

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
(IICBA)
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
(CIICAp)

**“SÍNTESIS IN SITU DE ÓXIDO DE HIERRO EN
PRESENCIA DE FIBRAS DE POLI(3-HEXILTIONENO)
OBTENIDAS POR LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

PRESENTA:

I.Q. ADRIANA LIZETH CERVANTES MENDIOLA

ASESORA:

DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

SINODALES:

**DR. GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, DR. JESÚS CASTRELLÓN
URIBE, DR. ARTURO MOLINA OCAMPO, DR. ULISES LEÓN SILVA**

CUERNAVACA, MOR.

SEPTIEMBRE 2021





Cuernavaca, Morelos, 14 de septiembre de 2021.

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: "Síntesis in situ de óxido de hierro en presencia de fibras de poli(3-hexiltiofeno) obtenidas por la técnica de electrohilado", que presenta la alumna **Adriana Lizeth Cervantes Mendiola**, para obtener el título de **Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO

DR. J JESÚS CASTRELLÓN URIBE

DR. ULISES LEÓN SILVA

DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

Se adiciona efirma UAEM

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ULISES LEÓN SILVA | Fecha:2021-09-14 11:35:00 | Firmante

g9bSrddhMUA64CHLeyK+GygCeVamQMEK3j2ID1CoVbzBsdHZ/0C0DIZERpPrDU3nU3Q3+vf39mmIONTUEr4Y2KrB2YncdPATbZJzCuxdUfGAbJU197kutBv4cKx1wELyWkrrRQqoxS5/xTYqclfojEAlERSS7mOEKjJGofnQnjsjLGO0uTK6xG6/KP7hFhD90tPCYJfMn3TnoFbaDuCtZGBFYX+MYuZpp0888ZRLw2oZMtfGPDmVxq1Jb88MMEAcqCpUitd3bgyCKRM1hpBLlduCWs9KoYe3gEDRUakQWQR3RhtUjEFujzbgYUa7KrJbCecW08owB2qiYBUeErQ==

JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2021-09-30 15:18:13 | Firmante

hX5daMHdYn5z5ZqK0qdEY2f/2cyKINsgUTxmKx8Z2Ob+N2w7kkaQwUgZbhPBZdY0qVdtu1Qn2rRlrsUQCgTnfl1v9jD7ogORozsHCun4IxXNWvA2+MRTeAT3z9sita6trRbG55UZymkTa07Q7nUQC2oyl8s+dj9LFYjxVP+U2RgZnkw9Aan8GFTEjoXgVWcZ9HPK662x5ugJESuczLpJKM8iiHDxpfx+B4fYlrmPFDIz1yJIsKiaEM6J1QCmkKREK50bhAurl6d4EYf/SQRomj1eIvtlAXGvb4NOGp0AFJoqgyJ641csAlnMlKqzycmSGG9Y/Q6z3eYXRkFQUw==

MARIA ELENA NICHÓ DIAZ | Fecha:2021-10-06 12:54:36 | Firmante

Y/AlxPIhXjXFrAlg1CRnvirWfQoRy04329IDJIW2JNXq+ZMznzVccU6ciuzV1OQlZrGAg7MIoGN3Sz1s3XesgwHBVfQUO3hs99/4c5xiwO5n8w6uhD9BxyjuNkZwSh3cqSYVXQytXlSfYh08yhLTKiu5NAygyLz73TW/dVRdSt7spUQpsraGeTil/TwPw0SPn3dlmGZ0h9GIVRVb2uK4ez3VK5ZUDSfV8VeKxH3BgeZlXrxMIAO6ykgTKha+GRFBvsjspppVTHlyalO31nSb3KchDCWKU1Vcc0CtRXm8agvyysluffGdT5ReAweG8KGwHu8H+5aPYulFo8qQcZQ==

ARTURO MOLINA OCAMPO | Fecha:2021-10-06 15:57:30 | Firmante

cPrlwMBpeOt06Mkol0BUhKJ8Qqom4bOliGzeQ7BLHmtPZRAhgKnwhzuNu+IzG0Svnt+cQrQoT6TZxua+NmWS7SsdKqmhCCaYNapMcPwImX3kl5ymdt76hjmPRtoA1OsXW+tID1fSfDjd1epzq6yGL0jzylr2oT64xP6YQvk7CHO+aMnrQUaAhYRotaVZx1nbmx9G9u4L8Tbjl9s0kQV9cQAthLfdk8c2fJngoHgRyjsK54n/700lfq15VJa0lrMPXcPAGzVjd4czXMjJhRfKlIo31R6GctJfeAsc0e7wZPngK1FL7K1x97/TiqBQvMkMYriKhl3RpTgVcmDSg==

J JESUS CASTRELLON URIBE | Fecha:2021-10-07 12:04:43 | Firmante

UKtsbfppThPBMFa4BmoRXgbD4AFxDYdANZGiUn1aFlu1z06vX8R33USmzUBpVFG8bxYzZdUho+PXuAheEB82PSK38Up8UFM6ZqurlYfoaDyQ21xAVKgRL0gw1x+baaZtDcdmsxKL8Czv7Jeviwoy/KrY8sG+xHgHQ8bzNKP17KgJT76USkAzZpWHBkm7sVbXUgmXg06HTIKkoqSHrPjtd69j2vT9+E5iMe6FZ64YLMGJHV9NJz0x20/IAxGtK1tJZpg8z7uxs4QVFWF2Fn6AvHZWk0Zldf8+BFyiVtQhRu88ILOQVAg9ADrtCIXgp2iH5wo9yvmj6LmclKCaYBA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



0APtGjdzQ

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/J0xFzdMBuByF8jS0SgysE5EGt6o3Q27>



“Tenemos ahora que examinar qué método debe de ser empleado... Con toda evidencia es la enseñanza objetiva, es decir, lo que procede por observación y experiencias... Sin demostraciones nada queda en el espíritu del alumno”.

Fuente: Jáuregui de Cervantes, Aurora (1990), “Alfredo Dugés: un esbozo biográfico”, en Alfredo Dugés.





Resumen

En el presente trabajo de investigación se obtuvieron compósitos de óxido-hierro/fibras-P3HT mediante la síntesis in-situ de óxido de hierro por el método de depósito en baño químico (DBQ) sobre fibras de P3HT producidas por la técnica de electrohilado. Se incorporó óxido de polietileno a la solución de electrohilado para incrementar su viscosidad, debido a que la formación de fibras electrohiladas no es posible con la solución pura de P3HT.

Sin embargo, debido a la naturaleza aislante del PEO, las fibras de P3HT-PEO se lavaron con acetonitrilo por extracción Soxhlet para eliminar la fase aislante y así evitar que afectaran las propiedades eléctricas y ópticas de las fibras obtenidas. La eliminación de la fase aislante se corroboró mediante la espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) antes y después del lavado.

La morfología de los compósitos óxido-hierro/fibras-P3HT obtenidos se caracterizó por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis morfológico también permitió corroborar el depósito de partículas de óxido de hierro sobre las fibras de P3HT. Mediante la espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) se comprobó la incorporación de óxido de hierro en las fibras de P3HT y se determinó la interacción física entre ambos compuestos. Por Rayos X se determinó la fase de óxido de hierro obtenida y la cristalinidad de los compósitos. Así mismo, por análisis termogravimétrico se determinó la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición de los diferentes materiales sintetizados.



Abstract

In the present research work, iron-oxide/P3HT-fiber composites were obtained by means of the in-situ synthesis of iron oxide by the chemical bath deposition method (DBQ) on P3HT fibers produced by the electrospinning technique. Polyethylene oxide was incorporated into the electrospun solution to increase its viscosity, since the formation of electrospun fibers is not possible with the pure P3HT solution.

However, due to the insulating nature of PEO, the P3HT-PEO fibers were washed with acetonitrile by Soxhlet extraction to eliminate the insulating phase and thus avoid affecting the electrical and optical properties of the fibers obtained. The removal of the insulating phase was corroborated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) before and after washing.

The morphology of the oxide-iron/P3HT-fiber composites obtained was characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The morphological analysis also allowed to corroborate the deposition of iron oxide particles on the P3HT fibers. By means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the incorporation of iron oxide in the P3HT fibers was verified and the physical interaction between both compounds was determined. By X-rays, the obtained iron oxide phase and the crystallinity of the composites were determined. Likewise, by thermogravimetric analysis the thermal stability and decomposition temperature of the different synthesized materials were determined.



Dedicatoria

A mi madre por su infinito cariño, por la confianza en mí y en las cosas que hago. Gracias por todo tu apoyo, no olvido todos los sacrificios que hiciste para brindarme una buena educación, todas las veces que priorizaste nuestras necesidades por encima de las tuyas. Recuerdo que cuando enfermaba me cuidabas con tanto cariño y sin importar la hora tú estabas a mi lado. No sé si la vida me alcance para devolvarte todo lo bueno que me has dado.

A mi esposo Isaac Aguilar por ser una persona maravillosa, por todo su amor, y llenar mis días de felicidad. Gracias por estar a mi lado cuando más te necesito, por escucharme y motivarme a ser una mejor persona. Admiró la paciencia con la que me tratas. La vida es más bonita a tu lado. Te amo.

A mis hermanas por todas las aventuras, por todas las risas y por haber sido mis compañeras de la infancia con quienes tengo momentos inolvidables. Las quiero mucho.





Agradecimientos

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por el apoyo financiero en la realización de este proyecto de maestría. Al **Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp)** por permitirme hacer uso de sus instalaciones y equipo durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

A mi asesora, la **Dra. María Elena Nicho** por aceptarme en su grupo de investigación. Le agradezco todo el tiempo que dedicó en la revisión de esta tesis, todos los consejos y las facilidades en cuanto a materiales y equipo. Gracias por el empeño y dedicación en su labor de forjar nuevos investigadores. Además de brindarme todo su conocimiento y comprensión.

A mi **comité revisor**: Dra. María Elena Nicho Díaz, Dr. Gonzalo González, Dr. Arturo Molina Ocampo, Dr. Jesús Castrellón Uribe y Dr. Ulises León Silva por el tiempo que se tomaron en la revisión de esta tesis, por sus comentarios y recomendaciones.

A mis compañeros **Marcos Fuentes** y **Francisco Hernández**, gracias por todo su apoyo, consejos y conocimiento, especialmente a **Atalia Gómez** por brindarme su amistad y ayuda.

A la **Dra. Vivechana Agarwal** y sus alumnos por facilitarme el uso de la centrífuga. Al **Dr. Arturo Molina Ocampo** y sus alumnos por permitirme el uso de la mufla. A la **Dra. Patricia Altuzar Coello** y la **Dra. Hailin Zao Hu** por el apoyo brindado en la caracterización de los materiales sintetizados.





Índice

INTRODUCCIÓN.....	15
Capítulo 1	17
Antecedentes	17
1.1. Historia de los polímeros	17
1.2. Descubrimiento de los polímeros conductores	18
1.3. Panorama histórico del electrohilado.....	19
Capítulo 2.....	25
Marco teórico.....	25
2.1. Nanomateriales y nanopartículas	25
2.2. Óxidos de hierro.....	27
Magnetita (Fe_3O_4)	28
Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	28
Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	28
2.3. Depósito en baño químico (DBQ)	30
2.4. Polímeros	31
2.5. Polímeros conductores (CPs)	32
2.6. Conductividad en polímeros	33
2.7. Teoría de bandas en sólidos.....	34
2.7.1. Teoría de bandas en polímeros.....	37
2.7.2. Solitones, polarones y bipolarones.....	39
2.8. Métodos de síntesis de polímeros conductores	41
2.9. Politiofeno.....	42
2.9.1. Poli(3-alquiltiofenos) (P3AT)	43
2.9.2. Regioregularidad en P3AT.....	44
2.9.3. Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).....	46
2.10. Métodos de síntesis de los poli(3-alquiltiofeno)s regioregulares.....	47



2.10.1 Método McCullough	47
2.10.2 Método Rieke.....	48
2.10.3. Método de Metátesis de Grignard en la síntesis de poli(3-hexiltiofeno)	50
2.11. Compuestos híbridos nanoestructurados orgánicos-inorgánicos	51
2.12. Técnica de electrohilado	52
2.12.1. Proceso de electrohilado	53
2.12.2. Parámetros que intervienen en el proceso de electrohilado	54
Voltaje aplicado	55
Distancia entre la punta de la aguja y el colector	55
Velocidad del flujo de la solución	55
Parámetros de solución y ambientales.....	56
2.12.3. Óxido de polietileno como promotor de electrohilado	57
Capítulo 3	59
Materiales y métodos	59
3.1. Síntesis de P3HT regioregular por el método GRIM	59
3.1.1. Materiales	59
3.1.2. Purificación de monómero 2,5-dibromo-3-hexil-tiofeno	60
3.1.3. Síntesis de P3HT regioregular	60
3.1.4. Purificación y extracción del P3HT.....	64
3.1.5. Obtención de película de P3HT.....	66
3.2. Obtención de fibras de P3HT por la técnica de electrohilado	68
3.2.1. Eliminación de PEO en fibras P3HT	70
3.3. Síntesis in situ de óxido de hierro en presencia de fibras de P3HT	71
3.3.1. Materiales	71
3.3.2. Síntesis de óxido de hierro por DBQ.....	72
3.3.3. Tratamiento térmico a compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT y sedimentos recuperados	76
Capítulo 4	79
Resultados.....	79
4.1. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).	79
4.1.1. Caracterización FTIR del poli(3-hexiltifeno) regioregular	80
4.1.2. Caracterización FTIR de fibras de P3HT-PEO.....	82



4.1.3. Caracterización FTIR de fibras P3HT-PEO lavadas con acetonitrilo	84
4.1.4. Caracterización FTIR de óxido de hierro/fibras P3HT-6A.....	85
4.1.5. Caracterización FTIR de compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B.....	87
4.2.2. Microscopía SEM de fibras P3HT-PEO lavadas con acetonitrilo	92
4.2.3. Microscopía SEM de compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B.....	94
4.2.4. Microscopía SEM partículas de óxido de hierro-B.....	100
4.3. Difracción de rayos X (DRX)	103
4.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	111
Conclusiones	113
Óxido de hierro	113
Fibras P3HT-PEO	113
Compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT	114
Trabajo futuro	115
Divulgación de la investigación realizada	115
Bibliografía	116



Lista de tablas

Tabla 1. Efecto de las propiedades de la solución y parámetros ambientales en el proceso de electrohilado [1].

Tabla 2. Reactivos y solventes empleados en la síntesis de P3HT-RR.

Tabla 3. Pruebas de electrohilado para obtener fibras P3HT-PEO variando parámetros de proceso.

Tabla 4. Reactivos y solventes empleados en la síntesis de óxido de hierro por DBQ.

Tabla 5. Descripción de experimentos realizados por DBQ.

Tabla 6. Tratamientos térmicos realizados a compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT y partículas de óxido de hierro.

Tabla 7. Asignación de bandas características del P3HT-RR [53][55].

Tabla 8. Razón I_{sim}/I_{asim} para P3HT-RR, fibras P3HT-PEO antes y después del lavado con acetonitrilo.

Tabla 9. Razón I_{sim}/I_{asim} para P3HT y compósitos tratados térmicamente a 150°C.

Tabla 10. Razón I_{sim}/I_{asim} para P3HT y compósitos recocidos a diferentes temperaturas.



Lista de figuras

Figura 1. Número de publicaciones de 2002 al 24 de enero de 2018 con la palabra clave “electrohilado” [16].

Figura 2. Número de publicaciones sobre electrohilado aplicadas a dispositivos de energía, obtenidos de la base de datos Web of Science [5].

Figura 3. Clasificación de los nanomateriales a) 0-D, nanopartículas de oro, b) 1-D, fibras poliméricas, c) 2-D, películas poliméricas y d) 3-D, superred obtenida por autoensamblaje de nanopartículas de oro [26].

Figura 4. Esquema de síntesis de semiconductores inorgánicos por el método depósito en baño químico (DBQ).

Figura 5. Representaciones esquemáticas de estructuras moleculares a) lineales, b) ramificadas, c) reticuladas y d) en red (tridimensional). Los círculos representan las unidades de repetición individuales [37].

Figura 6. Estructura química de los polímeros más utilizados.

Figura 7. Estructura conjugada del poliacetileno (PA).

Figura 8. Gráfico esquemático de la energía frente la separación interatómica para un agregado de 12 átomos ($N=12$). Al acercarse, cada uno de los estados atómicos 1s y 2s se divide para formar una banda de energía de electrones que consta de 12 estados [37].

Figura 9. (a) Representación de la estructura de bandas de energía de electrones en un sólido en la separación interatómica de equilibrio. (b) Energía electrónica frente a separación interatómica para un agregado de átomos que



muestra cómo se genera la estructura de bandas de energía en la separación de equilibrio en (a) [37].

Figura 10. Diagrama de niveles de energía para materiales: conductores, semiconductores y aislantes.

Figura 11. Representación esquemática de la estructura de bandas de: a) un polímero neutro aislante; b) un polímero con un polarón; c) un polímero con un bipolarón y d) un polímero con bandas bipolarónicas.

Figura 12. Solitones: neutro, positivo y negativo [40].

Figura 13. Estructura del politiofeno (PT).

Figura 14. Estructura base de los poli(3-alquiltiofeno)s (P3AT)s.

Figura 15. Tipos de acoplamientos: (a) cabeza a cola (HT), (b) cabeza a cabeza (HH) y (c) cola a cola (TT) [45].

Figura 16. Estructura de poli(3-hexiltiofeno) regioregular.

Figura 17. Esquema de síntesis de regioselectividad de poli(3-alquiltiofeno)s [48].

Figura 18. Síntesis regiocontrolada de poli(3-alquiltiofeno) mediada por Zn^* [49].

Figura 19. Reacción de Poli(3-alquiltiofeno) regioregular (P3AT-RR) por Metátesis de Grignard.

Figura 20. Componentes de un aparato convencional de electrohilado [52].

Figura 21. Diagrama esquemático de la configuración del proceso de electrohilado, así como variables ambientales, de solución y de electrohilado [1].

Figura 22. Reacción de síntesis de P3HT-RR por método GRIM.



Figura 23. Preparación de materiales en cámara de guantes de atmósfera inerte.

Figura 24. Reacción entre reactivo de Grignard y monómero a temperatura de reflujo (1h).

Figura 25. Preparación de catalizador en THF anhidro.

Figura 26. Esquema de obtención de P3HT-RR.

Figura 27. Nivel de solvente que debe cubrir polímero en sistema Soxhlet.

Figura 28. Lavado del polímero en sistema de extracción Soxhlet.

Figura 29. Izquierda: polímero disuelto en cloroformo, derecha: parte insoluble retenida en cartucho de celulosa.

Figura 30. Evaporación de cloroformo en evaporador rotatorio.

Figura 31. Película polimérica obtenida de P3HT-RR.

Figura 32. Configuración de equipo de electrohilado utilizada en la producción de fibras.

Figura 33. Lavado de fibras de P3HT-PEO por extracción Soxhlet para eliminación de PEO.

Figura 34. Reactivos empleados en la síntesis de óxido de hierro por DBQ.

Figura 35. Preparación de soluciones precursoras para el método DBQ.

Figura 36. Síntesis de partículas de óxido de hierro en presencia de fibras electrohiladas de P3HT por el método DBQ.

Figura 37. Eliminación de residuos y recuperación de sedimentos.

Figura 38. Lavado de compósitos y sedimentos en centrifuga.

Figura 39. Óxido de hierro obtenido por DBQ.



Figura 40. Síntesis DBQ de óxido de hierro sobre: A) fibras de P3HT depositadas en el fondo y B) fibras suspendidas en el seno de reacción.

Figura 41. Tratamiento térmico a compósitos y partículas recuperadas.

Figura 42. Partículas de óxido de hierro con diferentes tratamientos térmicos: a) sin tratamiento térmico, b) 150°C por 2 horas, c) 200°C por 2 horas y d) 300°C por 2 horas.

Figura 43. Espectrómetro Perkin Elmer Frontier FTI-IR LR64912C.

Figura 44. Espectro FTIR de poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HT-RR) sintetizado en el laboratorio.

Figura 45. Espectro FTIR para PEO, P3HT y fibras P3HT-PEO.

Figura 46. Espectro FTIR para fibras de P3HT lavadas por extracción Soxhlet con acetonitrilo.

Figura 47. Espectro FTIR para P3HT, compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-6A 150°C y óxido de hierro 150°C.

Figura 48. Espectro FTIR de P3HT y compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B sin tratamiento térmico y calcinados a 150 y 200°C.

Figura 49. Izquierda: micrografía SEM y derecha: micrografía óptica de las fibras P3HT-PEO.

Figura 50. Fibras electrohiladas de P3HT-PEO [80:20].

Figura 51. Histograma de frecuencia del tamaño de diámetro de las fibras P3HT-PEO.

Figura 52. Análisis SEM de las fibras de P3HT después de la eliminación de PEO.



Figura 53. Análisis SEM y EDS para las fibras de P3HT después de la eliminación de PEO.

Figura 54. Histograma de frecuencias del diámetro de las fibras lavadas durante 1 hora con acetonitrilo.

Figura 55. Análisis SEM y EDS de compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B sin tratamiento térmico.

Figura 56. Histograma de frecuencias del diámetro de óxido de hierro/fibras-P3HT-7B sin tratamiento térmico.

Figura 57. Análisis SEM y EDS para compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B calcinados a 150°C por 2 horas.

Figura 58. Histograma de frecuencia del tamaño de diámetro de óxido de hierro/fibras-P3HT-7B tratado térmicamente a 150°C por 2 horas.

Figura 59. Micrografía SEM de compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B calcinadas a 200°C por 2 horas.

Figura 60. Histograma de frecuencias del tamaño del diámetro para las fibras óxido de hierro/P3HT-7B tratadas a 200°C por 2 horas.

Figura 61. Micrografía SEM de partículas de óxido de hierro (prueba B) calcinado a 150°C durante 2 horas.

Figura 62. Micrografía SEM y análisis EDS de óxido de hierro (prueba B) con tratamiento térmico a 150°C.

Figura 63. Micrografía SEM partículas de óxido de hierro (prueba B) calcinado a 200°C durante 2 horas.

Figura 64. Micrografía SEM y análisis EDS de partículas de óxido de hierro (prueba B) calcinadas a 200°C.



Figura 65. Análisis de difracción de rayos X de óxido de hierro (prueba B) ST, 150°C, 200°C y 300°C.

Figura 66. Espectros FTIR de óxido de hierro (prueba B) ST, 150°C, 200°C y 300°C.

Figura 67. Análisis de difracción de rayos X de P3HT-RR (película), PEO (polvo), fibras P3HT-PEO y compósitos óxido-hierro /fibras-P3HT-7B ST, 150°C y 200°C.

Figura 68. Análisis TGA de las muestras óxido de hierro ST, P3HT-RR en película, PEO en polvo, fibras P3HT-PEO y compósitos óxido de hierro/ fibras-P3HT-7B ST y 150°C.



Simbología

P3HT	Poli (3-hexiltiofeno)
μm	Micrómetro
nm	Nanómetro
PEO	Óxido de polietileno
S	Siemens
cm	Centímetro
% wt.	Porcentaje en peso
OFET	Transistores orgánicos de efecto de campo
PMMA	Poli (metil metacrilato)
V	Volt
s	Segundo
NPs	Nanopartículas
CdS	Sulfuro de cadmio
FeO	Óxido de hierro
DBQ	Depósito en baño químico
PA	Poliacetileno
mm	Milímetro
SCs	Celdas solares
FCs	Celdas de combustible
LIBs	Baterías de iones de litio
LSBs	Baterías de litio-sulfuro
SIBs	Baterías de iones de sodio
PPV	Poli (p-fenilvinileno)
PPY	Polipirrol



PEDOT	Poli (3,4-etilendioxitiofeno)
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
°C	Grados centígrados
Fe ₃ O ₄	Magnetita
α-Fe ₂ O ₃	Hematita
γ-Fe ₂ O ₃	Maghemita
K	Kelvin
g/mol	gramos/mol
CPs	Polímeros conductores
eV	Electrón volts
PANI	Polianilina
PT	Politiofeno
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
E _g	Energía de banda prohibida
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
P3AT	Poli (3-alquiltiofenos)
PDI	Polidispersidad
FeCl ₃	Cloruro férrico
HH, HT, TT	Acoplamiento cabeza a cabeza, cabeza a cola y cola a cola
RR	Regioregular
RRa	Regioaleatorio
GRIM	Metátesis de Grignard
kV	Kilovoltios
THF	Tetrahidrofurano
mmHg	Milímetros de mercurio
mL	Mililitro



Objetivo general

Estudiar el efecto de la incorporación de fibras electrohiladas de poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HT-RR) en la síntesis in-situ de nanopartículas de óxido de hierro sobre las propiedades fisicoquímicas de los compósitos óxido-hierro/fibras-P3HT.

Objetivos específicos

- I. Obtener fibras de P3HT-RR por la técnica de electrohilado.
- II. Sintetizar in-situ y caracterizar fisicoquímicamente compósitos de óxido-hierro/fibras-P3HT.





INTRODUCCIÓN

Cuando el diámetro de una fibra polimérica se reduce de algunos micrómetros (10-100 μm) hasta algunos nanómetros (10-100 nm) surgen características superiores como una relación muy grande entre el área superficial y el volumen (que para una nanofibra, puede llegar a ser, hasta 10³ veces la de una microfibra), flexibilidad y mejores propiedades mecánicas comparadas con otras formas ingenieriles del material [2]. Debido a sus propiedades mejoradas los materiales nanofibrosos se consideran candidatos promisorios para hacer frente a dificultades energéticas y en consecuencia, han sido utilizados ampliamente para el ensamblaje de estructuras con aplicaciones energéticas como celdas solares sensibilizadas con colorantes [3], supercondensadores [4] y sensores [2]. Existen varios métodos para obtener nanofibras como el método de fase vapor, por autoensamblaje, síntesis hidrotermal, entre otros, siendo el electrohilado una técnica de particular interés dada la simplicidad del proceso, bajo costo y versatilidad que permite procesar diferentes tipos de materiales [5].

El poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) es un polímero semiconductor utilizado para producir películas poliméricas debido a su solubilidad en solventes orgánicos comunes, propiedad característica para producir fibras por la técnica de electrohilado [6]. Laforgue et al., 2008 [7] reportaron la producción de fibras de P3HT regioaleatorio utilizando óxido de polietileno (PEO) para incrementar la viscosidad de la solución polimérica, los experimentos se realizaron a diferentes concentraciones de los polímeros, obteniendo una conductividad máxima de 0.16 S/cm a una concentración de 75 % wt. de P3HT. Chen et al., 2011 [8] prepararon nanofibras alineadas para aplicaciones en transistores



orgánicos de efecto de campo (OFET) por electrohilado coaxial, usando P3HT como núcleo y polimetil metacrilato (PMMA) como coraza, seguida por extracción del PMMA. En su estudio encontraron que la movilidad de los portadores de las fibras alineadas podía mejorarse hasta 3 órdenes de magnitud ($1.92 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ con la relación de encendido/apagado de 4.45×10^4) cuando la tasa del flujo de la coraza era baja en comparación con una tasa de flujo alta.

Estimando el uso de materiales nanofibrosos en optoelectrónica, se han adicionado nanopartículas (NPs) de semiconductores inorgánicos en la solución polimérica para obtener fibras electrohiladas [9]. Hernández-Martínez et al. 2015 [6] prepararon fibras electrohildas de P3HT-PEO, seguida de la eliminación de la matriz de PEO y posteriormente precipitaron sulfuro de cadmio (CdS) sobre las fibras de P3HT. Los resultados obtenidos de los compósitos P3HT/CdS fueron apropiados para su aplicación en optoelectrónica. Además, los mismos autores prepararon fibras P3HT-PEO-CdS por la técnica de electrohilado, primero prepararon la solución de electrohilado (P3HT-PEO) y adicionaron NPs de CdS, luego electrohilaron la solución resultante para estudiar el efecto de la concentración de CdS en las fibras de P3HT-PEO, los resultados que obtuvieron indican potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos [9].

En este proyecto de tesis se plantea la obtención de compósitos óxido-hierro/fibras- P3HT [óxido de hierro/ fibras de poli (3-hexiltiofeno)], para lo cual primero se obtendrán fibras de P3HT por la técnica de electrohilado, para posteriormente realizar la síntesis química in-situ de óxido de hierro por el método de depósito en baño químico (DBQ) en presencia de las fibras de P3HT.



Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Historia de los polímeros

Desde el surgimiento de las primeras civilizaciones, el hombre ha hecho uso de diversos materiales como piedras, madera y metales para fabricar herramientas y objetos de uso cotidiano. Sin embargo, al darse cuenta que los materiales que proporcionaba la naturaleza eran insuficientes para satisfacer todas sus necesidades, comenzó a manipularlos añadiendo sustancias para mejorar sus propiedades [10].

