

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



TESIS

**NANOCOMPÓSITOS DE PARTÍCULAS METÁLICAS Y CERÁMICAS
EN POLÍMEROS SEMICONDUCTORES**

POR

PAOLA GUADALUPE GÓMEZ LÓPEZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

OCTUBRE, 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**NANOCOMPÓSITOS DE PARTÍCULAS METÁLICAS Y CERÁMICAS
EN POLÍMEROS SEMICONDUCTORES**

POR

PAOLA GUADALUPE GÓMEZ LÓPEZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN,

OCTUBRE 2016


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

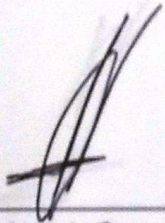
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis "Nanocompuestos de partículas metálicas y cerámicas en polímeros semiconductores" realizada por el alumno Paola Guadalupe Gómez López con número de matrícula 1246978 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de los Materiales.

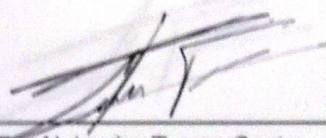
El comité de tesis



Dr. Virgilio A. González González
Asesor

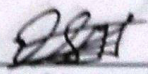


Dr. Marco Antonio Garza Navarro
Revisor

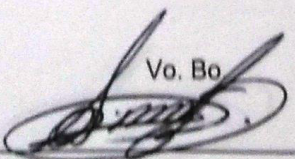


Dr. Alejandro Torres Castro
Revisor

Dr. Edgar Efraín Gauna González
Revisor



Dr. Daniel Sánchez Martínez
Revisor



Vo. Bo
Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Octubre de 2016

Dedicatoria

***Este trabajo y esfuerzo va dedicado a mis padres
Sanjuana López Vázquez y Rafael Gómez Garza
quien a través de los años han sabido
entregarme con su amor y ejemplo
lo necesario para crecer, madurar y
ser la mujer feliz que el día de hoy Yo soy.***

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 10 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 12 |
| 2. ANTECEDENTES | 15 |
| 2.1 Nanociencia y nanotecnología..... | 15 |
| 2.1.1 Introducción..... | 15 |
| 2.1.2 Materiales nanoestructurados..... | 17 |
| 2.2 Síntesis de nanopartículas..... | 19 |
| 2.2.1 Estabilización de nanopartículas | 22 |
| 2.3 Materiales nanoestructurados con Nanopartículas de plata | 23 |
| 2.3.1 La plata metal noble con actividad bactericida | 24 |
| 2.4 Polímeros semiconductores..... | 26 |
| 2.4.1 Condensación aldólica | 30 |
| 2.5 Magnetismo..... | 31 |
| 2.5.1 Fenómeno de magnetización..... | 35 |
| 2.5.2 Magnetismo en nanopartículas | 36 |
| 2.6 Actividad biológica | 37 |
| 2.6.1 Evaluación de la actividad biológica de AgNPs | 37 |
| 3. OBJETIVO E HIPÓTESIS..... | 38 |
| 3.1 Hipótesis | 38 |
| 3.2 Objetivo General | 38 |
| 3.3 Objetivos Específicos..... | 38 |
| 3.4 Objetivos de desarrollo | 39 |
| 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 40 |
| 4.1 Material utilizado | 40 |
| 4.2 Procesos de síntesis y banco de pruebas | 40 |
| 4.2.1 Síntesis de polímeros por condensación aldólica..... | 40 |
| 4.2.2 Síntesis de nanocompuestos PBT/Ag..... | 41 |
| 4.2.3 Nanocompuestos PBTe/Fe ₃ O ₄ | 43 |
| 4.2.3.1 Reacciones consecutivas | 43 |
| 4.2.3.2 Reacciones simultáneas | 45 |
| 4.3 Técnicas de caracterización empleadas..... | 46 |
| 4.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)..... | 47 |
| 4.3.2 Espectroscopia U.V.-vis..... | 47 |

| | | |
|---------|--|--------------------------------------|
| 4.3.3 | Fluorescencia | 48 |
| 4.3.4 | Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución | 48 |
| 4.3.5 | Microscopía electrónica de barrido | 48 |
| 4.3.6 | Difracción de Rayos X..... | 48 |
| 4.3.7 | Magnetometría | 49 |
| 5. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 50 |
| 5.1 | Introducción observaciones generales | 50 |
| 5.2 | Polímeros PBT y PBTe | 51 |
| 5.2.1 | Espectroscopia de infrarrojo | 51 |
| 5.2.2 | Difracción de rayos X..... | 53 |
| 5.2.3 | Microscopia electrónica de barrido | 54 |
| 5.2.4 | Espectroscopia U.V.-vis | 57 |
| 5.2.5 | Fluorescencia | 60 |
| 5.2.6 | Sobre el peso molecular | ¡Error! Marcador no definido. |
| 5.3 | Nanocompósitos de plata | 67 |
| 5.3.1 | Espectroscopia de infrarrojo | 67 |
| 5.3.2 | Difracción de Rayos X..... | 73 |
| 5.3.3 | Microscopia electrónica de transmisión. | 75 |
| 5.3.4 | Espectroscopia U.V.-vis. | 83 |
| 5.3.5 | Fluorescencia..... | 85 |
| 5.3.6 | Acción bactericida hacia la bacteria “Streptococcus mutans” | 89 |
| 5.4 | Nanocompósitos de Fe ₃ O ₄ | 91 |
| 5.4.1 | Espectroscopia de infrarrojo | 91 |
| 5.4.2 | Espectroscopia U.V.-vis. | 98 |
| 5.4.3 | Microscopia electrónica de transmisión..... | 101 |
| 5.4.3.1 | El compuesto conteniendo 25% de óxido de hierro..... | 101 |
| 5.4.3.2 | El compuesto conteniendo 15% de óxido de hierro..... | 108 |
| 5.4.3.3 | El compuesto conteniendo 10% óxido de hierro..... | 114 |
| 5.4.3.4 | El compuesto contenido 5% de óxido de hierro..... | 115 |
| 5.4.3.5 | El compuesto conteniendo 25% de óxido de hierro obtenido mediante reacciones simultáneas. | 120 |
| 5.4.4 | Espectroscopia de fluorescencia | 125 |
| 5.4.5 | Caracterización magnética | 130 |
| 5.4.5.1 | Histéresis a baja temperatura | 130 |
| 5.4.5.2 | Histéresis a altas temperaturas | 135 |
| 5.4.5.3 | Curvas ZFC y FC | 137 |

| | |
|---|-----|
| 5.4.5.4 Termo remanencia magnética | 140 |
| 5.4.6 Discusión final | 142 |
| 6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO..... | 145 |
| 6.1 Conclusiones..... | 145 |
| 6.2 Trabajo a futuro..... | 147 |
| 6.2.1 Generación de conocimiento | 147 |
| 6.2.2 Desarrollo tecnológico..... | 147 |
| 7. REFERENCIAS..... | 148 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 155 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 160 |
| ÍNDICE DE ESQUEMAS..... | 161 |
| Anexo A..... | 162 |
| Escalamiento de espectros obtenidos con ranura de salida diferente | 162 |
| Anexo B..... | 165 |
| Gráficas para el cálculo del ancho de banda prohibida en compósitos de plata..... | 165 |
| Anexo C | 170 |
| Imágenes de SEM de papel filtro con streptococcus mutans y sin nanocompósito de plata | 170 |
| - Papel filtro sin nanocompósito y con bacterias streptococcus mutans | 170 |
| - Papel filtro tratado con nanocompósito y nula o escasa población de bacterias streptococcus mutans..... | 173 |
| Anexo D | 176 |
| Magnetización, histéresis normalizadas | 176 |

RESUMEN

Los nanocompuestos de nanopartículas de metales cerámicos y metálicos en polímeros semiconductores y fluorescentes ha cobrado interés científico y tecnológico, debido a la multifuncionalidad que puede adquirir, destacando propiedades como: semiconducción, fluorescencia, electroluminiscencia, acción bactericida y al esclarecimiento de las interacciones físicas y químicas entre polímeros, generalmente de cadena rígida y planar (o casi planar) y las nanopartículas.

Aprovechando la estructura química, el proceso de síntesis y las propiedades optoelectrónicas del polímero de Claisen-Schmidt poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) o PBT, (sintetizado por primera vez en nuestro grupo), se desarrolló 2 procesos de síntesis de nanopartículas multifuncionales a base de nanopartículas de: 1) óxidos magnéticos, 2) plata con aplicaciones potenciales en imágenes de resonancia magnética nuclear, deposición controlada de medicamentos y sensores y actuadores basados en nanotecnología.

Para el desarrollo de los procesos de síntesis se consideró que la reacción de síntesis del PBT es catalizada en medio básico y que los óxidos de hierro como la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita (Fe_2O_3) se puede sintetizar como nanopartículas mediante co-precipitación en medio básico, preparando nanocompuestos de óxido de hierro en relaciones estequiométricas para formar magnetita mediante reacciones consecutivas. Así mismo, observando que las unidades estructurales terminales del PBT contienen el grupo funcional aldehído, el cual es un agente reductor, se desarrollaron los procedimientos de síntesis de nanopartículas de plata y oro a partir de sales las cuales son reducibles en condiciones suaves.

Aunado a lo anterior se consideró que los grupos funcionales cetónicos de las unidades repetitivas del polímero, pueden actuar como agentes estabilizadores de las nanopartículas.

Los materiales fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectroscopia de ultravioleta – visible (U.V.-Vis.), espectroscopia de fluorescencia (PS), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y difracción de rayos X (DRX), en el caso de las muestras de nanocompuestos con magnetita se caracterizaron mediante magnetometría de muestra vibrante y a los nanocompuestos de plata se les determinó su acción bactericida.

En todos los casos se obtuvieron satisfactoriamente nanocompuestos multifuncionales estables, encontrando que los nanocompuestos de magnetita muestran un comportamiento fluorescente-ferromagnético y los de plata acción bactericida.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad es cada vez más el interés de la comunidad científica por obtener y desarrollar materiales de tamaños que se encuentran a escalas nanométricas, ya que sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas, por mencionar algunas, son generalmente diferentes en comparación a los materiales estructurados a escalas microscópicas. Es por esto que el comportamiento y el desarrollo de materiales nanoestructurados están siendo muy estudiados, aprovechando así sus propiedades únicas en nuevas y variadas aplicaciones.

Dentro de los tipos de nanoestructuras que han sido motivo de muchos trabajos de investigación se encuentran las nanopartículas, cuyas dimensiones en un rango de 1 a 100 nm exhiben propiedades eléctricas y magnéticas extraordinarias, las cuales contribuyen a incrementar la versatilidad de estos materiales [1].

Es importante señalar que tales nanoestructuras no son termodinámicamente estables, por lo que comúnmente tienden a aglomerarse hasta alcanzar su mínimo de energía. Esto influye significativamente en sus propiedades finales, por lo tanto es conveniente aislarlas en matrices orgánicas o inorgánicas. Tal acción ha resultado en la obtención de diversos materiales nanocompuestos donde es posible aprovechar para determinadas aplicaciones, tanto las propiedades particulares de las nanopartículas como de la matriz en la cual se encuentran dispersas.

La síntesis de sistemas de nanopartículas magnéticas es actualmente una línea de investigación científica de gran relevancia, en virtud de sus aplicaciones potenciales.

Una de las áreas de estudio más importantes en este campo es el desarrollo de nanocompuestos magnéticos, debido a sus innumerables aplicaciones en la medicina y la electrónica. Reportes consultados muestran la posibilidad de utilizar núcleos de especies magnéticas recubiertos de polímero capaces de absorber o adsorber moléculas de medicamento para utilizarse en sistemas de entrega localizada de medicamento [2-5].

Una disciplina que ha despertado interés en la nanociencia es la biología a través del estudio de estructuras y procesos biológicos en la escala nanométrica, esta área es muy prometedora ya que uno de los principales objetivos es desarrollar procesos inspirados en la naturaleza para abordar problemas en medicina, biotecnología y farmacia.

Los materiales nanoestructurados han recibido especial atención por sus singulares propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y catalíticas [6]. En el área de biomedicina, hay dos características relevantes que los distingue de los demás materiales [7]: 1) Es posible diseñar nanoestructuras con mayor especificidad para alcanzar rápidamente objetivos deseados en el organismo, 2) la alta relación área/volumen característica de las nanoestructuras permite modificar su superficie con una mayor cantidad de moléculas activas y ofrece así una mayor exposición del material nanoestructurado ante el objetivo elegido.

Actualmente, con el auge de la nanotecnología se han desarrollado ciertos nanomateriales, en particular nanopartículas inorgánicas, que presentan un marcado efecto microbicida sobre una amplia variedad de microorganismos tales como virus, bacterias y hongos [8, 9]. La capacidad microbiana de las nanopartículas está vinculada a la naturaleza del material y a ciertas características intrínsecas de las mismas, como sus dimensiones nanométricas (lo cual les permite internarse con mayor facilidad dentro de los microorganismos) y la alta relación área/volumen. Entre las nanopartículas que

han demostrado tener propiedades microbidas las más importantes son las de plata, el óxido de zinc, cobre y óxidos de hierro.

En la literatura es posible encontrar diversas rutas de síntesis sugeridas para la estabilización y el control de la dispersión en el tamaño de partícula. Entre éstas destacan los métodos químicos suaves tales como los de microemulsión, poliol y co-precipitación, donde cada uno de ellos se caracteriza por utilizar surfactantes orgánicos y/o matrices poliméricas para el control de las dimensiones y morfología de las nanoestructuras resultantes.

Por todo esto, en el presente trabajo de investigación se expondrá la síntesis de nanocompuestos de plata y óxido de hierro en un polímero semiconductor, así como las características de estos materiales que los colocan como materiales nanocompuestos multifuncionales.

2. ANTECEDENTES

2.1 Nanociencia y nanotecnología

2.1.1 Introducción

Durante las últimas dos décadas, términos como nanotecnología, nanociencia, nanopartículas, nanomateriales o nanoestructuras han cobrado una más que notable relevancia. Esto se debe a que la nanotecnología, junto con la biotecnología y la tecnología de la información se han convertido en áreas prioritarias en el desarrollo científico y tecnológico actual. Nanociencia y Nanotecnología, ciencia básica y ciencia aplicada respectivamente, tienen su fundamento en el estudio de los fenómenos ocurridos a escala nanométrica y en los llamados nanomateriales, constituyendo un nuevo dominio científico que ha surgido para el diseño, fabricación y aplicación de nuevas estructuras o materiales. Mediante esta nueva ciencia se puede comprender desde un punto de vista fundamental la relación entre las propiedades físicas y/o químicas de los materiales y las dimensiones de los mismos [10-13].

La palabra “nanotecnología” es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nanoescala, esto es, a escala de longitud extremadamente pequeña denominada “nanómetro” y que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis, lo anterior nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman, Premio Nóbel de Física en 1965.

La nanociencia consiste en el estudio de las propiedades de sistemas cuyos tamaños es de unos pocos de nanómetros (1-100 nm). Un nanómetro (nm) es

10^{-9} metros, alrededor de 10 átomos de hidrógeno. “Nano” es un prefijo griego que es empleado en Física para designar una mil millonésima partes de una unidad. Un átomo es más pequeño que un nanómetro, pero una molécula puede ser mayor.

La nanociencia trata de comprender qué pasa a estas escalas, y la nanotecnología busca conseguir manipular y controlar sistemas de estas dimensiones. Ambos campos de las ciencias aplicadas están dedicados al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas (nanomateriales). Una dimensión de 100 nanómetros constituye un límite importante en la Nanotecnología, porque bajo este valor se pueden observar nuevas propiedades en la materia, explicables no mediante la mecánica clásica, sino por la física cuántica.

La nanotecnología se caracteriza por ser un campo esencialmente multidisciplinar unificado exclusivamente por la escala de la materia con la que trabaja. Para conocer el potencial de esta tecnología, es clave tener en cuenta que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, se comportan de manera diferente en sistemas de nanopartículas que en los mismos materiales cuando están constituidos por partículas a mayor escala [14].

De acuerdo con el número de dimensiones que se encuentren en la escala nanométrica, estos materiales se pueden clasificar en cuatro tipos como se muestra en la figura 1: a) materiales de dimensión cero (las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico, a esta corresponden las nanopartículas), b) de una dimensión (teniendo una longitud variable, conservan una sola dimensión en el régimen de los nanómetros, como es el caso de nanoalambres y nanotubos), c) de dos dimensiones (con áreas de tamaño indefinido, mantiene

su espesor en el orden de 1 a 100 nm, como en el caso de las películas delgadas), d) de tres dimensiones (formados por unidades nanométricas).

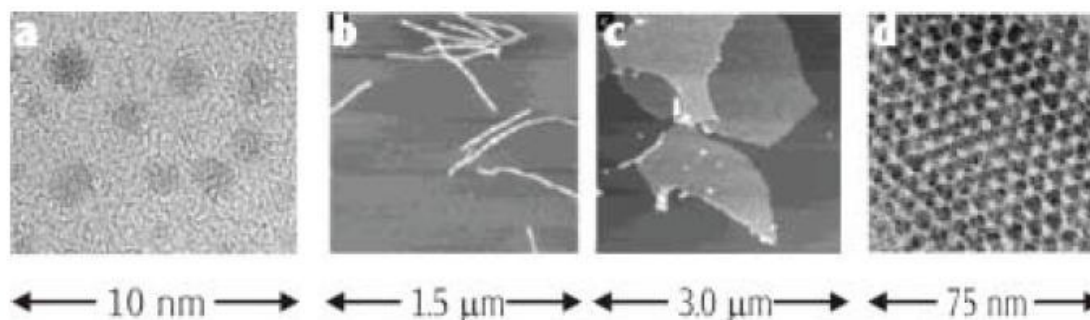


Figura 1. Clasificación de nanomateriales: a) 0-D, nanopartículas de Au, b) 1-D, fibras poliméricas, c) 2-D, películas poliméricas y d) 3-D, estructura obtenida por autoensamblaje de nanopartículas de Au.

2.1.2 Materiales nanoestructurados

Los nanomateriales son una nueva clase de materiales (ya sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o bien, una combinación de estos), en donde, una de sus dimensiones es inferior a 100 nm. Estos representan una transición entre moléculas y átomos, y un sólido en bulto.

Una de las principales metas que tiene la nanociencia es la síntesis de materiales nanoestructurados multifuncionales. Lo anterior como una consecuencia de que los materiales convencionales (metales, cerámicos y plásticos), no pueden cumplir con las exigencias de las nuevas tecnologías que buscan resolver una gran diversidad de problemáticas, principalmente en materia de energía que aquejan o deterioran de manera progresiva nuestro medio ambiente [15]. La búsqueda de materiales multifuncionales por parte de la comunidad científica, ha llevado al perfeccionamiento del proceso de combinar dos o más materiales con la finalidad de obtener nuevas propiedades. Entre los ejemplos más comunes tenemos a los materiales poliméricos que han sido reforzados con fibras inorgánicas, esto con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas, este tipo de materiales tienen una gran aplicación hoy en día principalmente en la construcción de vehículos ligeros y artículos para el

deporte. Para estos polímeros reforzados, por lo general las fibras inorgánicas son de un tamaño que pueden llegar a ser del orden de micrómetros, por lo que en la mayoría de los casos el material resultante se observa a la resolución del ojo humano como un material heterogéneo [16]. La disminución del tamaño de las fibras inorgánicas dispersas en el material polimérico, se traduce en un mejor reforzamiento de las propiedades mecánicas, esto se refleja a nivel macroscópico en la obtención de un material más homogéneo. Hoy en día es posible combinar materiales en donde la fase dispersa tenga un tamaño promedio del orden de los nanómetros, generándose con esto una gran familia de materiales compuestos nanoestructurados. Cuando los materiales a combinar, al menos uno de ellos es orgánico y el resto inorgánico o viceversa, a este nuevo material se le nombra como material híbrido. Por lo general, es la matriz la que es de tipo orgánico y la fase dispersa es la parte inorgánica [10]. Esta fase dispersa puede tener forma de partícula, fibras, laminillas, etc.

Los materiales híbridos se pueden dividir en dos categorías dependiendo de las posibles interacciones que existan entre el material orgánico y el inorgánico. Los materiales híbridos de clase I son aquellos que muestran interacciones del tipo de Fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas, mientras que los materiales híbridos de clase II son aquellos en los cuales además de presentarse las fuerzas de interacción que caracterizan a los de clase I también se presentan interacciones de tipo covalente entre ambos materiales [17].

Cuatro son las principales clases en las que en general son clasificados los nanomateriales: 1) Materiales de base carbón: con formas esféricas, elipsoidales o tubulares; los fullerenos esféricos son a veces denominados *buckyballs*, mientras que los cilíndrico-tubulares como *nanotubos*; sus propiedades fundamentales son su reducido peso y su mayor dureza, elasticidad y conductividad eléctrica, entre otras. 2) Materiales de base metálica: pueden ser *quantum dots* (puntos cuánticos o transistores de un solo electrón) o

nanopartículas de oro, plata o de metales reactivos como el dióxido de titanio, entre otras. 3) Dendrímeros: polímeros nanométricos construidos a modo de árbol en el que las ramas crecen a partir de otras y así sucesivamente; las terminaciones de cada cadena de ramas pueden diseñarse para ejecutar funciones químicas específicas –una propiedad útil para los procesos catalíticos– además, dado que tienen cavidades internas, su uso médico para la “entrega de droga” es factible (lo mismo sucede con el caso de algunas estructuras de carbón y metálicas). 4) Compósitos: combinan ciertas nanopartículas con otras o con materiales de mayor dimensión; el caso de arcillas nanoestructuradas es un ejemplo de uso extendido para la fabricación de diversos productos.

2.2 Síntesis de nanopartículas

Las técnicas por las cuales se pueden fabricar materiales nanoestructurados son comúnmente agrupadas por el estado del medio de crecimiento, esto es: crecimiento en fase vapor y líquida, formación en fase sólida y crecimiento híbrido, y del tipo de nanoestructuras resultantes.

Una manera más general de agrupar las técnicas mediante las cuales se obtienen nanoestructuras se basa en el tipo de precursor empleado para la síntesis de un producto a un nivel determinado. Estos enfoques son llamados arriba-abajo (*top-down*), esto significa que se parte de un nivel mayor al nanométrico para llegar a él, y abajo-arriba (*bottom-up*), partiendo del nivel atómico para construir un material nanoestructurado.

Además de la diferencia en cuanto al punto de partida, las estructuras físicas y químicas de las estructuras resultantes son notablemente distintas. Por una parte los materiales fabricados por el método “*top-down*” presentan imperfecciones superficiales que son el resultado de esfuerzos internos en las estructuras nanométricas producidas a partir de niveles mayores, dado el rompimiento y disociaciones inherentes al proceso, lo que tiene un impacto

significativo en las propiedades físicas y químicas de la mencionada superficie. Sin embargo, el método “*bottom-up*”, permite la obtención de nanoestructuras con menos defectos, mayor homogeneidad en cuanto a composición química y mayor ordenamiento de corto y largo alcance.

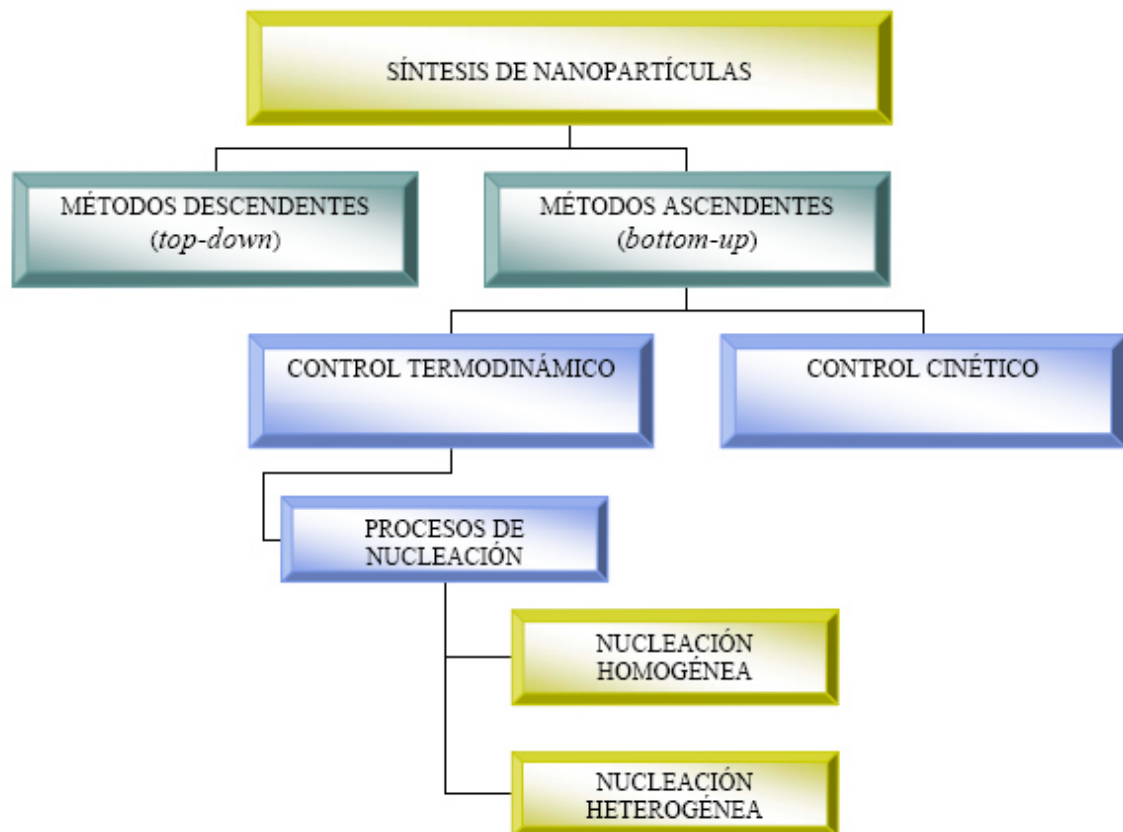
El crecimiento químico de materiales nanométricos en medios líquidos, involucra por lo general un proceso de precipitación de una fase sólida a partir de una disolución. Para un disolvente en particular, existe un límite de solubilidad del soluto, después de la cual se suscitará la formación y precipitación de una nueva fase como nanocristales [18]. En la formación de las nanopartículas, para que la nucleación ocurra, la solución debe de estar sobresaturada ya sea a través de la disolución del soluto a temperatura suficientemente alta para luego ser enfriada hasta que se produzca la sobresaturación, o mediante la adición de reactivos para producirla durante una reacción[19, 20]. El proceso de precipitación consta de las etapas de nucleación y crecimiento de partículas [21].

A pesar de que algunos métodos de síntesis de nanopartículas se conocen desde hace mucho tiempo [22-29], sólo recientemente se ha producido un incremento en el desarrollo de tales métodos, dedicados específicamente a la síntesis de nanopartículas para la construcción de dispositivos y nanoestructuras.

Un material formado por nanopartículas generalmente requiere que, además del tamaño nanoscópico de las partículas que lo componen, que estas tengan una distribución de tamaños preestablecidas, (generalmente angosta o incluso monodispersa), también una alta pureza química, cristalográfica y morfológica. Además es necesario asegurar la estabilidad de las nanopartículas que componen el material, evitando la aglomeración y coalescencia; en relación a esto último, es práctica común el añadir al material nanoestructurado un estabilizador que comúnmente se asocia a la superficie de las nanopartículas, evitando así su agregación.

En el esquema 1 se muestra una clasificación de diversas estrategias de síntesis desarrolladas [10]. Algunas como la litografía, la molienda o fricción, se incluyen dentro de los llamados métodos descendentes (*top – down*). Sin embargo, las metodologías ascendentes (*bottom – up*) son por mucho las más extendidas en la preparación de nanopartículas. Estas estrategias pueden, a su vez, seguir un enfoque de equilibrio. Los métodos que se incluyen en la aproximación termodinámica se fundamentan en generar una sobresaturación que conduce a procesos de nucleación y subsiguiente crecimiento. La nucleación puede ser homogénea o heterogénea.

Los métodos basados en nucleación homogénea pueden desarrollarse en medio líquido (como la síntesis coloidal por reducción de sales de metales nobles y la deposición electroquímica), gaseoso (síntesis en fase de vapor) o sólido (síntesis por segregación desde fase sólida). En todos ellos los fundamentos de nucleación y crecimiento son los mismos. En el caso de la nucleación heterogénea, tiene lugar la formación de una nueva fase sobre la superficie de otro material. Existen varios ejemplos de síntesis de nanopartículas por este mecanismo como la síntesis de nanopartículas de plata y oro sobre grafito pirolítico y de nanopartículas de níquel o de arseniuro de galio. Por lo que respecta a la aproximación cinética, la formación de nanopartículas se lleva a cabo limitando la cantidad de precursor disponible para el crecimiento o confinando el proceso en un espacio limitado, tal como ocurre en la síntesis en aerosol o la síntesis micelar.



Esquema 1. Métodos de síntesis de nanopartículas.

2.2.1 Estabilización de nanopartículas

Es importante mencionar que, las nanopartículas no son termodinámicamente estables debido a su gran área superficial [30], por lo cual usualmente se aglomeran para minimizar la superficie total o la energía interfacial del sistema.

La aglomeración de partículas o formación de agregados se debe principalmente a fuerzas de atracción de tipo van der Waals, las cuales deben de ser contrarrestadas a través de la promoción de fuerzas repulsivas inter-partículas, ya sea mediante dispersión por repulsión electrostática o por impedimento estérico [1].

La dispersión por repulsión electrostática resulta de las interacciones entre las partículas y un disolvente, gracias a la distribución desigual de cargas en la superficie de las partículas. Si estas fuerzas repulsivas sobrepasan las atractivas de tipo van der Waals inter-partículas, se logrará una estabilización electrostática. Este tipo de estabilización es generalmente útil en sistemas diluidos en medios acuosos o polares orgánicos. Cabe mencionar que tal dispersión es muy sensible a la concentración electrolítica, dado que un pequeño cambio en ella puede destruir la distribución de cargas establecidas para la estabilización, provocando aglomeración de partículas.

La estabilización mediante fuerzas estéricas sucede una vez que un surfactante, usualmente un ligante orgánico [30-33] o inorgánico [34-36], es adsorbido por la superficie de las partículas y sus cadenas se extienden e interactúan entre ellas dentro del solvente [20, 21]. Las interacciones entre las cadenas del ligante y el solvente incrementan la energía del sistema y por tanto producen una barrera energética para las interacciones inter-partículas.

2.3 Materiales nanoestructurados con Nanopartículas de plata

Las propiedades biomédicas de las nanopartículas de plata (AgNps) constituyen un campo de investigación de gran relevancia, la mayoría de las publicaciones al respecto se basan en las propiedades antimicrobianas de las AgNPs [37-45], aunque existen también estudios sobre sus propiedades antivirales, fungicidas o de cicatrización [46-55].

La mayoría de los métodos de síntesis química de AgNPs se basan en reacciones de reducción de sales metálicas de plata. La síntesis de nanopartículas en disolución requiere del empleo de métodos que permitan obtener un control preciso sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas para así obtener un conjunto de partículas con distribución de tamaños lo más angosta posible que presenten una propiedad determinada. En general, la

síntesis de nanopartículas metálicas en disolución se lleva a cabo mediante el empleo de los siguientes componentes: i) precursor metálico; ii) agente reductor; iii) agente estabilizante. El mecanismo de formación de las disoluciones coloidales a partir de la reducción de iones plata consta de dos etapas diferentes: nucleación y crecimiento (figura 2). El proceso de nucleación requiere una alta energía de activación mientras que el proceso de crecimiento requiere una baja energía de activación. El tamaño y la forma de las nanopartículas dependerá de las velocidades relativas de estos procesos que pueden ser controladas a través de la modificación de los parámetros de reacción (concentración, temperatura, pH, poder reductor, etc.) [18, 56, 57].

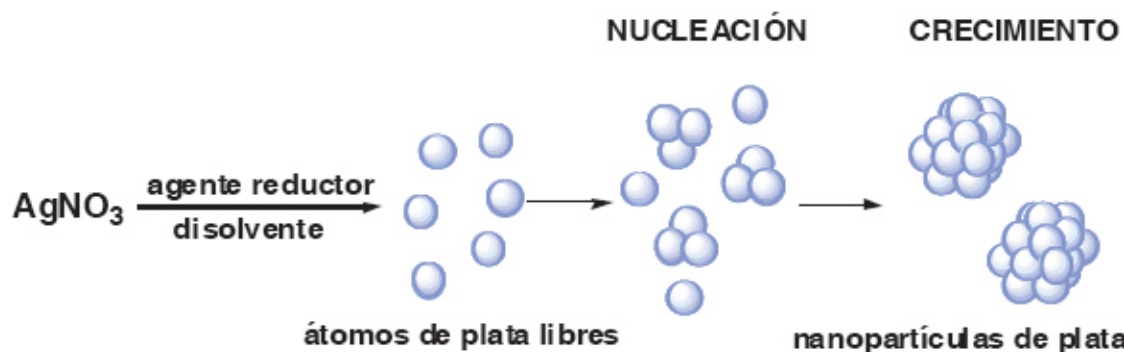


Figura 2. Mecanismo de formación de AgNPs a partir de reducción química en disolución de la sal AgNO_3

Aunque la síntesis y el estudio de propiedades de AgNPs poseen un gran interés, una de las vías de trabajo más importantes es la preparación de nuevos materiales basados en este metal. Para ello se han empleado multitud de matrices que estabilizan AgNPs y que permiten que estas mantengan o modifiquen sus propiedades como por ejemplo polímeros orgánicos o recubrimientos de sílice [58-65].

2.3.1 La plata metal noble con actividad bactericida

Existen antecedentes que se remontan a la época del Imperio Romano, donde se empleaba Ag para potabilizar el agua [66, 67] y en la actualidad ésta se sigue

utilizando en muchos dispositivos de purificación. En el siglo XIX se usaba AgNO_3 para permitir la epitelización y promover la cicatrización de heridas [67, 68]. En los años 40's, en pleno auge de la penicilina, se introdujo el uso de la Ag para el tratamiento de infecciones bacterianas [69, 70]. En los años 60's, Moyer introdujo el uso de AgNO_3 para el tratamiento de quemaduras [71]. Este investigador indicaba que la solución no interferiría en la proliferación del tejido epidérmico y poseía propiedades antibacterianas contra *S. aureus*, *P. aeruginosa* y *E. coli* [71]. En el año 1968, el AgNO_3 fue combinado con sulfamida para formar una crema sulfatizada de Ag, la cual sirve como agente antibacteriano contra *E. coli*, *S. aureus*, *Klebsiella spp*, *Pseudomonas spp*; también se probaron sus propiedades antifúngicas y antivirales [72].

En general, la preparación y la estabilización de nanopartículas metálicas se realizan a través de métodos físicos y químicos. En el caso de los métodos químicos, se utiliza la reducción química, técnicas electroquímicas y fotoquímicas, siendo la primera la estrategia más empleada en el caso de nanopartículas Ag [6], ya que se obtienen dispersiones coloidales estables de la forma y el tamaño deseados, tanto en medio acuoso como orgánico [73-76]. Por otra parte, la capacidad microbicida de las nanopartículas de Ag se ha evaluado en una amplia variedad de microorganismos [77-83].

Una de las características que hace más atractivo la aplicación de nanopartículas de Ag es la baja probabilidad de desarrollo de resistencia por parte de los microorganismos en comparación con los antibióticos [9]. Por tal motivo, se ha propuesto implementar el uso de las nanopartículas de Ag sobre distintos dispositivos de uso médico. Una de las estrategias, es la modificación de superficies de dispositivos para inhibir la formación de biofilm bacteriano con nanopartículas de Ag. Esta estrategia ya ha empezado a implementarse sobre catéteres [84], válvulas [85], vendas [86], cremas tópicas [87], también en pinturas [88] y textiles [89, 90].

El efecto bactericida de las AgNPs se conoce desde hace tiempo pero el mecanismo de acción de las mismas se ha estudiado recientemente, por ejemplo, el modo de interacción posible entre las AgNPs y diferentes bacterias gram-negativas ha sido estudiado en profundidad empleando la técnica High Angle Annular Dark Field (HAADF) Scanning Electron Transmission Microscopy (STEM) que permite observar las imágenes a escala nanométrica y con alto contraste [79]. En este estudio se ha observado un efecto bactericida muy fuerte cuando las AgNPs poseen un tamaño entre 1 y 10 nm.

2.4 Polímeros semiconductores

La evolución de los materiales poliméricos ha representado un avance sumamente significativo en los últimos años, siendo esto substancialmente cierto en el relativamente reciente campo de los polímeros semiconductores.

En el año 1977 se dio a conocer un importante descubrimiento en el campo de los materiales orgánicos: la capacidad de los polímeros (polímeros conjugados) para conducir la electricidad [91, 92]. Por este hallazgo los investigadores Alan J. Heeger de la Universidad de California, Alan G. Mac Diarmid de la Universidad de Pennsylvania, y Hideki Shirakawa de la Universidad de Tsukuba fueron galardonados con el premio Nobel de Química en el año 2000 (investigación de compuestos orgánicos, poli-acetileno). Los polímeros orgánicos, que siempre habían sido considerados como aislantes de la electricidad, surgieron como materiales con propiedades muy interesantes debido a que combinan características de los plásticos convencionales con la capacidad de los semiconductores para conducir electricidad. Desde entonces han surgido numerosos ejemplos de polímeros conjugados semiconductores entre los que se pueden destacar, por haber sido objeto de estudio, los basados en la estructura del politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poli(*p*-fenileno) (PPP), poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV) y poli(*p*-fenilenetileno) (PPE) (figura 3) [93].

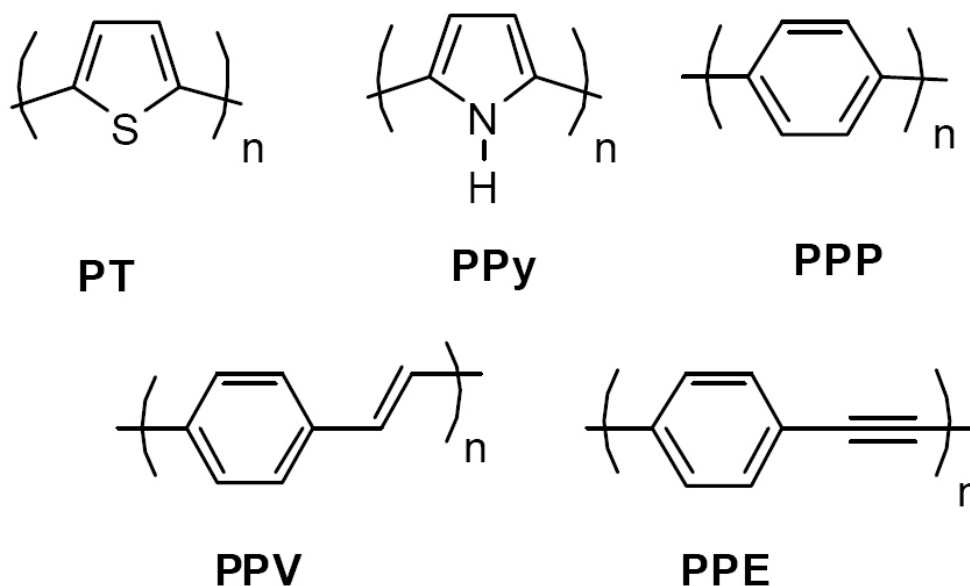


Figura 3. Estructura de algunos de los polímeros conjugados semiconductores más representativos.

Por otro lado la química orgánica ofrece una enorme versatilidad en cuanto a la posibilidad de diseñar y sintetizar nuevos materiales con propiedades específicas y optimizadas para cada aplicación. Con la ayuda de esta herramienta, las estructuras de los polímeros conjugados han sido modificadas mediante la incorporación de distintos grupos funcionales o unidades de interés con el fin de obtener materiales para una aplicación específica. Todo ello ha posibilitado que los polímeros conjugados encuentren aplicaciones en tareas tan diversas como sensores, transistores, agentes para la corrosión, dispositivos fotovoltaicos, etc.

Los polímeros y oligómeros conjugados son especies orgánicas que presentan una estructura rígida constituida por dobles o triples enlaces alternados. El solapamiento de los orbitales π , permite obtener una elevada deslocalización continua de electrones en su cadena principal, lo cual les confiere propiedades electrónicas y ópticas inusuales que pueden aprovecharse en la construcción de materiales electroluminiscentes [94]. Los sistemas conjugados $-\pi$ combinan las propiedades de los materiales semiconductores cristalinos inorgánicos (ej.

germanio, silicio, galio/arsénico) con la ventaja que tienen los plásticos de poder ser moldeados y procesados para recubrir grandes superficies, hecho que permite la fabricación de paneles luminosos a bajos precios y útiles en la fabricación de pantallas de TV, etc.

Los polímeros orgánicos que dentro de su estructura química presentan insaturaciones alternadas se denominan polímeros orgánicos conjugados. Estos materiales poseen anchos de banda en el rango de 1 a 4 eV, permitiendo excitaciones ópticas estables y movilidad de portadores de carga. Estas propiedades los vuelven polímeros conductores o semiconductores. Asimismo, el fenómeno de luminiscencia se puede definir como un proceso en el cual los electrones de valencia de un determinado material, son promovidos a niveles superiores como resultado de una excitación electrónica, y después a su regreso a un estado basal ocurre un proceso de emisión en alguna de las regiones del espectro visible.

Los polímeros conjugados son semiconductores debido a que sus electrones π se encuentran deslocalizados a lo largo de la cadena como una nube de electrones, esta nube se presenta por el traslape de orbitales p_z (figura 4). Si en una cadena conjugada se presentan elementos aromáticos, la deslocalización continúa a través de ellos, debido a que también presenta una deslocalización llamada resonancia (figura 5). La diferencia entre el mecanismo de conducción en semiconductores o conductores inorgánicos tradicionales con el de los polímeros conjugados radica en que la formación de cargas positivas o negativas en un polímero conjugado se asocia a una deformación local de la geometría de la molécula [95, 96].

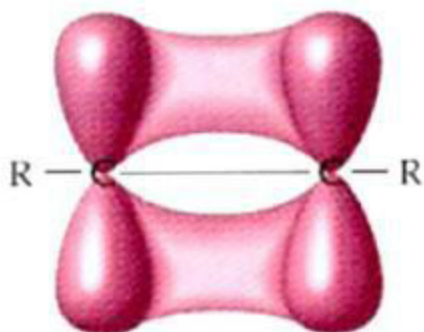


Figura 4. El traslape de orbitales p_z produce deslocalización de electrones π , se conocen así porque resultan de enlaces π .

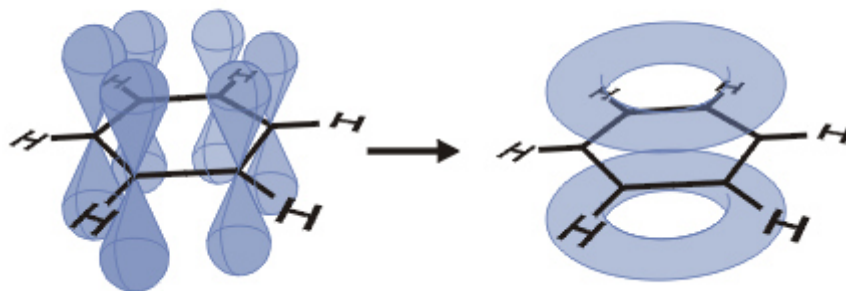


Figura 5. Traslape de orbitales p_z en compuestos aromáticos

Un material semiconductor es aquel que posee una estructura de bandas en la cual, la banda de valencia y la banda de conducción, se encuentran separadas por un intervalo energético denominado *banda prohibida* (E_g). Debido a que el *band gap* es relativamente pequeño, los electrones pueden pasar con cierta facilidad de la banda de valencia a la banda de conducción. Los intervalos de conductividad para materiales aislantes, semiconductores y conductores se muestran en la figura 6. Este fenómeno existe de igual manera en los polímeros orgánicos conjugados cuando las bandas de valencia y conducción están lo suficientemente cerca [97]

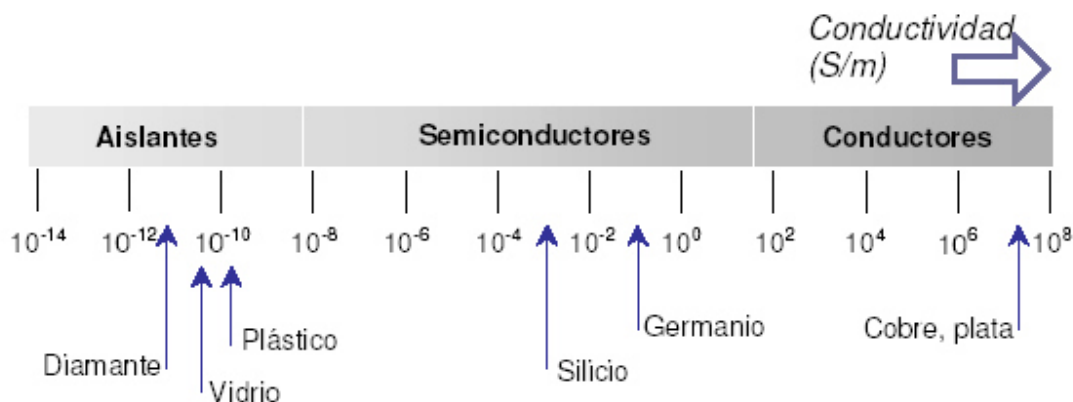
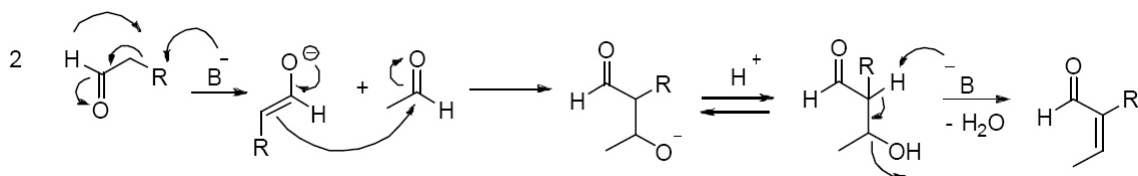


Figura 6. Valores de conductividad para materiales

2.4.1 Condensación aldólica

El nombre de condensación aldólica fue introducido por Wurtz A., quien preparó el β -hidroxialdehído del acetaldehído en 1872. La reacción de condensación aldólica es una reacción de síntesis orgánica de gran importancia a nivel industrial debido a sus condiciones de reacción y la obtención de aldehídos α,β -insaturados, especies que son fotoactivas y precursoras para la síntesis de moléculas sencillas y macromoléculas.

La condensación aldólica [98] (Esquema 2), es una reacción que sucede entre una especie que en su estructura química tenga hidrógenos en posición α respecto a un grupo desprotector (cetonas, alquenos etc.) y otra especie con un centro cargado positivamente (aldehídos y cetonas). Esta reacción puede ser catalizada en medio ácido o básico para dar lugar a la formación de un ión enolato el cual será el atacante al centro deficiente de electrones (carbono carbonílico). El producto resultante es un compuesto β -hidroxicarbonílico, tal como un aldehído o una cetona α,β -insaturada, ya que la deshidratación produce un compuesto conjugado. Si el producto tiene hidrógenos vecinos al doble enlace formado, estos son lábiles debido a la conjugación y por ende la reacción puede continuar, resultando así en una polimerización.



Esquema 2. Mecanismo de reacción de condensación aldólica

2.5 Magnetismo

El magnetismo es el resultado de las cargas en movimiento, existen dos movimientos electrónicos: el movimiento orbital del electrón, y su movimiento de *spín*, estos dos movimientos electrónicos son la fuente de los fenómenos magnéticos en los materiales [99, 100]. La manifestación más conocida del magnetismo son las fuerzas de atracción y repulsión entre materiales que se caracterizan por presentar un momento dipolar magnético. Los materiales en general presentan algún tipo de respuesta a un campo magnético externo (H). La respuesta de los materiales depende de su configuración electrónica, composición, estructura, forma y tamaño.

El momento magnético de un átomo es la suma neta de todos los momentos magnéticos de los electrones individuales, sin embargo por la tendencia de los dipolos magnéticos a oponerse entre ellos se reduce la energía neta. En un átomo los momentos magnéticos opuestos de algunos pares de electrones se cancelan entre ellos; un átomo con orbitales electrónicos o suborbitales electrónicos completamente llenos, el momento magnético se cancela y solo los átomos con orbitales electrónicos semi-llenos tienen un momento magnético. El momento magnético de un átomo y su campo magnético dependerá del número de electrones desapareados en su estructura electrónica.

De acuerdo a la naturaleza de la respuesta de los materiales a un campo magnético externo, las propiedades magnéticas de los materiales pueden ser clasificadas como [101]: 1) magnetismo de alta temperatura o 2) magnetismo de

baja temperatura. Es importante hacer notar que esta clasificación se basa en el grado de ordenamiento que las entidades denominadas momentos magnéticos son capaces de exhibir bajo condiciones específicas de temperatura e intensidad del campo magnético.

Dado que el ordenamiento de los momentos magnéticos debe conducir a una disminución en la entropía del sistema magnético, su equilibrio termodinámico solo puede ser alcanzado por debajo de cierta temperatura crítica, requiriendo una contribución energética que tiende a disminuir dicho ordenamiento. Cuando el ordenamiento de los momentos magnéticos no es termodinámicamente favorable y ocurre únicamente al aplicar un campo magnético externo, la respuesta del material puede clasificarse como magnetismo de alta temperatura.

Los materiales que exhiben este comportamiento son denominados materiales diamagnéticos, en ausencia de espines desapareados, la respuesta al campo aplicado se debe enteramente al momento angular orbital de los electrones, la cual es antiparalela al campo aplicado. Los materiales diamagnéticos son repelidos por un imán y sus átomos no tienen momentos dipolares magnéticos permanentes adquieren momentos dipolares inducidos cuando están situados dentro de un campo magnético externo. En un material diamagnético la magnetización se opone al campo aplicado. El fenómeno del diamagnetismo fue descubierto por Michael Faraday en 1845 cuando vio como un trozo de bismuto era repelido por un polo cualquiera de un imán, indicando que el campo externo del imán induce un dipolo magnético en el bismuto de sentido opuesto.

Los materiales denominados paramagnéticos carecen de orden magnético de largo alcance, aún y cuando se hallan compuestos de átomos o iones con momento magnético producto de espines desapareados, los cuales son capaces de alinearse de manera más o menos libres en el sentido del campo, en virtud de que las interacciones entre ellos mismos se limitan a sus vecinos más próximos [102, 103].

En un material paramagnético que no tiene aplicado un campo (H) los momentos dipolares atómicos están inicialmente orientados al azar en el espacio y su magnetización es cero, pero las direcciones al azar de los momentos dipolares provocan que la suma vectorial se anule. Cuando se aplica al material un campo magnético externo, los campos magnéticos atómicos se alinean en el sentido del campo magnético externo, apareciendo en el material un campo magnético global (campo magnético inducido), por lo que la suma vectorial de los momentos dipolares individuales ya no es cero. Los materiales paramagnéticos sufren el mismo tipo de atracción y repulsión que los imanes normales cuando están sujetos a un campo magnético externo. Pero al retirar el campo magnético, la entropía destruye el alineamiento magnético inducido, que tampoco está favorecido energéticamente. Es decir, los materiales paramagnéticos son atraídos por imanes, pero no se convierten en materiales permanentemente magnetizados.

El magnetismo de baja temperatura es referido a la respuesta que algunos materiales son capaces de exhibir por debajo de su correspondiente temperatura crítica (Ej. Temperatura de Curie, T_C , temperatura arriba de la cual los materiales ferromagnéticos se comportan como paramagnéticos, debido a que los espines tienden a cambiar su orientación disminuyendo el momento magnético, hasta anularlo) en donde el ordenamiento de los momentos magnéticos es energéticamente favorable aún en ausencia de un campo magnético externo. Este ordenamiento ocurre debido a la existencia de interacciones de intercambio entre espines vecinos, las cuales tienden a alinearlos de manera paralela o antiparalela entre sí. Dependiendo de cómo es que este intercambio acopla a los espines entre sí, los materiales magnéticos ordenados pueden clasificarse como: ferromagnéticos, cuando el acoplamiento de espines es paralelo, antiferromagnético, cuando el acoplamiento es antiparalelo, o ferrimagnético, cuando el acoplamiento es parcialmente ferro y antiferromagnético.

El conjunto de dipolos magnéticos atómicos que presentan la misma alineación y que contribuyen al momento magnético global se denominan “dominios magnéticos”, y cuando se aplica un campo magnético externo, el tamaño de estos dominios aumenta hasta llegar a orientarse el total de dipolos magnéticos atómicos del material, cuando el campo magnético externo se elimina, los dominios magnéticos persisten; este fenómeno se presenta por debajo de la temperatura de Curie (T_C), a temperaturas superiores, la agitación térmica destruye la alineación de los dipolos y los materiales ferromagnéticos se transforman en paramagnéticos.

Cuando un material ferromagnético está situado dentro de un campo magnético externo, pueden ocurrir dos efectos: 1) Los dipolos fuera de las paredes de los dominios que están alineados con el campo pueden girar hasta alinearse, permitiendo que tales dominios crezcan a costa de los dominios vecinos; y, 2) los dipolos de los dominios no alineados pueden moverse completamente para alinearse con el campo aplicado. En cualquiera de los dos casos, hay ahora más dipolos alineados con el campo, y el material tiene una magnetización grande y cuando se suprime el campo, las paredes del dominio no retornan completamente a sus posiciones iniciales, y el material tiene una magnetización en dirección del campo aplicado.

Cuando los momentos atómicos están ordenados antiparalelamente con un momento magnético neto igual a cero por debajo de la temperatura de Néel (temperatura por encima de la cual desaparece el efecto antiferromagnético en los materiales, pasando estos a comportarse como materiales paramagnéticos), estos materiales son llamados antiferromagnéticos.

En un material ferrimagnético, la estructura electrónica de cada átomo produce un momento atómico no nulo, y además la estructura atómica no es homogénea, entonces hay la posibilidad de que existan momentos atómicos vecinos que no tienen la misma magnitud de momento magnético. Esto sin duda produce un

momento magnético global en el material que es no nulo en ausencia del campo magnético externo. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético externo, no todos los dipolos magnéticos se alinean en dirección del campo, algunos de ellos están opuestos y tienden a anular momentos magnéticos de los dipolos alineados al campo, estos momentos magnéticos que se anulan están distribuidos aleatoriamente y no consiguen anular por completo la magnetización espontánea.

2.5.1 Fenómeno de magnetización

En este punto es importante indicar que la magnetización, M , es una cantidad vectorial que se refiere a la cantidad de momentos magnéticos, m , por unidad de volumen, V , que puede ser expresada como $M = dm/dV$.

La figura 7 ilustra esquemáticamente un lazo de histéresis, o curva $M(H)$. La aplicación de un campo magnético, H , lo suficientemente grande ocasiona que los momentos magnéticos del material tiendan a alinearse en el sentido de éste. El máximo valor que la magnetización del material puede alcanzar se denomina magnetización de saturación (MS), y corresponde a la alineación de todos los momentos magnéticos en el volumen del material en el sentido del campo aplicado. A medida que la magnitud del campo aplicado decrece, los momentos magnéticos se desorientan, y en consecuencia la magnetización decrece. En los materiales ferromagnéticos es posible detectar un valor de magnetización residual, denominado magnetización de remanencia, o simplemente remanencia (MR). El cociente MR/MS es llamada razón de remanencia, y puede variar entre 0 y 1, en función a la dureza magnética del material. El campo coercitivo, o coercitividad (HC), es la magnitud del campo magnético que debe ser aplicado en dirección inversa al sentido de la magnetización residual para llevarla a cero [104].

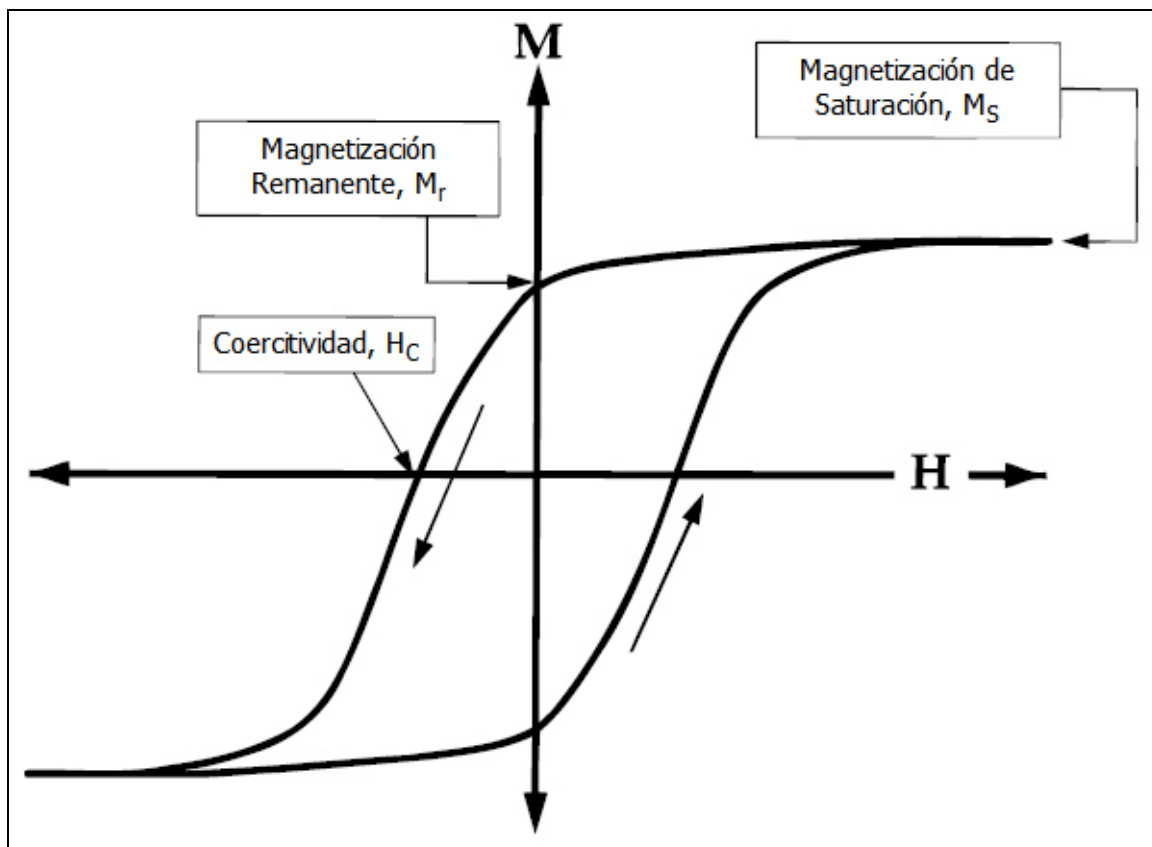


Figura 7. Esquemático de un lazo de histéresis que indica los principales parámetros en la magnetización de un sólido ferromagnético [105].

2.5.2 Magnetismo en nanopartículas

Recientemente, la investigación de polímeros no solamente se ha inclinado a mejorar las propiedades que tienen por naturaleza (propiedades mecánicas, y aislante), sino que se buscan otras propiedades sumadas a estas, es decir se busca el desarrollo de materiales multifuncionales, como ejemplo materiales poliméricos que responden a la aplicación de un campo magnético [106], o que puedan conducir electricidad, todo esto sin perder sus propiedades. Para poder lograr esto, es importante el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados. Sabiendo esto, podemos decir que debido a sus propiedades, bajo costo, y sus grupos funcionales, las matrices poliméricas han sido utilizadas como estabilizadores de nanopartículas, y esto ha dado origen a la síntesis de nanopartículas magnéticas que pueden ser dispersadas y

estabilizadas en una matriz polimérica, resultando de esto nanocompósitos poliméricos magnéticos.

Uno de los métodos más usados para la síntesis de nanocompósitos poliméricos magnéticos es la co-precipitación *in situ*, en este método se obtienen nanopartículas de óxido de hierro en una matriz polimérica, y es necesario que la matriz tenga grupos funcionales capaces de formar enlaces de coordinación con los iones metálicos de las sales precursoras, cuando los iones metálicos interaccionan con la matriz polimérica, se lleva a cabo la oxidación de los mismos para formar las nanopartículas.

2.6 Actividad biológica

2.6.1 Evaluación de la actividad biológica de AgNPs

Actualmente las investigaciones relacionadas con las nanopartículas de Ag tienen entre sus objetivos la búsqueda de agentes antimicrobianos y en diversos estudios se ha planteado su uso en formulaciones antimicrobianas, lo que constituye un nuevo y promisorio campo de estudio [107]. En el 2005, Morones et al., demostraron el efecto bactericida de las AgNPs de (1-10 nm) sobre *E. coli.*, *P. aeruginosa*, *V. cholerae* y *S. thypus* [107]. En ese mismo año, Elechiguerra et al. evaluaron el efecto de las nanopartículas de Ag contra el virus de inmunodeficiencia humana tipo 1 (VIH-1) y demostraron su interacción con el virus posiblemente por interacción con los residuos de sulfuro de las glicoproteínas presentes en la envoltura viral, lo que impide su unión con la célula huésped [108]. En el año 2010 Lara et al. investigaron el posible mecanismo de acción de las nanopartículas de Ag en contra del VIH-1, y sus resultados fueron similares a los obtenidos por Elechiguerra y además concluyeron que debido a que las nanopartículas actúan en contra del virus en una etapa temprana del ciclo de replicación podría evitar el desarrollo de resistencia del virus [109].

3. OBJETIVO E HIPÓTESIS

3.1 Hipótesis

Es posible obtener materiales nanocompuestos de óxidos y metales en matriz de un polímero Claisen-Schmidt con morfología controlada y características multifuncionales como semiconducción, fluorescencia, magnetismo y acción bactericida.

3.2 Objetivo General

Obtener y caracterizar nanocompuestos de óxidos de hierro mediante coprecipitación y de metales (Ag) mediante reducción *in situ* en una matriz de polímero conjugado, con morfología, propiedades y funcionalidades que les confieran potenciales aplicaciones en electrónica, biología y medicina.

3.3 Objetivos Específicos

- Determinar la factibilidad de obtener nanocompuestos de óxidos de hierro y metálicos (Ag) en polímeros de condensación aldólica mediante reacciones *in situ*.
- Definir el procedimiento experimental que resulte en nanocompuestos de nanopartículas cerámicas y de plata más homogéneas y con mejores características bifuncionales magnético-luminiscente, luminiscente-bactericida.

- Seleccionar mediante FTIR y U.V.-vis. muestras que tengan además de fluorescencia, propiedades magnéticas y propiedades bactericidas, para ser caracterizadas morfológicamente.
- Caracterizar mediante HRTEM la morfología y la estructura de las nanopartículas de las muestras seleccionadas tanto cerámicas como metálicas.
- Corroborar mediante FTIR la estructura química y caracterizar mediante magnetometría, las muestras que presenten mejores propiedades optoelectrónicas, que tengan propiedades magnéticas observables y morfología nanoestructurada uniforme.
- Corroborar mediante pruebas bactericidas las muestras metálicas (plata-polímero) con mejores propiedades optoelectrónicas.

3.4 Objetivos de desarrollo

Desarrollar materiales bifuncionales fluorescente-magnético, fluorescente-bactericida que se utilice en aplicaciones tales como: entrega localizada de medicamentos y en dispositivos electrónicos y para materiales en el área de la medicina diagnóstica y terapéutica.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Material utilizado

Todos los reactivos y disolventes se adquirieron en Sigma-Aldrich grado reactivo. En la tabla 1 se muestran algunas propiedades de los mismos.

