

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



**SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITOS BIFUNCIONALES  
MAGNÉTICO-LUMINISCENTES, BASADOS EN FERRITAS  
EN UNA MATRIZ DEL POLÍMERO CONJUGADO TUT.**

PRESENTA:

**M.C. ALEJANDRO BENAVIDES TREVIÑO**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO DE 2021

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



**SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITOS BIFUNCIONALES  
MAGNÉTICO-LUMINISCENTES, BASADOS EN FERRITAS  
EN UNA MATRIZ DEL POLÍMERO CONJUGADO TUT.**

PRESENTA:

**M.C. ALEJANDRO BENAVIDES TREVIÑO**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO DE 2021



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

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 "Síntesis de Nanocompuestos Bifuncionales Magnético-Luminiscentes, Basados en Ferritas en Matriz del Polímero Conjugado TUT.", realizada por el alumno Alejandro Benavides Treviño, con número de matrícula 1377841, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Virgilio Ángel González González  
Director

Dr. Marco Antonio Garza Navarro  
Co-Director

Dra. Adela Verónica González Pérez  
Revisor

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez  
Revisor

Dr. Reynaldo Ezquivel González  
Revisor

Dr. Alejandro Torres Castro  
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Silfon Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



099

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Enero de 2021



Ciudad Universitaria Pedro de Alba s/n, C.P. 66455, A.P. 076 Suc. "F"  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tels: (81) 8332 0903 /  
Línea: 8329 4020 / Fax: (81) 8332 0904

**A DIOS.**

**A MI FAMILIA.**

**AL AMOR DE MI VIDA.**



## Agradecimientos.

Quiero agradecer primeramente a Dios por permitirme estar aquí y siempre haber estado a mi lado.

Al Centro de Innovación, Investigación, y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León, gracias por permitirme ser miembro de la comunidad universitaria y mi formación académica. Gracias porque durante estos años he conocido a personas maravillosas.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) que me ha permitido cursar mis estudios y el apoyo económico que me brinda.

Al Doctor Virgilio Angel González González por la confianza que ha puesto sobre mí para este proyecto, así como el apoyo que me ha brindado, por sus enseñanzas y su dedicación al asesorarme. Gracias por siempre permitirme expresar mis ideas a pesar que no siempre sean correctas y por cada charla que hemos mantenido ya que siempre aprendí algo nuevo. Muchas gracias Doctor.

Al Dr. Marco Antonio Garza Navarro por todo su apoyo, sus consejos y enseñanzas. Quiero que sepa Dr. que con cada plática que tuvimos siempre me divertí y siempre aprendí algo de usted.

Al Dr. Iván Moreno, al Dr. Netzahualpille Hernández, a la Dra. Paola Gómez y demás compañeros de laboratorio, que, aunque no pueda nombrar a todos en este momento, les agradezco por sus comentarios, y sus enseñanzas. Sin ustedes las cosas no hubieran sido lo mismo.

A mis padres el Sr. Jesús Benavides Garza y a la Sra. Alicia Treviño Benavides por su apoyo incondicional.

A mis hermanos Jesús y Roberto que siempre me hicieron reír o enojar cuando lo necesitaba.

A mis amigos y compañeros de doctorado. Gracias por escucharme siempre y por apoyarme en mis decisiones por más extrañas que parezcan.

Por último y no menos importante al amor de mi vida María Isabel García Gaytán por siempre estar a mi lado en todo momento. Gracias amor.

A todos ustedes, muchas gracias por todo.

# Índice

Índice de figuras.....	iv
Índice de tablas.....	xiii
Resumen. ....	1
Introducción general. ....	2
Capítulo 1: Antecedentes.....	6
1.1 Introducción. ....	6
1.2 Fluorescencia. ....	8
1.3 Polímeros conjugados. ....	11
1.3.1 Introducción.....	11
1.3.2 Propiedades. ....	13
1.3.3 Síntesis.....	13
1.4 Magnetismo. ....	16
1.5 Nanopartículas magnéticas. ....	22
1.5.1 Introducción.....	22
1.5.2 Propiedades. ....	23
1.5.3 Aplicaciones de las nanopartículas magnéticas. ....	25
1.5.4 Principales vías de síntesis para nanopartículas.....	25
1.6 Nanocompositos de nanopartículas magnéticas y polímeros conjugados. .....	30
1.7 Motivación, hipótesis y objetivos.....	32
1.7.1 Motivación. ....	32
1.7.2 Hipótesis.....	32
1.7.3 Objetivos. ....	32

Capítulo 2: Metodología experimental. ....	35
2.1 Introducción. ....	35
2.2 Materiales. ....	35
2.3 Metodología. ....	37
2.3.1 Síntesis del TUT. ....	37
2.3.2 Síntesis de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	38
2.3.3 Síntesis de nanopartículas de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	39
2.3.4 Síntesis de nanopartículas de MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	40
2.3.5 Síntesis de los nanocompositos. ....	40
2.4. Técnicas de caracterización ....	41
2.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). ...	41
2.4.2 Espectroscopia de UV-Visible ....	42
2.4.3 Espectroscopia de Fluorescencia. ....	43
2.4.4 Magnetometría ....	43
2.4.5 Microscopio electrónico de transmisión. ....	44
Capítulo 3: Resultados y discusión ....	45
3.1 Introducción ....	45
3.1 Polímero TUT ....	46
3.1.1 Introducción. ....	46
3.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier(FTIR) ....	48
3.1.3 Espectroscopia de UV-Visible ....	53
3.1.4 Espectroscopia de Fluorescencia. ....	55
3.1.5 Magnetometría ....	57
3.1.6 Microscopia electrónica de transmisión de barrido. ....	59
3.2 Nanocompósitos TUT/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ....	60

3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). ...	60
3.2.2 Espectroscopia de UV-Vis.....	63
3.2.3 Espectroscopia de fluorescencia.....	66
3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión de barrido .....	69
3.2.5 Magnetometría .....	73
3.3 Nanocompuestos TUT/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	81
3.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). ...	81
3.3.3 Espectroscopia de UV-Vis.....	84
3.3.4 Espectroscopia de Fluorescencia.....	88
3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión de barrido. ....	90
3.3.6 Magnetometría. ....	95
3.4 Nanocompuestos TUT/MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	104
3.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) ..	104
3.4.2 Espectroscopia de UV-Visible .....	106
3.4.3 Espectroscopia de Fluorescencia.....	110
3.4.4 Microscopía electrónica de transmisión.....	112
3.4.5 Magnetometría. ....	117
Capítulo 4: Conclusiones y recomendaciones .....	125
4.1 Conclusiones .....	125
4.2 Recomendaciones.....	127
Bibliografía.....	128
Anexo A: Producción y difusión científica. ....	145

## Índice de figuras.

Figura 1: Ejemplos de estructuras en escala nanométrica. <sup>11</sup> .....	2
Figura 2: Arriba: Nanopartícula icosaédrica de oro estabilizada con 1-dodecanotiol, antes(a) y después(b) de ser sometida a rayos gamma. Abajo: NPs de oro estabilizadas con citrato (a); y con 1-dodecanotiol y sometidas a rayos gamma (b). <sup>12</sup> .....	3
Figura 3: Escala desde micrómetros hasta angstroms, con algunos ejemplos. <sup>35</sup>	6
Figura 4: NPs de plata con diversas morfologías: c) dodecaedros, d) decaedros, e) cuasi-esféricas, d) trapezoidales. <sup>36</sup> .....	7
Figura 5: Espectro electromagnético. <sup>37</sup> .....	8
Figura 6: Electrón excitado y vía de pérdida de energía mediante liberación de fotones. <sup>39</sup> .....	9
Figura 7: Diagrama de Jablonski que representa la absorción de energía y la liberación de fotones en forma de fluorescencia y fosforescencia. <sup>41</sup> .....	10
Figura 8: Representación de los orbitales pi (izquierda) y el modelo de resonancia (derecha). <sup>46</sup> .....	12
Figura 9: Estructura del poliacetileno en su conformación cis y trans. <sup>54</sup> .....	12
Figura 10: Mecanismo de reacción aldólica vía enolato. <sup>61</sup> .....	15
Figura 11: Oligómero producto de la condensación aldólica; a) Estructura: 2,5-bis-(octiloxi)tereftaldehído; b) Oligómero bajo luz UV de 350nm. <sup>62</sup> .....	15

Figura 12: Tereftaldehido-butanota-terefteldehido, producto de la condensación aldólica. Izquierda como se obtuvo, derecha modificado con peróxido de metil etil cetona; ambos bajo luz UV de 350nm. <sup>60</sup> .....	16
Figura 13: El momento magnético es generado por el movimiento de los electrones presentes en los átomos, considerando que un espín solo puede tener un valor positivo o negativo. <sup>66</sup> .....	18
Figura 14: Comportamiento de los momentos magnéticos de un material diamagnético (izquierda) y su respuesta al estar afectados por un campo magnético H. <sup>68</sup> .....	18
Figura 15: Distribución de momentos magnéticos para una espinela inversa NiO•Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> donde se aprecia como los momentos del Fe en los sitios A y B se cancelan y solo quedan los del níquel como valor neto. <sup>67</sup> .....	19
Figura 16: Representación de los dominios magnéticos de un material paramagnético, en ausencia (izquierda) y bajo el efecto de un campo magnético (derecha). <sup>69</sup> .....	20
Figura 17: Representación gráfica de la coercitividad en función del tamaño de partícula, a temperatura constante. <sup>72</sup> .....	21
Figura 18: Grafica de magnetización contra campo magnético de NPs de óxido de hierro superparamagnéticas, recubiertas por oro: a) 5 K, b) 100 K y c) 300 K. <sup>74</sup> .....	22
Figura 19: Estructura de espinela inversa: los puntos grises representan oxígeno, los verdes son Fe <sup>2+</sup> , los azules representan al Fe <sup>3+</sup> . Se puede apreciar 2 octaedros uno con centro en un Fe <sup>3+</sup> (octaedro azul), y uno con centro en un Fe <sup>2+</sup> (octaedro gris). <sup>75</sup> .....	24
Figura 20: Vía para la obtención de NPs, desde material en bulto o desde precursores. <sup>100</sup> .....	27

Figura 21: Síntesis de NPs de plata empleando micelas inversas de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (AOT) formadas en una mezcla dodecano/agua. <sup>101</sup> .....	28
Figura 22: Mecanismo de co-precipitación: Al añadir nitrato de plata y sulfuro de sodio a agua ,se precipitaría sulfuro de plata (circulo negro); al tenerse presente cloruro de sodio disuelto en el agua, al agregar el sulfuro de sodio, la sal precipitara con el sulfuro de plata. <sup>108</sup> .....	29
Figura 23: Izquierda: Partícula de hemetita con un recubrimiento de óxido de silicio; derecha: molécula de fluoresceína. <sup>129</sup> .....	31
Figura 24: a) Partículas de hematita; b) partículas de hematita recubiertas por óxido se silicio, donde se aprecia el incremento en tamaño debido al recubrimiento. <sup>129</sup> .....	31
Figura 25: Esquema del reactor usado para la síntesis del TUT. ....	38
Figura 26: TUT una vez que fue disuelto y filtrado, en solido presenta una apariencia anaranjada en las zonas donde se encuentra en bulto. ....	46
Figura 27: TUT posteriormente al molido, puede apreciarse que tiene un color amarillo claro.....	47
Figura 28: TUT en polvo bajo luz UV a 325 nm, se puede apreciar un brillo verde claro. ....	47
Figura 29: Espectro de FTIR completo del TUT.....	48
Figura 30: Zona comprendida en el intervalo de 1600 cm <sup>-1</sup> a 450 cm <sup>-1</sup> del espectro de FTIR del TUT .....	50
Figura 31: Estructura propuesta para el TUT.....	53

Figura 32: TUT disperso en una bolsa de polietileno, bajo luz UV a 325 nm....	54
Figura 33: Espectro de absorción de UV-Vis del TUT, donde se observan 2 máximos de absorción. ....	54
Figura 34: Calculo del valor de la banda prohibida óptica a partir de la longitud de onda y el cuadrado de la absorción. ....	55
Figura 35: Máximos de absorción y emisión del TUT obtenidos por espectroscopia de fluorescencia.....	56
Figura 36: Grafico de M vs H para el TUT a 1.8 K, 4.2 K y 300 K.....	57
Figura 37: Curva de histéresis del TUT normalizada, se observa que la forma de la curva permanece intacta a pesar del cambio de temperatura.....	58
Figura 38: Imágenes de STEM-HAADF: a) Donde se aprecian estructuras cuasi-esféricas de TUT; b) Acercamiento a una de las esferas. ....	59
Figura 39: EDS realizado al TUT (arriba) y la zona donde fue realizada (abajo). ....	60
Figura 40: Espectro de FTIR de las muestras de TUT y magnetita, junto a los nanocompositos de diferentes concentraciones, normalizado a la banda en $1699\text{ cm}^{-1}$ . ....	61
Figura 41: Ampliación del espectro del FTIR a la zona de $3500\text{ cm}^{-1}$ a $1400\text{ cm}^{-1}$ . ....	62
Figura 42: Espectros de UV-Vis para las muestras TUT-FeSMON .....	64
Figura 43: Calculo de energía de la banda prohibida óptica por medio de la teoría de Kubelka-Munk, para los nanocompositos TUT-FeSMON. ....	65



Figura 44: Relación entre el contenido de FeSMON y TUT: máximo de absorbancia (izquierda), energía de la banda prohibida (derecha).....	66
Figura 45: Espectros de luminiscencia de los compósitos TUT-FeSMON: absorbancia (izquierda) y emisión (derecha). .....	67
Figura 46: Relación del desplazamiento del contenido de FeSMON con el desplazamiento de Stokes. ....	68
Figura 47: a) Imagen de STEM-BF, donde se midió la difracción de electrones, en el inserto se observan la difracción de electrones y las familias de planos observadas; b) Dispersidad de la muestra con su distribución normal. ....	69
Figura 48: Imagen de STEM-HAADF donde se aprecia una aglomeración de partículas (arriba) y un EDS de la zona señalada (abajo).....	71
Figura 49: Imágenes de STEM-HAADF y BF de los nanocompositos: a) TUT-FeSMON 1:0.05, b) TUT-FeSMON 1:0.1, c) TUT-FeSMON 1:0.25, d) TUT-FeSMON 1:0.5, e) TUT-FeSMON 1:1; f) imagen de STEM-BF de una esfera de TUT-FeSMON 1:1.....	72
Figura 50: Campo magnético aplicado vs momento magnético normalizado de la FeSMON; el inserto muestra la zona donde se visualiza si existe la coercitividad y la magnetización remanente. ....	73
Figura 51: Curva de histéresis de la muestra TUT-FeSMON 1:1: a) A diferentes temperaturas, b) Normalizadas. Curvas de histéresis de los diferentes compósitos: c) a 1.8 K y d) a 300 K. ....	74
Figura 52: Cambio de las propiedades magnéticas de los nanocompositos TUT-FeSMON con respecto a la relación de NPs en la muestra: a) $M_{max}$ , b) $M_r$ , c) $H_c$ y d) $M_r/M_{max}$ .....	77
Figura 53: Curvas ZFC , FC y derivada para: a) y b) FeSMON; c) y d) TUT-FeSMON 1:1; e) y f) TUT-FeSMON 1:0.05.....	79

Figura 54: Termoremanencia de los nanocompositos TUT-FeSMON. ....	80
Figura 55: Espectro de FTIR de las muestras de TUT y CoSMON, junto a los nanocompositos de diferentes concentraciones, normalizado a la banda en $1699\text{ cm}^{-1}$ . ....	81
Figura 56: Ampliación del espectro del FTIR a la zona de $4000\text{ cm}^{-1}$ a $1480\text{ cm}^{-1}$ . ....	83
Figura 57: Ampliación del espectro del FTIR a la zona de $2000\text{ cm}^{-1}$ a $450\text{ cm}^{-1}$ . ....	84
Figura 58: Espectros de UV-Vis para las muestras TUT-CoSMON. ....	85
Figura 59: Calculo de energía de la banda prohibida óptica por medio de la teoría de Kubelka-Munk, para los nanocompositos TUT-CoSMON. ....	86
Figura 60: Relación entre el contenido de CoSMON y TUT: máximo de absorbancia (izquierda), energía de la banda prohibida (derecha). ....	87
Figura 61: Espectros de luminiscencia de los compósitos TUT-CoSMON: absorbancia (izquierda) y emisión (derecha). ....	88
Figura 62: Relación del desplazamiento del contenido de CoSMON con el desplazamiento de Stokes. ....	90
Figura 63: a) Imagen de STEM-BF, donde se observan partículas que coalescen, en el inserto se observan la difracción de electrones y las familias de planos observadas; b) Dispersidad de la muestra con su distribución normal..	91
Figura 64: Imagen de STEM-HAADF donde se aprecia una aglomeración de partículas (arriba) y un EDS de la zona señalada (abajo). ....	92

Figura 65: Imágenes de STEM-HAADF de los nanocompositos: a) TUT-CoSMON 1:0.05, b) TUT-CoSMON 1:0.1, c) TUT-CoSMON 1:0.25, d) TUT-CoSMON 1:0.5, e) TUT-CoSMON 1:1; f) ampliación de e) donde se aprecia un aglomerado de NPs. ....	94
Figura 66: Campo magnético aplicado vs momento magnético normalizado de la CoSMON; el inserto muestra la zona donde se visualiza si existe la coercitividad y la magnetización remanente. ....	95
Figura 67: Curva de histéresis de la muestra TUT-CoSMON 1:1: a) A diferentes temperaturas, b) Normalizadas. Curvas de histéresis de los diferentes compósitos: c) a 1.8 K y d) a 300 K. ....	96
Figura 68: Cambio de las propiedades magnéticas de los nanocompositos TUT-CoSMON con respecto a la relación de NPs en la muestra: a) Mmax, b)Mr, c) Hc y d) Mr/Mmax.....	99
Figura 69: Curvas ZFC , FC y derivada para: a) y b) CoSMON; c) y d) TUT-CoSMON 1:1; e) y f) TUT-CoSMON 1:0.05. ....	102
Figura 70 : a) Termoremanencia de los nanocompositos TUT-CoSMON; b) derivada de la TRM.....	103
Figura 71: Espectro de FTIR de las muestras de TUT y MnSMON, junto a los nanocompositos de diferentes concentraciones, normalizado a la banda en 1699 cm <sup>-1</sup> . ....	104
Figura 72: Ampliación del espectro del FTIR a la zona de 4000 cm <sup>-1</sup> a 1480 cm <sup>-1</sup> . ....	105
Figura 73: Ampliación del espectro del FTIR a la zona de 1700 cm <sup>-1</sup> a 450 cm <sup>-1</sup> . ....	106
Figura 74: Espectros de UV-Vis para las muestras TUT-MnSMON.....	107

