérmico se realiza a una velocidad de calentamiento entre 1°C/min y 15°C/min, entre 2°C/min y 8°C/min, y/o entre 5°C/min y 20°C/min, una temperatura entre 110°C y 210°C, una temperatura entre 140°C y 180°C, una temperatura entre 155°C y 170°C, por un tiempo de sostenimiento entre 2 y 48 horas, entre 6 y 24 horas, entre 10 horas y 15 horas. Posteriormente se realiza un enfriamiento que puede realizarse por ejemplo mediante convección natural. Después se sacan las fibras, se hace un lavado con agua destilada y se secan hasta obtener una fibra modificada con nanopartículas. Se entiende por "tratamiento hidrotérmico" a un proceso que involucra un disolvente y temperatura, donde el disolvente generalmente es agua, que puede ser mezclada con alcoholes u otro tipo de solventes.

Tal como se observa en las micrografías SEM (FIG. 1 y FIG. 2) se evidencian superficies bastante heterogéneas debido al crecimiento de las nanopartículas, evidenciando además cómo las nanofibras se ven cubiertas de manera uniforme y confirmando que no hay taponamiento de los poros entre fibras. Esto implica que la nucleación y crecimiento de las nanopartículas se da directamente sobre las nanofibras.

La presente invención puede ser utilizada para degradación fotocatalítica, que es uno de los métodos más ampliamente estudiados, debido a que convierte eficientemente la energía solar en energía química efectiva. Por ende, es usado para degradar materiales orgánicos peligrosos en el aire y en el agua, absorber metales pesados, descomponer bacterias y virus, entre otros. También el producto de la presente invención es utilizado en filtración y purificación, donde es necesario tener sustratos porosos con propiedades de permeación y que a la vez degraden sustancias nocivas.

La presente invención proporciona un método de obtención de fibras modificadas con nanopartículas con altos rendimientos, un buen aprovechamiento de materia prima, bajas temperaturas y cortos tiempos de proceso. Reduciendo la cantidad de procesos relacionados con la inmersión de los sustratos fibrosos en las soluciones, promoviendo la cristalinidad de

las nanopartículas de óxidos metálicos (NpsOm) en una sola etapa sin la necesidad de calcinar (proceso a baja temperatura) y sin afectar notablemente la porosidad entre las fibras. Se debe entender que la presente invención no se halla limitada a las modalidades descritas e ilustradas, pues como será evidente para una persona versada en el arte, existen variaciones y modificaciones posibles que no se apartan del espíritu de la invención, el cual solo se encuentra definido por las reivindicaciones.

Ejemplo 1. El polímero PAN es disuelto en el solvente DMF para una solución con concentración de 8% p/v. Esta solución es electrohilada y las fibras obtenidas son reservadas para el tratamiento hidrotérmico.

Ejemplo 2. Proceso para la obtención de nanofibras modificadas con nanopartículas de TiO_2

a) preparar un gel estable a partir de precursores de nanopartículas:

Para la preparación de un gel estable se adicionó TTIP (como precursor de TiO_2) mezclando el TTIP con agitación magnética en una solución de isopropanol y acetilacetona, hasta obtener una solución homogénea. Luego de la homogenización, esta solución fue adicionada gota a gota en agua acidulada con ácido acético glacial (pH 2) y se mantuvo en agitación vigorosa durante 2 horas. Cumpliendo la siguiente relación molar:

Reactivo	**TTIP**	**Acac**	**IsoOH**	**Agua**
Relación molar	1	0,25	2,0	20,0

El gel estable obtenido se diluyó en agua acidulada (pH 2) hasta obtener un porcentaje de sólidos de 0,1%. Se obtiene un gel estable diluido.

b) sumergir unas fibras en el gel estable y someter a un tratamiento hidrotérmico hasta recubrir las fibras con las nanopartículas:

Se tomaron alrededor de 80mg de nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN) obtenidas mediante el Ejemplo 1 y se sumergieron en 70mL del gel estable diluido en la etapa (a). Posteriormente, se someten a un tratamiento hidrotérmico en una autoclave a 160°C durante

12 horas. Se sugiere que se llene el equipo a un volumen entre 50% y 80%.

c) lavado

Después del tratamiento térmico se retiraron las nanofibras de poliacrilonitrilo de la autoclave y se lavó 5 veces con agua destilada hasta remover el exceso de nanopartículas generadas. Con el proceso planteado, se obtuvieron nanofibras de PAN cubiertas en la superficie por nanopartículas de TiO_2, tal como se muestra en la micrografía de la FIG. 1. Lo que implica que la nucleación y crecimiento de las nanopartículas se da directamente sobre las nanofibras.

