

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**“SÍNTESIS IN SITU DE NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE
PLATA EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA DE ACETATO DE
CELULOSA APLICADAS EN LA FABRICACIÓN DE
NANOFIBRAS”**

TESIS

Para obtener el título de:
Bioingeniero

Presenta:

Carlo Brandon Ajalcuña Rodríguez

DIRECTOR DE TESIS:

DR. AMELIA OLIVAS SARABIA

CODIRECTOR:

DR. PRISCY ALFREDO LUQUE MORALES

Ensenada, Baja California, México, 2023

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERIA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

**“SÍNTESIS IN SITU DE NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLATA
EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA DE ACETATO DE CELULOSA
APLICADAS EN LA FABRICACIÓN DE NANOFIBRAS”**

TESIS

Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de:

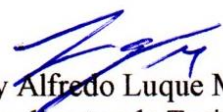
BIOINGENIERO

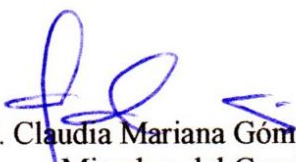
Presenta:

Carlo Brandon Ajalcriña Rodríguez

Aprobada por:


Dra. Amelia Olivas Sarabia
Director de Tesis


Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Co-director de Tesis


Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez
Miembro del Comité


Dr. Rubén César Villarreal Sánchez
Miembro del Comité

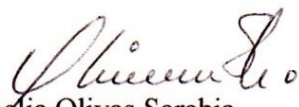

Dr. Marcos Alan Cota Leal
Miembro del Comité

RESUMEN

De la tesis de Carlo Brandon Ajalcuña Rodríguez, presentada como requisito para la obtención del título de bioingeniero, Ensenada, Baja California, junio 2023.

SÍNTESIS IN SITU DE NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLATA EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA DE ACETATO DE CELULOSA APLICADAS EN LA FABRICACIÓN DE NANOFIBRA

Resumen aprobado por:


Dra. Amelia Olivas Sarabia
Directora de Tesis


Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Co-director de Tesis

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis de nanopartículas de sulfuro de plata a dos concentraciones diferentes (25mM y 50mM) utilizando el método de sulfurización y su incorporación en una matriz polimérica de acetato de celulosa para la fabricación de nanofibras. El tamaño de las nanopartículas oscila entre los 10 nm y aglomerados de alrededor de 250 nm, y presentan una estructura cristalina tipo acantita. Las nanofibras resultantes tienen diámetros entre 100 y 500 nm. Además, se utilizó la técnica de espectroscopia de UV-Vis para analizar las propiedades ópticas de las nanopartículas. Se encontró que las nanopartículas presentan una absorción en la región visible y un band gap de 1.9 eV.

Palabras clave: nanopartículas, sulfuro de plata, nanofibra, síntesis, matriz polimérica, sulfurización.

Dedicatoria y agradecimientos

A mi madre Eva Siulan y mi padrastro Marco Antonio por todo el amor, apoyo, confianza que depositaron en mí cada día y el darme ese impulso para superarme todos los días.

A mis hermanos Jean Pierre, Karla Brenda, Siu-lan Haidé por mostrarme con su ejemplo que yo también quiero crecer académicamente, que yo también puedo ser brillante como ellos y que los logros pueden alcanzarse por más complicados que parezcan.

A mis mejores amigos Alejandro y José Miguel que a pesar de no haber estado en la misma carrera que yo me han acompañado y soportaron todas mis quejas a lo largo de la carrera.

A mis amigos Jonathan, Abel, Cristina, Alicia, Antonio, Jacobo y María por haberme hecho disfrutar mi tiempo en la Universidad.

A mi novia Bianca Michelle por todo su enorme apoyo que me dió, así como también por todos los ánimos que me dio diariamente mientras desarrollaba este proyecto.

A mi directora de tesis la Dra. Amelia Olivas Sarabia a quien agradezco por sus consejos, apoyo incondicional y su tiempo para la solución de mis dudas durante las prácticas profesionales, así como con este escrito.

A mi Co-director de tesis el Dr. Priscy Alfredo a quien agradezco por su tiempo, consejos, y apoyo académico.

Al grupo de investigación del departamento de Nanocatálisis por su inmenso soporte y afecto, en especial al Dr. Marcos Alan Cota Leal y a la M.C. Ferdinanda Aguilera Molina por haber sido parte de mi formación profesional.

Expreso mi más sincero agradecimiento a las instituciones que me permitieron desarrollar mis estudios de Bioingeniero y la investigación y tesis presente, la Universidad Autónoma de Baja California–Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD) y a la Universidad Nacional Autónoma de México–Centro de Nanociencias Y Nanotecnología (CNyN).

A mi compañero y gran amigo Antonio de Jesús Rodríguez por haberme brindado su sincera amistad y haberme acompañado durante la carrera, en las prácticas profesionales y en todo el desarrollo de esta tesis.

Agradezco a los técnicos del CNyN a la M.C. Eloísa Aparicio, al M.C. Pedro Casillas, al Sr. Francisco Ruiz, al Ing. Israel Gradilla, al Dr. Hugo Borbón por su apoyo en las caracterizaciones.

A mi comité tutor el Dr. Rubén César Villarreal Sánchez y la Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez por su soporte y consejos durante la realización de este trabajo y por darme los ánimos que necesitaba mientras realizaba el proyecto.

Asimismo, quisiera agradecer a el coordinador Dr. David Cervantes Vásquez por haberme ayudado siempre que lo necesité.

INDICE

ÍNDICE DE FIGURA.....	1
1.-INTRODUCCIÓN.....	3
2. ANTECEDENTES	5
2.1. Nanociencia y Nanotecnología.....	5
2.2. Nanomateriales.....	6
2.3. Propiedades de los Nanomateriales.....	7
2.4. Clasificación y Métodos Síntesis de los Nanomateriales.....	9
2.5. Calcogenuros Metálicos Nanoestructurados	13
2.5.1. Sulfuro de Plata Nanoestructurado	14
2.6. Nanofibras	17
2.6.1. Técnicas de fabricación	19
2.6.2. Proceso de Electrohilado	26
3.- HIPÓTESIS	30
4.-OBJETIVO GENERAL	31
4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
5. METODOLOGÍA.....	32
Etapa I. Sulfurizado.....	32
Etapa II. Electrohilado.....	36

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
6.1. MORFOLOGÍA	38
6.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	40
6.3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL	41
6.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	43
6.5. ANÁLISIS ÓPTICO	44
7. CONCLUSIONES	46
6. REFERENCIAS	47

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 1.- Aplicaciones de la nanotecnología	6
Figura 2.- Relación de propiedades de los nanomateriales con aplicaciones	8
Figura 3.- Clasificaciones de los nanomateriales según su dimensionalidad	10
Figura 4.- Estructuras cristalinas del sulfuro de plata	16
Figura 5.- Comparación de tamaño entre las nanofibras y un cabello humano y una partícula de polen.....	18
Figura 7.- Obtención de nanofibra mediante técnica de síntesis de plantilla.	22
Figura 10.- Sistema de sulfurización.	33
Figura 11.- Reacción de sulfurización entre el H_2S y los iones de plata (solución oscura). 34	
Figura 12.- Lavado de película polimérica de acetato de celulosa con nanopartículas de sulfuro de plata.	35
Figura 13.- Película polimérica seca de acetato de celulosa con nanopartículas de sulfuro de plata.	36
Figura 14.- Representación esquemática de la producción de nanofibras por electrohilado.	37
Figura 15.- Nanofibras obtenidas de a) acetato de celulosa, b) Ag25 y c) Ag50.	37
Figura 16.- Micrografías SEM a distintas ampliaciones (1000x y 5000x) para las muestras de a, b) acetato de celulosa, c, d) Ag25 y e, f) Ag50.....	39
Figura 17.- Micrografías TEM a distintas ampliaciones para las muestras y su respectivo patrón de difracción de electrones, a,b,c) Ag25, y d,e,f) Ag50.	40

Figura 18.- Espectros de dispersión de electrones para las muestras a) Ag25 y b) Ag50...	41
Figura 19.- Patrón de difracción de rayos-X para las muestras Ag25 y Ag50.	42
Figura 20.- Termograma de descomposición para las muestras de acetato de celulosa (AC), Ag25 y Ag50.	44
Figura 21. Determinación del ancho de banda prohibida (E_g) para Ag25 y Ag50 y su correspondiente espectro de absorción adjunto.	45

1.-INTRODUCCIÓN

Las nanofibras son de gran interés científico y tecnológico debido a sus propiedades únicas que les permiten ser utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones. Estas propiedades incluyen una alta relación superficie-volumen, alta resistencia mecánica, flexibilidad, transparencia y capacidad para formar estructuras porosas y tridimensionales.

Entre los distintos tipos de nanofibras que podemos llegar a encontrar, se encuentran las nanofibras híbridas o compuestas. Este tipo de nanofibras comenzó a utilizarse a principios de la década de 2000. En 2002, el químico estadounidense Geoffrey Spinks y su equipo fueron los primeros en producir nanofibras híbridas de poliéster y sílice utilizando el electrohilado. Desde entonces, se han producido nanofibras híbridas utilizando una amplia variedad de materiales orgánicos e inorgánicos.

Las nanofibras compuestas son una de las áreas más interesantes y prometedoras de la nanotecnología. Estas fibras, que combinan materiales orgánicos e inorgánicos, ofrecen propiedades únicas que pueden tener aplicaciones en una amplia variedad de campos, desde la medicina y la energía hasta la electrónica y la ingeniería.

Lo que hace que las nanofibras híbridas sean tan fascinantes es su capacidad para combinar las propiedades de diferentes materiales. Por ejemplo, una fibra puede ser hecha de un material conductor como el grafeno y un material aislante como el polímero, lo que le da propiedades eléctricas y mecánicas únicas.

Además de su originalidad y alcance, las nanofibras híbridas también están impulsando la innovación en la ciencia de materiales. Los investigadores están trabajando en nuevas formas de producir nanofibras híbridas, ya sea a través de la síntesis química o la extrusión de materiales, y están explorando cómo modificar sus propiedades mediante el control de su estructura y composición.

La ciencia de las nanofibras híbridas es particular interés debido a que tiene el potencial de revolucionar una amplia variedad de industrias. Por ejemplo, en la medicina, las nanofibras híbridas pueden ser utilizadas para crear andamios para la regeneración de tejidos, lo que podría llevar a tratamientos más eficaces y menos invasivos para una variedad de enfermedades. En la electrónica, las nanofibras híbridas pueden ser utilizadas para crear dispositivos de almacenamiento de energía más eficientes y más pequeños. Así también, se han realizado investigaciones enfocadas a la remediación ambiental basado en el tratamiento de aguas contaminadas.

Este trabajo de tesis está enfocado a la fabricación de nanofibras compuestas entre una matriz polimérica de acetato de celulosa y nanopartículas de sulfuro de plata, para evaluar sus propiedades químicas y físicas. Para la realización del material compuesto se propone la utilización de un proceso de sulfurización el cual permitirá la síntesis *in situ* de las nanopartículas de plata en la matriz polimérica, buscando que esta mejore la suspensión de las partículas y controle el tamaño de las nanopartículas.

El procedimiento propuesto no ha sido reportado hasta el momento lo cual da lugar a la innovación en la ciencia de las nanofibras compuestas. Con esto se busca establecer las bases de conocimiento para el desarrollo de nanofibras compuestas empleando el proceso de sulfurización para la síntesis de sulfuros metálicos *in situ* en la matriz polimérica a utilizar, la cual en este caso se decidió por el acetato de celulosa, al ser un polímero basado de polisacáridos naturales como el algodón.

2. ANTECEDENTES

2.1. Nanociencia y Nanotecnología

El término “nano” presenta una historia interesante, la palabra nano es de origen griego la cual se utilizaba para referirse a un “hombre pequeño” o “enano”. Actualmente, el termino nano es ampliamente utilizado en la ciencia y tecnología, y hace referencia a algo muy pequeño, el cual representa, según el sistema internacional de unidades (SI), la milmillonésima parte de un metro o bien 1×10^{-9} m [1]. En este sentido, la nanociencia, se refiere al estudio de las estructuras y moléculas en la escala de los nanómetros en el rango de 1 a 100 nm, en donde converge la física, química, ciencia de materiales y biología, y cuya finalidad es la manipulación de materiales a nivel atómico y escalas moleculares [2,3]. Por otra parte, la nanotecnología tiene la capacidad de convertir la teoría de la nanociencia en la fabricación de objetos que son diseñados y contruidos por la especificación y colocación de átomos y moléculas individuales en donde al menos una dimensión está en escala nanométrica. La nanotecnología es multidisciplinaria y puede ser utilizada en diferentes aplicaciones (figura 1), y campos de estudio desde la física a la química, la biología a la medicina, de la industria a la agricultura, del ambiente al organismo y de la tierra al espacio [4–6].



Figura 1.- Aplicaciones de la nanotecnología [7].

2.2. Nanomateriales

Los nanomateriales son materiales que tienen una o más dimensiones en la escala nanométrica, es decir, del orden de 1 a 100 nanómetros [8]. El comienzo de la investigación en nanomateriales se remonta a la década de 1950, cuando el físico Richard Feynman pronunció su famosa charla "Hay mucho espacio en la parte inferior", en la que sugirió que la manipulación de materiales a escala atómica y molecular podría permitir el desarrollo de nuevos materiales y dispositivos [9]. En décadas posteriores, los avances en la tecnología de microscopía y la síntesis química permitieron la creación y caracterización de nanomateriales, descubriendo interesantes propiedades, como su alta reactividad, área superficial, capacidad de absorción de luz, así como, conductividad eléctrica y térmica [10,11].