Figura 75: Calculo de energía de la banda prohibida óptica por medio de la teoría de Kubelka-Munk, para los nanocompositos TUT-MnSMON. ....	108
Figura 76: Relación entre el contenido de MnSMON y TUT: máximo de absorbancia (izquierda), energía de la banda prohibida (derecha).....	109
Figura 77: Espectros de luminiscencia de los compósitos TUT-MnSMON: absorbancia (izquierda) y emisión (derecha). ....	111
Figura 78: Relación del desplazamiento del contenido de MnSMON con el desplazamiento de Stokes.....	112
Figura 79: a) Imagen de STEM-HAADF, donde se midió la difracción de electrones, en el inserto se observan la difracción de electrones y las familias de planos observadas; b) Dispersidad de la muestra con su distribución normal.	113
Figura 80: Imagen de STEM-HAADF donde se aprecia una aglomeración de partículas (arriba) y un EDS de la zona señalada (abajo).....	114
Figura 81: Imágenes de STEM-HAADF: a) TUT-MnSMON 1:0.05, b) TUT-MnSMON 1:0.1, c) TUT-MnSMON 1:0.25, d) TUT-MnSMON 1:0.5, e) TUT-MnSMON 1:1; f) ampliación de e) donde se aprecia una estructura como de barras.....	116
Figura 82: Campo magnético aplicado vs momento magnético normalizado de la MnSMON; el inserto muestra la zona donde se visualiza si existe la coercitividad y la magnetización remanente. ....	117
Figura 83: Curva de histéresis de la muestra TUT-MnSMON 1:1: a) A diferentes temperaturas, b) Normalizadas. Curvas de histéresis de los diferentes compósitos: c) a 1.8 K y d) a 300 K. ....	118
Figura 84: Cambio de las propiedades magnéticas de los nanocompositos TUT-MnSMON con respecto a la relación de NPs en la muestra: a) Mmax, b)Mr, c) Hc y d) Mr/Mmax.....	121

Figura 85: Curvas ZFC , FC y derivada para: a) y b) MnSMON; c) y d) TUT-  
MnSMON 1:1; e) y f) TUT-MnSMON 1:0.05. .... 123

Figura 86: a) Termoremanencia de los nanocompositos TUT-MnSMON; b)  
derivada de la TRM..... 124

## Índice de tablas.

Tabla 1: Ejemplos de aplicaciones comunes de los nanocompositos.....	4
Tabla 2: Ejemplos de aplicaciones magnéticas modernas. ....	4
Tabla 3: Ejemplos de aplicaciones de los materiales que presentan fluorescencia.....	5
Tabla 4: Propiedades generales de los polímeros conjugados.....	13
Tabla 5: Distintas respuestas magnéticas que pueden presentar los materiales en escala macroscópica. ....	17
Tabla 6: Aplicaciones generales de las NPs. ....	25
Tabla 7: Propiedades generales de algunos de los materiales utilizados.....	36
Tabla 8: Relación NPs/TUT de las muestras estudiadas.....	41
Tabla 9: Lista de bandas observadas en el espectro de FTIR y sus ubicación en las imágenes 29 y 30. ....	52
Tabla 10: Momentos máximos obtenidos en base la magnetometría M vs T realizada al TUT.....	58
Tabla 11: Posiciones e intensidades de absorción de las bandas $2922\text{ cm}^{-1}$ y $1576^{-1}$ .....	63
Tabla 12: Propiedades ópticas medidas para los nanocompositos de TUT-FeSMON.....	65

Tabla 13: Concentrado de las propiedades ópticas medidas por espectroscopia de fluorescencia para los compósitos TUT-FeSMON. ....	68
Tabla 14: Distancias interplanares reportadas y observadas para las FeSMON. ....	70
Tabla 15: Resumen de propiedades magnéticas medidas a la FeSMON.....	74
Tabla 16: Resumen de propiedades magnéticas observadas para las temperaturas de 1.8 K, 4.2 K y 300 K, de las muestras TUT-FeSMON. ....	76
Tabla 17: Resumen de temperaturas de bloqueo y de irreversibilidad para los compuestos de TUT-FeSMON.....	80
Tabla 18: Propiedades ópticas medidas para los nanocompositos de TUT-CoSMON. ....	87
Tabla 19: Concentrado de las propiedades ópticas medidas por espectroscopia de fluorescencia para los compósitos TUT-CoSMON.....	89
Tabla 20: Distancias interplanares reportadas y observadas para las CoSMON. ....	91
Tabla 21: Resumen de propiedades magnéticas medidas a la CoSMON. ....	96
Tabla 22: Resumen de propiedades magnéticas observadas para las temperaturas de 1.8 K, 4.2 K y 300 K, de las muestras TUT-CoSMON. ....	98
Tabla 23: Resumen de temperaturas de bloqueo, de irreversibilidad y de vidrio de espín para los nanocompositos de TUT-CoSMON.....	103
Tabla 24: Propiedades ópticas medidas para los nanocompositos de TUT-CoSMON. ....	109

Tabla 25: Concentrado de las propiedades ópticas medidas por espectroscopia de fluorescencia para los compósitos TUT-MnSMON. ....	111
Tabla 26: Distancias interplanares reportadas y observadas para las MnSMON. ....	113
Tabla 27: Resumen de propiedades magnéticas medidas a la MnSMON. ....	118
Tabla 28: Resumen de propiedades magnéticas observadas para las temperaturas de 1.8 K, 4.2 K y 300 K, de las muestras TUT-MnSMON. ....	120
Tabla 29: Resumen de temperaturas de bloqueo, de irreversibilidad y de vidrio de espín para los nanocompositos de TUT-MnSMON. ....	124



## Resumen.

Los nanocompositos con propiedades magnéticas y luminiscentes han sido estudiados desde que se comenzó a demostrar sus aplicaciones en importantes aspectos de la ciencia y la sociedad, sobretodo en la caracterización de materiales y la medicina.

En este trabajo se estudió la síntesis de nanocompósitos bifuncionales con propiedades magneto-ópticas, las cuales se buscan obtener por medio de un polímero obtenido por medio de condensación aldólica con nanopartículas de ferritas de hierro, cobalto y manganeso dispersas en él.

Se observa el comportamiento de las nanopartículas dentro de la matriz sin surfactante, ya que es posible que se formen interacciones por medio de su superficie.

Los materiales fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de UV-Vis y espectroscopia de fluorescencia; para estudiar su estructura y propiedades ópticas. Adicionalmente se usaron la microscopia electrónica de barrido y la magnetometría de muestra vibrante para determinar su morfología y su comportamiento magnético.

En todos los casos pudieron obtenerse nanoestructuras embebidas dentro del polímero que permitió que este presentara interesantes propiedades superparamagnéticas y paramagnéticas a temperatura ambiente, mientras se observó como la magnetita tiende a dispersarse de manera casi homogéneamente dentro del polímero, mientras que las ferritas de cobalto y manganeso tendieron a formar aglomerados., con esto pudo conseguirse una relación entre las propiedades ópticas, magnéticas y el contenido de nanopartículas.

## Introducción general.

La comunidad científica se ha encontrado interesada en el estudio de los nanomateriales desde su descubrimiento, esto debido a las diferentes propiedades que poseen con respecto a los materiales macroscópicos; dichas propiedades son de distintas índoles, por ejemplo: la variación de color de las nanopartículas (NPs) de oro dependiendo de su morfología<sup>1</sup>, la propiedad bactericida de las NPs de plata<sup>2</sup> o los monodominios presentados en NPs magnéticas<sup>3-6</sup>; y se han encontrado útiles para el desarrollo de la humanidad.

Entre estas nanoestructuras se encuentran nanotubos, películas delgadas, NPs, entre otros sistemas que son ampliamente estudiados en la actualidad, debido al cambio en sus propiedades; tales como dureza, elasticidad, magnetismo, etc. (véase la figura 1).<sup>7-10</sup>

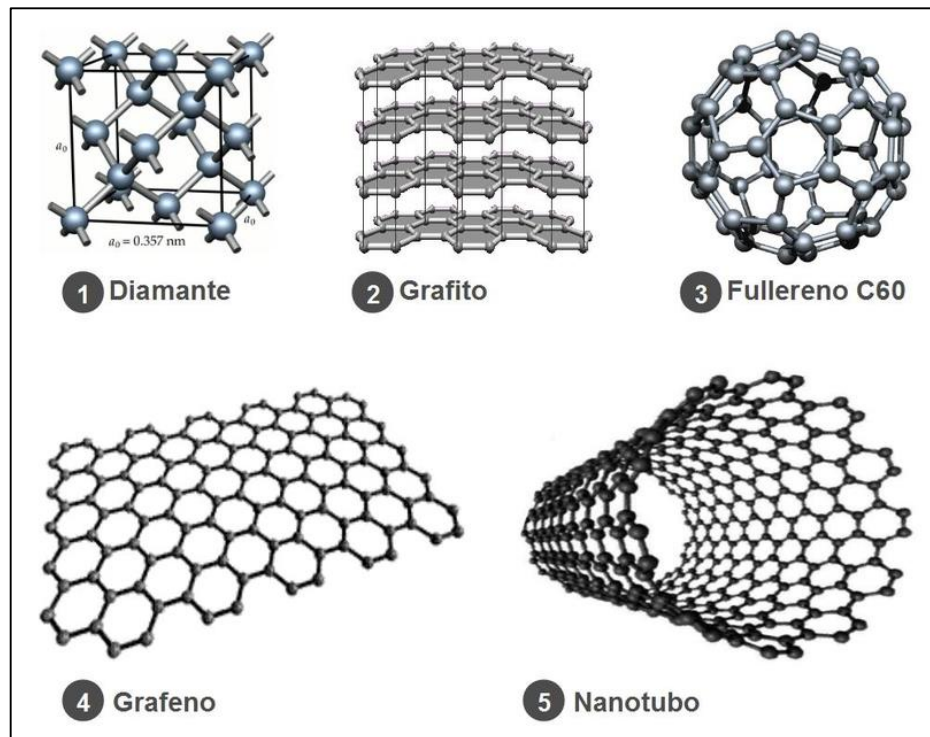


Figura 1: Ejemplos de estructuras en escala nanométrica.<sup>11</sup>

Estas nanoestructuras son comúnmente usadas como un medio de refuerzo o para brindarle propiedades específicas, o mejorar aquellas que ya tienen, a un material, ya sea un polímero o un cerámico, convirtiéndose así en un material nanocomposito multifuncional.

Estos materiales denominados nanocompositos son aquellos que están constituidos por 2 o más materiales, de los cuales por lo menos uno de ellos es una nanoestructura, que se encuentra dispersa en una matriz macroscópica de otro material (véase la figura 2).

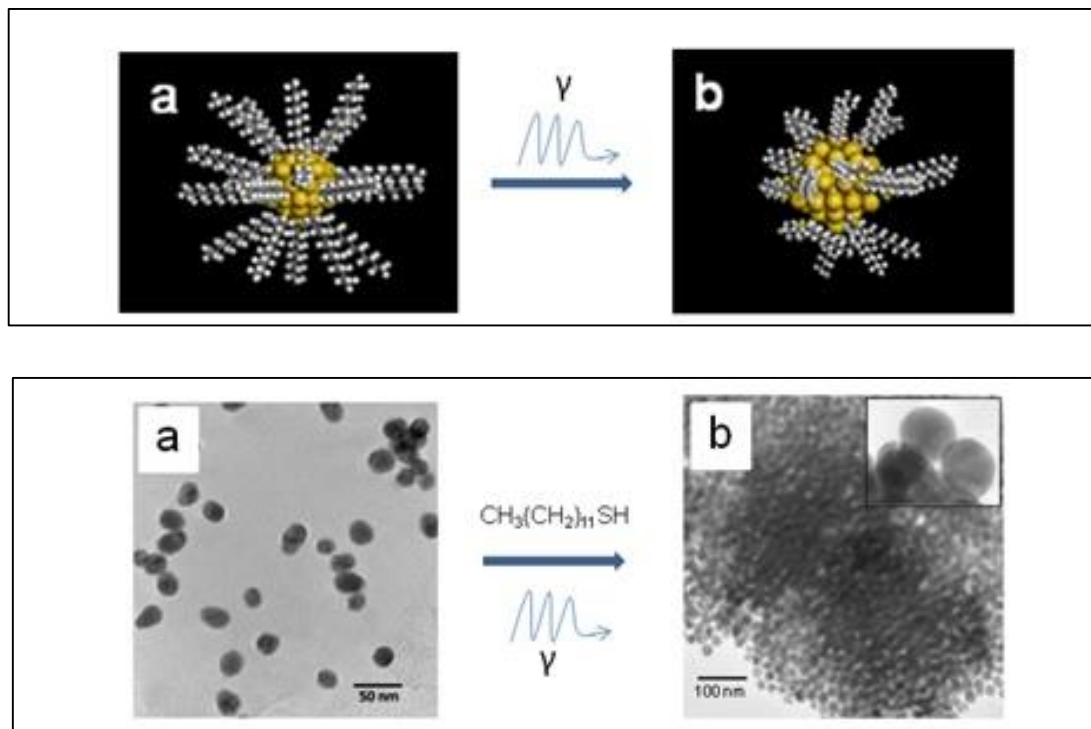


Figura 2: Arriba: Nanopartícula icosaédrica de oro estabilizada con 1-dodecanotiol, antes(a) y después(b) de ser sometida a rayos gamma. Abajo: NPs de oro estabilizadas con citrato (a); y con 1-dodecanotiol y sometidas a rayos gamma (b).<sup>12</sup>

Los estudios científicos en el tema han tenido un incremento en los últimos 40 años debido no solo a que la tecnología que se ha desarrollado ha permitido que se sinteticen y se estudien con mayor facilidad, sino debido a las

propiedades (tabla 1) y ventajas que tiene un material nanocomposito respecto a las de un compósito el cual tiene todos sus elementos en escala macroscopica.<sup>13-15</sup>

La principal ventaja de los materiales nanocompositos es la posibilidad de obtener propiedades similares a las de un compósito con una cantidad mucho menor del material reforzante; además de la posibilidad de desarrollar materiales multifuncionales, es decir, que poseen varias características específicas que se buscan obtener o mejorar.<sup>16-18</sup>

**Tabla 1: Ejemplos de aplicaciones comunes de los nanocompositos.**

Nanocompositos	Aplicaciones
Si-SiO <sub>2</sub>	Aumento en la conductividad térmica. <sup>19</sup>
Fe <sub>86</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>6</sub> Cu <sub>1</sub> , (Fe <sub>100-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>73,5</sub> Si <sub>13,5</sub> B <sub>9</sub> Nb <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub>	Aumento de resistencia térmica en aplicaciones magneticas. <sup>20</sup>
TiN, SiN, AlN, BN	Recubrimientos con alta dureza. <sup>21</sup>
Ag, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , CdSe	Fotocatálisis y actividad antibacterial <sup>22-24</sup>

Dentro de las propiedades, cuyas aplicaciones tiene un gran uso en la actualidad, con relevancia científica y que son objeto de estudio en el presente trabajo son: el magnetismo (tabla 2) y la luminiscencia (tabla 3); dichas propiedades se observaron en materiales nanocompositos basados en NPs de ferritas dispersas en una matriz de un polímero conjugado.

**Tabla 2: Ejemplos de aplicaciones magnéticas modernas.**

Aplicaciones modernas del magnetismo.
Transformadores. <sup>25</sup>
Servomotores. <sup>25</sup>
Dispositivos de almacenamiento de memoria (disco de estado sólido). <sup>26</sup>
Aplicaciones para tratamientos médicos. <sup>27</sup>

Tabla 3: Ejemplos de aplicaciones de los materiales que presentan fluorescencia.

Aplicaciones de los materiales fluorescentes.
Visualización y obtención de imágenes médicas, por ejemplo coronarias. <sup>28</sup>
Obtención de imágenes y cuantificación no invasivas de especies tóxicas. <sup>29</sup>
Cuantificación de especies químicas y análisis químicos. <sup>30</sup>

Dichas propiedades son actualmente de gran relevancia en el desarrollo de diversidad de campos, desde aplicaciones sencillas a algunas más especializadas; especialmente en aplicaciones médicas y electrónicas.

# Capítulo 1: Antecedentes.

## 1.1 Introducción.

En las últimas décadas, una parte de la ciencia se ha estado enfocando en la nanotecnología ya que está, poco a poco, se ha comenzado a ver involucrada en todos los ámbitos de la vida, desde los empaquetados de comida con NPs bactericidas<sup>31</sup> hasta tratamientos contra el cáncer por medio de NPs magnéticas<sup>32-34</sup>, estas tecnologías basadas en nanomateriales son cada vez más comunes, no solo en ciencia básica, sino también en ciencia aplicada, haciendo que estos nanocompositos lleguen a todas las personas de una manera o de otra (véase la figura 3).