Ejemplo 3. Proceso para la obtención de nanofibras modificadas con nanopartículas de TiO_2 y CeO_2

Se adicionó un segundo precursor, esta vez un precursor de nanopartículas de CeO_2, donde el precursor de nanopartículas fue $Ce(NO_3)_3$. $6H_2O$ obteniendo la combinación de TiO_2-CeO_2. Para una relación de 5% molar de CeO_2, se colocaron 133mg de $Ce(NO_3)_3$. $6H_2O$ para obtener 5mL de gel estable. La micrografía obtenida para este ejemplo se observa en la FIG. 2.

Ejemplo 4. Otras nanofibras modificadas con nanopartículas

Fibra	Precursor	NP	Contenido de sólidos	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)
Algodón (fibra orgánica natural)	TTIP	TiO_2	0,1%	110	12
Celulosa	TEOS	SiO_2	0,5%	200	10
Polipropileno	Acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$. $2H_2O$)	ZnO_2	1,5%	250	8
Vidrio (fibra inorgánica)	TTIP y Ce(NO3)3. 6H2O	TiO_2 - CeO_2	4,0%	120	24

Ejemplo 5. Caracterización de las propiedades cristalinas

Se hizo caracterización de las propiedades cristalinas de las muestras divulgadas en los Ejemplos 2 y 3 con diferentes proporciones de TiO_2 y CeO_2. En los difractogramas (FIG. 5) se observan los picos de difracción relacionados con la formación de nanopartículas cristalinas en el rango de composición TiO_2 y CeO_2 evaluado. A 26° se observa el pico característico de la fase cristalina anatasa del TiO_2, lo que indica que con el proceso realizado a bajas temperaturas está garantizando la formación de los cristales de TiO_2 sobre las fibras.

Ejemplo 6. Caracterización de las nanofibras mediante micrografías SEM

A través del método de la presente invención donde, gracias a la pos-funcionalización de las nanofibras de PAN con el sol-gel de TiO_2 en el tratamiento hidrotérmico del Ejemplo 2 se lograron obtener nanofibras híbridas, tal como se presenta en la micrografía SEM FIG. 1.

El detalle de la superficie de las nanofibras modificadas por sol-gel del Ejemplo 3 se observa en la FIG. 2. Las nanofibras se ven cubiertas de manera uniforme, lo que implica que la nucleación y crecimiento de las nanopartículas se da directamente sobre las nanofibras.

Ejemplo 7. Caracterización de las nanofibras mediante micrografías TEM y difractogramas.

El diámetro promedio de las nanofibras obtenidas a través de la pos-funcionalización con sol-gel, no se espera que cambie significativamente con respecto del valor inicial de las fibras. Los resultados de cristalinidad de las fibras obtenidas mediante el Ejemplo 2 se observan en la FIG. 3a y FIG. 3b. El tratamiento hidrotérmico es favorable para promover la cristalinidad de las nanopartículas de TiO_2-CeO_2 5% obtenidas mediante el Ejemplo 3. Esto se evidencia en el patrón de difracción de anillos de la FIG. 3i, que están relacionados con la cristalinidad de las nanofibras poliméricas por el plano (0 0 2), y los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) y (1 0 2) de la fase cristalina anatasa. De igual manera, esto es confirmado por los difractogramas de rayos X obtenidos para las muestras en la FIG. 5.

Ejemplo 8. Medidas de eficiencia de degradación

Se realizó la evaluación de la eficiencia de degradación de azul de metileno como sustancia modelo para la simulación de un contaminante orgánico en presencia de radiación solar

utilizando las nanofibras modificadas obtenidas mediante los Ejemplos 2 y 3.

La comparación de las eficiencias de degradación de azul de metileno se observan en la FIG. 6, donde se comparan con otros dos procesos de incorporación de nanopartículas en nanofibra en los cuales la modificación ocurre desde la formación o la hilatura de la fibra. Cuando a las nanofibras se le incorporan las nanopartículas en un proceso de inmersión (NFs+NPs) se obtienen las eficiencias más bajas. Cuando las nanofibras se sumergen en los precursores (NFs+precursores), la eficiencia se incrementa y finalmente, cuando se realiza mediante el proceso de la presente invención, la eficiencia se incrementa mucho más. En conclusión, las muestras obtenidas con el proceso propuesto en la presente invención se tuvieron rendimientos superiores a los que exhibieron los demás procesos evaluados.