Tabla 1. Reactivos y Disolventes

| Nombre | Fórmula | P.M. (g/mol) | Punto de Ebullición °C | Punto de Fusión °C | Densidad (g/mL) |
|--------------------|--|-----------------|------------------------------|--------------------------|--------------------|
| Tereftalaldehído | C ₈ H ₆ O ₂ | 134.13 | 245-248 | 114-116 | - |
| Cloroformo | CHCl ₃ | 119.38 | 61.2 | -63.5 | 1.48 |
| Hidróxido de Sodio | NaOH | 40.00 | 1390 | 318 | 2.1 |
| 2-butanona | C ₄ H ₈ O | | 80 | -87 | 0.805 |
| Alcohol etílico | C ₂ H ₆ O | 46.07 | 78.4 | -114 | 0.789 |
| Tetrahidrofurano | C ₄ H ₈ O | 72.11 | 65.0-67.0 | -108 | 0.889 |
| Cloruro Férrico | FeCl ₃ ·6H ₂ O | 270.30 | Se descompone a 300 °C | 280 | 1.82 |
| Cloruro Ferroso | FeCl ₂ ·4H ₂ O | 198.81 | | | |
| Nitrato de Plata | AgNO ₃ | 169.87 | 444 | 212 | 4.35 |
| Ácido cloroaurico | HAuCl ₄ | 339.79 | - | - | 3.9 |

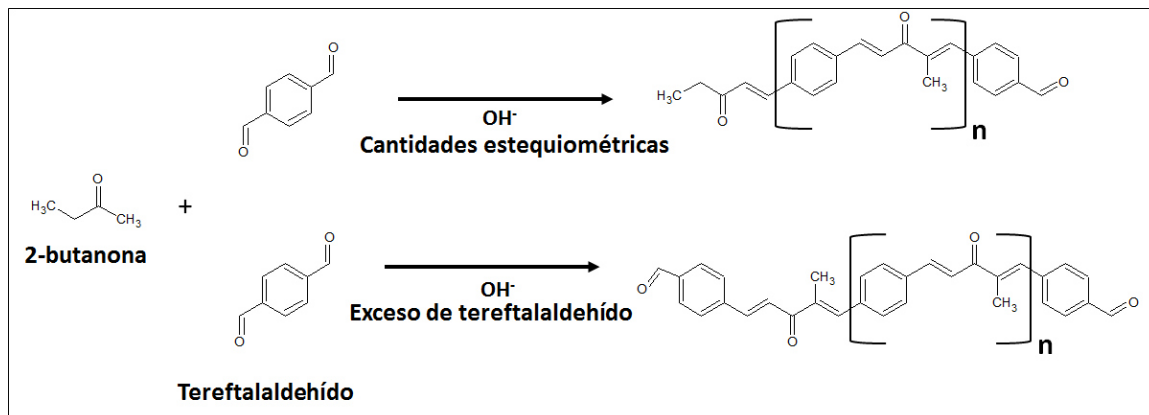
4.2 Procesos de síntesis y banco de pruebas

4.2.1 Síntesis de polímeros por condensación aldólica

El polímero se sintetizaba de la siguiente manera [110]: en un matraz de 3 bocas y fondo plano se disolvían 1 g (7.45 mmol) de tereftalaldehído en 20 mL de tetrahidrofurano (THF) y 30 mL de EtOH/agua 1:1, a la disolución se le añadían 0.334 g (8.35 mmol) de NaOH y se agitaba hasta disolución. Por separado se preparaba una disolución de 0.668 mL de 2-butanona (7.45 mmol) en 3 mL de EtOH, una vez disuelta la 2-butanona esta se agregaba gota a gota, durante aproximadamente 7 min, a la disolución de tereftalaldehído previamente

calentada a 60 °C, una vez terminada la adición de la disolución, mantenía la agitación así durante 2 Hr. Inmediatamente después se añadían 15 mL de HCl/Agua 1:1, en seguida se incrementa la temperatura hasta 70 °C dejándose en agitación por 15 min., se dejaba de agitar y se enfriaba a temperatura ambiente, recogiendo el sólido precipitado como producto de reacción (PBT).

Con la finalidad de asegurar que las unidades terminales de PBT sean aldehídicas, se efectuaba la síntesis, siguiendo el mismo procedimiento arriba descrito, pero con exceso de 3.3 mmol tereftalaldehído, el producto es identificado como PBT_e. Las estructuras químicas de los polímeros esperados se muestran en el esquema 3.



Esquema 3. Reacciones y estructuras esperadas de los productos de las polimerizaciones

4.2.2 Síntesis de nanocompuestos PBT/Ag

A excepción de una muestra en que las reacciones de polimerización y de reducción de Ag^+ se hicieron simultáneamente, la síntesis de otros 8 de los compósitos de plata se hicieron mediante la metodología mostrada en el esquema 4, utilizando las cantidades de reactivos y condiciones de temperatura y pH mostrados en la tabla 2. El procedimiento se describe en los siguientes párrafos.

Tabla 2. Composiciones de las muestras de materiales nanocompuestos PBT/Ag

| No. | Nombre | Solvente | AgNO ₃ (%) | T (°C) | pH | Ag(%w/w) |
|-----|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------|--------------------------|----------|
| 1 | PBT-Ag-THF1 | THF | 10 | Ta ^c | 5 | 5.77 |
| 2 | PBT-Ag-THF2 | THF | 20 | Ta | 5 | 10.58 |
| 3 | PBT-Ag-CHCl ₃ 5 | CHCl ₃ | 10 | Ta | 5 | 5.77 |
| 4 | PBT-Ag-CHCl ₃ 7 | CHCl ₃ | 10 | Ta | 7 | 5.77 |
| 5 | PBT-Ag-CHCl ₃ 10 | CHCl ₃ | 10 | Ta | 10 | 5.77 |
| 6 | PBT-Ag-10 <i>sim</i> ^a | THF/EtOH/H ₂ O | 10 | 60 ^d | pH reacción ^b | 5.77 |
| 7 | PBT-Ag-10 | CHCl ₃ | 10 | 55 | 10 | 5.77 |
| 8 | PBT-Ag-20 | CHCl ₃ | 20 | 70 | 10 | 10.58 |
| 9 | PBT-Ag-30 | CHCl ₃ | 30 | 70 | 10 | 14.65 |

a) La razón estequiométrica de monómeros fue para obtener 100 mg de PBT.

b) El pH de reacción cambia durante el tiempo, siempre con carácter básico ($10 \leq \text{pH} < 14$)

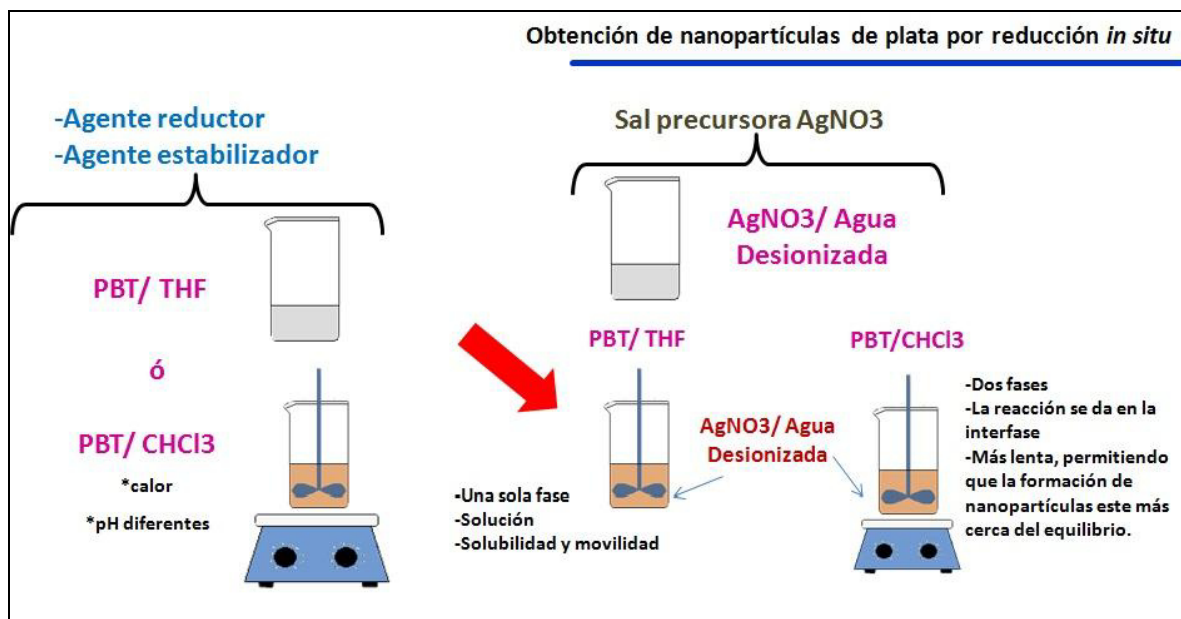
c) Temperatura ambiente ($21 \text{ }^\circ\text{C} < T_a < 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

d) Temperatura de reacción

- A la temperatura indicada, 100 mg de PBT se disolvían en 10 mL del solvente, en otro vaso de precipitado se disolvía la cantidad indicada de AgNO₃ en 10 mL agua desionizada, las disoluciones se mezclan en un vaso de precipitado bajo agitación constante y temperatura controlada durante 24 Hrs., cuando se utiliza THF como disolvente, se forma una sola fase, mientras que cuando el disolvente es CHCl₃ se forman dos fases, por lo que la reacción ocurre en la interface. A Las muestras se les evaporaba el disolvente por calentamiento a 60 °C, se lavaban con agua y se secaban en el liofilizador, obteniendo polvos de colores amarillentos a verdosos que eran utilizados para su caracterización
- La obtención del compuesto mediante reacciones simultáneas, se hizo de acuerdo al procedimiento descrito en la preparación del polímero PBT, solo que se le añadía al medio de reacción el precursor AgNO₃ en la cantidad indicada en la tabla 2.

Los primeros cinco nanocompuestos se utilizaron para comparar los resultados estructurales y morfológicos por efecto del pH y el disolvente, las tres últimas

muestras, se obtuvieron con la finalidad principal de evaluar su actividad bactericida y la preparación mediante reacciones simultáneas fue un trabajo exploratorio para cimentar futuras investigaciones.



Esquema 4. Se muestra la metodología de síntesis de los materiales nanocompuestos polímero/Ag, vía reducción *in situ*.

4.2.3 Nanocompuestos PBT_e/Fe₃O₄

4.2.3.1 Reacciones consecutivas

Para la síntesis de las 4 muestras de nanocompuestos polímero/Fe₃O₄ consecutivas, se preparó una “reserva” (cantidad de polímero disponible para ser usado en las futuras reacciones) de PBT_e. A partir de esa “reserva” de polímero se fueron preparando las soluciones con las sales de hierro en las proporciones necesarias para la síntesis de las diferentes muestras de nanocompuestos polímero/Fe₃O₄, la metodología se muestra en el esquema 5 y se describe a continuación.

-El polímero y las sales precursoras se disolvían por separado en THF, (sol.1 y sol.2), en las proporciones necesarias para la obtención de las composiciones de polímero/Fe₃O₄ presentadas en la tabla 3. Las disoluciones se mezclaban hasta homogenización bajo agitación magnética, la disolución resultante se vertía en una caja Petri llevándose posteriormente a sequedad a temperatura ambiente.

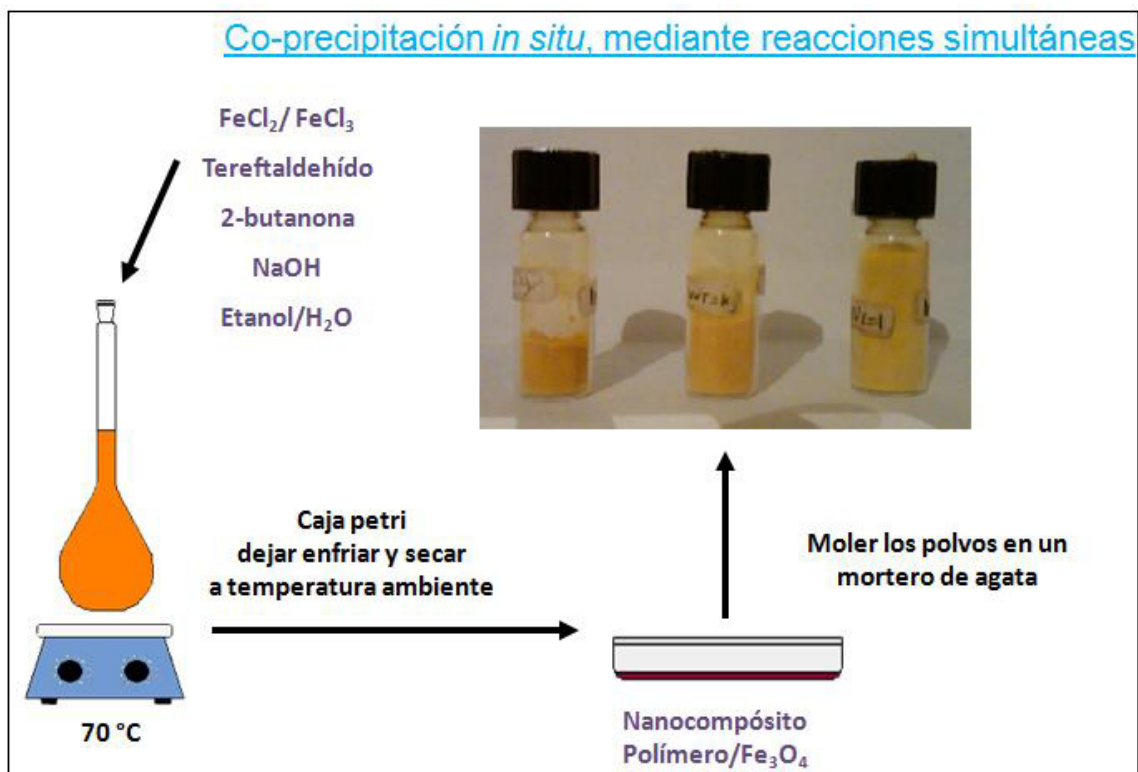
Tabla 3. Composiciones de las muestras de materiales nanocompuestos Polímero/Magnetita

| Nombre | Vía síntesis | Contenido Polímero (%w/w) | Contenido Fe ₃ O ₄ (%w/w) |
|--|--------------|---------------------------|---|
| 75P-25 Fe ₃ O ₄ | consecutivas | 75 | 25 |
| 85P-15 Fe ₃ O ₄ | consecutivas | 85 | 15 |
| 90P-10 Fe ₃ O ₄ | consecutivas | 90 | 10 |
| 95P-05 Fe ₃ O ₄ | consecutivas | 95 | 5 |
| In.75P-25 Fe ₃ O ₄ | simultáneas | 75 | 25 |
| In.85P-15 Fe ₃ O ₄ | simultáneas | 85 | 15 |
| In.95P-05 Fe ₃ O ₄ | simultáneas | 95 | 5 |

-Una vez evaporado el disolvente, la película resultante se trataba con una disolución acuosa al 5% w/v de NaOH, la cual se vertía directamente en la caja Petri que contenía la muestra y se dejaba reposar por 2 horas.

-La muestra se lavaba con agua desionizada hasta que el agua de desecho tuviera un pH neutro, y finalmente se secaba a temperatura ambiente.

-Las muestras de material nanocompuesto polímero/óxido de hierro ya secas, se molían en un mortero de ágata para su posterior caracterización, después de secarlas a 60 °C hasta peso constante.



Esquema 6. Metodología de síntesis para la obtención de materiales nanocompuestos vía co-precipitación *in situ* mediante reacciones simultáneas.

- Se seguía el procedimiento descrito en la sección 4.2.1 relativo a la síntesis del polímero, pero a la disolución de la 2-butanona se le añadían las sales precursoras en las cantidades necesarias para obtener las composiciones indicadas en la tabla 5.

4.3 Técnicas de caracterización empleadas

Las muestras se caracterizaron por las técnicas de espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), espectroscopia de ultravioleta - visible (U.V.-Vis), espectroscopia de fluorescencia (PS), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), Difracción de Rayos X (DRX) y magnetometría. A continuación se detallan las condiciones de estudio.

4.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La caracterización por FTIR de las muestras de materiales nanocompuestos y de los polímeros (PBT y PBT_e) se realizaron a fin de caracterizar estructuralmente los polímeros e identificar posibles interacciones entre las moléculas de la matriz (polímero) y las nanopartículas correspondientes a cada nanocompuesto, que corresponden a la fase dispersa (Ag y Fe₃O₄).

La preparación de las muestras para la caracterización por esta técnica constó, primeramente de un secado en una estufa a 60°C por una noche, después se secaban mediante liofilización, seguido de la preparación de comprimidos a partir de una mezcla de material a analizar y bromuro de potasio.

La caracterización por IR se llevó a cabo en un espectrómetro Nicolet 6700, en la modalidad de transmitancia. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un intervalo de números de onda de entre 4000 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹, realizando 32 barridos para cada espectro con una resolución de 4 cm⁻¹.

4.3.2 Espectroscopia U.V.-vis.

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 35, después de secadas las muestras a 60 °C hasta peso constante, se obtuvieron los espectros de absorción en el intervalo de 250 a 199 nm. un conjunto de espectros se obtuvieron en estado sólido, de los polvos obtenidos al moler las muestras en un mortero de ágata, se utilizó una esfera de integración y como porta muestras bolsas de polietileno, otro conjunto de datos en disolución utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de ancho.

4.3.3 Fluorescencia

Los espectros de fluorescencia de los polímeros y sus compósitos se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo LS 55 en estado sólido (polvos) y en disolución (celdas de cuarzo) en diferentes solventes de constante dieléctrica variable, el intervalo de longitudes de onda fue de entre 250 y 800 nm, determinando siempre los máximos de emisión y de excitación.

4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La caracterización por HRTEM se realizó en un microscopio Titán de FEI, a un voltaje de aceleración de 300 kV, las muestras se prepararon de la siguiente manera: las muestras en forma de polvo se dispersaron por ultrasonido en agua desionizada, posteriormente fueron llevadas a la centrifuga por 15 minutos, para finalmente tomar una alícuota de la dispersión y verterla sobre la rejilla de cobre recubierta con una película de carbón (lacey carbón grid).

4.3.5 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido se realizó con la finalidad de observar la morfología del polímero PBT y analizar cómo esta cambia con respecto al solvente utilizado. Las muestras se prepararon de la siguiente manera: las muestras fueron molidas en un mortero de ágata, puestas sobre una cinta de carbón para su análisis y cubiertas de oro para analizarlas al alto vacío.

4.3.6 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada con la finalidad de comprobar la presencia de la plata elemental en el caso de las nanocompósitos con AgNPs, y

observar si el polímero presentaba algún arreglo cristalino. Para este análisis las composiciones fueron molidas en un mortero de ágata. Los polvos obtenidos fueron analizados utilizando un difractorómetro D8 Advance Bruker.

4.3.7 Magnetometría

La caracterización de las muestras de nanopartículas Fe_3O_4 por magnetometría se realizó en un magnetómetro Quantum Design tipo VSM (magnetometría de muestra vibrante) y constaron de las siguientes mediciones:

- Curvas de ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura en un intervalo de temperatura de 1.8 K a 300 K y de 300 K a 1.9 K a campo aplicado de 100 Oe.
- Curvas de histéresis magnética a 1.8 K, 100 K, 200 K, 300 K, 350 K en un intervalo de 7 T y -7 T.
- Curvas de TRM de 1.8 a 350 K.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Introducción observaciones generales

En este capítulo se expondrán los resultados obtenidos a partir de la experimentación y caracterización llevadas a cabo. Primeramente, se analizarán los resultados obtenidos de la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM); con lo que se establecerá la dispersión, morfología y estructura cristalina de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica.

Se analizarán las imágenes obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), de los polímeros PBT y PBTe, para estudiar su morfología en presencia de diferentes solventes, así como el análisis de la vida de las bacterias en presencia del material nanocompuesto polímero/Ag.

Las características ópticas de cada material nanocompuesto, fueron obtenidas utilizando la técnica de espectroscopia de ultravioleta visible. A partir de espectros se determinó la magnitud del band gap.

Posteriormente se analizaron los espectros de emisión y excitación, obtenidos por fluorescencia para cada una de las muestras de los materiales nanocompuestos.

La interacción matriz-fase dispersa se analizó utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo, realizada a cada una de las muestras, para así entender el carácter de la misma, considerando la presencia de grupos funcionales de interés.

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada con la finalidad de comprobar la presencia de algún tipo de arreglo cristalino en lo que compete al polímero y en el caso de los nanocompuestos, para comprobar la presencia de Fe_3O_4 y Ag.

Finalmente se expone el estudio de las características magnéticas, que se realizó analizando las curvas de magnetización, TRM e histéresis obtenidas mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante.

5.2 Polímeros PBT y PBTe

5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

Los resultados de los análisis de FTIR de las muestras de los polímeros PBT y PBTe se muestran en las figuras 8 y 9, la figura 8 corresponde a los espectros completos, mientras que la figura 9 se muestra la región de huellas digitales. Las asignaciones se enlistan en la tabla 4, incluyendo las absorbancias de los máximos.

En los espectros se aprecian todas las bandas esperadas para la estructura propuesta (Esquema 3), destacando el “corrimiento” de la banda con pico a 1705 para el PBT, moviéndose hasta 1716, lo que se puede interpretar como un cambio de cantidad de grupos funcionales aldehídicos, incrementándose al tener un exceso de tereftalaldehído, efecto esperado y que tiene el propósito de incrementar el número de grupos reductores de Ag^+ .

En cuanto a las intensidades de las señales, se aprecia que prácticamente todas las señales relacionadas a los anillos aromáticos tienen en ambas muestras aproximadamente la misma intensidad, mientras que las de los dobles enlaces fuera de los anillos aromáticos y las de los grupos metilo, incrementan en la muestra con exceso de tereftalaldehído, observación que deberá ser sujeto de futuros trabajos de caracterización espectroscópica.

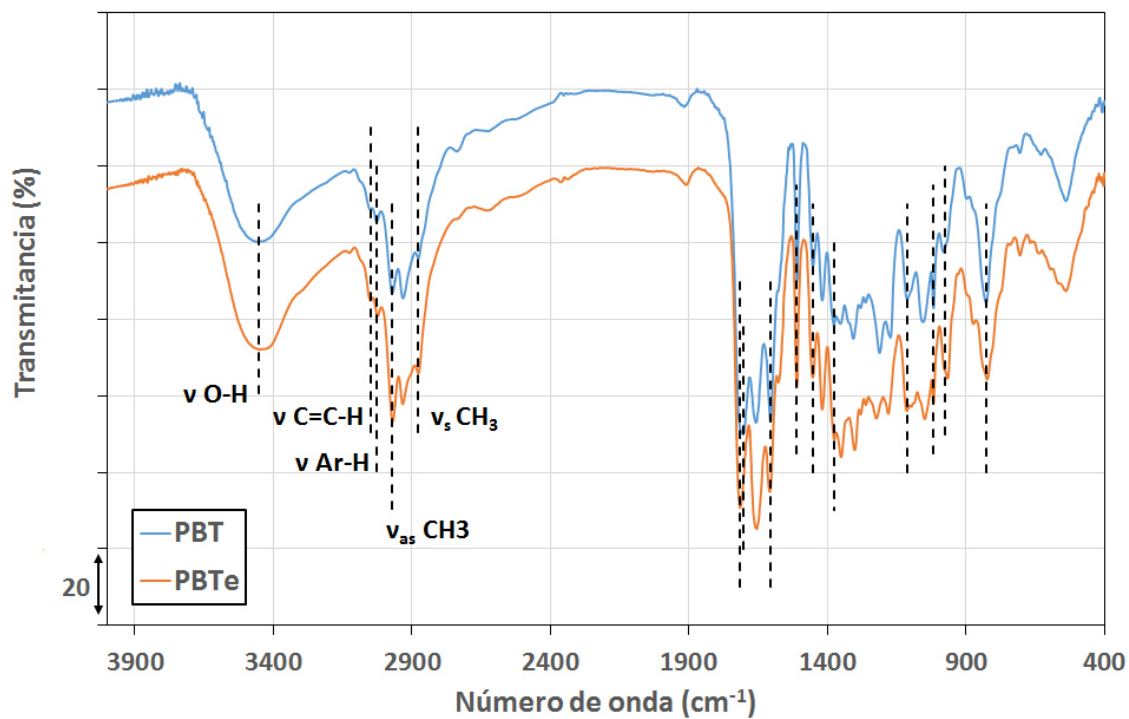


Figura 8. Espectro FTIR de los polímeros: a) PBT, b) PBTe.

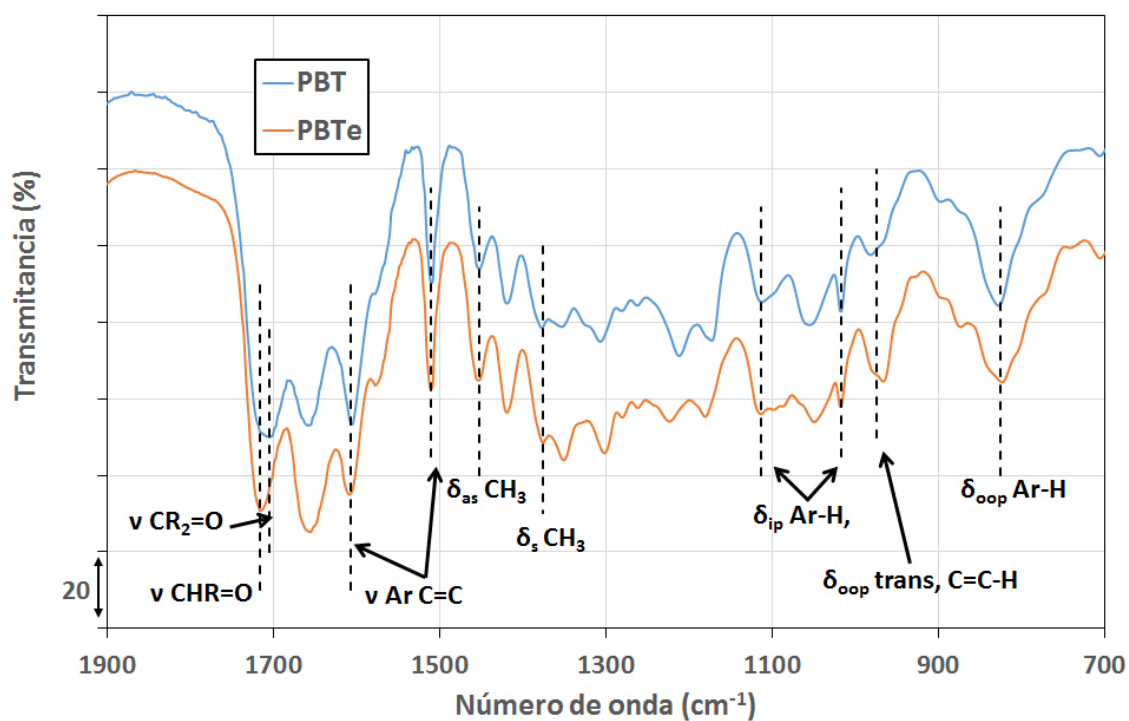


Figura 9. Región de huellas digitales de los espectros FTIR del PBT y PBTe

Tabla 4. Asignación de bandas de absorción del infrarrojo de los espectros de los polímeros PBT y PBTe.

| Asignación | PBT | | PBTe | |
|---------------------------------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|
| | No. de onda (cm ⁻¹) | A | No. de onda (cm ⁻¹) | A |
| v O-H | 3456 | 0.40 | 3448 | 0.54 |
| v _{as} CH ₃ | 2972 | 0.56 | 2970 | 0.90 |
| v _s CH ₃ | 2877 | 0.41 | 2877 | 0.61 |
| δ _s CH ₃ | 1452 | 0.33 | 1452 | 0.44 |
| δ _{as} CH ₃ | 1377 | 0.29 | 1375 | 0.48 |
| v Ar-H | 3028 | 0.21 | 3024 | 0.28 |
| δ _{ip} Ar-H, | 1016 | 0.14 | 1018 | 0.37 |
| | 1113 | 0.25 | 1113 | 0.28 |
| δ _{oop} Ar-H | 827 | 0.61 | 823 | 0.55 |
| v Ar C=C | 1605 | 1.90 | 1608 | 1.74 |
| | 1510 | 0.55 | 1510 | 0.65 |
| v C=C-H | 3049 | 0.16 | 3049 | 0.21 |
| δ _{oop} trans, C=C-H | 982 | 0.14 | 966 | 0.37 |
| v CR ₂ =O | 1705 | 2.22 | Sobrelapa | - |
| v CHR=O | Sobrelapa | - | 1716 | 2.13 |

5.2.2 Difracción de rayos X

Se obtuvieron patrones de DRX para los polímeros PBT y PBTe tal y como se obtienen del reactor (después de lavados) y otros preparados a partir de disoluciones en tetrahidrofurano (THF) y cloroformo (CHCl₃), esto último para definir si las diferencias morfológicas observadas por SEM (ver siguiente sección 5.2.3) son debido a cambios en el ordenamiento molecular o son solamente efecto de las diferencias en rapidez de evaporación que pudiera haber entre el THF y el CHCl₃.

La figura 10 muestra los patrones de difracción de rayos X normalizados a área constante, de los polímeros tal y como salieron del reactor y de estos mismos obtenidos por re-disolución en THF o CHCl₃.

Como se puede apreciar, solo existe orden de corto alcance en todas las muestras, y prácticamente no hay diferencia entre ellas, indicando que las diferentes morfologías observadas en SEM no conllevan cambios de ordenamiento molecular.

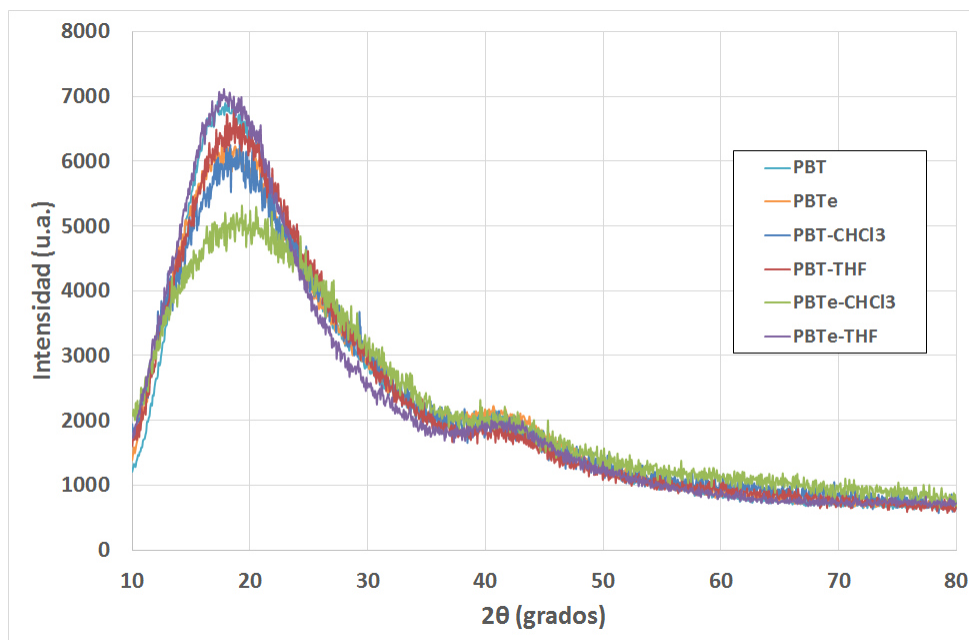


Figura 10. Patrones de difracción de rayos-X normalizados de las 6 muestras de polímeros

5.2.3 Microscopia electrónica de barrido

Para caracterizar los aspectos morfológicos del polímero cuyas muestras se prepararon a partir de disoluciones en THF o CHCl_3 , se obtuvieron imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM).

Las figuras 11 y 12 muestra imágenes de SEM de los polímero PBT y PBTe respectivamente, donde las muestras se prepararon a partir de disoluciones en CHCl_3 , como se puede observar, el PBT tiene morfología esférica con diámetros que van desde 330 nm a 5.5 μm (Fig. 11), mientras que el PBTe tiene tamaños de entre 50 y 150 nm con un promedio aproximado de 90 nm (Figura 12), estas diferencias fueron las que nos llevaron a obtener la difracción de rayos-X de los polímeros PBT y PBTe obtenidos por redisolución y evaporación desde cloroformo y THF.

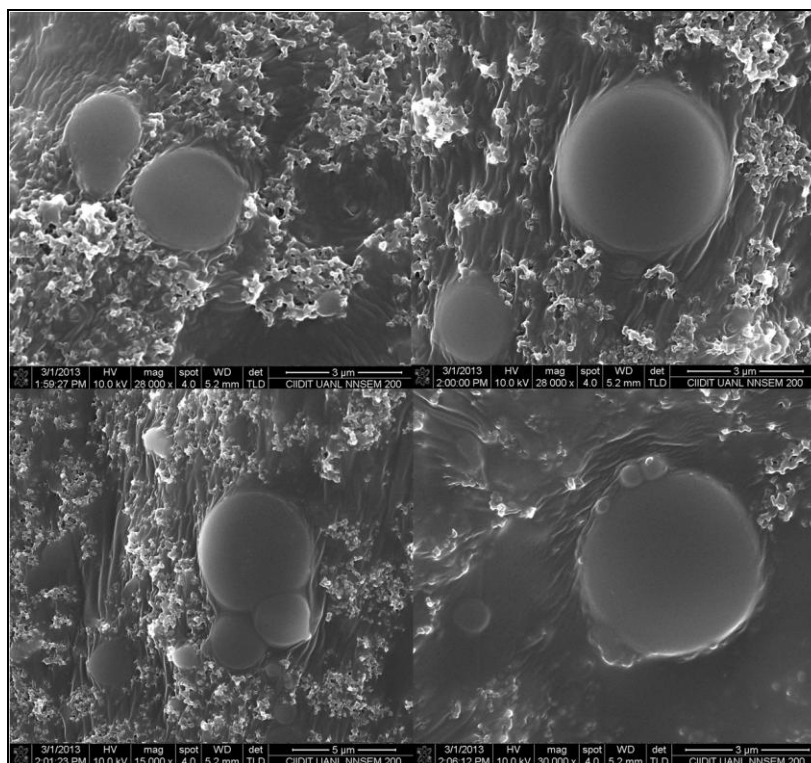


Figura 11. Imágenes de SEM del polímero PBT cuyas muestras se prepararon a partir de disolución en Cloroformo (CHCl_3).

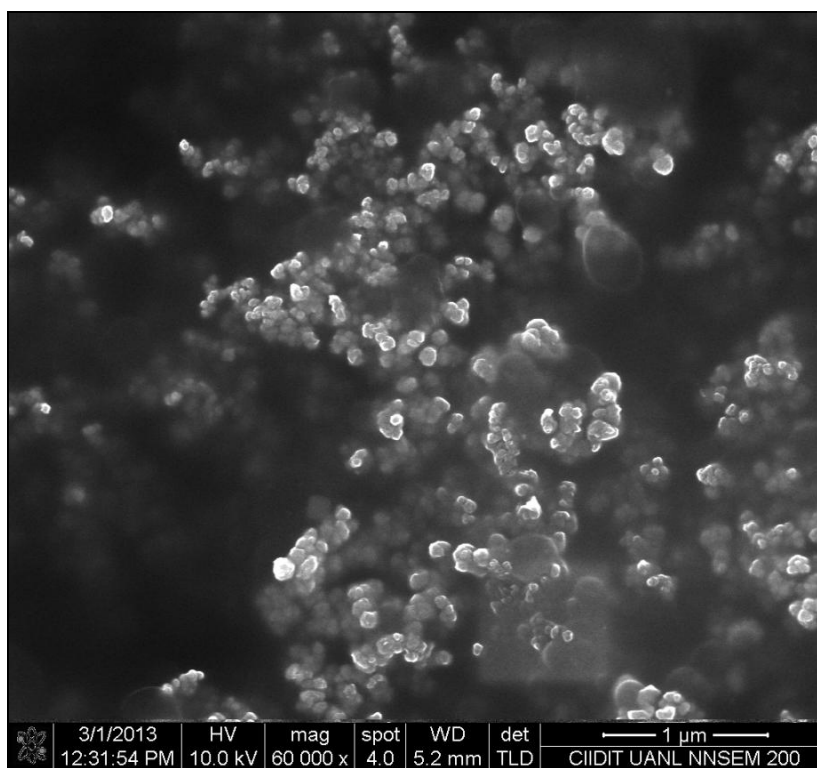


Figura 12. Imágenes de SEM del polímero PBTc cuyas muestras se prepararon a partir de disolución en Cloroformo (CHCl_3).

En las figuras 13 y 14 se muestran imágenes de SEM de los polímeros PBT y PBTe cuyas muestras se prepararon por evaporación a partir de disoluciones en THF, apreciándose también morfologías esféricas con diámetros de entre 100 nm y 1.2 μm , con algunos aglomerados y una especie de poro que se puede atribuir a las últimas etapas de la evaporación del solvente. Al comparar estas morfologías con las preparadas a partir de disoluciones de CHCl_3 , se observa que el THF produce una morfología más uniforme, de menor tamaño, dispersidad y aglomeración.

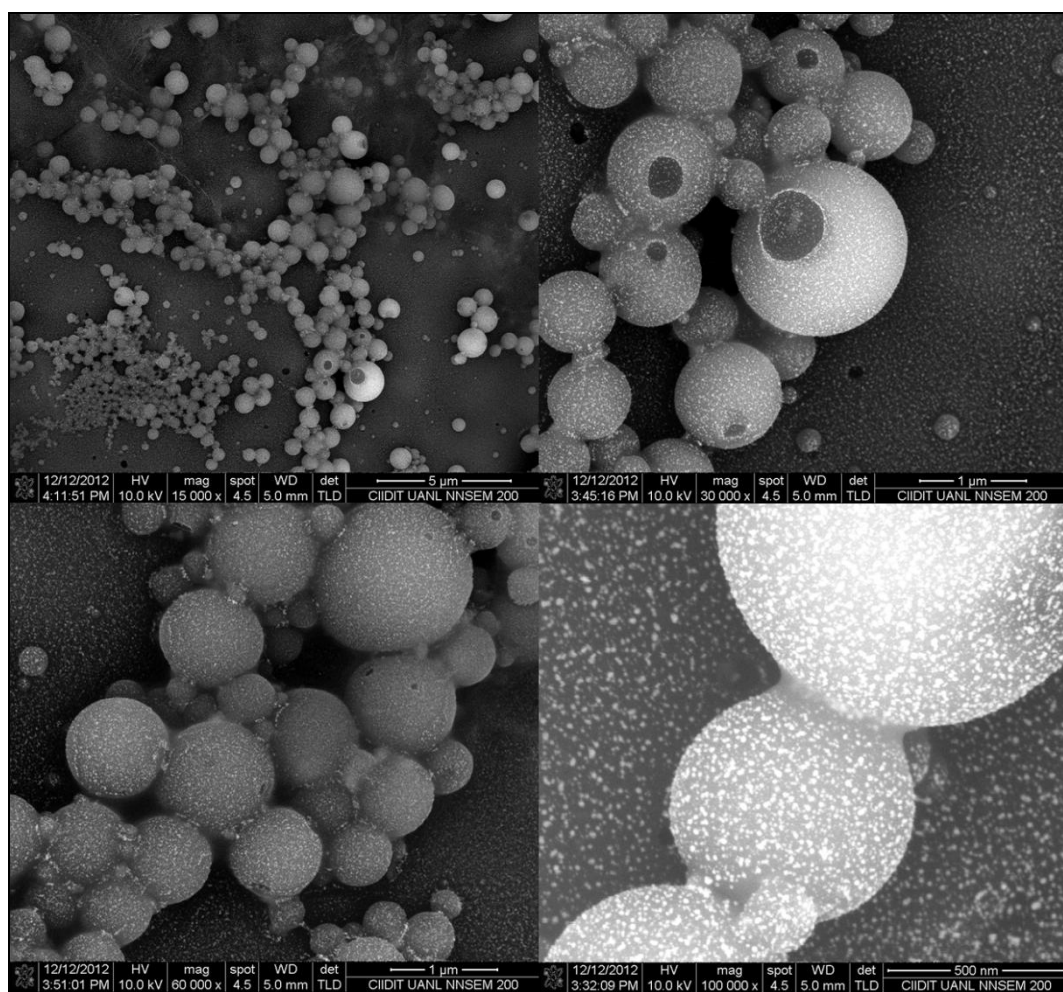


Figura 13. Imágenes de SEM del polímero PBT cuyas muestras se prepararon a partir de disolución en Tetrahydrofurano (THF).

En las imágenes se puede observar que hay un gran número de partículas esféricas de polímero con diámetros que van desde 100 nm a 1.2 μm .

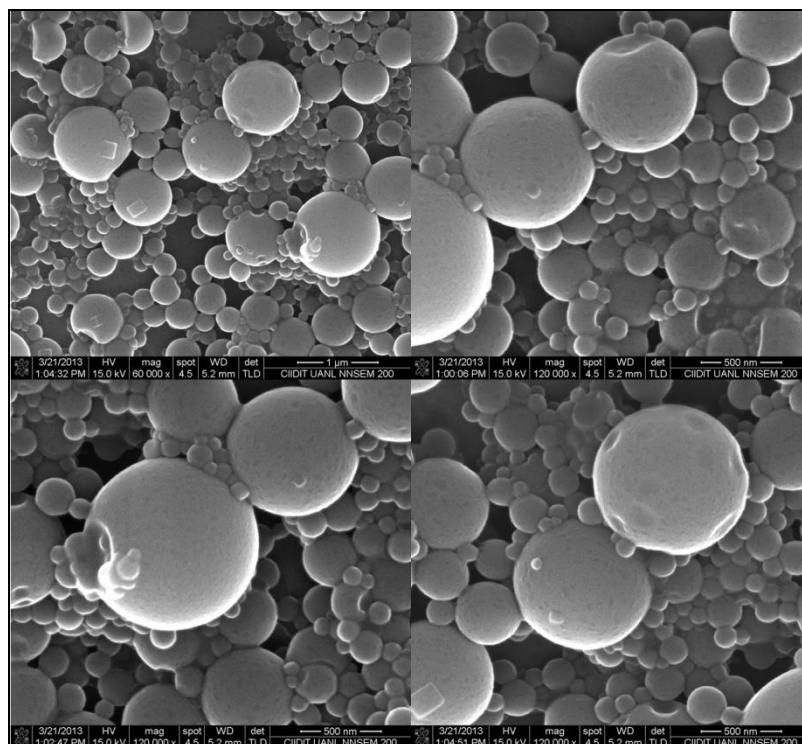


Figura 14. Imágenes de SEM del polímero PBTc cuyas muestras se prepararon a partir de disoluciones en Tetrahidrofurano (THF).

En el caso del polímero disuelto en THF se observan más esferas de polímero comparadas con las imágenes obtenidas del polímero disuelto en CHCl_3 , pero para los dos casos se ve que el polímero adopta una morfología esférica y estable de diferentes diámetros.

5.2.4 Espectroscopia U.V.-vis

La figura 15 muestra los espectros de U.V.-vis. de los polímeros PBT y PBTc, en polvo después de ser evaporados desde disolución ya sea en CHCl_3 o THF. En esta figura se observa que las cuatro muestras denotan una banda cuyo máximo es diferente para cada muestra.

Las diferencias en intensidades pueden ser debido a la granulometría diferente para cada muestra, o bien a diferencias en el empaquetamiento molecular, sin embargo, de acuerdo a los resultados de difracción de rayos-X, en todos los

casos se trata de materiales amorfos con orden de corto alcance semejantes para todas las muestras, lo que nos lleva a concluir que las diferencias en intensidad los espectro U.V.-vis. en estado sólido se deben fundamentalmente a la granulometría de las muestras.

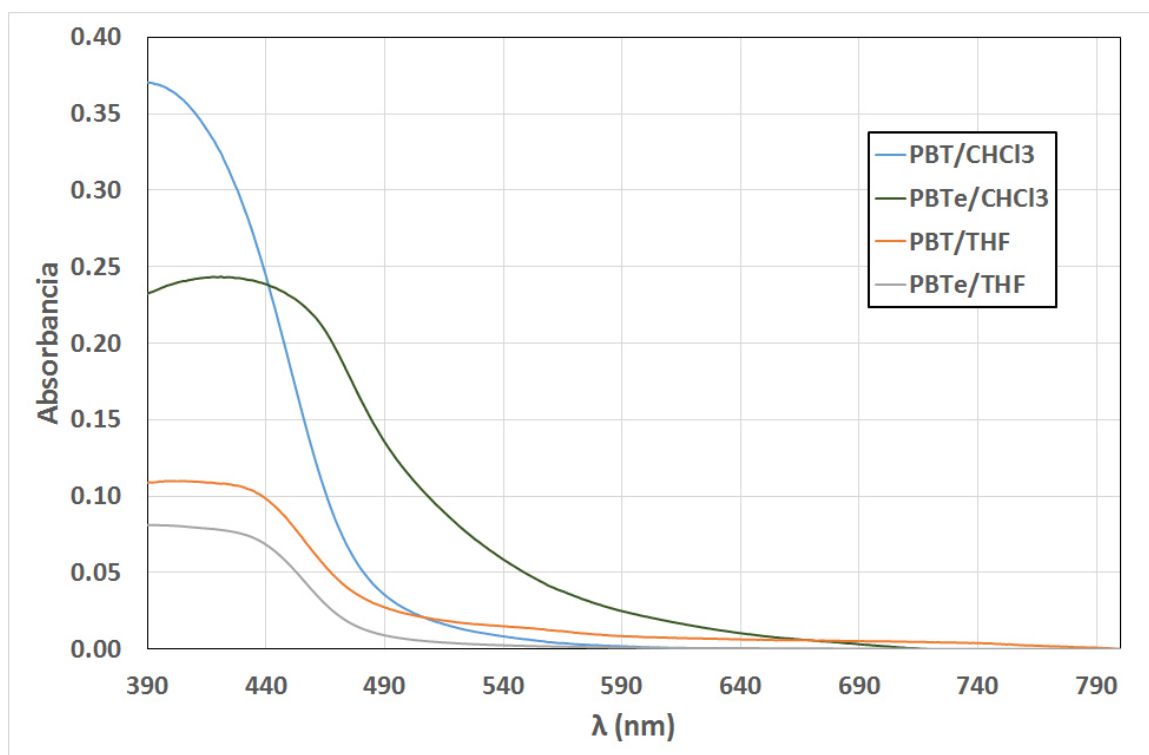


Figura 15. Espectro de U.V.-vis. de los polímeros PBT y PBTe, muestra en polvo después de ser evaporado cada uno de soluciones en CHCl₃ y THF.

En la figura 16 se muestran por separado los espectros U.V.-vis de las muestras según el disolvente utilizado para la preparación de las muestras. Los espectros se muestran como gráficas de A^2 vs. longitud de onda expresada en electrón volt[111], mostrando el ajuste para el cálculo de los anchos de banda prohibida óptica y las longitudes de onda de los máximos de absorción (En la tabla 5 se resumen los resultados del análisis de los espectros U.V.-vis).

Además de ratificar que las muestras preparadas desde disolución en CHCl₃ presentan mayor intensidad de las bandas de absorción, encontramos también que en muestras preparadas a partir del mismo disolvente, el polímero PBTe

tiene una intensidad de absorción de alrededor de 2.5 veces menor que el PBT, aunque el PBT_e tiene un corrimiento hacia el rojo de más de 24 nm, manteniendo una anchura de banda prohibida de entre 2.4 y 2.7 eV.

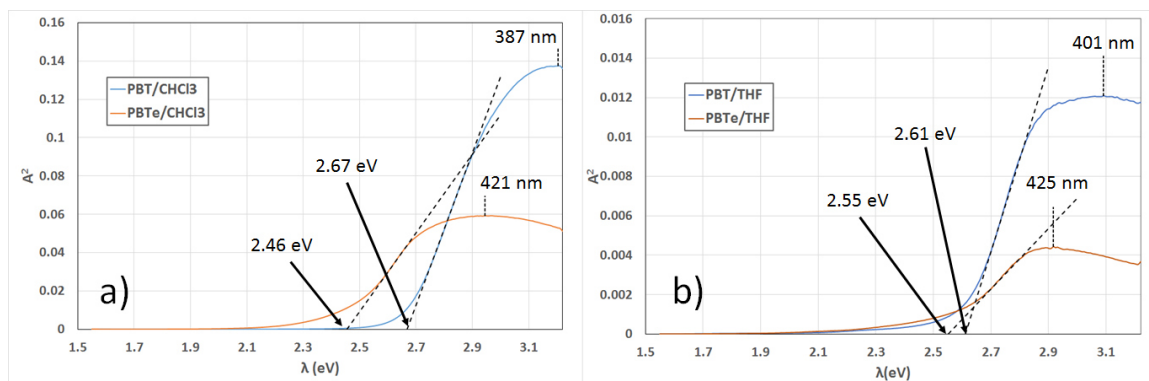


Figura 16. Espectros de absorción U.V.-vis graficados como A^2 vs. λ en eV, de los polímeros PBT y PBT_e preparados desde disolución, a) desde CHCl₃ y b) desde THF

Tabla 5. Resumen de las variables de caracterización U.V.-vis de las muestras PBT y PBT_e preparadas desde disolución desde CHCl₃ o THF.

| Disolvente* | | CHCl ₃ | | THF | |
|------------------|----|-------------------|------------------|------|------------------|
| Muestra | | PBT | PBT _e | PBT | PBT _e |
| λ_{\max} | eV | 3.20 | 2.94 | 3.09 | 3.15 |
| | nm | 387 | 421 | 401 | 393 |
| Absorbancia Max | | 0.14 | 0.06 | 0.01 | 0.006 |
| Eg (eV) | | 2.67 | 2.46 | 2.61 | 2.55 |

* Disolvente a partir del que se preparó la muestra

Considerando que la intensidad y longitud de onda de absorción están relacionadas con la naturaleza del cromóforo, la longitud de conjugación, el empaquetamiento molecular y en este caso por ser muestras en forma de polvo, por la granulometría; sabiendo de las observaciones por DRX descarta diferencias sustanciales en el empaquetamiento, que mediante SEM se aprecia una morfología más pequeña y uniforme en las muestras preparadas desde THF y que la presencia de un exceso de tereftalaldehído en el polímero PBT_e puede significar un cambio del peso molecular alcanzado, podemos racionalizar las diferencias resumidas en la tabla 6 de la siguiente manera: la presencia de un exceso de tereftalaldehído parece incrementar la longitud de conjugación efectiva, incrementando la longitud de onda del máximo de absorción y disminuyendo el E_g aunque la granulometría evita el cuantificar fehacientemente

el efecto de la presencia del exceso de tereftalaldehído en la absorbancia de máximo de la banda.

5.2.5 Fluorescencia

Se obtuvieron los espectros de fluorescencia de los polímeros PBT y PBTe, en polvo y en disolución con solventes de diferente constante dieléctrica [112], esto es: cloroformo (CHCl_3 , $\epsilon=4.81$), tetrahidrofurano (THF, $\epsilon=7.58$), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\epsilon=20.7$) y sulfóxido de dimetilo ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, $\epsilon=46.7$). En todos los casos se exploró mediante aproximaciones sucesivas hasta encontrar la longitud de onda de excitación que produce el máximo de emisión. En el caso del análisis en disolución esta siempre fue la misma para todas las muestras (0.1 g/L).

En la figura 17 se muestran los espectros de excitación y emisión de las muestra PBT y PBTe en forma de polvo, se observa que ambos se excitan y emiten aproximadamente a la misma longitud de onda pero el polímero PBTe, obtenido con un exceso de tereftalaldehído emite con aproximadamente el doble de intensidad. Se ha reportado [113, 114] que en base a simulaciones moleculares utilizando primeros principios, con el incremento de la extensión de la conjugación, los oligómeros de polímeros conjugados incrementan en forma asintótica la longitud de onda de absorción, (estrechamente relacionada a la excitación y emisión), alcanzando rápidamente variaciones suficientemente pequeñas como para no ser detectadas con los espectrofotómetros convencionales, mientras que la intensidad de absorción aumenta prácticamente en forma lineal al incrementar el grado de conjugación, así es posible suponer que el exceso de tereftalaldehído incrementa el grado de conjugación.

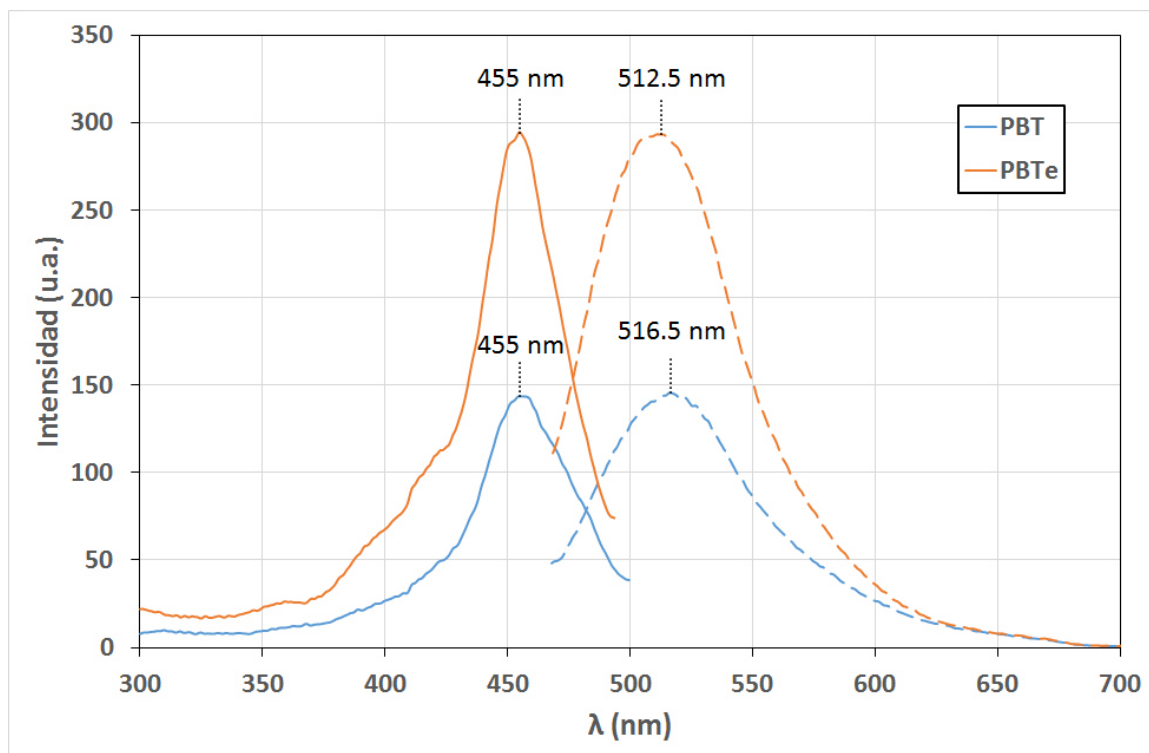


Figura 17. Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) con una ranura de 10 nm de los polímeros PBT y PBTe en forma de polvo.

Buscando determinar el efecto del disolvente en las propiedades optoelectrónicas, particularmente en la fluorescencia, se determinaron los espectros de fluorescencia de los polímeros en cuatro disolventes con diferente polaridad, representada por magnitudes de las constantes dieléctricas de entre 5 y 47, cuidando de que todas las muestras tuviesen la misma concentración (0.1 g/L). En la figura 18 se muestran dichos espectros. En la tabla 6 se resumen los resultados.

Los espectros de fluorescencia de las muestras disueltas en CHCl_3 mostraron una fuerte intensidad de emisión (y por su puesto de excitación), por lo que fue necesario cerrar la ranura de salida del espectrómetro de 10 nm a 2.5 nm. Para comparar los datos de los espectros de fluorescencia de disoluciones en CHCl_3 se siguió el procedimiento descrito en el anexo A, consistente fundamentalmente en multiplicar las intensidades de los espectros en CHCl_3 por un factor que es el promedio de los factores necesarios para igualar las intensidades máximas de los espectros obtenidos con ranura 2.5 nm y 10 nm.

Tabla 6. Longitudes de onda e intensidades de los máximos de los espectros de excitación y emisión y desplazamiento de Stokes para los polímeros en polvo y en disoluciones.

| Muestra | Solvente | Apertura de ranura (nm) | Excitación | | Emisión (u.a.) | | Stokes (nm) |
|--------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|-------------|
| | | | λ_{\max} (nm) | Intensidad (u.a.) | λ_{\max} (nm) | Intensidad (u.a.) | |
| PBT | Polvo | 10 | 455.0 | 143.8 | 516.5 | 146.0 | 61.5 |
| | CHCl ₃ | 2.5 | 397.5 | 323.9 | 436.0 | 323.5 | 38.5 |
| | | | 386.0 _h | 310.6 | 412.0 _h | 203.8 | |
| | | | | | 460.0 _h | 202.0 | |
| | THF | 10 | 422.0 | 429.3 | 499.5 | 431.9 | 77.5 |
| Acetona | 10 | 409.0 | 291.2 | 495.0 | 294.8 | 86.5 | |
| DMSO | 10 | 433.5 | 785.2 | 478.5 | 814.7 | 45.0 | |
| PBTe | Polvo | 10 | 455.0 | 294.5 | 512.5 | 293.8 | 57.5 |
| | CHCl ₃ | 2.5 | 397.5 | 314.5 | 436.0 | 314.6 | 38.5 |
| | | | 386.0 _h | 300.7 | 412.0 _h | 182.4 | |
| | | | | | 460.0 _h | 192.3 | |
| | THF | 10 | 427.0 | 181.6 | 491.5 | 181.0 | 64.5 |
| 408.5 _h | | | 167.5 | 527.0 _h | 156.1 | | |
| Acetona | 10 | 408.5 | 226.4 | 488.0 | 221.9 | 79.5 | |
| | | 420.0 _h | 222.9 | 517.0 _h | 193.9 | | |
| DMSO | 10 | 420.5 | 722.4 | 485.5 | 726.8 | 65.0 | |
| | | 409.0 _h | 704.9 | - | - | | |

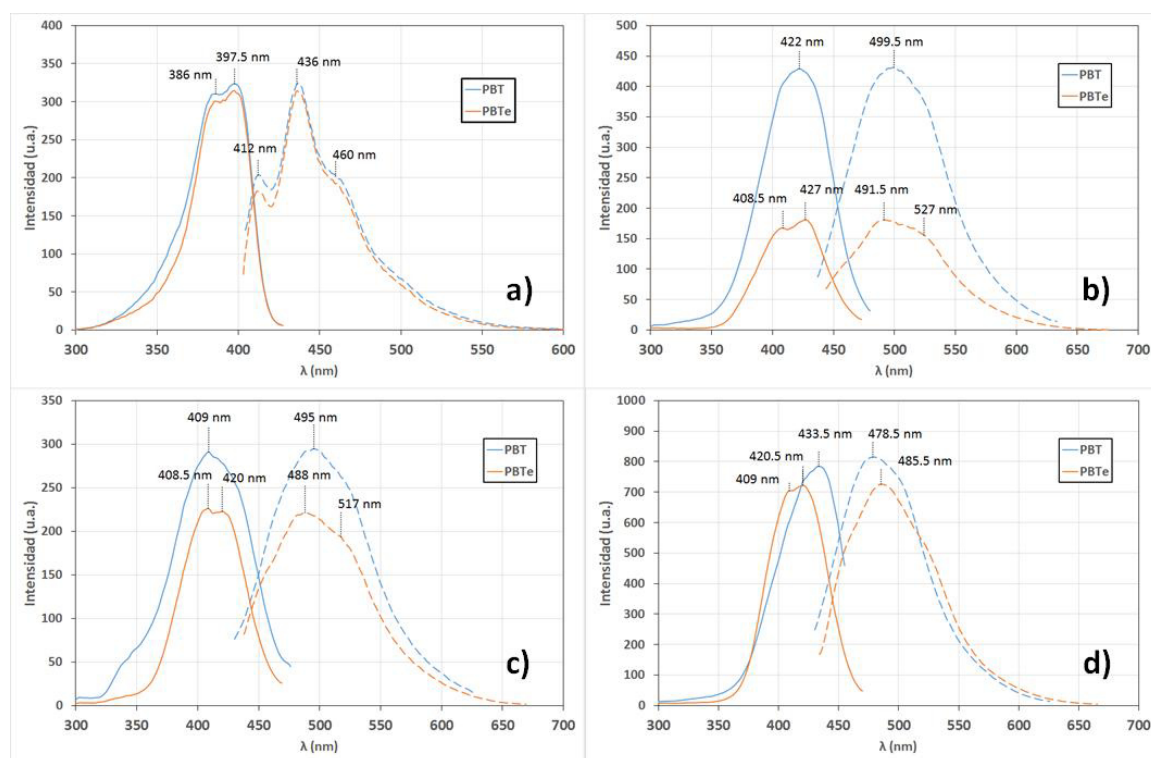


Figura 18. Espectros de fluorescencia de los polímeros PBT y PBTe en disolución al 0.1 g/l en: a) CHCl₃, utilizando una ranura de salida de 2.5 nm, b) THF, c) acetona y d) DMSO, estos últimos tres con una ranura de 10 nm. Las excitaciones se muestran del lado izquierdo (línea continua) y las emisiones del lado derecho líneas segmentadas).

Utilizando los datos de la tabla 6, se construyeron las gráficas de los máximos de excitación y emisión, así como del desplazamiento de Stokes en función de la constante dieléctrica de los disolventes utilizados (Figs. 19 y 20).

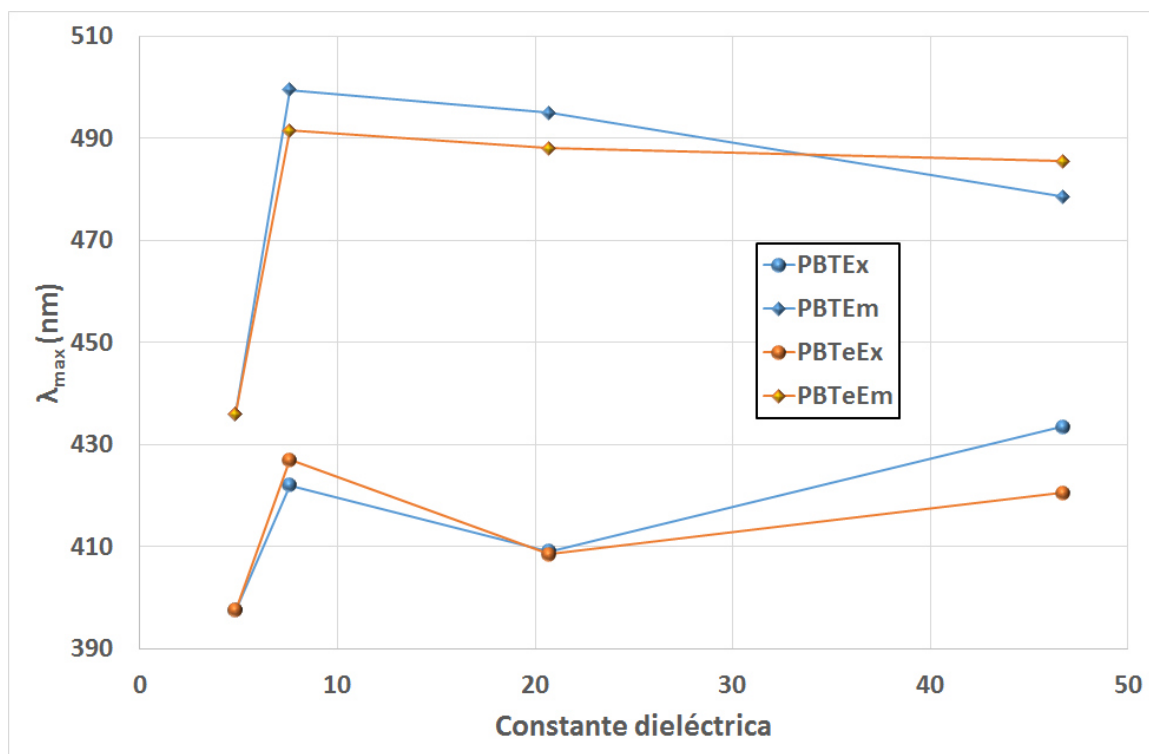


Figura 19. Máximos de los espectros de excitación y emisión de las muestras PBT y PBTE a concentración constante (0.1 g/L) en función de la constante dieléctrica del disolvente utilizado.

En la figura 19 encontramos que la longitud de onda de los máximos de excitación y emisión incrementan a bajas constantes dieléctricas (entre $\epsilon=4.81$ del cloroformo y $\epsilon=7.58$ del THF), para mantenerse aproximadamente constante a mayores constantes dieléctricas, además no hay grandes diferencias entre PET y PBTE en el mismo disolvente (ni entre las muestras en polvo –Tabla 6–), aunque podemos observar que hay una tendencia a cruzarse tanto las excitaciones como las emisiones a constantes dieléctricas medias. Esta observación puede ser un respaldo de la observación hecha en el análisis de los espectros U.V.-vis. de que el efecto de la granulometría es la causa de las diferencias en los espectros U.V.-vis. También podemos decir que las

diferencias en los espectros de fluorescencia entre el polvo y en disolución puede deberse a diferencia en empaquetamiento.

El desplazamiento de Stokes también se ve afectado por la polaridad del disolvente (Fig. 20), para ambos polímeros hay un incremento inicial del desplazamiento de Stokes al aumentar la constante dieléctrica del disolvente, alcanzando un máximo en acetona ($\epsilon=20.7$) para después disminuir, siendo esta disminución más rápida en el polímero obtenido con exceso de tereftalaldehído.