Un claro ejemplo son los polímeros sintéticos, en los cuales los hallazgos más importantes fueron producto de observaciones accidentales. Los primeros hallazgos resultaron de la modificación de polímeros naturales con otras sustancias como la obtención de caucho vulcanizado a partir de caucho natural en 1839 por Charles Goodyear y el descubrimiento accidental de la nitrocelulosa a partir de la celulosa en 1846 [11]. Estos descubrimientos fueron la base para el desarrollo de las primeras industrias dedicadas a la comercialización de materiales basados en polímeros. En cambio, los primeros polímeros sintéticos comenzaban a obtenerse como productos secundarios de reacciones orgánicas, pero en aquella época eran considerados contaminantes no deseados, sin imaginar que más tarde se volverían indispensables en el desarrollo de la sociedad. Con el descubrimiento del primer polímero sintético llamado baquelita en 1907, por el químico



estadounidense Beakeland, se inició una gran industria dedicada a la producción de carcasas para teléfonos, bolas de billar y aislantes para dispositivos eléctricos, debido a la resistencia y firmeza del material. [11]

A partir de la segunda mitad del siglo XX, los polímeros tuvieron gran auge, ya que el enfoque de las investigaciones era el desarrollo de nuevos métodos para la síntesis de polímeros que buscan potencializar sus propiedades e incluso se obtuvieron nuevos polímeros a partir de los que ya eran conocidos [10].

1.2. Descubrimiento de los polímeros conductores

Uno de los hallazgos que ha marcado el desarrollo de la humanidad ha sido sin duda el descubrimiento de los polímeros conductores. El reporte de la primera síntesis de poliacetileno (PA) lo realizó el grupo de G. Natta en 1958, sin embargo, no causó el interés deseado dado que el producto obtenido consistía en un polvo insoluble que además era imposible fundir. Más adelante, en 1974 el grupo S. Ikeda, reportó la síntesis de PA mediante el uso de un catalizador tipo Ziegler, la película obtenida fue considerada como el primer polímero con propiedades conductoras. [12]

A principios de la década de 1970, cuando un estudiante del profesor H. Shirakawa realizaba la síntesis de poliacetileno, por accidente adicionó una cantidad de catalizador mayor a la necesaria (1000 veces la cantidad requerida), lo que provocó notables cambios en la estructura del polímero e incrementó de manera drástica su conductividad eléctrica [13]. Éste hecho cambió la percepción de la naturaleza polimérica como exclusivamente aislante y en 1977 los científicos A. MacDiarmid, H. Shirakawa y A. Heeger reportaron el incremento de la conductividad eléctrica de un polímero conjugado al impurificarlo químicamente con halógenos. La transición de un material aislante a uno conductor mantenía las propiedades mecánicas y fácil



procesamiento de los polímeros, pero además manifestaba propiedades ópticas y eléctricas comparables con las de los semiconductores o metales, introduciendo de este modo el concepto de polímeros conductores. Tras este novedoso hallazgo MacDiarmid, Shirakawa y Heeger fueron galardonados en el año 2000 con el premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores. [14]

1.3. Panorama histórico del electrohilado

El término “electrohilado” (hilado electrostático) fue recién utilizado en 1994, sin embargo, esta tecnología data de hace más de 60 años. Entre 1934 y 1944 Formhals publicó una serie de patentes donde detallaba la configuración experimental para producir fibras poliméricas usando una fuerza electrostática por medio de dos electrodos de polaridad opuesta, uno conectado a la solución y el otro al colector.

En 1953 Vonnegut y Neubauer inventaron un aparato simple de atomización eléctrica utilizando un tubo de vidrio con un capilar fino que les permitió producir gotitas altamente electrificadas con diámetros de aproximadamente 0.1 mm. En 1955 Drozin estudió la dispersión de líquidos en aerosoles con elevados potenciales eléctricos mediante una configuración similar a la de Vonnegut y Neubauer, notó que bajo condiciones adecuadas algunos líquidos se expulsaban como aerosol muy disperso y con gotitas uniformes. Más adelante, en el año de 1966, Simons patentó un aparato que consistía en dos electrodos, uno positivo sumergido en la solución polimérica y otro negativo conectado a la cinta colectora, este aparato permitía producir telas no tejidas ultrafinas y ligeras por hilado eléctrico. En 1971, Baumgarten construyó un aparato de electrohilado para producir fibras acrílicas con diámetros de 0.05-1.1 μm por bombeo de la solución a través de un capilar conectado a una fuente de alto voltaje, mientras que las fibras eran colectadas



en una pantalla de metal. Desde 1980 a la fecha la configuración del aparato de electrohilado es muy similar a la descrita por Baumgarten. [2]

Sin embargo, el proceso de electrohilado se popularizó después de los 90s, cuando se estableció que varios polímeros podían ser electrohilados en nanofibras y, hasta la fecha, la cantidad de investigadores que se han interesado en este campo, así como los artículos de investigación publicados han crecido exponencialmente de unos cuantos por año hasta más de 4000 para 2017 como se muestra en la figura 1 [15].

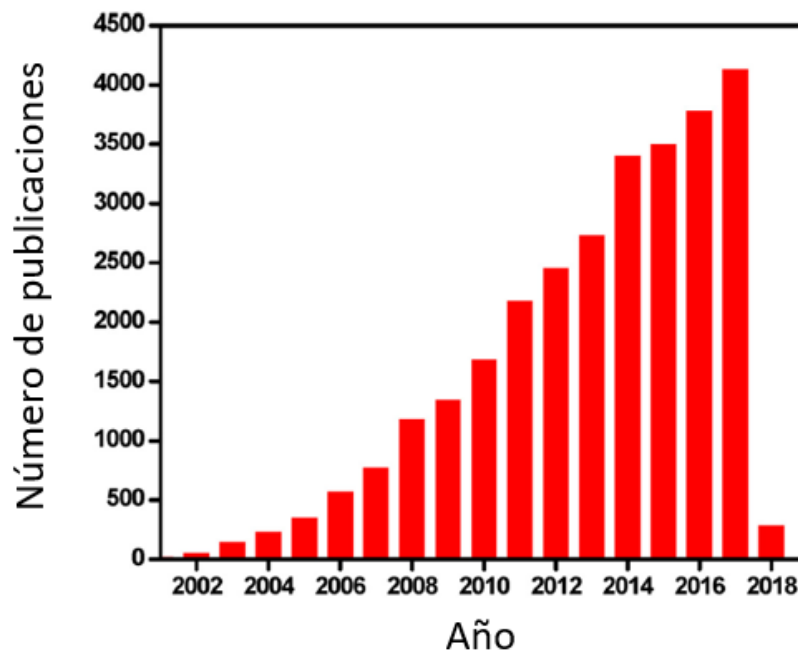


Figura 1. Número de publicaciones de 2002 al 24 de enero de 2018 con la palabra clave “electrohilado” [16].



Durante la década de 1990 Reneker et al. [16][17] descubrieron la posibilidad de producir nanofibras electrohiladas a partir de polímeros orgánicos, el interés en la técnica de electrohilado se disparó al grado de ser considerado uno de los métodos más valiosos en la producción de nanofibras.

Con el incremento del desarrollo de nuevos materiales energéticos producidos a través de la técnica de electrohilado en los últimos años se han realizado numerosas publicaciones como se muestra en la figura 2, las cuales están relacionadas principalmente con celdas solares (SCs), celdas de combustible (FCs), baterías de iones de litio (LIBs), baterías litio-sulfuro (LSBs), baterías de iones de sodio (SIBs) y supercapacitores. [5]

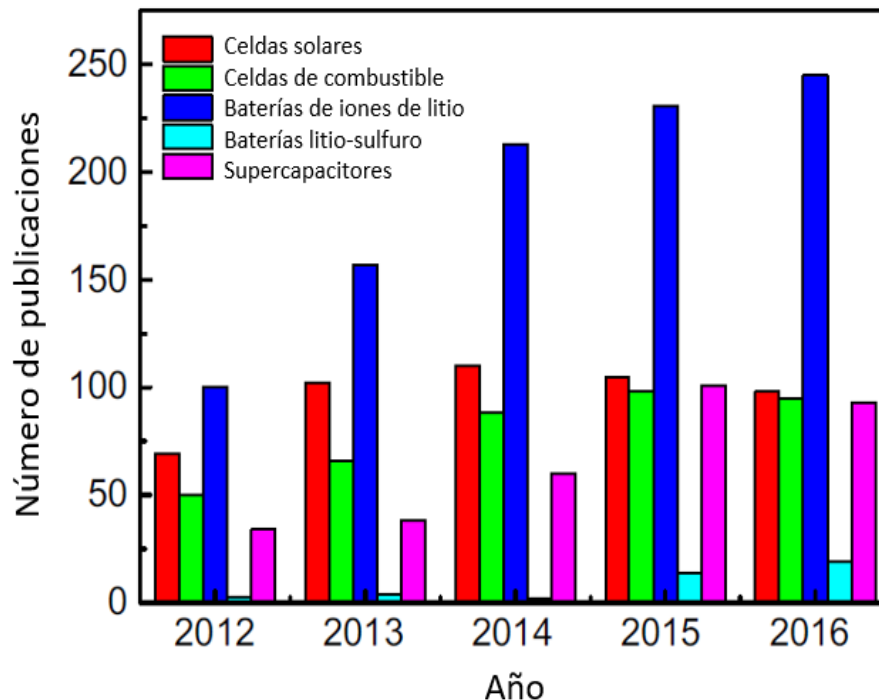


Figura 2. Número de publicaciones sobre electrohilado aplicadas a dispositivos de energía, obtenidos de la base de datos Web of Science [5].



1.4. Panorama histórico de materiales compósitos

El desarrollo y uso de nanocompósitos que contienen polímeros conductores como polipirrol (PPY), polianilina (PANI) y politiofeno (PT) y, materiales inorgánicos como óxidos (óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de titanio, etc.) ha incrementado debido a sus potenciales aplicaciones en celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz, sensores, etc [18]. Suri et al. [19] prepararon nanocompósitos de polipirrol (PPY)/Fe₂O₃ a través de un proceso simultáneo de gelación y polimerización y estudiaron sus propiedades de detección de gases y humedad. Guo et al. [20] fabricaron compósitos de Fe₂O₃/PPY y estudiaron el efecto de NPs de óxido de hierro sobre las propiedades del PPY. Los compósitos obtenidos mostraron que pueden ser aplicados en áreas biomédicas. Reddy et al. [21] obtuvieron nanocompósitos núcleo-coraza vía in-situ de óxido de hierro (Fe₃O₄)/ poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) superparamagnéticos con valores de magnetización de ~13 emu/g y buena conductividad eléctrica (~0.2 S/cm) que podrían ser aplicados en catálisis, sensores, cristales fotónicos, etc.

En la última década, se ha intensificado el estudio y desarrollo de nanoestructuras unidimensionales (1D) o cuasi-1D que incluyen una variedad de materiales orgánicos e inorgánicos con formas anisotrópicas (nanoalambres, nanovarillas, nanocintas, nanofibras), mismas que, han mejorado el rendimiento en términos de transporte de carga y energía en comparación con los materiales en volumen o estructuras bidimensionales (2D) como películas delgadas, haciendo que los nanomateriales 1D resulten atractivos en los campos de fónica y optoelectrónica, en los cuales pueden ser utilizados para generar y detectar luz [22].

En la actualidad, los compósitos nanofibrosos que combinan dos o más fases sólidas como polímero/inorgánico son materiales novedosos que se han vuelto un tema de investigación en auge debido a que presentan propiedades



de ambos materiales permitiendo su uso como materiales multifuncionales [23]. Con el desarrollo de la nanotecnología, las NPs magnéticas como Fe_3O_4 han ganado atención debido a su fácil preparación y su alto superparamagnetismo [23]. Han sido producidos una variedad de compuestos nanofibrosos integrados por polímeros/ Fe_3O_4 . Xin et al. [24] reportaron el ensamblaje de una matriz de PPV/ Fe_3O_4 en un dispositivo fotoconductor, las nanofibras compuestas bien alineadas de PPV/ Fe_3O_4 se obtuvieron mediante el electrohilado de la solución precursora y posterior conversión térmica.





Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Nanomateriales y nanopartículas

Los nanomateriales son un grupo novedoso de materiales que incluyen cerámicos, metales, semiconductores, polímeros o una mezcla de estos, en los cuales al menos una de sus dimensiones se encuentra en el intervalo de 1-100 nm (nanoescala), por lo que este tipo de materiales representan la transición entre moléculas y átomos, y un material con dimensiones de sólido volumétrico (bulk) [25][26].

Debido a la reducción de tamaño a unos cuantos nanómetros, las propiedades de los nanomateriales se modifican y difieren de aquellas que presentan a escala micrométrica y macroscópica. De acuerdo con el número de dimensiones presentes en el orden nanométrico, los nanomateriales pueden clasificarse en cuatro tipos:

- a) **Dimensión cero (0-D):** las tres dimensiones se ubican en el orden nanométrico, tal es el caso de las nanopartículas.
- b) **Dimensión uno (1-D):** sólo una de sus dimensiones permanece en la escala nanométrica, mientras que su longitud es variable. Dentro de esta clasificación se encuentran los nanotubos y nanoalambres.

- c) **Dimensión dos (2-D):** con área de tamaño indefinido, sólo su espesor se mantiene en el intervalo de 1-100 nm. Por ejemplo, películas delgadas.
- d) **Dimensión tres (3-D):** sólidos tridimensionales (volumétricos) constituidos por unidades nanométricas (como nanopartículas). [25]

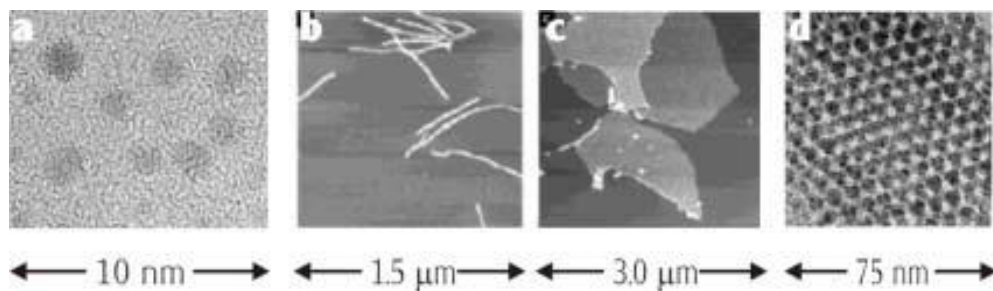


Figura 3. Clasificación de los nanomateriales a) 0-D, nanopartículas de oro, b) 1-D, fibras poliméricas, c) 2-D, películas poliméricas y d) 3-D, superred obtenida por autoensamblaje de nanopartículas de oro [26].

El tamaño del diámetro de las NPs se encuentra en la escala nanométrica, en el rango de 1-100 nm. Esta reducción de tamaño resulta en propiedades específicas y controlables que son distintas a las presentes en materiales a escala macroscópica. El cambio de propiedades se debe principalmente a dos efectos: 1) efectos superficiales o efectos de reducción de tamaño (como consecuencia de la reducción de tamaño de la partícula, una gran proporción de átomos están en la superficie); 2) modificación del confinamiento cuántico en la estructura electrónica. [27]



Los átomos localizados en la superficie de las NPs estarán menos enlazados que los demás, y por lo tanto tendrán menor coordinación, provocando un incremento de energía libre superficial que modifica propiedades como temperatura de fusión y reactividad química. Por ejemplo, en el Pt la temperatura de fusión disminuye de 1773°C en un sólido volumétrico a 600°C en NPs de 8 nm.

La absorción óptica es otra propiedad que puede modificarse y modularse dependiendo de las características de las partículas (composición, tamaño, etc.). Por lo tanto, cuanto menores sean las dimensiones de las NPs, más evidentes serán los cambios en sus propiedades, sobre todo en el intervalo de 1-10 nm. En NPs metálicas y semiconductoras pueden manifestarse como efectos cuánticos y conferir propiedades magnéticas, eléctricas y termodinámicas al material.

Conocer las propiedades y características de las NPs ha posibilitado su aplicación en distintas áreas tecnológicas como electrónica, medicina y catálisis. Sin embargo, una de las principales prioridades es la aplicación de nanopartículas en almacenamiento, producción y conversión energética. [25]

2.2. Óxidos de hierro

El óxido de hierro es uno de los compuestos minerales más abundantes en la corteza terrestre. Presenta diferentes polimorfos que poseen propiedades magnéticas y estructurales distintas, siendo la hematita (α - Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y maghemita (γ - Fe_2O_3) las fases principales de éste mineral [27].



Magnetita (Fe_3O_4)

Particularmente en sus formas nanométricas, la magnetita es una de las fases cristalográficas más interesantes de los óxidos de hierro. Se conocen cuatro polimorfos cristalinos diferentes que exhiben propiedades magnéticas únicas: a) hematita y b) maghemita se producen de forma natural, mientras que, las formas c) beta ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y d) epsilon ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son estructuras sintetizadas en el laboratorio [27].

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Es la fase más conocida de los óxidos de hierro debido a que se produce de forma natural en suelos y rocas. Entre sus propiedades exhibe un comportamiento de semiconductor tipo n, tiene un $E_g = 2.1$ eV, además, presenta un débil comportamiento ferrimagnético a temperatura ambiente, mientras que, al superar su temperatura de Curie (956 K) es paramagnético. Cabe señalar que es la fase de óxido de hierro más fácil de sintetizar debido a su alta estabilidad termodinámica y su obtención como producto final de la transformación de otras fases de óxido de hierro, como la descomposición térmica de maghemita a altas temperaturas. [27][28]

Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Mineral ferromagnético, térmicamente inestable. Tiene estructura de espinela semejante a la magnetita. Se magnetiza fácilmente y tiene una alta respuesta magnética al someterse a un campo magnético externo. Al ser un óxido metaestable en atmósfera oxidativa, puede oxidarse a hematita cuando se calienta por encima de 673 K.



El efecto catalítico mejorado de las NPs de óxido de hierro está relacionado con el tamaño de partícula, sitios más activos y gran área superficial, lo que provoca una mayor absorción de gases durante las reacciones de oxidación térmica.

La transición de óxidos metálicos a escala nanométrica, como los óxidos de hierro han demostrado tener propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas únicas obtenidas de acuerdo al tamaño de partícula (efecto de tamaño cuántico), morfología (esférica, cilíndrica, elipsoidal, etc.) y forma ingenieril (película, ferrofluidos, naocristales autoensamblados, etc.) para diferentes aplicaciones como la producción de pigmentos inorgánicos, el almacenamiento magnético de medios de comunicación, desarrollo de sensores de gas, así como dispositivos electrónicos y ópticos, almacenamiento de información, imágenes en color, refrigeración magnetocalórica, bioprocesamiento, tecnología de ferrofluidos y adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales. [29][27]

A la fecha, han sido obtenidas nanoestructuras de óxido de hierro bien definidas con diferentes dimensionalidades (nanopartículas, nanovarillas, nanoalambres, nanotubos, etc.) a través de una serie de rutas basadas en solución o procesos en fase vapor [28]. Y, actualmente existen diversos métodos para sintetizar nanopartículas de hierro metálico, como coprecipitación, sol-gel, microemulsión o descomposición térmica, lo que indica que el control de los parámetros durante proceso de síntesis influenciará directamente las propiedades estructurales de las nanopartículas obtenidas [27].



2.3. Depósito en baño químico (DBQ)

La técnica de depósito en baño químico (DBQ) ilustrada en la figura 4 permite la preparación de materiales en forma de película delgada a bajas temperaturas y presión atmosférica [30], por lo que, representa un método simple, versátil y de bajo costo que facilita la obtención de semiconductores con propiedades eléctricas y ópticas que puedan ser utilizadas en dispositivos optoelectrónicos [31].

La técnica de DBQ involucra diversas reacciones químicas llevadas a cabo sobre un sustrato sólido que se deposita en el interior de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción no es más que una mezcla de soluciones precursoras en medio acuoso: 1) una fuente de iones metálicos (una sal), 2) una fuente de iones no-metálicos (o calcogenuros) y 3) un agente acomplejante (comúnmente amoniac).

Al entrar en contacto con el agua, el compuesto iónico se disocia en sus iones metálicos correspondientes, mientras que, la función del agente acomplejante es capturar a estos iones metálicos para liberarlos lentamente durante la reacción. Los iones metálicos y los no-metálicos reaccionan formando un precipitado que puede quedar suspendido en la solución o bien ser depositado sobre el sustrato. [30]

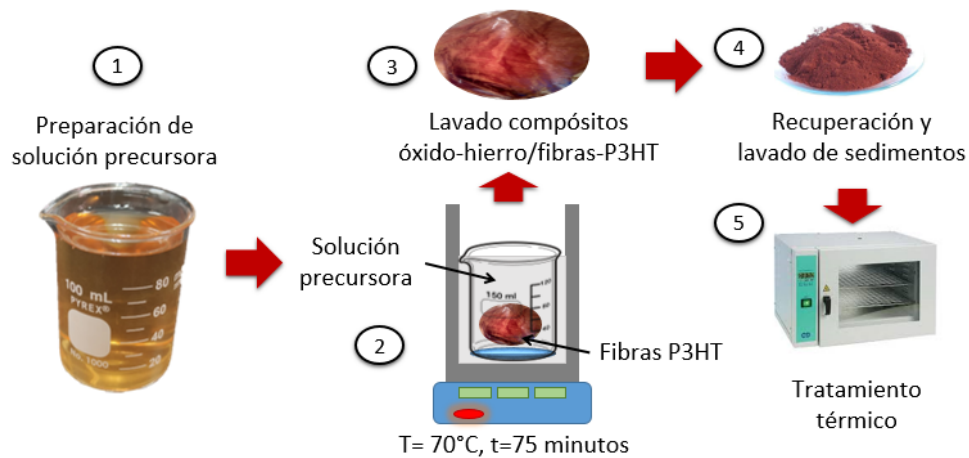


Figura 4. Esquema de síntesis de semiconductores inorgánicos por el método depósito en baño químico (DBQ).

2.4. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas, cuyos pesos moleculares pueden llegar hasta 10^7 g/mol o incluso pueden ser mayores. Estas moléculas gigantes están constituidas por moléculas de menor tamaño llamadas “monómeros”, los cuales son los responsables de las propiedades que definirán al polímero. El proceso de síntesis de polímeros se denomina “polimerización” y consiste en la unión repetitiva de monómeros por medio de enlaces covalentes que permiten construir cadenas largas con diferentes conformaciones estructurales como las mostradas en la figura 5. [26][12]

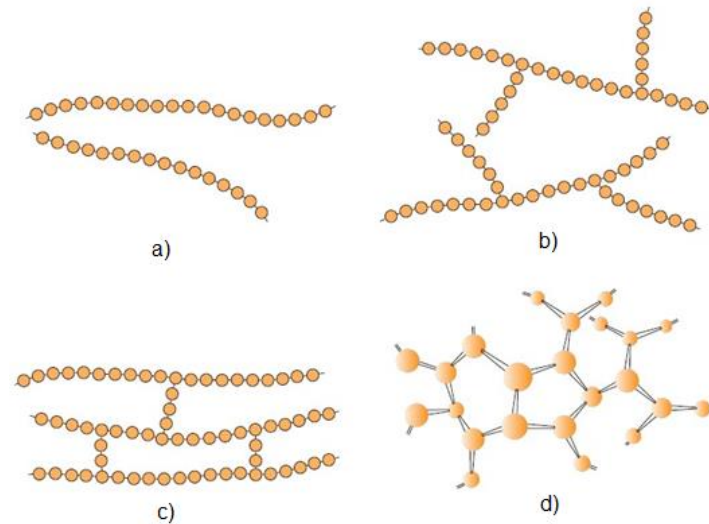


Figura 5. Representaciones esquemáticas de estructuras moleculares a) lineales, b) ramificadas, c) reticuladas y d) en red (tridimensional). Los círculos representan las unidades de repetición individuales [37].

2.5. Polímeros conductores (CPs)

Los polímeros conductores son macromoléculas de naturaleza orgánica, debido a que su estructura contiene átomos de carbono que se enlazan covalentemente con otros átomos de carbono adyacentes para formar enlaces sencillos y dobles/triples alternados. En los polímeros conductores la alternancia entre enlaces sencillos y dobles da lugar a la formación de sistemas conjugados, los cuales permiten la deslocalización de los electrones en la estructura molecular, favoreciendo así, el transporte de cargas eléctricas y debido a sus valores de brecha de banda entre 0.5 y 3.0 eV resultan de gran utilidad en la absorción de radiación solar. [14][32]



Esta clase de materiales poliméricos es la única que puede exhibir propiedades eléctricas y ópticas de metales o semiconductores, propiedades que dependen principalmente de su estructura y morfología, las cuales son controladas durante la síntesis [33]. En la figura 6, se muestran los PCs más importantes como la polianilina (PANI), poliacetileno (PA), polipirrol (PPY) y politiofeno (PT) que destacan entre los más sencillos y utilizados gracias a su relativa facilidad de procesamiento, estabilidad tanto térmica como ambiental, conductividades eléctricas y debido a la preparación de otros derivados más complejos a partir de estos [21][12].

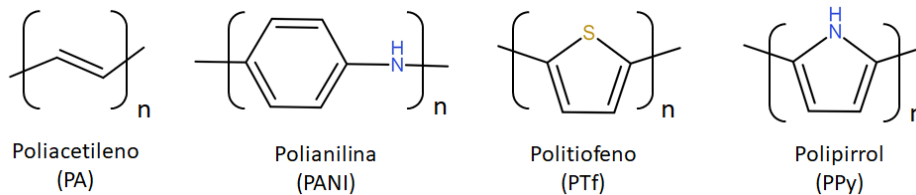


Figura 6. Estructura química de los polímeros más utilizados.

2.6. Conductividad en polímeros

La conductividad eléctrica y las propiedades optoelectrónicas en los polímeros conductores son resultado de la formación de sistemas conjugados, los cuales son originados por la presencia de enlaces dobles/triples (tipo π), que están dispuestos de manera alternada con enlaces sencillos (tipo σ). En los polímeros conjugados, los electrones π pueden viajar libremente a través de la estructura conjugada cuyo comportamiento es similar a una especie de macroorbital π . [34]

En la figura 7, se muestra la estructura química del poliacetileno considerado como el polímero conjugado más simple. Es posible incrementar la conductividad eléctrica en un polímero conductor de dos maneras: 1) introduciendo impurezas (también conocida como dopaje) con agentes



donadores (tipo n) o aceptores (tipo p) de electrones y 2) realizando modificaciones en la estructura molecular como la adición de heteroátomos (átomos distintos del carbono e hidrógeno) o grupos funcionales en la cadena polimérica [12].

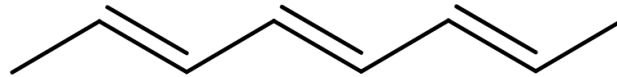


Figura 7. Estructura conjugada del poliacetileno (PA).

2.7. Teoría de bandas en sólidos

En un átomo los electrones están distribuidos en niveles y subniveles energéticos (orbitales), representados por números enteros (1,2,3,...) y letras (s , p , d y f) respectivamente. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, en un átomo dos electrones no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos [35]. En consecuencia, un orbital sólo puede contener dos electrones y éstos deben tener espín opuesto, lo que indica que cada electrón tiene una energía particular. Cuando dos átomos se aproximan entre sí para formar un enlace, las órbitas que contienen los electrones de valencia de un átomo interactúan con las órbitas que contienen los electrones de valencia del otro átomo. Cuando se tienen átomos individuales, las órbitas de estos electrones tienen la misma energía, de modo que cuando un átomo se acerca a otro para formar un enlace, las órbitas que contienen a los electrones cambian de energía o se dividen, a fin de satisfacer el principio de exclusión de Pauli.

Por lo tanto, una de las órbitas pasa al nivel de más alta energía y la otra pasa al nivel de más baja energía, ocasionando que los electrones ocupen estas nuevas órbitas llenando primero los niveles de más baja energía. Conforme va aumentando el número de átomos, también aumenta el número de niveles de energía. Así pues, por cada nuevo átomo se forma una nueva

órbita, y con el incremento de átomos en el sólido, la energía entre órbitas se va reduciendo hasta formar bandas de energía [36].

Ahora, imaginemos un sólido que está constituido por un número elevado de átomos, N . En principio estos átomos se encuentran separados entre sí a una distancia relativamente grande e independientes de los demás, por lo cual tendrán niveles de energía atómica y configuración electrónica como si se tratara átomos aislados. Cuando los átomos se acercan entre sí, los electrones y núcleos de los átomos inmediatos ejercen influencia sobre los electrones provocando el desdoblamiento de cada estado atómico distinto en un conjunto de estados de electrones separados estrechamente en el sólido, que dan paso a la formación de una banda de energía [37].