Los nanomateriales han sido investigados en múltiples disciplinas, debido a sus propiedades y su capacidad para manipular la materia en escalas extremadamente pequeñas, con interesantes aplicaciones. En la medicina, los nanomateriales pueden utilizarse para la liberación de fármacos utilizando, sistemas como capsulas, liposomas, nanopartículas [12]. Asimismo, suele ser utilizados para la detección temprana de enfermedades [13]. Por otra parte, se ha estudiado el uso de los nanomateriales la ingeniería de tejidos y la regeneración de órganos [14]. Así también, se aplica en áreas de electrónica, donde los nanomateriales permiten la fabricación de dispositivos cada vez más pequeños y eficientes, como pantallas de alta resolución y circuitos integrados más rápidos con menor consumo de energía [15,16]. En la industria alimentaria, los nanomateriales se utilizan para mejorar la textura y el sabor de los alimentos y para prolongar su vida en anaquel [17]. Los nanomateriales también tienen aplicaciones en la energía, como en la producción de celdas solares más eficientes, así como también, en la captura y almacenamiento de energía [18]. Adicionalmente, estos materiales han sido investigados para su uso en la mitigación de contaminantes ambientales como fármacos y colorantes [19].

2.3. Propiedades de los Nanomateriales

A escala nanométrica, las leyes de la física y la química que rigen el comportamiento de los materiales cambian significativamente en comparación con los materiales a escala macroscópica como se observa en la figura 2.

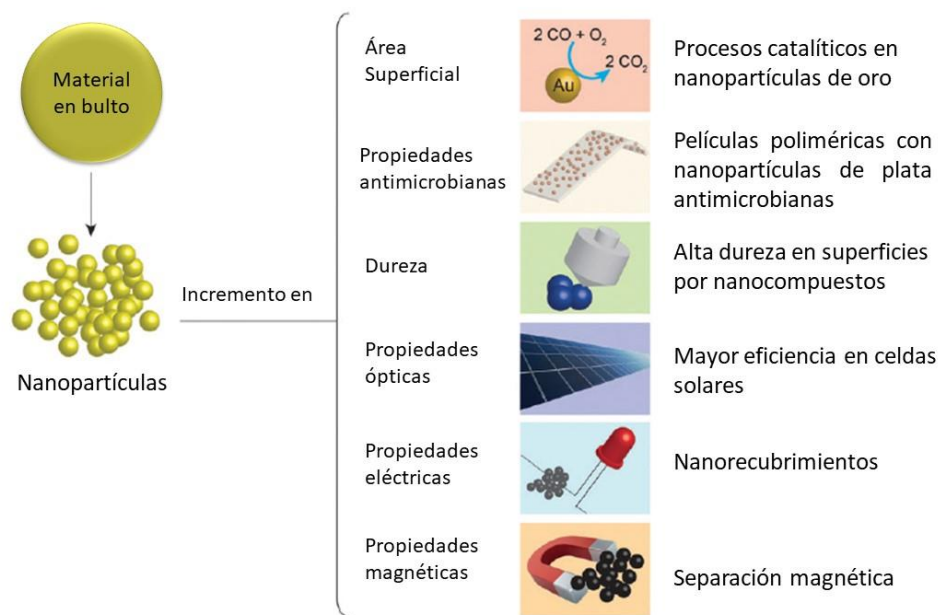


Figura 2.- Relación de propiedades de los nanomateriales con aplicaciones [20].

Los nanomateriales debido a su tamaño presentan una alta relación superficie-volumen, lo que les confiere una mayor reactividad y capacidad de absorción de luz. Además, otras propiedades de los nanomateriales incluyen una mayor resistencia mecánica, una mayor dureza y una mayor elasticidad. Estas propiedades pueden ser explotadas para la creación de nuevos materiales con propiedades mejoradas en relación con los materiales a escala macroscópica [7,21]. A continuación, se describen las de propiedades de los materiales a escala nanométrica:

- Mayor área superficial: los nanomateriales tienen una mayor área de superficie en comparación con su volumen. Esto se debe a que las partículas, a escala nanométrica, tienen una mayor cantidad de bordes y esquinas en comparación con las partículas a

escala macroscópica. Propiedad que les confiere una mayor capacidad de interacción, con moléculas, iones y otros compuestos químicos de manera más efectiva [22].

- Propiedades ópticas: los nanomateriales pueden tener propiedades ópticas únicas, como la fluorescencia, que no se encuentran en los materiales a escala macroscópica. Esta característica confiere a los nanomateriales la capacidad de absorber y emitir luz en longitudes de onda específicas [23,24].
- Propiedades magnéticas: algunos nanomateriales pueden presentar propiedades magnéticas como ferromagnetismo o super paramagnetismo. Esto se atribuye a la estructura y organización de los átomos en el material a escala nanométrica [25].
- Mayor dureza y resistencia mecánica: los nanomateriales pueden tener una mayor resistencia mecánica en comparación con los materiales a escala macroscópica debido a su estructura a escala nanométrica. En los nanomateriales, los átomos están más estrechamente empaquetados y organizados en una estructura cristalina más densa, lo que les confiere una mayor dureza y resistencia [26].

2.4. Clasificación y Métodos Síntesis de los Nanomateriales

Existen diferentes tipos de nanomateriales, clasificados en función de su composición química, estructura y propiedades. Una de las clasificaciones puede ser la basada en su dimensionalidad como se muestra en la figura 3:

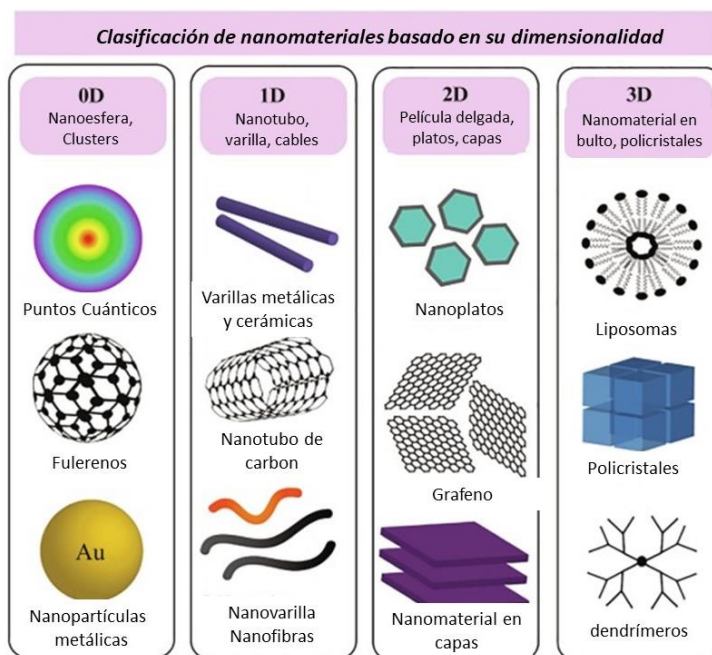


Figura 3.- Clasificaciones de los nanomateriales según su dimensionalidad [27].

Otra clasificación de los nanomateriales puede ser basada en el tipo de material como se describe a continuación:

- Nanopartículas metálicas: ejemplos nanopartículas de oro, plata y cobre, con excelentes propiedades ópticas y electrónicas [28,29].
- Nanotubos de carbono: son cilindros huecos formados por átomos de carbono que se organizan en una estructura cristalina de forma tubular, lo que les confiere propiedades mecánicas y electrónicas únicas [30].
- Nanopartículas cerámicas: como el dióxido de titanio, que destacan por sus propiedades ópticas, magnéticas y mecánicas [31].
- Nanopartículas poliméricas: como el polimetacrilato de metilo, polipirrol, que presentan propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas mejoradas [32].

- Nanopartículas de óxidos metálicos: como el óxido de hierro, óxido de magnesio, óxido de zinc, que tienen propiedades magnéticas y electrónicas únicas [33].
- Nanopartículas de materiales compuestos: como los nanocompuestos de polímero reforzado con nanopartículas cerámicas, que tienen propiedades mecánicas mejoradas en comparación con los materiales a escala macroscópica [34].

Los métodos de síntesis de nanomateriales tienen un impacto significativo en su morfología, es decir, en su forma y estructura. La morfología de los nanomateriales es importante porque determina sus propiedades físicas, químicas y ópticas.

Los nanomateriales se pueden sintetizar utilizando diferentes métodos de síntesis incluyendo la síntesis química [35], la síntesis física [36], la síntesis biológica [37] y el autoensamblaje [38]. En la síntesis química, los nanomateriales se producen mediante la reducción química de precursores en solución. Las características morfológicas de los nanomateriales pueden controlarse mediante factores como la concentración de reactivos, la temperatura, el pH y la velocidad de agitación. Por ejemplo, el tamaño y la forma de las nanopartículas de oro se pueden controlar mediante la variación de la concentración de reactivos y la temperatura [39]. En el caso de la síntesis física, los nanomateriales se producen mediante procesos físicos como la *sputtering* (pulverización catódica) y la evaporación. La morfología de los nanomateriales en este caso está controlada por factores como la temperatura, la presión y la velocidad de deposición [40]. Por otro lado, en la síntesis biológica, los nanomateriales se producen mediante procesos biológicos, como la reducción de iones metálicos por microorganismos o extractos de plantas. La morfología de los nanomateriales producidos por síntesis biológica se controla mediante factores como la cepa de microorganismos, el extracto de planta, la concentración de precursores y la temperatura [41]. Finalmente, en el

autoensamblaje, los nanomateriales se producen mediante la autoorganización de moléculas precursoras. La morfología de los nanomateriales en este caso está controlada por factores como la concentración de precursores y las condiciones ambientales [42].

Derivado de los diferentes procesos de síntesis morfología es posible obtener distintas morfologías y pueden ser clasificadas como sigue:

- Nanopartículas: partículas sólidas, en escala nanométrica, que pueden tener diferentes tamaños y formas, como esferas, cubos, prismas, entre otros [43].
- Nanocables: son estructuras alargadas, de tamaño nanométrico, que pueden tener una sección transversal cilíndrica o poligonal. Están compuestos por materiales semiconductores, como el silicio y el germanio, y tienen aplicaciones en dispositivos electrónicos [44].
- Nanotubos: son estructuras cilíndricas huecas formadas por átomos de carbono, que pueden tener diámetros que van desde unos pocos nanómetros hasta varios micrómetros y longitudes de varios centímetros. Los nanotubos de carbono son un ejemplo común de esta categoría [45].
- Nanopelículas: son películas finas, de tamaño nanométrico, que se depositan sobre sustratos mediante técnicas de deposición física o química. Las nanopelículas pueden tener una amplia variedad de composiciones químicas y se utilizan en diversas aplicaciones, como dispositivos electrónicos y celdas solares [46].
- Nanoporos: son pequeños agujeros o canales de tamaño nanométrico que se pueden encontrar en materiales como membranas y filtros. Los nanoporos tienen aplicaciones en la separación y purificación de moléculas y en la síntesis de materiales a escala nanométrica [47].

2.5. Calcogenuros Metálicos Nanoestructurados

Los calcogenuros metálicos nanoestructurados (CMNEs) son un tipo de nanomateriales que ha recibido una creciente atención en los últimos años debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas. Estos materiales se forman a partir de la combinación de elementos metálicos con calcógenos (azufre, selenio o telurio) y presentan una estructura cristalina en la que los átomos se organizan en una red tridimensional [48].

La síntesis de CMNEs se puede llevar a cabo mediante diversos métodos, como el proceso hidrotermal, la deposición de vapor químico, electrospinning, solvothermal, baño químico y la descomposición térmica. Estos métodos permiten controlar el tamaño, la forma y la estructura de los CMNEs, lo que se relaciona directamente con sus propiedades físicas y químicas [49].

Las aplicaciones de los CMNEs pueden ser muy variadas, pero generalmente los podemos encontrar aplicados principalmente en áreas como: electrónica, donde han sido ampliamente estudiados para su uso en la fabricación de dispositivos electrónicos [50]. Por ejemplo, los sulfuros de cobre, zinc y hierro se han utilizado como materiales sensibles a la luz en celdas solares y en dispositivos de detección de luz [51]. Además, los sulfuros de cobre y zinc se han investigado para su uso en la fabricación de transistores de película delgada [52]. Por otra parte, en el área de energía: los calcogenuros metálicos se han investigado para su uso en aplicaciones relacionadas con la energía [53]. Por ejemplo, los sulfuros de molibdeno y tungsteno se han utilizado como catalizadores en reacciones electroquímicas para la producción de hidrógeno [51]. Además, los seleniuros y telurio de cobalto y níquel se han investigado para su uso en baterías recargables. Por último, otra área de gran interés para la aplicación de los calcogenuros metálicos es la catálisis que, debido a su gran área superficial y su capacidad para adsorber moléculas, presentan una actividad catalítica [49].