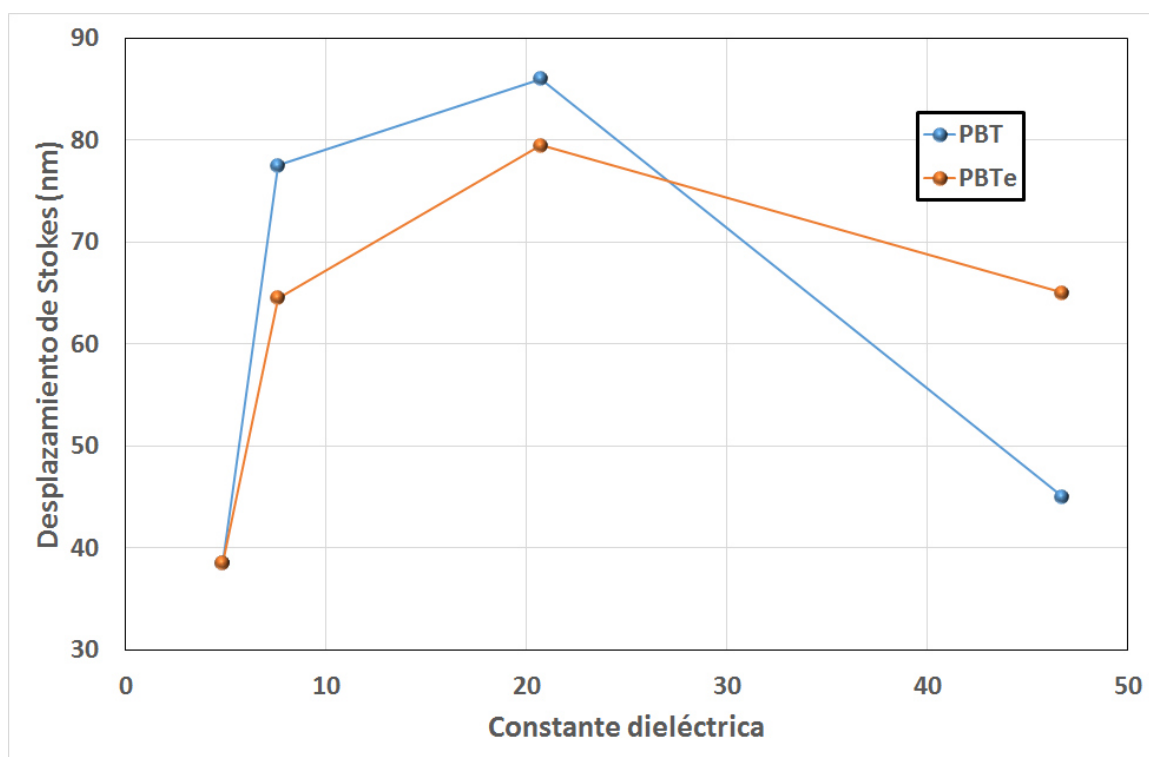


Figura 20. Desplazamiento de Stokes en función de la constante dieléctrica del disolvente.

En cuanto a la intensidad de las bandas de excitación y emisión, se construyó la gráfica (figura 21) de los logaritmos de los máximos de intensidad contra la constante dieléctrica del disolvente, habiendo utilizado siempre la misma concentración (0.1 g/L). Para el caso de las determinaciones en disolución de cloroformo, se usaron las magnitudes escaladas de los espectros obtenidos con una abertura de 2.5 nm a los espectros que se podrían haber obtenido con una abertura de 10 nm (ver anexo A).

En la figura 21 podemos apreciar como la intensidad de las bandas de excitación y emisión se abaten drásticamente al pasar de cloroformo ($\epsilon=4.81$) a THF ($\epsilon=7.58$), para incrementar a mayores constantes dieléctricas, el PBT siempre tiene una intensidad máxima mayor que el PBTe, pero tiende a igualarse a constantes dieléctricas elevadas, mientras que en las muestras en polvo la intensidad del PBTe es mayor que en el PBT.

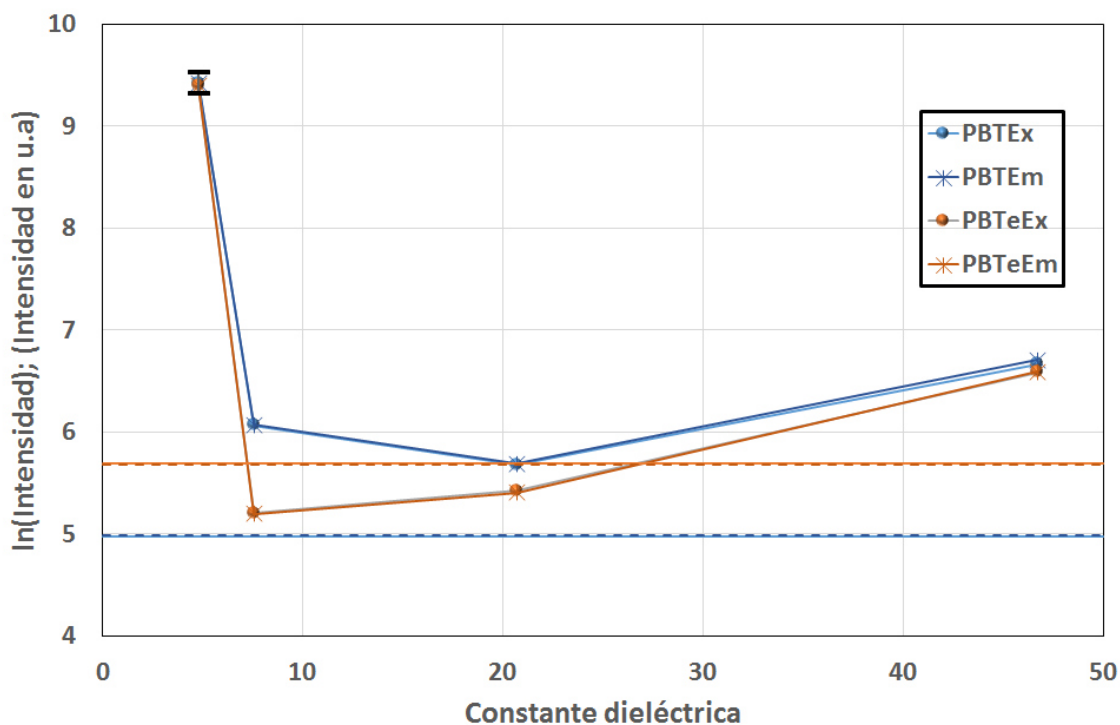


Figura 21. Intensidades de los máximos de los espectros de excitación y emisión de las muestras PBT y PBTe a concentración constante (0.1 g/L) en función de la constante dieléctrica del disolvente utilizado. Las líneas punteadas son de las muestras en polvo.

Así podemos decir que la compatibilidad entre los polímeros y el disolvente, representada como las diferencias en polaridad entre los polímeros y los disolventes, es menor a constantes dieléctricas altas como la de la acetona lo que se traduce en empaquetamientos moleculares más compactos (menor solvatación) e interacciones intermoleculares con el disolvente menos fuertes, disminuyendo así la longitud de onda de excitación y emisión, aumentando la intensidad de las señales e incrementando el desplazamiento de Stokes.

Esta discusión es solo una hipótesis que necesita ser corroborada a través de un proyecto que tenga específicamente este objetivo, el cual escapa a los alcances de este proyecto.

5.2.6. Sobre el peso molecular

Si bien a los polímeros sintetizados (PBT y PBTe) no se caracterizaron en cuanto a pesos moleculares, ya que las condiciones de síntesis fueron iguales a las establecidas por Reynaldo Esquivel González en su tesis de maestría [110], es de esperarse pesos moleculares de alrededor de 10,000 g/mol. En la figura 22 se muestra la gráfica de cromatografía de permeación en gel reportada [110].

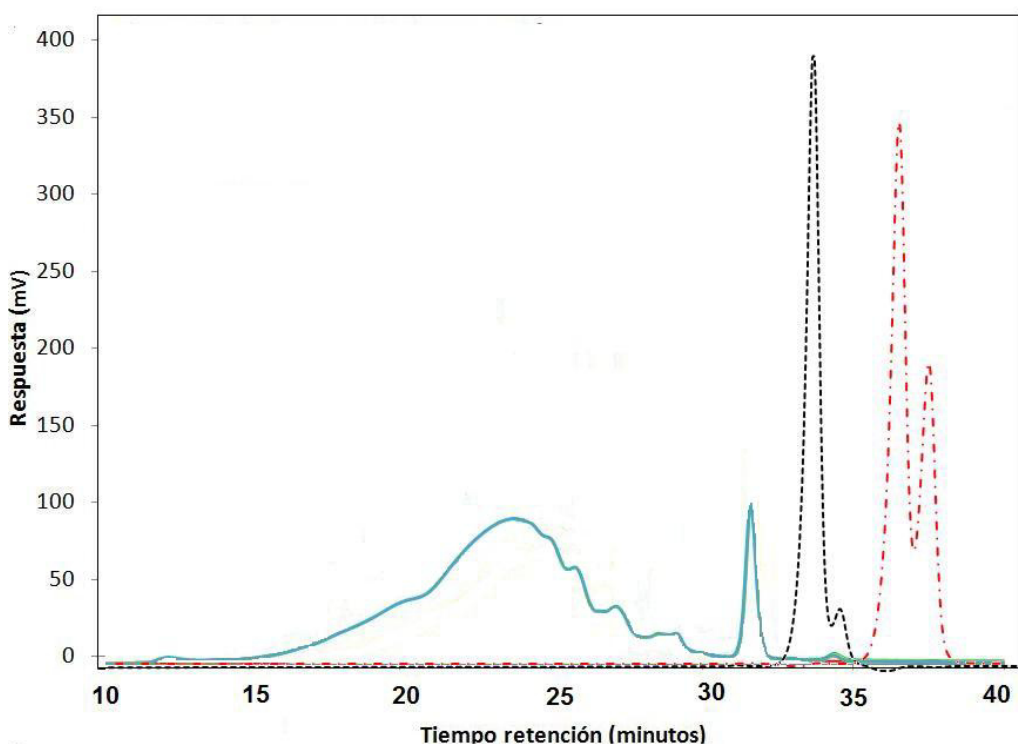


Figura 22. Cromatograma de permeación en gel del polímero PBT [110] sintetizado bajo las mismas condiciones aquí reportadas. Línea azul producto de reacción de la 2-butanona (línea roja), tereftalaldehído (línea negra).

La figura 22 muestra una distribución multimodal típica de un polímero de condensación y considerando que la unidad repetitiva que se muestra en el esquema 3 tiene una masa molecular de $M_u=170$, el grado de polimerización de

nuestros polímeros deberán estar en el orden de $X = 59$, magnitudes todas que nos permiten considerar los productos como polímeros.

5.3 Nanocompósitos de plata

5.3.1 Espectroscopia de infrarrojo

En la figura 23 se muestran los espectros de infrarrojo, normalizados a la banda a 827 cm^{-1} , correspondiente al balanceo fuera del plano de hidrógenos sobre anillos aromáticos, de los nanocompósitos de plata obtenidos a partir de disoluciones en THF incluyendo, con fines comparativos, el espectro del PBT, la diferencia entre las dos muestras de nanocompósitos es la cantidad de nitrato de plata que se utilizó en su preparación, (Tabla 2), la muestra PBT-Ag-THF1 se espera contenga 5.7 % w/w de plata elemental, mientras que la muestra PBT-Ag-TH2 10.6 % w/w.

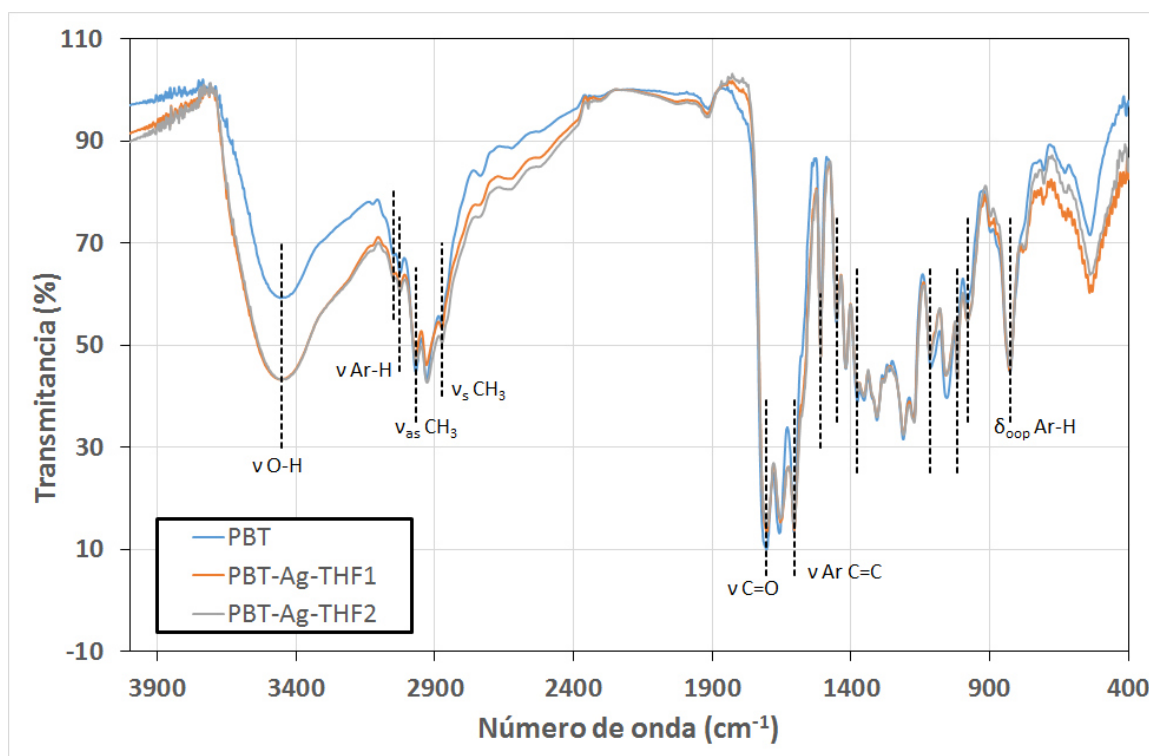


Figura 23. Espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-THF1 y PBT-Ag-THF2.

En estos espectros podemos apreciar todas las bandas esperadas de acuerdo a la estructura del PBT (Esquema 3), en la tabla 7 se muestran las asignaciones respectivas apreciándose pocas diferencias significativas entre ellos, destacando el incremento de las intensidades de la banda correspondiente a los hidroxilos (3454 cm^{-1}), seguramente debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo en la superficie de las probables nanopartículas de plata.

Considerando que en la reacción de síntesis se espera que los grupos aldehídicos terminales actúen como agente reductor del ion plata, transformándose en carbonilos de grupos carboxilo, se amplificaron los espectros de la figura 23 en la región de los grupos carbonilo, figura 24, encontrando que efectivamente hay una modificación evidente de la banda a aproximadamente 1705 cm^{-1} , esta banda tiene un ensanchamiento disminuyendo su intensidad relativa a números de onda altos, precisamente donde estaría la señal de los carbonilos aldehídicos (Aprox. 1715 cm^{-1}), generalmente sobrelapada a los carbonilos cetónicos que se presentan a 1705 cm^{-1} .

Tabla 7. Números de onda en cm^{-1} y su asignación de las bandas FTIR del PBT y los nanocompuestos PBT-Ag-THF1 y PBT-Ag-THF2.

| Asignación | Muestra | | |
|-----------------------------------|---------|-------------|-------------|
| | PBT | PBT-Ag-THF1 | PBT-Ag-THF2 |
| v O-H | 3454 | 3458 | 3448 |
| $v_{\text{as}}\text{ CH}_3$ | 2970 | 2970 | 2968 |
| $v_{\text{s}}\text{ CH}_3$ | 2875 | 2875 | 2873 |
| $\delta_{\text{s}}\text{ CH}_3$ | 1452 | 1452 | 1452 |
| $\delta_{\text{as}}\text{ CH}_3$ | 1377 | 1377 | 1377 |
| v Ar-H | 3026 | 3026 | 3026 |
| $\delta_{\text{ip}}\text{ Ar-H}$ | 1016 | 1016 | 1016 |
| | 1113 | 1115 | 1115 |
| $\delta_{\text{oop}}\text{ Ar-H}$ | 827 | 829 | 827 |
| v Ar C=C | 1606 | 1605 | 1605 |
| | 1510 | 1508 | 1508 |
| v C=C-H | 3047 | 3049 | 3049 |

| | | | |
|-----------------------------|---|------|------|
| δ_{oop} trans, C=C-H | 982 | 982 | 980 |
| ν CR ₂ =O | 1707 | 1705 | 1703 |
| ν CHR=O | Sobrelapa, a No. de onda mayor de 1715 cm ⁻¹ | | |

ν : estiramiento, ν_s : estiramiento simétrico, ν_{as} : estiramiento asimétrico, δ_s : balanceo simétrico, δ_{as} : balanceo asimétrico, δ_p : balanceo en el plano, δ_{oop} : balanceo fuera del plano.

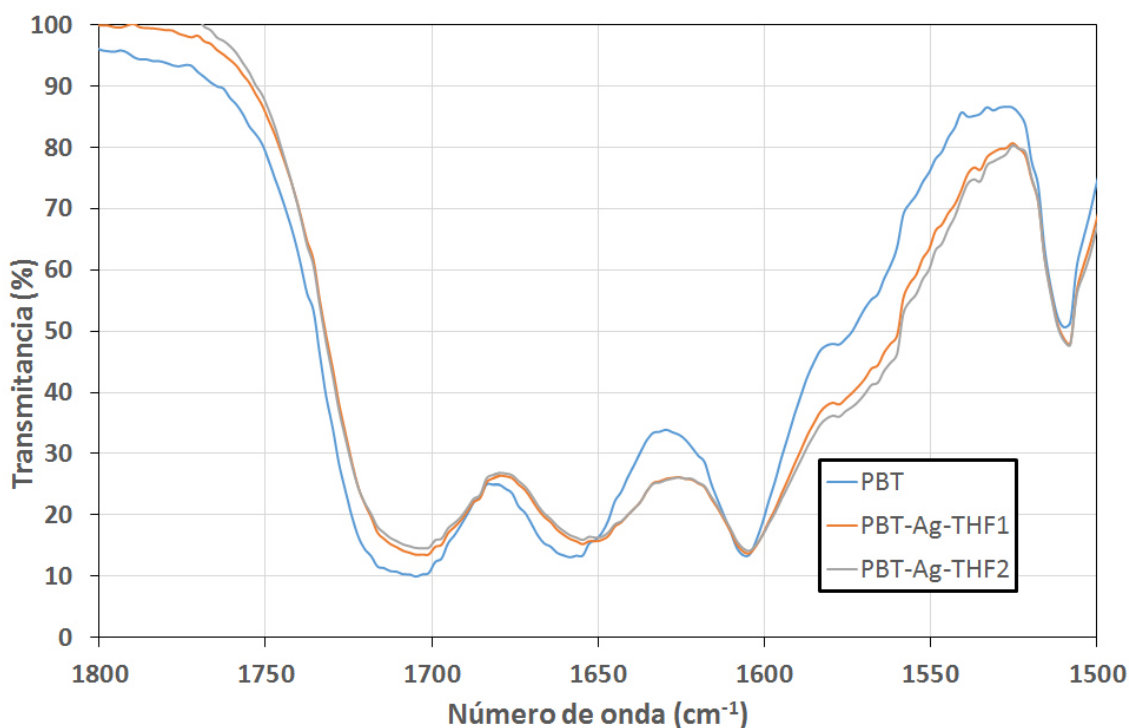


Figura 24. Amplificación de los espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-THF1 y PBT-Ag-THF2.

Los espectros FTIR de los nanocompuestos preparados en disolución de cloroformo junto con el espectro del PBT, se muestran en la figura 25, las asignaciones y observaciones son prácticamente las mismas que para el caso de las muestras preparadas en THF, solo que aquí la cantidad de plata se mantuvo constante, (5.7 % w/w en PBT) y lo que se varió fue el pH de la reacción desde ligeramente ácido (pH = 5), neutro (pH = 7) y alcalino (pH = 10).

Las posiciones y asignaciones de las bandas en estos espectros son prácticamente iguales a las correspondientes a las muestras obtenidas de disoluciones en THF, también hay el cambio, respecto al PBT, de la forma de la

banda que incluye los grupos carbonilo en la región de 1700 a 1720 cm^{-1} , (figura 26) y hay un incremento en la banda de hidroxilos, siendo necesario destacar que el aumento en la intensidad de esta banda es mayor entre más alcalino es el medio de reacción, esto se puede explicar en base a que entre más alcalino sea el pH, se favorece más la reducción de la plata y además se promueve la formación de grupos hidroxilo en la superficie de las partículas.

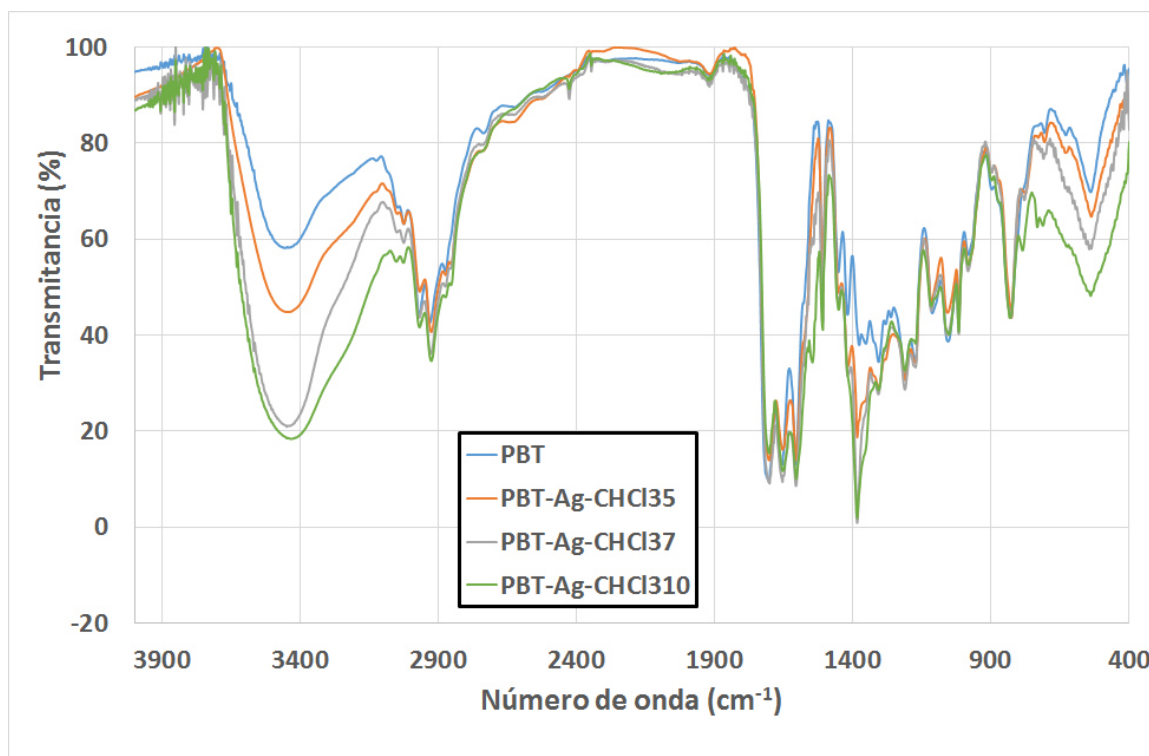


Figura 25. Espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-CHCl₃5, PBT-Ag-CHCl₃7 y PBT-Ag-CHCl₃10.

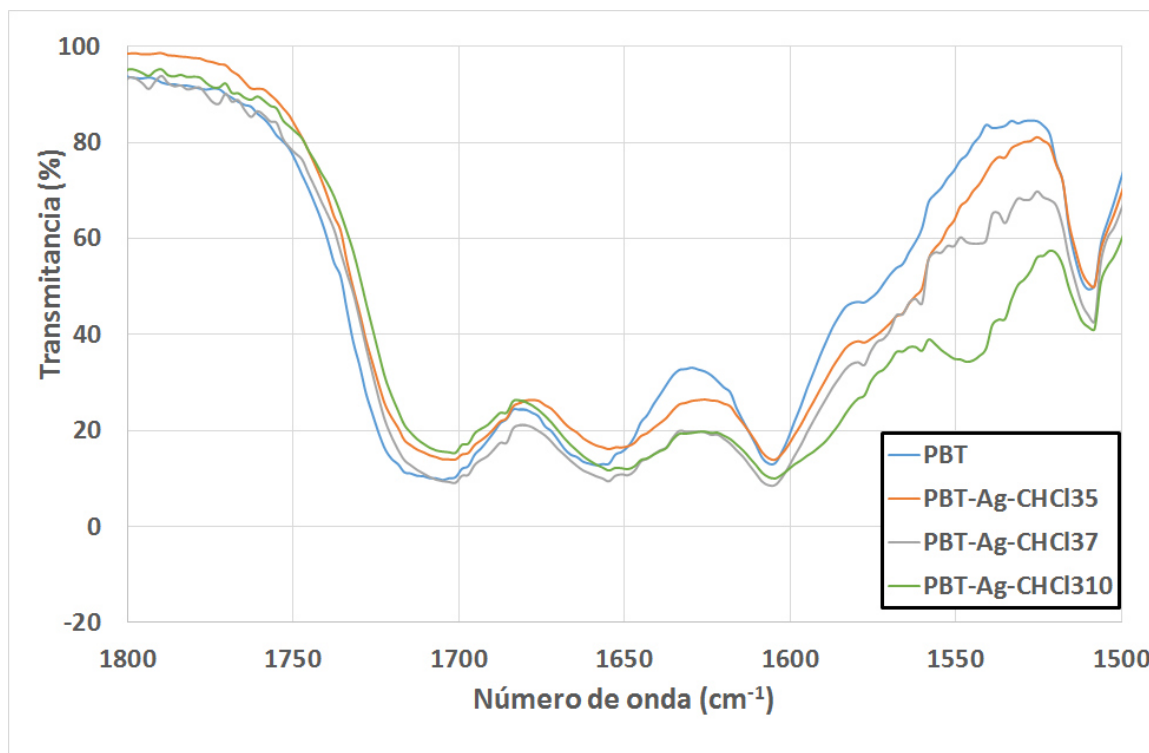


Figura 26. Amplificación de los espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-CHCl₃5, PBT-Ag-CHCl₃7 y PBT-Ag-CHCl₃10.

En las figuras 27 y 28, se reportan los espectros FTIR normalizados de las muestras PBT-Ag-10, PBT-Ag-20 y PBT-Ag-30, cuyas condiciones de síntesis fueron: pH = 10, contenido de plata de 5.7, 10.6 y 14.6 w/w respectivamente y temperaturas superiores a la ambiente (55, 70 y 70 °C respectivamente).

Como se puede apreciar en estos espectros, las posiciones, asignaciones y observaciones siguen siendo las mismas que en los anteriores, esto es: la banda de los carbonilos (1700 – 1720 cm⁻¹) muestra claramente la disminución de carbonilos aldehídicos y la banda de estiramiento de los enlaces O-H centrada en 3450 cm⁻¹, incrementa su intensidad respecto al PBT y el incremento es mayor a mayor contenido de plata, indicando de nuevo la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de las nanopartículas.

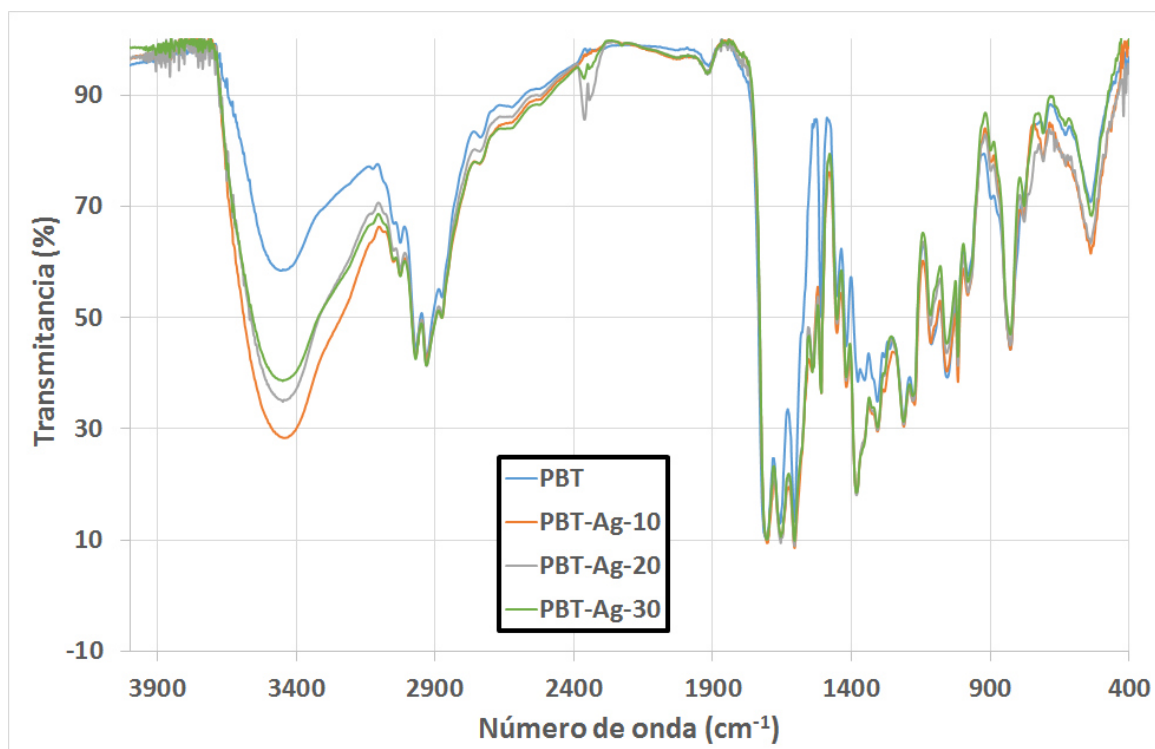


Figura 27. Espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-10, PBT-Ag-20 y PBT-Ag-30.

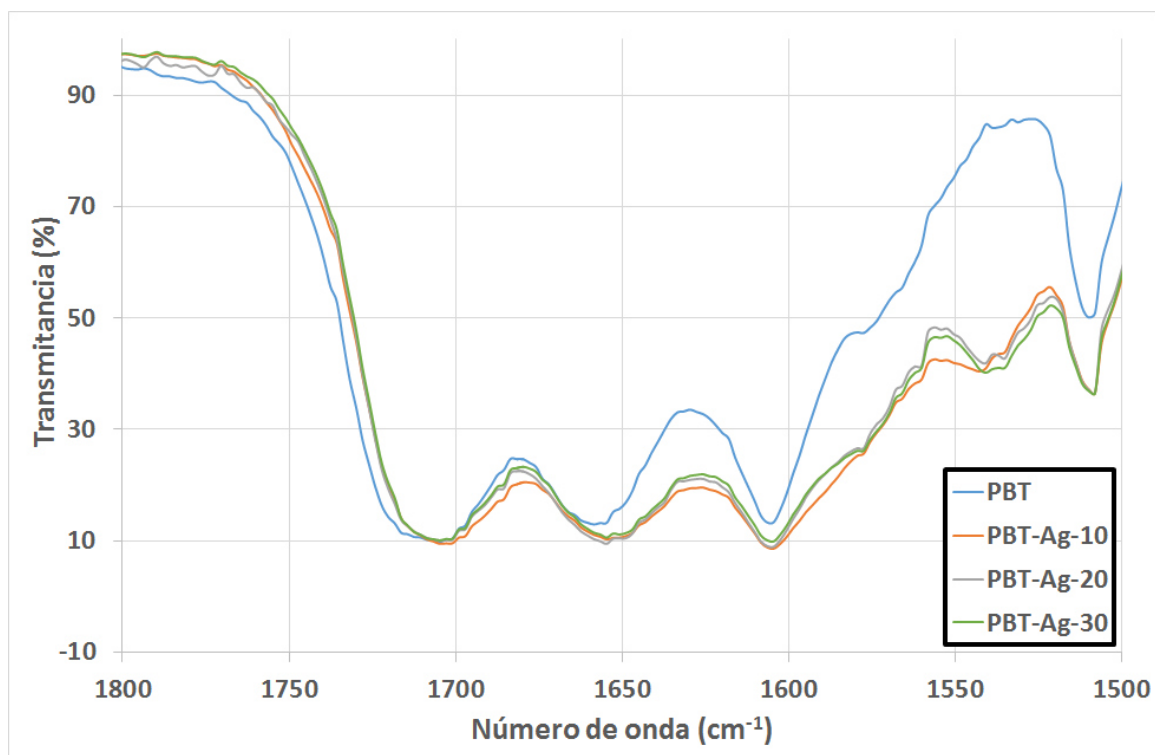


Figura 28. Amplificación de los espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-10, PBT-Ag-20 y PBT-Ag-30.

Los espectros FTIR respaldan la estructura propuesta del PBT, y las modificaciones de las bandas de estiramiento O-H y C=O son indicios de que se formaron partículas de plata elemental con grupos hidroxilo en la superficie siendo el mismo polímero (las unidades estructurales terminales), que actúan como agente reductor de la plata.

5.3.2 Difracción de Rayos X

En consideración a la optimización de uso de equipo, considerando que la microscopía electrónica (SEM) con análisis de espectroscopia de rayos-X (EDX) y difracción de electrones permite demostrar la naturaleza de las partículas observadas, solo se analizó mediante difracción de rayos-X la muestra la muestra PBT-Ag-CHCl₃10 la cual fue objeto de su evaluación como material bactericida.

La figura 29 muestra el espectro de rayos-X del PBT utilizado, y el espectro de la muestra antes mencionada (PBT-Ag-CHCl₃10). En estos patrones encontramos que el PBT solo tiene orden de corto alcance mostrando un halo con máximo a $2\theta = 42.4^\circ$, halo que se mantiene en el nanocompósito donde además se encuentran todas las señales correspondientes a la plata elemental con celda elemental cúbica centrada en las caras (FCC).

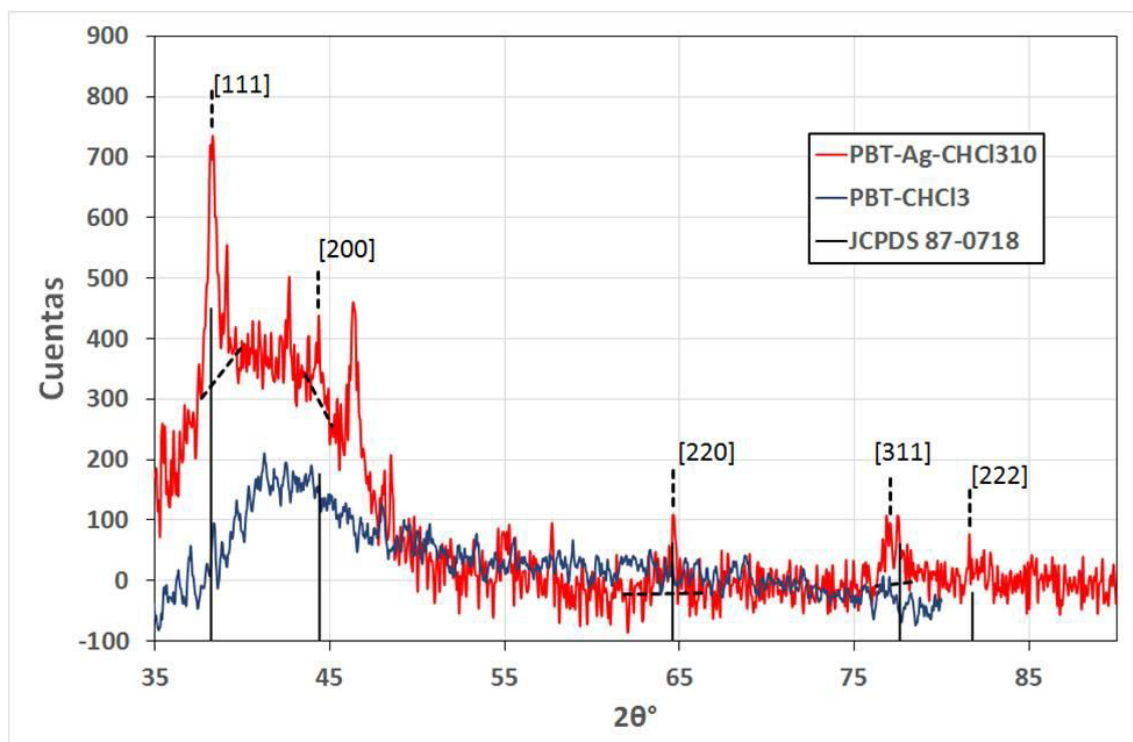


Figura 29. Patrones DRX del PBT y el compuesto PBT-Ag-CHCl₃10, mostrando las señales correspondientes a la plata elemental FCC, y la carta JCPDS 87-0718.

En la tabla 8 se reportan los datos de las señales observadas en el nanocompuesto y su indexación, las distancias interplanares se calcularon utilizando la ley de Bragg (Ec. 1)

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

Donde d es la distancia interplanar, n es un número entero ($n = 1$), $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, es la longitud de onda del emisor y θ la posición de la señal.

Tabla 8. Señales de difracción de rayos-X de la muestra PBT-Ag-CHCl₃10 y su indexación

| Señal | 2θ (°) | d (Å) | Sen ² (θ) | j ² +k ² +l ² | hkl |
|-------|---------|-------|----------------------|--|-----|
| 1 | 38.2831 | 2.35 | 0.10752043 | 3 | 111 |
| 2 | 44.3587 | 2.04 | 0.14251159 | 4 | 200 |
| 3 | 64.6108 | 1.44 | 0.28561757 | 8 | 220 |
| 4 | 77.0414 | 1.24 | 0.38787653 | 11 | 311 |
| 5 | 81.5807 | 1.18 | 0.42679187 | 12 | 222 |

También se calculó el parámetro de red (a) utilizando la ecuación 2

$$a^2 = [j^2 + h^2 + k^2]d^2 \quad (2)$$

Y se comparó con el teórico que es calculado a partir del radio metálico de la plata (R), (Ec. 3) y el reportado en la tarjeta [JCPDS 87-0718]. Ver tabla 9

$$a = (4/\sqrt{2})R \quad (3)$$

Tabla 9. Parámetros de red (Å), teórico, reportado en la tarjeta [JCPDS 87-0718] y experimental.

| Experimental | Reportado | Teórico |
|--------------|-----------|---------|
| 4.069 | 4.086 | 4.0729 |

Aún y que el difractograma muestra mucho ruido, dificultando considerablemente el cálculo del ancho de las señales a la mitad de su intensidad, se calculó el tamaño de los dominios cristalinos (L) utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 4) donde κ es un factor de magnitud cercana a la unidad ($\kappa=0.9$) y β es el ancho de un pico a la mitad de su altura.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4)$$

Ya que las señales observadas tienen mucho ruido, se calculó L con las señales de los planos [111], [2,0,0], [2,2,0] y [3,3,1] calculándose el promedio y la desviación estándar dando como resultado $L = 48 \pm 17.8$ nm.

5.3.3 Microscopia electrónica de transmisión.

La figura 30 son las micrografías de microscopía electrónica de la muestra PBT-Ag-THF1 donde se identifica la matriz polimérica con su morfología semiesférica como se encontró en las imágenes de SEM de los polímeros (figuras 11 a 14) y

nanopartículas aparentemente de tamaño uniforme y muy dispersas en la matriz, también se muestra el patrón de difracción de electrones sobre estas partículas indicando los “spots” o puntos brillantes correspondientes a cuatro planos de la celda unidad FCC de la plata, en la tabla 10 se reportan las distancias interplanares calculadas en relación a las reportadas en la tarjeta [JCPDS 87-0718].

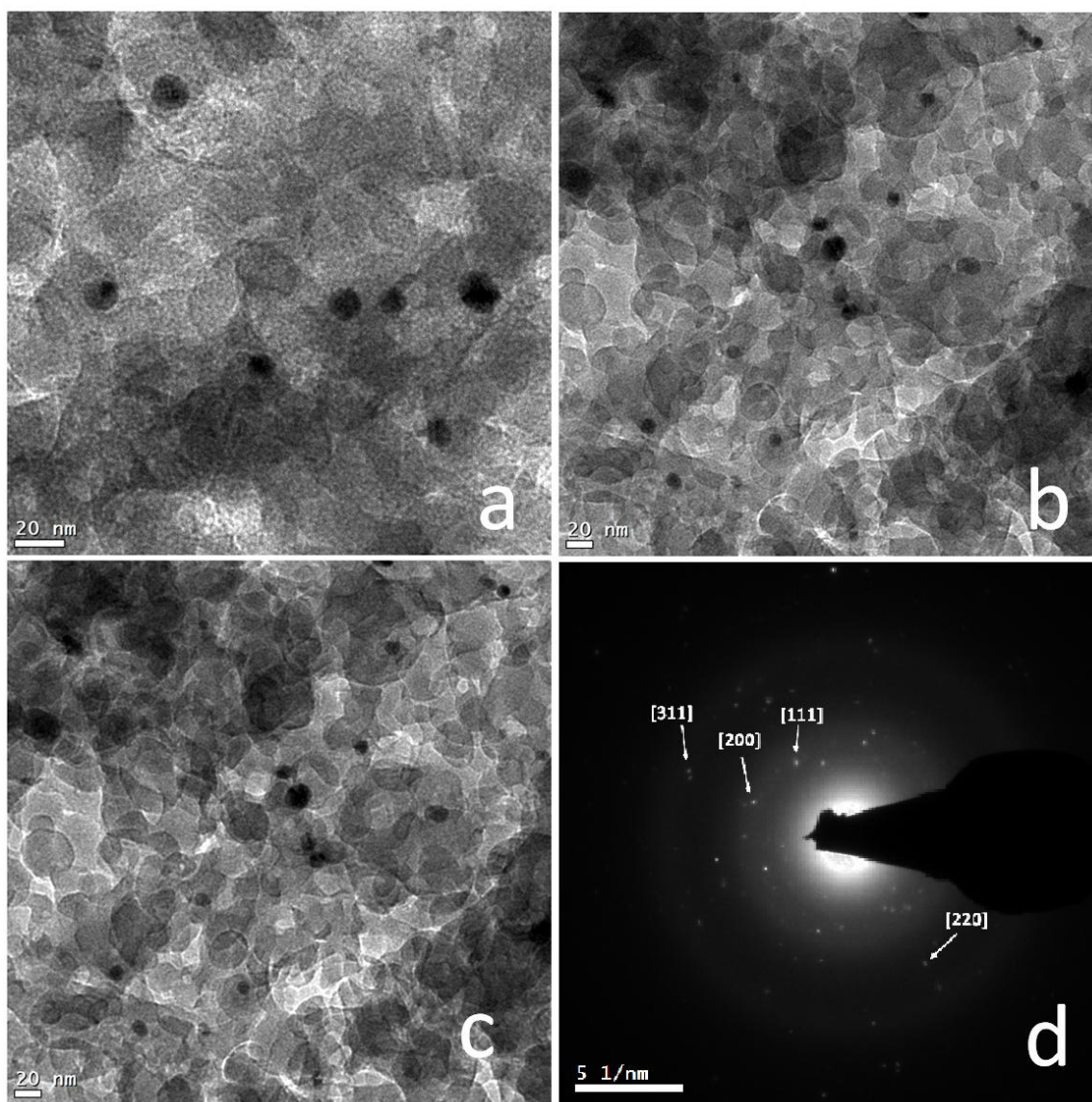


Figura 30. Microscopías electrónicas de transmisión de tres regiones de la muestra PBT-Ag-THF1 (a,b y c con una amplificación de 43 kX) y d) el patrón de difracción de electrones.

Tabla 10. Distancias interplanares reportadas (de [JCPDS 87-0718]) y calculadas de la figura de las nanopartículas en la muestra PBT-Ag-THF1.

| Plano | Reportado | Calculado |
|-------|-----------|-----------|
| [111] | 2.35 | 2.38 |
| [200] | 2.04 | 2.07 |
| [220] | 1.44 | 1.40 |
| [311] | 1.24 | 1.25 |
| [222] | 1.18 | - |

Se midieron 36 nanopartículas de 5 imágenes de microscopía electrónica encontrando una distribución de tamaños como la que se muestra en la figura 31, encontrando que se tiene una distribución angosta de partículas, que se puede ajustar a una distribución Gaussiana con máximo (media) a 13.48 ± 2.7 nm. Aunque hay que aclarar que posiblemente en una muestra más grande es posible que encontráramos una distribución bimodal con un segundo máximo alrededor de 23 nm y posiblemente con algunas partículas aisladas con tamaños mayores a 50 nm.

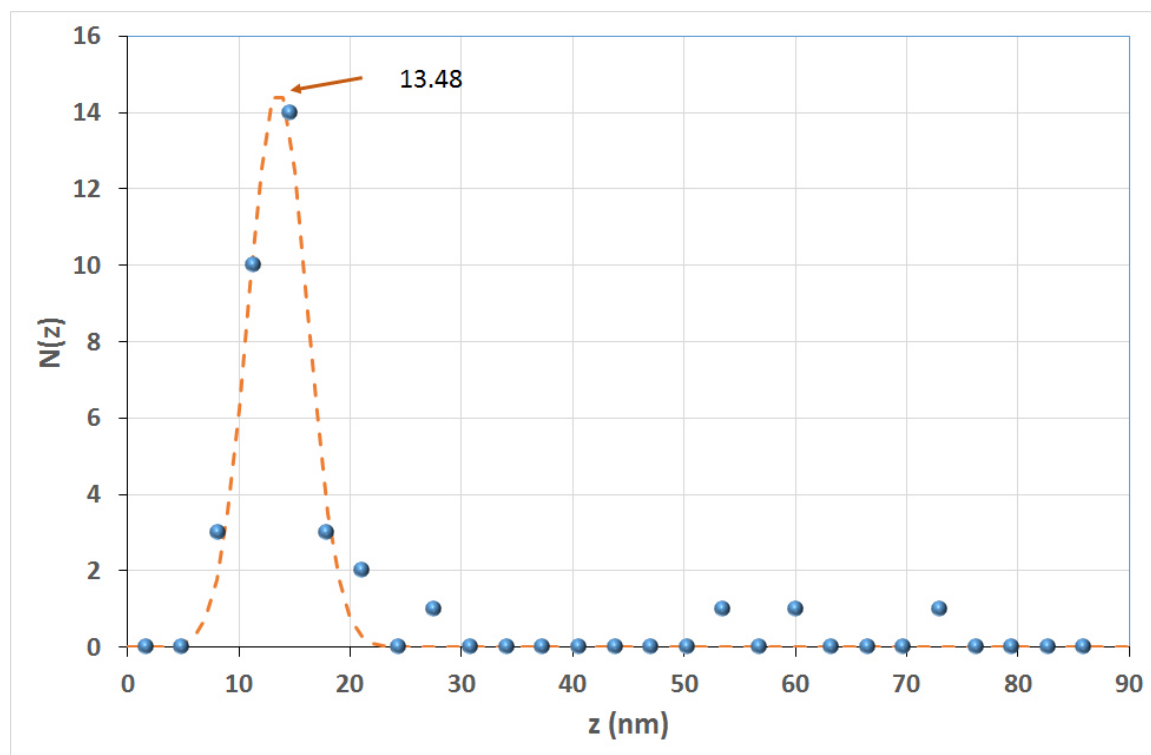


Figura 31. Distribución de tamaños de partículas en la muestra PBT-Ag-THF1

El análisis morfológico de la muestra PBT-Ag-CHCl₃5 se efectuó tanto mediante HRTEM, difracción de electrones y STEM. Como se puede apreciar en la figura 32, tenemos nanopartículas (Figs. 32a a 32c) en la matriz polimérica con su morfología antes vista (Fig. 32b) y de los patrones de difracción es posible identificar tres planos de la celda FCC típica de la plata. Las dimensiones calculadas comparadas con las reportadas se muestran en la tabla 11.

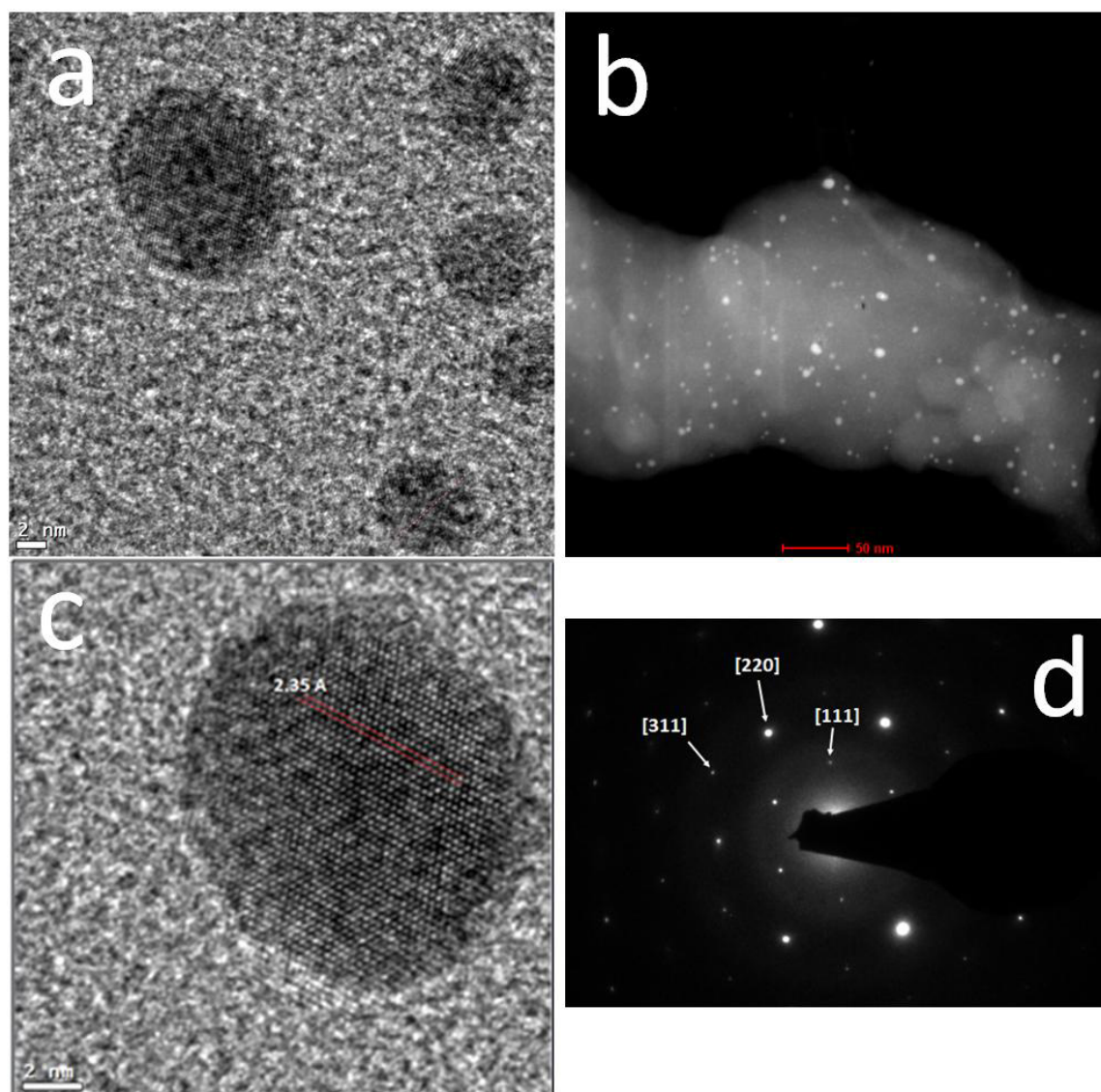


Figura 32. Microscopías electrónicas de la muestra PBT-Ag-CHCl₃5. a) HRTEM a 490 kX, b) STEM, c) HRTEM a 1000 kX y d) difracción de electrones indicando los planos FCC de la plata.

Tabla 11. Distancias interplanares (Å) reportadas (de [JCPDS 87-0718]) y calculadas de la figura de las nanopartículas en la muestra PBT-Ag-CHCl₃5

| Plano | Reportado | Calculado |
|-------|-----------|-----------|
| [111] | 2.35 | 2.49 |
| [200] | 2.04 | - |
| [220] | 1.44 | 1.41 |
| [311] | 1.24 | 1.24 |
| [222] | 1.18 | - |

De la imagen de amplificación 1000 kX (Fig 32c), fue posible medir la distancia interplanar observable que resulta coincidir con el plano [1,1,1], corroborando así la constitución de las nanopartículas como de plata. Igualmente la espectroscopía de rayos-X (EDAX), muestra la presencia de átomos de plata (Fig. 33).

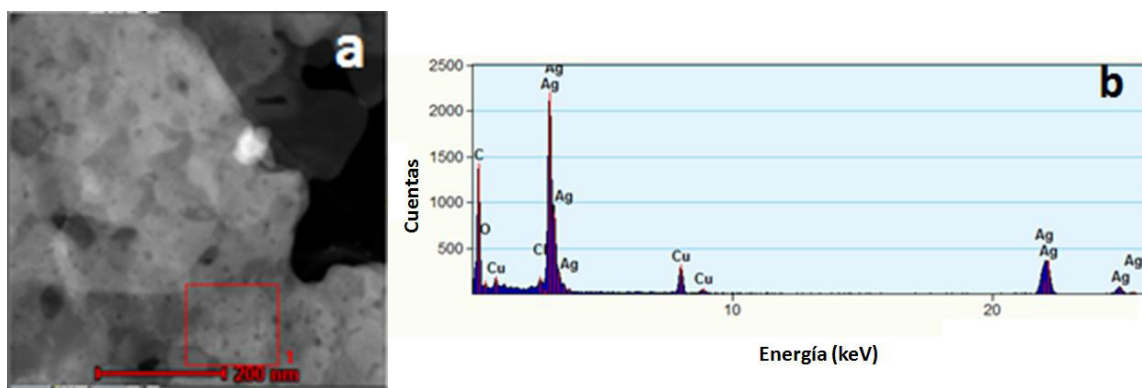


Figura 33. a) Microscopía electrónica STEM de muestra PBT-Ag-CHCl₃5. b) Espectroscopía de rayos-X de la región indicada en a).

Se midieron los tamaños 72 partículas desde 6 micrografías de HRTEM y STEM con las que se construyó la gráfica de la distribución de tamaños y su ajuste a una Gaussiana (Fig. 34) encontrando una media de $z = 5.82 \pm 1.8$ nm, también con una dispersión angosta y con una incipiente bimodalidad a tamaños del orden de los 13 nm. Hay que aclarar que esporádicamente se encontraron partículas de tamaños muy grandes, mayores a 50 nm, las cuales no fueron contabilizadas en la construcción de la distribución.

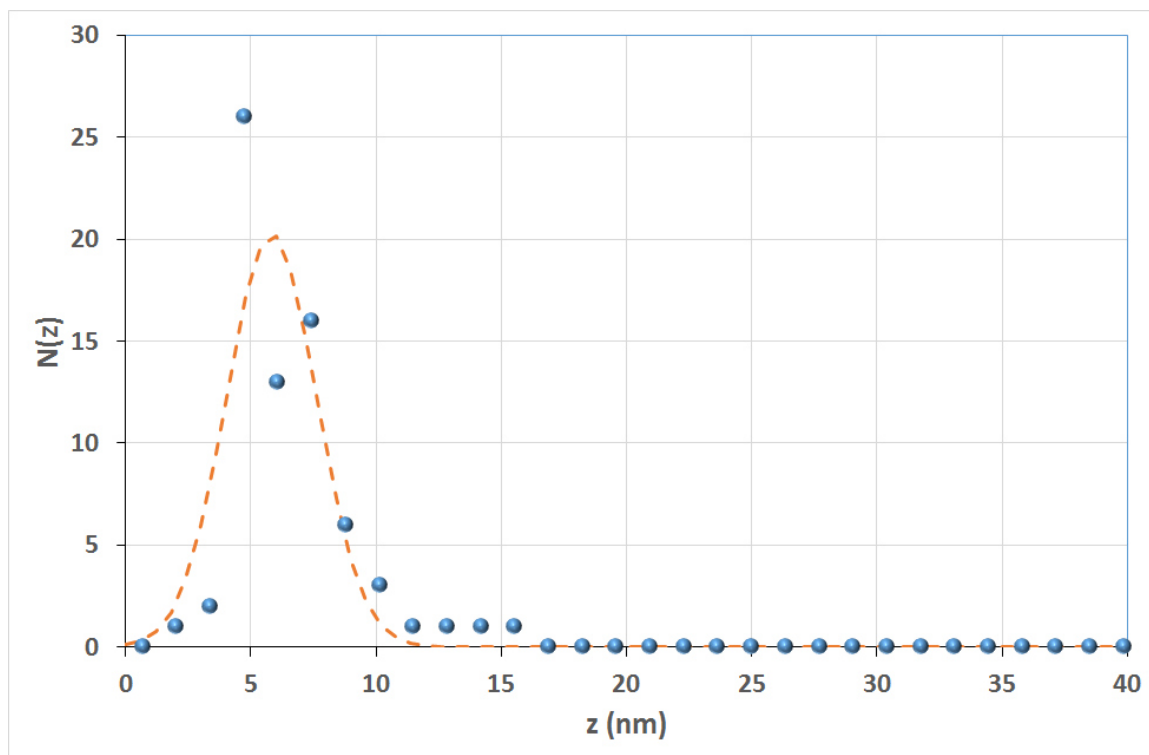


Figura 34. Distribución de tamaños de partículas en la muestra PBT-Ag-CHCl₃5.

Del análisis mediante HRTEM y STEM de la muestra PBT-Ag-CHCl₃10 se muestra la figura 35a, en la figura a apreciamos la morfología cuasi esférica, pero también algunas partículas poliédricas indicando algunas direcciones de crecimiento preferentes, estas geometrías no fueron medidas con exactitud ya que fue un resultado no esperado y que para medirlas correctamente requiere de un trabajo de microscopía mucho más intenso.

Auxiliados de la microscopía STEM (Fig. 35b) encontramos una muy buena dispersión, tanto de tamaños como en cuanto a distribución, de nanopartículas, de cuyo análisis de difracción de electrones (Fig. 35d) encontramos muy bien definidos los *spots* de 4 distancias interplanares correspondientes a la celda unidad cúbica centrada en las caras característica de la plata. En la tabla 12 se reportan las mediciones.

La medición de la distancia interplanar [111] a partir de la imagen de HRTEM (Fig. 35c), también corrobora la naturaleza de las nanopartículas como de plata.

La espectroscopía de rayos-X (EDAX), muestra la presencia de átomos de plata (Fig. 36).

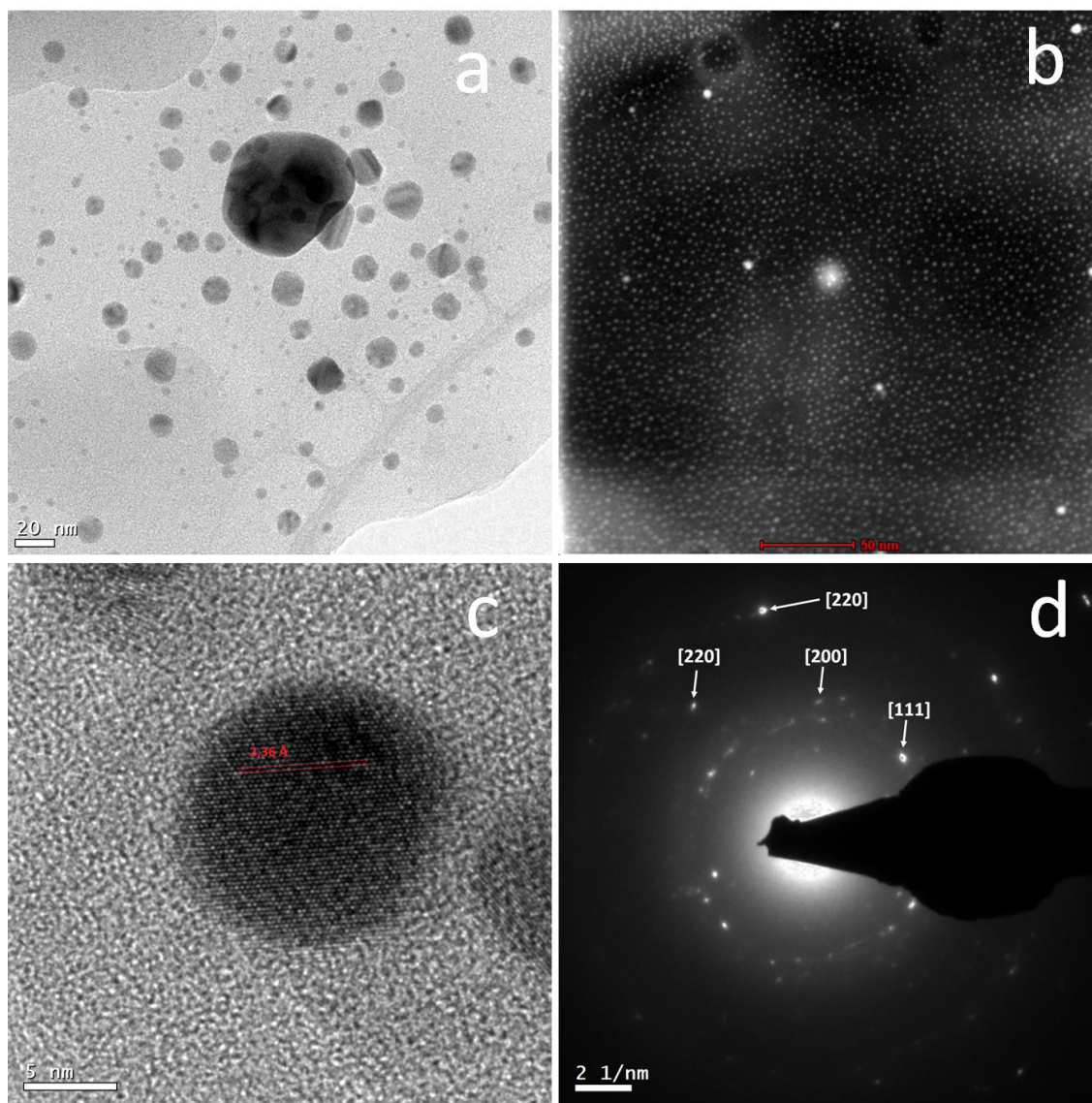


Figura 35. Microscopías electrónicas de la muestra PBT-Ag-CHCl₃10. a) HRTEM a 69 kV, b) STEM, c) HRTEM a 620 kV y d) difracción de electrones indicando los planos FCC de la plata.

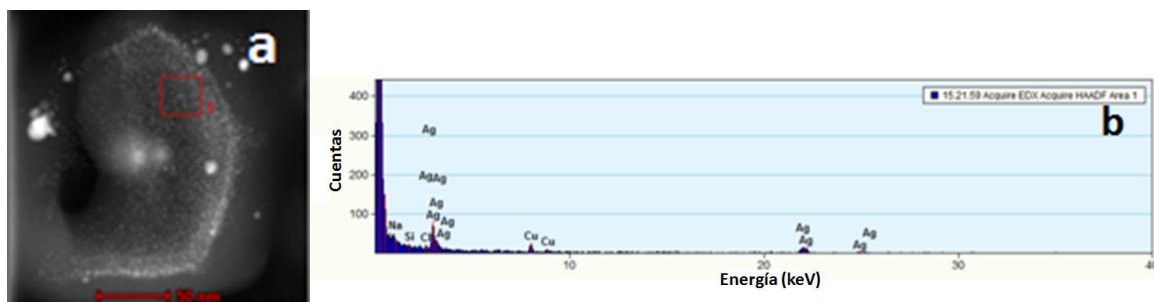


Figura 36. a) Microscopía electrónica STEM de muestra PBT-Ag-CHCl₃10. b) Espectroscopia de rayos-X de la región indicada en a) .

Tabla 12. Distancias interplanares (Å) reportadas (de [JCPDS 87-0718]) y calculadas de la figura de las nanopartículas en la muestra PBT-Ag-CHCl₃5.

| Plano | Reportado | Calculado |
|-------|-----------|-----------|
| [111] | 2.35 | 2.30 |
| [200] | 2.04 | 2.04 |
| [220] | 1.44 | 1.58 |
| [311] | 1.24 | - |
| [222] | 1.18 | 1.19 |

La figura 37 muestra la distribución de tamaños de las nanopartículas con un tamaño de muestra de 126, encontrando una distribución claramente bimodal con medias a 4.7 ± 1.2 nm y 11.7 ± 4.1 nm.