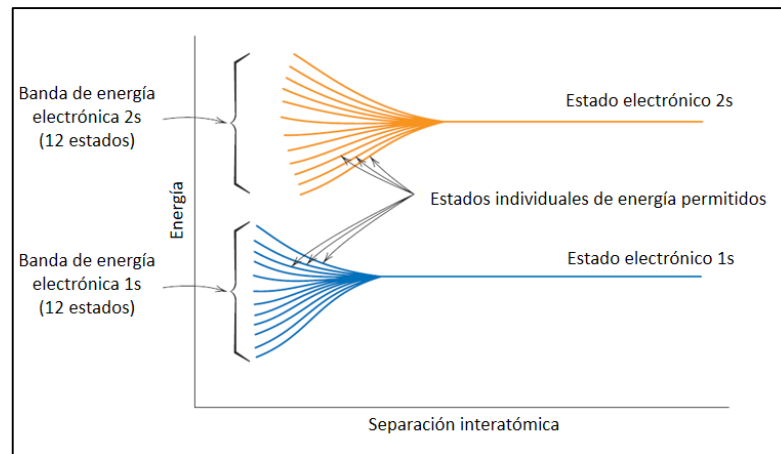


Figura 8. Gráfico esquemático de la energía frente la separación interatómica para un agregado de 12 átomos ($N=12$). Al acercarse, cada uno de los estados atómicos 1s y 2s se divide para formar una banda de energía de electrones que consta de 12 estados [37].

El grado de desdoblamiento es dependiente de la distancia interatómica (figura 8) e inicia con las capas electrónicas más externas, pues son las primeras en ser perturbadas cuando los átomos se fusionan. En cada banda

los estados de energía son discretos, aún, cuando la distancia entre estados inmediatos es extremadamente pequeña y, cabe la posibilidad de que, en el espacio interatómico de equilibrio, no se formen bandas para subcapas de electrones próximas al núcleo (figura 9b). La estructura de las bandas de energía de electrones en sólidos puede representarse como se muestra en la figura 9a, y, los espacios que pueden llegar a existir entre bandas adyacentes representan las energías que no están disponibles para ser ocupadas por los electrones.

En un material sólido las propiedades eléctricas dependen de la estructura de las bandas de electrones.

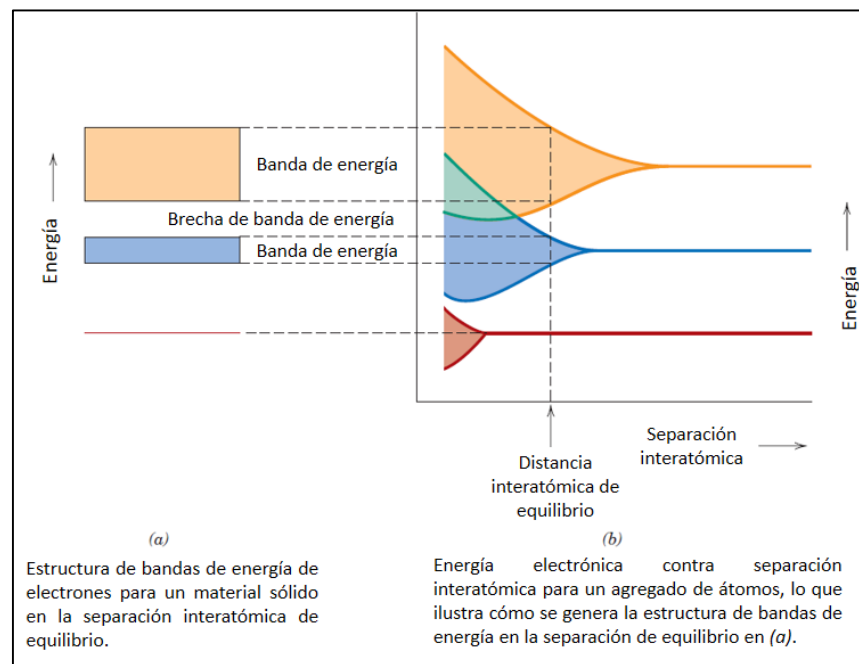


Figura 9. (a) Representación de la estructura de bandas de energía de electrones en un sólido en la separación interatómica de equilibrio. (b) Energía electrónica frente a separación interatómica para un agregado de átomos que muestra cómo se genera la estructura de bandas de energía en la separación de equilibrio en (a) [37].



2.7.1. Teoría de bandas en polímeros

Debido a la interacción entre los orbitales p_z de cada uno de los átomos de carbono (con hibridación sp^2), aparecen dos orbitales moleculares π , uno de enlace y otro de antienlace, con mayor energía y representado como π^* .

A medida que el número de unidades monoméricas unidas entre sí aumenta, surgen nuevos niveles electrónicos, los cuales, para satisfacer el principio de exclusión de Pauli, deberán localizarse en el espacio energético permitido entre niveles de acuerdo con uniones entre menos monómeros. Al continuar elevando el número de monómeros enlazados entre sí, se forma una banda de niveles energéticos enlazantes ocupados con pares electrónicos que están estrechamente separados entre sí. Así mismo, ésta banda está separada por una distancia E_g (intervalo de energías prohibidas para los electrones) de una banda de niveles energéticos antienlazantes desocupados, también estrechamente espaciados [34].

Al orbital molecular ocupado de más alta energía se le denomina HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y al orbital molecular desocupado de menor energía se le denomina como LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [14], estos orbitales para los polímeros conductores son análogos a las bandas de valencia y conducción en los semiconductores.

Si una molécula conjugada es excitada para promover un electrón del HOMO al LUMO se crea una vacancia o un par electrón-hueco que puede moverse a través de la estructura molecular. Cuando un electrón se remueve del HOMO y pasa al LUMO se crea un polarón que no es más que un ión-radical que puede ser positivo (catión) o negativo (anión) [14].

El valor de E_g depende de la longitud de conjugación de la cadena polimérica, por lo tanto, su valor será distinto en diferentes secciones del



material polimérico. Por ejemplo, cuanto mayor sea el número de monómeros enlazados entre sí, mayor será la longitud de la cadena y menor el valor de E_g que separa al HOMO del LUMO, lo que se traduce como un incremento de la conductividad eléctrica [38].

De acuerdo con su conductividad eléctrica, los materiales se clasifican como: aislantes, semiconductores y conductores, esto dependerá de la energía que requiera un electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción [37]. En la figura 10 se ilustran las posiciones relativas de las bandas de energía en conductores, semiconductores y aislantes.

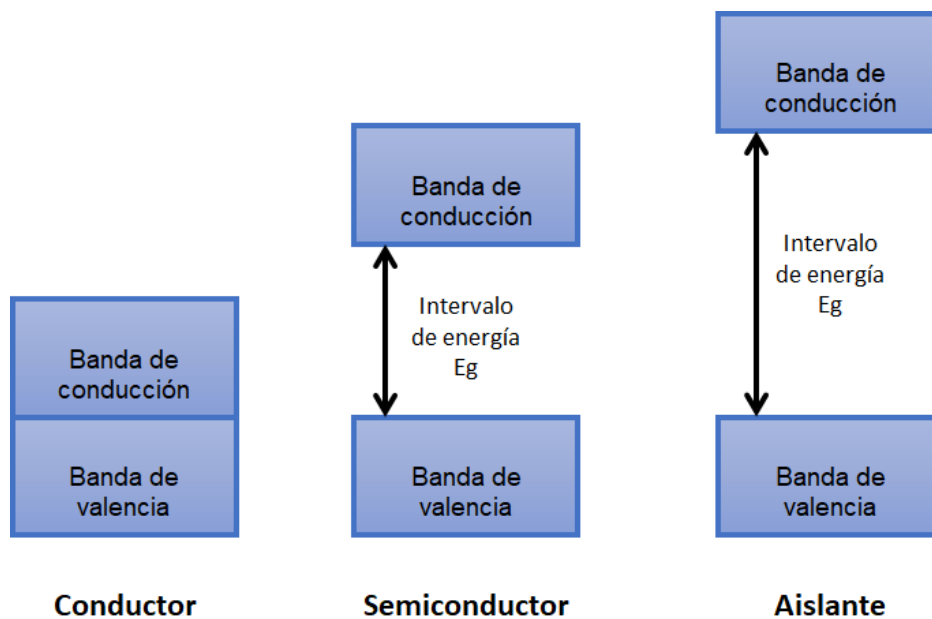


Figura 10. Diagrama de niveles de energía para materiales: conductores, semiconductores y aislantes.



2.7.2. Solitones, polarones y bipolarones

Para explicar esta sección tomaremos como ejemplo poliacetileno el cual es un polímero conjugado que presenta isomería estructural, por lo que es posible obtener los isómeros cis-poliacetileno y trans-poliacetileno. Éste último se caracteriza por poseer un estado fundamental doblemente degenerado, debido a que, un átomo de carbono en la cadena puede formar un enlace π con cualquiera de los dos átomos de carbono más próximos (ya sea con el átomo de carbono del lado derecho o con el del lado izquierdo) [39].

Debido a estos dos estados degenerados que suelen designarse como: fase A y fase B, cuando el poliacetileno pasa de un estado degenerado a otro, un átomo de carbono puede quedar sin formar un enlace π como resultado de que los átomos de carbono inmediatos (tanto del lado izquierdo, como del lado derecho) ya hayan formado un enlace doble. Por lo tanto, el átomo de carbono que no formó doble enlace quedará con un electrón sin aparear, con espín $\frac{1}{2}$ y alta movilidad. A este defecto en la cadena se le conoce como solitón neutro, pues el átomo de carbono al que pertenece tiene una carga neta igual a cero, lo que sugiere que este defecto no puede ser partícipe en la conducción eléctrica del material a menos que sea cargado y sobre éste sea ejercido un campo eléctrico que permita la propagación de este a través de la cadena [39].

Durante el proceso de dopaje en un polímero conjugado, se producen estados en medio del gap (midgap state) que favorecen la conducción eléctrica del material. Mediante reacciones de oxidación (dopaje p) o reducción (dopaje n), los agentes dopantes extraen o adicionan un electrón π respectivamente en la estructura del polímero conjugado, generando un ión-radical (o polarón) el cual puede ser positivo (catión) o negativo (anión). [39]

Sí se extrae o adiciona un segundo electrón se genera un bipolarón positivo (dicatión) o negativo (dianión) según sea el tipo de dopaje llevado a cabo. Conforme se incrementa el grado de dopaje aparecen nuevos estados bipolarónicos que se traslapan dando lugar a la formación de bandas bipolarónicas [40].

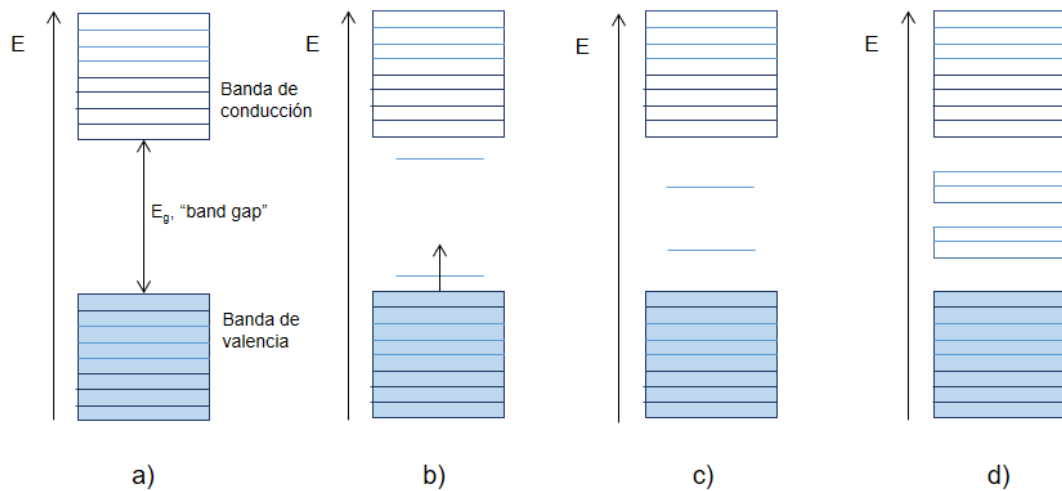


Figura 11. Representación esquemática de la estructura de bandas de: a) un polímero neutro aislante; b) un polímero con un polarón; c) un polímero con un bipolarón y d) un polímero con bandas bipolarónicas.

Cuando se oxida o reduce el átomo de carbono donde se localiza el solitón neutro se produce un solitón ionizado de carga positiva o negativa respectivamente [39].

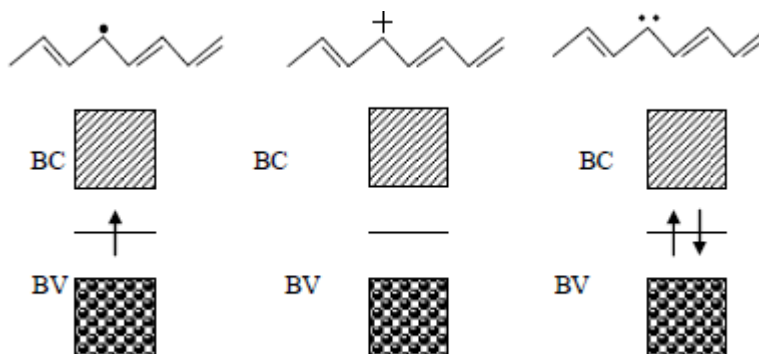


Figura 12. Solitones: neutro, positivo y negativo [40].

2.8. Métodos de síntesis de polímeros conductores

Los métodos más utilizados para la síntesis de polímeros conductores son los siguientes [41]:

- A. Polimerización directa:** en el método desarrollado por Shirakawa en 1971, se recubren las paredes internas de un recipiente de vidrio con un catalizador Ziegler-Natta y se exponen a un flujo de corriente de acetileno para dar paso a la polimerización de poliacetileno en forma de una película brillante.
- B. Polimerización por oxidación química del monómero:** Ocurre por la adición de un agente oxidante a la disolución monomérica, cuyo potencial sea correspondiente al potencial de oxidación del monómero: iones de Fe^{3+} en disoluciones de pirrol, resultando en un precipitado negro de polipirrol. La presencia de otras sales beneficia las características del polímero al facilitar la reversibilidad de la oxidación.
- C. Polimerización por oxidación electroquímica:** Semejante a la oxidación química. El proceso es heterogéneo y ocurre sobre el ánodo de una celda electroquímica que contiene un disolvente y una sal que permite el paso de corriente y facilita la oxidación del polímero.



- D. Polimerización por oxidación en plasma:** La producción del plasma da origen a la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.
- E. A partir de precursores:** se aplica un polímero precursor (generalmente soluble) en una superficie de interés y por tratamiento térmico se descompone generando una molécula gaseosa y un polímero conductor (ahora insoluble).
- F. Otros métodos:** Pirolisis parcial de polímeros no conductores, polimerización fotoiniciada, polimerización por condensación, entre otros.

2.9. Politiofeno

Es un polímero conductor constituido por unidades de tiofeno enlazadas entre sí a través de los carbonos α y dispuestos en forma de zig-zag (figura 13). Los trabajos de investigación pioneros acerca del politiofeno como conductor se realizaron en 1980 por los grupos de investigación de T. Yamamoto (Yamamoto, 1980) y J. Lin (Roncali, 1992). En ambas investigaciones se determinó una conductividad eléctrica en el orden de 10^{-10} S/cm – 10^{-11} S/cm, la cual aumentaba drásticamente después del dopaje con yodo o tratamiento térmico. Por otra parte, se ha determinado que su energía de banda es de 2.1 eV. Entre sus propiedades destacan su comportamiento eléctrico único, una excelente estabilidad térmica, propiedades magnéticas y ópticas. Sin embargo, uno de los inconvenientes es la baja solubilidad que presenta en disolventes orgánicos, producto de sus fuertes interacciones π entre los anillos aromáticos, las cuales tienden a agregarse y hacen que el polímero sea difícil de procesar en solución [12].

A pesar de la falta de procesabilidad, el PT aún es un material altamente deseado por su alta estabilidad ambiental, estabilidad térmica y conductividad eléctrica [42].

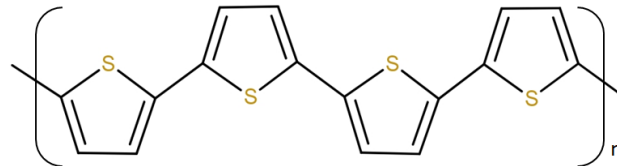


Figura 13. Estructura del politiofeno (PT).

2.9.1. Poli(3-alkiltiofenos) (P3AT)

Como se ha mencionado el PT carece de solubilidad en solventes orgánicos, en 1985, Elsembaumer preparó el primer P3AT mediante acoplamiento cruzado catalizado con níquel, y aún, cuando los pesos moleculares obtenidos por este método fueron bajos ($M_w = 5,000$ y un índice de polidispersidad $PDI = 2$), logró demostrar que mediante la unión de cadenas laterales flexibles en la columna vertebral de un polímero insoluble (ver figura 14) se puede modificar drásticamente su solubilidad. Por otra parte, Yoshido y sus colegas prepararon P3AT a gran escala mediante el método oxidativo con $FeCl_3$ como oxidante, con el cual obtuvieron altos pesos moleculares (30,000-300,000 y un $PDI = 1.3-1.5$) [42].

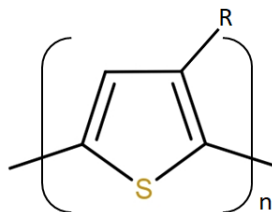


Figura 14. Estructura base de los poli (3-alkiltiofeno)s (P3AT)s.

Estos fueron los trabajos pioneros en el desarrollo de P3AT, los cuales han demostrado ser polímeros con buena solubilidad, procesabilidad, estabilidad ambiental y electroactividad [43]. Los derivados de politiofeno sin duda son polímeros de gran interés que han sido utilizados en electrónica orgánica [44], ya que tienen potenciales aplicaciones en sensores, celdas fotovoltaicas orgánicas, transistores orgánicos de efecto de campo, diodos orgánicos emisores de luz y en campos biomédicos [12].

2.9.2. Regioregularidad en P3AT

La incorporación de un sustituyente alquilo en P3AT puede presentarse en tres acoplamientos regioquímicos distintos en cada unidad de bitiofeno (diada). Estos sustituyentes pueden ubicarse en las posiciones 2 y 5', 2 y 2' o 5 y 5' como se muestra en la figura 15. La forma común para describir los acoplamientos de 3AT es denominar la posición 2 estéricamente más abarrotada como la “cabeza” y la posición 5 como la “cola”. En consecuencia, los acoplamientos 2, 2' son denominados cabeza a cabeza (HH), los acoplamientos 2, 5' cabeza a cola (HT) y los acoplamientos 5, 5' cola a cola (TT) [45].

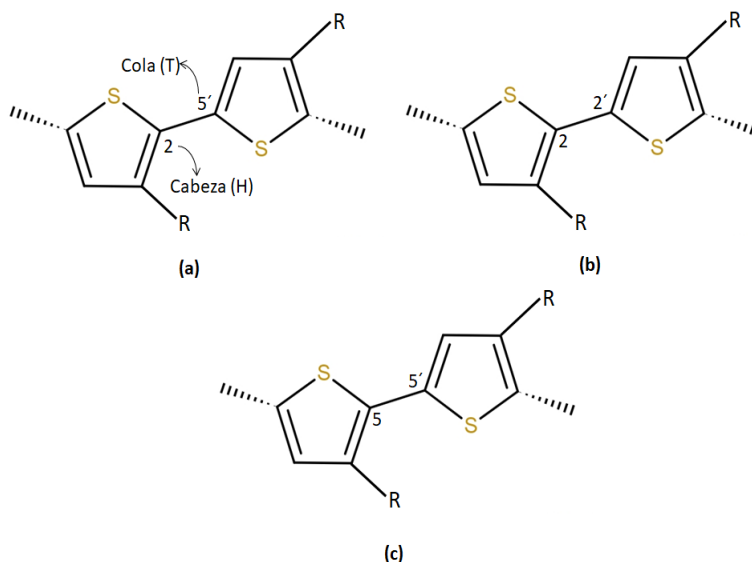


Figura 15. Tipos de acoplamientos: (a) cabeza a cola (HT), (b) cabeza a cabeza (HH) y (c) cola a cola (TT) [45].

Al variar el patrón de sustitución del sustituyente (cadena lateral) a lo largo de la cadena polimérica principal en P3AT, es posible modificar sus propiedades físicas. Los polímeros regioregulares (RR), es decir, con mayor acoplamiento HT a lo largo de la cadena polimérica, exhiben mejores conductividades eléctricas, no linealidad óptica y mejores propiedades magnéticas debido a que existen menores interacciones estéricas en la cadena conjugada. Por tanto, las propiedades físicas en los polímeros regioaleatorios (RRa) se ven afectadas como resultado del impedimento estérico entre sus enlaces HH que introducen defectos en la cadena conjugada ocasionando una conjugación menos extendida [43].

2.9.3. Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT)

El poli(3-hexiltiofeno) (figura 16) es un polímero semiconductor tipo p (donador de electrones) perteneciente al grupo de los poli(3-alciltiofenos) (P3ATs), tiene un band gap de aproximadamente de 2 eV y puede absorber fotones de longitud de onda menor o igual a 600 nm [32].

Posee excelentes propiedades eléctricas, facilidad de procesamiento en solución y ventajas tecnológicas como flexibilidad mecánica, bajos costo y peso ligero [1][6]. Es utilizado ampliamente en ensamblaje de dispositivos electrónicos orgánicos, especialmente en dispositivos fotovoltaicos [44].

La disposición regular de extremo a extremo de los sustituyentes hexilo contribuye al alto grado de solubilidad en solventes orgánicos comunes. La movilidad eléctrica mejorada dentro del P3HT, en comparación con los otros polímeros conjugados puede atribuirse al desarrollo de regiones cristalinas altamente ordenadas, asociadas con el transporte eficiente de electrones [47].

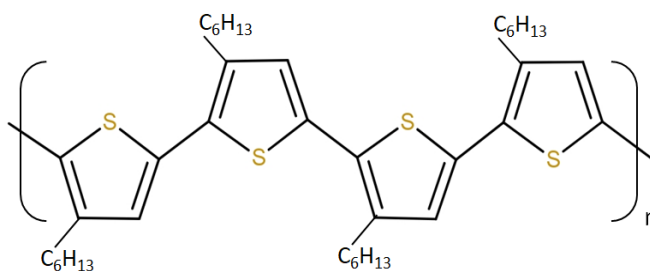


Figura 16. Estructura de poli(3-hexiltiofeno) regioregular.



2.10. Métodos de síntesis de los poli(3-alquiltiofeno)s regioregulares

Los P3AT RR pueden obtenerse mediante tres técnicas generales:

- A. Método McCullough
- B. Método Rieke
- C. Método de Metátesis de Grignard (GRIM).

Éste último muestra gran ventaja sobre los dos primeros métodos, pues permite la preparación fácil y rápida de polímeros de elevado peso molecular a escala de kilogramo sin el uso de temperaturas criogénicas y metales altamente reactivos que son condiciones básicas en los métodos de McCullough y Rieke [45].

2.10.1 Método McCullough

En 1992, Richard D. McCullough publicó una ruta sintética, la cual es mostrada en la figura 17 y que permite obtener poli(3-alquiltiofeno)s altamente regioregulares, sin embargo, este método requiere condiciones anhidras, temperaturas muy bajas y la eliminación total oxígeno [38][48].

El método de síntesis consiste en la bromación del 3-alquiltiofeno en la posición 2 utilizando Br_2 para producir 2-bromo-3-alquiltiofeno (4).

La polimerización se lleva a cabo por la metalación selectiva del 2-bromo-3-alquiltiofeno (4) en la posición 5 seguida de la captura del 2-bromo-3-alquil-5-litiotiofeno en eterato de bromuro de magnesio para producir 2-bromo-5-bromomagnesio-3-alquiltiofeno (1).

Finalmente, el tratamiento de 1 vía in situ con Ni (dppp)Cl₂, conduce a poli(3-alkiltiofeno)s acoplados de cabeza a cola regioquímicamente definidos. [48]

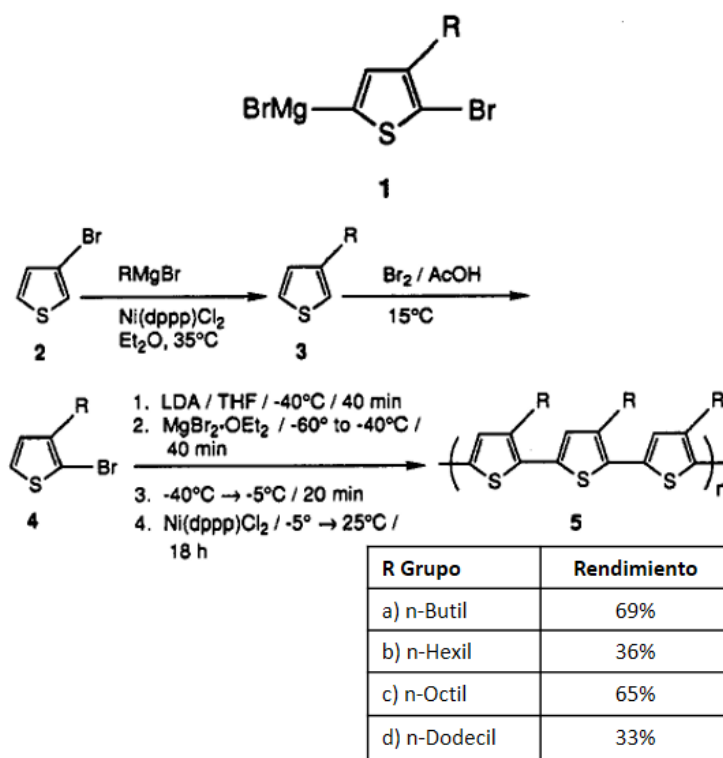


Figura 17. Esquema de síntesis de regioselectividad de poli(3-alkiltiofeno)s [48].

2.10.2 Método Rieke

El método esquematizado en la figura 18 consiste en la adición oxidativa de zinc altamente reactivo a 2,5-dibromo-3-alkiltiofeno regioselectivamente para producir 2,5-(bromozincio)-3-alkiltiofeno.



Este intermediario, puede polimerizar catalíticamente a una serie de poli (3-alkiltiofeno)s utilizando diferentes catalizadores. De la estructura del catalizador dependerá la regioregularidad de la cadena polimérica. Catalizando el intermediario con Ni(DPPE)Cl₂ (Cloruro de [1,2-bis-(difenilfosfino) etano] níquel II) es posible obtener un P3AT de cabeza a cola casi completamente regioregular, mientras que, usando Pd(PPh₃) disminuye la regioregularidad. [49]

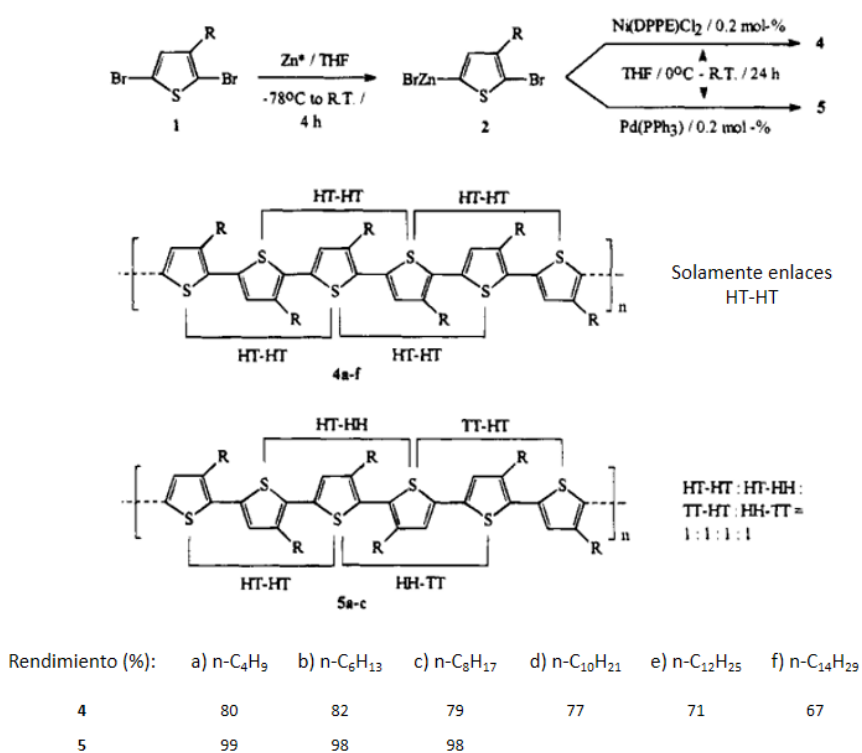


Figura 18. Síntesis regiocontrolada de poli(3-alkiltiofeno) mediada por Zn* [49].