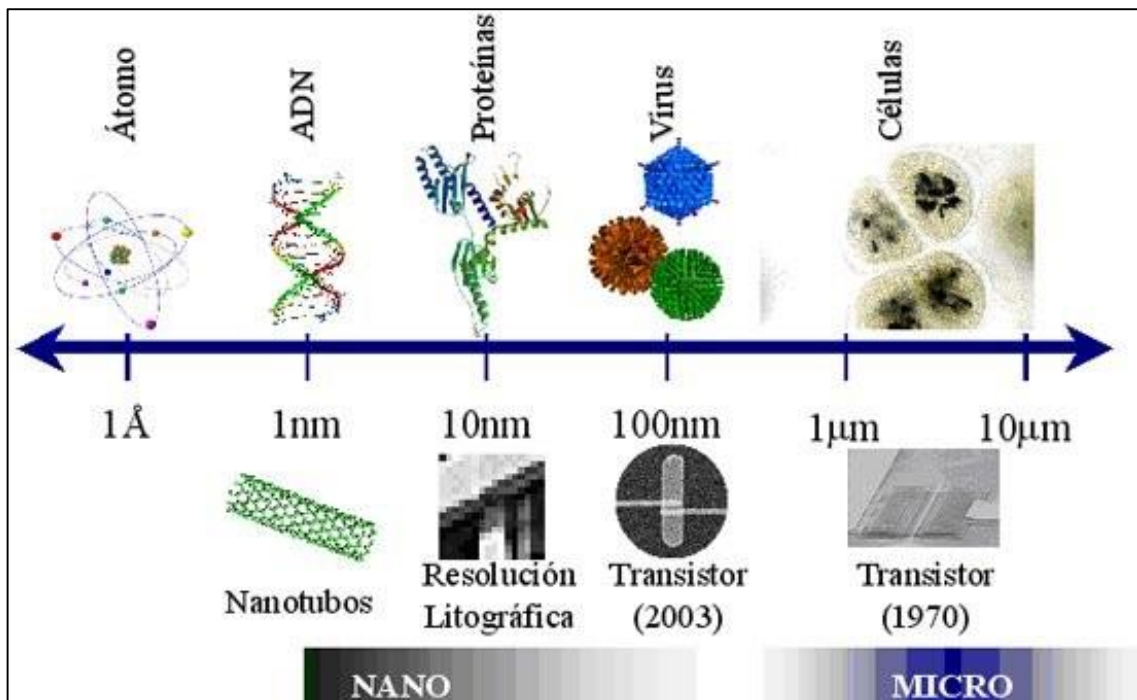


Figura 3: Escala desde micrómetros hasta angstroms, con algunos ejemplos.<sup>35</sup>

Dichos nanomateriales son denominados así por sus dimensiones, las cuales tienden a ser menores a 100 nm en alguna de sus dimensiones en la mayoría de los casos, mientras que también se denomina así al material de dimensiones nanométricas que presenta un cambio en sus propiedades respecto a las propiedades que el material tiene cuando se encuentra en bulto. Además, estas propiedades también se ven afectadas por la morfología que presentan las NPs, algunos ejemplos de esto se ilustran en la figura 4.

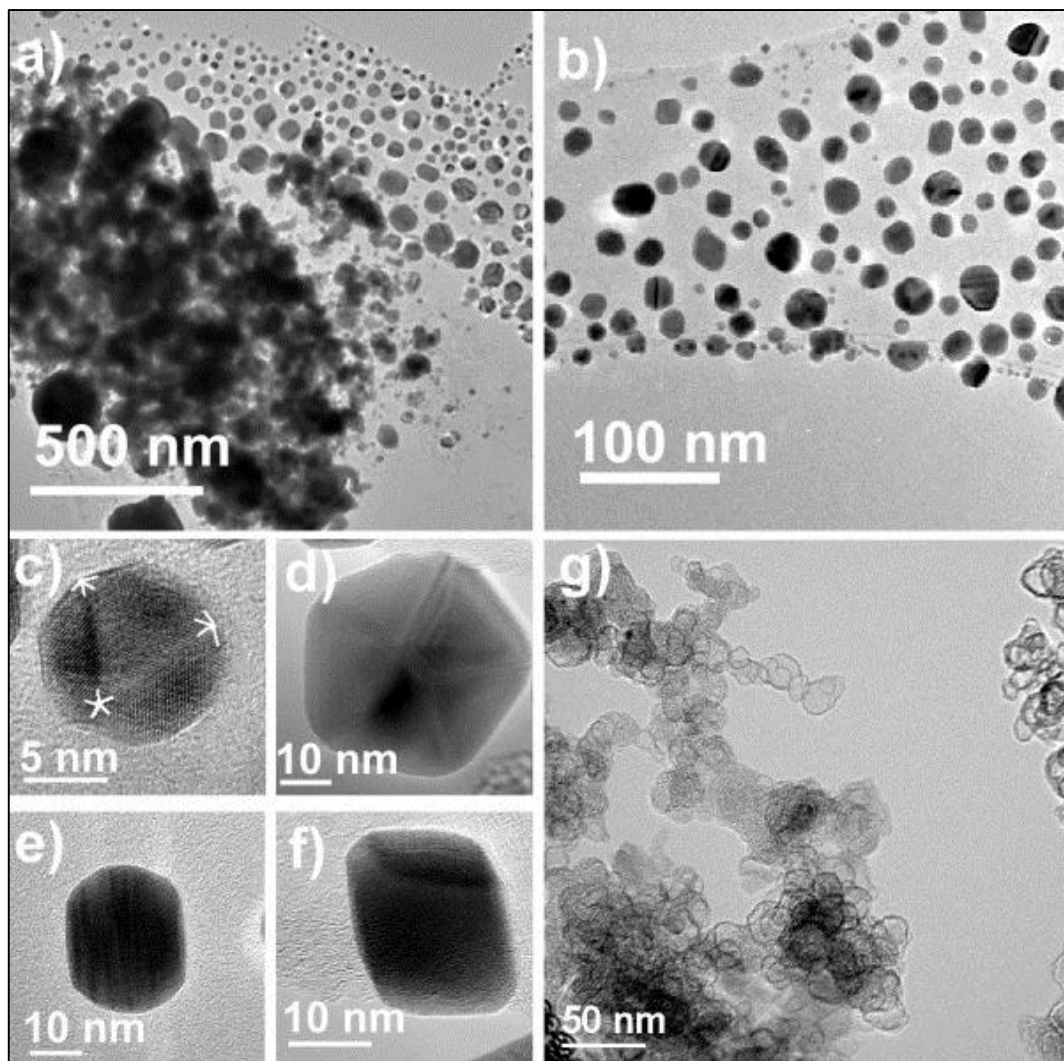


Figura 4: NPs de plata con diversas morfologías: c) dodecaedros, d) decaedros, e) cuasi-esféricas, d) trapezoidales.<sup>36</sup>



A continuación, se establecerán algunos fundamentos y una revisión al estado del arte respecto a los temas y trabajos que deben tenerse en cuenta para el estudio que se presenta en este trabajo, como son: la clasificación del fenómeno del magnetismo y sus propiedades, así como el fenómeno de la fluorescencia; los polímeros conjugados y su interacción con las NPs magnéticas.

## 1.2 Fluorescencia.

La luminiscencia es la emisión de fotones con una longitud de onda dentro del espectro visible (véase la figura 5), que un cuerpo excitado, electrónicamente produce al regresar sus electrones a su estado basal; dicho efecto se denomina de manera diversa en función a la fuente de energía que excite a dicho cuerpo (véase la figura 6).

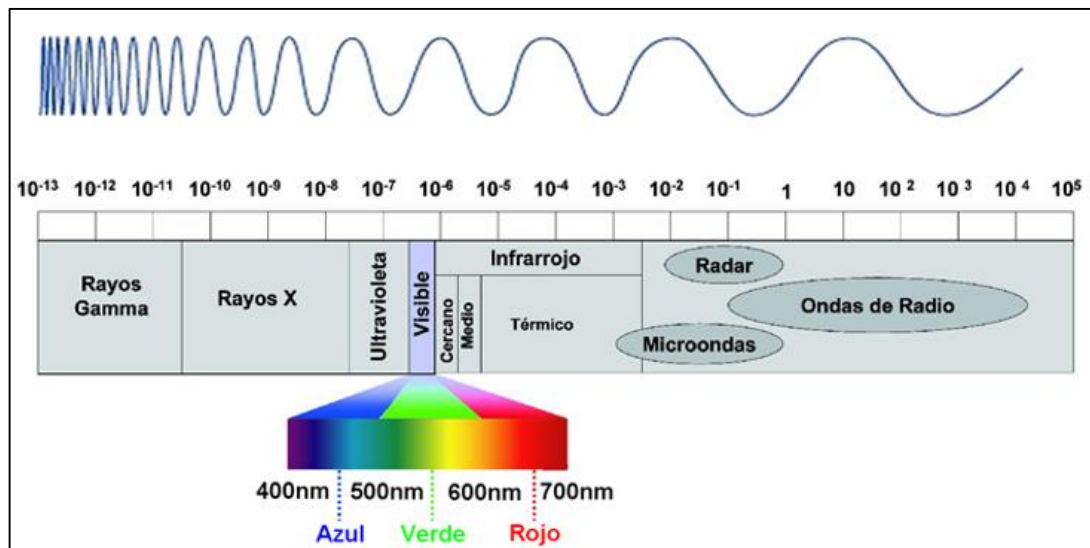


Figura 5: Espectro electromagnético.<sup>37</sup>



En el caso donde la energía para excitar a los electrones se obtenga debido a la absorción de fotones de mayor energía se le denomina de la siguiente manera:

- ❖ Fosforescencia: Cuando el tiempo en el que los fotones son emitidos es mayor a  $10^{-6}$ s.
- ❖ Fluorescencia: Cuando el tiempo en el que los fotones son emitidos se encuentra en el intervalo de  $10^{-10} - 10^{-7}$ s.<sup>38</sup>

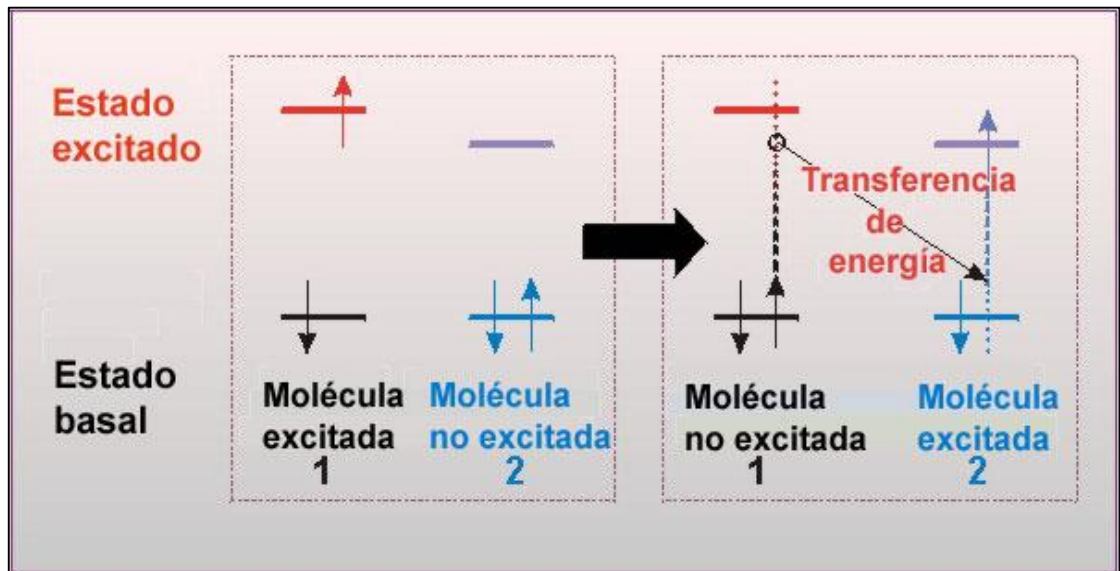


Figura 6: Electrón excitado y vía de pérdida de energía mediante liberación de fotones.<sup>39</sup>

Donde los fotones emitidos por el material son de una longitud de onda mayor y por consiguiente de menor energía, que los fotones que originalmente fueron absorbidos por el material.

La fluorescencia se presenta cuando un electrón en un estado basal absorbe energía de un fotón y es excitado a uno de mayor energía, un estado singulete, posteriormente se presenta una pérdida de energía por diferentes medios, por lo general vibración y liberación de calor, y finalmente dicho electrón regresa a su estado basal liberando energía en forma de fotones de menor energía; dicho proceso difiere de la fosforescencia en que esta última libera energía de forma

paulatina debido a que sus procesos de relajación internos tienen una duración más prolongada y a la formación de un estado triplete en lugar de uno singulete (véase la figura 7).<sup>40</sup>

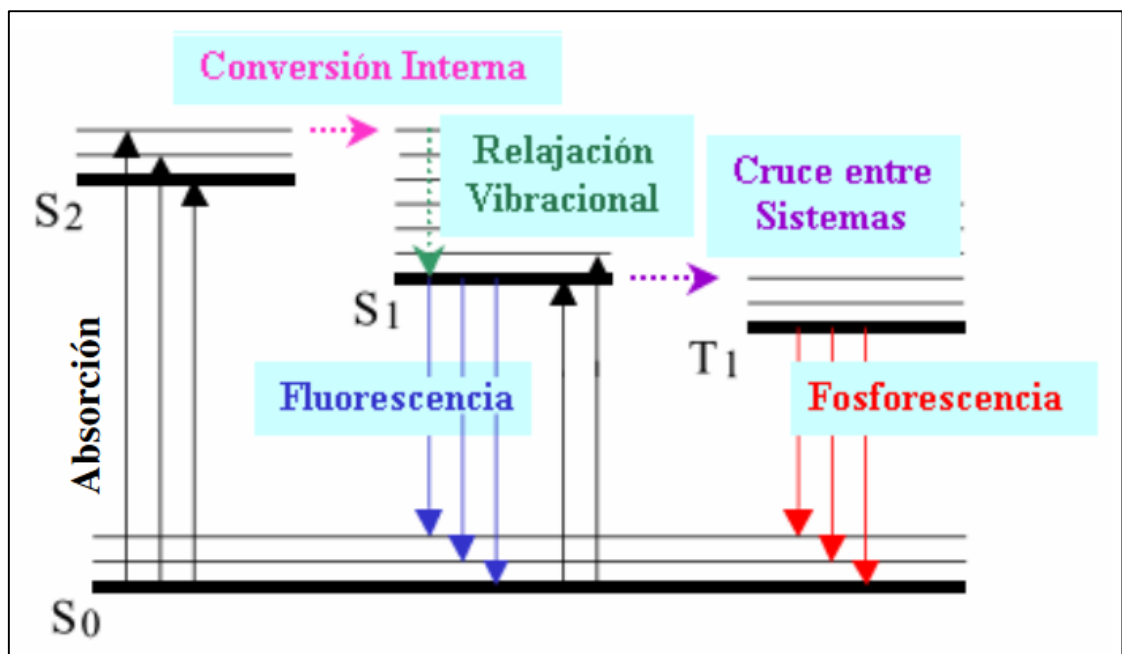


Figura 7: Diagrama de Jablonski que representa la absorción de energía y la liberación de fotones en forma de fluorescencia y fosforescencia.<sup>41</sup>

Entre los materiales que presentan luminiscencia se encuentra una gran variedad de elementos y compuestos que presentan fluorescencia (fluorita, calcita, algunos minerales y piedras preciosas), pero un caso de particular interés son los polímeros conjugados, los cuales, dependiendo de la longitud de conjugación que posean en su estructura, será la intensidad en la que podrá absorber y emitir fotones.

## 1.3 Polímeros conjugados.

### 1.3.1 Introducción.

Los polímeros conjugados son aquellas macromoléculas que tienen una cadena principal que presenta enlaces alternados  $\pi$  y  $\sigma$   $-\text{[C=C-C=C]}-x$ , estos polímeros han captado la atención de los científicos por sus interesantes propiedades semiconductoras y luminiscentes.<sup>42</sup>

Dichos polímeros al tener estos enlaces alternados permiten que se presente un solapamiento orbital que hace que los electrones en estos orbitales puedan moverse fácilmente a través de toda la cadena conjugada en los enlaces  $\pi$ , ya que dichos enlaces se ubican muy cerca unos de otros, a este efecto se le conoce como resonancia<sup>43</sup>, debido a lo cual los orbitales moleculares<sup>44</sup> permiten que la energía de la banda prohibida disminuya conforme se incrementa la cantidad de unidades repetitivas conjugadas<sup>45</sup>. Uno de los ejemplos más sencillos que se pueden observar son las moléculas aromáticas, en la cual se considera que los electrones en los orbitales  $\pi$  se encuentran deslocalizados, y se mueven a través del solapamiento de estos orbitales, siendo compartidos por toda la molécula (véase la figura 8).

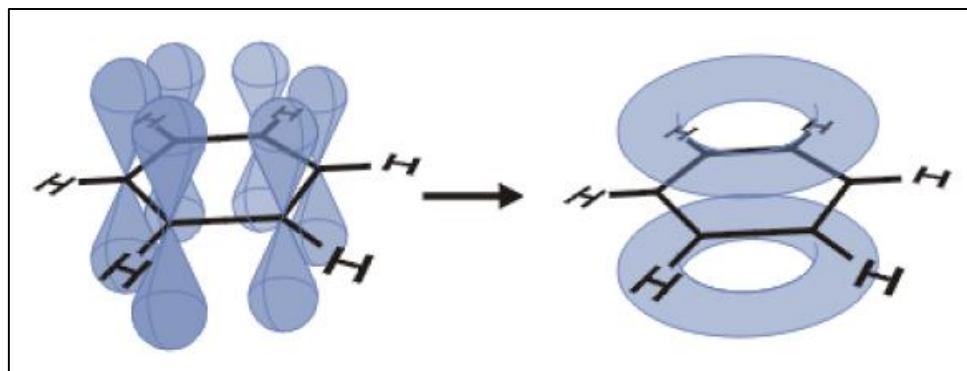


Figura 8: Representación de los orbitales pi (izquierda) y el modelo de resonancia (derecha).<sup>46</sup>

Estos polímeros han demostrado tener una resonancia mayor conforme aumenta la longitud de la cadena conjugada de la molécula<sup>47</sup>, brindando mayor estabilidad, además de obtener una mejoría en sus propiedades ópticas y eléctricas, llegando a considerarse estos polímeros como semiconductores cuando no están dopados e incluso conductores al presentarse dopados<sup>48</sup>, además de presentar propiedades que otros polímeros no poseen como la fluorescencia, mayor rigidez, etc.; uno de los ejemplos más comúnmente nombrado es el poliacetileno<sup>49-53</sup>(véase la figura 9).