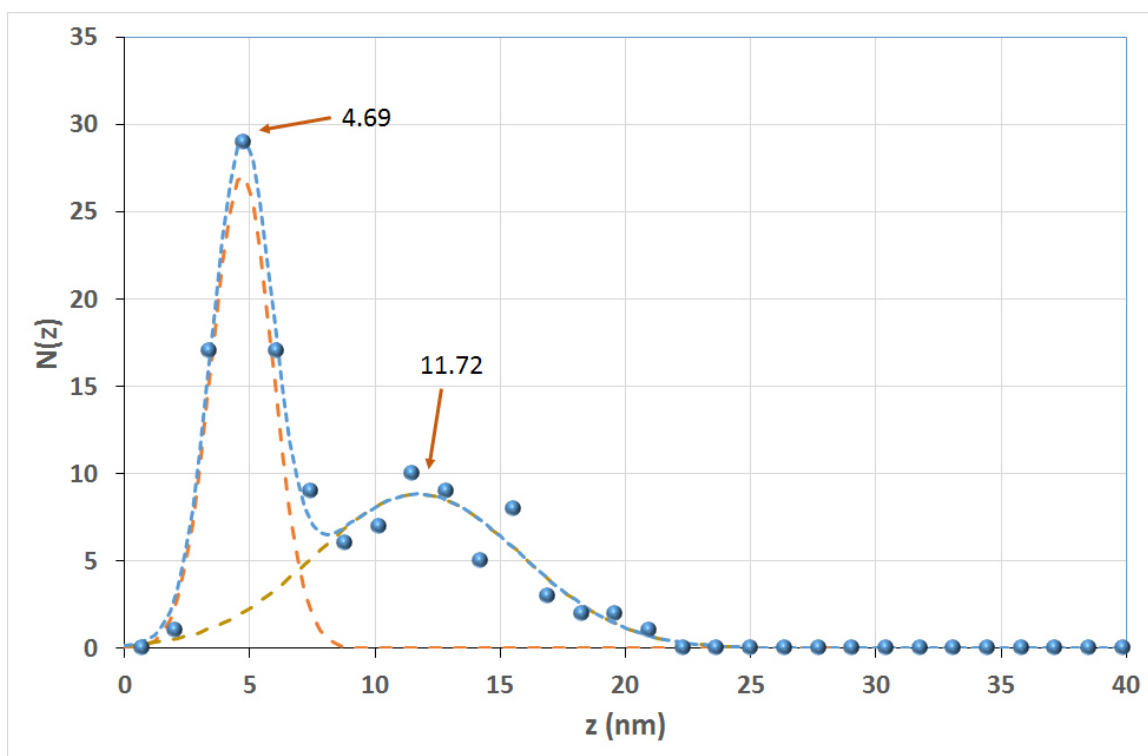


Figura 37. Distribución de tamaños de partículas en la muestra PBT-Ag-CHCl₃10. Los puntos son los datos, las líneas naranja y café el ajuste a dos poblaciones gaussianas y la línea azul el ajuste general.

5.3.4 Espectroscopia U.V.-vis.

Las figuras 38 y 39 son los espectros de U.V.-vis. de los nanocompuestos de plata preparados en disoluciones de THF y CHCl_3 (Fig. 38), así como los preparados ex profeso para su evaluación bactericida (Fig 39). En el anexo B, se muestran las gráficas para la determinación del ancho de banda prohibida de todas estas muestras, y en la tabla 13 se resumen los resultados de la caracterización U.V.-Vis.

En esta información se aprecia que las longitudes de onda de los máximos son muy cercanas de los máximos de los polímeros puros (Tabla 6), es decir están entre 361 nm y 397 nm, mientras que el polímero (PBT) tiene el máximo cerca de los 400 nm. Por su parte el E_g del polímero puro está en 2.46 y 2.67 eV, mientras que los compósitos tienen E_g también entre 2.55 y 2.68 eV, excepto los polímeros preparados para su evaluación como bactericida, que tienen E_g cercano a 2 eV. En particular el compósito PBT-Ag- CHCl_3 10 presenta un hombro a longitudes de ondas mayores a la del máximo y si se calcula E_g considerando este hombro resulta en $E_g = 2.1$ eV, parecido al de los materiales preparados para su evaluación como bactericidas, esto podría ser un indicio de algún tipo de transferencia de energía entre las nanopartículas de plata y el polímero, pero definitivamente no es concluyente.

Hay que destacar que no se encontró la banda correspondiente al AgNO_3 que se presenta alrededor de 217 nm y que como la banda de resonancia de plasmón de las nanopartículas de plata debiera aparecer a longitudes de onda entre 403 [115] y 425 nm [116], el cual está muy cerca del máximo del polímero, por lo que el solapamiento evita su observación.

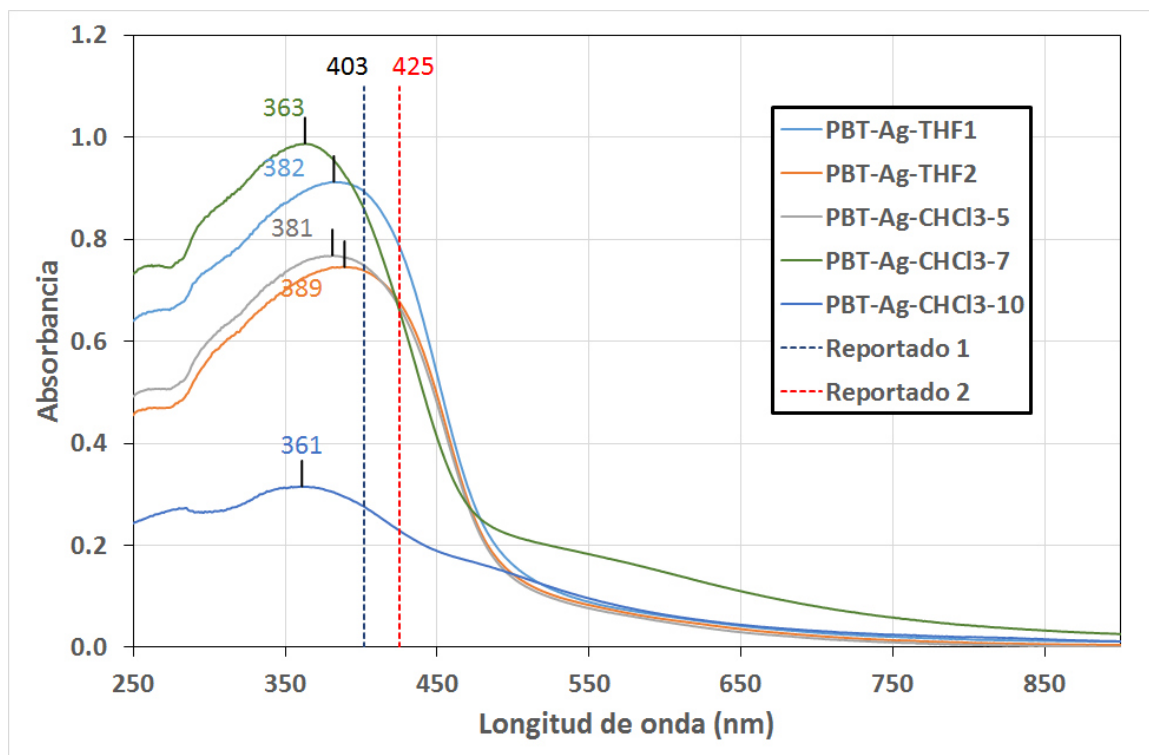


Figura 38. Espectros U.V.-vis. de los nanocompuestos preparados a partir de disoluciones de THF y de CHCl_3 mostrando los máximos de absorción. La línea punteada es lo reportado [115, 116].

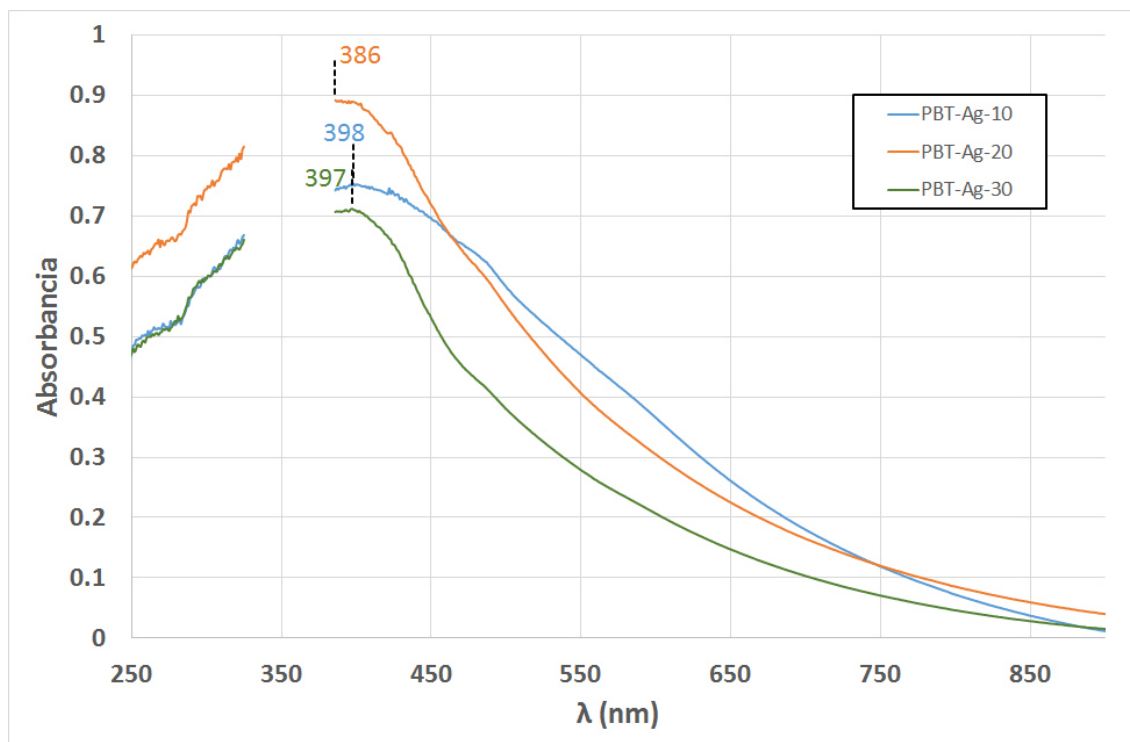


Figura 39. Espectros U.V.-vis. de los nanocompuestos preparados para su evaluación como agentes bactericidas. NOTA. El equipo estuvo fallando al cambio de lámpara, por eso aparecen las curvas cortadas.

Tabla 13. Características de absorción U.V.-Vis. de los nanocompuestos de plata

| Muestra | Lmax (nm) | Eg (eV) |
|-----------------------------|-----------|-------------|
| PBT-Ag-THF1 | 382 | 2.61 |
| PBT-Ag-THF2 | 389 | 2.59 |
| PBT-Ag-CHCl ₃ 5 | 381 | 2.60 |
| PBT-Ag-CHCl ₃ 7 | 363 | 2.68 |
| PBT-Ag-CHCl ₃ 10 | 361 | 2.55 (2.10) |
| PBT-Ag-10 | 398 | 1.77 |
| PBT-Ag-20 | 386 | 2.05 |
| PBT-Ag-40 | 397 | 2.08 |

5.3.5 Fluorescencia

Las determinaciones de fluorescencia se hicieron en estado sólido teniendo como ventana un cristal de cuarzo, en la figura 40, 41 y 42 se muestran los espectros de emisión y excitación, sin normalizar de las muestras preparadas en THF, CHCl₃ y las preparadas ex profeso para su evaluación como bactericida respectivamente, incluyendo en cada figura los espectros del PBT.

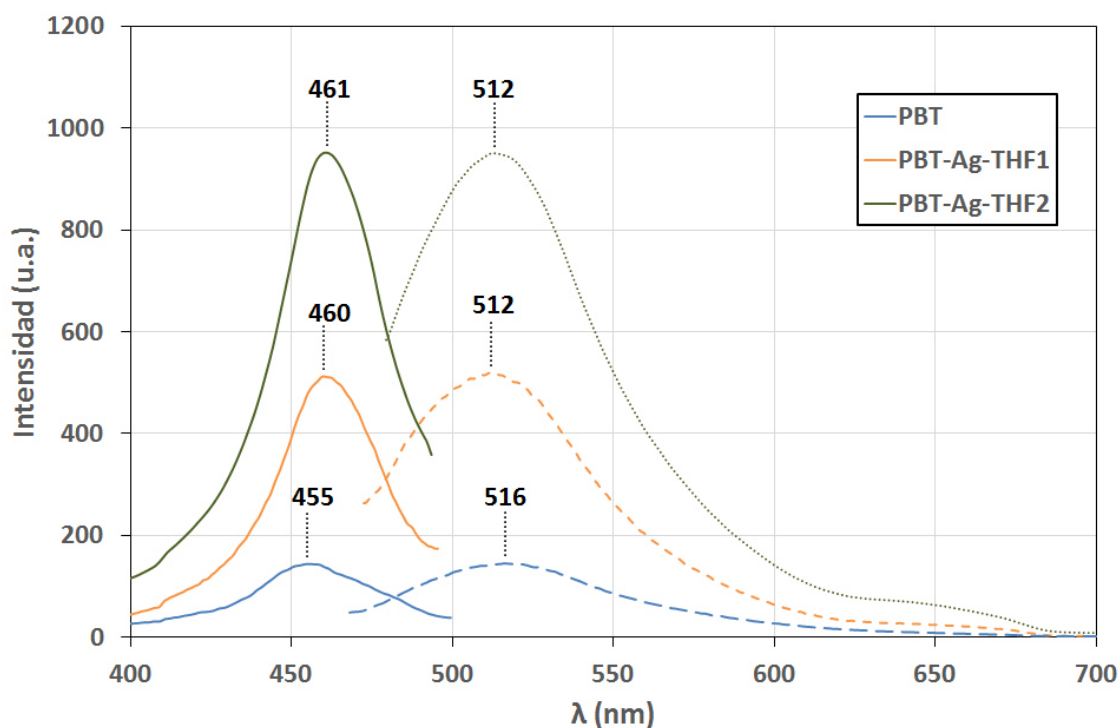


Figura 40. Espectros de fluorescencia, excitación línea continua y emisión línea puntada para las muestras preparadas en THF, así como del PBT como referencia.

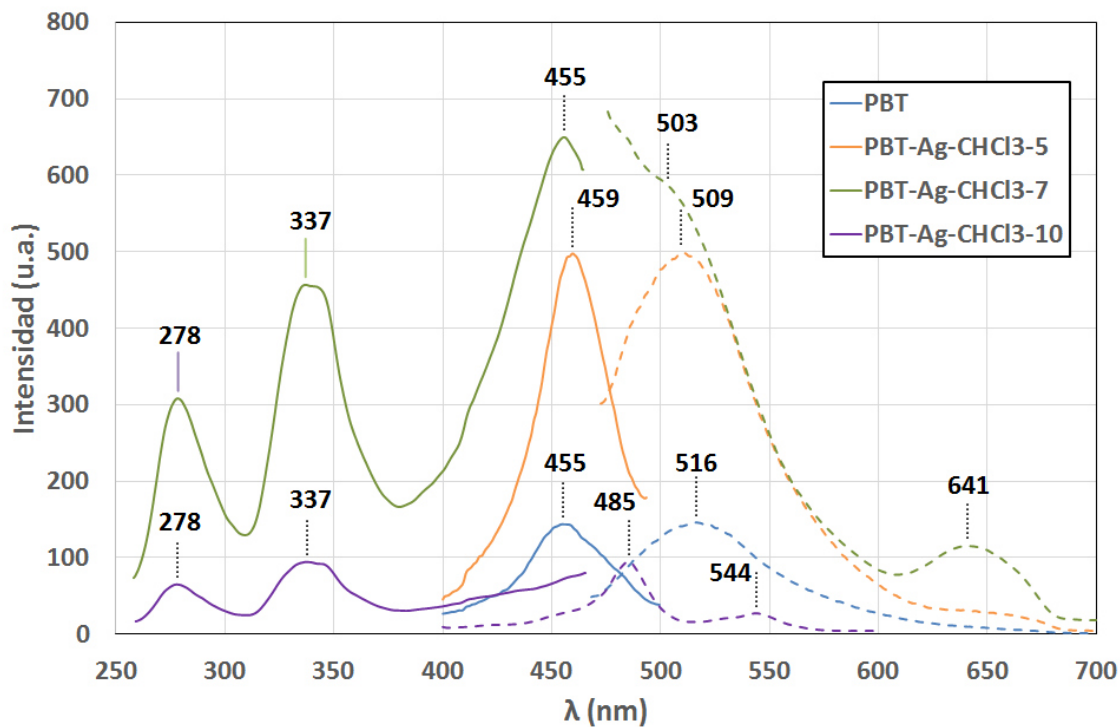


Figura 41. Espectros de fluorescencia, excitación línea continua y emisión línea puntada para las muestras preparadas en CHCl_3 , así como del PBT como referencia.

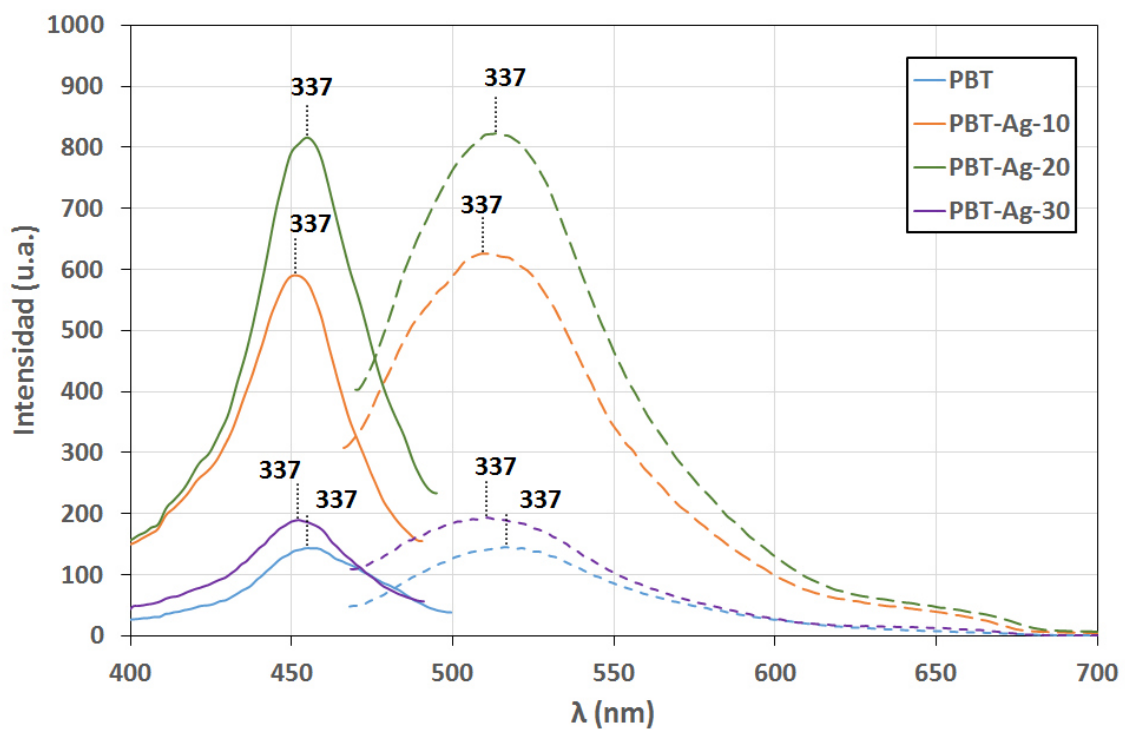


Figura 42. Espectros de fluorescencia, excitación línea continua y emisión línea puntada para las muestras preparadas para su evaluación como bactericida, así como del PBT como referencia.

En la tabla 14 se reportan los valores de los máximos de excitación y emisión, así como del desplazamiento de Stokes. Analizando estos resultados, podemos establecer que todas las muestras tienen aproximadamente la misma forma, excepción de las obtenidas a temperatura ambiente y con pH neutro (pH=7) o alcalino (pH=10).

Tabla 14. Datos de los máximos de excitación y emisión así como desplazamiento de Stokes de los compósitos de plata.

| Muestra | λ_{\max} (nm) | | Desp. Stokes (nm) |
|------------------------------|-----------------------|---------|-------------------|
| | Excitación | Emisión | |
| PBT | 455 | 516 | 61 |
| PBT-Ag-10 | 451 | 509 | 58 |
| PBT-Ag-20 | 455 | 513 | 58 |
| PBT-Ag-30 | 452 | 510 | 58 |
| PBT-Ag-THF1 | 460 | 512 | 52 |
| PBT-Ag-THF2 | 461 | 513 | 52 |
| PBT-Ag-CHCl ₃ -5 | 459 | 509 | 50 |
| PBT-Ag-CHCl ₃ -7 | 455 | 503 | 48 |
| | 337 | 641 | |
| | 278 | - | |
| PBT-Ag-CHCl ₃ -10 | 337 | 485 | - |
| | 278 | 544 | |

Haciendo la suposición (muy seguramente válida) de que la morfología del polvo utilizado en los portamuestras puede afectar considerablemente la intensidad de la energía radiante detectada, y considerando el hecho de que hubo que modificar la ranura de salida del instrumento (5 o 10 nm), podemos aceptar que la intensidad de la luz detectada no es en lo absoluto una variable cuantitativa. Considerando lo anterior, se agruparon y normalizaron a los máximos, los espectros de las muestras de formas similares en dos gráficas (Fig. 43).

En primer instancia podemos intentar explicar los espectros de la figura 43b pensando en la presencia del ion plata o bien la resonancia de plasmón de las nanopartículas de plata, sin embargo el ion plata no es fluorescente y el plasmón emite a aproximadamente 490 nm cuando se excita con una longitud de onda de 420 nm[115], por lo que seguramente tanto su excitación como emisión no se

aprecian por estar ocultas por la fluorescencia del PBT. En la figura 44 muestra la gráfica de la figura 44a a la que se le ha sobrepuesto un espectro de emisión reportado de las nanopartículas de plata (de tamaño semejante a las que aquí se obtuvieron), lo que permite respaldar lo antes dicho.

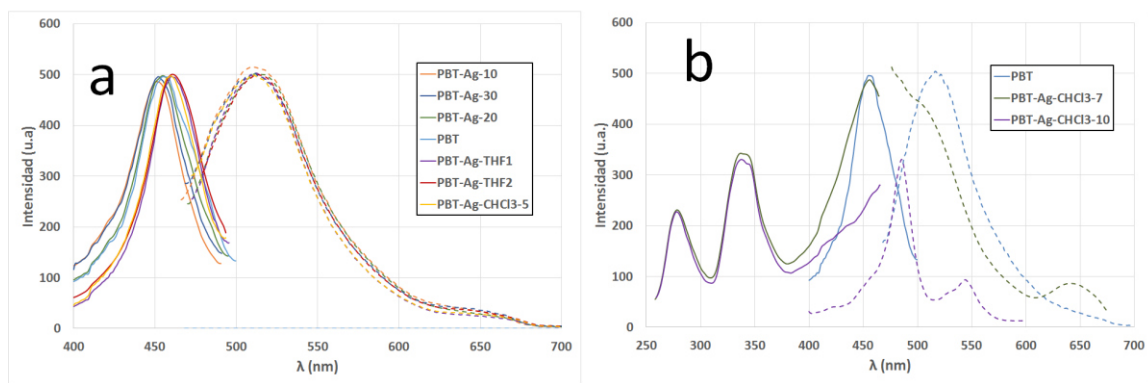


Figura 43. Espectros de fluorescencia, excitación línea continua y emisión línea puntada todas las muestras agrupadas en a) las de espectro similar al PBT y b) las que son diferentes.

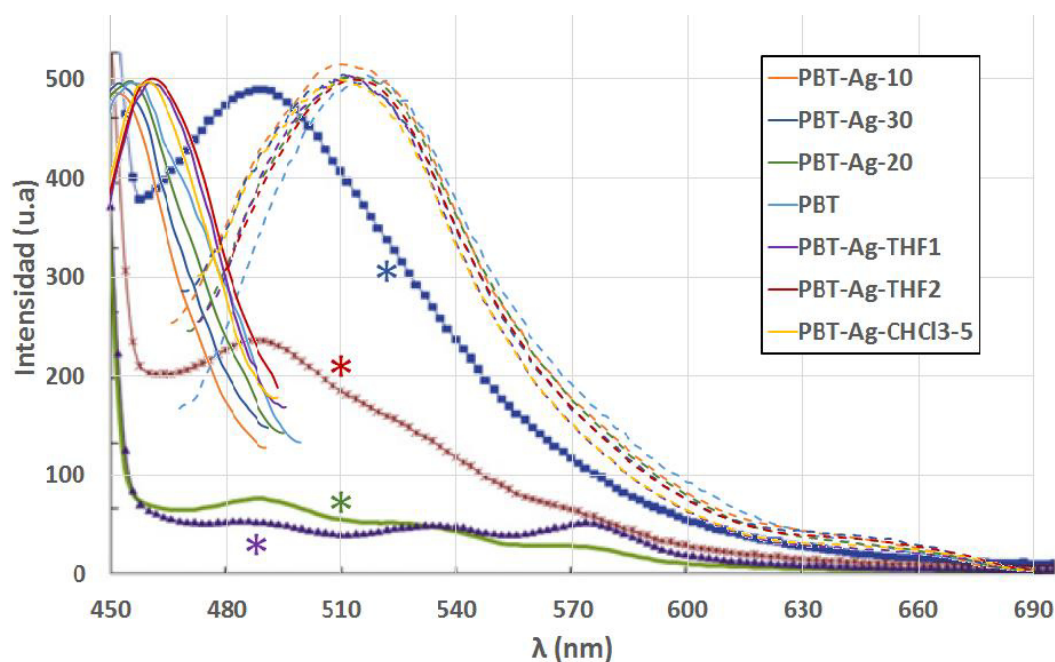


Figura 44. Espectros de fluorescencia del PBT y compósitos con espectros similares, donde se ha sobrepuesto espectros de emisión de nanopartículas de plata de reportado [115] (marcados con asterisco).

De lo anterior, podemos decir que se obtuvieron nanocompósitos de PBT/Ag con diferentes condiciones de composición, pH y temperatura, que son

fluorescentes, predominando las propiedades del PBT, y que dos muestras a temperaturas elevadas, en cloroformo y a pH neutro o alcalino, muestran espectros que no hemos podido explicar, haciendo falta establecer un proyecto con este objetivo.

5.3.6 Acción bactericida hacia la bacteria “*Streptococcus mutans*”

La acción bactericida de los nanocompuestos de plata se evaluó al cultivar bacterias de una sepa de *streptococcus mutans* sobre papel filtro y papel filtro embebido con el nanocompuesto PBT-Ag-30 desde una disolución de cloroformo.

La figura 45 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido, del papel filtro sin nanocompuesto, donde se aprecia una gran población de bacterias.

Por su parte en el papel filtro impregnado con el nanocompuesto PBT-Ag-30, prácticamente está limpio de bacterias (Fig. 46).

En el anexo C se presentan otras imágenes de estas muestras.

Así, podemos decir que el nanocompuesto, seguramente debido a la presencia de las nanopartículas de plata, actúa como bactericida para el caso de la bacteria *streptococcus mutans*.

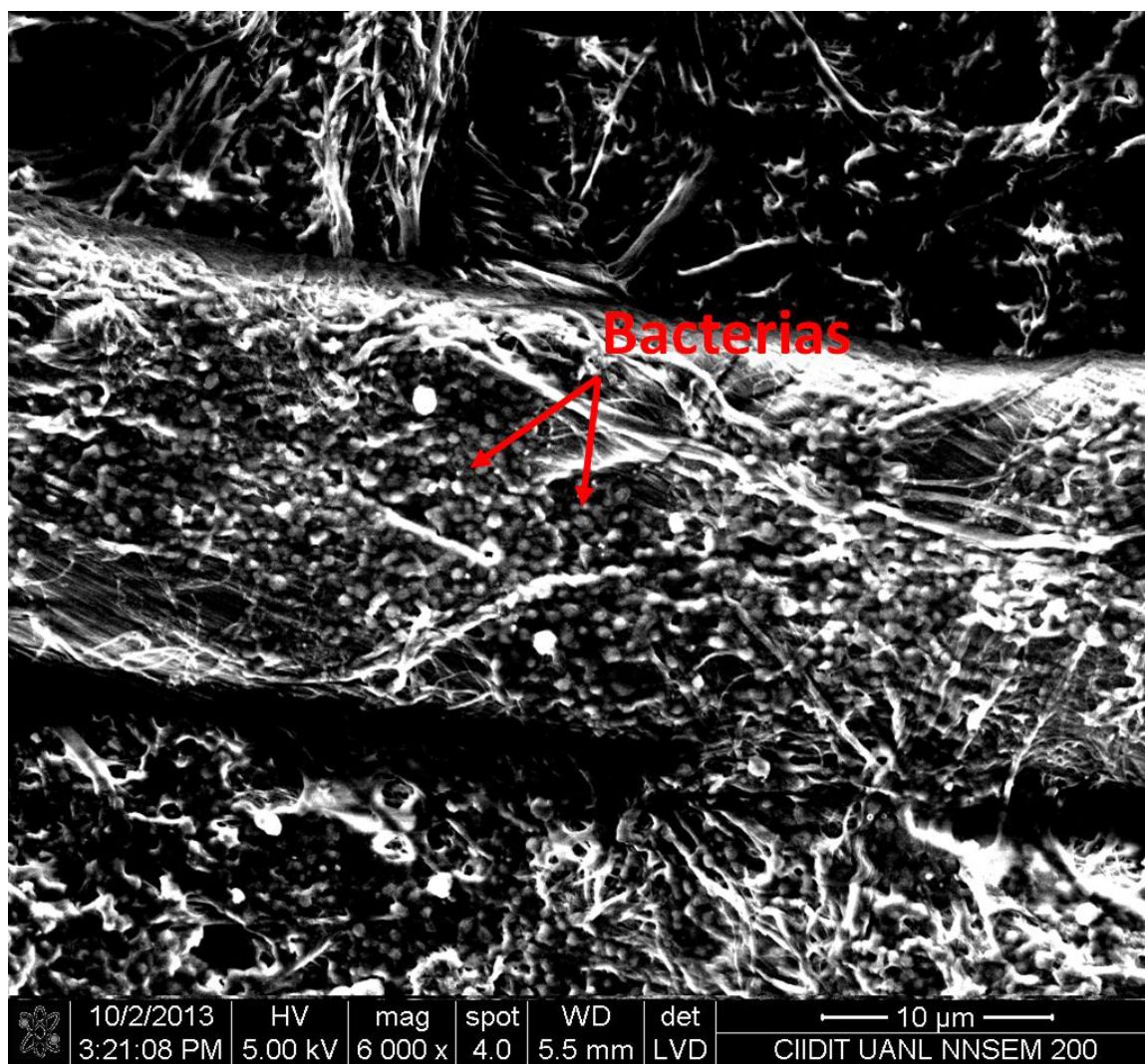


Figura 45. Imagen de microscopía electrónica de barrido de papel filtro donde han crecido gran número de bacterias (morfología cuasi-esférica).

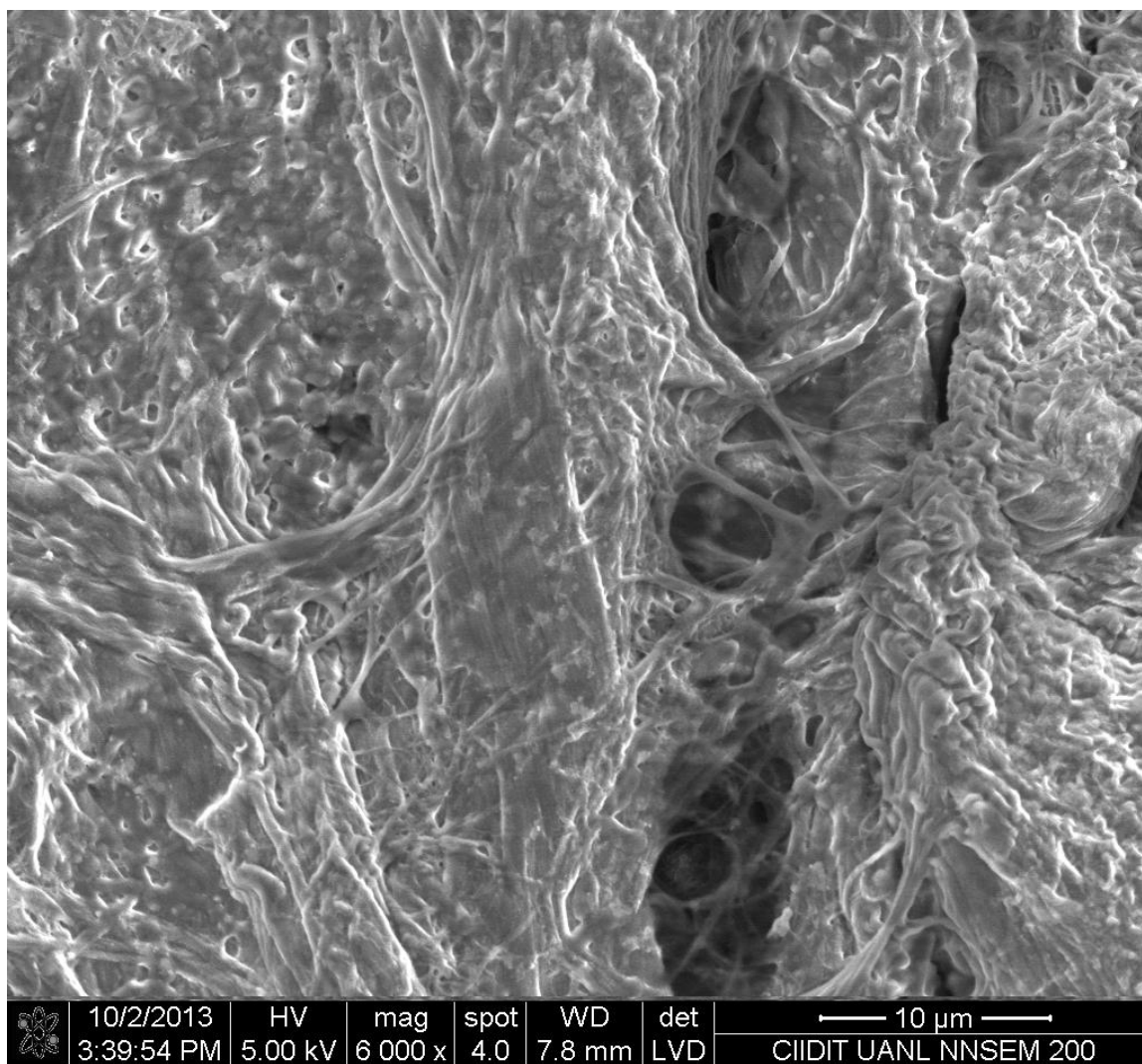


Figura 46. Imagen de microscopía electrónica de barrido de papel filtro con nanocompuesto PBT-Ag-30 embebido apreciándose la ausencia de bacterias.

5.4 Nanocompuestos de Fe_3O_4

5.4.1 Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros FTIR del PBT, la magnetita y los compósitos de óxido de hierro, preparados mediante reacciones consecutivas se muestran en la figura 47. En la figura se puede apreciar que entre el polímero (PBT), y los compósitos hay dos regiones que presentan variaciones interesantes, en la región de 3,100 a 3600

cm^{-1} , la banda de estiramiento O-H (ν O-H) se mueve hacia mayores energías, de 3481 cm^{-1} hasta 3381 cm^{-1} , es decir se acerca a la posición de los O-H superficiales de la magnetita (3386 cm^{-1}). Por otra parte, en la región de 400 a 600 cm^{-1} , se observan variaciones relacionadas a las vibraciones del cristal de Fe_3O_4 y del balanceo fuera del plano de los hidrógenos aromáticos (δ_{oop} Ar-H). Lo anterior indica que es posible que haya interacciones que establezcan las partículas de óxido de hierro, entre los hidroxilos de la magnetita y el cristal de magnetita, así como también de los hidrógenos aromáticos y la superficie de las partículas.

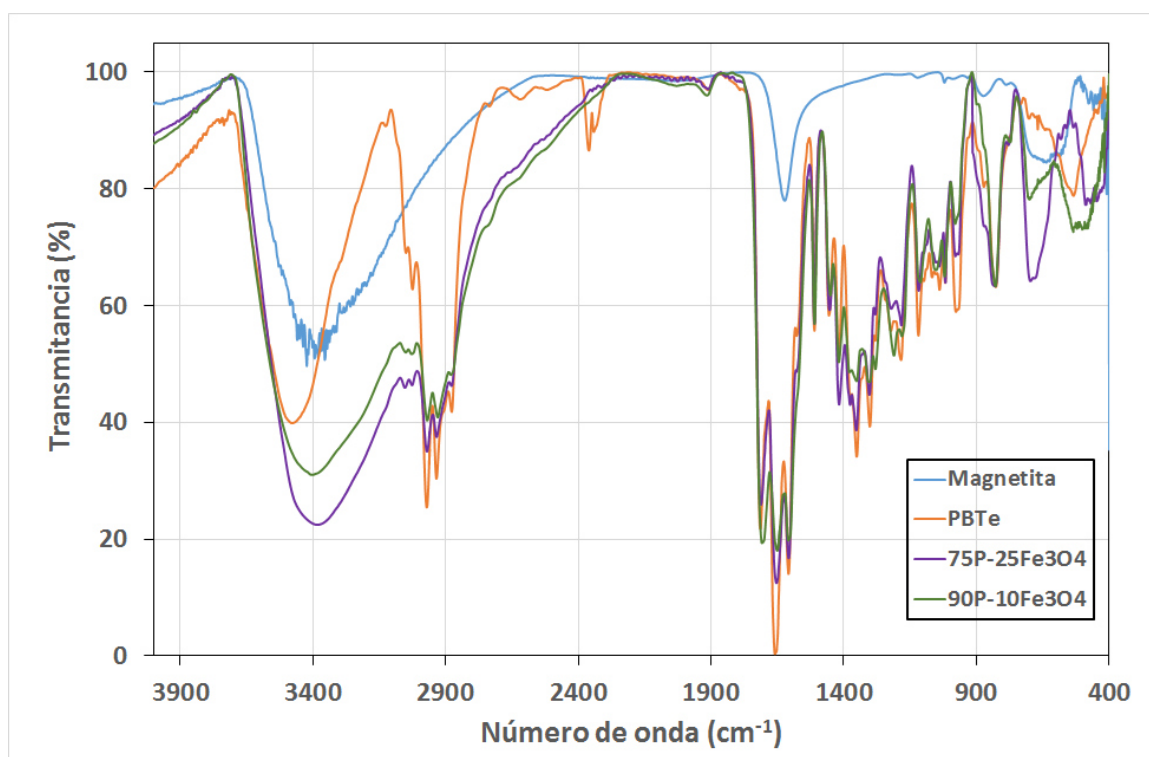


Figura 47. Espectros FTIR de la magnetita, el PBTe y los nanocompuestos preparados mediante reacciones consecutivas.

Para hacer una mejor comparación, en las figuras 48 y 49 se muestran los espectros de las regiones donde se observan las variaciones y las asignaciones se muestran en la tabla 15, apreciándose un corrimiento de la banda de estiramiento de los O-H (ν O-H), desde 3481 cm^{-1} para el PBTe hasta alrededor de 3384 cm^{-1} con la presencia de magnetita. También la banda de vibración del cristal de la magnetita, se mueve de 574 cm^{-1} hasta arriba de 480 cm^{-1} con la presencia de PBTe, además de “desaparecer la banda de balanceo fuera del

plano de los hidrógenos aromáticos del polímero (δ_{oop} Ar-H a aproximadamente 1713 cm^{-1}).

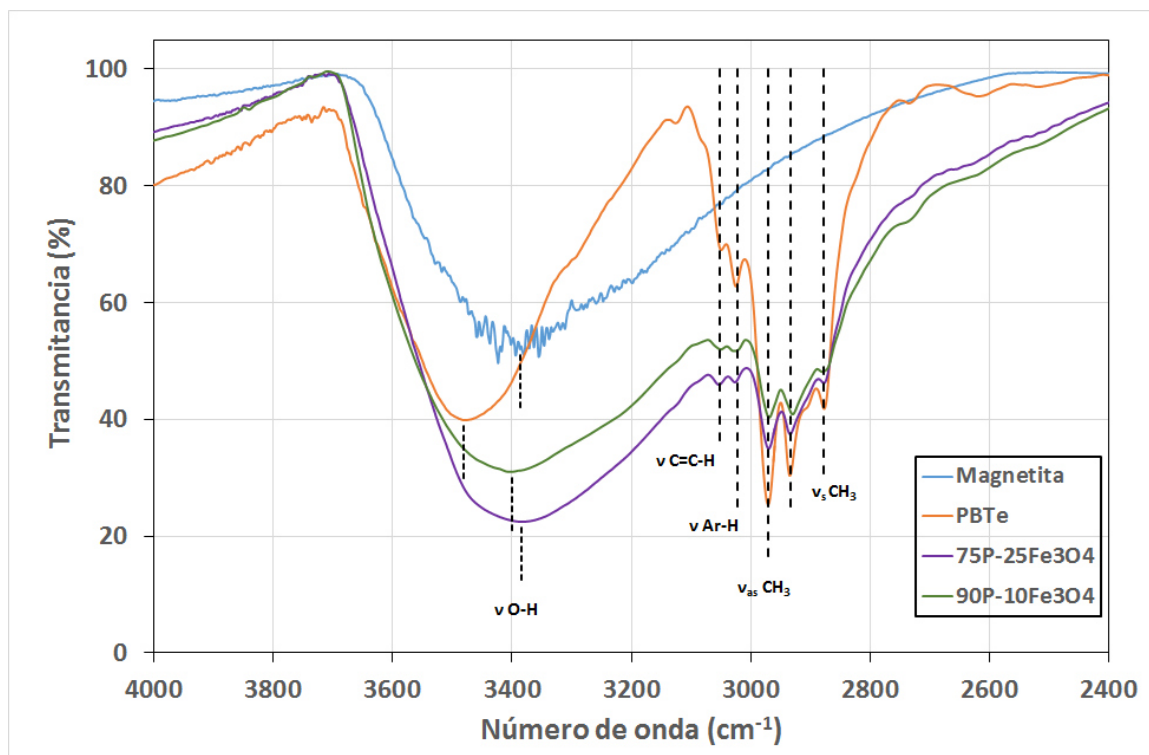


Figura 48. Región de altas frecuencias de los Espectros FTIR de la magnetita, el PBTe y los nanocompuestos preparados mediante reacciones consecutivas.

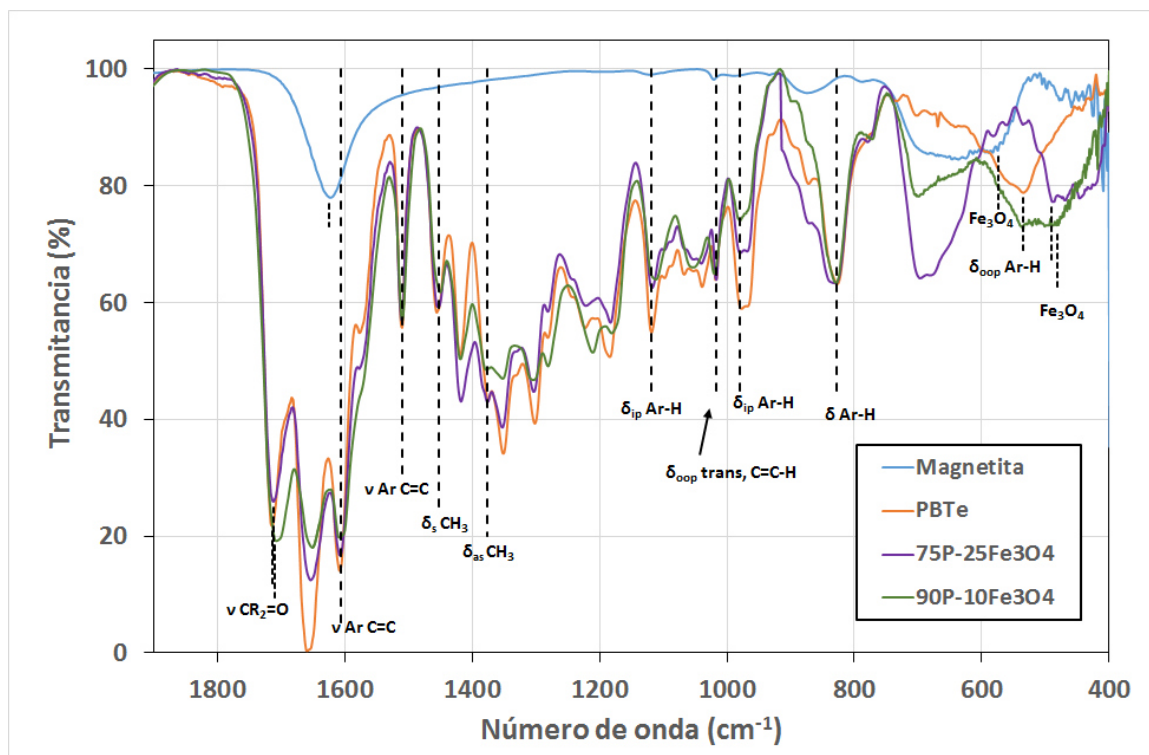


Figura 49. Región de bajas frecuencias de los Espectros FTIR de la magnetita, el PBTe y los nanocompuestos preparados mediante reacciones consecutivas.

Tabla 15. Asignación de las bandas de infrarrojo de la magnetita, el PBTe y nanocompuestos obtenidos mediante reacciones consecutivas.

| Asignación | Muestra | | | |
|---------------------------------|-----------|------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | Magnetita | PBTe | 75P-25Fe ₃ O ₄ | 90P-10Fe ₃ O ₄ |
| v O-H | 3386 | 3481 | 3384 | 3400 |
| v _{as} CH ₃ | - | 2970 | 2970 | 2970 |
| v _s CH ₃ | - | 2877 | 2877 | 2877 |
| δ _s CH ₃ | - | 1453 | 1453 | 1453 |
| δ _{as} CH ₃ | - | 1377 | 1377 | 1377 |
| v Ar-H | - | 3023 | 3023 | 3023 |
| δ _{ip} Ar-H | - | 1016 | 1016 | 1016 |
| | - | 1118 | 1118 | 1118 |
| δ Ar-H, disustituido | - | 827 | 827 | 827 |
| v Ar C=C | - | 1606 | 1606 | 1606 |
| | - | 1510 | 1510 | 1510 |
| v C=C-H | - | 3052 | 3052 | 3052 |
| δ _{oop} trans, C=C-H | - | 980 | 980 | 980 |
| v CR ₂ =O, CHR=O | - | 1714 | 1713 | 1710 |

| | | | | |
|---------------------|------|-----|-----|-----|
| δ_{oop} Ar-H | - | 534 | - | - |
| | 1624 | - | - | - |
| Cristal | 574 | - | 489 | 481 |

En la figura 50 se muestran los espectros FTIR de los compósitos obtenidos mediante reacciones simultáneas, comparados con el PBTe y la magnetita, igual que en el caso de los compósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas, se observan los mismos movimientos en la banda de estiramiento de los hidroxilos (ν O-H), mientras que la banda de balanceo δ_{oop} Ar-H se mantiene en 534 cm^{-1} y ocultándose la de vibración del cristal de magnetita a 574 cm^{-1} . En las figuras 51 y 52 se muestran las regiones a altas y bajas frecuencias y los resultados se reportan en la tabla 16.

Estas observaciones indican que sí hay interacciones físicas entre los compósitos, tanto en los obtenidos por reacciones consecutivas como simultáneas, aunque difieren en aspectos que no pueden elucidarse con la información obtenida. Estas interacciones son entre grupos hidroxilo y en el caso de los nanocompósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas, con los hidrógenos de los anillos aromáticos, aparentemente esto último no se da en los polímeros obtenidos en reacciones simultáneas.

El corrimiento hacia el azul de de la banda O-H, indica un fortalecimiento por puentes hidrógeno [117].

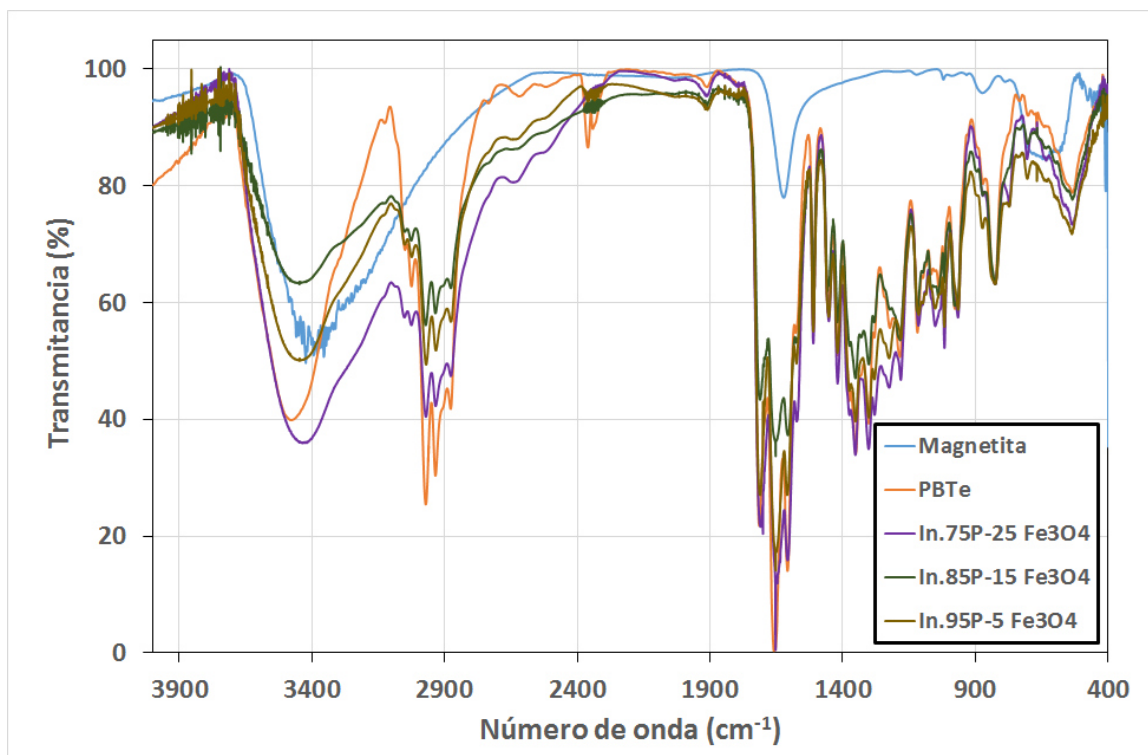


Figura 50. Espectros FTIR de la magnetita, eIPBTc y los nanocompuestos preparados mediante reacciones simultáneas.

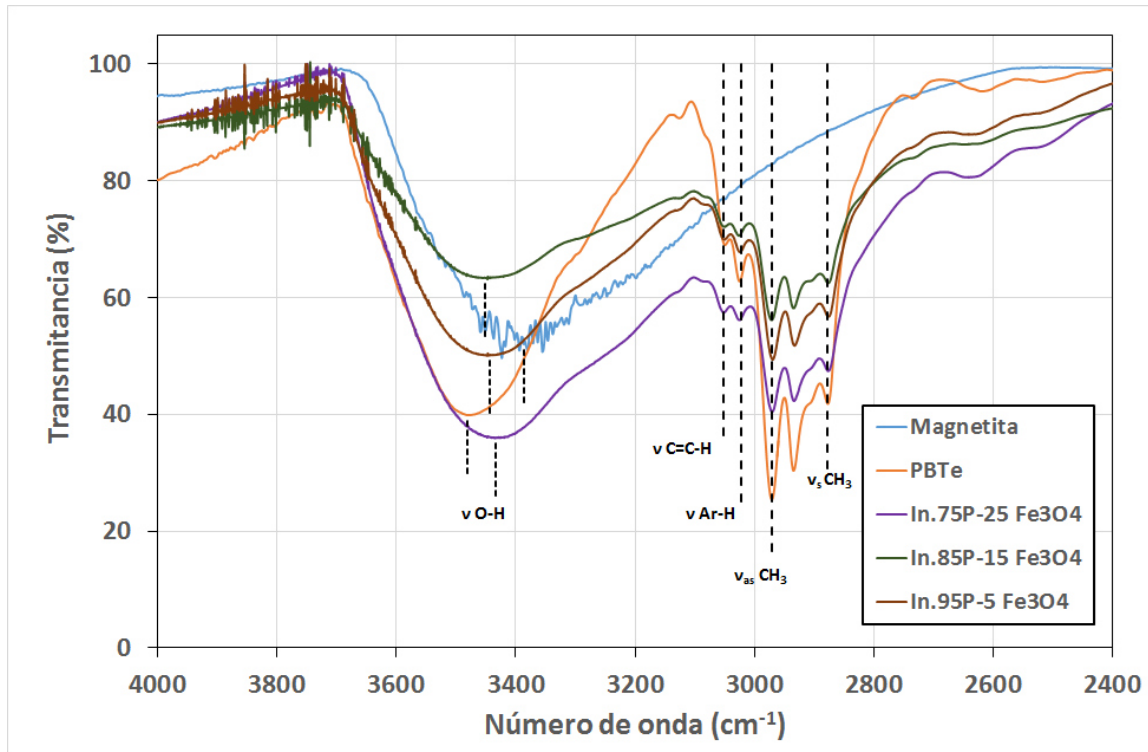


Figura 51. Región de altas frecuencias de los Espectros FTIR de la magnetita, eIPBTc y los nanocompuestos preparados mediante reacciones simultáneas.

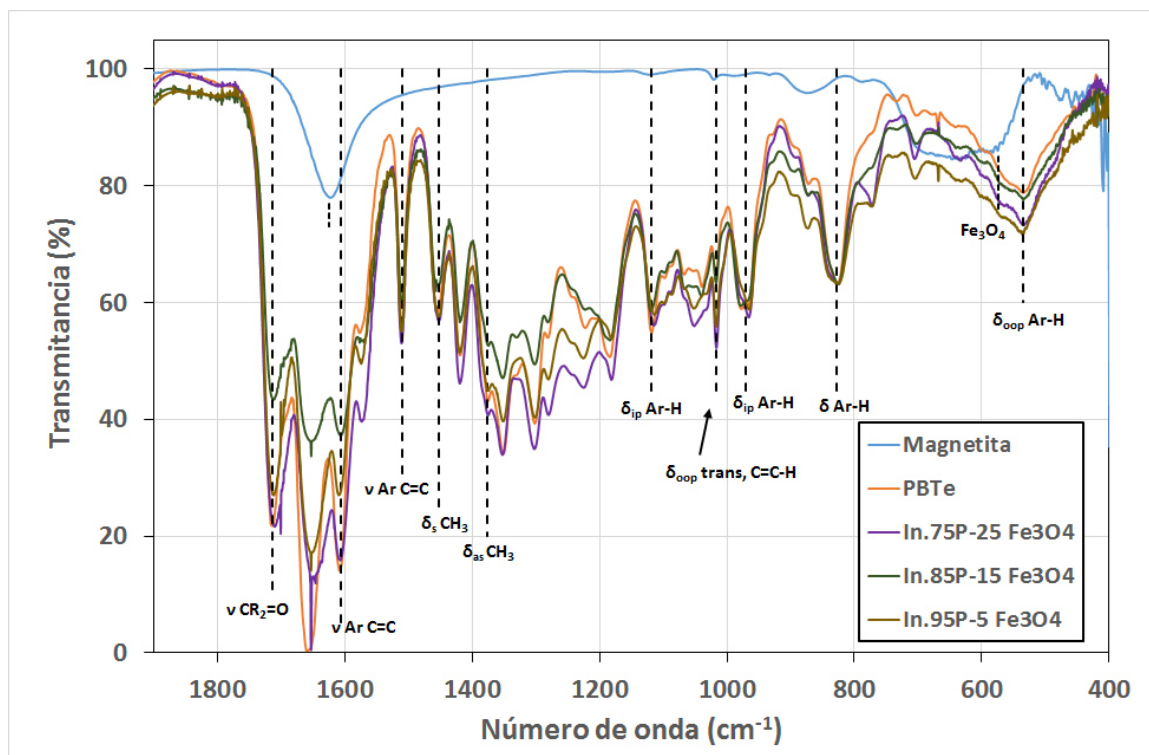


Figura 52. Región de bajas frecuencias de los Espectros FTIR de la magnetita, e IPBTe y los nanocompuestos preparados mediante reacciones simultáneas.

Tabla 16. Asignación de las bandas de infrarrojo de la magnetita, el PBTe y nanocompuestos obtenidos mediante reacciones simultáneas.

| Asignación | Muestra | | | | |
|---------------------------------|-----------|------|---|---|--|
| | Magnetita | PBTe | In.75P-25Fe ₃ O ₄ | In.85P-15Fe ₃ O ₄ | In.95P-5Fe ₃ O ₄ |
| v O-H | 3386 | 3481 | 3433 | 3451 | 3443 |
| v _{as} CH ₃ | - | 2970 | 2970 | 2970 | 2970 |
| v _s CH ₃ | - | 2877 | 2877 | 2877 | 2877 |
| δ _s CH ₃ | - | 1453 | 1453 | 1453 | 1453 |
| δ _{as} CH ₃ | - | 1377 | 1377 | 1377 | 1377 |
| v Ar-H | - | 3023 | 3023 | 3023 | 3023 |
| δ _{ip} Ar-H | - | 1016 | 1016 | 1016 | 1016 |
| | - | 1118 | 1118 | 1118 | 1118 |
| δ Ar-H, disustituido | - | 827 | 827 | 827 | 827 |
| v Ar C=C | - | 1606 | 1606 | 1606 | 1606 |
| | - | 1510 | 1510 | 1510 | 1510 |
| v C=C-H | - | 3052 | 3052 | 3052 | 3052 |
| δ _{oop} trans, C=C-H | - | 980 | 970 | 970 | 970 |
| v CR ₂ =O, CHR=O | - | 1714 | 1713 | 1713 | 1713 |

| | | | | | |
|---------------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| $\bar{\delta}_{oop}$ Ar-H | - | 534 | 534 | 534 | 534 |
| | 1624 | - | - | - | |
| Cristal | 574 | - | - | - | - |

5.4.2 Espectroscopia U.V.-vis.

En las figuras 53 y 54 se muestran los espectros U.V.-vis. de los compósitos desarrollados, la región donde no se observan los espectros (326 a 385 nm) es porque el equipo de espectroscopia estuvo teniendo problemas al cambio de lámpara, creemos que esto no afecta el análisis de estos resultados.

En estos espectros podemos observar que la longitud de onda de los máximos se mantiene ligeramente a mayores longitudes de onda que la del polímero utilizando (PBTe), esto es $317 \text{ nm} \leq \lambda_{m\acute{a}x} \leq 419 \text{ nm}$.

En algunos compósitos se presenta un máximo, posiblemente de una banda angosta a longitudes de onda de $424 \text{ nm} \leq \lambda_p \leq 426 \text{ nm}$, pero el cambio más significativo es la presencia de un hombro con máximo a longitudes de onda aproximadamente de $497 \text{ nm} \leq \lambda_h \leq 503 \text{ nm}$, pero solo en los compósitos formados mediante reacciones consecutivas. Esta observación es importante ya que la mejor explicación consiste en suponer que la banda es consecuencia de resonancia de plasmón, y ya que los óxidos de hierro no tienen esta propiedad, es un objetivo actual de muchos grupos de investigación obtener nanocompósitos magneto-ópticos [118-120], esto es que además de tener propiedades magnéticas importantes (como los óxidos de hierro), presenten resonancia de plasmón, y por lo tanto la posibilidad de acoplar las propiedades ópticas a las magnéticas. Los valores de las longitudes de onda de estos máximos se muestran en la tabla 17.

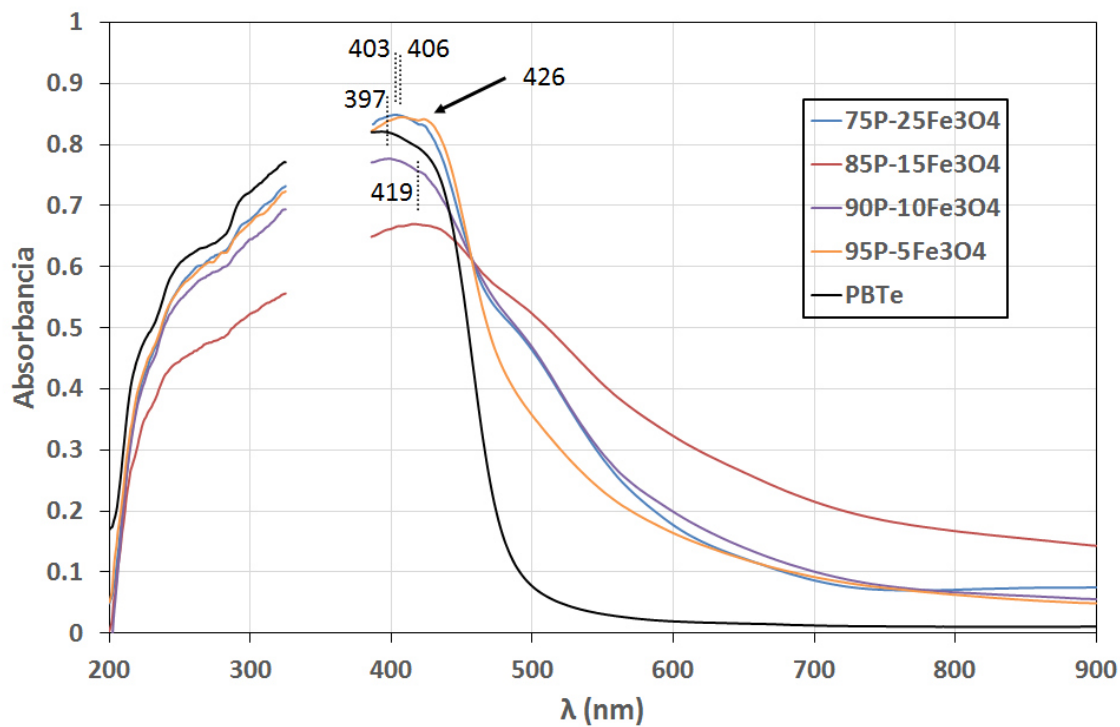


Figura 53. Espectros de U.V.-vis. de los compósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas.

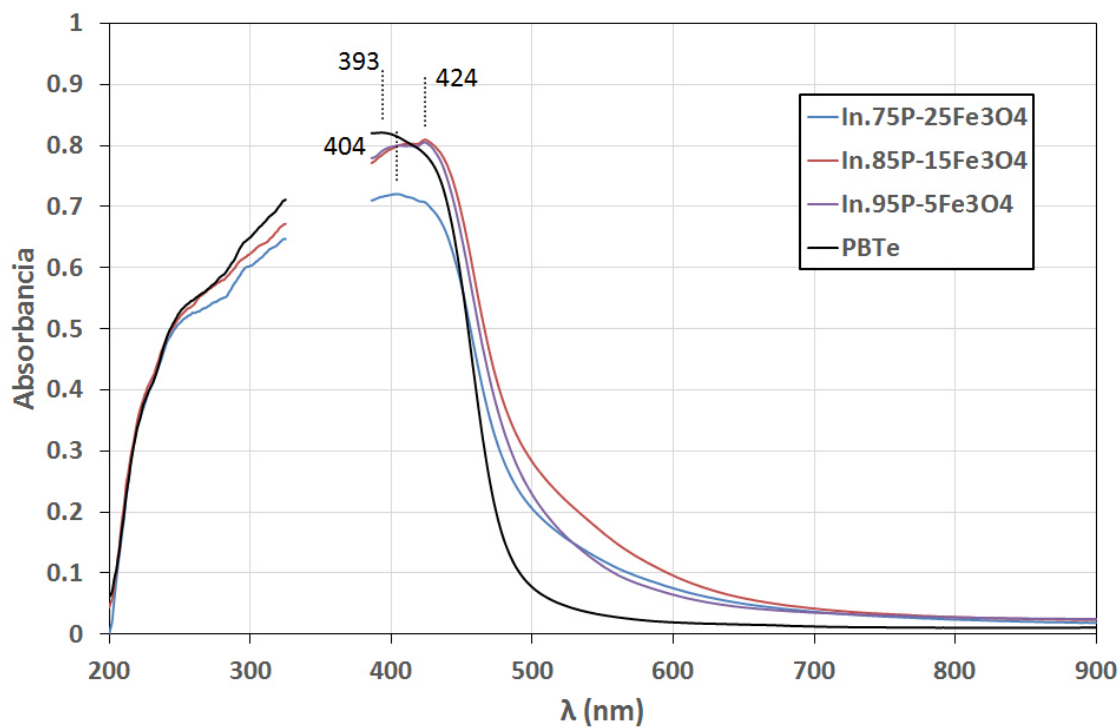


Figura 54. Espectros de U.V.-vis. de los compósitos obtenidos mediante reacciones simultáneas.

Los anchos de banda prohibida “Eg” se calcularon mediante las gráficas de el cuadrado de la absorbancia contra la longitud de onda expresada en electrones volt (Fig. 55), los resultados (resumidos en la tabla 17), muestran que los Eg de los compósitos obtenidos mediante reacciones simultáneas son muy parecidos al del PBTc ($E_g = 265$ eV), mientras que en el caso de los nanocompósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas, exceptuando el compósito con 5 % w/w de óxido de hierro, disminuye hasta alcanzar valores de $E_g = 1.91$ eV.