2.5.1. Sulfuro de Plata Nanoestructurado Ag

Las nanopartículas de sulfuro de plata (Ag_2S NPs), son nanopartículas semiconductoras dentro de la categoría de calcogenuros metálicos, debido a la restricción del tamaño cuántico y la relación superficie-volumen muy grande, presentan propiedades novedosas, en comparación con la contraparte en bulto. En los últimos años, el Ag_2S nanoestructurado ha sido de gran importancia debido a su baja toxicidad y su facilidad para sintetizarse [54]. Entre las principales propiedades de las nanopartículas de sulfuro de plata destacan su alta estabilidad térmica y química, lo que las hace resistentes a la degradación y oxidación [55]. Estas propiedades hacen que las nanopartículas de sulfuro de plata sean ampliamente utilizadas en diversas aplicaciones. En el área de la biotecnología y la medicina, por ejemplo, se han utilizado como agentes de contraste para la imagenología y la terapia del cáncer [54]. Además, se han investigado como materiales para la liberación controlada de fármacos, así como en sensores para la detección de enfermedades [56]. En la industria fotovoltaica, las nanopartículas de sulfuro de plata se han utilizado como materiales, de película delgada, para la fabricación de celdas solares, permitiendo una mayor eficiencia en la conversión de energía solar en electricidad [57]. También se han investigado como materiales, para la producción de catalizadores en la síntesis de productos químicos [57].

Existen diversos métodos de síntesis para las nanopartículas de sulfuro de plata, incluyendo métodos químicos y físicos. Entre los métodos químicos se encuentran la síntesis en solución, la precipitación controlada y la síntesis por microondas [54]. Por otro lado, los métodos físicos incluyen la síntesis por láser y la evaporación por haz de electrones [58]. A través de estos métodos es posible la síntesis de nanoestructuras de sulfuro de plata de distintas propiedades físicas, así como, distintas morfologías.

El sulfuro de plata (Ag_2S) tiene la apariencia de un sólido negro y denso, existiendo en tres formas cristalinas como se observa en la figura 4, las cuales pueden depender de su temperatura. La acantita (forma β) de origen natural existe por debajo de los 179°C , la argentita (forma α) es estable por encima de los 180°C (con un arreglo cúbico centrado en el cuerpo y la forma γ que se forma por encima de los 586°C y cristaliza en cúbico centrado en las caras, siendo conductores eléctricos. La forma β consta de centros de plata rodeados por dos átomos de azufre vecinos. La argentita es el pseudomorfo de la acantita y ocurre con menor frecuencia [59].

Hoy en día, se están desarrollando importantes ensayos para obtener nuevas propiedades mediante la variación de las formas de las nanoestructuras semiconductoras. La síntesis de diferentes morfologías de las nanopartículas de Ag_2S puede ampliar sus aplicaciones actuales. Se sabe que la orientación cristalográfica y la disposición de la red de las superestructuras de Ag_2S cambian significativamente sus propiedades en comparación con las nanopartículas. Varios factores ayudan en la formación de las nanoestructuras, como un agente tensioactivo o espumante (que actúa como andamios o plantillas durante la formación de núcleos y la maduración de Ostwald), el pH del medio, el método de síntesis, la temperatura, el precursor, etc. [60].

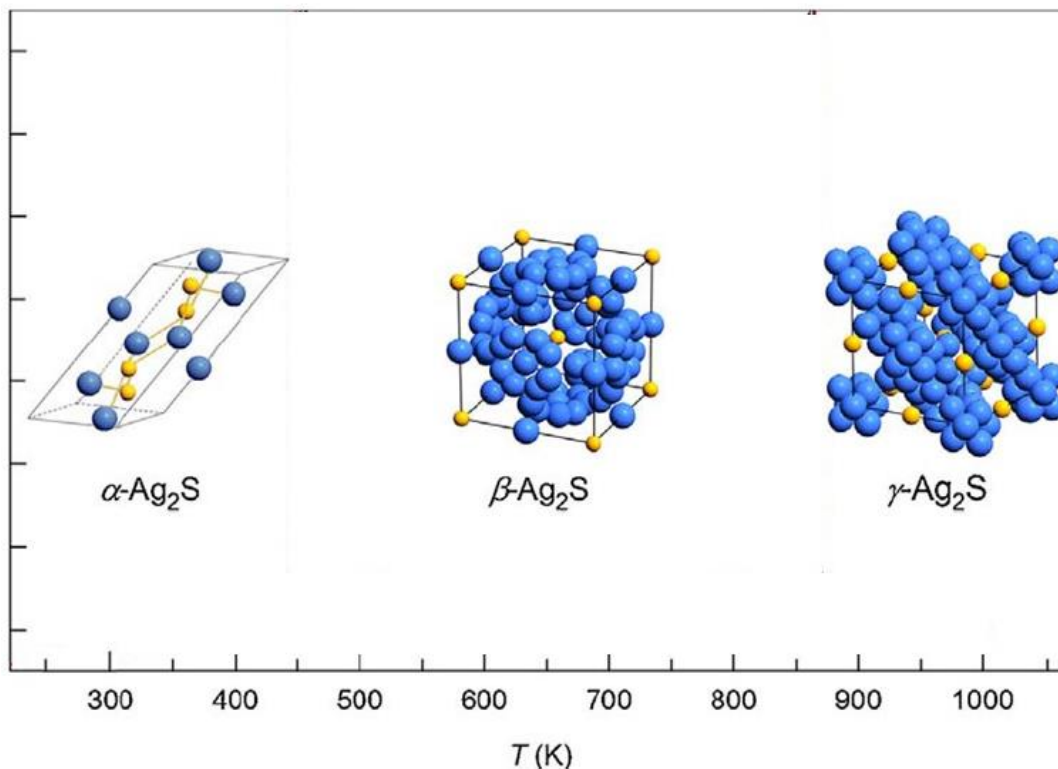


Figura 4.- Estructuras cristalinas del sulfuro de plata [61].

La síntesis y las propiedades del Ag_2S nanoestructurado lo hacen un material atractivo para la formación de heteroestructuras. Las nanoestructuras de Ag_2S encuentran aplicaciones en celdas fotoquímicas, detectores infrarrojos, interruptores de resistencia y dispositivos de memoria [62]. Ag_2S es un candidato potencial para transformar la energía solar en energía eléctrica. Recientemente se utilizaron nanoesferas huecas y nanodiscos de Ag_2S como bloques de construcción para desarrollar superredes tridimensionales. Las NPs de Ag_2S exhiben actividad antibacteriana. El ensamblaje de QD de Ag_2S estables y aislados como biomarcadores es muy prometedor. Los calcogenuros de plata nanoestructurados, entre ellos, se utilizan como termoeléctricos. Varios métodos como hidroquímico, deposición, método de plantilla, método sol-gel, síntesis en microemulsiones, sonoquímico, hidrotérmico,

solvotérmico, electroquímico, microondas (MW) y otras técnicas han evolucionado para la síntesis de nanoestructuras de Ag_2S [63–65].

2.6. Nanofibras

Para dar comienzo a las nanofibras es importante conocer un poco sobre ellas. Cuando se habla de una “fibra” existen distintas áreas las cuales le otorgan un significado diferente a la palabra fibra tales como los anatomistas, industrias textiles, fisiologistas y bioquímicos, pero todos coinciden en que son filamentos compuestos de materiales específicos, un “hilo” alargado en tamaños diminutos que conectan con distintas estructuras. Teniendo esto en mente; Las nanofibras son materiales con un diámetro menor a 100 nanómetros y una longitud de varios micrómetros como las observadas en la figura 5, en comparación con un cabello y una partícula de polen. Debido a su pequeño tamaño, tienen propiedades que las diferencian de los materiales a mayor escala. Estas propiedades, que incluyen alta relación superficie-volumen, alta porosidad y alta relación longitud-diámetro, hacen que las nanofibras tengan una amplia variedad de aplicaciones en campos como la medicina, la ingeniería, la energía y la tecnología [66].

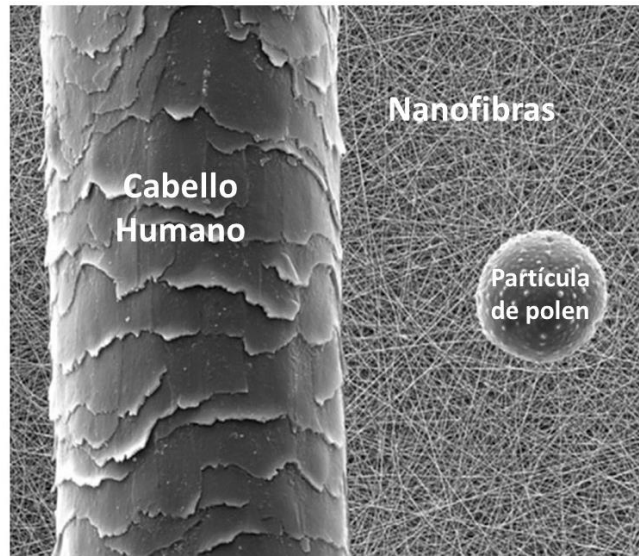


Figura 5.- Comparación de tamaño entre las nanofibras y un cabello humano y una partícula de polen [67].

En la medicina, las nanofibras presentan varias aplicaciones, incluyendo la regeneración de tejidos, la liberación controlada de fármacos y la creación de materiales de sutura. En la ingeniería, se utilizan en la creación de materiales compuestos de alta resistencia, filtros de aire, textiles de alta resistencia y materiales para construcción. Las nanofibras también se utilizan en la creación de baterías de iones de litio y paneles solares de alta eficiencia [68]. Las nanofibras pueden ser clasificadas en tres tipos principales: nanofibras sintéticas, nanofibras de origen natural, y compuestas.

- Las nanofibras sintéticas se fabrican utilizando procesos químicos y físicos y pueden ser de varios polímeros como poliéster, poliamida, poliuretano, entre otros. Estas nanofibras se utilizan en aplicaciones como filtros de aire, ropa deportiva, tejidos de alta resistencia, materiales de construcción, entre otros [69].

- Las nanofibras de origen natural se extraen de fuentes naturales como celulosa, seda, queratina y colágeno. Estas nanofibras son biodegradables, biocompatibles y tienen propiedades mecánicas únicas. Se utilizan en aplicaciones como tejidos médicos, como membranas para diálisis y para la regeneración de tejidos [69].
- Las nanofibras compuestas se fabrican utilizando una combinación de materiales poliméricos e inorgánicos. La combinación de estos materiales puede mejorar las propiedades de las nanofibras, lo que las hace útiles en aplicaciones como el desarrollo de implantes médicos y otros dispositivos [70].

2.6.1. Técnicas de fabricación

Las nanofibras pueden ser procesadas y obtenidas mediante distintas técnicas de fabricación tales como dibujado, síntesis de plantillas, separación de fases, autoensamblado y electrohilado. Las cuales se expondrán a continuación.

Dibujado

El proceso de dibujado (Figura 6) está basado en el estiramiento o extrusión de polímeros en solución o fusión para producir fibras muy delgadas, en la escala de nanómetros. El proceso de dibujado se puede realizar a partir de una solución o fusión de polímeros, y se lleva a cabo en varias etapas. La primera etapa consiste en la disolución o fusión del polímero, obteniendo una solución o estado fundido del mismo. Posteriormente, el polímero se dibuja a través de un orificio estrecho, como una aguja o una boquilla, para producir una fibra delgada. A medida que la fibra se estira, se reduce en diámetro y se alarga. En la siguiente etapa, la fibra se enfría o se seca para solidificarla en morfología final de nanofibra. En algunos casos, el proceso de dibujado puede repetirse varias veces para lograr una mayor reducción de

diámetro y un aumento en la longitud de la fibra. El método de dibujado tiene varias ventajas sobre otros métodos de producción de nanofibras. Por ejemplo, es un proceso relativamente simple que no requiere el uso de productos químicos especiales o técnicas de procesamiento complicadas. Además, puede producir fibras muy delgadas con un alto grado de uniformidad y longitud. Las desventajas de esta técnica es que el proceso puede ser lento y requiere la manipulación cuidadosa de la fibra durante el dibujado para evitar la rotura. Además, el tamaño y la forma de la boquilla pueden afectar la uniformidad y calidad de las fibras producidas [71].

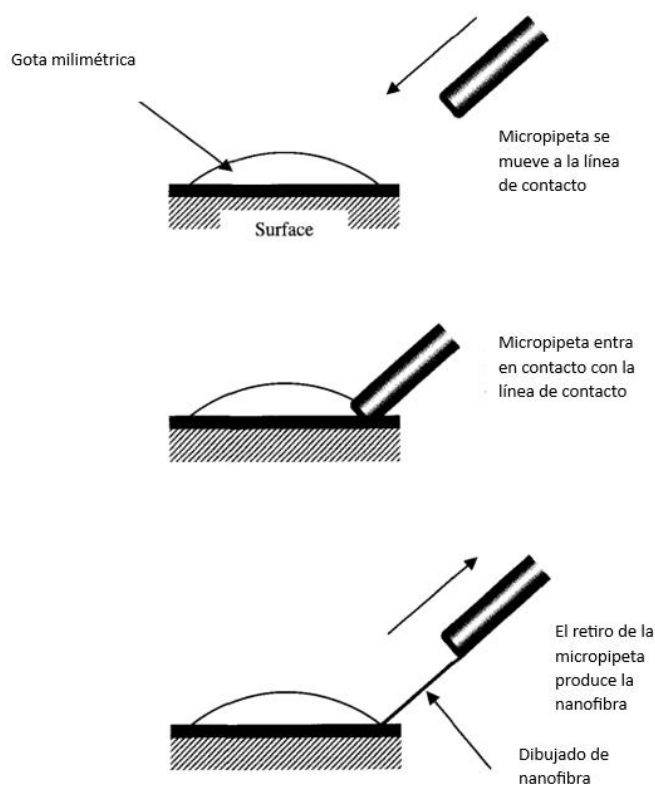


Figura 6.- Obtención de nanofibra mediante técnica de dibujo [1].