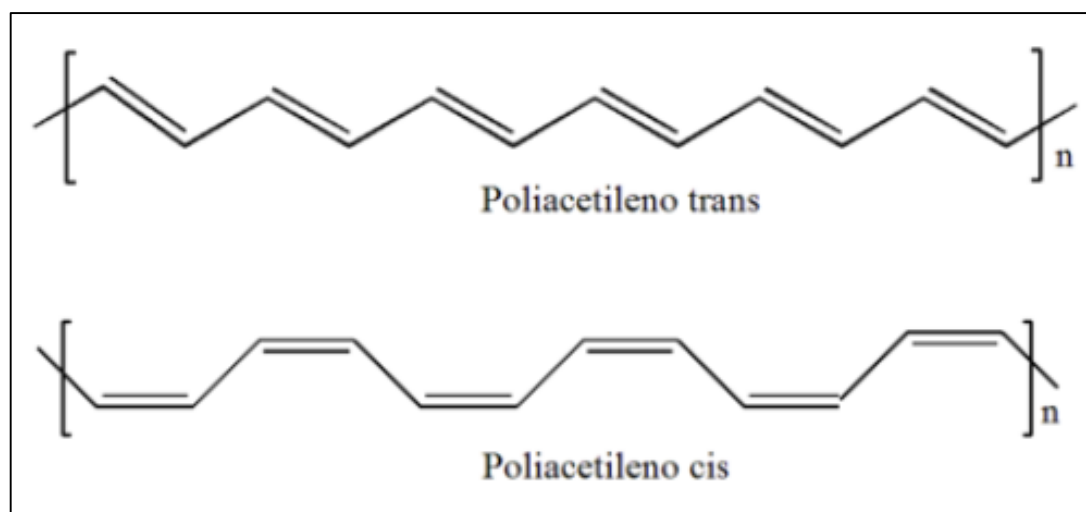


Figura 9: Estructura del poliacetileno en su conformación cis y trans.<sup>54</sup>

### 1.3.2 Propiedades.

Debido a la constante deslocalización de los electrones que se encuentran moviéndose a través de los orbitales  $\pi$ , estos polímeros tienen interesantes propiedades, de las cuales algunas son listadas a continuación, en la tabla 4.

Tabla 4: Propiedades generales de los polímeros conjugados.

Propiedades de los polímeros conjugados.
Bajo peso.
Bajo costo.
Son solubles en solventes comunes.
Dependiendo del largo de su conjugación pueden ser excelentes semiconductores y conductores. <sup>49,55</sup>
Debido a su solubilidad pueden utilizarse en diferentes procesos como impresión, recubrimiento, etc. <sup>56,57</sup>
Pueden ser dopados para mejorar sus propiedades eléctricas. <sup>58</sup>
Poseen fluorescencia. <sup>59</sup>

Dichas propiedades los hacen excelentes materiales para una amplia variedad de aplicaciones y, a su vez, su relativamente fácil producción hace que sean de interés científico, médico e industrial.

### 1.3.3 Síntesis.

Los polímeros conjugados pueden obtenerse mediante diferentes reacciones químicas, dependiendo del tipo de molécula que se quiera obtener, sin embargo, para el caso de este trabajo se estará utilizando la condensación aldólica vía enolato (véase la figura 10), debido a que permite obtener polímeros conjugados que tengan una buena respuesta fluorescente, además de que es una de las reacciones químicas más importantes que ha sido llevada inclusive a niveles industriales para la obtención de aldehídos insaturados.<sup>60</sup>

La condensación aldólica ocurre cuando hay presentes hidrógenos  $\alpha$  de las cetonas y moléculas con cargas positivas como aldehídos u otras cetonas, esta reacción puede suceder por medio de 2 vías: enol (medio ácido) y enolato (medio básico).

Para la condensación aldólica vía enolato, el mecanismo se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. El medio básico causa una desprotonación en el carbono alfa generando un enolato estabilizado por resonancia.
2. Posteriormente hay un ataque nucleófilo del enolato sobre el carbonilo.
3. Sucede una protonación, tomando el oxígeno un hidrogeno del medio.
4. Sucede la deshidratación del aldol y se forma un doble enlace.
5. Si la temperatura es mayor a 5°C el aldol perderá agua y se formará un  $\alpha,\beta$ -insaturado.

Si se tienen hidrógenos vecinos al doble enlace, la reacción podrá continuar favoreciendo la polimerización.

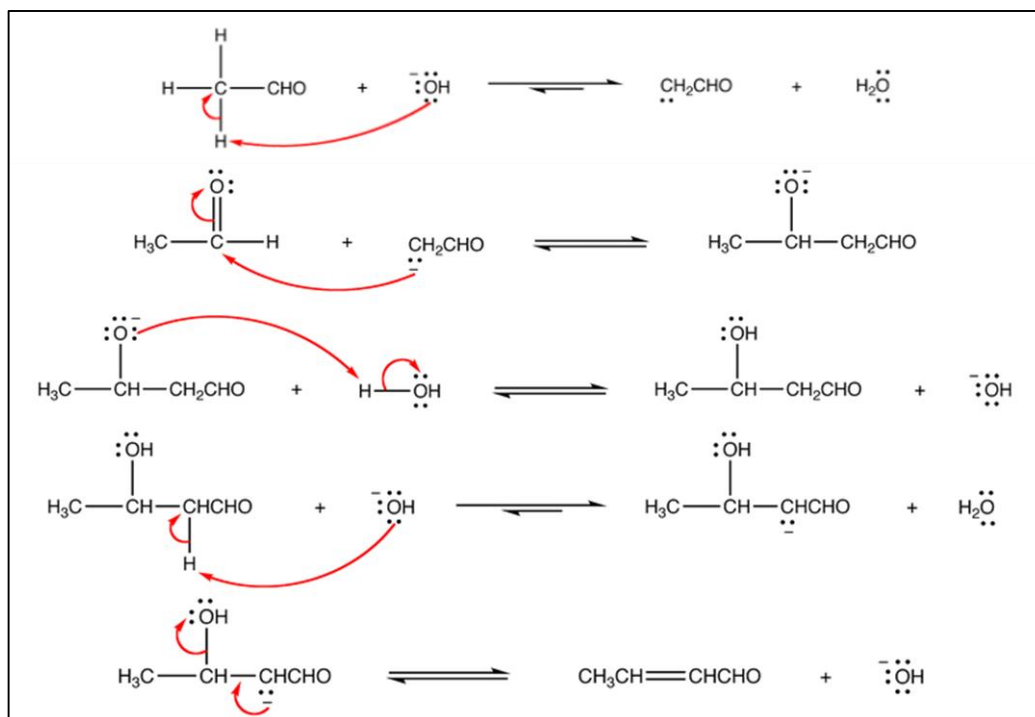


Figura 10: Mecanismo de reacción aldólica vía enolato.<sup>61</sup>

El resultado de la condensación aldólica permite obtener polímeros que tengan conjugación a lo largo de su cadena principal y se ha observado, además, que poseen interesantes características luminiscentes (véanse las figuras 11 y 12).

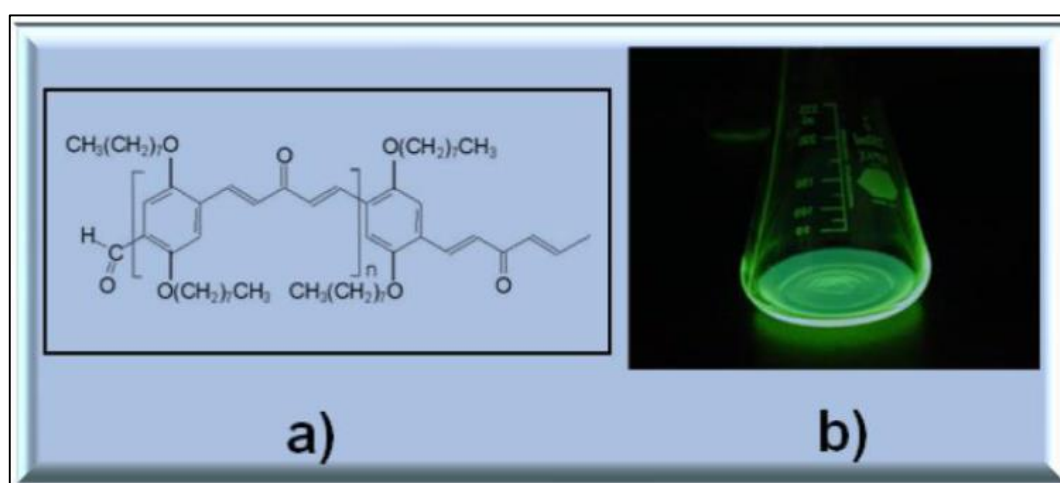


Figura 11: Oligómero producto de la condensación aldólica; a) Estructura: 2,5-bis-(octiloxi)tereftaldehído; b) Oligómero bajo luz UV de 350nm.<sup>62</sup>

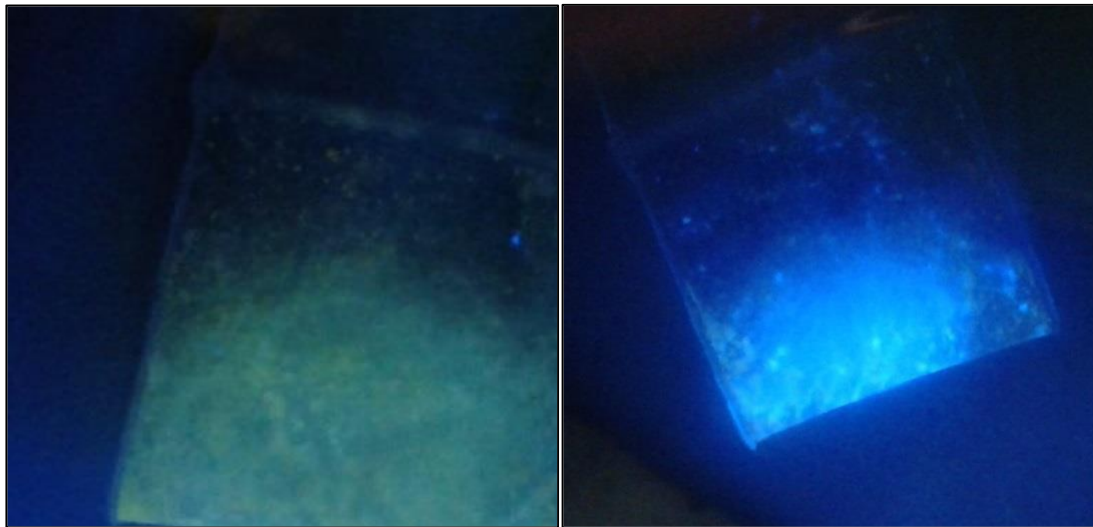


Figura 12: Tereftaldehido-butanota-terefteldehido, producto de la condensación aldólica. Izquierda como se obtuvo, derecha modificado con peróxido de metil etil cetona; ambos bajo luz UV de 350nm.<sup>60</sup>

Estos oligómeros y polímeros conjugados poseen interesantes propiedades opto-eléctricas, por lo que se han realizado investigaciones para su uso en celdas solares<sup>63,64</sup> y para modular el ancho de la banda prohibida en semiconductores en escalas nanométricas<sup>65</sup>, entre otras.

#### 1.4 Magnetismo.

El fenómeno del magnetismo es considerado como la fuerza de atracción que un campo o un cuerpo ejercen sobre otro cuerpo, pero dicha interacción que existe con los cuerpos se debe principalmente al comportamiento presente en los momentos magnéticos internos, causados en general por los movimientos de rotación y translación de electrones no apareados presentes en los orbitales moleculares de mayor energía en ciertos elementos, de los materiales con los que los cuerpos están constituidos (véase la figura 13).<sup>66</sup>



El comportamiento de los momentos magnéticos presentes en los materiales se clasificará como magnetismo individual o magnetismo colectivo, dependiendo de si sus momentos magnéticos interactúan entre sí, y estos a su vez se clasificarán según su respuesta al ser sometidos a un campo magnético externo (véase la tabla 5).

**Tabla 5: Distintas respuestas magnéticas que pueden presentar los materiales en escala macroscópica.**

Magnetismo individual	Magnetismo colectivo
Paramagnetismo.	Ferrimagnetismo.
Diamagnetismo.	Ferromagnetismo.
	Antiferromagnetismo.

Este comportamiento magnético de los materiales se ve afectado por la composición del material, su estructura y su tamaño; así como la intensidad del campo magnético y la temperatura bajo la que se están observando.

Para el caso de interés en este trabajo se estará considerando los siguientes efectos magnéticos<sup>67,68</sup>:

➤ **Paramagnetismo:**

Este fenómeno es el que presenta un material que posee momentos magnéticos permanentes, los cuales están ordenados dentro del cuerpo de manera aleatoria, lo que causa que su momento magnético neto es cero; pero al aplicar un campo magnético estos momentos se reorientarán paralelamente en la dirección de dicho campo, permitiendo obtener una magnetización mientras el campo continúe aplicado sobre el cuerpo.

Al ser retirado el campo magnético los momentos magnéticos se reorientarán de nuevo para regresar a tener un momento magnético neto fuera del cuerpo igual a cero (véase la figura 14).

Cuando los momentos paramagnéticos están fuertemente acoplados entre si estos interactuaran unos con otros dando como resultado ferrimagnetismo o ferromagnetismo.

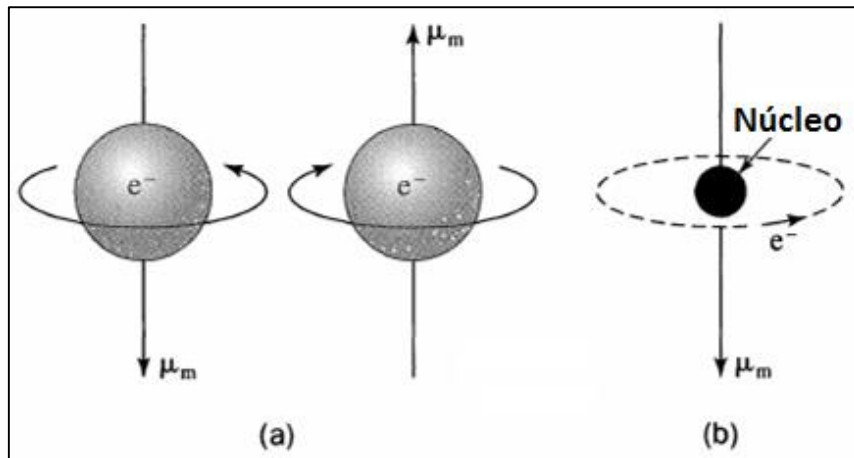


Figura 13: El momento magnético es generado por el movimiento de los electrones presentes en los átomos, considerando que un espín solo puede tener un valor positivo o negativo.<sup>66</sup>

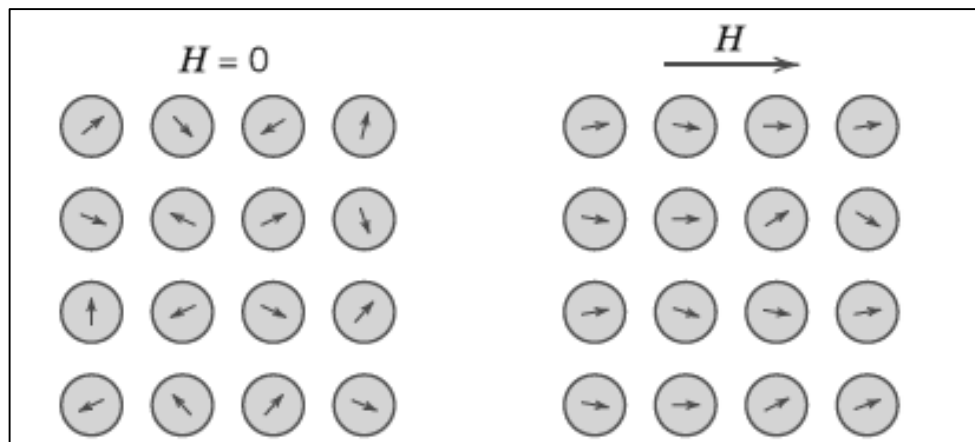


Figura 14: Comportamiento de los momentos magnéticos de un material diamagnético (izquierda) y su respuesta al estar afectados por un campo magnético H.<sup>68</sup>

➤ Ferrimagnetismo:

Se presenta cuando aparecen dos orientaciones de momentos magnéticos que se encuentran orientados en una dirección, una parte que se orienta en un sentido y la otra se orienta en el sentido opuesto, de esta manera se cancela parte o toda la magnetización, pero al estar distribuidos aleatoriamente por lo general siguen permaneciendo cierta magnetización, los materiales que presentan ferrimagnetismo proceden generalmente de ferritas (véase la figura 15).

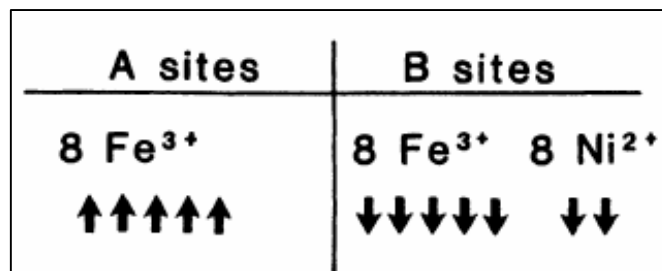


Figura 15: Distribución de momentos magnéticos para una espinela inversa NiO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde se aprecia como los momentos del Fe en los sitios A y B se cancelan y solo quedan los del níquel como valor neto.<sup>67</sup>

Al igual que el ferromagnetismo, el ferrimagnetismo presenta magnetizaciones permanentes y de saturación, pero de intensidades menores a las presentes en los materiales ferromagnéticos.