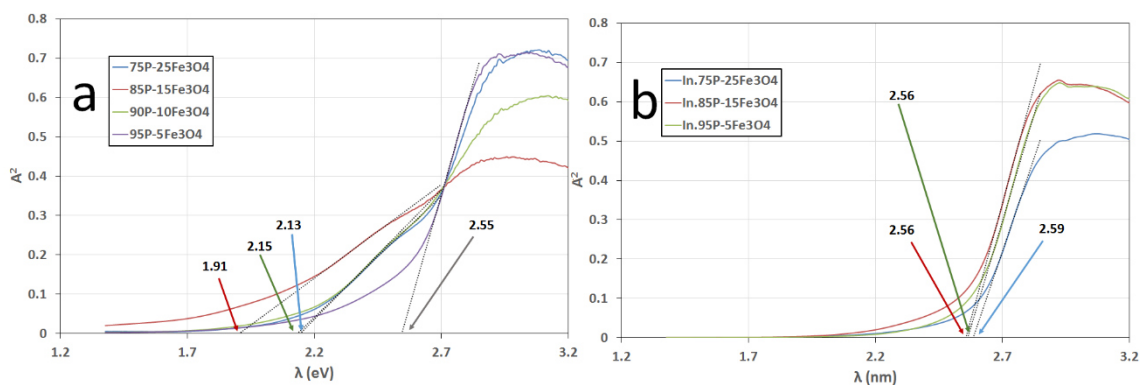


Figura 55. Cálculo de la energía de banda prohibida en: a) los compósitos obtenidos por reacciones consecutivas y b) simultáneas

Tabla 17. Resumen de las propiedades ópticas en la región ultravioleta visible de los compósitos analizados

| Muestra | λ_{max} (nm) | λ_p (nm) | $\approx \lambda_h$ (nm) | E_g (eV) |
|----------------|----------------------|------------------|--------------------------|------------|
| PBTc | 393 | | | 2.65 |
| 95P-5Fe3O4 | 406 | 426 | - | 2.55 |
| 90P-10Fe3O4 | 397 | 425 | 497 | 2.15 |
| 85P-15Fe3O4 | 419 | - | 503 | 1.91 |
| 75P-25Fe3O4 | 403 | 425 | 497 | 2.13 |
| In.95P-5Fe3O4 | 404 | 424 | - | 2.56 |
| In.85P-15Fe3O4 | 404 | 424 | - | 2.56 |
| In.75P-25Fe3O4 | 404 | 424 | - | 2.59 |

Estos resultados indican que, si bien no se puede descartar que en todos los casos se formen nanocompósitos, es de esperarse que las morfologías formadas en los nanocompósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas resulte en interacciones polímero – óxido de hierro que permiten la formación de superficies en las nanopartículas que promuevan el fenómeno de resonancia de plasmón. Esta suposición está reforzada por la espectroscopía de infrarrojo

donde se apreció que en los compósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas, hay evidencia de interacciones entre la superficie de la magnetita y el polímero, no así en los compósitos obtenidos por reacciones simultáneas.

5.4.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

En consideración a los resultados de espectroscopía de infrarrojo y de ultravioleta – visible, decidimos disminuir el número de nanocompósitos a caracterizar, sobre todo en microscopía electrónica y magnetometría, ya consumiría mucho tiempo y son técnicas muy caras. La decisión consistió en eliminar las muestras obtenidas mediante reacciones simultáneas en magnetometría y dejar solo una de ellas (in.75P-5Fe₃O₄) en microscopía electrónica.

5.4.3.1 El compósito conteniendo 25% de óxido de hierro.

Los compósitos 75P-25Fe₃O₄ (obtenidos mediante reacciones consecutivas), muestran dos tipos de morfologías, en su mayoría cuasiesféricas bien dispersas en el medio (PBTe) (Figura 56), y con un tamaño de partícula promedio de 4.95 nm con una desviación estándar de 2.6 nm, indicando una distribución estrecha alrededor de la media.

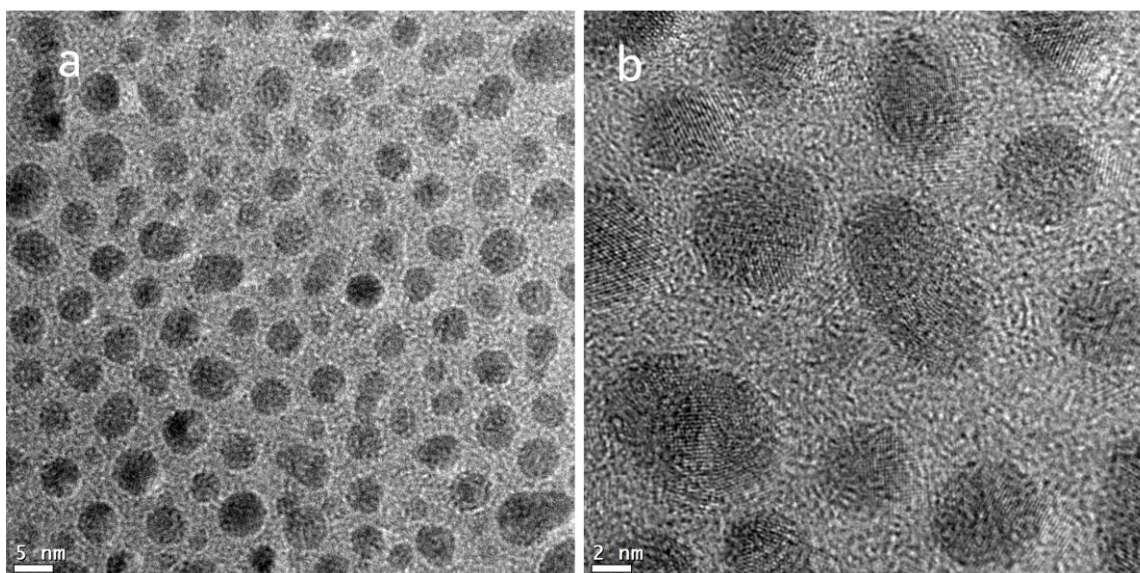


Figura 56. Imágenes de HRTEM de nanopartículas cuasiesféricas para el compuesto 75P-25Fe₃O₄, mostrando su buena dispersión. A) 245 kX, b) 620 kX.

Se midieron los diámetros de las partículas de la imagen 56, que son semejantes a la mayoría de las áreas observadas, y se encontró una distribución Gaussiana (figura 57), con media $d = 4.95 \pm 2.7$ nm, es decir con una distribución de tamaños muy estrecha.

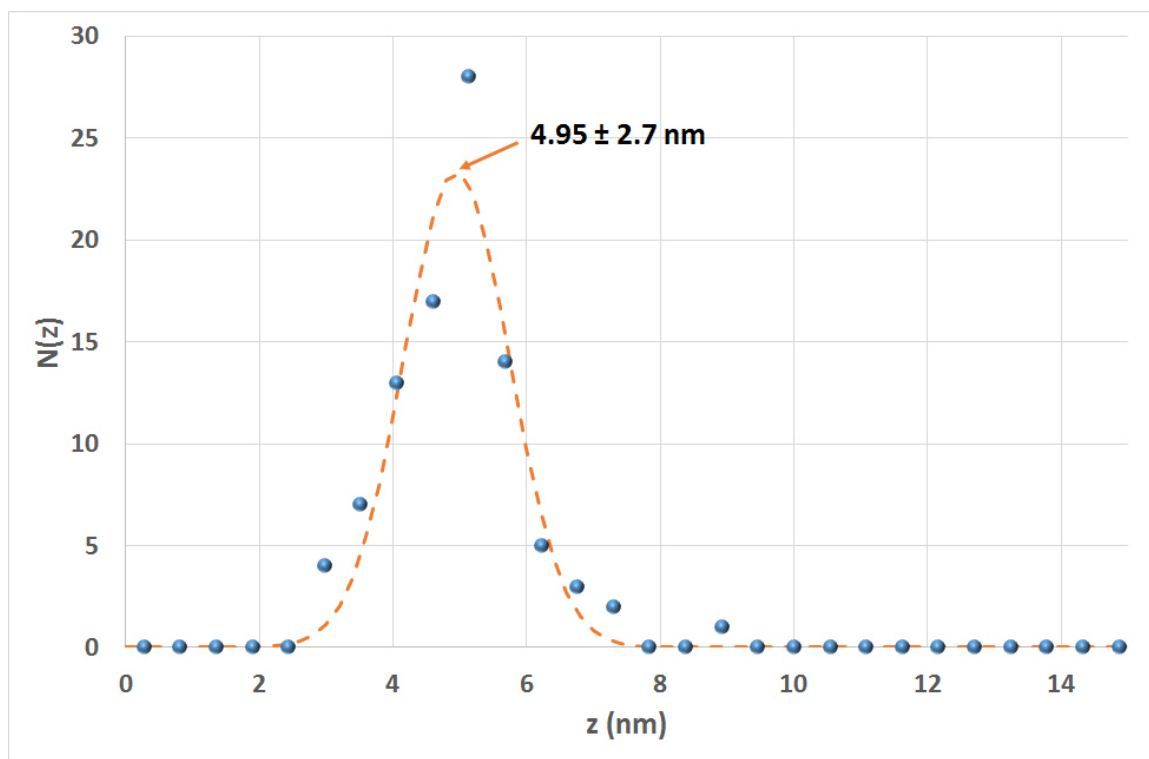


Figura 57. Distribución Gaussiana de una población de 95 nanopartículas medidas de microfografías HRTEM como las de la figura 56.

Utilizando la transformada de Fourier de una región de una nanopartícula donde se diferencian con nitidez las posiciones atómicas (figura 58a), se hizo la indexación (figura 58b) encontrando una muy buena coincidencia con los planos reportados en la carta JCPDS 19-0629. Es conveniente aclarar que los planos [111] y [220] solo se midieron aproximadamente a la mitad de los halos, mientras que las demás distancias sí coincidieron con “spots” o puntos brillantes. La tabla 18 resume los resultados de indexación.

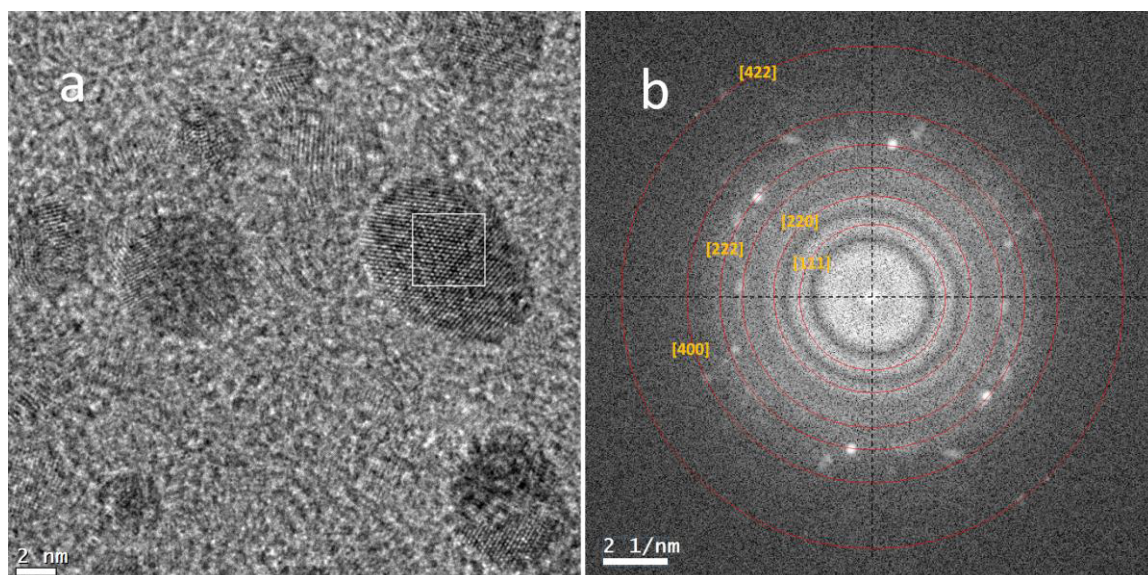


Figura 58. a) Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compuesto 75P-25Fe₃O₄, se muestra la región de donde se obtuvo la transformada de Fourier. b) transformada de Fourier y su indexación.

Tabla 18. Distancias interplanares reportadas para la magnetita y los resultados de la indexación de la figura 58b (nanocompuesto 75P-25Fe₃O₄)

| Plano | Distancia interplanar (Å) | |
|-------|---------------------------|--------------|
| | Reportada | Experimental |
| 111* | 4.8520 | 4.42 |
| 220* | 2.9670 | 3.28 |
| 222** | 2.4243 | 2.48 |
| 400** | 2.0993 | 2.12 |
| 422** | 1.7146 | 1.74 |

* Solo se midieron en forma de halos

** “spots”

En algunas regiones de esta muestra (compósito 75P-25Fe₃O₄) se encontraron morfologías con aparente forma de barras o alambres (Fig. 59). Analizando detenidamente las imágenes de HRTEM (Figs. 59a y 59b) se puede concebir que las barras están constituidas de nanopartículas cuasiesféricas ordenadas, lo cual se aprecia también en las imágenes de STEM (Figs. 59c y 59d), inclusive el grosor de estas morfologías medidas (barras), ya sea de las imágenes de HRTEM o STEM es de entre 3 y 12 nm, coincidiendo con las dimensiones de las nanopartículas esféricas de las figuras 56 y 58a. Esta observación se refuerza al observar imágenes como el de la figura 60, donde dos de las nanopartículas observadas han coalescido en lo que podría ser el inicio de la formación de una nanobarra.

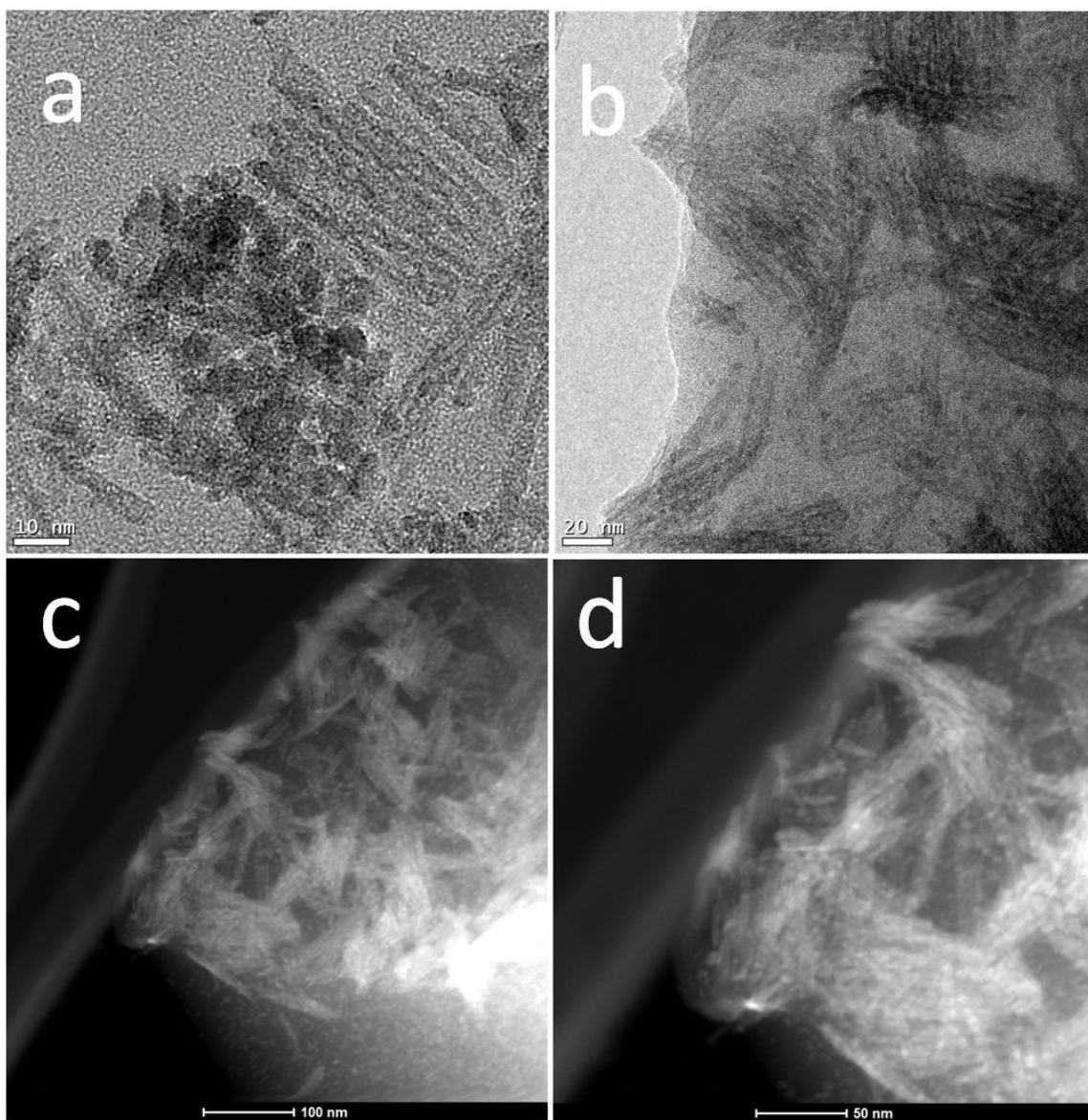


Figura 59. a) Imágenes de HRTEM a) 185 kX, b) 87 kX y STEM c) y d) de nanopartículas en forma de barras o alambres en la muestra 75P-25Fe₃O₄.

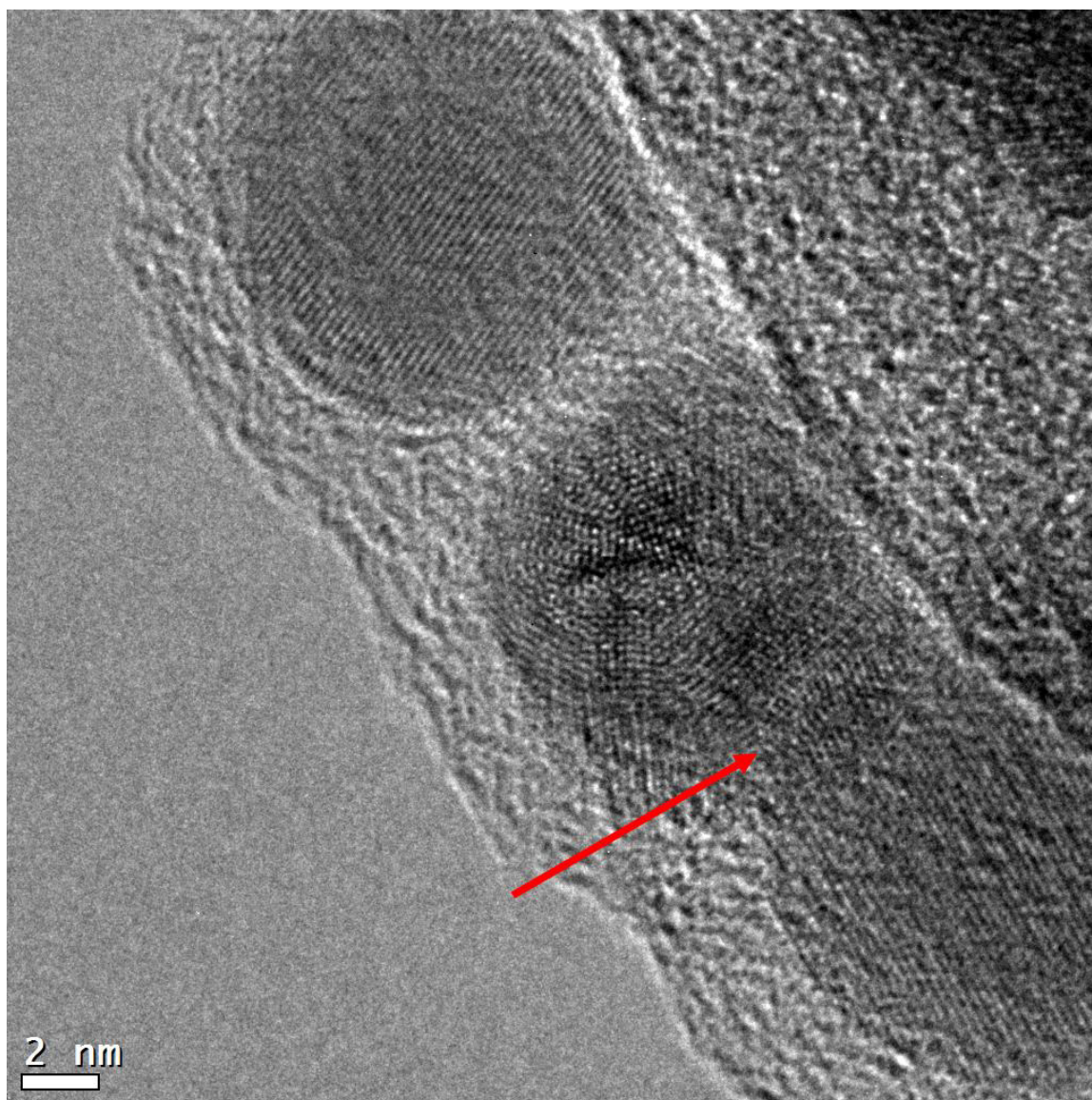


Figura 60. a) Imagen de HRTEM de la muestra 75P-25Fe₃O₄ a 620 kX, en la región donde parecen coalescer nanopartículas para formar nanobarras.

Como ejercicio, intentando encontrar en una nanobarra, una distancia interplanar coincidente con la magnetita, se seleccionó la micrografía de la figura 61 para medir la distancia que se muestra en 61b, que resulta coincidir bastante bien con la del plano [222] reportada en la carta JCPDS 19-0629.

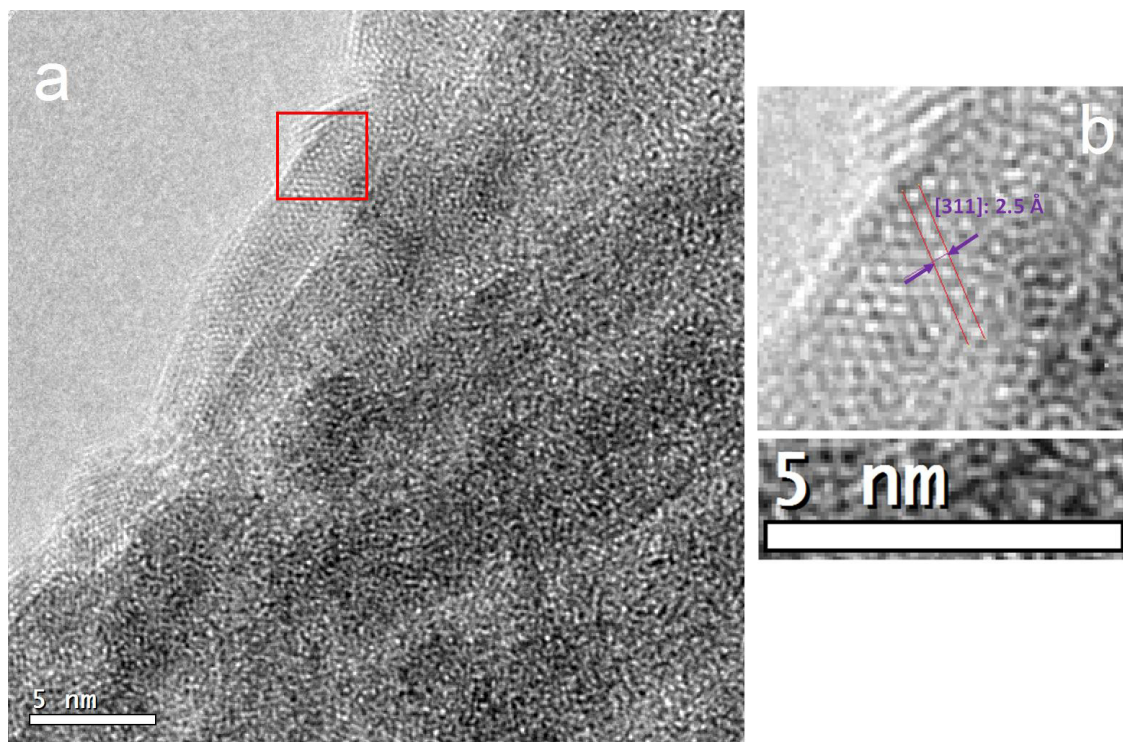


Figura 61. a) Imagen de HRTEM de la muestra 75P-25Fe₃O₄ en la región donde fue posible medir la distancia interplanar. b) ampliación digital de la zona marcada con el recuadro rojo en a).

Al hacer análisis de espectroscopia de rayos-X (EDAX), de dos regiones con diferente tonalidad o brillantes usando STEM, se encontró que en todos los casos hay hierro, oxígeno y carbono (figura 62 y 63), indicando que todas las morfologías observadas son de óxido de hierro, probablemente magnetita.

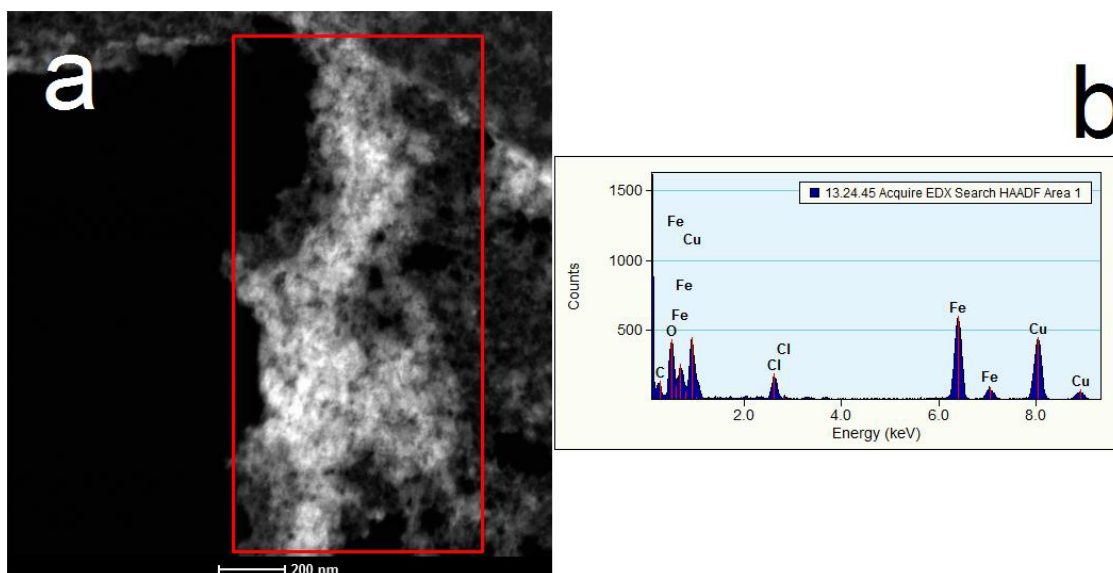


Figura 62. a) Microscopía electrónica STEM de muestra 75P-25Fe₃O₄, área brillante. b) Espectroscopia de rayos-X de la región indicada en a).

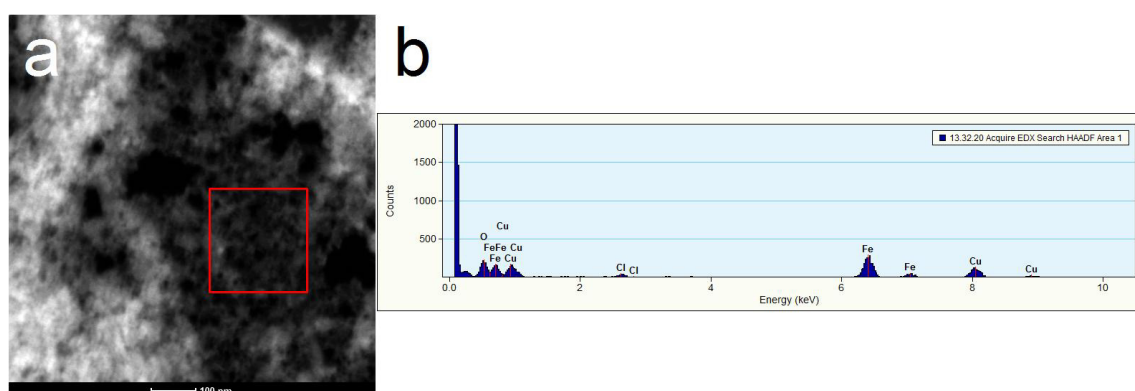


Figura 63. a) Microscopía electrónica STEM de muestra 75P-25Fe₃O₄, área menos brillante. b) Espectroscopia de rayos-X de la región indicada en a).

Así podemos decir que el producto 75P-25Fe₃O₄, está compuesto de nanopartículas cuasiesféricas de diámetro promedio 4.95 nm de dispersidad angosta y que en algunas regiones se formaron nanobarras, también de Fe₃O₄, probablemente por la coalescencia “ordenada”, de nanopartículas.

5.4.3.2 El compuesto conteniendo 15% de óxido de hierro.

Como se muestra en las micrografías de la figura 64, en la muestra 85P-15Fe₃O₄, las partículas se encuentran formando aglomerados en donde resulta

difícil la diferenciación de las nanopartículas a toda ampliación. En la figura 64b se alcanzan a apreciar una incipiente formación de las barras que se observaron en la muestra 75P-25Fe₃O₄, (figuras 59 y 61 a), la figura 64c es un aglomerado sin orientación preferente y la imagen 64d una nanopartícula aislada.

De estas imágenes se lograron diferenciar 24 partículas las cuales se midieron resultaron tener un diámetro promedio de $d = 6.6 \pm 1.2$ nm, (Fig. 65), esta información debe tomarse con reserva ya que además de la dificultad de distinguir las nanopartículas en el aglomerado, el tamaño de muestra fue relativamente pequeño.

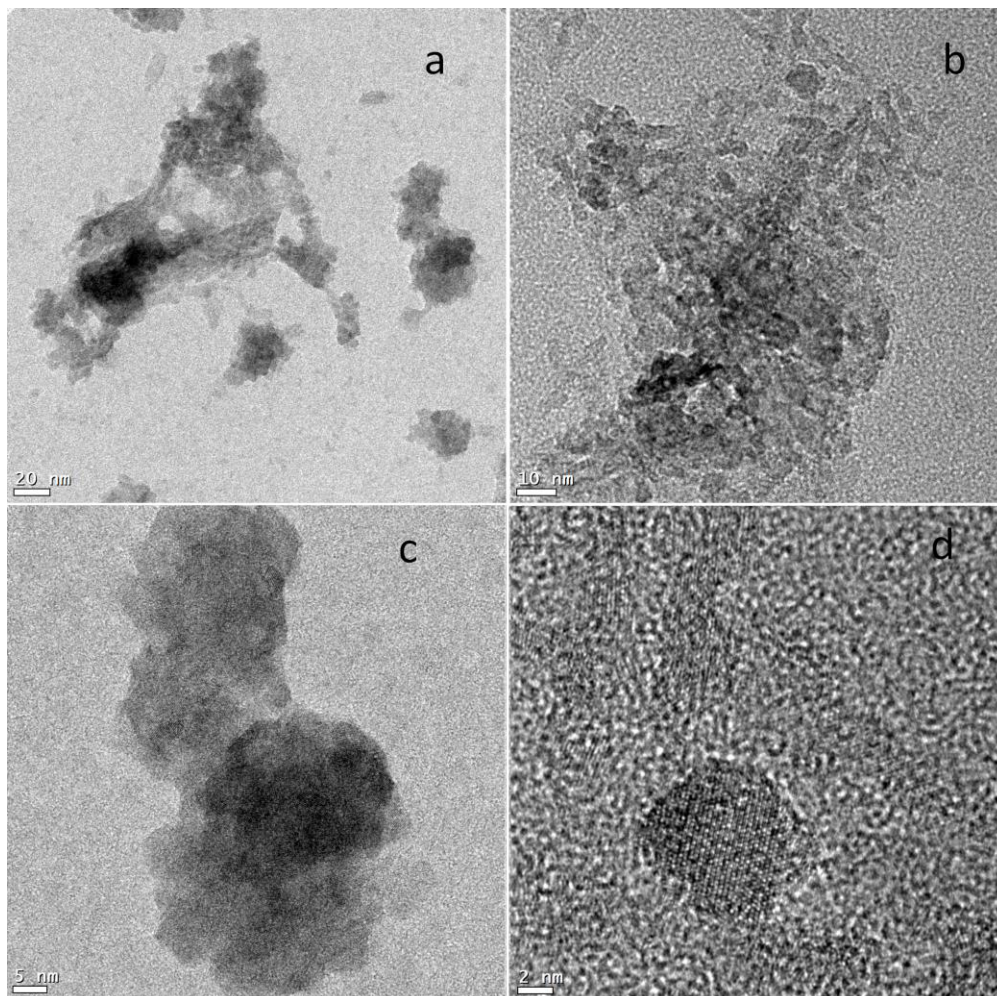


Figura 64. Imágenes de HRTEM de la muestra 85P-15Fe₃O₄, a) 87 kX, b) 185 kX, c) 245 kX y d) 620 kX

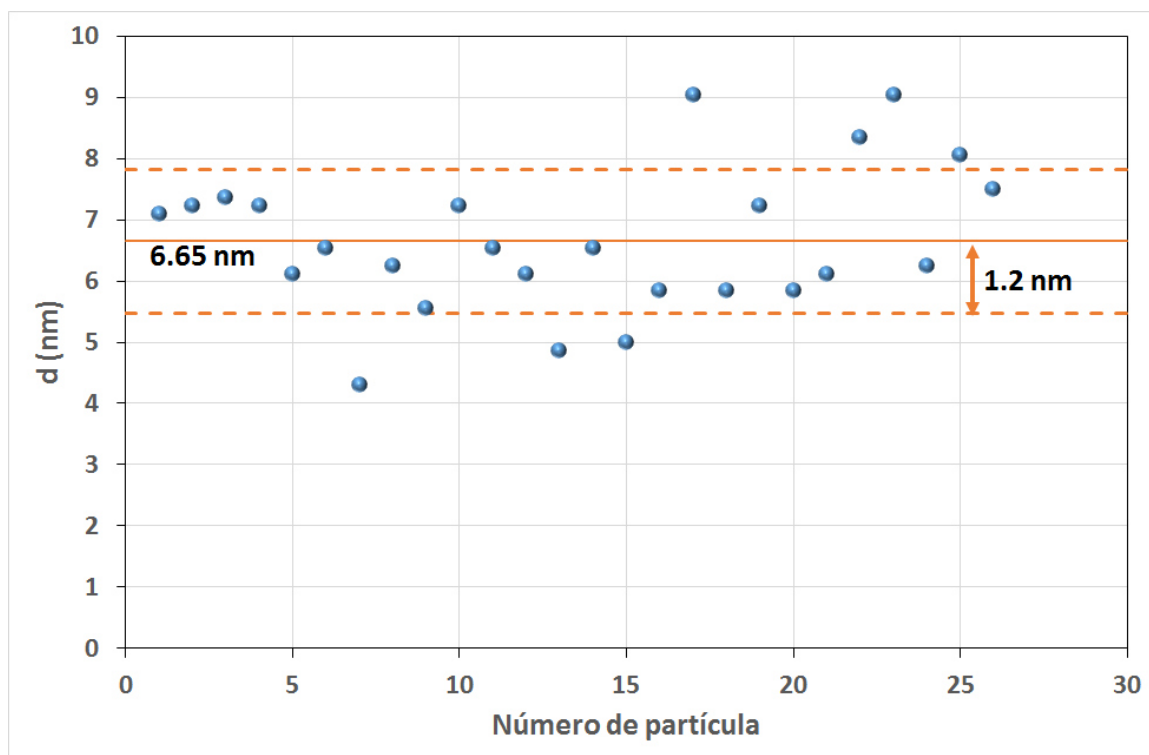


Figura 65. Diámetro de nanopartículas diferenciadas de la figura 62a

El carácter de los aglomerados se puede apreciar en las imágenes de STEM de la figura 66, observamos que efectivamente están formados por nanopartículas, que aunque estas son igual de difícil de medir con precisión, se aprecian aglomerados de geometría irregular de tamaños que fluctúan alrededor de $z = 44 \pm 5$ nm integrados por nanopartículas cuyo tamaño coincide con los medidos en HRTEM, esto es $d = 6.6 \pm 1.2$ nm.

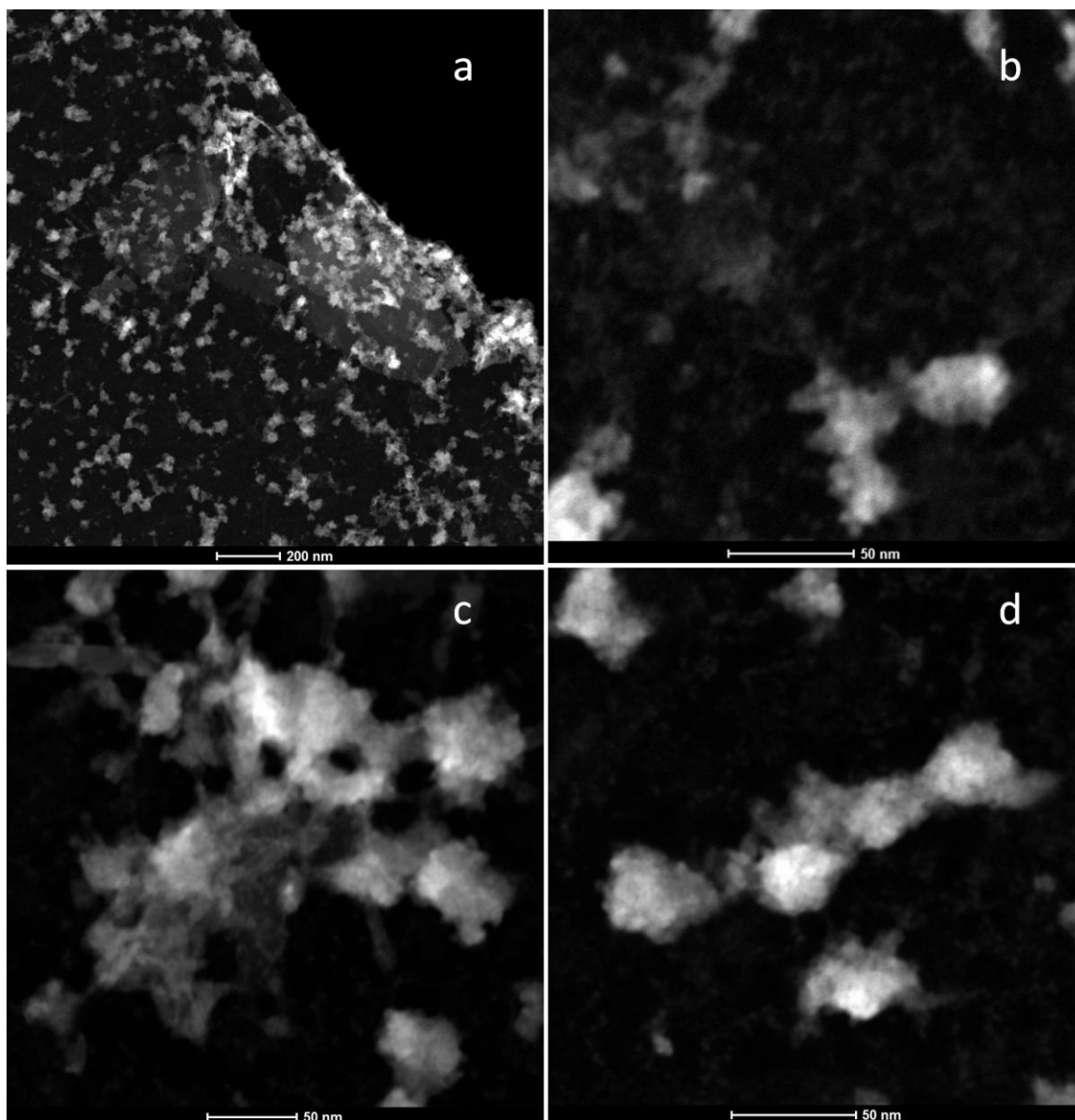


Figura 66. Imágenes de STEM de la muestra 85P-15Fe₃O₄ a diferentes ampliaciones.

En las figuras 67 y 68 se muestran micrografías a grandes ampliaciones (1,000 kX y 790 kX) con las respectivas transformadas de Fourier de las regiones indicadas, apreciándose que es posible identificar las distancias interplanares en cuando menos 5 planos con una excelente coincidencia con las distancias reportadas en la tarjeta JCPDS 19-0629 (tabla 19).

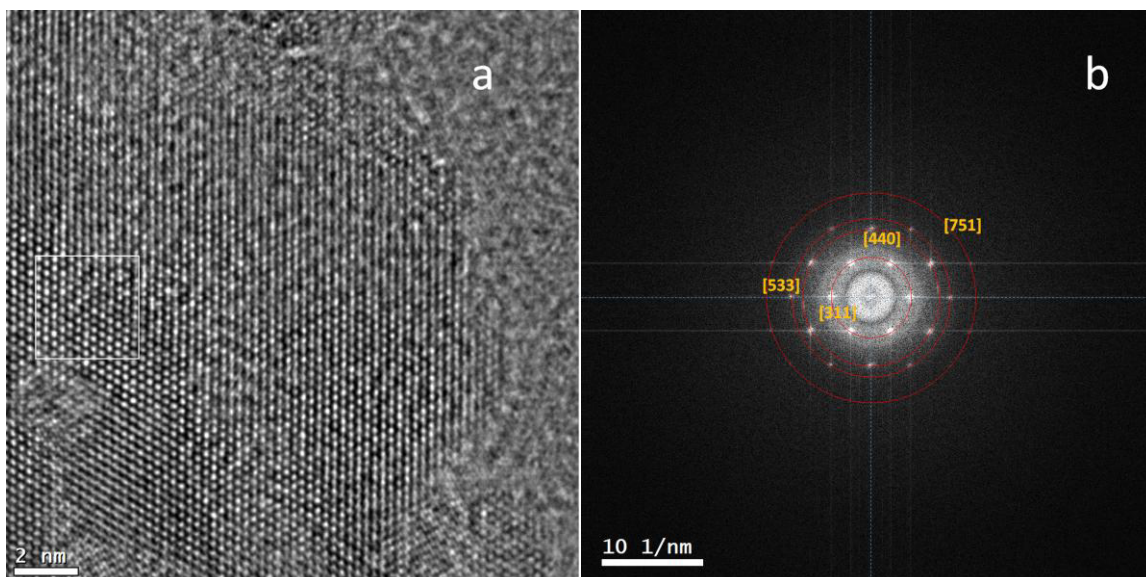


Figura 67. a) Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compuesto 85P-15Fe₃O₄ a (1000 kX) mostrando la región de donde se obtuvo la transformada de Fourier. b) transformada de Fourier y su indexación.

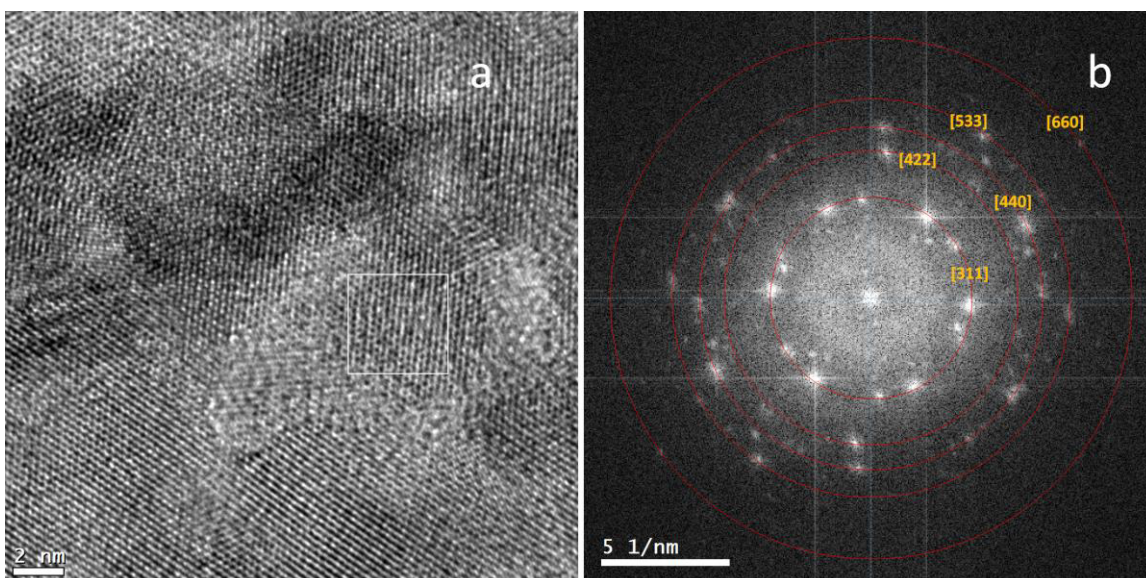


Figura 68. a) Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compuesto 85P-15Fe₃O₄ a (790 kX) mostrando la región de donde se obtuvo la transformada de Fourier. b) transformada de Fourier y su indexación.

Tabla 19. Distancias interplanares reportadas para la magnetita y los resultados de la indexación de las transformadas de Fourier de las figuras 67 y 68, difracción de electrones en la figura 69. (Nanocompuesto 85P-15Fe₃O₄)

| Plano (índices de Miller) | Distancia interplanar (Å) | | | Difracción de e ⁻ de figura 69 |
|---------------------------------|--------------------------------|---|--------|---|
| | Reportado JCPDS 19- 0629 | Experimental, FTT de la imagen de la figura: | | |
| | | 67 | 68 | |
| [2,2,0] | 2.9670 | - | - | 3.0042 |
| [3,1,1] | 2.5320 | 2.5344 | 2.5420 | - |
| [2,2,2] | 2.4243 | - | - | 2.4738 |
| [4,0,0] | 2.0993 | - | - | 2.1262 |
| [4,4,0] | 1.4845 | 1.4830 | 1.4966 | - |
| [4,2,2] | 1.7146 | - | 1.7435 | 1.7643 |
| [5,3,3] | 1.2807 | 1.2807 | 1.2872 | 1.2964 |
| [6,6,0] | 0.9896 | - | 0.9833 | - |
| [7,5,1] | 0.9695 | 0.9687 | - | - |

Así mismo, se obtuvo la difracción de electrones de una región observada mediante HRTEM de alta amplificación (figura 69) y se hizo la indexación, encontrando muy buena coincidencia con los datos reportados, los resultados se incluyen también en la tabla 19, dando así un total de nueve distancias interplanares de la magnetita identificadas entre las transformadas de Fourier y la difracción de electrones.

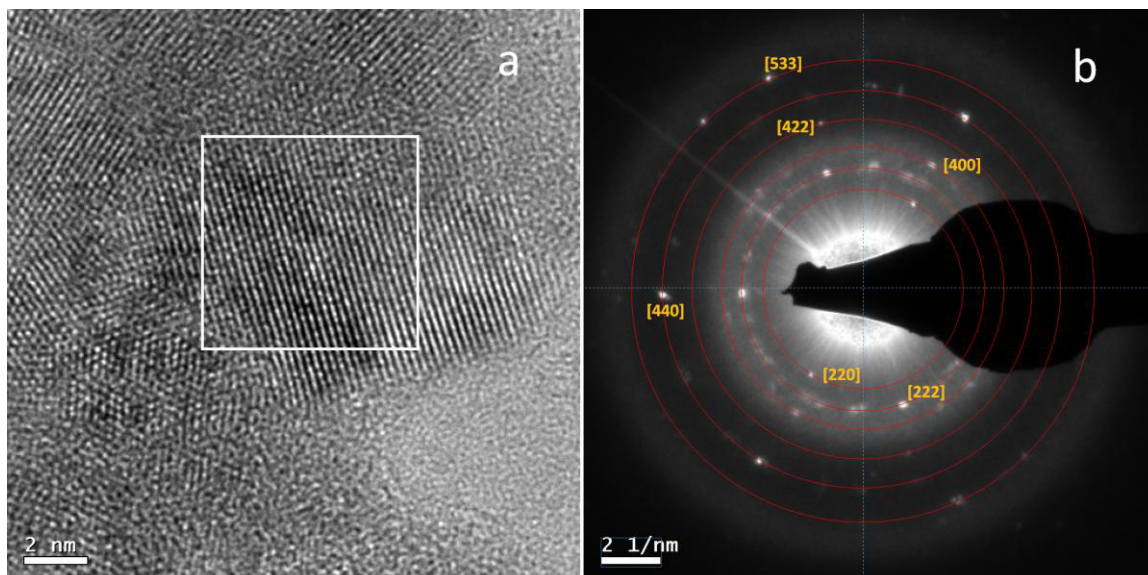


Figura 69. a) Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compuesto 85P-15Fe₃O₄ a (1000 kX) mostrando la región de donde se obtuvo la difracción de electrones. b) difracción de electrones y su indexación.

5.4.3.3 El compuesto conteniendo 10% óxido de hierro.

El análisis mediante HRTEM del compuesto 90P-10Fe₃O₄ mostró nanopartículas muy bien dispersas en el polímero, (figura 70) en formas casi esféricas, no fue posible obtener ampliificaciones que “descubrieran” las posición atómicas, posiblemente por estar recubiertas con una capa del polímero demasiado gruesa.

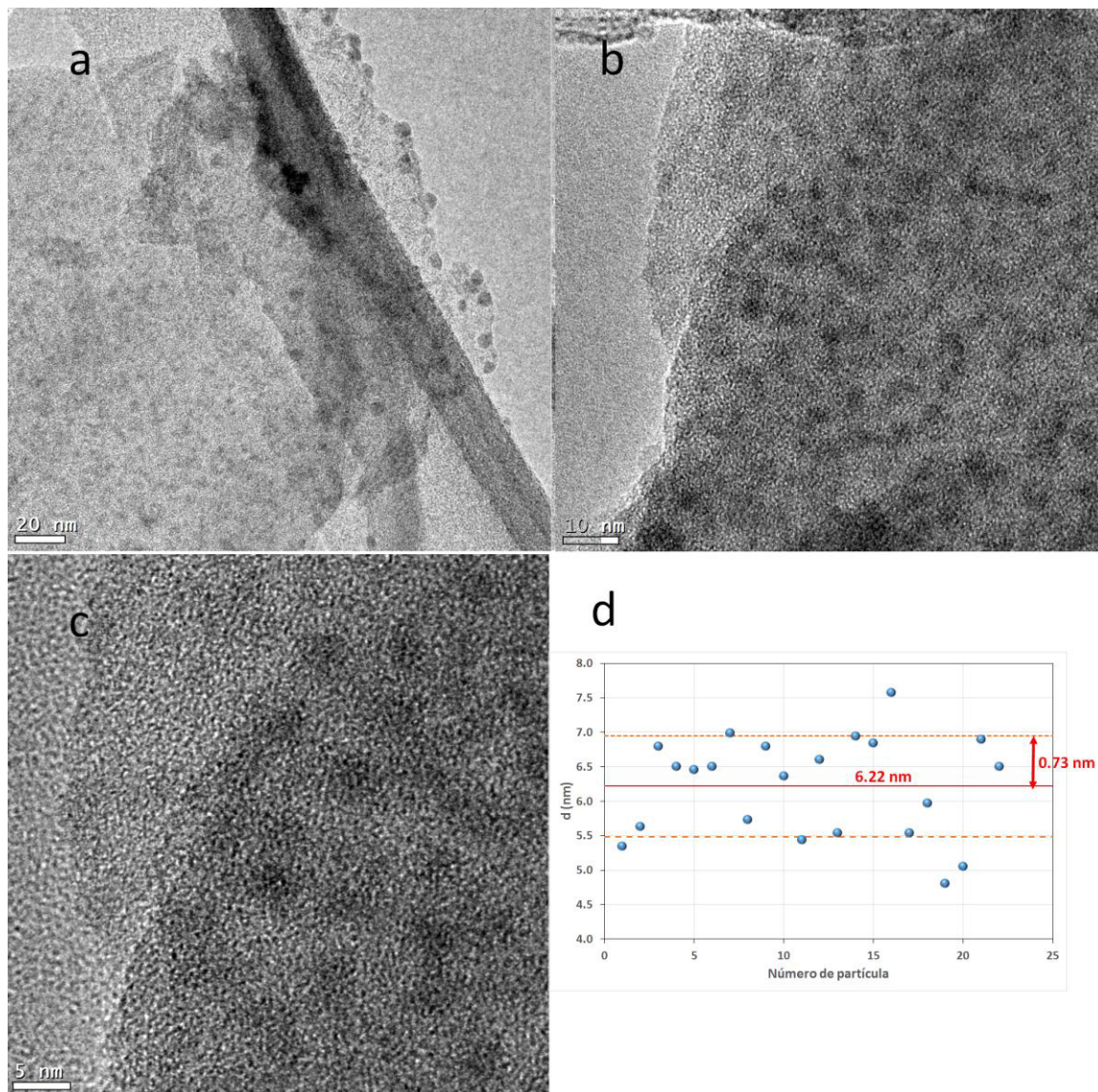


Figura 70. Imágenes de HRTEM de nanopartículas en el compuesto 90P-10Fe₃O₄. Amplificaciones de a) 87 kX, b) 185 kX, c) 380 kX, y d) diámetros de nanopartículas, media y desviación estándar.

También fue difícil la medición de las nanopartículas por no estar bien definidos los límites, lo que se puede explicar también por el espesor de la capa de polímero, sin embargo se midieron con suficiente seguridad 22 partículas cuyo diámetro promedió 6.22 ± 0.73 nm, reafirmando así una distribución de tamaños muy angosta.

Las imágenes de STEM (Fig. 71) corroboran la excelente dispersión de las nanopartículas en el medio así como la uniformidad dimensional.

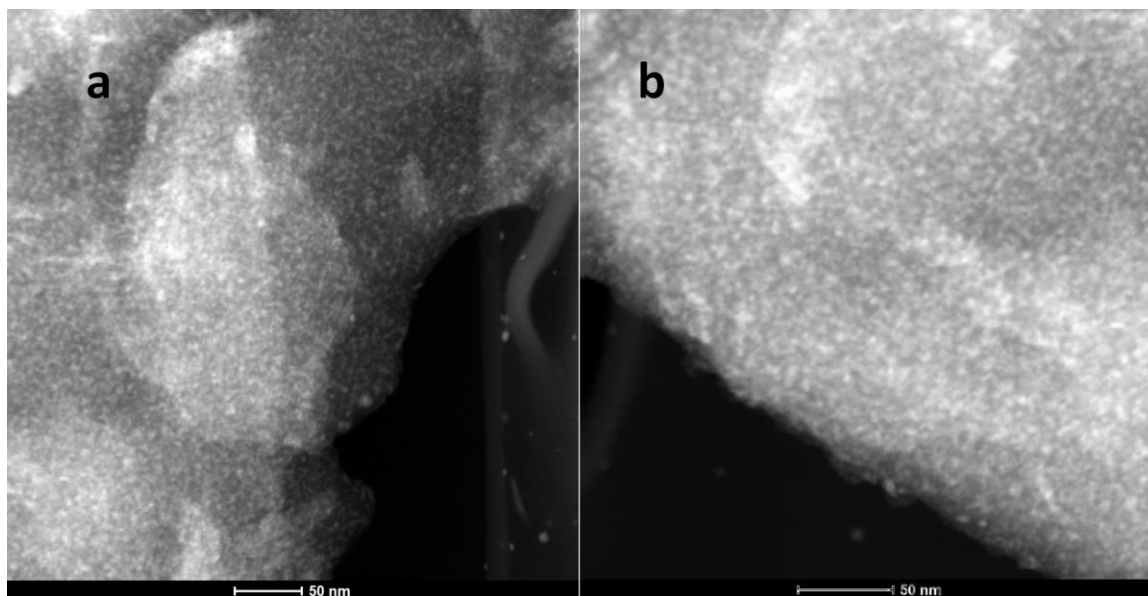


Figura 71. Imágenes de STEM de dos regiones del compuesto 90P-10Fe₃O₄ mostrando buena dispersión de las nanopartículas y tamaño uniforme.

5.4.3.4 El compuesto contenido 5% de óxido de hierro.

El compuesto 95P-5Fe₃O₄ muestra principalmente morfologías cuasiesféricas (figura 72) difíciles de distinguir sus límites cuando se usa HRTEM (Figs. 72a y 72b), y que al utilizar STEM encontramos una dispersión de partículas excelente así como un tamaño muy uniforme. En la figura 73 se muestra la distribución de tamaños de partícula obtenida de un tamaño de muestra de 94 partículas, encontrando que tienen un tamaño promedio de 2.24 ± 0.26 nm, indicando una dispersidad muy angosta.

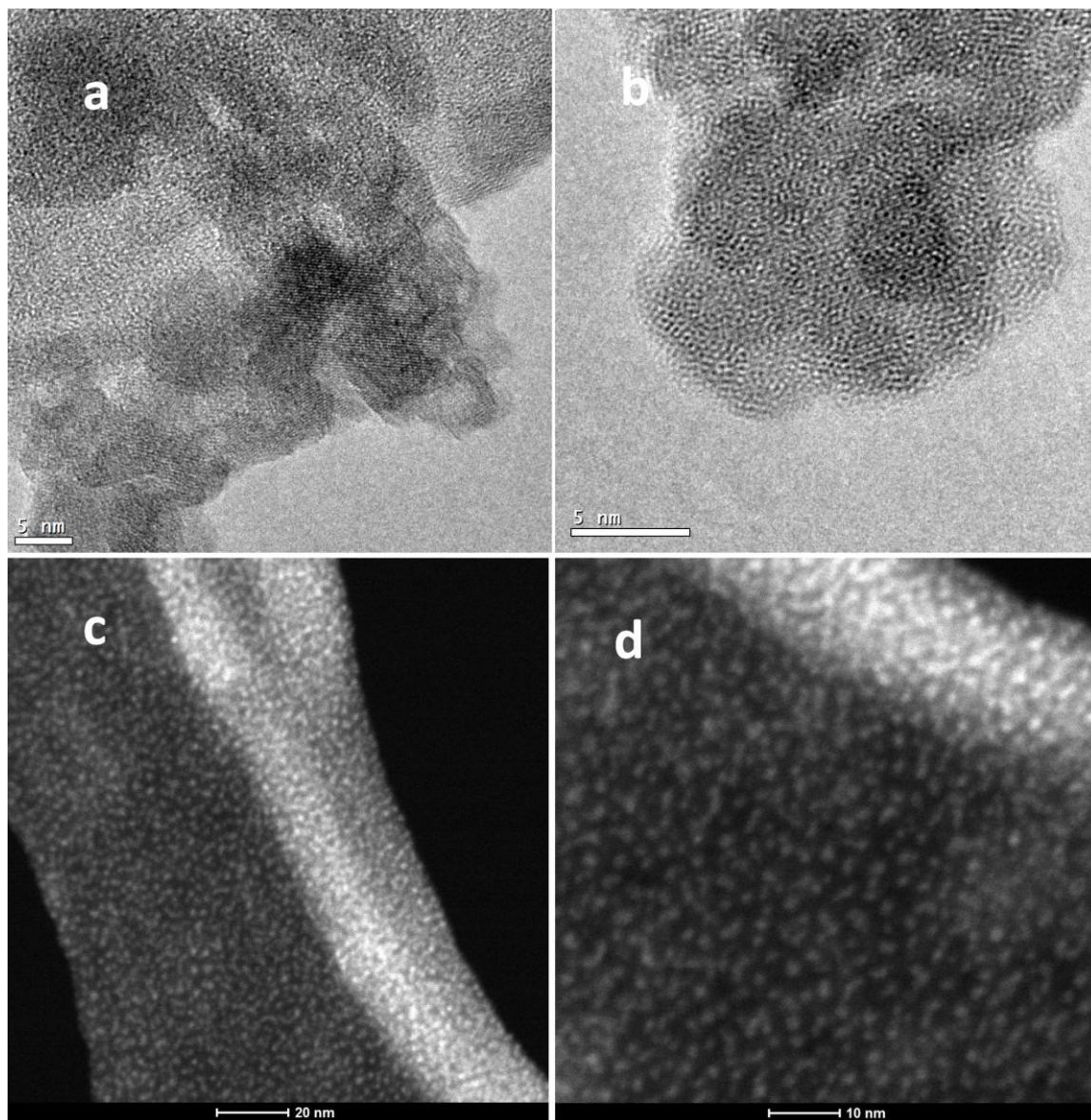


Figura 72. Imágenes de microscopía electrónica de la muestra 95P-5Fe₃O₄ mostrando las regiones de morfologías cuasiesféricas, a) HRTEM 380 kX, b) HRTEM 790 kX, c) y d) STEM.

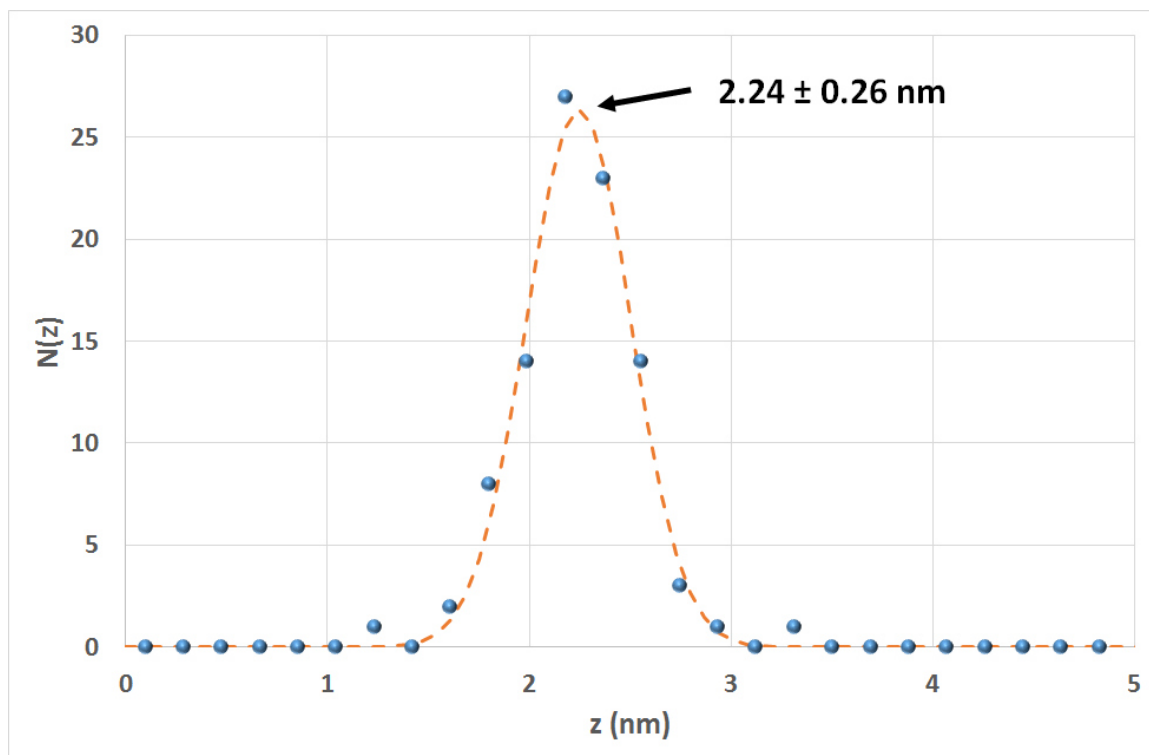


Figura 73. Distribución de tamaños de partícula en el compuesto 95P-5Fe₃O₄.

Si calculamos la dispersidad de tamaños (Dd) como se calcula la polidispersidad de pesos moleculares en polímeros, primero calculando los tres primeros momentos de la distribución mediante las ecuaciones 5 a 7:

$$\mu_0 = \sum N \quad [5]$$

$$\mu_1 = \sum Nd \quad [6]$$

$$\mu_2 = \sum Nd^2 \quad [7]$$

Donde N es el número de partículas que tienen el tamaño d, nos dá como resultado $\mu_0 = 245.8$, $\mu_1 = 551.78 \text{ nm}$ y $\mu_2 = 1254.8 \text{ nm}^2$, y así el tamaño promedio numérico de partícula (d_n) y el tamaño promedio ponderal (d_w) quedan definidos por las ecuaciones 8 y 9 y la dispersidad Dd por la ecuación 10.

$$d_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad [8]$$

$$d_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad [9]$$

$$Dd = \frac{d_w}{d_n} \quad [10]$$

Substituyendo los valores de los momentos en las ecuaciones 8 y 9 resulta $d_n = 2.244$ nm y $d_w = 2.275$ nm, resultando así una dispersidad de $Dd = 1.013$, prácticamente monodisperso.

Haciendo la transformada de Fourier de una imagen HRTEM (figura 74), es posible identificar 5 distancias interplanares y sacando el difractograma de electrones de la prácticamente la misma región (figura 75), los resultados se muestran en la tabla 20, estos resultados es una evidencia muy aceptable de que las nanopartículas son de Fe_3O_4 .

