



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MORELOS**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
E INGENIERÍA**

**Síntesis in situ de Poli(3-hexiltiofeno)
con Nanopartículas de plata y su
caracterización fisicoquímica**

TESIS

Que para obtener el título de

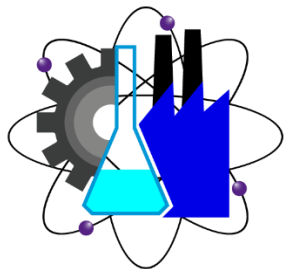
Licenciatura en Ingeniería Química

P R E S E N T A

Guatemala Lara Liliana

ASESORA DE TESIS

Dra. Carmen Heneff García Escobar



Cuernavaca, Morelos, 2022

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora, la Dra. Carmen. Quien se quedó conmigo pese a los tristes y complicados estragos que nos causó la pandemia COVID-19

Gracias por darme la oportunidad de aprender mucho más de usted.

Gracias por ser mi guía .

Gracias por ser mi maestra.

Bienaventurado el hombre que halla la sabiduría,
Y que obtiene la inteligencia;
Porque su ganancia es mejor que la ganancia de la plata,
Y sus frutos más que el oro fino.

Proverbios 3:13-14



DEDICADO A MIS PADRES

Sin cuyo esfuerzo no hubiera sido capaz de lograr llegar hasta donde estoy. Gracias y mil gracias más, por su inmenso amor y confianza.

A MI HERMANA

Por todas las veces que me instó a no rendirme.

Y A MI ESPOSO

Quien me ha tomado de la mano por todos estos años dándome de su más sincero amor.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE GRAFICAS.....	iii
ÍNDICE DE TABLAS.....	iv
NOMENCLATURA.....	v
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT.....	vii
OBJETIVO GENERAL.....	vii
OBJETIVOS PARTICULARES.....	vii
JUSTIFICACIÓN.....	vii
Capítulo 1 “ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS”.....	1
1.1 Polímeros.....	1
1.2 Polímeros semiconductores	2
1.3 Síntesis <i>in situ</i>	4
1.4 Síntesis química de los polímeros conductores	5
1.4.1 Síntesis química del politiofeno	8
1.4.2 Síntesis química del poli(3-alquiltiofeno).....	8
1.4.3 Poli(3-hexiltiofeno)	10
1.5 Politiofenos	11
1.6 Teoría de bandas.....	12
1.6.1 Teoría de bandas en sólidos	14
1.6.2 Teoría de bandas en polímeros conductores	16
1.7 Nanopartículas de plata y cloruro férrico	18
1.8 Compósitos.....	20
1.9 Aplicaciones de los polímeros semiconductores	22
Capítulo 2 “SÍNTESIS DE <i>P3HT</i> Y SÍNTESIS DE <i>P3HT-Ag</i> ”.....	23
2.1 Síntesis de <i>P3HT</i>	23
2.1.1 Destilación del monómero 3HT.....	23
2.1.2 Procedimiento para la polimerización.....	24

2.1.3 Lavados	27
2.2 Síntesis de cópositos <i>P3HT/Ag</i>	27
2.2.1 Procedimientos	28
2.2.2 Lavados	30
CAPITULO 3 “CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS COMPÓSITOS P3HT-Ag”	31
3.1 Rendimientos	31
3.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)	33
3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
3.4 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)	40
3.5 Difracción de Rayos X (DRX)	46
CAPITULO 4 “CONCLUSIONES”	49
TRABAJO FUTURO	50
BIBLIOGRAFÍA	51

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.2.1 Tipos de polímeros semiconductores</i>	3
<i>Figura 1.3.1 Estructura base del Polipirrol</i>	5
<i>Figura 1.3.2 Reacción de acoplamiento que produce dímero por secuencia de oxidación, acoplamiento de radicales y eliminación de protones</i>	6
<i>Figura 1.4.1.1 Estructura de las unidades repetitivas del politiofeno</i>	8
<i>Figura 1.4.1.2 Método Sugimoto-Yoshino para la síntesis de P3HT</i>	8
<i>Figura 1.4.3.1 Estructura general del P3HT</i>	11
<i>Figura 1.5.1 Configuración electrónica del Litio</i>	13
<i>Figura 1.5.2 Diagrama de bandas de los materiales (conductores, semiconductores y aislantes)</i>	14
<i>Figura 1.5.1.1 Diagrama bandas de energía en solidos</i>	14
<i>Figura 1.5.1.2 Contexto del nivel de fermi en un semiconductor</i>	16
<i>Figura 1.6.1 Imagen ilustrativa de diversas formas de AgNPs tomada de (Xi-Feng Zhang, 2016)</i>	19
<i>Figura 2.1.2.1 Material utilizado dentro de la primera ventanilla de la cámara de guantes</i>	24
<i>Figura 2.1.2.2 a) Matraz que contiene la solución monómero/CHCl_3 y globo con nitrógeno que ayudara al goteo de la solución a través de la cánula; b) Sistema de goteo</i>	25
<i>Figura 2.1.2.3 Proceso de polimerización</i>	26
<i>Figura 2.1.2.4 a) Vaso de precipitado que contiene polímero/MeOH ; b) Proceso de filtrado; c) Polímero filtrado</i>	26
<i>Figura 2.2.1.1 Síntesis in-situ de P3HT con AgNPs</i>	29
<i>Figura 3.3.1 Mapeo del compósito P3HT – AgNPs al 8% wt</i>	39
<i>Figura 3.3.2 Mapeo del compósito P3HT – AgNPs al 8% wt maximizado 10 veces</i>	39

ÍNDICE DE GRÁFICAS

<i>Gráfica 3.1.2 Gráfica de rendimiento.....</i>	<i>32</i>
<i>Gráfica 3.1.3 Gráfica de rendimiento soluble.....</i>	<i>32</i>
<i>Gráfica 3.1.4 Concentración de AgNPs vs %Rendimiento.....</i>	<i>33</i>
<i>Gráfica 3.2.1 eV vs Absorbancia al 3% wt.....</i>	<i>36</i>
<i>Gráfica 3.2.2 eV vs Absorbancia al 5% wt.....</i>	<i>36</i>
<i>Gráfica 3.2.3 eV vs Absorbancia al 8% wt.....</i>	<i>37</i>
<i>Gráfico 3.2.4 Gráfica UV-VIS.....</i>	<i>37</i>
<i>Gráfica 3.4.1 Número de onda vs Transmitancia del P3HT.....</i>	<i>41</i>
<i>Gráfica 3.4.2 Número de onda vs Transmitancia de AgNPs.....</i>	<i>42</i>
<i>Gráfica 3.4.3 Número de onda vs Transmitancia de P3HT-AgNPs al 3% wt.....</i>	<i>42</i>
<i>Gráfica 3.4.4 Número de onda vs Transmitancia de P3HT-AgNPs al 5% wt.....</i>	<i>43</i>
<i>Gráfica 3.4.5 Número de onda vs Transmitancia de P3HT-AgNPs al 8% wt.....</i>	<i>43</i>
<i>Gráfica 3.4.6 Número de onda vs Transmitancia de P3HT-AgNPs al 3%, 5% y 8% wt.....</i>	<i>44</i>
<i>Gráfica 3.4.7 Espectro FTIR para AgNPs.....</i>	<i>44</i>
<i>Gráfica 3.5.1 Patrón XRD del coloide de Ag preparado c) N-metil-2-pirrolidona.....</i>	<i>47</i>
<i>Gráfica 3.5.2 Difracción de Rayos X (DRX) del P3HT.....</i>	<i>48</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.4.2.1 Aspectos positivos y desventajas de los esquemas sintéticos P3AT.....</i>	<i>9</i>
<i>Tabla 2.2.1 Pesos y concentraciones para la síntesis de P3HT/AgNPs.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 3.1.1 Rendimientos del compuesto P3HT/AgNPs a diferentes porcentajes.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 3.4.1 Número de onda de la banda y su asignación.....</i>	<i>45</i>

NOMENCLATURA

3HT	3 Hexiltiofeno
Ag	Plata
AgF²⁻	Fluoruro de plata (II)
AgNPs	Nanopartículas de plata
C₃H₆O	Acetona
CH₂	Metileno
CH₃	Metil
CH₄O	Metanol
CHCl₃	Cloroformo
Cl	Cloro
Fe	Hierro
Fe₂O₃	Óxido de hierro (III)
FeCl₃	Cloruro de hierro
H₂O	Agua
HCl	Ácido clorhídrico
MeOH	Metanol
NH₄OH	Hidróxido de amonio
P3AT	Poli3-alquiltiofeno.
P3HT	(Poli(3-hexiltiofenol))

RESUMEN

Una intensa búsqueda por encontrar nuevos materiales orgánicos o híbridos cuyas propiedades sean aplicables en celdas solares, ventanas inteligentes, músculos artificiales o dispositivos electrocrómicos a menor costo, con nuevas tecnologías ha permitido el desarrollo de este trabajo de tesis, en el cual se desarrolló un sistema semiconductor a base de poli (3-hexiltiofeno) / nanopartículas de plata descrito en el capítulo 2 (cabe aclarar que las nanopartículas de plata fueron donadas por la colaboración con el Dr. José Luis Rivera perteneciente a la UPEMOR). Los sistemas semiconductores fueron obtenidos por síntesis *in situ* de nanopartículas de plata a concentraciones de 3%, 5% y 8 % alcanzando rendimiento de hasta el 73% con la concentración más baja y beneficiando significativamente su morfología y conductividad esta misma.

La caracterización del P3HT mediante espectroscopía por transformada de Fourier (FTIR) demostró que las bandas características que identifican los estiramientos de los enlaces del anillo de tiofeno, tiene valores los siguientes valores: El simétrico 1447 cm^{-1} y el asimétrico 1510 cm^{-1} , mientras que de las nanopartículas de plata (AgNPs) proporcionaron un pico de transmisión amplio y elevado a 3248 cm^{-1} , que indica la presencia de la AgNPs en su forma esférica y de los compósitos que se obtuvieron a partir de las interacciones de estas bandas, mostrando así un comportamiento de mezcla física. Con la microscopía electrónica de barrido (SEM) se corrobora las interacciones entre los 2 componentes de la mezcla y se observa que la matriz pertenece al polímero. En la difracción de rayos X (XRD) se observan picos homogéneos que indican fases cristalinas (esto es ordenamientos regulares de los átomos de las moléculas) y con espectroscopía de absorción UV-vis se observa que la morfología de las AgNPs es esférica y que la banda del P3HT se reduce cuando se presenta en la fase de mezcla.

Oliveira y Mehdi [Oliveira 2014 - Mehdi 2014] mencionan que afrontar el reto de explorar y mejorar los materiales previamente conocidos para aplicarlos, es una alternativa de energía renovable rápida y emergente que ofrece la ventaja de ser de

menor costo que las tecnologías existentes, debido a su capacidad para ser impreso en una escala masiva.

ABSTRACT

An intense search to find new organic or hybrid materials whose properties are applicable in solar cells, smart windows, artificial muscles or electrochromic devices at lower cost, with new technologies has allowed the development of this thesis, in which a semiconductor based on poly (3-hexylthiophene) / silver nanoparticles system was developed, described in chapter 2 (it should be noted that the silver nanoparticles were donated by collaboration with Dr. José Luis Rivera from UPEMOR). The semiconductor systems were obtained by *in situ* synthesis of silver nanoparticles at concentrations of 3%, 5% and 8%, reaching a yield of up to 73% with the lowest concentration and significantly benefiting their morphology and conductivity.

The characterization of P3HT using Fourier transform spectroscopy (FTIR) surely shows that the characteristic bands that identify the stretching of the thiophene ring bonds have the following values: The symmetric 1447 cm⁻¹ and the asymmetric 1510 cm⁻¹, while silver nanoparticles (AgNPs) provide a broad and high transmission peak at 3248 cm⁻¹, which indicates the presence of AgNPs in their spherical shape and the compounds that were acquired from the interactions of these bands., thus showing physical mixing behavior. With scanning electron microscopy. (SEM) the interactions between the 2 components of the mixture are corroborated and it is observed that the matrix belongs to the polymer. In X-ray diffraction (XRD) homogeneous peaks are observed that indicate crystalline phases (that is, regular arrangements of the atoms of the molecules) and with UV-vis absorption spectroscopy it is observed that the morphology of the AgNPs is spherical and that the P3HT band is reduced when it is present in the mixing phase.

Oliveira and Mehdi [Oliveira 2014 - Mehdi 2014] mention that facing the challenge of exploring and improving previously known materials to apply them, is a fast and emerging renewable energy alternative that offers the advantage of being lower cost than existing technologies, due to its ability to be printed on a massive scale.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los compósitos de poli(3-hexiltiofeno) con las nanopartículas de plata, obtenidas de las síntesis *in situ*.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar por el método Sugimoto el Poli(3-hexiltiofeno).
- Sintetizar vía *in situ* los compósitos de Poli(3-hexiltiofeno) con Nanopartículas de plata a 3 diferentes concentraciones 3%wt, 5%wt y 8%wt.
- Determinar la influencia de la concentración de nanopartículas de plata en la solubilidad del P3HT.
- Caracterizar los compósitos por UV-Vis, FTIR y DRX.

JUSTIFICACIÓN

En la búsqueda de materiales con características específicas, la ciencia nos ofreció métodos para conseguirlos, uno de ellos consiste en unir dos materiales diferentes con propiedades únicas, creando así un material con ambas propiedades, o en su defecto, con una cierta propiedad deseada, a esto se le conoce como síntesis. Y en este caso particular se desea la obtención de un material con propiedades conductivas, por lo tanto, en la presente tesis de investigación se enfoca la síntesis vía *in situ* de los compósitos de Poli(3-hexiltiofeno) con Nanopartículas de plata. El

primero elegido debido a su propiedades electrónicas, conductivas y ópticas, además de ser soluble con $CHCl_3$ y sintetizable con el $FeCl_3$ mientras que las nanopartículas de plata fueron elegidas debido a que son aptas para generar estructuras conductoras. Además, está investigación ofrece una mirada integral sobre las características fisicoquímicas del compuesto formado por $P3HT - AgNPs$, a fin de colaborar con la investigación de este tipo de nuevos materiales y dado que es indispensable conocer las propiedades que poseen, se presenta su caracterización fisicoquímica, para de ese modo conocer su posible aplicación.