➤ Superparamagnetismo:

Los cuerpos magnéticos poseen zonas donde sus momentos magnéticos se encuentran ordenados en una sola dirección, de manera paralela y con una fuerte interacción entre ellos, estas zonas son conocidas como dominios magnéticos, dichos dominios magnéticos están separados por una frontera magnetostática (véase la figura 16)<sup>69</sup>, pero al disminuir el tamaño del cristal estos dominios magnéticos pierden la capacidad de formarse (por debajo de un

radio crítico), teniendo la estructura un solo dominio, a esto se le denomina monodominio.<sup>70</sup>

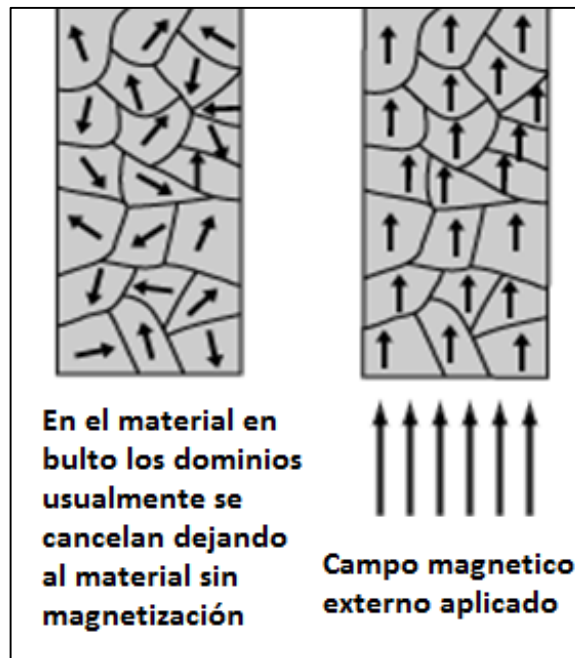


Figura 16: Representación de los dominios magnéticos de un material paramagnético, en ausencia (izquierda) y bajo el efecto de un campo magnético (derecha).<sup>69</sup>

Al ser el tamaño del cristal una limitante para la organización de los momentos magnéticos en dominios magnéticos en NPs, los monodominios se comportan colectivamente como un solo momento magnético, debido a esto se incrementa su coercitividad, ya que su interacción con los demás monodominios se verá limitada y depende de la distancia entre partículas.<sup>71</sup>

El superparamagnetismo tiende a aparecer en NPs de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, cuyo diámetro es lo suficientemente pequeño y presentan una coercitividad cercana a cero. Esto ocurre por debajo de entre 3 nm a 50 nm aproximadamente, dependiendo del material del que esté estudiando; y aun estando por debajo de la temperatura de Curie.

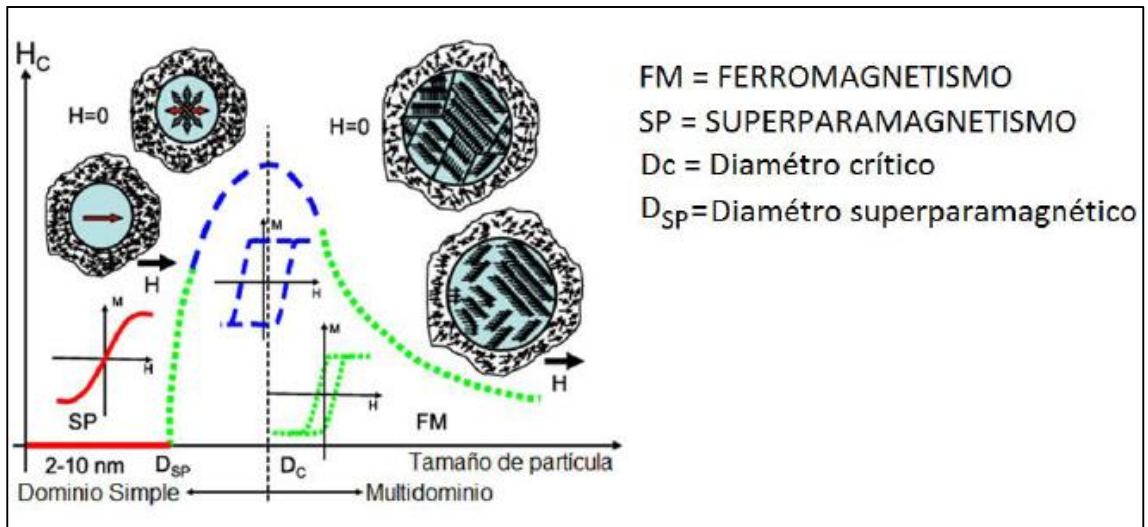


Figura 17: Representación gráfica de la coercitividad en función del tamaño de partícula, a temperatura constante.<sup>72</sup>

En este estado, la temperatura causa que se presenten saltos en los momentos magnéticos por debajo del tiempo de relajación de Néel, esto provoca que al ser medida la magnetización de las NPs esta parece ser cero y al ser medidas bajo un campo magnético su comportamiento aparenta ser paramagnético, pero con una susceptibilidad mayor.<sup>73</sup>

En la figura 18, se aprecia el comportamiento superparamagnético de NPs recubiertas de oro obtenidas por Mikhaylova y colaboradores<sup>74</sup>, se observa que estas partículas presentan una baja coercitividad, aun a una temperatura de 300 K, con magnetización de saturación de 18 emu/g.

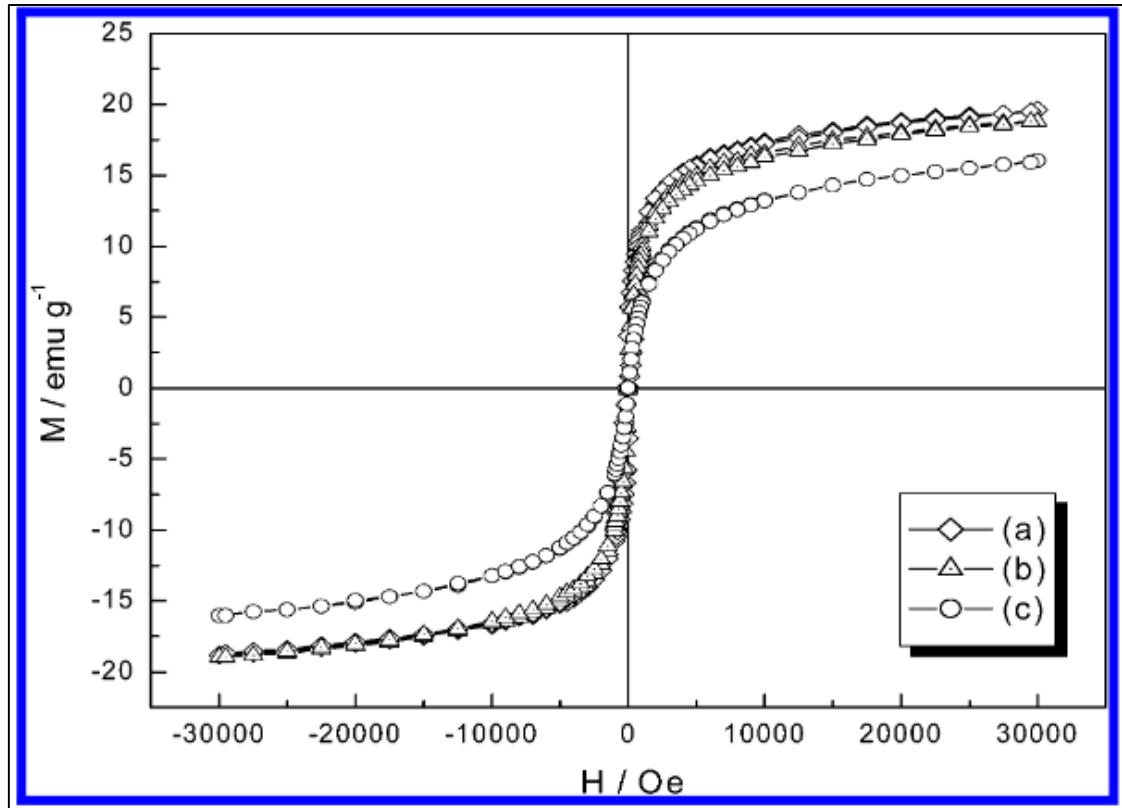


Figura 18: Grafica de magnetización contra campo magnético de NPs de óxido de hierro superparamagnéticas, recubiertas por oro: a) 5 K, b) 100 K y c) 300 K.<sup>74</sup>

## 1.5 Nanopartículas magnéticas.

### 1.5.1 Introducción.

Desde el descubrimiento de los nanomateriales en las últimas décadas se han producido muchos esfuerzos e interés por obtener materiales en la escala nanométrica en general. Sin embargo, para el caso de estudio de este trabajo se hablará principalmente de las NPs teniendo propiedades especiales y diferente comportamiento al presentado por el material en bulto, ya que el tamaño influye de manera significativa el comportamiento fisicoquímico de las partículas, con interesantes propiedades ópticas, magnéticas y químicas; entre otras.

El enfoque principal es la interacción y cambio en propiedades que presentará el polímero Tereftaldehido-Undecanona-Tereftaldehido (TUT) al dispersarle partículas de tres tipos de ferritas:

- Ferrita de hierro  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ , también conocida como magnetita (FeSMON, por las siglas en ingles de NPs de óxidos metálicos de hierro).
- Ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CoSMON, por las siglas en ingles de NPs de óxidos metálicos de cobalto).
- Ferrita de manganeso  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (MnSMON, por las siglas en ingles de NPs de óxidos metálicos de manganeso).

Dichas ferritas en escala macroscópica tienen propiedades ferrimagneticas, pero las NPs de estos materiales son capaces de presentar un comportamiento superparamagnético, dependiendo del tamaño de partícula que se estudie.

### 1.5.2 Propiedades.

Las NPs que se desarrollaron en el presente trabajo son la magnetita, la ferrita de cobalto y la ferrita de manganeso, las cuales presentan una estructura de espinela inversa, que contiene un metal divalente y uno trivalente (véase la figura 17); dependiendo del tamaño de la partícula obtenida, esta estructura tendrá un comportamiento ferrimagnético, y al ser lo suficientemente pequeñas presentaran un comportamiento superparamagnético debido al confinamiento de los momentos magnéticos en monodominios dentro del material .

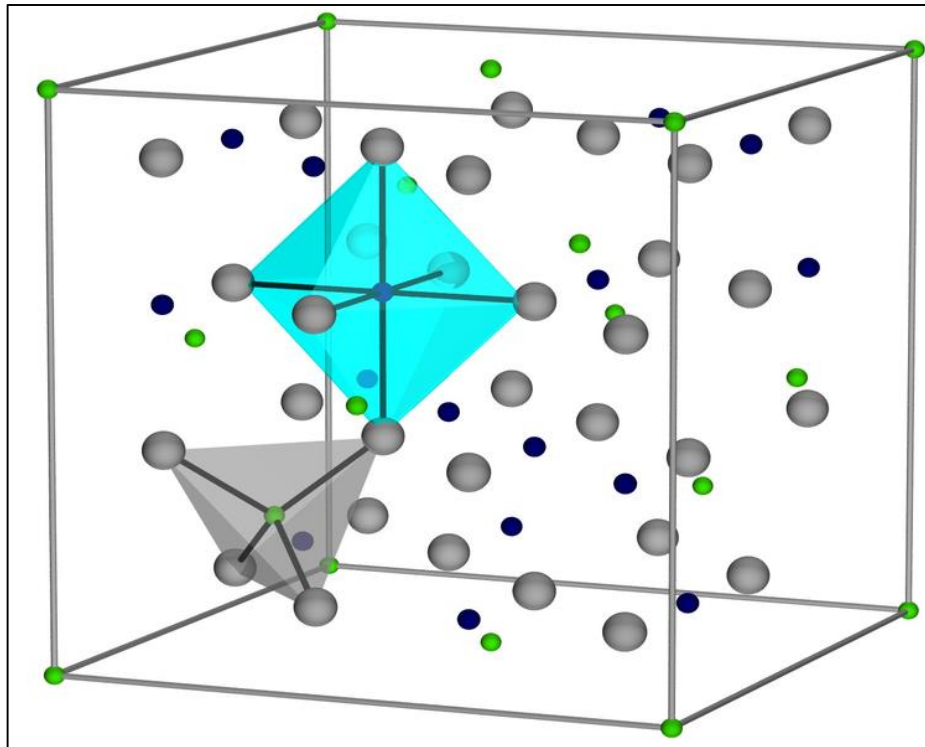


Figura 19: Estructura de espinela inversa: los puntos grises representan oxígeno, los verdes son Fe<sup>2+</sup>, los azules representan al Fe<sup>3+</sup>. Se puede apreciar 2 octaedros uno con centro en un Fe<sup>3+</sup> (octaedro azul), y uno con centro en un Fe<sup>2+</sup> (octaedro gris).<sup>75</sup>

En esta estructura de espinela inversa la mitad de los cationes Fe<sup>3+</sup> se encuentran en sitios tetraédricos y la otra mitad de los Fe<sup>3+</sup> junto con los Fe<sup>2+</sup> ocupan los sitios octaédricos.

Lo anterior en el caso de la magnetita, para el caso de las ferritas de cobalto y manganeso, en la estructura de espinela inversa se estaría sustituyendo el catión Fe<sup>2+</sup> por Co<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup>, respectivamente.<sup>7,76,77</sup>

Además de presentar un monodominio, otros efectos del tamaño de las NPs incluyen un aumento en la dependencia de fenómenos, en la superficie de las mismas, sobre sus propiedades magnéticas debido al incremento de superficie respecto a partículas de mayor tamaño. También puede observarse una mayor sensibilidad a la temperatura debido a que hay menor restricción por la ausencia de dominios magnéticos mayores con los cuales se puede interactuar.



### 1.5.3 Aplicaciones de las nanopartículas magnéticas.

La magnetita pertenece al grupo de las ferritas con espinela inversa con fórmula  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ . Este material ha sido ampliamente estudiado<sup>77,78</sup> y posee una cantidad importante de aplicaciones, las cuales se enlistan a continuación.

**Tabla 6: Aplicaciones generales de las NPs.**

Aplicaciones de la NPs magnéticas.
Pigmentos sintéticos de pinturas, por su resistencia a ácidos y bases. <sup>77</sup>
Hipertermia. <sup>79,80</sup>
Radioterapia. <sup>81,82</sup>
Contraste de imágenes de resonancia magnético nuclear. <sup>83–85</sup>
Entrega de medicamentos. <sup>86,87</sup>
Almacenamiento de datos y energía. <sup>88</sup>

Sus propiedades varían según sea el procedimiento de síntesis empleado, y dichas propiedades se pueden controlar hasta cierto punto, dependiendo del método de síntesis seleccionado, ya sea para obtener NPs<sup>89,90</sup>, NPs funcionalizadas, aglomerados de NPs, o sistemas de un núcleo de NPs recubierto por una coraza de un polímero u otro material.<sup>16,33,91–96</sup>

En general dichos procesos de síntesis son reproducibles con buenos resultados, por lo que se debe emplear el que propicie las propiedades específicas que se deseen obtener en el material.

### 1.5.4 Principales vías de síntesis para nanopartículas.

Hay actualmente dos enfoques generales para poder obtener NPs de un material en específico, siendo estos nombrados dependiendo de la manera en que se pueden obtener las NPs.

Tenemos primero al “top-down”, denominado así al proceso de obtener NPs desde material en bulto, esto por medio generalmente de procesos mecánicos, por ejemplo, la molienda, micro-cortes, entre otros.

Esta manera de obtener las partículas causa que las superficies del material tengan imperfecciones, así como esfuerzos internos dentro del material, debido al rompimiento y dislocación de las estructuras, lo que puede causar variaciones importantes en las propiedades físicas y químicas.

Debido a esto, este tipo de procedimiento no permite que exista una homogeneidad en las propiedades que se obtienen en el material resultante.

Adicional al método anterior tenemos su contraparte, el proceso denominado “bottom-up” que contrario al anterior, es un crecimiento de una partícula a partir de un precursor ubicado en un medio líquido, donde se precipita una fase sólida, sobre la cual se controlan diversos factores, como la concentración, el pH, la temperatura y el tiempo; para poder modular el tamaño de la partícula y la forma que se obtiene (véase la figura 20).<sup>92,97-99</sup>

El proceso de “bottom-up” permite obtener un tamaño determinado, así como homogeneidad en las propiedades que se obtienen en el producto.