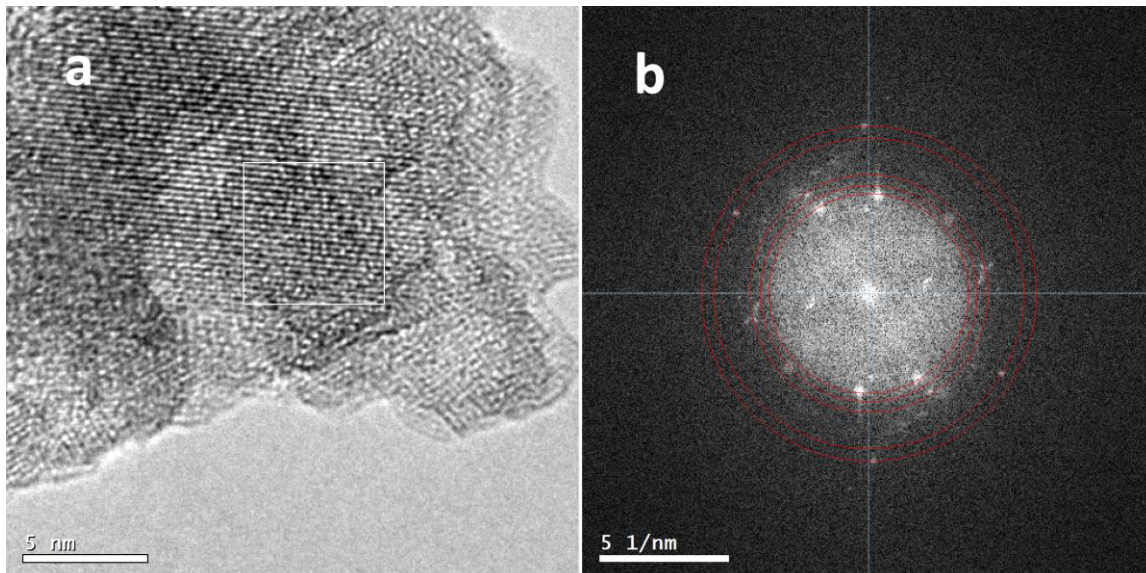


Figura 74. Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compuesto $95\text{P}-5\text{Fe}_3\text{O}_4$ a (790 kX) mostrando la región de donde se obtuvo la transformada de Fourier. b) FFT y su indexación.

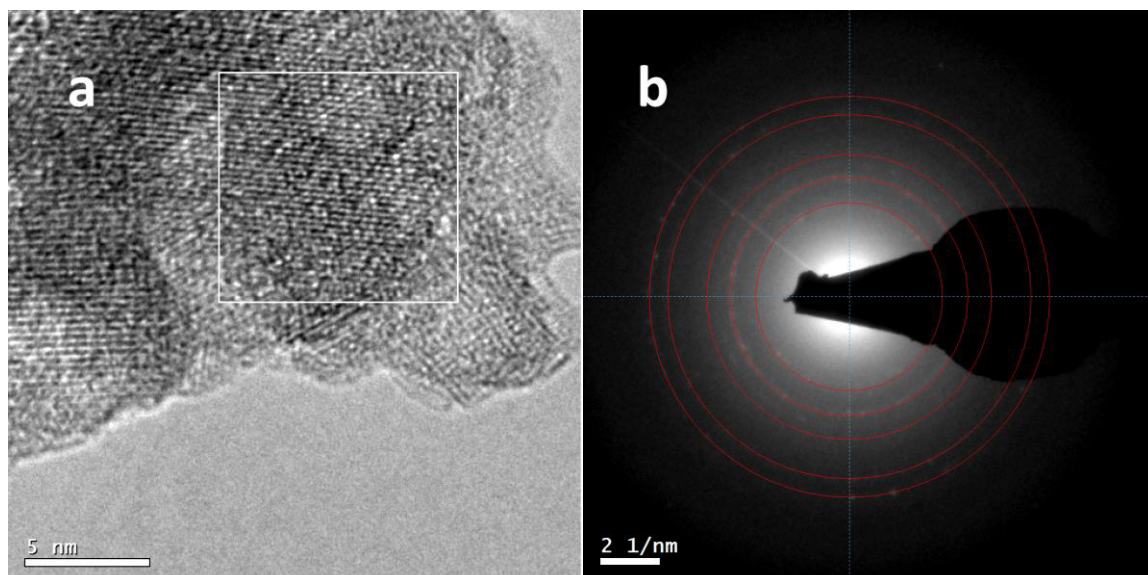


Figura 75. Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compuesto 95P-5Fe₃O₄ a (790 kX) mostrando la región de donde se obtuvo el patrón de difracción. b) difracción de electrones y su indexación.

Tabla 20. Distancias interplanares reportadas para la magnetita y los resultados de la indexación de las transformadas de Fourier de la figuras 74 y difracción de electrones en la figura 75. (Nanocompuesto 95P-5Fe₃O₄)

| Plano (índices de Miller) | Distancia interplanar (Å) | | |
|---------------------------------|--------------------------------|--|--|
| | Reportado JCPDS 19- 0629 | Experimental, FFT de la imagen de la figura: | Difracción de e ⁻ de figura: |
| | | 74 | 75 |
| [2,2,0] | 2.9670 | - | 3.1973 |
| [3,1,1] | 2.5320 | 2.5957 | 2.5179 |
| [2,2,2] | 2.4243 | 2.3922 | - |
| [4,0,0] | 2.0993 | 2.2182 | 2.1045 |
| [5,1,1] | 1.2807 | - | 1.6443 |
| [4,4,0] | 1.4845 | 1.4830 | 1.4921 |
| [4,2,2] | 1.7146 | 1.6655 | - |

En otras regiones de la muestra 95P-5Fe₃O₄ se encuentran morfologías en forma de barras o alambres (figura 76), estas regiones aunque en mucho menor abundancia que aquellas donde se observan esféricas, o casi esféricas, de cualquier manera es conveniente no ignorarlas, las barras observadas tienen espesores que van de 3 a 15 nm de ancho y se aprecia su composición diferente en las imágenes de STEM (figuras 76c y 76d).

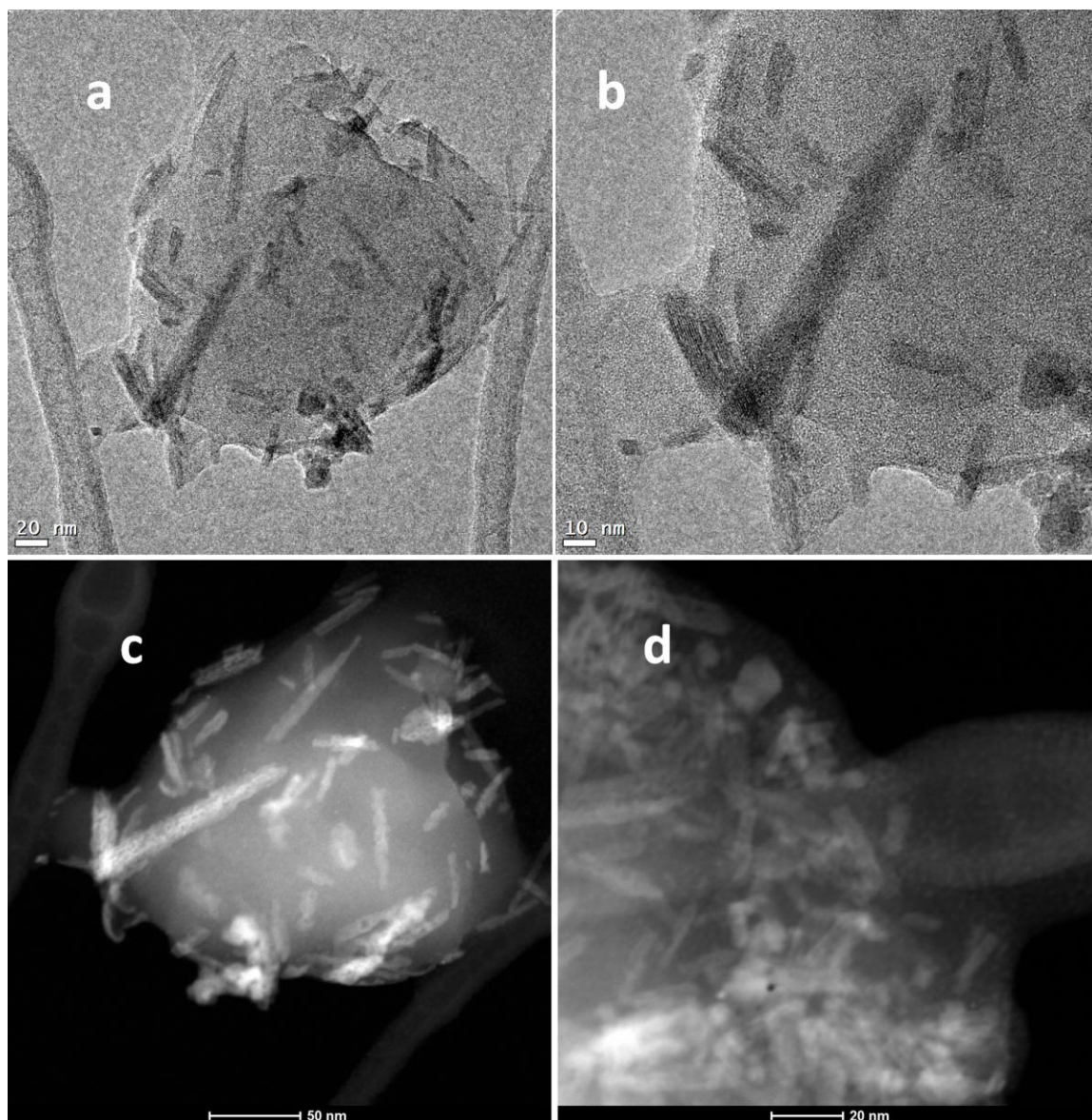


Figura 76. Imágenes de microscopía electrónica del compuesto 95P-5Fe₃O₄ mostrando las regiones de morfologías en forma de barra, a) HRTEM 56 kX, b) HRTEM 115 kX, c) y d) STEM.

5.4.3.5 El compuesto conteniendo 25% de óxido de hierro obtenido mediante reacciones simultáneas.

Resulta muy interesante la diferencia de morfologías entre los compósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas y simultáneas, mientras que en el compuesto preparado mediante reacciones consecutivas (75P-25Fe₃O₄) se observaron principalmente partículas cuasiesféricas aisladas de diámetro alrededor de 5 nm con la presencia de algunas nanobarras, en el compuesto

obtenido mediante reacciones simultáneas ($\text{In.75P-25Fe}_3\text{O}_4$) se aprecian morfologías tipo pudín, donde un sinnúmero de nanopartículas se encuentran rodeadas de polímero (PBT_e). En la figura 77 se muestra esta morfología a diferentes ampliaciones.

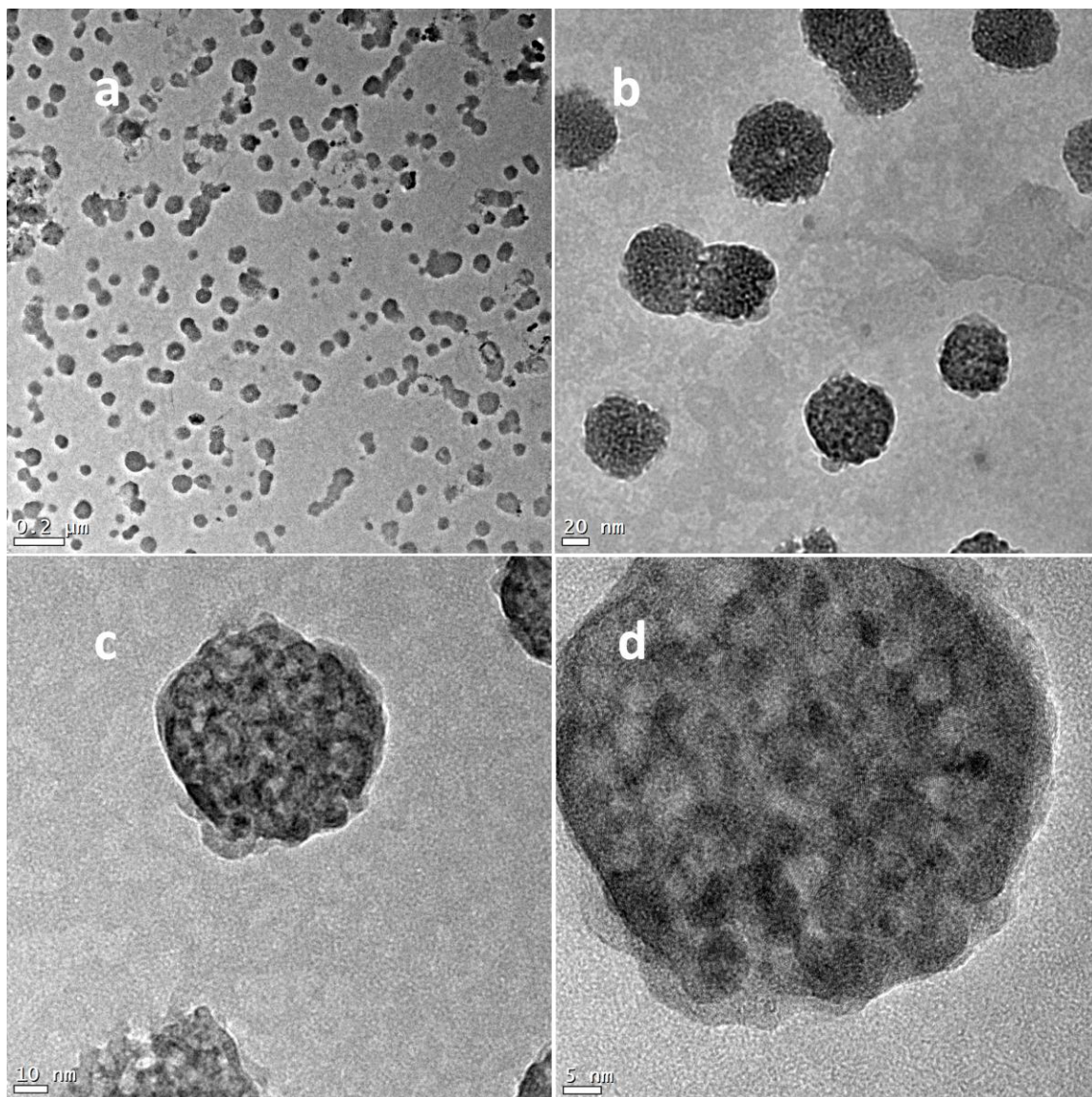


Figura 77. Imágenes de microscopía electrónica (HRTEM) del compuesto $\text{In.75P-25Fe}_3\text{O}_4$ mostrando las morfologías tipo “pudín”, a) 8.1 kX, b) 43 kX, c) 115 kX y d) 245 kX.

La distribución de tamaños de estas morfologías tipo “budín” se puede ajustar a una distribución Gaussiana (figura 78), resultando con un tamaño de: $z = 62.7 \pm 11$ nm.

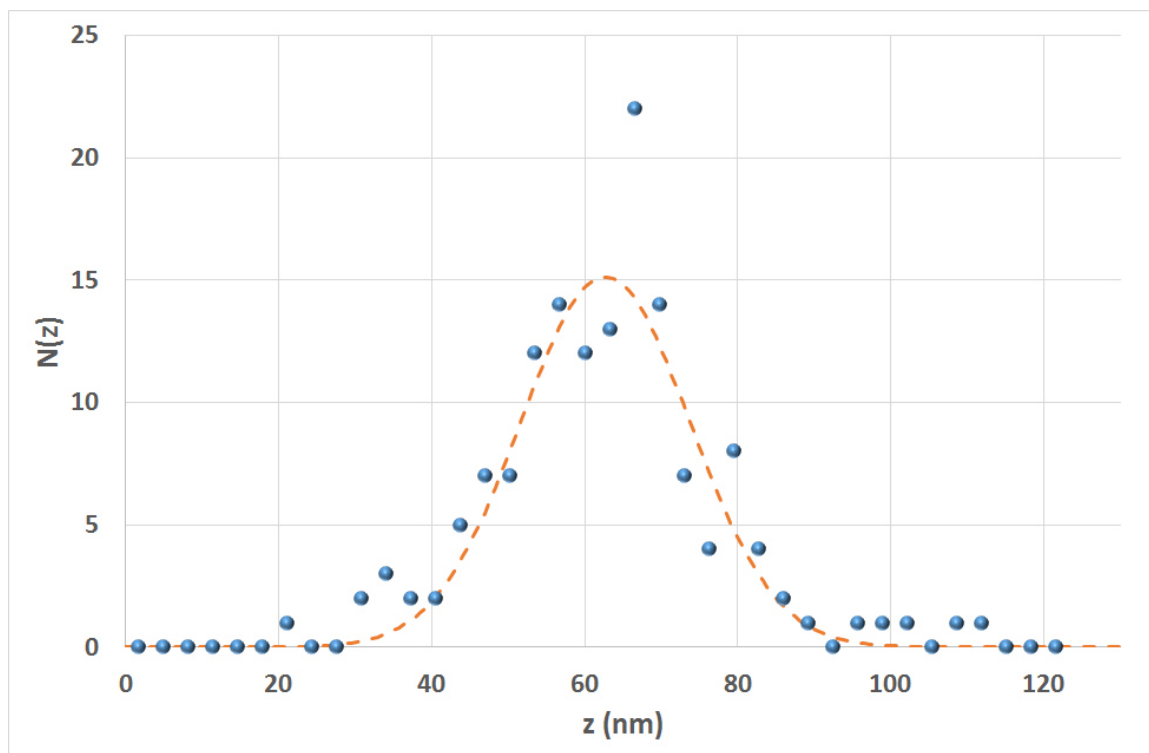


Figura 78. Distribución de tamaños (z) de las morfologías tipo budín en el compuesto In.75P-25Fe₃O₄.

Esta morfología tipo “budín” se puede apreciar mejor a mayores ampliaciones (figura 79), observándose como el polímero rodea un conglomerado de partículas con diámetros entre 4 y 10 nm, con aparentemente más polímero entre las nanopartículas.

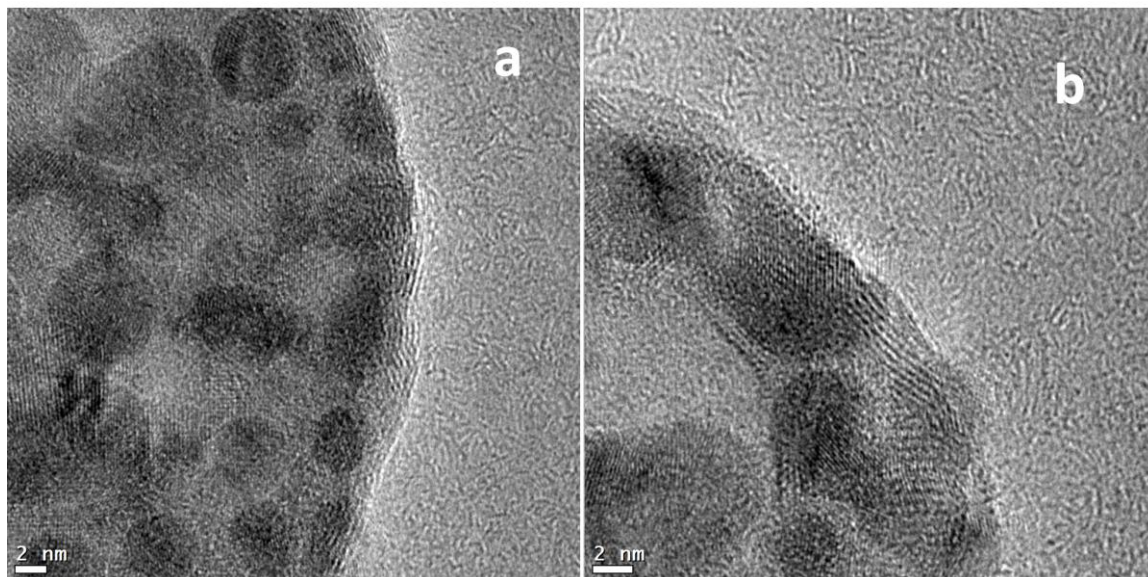


Figura 79. Imágenes de microscopía electrónica (HRTEM) del compuesto In.75P-25Fe₃O₄ mostrando detalles de las morfologías tipo “pudding”, a) 490 kX, b) 620 kX.

El análisis de Fourier (Fig. 80b) de región mostrada en la imagen de la figura 80a, permite identificar con muy buena exactitud cinco distancias interplanares características de la magnetita (tabla 21), lo que nos permite asegurar que las nanopartículas son de óxido de hierro, probablemente magnetita.

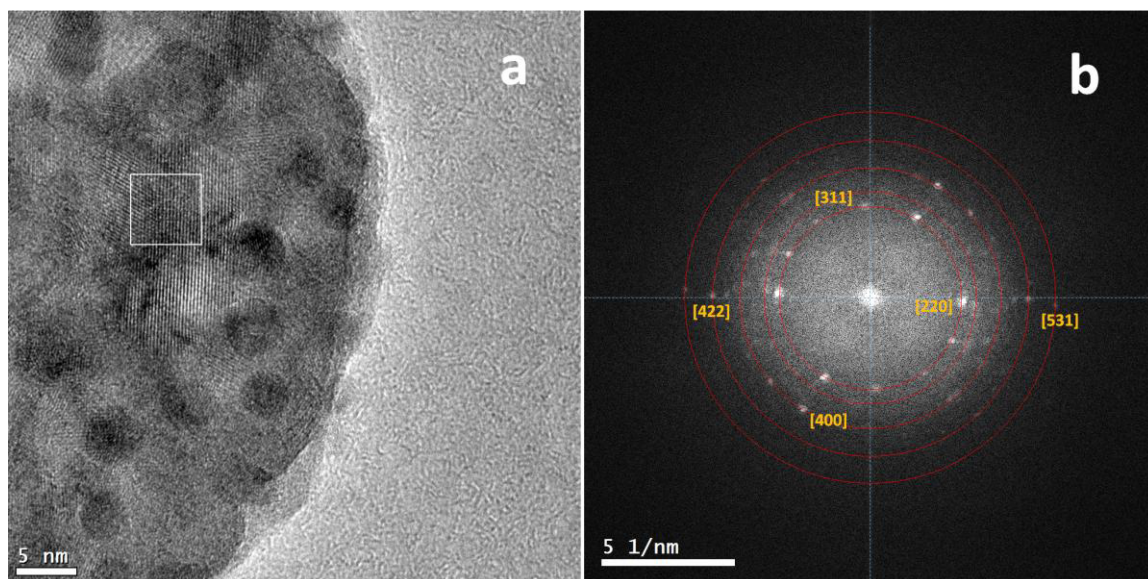


Figura 80. a) Imagen HRTEM del compuesto In.75P-25Fe₃O₄ a 380 kX, de donde se obtuvo b) la transformada de Fourier.

Tabla 21. Distancias interplanares reportadas para la magnetita y los resultados de la indexación de la transformada de Fourier de la figura 80. (Nanocompósito In.75P-25Fe₃O₄).

| Plano (índices de Miller) | Distancia interplanar (Å) | |
|------------------------------|----------------------------|---|
| | Reportado JCPDS 19-0629 | Experimental, FTT de la imagen de la figura: 80 |
| [2,2,0] | 2.9670 | - |
| [3,1,1] | 2.5320 | 2.5957 |
| [2,2,2] | 2.4243 | 2.3922 |
| [4,0,0] | 2.0993 | 2.2182 |
| [5,1,1] | 1.2807 | - |
| [4,4,0] | 1.4845 | 1.4830 |
| [4,2,2] | 1.7146 | 1.6655 |

El análisis de microscopía electrónica de los compósitos utilizando difracción de electrones y/o transformadas de Fourier de las imágenes HRTEM y/o los contrastes en STEM y/o espectroscopía de rayos-X (EDAX), soportan la aseveración de que son nanocompósitos de óxido de hierro, muy probablemente magnetita, con morfologías que cambian con la composición, desde tamaños de nanopartículas de 2.24 nm hasta 6.6 nm con dispersidades de tamaño muy estrechas cuya desviación estándar disminuye desde 2.7 hasta 0.26 nm al disminuir el contenido de óxido de hierro. En el caso de dos compósitos se localizaron también nanobarras de grosores entre 3 y 15 que, por las observaciones sobre el compósito con 25 %w/w de óxido, puede plantearse la posibilidad de que estas nanobarras sean el resultado de la coalescencia de las nanopartículas cuasiesféricas, observación que amerita desarrollos experimentales más extensos y planteados exclusivamente para observar este fenómeno. Las observaciones antes mencionadas se resumen en la tabla 22.

Tabla 22. Resumen de observaciones morfológicas de los compósitos analizados mediante microscopía electrónica.

| Muestra | Morfología cuasiesférica | Tamaño \pm σ (nm) | Barras | Grosor (nm) |
|--------------------------------------|---|-------------------------------|--|----------------|
| 75P-25Fe ₃ O ₄ | Aisladas y bien dispersas | 4.95 \pm 2.7 | Pudieran ser coalescencia de nanopartículas | 3 - 12 |
| 85P-15Fe ₃ O ₄ | Aglomerados de 44 \pm 5 nm con nanopartículas | 6.6 \pm 1.2 | No | - |

| | | | | |
|---|--|-------------|----|--------|
| 90P-10Fe ₃ O ₄ | Nanopartículas aisladas bien dispersas | 6.22 ± 0.7 | No | - |
| 95P-5Fe ₃ O ₄ | Nanopartículas aisladas bien dispersas | 2.24 ± 0.26 | Si | 3 a 15 |
| ln.75P-25Fe ₃ O ₄ | Tipo “pudding” de tamaño 62.7 ± 11 nm | ~ 4 a 10 | No | - |

5.4.4 Espectroscopia de fluorescencia

Siempre en la obtención de los espectros de fluorescencia se buscó la longitud de onda de emisión para la que el espectro de excitación presenta intensidad mayor de su máximo y la longitud de onda de excitación para la que el espectro de emisión presenta una intensidad máxima, los resultados de los máximos de los espectros se muestran en las tablas 23 y 24.

En la figura 81 se muestran los espectros de excitación y emisión del PBTe, la magnetita y el nanocompuesto 95P-5Fe₃O₄, aquí se puede apreciar como en el nanocompuesto tiene un nuevo máximo de excitación al que llamaremos transición γ ($\gamma_{\gamma}^{ex} = 355$ nm) que es diferente al de la magnetita la cual asignamos como transición β ($\gamma_{\beta}^{ex} = 273$ nm) y al del PBTe o transición α ($\gamma_{\alpha}^{ex} = 455$ nm), lo que aunado a que en dicho nanocompuesto desaparece la banda de emisión de la magnetita a $\gamma_{\gamma}^{em} = 419$ nm, podría ser indicativo que es el resultado de la interacción PBTe – Fe₃O₄. Además la banda de emisión correspondiente al polímero ($\gamma_{\alpha}^{em} = 512$ nm) se ensancha y se pierde en lo que parece ser la reflexión de Raleigh o la menos probable superposición de la banda de excitación con la de emisión, esto hace imposible localizar algún máximo por debajo de los 512 nm.

Los espectros de los todos nanocompuestos obtenidos mediante reacciones consecutivas se presentan en la figura 82, en todos ellos se presenta el máximo de excitación nuevo a 335 nm $\leq \gamma_{\gamma}^{ex} = 341$ nm, la desaparición de la banda de

emisión de la magnetita con la presencia de un máximo de emisión que se puede asignar al PBT_e ($458 \text{ nm} \leq \gamma_{\alpha}^{em} = 458.5 \text{ nm}$) con un hombro o segunda señal a ($543 \text{ nm} \leq \gamma_h^{em} = 545 \text{ nm}$), este posible movimiento hacia el azul de la banda del polímero puede ser debido a que la excitación en los nanocompuestos hubo de hacerse a aproximadamente 150 nm menor que los 455 nm con que se excitó al PBT_e.

Todas estas observaciones fortalecen la idea de que hay una interacción PBT_e – Fe₃O₄ que modifica las propiedades de fluorescencia de lo que sería una mezcla sin interacciones.

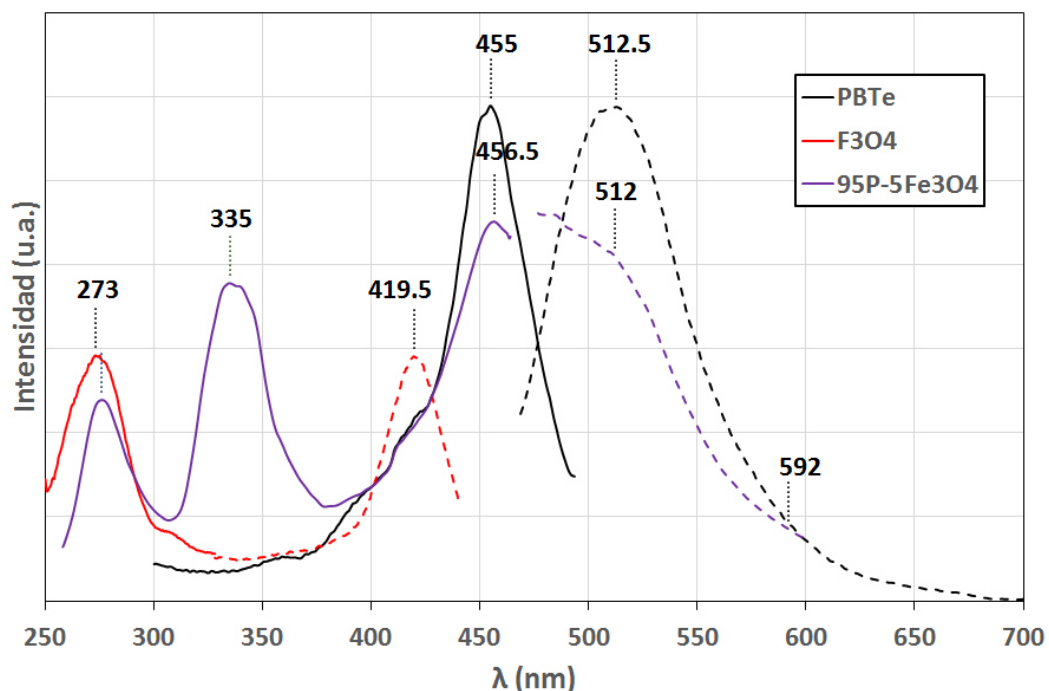


Figura 81. Espectros de fluorescencia del nanocompuesto 95P-5Fe₃O₄ preparado mediante reacciones consecutivas y del PBT_e y Fe₃O₄. Excitación línea continuas, emisión líneas punteadas.

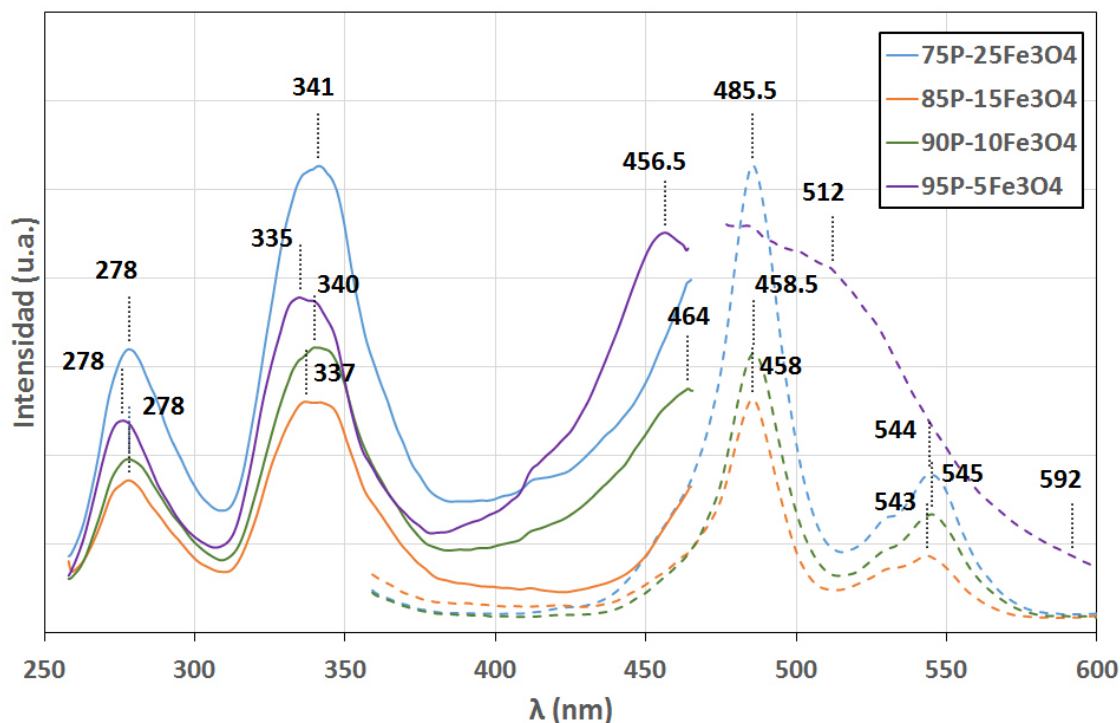


Figura 82. Espectros de fluorescencia de los nanocompuestos preparados mediante reacciones consecutivas. Excitación: líneas continuas, emisión: líneas punteadas.

Tabla 23. Máximos de excitación y emisión (nm) en los espectros de fluorescencia de los nanocompuestos obtenidos mediante reacciones consecutivas. En negrita se destacan las longitudes de onda de excitación en los espectros de emisión y viceversa.

| Muestra | Transición | | | | | |
|---------------------------------------|------------------|--------------|--------------------------------|--------------|--------------|--|
| | PBT _e | | Fe ₃ O ₄ | | Compósito | |
| | α | κ | β | γ | | |
| | Excitación | Emisión | Emisión | Excitación | Emisión | |
| PBT _e | 455.0 | 512.5 | | | | |
| Fe ₃ O ₄ | | | 273.0 | 419.5 | | |
| 95P-5 Fe ₃ O ₄ | 456.5 | 512.5* | 592.0 | 276.0 | 335.0 | |
| 90P-10 Fe ₃ O ₄ | 464.0 | 486.0 | 545.0 | 278.0 | 340.0 | |
| 85P-15 Fe ₃ O ₄ | | 485.5 | 543.5 | 278.0 | 337.0 | |
| 75P-25 Fe ₃ O ₄ | | 485.5 | 544.5 | 278.0 | 341.0 | |

* Se mantuvo la longitud de onda de emisión a 485 nm para obtener el espectro de excitación.

Las mismas observaciones se puede hacer en a los espectros de fluorescencia de los nanocompuestos obtenidos mediante reacciones simultáneas, (Figs. 83 y 84), tabla 24, con la salvedad de que si fue posible detectar la excitación y emisión típica del polímero ($\gamma_{\alpha}^{ex}, \gamma_{\alpha}^{em}$) en el nanocompuesto in. 95P-5Fe₃O₄. Así

podemos decir que en estos nanocompuestos también hay interacciones entre el PBT_e y el Fe₃O₄.

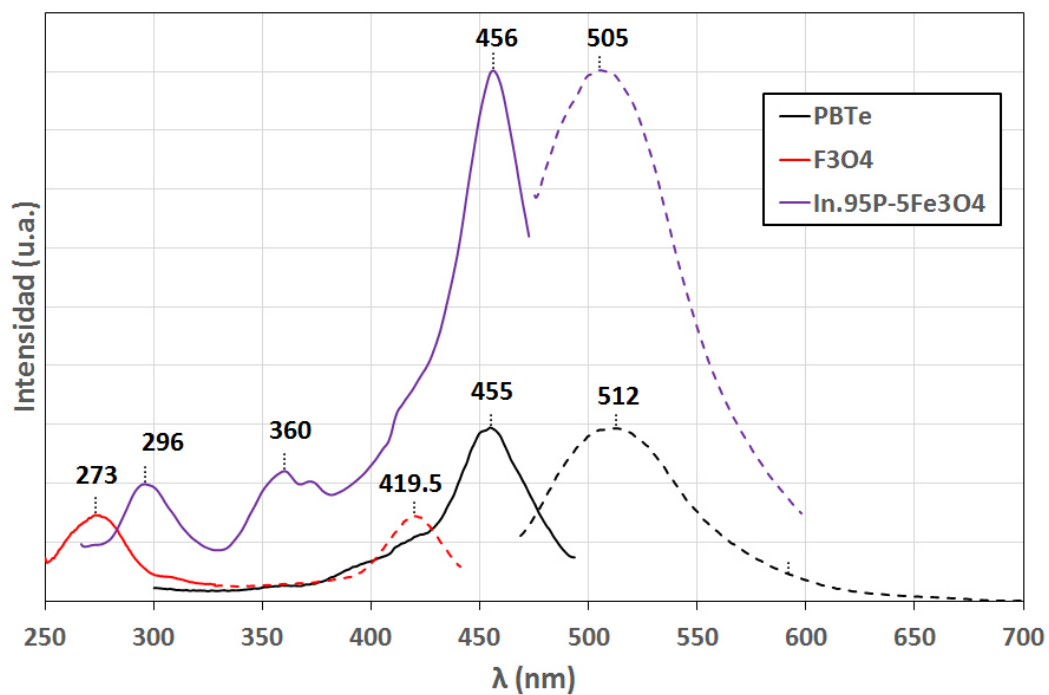


Figura 83. Espectros de fluorescencia del nanocompuesto 95P-5Fe₃O₄ preparado mediante reacciones simultáneas y del PBT_e y Fe₃O₄. Excitación línea continuas, emisión líneas punteadas.

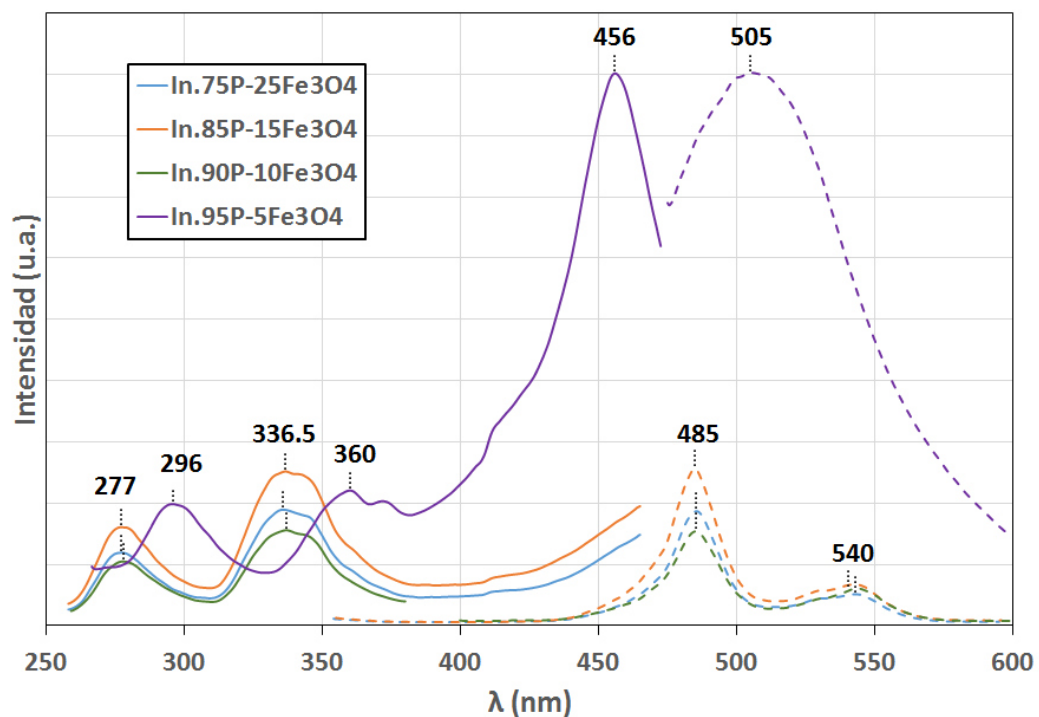


Figura 84. Espectros de fluorescencia de los nanocompuestos preparados mediante reacciones simultáneas. Excitación: líneas continuas, emisión: líneas punteadas.

Tabla 24. Máximos de excitación y emisión (nm) en los espectros de fluorescencia de los nanocompuestos obtenidos mediante reacciones simultáneas. En negrita se destacan las longitudes de onda de excitación en los espectros de emisión y viceversa.

| Muestra | Transición | | | | | |
|---|--------------|--------------|---------|--------------------------------|--------------|--------------|
| | Polímero | | | Fe ₃ O ₄ | | Compósito |
| | α | | κ | β | | γ |
| | Excitación | Emisión | Emisión | Excitación | Emisión | Excitación |
| PBTe | 455.0 | 512.5 | - | - | - | - |
| Fe ₃ O ₄ | - | - | - | 273.0 | 419.5 | - |
| In.95P-5Fe ₃ O ₄ | 456.0 | 505.0 | - | 296 | - | 360 |
| In.90P-10Fe ₃ O ₄ | - | 485.0 | 540.0 | 278 | - | 337 |
| In.85P-15Fe ₃ O ₄ | - | 485.0 | 543.0 | 277 | - | 336.5 |
| In.75P-25Fe ₃ O ₄ | - | 485.5 | 543.0 | 277 | - | 335.5 |

Considerando la posible explicación de los cambios en los espectros de fluorescencia entre los materiales PBTe y Fe₃O₄ por separado y como compósitos en base a posibles interacciones, hay que añadir el efecto de atrapamiento de energía electromagnética (o *quenching*) de la magnetita. Una descripción más detallada de esta fenomenología se tendría que hacer con un

trabajo espectroscópico más detallado y sobre nanocompuestos entre 0 y 10 % w/w de Fe_3O_4 .

Lo que sí podemos concluir es que la espectroscopia FTIR, U.V-vis. y fluorescencia indican que efectivamente hay interacciones entre el polímero y las nanopartículas del cerámico entre los que los nanocompuestos obtenidos con reacciones consecutivas muestran indicios de la presencia de plasmones.

5.4.5 Caracterización magnética

Los momentos de magnetización de las muestras se pueden representar en las unidades de solo restando a los datos leídos la contribución del porta-muestras (PP) y expresarse como momento magnético (M : emu), o bien como momento magnético específico considerando la cantidad de muestra (M_e : emu/g), o bien como momento específico en relación al contenido de Fe_3O_4 , (M_{ef} : emu/g $_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$) o como momento normalizado al máximo alcanzado ($M_N = M/M_{\text{Max}}$). En este trabajo se mostrarán los lazos de histéresis de las muestras (M vs. H), cuando sea conveniente también los lazos normalizados y se reportarán los datos de las características magnéticas como remanencia y saturación como M , M_e y M_{ef} .

5.4.5.1 Histéresis a baja temperatura

El lazo de histéresis de la muestra 75P-25Fe₃O₄ se muestra en la figura 85, indicando el valor de la magnetización de saturación (M_s), el cual se calculó de una gráfica del momento de magnetización contra el inverso del campo aplicado (figura 86) en el inserto de la figura 85 se muestra la amplificación en la región donde se calculó la coercitividad (H_c) y la remanencia (M_r).

La coercitividad $H_c = 311.5$ Oe es aproximadamente el 0.4 % del campo aplicado y la remanencia $M_r = 0.00295$ emu es el 8.9 % de la magnetización de saturación ($M_s = 0.033$ emu), lo que implica que la muestra tiene un

comportamiento paramagnético blando, aproximándose a lo que pudiera ser superparamagnético.

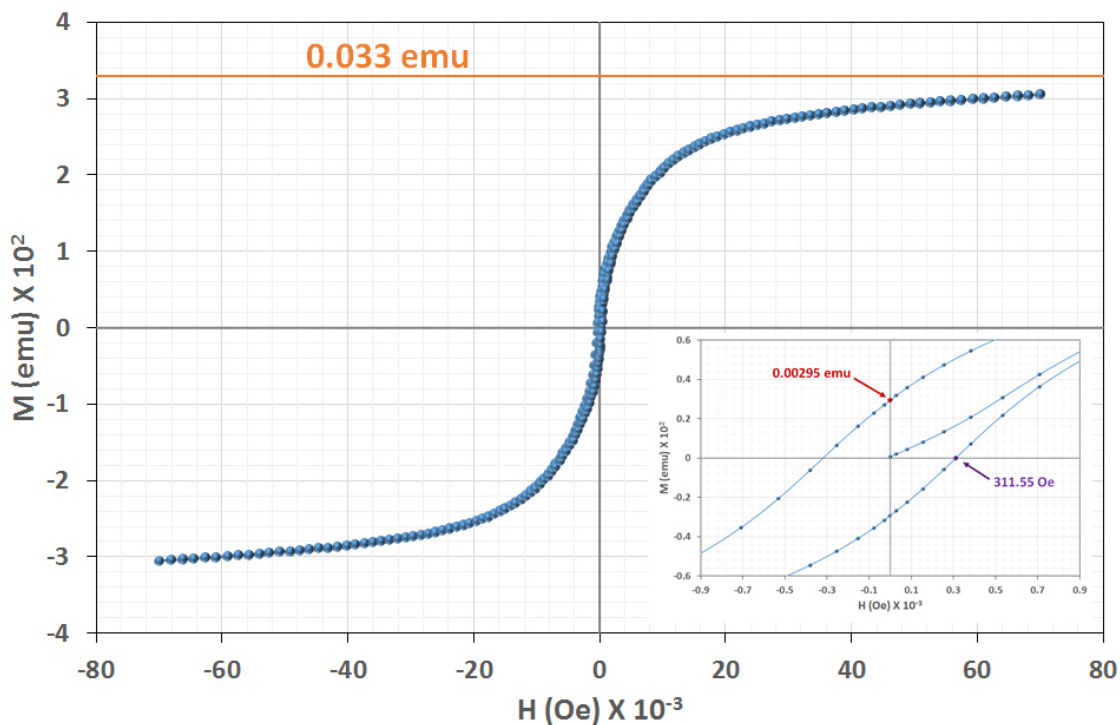


Figura 85. Lazo de histéresis magnética de la muestra 75P-25Fe₃O₄ a una temperatura de 1.8 K, incluyendo en el inserto la amplificación donde se muestra la remanencia y la coercitividad.

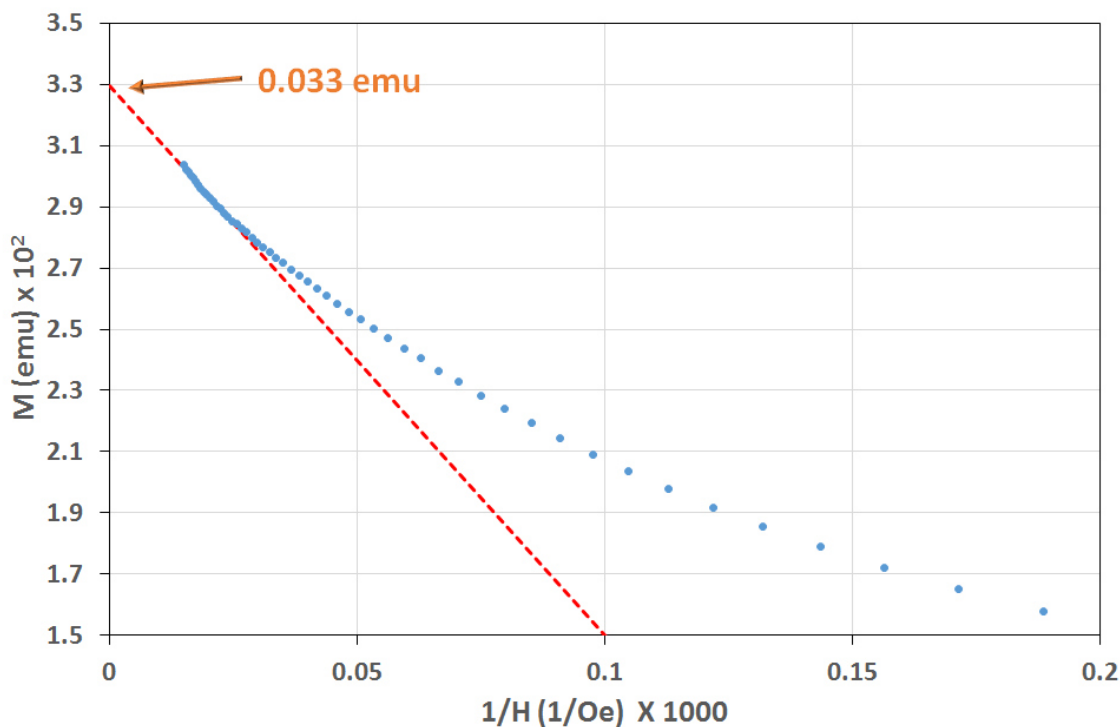


Figura 86. Gráfica de magnetización contra el inverso del campo aplicado en la determinación de la magnetización de saturación de la muestra 75P-25Fe₃O₄ a 1.8 K.

En la tabla 25 se reportan las variables de H_c , M_r y M_s de los cuatro compósitos, apreciándose que coercitividad y remanencia disminuyen al decrecer el contenido de óxido de hierro, en el caso de la coercitividad el porcentaje que representa esta magnitud en relación al campo máximo aplicado fluctúa entre 0.22 y 0.45 %, con excepción de la muestra 95P-5Fe₃O₄ en la que prácticamente se puede considerar despreciable (0.04 %). Lo mismo sucede con la remanencia, donde las muestras con mayor contenido de óxido de hierro tienen una remanencia despreciable.

Tabla 25. Coercitividad, remanencia y saturación de los nanocompósitos, las magnitudes de los momentos se expresan como emu por gramo de muestra y emu/g de Fe₃O₄

| Muestra | H_c (Oe) | M_R | | M_s | |
|---------------------------------------|------------|-------|--|-------|--|
| | | emu/g | emu/g _{Fe₃O₄} | emu/g | emu/g _{Fe₃O₄} |
| 75P-25 Fe ₃ O ₄ | 311.55 | 0.736 | 2.95 | 8.24 | 32.96 |
| 85P-15 Fe ₃ O ₄ | 156.11 | 0.443 | 2.96 | 18.02 | 120.17 |
| 90P-10 Fe ₃ O ₄ | 299.75 | 0.068 | 0.68 | 3.52 | 35.23 |
| 95P-5 Fe ₃ O ₄ | 29.530 | 0.011 | 0.23 | 3.82 | 76.70 |

Si expresamos la remanencia como el porcentaje de magnitud del momento con respecto a la magnetización de saturación, y lo graficamos contra el contenido de óxido de hierro como fracción peso (X_f), encontramos la gráfica de la figura 87, la cual se puede expresar mediante una ecuación exponencial muy sencilla (Ec. 11), cuya gráfica se muestra como línea punteada en la figura.

$$M_r^{\%} = 139.6X_f^2 \quad \text{con} \quad r^2 = 0.98 \quad [11]$$

Aunque la ecuación 11 es un modelo empírico, es interesante establecer que probablemente la remanencia nunca sea cero y que su magnitud expresada como porcentaje de la saturación pudiera crecer de acuerdo al cuadrado del contenido de óxido de hierro hasta $M_r/M_s = 1.396$

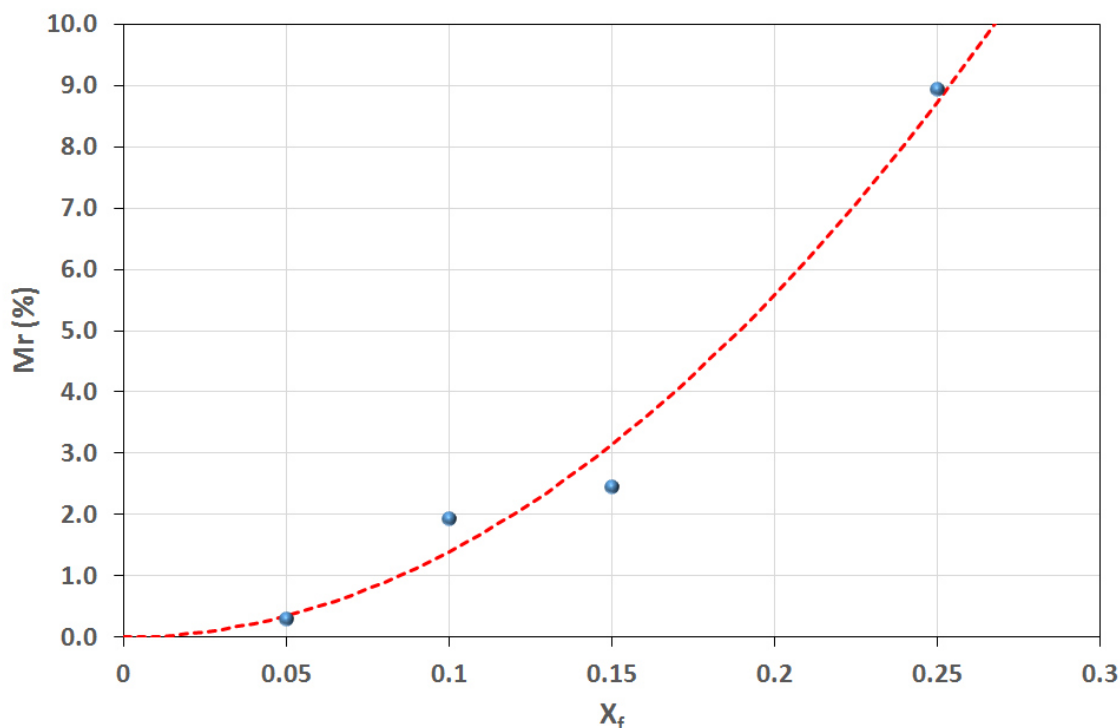


Figura 87. Magnetización de remanencia expresada como porcentaje de la magnetización de saturación, en función de la fracción de Fe_3O_4 en los nanocompuestos ($T = 1.8$ K). La línea punteada es la gráfica de la ecuación 11.

Haciendo la normalización de los momentos de magnetización de cada lazo, respecto al momento máximo alcanzado (Fig. 88), encontramos un

comportamiento muy similar entre los lazos correspondientes a los nanocompuestos coteniendo 15 y 5 % de óxido de hierro, con una desviación relativamente pequeña de la muestra 75P-25Fe₃O₄, pero con una desviación grande del nanocompuesto conteniendo 10 % de Fe₃O₄.

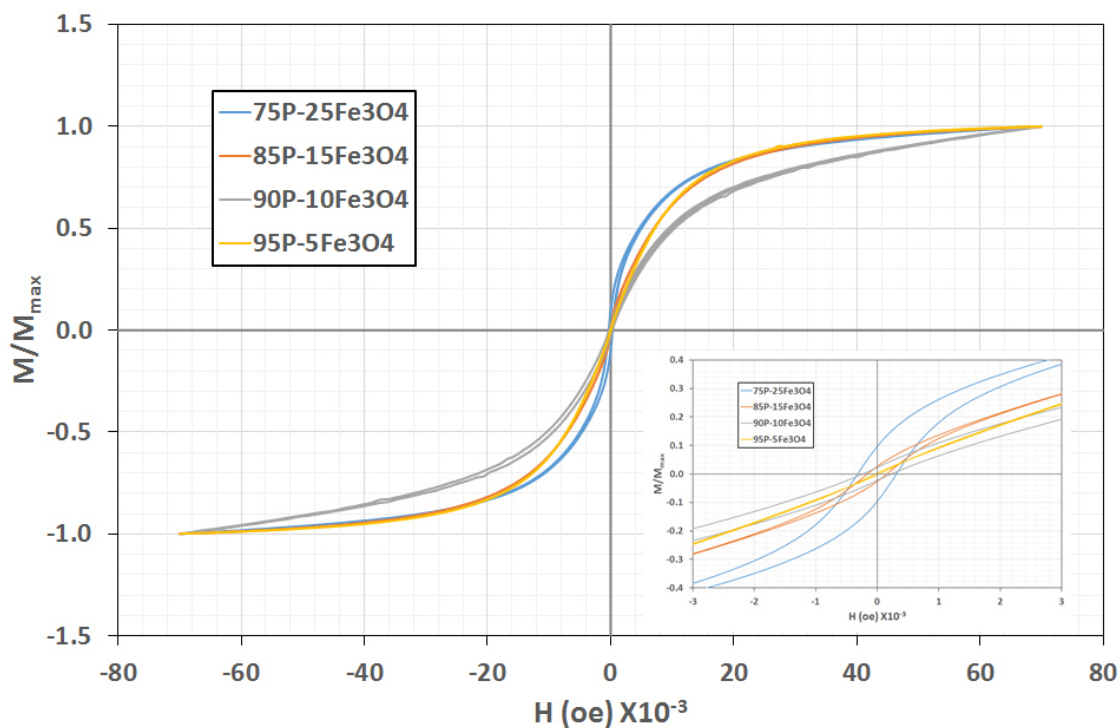


Figura 88. Lazos de histéresis normalizados al momento máximo alcanzado, de los compósitos. El inserto es la amplificación de las curvas en su paso por el origen ($H=0$, $M/M_{max} = 0$).

Analizando detenidamente el lazo de histéresis de la muestra con menor contenido de óxido de hierro (95P-5Fe₃O₄), encontramos que hay un cruce de las curvas del incremento y la disminución del campo magnético, tanto en la región de campos magnéticos positivos, como negativos (Fig. 89), indicando una contribución definitoria del carácter diamagnético de la muestra cuando a 1.8 K se aplican campos magnéticos superiores a $H \approx 490$ Oe, campo magnético bajo el cual la muestra adquiere un momento magnético específico de $M = 0.172$ emu/g.

Los lazos de histéresis de las otras tres composiciones, no presentan este comportamiento.

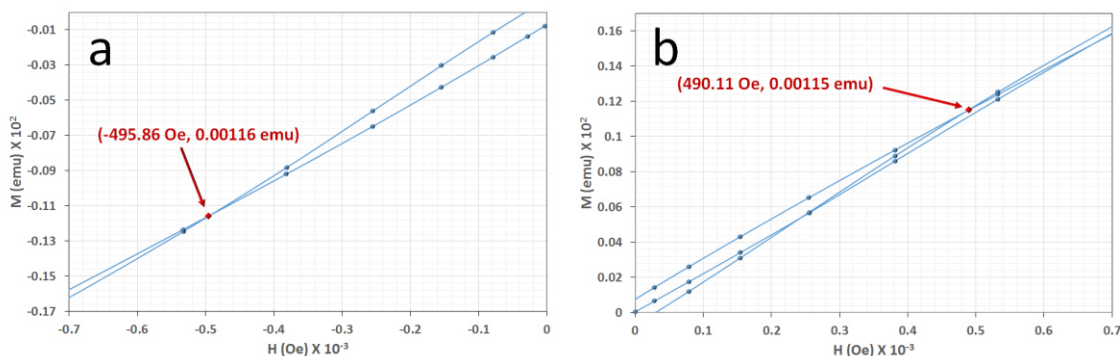


Figura 89. Gráficos de los lazos de histéresis de la muestra 95P-5Fe3O4, mostrando el cambio de comportamiento de paramagnético a diamagnético. a) en la región de campo magnético negativo y b) positivo.

5.4.5.2 Histéresis a altas temperaturas

El análisis de los lazos de histéresis a temperaturas de 100, 200, 300 y 350 K se puede hacer a) conjuntando en gráficas separadas los lazos de histéresis los cuatro nanocompuestos para cada temperatura, o bien b) reuniendo en cada gráfico los lazos de histéresis de cada nanocompuesto a diferentes temperaturas, esta última representación nos muestra el efecto de la agitación térmica de los espines o momentos magnéticos, implicando que a cada campo magnético aplicado las muestras alcanzan menores magnetizaciones conforme se incrementa la temperatura, esto se puede también visualizar con los datos de coercitividad y remanencia, los cuales se muestran en las tablas 26 y 27. Como se muestra en la figura 90.

Por su parte si utilizamos la forma a) de conjuntar los lazos de histéresis, podemos comparar el efecto de la composición de la muestra a cada temperatura, en la figura 90 se presentan este conjunto de gráficos, donde podemos apreciar que los lazos de histéresis a temperaturas iguales o mayores a 100 K, no muestran una tendencia hacia una magnetización de saturación (M_s), por lo que no es posible hacer un análisis como el que se muestra en los lazos de histéresis a 1.8 K (Fig. 88).

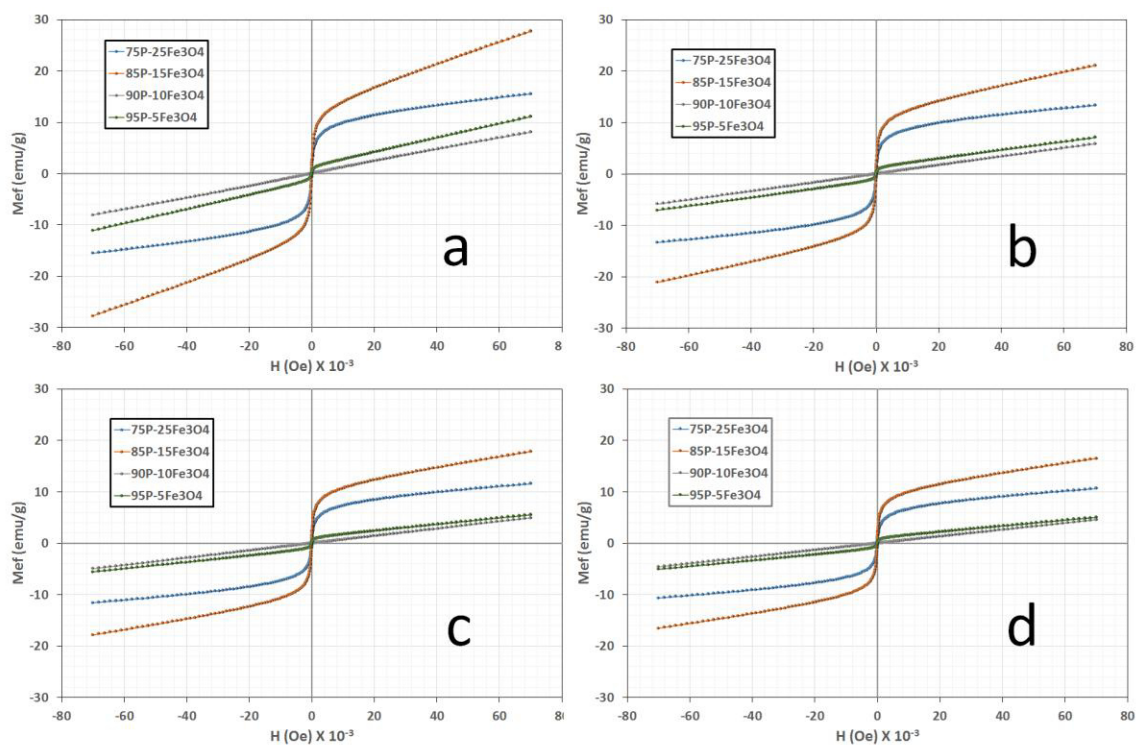


Figura 90. Gráficos de los lazos de histéresis de los compósitos a temperaturas de a) 100 K, b) 200 K, c) 300K y d) 350 K.

En todos los casos las coercitividads son muy pequeñas (tabla 26), representando entre el 0 % y el 0.05 % del máximo campo aplicado, destacando la muestra 90P-10Fe₃O₄ la cual presenta las coercitividads más bajas e incluso no presentando coercitividad a 100 K.

Tabla 26. Coercitividad en oesters y porcentaje que representan del máximo campo magnético aplicado, de los nanocompósitos a diferentes temperaturas

| Muestra | Temperatura (K) | | | |
|---------------------------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| | 100 | 200 | 300 | 350 |
| 75P-25 Fe ₃ O ₄ | 18.53 (0.03) | 32.27 (0.05) | 33.36 (0.05) | 33.38 (0.05) |
| 85P-15 Fe ₃ O ₄ | 15.38 (0.02) | 9.27 (0.01) | 18.32 (0.03) | 21.70 (0.03) |
| 90P-10 Fe ₃ O ₄ | - (0.00) | 5.85 (0.01) | 0.36 (0.001) | 9.05 (0.01) |
| 95P-5 Fe ₃ O ₄ | 8.17 (0.01) | 26.53 (0.04) | 31.91 (0.05) | 31.99 (0.05) |

Igualmente la magnetización de saturación (tabla 27) es nula o despreciable en la muestra con 10 % de óxido de hierro a cualquier temperatura, y en general lo mismo puede decirse para la remanencia, que de entre 0 % y 0.04 % del máximo momento alcanzado, siendo la muestra 90P-10Fe₃O₄ la que para

efectos prácticos no tiene remanencia, siguiéndole el comósito con 5 % de Fe_3O_4 con remanencias de entre 0.014 % y 0.021 % del máximo momento de magnetización alcanzado.