2.10.3. Método de Metátesis de Grignard en la síntesis de poli(3-hexiltiofeno)

En 1999 se desarrolló un nuevo método de síntesis económico para preparar P3ATs-RR que elimina la necesidad de temperaturas criogénicas y metales altamente reactivos. El proceso de síntesis ocurre por la reacción entre el monómero 2,5-dibromomagnesio-3-alciltiofeno con un equivalente de reactivo de Grignard, la reacción produce una mezcla de dos regioisómeros: 2-bromo-5-bromomagnesio-3-alciltiofeno y 2-bromomagnesio-5-bromo-3-alciltiofeno en una proporción 85:15 respectivamente. La proporción en que se producen los regioisómeros parece ser independiente del tiempo de reacción, temperatura y reactivo de Grignard utilizado. El acoplamiento cruzado con níquel, Ni(dppp)Cl₂ produce HT-PAT regioregular con más del 95% de acoplamientos HT (figura 19), debido a la combinación de efectos catalíticos y termodinámicos que surgen al catalizar la reacción [42].

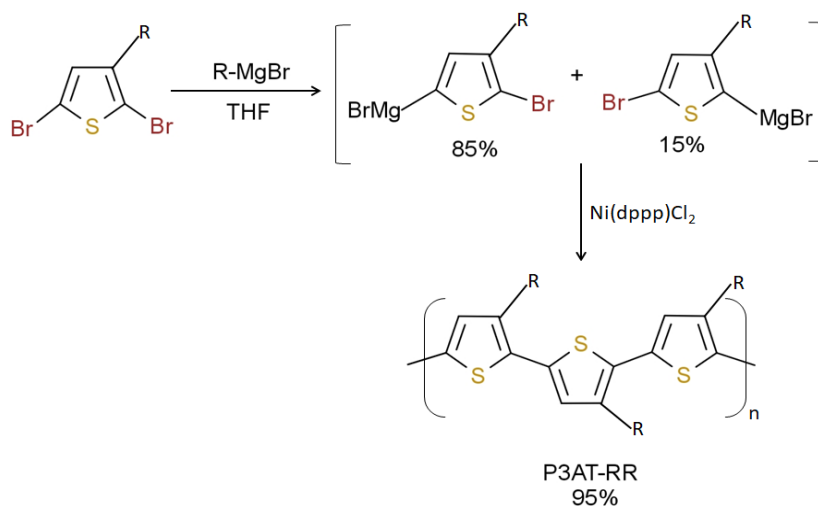


Figura 19. Reacción de Poli(3-alciltiofeno) regioregular (P3AT-RR) por Metátesis de Grignard.



2.11. Compuestos híbridos nanoestructurados orgánicos-inorgánicos

Los nanocompuestos son materiales híbridos que resultan de la mezcla entre dos o más sólidos a escala nanométrica. En las nanofibras compuestas de polímero/inorgánico se integran las propiedades de ambos componentes. El material polimérico aporta sus excelentes propiedades mecánicas que contrarrestan la fragilidad del material inorgánico, mientras que, el material inorgánico aporta al nanocompuesto notables propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, catalíticas, etc. Además, es importante destacar que las nanofibras compuestas son más que una mezcla de compuestos, pues en ellas intervienen enlaces covalentes e interacciones débiles entre el polímero y el material inorgánico [23].

La incorporación de NPs metálicas dentro de estructuras basadas en polímeros conductores da como resultado nanocompuestos híbridos orgánicos-inorgánicos proporcionando un rendimiento mejorado tanto para el “huésped” como para el “anfitrión”, ya que los nanocompuestos obtenidos exhiben mejor estabilidad térmica y mejores propiedades electroquímicas, catalíticas, mecánicas, ópticas, dieléctricas y electro-reológicas [50][21].

Es posible la preparación de nuevos materiales con características peculiares mediante el control del tamaño, morfología y composición, es decir, la cantidad en la que estará presente cada una de las fases (polímero/inorgánico). A pesar de las potenciales aplicaciones que pueden llegar a tener las NF compuestas en diferentes áreas como biomedicina, materiales magnéticos, aplicaciones en energía, una de las principales limitantes es la tendencia a la aglomeración de los materiales inorgánicos. Por tanto, se debe asegurar una dispersión homogénea del material inorgánico en la matriz polimérica para lograr nanofibras compuestas polímero/inorgánico [23]. Adicionalmente, para garantizar aplicaciones industriales como



absorbentes de ondas electromagnéticas, celdas solares, fotodetectores y estructuras inteligentes se requiere una carga significativa de nanopartículas inorgánicas [20].

Incorporar óxidos metálicos en nanofibras poliméricas puede proporcionar un rendimiento superior. Mediante la técnica de electrohilado es posible mezclar polímeros y NPs de óxido metálico para obtener estructuras de una dimensión como fibras. La preparación de nanofibras compuestas polímero/óxido metálico puede realizarse por los siguientes procedimientos: 1) NPs de óxido metálico contenidas en soluciones de electrohilado; preparando el sol de óxido metálico, y disolviendo después el polímero en el sol para electrohilar la mezcla; 2) preparar esteras nanofibrosas por electrohilado y sobre la superficie de éstas realizar la síntesis in-situ de las NPs de óxido metálico [23].

2.12. Técnica de electrohilado

El electrohilado es una tecnología de hilado de fibras que se utiliza para producir fibras largas, tridimensionales y ultrafinas con diámetros en el rango de unos pocos nanómetros a unas pocas micras (más típicamente de 100 nm a 1 micra) y longitudes de hasta kilómetros [44]. En aplicaciones electrónicas los materiales en forma de fibras tienen gran ventaja sobre los materiales procesados en forma de película debido a sus mejores propiedades eléctricas y gran área de superficie [6]. El desarrollo de materiales electrohilados, ha ampliado la variedad de compuestos utilizados en la fabricación de fibras que no sólo se basan en polímeros sintéticos o biológicos, sino que también abarca otros tipos de compuestos como metales, óxidos metálicos, cerámicos, así como mezclas entre compuestos orgánicos/inorgánicos entre otros [51].

2.12.1. Proceso de electrohilado

Un aparato convencional para electrohilado (figura 20) consta de los siguientes componentes:

1. Fuente de alto voltaje.
2. Bomba inyectora.
3. Plato colector (de material conductor) conectado a tierra.

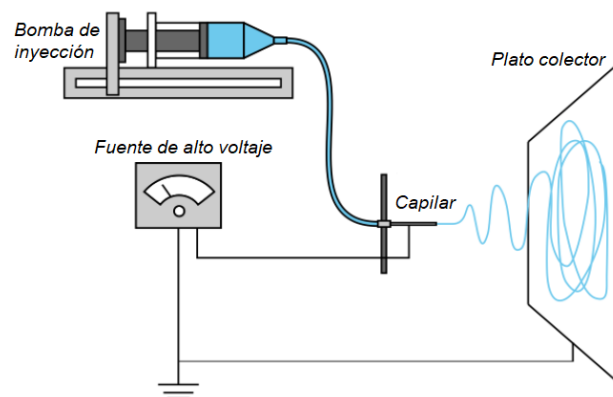


Figura 20. Componentes de un aparato convencional de electrohilado [52].

El proceso típico, descrito según Liu et al. [5], consiste en bombear la solución polimérica a través de una jeringa con aguja metálica. Luego aplicar alto voltaje (del orden de kV) entre la punta de la aguja y el plato colector. Debido a la fuerza del campo eléctrico y la tensión superficial, la gota al final del capilar se alarga para formar una estructura cónica llamada cono de Taylor. Cuando la fuerza del campo eléctrico supera la tensión superficial de la gota, se expulsa un chorro cargado que, durante el trayecto hacia el colector está sometido a fuerzas electrostáticas que le permiten alargarse hasta formar una fibra larga y delgada que será depositada en el colector. Por último, el solvente se evapora y las fibras se solidifican y acumulan en la superficie colector.

2.12.2. Parámetros que intervienen en el proceso de electrohilado

A pesar de que el electrohilado parece ser una técnica relativamente simple y de bajo costo, existen diversos parámetros de proceso que influyen directamente en la producción de fibras y su estructura.

En la figura 21, se ilustran los parámetros de operación y las condiciones en el proceso de electrohilado [1].

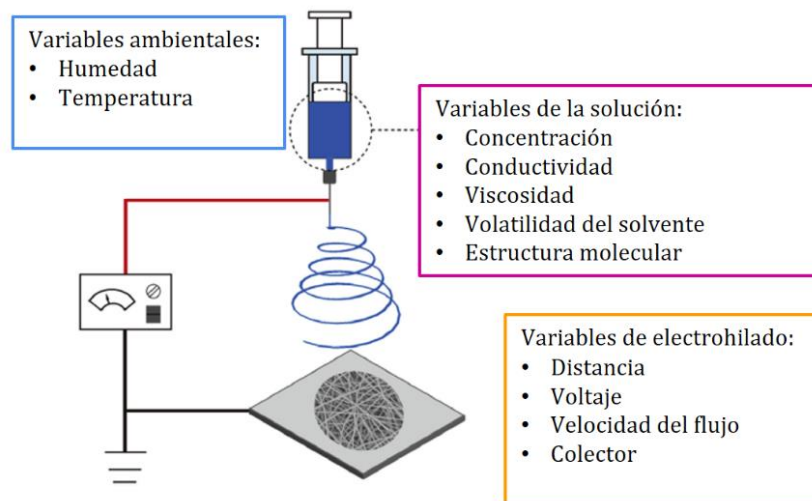


Figura 21. Diagrama esquemático de la configuración del proceso de electrohilado, así como variables ambientales, de solución y de electrohilado [1].

Las propiedades estructurales de las fibras pueden controlarse modificando los parámetros en el proceso de electrohilado, incluidos principalmente los parámetros ambientales (como la humedad y temperatura), parámetros de solución (como la conductividad, la tensión superficial y viscosidad) y parámetros de funcionamiento (como el voltaje aplicado, la distancia al colector y la velocidad de flujo de la solución) [5].



Voltaje aplicado

El voltaje aplicado afecta la cantidad de cargas aplicadas a la solución. El aumento de voltaje causa la aceleración del chorro electrohilado provocando la extracción de una mayor cantidad de solución polimérica de la punta de la aguja. Al mantener constante la velocidad de alimentación, el cono de Taylor es más pequeño y estable. Cuando el voltaje aplicado es mayor beneficia el estiramiento de la solución polimérica, sobre todo en soluciones con baja viscosidad, resultando en un diámetro de fibra reducido (es decir, fibras más delgadas [1]).

Distancia entre la punta de la aguja y el colector

La distancia entre la punta de la aguja y el colector también tiene influencia en el diámetro de la fibra, pues de la distancia de separación entre estos componentes dependerá la trayectoria de la solución y el tiempo que tarde en realizar el recorrido. En una configuración típica esta distancia varía entre 10 y 15 cm, lo que permite que el tiempo de recorrido sea suficiente para evaporar el solvente y que la fibra depositada esté seca. Sin embargo, por encima de esta distancia el diámetro podría aumentar debido a la debilitación de la intensidad del campo [1].

Velocidad del flujo de la solución

Cuando la velocidad de alimentación supera cierto límite, las fuerzas repulsivas debido a las cargas de la solución son insuficientes para extraer la solución de la punta de la aguja, entonces, se produce el goteo periódico de la solución y la producción de fibras húmedas con cuentas cuyo diámetro es mayor. En cambio, cuando la velocidad de alimentación disminuye hasta llegar a ser



insuficiente para alcanzar la velocidad de estiramiento de la fibra, se interrumpe la continuidad del hilado y desaparece el cono de Taylor. Por lo anterior, es necesario que exista un equilibrio entre la velocidad a la que se dispensa la solución y la velocidad con la que se extrae de la punta de la aguja durante el electrohilado [1].

Parámetros de solución y ambientales

Además de los parámetros de proceso, los parámetros de solución y ambientales también afectan la estructura de las fibras electrohiladas.

Parámetro	Efecto sobre la fibra	Mecanismo
Conductividad de la solución	Mayor conductividad de la solución mejora la calidad de las fibras: reduce tamaño de las cuentas y diámetro de las fibras.	Mayor conductividad de la solución polimérica aumenta la inestabilidad de flexión y permite un mayor estiramiento del chorro de solución (la trayectoria se prolonga) debido al alto nivel de cargas transportadas por la solución.
Viscosidad	Alta viscosidad: Mayor diámetro en las fibras.	Cuando incrementa la viscosidad de la solución, las cargas disponibles para estirar el chorro de solución son insuficientes para obtener fibras delgadas.
Volatilidad del solvente	Alta volatilidad: Fibras planas tipo cinta y con poros superficiales. La volatilidad del solvente debe de estar en cierta región.	La solución preparada con solventes de baja volatilidad produce fibras húmedas, fibras fusionadas, o incluso evita la recolección de fibras. Usar solventes de alta volatilidad produce un hilado intermitente debido a la solidificación del polímero en la punta de la aguja.
Humedad	Muy elevada o muy baja humedad ocasionará la	Mayor humedad: fibras de mayor grosor debido a un menor estiramiento causado por



	producción de fibras con diámetros mayores.	la rápida precipitación del polímero cuando el agua se condensa en la superficie del chorro. Menor humedad: evaporación del solvente y solidificación más rápidas resultando en fibras de mayor diámetro.
Temperatura	Mayor temperatura: fibra más delgada.	Mayor temperatura: evaporación del solvente más rápida, reduciendo la viscosidad de la solución polimérica.

Tabla 1. Efecto de las propiedades de la solución y parámetros ambientales en el proceso de electrohilado [1].

Por ejemplo, la solución polimérica a diferentes concentraciones y variaciones en el voltaje aplicado serán los responsables del diámetro de fibra obtenido, mientras que el espesor de las membranas fibrosas dependerá del tiempo que dure el proceso de electrohilado. Las diferentes estructuras de fibra, tales como huecas, núcleo/coraza, crecimiento secundario, porosas y helicoidales se pueden crear controlando la técnica de electrohilado.

Adicionalmente, las fibras pueden ser sometidas a tratamientos térmicos o químicos adicionales para mejorar aún más las propiedades de las nanofibras electrohiladas en algunas características, como el tamaño de poro, la conductividad de iones o electrones y la resistencia mecánica. Sin embargo, el más empleado ha sido el tratamiento térmico pues mejora el área superficial, controlando el diámetro y tamaño del poro, lo que podría incrementar la cantidad de adopción de materiales activos [5].

2.12.3. Óxido de polietileno como promotor de electrohilado

Uno de los requisitos de gran importancia para la formación de fibras electrohiladas, es la viscosidad. La producción de fibras electrohiladas a partir



de polímeros conjugados como el P3HT resulta un reto debido a que poseen pesos molares relativamente bajos (10^3 - 10^4) y la falta de entrelazamientos moleculares en las cadenas dificulta el electrohilado de la solución polimérica. Como sabemos el P3HT exhibe una conformación de varilla rígida y, por lo tanto, la solución carece de viscosidad. Para superar este inconveniente se han introducido matrices poliméricas de elevada masa molar como PEO, PMMA, PVP, PS y alcohol polivinílico (PVA) capaces de inducir enredos en las cadenas, resultando en un incremento de viscosidad suficiente para llevar a cabo el hilado de las fibras [52] [22].

El óxido de polietileno mezclado con politiofenos ha permitido obtener fibras con buena morfología mediante la técnica de electrohilado [44], sin embargo, la conductividad puede verse afectada debido a la incorporación de la matriz del polímero aislante [52]. De modo que, la extracción selectiva del óxido de polietileno con un disolvente orgánico como acetonitrilo permite obtener esteras de fibras de polímeros conductores [44].



Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1. Síntesis de P3HT regioregular por el método GRIM

3.1.1. Materiales

En la siguiente tabla se listan los reactivos y solventes utilizados en la síntesis y purificación de P3HT regioregular.

REACTIVO/SOLVENTE	FUNCIÓN	CANTIDAD	PROVEEDOR/ PUREZA
2,5-dibromo-3-hexil-tiofeno	Monómero	1.5 mL	Sigma-Aldrich 97%
THF anhidro	Medio de reacción	32 mL	Fermont 99.0%*
Bromuro de dodecilmagnesio 1 M en dietil éter	Reactivo de Grignard	5.6 mL	Sigma-Aldrich NA
[1,3-bis(difenilfosfino) propano] dicloronikel (II)	Catalizador	0.03 g	Sigma-Aldrich NA
THF anhidro (para catalizador)	Disolvente	3 mL	Fermont 99.0%
Metanol	Agente de precipitado y lavado	250 mL	Fermont 99.8%
Metanol	Extracción		Fermont



		Requerido para completar extracciones.	99.8%
Hexano (para extracción)	Extracción		Fermont 95.0%
Cloroformo (para extracción de P3HT)	Extracción		Fermont 99.9%

*Antes de la eliminación de humedad.

Tabla 2. Reactivos y solventes empleados en la síntesis de P3HT-RR.

El P3HT-RR fue sintetizado por el método GRIM, mediante la adición oxidativa del Bromuro de dodecilmagnesio 1 M en dietil éter al monómero 2,5-dibromo-3-hexil-tiofeno, utilizando THF anhidro como medio de reacción y [1,3-bis(difenilfosfino) propano] dicloronikel (II) en THF como catalizador durante un periodo de reacción de 2 horas en condiciones de reflujo y atmósfera inerte.

3.1.2. Purificación de monómero 2,5-dibromo-3-hexil-tiofeno

El monómero 2,5-dibromo-3-hexil-tiofeno fue obtenido en Sigma-Aldrich y para asegurar su alta pureza, se destiló en un sistema Kuhel Rou a 166°C y 3 mmHg.

3.1.3. Síntesis de P3HT regioregular

En la figura 22, se muestra la reacción para la obtención de P3HT regioregular por el método de metátesis de Grignard (método GRIM).

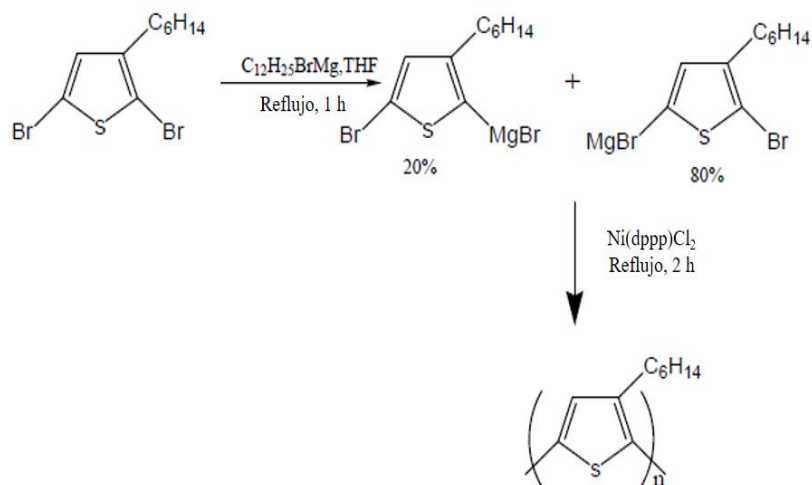


Figura 22. Reacción de síntesis de P3HT-RR por método GRIM.

La preparación de los materiales, reactivos y solventes se realizó dentro de una cámara de guantes para asegurar condiciones inertes como se muestra en la figura 23, y evitar así posibles contaminaciones o reacción de polimerización incompleta.



Figura 23. Preparación de materiales en cámara de guantes de atmósfera inerte.



A continuación, se describe el procedimiento para la obtención del polímero.

- A. Dentro de la cámara de guantes de atmósfera inerte, se midieron 1.5 mL del monómero 2,5-dibromo-3-hexil-tiofeno y se transfirieron a un matraz redondo al cual, además, se le colocó un agitador magnético y fue sellado herméticamente con un tapón set-up y parafilm.
- B. A través de una cánula, se adicionaron 32 mL de THF anhidro sobre el monómero y se agitó durante 5 minutos.
- C. Finalizado el tiempo de agitación se adicionaron 5.6 mL de bromuro de dodecilmagnesio 1 M en dietil éter. La mezcla de reacción se calentó hasta temperatura de reflujo y se mantuvo por una hora (figura 24).



Figura 24. Reacción entre reactivo de Grignard y monómero a temperatura de reflujo (1h).

- D. Preparación del catalizador: se pesaron 0.03 g de [1,3-bis(difenilfosfino)propano] dicloronikel (II) en un matraz bola que fue sellado con un tapón set-up y por medio de una cánula se adicionaron 3 mL de THF anhidro. El catalizador se agitó hasta disolución total y se reservó para adición a la mezcla de reacción como se muestra en la figura 25.

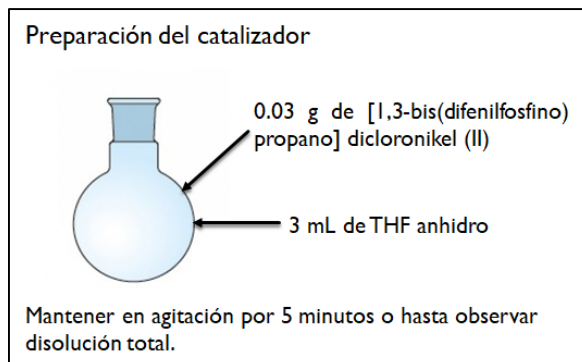


Figura 25. Preparación de catalizador en THF anhidro.

- E. Al finalizar el tiempo de reflujo (1 hora), se suministró nitrógeno a través de los tapones y, utilizando una cánula se adicionó por goteo el catalizador que se había preparado previamente (sección D). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y temperatura de reflujo por 2 horas más como se ilustra en la figura 26.
- F. Al término del tiempo de reacción, se transfirió la solución polimérica a través de una cánula a un matraz Erlenmeyer que contenía 250 mL de metanol para precipitar el polímero que, posteriormente se filtró sobre una membrana.
- G. El polímero se secó en una estufa con vacío a 50°C.

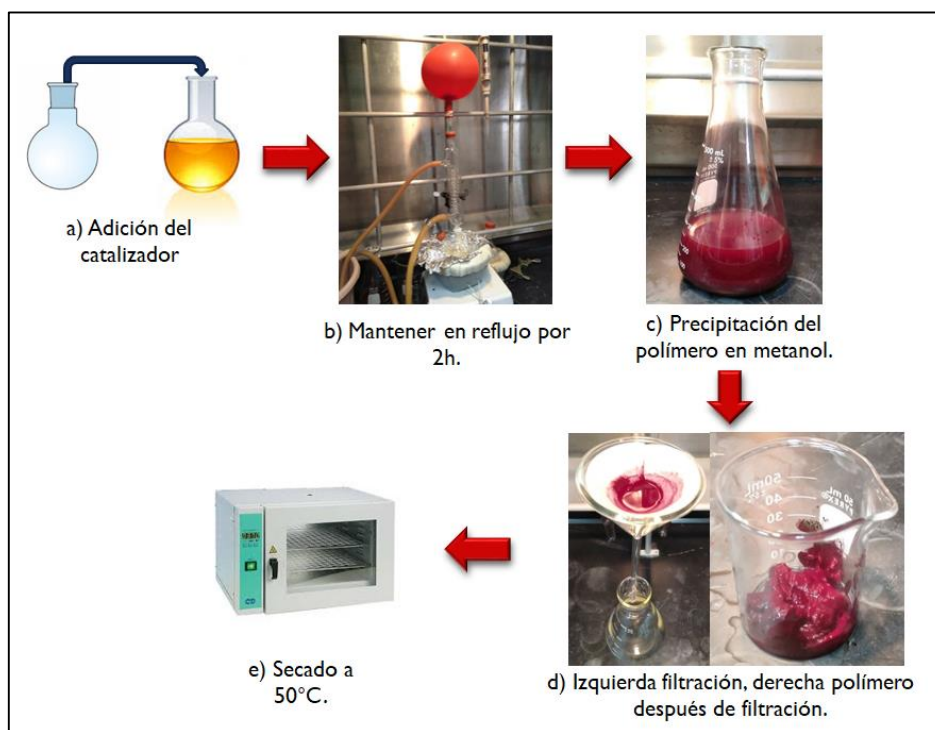


Figura 26. Esquema de obtención de P3HT-RR.

3.1.4. Purificación y extracción del P3HT

Con la finalidad de obtener un material de alta pureza, al polímero obtenido se le realizaron una serie de lavados utilizando un sistema Soxhlet con diferentes solventes a sus respectivas temperaturas de reflujo. A continuación, se describe el procedimiento.

A. El polímero obtenido se colocó en un cartucho de extracción y se aseguró cubrir el polímero con el solvente para realizar los lavados como se muestra en la figura 27. Primero se realizó el lavado con metanol para la eliminación de sales y monómeros que no polimerizaron.

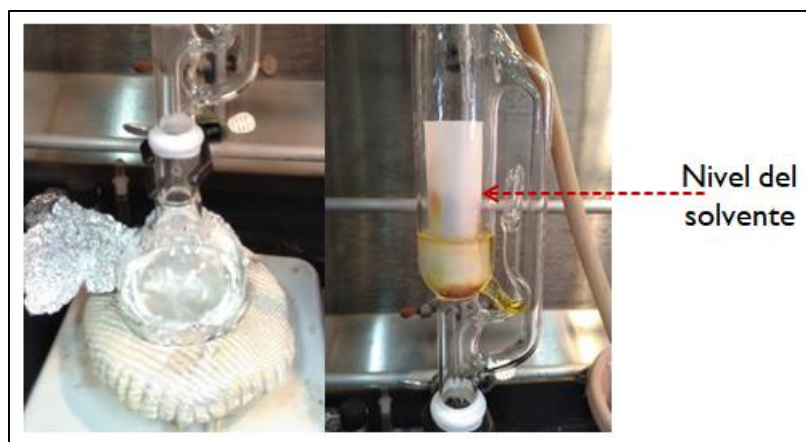


Figura 27. Nivel de solvente que debe cubrir polímero en sistema Soxhlet.

B. El segundo lavado se realizó con hexano, para remover trazas del catalizador que no se eliminaron durante la filtración y oligómeros (cadenas con pocas unidades monoméricas enlazadas, es decir, con grados de polimerización de 10 a 100).

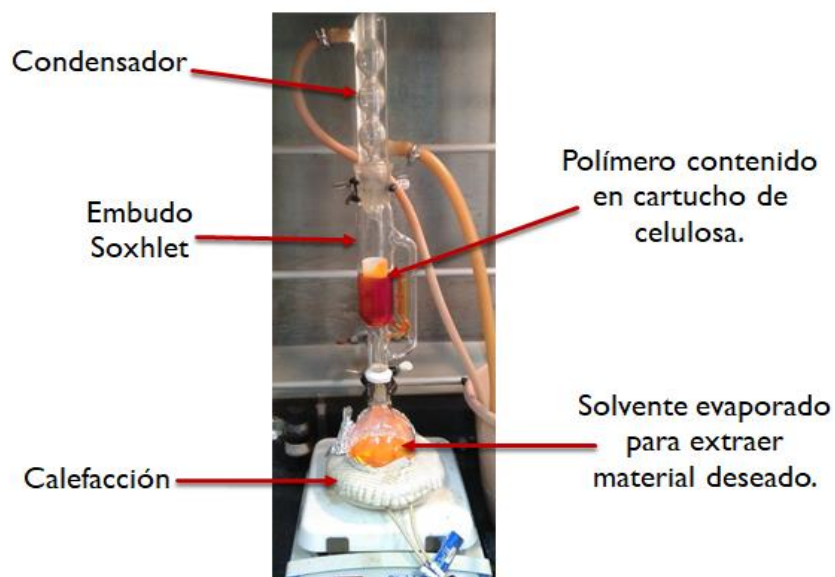


Figura 28. Lavado del polímero en sistema de extracción Soxhlet.

- C. Finalmente se empleó cloroformo como solvente de P3HT en el sistema Soxhlet para extraer la parte soluble del polímero regioregular mostrada en la figura 29 de la parte insoluble (sólido que queda en el cartucho de celulosa).



Figura 29. Izquierda: polímero disuelto en cloroformo, derecha: parte insoluble retenida en cartucho de celulosa.

3.1.5. Obtención de película de P3HT

Como se muestra en la figura 30, el P3HT regioregular disuelto en cloroformo obtenido mediante la extracción en sistema Soxhlet se colocó en un evaporador rotatorio a 53°C y con vacío para evaporar el solvente y así obtener la película polimérica.



Figura 30. Evaporación de cloroformo en evaporador rotatorio.