Síntesis de plantillas

El método de síntesis de plantilla para la obtención de nanofibras implica el uso de una plantilla porosa cuyo objetivo es guiar la formación de nanofibras, como se observa en la figura 7. En este método, el polímero se deposita dentro de los poros de la plantilla y luego se elimina la plantilla, dejando las nanofibras en su lugar. Una forma común de hacer esto es mediante el uso de una plantilla de óxido de aluminio (alúmina), la cual es una plantilla porosa, donde los poros se caracterizan por ser de tamaño uniforme y altamente ordenados. El proceso generalmente implica la deposición de una solución de polímero dentro de los poros de la plantilla mediante un método de recubrimiento, posteriormente, se inicia el proceso de polimerización del polímero. Una vez que se ha completado la polimerización, la plantilla es eliminada mediante la disolución química de la alúmina en una solución de ácido, dejando las nanofibras en su lugar. Las nanofibras resultantes son altamente ordenadas y uniformes en tamaño y forma, debido a la estructura regular de la plantilla porosa. El método de plantilla tiene varias ventajas sobre otros métodos de producción de nanofibras. En primer lugar, permite la producción de nanofibras altamente ordenadas y uniformes en tamaño y forma. Además, el proceso es relativamente simple y se puede utilizar para producir nanofibras de una amplia variedad de polímeros. Sin embargo, también presenta algunas limitaciones, como el uso de la plantilla para producir nanofibras, implicado un proceso posterior para eliminar la plantilla. Por ejemplo, el tamaño de los poros de la plantilla limita el tamaño de las fibras que se pueden producir, y el proceso puede ser costoso debido al uso de la plantilla y los materiales necesarios para la disolución de la plantilla [71].

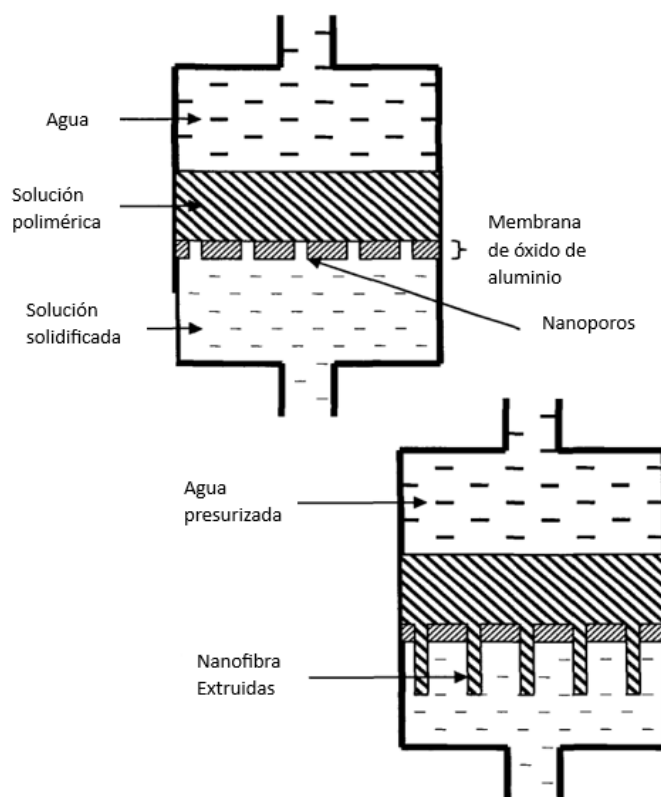


Figura 7.- Obtención de nanofibra mediante técnica de síntesis de plantilla [1].

Separación de fases

El método de separación de dos fases líquidas inmiscibles consiste en una solución de polímero y un líquido no miscible, como el agua y el aceite, los cuales se mezclan para formar una emulsión, como se observa en la figura 8. La emulsión se somete a un proceso de evaporación, en el que utilizando temperatura el líquido no miscible es evaporado. Esto conduce a la formación de una estructura de dos capas: una capa inferior de la solución de polímero y una capa superior de nanofibras. Las nanofibras se forman a medida que la solución de polímero se concentra en la interfaz entre las dos fases líquidas. La producción de nanofibras utilizando el método de separación de fases posee diferentes ventajas, las cuales incluyen la simplicidad del proceso y la capacidad de producir grandes cantidades de

nanofibras. También, se puede utilizar para producir nanofibras de una amplia gama de polímeros. Sin embargo, este método también presenta algunas limitaciones. Por ejemplo, la uniformidad y la calidad de las nanofibras pueden verse afectadas por la concentración y la viscosidad de la solución de polímero, así como por la velocidad de evaporación del líquido no miscible. Además, la selección de la fase no miscible adecuada puede ser un desafío [71].

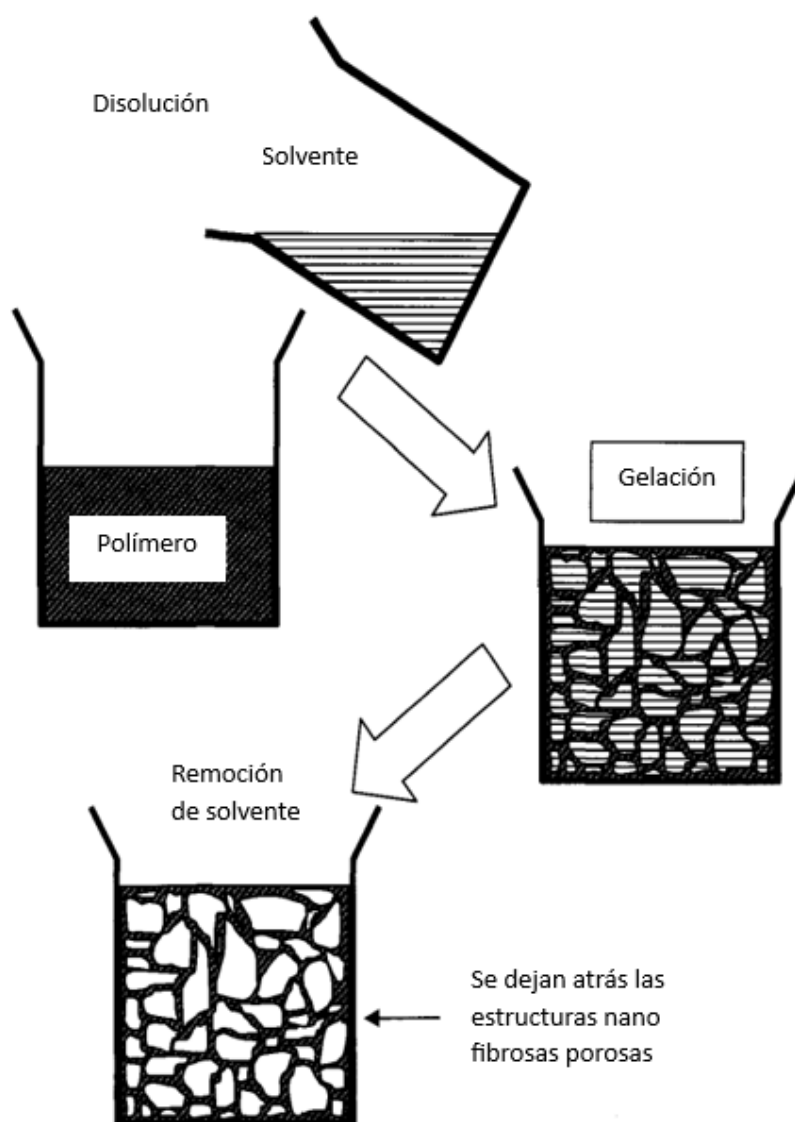


Figura 8.- Obtención de nanofibra mediante técnica de separación de fases [1].

Autoensamblado

En este método, los componentes individuales interactúan con una superficie predeterminada, lo que provoca una auto-organización de componentes en estructuras altamente ordenadas. Se utilizan para hacer patrones, entidades ordenadas y sistemas funcionales. En el autoensamblado las sustancias utilizadas para formar la fibra, es decir, los polímeros se organizan a sí mismas en un patrón preferencial a nanoescala [24-26]. En este método, las moléculas se organizan por sí solas en la solución para formar fibras delgadas y largas con diámetros de nanómetros. El proceso de autoensamblado se basa en la capacidad de ciertos materiales, como los péptidos o los lípidos, para formar estructuras autoorganizadas en solución. Estos materiales pueden interactuar de manera específica para formar estructuras ordenadas y complejas que se autoensamblan en nanofibras. Este método presenta varias ventajas sobre otros métodos de producción de nanofibras. En primer lugar, es un proceso que no requiere el uso de productos químicos especiales o técnicas de procesamiento complicadas, lo que lo hace relativamente fácil y económico. Además, la autoorganización de moléculas puede producir estructuras de nanofibras altamente uniformes y ordenadas. Sin embargo, también hay algunas limitaciones en el uso del método de autoensamblado para producir nanofibras. Por ejemplo, la capacidad de autoorganización de las moléculas puede verse afectada por factores externos, como el pH, la temperatura y la concentración de la solución. Además, el método puede ser limitado en la variedad de materiales que se pueden utilizar para producir nanofibras [71].

Electrohilado

El electrohilado es una técnica utilizada para producir nanofibras a partir de polímeros y otros materiales. Consiste en aplicar una carga eléctrica a una solución líquida que contiene

el material deseado, y luego extraer la solución a través de una aguja fina (normalmente de metal) que tiene una carga eléctrica opuesta como se observa en la figura 9. El campo eléctrico generado entre la solución y la aguja provoca una fuerza electrostática que estira y estrecha la solución, formando una corriente de fluido entre la aguja y una placa colectora (normalmente una superficie metálica), donde se depositan las nanofibras. Durante el proceso de electrohilado, el solvente utilizado para disolver el polímero se evapora, lo que permite que las fibras se solidifiquen y se unan entre sí. La técnica permite controlar el diámetro y la morfología de las fibras en función de los parámetros del proceso, como el voltaje, la velocidad de extracción, la concentración de la solución y la distancia entre la aguja y la placa colectora. Las nanofibras producidas por electrohilado tienen un diámetro típicamente inferior a 1 micrómetro y pueden tener longitudes entre los micrómetros y los metros. Debido a su alta superficie específica, las nanofibras producidas por electrohilado tienen propiedades únicas, como alta porosidad, alta relación área/volumen, alta relación resistencia/peso, y propiedades ópticas y eléctricas especiales. Estas propiedades hacen que las nanofibras electrohiladas sean de gran interés en una amplia gama de aplicaciones, como en la industria textil, electrónica, médica, alimentaria y ambiental, entre otras [71].

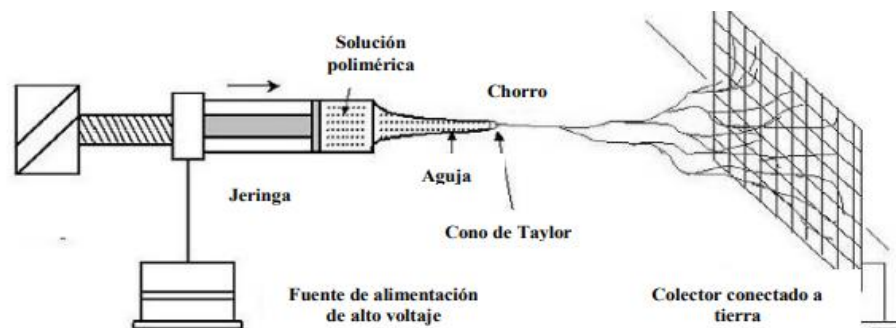


Figura 9.- Esquema básico de electrohilado [1].

2.6.2. Proceso de Electrohilado

El principio detrás del proceso de electrohilado se remonta a 1887, cuando el físico británico John William Strutt, también conocido como Lord Rayleigh, descubrió que, al aplicar una carga eléctrica a una gota de líquido, se forma un cono en la punta de la gota y eventualmente se produce una fina corriente de líquido [72]. Este fenómeno se conoce como "efecto de cono Taylor" o "inestabilidad eléctrica de Rayleigh". Sin embargo, no fue hasta la década de 1930 que se comenzó a utilizar el electrohilado para producir fibras. En 1934, el químico alemán Anton Schlichtiger patentó un método para producir fibras de celulosa mediante electrohilado. En la década de 1950, el electrohilado se utilizó para producir fibras de polímero sintético. En la década de 1990, el electrohilado experimentó un resurgimiento gracias al trabajo del químico estadounidense Darrell H. Reneker y sus colaboradores de la Universidad de Akron. Reneker desarrolló un método para producir nanofibras de polímero utilizando el electrohilado. Este proceso permitió la producción de fibras más finas y controlables que las técnicas de hilado convencionales [72].

Desde entonces, el electrohilado ha evolucionado para incluir nuevas técnicas y materiales. Por ejemplo, se han desarrollado métodos para producir fibras con núcleos huecos y estructuras de múltiples capas. Además, el electrohilado se ha utilizado para producir fibras a partir de una amplia variedad de materiales, incluyendo proteínas, biopolímeros, óxidos metálicos y otros materiales inorgánicos [73].

El método de electrohilado para producir nanofibras tiene varias ventajas, como:

- Se puede producir una gran cantidad de nanofibras a partir de una pequeña cantidad de material [74].
- Las nanofibras producidas tienen un alto grado de uniformidad y se pueden controlar las características de la fibra, como el diámetro y la longitud [74].