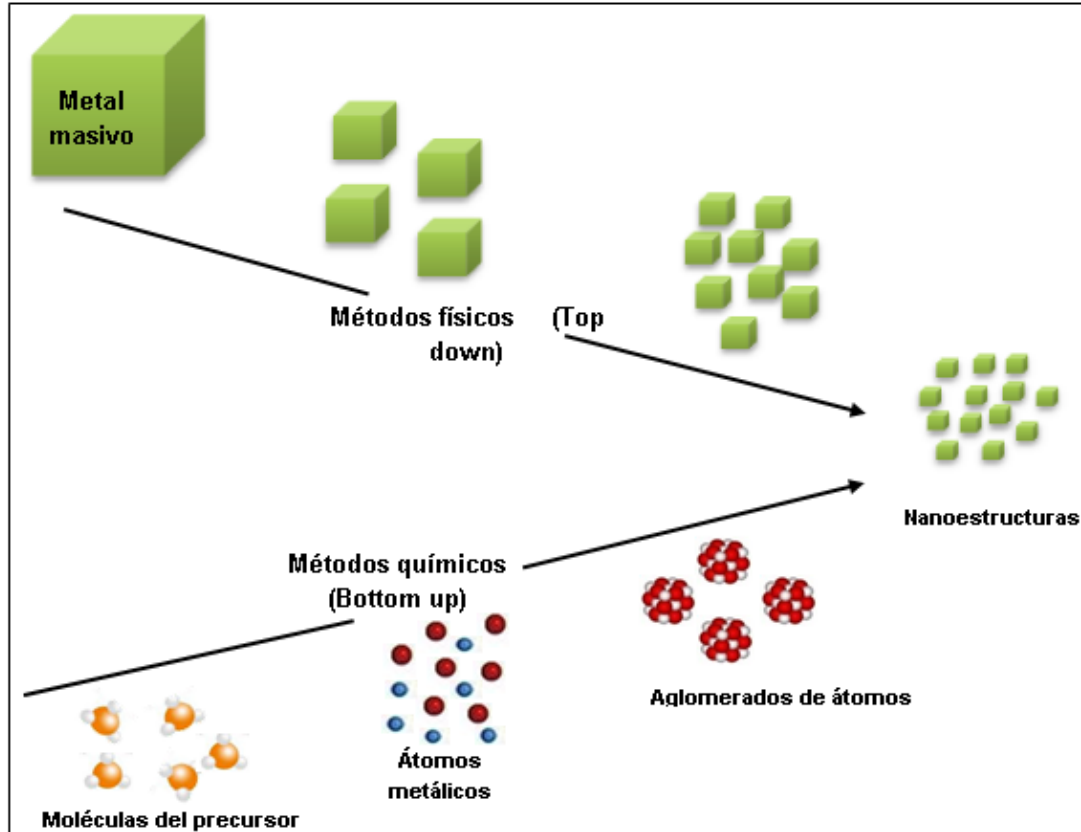


Figura 20: Vía para la obtención de NPs, desde material en bulto o desde precursores.<sup>100</sup>

Debido a lo anterior, se utilizó en este trabajo un enfoque “bottom-up” para la obtención de las NPs, a continuación, se describen algunos de los métodos comunes que se usan en este tipo síntesis, por lo general los métodos de síntesis pueden al mismo tiempo obtener NPs y al mismo tiempo otorgarles una protección contra la oxidación y facilita su dispersión en distintos solventes.

Ejemplos de lo anterior se evidenciarán en las siguientes rutas de síntesis, la microemulsión, la cual requiere de un surfactante para limitar el crecimiento y la precipitación química, la cual no requiere un surfactante, por lo que depende de diferentes condiciones para la obtención de las NPs.

➤ Microemulsión.

En la síntesis por microemulsión se utilizan micelas para delimitar el tamaño de crecimiento de las partículas, utilizando dos líquidos inmiscibles, donde alguno de los líquidos se estabiliza por una película de surfactante en la separación de fases, como se ve en la figura 21.

De la misma manera, las micelas delimitan la nucleación y el crecimiento de partículas, lo que permite controlar el tamaño que se desea obtener controlando la concentración, el pH, etc.

Una de las desventajas es la gran cantidad de disolvente necesaria para su aplicación a escalas mayores.

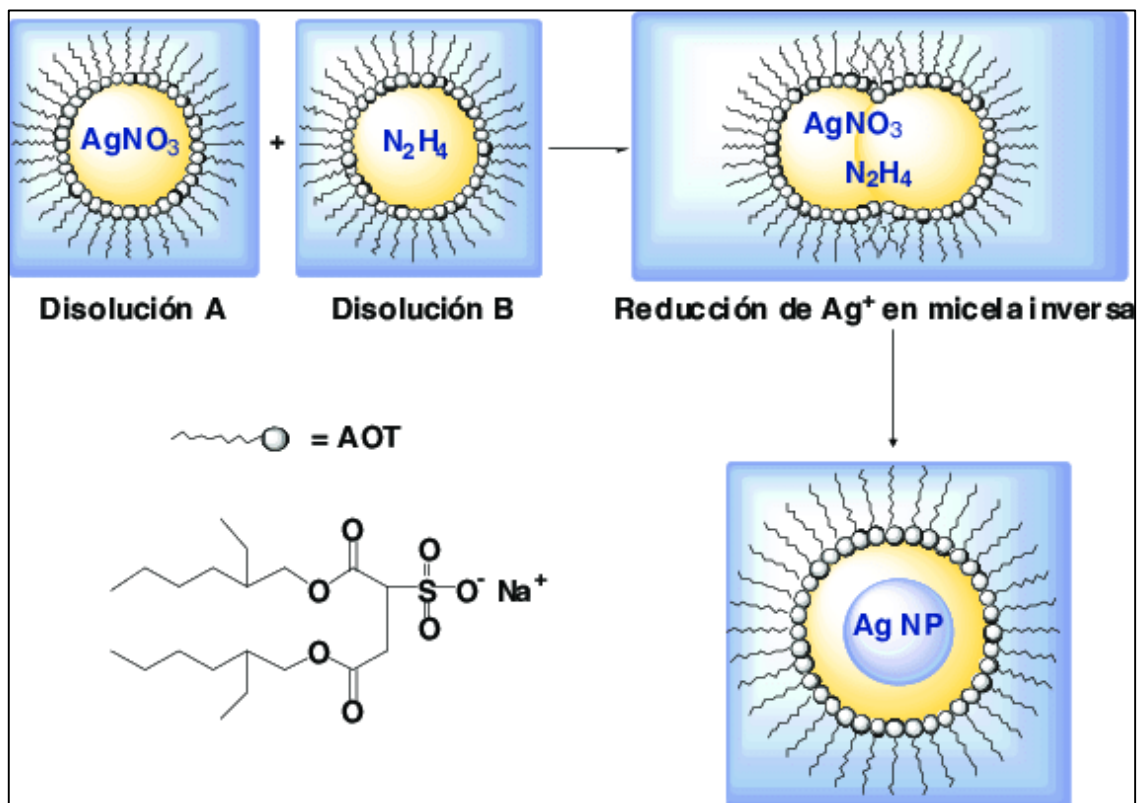


Figura 21: Síntesis de NPs de plata empleando micelas inversas de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (AOT) formadas en una mezcla dodecano/agua.<sup>101</sup>

Esta técnica se ha usado para preparar diversos tipos de NPs magnéticas: magnetita<sup>94,102,103</sup>, ferrita de cobalto<sup>104-106</sup> y ferrita de manganeso<sup>96,107</sup>; pero la forma y tamaño de las partículas presentan un rango considerable de variación.

➤ Co-precipitación química

El método de co-precipitación es un método de síntesis fácil de realizar, consiste en mezclar las sales de los precursores en una disolución acuosa para posteriormente agregarle una base que hará que comiencen a precipitar los cationes presentes en la disolución (véase la figura 22).

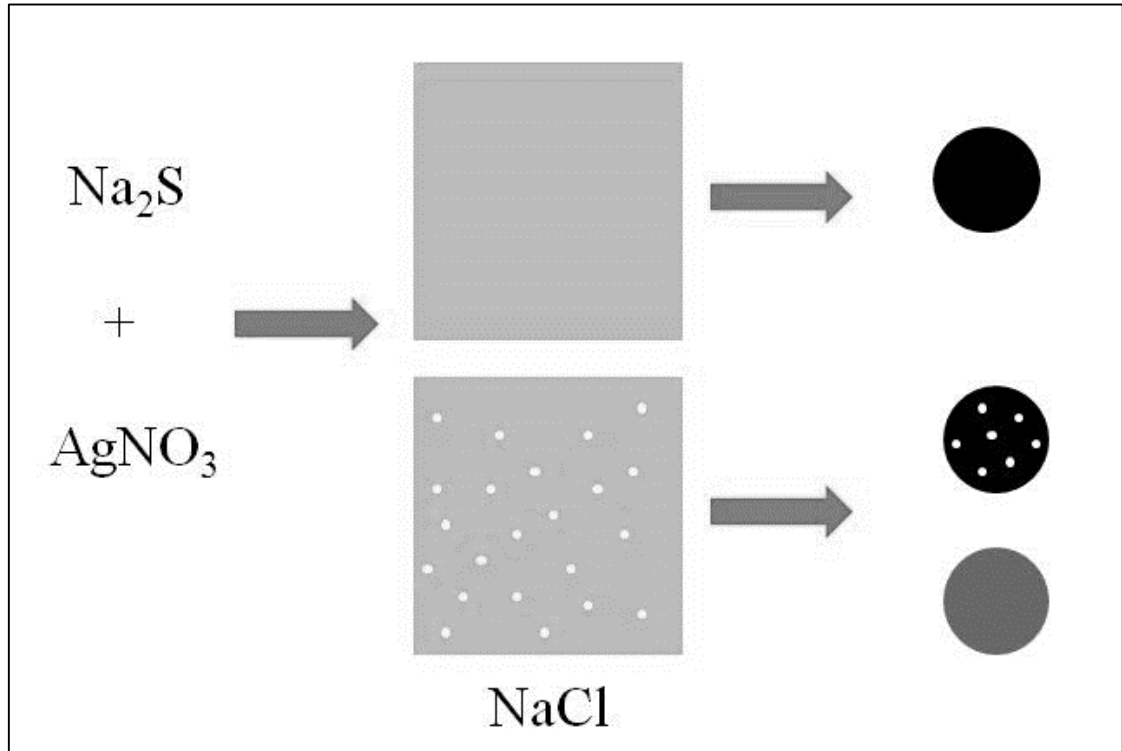


Figura 22: Mecanismo de co-precipitación: Al añadir nitrato de plata y sulfuro de sodio a agua, se precipitaría sulfuro de plata (círculo negro); al tenerse presente cloruro de sodio disuelto en el agua, al agregar el sulfuro de sodio, la sal precipitará con el sulfuro de plata.<sup>108</sup>

## 1.6 Nanocompositos de nanopartículas magnéticas y polímeros conjugados.

Estos compósitos se estudian debido a sus interesantes propiedades que son el resultado de las propiedades inherentes de sus materiales precursores siendo estos las NPs (aportando magnetismo), como de los polímeros conjugados que actúan como matriz (aportando fotoluminiscencia y conductividad).

Los materiales que tienen estas propiedades en específico se han buscado obtener debido a la utilidad que pueden presentar en diversas disciplinas científicas, entre ellas la biología y la medicina, ya que estos materiales pueden ser utilizados, por ejemplo, en un importante rango de técnicas tanto *in vitro* como *in vivo*.<sup>18,109,110</sup>

Entre estas aplicaciones podemos destacar la imagen por resonancia magnético nuclear, así como la microscopia de fluorescencia.<sup>111-113</sup> Además de tener la posibilidad de ser usados para crear sistemas de entrega de medicamentos<sup>114-116</sup> y como agentes multimodales para el tratamiento de cáncer, y otras enfermedades usando sus propiedades fotodinámicas<sup>117-119</sup> y de hipertermia.<sup>32,120,121</sup>

A pesar de las interesantes aplicaciones para las cuales puede ser de gran utilidad estas propiedades en un material, hay algunos problemas que se presentan al momento de ser sintetizados, siendo el principal de estos la atenuación de la intensidad luminiscente del cromóforo de los polímeros ya que esto significa una drástica disminución en una de las propiedades que se busca de estos materiales.

Esto sucede cuando existe un contacto directo del cromóforo con las NPs que poseen elementos metálicos en su estructura, por lo que se intenta evitar que se presente este fenómeno por diferentes medios.

Este proceso de atenuación está relacionado con la transferencia de energía y de electrones entre el cromóforo y las NPs.<sup>122-124</sup> Debido a lo cual se han buscado formas de proteger los cromóforos ya sea recubriendo las NPs

magnéticas con capas protectoras, como óxido de silicio (véase las figuras 23 y 24 ), creando NPs de polímeros conjugados o usando polímeros ramificados.<sup>125-128</sup>

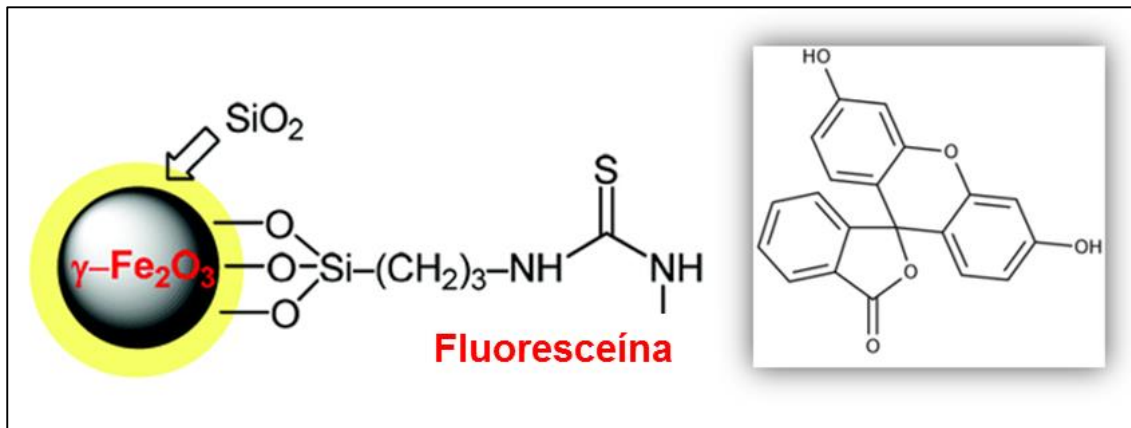


Figura 23: Izquierda: Partícula de hematita con un recubrimiento de óxido de silicio; derecha: molécula de fluoresceína.<sup>129</sup>

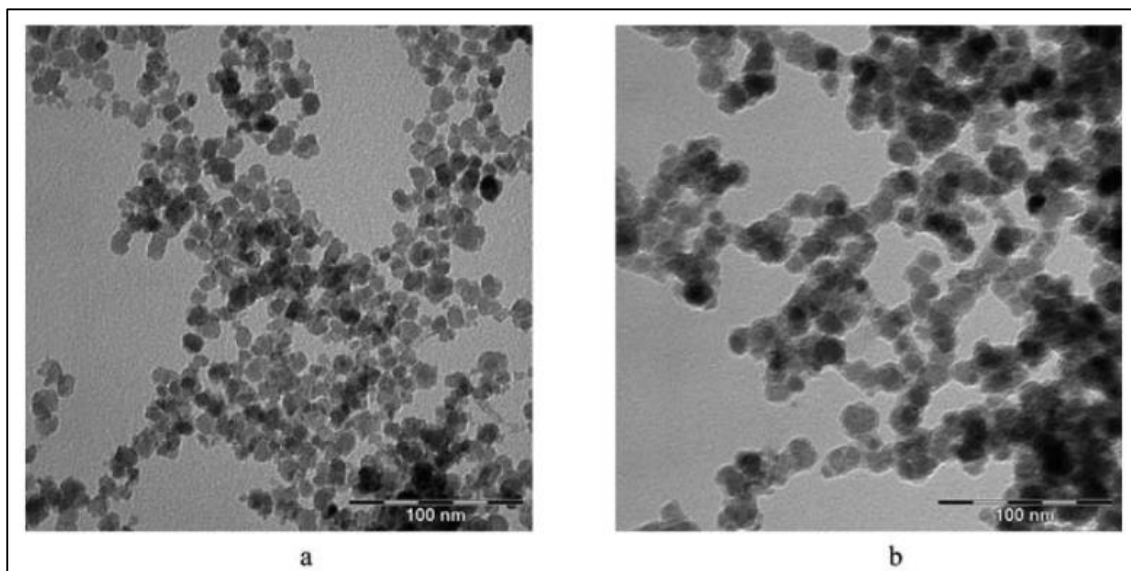


Figura 24: a) Partículas de hematita; b) partículas de hematita recubiertas por óxido de silicio, donde se aprecia el incremento en tamaño debido al recubrimiento.<sup>129</sup>

## 1.7 Motivación, hipótesis y objetivos.

### 1.7.1 Motivación.

El principal motivo de este trabajo es estudiar un material híbrido nuevo que presenta la posibilidad de obtener propiedades tanto magnéticas como fluorescentes, basado en un polímero sintetizado por condensación aldólica cuya cadena repetitiva consiste en tereftaldehido-undecanona-tereftaldehido (TUT), para que, con base a esto, se obtenga un nuevo material híbrido que presente dichas propiedades y que sea modulable para que, en un futuro, sea usado como base para desarrollar nuevas tecnologías que permitan mejorar la calidad de vida de las personas.

### 1.7.2 Hipótesis.

Los nanocompuestos, cuya matriz polimérica está basada en el polímero conjugado obtenido por medio de la condensación aldólica (TUT) y NPs de óxidos metálicos de espinela inversa (SMON, por sus siglas en inglés), pueden presentar una variación en sus propiedades magnéticas y ópticas, las cuales se pueden modular controlando el contenido de NPs en el nanocomposito.

### 1.7.3 Objetivos.

Objetivo General:

- ❖ Obtener y estudiar los materiales nanocompositos bifuncionales capaces de tener respuesta magnética y luminiscente a partir de NPs magnéticas y el polímero TUT.

Objetivos específicos:



- ❖ Sintetizar el TUT.
- ❖ Estudiar los espectros de infrarrojo del TUT, para confirmar la estructura del polímero.
- ❖ Obtener el valor de la banda prohibida óptica del TUT.
- ❖ Cuantificar el desplazamiento de Stokes que presenta el TUT por medio de espectroscopia de fluorescencia.
- ❖ Establecer el comportamiento magnético que presenta el TUT.
- ❖ Observar mediante microscopia la morfología que toma el TUT.
- ❖ Sintetizar los nanocompuestos de TUT-SMON.
- ❖ Evaluar los espectros de infrarrojo de los nanocompositos para establecer en qué grado interactúan el TUT con las NPs que se obtiene en los compósitos.
- ❖ Obtener el valor de la banda prohibida óptica de los nanocompositos.
- ❖ Establecer una relación entre el cambio la energía de banda prohibida y la cantidad de NPs en los compuestos.
- ❖ Obtener los espectros de excitación y emisión de los compósitos para poder compararlos con aquellos que se obtienen del TUT.
- ❖ Cuantificar el desplazamiento de Stokes de los nanocompositos por medio de espectroscopia de fluorescencia.