Sin embargo, debido a que la película que quedó en el matraz era muy delgada, no fue posible desprenderla por lo que fue necesario disolver nuevamente el material con la mínima cantidad de cloroformo para secar el material en la estufa con vacío a 50°C. La película polimérica obtenida se muestra en la figura 31, la cual tiene una apariencia lustrosa característica del P3HT-RR.



Figura 31. Película polimérica obtenida de P3HT-RR.

3.2. Obtención de fibras de P3HT por la técnica de electrohilado

Para la producción de fibras electrohiladas se utilizó una bomba de inyección (BRAINTREE SCIENTIFIC MOD. BS-300), una fuente de alto voltaje (Spellman CZE1000R) y un colector de aluminio de aproximadamente 25 cm², con los que se ensambló la configuración mostrada en la figura 32.

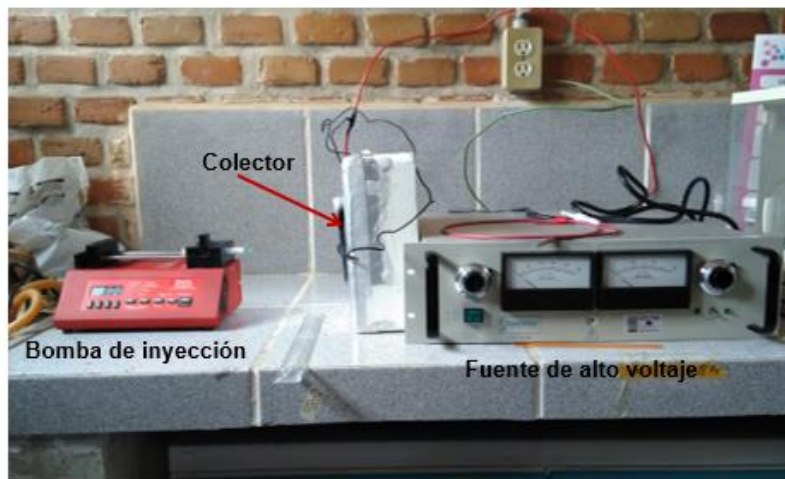


Figura 32. Configuración de equipo de electrohilado utilizada en la producción de fibras.

La solución polimérica se preparó disolviendo por separado P3HT y PEO en cloroformo manteniendo en agitación durante 15 minutos. Posteriormente las dos soluciones se mezclaron hasta obtener una solución homogénea. La función del PEO es incrementar la viscosidad de la solución polimérica resultante, debido a que en solución el P3HT carece de viscosidad, y ésta es un requisito indispensable en la técnica de electrohilado.



En la tabla 3, se muestra el listado de experimentos realizados para obtener fibras por la técnica de electrohilado.

Prueba	Relación P3HT-PEO	Concentración soluto/solvente (mg/mL)	Parámetros de electrohilado	Observaciones
1	80:20	43	V= 11 kV	No fibras
			f= 3.2 mL/h	
			D= 24 cm	
2	80:20	43	V= 11-13 kV	No fibras
			f= 3.0 mL/h	
			D= 24 cm	
3	80:20	43	V= 13-20 kV	Electrohilado intermitente
			f= 2.8 mL/h	
			D= 20 cm	
4	67:33	51	V= 13-20 kV	No fibras
			f= 2.8 mL/h	
			D= 20 cm	
5	80:20	28	V= 13-15 kV	Pocas fibras
			f= 2.5 mL/h	
			D= 20 cm	
6	80:20	28	V= 10-12 kV	Fibras
			f= 2.5 mL/h	
			D= 20 cm	
7	80:20	28	V= 10 kV	Fibras
			f= 2.5 mL/h	
			D= 20 cm	

Tabla 3. Pruebas de electrohilado para obtener fibras P3HT-PEO variando parámetros de proceso.

3.2.1. Eliminación de PEO en fibras P3HT

La eliminación de PEO de las fibras de P3HT, se realizó llevando a cabo su extracción en un sistema Soxhlet con acetonitrilo durante 1 hora, como se muestra en la figura 33.

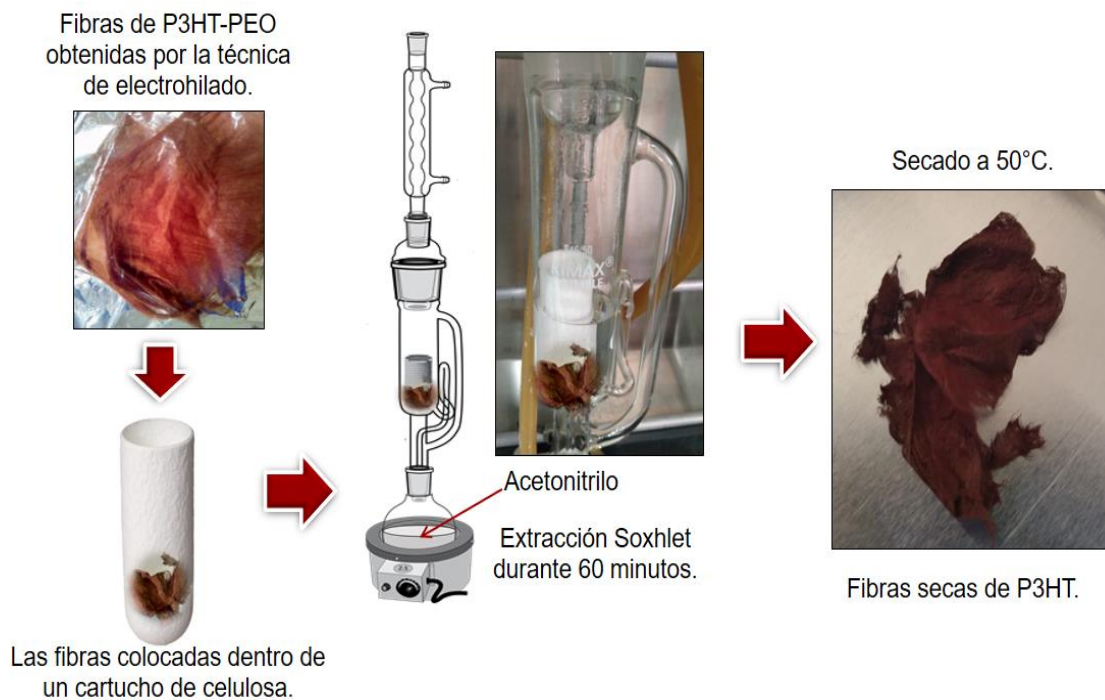


Figura 33. Lavado de fibras de P3HT-PEO por extracción Soxhlet para eliminación de PEO.

3.3. Síntesis in situ de óxido de hierro en presencia de fibras de P3HT

3.3.1. Materiales

A continuación, en la tabla 4, se muestra la lista de reactivos y solventes utilizados en la síntesis de óxido de hierro.

Reactivo/ Solvente	Fórmula	Función	Proveedor
Sulfato férrico amónico dodecahidratado	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Fuente de iones Fe^{3+}	Fermont 100.3%
Urea	NH_2CONH_2	Fuente de iones OH^- y CO_3^{2-}	Fermont 99.4%
Agua destilada	H_2O	Eliminación de iones OH^- y SO_2^{2-}	MEYER
Alcohol isopropílico	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Eliminación de iones NH_4^+	Fermont

Tabla 4. Reactivos y solventes empleados en la síntesis de óxido de hierro por DBQ.

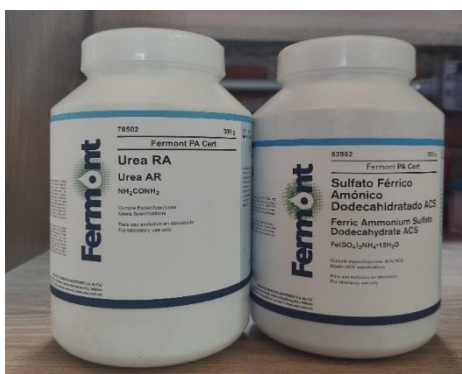


Figura 34. Reactivos empleados en la síntesis de óxido de hierro por DBQ.

3.3.2. Síntesis de óxido de hierro por DBQ

La síntesis de óxido de hierro nanoparticulado, se llevó a cabo vía síntesis in-situ por el método de DBQ en presencia de las fibras electrohiladas de P3HT. A continuación, se describe el proceso de obtención de los compósitos P3HT-óxido de hierro:

a) Preparación de las soluciones:

- Solución 0.05 M de sulfato férrico amónico dodecahidratado: Se pesó 1.20 g de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y se aforó con agua destilada en un matraz volumétrico de 50 mL.
- Solución de urea 0.1 M: Se pesó 0.3 g de urea y se aforó con agua destilada en un matraz volumétrico de 50 mL.

b) En un vaso de precipitados de 100 mL se mezclaron las soluciones, adicionando primero 50 mL de la solución de urea y posteriormente integrando 50 mL de la solución de sulfato férrico amónico como se muestra en la figura 35.



Izquierda: solución 0.05 M sulfato férrico amónico. Derecha: solución 0.1 M de urea.

Solución precursora resultante

Figura 35. Preparación de soluciones precursoras para el método DBQ.

- c) Las fibras de P3HT se sumergieron en la solución resultante. Posteriormente el vaso de precipitados se sumergió en un baño térmico a una temperatura de 70°C durante 75 minutos (Figura 36).

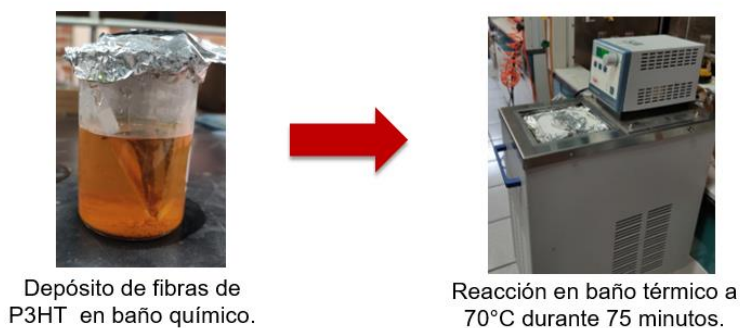


Figura 36. Síntesis de partículas de óxido de hierro en presencia de fibras electrohiladas de P3HT por el método DBQ.

- d) Finalizado el tiempo de reacción, las fibras se retiraron del medio de reacción y se lavaron con agua destilada.
- e) La solución contenida en el vaso de precipitado se dejó en reposo para permitir la sedimentación de las partículas que no se depositaron sobre las fibras. De modo que, la recuperación de las partículas óxido de hierro se realizó retirando cuidadosamente los residuos con una micropipeta como se observa en la figura 37.

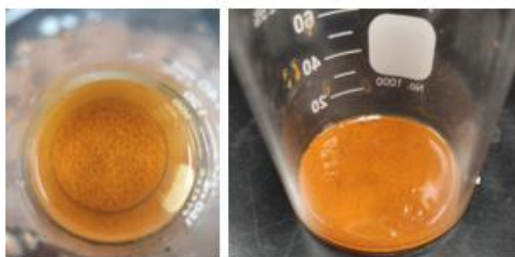


Figura 37. Eliminación de residuos y recuperación de sedimentos.

- f) Los compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT y las partículas de óxido de hierro se transfirieron a tubos de centrífuga, posteriormente se adicionó agua destilada, se zonificaron y se centrifugaron durante 10 minutos a 6000 rpm para eliminar iones SO_4^{2-} , OH^- y otros precursores sin reaccionar como se muestra en la figura 38. Los lavados se repitieron hasta alcanzar un $\text{pH}=7$. Posteriormente se realizaron 3 lavados con isopropanol para eliminar iones amonio.



Figura 38. Lavado de compósitos y sedimentos en centrifuga.

- g) Después de los lavados, los compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT y las partículas recuperadas se secaron en una parrilla a 85°C durante 20 minutos. Los sedimentos obtenidos mostraron una tonalidad amarillo ocre como se muestra en la siguiente figura.



Figura 39. Óxido de hierro obtenido por DBQ.



Se realizaron 2 síntesis por DBQ siguiendo la metodología anterior. A continuación, en la tabla 5 se muestran los detalles de los experimentos.

Experimento	Descripción	Comentarios
A	Las fibras de P3HT (obtenidas en el experimento 6) se depositaron en el fondo del medio de reacción (figura 40A).	Se observa la incorporación de óxido de hierro en color (polvo naranja). Sin embargo, debido al comportamiento hidrofóbico de las fibras se mantuvieron en el fondo usando una micropipeta de vidrio.
B	Fibras de P3HT (obtenidas en el experimento 7) sujetas a un sustrato de vidrio con teflón por los extremos, quedaron suspendidas en el centro del medio de reacción (figura 40B).	Se observa una menor cantidad de óxido de hierro depositado sobre las fibras de P3HT. Pese a que se sujetaron al sustrato en algunas secciones de la esterilla de fibras se doblaron debido a que son hidrofóbicas, impidiendo así un recubrimiento homogéneo.

Tabla 5. Descripción de experimentos realizados por el método DBQ.

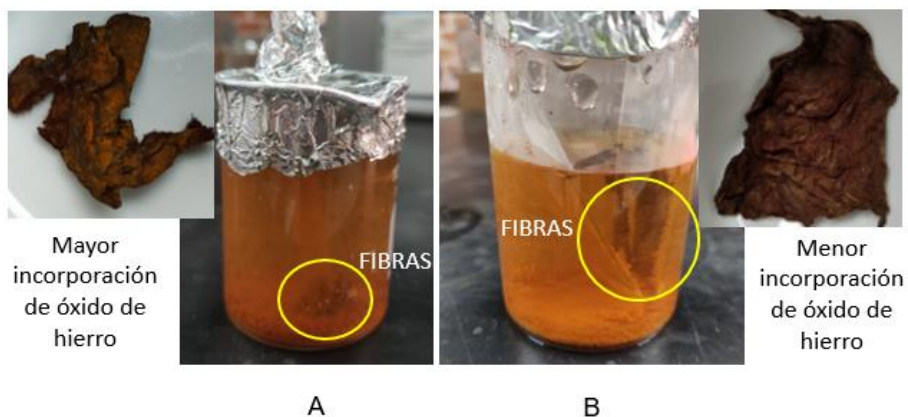


Figura 40. Síntesis DBQ de óxido de hierro sobre: A) fibras de P3HT depositadas en el fondo y B) fibras suspendidas en el seno de reacción.

3.3.3. Tratamiento térmico a compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT y sedimentos recuperados

Finalmente se realizó el tratamiento térmico a los compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT (figura 41), así como a los sedimentos recuperados. En la tabla 6, se describen los tratamientos térmicos realizados.

Muestra	Tratamiento/ Duración	Comentarios
Compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-6A	150°C/ 2 horas	Posterior al tratamiento térmico el color de las partículas depositadas sobre las fibras cambió de amarillo ocre a naranja.
	300°C/ 2 horas	Degradación de las fibras. Las fibras sufrieron una reducción de tamaño casi en su totalidad.

Óxido de hierro-A	150°C/ 2 horas	Partículas color amarillo ocre ligeramente naranja.
	300°C/ 2 horas	Partículas color vino (figura 42d)
Compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B	150°C/ 2 horas	La tonalidad de las partículas depositadas en las fibras cambió de amarillo ocre a naranja.
	200°C/ 2 horas	El color de las partículas cambió de amarillo ocre a un tono naranja más intenso que el obtenido a 150°C.
Óxido de hierro-B	150°C/ 2 horas	Partículas color amarillo ocre ligeramente naranja (figura 42b)
	200°C/ 2 horas	Partículas color rojo (figura 42c)

Tabla 6. Tratamientos térmicos realizados a compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT y partículas de óxido de hierro.



Figura 41. Tratamiento térmico a compósitos y partículas recuperadas.

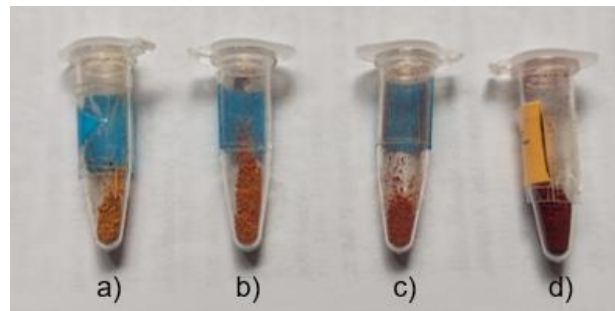


Figura 42. Partículas de óxido de hierro con diferentes tratamientos térmicos: a) sin tratamiento térmico, b) 150°C por 2 horas, c) 200°C por 2 horas y d) 300°C por 2 horas.





Capítulo 4

Resultados

4.1. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja es una técnica de caracterización que permite identificar grupos funcionales en la estructura de una molécula [53]. Una molécula puede absorber energía radiante en el rango infrarrojo cuando ésta es la suficiente para provocar transiciones vibracionales [54]. La información es representada gráficamente en un espectro infrarrojo que muestra la transmitancia (u.a.) en función del número de onda (cm^{-1}), en el cual la formación de bandas de absorción se debe a la absorción de radiación infrarroja por una molécula a determinada longitud de onda, lo que conduce a una disminución en la transmitancia [53].

Cada una de las bandas exhibidas en un espectro infrarrojo representa el movimiento vibracional de uno de los enlaces en la molécula, de modo que existen bandas asociadas a casi todos los compuestos. Como cada compuesto tiene un comportamiento característico al interactuar con la radiación infrarroja, entonces, se dice que cada conjunto de bandas es la huella dactilar de un compuesto. [54]



A continuación, se muestran los espectros FTIR de las muestras caracterizadas con el espectrómetro Perkin Elmer Frontier FTI-IR LR64912C en el modo ATR (figura 43) y con el software SPECTRUM.



Figura 43. Espectrómetro Perkin Elmer Frontier FTI-IR LR64912C.

4.1.1. Caracterización FTIR del poli(3-hexiltifeno) regioregular

En la figura 44, se muestra el espectro FTIR-ATR del P3HT regioregular sintetizado en el laboratorio por el método GRIM. Mientras que, en la tabla 7 se muestran las principales bandas IR identificadas en el P3HT regioregular obtenido [53][55].

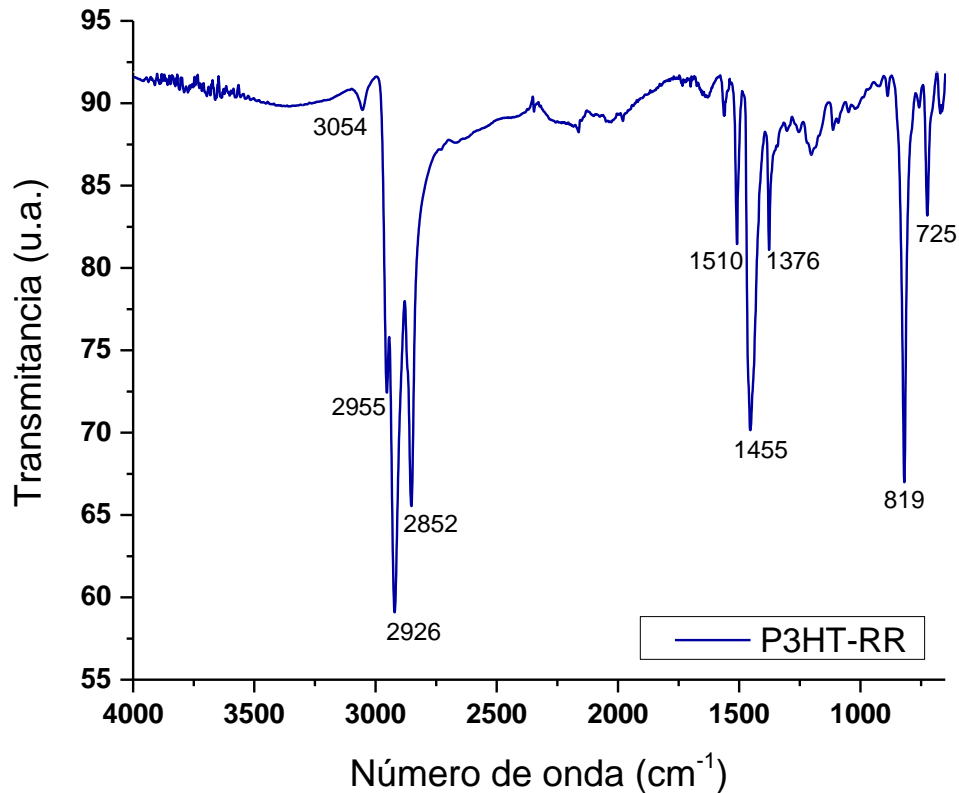


Figura 44. Espectro FTIR de poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HT-RR) sintetizado en el laboratorio.

Bandas de absorción (cm^{-1})	Asignación de bandas
725	Vibración oscilante de grupos metilo
819	Flexión de los enlaces C-H del anillo aromático fuera del plano.
1376	Deformación metil
1455	Estiramiento simétrico del anillo
1510	Estiramiento asimétrico del anillo
2852	



2926	Estiramiento C-H alifático
2955	
3054	Estiramiento C-H aromático

Tabla 7. Asignación de bandas características del P3HT-RR [53][55].

De acuerdo con T. Chen et al. [49], un indicativo de la longitud de conjugación en la cadena polimérica es la razón entre la intensidad de la banda asociada al estiramiento simétrico del anillo ($\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$) y la intensidad de la banda asociada al estiramiento asimétrico del anillo ($\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$) que puede ser expresada como $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$. El valor de esta razón es inversamente proporcional a la longitud de conjugación, en otras palabras, cuanto menor sea el valor de esta razón, mayor será la longitud de conjugación en la cadena polimérica. Para el P3HT-RR sintetizado en el laboratorio por metátesis de Grignard el valor obtenido para $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$ fue igual a 2.0 (tabla 8), lo que indica que existe una longitud de conjugación mayor que en el reportado por Hernández–Guzmán [38] donde la razón tuvo un valor igual a 2.77.

4.1.2. Caracterización FTIR de fibras de P3HT-PEO

En la figura 45, se muestra el espectro FTIR del PEO caracterizado en polvo el cual exhibe las siguientes bandas 1460 y 1340 cm^{-1} flexión asimétrica CH_2 , 1277 cm^{-1} torsión CH_2 , 1094 cm^{-1} estiramiento asimétrico C-O-C, 953 cm^{-1} CH_2 rock, 840 cm^{-1} balanceo asimétrico de CH_2 [40]. Por otra parte, el espectro de P3HT exhibe las bandas características que corresponden con las mostradas en la figura 44.

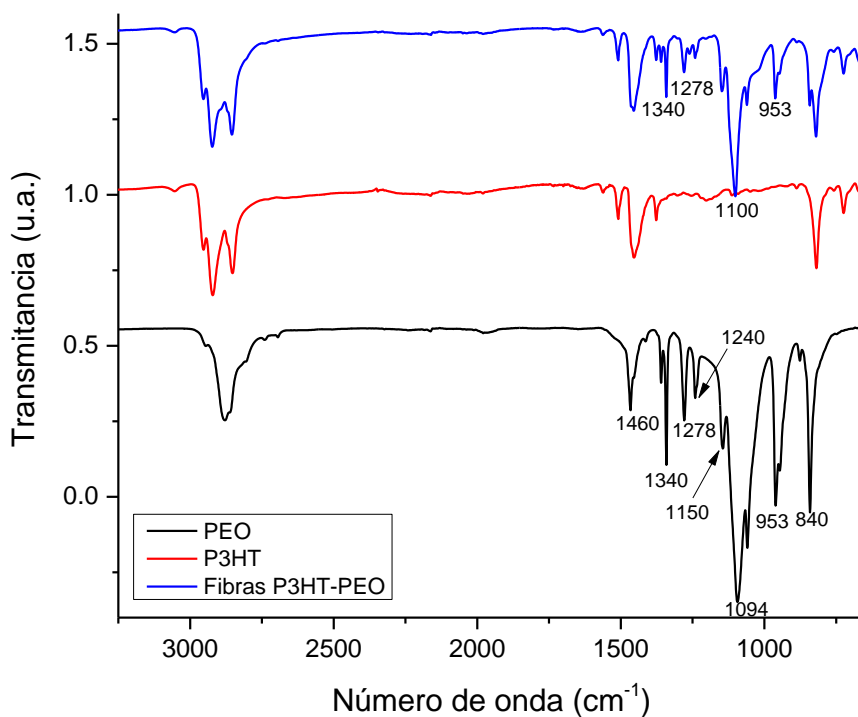


Figura 45. Espectro FTIR para PEO, P3HT y fibras P3HT-PEO.

Con base en lo anterior, podemos observar que en el espectro FTIR correspondiente a las fibras P3HT-PEO se muestran las bandas características del PEO en 1340, 1278, 1240, 1150, 1094 y 953 cm^{-1} , confirmando la presencia de PEO en las fibras de P3HT. Cabe mencionar que para las fibras P3HT-PEO el valor de la razón $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$ incrementó 0.5 en relación al obtenido para película de P3HT (tabla 8), esto indica que en las fibras P3HT-PEO se tiene una longitud de conjugación menor que en la película P3HT debido a que el PEO introduce desorden en las cadenas de P3HT y, por lo tanto, también ocasionará una disminución en la conductividad de las fibras P3HT-PEO.

4.1.3. Caracterización FTIR de fibras P3HT-PEO lavadas con acetonitrilo

En la figura 46, se muestra el espectro FTIR de las fibras lavadas en el sistema de extracción Soxhlet con acetonitrilo por un periodo de 60 minutos, que de acuerdo con lo reportado por Hernández-Martínez et al. [40], resultó ser el método de lavado más eficiente para eliminar la fase aislante (PEO), manteniendo las fibras de P3HT en comparación con el método por agitación y filtración.

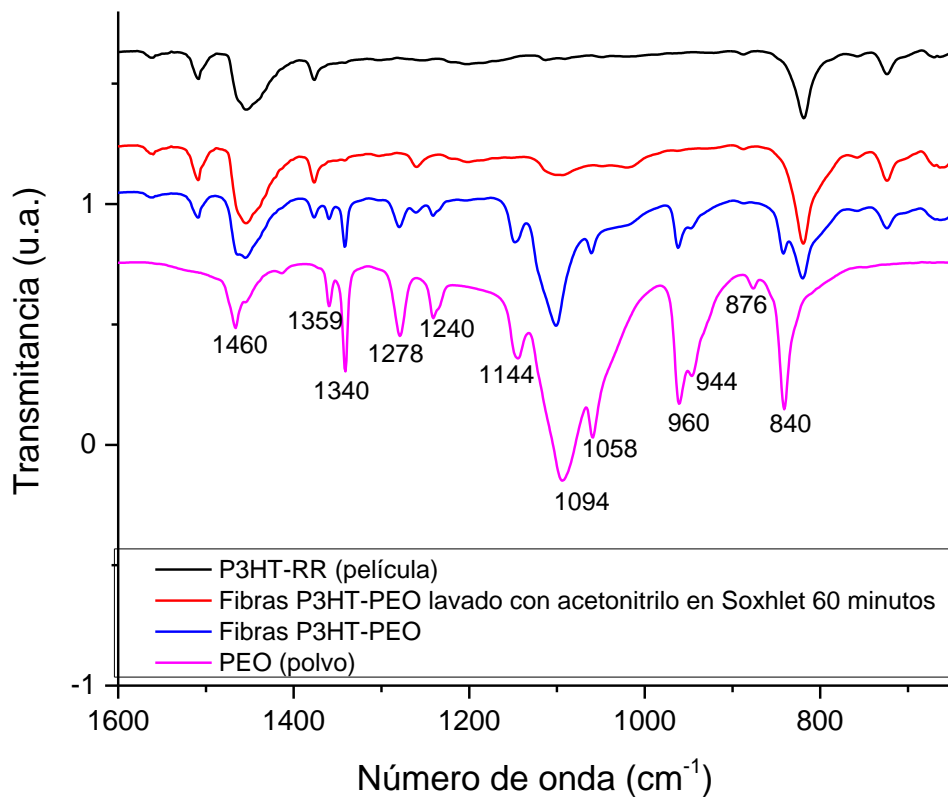


Figura 46. Espectro FTIR para fibras de P3HT lavadas por extracción Soxhlet con acetonitrilo.



En el espectro FTIR se aprecia la disminución de la intensidad de la banda a 1094 cm^{-1} que corresponde a enlace C-O-C característico de PEO, la banda en 960 cm^{-1} fue eliminada. Adicionalmente, otras señales características del PEO prácticamente fueron eliminadas como 1460 , 1359 , 1340 , 1278 , 1240 , 1144 , 1058 , 944 y 876 cm^{-1} , resultados muy similares a los reportados por Hernández-Martínez et al. [40].

En la tabla 8 se muestra el cálculo del indicativo de la longitud de conjugación. Cabe destacar que con la eliminación del PEO se mejoró la longitud de conjugación debido a que el valor de la relación I_{sim}/I_{asim} disminuyó a 2.0 siendo este igual al reportado para la película de P3HT-RR (tabla 8), lo que refleja un incremento en la conductividad.