- Las nanofibras electrohiladas tienen una alta relación área/volumen, lo que les otorga propiedades únicas, como una mayor superficie específica y una mayor capacidad de adsorción [74].
- El proceso de electrohilado es relativamente simple y requiere equipos y materiales de bajo costo (dependiendo del arreglo) [74].
- Las nanofibras electrohiladas tienen potencial en una amplia gama de aplicaciones, como en la medicina, la ingeniería de tejidos, la filtración y la separación, la electrónica, la energía y muchos otros campos [74].
- Amplia variedad de materiales: El electrohilado se puede utilizar para producir fibras a partir de una amplia variedad de materiales, incluyendo polímeros, proteínas y materiales inorgánicos [74].
- Propiedades únicas de las fibras: Las fibras producidas mediante electrohilado pueden tener propiedades únicas, como alta superficie específica, alta porosidad y alta resistencia mecánica [74].

Parámetros de la solución de polímero

Las propiedades de la solución de polímero tienen la influencia más significativa en el proceso de electrohilado y la morfología de la fibra resultante. La tensión superficial desempeña un papel importante en la formación de esferas a lo largo de la longitud de la fibra. La viscosidad de la solución y sus propiedades eléctricas determinan el grado de alargamiento de la solución. Esto a su vez tendrá un efecto sobre el diámetro de las fibras de electrohilado resultantes [74–76].

Generalmente, en solución, un polímero de alto peso molecular produce una viscosidad más alta que la del mismo polímero de más bajo peso molecular. Ahora, una de las condiciones necesarias para que el electrohilado pueda llevarse a cabo exitosamente, es que la solución posea una viscosidad tal que permita que, durante el estiramiento de la solución, los entrelazamientos de las cadenas eviten una ruptura del chorro de solución, manteniendo así un flujo continuo hacia el colector. A viscosidades bajas, es común encontrar una morfología de gotas a lo largo de las fibras depositadas en el colector [29]. Cuando la viscosidad se incrementa, existe un cambio gradual en la morfología de las gotas, pasando de esféricas a elípticas hasta obtener una fibra cilíndrica y lisa. Por otro lado, un incremento en la viscosidad, provoca un aumento en el diámetro de la nanofibra, probablemente debido a la resistencia de la solución a ser estirada completamente.

Condiciones de procesamiento

Los factores externos pueden también afectar el proceso de electrohilado. Esto incluye el voltaje aplicado, la velocidad de alimentación, la temperatura de la solución, el tipo de colector, el diámetro de la aguja y la distancia entre la punta de la aguja y el colector. Estos parámetros tienen una cierta influencia en la morfología de la fibra, aunque son menos importantes que los parámetros de la solución [74–76].

- **Voltaje:** Un elemento crucial en el electrohilado es la aplicación de un voltaje alto a la solución. El alto voltaje induce las cargas necesarias sobre la solución y junto con el campo eléctrico externo, inician el proceso de electrohilado al momento que la fuerza electrostática en la solución sobrepase la tensión superficial de la solución. Generalmente, un voltaje negativo o positivo de más de 6 kV es capaz de provocar

que la gota de solución en la punta de la aguja se distorsione, para dar lugar a la formación del bien conocido cono de Taylor, durante el primer chorro [76].

- Velocidad de flujo: la velocidad de flujo es un parámetro que determina la cantidad de solución disponible para el electrohilado. Para un voltaje determinado, hay una velocidad de alimentación correspondiente para que sea posible mantener el cono de Taylor estable. Cuando la velocidad de alimentación se incrementa, hay un incremento correspondiente en el diámetro de la fibra o en el tamaño de esferas [76].
- Temperatura: La temperatura de la solución tiene el efecto de incrementar su velocidad de evaporación y reducir la viscosidad de la solución de polímero [76].
- Efecto del colector: Debe haber un campo eléctrico entre la fuente y el colector para iniciar el electrohilado. Por lo que en la configuración de electrohilado, el plato colector está hecho de un material conductor, como papel aluminio, y se conecta a tierra para que haya una diferencia de potencial estable entre la fuente y el colector [76].
- Distancia entre la punta de la aguja y el colector: La distancia recorrida por el chorro hacia el colector se puede definir como distancia de inyección, ésta depende de la variación de voltaje aplicado y de la densidad del polímero empleado [31] Variando la distancia entre la punta y el colector se tiene una influencia directa tanto en el tiempo de vuelo y la intensidad de campo eléctrico, los cuales afectan el proceso de electrohilado y las fibras resultantes [76].
- Parámetros del ambiente: Cualquier interacción entre el entorno y la solución de polímero puede tener un efecto significativo sobre la morfología de las fibras formadas a través del proceso de electrohilado. Se ha encontrado a través de diversos

estudios que un incremento en la humedad ocasiona la formación de poros circulares sobre la superficie de las fibras. Ya que el electrohilado es afectado por el campo eléctrico externo, cualquier cambio en el ambiente durante el proceso de formación de las nanofibras, afectará también el proceso de electrohilado [76].

3.- HIPÓTESIS

La síntesis de nanopartículas de sulfuro de plata en una matriz polimérica de acetato de celulosa empleando el proceso de sulfurización, dará como resultado la obtención de un material compuesto viable para su aplicación en la fabricación de nanofibras por la técnica de electrohilado.

4.-OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanopartículas de Ag_2S *in situ* en una matriz polimérica de acetato de celulosa que permitan llevar a cabo la producción de nanofibras compuestas empleando un proceso de electrohilado.

4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar soluciones precursoras
- Sintetizar nanopartículas de sulfuro de plata a distintas concentraciones.
- Determinar parámetros para fabricación de nanofibras.
- Fabricar nanofibras de Ag_2S /Acetato de celulosa.
- Caracterizar nanofibras (TEM, SEM, TGA, UV-VIS, DRX, EDX).

5. METODOLOGÍA

El proceso para llevar a cabo la obtención de nanofibras de acetato de celulosa compuestas por nanopartículas de sulfuro de plata, se realizó a través de 2 etapas: 1) proceso de sulfurización y 2) proceso de electrohilado. El objetivo del proceso de sulfurización es obtener el material compuesto por las nanopartículas de Ag_2S en la matriz polimérica de acetato de celulosa, por otro lado, el proceso de electrohilado fue necesario para la fabricación de las nanofibras a través del material compuesto obtenido en el proceso de sulfurización.

En este trabajo se estudió la viabilidad en la fabricación de nanofibras de acetato de celulosa con nanopartículas de Ag_2S , además, de estudiar el efecto de la concentración de la sal precursora AgNO_3 en la síntesis de las nanopartículas. La concentración de la sal precursora se varió de 0.25 y 0.50 mM, y fueron etiquetadas como Ag25 y Ag50, respectivamente.

Etapas I. Sulfurizado.

El proceso de sulfurización se compone de una serie de elementos como se muestra en la Figura 10. El sistema consiste de dos reactores, R1x (reactor de generación de sulfuro de hidrógeno, lado izquierdo), R2x (reactor donde se llevará a cabo la síntesis de las nanopartículas, lado derecho). Así también, se compone de dos válvulas las cuales direccionaran el gas de un reactor a otro. Por último, el sistema cuenta con un globo el cual compensara la presión dentro del sistema el cual se encuentra sellado herméticamente.

Antes de iniciar el proceso de sulfurización es necesario la preparación de las soluciones involucradas en el proceso. Para ello se preparan las soluciones que estarán involucradas en el reactor R1x: 50 mL de Na_2S (0.45M), 20 mL NaOH (2.5M), 10 mL HCl (4.5 M). En el caso del reactor R2x, se prepara la solución precursora del sulfuro metálico: solución

polimérica de acetato de celulosa al 5% p/p en 20 mL de una mezcla de solventes (18 mL acetona y 2 mL DMF), sobre esta solución polimérica se añade la sal precursora de plata a distintas concentraciones (0.25 M y 0.50 M).



Figura 10.- Sistema de sulfurización.

Una vez preparadas las soluciones, se lleva a cabo la síntesis de las nanopartículas sulfuro de plata por el proceso de sulfurización empleando un sistema que se compone de dos reactores conectados entre sí a través de mangueras y válvulas de paso. Antes de comenzar la reacción, se añade 50 mL de Na_2S al reactor Rx1 y se sella herméticamente. En un segundo paso, se añade los 20 mL de una solución polimérica con la sal precursora de plata y se sella el sistema. Para iniciar la reacción de sulfurización, la válvula 1 y 2 están cerradas y ambas soluciones se encuentran bajo agitación magnética. Para dar inicio a la reacción, se abre la

válvula 1 (lado izquierdo), y se le añadirá 10 mL de HCl utilizando una jeringa y una aguja para perforar la tapa con el fin de inyectar la solución de HCl. El propósito de este proceso es la producción de una solución saturada de H_2S y generar H_2S volátil que pase a través de la solución de reacción del reactor R2x.

Una vez agregado el HCl se genera un burbujeo de H_2S a través de la solución de reacción del reactor R2x, la cual se dejará reaccionar por un estimado de 3 minutos, observándose que se torna color oscuro debido a la formación de las nanopartículas de sulfuro de plata, como se observa en la figura 11. Una vez finalice el tiempo de reacción, se procede a neutralizar el vapor de H_2S que está en el sistema, de modo que la válvula 1 se cerrará y la válvula 2 se abrirá, a continuación, se agregan 20 mL de NaOH a al reactor R1x mediante el uso de una jeringa, para producir de nuevo Na_2S .



Figura 11.- Reacción de sulfurización entre el H_2S y los iones de plata (solución oscura).

Después, se dejará un tiempo de 10 minutos aproximados para asegurar la neutralización de H_2S ; a continuación, el reactor Rx2 se abrirá, se retirará la solución y se depositará en un recipiente de dimensiones de 15 x 10 cm e inmediatamente se procede a realizar lavados en un recipiente con agua destilada a temperatura ambiente (Como se observa en la figura 12). Una vez lavado el material compuesto se pone a secar en un horno de vacío durante 24 h hasta obtener una película compuesta de acetato de celulosa y nanopartículas de plata como la observada en la figura 13. Finalmente, la solución de Na_2S regenerado se almacena para su futura reutilización.

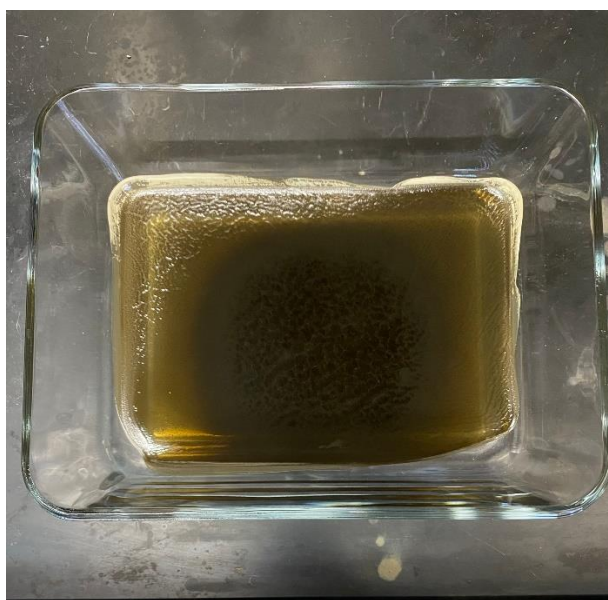


Figura 12.- Lavado de película polimérica de acetato de celulosa con nanopartículas de sulfuro de plata.



Figura 13.- Película polimérica seca de acetato de celulosa con nanopartículas de sulfuro de plata.

Etapla II. Electrohilado.

Para la fabricación de las nanofibras por electrohilado se empleó el material compuesto sintetizado en la etapa I. Todo el material obtenido en la etapa I fue empleado para preparar una solución del 8% p/p utilizando como solventes acetona y agua en una relación 80/20 p/p. Posteriormente, como se muestra en la Figura 14, la solución se colocó en una jeringa de vidrio de 5 mL, con una aguja de punta (diámetro de la boquilla de 0,8 mm). A continuación, fue colocada en una bomba de jeringa. El voltaje aplicado, la distancia entre la punta y el colector y el flujo en la bomba se fijaron en 30 kV, 10 cm y 0,1 mL h⁻¹, respectivamente. Las nanofibras compuestas electrohiladas se depositaron en un colector giratorio. Durante el proceso de electrohilado, la humedad relativa se mantuvo a 40% y temperatura ambiente. Las nanofibras compuestas de acetato de celulosa/sulfuro de plata obtenidas fueron secadas en una cámara de vacío durante 12 h. Las nanofibras compuestas secas como se muestran en la figura 5, fueron almacenadas y guardadas hasta su caracterización.



Figura 14.- Representación esquemática de la producción de nanofibras por electrohilado.