- ❖ Establecer una relación entre el desplazamiento de Stokes y el contenido de NPs dentro de los nanocompositos.
- ❖ Comparar las propiedades magnéticas de los compósitos con respecto a los de las NPs de ferrita.
- ❖ Obtener imágenes de TEM para observar el comportamiento de las NPs dentro del polímero a diferentes concentraciones.

## Capítulo 2: Metodología experimental.

### 2.1 Introducción.

En el presente capítulo se describirán primeramente los materiales usados, así como algunas de sus propiedades. Además, se enlistará la metodología de la reacción por condensación aldólica que se siguió para preparar el polímero Tereftaldehido-Undecanona-Tereftaldehido (TUT), así como las NPs de óxidos metálicos de espinela inversa (SMON, por sus siglas en inglés), obtenidas por el método de coprecipitación, que se utilizaron para sintetizar los nanocompositos que fueron objeto de estudio en este trabajo.

Siguiendo con la preparación de los materiales base, se establece el método para la preparación de los materiales nanocompositos.

Para finalizar el capítulo, se explicará la vía de preparación y el procedimiento para la caracterización de las muestras, así como los modos en los que la caracterización se llevó a cabo.

### 2.2 Materiales.

A continuación, se enlistan los materiales utilizados en el presente trabajo, así como algunas de sus propiedades:

- ❖ Agua desionizada 13 Mohms-cm
- ❖ Tereftaldehido 98% de Alfa Aesar
- ❖ 2-Undecanona 98% de Alfa Aesar
- ❖ Hidróxido de sodio (NaOH) de Jalmek
- ❖ Etanol

- ❖ Tetrahidrofurano (THF) de Alfa Aesar
- ❖ Hidróxido de amonio de ACS
- ❖ Cloroformo de Mtedia
- ❖ Cloruro de hierro (II) o cloruro ferroso de ACS
- ❖ Cloruro de hierro (III) o cloruro férrico de ACS
- ❖ Cloruro de cobalto (II) de ACS
- ❖ Cloruro de manganeso (II) de ACS

Tabla 7: Propiedades generales de algunos de los materiales utilizados.

Nombre	Fórmula	P.M. (g/mol)	Punto de Ebullición (°C)	Punto de Fusión (°C)	Densidad (g/mL)
Tereftaldehido	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	134.13	245-248	114-116	1.381
Hidróxido de Sodio	NaOH	40	1390	318	2.1
2-undecanona	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170.296	228	11	0.825
Alcohol etílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07	78.4	-114	0.789
Tetrahidrofurano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.11	65.0-67.0	-108	0.889
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	119.38	61.2	-63.5	1.48
Cloruro de hierro (II)	FeCl <sub>2</sub> -4H <sub>2</sub> O	198.81	1.023	105	1.93
Cloruro de hierro (III)	FeCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O	270.3	280	37	1.82
Cloruro de cobalto (II)	CoCl <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O	237.93	1.049	86	1.924
Cloruro de manganeso (II)	MnCl <sub>2</sub> -4H <sub>2</sub> O	197.91	1.225	58	2.01

## 2.3 Metodología.

### 2.3.1 Síntesis del TUT.

La síntesis del polímero se realizó de acuerdo al siguiente protocolo, usando un matraz de 3 bocas y una plancha térmica (véase Fig. 28):

1. En un matraz de tres bocas se agrega 0.33 grs de hidróxido de sodio en 30 mL de etanol y se calienta hasta 70 °C, se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos y posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente.
2. Una vez fría la solución se agrega 1 gr de tereftaldehido.
3. Se prepara una solución de 1.531 mL de 2-undecanona con 6 mL de etanol.
4. La solución de undecanona-etanol, se vierte dentro del matraz lentamente.
5. Cuando se termina de incorporar la solución de undecanona, se calienta a 70 °C.
6. Al llegar a la temperatura indicada se procede a añadir una solución de 15 mL de ácido clorhídrico y agua, en una relación de 1:1 y se mantiene a 70 °C por 15 minutos.
7. Posteriormente se recupera el material sólido obtenido y se lava hasta obtener un pH neutro.

8. Para finalizar, el TUT se disuelve en cloroformo, se filtra y se deja secar a temperatura ambiente.

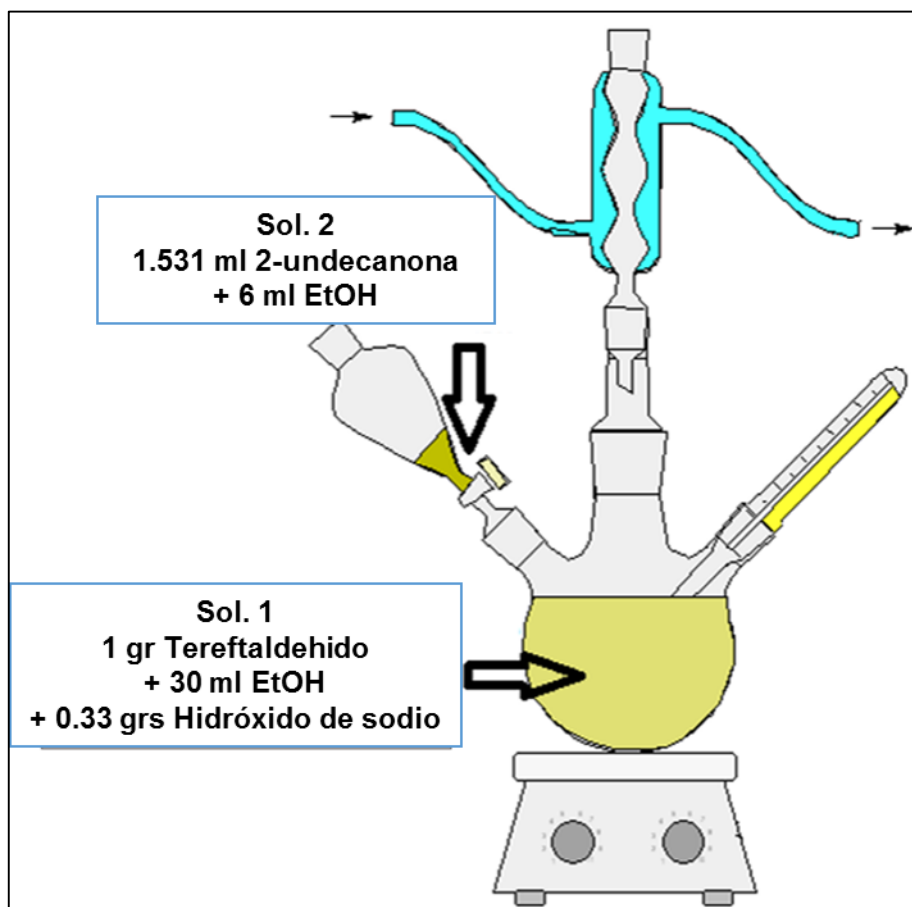


Figura 25: Esquema del reactor usado para la síntesis del TUT.

### 2.3.2 Síntesis de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Esta síntesis se llevó a cabo con variaciones de la síntesis realizada por Yazdani y colaboradores,<sup>130</sup> las sales precursoras fueron cloruro de hierro (II) tetra hidratado (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) y cloruro de hierro (III) hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), con las cuales se formaron 2 soluciones de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> 0.1 M,

respectivamente, también fue preparada una solución de NaOH 1 M; para todas se utilizó agua desionizada de 13 Mohms-cm.

Posteriormente se añadieron 50 mL de la solución de  $\text{Fe}^{3+}$  y 25 mL de la solución de  $\text{Fe}^{2+}$  a 350 mL de agua desionizada, todo realizado a temperatura ambiente, bajo atmosfera de nitrógeno y con una velocidad de agitación de 350 RPM; entonces se agregó 35 mL de la solución de NaOH y se mantuvo en agitación durante 5 minutos.

Posteriormente se lavó la muestra por medio de ultra centrifugación, hasta obtener un pH neutro y se secó por medio de liofilización.

### 2.3.3 Síntesis de nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Esta síntesis se llevó a cabo siguiendo la ruta de síntesis realizada por Stein y colaboradores,<sup>131</sup> las sales precursoras usadas fueron cloruro de cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro de hierro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), con las cuales se formaron 2 soluciones de  $\text{Co}^{2+}$  0.01 M y  $\text{Fe}^{3+}$  0.01 M, respectivamente, utilizando ácido clorhídrico como solvente, también fue preparada una solución de NaOH 4.8 M para precipitar las NPs; la cual se realizó con agua desionizada de 13 Mohms-cm.

Posteriormente 50 mL de la solución de  $\text{Fe}^{3+}$  y 25 mL de la solución de  $\text{Co}^{2+}$  fueron puestas en agitación por 20 minutos a 350 RPM, a 30 °C, luego se añadieron 50 mL de la solución de NaOH, previamente calentada a 30 °C y se mantuvo en agitación por 30 minutos más.

Posteriormente se lavó la muestra por medio de ultra centrifugación, hasta obtener un pH neutro y se secó por medio de liofilización.

#### 2.3.4 Síntesis de nanopartículas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Esta síntesis se llevó a cabo siguiendo la ruta reportada por Chinnasamy y colaboradores,<sup>132</sup> las sales precursoras usadas fueron cloruro de manganeso hexahidratado ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro de hierro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), con las cuales se formaron 2 soluciones de  $\text{Mn}^{2+}$  0.05 M y  $\text{Fe}^{3+}$  0.1 M, respectivamente, también fue preparada una solución de NaOH 2 M para causar la precipitación; para todas las disoluciones anteriores se utilizó agua desionizada de 13 Mohms-cm.

Posteriormente 50 mL de la solución de  $\text{Fe}^{3+}$  y 25 mL de la solución de  $\text{Mn}^{2+}$  fueron añadidas a 100 mL de la solución de NaOH a 98 °C en agitación por 2 horas a 350 RPM, a 30 °C.

Posteriormente se lavó la muestra por medio de ultra centrifugación, hasta obtener un pH neutro y se secó por medio de liofilización.

#### 2.3.5 Síntesis de los nanocompositos.

Los nanocompositos fueron sintetizados bajo el siguiente procedimiento para todas las muestras estudiadas:

A temperatura ambiente, 1 g de TUT se disolvió en 50 mL de cloroformo mediante agitación magnética, posteriormente se le añadió la cantidad indicada en la tabla 8 (donde se observa la denominación de las muestras así como la cantidad de SMON correspondiente a cada una), y se continuo en agitación por 10 minutos, luego la muestra fue puesta en sonicación por una hora, para dispersar las NPs en la solución, después se permitió que la muestra seque a temperatura ambiente por 72 horas, y posteriormente fue molida con un mortero de ágata, una vez hecho esto, se procedió a secar la muestra por medio de liofilización por 12 horas y finalmente se prepararon las muestras para cada uno los métodos de caracterización.



Tabla 8: Relación NPs/TUT de las muestras estudiadas

Muestra	Masa NPs (g)	Relación NPs/TUT
TUT	0	0
TUT:FeSMON 1:1	1	1
TUT:FeSMON 1:0.5	0.5	0.5
TUT:FeSMON 1:0.25	0.25	0.25
TUT:FeSMON 1:0.1	0.1	0.1
TUT:FeSMON 1:0.05	0.05	0.05
TUT:CoSMON 1:1	1	1
TUT:CoSMON 1:0.5	0.5	0.5
TUT:CoSMON 1:0.25	0.25	0.25
TUT:CoSMON 1:0.1	0.1	0.1
TUT:CoSMON 1:0.05	0.05	0.05
TUT:MnSMON 1:1	1	1
TUT:MnSMON 1:0.5	0.5	0.5
TUT:MnSMON 1:0.25	0.25	0.25
TUT:MnSMON 1:0.1	0.1	0.1
TUT:MnSMON 1:0.05	0.05	0.05

## 2.4. Técnicas de caracterización

Las diferentes muestras de TUT-SMON fueron caracterizadas empleando: Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopia de fluorescencia, magnetometría y microscopia electrónica de transmisión de barrido (STEM, por sus siglas en ingles).

### 2.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia de infrarrojo se realizó en un espectrómetro Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Scientific, en el intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Esta espectroscopia se realizó con el fin de poder observar las bandas de vibración de los enlaces presentes en el TUT e identificar las interacciones que se presentan entre el TUT y las NPs en los nanocompositos.

Las muestras analizadas mediante esta técnica fueron preparadas de la siguiente manera:

Las muestras, previamente molidas, fueron mezcladas con bromuro de potasio en un mortero de ágata, el polvo obtenido fue secado en una mufla a 50 °C por 24 horas, posteriormente se preparó una pastilla por medio de una prensa manual.

#### 2.4.2 Espectroscopia de UV-Visible

En este caso, la espectroscopia de UV-Vis fue realizada en un Espectrómetro de UV/VIS Lambda 35 de PerkinElmer.

Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata y se secaron por liofilización, posteriormente se procedió a dispersar el material en bolsas de polietileno, y se colocaron en el detector con la esfera de integración.

La caracterización UV-Vis se realizó con la finalidad de obtener los espectros de absorción de las distintas muestras sintetizadas para estudiar el comportamiento que se presenta al pasar de tener un polímero conjugado, el TUT, a tener un nanocomposito con SMON. Además de poder obtener mediante estos espectros, los anchos de banda prohibida ópticos de las muestras.

Los espectros resultantes de esta prueba fueron medidos en un intervalo de 200 nm a 900 nm.

### 2.4.3 Espectroscopia de Fluorescencia

Para la fluorimetría se utilizó un fluorómetro LS 55 de PerkinElmer.

La espectroscopia de fluorescencia se realizó para obtener los espectros de absorción y emisión del TUT y de los nanocompositos; además de poder establecer sus máximos y obtener su desplazamiento de Stokes.

La fluorimetría se realizó usando muestras en polvo, con una lente de cuarzo, los resultados fueron medidos en un intervalo de 200 nm a 900 nm.

### 2.4.4 Magnetometría

Las magnetometrías se llevaron a cabo en un Magnetómetro MPMS3 (Magnetic Properties Measure System) con un Evercool integrado Quantum Design.

Para la magnetometría, el material previamente seco y molido se introdujo en capsulas de polipropileno con un contenido de muestra en el intervalo de 3 mg a 6 mg de material por muestra.

Después fueron puestas en un porta-capsulas de latón, en el cual la capsula fue ajustada de manera manual (debido a que, aunque el magnetómetro tiene un modo automático para centrar, el tipo de muestra hace que su señal no sea suficientemente fuerte) de tal manera que el centro de la masa del material quedara lo más centrado posible.

Las condiciones generales de las muestras son las siguientes:

- ❖ Los rangos de temperatura fueron de 1.8 K a 300 K
- ❖ Los intervalos un campo aplicado de -70 kOe a 70 kOe.

Estas condiciones, siendo los intervalos de operación usados para el material, fueron ajustadas durante las mediciones dependiendo el comportamiento que

demonstraron las muestras conforme se realizaron cada una de las medidas magnéticas.

Las medidas magnéticas realizadas fueron las siguientes:

- ❖ Magnetización del material contra el campo aplicado (MvsH).
- ❖ Enfriamiento con campo (FC, por sus siglas en ingles) y Enfriamiento con campo cero (ZFC, por sus siglas en ingles); ambas a 100 Oe.
- ❖ Remanencia térmica (TRM).

Estas medidas fueron realizadas para evaluar el comportamiento magnético del TUT, así como de los nanocompositos, para obtener su magnetización de máxima (Mmax), magnetización remanente (Mr) y su coercitividad (Hc).

Lo anterior con el fin de establecer una relación entre el cambio en estas propiedades contra el contenido de SMON.

#### 2.4.5 Microscopio electrónico de transmisión

La microscopia electrónica de transmisión se realizó con un microscopio Titán de FEI, a un voltaje de 300 kV.

Estas microscopias se realizaron con el objetivo de observar la distribución del tamaño de partícula, estudiar la estructura cristalina de las muestras por medio de la dispersión de energía de rayos X, así como la morfología de las NPs, su interacción y su dispersión dentro del TUT.

Para todas las muestras la preparación fue: Primero en un vial de 1.5 mL se añadió una porción de la muestra que sería estudiada en etanol, luego, se dispersó la muestra por medio de sonicación durante un tiempo de 15 minutos, posteriormente se agregó una alícuota de esta dispersión a una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón y se dejó secar a temperatura ambiente durante 2 horas.

## Capítulo 3: Resultados y discusión

### 3.1 Introducción

En el presente capítulo se expondrán y discutirán los resultados obtenidos con base a la experimentación y caracterización del TUT, las FeSMON, las CoSMON y las MnSMON; revisando las propiedades que estos materiales presentan al ser sintetizados para posteriormente identificar las variaciones, en sus propiedades, presentadas al formar un nanocomposito, se tratará, de igual manera, de explicar las interacciones que suceden entre estos materiales y cuáles son las causas de estos cambios en sus propiedades.

Primeramente, se discutirán las propiedades generales del TUT, que fue sintetizado por condensación aldólica, comenzando con aquellas observables a simple vista y cuyas propiedades comparten con polímeros de similar estructura, y posteriormente se estarán estudiando las NPs y los nanocompositos.

Después se presentarán los resultados de la espectroscopia de infrarrojo estableciendo las vibraciones de sus enlaces, lo que permite en cierta medida corroborar la estructura del TUT, así como facilitar un punto de comparación entre sus enlaces existentes antes y después de sintetizar el nanocomposito, favoreciendo la discusión de las causas y efectos que se presentan al obtener este material híbrido.

Posteriormente se revisarán los resultados de la espectroscopia de UV-Vis, lo que permitirá obtener el valor de la banda prohibida óptica, permitiendo establecer la energía mínima necesaria para comenzar a promover electrones a orbitales desocupados de menor energía.

Luego se discutirán los resultados de la espectroscopia de fluorescencia, la cual permitirá definir los máximos de absorción y emisión para el TUT, así como el desplazamiento de Stokes.