Tabla 27. Remanencia expresadas como momento específico (por unidad de masa de muestra) y momento específico respecto al contenido de óxido de hierro (por unidad de masa de Fe_3O_4).

| Temp. (K) | 100 | | 200 | | 300 | | 350 | |
|--------------------------------|-------|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|----------------------------------|
| Muestra | emu/g | emu/g $_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ | emu/g | emu/g $_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ | emu/g | emu/g $_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ | emu/g | emu/g $_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ |
| 75P-25 Fe_3O_4 | 0.077 | 0.310 | 0.130 | 0.518 | 0.102 | 0.409 | 0.088 | 0.354 |
| 85P-15 Fe_3O_4 | 0.046 | 0.309 | 0.033 | 0.221 | 0.057 | 0.380 | 0.066 | 0.442 |
| 90P-10 Fe_3O_4 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.002 | 0.000 | 0.001 |
| 95P-5 Fe_3O_4 | 0.002 | 0.035 | 0.005 | 0.115 | 0.005 | 0.110 | 0.005 | 0.104 |

Esta información de H_c y M_r , junto con la observación de las gráficas de la figura 90 nos permiten decir que a las temperaturas estudiadas, los materiales tienen un comportamiento paramagnético blando que se parece más a un comportamiento superparamagnético entre mayor es el contenido de Fe_3O_4 , y que parece haber un cambio abrupto en la disminución de H_c y M_r al pasar de 15 % a 10 % de óxido de hierro.

Después de graficar los lazos de histéresis como los momentos normalizados contra la relación H/T , encontramos que para ningún nanocompósito se sobreponen los lazos de histéresis por lo que no podemos decir que alguno de ellos tenga un comportamiento superparamagnético ideal.

5.4.5.3 Curvas ZFC y FC

Las curvas Zero Field Cooling (ZFC) y *Field Cooling* (FC) nos proporcionan información de la temperatura de bloqueo (T_B) o temperatura por debajo de la cual no se supera la energía de activación térmica la cual constituye la barrera energética que hay que vencer para que el momento magnético de la nanopartícula oscile en direcciones diferentes al eje de fácil orientación (orientación preferente), T_B se puede determinar de las curvas ZFC, en el

máximo que estas muestran (Fig. 91), así como las temperaturas de irreversibilidad (T_{ir}), que es la temperatura a la que las curvas ZFC y FC se separan por una cantidad que en nuestro caso se fijó en 0.3 % la magnitud del momento máximo alcanzado (a 1.8 K).

En las curvas ZFC y FC mostradas en la figura 91, encontramos de nuevo un comportamiento diferente entre las muestras 75P-25Fe₃O₄ y 85P-15Fe₃O₄ con las muestras 90P-10Fe₃O₄ y 95P-15Fe₃O₄, observándose lo que se puede considerar un cambio abrupto de comportamiento magnético al pasar del nanocompuesto conteniendo 10 % de óxido de hierro a 15 %.

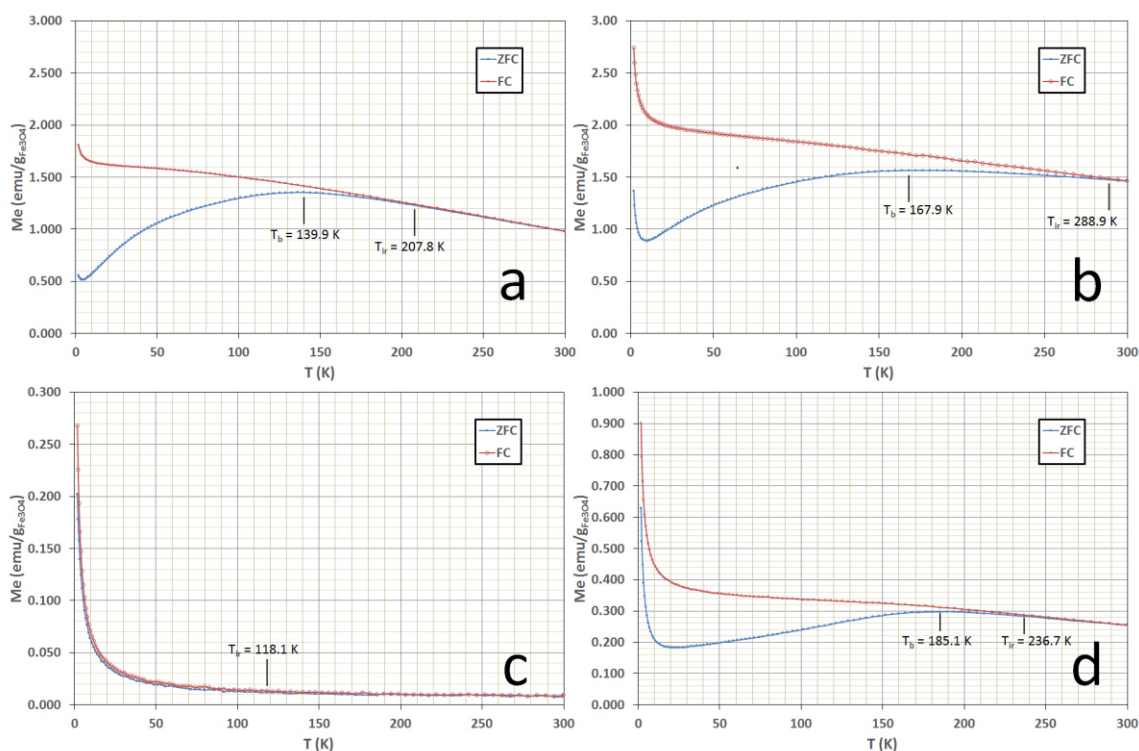


Figura 91. Curvas ZFC y FC de las muestras: a) 75P-25Fe₃O₄, b) 85P-15Fe₃O₄, c) 90P-10Fe₃O₄, d) 95P-15Fe₃O₄, mostrando las T_B y T_{ir} .

En la tabla 28 se resumen los resultados de T_B , T_{ir} y M_{Max} alcanzado en las curvas FC, así como las observaciones hechas en microscopía electrónica, así podemos establecer que el comportamiento magnético de las muestras tiene un cambio abrupto entre las muestras de 15 y 10 % de óxido de hierro, en que hay

heterogeneidad de tamaños dominios magnéticos o mezclas de morfologías entre nanopartículas aisladas, aglomerados y nanobarras, lo que se traduce en la forma de las curvas ZFC y que posiblemente una complicación extra en la interpretación de los resultados ZFC-FC, es la contribución diamagnética del polímero, la cual se hace evidente en las muestras con menor contenido de Fe_3O_4 (95P-5 Fe_3O_4).

Tabla 28. Temperaturas de bloqueo y reversibilidad así como momento magnético específico respecto a contenido de máximo.

| Muestra | De ZFC (TRM) | De ZFC y FC | De FC | Microscopía electrónica | |
|--------------------------------|-------------------------|--------------|---|-------------------------|--|
| | T_B (K) | T_{ir} (K) | M_{Max} emu/g de Fe_3O_4 | $d \pm \sigma$ (nm) | Observaciones |
| 75P-25 Fe_3O_4 | 139.9 (137.5) | 207.8 | 1.804 | 4.95 ± 2.7 | Cuasi-esferas y barras, no aglomerados |
| 85P-15 Fe_3O_4 | 167.9 (137.5) | 288.9 | 2.743 | 6.65 ± 1.2 | Cuasi-esferas, aglomerados |
| 90P-10 Fe_3O_4 | - | 118.1 | 0.268 | 6.22 ± 0.73 | Cuasi-esferas y barras, no aglomerados |
| 95P-5 Fe_3O_4 | 185.1 (147.5) | 236.7 | 0.901 | 2.24 ± 0.26 | Cuasi-esferas, aglomerados y barras |

Otra representación de los resultados ZFC – FC que puede auxiliar en conocer distribuciones de tamaños de partículas, aunado a la homogeneidad de las muestras (cuasi-esferas aisladas, aglomerados y nanobarras), es la gráfica de la derivada de la diferencia de momentos entre las curvas ZFC y FC contra la temperatura, donde su forma da una idea de la distribución de los tamaños de los dominios magnéticos, que en el caso de muestras homogéneas y de tamaños menores a los 10 nm, representa también la distribución de tamaños de partículas.

En la figura 92 se muestran las gráficas del negativo de la derivada de la diferencia de momentos magnéticos entre las curvas ZFC y FC respecto a la temperatura. Aquí se pueden apreciar dos o tres máximos en las curvas correspondientes a las muestras 75P-25 Fe_3O_4 y 85P-15 Fe_3O_4 , dos muy claros a

aproximadamente 90 y 17 K, y otro más alrededor de 3 K, esto seguramente por la presencia de nanopartículas cuasi-esféricas, nanobarras y aglomerados. Esto no se observa en las dos muestras con menos contenido de Fe_3O_4 , inclusive en la muestra con solo se puede apreciar lo que pudiera catalogarse como “ruido”, es decir la pendiente es prácticamente constante e igual a cero, entre otras cosas posiblemente por la influencia del carácter diamagnético del polímero.

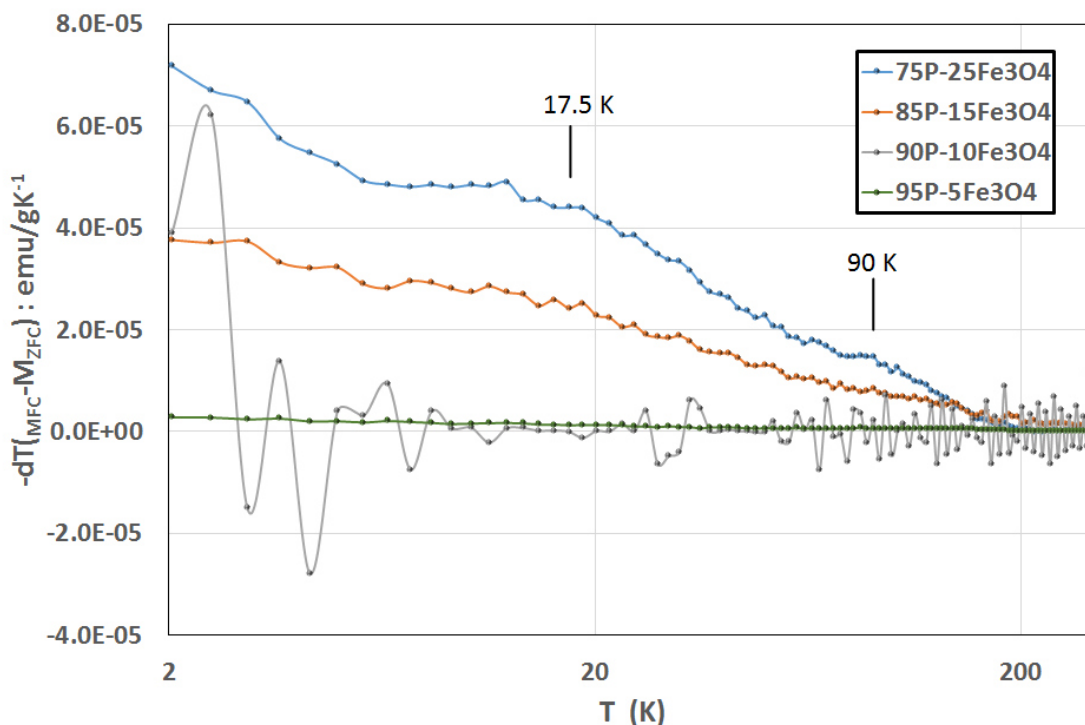


Figura 92. $-dT(MFC-MZFC)$ contra temperatura de las muestras analizadas

5.4.5.4 Termo remanencia magnética

La figura 93 muestra las curvas TRM de los nanocompuestos, cada uno de los puntos se obtiene del momento de magnetización de la muestra 100 segundos después de retirar el campo magnético que lleva a la muestra hasta la saturación magnética, es decir es la magnetización remanente de la relajación durante 10 segundos, de aquí que todas las características como: naturaleza del material, tamaño y distribución de partículas, anisotropía magnética y homogeneidad morfológica, afectan a la forma de esta curva.

Es interesante notar que las muestras 95P-5Fe₃O₄ y 85P-15Fe₃O₄ presentan un comportamiento de relajación más compleja de las muestras 75P-25Fe₃O₄ y 90P-10Fe₃O₄, precisamente estas últimas fueron en las que a diferencia de las dos primeras, mediante microscopía electrónica, no se encontraron aglomerados.

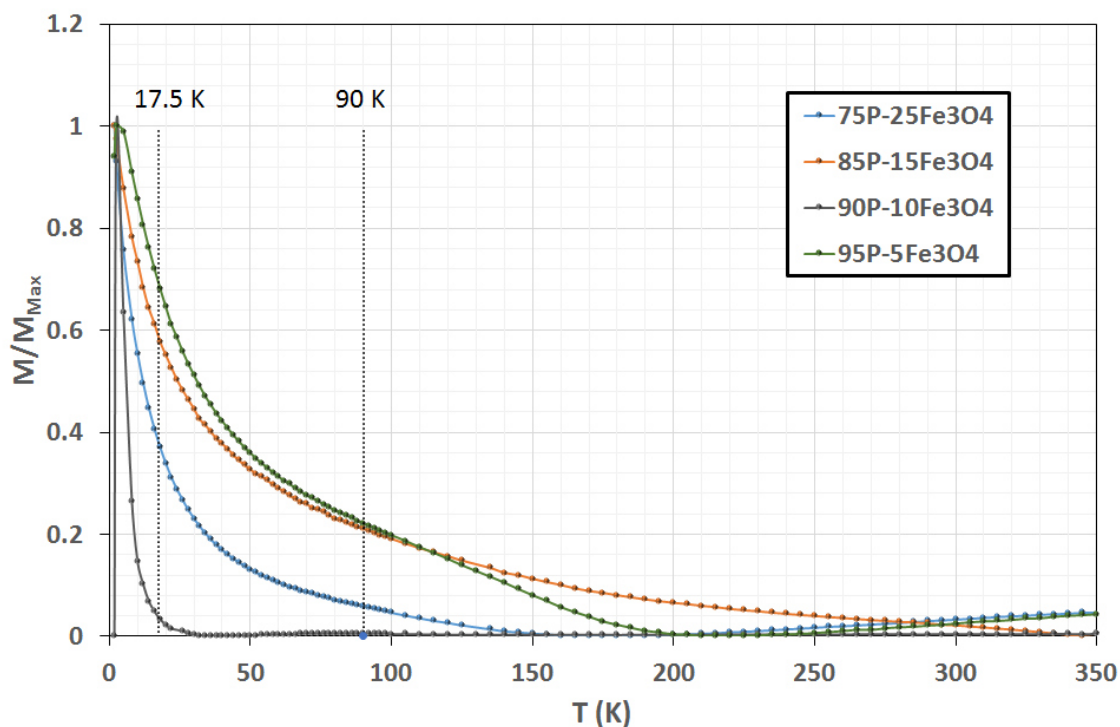


Figura 93. Curvas de termo remanencia magnética (TRM) normalizadas para los compósitos estudiados.

Además al señalar las temperaturas de los máximos encontrados en la gráfica de $-d_T(MFC-MZFC)$ (Fig. 92), se aprecia que coinciden aproximadamente con la parte central de dos razones de cambio de la termo remanencia magnética.

Al graficar la menos derivada de las curvas de TRM (Fig. 94), se aprecia con claridad un punto de inflexión a partir aproximadamente 147.5 K donde cae definitivamente la remanencia, esta temperatura la podemos considerar como la temperatura de bloqueo, la cual, al ampliar la gráfica en el sentido de las ordenadas, podemos observar que la temperatura de bloqueo de 147.5 K es asignable a la curva correspondiente al nanocompósito 95P-5Fe₃O₄, mientras

que las muestras 85P-15Fe₃O₄ y 75P-25Fe₃O₄ $T_B = 137.5$ C, la muestra 90P-10Fe₃O₄ ratifica la observación de la curva ZFC, en el sentido de que no tiene una temperatura de bloqueo observable.

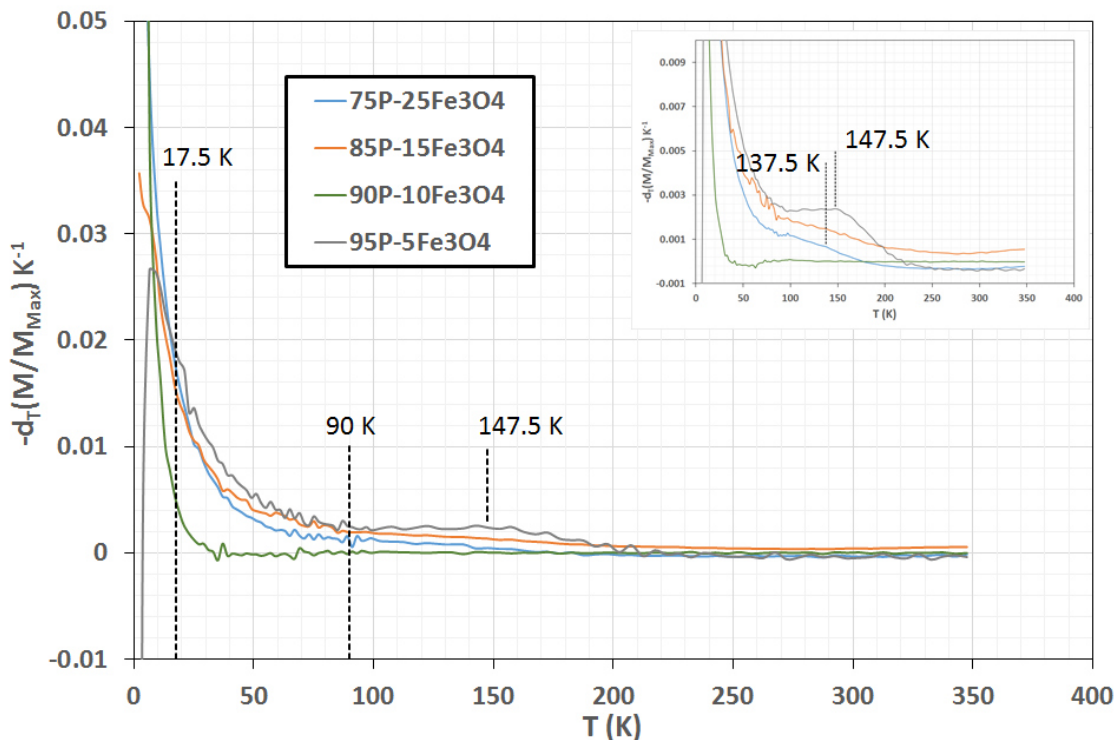


Figura 94. Negativo de las derivadas de las curvas de termo remanencia magnética (TRM) normalizadas.

Estas observaciones sobre T_B en las gráficas TRM, está de acuerdo con lo reportado por Socolovsky et. al [121], en el sentido de que una disminución de la amplitud de la dispersión de las nanopartículas, se traduce en temperaturas de bloqueo mayores.

5.4.6 Discusión final

La espectroscopia de infrarrojo mostró que el óxido de hierro, presumiblemente magnetita interacciona con la matriz polimérica principalmente a través de los grupos hidroxilo superficiales en el óxido y los OH resultado de grupos beta-hidroxicetónicos que se pueden producir con la humedad presente en el medio de reacción (Fig. 95), si bien esta interacción se da tanto para los compósitos

obtenidos por reacciones consecutivas como simultáneas, solamente en los obtenidos por reacciones consecutivas se ve también afectada la vibración de los cristales de Fe_3O_4 que muestran una absorción en el infrarrojo a 547 cm^{-1} , esta observación hace más atractivo los compósitos obtenidos por reacciones consecutivas, en cuando a las posibilidades de modificación de las propiedades magnéticas por la presencia del polímero, e inclusive la posible afectación de las propiedades magnéticas del compósito, al excitarlo mediante energía electromagnética, fenómeno este último que escapa al alcance de este proyecto.

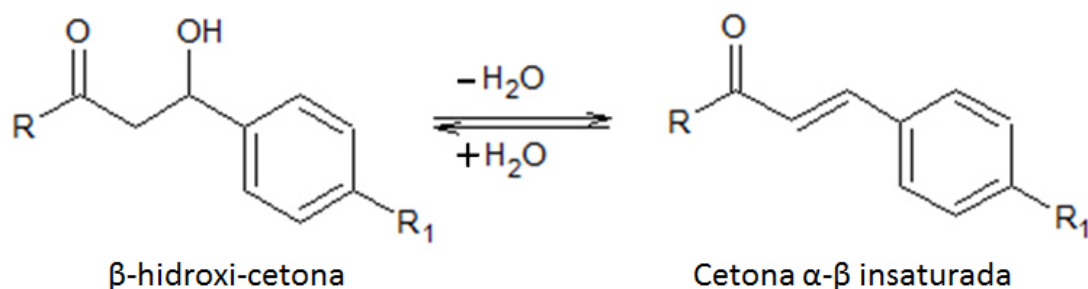


Figura 95. Reacción de deshidratación de una β -hidroxi-cetona para formar las cetonas α - β -insaturadas (estructura de las unidades repetitivas del PBT_e) y su reacción inversa por presencia de humedad.

La espectroscopía U.V.-Vis. el hecho de que el ancho de banda prohibida se vea disminuida solo en los compósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas, aparentemente por la presencia de un hombro que se puede asignar a una resonancia de plasmón, hace que se formalice la importancia del estudio morfológico y de propiedades magnéticas.

La microscopía electrónica demostró en todos los compósitos la presencia de nanopartículas de óxido de hierro cuyos planos cristalográficos coinciden con los de la magnetita, y con morfologías principalmente cuasi-esféricas con tamaños de entre 2.24 y 6.6 nm con distribuciones de tamaño angostas ($2.7\text{ nm} < \sigma < 0.3\text{ nm}$), algunas con aglomerados de nanoartículas (muestras 85P-15 Fe_3O_4 y 95P-5 Fe_3O_4) y otras con la presencia también de nanobarras (75P-25 Fe_3O_4 , 90P-10 Fe_3O_4 , 95P-15 Fe_3O_4).

Enfocados en las muestras obtenidas mediante reacciones consecutivas, la fluorescencia refuerza la suposición de que hay interacciones entre el polímero y la magnetita, lo que resulta, entre otras cosas, en la desaparición de las bandas de excitación y emisión de la magnetita con la consiguiente modificación de los espectros de fotoluminiscencia en lo relativo a las bandas atribuibles al polímero. Las propiedades magnéticas mostraron que las muestras tienen un comportamiento Ferromagnético blando con coercitidades y remanencias muy pequeñas, sobre todo a temperaturas de entre 100 y 350 K, (H_c entre 0% y 0.05% del máximo campo magnético aplicado y remanencia de entre 0% y 0.4% del máximo momento de magnetización), tendiendo a un comportamiento paramagnético y hasta superparamagnético a mayor contenido del óxido de hierro.

En las curvas ZFC, FC y TRM, se observó un grado de heterogeneidad apreciable en todas las muestras, posiblemente debido a la presencia de aglomerados y nanobarras, mientras que de las derivadas de la diferencia de momentos magnéticos entre las curvas ZFC y FC respecto a la temperatura y de la derivada de la termoremanencia, se observaron formas de las curvas y temperaturas de bloqueo congruentes con la heterogeneidad morfológica de las muestras y la distribución de tamaños de las nanopartículas cuasi-esféricas.

De todo esto podemos decir que sí hay interacciones físicas entre la matriz polimérica y el óxido de hierro, muy probablemente magnetita, lo que regula la formación de nanopartículas, y que estas interacciones aunadas a las propiedades intrínsecas del polímero y magnetita, se traducen en modificaciones de propiedades magnéticas y ópticas del compósito. Por lo que es deseable continuar con proyectos de investigación que permitan un mejor control de la morfología y que eluciden con certeza las interacciones entre sus componentes y sus consecuencias en las propiedades electromagnéticas.

6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

6.1 Conclusiones

Se obtuvieron nanocompuestos de óxido de hierro, seguramente magnetita y de plata en polímeros de condensación Claisen-Schmidt cuya morfología como tamaños y forma de partículas depende de la composición y condiciones de síntesis, teniendo propiedades de semiconductividad, fluorescencia y magnetismo o acción bactericida, que les dan el carácter de multifuncionales.

Mediante FTIR, DRX y GPC, se demostró la estructura de los productos de condensación Claisen-Schmidt (PBT y PBTe) tienen la estructura esperada, son amorfos y de pesos moleculares que los definen como polímeros, como es de esperarse el PBTe tiene un mayor contenido de grupos aldehído.

La morfología preferente de los polímeros es esférica de tamaños entre 0.1 y 5.5 μm dependiendo del exceso de tereftalaldehído en el medio de reacción y del disolvente a partir del cual evaporan para obtener las muestras.

De la caracterización fluorescencia de los polímeros PBT y PBTe en diversos disolventes, se desprende que la constante dieléctrica de los polímeros deberá estar cerca de $\epsilon=7.58$, hipótesis que debe ser corroborada mediante un proyecto específico.

Los nanocompuestos de plata se pueden obtener mediante una reacción *in situ* aprovechando la presencia de grupos aldehídicos terminales en los polímeros de Claisen-Schmidt, el polímero actúa además como estabilizador del tamaño de partícula.

El disolvente y concentración de plata en la síntesis de los nanocompuestos determina los tamaños de las nanopartículas, que tienen tamaños promedio

desde 4.7 nm con distribución bimodal, hasta 13.5 nm con distribución monomodal.

Aunque sí es posible obtener nanocompuestos de Fe_3O_4 mediante reacciones simultáneas, la caracterización espectroscópica demostró que, por sus interacciones intermoleculares, los nanocompuestos obtenidos mediante reacciones consecutivas, en donde la co-precipitación del óxido se hace *in situ*, es suficientemente atractivo como para completar su estudio morfológico y de propiedades.

La composición de los nanocompuestos de Fe_3O_4 determina el tamaño, distribución y heterogeneidad de las nanopartículas, pudiendo obtenerse desde nanocompuestos con nanopartículas casi-esféricas tan pequeñas y uniformes como 2.2 ± 0.3 nm, conteniendo algunas nanobarras hasta materiales con nanopartículas de tamaño 6.65 ± 1.2 nm con algunos aglomerados.

Todos los nanocompuestos de plata presentaron propiedades de fluorescencia, ancho de banda prohibida del orden de los semiconductores y las muestras seleccionadas presentaron además función bactericida.

Todos los nanocompuestos con nanopartículas de Fe_3O_4 mostraron propiedades magnéticas del tipo ferromagnético con lazos de histéresis que tienden a ser para y superparamagnéticos, aunado a propiedades de fluorescencia en las que la presencia del óxido modifica estas propiedades.

Estas conclusiones respaldan la consecución del objetivo general y demuestran la hipótesis como verdadera, estableciendo además varias observaciones que ameritan el desarrollo de proyectos futuros.

6.2 Trabajo a futuro.

6.2.1 Generación de conocimiento

1. Los polímeros utilizados son relativamente nuevos, por lo que es importante su caracterización química, fisicoquímica y reológica, estableciendo las relaciones entre las propiedades y los pesos moleculares.
2. Elucidar con mayor detalle el efecto de la composición en la morfología y propiedades de los compósitos, estableciendo intervalos de composición más pequeños y que involucren contenidos de nanopartículas donde se observaron cambios abruptos de propiedades.
3. Complementar las propiedades optoelectrónicas de los compósitos de Fe_3O_4 con voltamperometría y diseñar experimentos que determinen el efecto de campos magnéticos en la fluorescencia y absorción de energía electromagnética.

6.2.2 Desarrollo tecnológico

1. Optimizar la composición y síntesis de nanocompósitos de plata en relación a las propiedades deseadas para ser utilizadas en biología y medicina, particularmente en las acciones como la elucidación de mecanismos bactericidas.
2. Optimizar composición y método de síntesis en la obtención de materiales para dispositivos sensores o actuadores y de almacenamiento de información.

7. REFERENCIAS

1. A. S, E.R.C., Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Series in Micro and Nanoscience and Technology*. 1996, Institute of Physics: Londres, Inglaterra. p. 55-59.
2. Asmatulu, R., et al., *Synthesis, characterization and targeting of biodegradable magnetic nanocomposite particles by external magnetic fields*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005. **292**: p. 108-119.
3. Neuberger, T., et al., *Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005. **293**(1): p. 483-496.
4. Sershen, S. and J. West, *Implantable, polymeric systems for modulated drug delivery*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2002. **54**(9): p. 1225-1235.
5. Pankhurst, Q.A., et al., *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. Journal of physics D: Applied physics, 2003. **36**(13): p. R167.
6. Schmid, G., *Nanoparticles: from theory to application*. 2011: John Wiley & Sons.
7. Caruthers, S.D., S.A. Wickline, and G.M. Lanza, *Nanotechnological applications in medicine*. Current opinion in Biotechnology, 2007. **18**(1): p. 26-30.
8. Seil, J.T. and T.J. Webster, *Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature*. International journal of nanomedicine, 2012. **7**: p. 2767.
9. Hajipour, M.J., et al., *Antibacterial properties of nanoparticles*. Trends in biotechnology, 2012. **30**(10): p. 499-511.
10. Cao, G., *Synthesis, Properties and Applications*. 2004: World Scientific.
11. Fedlheim, D.L. and C.A. Foss, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*. 2001: CRC Press.
12. Goodwin, J., *Colloids and interfaces with surfactants and polymers*. 2009: John Wiley & Sons.
13. Rao, C.N.R., A. Müller, and A.K. Cheetham, *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Vol. 1. 2006: John Wiley & Sons.
14. Waldner, J.-B., *Nanocomputers and swarm intelligence*. 2013: John Wiley & Sons.
15. Eder, D., *Carbon nanotube– inorganic hybrids*. Chemical reviews, 2010. **110**(3): p. 1348-1385.
16. Kickelbick, G., *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. 2007: John Wiley & Sons.
17. Chujo, Y., *Organic-inorganic nano-hybrid materials*. Kona, 2007. **25**: p. 255.
18. Burda, C., et al., *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes*. Chemical reviews, 2005. **105**(4): p. 1025-1102.

19. Peng, X., J. Wickham, and A. Alivisatos, *Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "focusing" of size distributions*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(21): p. 5343-5344.
20. Murray, C.B., C. Kagan, and M. Bawendi, *Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies*. Annual Review of Materials Science, 2000. **30**(1): p. 545-610.
21. Jiang, Y., *Forced hydrolysis and chemical co-precipitation*. Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials, 2003. **59**.
22. Lehn, J.M., *Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1990. **29**(11): p. 1304-1319.
23. Carter, F.L., *Molecular Electronic Devices*. 1983.
24. Ball, P., *Small problems*. Nature, 1993. **362**: p. 123.
25. Benniston, A.C., A. Harriman, and V.M. Lynch, *Photoactive [2] rotaxanes: structure and photophysical properties of anthracene- and ferrocene-stoppered [2] rotaxanes*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(19): p. 5275-5291.
26. Philp, D. and J.F. Stoddart, *Self-assembly in natural and unnatural systems*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1996. **35**(11): p. 1154-1196.
27. de Silva, P.A., N.H. Gunaratne, and C.P. McCoy, *A molecular photoionic AND gate based on fluorescent signalling*. Nature, 1993. **364**(6432): p. 42-44.
28. Ball, P. and L. Garwin, *Science at the atomic scale*. Nature, 1992. **355**: p. 761-766.
29. Wagner, R.W., et al., *Molecular optoelectronic gates*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(16): p. 3996-3997.
30. Shchukin, D.G., I.L. Radtchenko, and G.B. Sukhorukov, *Synthesis of nanosized magnetic ferrite particles inside hollow polyelectrolyte capsules*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(1): p. 86-90.
31. Apesteguy, J.C. and S.E. Jacobo, *Composite of polyaniline containing iron oxides*. Physica B: Condensed Matter, 2004. **354**(1): p. 224-227.
32. Pardoe, H., et al., *Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001. **225**(1): p. 41-46.
33. Chatterjee, J., Y. Haik, and C.J. Chen, *A biocompatible magnetic film: synthesis and characterization*. Biomagnetic research and technology, 2004. **2**(1): p. 2.
34. Sun, Y., et al., *An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for possible biological application*. Journal of magnetism and magnetic Materials, 2005. **285**(1): p. 65-70.
35. Salinas, S., et al., *Sol-Gel Formation of Maghemite-Silica Nanocomposites*. Acta Materialia, 2001. **49**: p. 2805.

36. Tongpool, R. and S. Jindasuwan, *SoI-gel processed iron oxide-silica nanocomposite films as room-temperature humidity sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005. **106**(2): p. 523-528.
37. Prabhu, S. and E.K. Poullose, *Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects*. *International Nano Letters*, 2012. **2**(1): p. 1-10.
38. Guzman, M., J. Dille, and S. Godet, *Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2012. **8**(1): p. 37-45.
39. Martínez-Gutierrez, F., et al., *Antibacterial activity, inflammatory response, coagulation and cytotoxicity effects of silver nanoparticles*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2012. **8**(3): p. 328-336.
40. Knetsch, M.L. and L.H. Koole, *New strategies in the development of antimicrobial coatings: the example of increasing usage of silver and silver nanoparticles*. *Polymers*, 2011. **3**(1): p. 340-366.
41. Sawada, I., et al., *Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties*. *Journal of Membrane Science*, 2012. **387**: p. 1-6.
42. Sarsar, V., K.K. Selwal, and M.K. Selwal, *Nanosilver: Potent antimicrobial agent and its biosynthesis*. *African Journal of Biotechnology*, 2015. **13**(4).
43. Das, M.R., et al., *Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011. **83**(1): p. 16-22.
44. MubarakAli, D., et al., *Plant extract mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and its antibacterial activity against clinically isolated pathogens*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011. **85**(2): p. 360-365.
45. Singh, M., et al., *Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles*. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2008. **3**(3): p. 115-122.
46. Galdiero, S., et al., *Silver nanoparticles as potential antiviral agents*. *Molecules*, 2011. **16**(10): p. 8894-8918.
47. Lu, L., et al., *Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication*. *Antiviral therapy*, 2008. **13**(2): p. 253.
48. Xiang, D.-x., et al., *Inhibitory effects of silver nanoparticles on H1N1 influenza A virus in vitro*. *Journal of virological methods*, 2011. **178**(1): p. 137-142.
49. Panáček, A., et al., *Antifungal activity of silver nanoparticles against Candida spp.* *Biomaterials*, 2009. **30**(31): p. 6333-6340.
50. Kim, K.-J., et al., *Antifungal effect of silver nanoparticles on dermatophytes*. *J Microbiol Biotechnol*, 2008. **18**(8): p. 1482-4.
51. Tian, J., et al., *Topical delivery of silver nanoparticles promotes wound healing*. *ChemMedChem*, 2007. **2**(1): p. 129-136.
52. Kwan, K.H., et al., *Modulation of collagen alignment by silver nanoparticles results in better mechanical properties in wound healing*.

- Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2011. **7**(4): p. 497-504.
53. Mishra, M., H. Kumar, and K. Tripathi, *Diabetic delayed wound healing and the role of silver nanoparticles*. Dig J Nanomater Bios, 2008. **3**(2): p. 49-54.
 54. Rigo, C., et al., *Active silver nanoparticles for wound healing*. International journal of molecular sciences, 2013. **14**(3): p. 4817-4840.
 55. Kim, S.W., et al., *Antifungal effects of silver nanoparticles (AgNPs) against various plant pathogenic fungi*. Mycobiology, 2012. **40**(1): p. 53-58.
 56. Cushing, B.L., V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor, *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*. Chemical reviews, 2004. **104**(9): p. 3893-3946.
 57. Evanoff, D.D. and G. Chumanov, *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays*. ChemPhysChem, 2005. **6**(7): p. 1221-1231.
 58. Sun, Y. and Y. Xia, *Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles*. Science, 2002. **298**(5601): p. 2176-2179.
 59. Huang, H., et al., *Photochemical formation of silver nanoparticles in poly (N-vinylpyrrolidone)*. Langmuir, 1996. **12**(4): p. 909-912.
 60. Tan, Y., et al., *Preparation of gold, platinum, palladium and silver nanoparticles by the reduction of their salts with a weak reductant—potassium bitartrate*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(5): p. 1069-1075.
 61. He, R., et al., *Preparation of polychrome silver nanoparticles in different solvents*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(12): p. 3783-3786.
 62. Wiley, B., et al., *Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver*. Chemistry-A European Journal, 2005. **11**(2): p. 454-463.
 63. Chen, M., et al., *Preparation and study of polyacryamide-stabilized silver nanoparticles through a one-pot process*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(23): p. 11224-11231.
 64. Mallick, K., M.J. Witcomb, and M.S. Scurrall, *Self-assembly of silver nanoparticles: formation of a thin silver film in a polymer matrix*. Materials Science and Engineering: C, 2006. **26**(1): p. 87-91.
 65. Sun, X., S. Dong, and E. Wang, *One-step preparation and characterization of poly (propyleneimine) dendrimer-protected silver nanoclusters*. Macromolecules, 2004. **37**(19): p. 7105-7108.
 66. Richard, J., et al., *Acticoat versus Silverlon: the truth*. J Burns Surg Wound Care, 2002. **1**(1): p. 11-9.
 67. Castellano, J.J., et al., *Comparative evaluation of silver-containing antimicrobial dressings and drugs*. International Wound Journal, 2007. **4**(2): p. 114-122.
 68. Klasen, H., *Historical review of the use of silver in the treatment of burns. I. Early uses*. Burns, 2000. **26**(2): p. 117-130.
 69. Chopra, I., *The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern?* Journal of antimicrobial Chemotherapy, 2007. **59**(4): p. 587-590.

70. Demling, R.H. and L. Desanti, *Effects of silver on wound management*. Wounds, 2001. **13**(1): p. 4-15.
71. Moyer, C.A., et al., *Treatment of large human burns with 0.5% silver nitrate solution*. Archives of surgery, 1965. **90**(6): p. 812-867.
72. Fox, C.L. and S.M. Modak, *Mechanism of silver sulfadiazine action on burn wound infections*. Antimicrobial agents and chemotherapy, 1974. **5**(6): p. 582-588.
73. Guzmán, M.G., J. Dille, and S. Godet, *Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity*. Int J Chem Biomol Eng, 2009. **2**(3): p. 104-111.
74. Panáček, A., et al., *Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(33): p. 16248-16253.
75. Sharma, V.K., R.A. Yngard, and Y. Lin, *Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities*. Advances in colloid and interface science, 2009. **145**(1): p. 83-96.
76. Mulfinger, L., et al., *Synthesis and study of silver nanoparticles*. Journal of Chemical Education, 2007. **84**(2): p. 322.
77. Pal, S., Y.K. Tak, and J.M. Song, *Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli*. Applied and environmental microbiology, 2007. **73**(6): p. 1712-1720.
78. Sondi, I. and B. Salopek-Sondi, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*. Journal of colloid and interface science, 2004. **275**(1): p. 177-182.
79. Morones, J.R., et al., *The bactericidal effect of silver nanoparticles*. Nanotechnology, 2005. **16**(10): p. 2346.
80. Durairaj, R., et al., *Antibacterial effect of silver nanoparticles on multi drug resistant pseudomonas aeruginosa*. World Acad Sci Eng Technol, 2012. **6**: p. 210-213.
81. Shahverdi, A.R., et al., *Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against Staphylococcus aureus and Escherichia coli*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2007. **3**(2): p. 168-171.
82. Shahverdi, A.R., et al., *Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of Enterobacteria: a novel biological approach*. Process Biochemistry, 2007. **42**(5): p. 919-923.
83. Ansari, M., H. Khan, and A. Khan, *Evaluation of antibacterial activity of silver nanoparticles against MSSA and MSRA on isolates from skin infections*. 2011.
84. Samuel, U. and J. Guggenbichler, *Prevention of catheter-related infections: the potential of a new nano-silver impregnated catheter*. International Journal of Antimicrobial Agents, 2004. **23**: p. 75-78.
85. Chaloupka, K., Y. Malam, and A.M. Seifalian, *Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applications*. Trends in biotechnology, 2010. **28**(11): p. 580-588.

86. Maneerung, T., S. Tokura, and R. Rujiravanit, *Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing*. Carbohydrate polymers, 2008. **72**(1): p. 43-51.
87. Jain, J., et al., *Silver nanoparticles in therapeutics: development of an antimicrobial gel formulation for topical use*. Molecular Pharmaceutics, 2009. **6**(5): p. 1388-1401.
88. Kumar, A., et al., *Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil*. Nature materials, 2008. **7**(3): p. 236-241.
89. Kulthong, K., et al., *Research Determination of silver nanoparticle release from antibacterial fabrics into artificial sweat*. 2010.
90. Li, Y., et al., *Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles*. Journal of Hospital Infection, 2006. **62**(1): p. 58-63.
91. Chiang, C.K., et al., *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. Physical Review Letters, 1977. **39**(17): p. 1098.
92. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977(16): p. 578-580.
93. Skotheim, T.A. and J. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set*. 2007: CRC press.
94. Burroughes, J., et al., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. nature, 1990. **347**(6293): p. 539-541.
95. Sillescu, H., *JP Lowe: Quantum Chemistry*. Academic Press, New York, San Francisco, London 1978. 599 Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1980. **84**(6): p. 607-607.
96. Nalwa, H.S., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Volume 4, Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications*. 1997.
97. Pope, M. and C.E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*. 1999: Oxford University Press on Demand.
98. Boyd, R.N. and R.T. Morrison, *Química orgánica; problemas resueltos*. 1992.
99. Jiles, D. and J. Thielke, *Theoretical modelling of the effects of anisotropy and stress on the magnetization and magnetostriction of Tb 0.3 Dy 0.7 Fe 2*. Journal of magnetism and magnetic materials, 1994. **134**(1): p. 143-160.
100. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 2005: Wiley.
101. Quesada, A., et al., *Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espintrónica*. 2007.
102. Getzlaff, M., *Fundamentals of magnetism*. 2007: Springer Science & Business Media.
103. O'Handley, R., *Modern magnetic materials: principles and applications. 2000*, New York: John Wiley & Sons, Inc.
104. Garza-Navarro, M., *Desarrollo de compósitos quitosán/MFe₂O₄ y descripción de su viscoelasticidad magnética*, 2009, Tesis Doctorado, UANL-FIME.

105. Leslie-Pelecky, D.L. and R.D. Rieke, *Magnetic properties of nanostructured materials*. Chemistry of materials, 1996. **8**(8): p. 1770-1783.
106. Calvert, P.D., *Polymers for new materials*. Polymer, 1994. **35**(21): p. 4484-4488.
107. Marcela, J.-U.M., *Efecto bactericida de nanopartículas de plata sobre microorganismos resistentes a los antibióticos*. Fac. de Cs. Biológicas, UANL, 2006.
108. Elechiguerra, J.L., et al., *Interaction of silver nanoparticles with HIV-1*. J nanobiotechnol, 2005. **3**(6): p. 1-10.
109. Lara, H.H., et al., *Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1*. J nanobiotechnology, 2010. **8**(1): p. 1-8.
110. Esquivel Gonzalez, R., *Síntesis de dos Polímeros Luminiscentes y su Aplicación en la Construcción de OLED'S*. MC Tesis, FIME-UANL, 2009.
111. Pankove, J.I. and D.A. Kiewit, *Optical processes in semiconductors*. Journal of The Electrochemical Society, 1972. **119**(5): p. 156C-156C.
112. <Dielectric constant chart.pdf>.
113. Esquivel González, R., *Obtención de oligómeros y polímeros electroluminiscentes vía reacciones de claisen-schmidt y wittig*, 2013, Universidad Autónoma de Nuevo León.
114. García Hernández, V., *Estudio del efecto de sustituyentes laterales tipo éter y éster en las energías de excitación de oligómeros conjugados por medio de Teoría del Funcional de la Densidad*, 2010, Universidad Autónoma de Nuevo León.
115. Parang, Z., et al., *Fluorescence emission spectra of silver and silver/cobalt nanoparticles*. Scientia Iranica, 2012. **19**(3): p. 943-947.
116. Rodríguez-León, E., et al., *Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (Rumex hymenosepalus extracts)*. Nanoscale research letters, 2013. **8**(1): p. 1.
117. Silverstein, R.M., et al., *Spectrometric identification of organic compounds*. 2014: John Wiley & Sons.
118. Ahmadi, N., R. Poursalehi, and M.M. Farshi, *The Interparticle Coupling Effect on Plasmon Resonance Properties of Magnetite@ Au Magnetoplasmonic Nanoparticles*. Procedia Materials Science, 2015. **11**: p. 254-258.
119. Moolekamp III, F.E. and K.L. Stokes, *Magneto-optical response of gold-magnetite nanocomposite films*. IEEE Transactions on Magnetics, 2009. **45**(10): p. 4888-4891.
120. Salgueiriño-Maceira, V., et al., *Surface plasmon resonance in gold/magnetite nanoparticulated layers onto planar substrates*. Sensor Letters, 2007. **5**(1): p. 113-117.
121. Socolovsky, L.M., M. Knovel, and J.M. Vargas, *Propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos*. 2003: Universidad de La Habana.

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Clasificación de nanomateriales: a) 0-D, nanopartículas de Au, b) 1-D, fibras poliméricas, c) 2-D, películas poliméricas y d) 3-D, estructura obtenida por autoensamblaje de nanopartículas de Au. | 17 |
| Figura 2. Mecanismo de formación de AgNPs a partir de reducción química en disolución de la sal AgNO_3 | 24 |
| Figura 3. Estructura de algunos de los polímeros conjugados semiconductores más representativos..... | 27 |
| Figura 4. El traslape de orbitales pz produce deslocalización de electrones $-\pi$, se conocen así porque resultan de enlaces π | 29 |
| Figura 5. Traslape de orbitales pz en compuestos aromáticos | 29 |
| Figura 6. Valores de conductividad para materiales..... | 30 |
| Figura 7. Esquemático de un lazo de histéresis que indica los principales parámetros en lamagnetización de un sólido ferromagnético [105]. | 36 |
| Figura 8. Espectro FTIR de los polímeros: a) PBT, b) PBTe..... | 52 |
| Figura 9. Región de huellas digitales de los espectros FTIR del PBT y PBTe..... | 52 |
| Figura 10. Patrones de difracción de rayos-X normalizados de las 6 muestras de polímeros | 54 |
| Figura 11. Imágenes de SEM del polímero PBT cuyas muestras se prepararon a partir de disolución en Cloroformo (CHCl_3)..... | 55 |
| Figura 12. Imágenes de SEM del polímero PBTe cuyas muestras se prepararon a partir de disolución en Cloroformo (CHCl_3) | 55 |
| Figura 13. Imágenes de SEM del polímero PBT cuyas muestras se prepararon a partir de disolución en Tetrahidrofurano (THF)..... | 56 |
| Figura 14. Imágenes de SEM del polímero PBTe cuyas muestras se prepararon a partir de disoluciones en Tetrahidrofurano (THF). | 57 |
| Figura 15. Espectro de U.V.-vis. de los polímeros PBT y PBTe, muestra en polvo después de ser evaporado cada uno de soluciones en CHCl_3 y THF. | 58 |
| Figura 16. Espectros de absorción U.V.-vis graficados como A^2 vs. λ en eV, de los polímeros PBT y PBTe preparados desde disolución, a) desde CHCl_3 y b) desde THF | 59 |
| Figura 17. Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) con una ranura de 10 nm de los polímeros PBT y PBTe en forma de polvo. | 61 |
| Figura 18. Espectros de fluorescencia de los polímeros PBT y PBTe en disolución al 0.1 g/l en: a) CHCl_3 , utilizando una ranura de salida de 2.5 nm, b) THF, c) acetona y d) DMSO, estos últimos tres con una ranura de 10 nm. Las excitaciones se muestran del lado izquierdo (línea continua) y las emisiones del lado derecho líneas segmentadas). | 62 |
| Figura 19. Máximos de los espectros de excitación y emisión de las muestras PBT y PBTe a concentración constante (0.1 g/L) en función de la constante dieléctrica del disolvente utilizado. | 63 |
| Figura 20. Desplazamiento de Stokes en función de la constante dieléctrica del disolvente. | 64 |
| Figura 21. Intensidades de los máximos de los espectros de excitación y emisión de las muestras PBT y PBTe a concentración constante (0.1 g/L) en función de la constante dieléctrica del disolvente utilizado. Las líneas punteadas son de las muestras en polvo. | 65 |
| Figura 22. Cromatograma de permeación en gel del polímero PBT [110] sintetizado bajo las mismas condiciones aquí reportadas. Línea azul producto de reacción de la 2-butanona (línea roja), tereftalaldehído (línea negra)..... | 66 |
| Figura 23. Espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-THF1 y PBT-Ag-THF2.67 | |

| | |
|---|----|
| Figura 24. Amplificación de los espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-THF1 y PBT-Ag-THF2..... | 69 |
| Figura 25. Espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-CHCl ₃ 5, PBT-Ag-CHCl ₃ 7 y PBT-Ag-CHCl ₃ 10..... | 70 |
| Figura 26. Amplificación de los espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-CHCl ₃ 5, PBT-Ag-CHCl ₃ 7 y PBT-Ag-CHCl ₃ 10..... | 71 |
| Figura 27. Espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-10, PBT-Ag-20 y PBT-Ag-30..... | 72 |
| Figura 28. Amplificación de los espectros FTIR del polímero PBT, y los compósitos PBT-Ag-10, PBT-Ag-20 y PBT-Ag-30..... | 72 |
| Figura 29. Patrones DRX del PBT y el compósito PBT-Ag-CHCl ₃ 10, mostrando las señales correspondientes a la plata elemental FCC, y la carta JCPDS 87-0718..... | 74 |
| Figura 30. Microscopías electrónicas de transmisión de tres regiones de la muestra PBT-Ag-THF1 (a,b y c con una amplificación de 43 kX) y d) el patrón de difracción de electrones..... | 76 |
| Figura 31. Distribución de tamaños de partículas en la muestra PBT-Ag-THF1..... | 77 |
| Figura 32. Microscopías electrónicas de la muestra PBT-Ag-CHCl ₃ 5. a) HRTEM a 490 kX, b) STEM, c) HRTEM a 1000 kX y d) difracción de electrones indicando los planos FCC de la plata..... | 78 |
| Figura 33. a) Microscopía electrónica STEM de muestra PBT-Ag-CHCl ₃ 5. b) Espectroscopia de rayos-X de la región indicada en a)..... | 79 |
| Figura 34. Distribución de tamaños de partículas en la muestra PBT-Ag-CHCl ₃ 5..... | 80 |
| Figura 35. Microscopías electrónicas de la muestra PBT-Ag-CHCl ₃ 10. a) HRTEM a 69 kX, b) STEM, c) HRTEM a 620 kX y d) difracción de electrones indicando los planos FCC de la plata..... | 81 |
| Figura 36. a) Microscopía electrónica STEM de muestra PBT-Ag-CHCl ₃ 10. b) Espectroscopia de rayos-X de la región indicada en a)..... | 82 |
| Figura 37. Distribución de tamaños de partículas en la muestra PBT-Ag-CHCl ₃ 10. Los puntos son los datos, las líneas naranja y café el ajuste a dos poblaciones gaussianas y la línea azul el ajuste general..... | 82 |
| Figura 38. Espectros U.V.-vis. de los nanocompósitos preparados a partir de disoluciones de THF y de CHCl ₃ mostrando los máximos de absorción. La línea punteada es lo reportado [115, 116]...... | 84 |
| Figura 39. Espectros U.V.-vis. de los nanocompósitos preparados para su evaluación como agentes bactericidas. NOTA. El equipo estuvo fallando al cambio de lámpara, por eso aparecen las curvas cortadas..... | 84 |
| Figura 40. Espectros de fluorescencia, excitación línea continua y emisión línea puntada para las muestras preparadas en THF, así como del PBT como referencia..... | 85 |
| Figura 41. Espectros de fluorescencia, excitación línea continua y emisión línea puntada para las muestras preparadas en CHCl ₃ , así como del PBT como referencia..... | 86 |
| Figura 42. Espectros de fluorescencia, excitación línea continua y emisión línea puntada para las muestras preparadas para su evaluación como bactericida, así como del PBT como referencia..... | 86 |
| Figura 43. Espectros de fluorescencia, excitación línea continua y emisión línea puntada todas las muestras agrupadas en a) las de espectro similar al PBT y b) las que son diferentes..... | 88 |
| Figura 44. Espectros de fluorescencia del PBT y compósitos con espectros similares, donde se ha sobrepuesto espectros de emisión de nanopartículas de plata de reportado [115] (marcados con asterisco)..... | 88 |
| Figura 45. Imagen de microscopía electrónica de barrido de papel filtro donde han crecido gran número de bacterias (morfología cuasi-esférica)..... | 90 |

| | |
|--|-----|
| Figura 46. Imagen de microscopía electrónica de barrido de papel filtro con nanocompósito PBT-Ag-30 embebido apreciándose la ausencia de bacterias. | 91 |
| Figura 47. Espectros FTIR de la magnetita, el PBTe y los nanocompósitos preparados mediante reacciones consecutivas. | 92 |
| Figura 48. Región de altas frecuencias de los Espectros FTIR de la magnetita, el PBTe y los nanocompósitos preparados mediante reacciones consecutivas. | 93 |
| Figura 49. Región de bajas frecuencias de los Espectros FTIR de la magnetita, el PBTe y los nanocompósitos preparados mediante reacciones consecutivas. | 94 |
| Figura 50. Espectros FTIR de la magnetita, elPBTe y los nanocompósitos preparados mediante reacciones simultáneas. | 96 |
| Figura 51. Región de altas frecuencias de los Espectros FTIR de la magnetita, e IPBTe y los nanocompósitos preparados mediante reacciones simultáneas. | 96 |
| Figura 52. Región de bajas frecuencias de los Espectros FTIR de la magnetita, e IPBTe y los nanocompósitos preparados mediante reacciones simultáneas. | 97 |
| Figura 53. Espectros de U.V.-vis. de los compósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas. | 99 |
| Figura 54. Espectros de U.V.-vis. de los compósitos obtenidos mediante reacciones simultáneas. | 99 |
| Figura 55. Cálculo de la energía de banda prohibida en: a) los compósitos obtenidos por reacciones consecutivas y b) simultáneas. | 100 |
| Figura 56. Imágenes de HRTEM de nanopartículas cuasiesféricas para el compósito 75P-25Fe ₃ O ₄ , mostrando su buena dispersión. A) 245 kX, b) 620 kX. | 102 |
| Figura 57. Distribución Gaussiana de una población de 95 nanopartículas medidas de micrografías HRTEM como las de la figura 56. | 102 |
| Figura 58. a) Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compósito 75P-25Fe ₃ O ₄ , se muestra la región de donde se obtuvo la transformada de Fourier. b) transformada de Fourier y su indexación. | 103 |
| Figura 59. a) Imágenes de HRTEM a) 185 kX, b) 87 kX y STEM c) y d) de nanopartículas en forma de barras o alambres en la muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ | 105 |
| Figura 60. a) Imagen de HRTEM de la muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ a 620 kX, en la región donde parecen coalescer nanopartículas para formar nanobarras. | 106 |
| Figura 61. a) Imagen de HRTEM de la muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ en la región donde fue posible medir la distancia interplanar. b) ampliación digital de la zona marcada con el recuadro rojo en a). | 107 |
| Figura 62. a) Microscopía electrónica STEM de muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ , área brillante. b) Espectroscopia de rayos-X de la región indicada en a). | 108 |
| Figura 63. a) Microscopía electrónica STEM de muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ , área menos brillante. b) Espectroscopia de rayos-X de la región indicada en a). | 108 |
| Figura 64. Imágenes de HRTEM de la muestra 85P-15Fe ₃ O ₄ , a) 87 kX, b) 185 kX, c) 245 kX y d) 620 kX. | 109 |
| Figura 65. Diámetro de nanopartículas diferenciadas de la figura 62a. | 110 |
| Figura 66. Imágenes de STEM de la muestra 85P-15Fe ₃ O ₄ a diferentes ampliificaciones. | 111 |
| Figura 67. a) Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compósito 85P-15Fe ₃ O ₄ a (1000 kX) mostrando la región de donde se obtuvo la transformada de Fourier. b) transformada de Fourier y su indexación. | 112 |
| Figura 68. a) Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compósito 85P-15Fe ₃ O ₄ a (790 kX) mostrando la región de donde se obtuvo la transformada de Fourier. b) transformada de Fourier y su indexación. | 112 |

| | |
|---|-----|
| Figura 69. a) Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compuesto 85P-15Fe ₃ O ₄ a (1000 kX) mostrando la región de donde se obtuvo la difracción de electrones. b) difracción de electrones y su indexación. | 113 |
| Figura 70. Imágenes de HRTEM de nanopartículas en el compuesto 90P-10Fe ₃ O ₄ . Amplificaciones de a) 87 kX, b) 185 kX, c) 380 kX, y d) diámetros de nanopartículas, media y desviación estándar. | 114 |
| Figura 71. Imágenes de STEM de dos regiones del compuesto 90P-10Fe ₃ O ₄ mostrando buena dispersión de las nanopartículas y tamaño uniforme. | 115 |
| Figura 72. Imágenes de microscopía electrónica de la muestra 95P-5Fe ₃ O ₄ mostrando las regiones de morfologías cuasiesféricas, a) HRTEM 380 kX, b) HRTEM 790 kX, c) y d) STEM. | 116 |
| Figura 73. Distribución de tamaños de partícula en el compuesto 95P-5Fe ₃ O ₄ | 117 |
| Figura 74. Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compuesto 95P-5Fe ₃ O ₄ a (790 kX) mostrando la región de donde se obtuvo la transformada de Fourier. b) FFT y su indexación. . | 118 |
| Figura 75. Imagen de HRTEM de nanopartículas en el compuesto 95P-5Fe ₃ O ₄ a (790 kX) mostrando la región de donde se obtuvo el patrón de difracción. b) difracción de electrones y su indexación. | 119 |
| Figura 76. Imágenes de microscopía electrónica del compuesto 95P-5Fe ₃ O ₄ mostrando las regiones de morfologías en forma de barra, a) HRTEM 56 kX, b) HRTEM 115 kX, c) y d) STEM. | 120 |
| Figura 77. Imágenes de microscopía electrónica (HRTEM) del compuesto In.75P-25Fe ₃ O ₄ mostrando las morfologías tipo “budín”, a) 8.1 kX, b) 43 kX, c) 115 kX y d) 245 kX. | 121 |
| Figura 78. Distribución de tamaños (z) de las morfologías tipo budín en el compuesto In.75P-25Fe ₃ O ₄ | 122 |
| Figura 79. Imágenes de microscopía electrónica (HRTEM) del compuesto In.75P-25Fe ₃ O ₄ mostrando detalles de las morfologías tipo “budín”, a) 490 kX, b) 620 kX. | 123 |
| Figura 80. a) Imagen HRTEM del compuesto In.75P-25Fe ₃ O ₄ a 380 kX, de donde se obtuvo b) la transformada de Fourier. | 123 |
| Figura 81. Espectros de fluorescencia del nanocompuesto 95P-5Fe ₃ O ₄ preparado mediante reacciones consecutivas y del PBT _e y Fe ₃ O ₄ . Excitación línea continuas, emisión líneas punteadas. | 126 |
| Figura 82. Espectros de fluorescencia de los nanocompuestos preparados mediante reacciones consecutivas. Excitación: líneas continuas, emisión: líneas punteadas. | 127 |
| Figura 83. Espectros de fluorescencia del nanocompuesto 95P-5Fe ₃ O ₄ preparado mediante reacciones simultáneas y del PBT _e y Fe ₃ O ₄ . Excitación línea continuas, emisión líneas punteadas. | 128 |
| Figura 84. Espectros de fluorescencia de los nanocompuestos preparados mediante reacciones simultáneas. Excitación: líneas continuas, emisión: líneas punteadas. | 129 |
| Figura 85. Lazo de histéresis magnética de la muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ a una temperatura de 1.8 K, incluyendo en el inserto la amplificación donde se muestra la remanencia y la coercitividad. | 131 |
| Figura 86. Gráfica de magnetización contra el inverso del campo aplicado en la determinación de la magnetización de saturación de la muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ a 1.8 K. | 132 |
| Figura 87. Magnetización de remanencia expresada como porcentaje de la magnetización de saturación, en función de la fracción de Fe ₃ O ₄ en los nanocompuestos (T = 1.8 K). La línea punteada es la gráfica de la ecuación 11. | 133 |
| Figura 88. Lazos de histéresis normalizados al momento máximo alcanzado, de los compósitos. El inserto es la amplificación de las curvas en su paso por el origen (H=0, M/M _{Max} = 0). | 134 |

| | |
|--|-----|
| Figura 89. Gráficos de los lazos de histéresis de la muestra 95P-5Fe ₃ O ₄ , mostrando el cambio de comportamiento de paramagnético a diamagnético. a) en la región de campo magnético negativo y b) positivo. | 135 |
| Figura 90. Gráficos de los lazos de histéresis de los compósitos a temperaturas de a) 100 K, b) 200 K, c) 300K y d) 350 K. | 136 |
| Figura 91. Curvas ZFC y FC de las muestras: a) 75P-25Fe ₃ O ₄ , b) 85P-15Fe ₃ O ₄ , c) 90P-10Fe ₃ O ₄ , d) 95P-15Fe ₃ O ₄ , mostrando las T _B y T _{ir} | 138 |
| Figura 92. -d _T (MFC-MZFC) contra temperatura de las muestras analizadas. | 140 |
| Figura 93. Curvas de termo remanencia magnética (TRM) normalizadas para los compósitos estudiados. | 141 |
| Figura 94. Negativo de las derivadas de las curvas de termo remanencia magnética (TRM) normalizadas. | 142 |
| Figura 95. Reacción de deshidratación de una β-hidroxi-cetona para formar las cetonas α-β-insaturadas (estructura de las unidades repetitivas del PBT) y su reacción inversa por presencia de humedad. | 143 |
| Figura 96. Espectros de fluorescencia de excitación (azul) y emisión (naranja), de los dos polímeros en los disolventes: THF, acetona y DMSO con apertura de 10 mm (líneas punteadas), de 2.5 mm (con segmentos de líneas) y el resultado del escalamiento de los espectros obtenidos con apertura de 2.5 mm a los de aperturas de 10 mm (líneas continuas. | 163 |
| Figura 97. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-THF1. | 165 |
| Figura 98. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-THF2. | 166 |
| Figura 99. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-HCl ₃ 5. | 166 |
| Figura 100. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-HCl ₃ 7. | 167 |
| Figura 101. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-HCl ₃ 10. | 167 |
| Figura 102. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-10. | 168 |
| Figura 103. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-20. | 168 |
| Figura 104. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-30. | 169 |
| Figura 105. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro sin tratar con nanocompósito mostrando una población de bacterias (3,000X). | 170 |
| Figura 106. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro sin tratar con nanocompósito mostrando una población de bacterias (24,000X). | 171 |
| Figura 107. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro sin tratar con nanocompósito mostrando una población de bacterias (3,000X). | 172 |
| Figura 108. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro tratado con nanocompósito mostrando una nula o muy escasa población de bacterias (12,000X). | 173 |
| Figura 109. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro tratado con nanocompósito mostrando una posible bacteria (12,000X). | 174 |
| Figura 110. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro tratado con nanocompósito mostrando ausencia de bacterias (6,000X). | 175 |
| Figura 111. Histéresis de la muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ utilizando momentos normalizados contra H/T. | 176 |
| Figura 112. Histéresis de la muestra 85P-15Fe ₃ O ₄ utilizando momentos normalizados contra H/T. | 177 |

Figura 113. Histéresis de la muestra 95P-5Fe₃O₄ utilizando momentos normalizados contra H/T.
 177

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Reactivos y Disolventes | 40 |
| Tabla 2. Composiciones de las muestras de materiales nanocompuestos PBT/Ag | 42 |
| Tabla 3. Composiciones de las muestras de materiales nanocompuestos Polímero/Magnetita ... | 44 |
| Tabla 4. Asignación de bandas de absorción del infrarrojo de los espectros de los polímeros PBT y PBTc..... | 53 |
| Tabla 5. Resumen de las variables de caracterización U.V.-vis de las muestras PBT y PBTc preparadas desde disolución desde CHCl ₃ o THF. | 59 |
| Tabla 6. Longitudes de onda e intensidades de los máximos de los espectros de excitación y emisión y desplazamiento de Stokes para los polímeros en polvo y en disoluciones. | 62 |
| Tabla 7. Números de onda en cm ⁻¹ y su asignación de las bandas FTIR del PBT y los nanocompuestos PBT-Ag-THF1 y PBT-Ag-THF2. | 68 |
| Tabla 8. Señales de difracción de rayos-X de la muestra PBT-Ag-CHCl ₃ 10 y su indexación | 74 |
| Tabla 9. Parámetros de red (Å), teórico, reportado en la tarjeta [JCPDS 87-0718] y experimental. | 75 |
| Tabla 10. Distancias interplanares reportadas (de [JCPDS 87-0718]) y calculadas de la figura de las nanopartículas en la muestra PBT-Ag-THF1. | 77 |
| Tabla 11. Distancias interplanares (Å) reportadas (de [JCPDS 87-0718]) y calculadas de la figura de las nanopartículas en la muestra PBT-Ag-CHCl ₃ 5 | 79 |
| Tabla 12. Distancias interplanares (Å) reportadas (de [JCPDS 87-0718]) y calculadas de la figura de las nanopartículas en la muestra PBT-Ag-CHCl ₃ 5. | 82 |
| Tabla 13. Características de absorción U.V.-Vis. de los nanocompuestos de plata | 85 |
| Tabla 14. Datos de los máximos de excitación y emisión así como desplazamiento de Stokes de los compósitos de plata..... | 87 |
| Tabla 15. Asignación de las bandas de infrarrojo de la magnetita, el PBTc y nanocompuestos obtenidos mediante reacciones consecutivas. | 94 |
| Tabla 16. Asignación de las bandas de infrarrojo de la magnetita, el PBTc y nanocompuestos obtenidos mediante reacciones simultáneas. | 97 |
| Tabla 17. Resumen de las propiedades ópticas en la región ultravioleta visible de los compósitos analizados | 100 |
| Tabla 18. Distancias interplanares reportadas para la magnetita y los resultados de la indexación de la figura 58b (nanocompuesto 75P-25Fe ₃ O ₄) | 103 |
| Tabla 19. Distancias interplanares reportadas para la magnetita y los resultados de la indexación de las transformadas de Fourier de las figuras 67 y 68, difracción de electrones en la figura 69. (Nanocompuesto 85P-15Fe ₃ O ₄) | 113 |
| Tabla 20. Distancias interplanares reportadas para la magnetita y los resultados de la indexación de las transformadas de Fourier de las figuras 74 y difracción de electrones en la figura 75. (Nanocompuesto 95P-5Fe ₃ O ₄) | 119 |
| Tabla 21. Distancias interplanares reportadas para la magnetita y los resultados de la indexación de la transformada de Fourier de la figura 80. (Nanocompuesto In.75P-25Fe ₃ O ₄)..... | 124 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 22. Resumen de observaciones morfológicas de los compósitos analizados mediante microscopía electrónica. | 124 |
| Tabla 23. Máximos de excitación y emisión (nm) en los espectros de fluorescencia de los nanocompósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas. En negrita se destacan las longitudes de onda de excitación en los espectros de emisión y viceversa. | 127 |
| Tabla 24. Máximos de excitación y emisión (nm) en los espectros de fluorescencia de los nanocompósitos obtenidos mediante reacciones simultáneas. En negrita se destacan las longitudes de onda de excitación en los espectros de emisión y viceversa. | 129 |
| Tabla 25. Coercitividad, remanencia y saturación de los nanocompósitos, las magnitudes de los momentos se expresan como emu por gramo de muestra y emu/g de Fe_3O_4 | 132 |
| Tabla 26. Coercitividad en oesters y porcentaje que representan del máximo campo magnético aplicado, de los nanocompósitos a diferentes temperaturas. | 136 |
| Tabla 27. Remanencia expresadas como momento específico (por unidad de masa de muestra) y momento específico respecto al contenido de óxido de hierro (por unidad de masa de Fe_3O_4). | 137 |
| Tabla 28. Temperaturas de bloqueo y reversibilidad así como momento magnético específico respecto a contenido de máximo. | 139 |
| Tabla 29. Los factores PPS para cada caso se reportan en la tabla. | 163 |
| Tabla 30. Escalamiento de las intensidades de las señales de excitación y emisión en los espectros de fluorescencia de las muestras PBT y PBT _e en cloroformo utilizando el factor $P_{\text{PS}} = 38.18 \pm 4.03$ | 164 |

ÍNDICE DE ESQUEMAS

| | |
|---|----|
| Esquema 1. Métodos de síntesis de nanopartículas. | 22 |
| Esquema 2. Mecanismo de reacción de condensación aldólica. | 31 |
| Esquema 3. Reacciones y estructuras esperadas de los productos de las polimerizaciones. | 41 |
| Esquema 4. Se muestra la metodología de síntesis de los materiales nanocompósitos polímero/Ag, vía reducción in situ. | 43 |
| Esquema 5. Metodología de la síntesis de los materiales nanocompósitos polímero Fe_3O_4 , vía co-precipitación mediante reacciones consecutivas. | 45 |
| Esquema 6. Metodología de síntesis para la obtención de materiales nanocompósitos vía co-precipitación in situ mediante reacciones simultáneas. | 46 |

Anexo A

Escalamiento de espectros obtenidos con ranura de salida diferente

La espectroscopia de fluorescencia de los polímeros sintetizados, poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) sin y con exceso de tereftalaldehído (PBT y PBT_e respectivamente) en los cuatro disolventes utilizados (THF, CHCl₃, Acetona y DMSO), se encontró que a la concentración seleccionada (0.1 g/L) para obtener los espectros, las disoluciones en CHCl₃ se tienen que obtener con una apertura de la ranura de salida de 2.5 nm, mientras que en estas condiciones las disoluciones en los demás disolventes, resultan en espectros de tan baja intensidad que son inútiles para su análisis, habiendo de utilizar una apertura de 10 nm.