Capítulo 1 “ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS”

1.1 Polímeros

Un polímero consiste en la repetición de unidades moleculares que usualmente están unidas por un enlace covalente, también se le puede definir como una macromolécula, dicha macromolécula puede ser natural o sintética y se compone de unidades repetitivas de una molécula más pequeña llamada monómero (Speight, 2019). Los polímeros naturales también conocidos como biopolímeros, tienen una excelente biocompatibilidad, propiedades mecánicas únicas y capacidades de imitar el ambiente celular. Estos polímeros son biodegradables por vía enzimática y por mecanismos hidrolíticos y su rango de aplicación va desde gasas para heridas e injertos de piel a fibras y telas. Por otro lado los polímeros sintéticos son una clase atractiva de polímeros hechos por el hombre, tienen una excelente reproducibilidad y pueden ser diseñados con propiedades físicas y químicas específicas. (Peng, 2020)

Los polímeros se forman mediante una reacción química, en la cual un largo número de monómeros se unen secuencialmente, formando una cadena. En muchos polímeros se usa solamente un monómero, en otros se usan dos o tres diferentes monómeros, que pueden ser combinados. (Speight, 2019)

El término polímero en uso común indica que se habla de plástico pero actualmente se refiere a una gran clase de materiales naturales y sintéticos con un amplio rango de propiedades. Un simple ejemplo es el *polietileno*, (un polímero compuesto de unidades repetitivas de etileno) en cuyo caso, sus propiedades varían dependiendo del número de unidades de etileno de las que este conformado. (Speight, 2019)

Debido a las variaciones en las estructuras de los monómeros, la estructura química de muchos polímeros es bastante compleja, esto derivado de que las reacciones de polimerización no necesariamente producen moléculas idénticas. De hecho, un material polimérico típico consiste en una distribución de tamaños moleculares y

algunas veces formas. (Speight, 2019) Los polímeros pueden ser homopolímeros que son hechos a partir de unidades de repetición idénticas; o bien, copolímeros, los cuales se obtienen cuando dos o más unidades repetitivas diferentes se dejan polimerizar juntas.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

Homopolímero

-A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-AAA-B-B-B-

Copolímero

1.2 Polímeros semiconductores

Existen materiales que no se pueden considerar como conductores y tampoco como aislantes, éstos reciben el nombre de semiconductores; los semiconductores son componentes basados en la propiedad de ciertos materiales como silicio, germanio y sulfuro de cadmio, por mencionar algunos. Las propiedades de estos son comportarse indistintamente como conductores o como aislantes bajo determinadas condiciones o estímulos externos.

Los polímeros semiconductores se clasifican según la representación esquemática proporcionada en la figura 1.2.1 (Sadasivuni, 2020)

Los polímeros que están cargados con rellenos tales como carbono negro, fibras de grafito, partículas de metal o partículas de óxido de metal son denominados como polímeros de relleno. Estos polímeros tienen la mejor variedad de aplicación en electrónica.

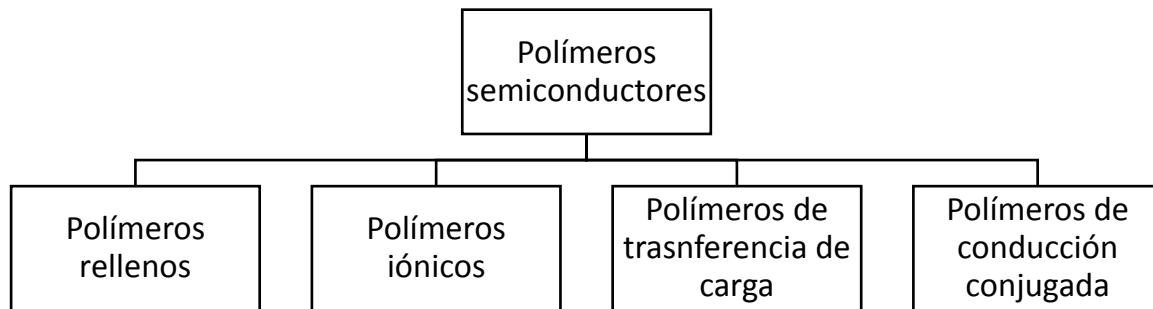


Figura 1.2.1 Tipos de polímeros semiconductores

En el caso de los polímeros iónicos se tiene un mecanismo de conducción iónico, el cual necesita la disociación de las cargas opuestas iónicas, seguidas de una solvatación. La solvatación usualmente es perturbada por matrices de polímeros polares y por la presencia de solventes polares, específicamente agua. Como resultado, los conductores más iónicos se convierten en aislantes al secarse.

La Transmitancia de carga en polímeros se originó a partir del descubrimiento de conductividad eléctrica en Transmitancia de cargas moleculares complejas, en la década de los 50s, mientras que en el caso de la conducción conjugada de polímeros se usan polianolina (PANi) modificado como rellenos *conductores*. (Sadasivuni, 2020)

1.3 Síntesis *in situ*

Las técnicas de polimerización *in situ* se han utilizado ampliamente en las últimas décadas para la preparación de materiales nanocompuestos con excelente dispersión y distribución de nanopartículas. Si bien los métodos de fundición de películas solo son adecuados para la preparación de películas delgadas, y los métodos de procesamiento por fusión a menudo implican una dispersión de partículas insuficiente, la polimerización *in situ* permite la integración directa de nanopartículas bien dispersas en compuestos poliméricos grandes, es decir con gran peso molecular (J. Grothe, Nanocomposites and Hybrid Materials,, 2012)

Se puede interpretar entonces, que la polimerización *in situ* es una técnica de encapsulación química muy similar a la polimerización interfacial. La característica distintiva de la polimerización *in situ* es que no se incluyen reactivos en el material del núcleo. Toda la polimerización ocurre en la fase continua, en lugar de en ambos lados de la interfaz entre la fase continua y el material del núcleo, como en la polimerización interfacial. Los ejemplos de este método incluyen sistemas de encapsulación de urea-formaldehído (UF) y melamina formaldehído (MF) (G. Nelson, 2013)

Por lo tanto, este método generalmente involucra la mezcla de nanomateriales en un monómero puro (o múltiples monómeros) o en una solución de monómeros o polímeros con rellenos (solución homogénea con un buen solvente), posterior a esto se lleva a cabo la polimerización ajustando la temperatura, el tiempo y deben estar presentes los nanomateriales dispersos.

Muchos estudios sobre dicho método confirmaron que en los nanocompuestos resultantes se producen enlaces covalentes entre la matriz y el nanomaterial. Sin embargo, la polimerización *in situ* también se ha utilizado para obtener nanocompuestos no covalentes basados en varios polímeros, como PE (polietileno), PMMA (polimetilmetacrilato). (Sandra Paszkiewicz, 2019) (Long-Cheng Tang, 2019)

Sin embargo, el método de polimerización *in situ* todavía no es un método popular para la preparación de conjuntos específicos de materiales, ya que exige una baja viscosidad para elastómeros (tipos de compuestos que incluyen no metales en su composición y que muestran un comportamiento elástico.) Otro factor limitante es que, durante este procedimiento, las cadenas macromoleculares del polímero pueden adherirse a los nanorrellenos de carbono, lo que impide que el relleno forme una red de interconexión, lo que suele dar como resultado valores de conductividad eléctrica más bajos. (Long-Cheng Tang, 2019)

1.4 Síntesis química de los polímeros conductores

Un polímero conductor consiste básicamente en una cadena carbonada muy larga que presenta una conjugación muy extendida. Por conjugación se entiende la alternancia de enlaces simples y dobles. Así se consigue que sus electrones tengan una cierta libertad de movimiento. (Shirakawa, 1977)

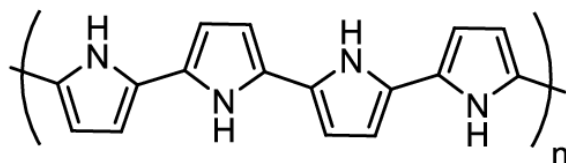


Figura 1.3.1 Estructura base del Polipirrol

Existen dos tipos de materiales conductores electrónicos con matriz polimérica: los conductores extrínsecos y los intrínsecos. Los conductores extrínsecos, que deben su conductividad a la inclusión de materiales conductores tales como metales, grafito o complejos de Transmitancia de carga en la matriz polimérica, generalmente termoplástica. Por otro lado, los conductores intrínsecos son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad debido a la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica. (Padilla, 2007)

Los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces C = C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la

cadena, ejemplo de ello son: Poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, entre otros. (Otero, 2003)

El requisito clave en la síntesis de polímeros conductores es que la naturaleza del monómero se conserve en el proceso de síntesis, esto limita tanto la elección de un monómero, como la de un proceso de polimerización. Dicha polimerización puede ocurrir de muchas maneras. (Vandesteeg, 2007)

Gran parte de las técnicas de acoplamiento sintético pueden usarse en sistemas altamente ricos en electrones. El monómero y el polímero en estos sistemas deben ser solubles para una completa reacción de polimerización y síntesis de material de alto peso molecular. Una de las polimerizaciones más comunes es la oxidativa, que se usa para obtener polímeros altamente *conductores*, los monómeros usados en este tipo de polimerización son ricos en electrones, lo que les permite oxidarse más fácilmente al perder su catión radical como se muestra en la figura 1.3.2 (Vandesteeg, 2007)

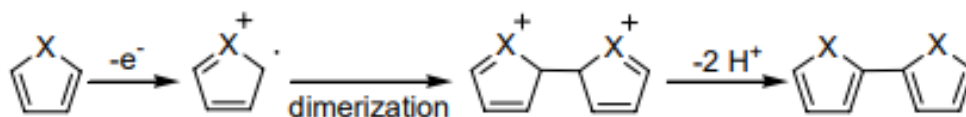


Figura 1.3.2 Reacción de acoplamiento que produce dímero por secuencia de oxidación, acoplamiento de radicales y eliminación de protones.

El Poli(3-hexiltiofeno) que es un conocido polímero conductor, es sintetizado químicamente. Para diseñar una polimerización química el requisito estructural necesario después de la conjugación es la solubilidad. Sin embargo, para llevar a cabo una polimerización exitosa de este tipo y teniendo en cuenta que se trate de pesos moleculares altos, es necesario que los oligómeros y polímeros sean de pesos moleculares pequeños, reactivos y suficientemente solubles para llevar a cabo la polimerización. Si un oligómero precipita fuera de la solución, la polimerización debe continuar como un proceso heterogéneo, una posibilidad cada vez más improbable a medida que disminuye la concentración de monómero y polímero reactivo. (Vandesteeg, 2007)

Los métodos de síntesis más habituales de polímeros conductores son cinco, descritos a continuación:

Por síntesis directa (el método fue desarrollado por Sirakawa en 1971). La pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador Ziegler-Natta. El paso de una corriente de acetileno da lugar a una película brillante de poliacetileno.

Por oxidación química del monómero. En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero: sales de Fe^{3+} en disoluciones de pirrol. Se forma un precipitado negro de polipirrol. La presencia de otras sales mejora las propiedades del polímero al favorecer su oxidación reversible.

Por oxidación electroquímica: Análoga a la oxidación química. Ahora el proceso es heterogéneo y se produce sobre el ánodo de una celda electroquímica que contiene un disolvente y una sal. Esta permite el paso de corriente y favorece la oxidación del polímero. (Otero, 2003) Para este tipo de polimerización, el monómero, el solvente y el electrolito son puestos dentro de tres celdas de electrodos. El electrodo de trabajo (en el cual ocurre nuestra reacción de interés) es el electrodo controlado, es decir que en su superficie se llevará a cabo la polimerización. (Vandesteeg, 2007)

Por oxidación en plasma: La generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.

A partir de precursores: Un polímero precursor, generalmente soluble, es aplicado en la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.

Además de otros métodos, tales como pirólisis parcial de polímeros no conductores, polimerizaciones fotoiniciadas, polimerizaciones por condensación. (Otero, 2003)

1.4.1 Síntesis química del politiofeno

La oxidación química del monómero ocurre en una disolución (monómero y un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero), sales de Fe^{3+} en disoluciones de pirrol. (SOLÍS, 2018)

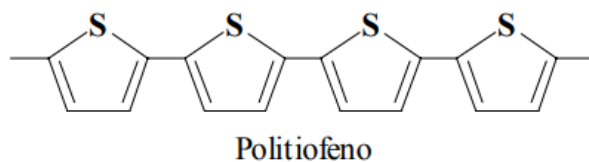


Figura 1.4.1.1 Estructura de las unidades repetitivas del politiofeno.

Uno de los Métodos ya conocidos de polimerización oxidativa *in situ* (Sugimoto-Yoshino), requiere del uso de tiofeno, cloruro férrico anhidro ($FeCl_3$) y cloroformo.



Figura 1.4.1.2 Método Sugimoto-Yoshino para la síntesis de PTh

1.4.2 Síntesis química del poli(3-alkiltiofeno)

El poli (3-alkiltiofeno) o bien P3AT es uno de los polímeros conjugados más importantes, es ampliamente estudiado en el ámbito de la electrónica orgánica y en la cristalografía. (Agbolaghia, 2017)

Algunos de los aspectos destacados de los P3AT son, sus mecanismos de reacción fáciles de entender, variedad de esquemas sintéticos para el control de su polimerización, propiedades térmicas y estructurales que son bastante estudiadas, además de ser una de las clases más implementadas de polímeros en efecto de transistores orgánicos (OFET) y dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPV). (Boudouris, 2012)

Pueden ser sintetizados mediante:

- Polimerizaciones oxidativas.
- Síntesis *Sugimoto*
- Método *Rieke*
- Método de metátesis de *Grignard*

La polimerización de 3-alkiltiofenos con $FeCl_3$ se publicó por Sugimoto y proporcionó la síntesis de polímeros con pesos moleculares relativamente altos. (SOLÍS, 2018)

En el caso de la polimerización oxidativa, hay poco control sobre cómo los grupos R, esto debido a que es una polimerización mediada por radicales. Además, es difícil controlar los grupos finales de la cadena polimérica.

Tabla 1.4.2.1 Aspectos positivos y desventajas de los esquemas sintéticos P3AT

Tipo de reacción	Beneficios	Limitaciones
Polimerización oxidativa	1. Requiere equipo experimental sencillo y de fácil escala. 2. Puede producir P3ATs regio regulares.	1. No se puede generar completamente P3AT regio regulares. 2. Hay poco control sobre el peso molecular.