Muestra	I_{sim}/I_{asim}
P3HT-RR	2.0
Fibras P3HT-PEO	2.5
Fibras P3HT-PEO (lavado 1h con acetonitrilo)	2.0

Tabla 8. Razón I_{sim}/I_{asim} para P3HT-RR, fibras P3HT-PEO antes y después del lavado con acetonitrilo.

4.1.4. Caracterización FTIR de óxido de hierro/fibras P3HT-6A

A continuación, se muestra en la figura 47, el espectro FTIR de los compósitos fibras óxido de hierro/fibras-P3HT-6A (fibras colocadas en el fondo del baño químico).

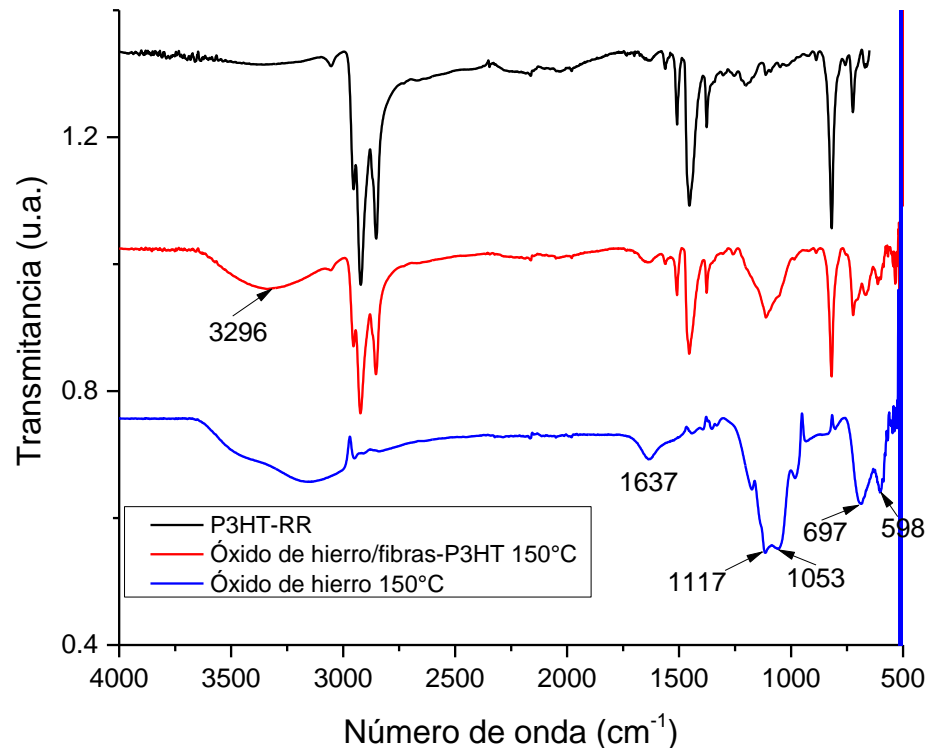


Figura 47. Espectro FTIR para P3HT, compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-6A 150°C y óxido de hierro 150°C.

En el espectro IR de las partículas de óxido de hierro (figura 47) se muestra una banda de absorción amplia de 2900-3700 cm^{-1} asignada a los modos de estiramiento de los grupos -OH o moléculas de H_2O en la superficie de las partículas de óxido de hierro, 1637 cm^{-1} asignada a los modos vibracionales de flexión de O-H y 1117 cm^{-1} debido a los iones de sulfato de los reactivos utilizados en la síntesis de óxido de hierro [56][57]. La banda de absorción a aproximadamente 598 cm^{-1} asignada al modo de estiramiento de Fe-O del óxido de hierro [56][58].



Se determinó la incorporación de óxido de hierro en las fibras de P3HT por la presencia de las bandas 1637, 1117, 1053 y 598 cm^{-1} correspondientes al óxido de hierro. Así mismo, se determinó que la mezcla es física ya que se obtuvo la superposición de los espectros FTIR de los componentes sin generación de nuevas bandas.

En la tabla 9 se muestra el indicativo de la longitud de conjugación, se observa un pequeño incremento en la razón $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$ de 0.2 con respecto al P3HT, lo que indica una menor longitud de conjugación.

Muestra	$I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$
P3HT-RR	2.0
Óxido de hierro/fibras-P3HT 150°C	2.2

Tabla 9. Razón $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$ para P3HT y compósitos tratados térmicamente a 150°C.

4.1.5. Caracterización FTIR de compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B

El espectro IR de los compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B sin tratamiento térmico, así como los calcinados a 150°C y 200°C durante 2 horas, son mostrados en la figura 48, en la cual además se incluye el espectro del P3HT caracterizado en forma de película. En los compósitos sin tratamiento térmico se observan las bandas características de P3HT y además las señales a 1732, 1237 y 1019 cm^{-1} mismas que, prácticamente desaparecen con los tratamientos térmicos probablemente debido a presencia de impurezas de solventes con los que se realizaron los lavados o a una transición de fase.

En los compósitos tratados a 200°C se observa el ensanchamiento de la señal a 1455 cm^{-1} que corresponde al estiramiento simétrico del anillo, así como la disminución de la señal a 1510 cm^{-1} , lo que indica una disminución en la longitud de conjugación en la cadena de P3HT.

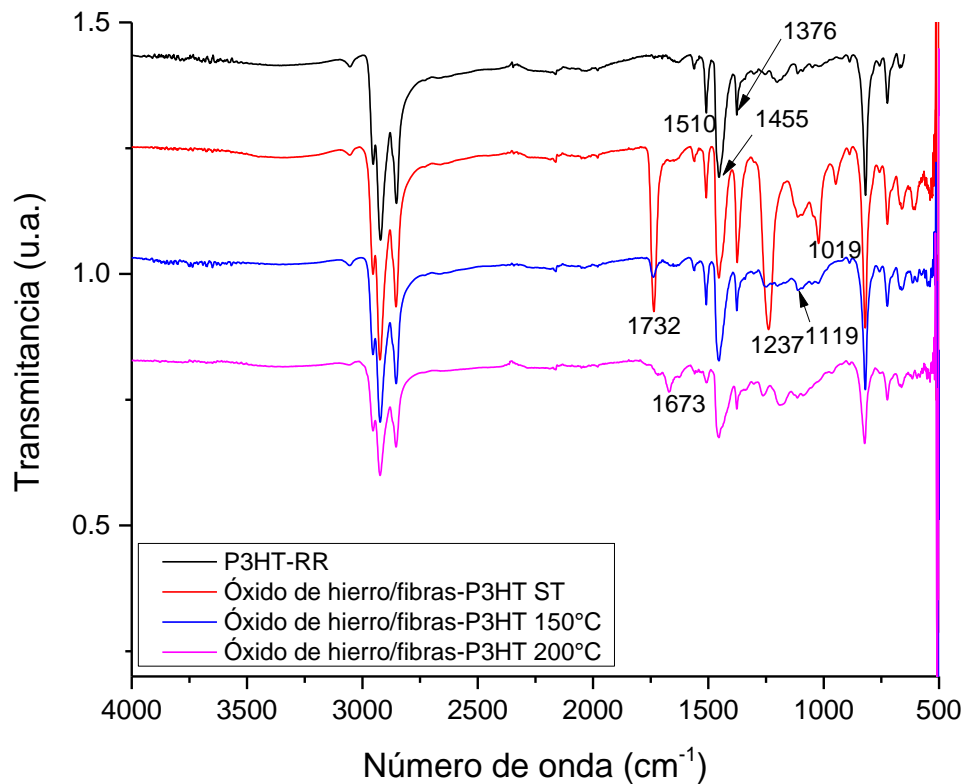


Figura 48. Espectro FTIR de P3HT y compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B sin tratamiento térmico y calcinados a 150 y 200°C.

En la tabla 10 se muestra la razón $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$ para las muestras P3HT y compósitos (óxido de hierro/P3HT). Dicha razón en los compósitos sin tratamiento térmico y el tratado a 150 °C fue similar al del P3HT, lo que indica una longitud de conjugación semejante, esto es de esperarse porque las fibras



ya estaban formadas al realizar el depósito de óxido de hierro. Sin embargo, el compósito tratado a 200 °C mostró un incremento apreciable de la razón I_{sim}/I_{asim} (5.5), lo que indica que a dicha temperatura la longitud de conjugación disminuye. Esto está de acuerdo con la literatura donde se ha determinado que, a temperaturas mayores de 150 °C, decrece la longitud de conjugación de politiofenos [55].

Muestra	I_{sim}/I_{asim}
P3HT	2.0
Óxido de hierro/fibras-P3HT sin TT	2.2
Óxido de hierro/fibras-P3HT 150°C	2.1
Óxido de hierro/fibras-P3HT 200°C	5.5

Tabla 10. Razón I_{sim}/I_{asim} para P3HT y compósitos recocidos a diferentes temperaturas.

4.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de caracterización versátil que se utiliza para investigar la morfología superficial de una muestra mediante una imagen 3D con gran profundidad de campo y alta resolución, por lo que puede ser interpretada fácilmente.

El principio de la técnica consiste en la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra que resulta en diferentes tipos de radiaciones: a) electrones secundarios, son electrones emitidos por átomos de la muestra con baja energía (50 eV o menos); b) electrones retrodispersados (reflejo de imágenes con contrastes topográficos); c) detectores de rayos X (utilizados

para análisis químicos). Así, estos tipos de radiación proporcionan información de la muestra, como topografía, cristalografía y composición de la muestra. [27]

A continuación, se muestran las micrografías obtenidas de las muestras analizadas por SEM.

4.2.1. Micrografías SEM de fibras P3HT-PEO

En la figura 49, se muestra las micrografías SEM y óptica respectivamente de las fibras de P3HT-PEO [80:20] (prueba 7). Como es posible apreciar las fibras P3HT-PEO presentan una morfología cilíndrica semejante a hilos.

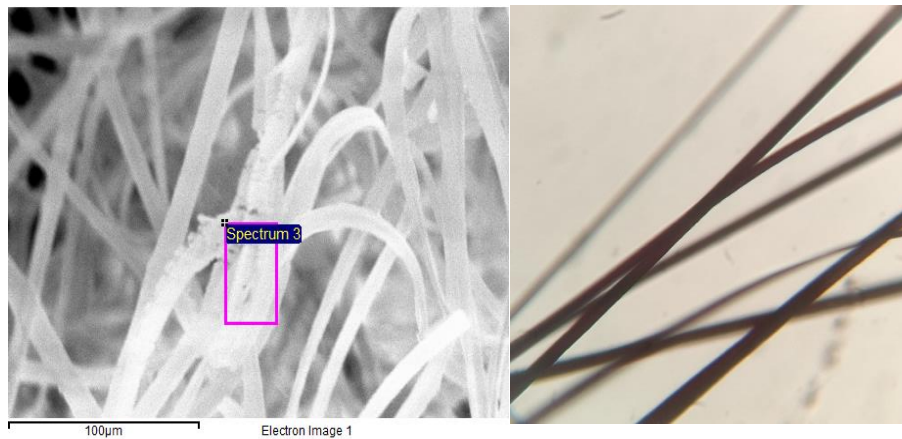


Figura 49. Izquierda: micrografía SEM y derecha: micrografía óptica de las fibras P3HT-PEO.

La figura 50 muestra el análisis EDS de las fibras P3HT/PEO.

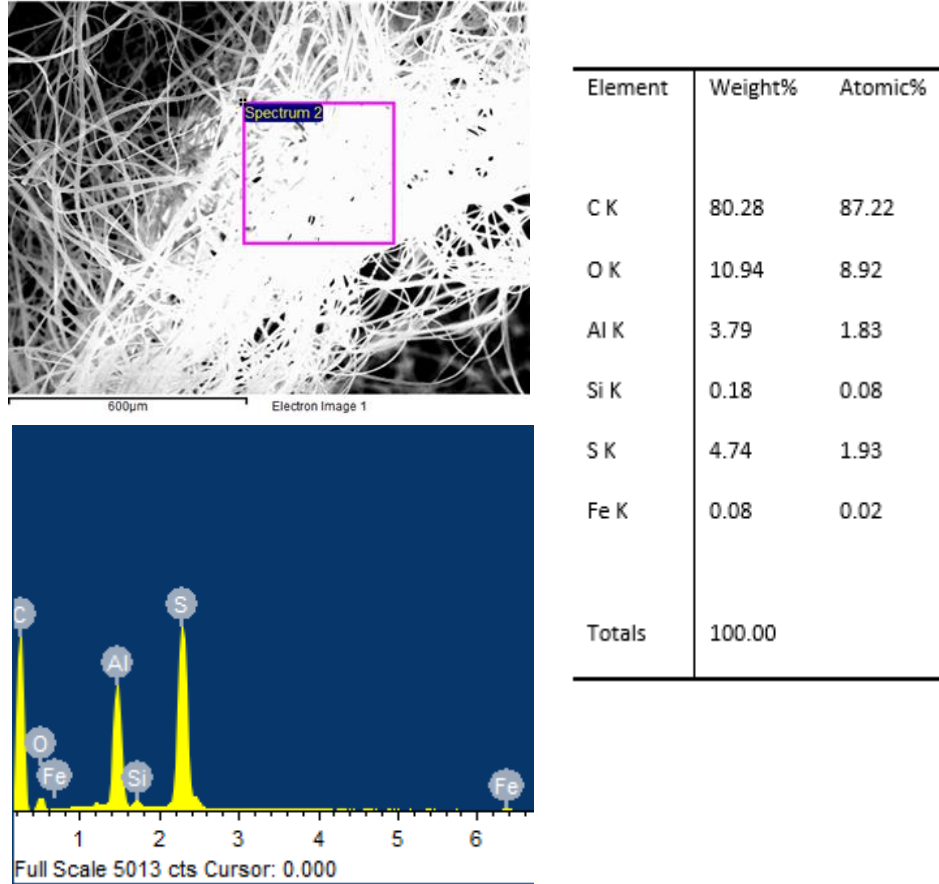


Figura 50. Fibras electrohiladas de P3HT-PEO [80:20].

De acuerdo con el análisis EDS, la relación atómica C/S es de 45.2, es decir 45 átomos de carbono por cada átomo de azufre.

El diámetro de las fibras P3HT-PEO se determinó mediante el software procesador de imágenes imageJ. El diámetro se encuentra entre 7.5 y 14.5 μm como se muestra en la figura 51; y el tamaño promedio del diámetro de las fibras fue de 11 μm .

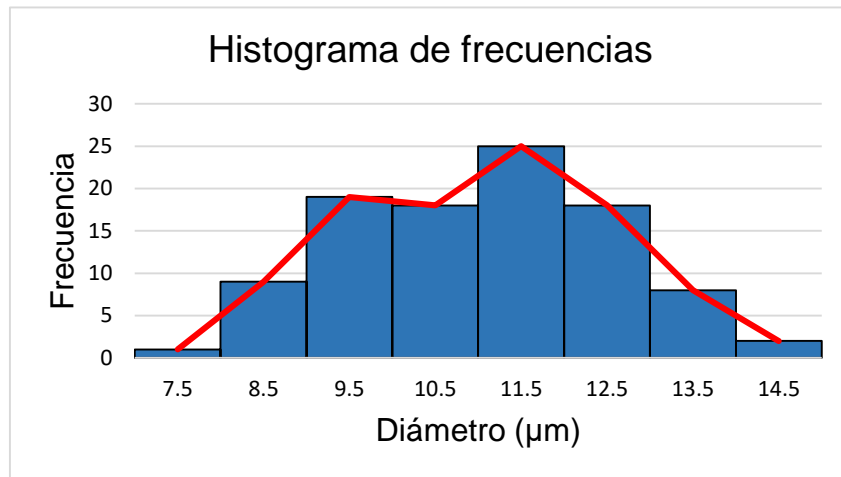


Figura 51. Histograma de frecuencia del tamaño de diámetro de las fibras P3HT-PEO.

4.2.2. Microscopía SEM de fibras P3HT-PEO lavadas con acetonitrilo

En la figura 52, se muestra la microscopía SEM de las fibras de P3HT (prueba 7) posterior al lavado con acetonitrilo para eliminar la fase aislante (PEO), como se puede observar después del lavado las fibras perdieron la forma cilíndrica, quedando como listones, esto puede apreciarse en la ampliación de la figura 52.

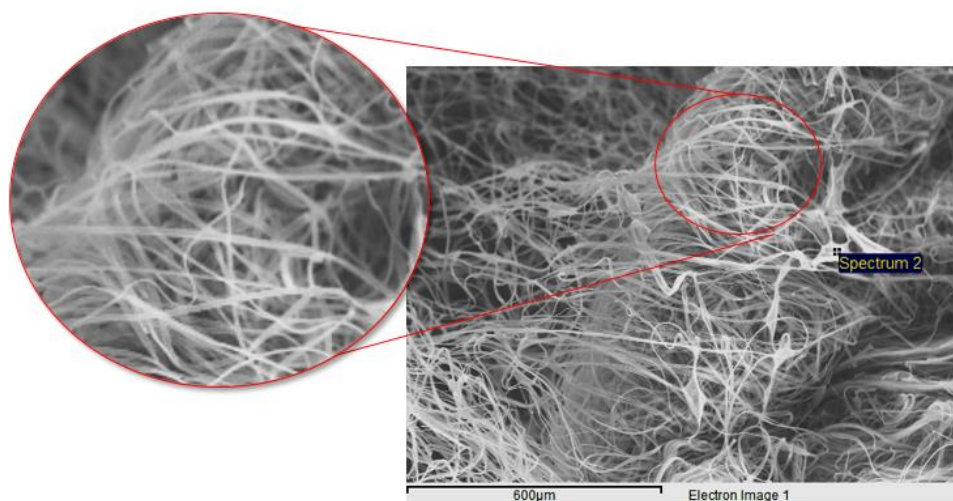


Figura 52. Análisis SEM de las fibras de P3HT después de la eliminación de PEO.

De acuerdo con el análisis EDS mostrado en la figura 53, la relación atómica C/S es de 13.21, es decir 13 átomos de carbono por cada átomo de azufre. Esta relación atómica fue menor que para el P3HT sin lavar, lo que demuestra la apreciable eliminación del PEO.

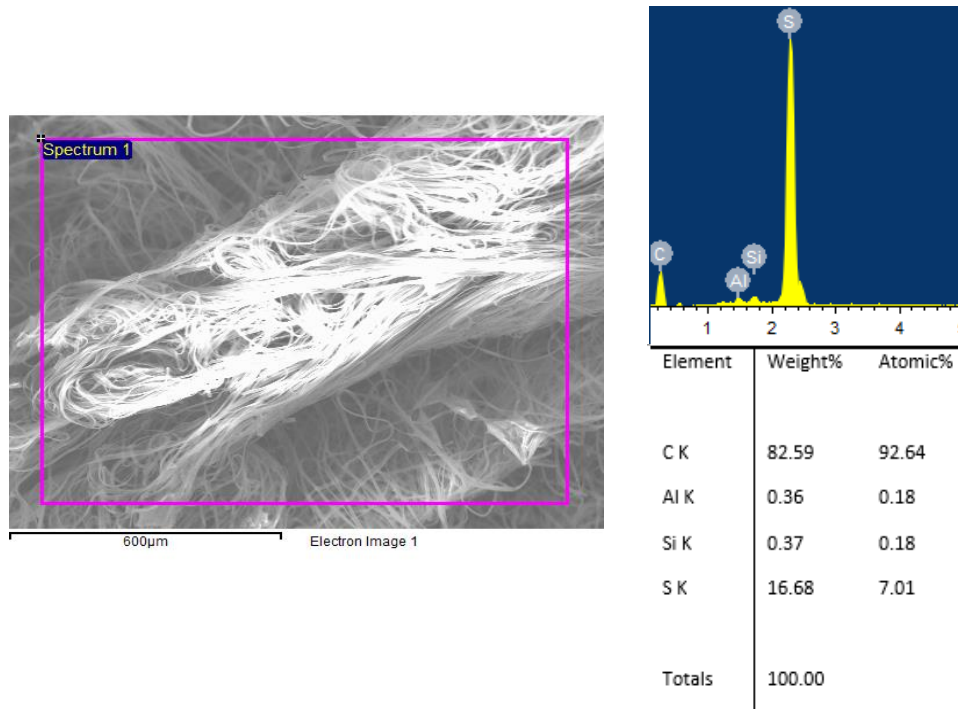


Figura 53. Análisis SEM y EDS para las fibras de P3HT después de la eliminación de PEO.

Además, se determinó que después del lavado con acetonitrilo el diámetro permanece en el rango de 7.5 a 14.5 μm (figura 54), sin embargo, el diámetro promedio fue de 10.5 μm ligeramente menor al obtenido antes del lavado y que posiblemente está asociado a la eliminación de la fase aislante.

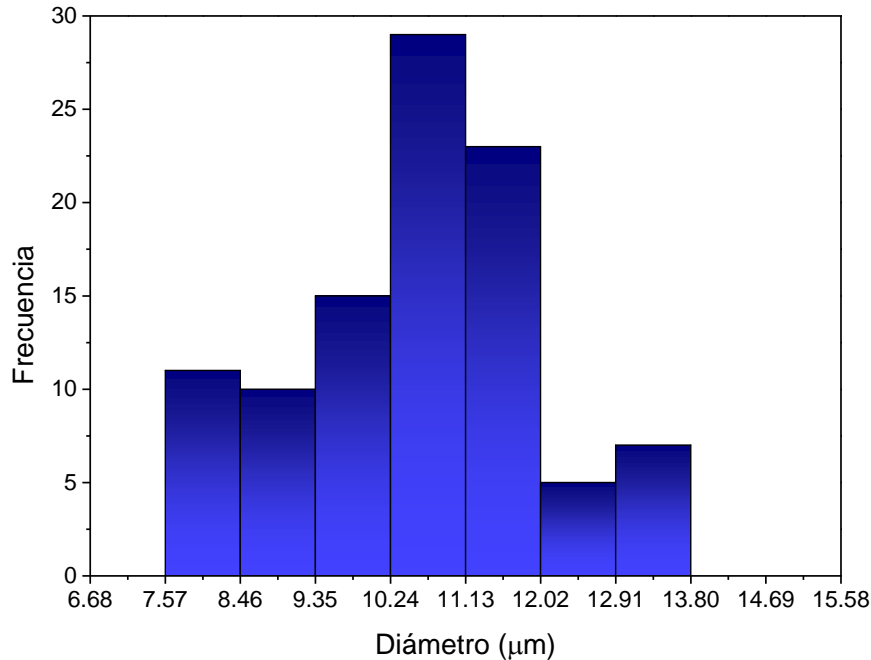


Figura 54. Histograma de frecuencias del diámetro de las fibras lavadas durante 1 hora con acetonitrilo.

4.2.3. Microscopía SEM de compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B

A continuación, se muestran las micrografías SEM de los compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B (suspendidas en el baño químico). En la microscopía mostrada en la figura 55 de las fibras P3HT/(óxido de hierro-7B) sin tratamiento térmico, puede confirmarse la incorporación de las partículas de alguna fase de óxido de hierro que se depositaron sobre la superficie de las fibras de P3HT, las cuales muestran una morfología similar a cintas, consecuencia de la eliminación de PEO.

Cabe mencionar que la deposición de óxido de hierro sobre la superficie de las fibras de P3HT no es completamente uniforme debido a la dispersión no homogénea de las fibras, pues éstas tienen un comportamiento hidrofóbico

en el medio de reacción. La relación atómica S/Fe para los compósitos fue 1.35.

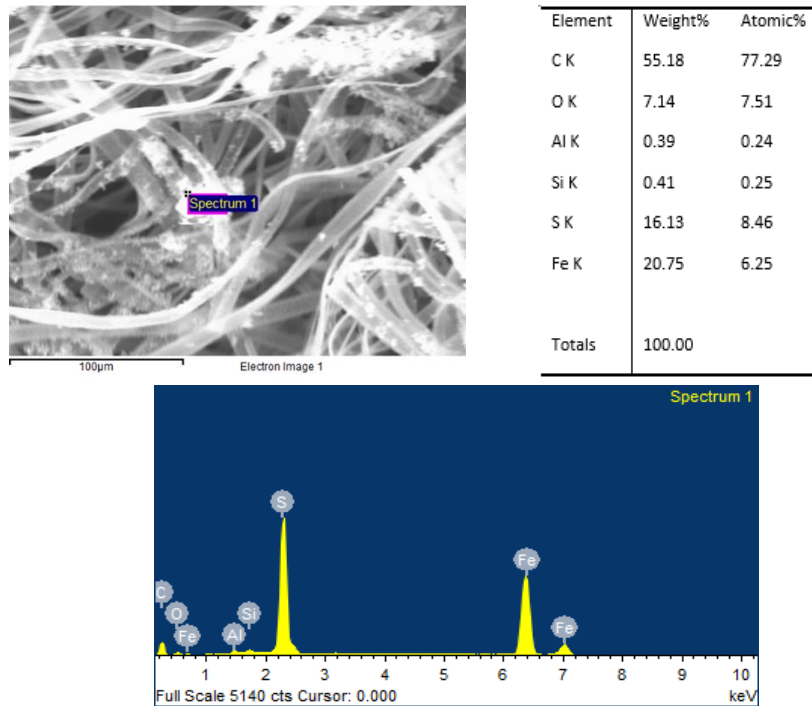


Figura 55. Análisis SEM y EDS de compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B sin tratamiento térmico.

A continuación, se muestra el histograma de frecuencias del diámetro obtenido para óxido de hierro/fibras-P3HT sin tratamiento térmico, el rango obtenido fue 6.83 a 14.56 μm , obteniendo un diámetro promedio de 10.35 μm que coincide con lo obtenido para las fibras lavadas con acetonitrilo.

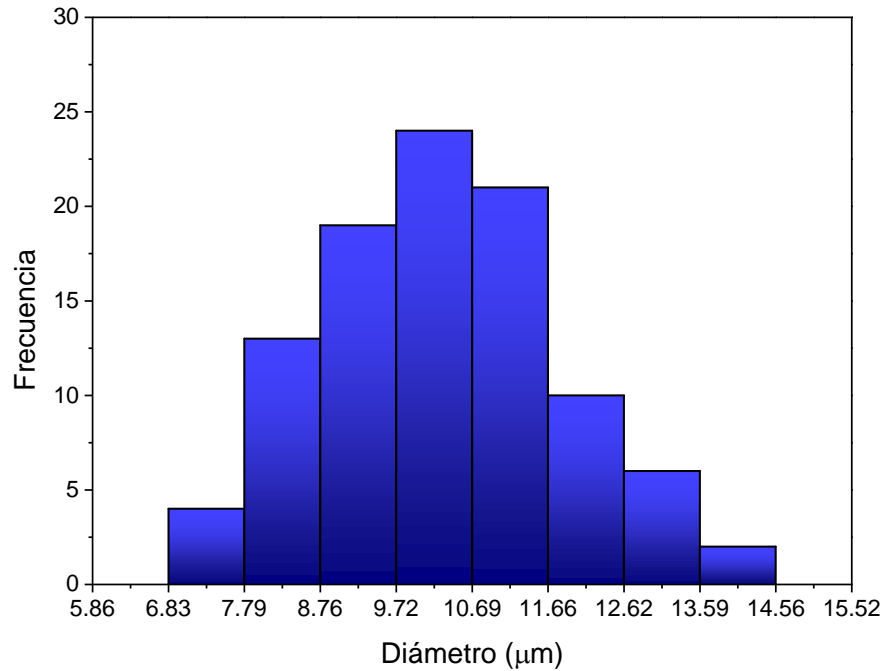


Figura 56. Histograma de frecuencias del diámetro de óxido de hierro/fibras-P3HT-7B sin tratamiento térmico.

En las fibras P3HT/(óxido de hierro-7B) sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de 150°C (figura 57) no se aprecian partículas de óxido de hierro debido a la pequeña concentración de partículas de óxido de hierro depositadas sobre las fibras, posiblemente con el tratamiento térmico haya habido una mayor incorporación del óxido de hierro en las fibras (probablemente en los poros de las fibras), ya que el análisis EDS indica una relación S/Fe de 323.