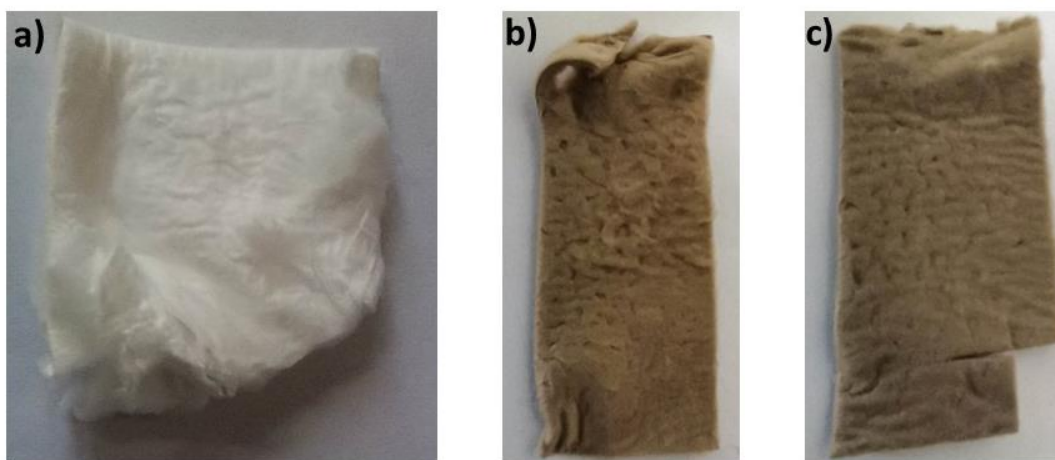


Figura 15.- Nanofibras obtenidas de a) acetato de celulosa, b) Ag25 y c) Ag50.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. MORFOLOGÍA

La morfología para las nanofibras de acetato de celulosa y las nanofibras compuestas con partículas de sulfuro de plata fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido, figura 16. Se observó que conforme se incrementaba la concentración de la sal precursora de plata, desde la muestra Ag25 a la muestra Ag50, incrementa la cantidad de nanopartículas presentes, asimismo, se observó una serie de partículas y aglomerados distribuidos a lo largo de las nanofibras, los cuales eran más visibles conforme se aumentaba la concentración de la sal de plata. La Figura 16a, se muestran las nanofibras de acetato de celulosa en las cuales es posible observar nanofibras uniformes con diámetros de 500 nm. Por otra parte, en la figura 16c-d, se muestran las nanofibras con nanopartículas de Ag_2S para la muestra Ag25, en este caso se observó una variación en la distribución de tamaños, encontrando nanofibras con diámetros entre los 100 y 1000 nm, además, se observó que para este caso particular de nanofibras se obtuvieron formas cilíndricas y aplanadas.

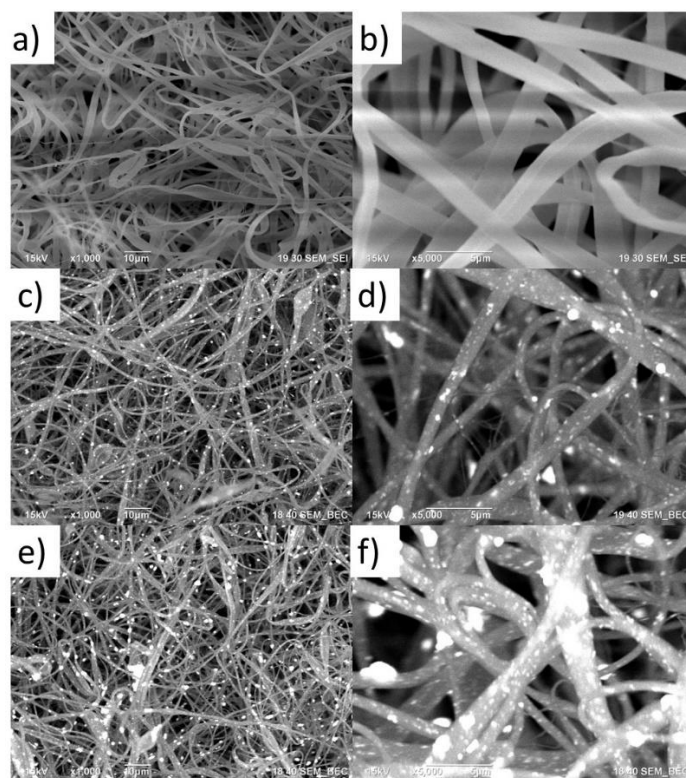


Figura 16.- Micrografías SEM a distintas ampliaciones (1000x y 5000x) para las muestras de a, b) acetato de celulosa, c, d) Ag25 y e, f) Ag50.

En la Figura 17, se muestran las micrografías analizadas utilizando microscopia electrónica de transmisión (TEM) para las nanofibras Ag25 y Ag50. En la Figura 16a-b, se muestran las micrografías obtenidas para las nanofibras de la muestra Ag25, en donde es posible observar una serie de nanopartículas con tamaños menores a los 200 nm, así como también, se observaron nanopartículas con diámetros de 10 nm en promedio, las nanopartículas se encuentran distribuidas a lo largo de las nanofibras, pero también, es posible observar cúmulos o aglomeraciones de las mismas. Por otro lado, en la Figura 16d-e se muestra las micrografías para las nanofibras Ag50 en donde se observó una morfología uniforme con presencia de aglomerados, sin embargo, es posible observar tamaños de partículas con menor tamaño, respecto a la muestra Ag25. Adicionalmente, se realizó un análisis de difracción de

electrones, utilizando TEM, el cual nos revela que ambas muestras presentan una cristalinidad, como se observa en la Figura 16 c, f, para Ag25 y Ag50, respectivamente.

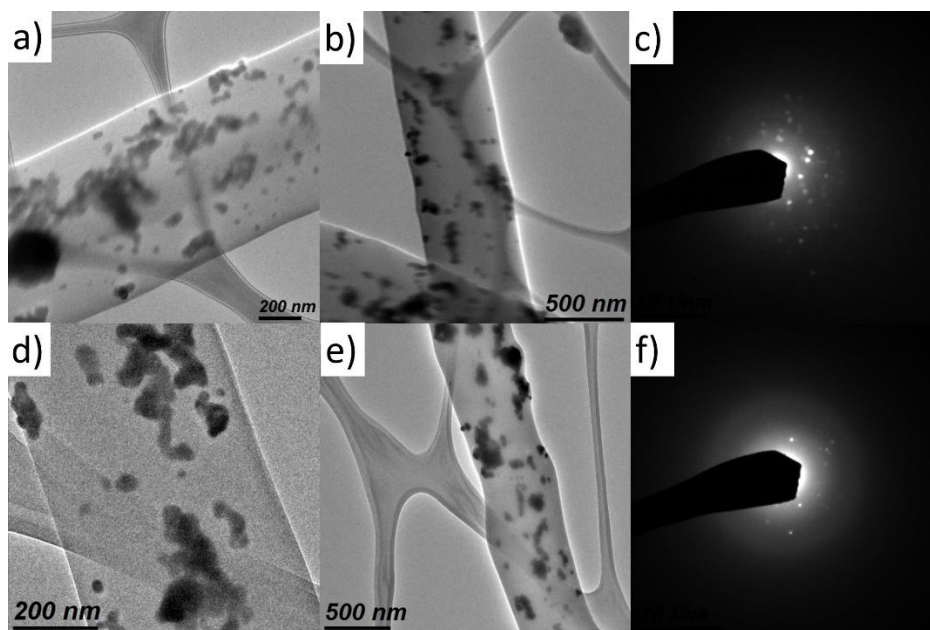


Figura 17.- Micrografías TEM a distintas ampliaciones para las muestras y su respectivo patrón de difracción de electrones, a,b,c) Ag25, y d,e,f) Ag50.

6.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA

En la Figura 18 se muestran los espectros de dispersión de electrones, determinados mediante espectroscopia de electrones dispersados (EDX), para las nanofibras, muestras Ag25 y Ag50, con la finalidad de determinar la composición elemental de cada una. En los espectros de dispersión, figura 18 a y b, se encontró que ambas muestras presentan los elementos químicos azufre y plata, lo que nos indica la composición del sulfuro de plata, confirmando la formación del Ag_2S . Por otra parte, no se detectó presencia de ningún contaminante derivado de la sal precursora, lo cual descarta cualquier contaminación e impureza por el contra ion

de la sal e indica que el proceso de lavado (purificación) de las muestras fue realizado de manera correcta y efectiva.

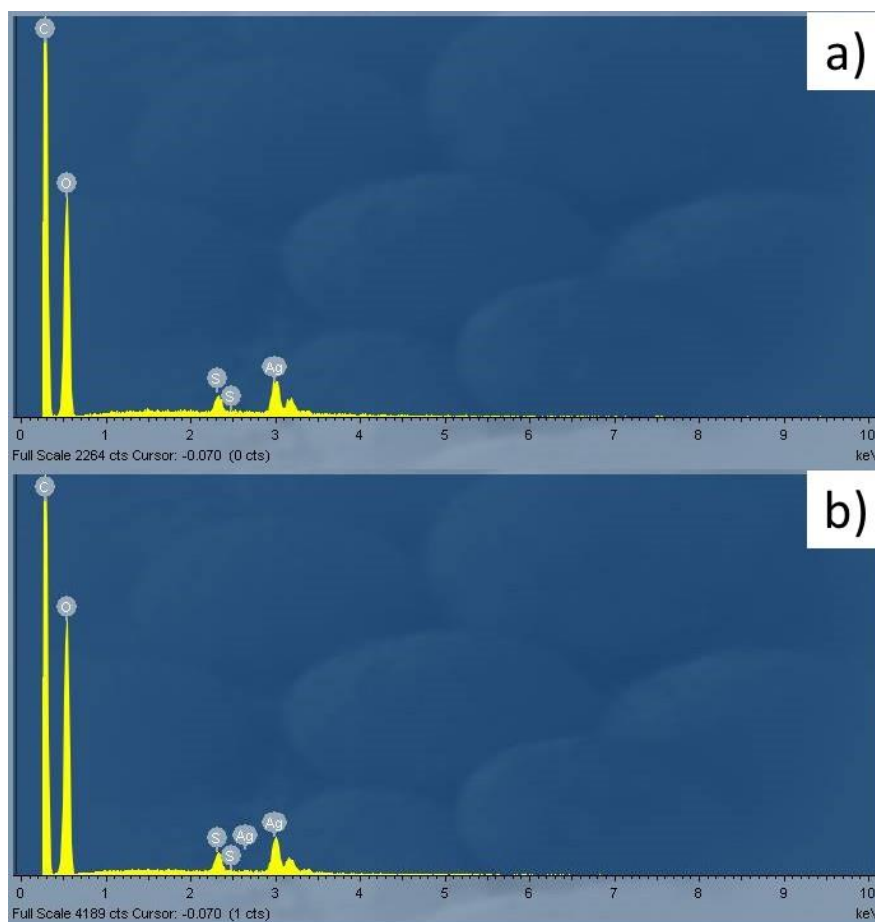


Figura 18.- Espectros de dispersión de electrones para las muestras a) Ag25 y b) Ag50.

6.3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

En la figura 19, se muestran el estudio de difracción de rayos X, el cual se realizó con la finalidad de determinar el tipo de estructura cristalina de las nanopartículas de sulfuro de plata. En la figura 19 se observa que ambas muestras (Ag25 y Ag50) presentaron cristalinidad, lo cual se correlaciona con los resultados del patrón de electrones realizado

por TEM y discutidos anteriormente. Los difractogramas de las muestras Ag25 y Ag50 muestra las principales señales ubicadas en los ángulos 2θ centrados a 28.9° , 31.51° , 33.69° , 34.4° , 36.83° , 37.8° , 40.83° , 43.39° , 44.23° , 46.27° , 53.39° y 58.13° los cuales, comparando con las cartas cristalográficas de base de datos, estos coincidieron para los planos cristalinos representativos: (111), (-112), (120), (-121), (121), (-103), (031), (200), (103), (-123), (-213) y (-141) para una estructura cristalina de forma β -Ag₂S (acantita), estructura característica del sulfuro de plata a bajas temperaturas [77–79]. Esto confirma la obtención del sulfuro de plata.

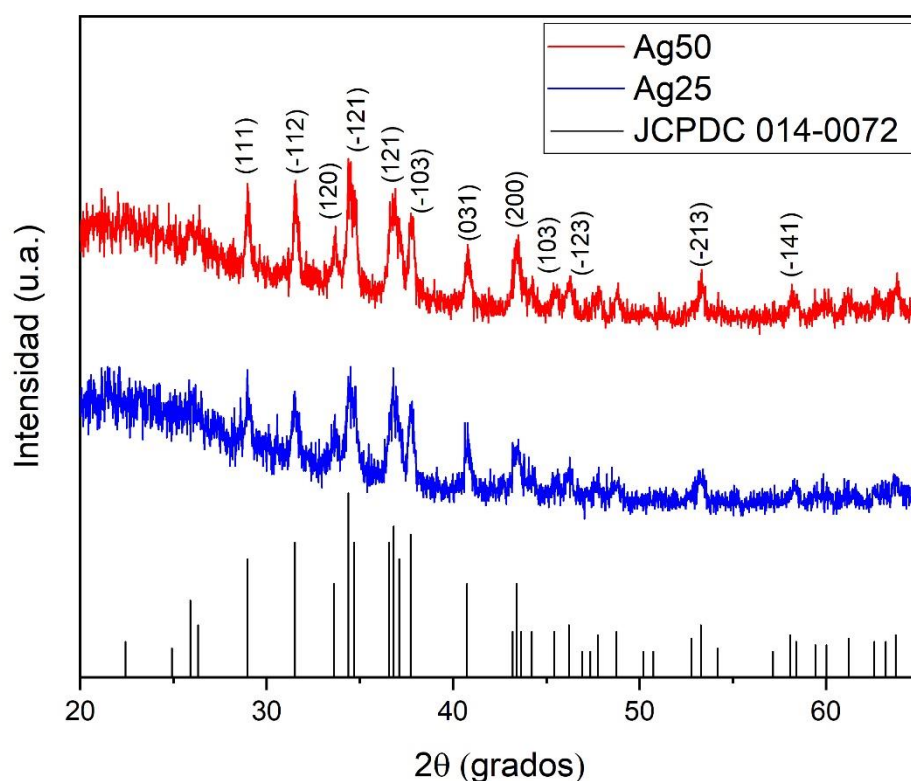


Figura 19.- Patrón de difracción de rayos-X para las muestras Ag25 y Ag50.