	3. Útil si se requiere de P3AT en la superficie de un electrodo de metal	3. No hay control sobre el grupo final de polímero 4. Es difícil purificar el final polímero
--	--	---

En el método *Rieke* el mecanismo de reacción permite la síntesis de altos pesos moleculares y polímeros semiconductores de baja dispersión. Sin embargo, requiere condiciones de reacción sin aire.

El método de metátesis de *Grignard* (GRIM), fue desarrollado inicialmente por Richard McCullough y compañeros de trabajo. Es una de las rutas más poderosas por las cuales generar P3ATs. Esto se debe a que el método GRIM permite la síntesis de P3AT de alto peso molecular y baja dispersión cuya longitud de cadena de polímero y arquitectura macromolecular se puede cambiar a través de simples cambios en la química. En este método el catalizador de níquel y el reactivo de *Grignard* pueden eliminarse del producto final fácilmente. (Boudouris, 2012)

Otro caso notable es la síntesis de poli (3-alkiltiofenos regio regulares) que se puede obtener utilizando diversas técnicas de polimerización de acoplamiento cruzado. El polímero más estudiado de esta síntesis es el poli (3-hexiltiofeno) regio regular (P3HT). (SOLÍS, 2018)

1.4.3 Poli(3-hexiltiofeno)

Se sabe que los politiofenos son macromoléculas orgánicas semiconductoras, amigables con el medio ambiente, rentables, fácilmente procesables y térmicamente estables, por lo tanto, son excelentes candidatos como donantes de

electrones para dispositivos electrónicos orgánicos. El poli(3-hexiltiofeno), o P3HT, es el material más ampliamente usado para estos fines. (Ansari, 2018)

El P3HT, tiene una completa solubilidad en cloroformo, incluso a altos pesos moleculares. También puede ser sintetizado en soluciones con $FeCl_3$, además de que las soluciones de P3HT pueden ser combinadas con soluciones de CNTs (nanotubos de carbono) y dispersadas en cloroformo. (Vandesteeg, 2007)

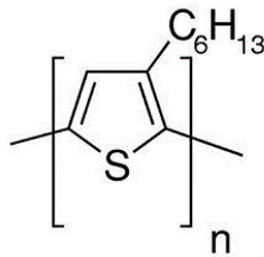


Figura 1.4.3.1 Estructura general del P3HT

El P3HT es un sistema muy estudiado debido a sus notables propiedades eléctricas y ópticas, así como por su equilibrio entre la solubilidad y las propiedades eléctricas.

El P3HT tiene una fuerte tendencia a cristalizar, lo que da como resultado cristales fibrilares que facilitan el transporte eficiente en transistores de efecto campo (FETs) y celdas solares. La propiedad de transporte depende críticamente de la cristalinidad de P3HT. (Agbolaghia, 2017)

1.5 Politiofenos

Los politiofenos (PT) son una familia de polímeros (macromoléculas) resultado de la reacción de polimerización del tiofeno, un heterociclo sulfurado, que puede llegar a ser conductor cuando se le agregan o se le quitan electrones de los orbitales p conjugados por dopaje.

Entre la variedad de polímeros intrínsecamente conductores, los politiofenos han recibido mucha atención debido a sus propiedades electrónicas y ópticas, la estabilidad ambiental, versatilidad estructural, alta conductividad, etc. Las aplicaciones potenciales de politiofenos incluye su uso en diodos emisores de luz orgánicos (OLED), óptica no lineal, de almacenamiento de energía (baterías), sensores de gases orgánicos volátiles, ventanas electrocrómicas, etc.

La propiedad más destacable de estos materiales es su conductividad eléctrica, resultado de la deslocalización de electrones a lo largo de la cadena del polímero, sin embargo, no es la única propiedad interesante debido a la deslocalización de los electrones. Las propiedades ópticas las cuales dependen del efecto de los estímulos ambientales, como el color también están relacionadas por este fenómeno. El color de estos materiales depende del disolvente, la temperatura, el potencial aplicado, y la unión con otras moléculas, estas variables generan cambios tanto de color como de conductividad y ambos son inducidos por el mismo mecanismo (la torsión del esqueleto del polímero, rompiendo su combinación) que los hace captadores químicos, dando una amplia gama de respuestas electrónicas y ópticas. (SOLÍS, 2018)

1.6 Teoría de bandas

En función de su conductividad eléctrica, los sólidos se pueden clasificar en tres grupos: aislantes, conductores y semiconductores. La teoría de bandas la cual, además de explicar la semiconductividad, explica también por qué los metales son muy buenos conductores de la electricidad. La Teoría de bandas considera que los orbitales atómicos de valencia de los átomos de cualquier elemento metálico estarán formando un enlace metálico, se combinan entre sí para dar unos orbitales moleculares, pertenecientes a todo el elemento y con energías muy semejantes entre sí. Tan cercanos se hallan energéticamente estos orbitales moleculares formados, que decimos que dan lugar a una banda. Se obtienen tantos orbitales moleculares como orbitales atómicos se combinen.



Figura 1.5.1 Configuración electrónica del Litio

Así, si tenemos N átomos de cierto elemento, tendremos N orbitales atómicos $2s$ que darán lugar a N orbitales moleculares que podemos llamar también $2s$ por facilidad de comprensión. Estos orbitales estarán muy próximos en energía y darán una banda $2s$. Lo mismo sucederá con los orbitales $3N$ $2p$ de los N átomos de un elemento, con el litio por ejemplo, en donde cada átomo de litio tendrá 3 orbitales $2p$, p_x , p_y y p_z , aunque estén vacíos, también darán lugar a una banda $2p$.

A la banda formada por los orbitales $2s$ semillenos se le llama banda de valencia. A la banda vacía formada por los orbitales $2p$, se la llama banda de conducción.

Por tanto, en los metales, hay bandas de valencia, que son bandas en las que se hallan los electrones de valencia y pueden estar llenas o semillenas, dependiendo de la configuración electrónica del metal, y bandas de conducción, que pueden hallarse vacías o parcialmente vacías y facilitan la conducción porque son energéticamente accesibles. Los metales son conductores debido a que las bandas de valencia y de conducción se superponen, y esto hace que los electrones se muevan con libertad de una a otra.

En el caso de los semiconductores, las bandas de valencia y de conducción no se superponen, pero la diferencia energética entre ambas es pequeña, por lo que una pequeña aportación energética hará que puedan promocionar electrones a la banda de conducción y, por tanto, conducir la corriente eléctrica.

En los aislantes, por su parte, las dos bandas están tan alejadas que la banda de conducción es inaccesible, motivo por el cual son incapaces de conducir la corriente.

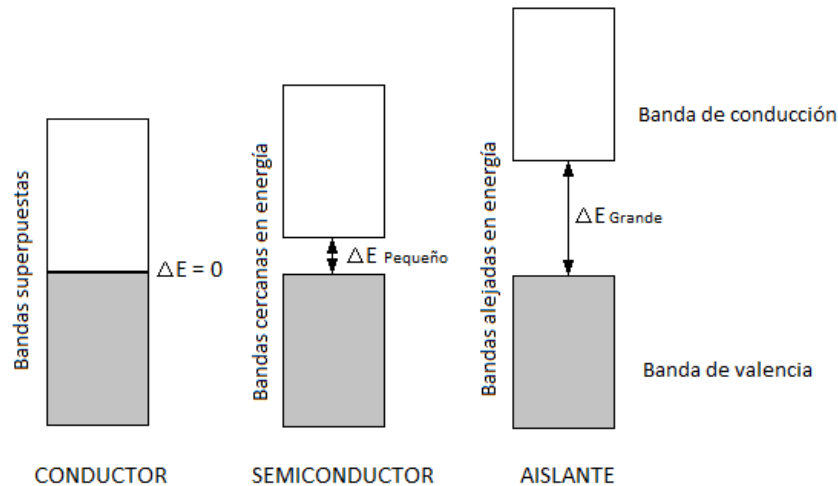


Figura 1.5.2 Diagrama de bandas de los materiales (conductores, semiconductores y aislantes)

El principio de Pauli, junto con la teoría de bandas, muestra que hay suficientes estados estacionarios independientes en una banda de energía para acomodar un electrón de cada espín por unidad de celda en el cristal. La teoría de la conductividad eléctrica muestra que si los electrones llenan los estados más bajos posibles, y si estos llenan ciertas bandas de energía, dejando un espacio vacío arriba entre la banda llena más alta y la banda vacía más baja, vamos a tener un aislante o semiconductor, dependiendo en el ancho de la brecha, mientras que si los electrones llenan parcialmente ciertas bandas, dejando desocupados los espacios inmediatos de arriba, tenemos un metal. (SLATER, 1959)

1.6.1 Teoría de bandas en sólidos

La existencia de electrones en la banda de conducción, es crucial para el proceso de conducción, según el tipo de enlace, los materiales se pueden dividir en las categorías: aislantes, semiconductores y metales. (Taherian, 2019)

En los aislantes, los electrones de la banda de valencia están separados de la banda de conducción, por una banda prohibida grande. En los conductores como los metales la banda de valencia se superpone con la banda de conducción, y en los semiconductores existe una banda prohibida suficientemente pequeña entre las bandas de valencia y conducción, que los electrones pueden saltarla por calor u otra clase de excitación. Con tales bandas prohibidas pequeñas, la presencia de un pequeño porcentaje de material dopante aumenta la conductividad gran manera. (Ashcroft, 1976)



Figura 1.5.1.1 Diagrama bandas de energía en sólidos

El principio de exclusión de Pauli dicta que no hay dos electrones que puedan tener el mismo número cuántico en una molécula. Por lo tanto, los electrones del elemento ocupan niveles de energía fijos y discretos. Los electrones en la capa de valencia de cada átomo, que son los responsables de la química de unión y conductividad eléctrica se encuentran en la banda de valencia (intervalos de energías electrónicas más altos que se encuentra ocupado por electrones). Sin embargo, estos electrones pueden ser excitados por una energía (por ejemplo, temperatura) para moverse a la banda de conducción. En este vínculo, la dependencia y los electrones pueden participar en la conductividad eléctrica. Entre enlace de valencia y enlace de conducción hay una brecha que se llama "nivel de Fermi". (Taherian, 2019)

El "Nivel de Fermi" es el término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto. Este concepto proviene de las estadísticas de Fermi-Dirac. Los electrones son fermiones

y por el principio de exclusión de Pauli no pueden existir en estados de energías idénticas. En el cero absoluto, estos se encuentran en los niveles más bajos de energía disponibles de los estados de energía de electrones, constituyendo el llamado "mar de Fermi" o "líquido de Fermi". El nivel de Fermi es la superficie de ese mar en el cero absoluto, donde no hay electrones que tengan suficiente energía para elevarse por encima de esa superficie. (Ashcroft, 1976)

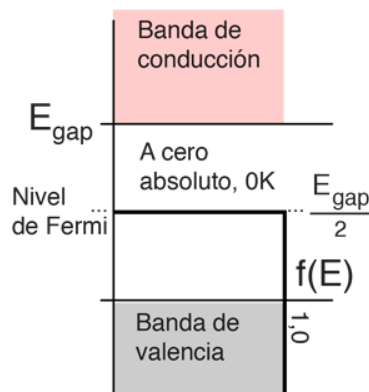


Figura 1.5.1.2 Contexto del nivel de fermi en un semiconductor

1.6.2 Teoría de bandas en polímeros conductores

En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través de estados discretos de energía, conocidos como bandas. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y las bandas también pueden estar vacías. (SOLÍS, 2018)

En términos de la teoría de bandas en sólidos, los metales son únicos como buenos conductores de la electricidad. Esto puede verse como el resultado de que sus electrones de valencia están esencialmente libres. En la teoría de bandas, esto se dibuja como una superposición de la banda de valencia con la banda de conducción, para que al menos una fracción de los electrones de valencia pueda moverse a través del material. (Ashcroft, 1976) Sin embargo la conductividad en los polímeros

conductores no puede ser explicada por la teoría de bandas debido a que los átomos son enlazados covalentemente entre sí, formando cadenas poliméricas que experimentan interacciones intermoleculares débiles. Luego la conducción macroscópica requerirá movimiento de los electrones, no solo a lo largo de la cadena sino de una cadena a otra. Para explicar los fenómenos electrónicos en estos polímeros se aplican conceptos utilizados por los físicos como son los *solitones*, *polarones*, *bipolarones*. (Choy, 2016)

En Física, a una carga asociada con una frontera o con la pared límite de un determinado dominio se le denomina solitón, ya que posee las propiedades características de una onda solitaria que puede propagarse sin que ello dé lugar a cualquier deformación en la estructura o a cualquier disipación energética. Un solitón también puede ser considerado como una excitación del sistema que da lugar a un desplazamiento desde un pozo de potencial hasta otro pozo de la misma energía. El solitón se corresponde con un nivel electrónico situado en medio del intervalo de energías prohibidas, el cual puede encontrarse desocupado u ocupado por uno dos electrones.

El polarón puede definirse, como una excitación cargada que se mueve junto con la deformación estructural que produce en los polímeros no degenerados. Los polarones se representan en los esquemas de bandas energéticas, como dos niveles de energía separados entre sí, situados dentro del intervalo de energías prohibidas y en los que puede estar situado un electrón (polarón positivo, al que se representa por p^+), o tres electrones, dos formando un par compensado en el nivel más bajo y uno desapareado en el nivel de energía más elevado polarón negativo, al que se representa por p^-)

El resultado de sustraer un segundo electrón de la cadena polimérica es la formación de un bipolarón, en el que se produce una más intensa relajación geométrica, por lo que su estructura es aún más quinoidea que la del polarón. (Velasco, 2012)

1.7 Nanopartículas de plata y cloruro férrico

La plata ha sido utilizada desde la antigüedad, principalmente para la desinfección del agua. A partir del siglo XVII se describe como producto medicinal con múltiples propósitos y a fines del siglo XIX se introduce la solución de nitrato de plata para uso en gotas oculares en el recién nacido. En la década de 1920 la Food and Drug Administration (FDA) de los Estados Unidos aprueba soluciones de plata iónica (electrocoloidales) como agentes antibacterianos. Existen indicadores de que las nanopartículas de plata (AgNPs) se encuentran presentes desde siempre en la naturaleza y que la producción deliberada de nanoplata se practica desde hace más de 100 años, siendo uno de los nanomateriales más comúnmente utilizados.