Con la finalidad de incluir las espectroscopias en CHCl₃ en el análisis, se obtuvieron los espectros de ambas muestras (PBT y PBT_e) en disoluciones de THF, acetona y DMSO con ambas aberturas (10 y 2.5 mm), y se buscó para cada caso, tanto en la excitación como la emisión un factor P_{PS} que al multiplicar las intensidades de un espectro obtenido con una apertura de 2.5 mm por dicho factor, iguale la intensidad del máximo correspondiente al espectro obtenido con apertura de 10 nm, (Ecuación 12).

$$I_{10}(\lambda_{\max}) = P_{PS} * I_{2.5}(\lambda_{\max}) \quad [12]$$

En la figura 96 se muestran los espectros de emisión y excitación de cada disolución con ambas aberturas y su escalamiento utilizando el factor PPS, apreciándose que el escalamiento es satisfactorio.

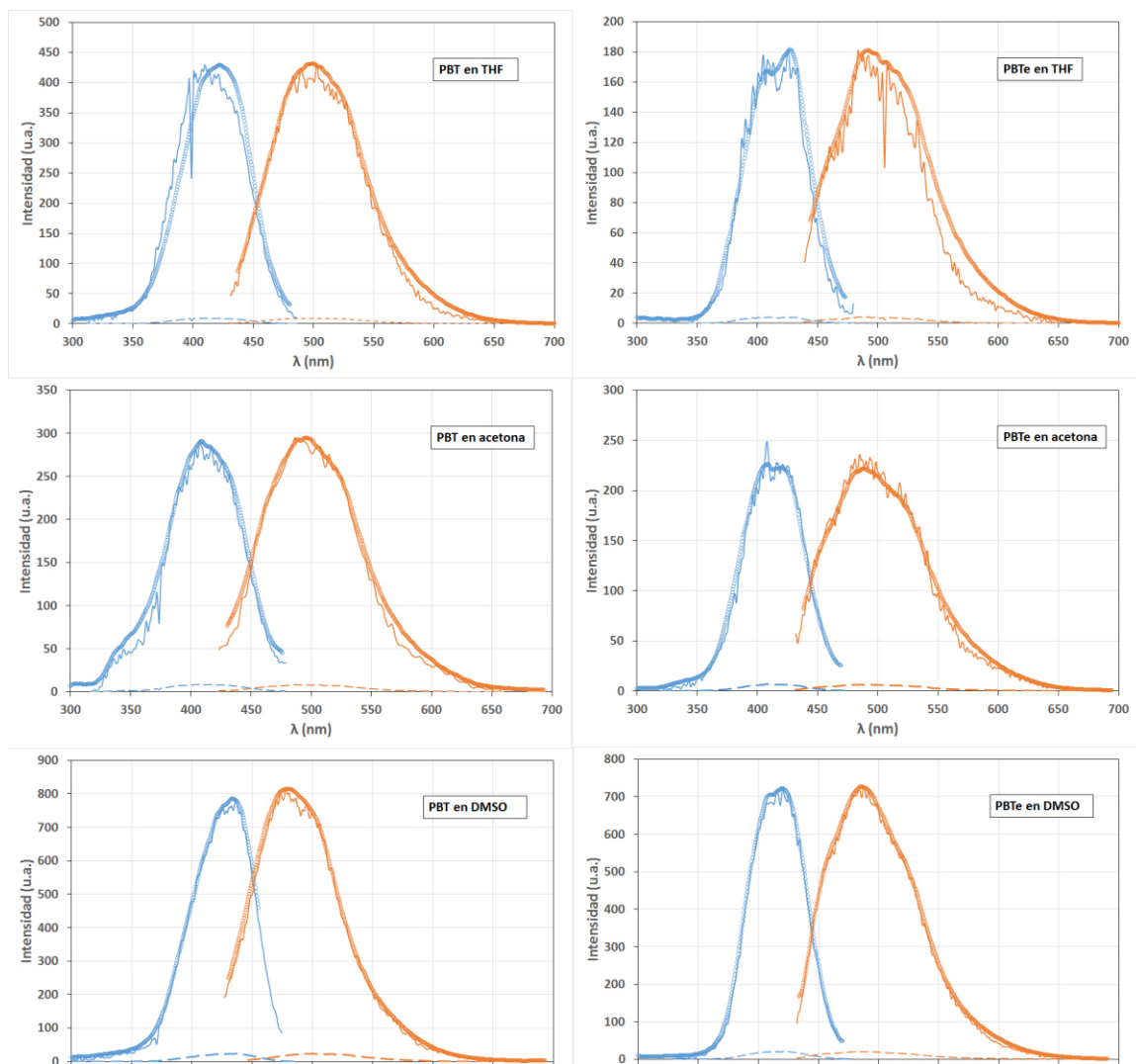


Figura 96. Espectros de fluorescencia de excitación (azul) y emisión (naranja), de los dos polímeros en los disolventes: THF, acetona y DMSO con apertura de 10 mm (líneas punteadas), de 2.5 mm (con segmentos de líneas) y el resultado del escalamiento de los espectros obtenidos con apertura de 2.5 mm a los de aberturas de 10 mm (líneas continuas).

Tabla 29. Los factores PPS para cada caso se reportan en la tabla

| Polímero | PBT | | PBTe | |
|----------|------------|---------|---------------------|---------|
| | Excitación | Emisión | Excitación | Emisión |
| THF | 43.05 | 44.04 | 42.98 | 43.36 |
| Acetona | 36.68 | 38.45 | 36.06 | 36.33 |
| DMSO | 33.63 | 34.30 | 34.36 | 34.95 |
| | | | Media | 38.18 |
| | | | Desviación estándar | 4.03 |

Intervalo de intensidades de los espectros de fluorescencia de las disoluciones de PBT y PBTe con aberturas de 2.5 nm y escaladas a aberturas de 10 nm.

Tabla 30. Escalamiento de las intensidades de las señales de excitación y emisión en los espectros de fluorescencia de las muestras PBT y PBTe en cloroformo utilizando el factor $P_{PS} = 38.18 \pm 4.03$

| PBT | | | | |
|-------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------|-------------|
| Señal | Exp. (Ranura 2.5 nm) | Escalada (ranura 10 nm) | | |
| | | Mín. | Media | Máx. |
| Excitación | 323.9 | 11060.6 | 12367.5 | 13674.3 |
| | 310.0 _h | 10606.4 | 11859.6 | 13112.8 |
| Emisión | 323.5 | 11047.0 | 12352.2 | 13657.4 |
| | 203.8 _h | 6959.4 | 7781.7 | 8604.0 |
| | 202.0 _h | 6897.9 | 7713.0 | 8528.0 |
| PBTe | | | | |
| Excitación | 314.5 | 10739.6 | 12008.5 | 13277.5 |
| | 300.7 _h | 10268.4 | 11481.6 | 12694.9 |
| Emisión | 314.6 | 10743.0 | 12012.4 | 13281.7 |
| | 182.4 _h | 6228.6 | 6964.6 | 7700.5 |
| | 192.3 _h | 6566.7 | 7342.6 | 8118.5 |

Anexo B

Gráficas para el cálculo del ancho de banda prohibida en compósitos de plata

Se reportan las gráficas del cuadrado de la absorbancia contra la longitud de onda en electrones – volts como método de calcular el band gap (E_g) mediante la intersección de una recta que se ajusta a la pendiente del lado de la banda de mayor longitud de onda en nanómetros.

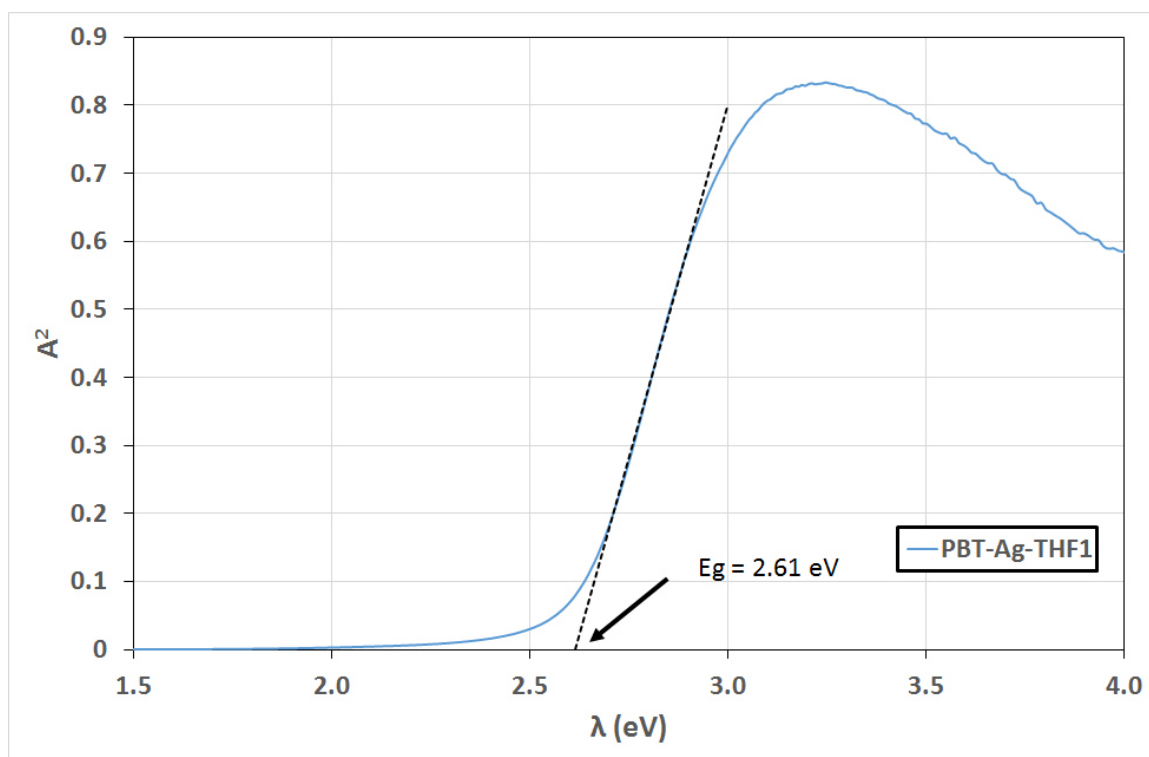


Figura 97. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-THF1.

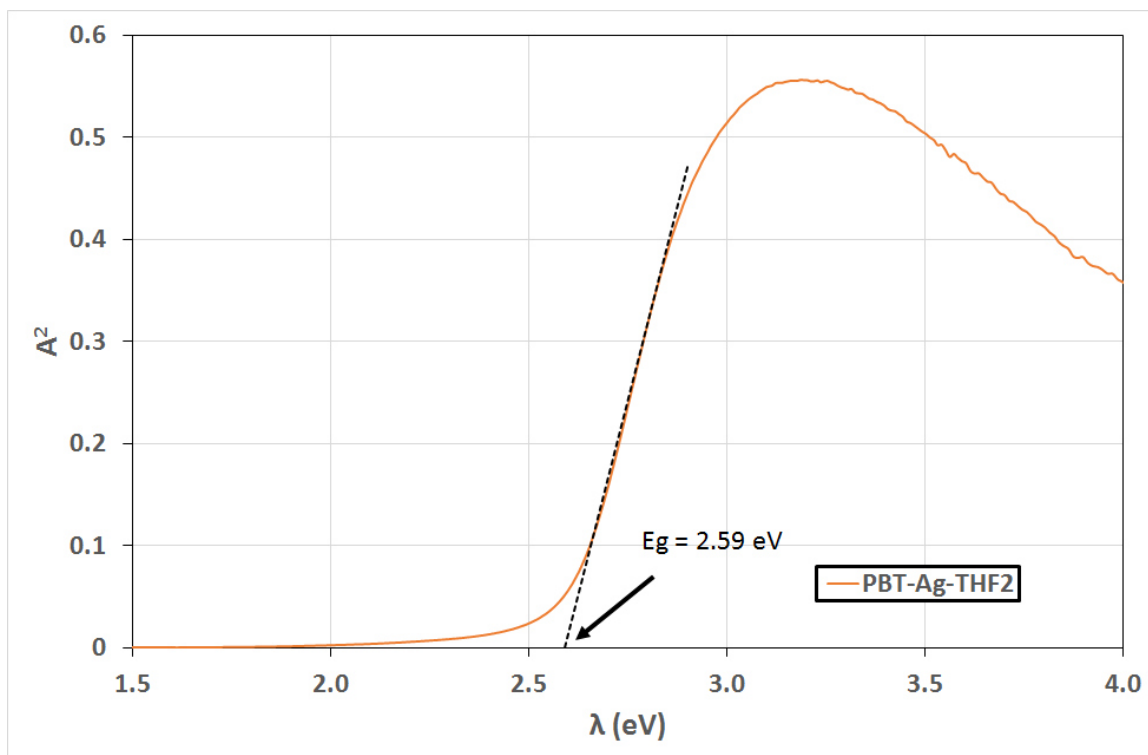


Figura 98. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-THF2.

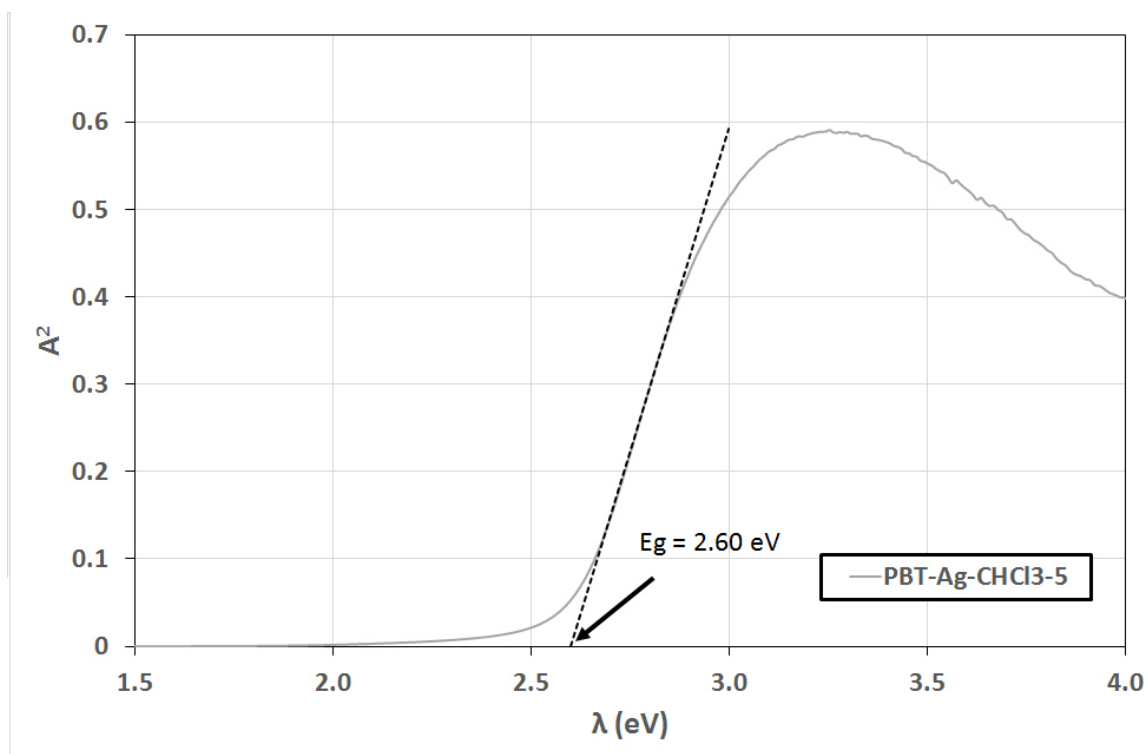


Figura 99. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-CHCl₃-5.

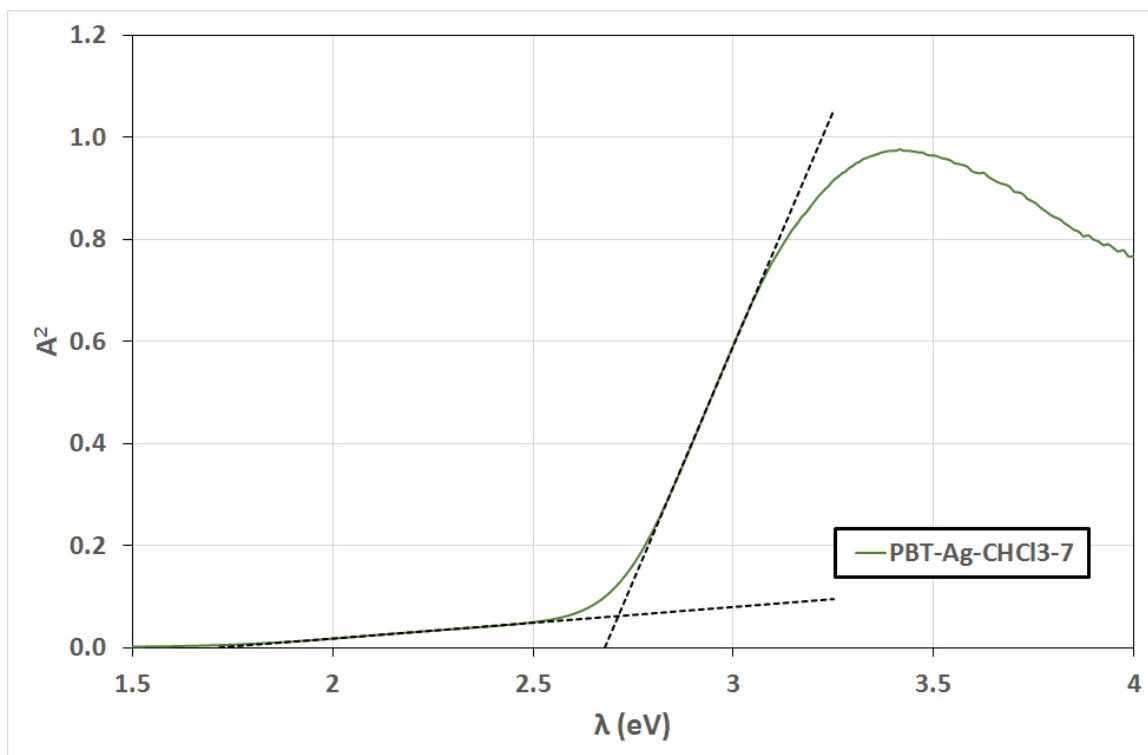


Figura 100. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-HCl₃7

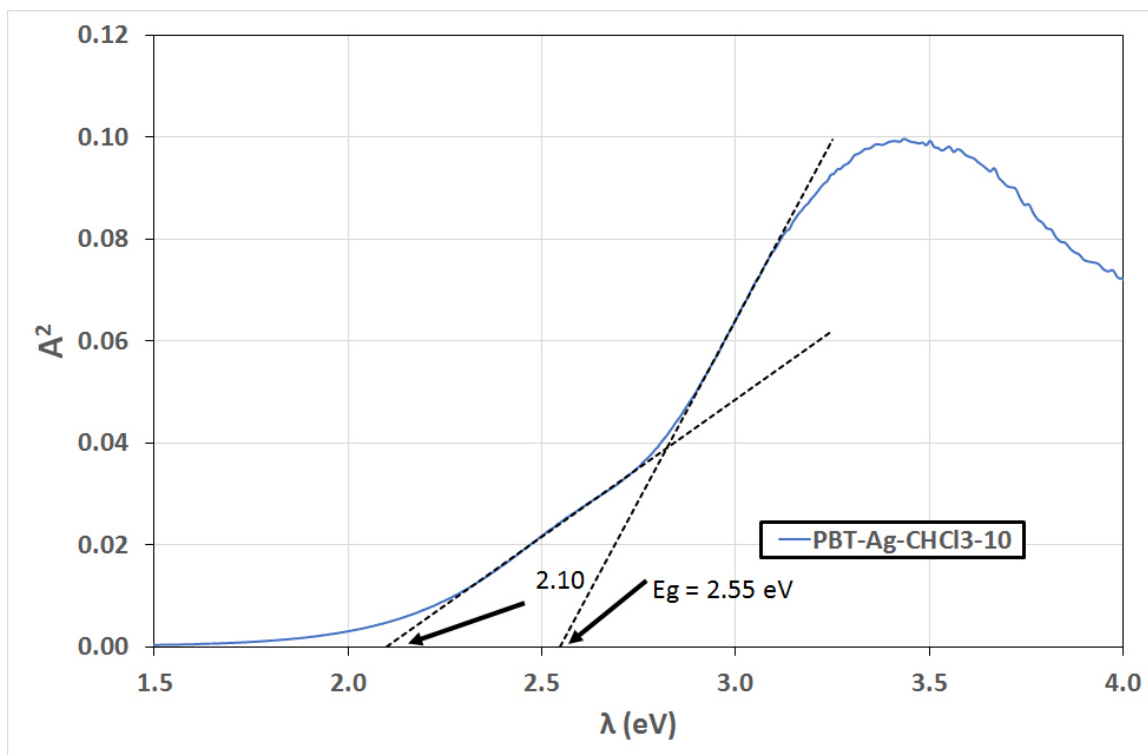


Figura 101. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-HCl₃10.

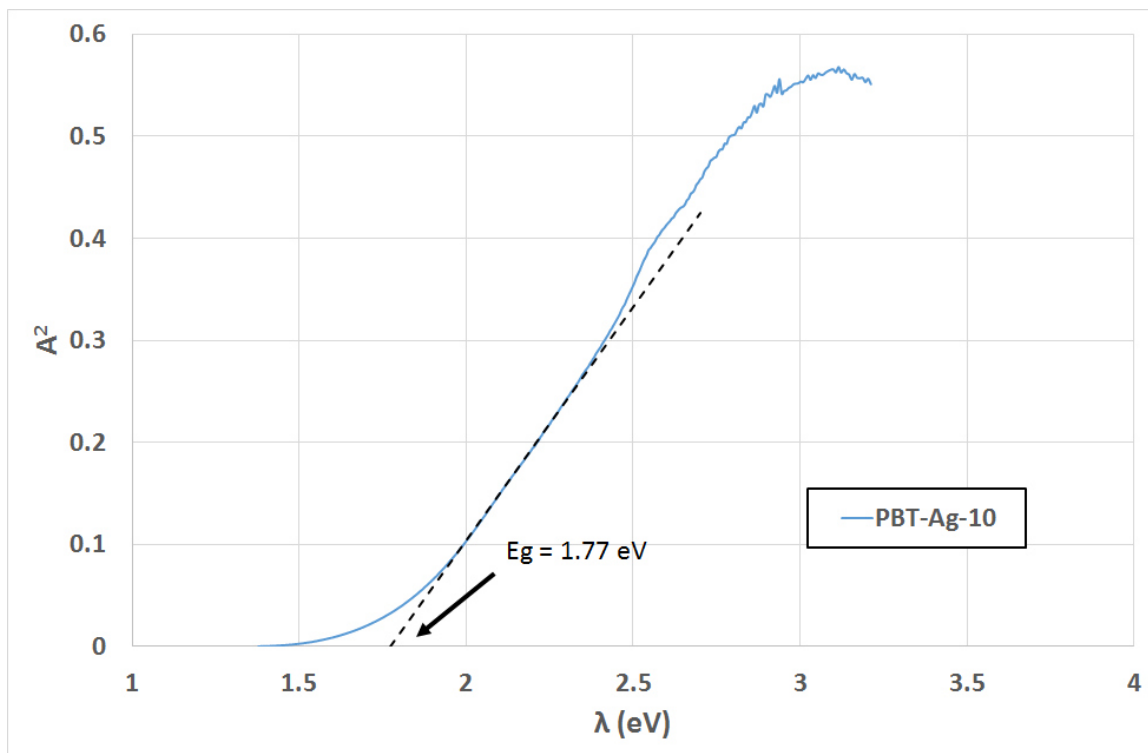


Figura 102. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-10

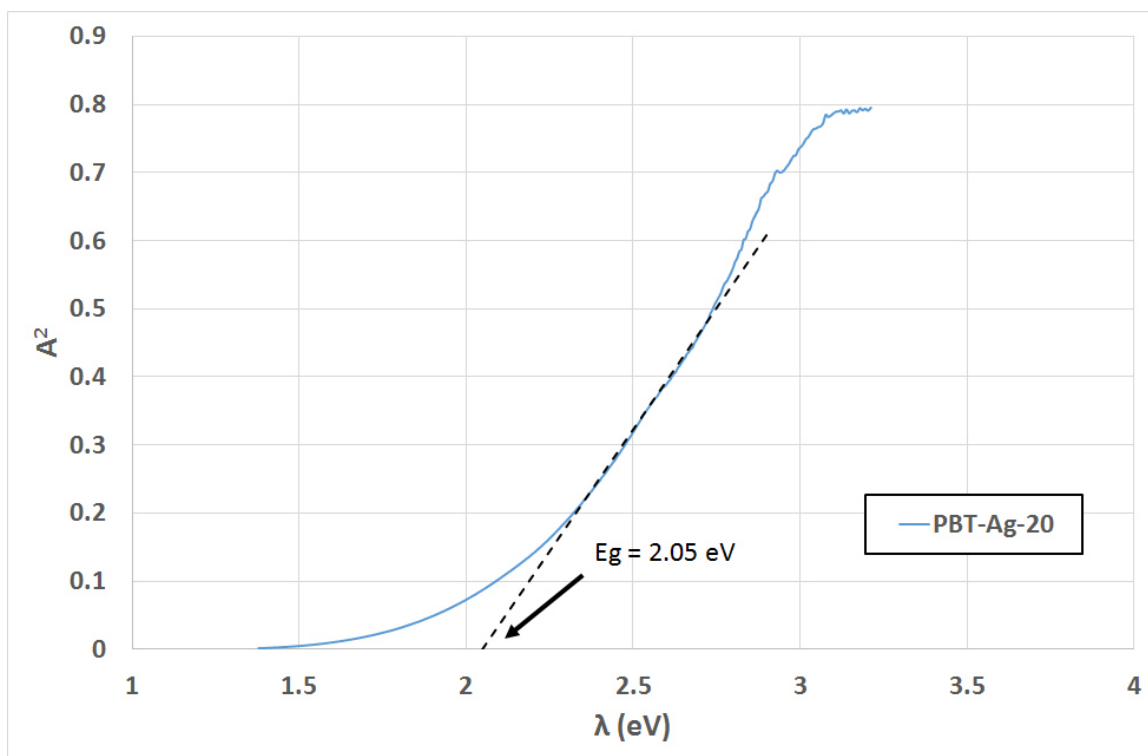


Figura 103. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-20

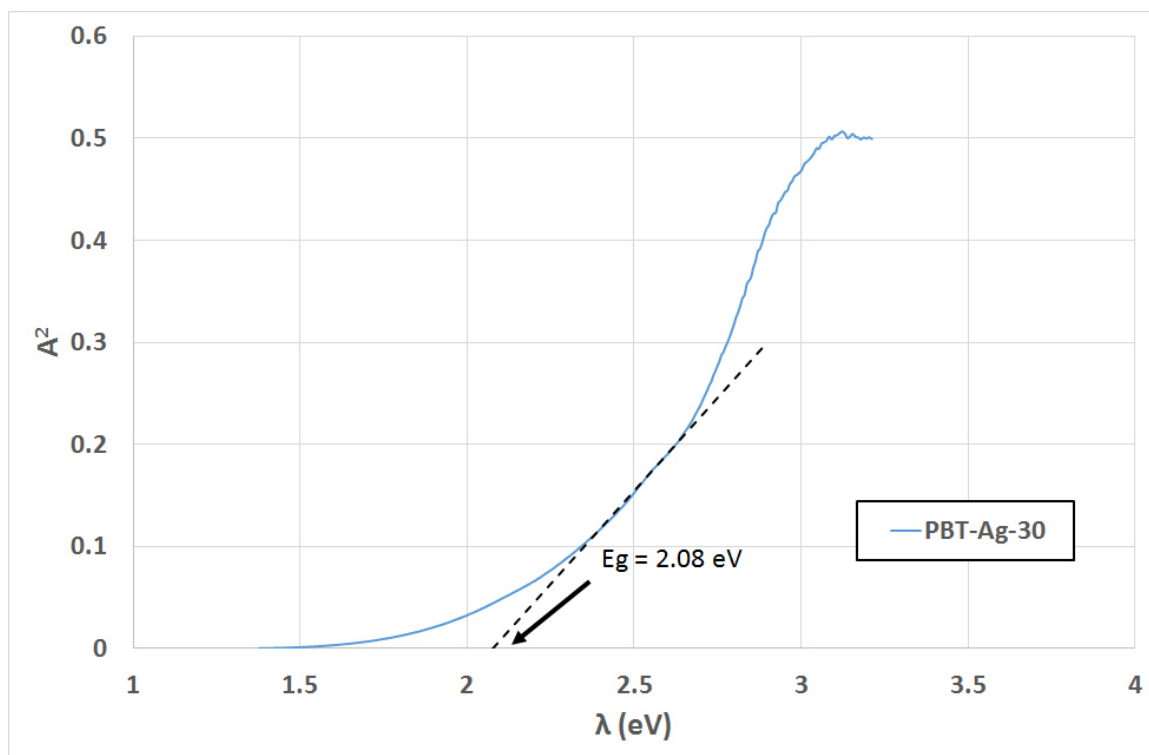


Figura 104. Gráfica para el cálculo del ancho de banda prohibida para la muestra PBT-Ag-30

Anexo C

Imágenes de SEM de papel filtro con *streptococcus mutans* y sin nanocompósito de plata

- Papel filtro sin nanocompósito y con bacterias streptococcus mutans

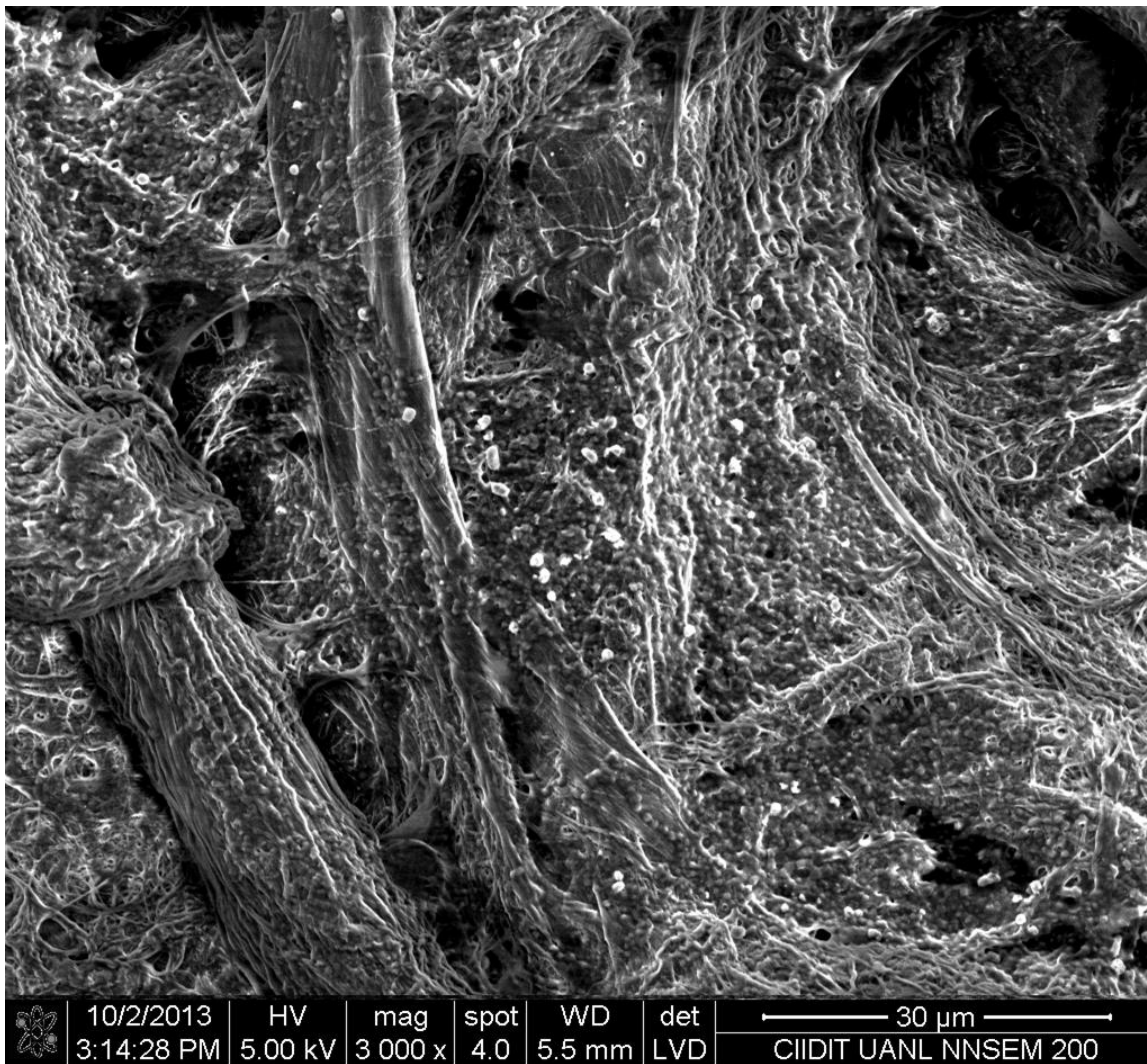


Figura 105. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro sin tratar con nanocompósito mostrando una población de bacterias (3,000X).

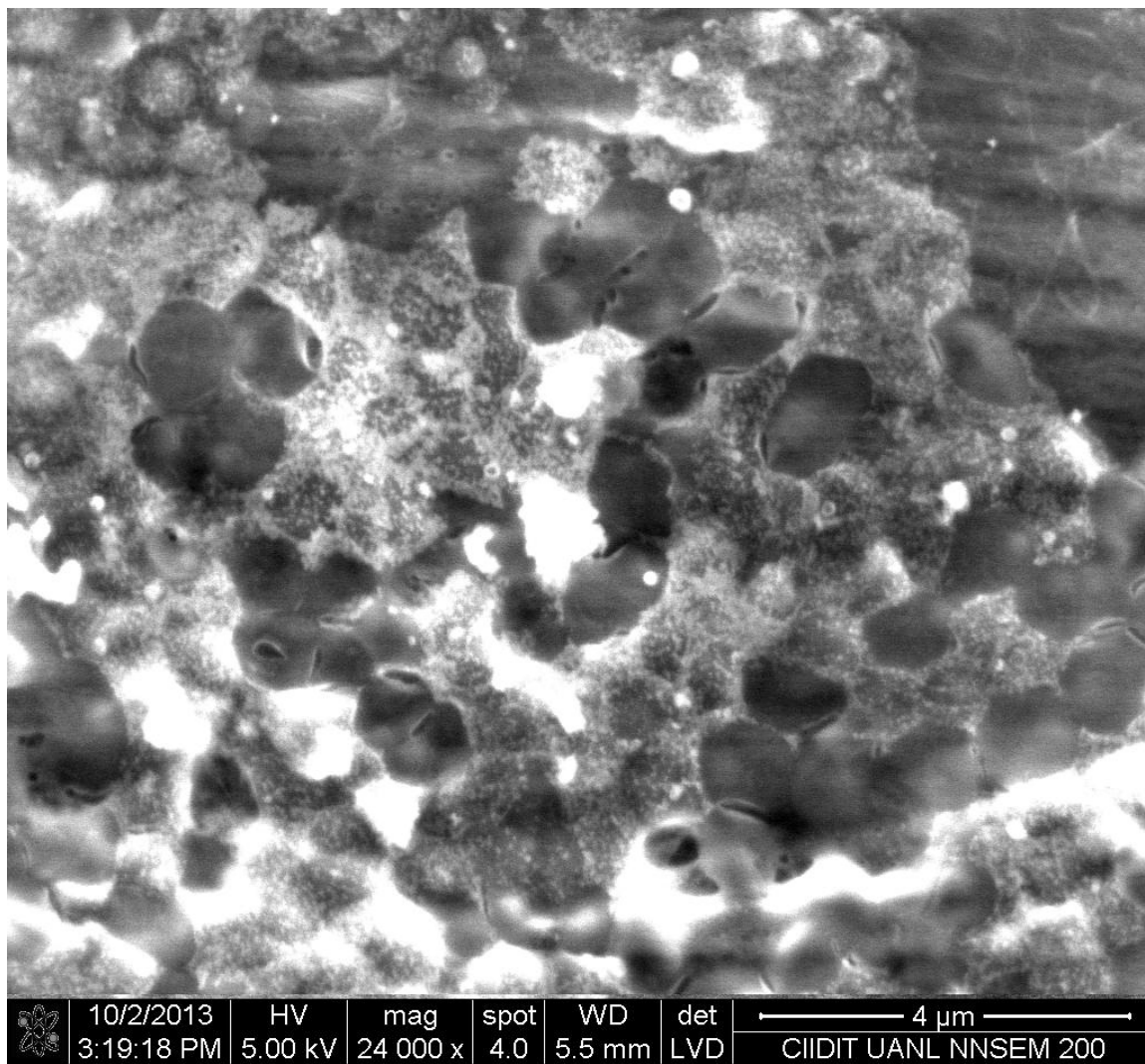


Figura 106. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro sin tratar con nanocompósito mostrando una población de bacterias (24,000X).

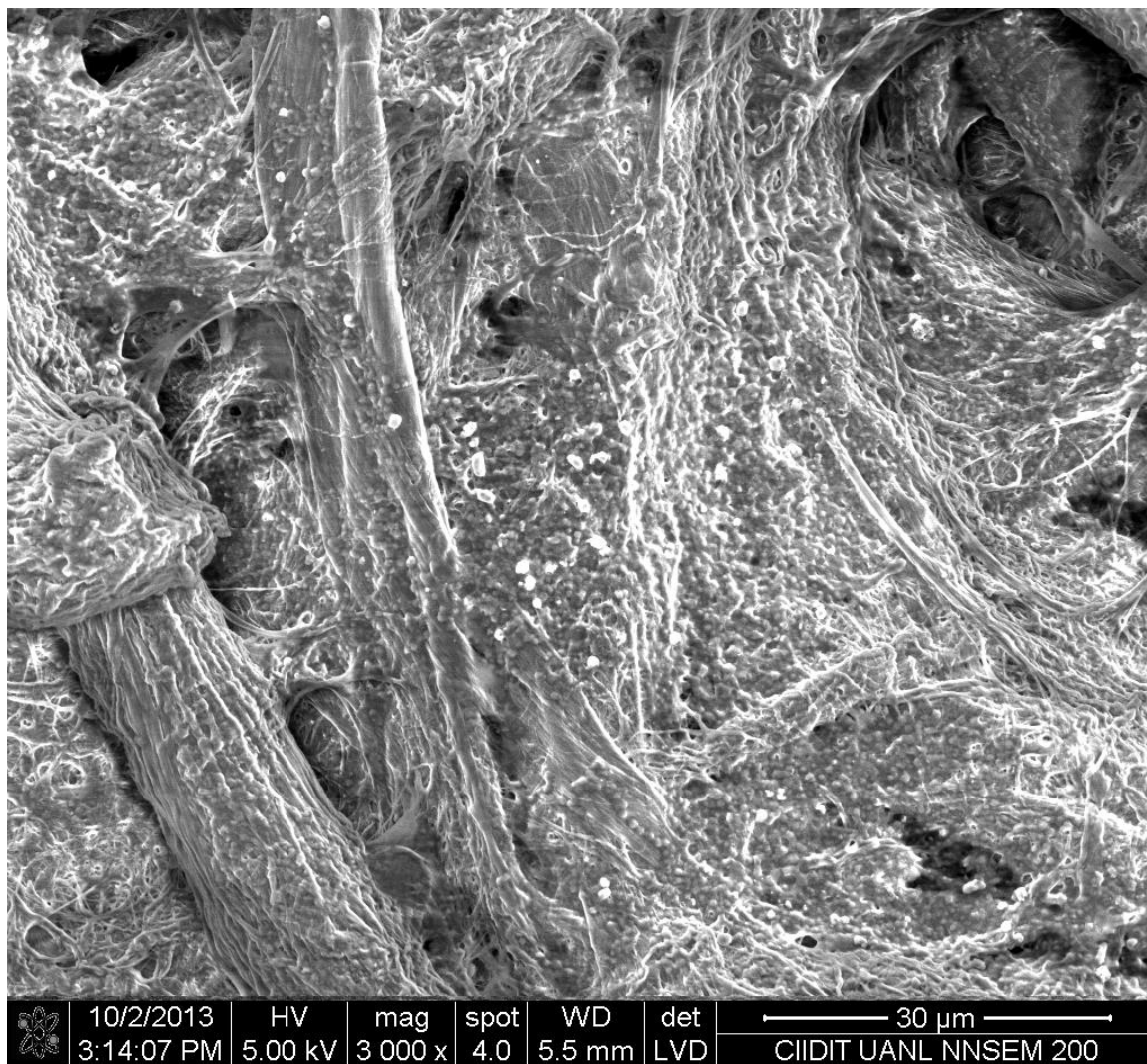


Figura 107. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro sin tratar con nanocompósito mostrando una población de bacterias (3,000X).

- Papel filtro tratado con nanocompósito y nula o escasa población de bacterias *streptococcus mutans*.

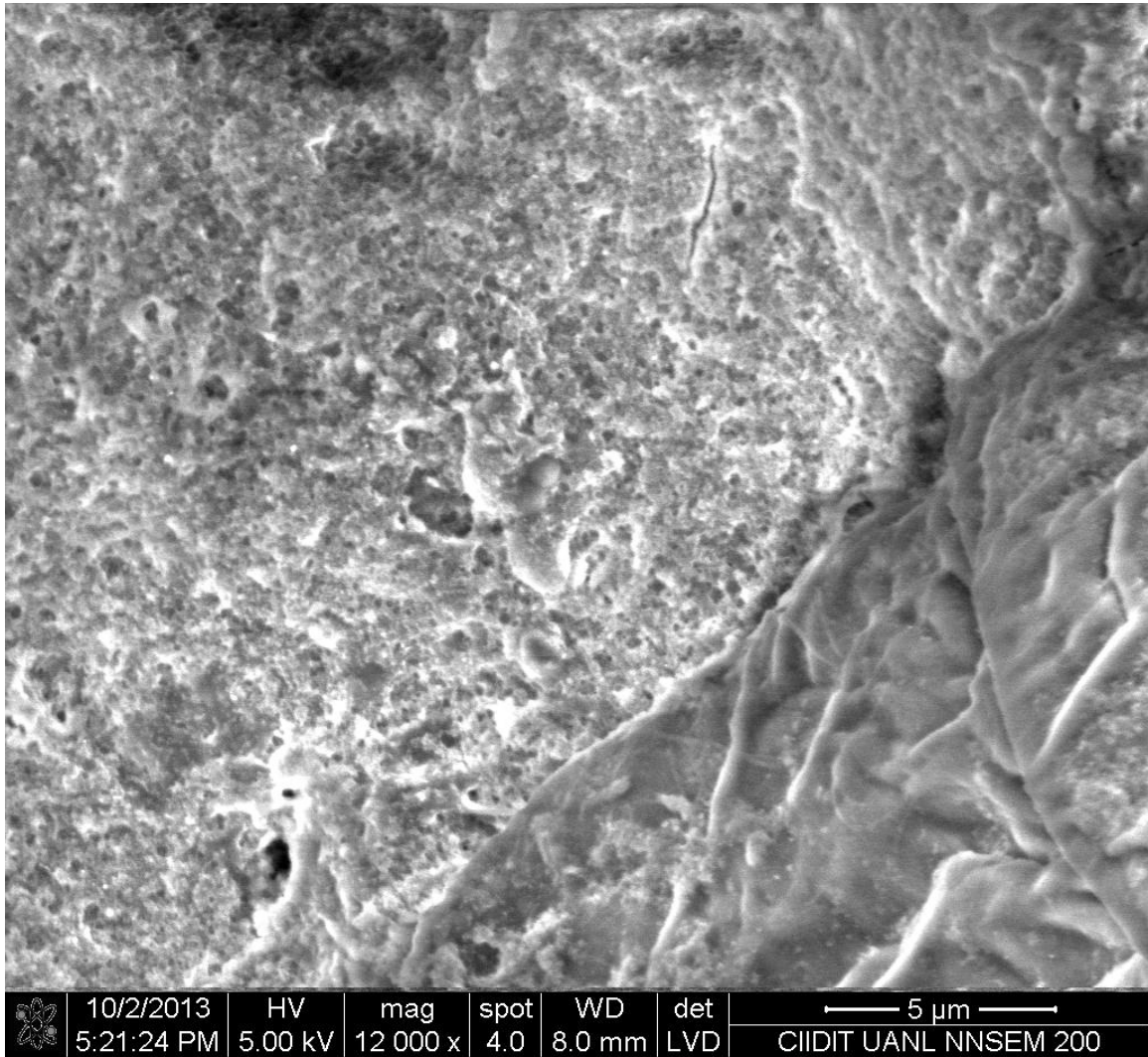


Figura 108. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro tratado con nanocompósito mostrando una nula o muy escasa población de bacterias (12,000X).

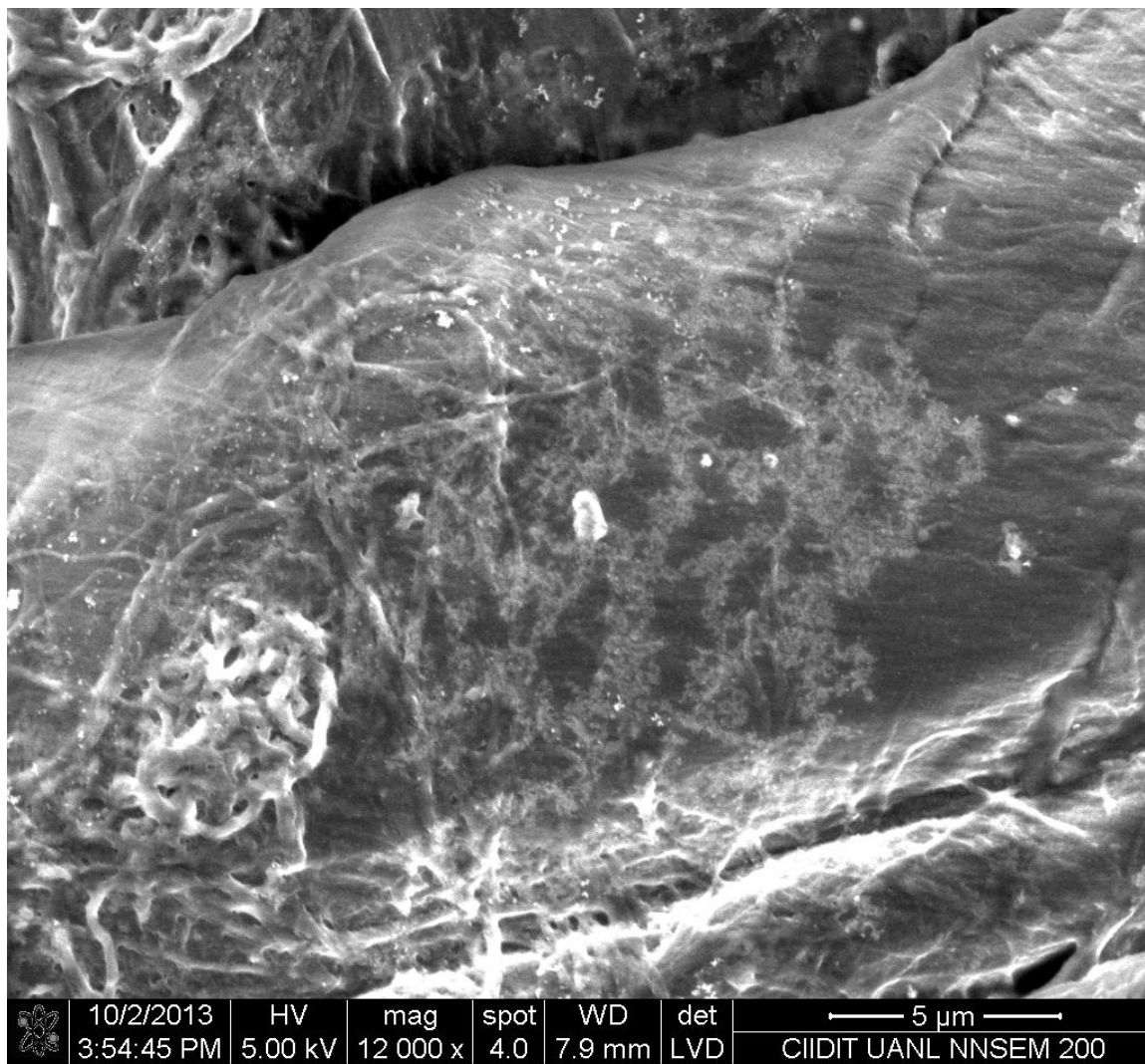


Figura 109. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro tratado con nanocompósito mostrando una posible bacteria (12,000X).

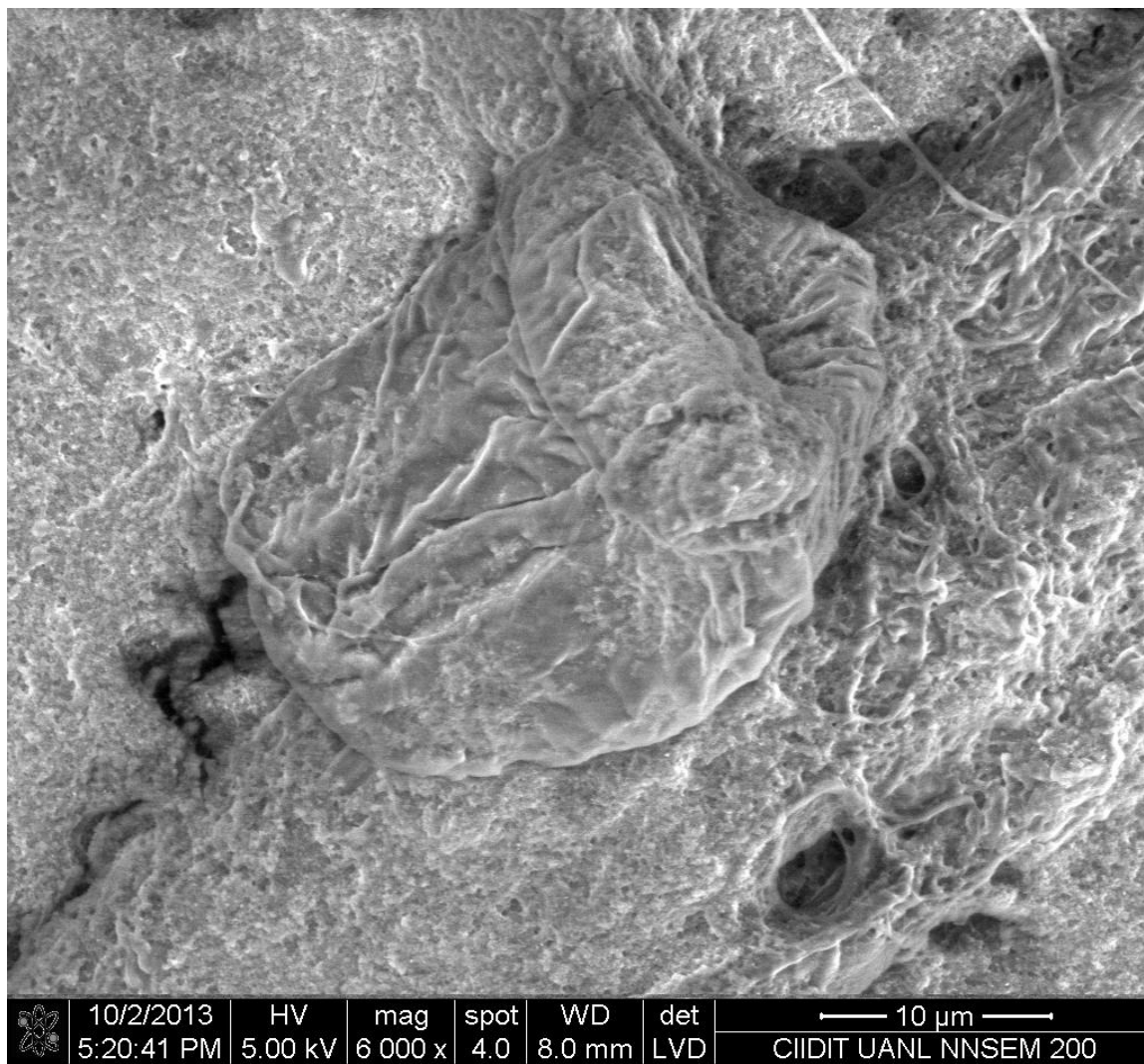


Figura 110. Microscopía electrónica de barrido de papel filtro tratado con nanocompósito mostrando ausencia de bacterias (6,000X).

Anexo D

Magnetización, histéresis normalizadas

En seguida se muestran los lazos de histéresis de cada compuesto a diferentes temperaturas, expresadas como M/M_{Max} vs. H/T .

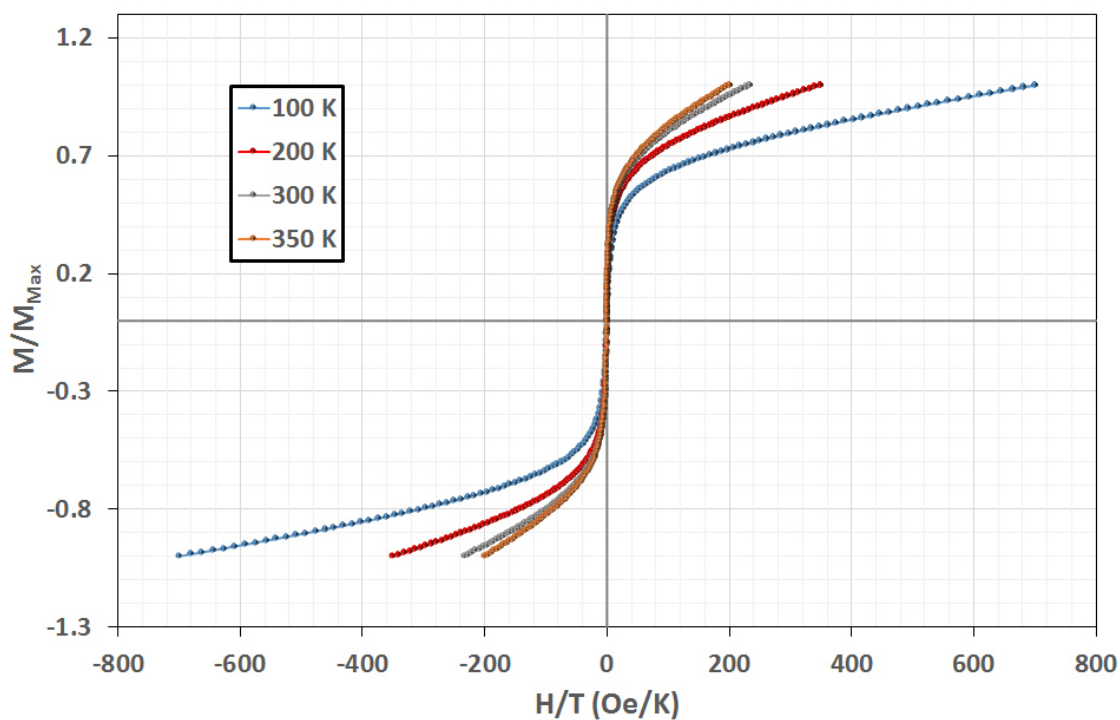


Figura 111. Histéresis de la muestra 75P-25Fe₃O₄ utilizando momentos normalizados contra H/T .

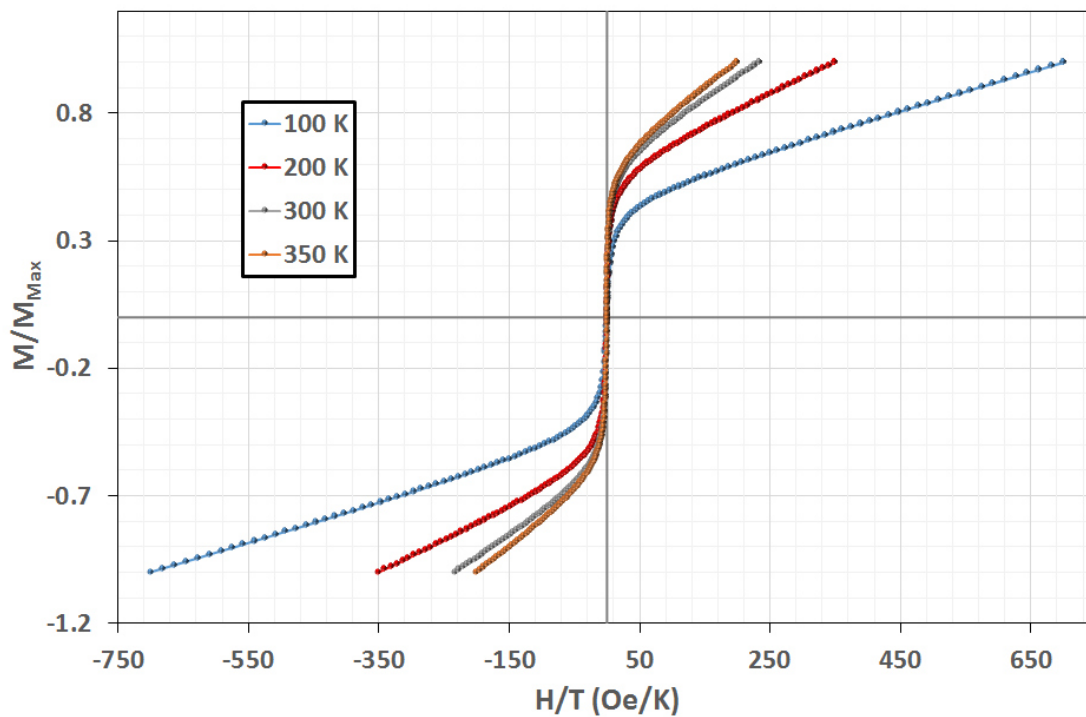


Figura 112. Histéresis de la muestra 85P-15Fe₃O₄ utilizando momentos normalizados contra H/T.

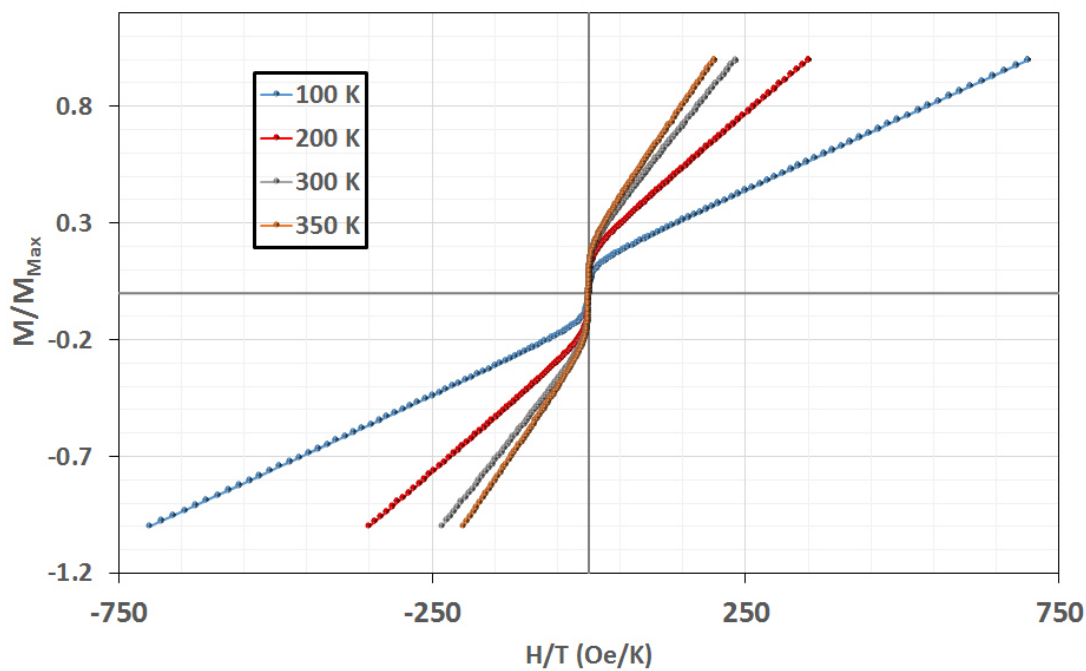


Figura 113. Histéresis de la muestra 95P-5Fe₃O₄ utilizando momentos normalizados contra H/T.