6.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En la Figura 20 se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) para la determinación de la temperatura de degradación de las nanofibras, así como el porcentaje con el que se componían de partículas de Ag_2S . En los termogramas de la figura 20 se muestra la pérdida de peso con respecto a la temperatura de estudio, logrando identificar las distintas temperaturas a las que las maestras Ag25, Ag50 y acetato de celulosa presentan una pérdida de peso y se comienzan a degradar. Para las nanofibras de acetato de celulosa sin la presencia de nanopartículas, se observó la una caída, primera pérdida de peso, entre 25 y 100 °C, la cual se correlaciona a la pérdida de agua (adsorbida) en el material. La segunda pérdida de peso, comenzó a aproximadamente 350 °C y finalizó a 400 °C. Esta pérdida de peso se atribuye a la degradación de las cadenas de acetato de celulosa [80,81]. En el caso de las muestras Ag25 y Ag50, se observó un proceso de degradación diferente al de las nanofibras sin nanopartículas, particularmente en la etapa de degradación del polímero, donde, para la muestra Ag25 la degradación comienza en temperaturas menores comparadas al acetato de celulosa puro, mientras que la muestra Ag50 se presenta una degradación a temperaturas superiores comparadas con las nanofibras del acetato de celulosa, lo que nos puede indicar que existe una interacción entre el polímero utilizado y las nanopartículas sintetizadas *in situ*. Finalmente, se determinó el porcentaje de partículas obtenido en las dos distintas muestras, la cual se determinó a una temperatura de 700°C. Para la muestra Ag25 se tiene un porcentaje de 5.20%, en cambio, para la muestra Ag50 se obtuvo un porcentaje de 11.29%, el cual corresponde al porcentaje de nanopartículas de Ag_2S contenida en las nanofibras en donde se observó que conforme se incrementa la concentración de la sal precursora simultáneamente se incrementa el porcentaje de nanopartículas contenidas en las nanofibras.

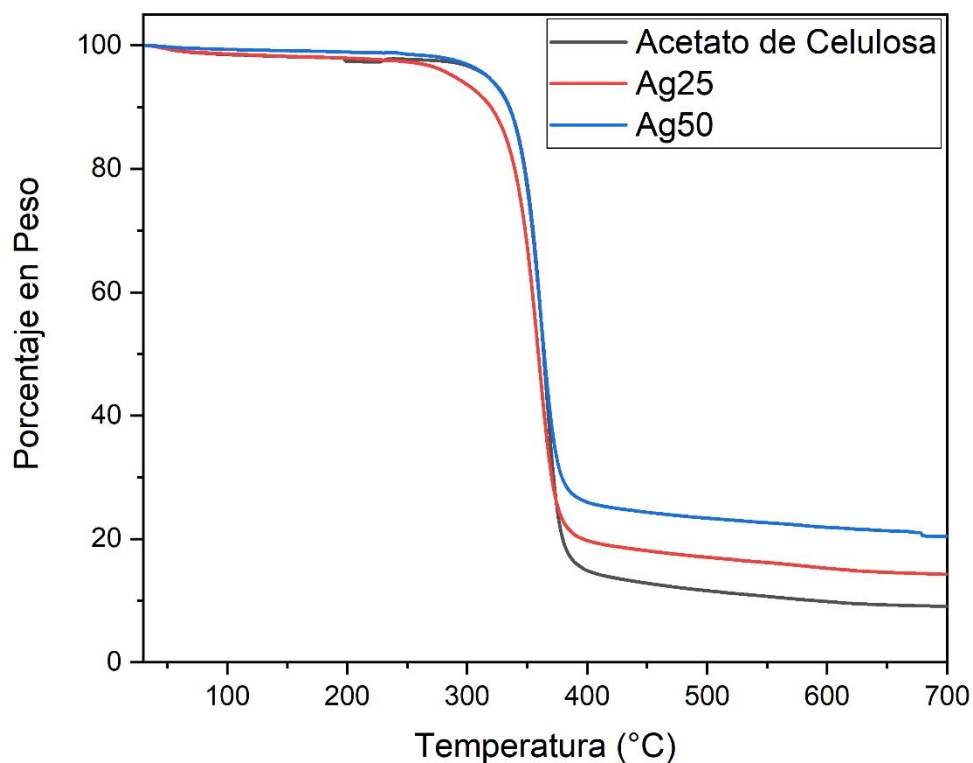


Figura 20.- Termograma de descomposición para las muestras de acetato de celulosa (AC), Ag25 y Ag50.

6.5. ANÁLISIS ÓPTICO

El estudio de las propiedades ópticas de las nanofibras Ag25 y Ag50 se realizó utilizando la técnica de espectroscopia de UV-Vis. En la figura 21, se presenta la determinación de ancho de banda prohibida (E_g), así como, los espectros de absorción adjuntos para la muestra Ag25 y Ag50. De acuerdo a la figura 21, ambas muestras presentaron un borde de absorción entre ubicado entre los 450 y los 600 nm., característico del Ag_2S . Para calcular el ancho de energía prohibida, se empleó el método de Tauc, utilizando la siguiente ecuación $(\alpha\beta h)^2 = A(h\nu - E_g)$, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón, A es una constante y E_g

corresponde al E_g . El valor de la banda prohibida para las nanopartículas obtenidas en la muestra Ag25 fue de $E_g = 1.93$ eV. En el caso de la muestra de Ag50, se obtuvo un $E_g = 2.0$ eV, lo que indica que su energía de absorción para ambas muestras se encuentra en el rango del espectro visible, similar a lo reportado para Ag_2S [82,83].

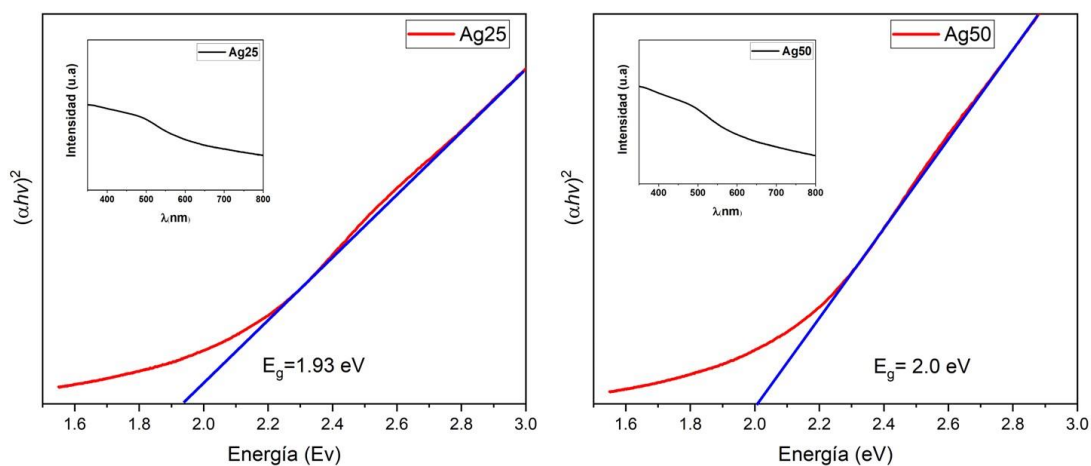


Figura 21. Determinación del ancho de banda prohibida (E_g) para Ag25 y Ag50 y su correspondiente espectro de absorción adjunto.

7. CONCLUSIONES

La obtención de nanofibras compuestas con nanopartículas de sulfuro de plata se realizó de manera exitosa, utilizando un proceso de sulfurización para la síntesis de las nanopartículas de Ag_2S y haciendo uso de la técnica de electrohilado para la fabricación de las nanofibras de Acetato de celulosa con las NPs de Ag_2S . Los resultados de morfología SEM y TEM, mostraron una relación directa entre el incremento en la concentración de la sal precursora de plata y la concentración de aglomerados en las nanofibras, así también diámetros entre los 100 y 500 nm. Para caso de las NPs se observaron partículas desde un tamaño de 10 nm y aglomerados de por arriba de los 100 nm. En el análisis de la composición química se demostró la obtención Ag_2S sin ningún contaminante e impureza, además, mediante el análisis de difracción se logró identificar la estructura cristalina tipo acantita característica del Ag_2S . Por otra parte, en el análisis termogravimétrico se demostró una pronta degradación de las nanofibras al contener las nanopartículas, así también, un porcentaje de 5% y 11% de NPs de Ag_2S para las muestras Ag25 y Ag50, respectivamente indicando un incremento en el porcentaje de nanopartículas conforme incrementaba la concentración de la sal de plata. Las propiedades ópticas de los materiales fueron similares demostrando una absorción dentro de la región visible del espectro y un ancho de banda de 1.93 y 2 eV para Ag25 y Ag50, respectivamente. Lo cual indica que las nanofibras compuestas pueden ser utilizadas en una variedad de aplicaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, WORLD SCIENTIFIC, 2005. <https://doi.org/10.1142/5894>.
- [2] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, F. Rizzolio, The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine, *Molecules*. 25 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>.
- [3] Y. Sheena Mary, C. Yohannan Panicker, H.T. Varghese, S. Sebastian, Nanoscience and nanotechnology - A review, *Orient. J. Chem.* 26 (2010) 901–910.
- [4] R. Kumar, K.R. Aadil, S. Ranjan, V.B. Kumar, Advances in nanotechnology and nanomaterials based strategies for neural tissue engineering, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 57 (2020) 101617. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101617>.
- [5] S.S. Ray, J. Bandyopadhyay, Nanotechnology-enabled biomedical engineering: Current trends, future scopes, and perspectives, *Nanotechnol. Rev.* 10 (2021) 728–743. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0052>.
- [6] T. Rambaran, R. Schirhagl, Nanotechnology from lab to industry - a look at current trends, *Nanoscale Adv.* 4 (2022) 3664–3675. <https://doi.org/10.1039/d2na00439a>.
- [7] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, I. Kammakakam, Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, *Mater. Adv.* 2 (2021) 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>.
- [8] R.K. Goyal, Nanomaterials and Nanocomposites, CRC Press, Boca Raton : Taylor & Francis, CRC Press, 2018., 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315153285>.
- [9] “Plenty of room” revisited, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 781–781.

<https://doi.org/10.1038/nnano.2009.356>.

- [10] N. Joudeh, D. Linke, Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists, *J. Nanobiotechnology*. 20 (2022) 1–29. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>.
- [11] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- [12] M.J. Mitchell, M.M. Billingsley, R.M. Haley, M.E. Wechsler, N.A. Peppas, R. Langer, Engineering precision nanoparticles for drug delivery, *Nat. Rev. Drug Discov.* 20 (2021) 101–124. <https://doi.org/10.1038/s41573-020-0090-8>.
- [13] K. Muthoosamy, S. Manickam, Nanomaterials for disease diagnostics, *Microchim. Acta.* (2023) 1–3. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-05724-z>.
- [14] M. Fathi-Achachelouei, H. Knopf-Marques, C.E. Ribeiro da Silva, J. Barthès, E. Bat, A. Tezcaner, N.E. Vrana, Use of Nanoparticles in Tissue Engineering and Regenerative Medicine, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 7 (2019) 1–22. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00113>.
- [15] N.A.C. Lah, M.N.M. Zubir, M.A. Samykano, Engineered nanomaterial in electronics and electrical industries, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00021-3>.
- [16] R. Lo Nigro, P. Fiorenza, B. Pécz, J. Eriksson, Nanotechnology for Electronic Materials and Devices, *Nanomaterials*. 12 (2022) 12–13. <https://doi.org/10.3390/nano12193319>.
- [17] T. Singh, S. Shukla, P. Kumar, V. Wahla, V.K. Bajpai, Application of nanotechnology in food science: Perception and overview, *Front. Microbiol.* 8 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01501>.

- [18] E. Pomerantseva, F. Bonaccorso, X. Feng, Y. Cui, Y. Gogotsi, Energy storage: The future enabled by nanomaterials, *Science* (80-.). 366 (2019). <https://doi.org/10.1126/science.aan8285>.
- [19] J. Nakum, D. Bhattacharya, Various Green Nanomaterials Used for Wastewater and Soil Treatment: A Mini-Review, *Front. Environ. Sci.* 9 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.724814>.
- [20] W.J. Stark, P.R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, Industrial applications of nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 5793–5805. <https://doi.org/10.1039/c4cs00362d>.
- [21] G. Guisbiers, S. Mejía-Rosales, F. Leonard Deepak, Nanomaterial properties: Size and shape dependencies, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 2012–2014. <https://doi.org/10.1155/2012/180976>.
- [22] A. Shaji, A.K. Zachariah, *Surface Area Analysis of Nanomaterials*, Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00009-8>.
- [23] P. Kumbhakar, C. Chowde Gowda, C.S. Tiwary, Advance Optical Properties and Emerging Applications of 2D Materials, *Front. Mater.* 8 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.721514>.
- [24] L.S. Anthony, V. Perumal, N.M. Mohamed, M.S.M. Saheed, S.C.B. Gopinath, An Overview of Unique Metal Oxide Nanostructures for Biosensor Applications, 2019. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9833-9_3.
- [25] J. Dubuisson, A. Fehlmann, P. Petignat, Management of presumed benign giant ovarian cysts: A minimally invasive technique using the alexis laparoscopic system, *J. Minim. Invasive Gynecol.* 22 (2015) 540. <https://doi.org/10.1016/j.jmig.2015.01.027>.