Químicamente, la plata (Ag) posee número atómico 47. El estado de oxidación más común es 1+, sin embargo también se puede hallar como 2+ (ejemplo: en AgF^{2-} difluoruro de plata) y 3+ (en $KAgF^{4-}$ tetrafluoro argentato de potasio). Los diversos estados de la plata ya sea como sales, nanopartículas (partículas con un tamaño entre 1 y 100 nm), etc., presentan distintas propiedades, como nanocables (nanowires, varillas a nanoescala hechas de materiales semiconductores, que se usan en transistores miniatura y algunas aplicaciones láser) y quantum dots (nano estructura conductora).

Las diferentes rutas de síntesis de nanopartículas (NP) conducen a tamaños variables, morfología, e incluso estabilidad. En general, estos métodos se pueden clasificar en tres grandes categorías: de síntesis física, química y biológica (o verde).

En general, los métodos de producción de NP se clasifican como:

- Top-down (“técnicas descendentes”: se va reduciendo el tamaño de las partículas),
- Bottom-up (“técnicas ascendentes”: a partir de átomos individuales, se van formando ensambles). (Cardoso, 2016)

Algunas de las aplicaciones de las AgNPs son:

Uso para reemplazar los tratamientos convencionales, como quimioterapia o radioterapia, con diferentes alternativas, que podrían incluir la uso de nanopartículas metálicas, utilizadas como medios de entrega.

Empleo de nanopartículas de plata en aplicaciones emergentes como agentes antivirales, debido a su actividad inhibitoria contra numerosos virus, incluidas ciertas cepas de coronavirus, hepatitis, influenza, herpes y virus de inmunodeficiencia humana.

Debido al potencial antimicrobiano de la plata, las AgNPs se utilizan, en variadas aplicaciones para el control de infecciones, en forma de apósitos y compresas, que contienen superficies “antimicrobianas” con Ag y AgNPs. (Cardoso, 2016) (Ghiuță I., 2020)

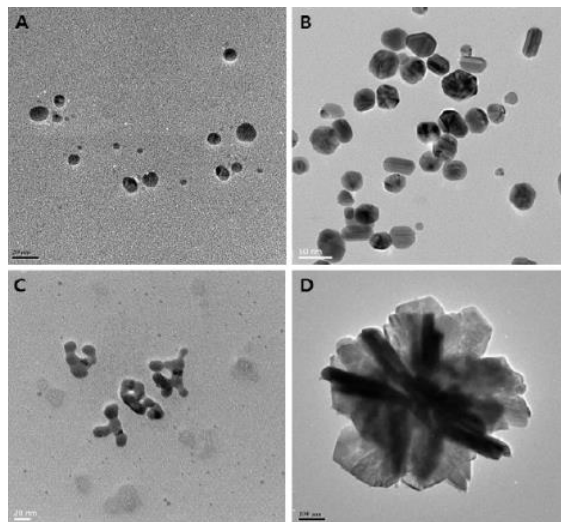


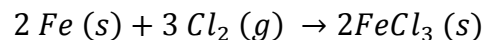
Figura 1.6.1 Imagen ilustrativa de diversas formas de AgNPs tomada de (Xi-Feng Zhang, 2016)

Por otra parte, para llevar a cabo la síntesis de AgNps es necesario el uso de un oxidante, uno de los oxidantes más usados es el cloruro de hierro (III) o tricloruro de hierro (tradicionalmente llamado cloruro férrico) que es un compuesto químico

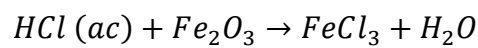
utilizado a escala industrial perteneciente al grupo de los haluros metálicos, cuya fórmula es $FeCl_3$.

Es un sólido, bastante volátil pues su enlace es principalmente iónico y por tanto direccional. Forma cristales moleculares de tipo laminar por lo que presenta un aspecto de escamas brillantes de color verde oscuro o rojo púrpura dependiendo del ángulo con el que se mire. Tiene una presión de vapor alta por lo que sus puntos de fusión, ebullición, y sublimación son relativamente bajos debido a que solo hay que romper fuerzas de Van der Waals para pasar de un estado a otro. Si se calienta suavemente, sublima a 280 °C. (RÍOS, 1978)

Puede obtenerse al pasar cloro gaseoso sobre hierro caliente.



También se puede obtener introduciendo trozos de hierro bien oxidado en una solución de ácido clorhídrico.



Una de sus más importantes aplicaciones es en electrónica para producir placas de circuito impreso en bajas cantidades, además de usarse como coagulante para: Tratamiento de aguas residuales (efluentes cloacales y efluentes industriales) y Potabilización de agua (tratamiento de agua de río para obtener agua de consumo)

1.8 Compósitos

Los Compósitos son formados por la unión de dos o más materiales que buscan conseguir la combinación de propiedades que no es posible de obtener en los materiales originales. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad.

Se clasifican en tres categorías de acuerdo a sus formas:

- Materiales particulados: Formados o reforzados por agregados de partículas
- Fibras: Materiales reforzados por fibras
- Materiales estructurales: Laminares. (Askeland, 1998)

En los materiales reforzados por partículas la adición de partículas a una determinada matriz, es un recurso utilizado habitualmente para obtener materiales más resistentes. Las partículas de refuerzo suelen ser más resistentes que la propia matriz, cohesionándose fuertemente con ella mejorando sus propiedades mecánicas. Un ejemplo de este tipo de material es el hormigón, material particulado donde su matriz (cemento) como las partículas (grava y arena) son materiales cerámicos.

Actualmente los compósitos de fibra son los más importantes desde el punto de vista tecnológico ya que se trata de obtener materiales con una elevada resistencia y rigidez y que posean una baja densidad siendo resistentes tanto a altas como a bajas temperaturas. Ejemplo de este tipo de materiales son la fibra de vidrio, y la fibra de carbono. La fibra de vidrio es un compósito formado por fibras embebidas en una matriz plástica. La fibra de carbono es un compósito formado por fibras embebidas en una matriz de resina epoxi.

Los compósitos laminares se caracterizan por su elevada resistencia en todas las direcciones, siendo ligeros y de bajo coste. Están formados por láminas de materiales con elevada resistencia en una determinada dirección, ejemplo de ello es la madera y vidrios de seguridad, donde las láminas se apilan y se pegan entre si alternando la dirección principal, consiguiendo de esta manera que el material resultante tenga una elevada resistencia en todas las direcciones. Para unir las láminas se emplea un polímero que endurece por calentamiento y presión. (Askeland, 1998)

1.9 Aplicaciones de los polímeros semiconductores

Los polímeros semiconductores se utilizan ampliamente en la electrónica de plástico en forma de transistores de plástico, pantallas de plástico, fotodiodos de plástico, láseres de plástico y plástico celdas de combustible. El único desafío para su aplicabilidad más amplia es que la conductividad máxima aún no se puede lograr. Investigaciones adicionales en esta dirección pueden resultar en polímeros más altamente conductores para ampliar la gama de aplicaciones.

Aplicaciones, como antiestáticos, nervios artificiales, baterías, superficies conductoras, condensadores, partes conductoras (botellas, películas, cables, filamentos, láminas, etc.), protección anticorrosiva, almacenamiento de datos, recubrimiento de electrodos, Componentes electrónicos, transistores de efecto de campo, fluidos electroreológicos, diodos, material óptico no lineal, encendedores óptico electrónicos, equipos fotovoltaicos, fotoresistores, adhesivos y soldaduras conductoras. (Sadasivuni, 2020)

Sus aplicaciones más notables en el campo de la electrónica son:

- Las celdas de combustible de electrolitos poliméricos (PEFC)
- Materiales piezoeléctricos
- Optoelectrónica
- Electrónica flexible
- Electrónica imprimible
- Dieléctricos
- Sensores (Temperatura, gas, Ph, tensión, biosensores, multisensores)

Los polímeros de este tipo representan la tecnología de microdispositivos únicos que usan diodos de plásticos, transistores, sensores, dispositivos emisores de luz y fotovoltaicos, conocidos como electroplásticos. En su mayoría los electroplásticos son semiconductores con una conductividad eléctrica en el rango de 10^1 a $10^2 \frac{ohm}{cm}$. (Sadasivuni, 2020)

Capítulo 2 “SÍNTESIS DE P3HT Y SÍNTESIS DE P3HT-Ag”

2.1 Síntesis de P3HT

Los P3HTs se prepararon mediante polimerización oxidativa *in situ* de 3-hexiltiofeno (monómero) en presencia de $FeCl_3$, método conocido también como *Sugimoto-Yoshino*. (Ansari, 2018) (MALATHI, 2016)

Como procedimiento general, un matraz de reacción que contenga $FeCl_3$ anhidro suspendido en cloroformo ($CHCl_3$) se enjuaga con nitrógeno y se sella. La solución de 3-hexiltiofeno se añade lentamente en la suspensión de $FeCl_3$ con la ayuda de una jeringa. Las polimerizaciones se llevan a cabo a temperatura de 0°C durante 24 h en atmósfera de nitrógeno. (Ansari, 2018) La mezcla de reacción negra resultante se agrega en metanol para precipitar del polímero. Posteriormente, se usa un extractor Soxhlet para lavar los precipitados con metanol. Los polímeros se extraen con $CHCl_3$ usando el mismo extractor. El polímero se recoge después de la evaporación del disolvente a temperatura ambiente

Los reactivos utilizados fueron:

- $FeCl_3$ (97% de pureza - Merck)
- $CHCl_3$ anhidro (99 % de pureza - Merck)
- 3HT (99% de pureza - Sigma Aldrich)

2.1.1 Destilación del monómero 3HT

Previo a la polimerización, se realizó la purificación del monómero 3HT para remover cualquier traza de impurezas (coloración amarilla). El sistema de destilación utilizado se muestra en la figura 2.1.1.1

2.1.2 Procedimiento para la polimerización

Una vez que el monómero 3HT ha sido destilado, se procede a realizar la reacción de polimerización con el método antes mencionado, dentro de la cámara de guantes y en presencia de una atmósfera inerte (Ansari, 2018). El procedimiento es el siguiente:

1. Se coloca todo el material en la primera ventanilla de la cámara de guantes. Una vez que el material necesario se introduce en la ventanilla, se debe realizar purga con Nitrógeno, por 5 ocasiones. Finalizada la purga se traslada el material al área de trabajo con los guantes.
2. Se pesan 2.2 g de $FeCl_3$ en la balanza analítica que se encuentra dentro de la cámara de guantes y se depositan en un reactor bola de 250 mL de 3 boquillas. Se sellan las tres boquillas del reactor bola con tapones septum y cinta, esto para mantener las condiciones inertes.



Figura 2.1.2.1 Material utilizado dentro de la primera ventanilla de la cámara de guantes.

3. Se mide con una micropipeta 1 mL de 3HT y se deposita en un matraz bola de 25 mL. Posteriormente se miden 6.7 mL de $CHCl_3$ con una probeta de 10 mL. El matraz se sella con un tapón septum y cinta.
4. Se traslada todo el material a la ventanilla de la cámara, se cierra la cámara interior y se abre la exterior.

5. En la campana de extracción se miden 50 mL de $CHCl_3$, de los cuales 35 mL se agregan al matraz bola que contiene el $FeCl_3$. Posteriormente se agita por medio de una parrilla de calentamiento con agitación magnética por 10 minutos o hasta que la temperatura descienda hasta los $0^{\circ}C$.
6. En el matraz que contiene el monómero 3HT se agregan 6.7 mL de $CHCl_3$ y se agitan por medio de una parrilla con agitación magnética por 10 minutos.
7. Una vez que el tiempo de agitación del matraz que contiene al monómero 3HT haya finalizado y que el matraz bola haya alcanzado los $0^{\circ}C$, con ayuda de una cánula se debe pasar la solución del monómero/ $CHCl_3$, a la disolución $FeCl_3$; El matraz debe permanecer en agitación constante y el goteo debe ser lento, es decir gota a gota.



Figura 2.1.2.2 a) Matraz que contiene la solución monómero/ $CHCl_3$ y globo con nitrógeno que ayudara al goteo de la solución a través de la cánula; b) Sistema de goteo.

8. Una vez terminado el proceso se deja por unos minutos el globo con nitrógeno y una salida en alguna boca del matraz bola, esto para asegurar que la atmósfera sea realmente inerte.
9. Se deja el matraz bola en agitación y temperatura constante de $0^{\circ}C$ por 24 horas.



Figura 2.1.2.3 Proceso de polimerización.

10. Al término de las 24 horas se retira la agitación y se puede observar una coloración verde oscuro en el matraz bola.
11. Se deposita la mezcla en un vaso de precipitación de 250 mL y se le agregan 75 mL de *MeOH* (metanol), este proceso se debe llevar a cabo bajo agitación constante durante 30 minutos, esto para poder precipitar el polímero P3HT.
12. Posteriormente se filtra por medio de un embudo de cristal y papel filtro. Una vez filtrado se introduce a una mufla a 55 °C durante 24 horas, esto para remover por completo el solvente $CHCl_3$ y *MeOH*.

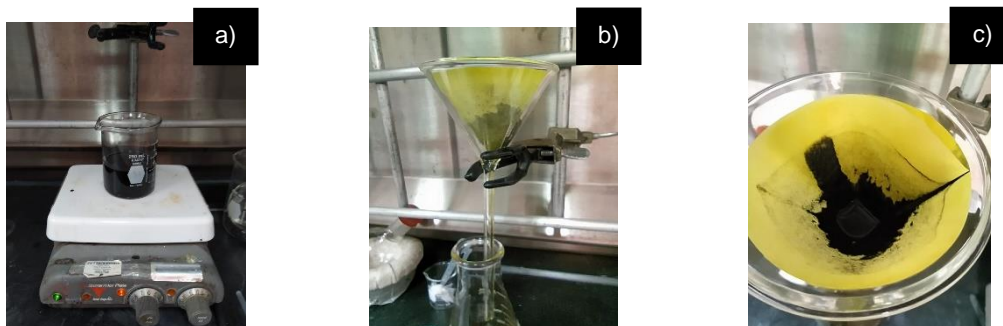


Figura 2.1.2.4 a) Vaso de precipitado que contiene polímero/MeOH ; b) Proceso de filtrado; c) Polímero filtrado.