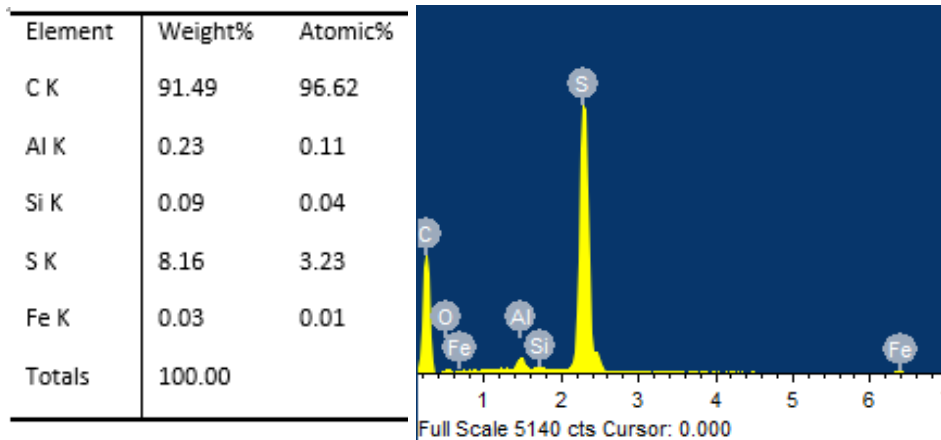
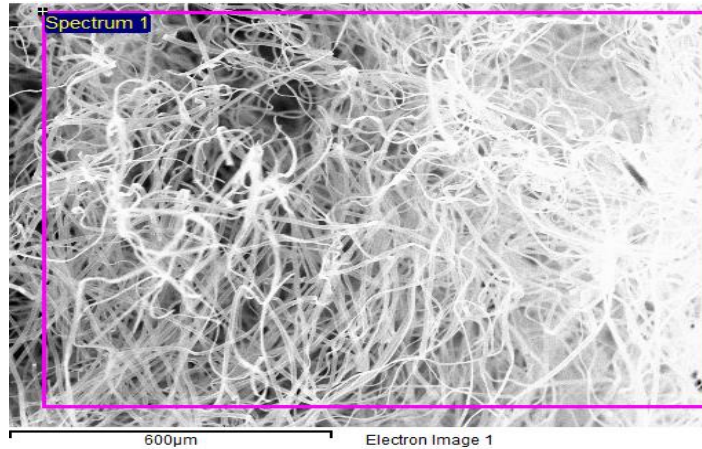


Figura 57. Análisis SEM y EDS para compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B calcinados a 150°C por 2 horas.

Por otra parte, de acuerdo con el histograma de frecuencias del diámetro obtenido para esta muestra (figura 58) podemos notar que el rango se encuentra entre 6.97 a 11.42 μm , con un diámetro promedio igual a 9.4 μm , menor al obtenido en las fibras que no fueron expuestas a tratamiento térmico.

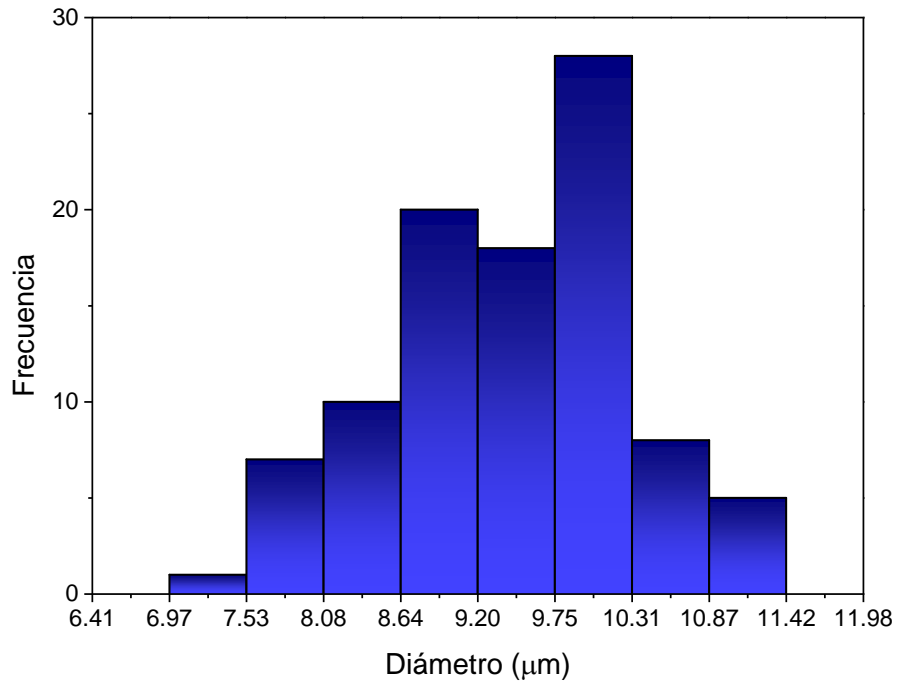


Figura 58. Histograma de frecuencia del tamaño de diámetro de óxido de hierro/fibras-P3HT-7B tratado térmicamente a 150°C por 2 horas.

A continuación, en la figura 59 se muestran los compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B tratadas térmicamente a 200°C, su morfología es también tipo cintas y se puede apreciar en las zonas más claras la presencia de partículas de alguna fase de óxido de hierro. De acuerdo con el análisis EDS la relación S/Fe es de 12.83, por lo que en esta sección de las fibras de P3HT hubo una mayor incorporación de óxido de hierro que en la calcinada a 150°C.

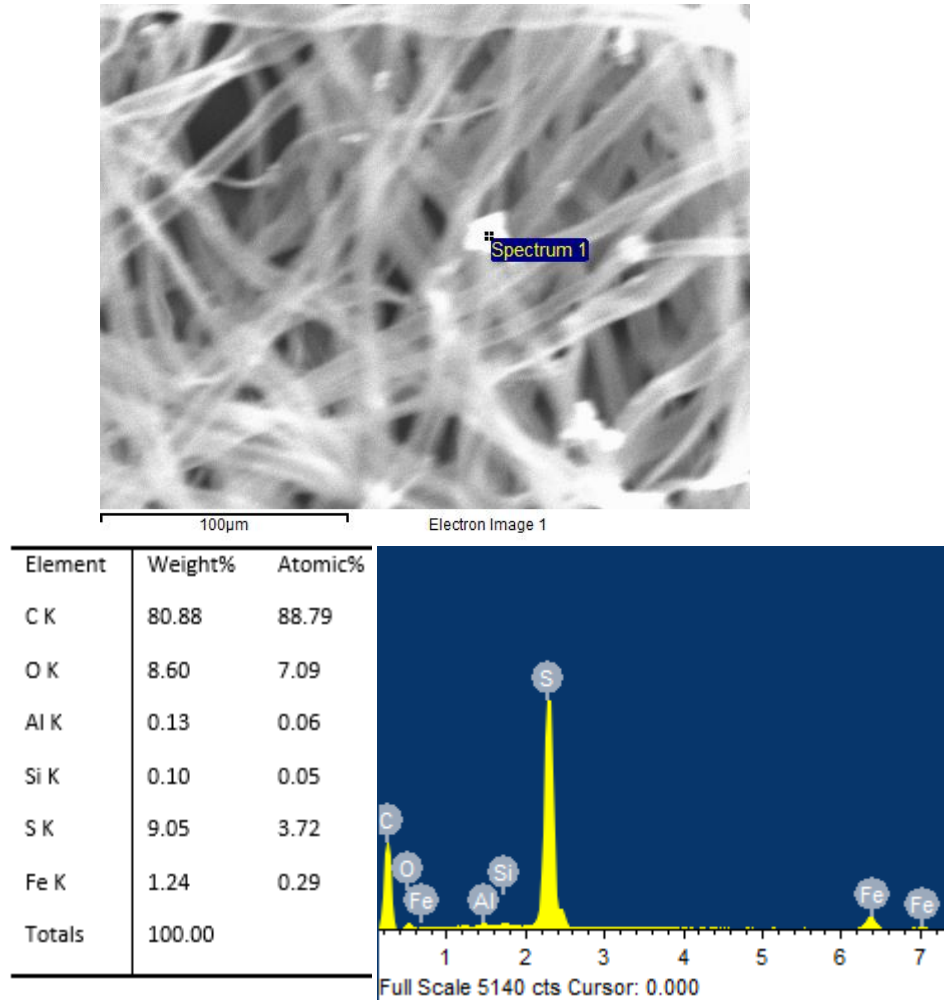


Figura 59. Micrografía SEM de compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B calcinadas a 200°C por 2 horas.

El rango de tamaño del diámetro (figura 60) de las fibras fue de 6.36 a 11.81 μm , y el diámetro promedio 9.6 μm , similar a las fibras calcinadas a 150°C, pero menor a las fibras que no fueron tratadas.

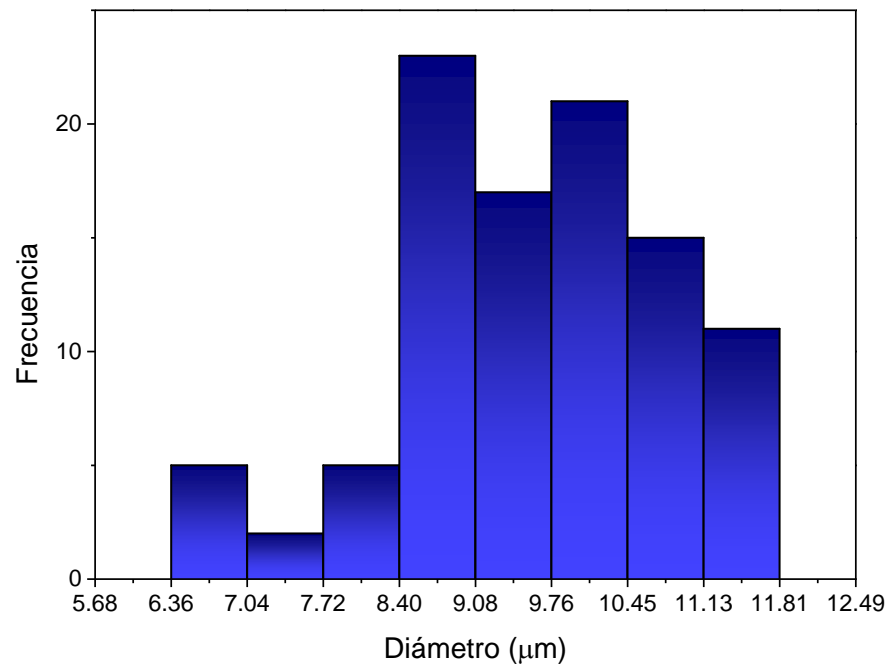


Figura 60. Histograma de frecuencias del tamaño del diámetro para las fibras óxido de hierro/P3HT-7B tratadas a 200°C por 2 horas.

4.2.4. Microscopía SEM partículas de óxido de hierro-B

En la figura 61, se muestra el análisis SEM y EDS realizados a las partículas de óxido de hierro obtenidas por el método DBQ (prueba B) calcinadas a 150°C por 2 horas. Debido a la magnificación de la imagen solo se puede observar forma granular de las partículas de óxido de hierro que tienden a formar aglomerados posiblemente debido a que presentan propiedades magnéticas.

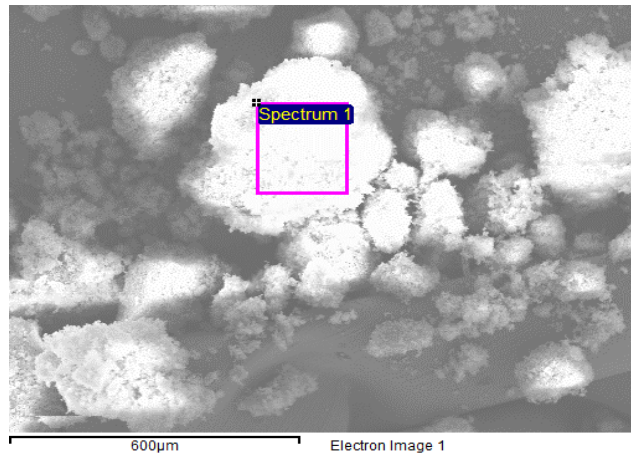
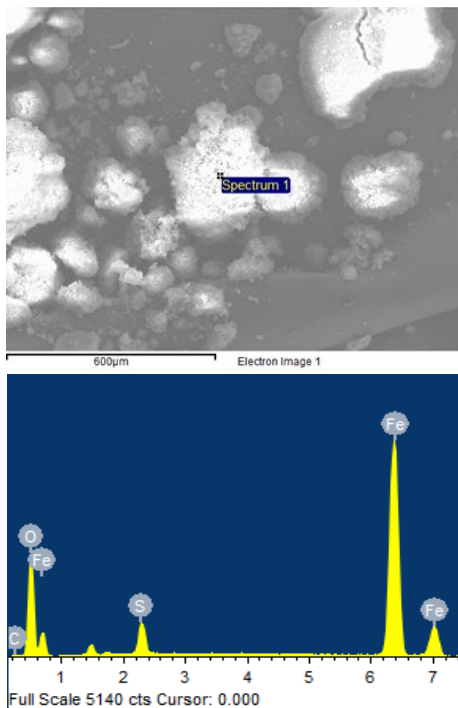


Figura 61. Micrografía SEM de partículas de óxido de hierro (prueba B) calcinado a 150°C durante 2 horas.

De acuerdo con el análisis EDS la relación O/Fe es de 4.64.



Element	Weight%	Atomic%
C K	3.74	7.02
O K	52.81	74.35
S K	3.72	2.61
Fe K	39.73	16.02
Totals	100.00	

Figura 62. Micrografía SEM y análisis EDS de óxido de hierro (prueba B) con tratamiento térmico a 150°C.

Por otra parte, en la figura 63 se muestran las partículas de óxido de hierro (prueba B) tratadas térmicamente a 200°C durante 2 horas, las cuales similar a la figura 62 también forman aglomerados, sin embargo, estos aglomerados presentan una superficie más uniforme y compacta a diferencia de la micrografía anterior en la cual los aglomerados tienen una superficie granular.

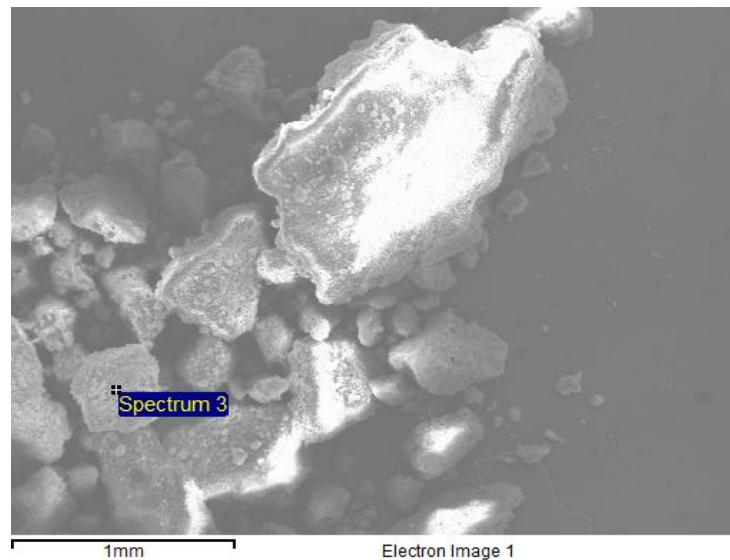


Figura 63. Micrografía SEM partículas de óxido de hierro (prueba B) calcinado a 200°C durante 2 horas.

De acuerdo con el análisis EDS (figura 64) la relación O/Fe es de 7.58. Comparando con el caso anterior, probablemente se haya dado un cambio de fase del óxido de hierro.

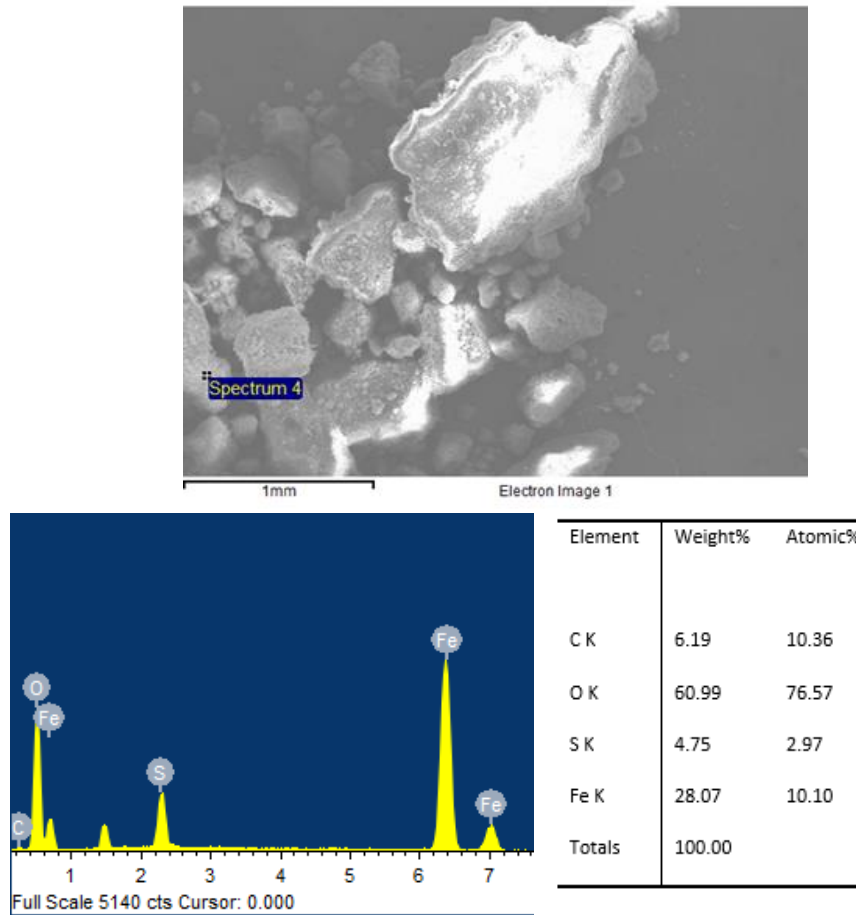


Figura 64. Micrografía SEM y análisis EDS de partículas de óxido de hierro (prueba B) calcinadas a 200°C.

4.3. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica espectroscópica que permite identificar la estructura cristalina y la composición de un compuesto. Debido a que los patrones de difracción de rayos X son característicos para cada compuesto, son como la huella dactilar de cada compuesto [59].



La figura 65 muestra los espectros DRX del óxido de hierro (prueba B) con diferentes tratamientos térmicos y su comparación con el no tratado térmicamente.

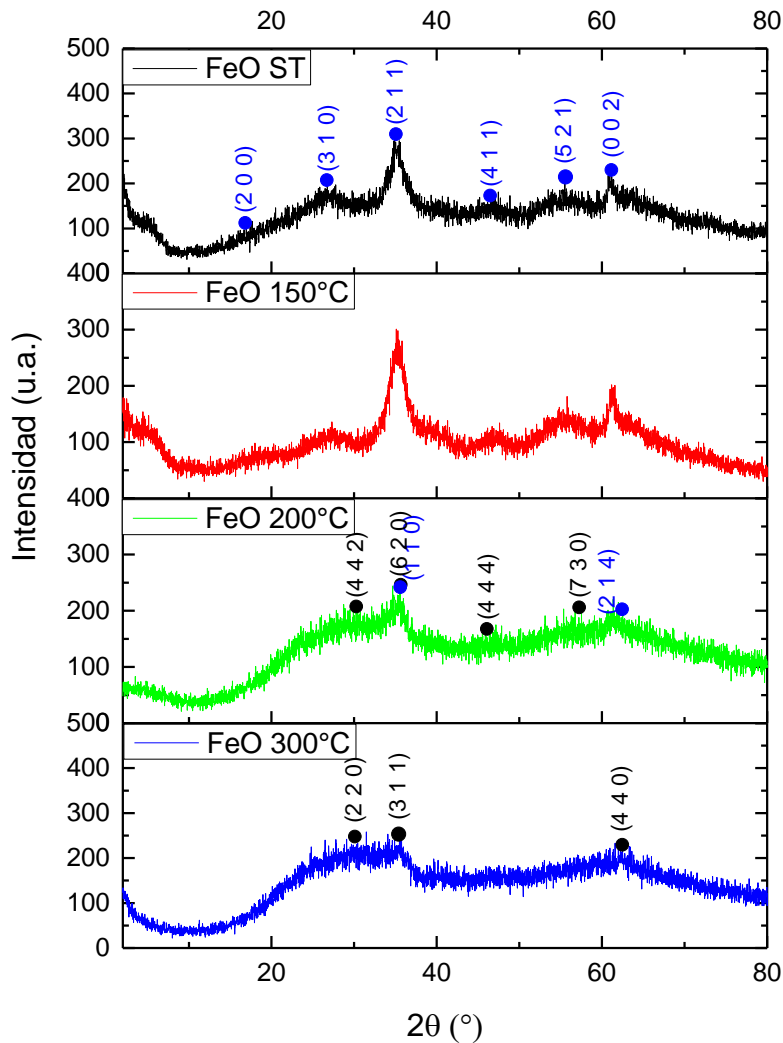


Figura 65. Análisis de difracción de rayos X de óxido de hierro (prueba B) ST, 150°C, 200°C y 300°C.

Se observa como el espectro varía de acuerdo con la temperatura de tratamiento, lo que indica probablemente un cambio de fase con la



temperatura, corroborado también por el cambio de color (ST-amarillo, 150°C-amarillo ocre, 200°C-ladrillo y 300°C-vino).

Se determinó que los picos de difracción de rayos X presentes en la fase del óxido de hierro sin tratamiento térmico coinciden con la fase cristalina Akaganeita (β -FeO(OH)), correspondiente a la carta de difracción No. 34-1266 con un sistema cristalino tetragonal, con constantes de celda $a=10.535 \text{ \AA}$, $b=10.535 \text{ \AA}$ y $c=3.03 \text{ \AA}$. Los picos fueron identificados en 2θ de 16.80° , 26.69° , 35.09° , 46.45° , 55.58° y 61.13° , correspondiente a los índices de Miller (2 0 0), (3 1 0), (2 1 1), (4 1 1), (5 2 1) y (0 0 2), respectivamente. La orientación de crecimiento preferida del β -FeO(OH) es a lo largo de la dirección cristalográfica (2 1 1). Cabe mencionar que la coloración de este óxido fue de color amarillo, color característico de la Akaganeita.

El óxido de hierro tratado térmicamente a 150°C mostró un espectro similar al óxido de hierro sin tratamiento térmico, solo se dio una mejor definición de picos. Lo anterior indica que aún se tiene la fase cristalina Akaganeita (β -FeO(OH)). El color obtenido fue amarillo ocre, color característico de la fase Akaganeita.

Sin embargo, cuando el óxido de hierro fue tratado térmicamente a 200°C el espectro mostró un cambio. El espectro muestra la presencia de la fase cristalina Maghemita, γ -Fe₂O₃ (carta de difracción No. 39-1346 con un sistema cristalino cúbico, con constantes de celda $a=b=c= 8.3515 \text{ \AA}$). Los picos fueron identificados en 2θ de 30.24° , 35.63° , 46.07° y 57.27° , correspondiente a los índices de Miller (4 4 2), (6 2 0), (4 4 4) (7 3 0), respectivamente. Probablemente también haya presencia de la fase cristalina hematita, Fe₂O₃ (carta de difracción No. 33-0664 con un sistema cristalino Trigonal), porque se identificaron los picos 35.61° y 62.45° , correspondientes a los índices de Miller (1 1 0) y (2 1 4), respectivamente. El color obtenido fue rojo, color característico de las fases maghemita y hematita.



Cuando el óxido de hierro se trató a 300 °C el espectro fue similar al caso anterior, teniendo predominantemente las fases maghemita y hematita. Sin embargo, también se observan picos de difracción de la fase magnetita (Fe_3O_4 , carta de difracción nº 19-0629 con un sistema cristalino cúbico, con constantes de celda $a=b=c=8,396 \text{ \AA}$), a 30.03° , 35.42° y 62.49° correspondientes a los índices de Miller (2 2 0), (3 1 1), y (4 4 0), respectivamente. Probablemente a 300°C, la transformación a la fase magnetita (color negro) empieza a ocurrir. Esto es corroborado porque se obtuvo una coloración vino, es una coloración como aquella que se obtiene de mezclar color negro (color característico de la magnetita) con un toque de rojo (color característico de la maghemita y hematita).

Para confirmar lo anterior, en la figura 66 se muestran los espectros FTIR de los óxidos de hierro (prueba B): sin tratamiento térmico (ST) y, tratados térmicamente a 150°C, 200°C y 300°C. En todos los espectros FTIR aparecen dos bandas, una cercana a los 3300 cm^{-1} asociada a las vibraciones de estiramiento antisimétricas ν_3 y simétricas ν_1 supuestas del agua ligada a H y otra banda a alrededor de 1637 cm^{-1} que se atribuye a la flexión H-O-H [60][61]. Las bandas mostradas en la región comprendida aproximadamente entre 1900 y 900 cm^{-1} en todas la muestras analizadas pueden ser atribuidas a modos vibracionales Fe-OH de oxihidróxidos [62]. En este sentido, las bandas por debajo de 1000 cm^{-1} se asocian a vibraciones Fe-O debidas a los diferentes patrones de estiramiento de las diferentes fases cristalinas [63].

La banda a 1115 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión del grupo hidroxilo (Fe-OH). El espectro IR de la muestra ST confirmó la formación de la fase akaganeita, debido a la presencia de dos bandas características, la primera a 839 cm^{-1} debido a los enlaces OH libracional ROH y la segunda a 694 cm^{-1} que distingue a la fase akaganeita de otras fases por la presencia de



la banda d -OH, asociada a los enlaces de hidrógeno presentes $\text{OH}\cdots\text{Cl}$ [60] [64].

Existe una tercer banda característica a 434 cm^{-1} provocada por los estiramientos Fe-O [64], sin embargo, esta no pudo visualizarse por limitaciones del equipo. Se puede apreciar que el espectro de la muestra tratada a 150°C tiene similitud con el de la muestra ST, la diferencia radica en el decrecimiento de la banda a 839 cm^{-1} . Por tanto, se corrobora que esta muestra también corresponde a la fase akaganeita.

El espectro IR de la muestra calcinada a 200°C muestra una banda a 590 cm^{-1} que se atribuye al modo vibracional γ -Fe-O y 643 cm^{-1} que de acuerdo a la literatura son características de la fase maghemita [65]. Las bandas de absorción a 572 y 446 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración del estiramiento de Fe-O y las bandas de absorción características de Fe_3O_4 [66], en la muestra tratada a 300°C se observa una banda a 578 cm^{-1} asociada a la fase magnetita, probablemente se trate de una mezcla de fases debido a que esta banda pareciera traslaparse con la banda a aproximadamente 540 cm^{-1} asignada a estiramiento Fe-O del modo vibracional α - Fe_2O_3 característico en la fase hematita [67].

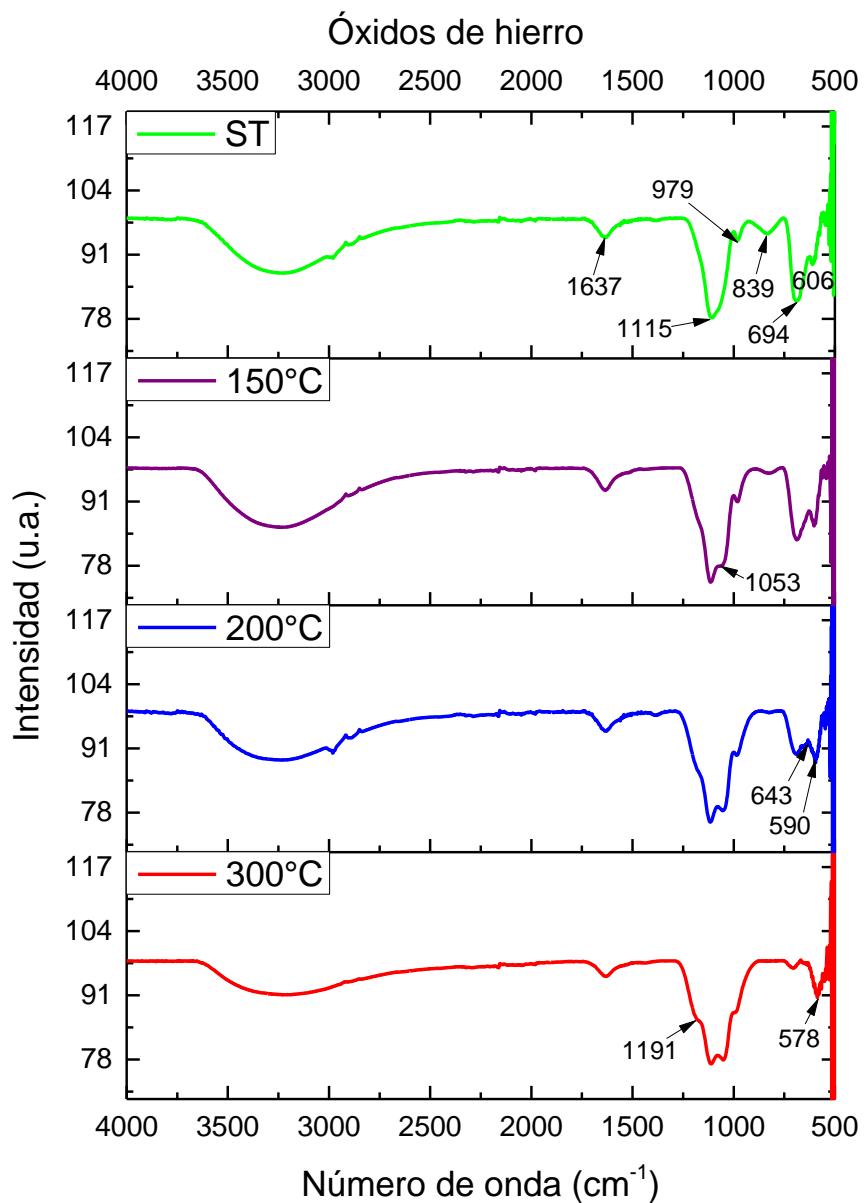


Figura 66. Espectros FTIR de óxido de hierro (prueba B) ST, 150°C, 200°C y 300°C.