- [26] Q. Wu, W.S. Miao, Y. Du Zhang, H.J. Gao, D. Hui, Mechanical properties of nanomaterials: A review, *Nanotechnol. Rev.* 9 (2020) 259–273. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0021>.
- [27] İ.M. Alkaç, B. Çerçi, C. Timuralp, F. Şen, Nanomaterials and their classification, in: *Nanomater. Direct Alcohol Fuel Cells*, Elsevier, 2021: pp. 17–33. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821713-9.00011-1>.
- [28] A. Mukherjee, D. Sarkar, S. Sasmal, A Review of Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Algae, *Front. Microbiol.* 12 (2021) 1–7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.693899>.
- [29] V. Chandrakala, V. Aruna, G. Angajala, Review on metal nanoparticles as nanocarriers: current challenges and perspectives in drug delivery systems, *Emergent Mater.* 5 (2022) 1593–1615. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00335-x>.
- [30] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda, A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 268 (2021) 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>.
- [31] N. Wang, S. Thameem Dheen, J.Y.H. Fuh, A. Senthil Kumar, A review of multi-functional ceramic nanoparticles in 3D printed bone tissue engineering, *Bioprinting*. 23 (2021) e00146. <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2021.e00146>.
- [32] N.S. Rejinold, G. Choi, J.H. Choy, Recent developments on semiconducting polymer nanoparticles as smart photo-therapeutic agents for cancer treatments—a review, *Polymers (Basel)*. 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13060981>.
- [33] S.R.V.S. Prasanna, S. Pandey, K. Balaji, S. Rana, *Metal Oxide Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites*, Elsevier Inc., 2019.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814615-6.00004-7>.

- [34] M.S. Ali, A.A. Al-Shukri, M.R. Maghami, C. Gomes, Nano and bio-composites and their applications: A review, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 1067 (2021) 012093. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1067/1/012093>.
- [35] K. Hachem, M.J. Ansari, R.O. Saleh, H.H. Kzar, M.E. Al-Gazally, U.S. Altimari, S.A. Hussein, H.T. Mohammed, A.T. Hammid, E. Kianfar, Methods of Chemical Synthesis in the Synthesis of Nanomaterial and Nanoparticles by the Chemical Deposition Method: A Review, *Bionanoscience.* 12 (2022) 1032–1057. <https://doi.org/10.1007/s12668-022-00996-w>.
- [36] S.K. Kulkarni, *Nanotechnology - Principles and Practices* 3rd ed (Springer, CP, 2015).pdf, 2014.
- [37] C. Pandit, A. Roy, S. Ghotekar, A. Khusro, M.N. Islam, T. Bin Emran, S.E. Lam, M.U. Khandaker, D.A. Bradley, Biological agents for synthesis of nanoparticles and their applications, *J. King Saud Univ. - Sci.* 34 (2022) 101869. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101869>.
- [38] S.K. Ghosh, A. Böker, Self-Assembly of Nanoparticles in 2D and 3D: Recent Advances and Future Trends, *Macromol. Chem. Phys.* 220 (2019). <https://doi.org/10.1002/macp.201900196>.
- [39] P. Van Thai, S. Abe, K. Kosugi, N. Saito, K. Takahashi, T. Sasaki, T. Kikuchi, Size/shape control of gold nanoparticles synthesized by alternating current glow discharge over liquid: The role of pH, *Mater. Res. Express.* 6 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3038>.
- [40] T. Nguyen, T.T. Nguyen, A.X. Vuong, L.D. Mai, T.H. Nguyen, C.D. Nguyen, L.H. Nguyen, Growth of silicon nanowires by sputtering and evaporation methods, *Phys.*

- Status Solidi Appl. Mater. Sci. 210 (2013) 1429–1432.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201228730>.
- [41] X. Li, H. Xu, Z.S. Chen, G. Chen, Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications, J. Nanomater. 2011 (2011).
<https://doi.org/10.1155/2011/270974>.
- [42] S. Skink, Encyclopedia of Nanotechnology, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012.
<https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4>.
- [43] R.S. Hamida, M.A. Ali, A. Redhwan, M.M. Bin-Meferij, Cyanobacteria – a promising platform in green nanotechnology: A review on nanoparticles fabrication and their prospective applications, Int. J. Nanomedicine. 15 (2020) 6033–6066.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S256134>.
- [44] E. Garnett, L. Mai, P. Yang, Introduction: 1D Nanomaterials/Nanowires, Chem. Rev. 119 (2019) 8955–8957. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00423>.
- [45] M.C. Hersam, Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes, Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals. (2009) 3–10.
https://doi.org/10.1142/9789814287005_0001.
- [46] H. Adachi, K. Wasa, Thin Films and Nanomaterials, Handb. Sputter Depos. Technol. Fundam. Appl. Funct. Thin Film. Nano-Materials MEMS Second Ed. (2012) 3–39.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3483-6.00001-2>.
- [47] Y. He, M. Tsutsui, Y. Zhou, X.S. Miao, Solid-state nanopore systems: from materials to applications, NPG Asia Mater. 13 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41427-021-00313-z>.
- [48] M.M. Khan, Introduction and fundamentals of chalcogenides and chalcogenides-based nanomaterials, in: Chalcogenide-Based Nanomater. as Photocatal., Elsevier,

2021: pp. 1–6. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820498-6.00001-9>.

- [49] A. Ridhova, V. Puspasari, M.I. Amal, Synthesis methods for chalcogenides and chalcogenides-based nanomaterials for photocatalysis, in: Chalcogenide-Based Nanomater. as Photocatal., Elsevier, 2021: pp. 105–134. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820498-6.00005-6>.
- [50] T.-T. Zhuang, Design , Synthesis and Applications of One-Dimensional Chalcogenide Hetero- Nanostructures, n.d.
- [51] P. V. Sarma, T.V. Vineesh, R. Kumar, V. Sreepal, R. Prasannachandran, A.K. Singh, M.M. Shaijumon, Nanostructured Tungsten Oxysulfide as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction, ACS Catal. 10 (2020) 6753–6762. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04177>.
- [52] J. Brier, lia dwi jayanti, Metal Chalcogenide Nanostructures for Renewable Energy Applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781119008934>.
- [53] N. Alonso-Vante, Chalcogenide Materials for Energy Conversion, 2018. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-89612-0>.
- [54] C. Cui, X. Li, J. Liu, Y. Hou, Y. Zhao, G. Zhong, Synthesis and Functions of Ag₂S Nanostructures, Nanoscale Res. Lett. 10 (2015). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1125-7>.
- [55] Y. Zhang, Y. Liu, C. Li, X. Chen, Q. Wang, Controlled synthesis of Ag₂S quantum dots and experimental determination of the exciton bohr radius, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 4918–4923. <https://doi.org/10.1021/jp501266d>.
- [56] M. Gao, Z. Han, Z. Wang, X. Zou, L. Peng, Y. Zhao, L. Sun, Fabrication of a smart drug delivery system based on hollow Ag₂S@mSiO₂ nanoparticles for fluorescence-

- guided synergistic photothermal chemotherapy, *Microchim. Acta.* 189 (2022).
<https://doi.org/10.1007/s00604-022-05468-2>.
- [57] Y. Lei, L. Gu, L. Zheng, X. Yang, W. He, Y. Gao, Z. Zheng, Wavelength-dependent charge carrier dynamics: the case of Ag₂S/organic thin films heterojunction solar cells, *Electrochim. Acta.* 252 (2017) 33–40.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.135>.
- [58] C. Zhao, C. Chen, R. Wei, Y. Zou, W. Kong, T. Huang, Z. Yu, J. Yang, F. Li, Y. Han, C. Guo, W. Yu, Laser-Assisted Synthesis of Ag₂S-Quantum-Dot-in-Perovskite Matrix and Its Application in Broadband Photodetectors, *Adv. Opt. Mater.* 10 (2022) 2101535. <https://doi.org/10.1002/adom.202101535>.
- [59] S.I. Sadovnikov, E.Y. Gerasimov, Direct TEM observation of the “acanthite α -Ag₂S-argentite β -Ag₂S” phase transition in a silver sulfide nanoparticle, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 1581–1588. <https://doi.org/10.1039/c8na00347e>.
- [60] J. Munaro, P. Dolcet, S. Nappini, E. Magnano, N. Dengo, G. Lucchini, A. Speghini, S. Gross, The role of the synthetic pathways on properties of Ag₂S nanoparticles for photothermal applications, *Appl. Surf. Sci.* 514 (2020) 145856.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145856>.
- [61] A.I. Gusev, S.I. Sadovnikov, Effect of small size of particles on thermal expansion and heat capacity of Ag₂S silver sulfide, *Thermochim. Acta.* 660 (2018) 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.12.013>.
- [62] U.M.D.E.C.D.E. Los, *Nanoscale Compound Semiconductors and their Optoelectronics Applications*, Elsevier, 2022. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-01504-5>.
- [63] P.A. Nwofe, Prospects and challenges of silver sulphide thin films: A review, *Eur. J.*

- Appl. Eng. Sci. Res. 4 (2015) 20–27. <http://scholarsresearchlibrary.com/archive.html>.
- [64] R. Han, J. Peng, Y. Xiao, Y. Hao, Y. Jia, Z. Qian, Ag₂S nanoparticles as an emerging single-component theranostic agent, *Chinese Chem. Lett.* 31 (2020) 1717–1728. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.03.038>.
- [65] X. Ma, Y. Zhao, X. Jiang, W. Liu, S. Liu, Z. Tang, Facile preparation of Ag₂S/Ag semiconductor/metal heteronanostructures with remarkable antibacterial properties, *ChemPhysChem*. 13 (2012) 2531–2535. <https://doi.org/10.1002/cphc.201101013>.
- [66] V.S. Reddy, Y. Tian, C. Zhang, Z. Ye, K. Roy, A. Chinnappan, S. Ramakrishna, W. Liu, R. Ghosh, A review on electrospun nanofibers based advanced applications: From health care to energy devices, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1–39. <https://doi.org/10.3390/polym13213746>.
- [67] Nanosquare, Nanofiber Technology, (2023) 1. <https://nanosquare.com/technology/> (accessed May 30, 2023).
- [68] L. Lou, O. Osemwegie, S.S. Ramkumar, Functional Nanofibers and Their Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 5439–5455. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b07066>.
- [69] S. Stojanov, A. Berlec, Electrospun Nanofibers as Carriers of Microorganisms, Stem Cells, Proteins, and Nucleic Acids in Therapeutic and Other Applications, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 8 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00130>.
- [70] S. Ullah, M. Hashmi, I.S. Kim, Electrospun Composite Nanofibers for Functional Applications, (2022) 14–17.
- [71] T. Garg, G. Rath, A.K. Goyal, Biomaterials-based nanofiber scaffold: Targeted and controlled carrier for cell and drug delivery, *J. Drug Target.* 23 (2015) 202–221. <https://doi.org/10.3109/1061186X.2014.992899>.

- [72] N. Tucker, J.J. Stanger, M.P. Staiger, H. Razzaq, K. Hofman, The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 7 (2012) 63–73. <https://doi.org/10.1177/155892501200702s10>.
- [73] R. Khajavi, M. Abbasipour, Controlling nanofiber morphology by the electrospinning process, Elsevier Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100907-9.00005-2>.
- [74] P. Davoodi, E.L. Gill, W. Wang, Y.Y. Shery Huang, Advances and innovations in electrospinning technology, Elsevier Ltd, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822476-2.00004-2>.
- [75] T. Mazoochi, M. Hamadani, M. Ahmadi, V. Jabbari, Investigation on the morphological characteristics of nanofibrous membrane as electrospun in the different processing parameters, *Int. J. Ind. Chem.* 3 (2012) 1–8. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-3-2>.
- [76] Y. Guo, X. Wang, Y. Shen, K. Dong, L. Shen, A.A.A. Alzalab, Research progress, models and simulation of electrospinning technology: a review, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 58–104. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06575-w>.
- [77] T. Xaba, M.J. Moloto, O.B. Nchoe, Z. Nate, N. Moloto, Synthesis of silver sulfide nanoparticles through homogeneous precipitation route and the preparation of the Ag₂S-chitosan nanocomposites for the removal of iron(II) ion from wastewater, *Chalcogenide Lett.* 14 (2017) 337–346.
- [78] A. Arulraj, N. Ilayaraja, V. Rajeshkumar, M. Ramesh, Direct Synthesis of cubic shaped Ag₂S on Ni mesh as Binder-free Electrodes for Energy Storage Applications, *Sci. Rep.* 9 (2019) 3–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46583-0>.
- [79] M.S.G. Hamed, M.A. Adedeji, Y. Zhang, G.T. Mola, Silver sulphide nano-particles enhanced photo-current in polymer solar cells, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 126

- (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3389-8>.
- [80] M.A.A. El-Ghaffar, M.M. Elawady, A.M. Rabie, A.E. Abdelhamid, Enhancing the RO performance of cellulose acetate membrane using chitosan nanoparticles, *J. Polym. Res.* 27 (2020) 337. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02319-7>.
- [81] M.E. Culica, A.L. Chibac-Scutaru, V. Melinte, S. Coseri, Cellulose Acetate Incorporating Organically Functionalized CeO₂ NPs: Efficient Materials for UV Filtering Applications, *Materials* (Basel). 13 (2020) 2955. <https://doi.org/10.3390/ma13132955>.
- [82] Q. Wu, M. Zhou, Y. Gong, Q. Li, M. Yang, Q. Yang, Z. Zhang, Three-dimensional bandgap-tuned Ag₂S quantum dots/reduced graphene oxide composites with enhanced adsorption and photocatalysis under visible light, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 5225–5235. <https://doi.org/10.1039/c8cy01522h>.
- [83] M.H. Dwech, K.A. Aadim, L.A. Hamid, Influence of laser energy on the characteristics of Ag₂S/ITO thin films solar cell prepared by PLD technique, *AIP Conf. Proc.* 2213 (2020) 179–183. <https://doi.org/10.1063/5.0000029>.