2.1.3 Lavados

Los lavados se realizan con el fin de eliminar impurezas, tales como iones Cl y Fe ; ya que para la formación del polímero es indispensable el exceso de estos dos elementos, sin embargo, estos excesos se deben eliminar posteriormente. De igual forma se eliminan los oligómeros formados (molécula formada por varias unidades estructurales similares enlazadas en cantidad moderada.), puesto que entre menos impurezas contenga el polímero, tendrá la característica de ser mayor conductor. Cada lavado se debe realizar en un vaso precipitado, mínimo tres veces durante 3 minutos de agitación aproximadamente y a 250 rpm con las siguientes sustancias.

En el siguiente orden se añade al vaso precipitado:

- 1) CH_4O (Metanol)
- 2) HCl (Ácido clorhídrico) al 10 %
- 3) C_3H_6O (Acetona)
- 4) NH_4OH (Hidróxido de sodio) al 1 %
- 5) H_2O (Agua) destilada

2.2 Síntesis de compósitos $P3HT/Ag$

Para llevar a cabo la síntesis de los compósitos fue necesario realizar un cálculo del reactivo limitante, del monómero y de las concentraciones de partículas de Ag a utilizar. Se usaron concentraciones de monómero: partículas, con una relación en peso 3HT: Ag de 1: 0.03 (3%wt de Ag , 0.0280g), 1: 0.05 (5%wt de Ag , 0.0468g) y 1:0.08 (8%wt de Ag , 0.0748g)

Esta síntesis sigue uno de los Métodos ya conocidos de polimerización oxidativa *in situ* (Sugimoto-Yoshino), que requiere el uso de cloruro férrico anhidro ($FeCl_3$) y cloroformo. (MALATHI, 2016) El material usado debe ser lavado adecuadamente con 1 día de anterioridad y dejado dentro de una estufa a 55 ° C, de esta manera se asegura que el material esté completamente libre de agua.

Los reactivos utilizados fueron:

- $FeCl_3$ (97% de pureza - Merck)
- $CHCl_3$ anhidro (99 % de pureza - Merck)
- 3HT (99% de pureza - Sigma Aldrich)

NOTA: Adicionalmente se usaron nanopartículas de Ag

A continuación, se muestra la tabla de pesos y concentraciones para el procedimiento la síntesis de $P3HT/Ag$ a los diferentes porcentajes propuestos.

Tabla 2.2.1 Pesos y concentraciones para la síntesis de $P3HT/Ag$

%	<i>wt de Ag</i>	<i>gr de $FeCl_3$</i>	<i>ml de $CHCl_3$</i>
3%	0.0028 g	2.2 g	35 mL
5%	0.0468 g	2.2 g	35 mL
8%	0.0748 g	2.2 g	35 mL

2.2.1 Procedimientos

1. Las nanopartículas de Ag son pesadas de acuerdo a las cantidades calculadas para las concentraciones respectivas. Posteriormente se depositan en su respectivo matraz bola de 25 mL con su agitador y se sellan con tapón septum.
2. Esta síntesis es llevada a cabo en condiciones anhidridas, por esta razón todo el material es trasladado a la cámara de guantes en presencia de una atmósfera inerte. Una vez que todo el material se encuentra en la cámara se purga con nitrógenos en 5 ocasiones. Finalizada la purga todo el material se traslada al área de trabajo.

3. Se pesan 2.2 g de $FeCl_3$ en una balanza analítica y se depositan en un matraz de 3 bocas de 250 mL. Se necesitan 3 matraces con su respectivo agitador para las diferentes concentraciones de las partículas. Posteriormente se sellan con tapones septum.
4. En 3 diferentes matraces bola de 25 mL se añade con ayuda de una micropipeta 1 mL de 3HT y se sella con tapón septum.
5. Cuando finaliza la medición de 3HT y $FeCl_3$ se retira todo el material de la cámara de guantes.
6. A cada uno de los matraces que contiene $FeCl_3$ se añade 35 mL de $CHCl_3$ seco con ayuda de una cánula. Por medio de una parrilla de calentamiento se inicia una agitación magnética por 15 minutos.
7. A cada matraz bola que contiene el monómero 3HT se agrega con ayuda de una cánula 6.7 mL de $CHCl_3$ seco. Se pone en agitación magnética por medio de una parrilla de calentamiento durante 15 minutos.
8. Al término de los 15 minutos de agitación de la disolución del monómero 3HT, se usa una cánula para hacer pasar la disolución al matraz que contiene la disolución de las partículas de Ag corrigir sustituyendo por AgNPs. Esto se realiza para las 3 diferentes concentraciones de partículas. Se agita por medio de una parrilla de calentamientos 5 minutos.
9. Transcurridos los 5 minutos de agitación de la disolución, esta se agrega al matraz bola que contiene la disolución de $FeCl_3$.
10. La mezcla resultante se mantiene en agitación constante por 24 horas y a una temperatura de 0°C.



Figura 2.2.1.1 Síntesis *in-situ* de P3HT con AgNPs

11. Al finalizar las 24 h de agitación, se añaden 75 mL de metanol en un vaso de precipitado y se deposita el producto de la reacción, se agitan nuevamente durante 10 minutos, de este modo se puede llevar a cabo la precipitación del compuesto *P3HT/AgNPs*. Con ayuda de un embudo de cristal y un papel filtro, el producto se filtra por acción de gravedad y se deja secar en una estufa a 55 °C por 24 h.

2.2.2 Lavados

Los lavados se realizan con el fin de eliminar impurezas, tales como iones Cl^- y Fe^+ ya que para la formación del polímero es indispensable el exceso de estos dos elementos, sin embargo, estos excesos se deben eliminar posteriormente. De igual forma se eliminan los oligómeros formados (molécula formada por varias unidades estructurales similares enlazadas en cantidad moderada.), puesto que entre menos impurezas contenga el polímero, tendrá la característica de ser mayor conductor. Cada lavado se debe realizar en un vaso precipitado, mínimo tres veces durante 3 minutos de agitación aproximadamente y a 250 rpm con las siguientes sustancias.

En el siguiente orden se añade al vaso precipitado:

- 6) CH_4O (Metanol)
- 7) HCl (Ácido clorhídrico) al 10 %
- 8) C_3H_6O (Acetona)
- 9) NH_4OH (Hidróxido de sodio) al 1 %
- 10) H_2O (Agua) destilada

CAPÍTULO 3 “CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS COMPÓSITOS P3HT-AgNPs”

3.1 Rendimientos

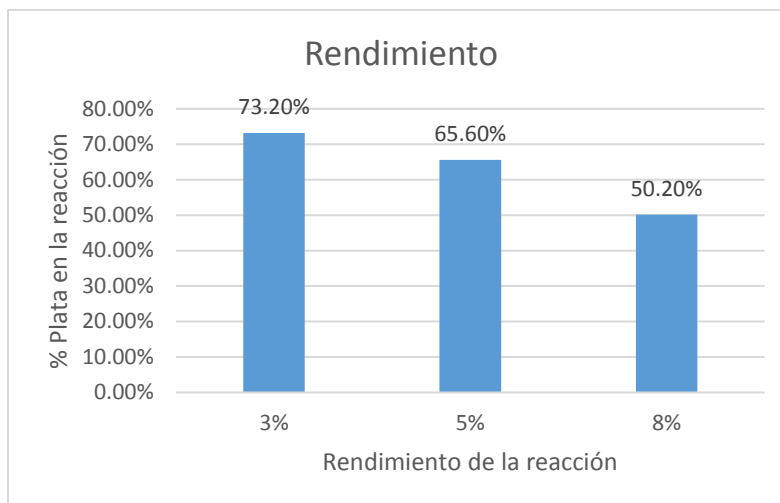
Para los rendimientos químicos de las *AgNPs* se usaron cálculos matemáticos que nos arrojaron como resultados los siguientes datos, dichos datos se muestran en la tabla 3.1.1 y se aprecian graficados en las gráficas 3.1.2, 3.1.3 y la concentración de *AgNPs* grafica contra el rendimiento obtenido después de los lavados, se muestra en la gráfica 3.1.4

Tabla 3.1.1 Rendimientos del compuesto P3HT/*AgNPs* a diferentes porcentajes

% de <i>AgNPs</i> en la reacción	<i>wt de AgNPs</i>	<i>Rendimiento</i> Reacción	<i>Rendimiento</i> (soluble)
3%	0.0028 g	73.2%	62.3%
5%	0.0468 g	65.6%	44.2%
8%	0.0748 g	50.2%	35.8%

$$Y = 87.75 - 4.64 x$$

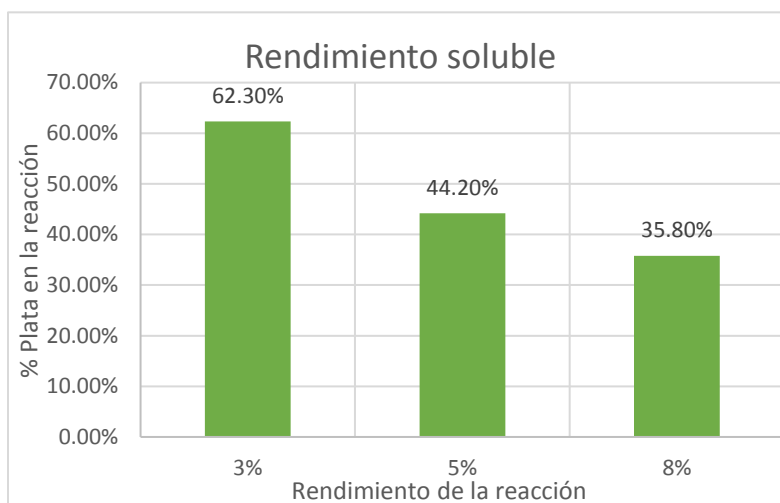
$$R^2 = 0.99$$



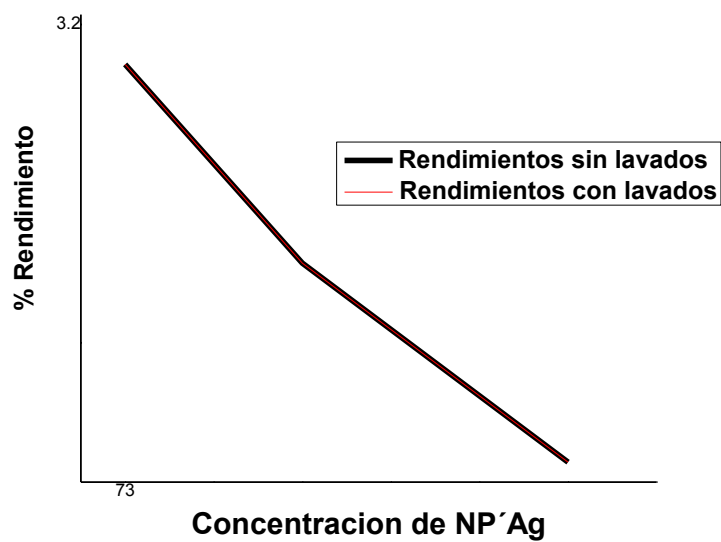
Gráfica 3.1.2 Gráfica de rendimiento

$$Y = 74.64 - 5.1 X$$

$$R^2 = 0.89$$



Gráfica 3.1.3 Gráfica de rendimiento soluble



Gráfica 3.1.4 Concentración de AgNPs vs %Rendimiento

3.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

Un espectrofotómetro es un instrumento con el que se apoya la espectrofotometría (medición de la cantidad e intensidad de luz absorbida). Hay varios tipos de espectrofotómetros, que puede ser de absorción atómica o espectrofotómetro de masa, y tienen la capacidad de proyectar un haz de luz monocromática a través de una muestra y medir la cantidad de luz que es absorbida por dicha muestra. Esto nos permite:

- Dar información sobre la naturaleza de la sustancia en la muestra.
- Indicar indirectamente qué cantidad de la sustancia que nos interesa está presente en la muestra.

Ahora bien, la espectroscopía ultravioleta-visible es un tipo de espectroscopía de absorción en la que se ilumina una muestra con rayos electromagnéticos de varias longitudes de onda en el rango ultravioleta (UV) y visible (VIS). Según la sustancia, la muestra absorbe parcialmente los rayos de luz ultravioleta o visible. El resto de la luz, es decir, la luz transmitida, se registra como una función de la longitud de onda mediante un detector adecuado, la cual es medida. El detector produce entonces el espectro UV-Vis único de la muestra (también conocido como el “espectro de absorción”). (METTLER TOLEDO, 2021)

Cuando una sustancia absorbe el máximo de luz a una determinada longitud de onda, se da una relación única entre la sustancia y su espectro UV-Vis. Esta relación puede servir para:

- Análisis cualitativos, es decir, determinar la presencia de ciertas sustancias. Por ejemplo, la determinación del contenido de DOBI y caroteno en aceites y grasas comestibles, la identificación de contaminación, como el cromo y el hierro en el agua, la identificación de la cianocobalamina y la comprobación de la pureza del ADN/ARN.
- Análisis cuantitativos, es decir, determinar las cantidades de ciertas sustancias.
- Por ejemplo, la determinación de la concentración de sustancias en el agua, como la DQO o el amoníaco, la determinación de la unidad de amargor de las bebidas alcohólicas, la medición del contenido de azúcar en las bebidas y la cuantificación de las proteínas.

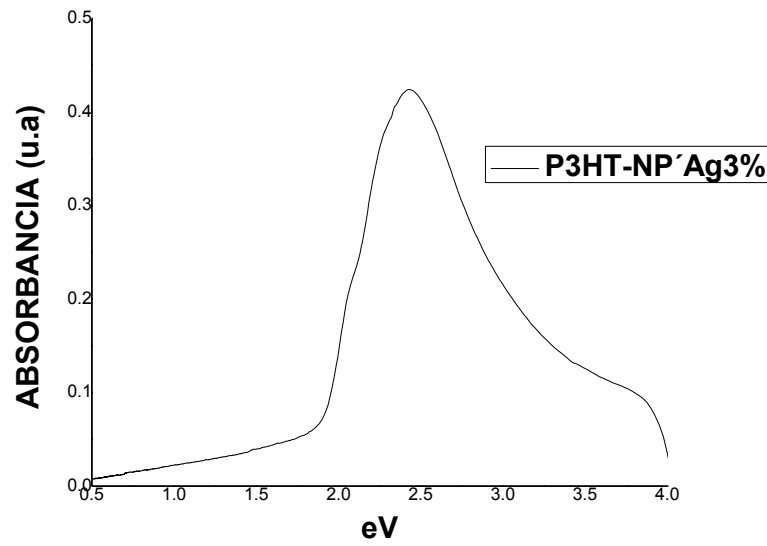
Para este caso particular, el uso del espectro de ultravioleta (UV- Vis), nos ayudó a determinar las cantidades de la sustancia interesada, esto gracias a los cambios en

la absorción óptica de las películas P3HT, mismas que se probaron mediante el registro visible usando un espectrofotómetro.