En la figura 67 se muestran los espectros DRX de P3HT-RR, PEO, fibras P3HT/PEO y los compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT-7B con diferentes tratamientos térmicos.

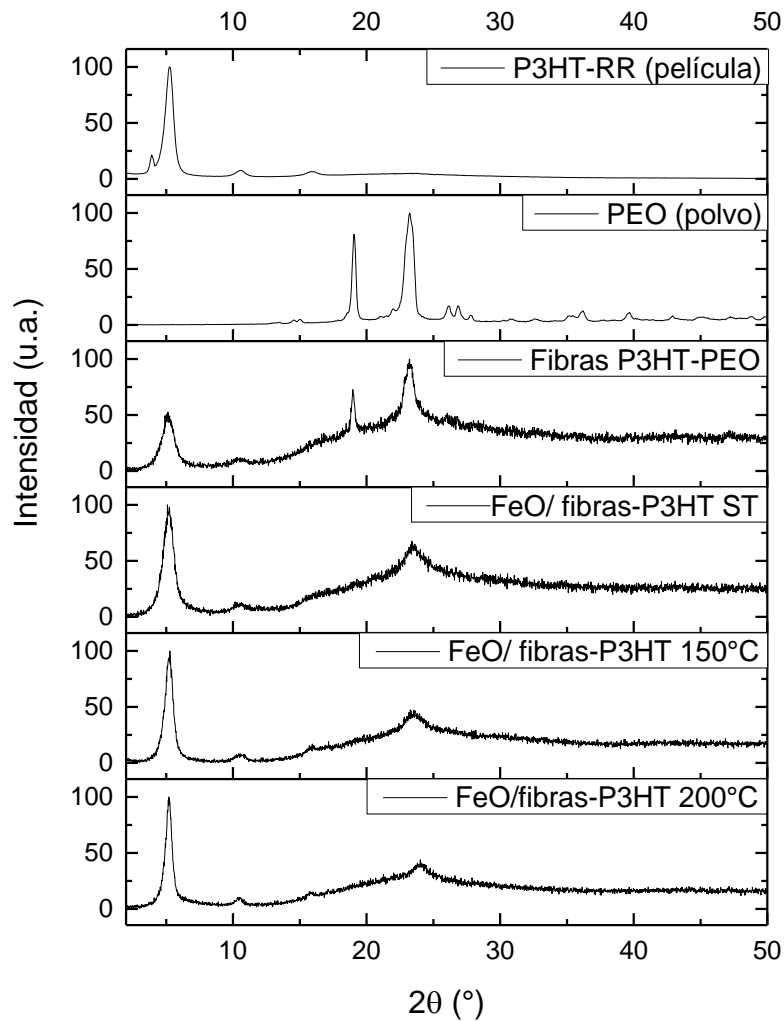


Figura 67. Análisis de difracción de rayos X de P3HT-RR (película), PEO (polvo), fibras P3HT-PEO y compósitos óxido-hierro /fibras-P3HT-7B ST, 150°C y 200°C.



El P3HT-RR mostró un comportamiento cristalino, tres picos de difracción en aproximadamente $2\theta = 5.3$, 10.6 y 15.9° , estos picos corresponden a los índices de Miller (100), (200) y (300), respectivamente, identificados con la ficha de P3HT: 00-054-2080 (sistema cristalino: Ortorrómbico). El PEO mostró dos picos de difracción en 19.08° y 23.3° , y dos picos de menor intensidad en $2\theta = 26.9^\circ$ y 27.8° correspondientes a los índices de Miller (1 2 0), (1 1 2), (1 3 1) y (0 4 1), respectivamente, identificados con la tarjeta de Difracción PEO; 00-057-1528 (el sistema cristalino: monoclinico).

Las fibras P3HT-PEO mostraron una superposición de ambos espectros DRX del P3HT-RR y del PEO, sin embargo, en el P3HT-RR decreció el pico de difracción a 2θ de 5.3° .

En los compósitos óxido de hierro/P3HT-RR, debido a que el PEO fue eliminado de las fibras, ya no se observaron sus difracciones, lo que corroboró adicionalmente que fue eliminado el PEO del P3HT-RR. Así mismo, se observa que en compósitos óxido de hierro/P3HT-RR, el tratamiento térmico benefició la cristalinidad, debido a que los picos de difracción a 2θ de 5.3 y 10.6° incrementaron en intensidad con la temperatura. Adicionalmente, los compósitos mostraron un pico definido a $2\theta = 23.5^\circ$, correspondiente al índice de Miller (120) del P3HT. Cabe mencionar que en las fibras de los compósitos las cadenas P3HT fueron mayormente ordenadas que en el caso de la película P3HT-RR, ya que adicionalmente mostraron el pico de difracción a $2\theta = 23.5^\circ$.



4.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica utilizada en la caracterización cuantitativa y cinética de diversos materiales como polímeros, carbón y arcillas.

La termogravimetría se fundamenta en los cambios de masa que experimenta el material de estudio provocados por la variación de temperatura a una tasa térmica constante (análisis dinámico) o por la exposición de la muestra a una temperatura y periodo definidos (análisis isotérmico). Estos cambios permiten identificar las condiciones de degradación del material y los resultados son expresados gráficamente en termogramas. Como resultado se obtienen datos de cambio de masa (variaciones porcentuales) en función de la temperatura o del tiempo que son expresados gráficamente mediante un termograma. [68]

El termograma (figura 68) muestra la estabilidad térmica, así como la temperatura de descomposición de las muestras óxido de hierro (prueba B) ST, P3HT-RR, PEO (polvo), fibras P3HT-PEO, óxido de hierro/fibras-P3HT-7B ST y 150°C. El PEO muestra una estabilidad térmica de 209°C y una temperatura de descomposición máxima igual 380°C, también mostró una pequeña descomposición (hombro en derivada) a temperatura máxima de 260°C. El P3HT presenta una estabilidad térmica hasta 300°C, con su descomposición a 471°C. Las fibras P3HT-PEO mostraron 3 temperaturas máximas de degradación a 295, 395 y 471°C, debidas las dos primeras a la descomposición del PEO, comparado con PEO las temperaturas de descomposición fueron incrementadas en temperatura, debido probablemente a la encapsulación del PEO por el P3HT. En el caso de los compósitos ST muestran una estabilidad térmica de 228°C y una temperatura de descomposición 471°C, correspondiente a la descomposición de las cadenas de P3HT. Sin embargo, también muestra una pequeña descomposición a 297

°C, probablemente se debe a la descomposición del PEO que quedó dentro de las fibras después del lavado. Los compósitos calcinados a 150°C muestran una estabilidad térmica de 285°C y su descomposición a 471°C al igual que el P3HT y los compósitos sin tratamiento térmico.

Los espectros de los compósitos mostraron la incorporación del óxido de hierro, indicado por el mayor porcentaje en peso que se obtuvo después de la descomposición.

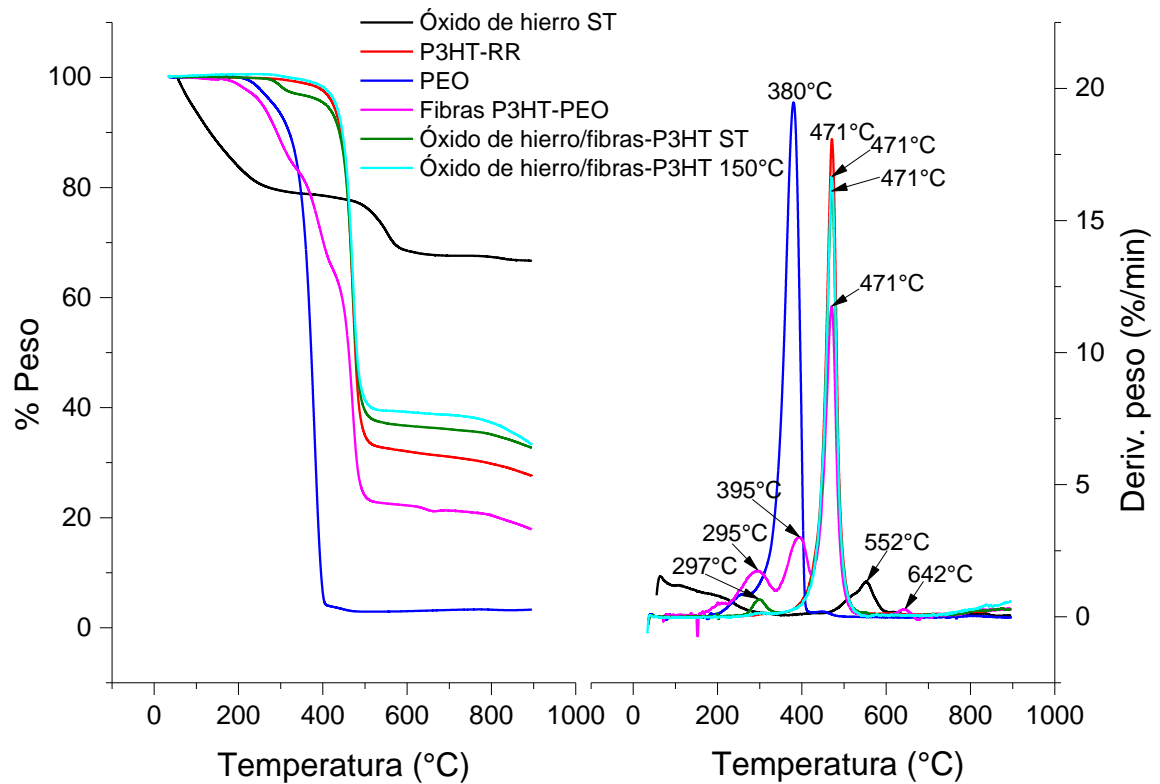


Figura 68. Análisis TGA de las muestras óxido de hierro ST, P3HT-RR en película, PEO en polvo, fibras P3HT-PEO y compósitos óxido de hierro/ fibras-P3HT-7B ST y 150°C.



Conclusiones

Óxido de hierro

Se determinaron por DRX las fases del óxido de hierro obtenidas en los diferentes tratamientos térmicos: para las muestras sin tratamiento térmico y tratada a 150°C se determinó la fase Akaganeita (color amarillo), con tratamiento a 200 °C las fases Maghemita y hematita (color rojo), con tratamiento a 300 °C se determinó que inicia la transformación a la fase magnetita (se obtuvo color vino).

Fibras P3HT-PEO

Se obtuvieron fibras electrohiladas de P3HT/PEO (80:20) a partir de una solución de P3HT en cloroformo, incorporando la cantidad mínima posible de PEO como promotor de electrohilado.

Las fibras P3HT/PEO muestran una morfología cilíndrica (similar a hilos), sin embargo, posterior a la eliminación de PEO, exhiben una morfología tipo cintas.

La eliminación de PEO de las fibras de P3HT se confirmó por espectroscopía FTIR.

El valor obtenido de la relación I_{sim}/I_{asim} de las fibras de P3HT después de la eliminación de la fase aislante fue el mismo que el calculado para el P3HT-RR caracterizado en forma de película.



Compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT

Se logró obtener compósitos óxido de hierro/fibras-P3HT por síntesis in-situ a través del método DBQ.

Se determinó que existe mayor incorporación de óxido de hierro cuando las fibras de P3HT se depositan al fondo del baño químico en comparación a cuando éstas se colocaron sobre sustratos de vidrio.

La incorporación de óxido de hierro se confirmó mediante el análisis FTIR, determinando además que la interacción entre los compuestos es de tipo física, debido a que no existe desplazamiento de bandas, ni formación de nuevas bandas.

Las micrografías SEM, indican que la incorporación de óxido de hierro sobre las fibras de P3HT no fue homogénea cuando las fibras se colocaron sobre sustratos de vidrio.

Realizar los lavados por centrifugación contribuyó a la eliminación parcial de óxido de hierro depositado sobre las fibras.

Se determinó en los compósitos óxido de hierro/P3HT que la cristalinidad se incrementa con el tratamiento térmico, lo cual es de beneficio para la aplicación.



Trabajo futuro

Aislar el equipo de electrohilado dentro de una caja de acrílico para tener un mayor control de las condiciones de electrohilado, con la finalidad de evitar interferencias durante el proceso.

Sustituir los lavados con centrífuga en los compósitos por lavado manual con micropipeta, para evitar el rompimiento de las fibras y la pérdida de óxido de hierro que se deposita sobre las fibras.

Incorporar óxido de hierro a diferentes concentraciones (por ejemplo: 1%, 3% y 5% en peso) en la solución de electrohilado.

Divulgación de la investigación realizada

Participación en la sesión de carteles en los siguientes eventos realizados en modalidad virtual:

- XVI Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica (19-23 abril 2021)
- 6^a Jornada de la Ciencia y Tecnología Aplicada (21-23 abril 2021)
- 25 Aniversario del Centro de Investigaciones Químicas (3 mayo del 2021)



Bibliografía

- [1] Y. Z. Long, X. Yan, X. X. Wang, J. Zhang, and M. Yu, *Electrospinning*. Elsevier Inc., 2018.
- [2] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 15, pp. 2223–2253, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [3] E. N. Kumar, R. Jose, P. S. Archana, C. Vijila, M. M. Yusoff, and S. Ramakrishna, "High performance dye-sensitized solar cells with record open circuit voltage using tin oxide nanoflowers developed by electrospinning," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5401–5407, 2012, doi: 10.1039/c1ee02703d.
- [4] M. Kim *et al.*, "Electrochemical improvement due to alignment of carbon nanofibers fabricated by electrospinning as an electrode for supercapacitor," *Carbon N. Y.*, vol. 99, pp. 607–618, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.12.068.
- [5] Q. Liu, J. Zhu, L. Zhang, and Y. Qiu, "Recent advances in energy materials by electrospinning," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. May 2017, pp. 1825–1858, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.281.
- [6] D. Hernández-Martínez, C. Martínez-Alonso, M. M. Castillo-Ortega, M. C. Arenas-Arrocena, and M. E. Nicho, "Preparation and characterization of electrospun fibers containing poly(3-hexylthiophene) and poly(3-hexylthiophene)/CdS," *Synth. Met.*, vol. 209, pp. 496–501, 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.09.001.
- [7] A. Laforgue and L. Robitaille, "Fabrication of poly-3-hexylthiophene/polyethylene oxide nanofibers using electrospinning," *Synth. Met.*, vol. 158, no. 14, pp. 577–584, 2008, doi: 10.1016/j.synthmet.2008.04.004.
- [8] J. Y. Chen, C. C. Kuo, C. S. Lai, W. C. Chen, and H. L. Chen, "Manipulation on the morphology and electrical properties of aligned electrospun nanofibers of poly(3-hexylthiophene) for field-effect transistor applications," *Macromolecules*, vol. 44, no. 8, pp. 2883–2892, 2011, doi: 10.1021/ma102286m.



- [9] D. Hernández-Martínez, M. E. Nicho, H. Hu, U. León-Silva, M. C. Arenas-Arocena, and C. H. García-Escobar, "Electrospinning of P3HT-PEO-CdS fibers by solution method and their properties," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 61, no. November 2016, pp. 50–56, 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2016.12.039.
- [10] S. García Díez, "Referencias históricas y evolución de los plásticos," *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 10, no. 1, pp. 71–80, 2009.
- [11] S. S. Zumdahl and S. A. Zumdahl, "Desarrollo y propiedades de los polímeros," in *Química*, Séptima ed., GRUPO EDITORIAL PATRIA, 2007, p. 1016,1017.
- [12] L. Bolaños and L. Alvarez, "Polímeros Conductores: Aplicaciones En Celdas Fotovoltaicas Y Dispositivos Electrónicos," vol. 34, no. 1, pp. 18–38, 2019.
- [13] J. Casanovas, E. Armelin, J. I. Iribarren, C. Alemán, and F. Liesa, "La modelización molecular como herramienta para el diseño de nuevos polímeros conductores," *Polímeros*, vol. 15, no. 4, pp. 239–244, 2005, doi: 10.1590/s0104-14282005000400006.
- [14] F. Jaramillo I., "Semiconductores orgánicos de facil procesamiento para transistores de efecto de campo (ofets).," *Sci. Tech.*, vol. 4, no. 36, pp. 53–58, 2007, doi: 10.22517/23447214.4899.
- [15] A. A. Babar, N. Iqbal, X. Wang, J. Yu, and B. Ding, *Introduction and historical overview*. Elsevier Inc., 2018.
- [16] J. Doshi and D. H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers," *Conf. Rec. - IAS Annu. Meet. (IEEE Ind. Appl. Soc.)*, vol. 3, pp. 1698–1703, 1993, doi: 10.1109/ias.1993.299067.
- [17] S. Ramakrishna *et al.*, "Chapter 1 - Introduction," *Nanotechnology*, vol. 7, no. 3, pp. 1–21, 1996, [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-4484/7/i=3/a=009?key=crossref.b62a3c509c723c5a2561f1e345fc1706>.
- [18] S. Taccola *et al.*, "Characterization of free-standing PEDOT:PSS/iron oxide nanoparticle composite thin films and application as conformable humidity sensors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 13, pp. 6324–6332, 2013, doi: 10.1021/am4013775.
- [19] K. Suri, S. Annapoorni, A. K. Sarkar, and R. P. Tandon, "Gas and humidity sensors based on iron oxide-polypyrrole nanocomposites," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 81, no. 2–3, pp. 277–282, 2002, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00966-2.
- [20] Z. Guo, K. Shin, A. B. Karki, D. P. Young, R. B. Kaner, and H. T. Hahn, "Fabrication and characterization of iron oxide nanoparticles filled



- polypyrrole nanocomposites,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, no. 6, pp. 1441–1452, 2009, doi: 10.1007/s11051-008-9531-8.
- [21] K. R. Reddy, W. Park, B. C. Sin, J. Noh, and Y. Lee, “Synthesis of electrically conductive and superparamagnetic monodispersed iron oxide-conjugated polymer composite nanoparticles by in situ chemical oxidative polymerization,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 335, no. 1, pp. 34–39, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.02.068.
- [22] A. Camposeo, L. Persano, and D. Pisignano, “Light-emitting electrospun nanofibers for nanophotonics and optoelectronics,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, no. 5, pp. 487–503, 2013, doi: 10.1002/mame.201200277.
- [23] Z. Yang, C. Wang, and X. Lu, *Nanofibrous materials*, no. 2005. Elsevier Inc., 2018.
- [24] Y. Xin, Z. H. Huang, L. Peng, and D. J. Wang, “Photoelectric performance of poly(p -phenylene vinylene)/ Fe₃ O₄ nanofiber array,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 8, pp. 1–4, 2009, doi: 10.1063/1.3116552.
- [25] C. E. W. Gutiérrez, “Las NANOPARTÍCULAS : pequeñas estructuras con gran potencial ¿Por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen?,” *Contacto Nucl.*, pp. 24–29, 2005, [Online]. Available: http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/39_NANOPARTICULAS.pdf.
- [26] C. Mijangos and J. S. Moya, *Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI*. 2007.
- [27] E. A. Campos, D. V. B. S. Pinto, J. I. S. de Oliveira, E. da C. Mattos, and R. de C. L. Dutra, “Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles - A short review,” *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 7, no. 3, pp. 267–276, 2015, doi: 10.5028/jatm.v7i3.471.
- [28] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, and W. Zheng, “Hematite (α -Fe₂O₃) with Various Morphologies: Ionic Liquid-Assisted Synthesis, Formation Mechanism, and Properties,” vol. 3, no. 11, pp. 3749–3761, 2009.
- [29] J. Corredor and F. Echeverría, “SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE HIERRO NANOPARTICULADOS Nanoparticled iron oxides synthesis,” *Sci. Tech.*, no. 36, pp. 993–998, 2007.
- [30] “DBQ.pdf.” .
- [31] S. A. Mayén, “Obtaining semiconductor metal sulfides by the chemical bath,” *Ciencia@UAQ*, vol. 1, pp. 1–8, 2013.



- [32] H. J. Cortina-Marrero, C. Martínez-Alonso, L. Hechavarría-Difur, and H. Hu, "Photovoltaic performance improvement in planar P3HT/CdS solar cells induced by structural, optical and electrical property modification in thermal annealed P3HT thin films," *EPJ Appl. Phys.*, vol. 63, no. 1, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1051/epjap/2013120361.
- [33] K. R. Reedy, K.-P. Lee, and A. I. Gopalan, "Novel Electrically Conductive and Ferromagnetic Composites of Poly(aniline-co-aminonaphthalenesulfonic acid) with Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, pp. 1181–1191, 2007, doi: 10.1002/app.26601.
- [34] J. González-Velasco, "Capítulo III Polímeros conductores," no. September 2012, 2018.
- [35] S. S. Zumdahl and S. A. Zumdahl, "Espín del electrón y principio de exclusión de Pauli," in *Química*, Séptima., GRUPO EDITORIAL PATRIA, 2007, pp. 296–298.
- [36] D. R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 2012.
- [37] W. D. J. Callister, *Materials Science and Engineering An Introduction*. 2007.
- [38] F. Hernández Guzmán, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE POLI(3-HEXILTIOFENO) REGIOREGULAR PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS," pp. 15–18, 2012.
- [39] O. Y. Fajardo, R. M. Torres, F. Naranjo, S. Ramírez, and E. Vera, "REVISIÓN SOBRE EL TRANSPORTE DE CARGA EN POLÍMEROS CONDUCTORES," *Rev. Colomb. FÍSICA*, vol. 35, no. 2, pp. 19–28, 2003.
- [40] D. Martínez-Hernández, "FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS DE P3HT, P3HT/CdS Y P3HT/NTC OBTENIDAS POR LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO," vol. 53, no. 9, 2015, pp. 1689–1699.
- [41] T. Otero, "Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas," *Rev. Iberoam. polímeros*, vol. 4, no. 4, pp. 1–50, 2003.
- [42] T. A. S. and J. R. Reynolds, *CONJUGATED POLYMERS THEORY, SYNTHESIS, PROPERTIES, AND CHARACTERIZATION*, Third Edit. 2007.
- [43] F. Hernández-Guzmán, M. E. Nicho-Díaz, A. Medrano-Solís, and P. Altuzar-Coello, "In-situ synthesis by Grignard Metathesis of poly(3-hexylthiophene) in presence of CdS and their properties," *Eur. Polym.*



- J.*, vol. 90, pp. 407–417, 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.03.040.
- [44] A. Eftekhari, *Nanostructured Conductive Polymers*. Cleveland, Ohio, USA: WILEY, 2010.
- [45] N. Bahri-Laleh, A. Poater, L. Cavallo, and S. A. Mirmohammadi, “Exploring the mechanism of Grignard metathesis polymerization of 3-alkylthiophenes,” *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 40, pp. 15143–15150, 2014, doi: 10.1039/c4dt01617c.
- [46] M. Fuentes-Pérez *et al.*, “Influence of the FeO(OH) nanoparticles concentration in the in-situ synthesis of P3HT,” *Eur. Polym. J.*, vol. 99, no. December 2017, pp. 172–179, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.015.
- [47] K. H. K. Chan, T. Yamao, M. Kotaki, and S. Hotta, “Unique structural features and electrical properties of electrospun conjugated polymer poly(3-hexylthiophene) (P3HT) fibers,” *Synth. Met.*, vol. 160, no. 23–24, pp. 2587–2595, 2010, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.10.009.
- [48] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, and D. L. Anderson, “Design, Synthesis, and Control of Conducting Polymer Architectures: Structurally Homogeneous Poly(3-alkylthiophenes),” *J. Org. Chem.*, vol. 58, no. 4, pp. 904–912, 1993, doi: 10.1021/jo00056a024.
- [49] T.-A. Chen, X. Wu, and R. D. Rieke, “Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and solid state properties,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 117, pp. 233–244, 1995, doi: 10.1002/chem.200902231.
- [50] K. Mallick, M. J. Witcomb, A. Dinsmore, and M. S. Scurrill, “Fabrication of a metal nanoparticles and polymer nanofibers composite material by an in situ chemical synthetic route,” *Langmuir*, vol. 21, no. 17, pp. 7964–7967, 2005, doi: 10.1021/la050534j.
- [51] S. Agarwal, A. Greiner, and J. H. Wendorff, “Functional materials by electrospinning of polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 963–991, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.001.
- [52] S. Sundarrajan, R. Murugan, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, “Fabrication of P3HT/PCBM solar cloth by electrospinning technique,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 21, pp. 2369–2372, 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.07.054.
- [53] A. B. Medrano Solís, “ Síntesis Y Caracterización De Polímeros Conductores Para Su Aplicación En Dispositivos Electrocrómicos Duales ,” 2018.
- [54] T. M. Piqué and A. Vázquez, “Concreto y cemento: Investigación y



- desarrollo.," *Concreto y Cem. Investig. y Desarro.*, vol. 3, no. 2, pp. 62–71, 2012, [Online]. Available: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-30112012000100004&lng=es&nrm=iso&tlng=es.
- [55] M. Manceau, A. Rivaton, J. L. Gardette, S. Guillerez, and N. Lemaître, "The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 6, pp. 898–907, 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.005.
- [56] A. Ahadpour Shal and A. Jafari, "Study of structural and magnetic properties of superparamagnetic Fe₃O₄-ZnO core-shell nanoparticles," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 27, no. 6, pp. 1531–1538, 2014, doi: 10.1007/s10948-013-2469-9.
- [57] S. K. Kwon, K. Shinoda, S. Suzuki, and Y. Waseda, "Influence of silicon on local structure and morphology of γ -FeOOH and α -FeOOH particles," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 3, pp. 1513–1526, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.07.004.
- [58] J. Liu, G. Liu, C. Yuan, L. Chen, X. Tian, and M. Fang, "Fe₃O₄/ZnFe₂O₄ micro/nanostructures and their heterogeneous efficient Fenton-like visible-light photocatalysis process," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 5, pp. 3736–3747, 2018, doi: 10.1039/c7nj04548d.
- [59] M. E. Aparicio Ceja and G. G. Carbajal Arizaga, "Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias," *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 3, no. 2, pp. 62–72, 2015, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2010.2.52223.
- [60] G. Z. Kyzas, E. N. Peleka, and E. A. Deliyanni, "Nanocrystalline akaganeite as adsorbent for surfactant removal from aqueous solutions," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 1, pp. 184–197, 2013, doi: 10.3390/ma6010184.
- [61] G. Sharma and P. Jeevanandam, "Synthesis of self-assembled prismatic iron oxide nanoparticles by a novel thermal decomposition route," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 1, pp. 189–200, 2013, doi: 10.1039/c2ra22004k.
- [62] J. Cortés Barrena, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxidos de hierro," *Univ. Pública Navarra*, 2018.
- [63] H. Fu and X. Quan, "Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite, and akaganeite: FTIR observation," *Chemosphere*, vol. 63, no. 3, pp. 403–410, 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.054.



- [64] E. A. Deliyanni, D. N. Bakoyannakis, A. I. Zouboulis, K. A. Matis, and L. Nalbandian, "Akaganéite-type β -FeO(OH) nanocrystals: Preparation and characterization," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 42, no. 1, pp. 49–57, 2001, doi: 10.1016/S1387-1811(00)00259-6.
- [65] E. Darezereshki, "Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by wet chemical method at room temperature," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 13, pp. 1471–1472, 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.03.064.
- [66] X. M. Liu and J. K. Kim, "Solvothetical synthesis and magnetic properties of magnetite nanoplatelets," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 428–430, 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2008.11.001.
- [67] J. Sharmila Justus, S. Dawn Dharma Roy, and A. Moses Ezhil Raj, "Synthesis and characterization of hematite nanopowders," *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 10, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1088/2053-1591/3/10/105037.
- [68] E. Rodríguez and E. Villegas, "Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico," *Métodos y Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 25–32, 1969, doi: 10.15517/mym.v2i1.13470.