Cabe destacar que en las AgNPs, la banda de conducción y la banda de valencia se encuentran muy próximas entre sí, lo que facilita que los electrones se muevan libremente. Estos electrones libres dan lugar a una resonancia de plasmón de superficie (SPR), que se produce debido a la oscilación colectiva de los electrones de las AgNPs en resonancia con la onda de luz. Cuando la frecuencia del campo electromagnético se hace resonante con el movimiento coherente de electrones, se produce una fuerte absorción (produciéndose un cambio de color). Los espectros de absorción que se obtienen, se centran en la banda de SPR. La posición y la forma de esta banda están influenciadas por diferentes factores tales como el medio circundante, el tamaño, la forma, la polidispersidad de las partículas y las sustancias adsorbidas en sus superficies. La aparición de un pico de absorción alrededor de los 400-450 nm es un indicativo de la presencia de AgNPs. La emisión de un pico a 400 nm corresponde a AgNPs de menos de 5 nm de diámetro, mientras que si el pico de absorción se desplaza a 420 nm, el tamaño predominante de las AgNPs es de alrededor de 20 nm. (Moreno, 2017)

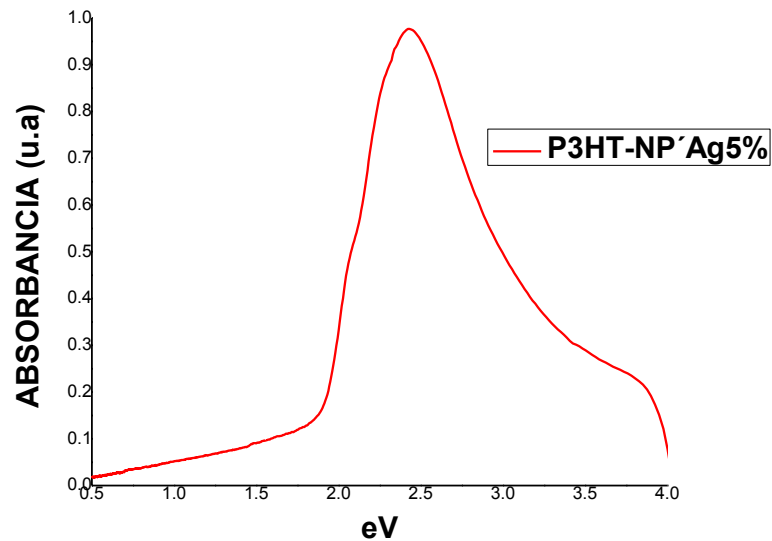
Las especificaciones del equipo utilizado son: Espectrofotómetro, con un rango de longitud de onda de 190nm a 1100nm, marca shimadzu, modelo UV 3101-PC y lamps de tungsten y deuterium

A continuación, se muestran los resultados UV-Vis obtenidos

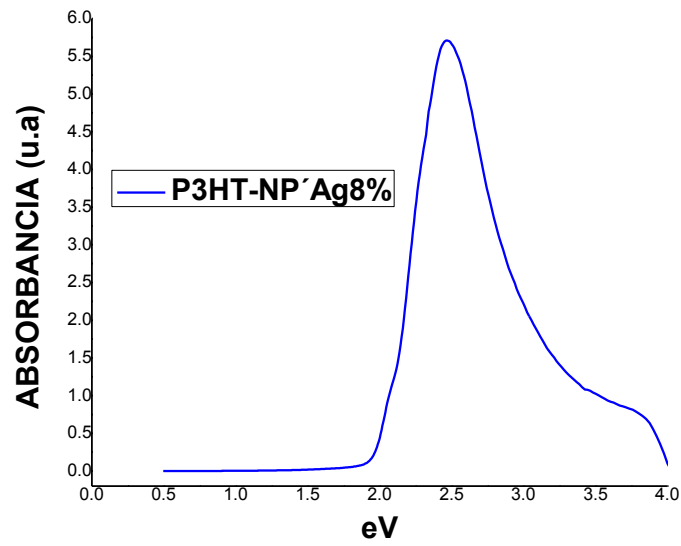


Gráfica 3.2.1 eV vs Absorbancia al 3% wt

Las gráficas 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3 muestran la energía necesaria para poder pasar del estado desdopado a dopado, es decir, nos muestra la energía necesaria para poder activarse.



Gráfica 3.2.2 eV vs Absorbancia al 5% wt



Gráfica 3.2.3 eV vs Absorbancia al 8% wt

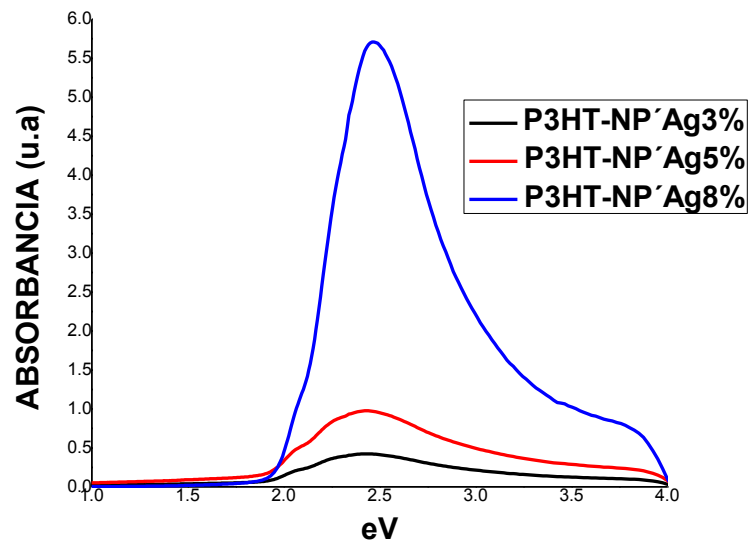


Gráfico 3.2.4 Gráfica de UV-VIS

El gráfico 3.2.4 nos muestra los 3 UV-VIS a los diferentes porcentajes (3%,5% y 8% wt) comparados.

En general las películas mostraron el mismo comportamiento, sin desplazamiento de la banda, el máximo de la banda π - π^* se localizó en 2.45 eV aproximadamente y el GAP de energía de aproximadamente 1.9 eV. El aumento de la concentración de AgNPs afectó el máximo de absorción de la banda π - π^* en los compósitos así se observó en la última grafica mostrada.

3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con buena iluminación y a 30 cm de distancia, el ojo humano puede distinguir dos puntos separados 0.1 mm. Este es llamado poder de resolución del ojo humano. Si los dos puntos estuviesen más cerca, nuestro ojo vería una única imagen borrosa. Instrumentos como la lupa o los microscopios ópticos pueden ser utilizados para magnificar esta distancia y permitir distinguir detalles separados por distancias mucho menores que el valor mencionado, sin embargo, con el microscopio óptico se puede magnificar hasta 2000 veces (2000x) el tamaño de un objeto y resolver detalles de hasta 0.2 μ m, pero para poder sobrepasar el límite de resolución de un microscopio óptico es necesario diseñar instrumentos que utilicen otras radiaciones diferentes a la luz visible para formar la imagen. En la década de 1920 diversos descubrimientos comprobaron que un haz de electrones acelerados en el vacío, además de recorrer trayectorias rectas, se comportaba también como una onda similar a la luz visible caracterizada por una longitud de onda 100.000 veces más pequeña. Lo que, luego de años de investigación nos lleva la técnica SEM. Este método utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto, esto permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos, además permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra ya que tiene una gran profundidad de campo, de modo que las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas

interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura. (Bozzano, 2016) y (Scal, 2022)

El equipo SEM cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que utilicemos. (Scal, 2022)

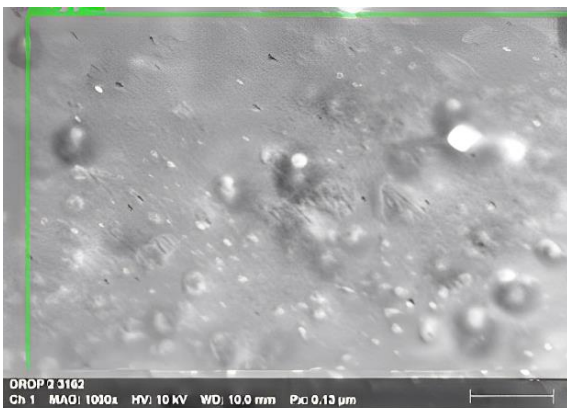


Figura 3.3.1 Mapeo del compuesto P3HT – AgNPs al 8% wt



Figura 3.3.2 Mapeo del compuesto P3HT – AgNPs al 8% wt maximizado 10 veces

Con la finalidad de ver la dispersión de las AgNPs en la matriz del P3HT tenemos el mapeo del compuesto de P3HT-AgNPs al 8% donde se muestran ciertas zonas con aglomeración, que podría ser un indicativo de la presencia de las nanopartículas de plata. Por otro lado, en la figura 3.3.2 observamos una micrografía de la figura 3.3.1, en ella se observa una distribución muy homogénea de las nanopartículas, mostrando formas irregulares de ellas.

3.4 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

La FTIR utiliza la interacción de la radiación infrarroja con la materia para obtener información sobre la estructura molecular, así que cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la «huella» molecular de la muestra.

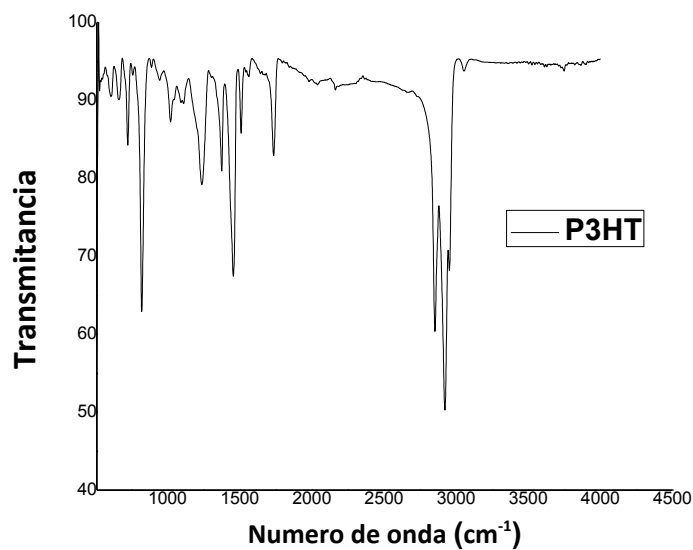
La espectroscopía infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

La utilidad de la espectroscopía de infrarrojos se debe a que distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales. La FTIR es una técnica capaz de proporcionar exactitud y reproducibilidad, con una relación señal-ruido favorable. Mediante el uso de la espectroscopía FTIR, es posible detectar pequeños cambios de absorbancia, lo que ayuda a que la caracterización sea más precisa. (Moreno, 2017) y (Scientific, 2020)

En conclusión, la FTIR se basa en dos cosas:

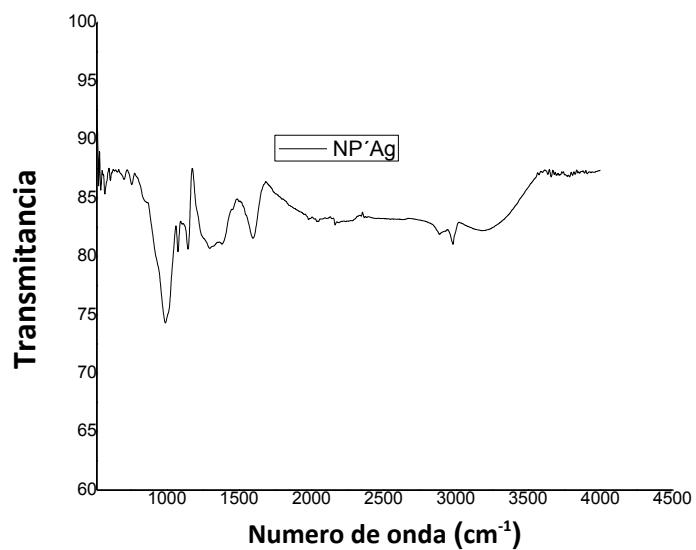
- Usar la transformada de Fourier que convierte la salida del detector en un espectro interpretable.
- Generar espectros con patrones que proporcionan información estructural

Se obtuvieron los espectros de FTIR del P3HT síntesis tradicional e *IN SITU*. El equipo empleado fue un Infrarrojo Perkin Elmer Modelo Spectrum GX.

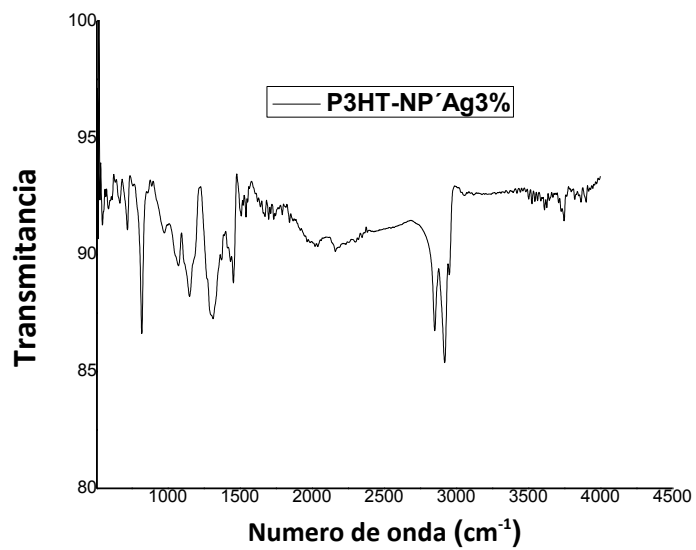


Gráfica 3.4.1 Número de onda vs Transmitancia del P3HT

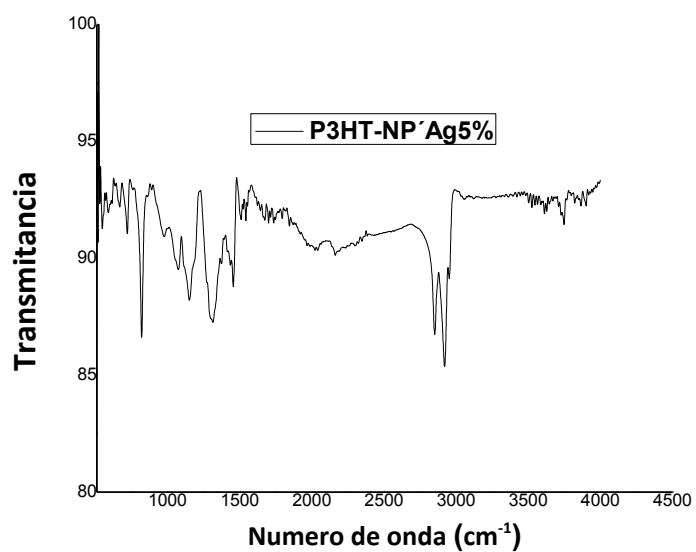
En este análisis se muestran las bandas vibracionales que concuerdan con la literatura, en 721 cm^{-1} se encuentra la vibración de balanceo de $(\text{CH}_2)_n$, la banda 816 cm^{-1} corresponde a la vibración aromática C-H fuera del plano de un anillo 2,3,5-trisustituido, también se identificaron los estiramientos del anillo de tiofeno, el simétrico a 1447 cm^{-1} y el asimétrico a 1510 cm^{-1} . También hay presencia de las deformaciones del metil 1373 cm^{-1} , así como el estiramiento en los enlaces C=O 1733 cm^{-1} y por último se muestran los estiramientos simétricos y asimétricos de $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ en el rango de $2855\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$.



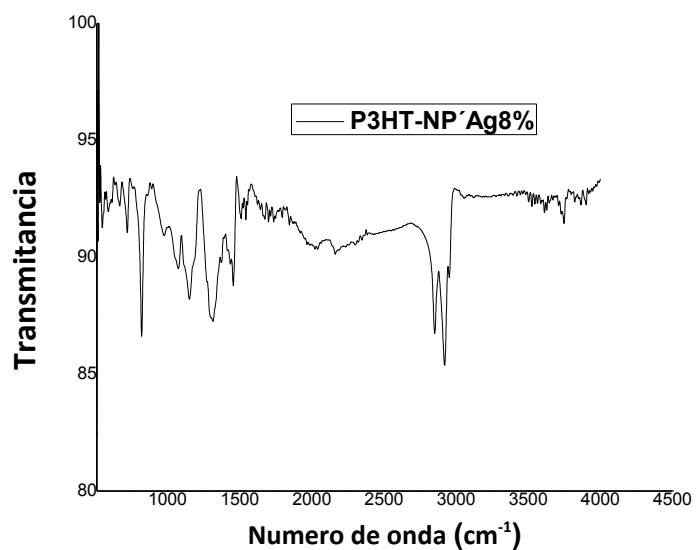
Gráfica 3.4.2 Número de onda vs Transmitancia de AgNPs



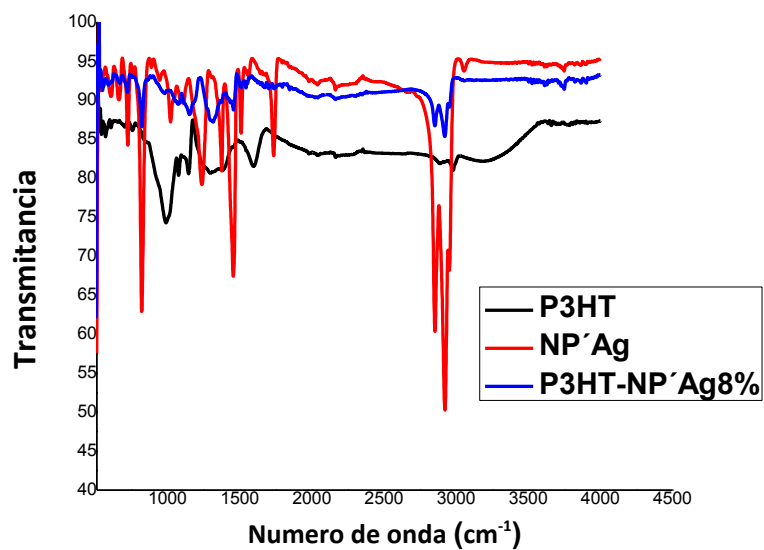
Gráfica 3.4.3 Número de onda vs Transmitancia de P3HT-AgNPs al 3% wt



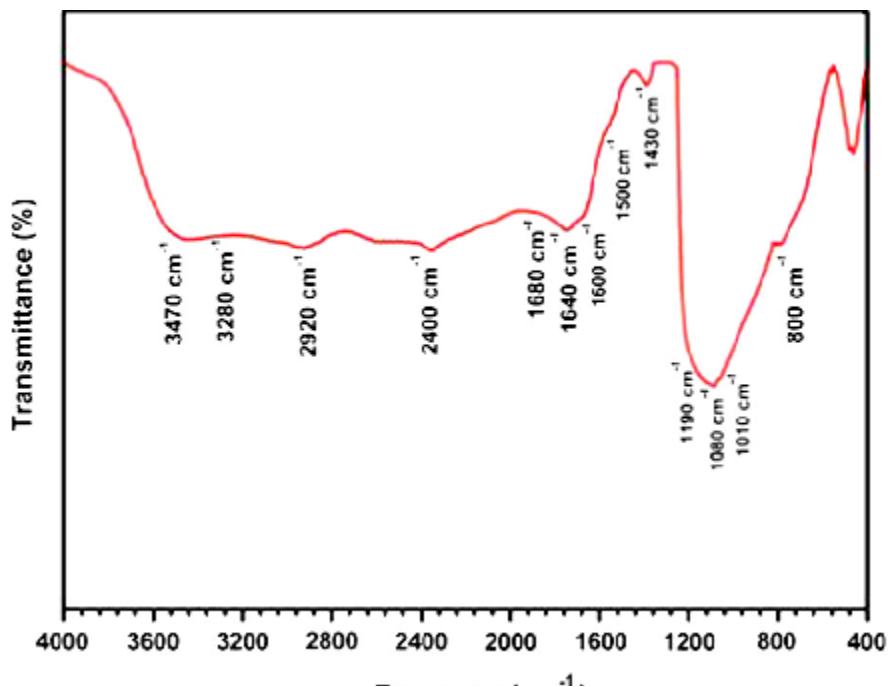
Gráfica 3.4.4 Número de onda vs Transmitancia de P3HT-AgNPs al 5% wt



Gráfica 3.4.5 Número de onda vs Transmitancia de P3HT-AgNPs al 8% wt



Gráfica 3.4.6 Número de onda vs Transmittancia de P3HT-AgNPs al 3%, 5% y 8% wt



Gráfica 3.4.7 Espectro FTIR para AgNPs

Al realizar el comparativo de los espectros de FT-IR se observaron las bandas de cada uno de los polímeros en el mismo orden de longitud variando la intensidad de

ellas, además de no presentar en ningún espectro la aparición de nuevas bandas 80 o modificación de alguna de ellas nos indica que no se generaron subproductos. En la siguiente tabla se muestra la asignación de las bandas de FT-IR correspondiente al P3HT

Tabla 3.4.1 Número de onda de la banda y su asignación

NÚMERO DE ONDA DE LA BANDA (cm-1)	ASIGNACIÓN
3050	$\nu(\text{=C-H})$ del tiofeno
2953	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2920	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2849	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1510	$\nu(\text{C} = \text{C})$ tiofeno estiramiento C=C fuera de fase
1453	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, CH2 tijera
1377	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ [3], estiramiento en fase C-S- C + contracción C-C
1240	Vibraciones wagging en cadena hidrocarbonada
1091	Presente en tiofeno Banda de deformación C-H en el plano de tiofeno
825	Vibraciones C-H fuera del plano del anillo tiofeno
720	(CH2) _n rock
1730	Acetona

La banda que aparece a 1730 cm^{-1} aproximadamente perteneciente al polímero sin nanopartículas, en el espectro IR del polímero P3HT, se debe al estiramiento C=O,

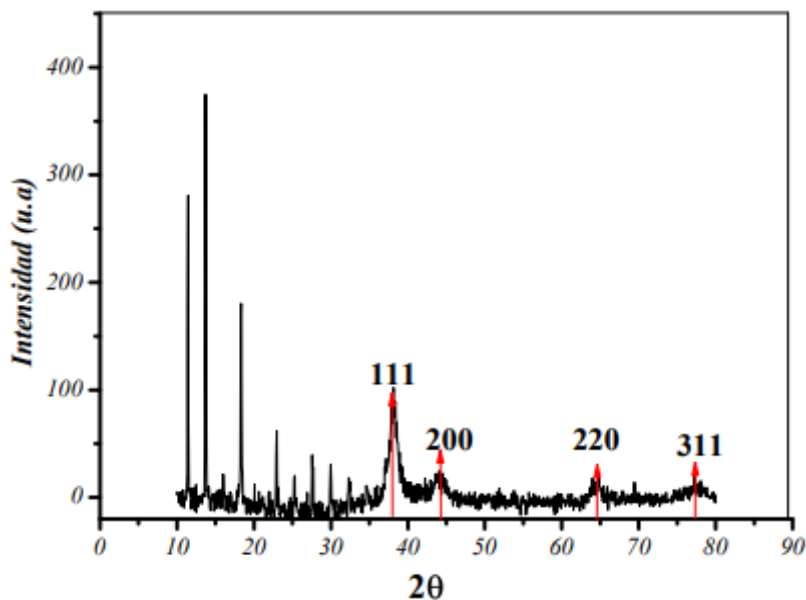
probablemente la muestra está contaminada con acetona, ya que fue uno de los disolventes con los cuales se realizaron lavados al polímero.

3.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (XRD) es una herramienta analítica que nos permite determinar la geometría tridimensional de materiales cristalinos. Implica el uso de radiaciones electromagnéticas, es decir, rayos X, para elaborar el espacio interatómico dentro de un cristal. Una propiedad común de todas las formas de onda, es la difracción, que se refiere al fenómeno de dispersión de ondas cuando pasan a través de una rendija o apertura estrecha, mientras que la extensión de la dispersión depende del tamaño de la rendija.

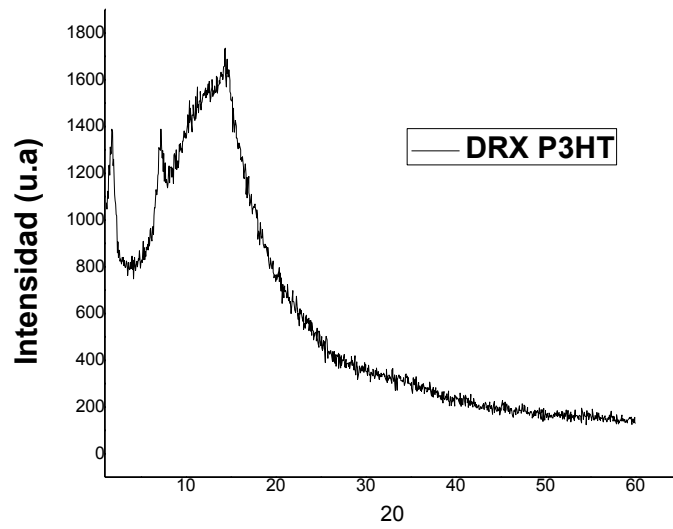
Cuando los rayos X viajan a través de una estructura cristalina, son difractados por las diversas capas atómicas o moleculares dentro de ese cristal. Estos rayos difractados sufren interferencias constructivas o destructivas. Después de la difracción, la intensidad de los rayos X se puede evaluar con precisión y, por lo tanto, se puede generar un patrón de difracción en forma de gráfico.

Ahora bien, en caso de interferencia destructiva, la intensidad del haz de rayos X es demasiado baja para generar un pico. Sin embargo, cuando la orientación del material de muestra es la adecuada, se produce una interferencia constructiva y se forma un pico. Estos datos gráficos brindan información sobre el espaciado entre planos del material que se investiga. Además, esta distancia es característicamente específica para cada elemento cristalino, lo que nos permite utilizar XRD para analizar la composición de una sustancia. (Rodríguez, 2020)



Gráfica 3.5.1 Patrón XRD del coloide de Ag preparado c) N-metil-2-pirrolidona

En el difractograma de rayos X de la figura x, se muestran cuatro picos de difracción en la posición angular a $2\theta = 38^\circ$, 44° , 65° y 78° , los cuales están indexados para los planos 111, 200, 220 y 311 respectivamente, y corresponden a los planos de difracción de la plata de estructura FCC (cúbica centrada en las caras). Las señales que se encuentran a ángulos inferiores a 40° en 2θ posiblemente correspondan al agente estabilizante de las nanopartículas. De acuerdo al difractograma se puede observar que el pico de difracción localizado en la posición angular a 38° presentó una mayor intensidad en comparación con los picos a 44° , 65° y 78° , indicando con ello que las nanopartículas de plata presentan un mayor acomodo de sus átomos en planos 111, y en base a lo reportado por Pal y colaboradores , se espera una mayor reactividad de las nanopartículas de plata, debido a que ésta es favorecida por planos con una alta densidad de átomos tales como el plano 111 (134) .



Gráfica 3.5.2 Difracción de Rayos X (DRX) del P3HT

En el difractograma se observa un incremento en la intensidad y definición del pico 2θ a 15.3° , aumentando así la cristalinidad.

CAPITULO 4 “CONCLUSIONES”

En esta tesis se reporta la síntesis *in situ* de poli (3-hexiltiofeno) vía oxidación directa con nanopartículas de plata. Se realizaron compósitos al 3%, 5% y 8% wt, mostrando una disminución de los rendimientos al incrementar la concentración de las nanopartículas, esto se debe que al tener en mayor concentración las nanopartículas de plata, estas se aglomeran, generando cúmulos y mala dispersión, también disminuyen los rendimientos al realizar lavados, los cuales se emplean para obtener el polímero soluble.

El estudio morfológico solo se realizó para el compósito al 8% ya que con las otras concentración se observaba completamente plana la muestra, esta muestra mostró una dispersión homogénea y parecida a la reportada por la literatura, también se incrustaciones más profunda en la matriz polimérica al igual que se apreció una topografía granular con presencia de algunos granos de figuras irregulares y esto se debe al tipo de síntesis realizada, (cabe comentar que las nanopartículas de plata fueron donadas por la colaboración con el Dr. José Luis Rivera perteneciente a la UPEMOR). Los espectros UV-vis mostraron la longitud de onda característica de una forma esférica para las AgNPs, en estado desdopado el P3HT mostro el máximo de banda $\pi-\pi^*$ en aproximadamente 2.45 eV. El aumento de la concentración de las nanopartículas de plata en los compósitos se pudo apreciar al afectar el máximo de absorción de la banda $\pi-\pi^*$.

Mediante la estrategia de la reacción “*in situ*” se cree que aumenta la conductividad, y dureza sin embargo en esta investigación no se pudo comprobar debido a diversos factores como la pandemia y al deterioro de equipos.

La caracterización del P3HT mediante espectroscopía por transformada de Fourier (FTIR) demostró las bandas características que identificaron los estiramientos del anillo de tiofeno, el simétrico a 1447 cm^{-1} y el asimétrico a 1510 cm^{-1} y otras más, mientras que de las AgNPs proporcionó un pico de transmisión amplio y elevado a 3248 cm^{-1} , que indica la presencia de la AgNPs en su forma esférica, por otra parte, los compósitos mostraron interacciones de estas bandas lo que significa la

presencia de una mezcla física (compósito), con la microscopía electrónica de barrido (SEM) se corrobora las interacciones entre los 2 componentes de la mezcla y se observa que la matriz pertenece al polímero. En la difracción de rayos X (XRD) se observan picos homogéneos que indican fases cristalinas (esto es ordenamientos regulares de los átomos de las moléculas) y con espectroscopía de absorción UV-vis se observa que la morfología de las AgNPs es esférica y que la banda del P3HT se reduce cuando se presenta en la fase de mezcla.

TRABAJO FUTURO

Con los resultados de la evaluación de algunas propiedades fisicoquímicas de los compósitos de poli(3-hexiltiofeno) con las nanopartículas de plata, obtenidas de las síntesis *in situ*, se puede aplicar estos compósitos, como: recubrimientos para músculos artificiales ya que las nanopartículas al tener un carácter antimicrobiano y al mismo tiempo aumentar las capacidades de conducción de la matriz polimérica generaría una nueva alternativa de aplicación.

Sintetizar las Nanopartículas de plata a partir de fibra de coco y emplearlas directamente con polímero conductor posiblemente se optimiza el proceso de polimerización.

Los compósitos se pueden emplear para la obtención de dispositivos electrocrómicos o como detectores de aguas residuales.

Emplear diferentes formas de AgNPs modificaría los resultados de las caracterizaciones de los compósitos.

Los autores esperan que esta revisión estimule el desarrollo de polímeros conductores junto con nuevos sistemas para su preparación.

BIBLIOGRAFÍA

- Agbolaghia, S. (2017). A comprehensive review on poly(3-alkylthiophene)-based crystalline structures, protocols and electronic applications. *ELSEVIER*.
- Ansari, M. A. (2018). Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): improvement of regioregularity and energy band gap. *Royal Society of Chemistry*.
- Ashcroft, N. W. (1976). Solid State Physics. *Saunders*.
- Askeland, R. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Missouri: PWS.
- Boudouris, B. W. (2012). Organic Electronic Devices. Purdue University, Indiana.
- Bozzano, M. I. (2016). MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES . Universidad Nacional de Cuyo, Argentina.
- Cardoso, P. C. (2016). Nanopartículas de plata: obtención, utilización como antimicrobiano e impacto en el área de la salud. *Hosp. Niños*, 19-28.
- Choy, M. (2016). POLÍMEROS CONDUCTORES COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA EN LA PROTECCIÓN DE NUESTRO AMBIENTE. *Departamento de Química, Universidad de los Andes*, 8-10.
- Ghiuță I., C. D. (2020). Silver nanoparticles for delivery purposes. *Transilvania University of Brasov*, 347-371.
- J. Grothe, S. K. (2012). Nanocomposites and Hybrid Materials,. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*,, 177-209.
- J. Grothe, S. K. (2012). Polymer Science: A Comprehensive Reference,. *Elsevier*,, 177-209.
- MALATHI, S. M. (2016). SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYTHIOPHENE NANOFIBERS. *sadgurupublications*, 364.

- METTLER TOLEDO. (2021). Espectroscopía ultravioleta-visible: conceptos básicos. Columbus, Ohio, U.S.A.
- Moreno, M. S. (OCTUBRE de 2017). NANOPARTÍCULAS DE PLATA: PREPARACIÓN, . *MÓDULO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA*.
- Otero, T. F. (2003). POLÍMEROS CONDUCTORES: SINTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS. *Revista Iberoamericana de Polímeros* , 37.
- Padilla, J. A. (2007). Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y sus aplicaciones electrocatalíticas. *Universitat d'Alacant*, 10-12.
- Peng, Y.-Y. (2020). *Nature and molecular structure of polymers*. Edmonton, AB, Canada: Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta,.
- RÍOS, E. G. (1978). *Química inorgánica*. Barcelona: Reverté.
- Rodriguez, D. (Octubre de 2020). *Difracción de rayos X (XRD)*. Obtenido de <https://espectrometria.com.mx/que-es-la-difraccion-de-rayos-x-xrd-y-por-que-es-tan-importante-para-la-industria/>
- Sadasivuni, K. K. (2020). *Polymers in electronics*. Qatar: UREP Grant.
- Scal. (2022). *Microscopía Electrónica de Barrido*. Obtenido de <https://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>
- Scientific, T. (2020). Conceptos básicos de FTIR. Massachusetts, Estados Unidos.
- Shirakawa, H. L. (1977). Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, 578.
- SLATER, J. C. (1959). BAND THEORY. *Journal of Physics and Chemistry Of Solids*, 21-25.

- SOLÍS, M. A. (2018). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES PARA SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS DUALES. *CIICA*, 31-32.
- Speight, J. G. (2019). *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes (Second Edition)*. Laramie, WY, United States: Gulf Professional Publishing.
- Taherian, R. (2019). The Theory of Electrical Conductivity. *Faculty of Chemical & Materials Engineering, Shahrood University of Technology*, 7-8.
- Vandesteeg, N. A. (2007). Synthesis and Characterization of Conducting Polymer Actuators. *MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY*, 18-34.
- Velasco, J. G. (2012). Polímeros Conductores. *Universidad Autónoma de Madrid*.
- Xi-Feng Zhang, L. Z.-G. (2016). Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *International Journal of Molecular Sciences*.
- Pal, S., Tak, Y., Song, J. "Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*". *APPL. ENVIRON. MICROBIOL.* 2007, Vol. 73.
- He, D., Hu, B., Yao, Q., Wang, K., Yu, S. (2009) "Large-Scale Synthesis of Flexible Free Standing SERS Substrates with High Sensitivity: Electrospun PVA Nanofibers Embedded with Controlled Alignment of Silver Nanoparticles". *American Chemical Society*. 3993-4002.
- LIN, J.-Y., HSUEH, Y.-L., HUANG, J.-J. & WU, J.-R. 2015. Effect of silver nitrate concentration of silver nanowires synthesized using a polyol method and their application as transparent conductive films. *Thin Solid Films*, 584, 243-247

DRA. LOYDA ALBAÑIL SÁNCHEZ
DR. JOSÉ ABRAHAM RIVERA JAIMES
DRA. CARMEN HENEFF GARCÍA ESCOBAR
DRA. NADIA LARA RUÍZ
DRA. FERNANDA MORALES GUZMÁN
P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**
Titulado: **Síntesis in situ de Poli(3-hexiltiofeno) con Nanopartículas de plata y su caracterización fisicoquímica.**

Que presenta (el) o (la) **C. LILIANA GUATEMALA LARA.** De la **LICENCIATURA en INGENIERÍA QUÍMICA**

ATENTAMENTE
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQel
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DRA. LOYDA ALBAÑIL SÁNCHEZ	
	DR. JOSÉ ABRAHAM RIVERA JAIMES	
	DRA. CARMEN HENEFF GARCÍA ESCOBAR	
	DRA. NADIA LARA RUÍZ	
	DRA. FERNANDA MORALES GUZMÁN	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209
Tel. (777) 329 70,00, Ext. 7039/ fcqei@uaem.mx

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

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2022-10-13 21:18:48 | Firmante

IwObpmcZuASWSySRadjWIAgctWgt8ogJ1RXv9x2nC+L/bBGWTEZmt/p0vhyWAXclVDrzFbdUXz1cyC5EgznNtROJ+/ngoV8i9QARq438yAUsvdOy6+TRfoEMIMn3yFGkEQ7Z4Xwr6lcrYZcZ2Vu3+RYtspeGnt0ewmPhemQjPmiYmU8oVA826coJwnGbjJk0YFFa8MGUVapjKF3m8cJMa+SIClh9diLC7E3PiBM7HMun0D3h4MaqdPb3/PtE2DELhuPs/haLr2Xa
zulssSMuBfNUeypVFkm8NFuYgfzBhYZBFwify8tbl+t7dD9uzi+eXd7FNu9h4+sH2t8QZkWcA==

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

[g9jKoybN7](#)



<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/nVKJHMTNilhxj1v8kJU0wCZSplvnwKh>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

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

NADIA LARA RUIZ | Fecha:2022-11-07 11:04:04 | Firmante

InTsQet3gDgkDnp+bwjsucCx5rC+YtGe2zp9ze81PoQzIEJLXXCNJAIEadbmmxLhMT44joJyYIBKI67RVt2RF+1/Q2SI6PqeRjk7utqn+5U86D/vbccq684SUO438MZA2g2ApTSLGWDfhs60WM8oGvTpp4eQWkt0BjjAocThczWEo2dXkJP0tAOCOm84Tz3dGKYUJBDzVUe0iO8cy7mUFzLYP/slggxRZ0JGYILsOItAu+I4Yei8wu5yWwcfEM0DL9cNFLgqvHwsjzb9Mq4ucApPQ1N.JXH4nHPJdwJuVsqtMRVUFUuAuUXP49E/qkiUkw8xmzhXhhNYHazPimKzhZAA==

CARMEN HENEFF GARCIA ESCOBAR | Fecha:2022-11-11 08:18:56 | Firmante

p4e5rt8TYqCLctpAA9FQ5BTS76iwPKYHtYkqM4zxc+yU+pTM++ZHg8cFvDp2iY4BduaSH+qalULp4nJduzlHlOCICYW6s6+Z/UFs/ZuWdKUCdZnpuzXyVr3I5x8K5g837nycVceFCCPZpltPsOsK8qBcZhmwpXN91f7njVjW8e7KPeD13/dPmYalwfpOGlhylyxhBj2CEyLJfjQx8RoilM+ky21JiUf+Kx21Vvgd7tmkvpwRlCasnc/IeO3VnCVmu8QSe4/BZtCxYcsrzQOowJxsUBTnGHYKHuiY/D0x8c7Pj+it48/1yO4M1H1mYJGC1hKKA9cWdC4FvYho/cg==

FERNANDA MORALES GUZMAN | Fecha:2022-11-11 13:02:53 | Firmante

n3++nwQGoT5udl61QMulllGMykNZ1Ypx4aLmaSFgFPjYrK0SGq8bon4bxTtuwwo2pX1S6twEs9fpOfolrs1nt4gBE2wHcConPRcdA3C0q2ReCO4WpIIS/o6ME3IPEfRq3f7W+3aa2+Zgw5dR2uTninkhz88/f2zjVg5gXJliu60FXCEbf8/GilgMVl2lJpFOP97c0S6SImiZ5hxYwOUSd5uu9nOtnAq25+Fy8Wh0MfQjloSaBE5AKDPsOCdeZ+vSibxW2cgfFyLkKLgMLQqPt e/dfNdMDwHeSUzjtjw/TrLOddXDa5fUxHdxkuN0K7mLh7IUWZ0KqAhj5go2dczUNaA==

JOSE ABRAHAM RIVERA JAIMES | Fecha:2022-11-14 23:19:59 | Firmante

tgytWD8fP02olSJH5QeSDpHYp6ZaHfv+ctkcybhoaFgW4ndsZcj7NXAr+p3qNhtPO84yoqIPLeh5yZS7sBeuimDw7yUDcvXBzHfwfG74yvEzWizXrAibhB3Y4mJj8UMMND6Yuw8R8FOXb8bHSG1oSP2SY2WJk/KGAOemq5sdnLbswwD8TuBnFN5UhrK/22c/hqBUza7mi2wHAKYJQ1auppaSb7y1g12eEqslxGbm6uRfE4cptBdxLkpwKUYIVtslQjdh1c2gw6XrnU3dSM6sxBTW7GHK3oUeS8T3TDgWwzVrq2/sF4PHPLKMan8XMhXsgA3NGloUyS+1aKrCw==

LOYDA ALBAÑIL SANCHEZ | Fecha:2022-11-15 11:14:44 | Firmante

UoN8RLgcHtNlt4c9xznzi+dq9XgllmJUNE2p2/1+QiUauWgIp76ajTQVUtmZugXwqO3igLUdcSoPq9jZxam4CgAM31THki3tzY7NGehN3tP9RcBMnAjLqLVNqyiv5+pHZRrKiLytm0Wo3SpzhyfgmmSYnHbBWoTvGZQDIhOG6QYHdcRZHgcrfZ63VqT2CzkaPKcSjripyK0wDg41BCFWV09gpOXw5F4/InZ3ejTwserFNXZ2OUKKw2wyWG+TpvVeqb61CwFzUjrl9lJSF3qF0rJDU1eHq39Epn5NevVpaEnLQqWqkhcoV1j7m1Vg444br4tOfXRbuVoEsLBIH61zcg==

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



wY9JOz5ka

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/ntmxelc3VRNBSyh9BWHBMTqNj3bM34C.J>