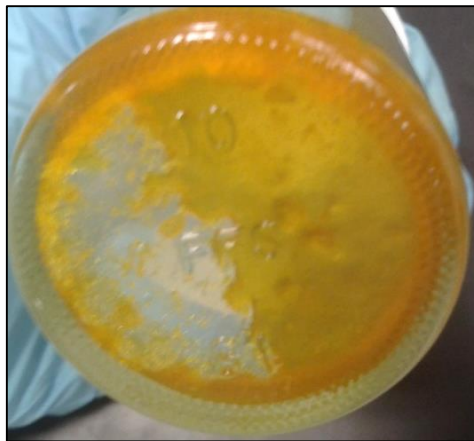
Se continuará después presentando los resultados de magnetometría para poder observar y definir el comportamiento magnético del TUT, obteniendo además un punto de comparación para estudiar los cambios observados en los nanocompositos.

Para finalizar de analizar el TUT se observarán imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de transmisión, para observar el comportamiento morfológico del polímero y revisar la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva.

### 3.1 Polímero TUT

#### 3.1.1 Introducción

Una de las cosas importantes a observar en los polímeros conjugados y de mayor relevancia para este trabajo son sus características ópticas, para este polímero en específico, su color es anaranjado al obtenerse en la síntesis, posterior al lavado y secado se encuentra entre un amarillo-anaranjado al encontrarse seco, en bulto, sin haberse molido (véase la figura 26).



**Figura 26:** TUT una vez que fue disuelto y filtrado, en solido presenta una apariencia anaranjada en las zonas donde se encuentra en bulto.

Una vez que se ha molido completamente el TUT presenta un color amarillo y una apariencia muy seca en comparación a su estado previo al molido, como puede observarse en la figura 27.



Figura 27: TUT posteriormente al molido, puede apreciarse que tiene un color amarillo claro.

Además de su apariencia en polvo, se puede observar que el TUT posee fluorescencia al encontrarse bajo una lámpara de UV-Vis a 325 nm, en la figura 28 puede observarse que el polímero emite luz en la longitud de alrededor de 550 nm, el cual corresponde al color verde y que tiene una menor energía que la que se le hace incidir, lo cual se esperaba de esta síntesis, con base a materiales con estructuras similares.<sup>62,133</sup>

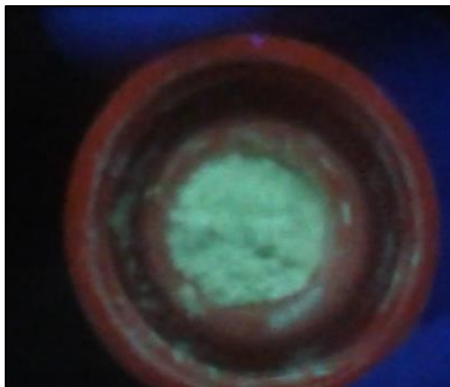


Figura 28: TUT en polvo bajo luz UV a 325 nm, se puede apreciar un brillo verde claro.

### 3.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

El resultado del análisis de la espectroscopia de FTIR del TUT se puede observar en la figura 29, en la cual podemos encontrar las siguientes bandas asociadas a la estructura, la cual se propone al final del análisis de esta espectroscopia con base a el método de síntesis y las bandas evidenciadas por este método de caracterización:

La banda A ubicada alrededor de  $3450\text{ cm}^{-1}$  está asociada generalmente a la humedad del ambiente absorbida por el bromuro de potasio.

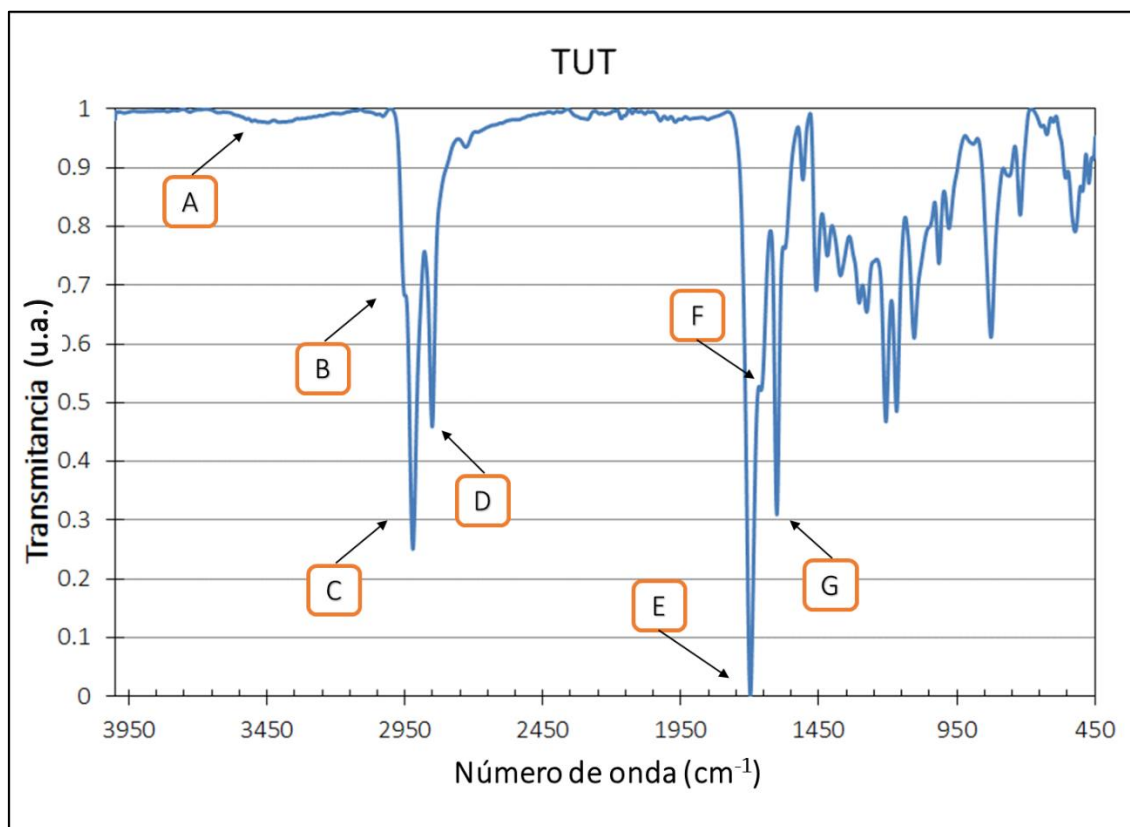


Figura 29: Espectro de FTIR completo del TUT

La banda B ubicada en  $2953\text{ cm}^{-1}$  es una combinación de estiramientos asimétricos de los enlaces de CH encontrados en los metilos ( $\text{CH}_3$ ) y en los



anillos aromáticos, además de lo anterior su intensidad se ve afectada por la proximidad a la banda C.

Las bandas C y D son comunes en los polímeros que presentan grupos aldehídos y grupos metilenos y es común el encontrarlas juntas; la banda C ubicada en  $2922\text{ cm}^{-1}$  representa el estiramiento asimétrico de los enlaces CH de estos grupos, mientras que la banda D ubicada en  $2853\text{ cm}^{-1}$  está ligada a su estiramiento simétrico.

La banda E corresponde al estiramiento de los enlaces C=O encontrados en las cetonas, ubicada en  $1699\text{ cm}^{-1}$ , la cual de manera general presenta una intensidad alta comparada con otras bandas ubicadas en este tipo de estructuras.

En  $1660\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda F que indica la existencia de estiramientos C=C presentes en los alquenos, mientras que la banda G ubicada en  $1603\text{ cm}^{-1}$  muestra una intensidad importante es la correspondiente a los estiramientos asimétricos de los enlaces C=C-C=C de alquenos y aromáticos.

En la figura 30 se presenta una ampliación del intervalo comprendido entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $450\text{ cm}^{-1}$  para la ubicación y determinación de las bandas presentes en esta zona.

Aquí es posible apreciar el par de bandas H ubicadas en  $1576\text{ cm}^{-1}$  y en  $1510\text{ cm}^{-1}$  estas dos bandas representan a la presencia de estiramientos en los enlaces C=C-C=C pertenecientes a los grupos aromáticos.

La banda I en  $1462\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la flexión en el plano de los enlaces CH y el tijeeteo de los enlaces CH<sub>2</sub>, esta banda por lo general se encontrada entre  $1439\text{ cm}^{-1}$  y  $1399\text{ cm}^{-1}$ , pero hay evidencia<sup>134</sup> de que tienden a disminuir su frecuencia, es decir aumentar su número de onda, debido a la proximidad de grupos carbonilo en la estructura molecular.

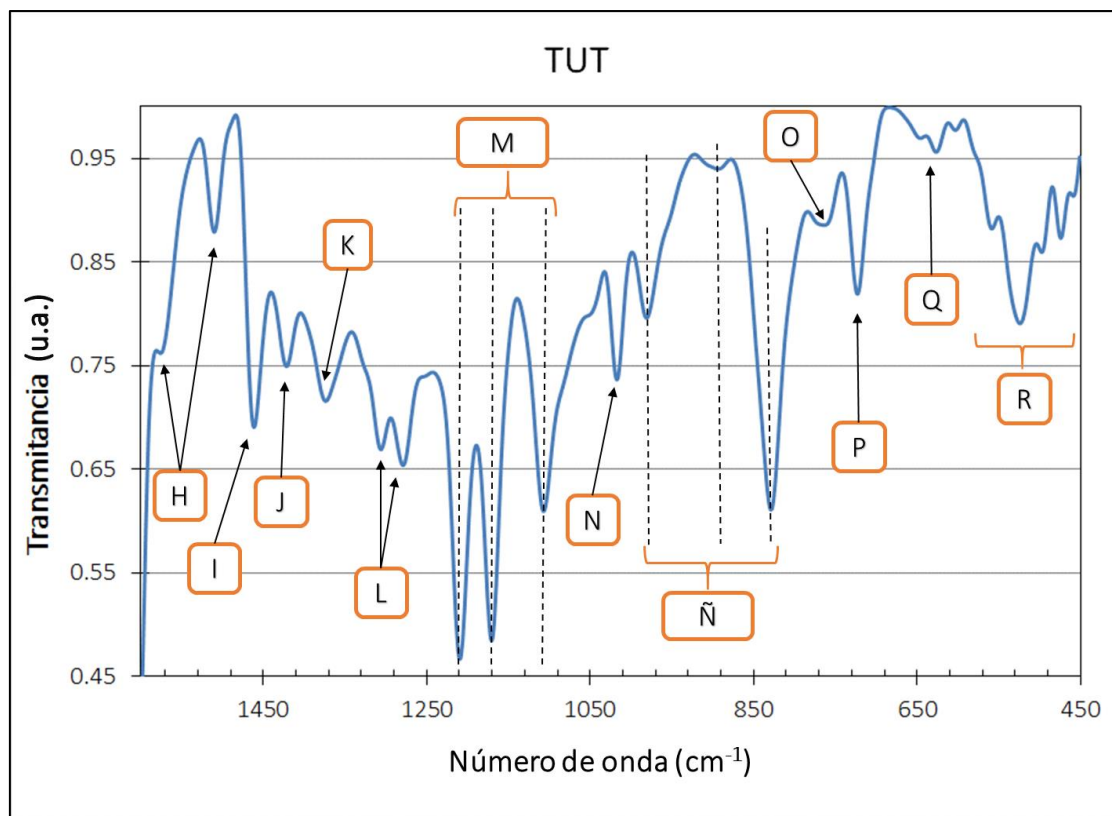


Figura 30: Zona comprendida en el intervalo de 1600 cm<sup>-1</sup> a 450 cm<sup>-1</sup> del espectro de FTIR del TUT

La banda J ubicada en 1419 cm<sup>-1</sup> representa el balanceo de los enlaces CH ubicados en los alquenos, mientras que la banda K encontrada en 1374 cm<sup>-1</sup> indica la flexión simétrica de los enlaces CH dentro de los metilenos (CH<sub>2</sub>) y metilos (CH<sub>3</sub>).

Las bandas que se encuentran en 1305 cm<sup>-1</sup> y 1278 cm<sup>-1</sup>, denotadas como L, representan la flexión en el plano de los enlaces CH ubicados en la parte aromática.

Por otro lado, las bandas M que poseen una intensidad grande, representan el estiramiento y la flexión de los enlaces C–CO–C en las cetonas, y se encuentran ubicadas en 1207 cm<sup>-1</sup>, 1169 cm<sup>-1</sup> y 1105 cm<sup>-1</sup>.

La banda N indica la flexión fuera del plano de los enlaces CH; y mientras que las bandas Ñ ubicadas en 981 cm<sup>-1</sup>, 889 cm<sup>-1</sup> y 827 cm<sup>-1</sup> indican la flexión fuera

de los enlaces de CH dentro de los alquenos; la banda O en  $760\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a la flexión fuera del plano de los CH pertenecientes a la parte aromática.

La banda P en  $722\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la flexión y al tijereteo de los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) y la banda Q en  $625\text{ cm}^{-1}$  se indica la presencia de flexión fuera del plano de los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  en la parte aromática.

Para finalizar con el análisis de FTIR puede encontrarse el grupo de bandas R ubicado entre  $521\text{ cm}^{-1}$  y  $450\text{ cm}^{-1}$ , las cuales pertenecen a la flexión fuera del plano de los enlaces CH en los aromáticos.

Un resumen de las bandas de absorción obtenidas mediante el análisis de los espectros de FTIR del TUT se presenta en la tabla 9, que será utilizada como referencia para observar el comportamiento de las bandas presentes en los nanocompositos.

En la figura 31 puede observarse la estructura que se obtuvo con la síntesis por condensación aldólica, y en la cual podemos observar se presentan los elementos correspondientes a las bandas obtenidas por el espectro de FTIR.

Dicha figura muestra una estructura que se compone de una cadena principal, la cual está conjugada, además de poseer 2 anillos aromáticos, un carbonilo y una cadena secundaria por unidad repetitiva.

Tabla 9: Lista de bandas observadas en el espectro de FTIR y sus ubicación en las imágenes 29 y 30.

Ubicación	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibración y enlace al que pertenece.
A	3450	Humedad.
B	2953	Estiramiento asimétrico de los CH en metilos (CH <sub>3</sub> ) y los aromáticos.
C	2922	Estiramiento asimétrico de los CH en metilenos (CH <sub>2</sub> ) de aldehídos.
D	2853	Estiramiento simétrico de los CH en metilenos (CH <sub>2</sub> ) de aldehídos.
E	1699	Estiramiento C=O en cetonas.
F	1660	Estiramiento C=C en alquenos.
G	1603	Estiramiento asimétrico de C=C-C=C en grupos alquenos y aromáticos.
H	1576	Estiramiento C=C-C=C en grupos aromáticos.
H	1510	Estiramiento C=C-C=C en grupos aromáticos.
I	1462	Flexión de CH en el plano o tijereteo de metilenos (CH <sub>2</sub> ).
J	1419	Balanceo de CH en alquenos.
K	1374	Flexión simétrica de CH en metilenos (CH <sub>2</sub> ) y metilos (CH <sub>3</sub> ).
L	1305	Flexión en el plano de CH en aromáticos.
L	1278	Flexión en el plano de CH en aromáticos.
M	1207	Estiramiento y Flexión de C-CO-C en cetonas.
M	1169	Estiramiento y Flexión de C-CO-C en cetonas.
M	1105	Estiramiento y Flexión de C-CO-C en cetonas.
N	1017	Flexión de CH fuera del plano.
Ñ	981	Flexión fuera del plano de CH en alquenos.
Ñ	889	Flexión fuera del plano de CH en alquenos.
Ñ	827	Flexión fuera del plano de CH en alquenos.
O	760	Flexión fuera del plano de CH en aromáticos.
P	722	Flexión en el plano o tijereteo en metilenos (CH <sub>2</sub> ).
Q	625	Flexión fuera del plano de C=C en aromáticos.
R	521-450	Flexión fuera del plano de CH en aromáticos.

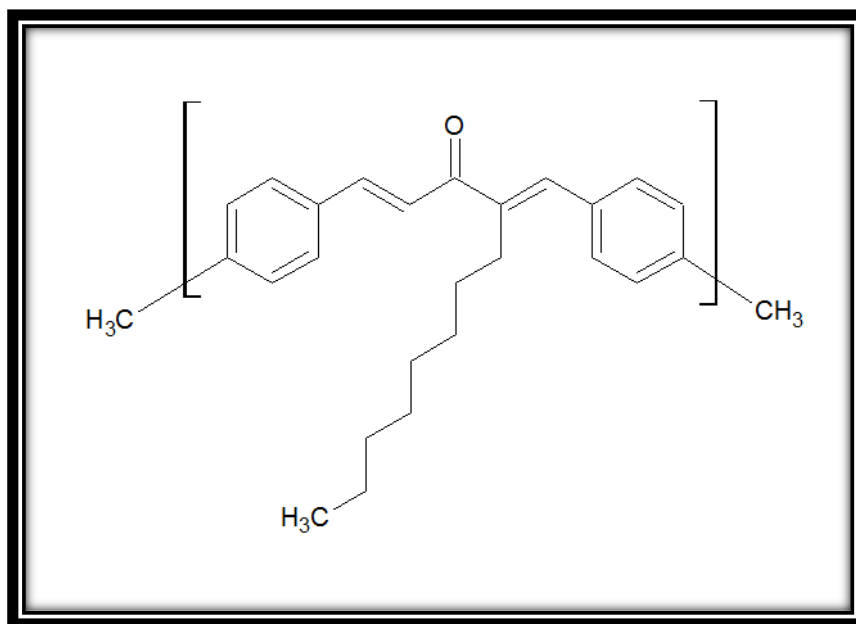


Figura 31: Estructura propuesta para el TUT.

Esta estructura conjugada, nos permite establecer que al aumentar la longitud de la cadena principal y por ende grado de conjugación, aumentará la resonancia permitiendo obtener mejores propiedades luminiscentes.

### 3.1.3 Espectroscopia de UV-Visible

A simple vista bajo luz UV de 325 nm se aprecia que el TUT presenta una fluorescencia en tonalidades verdes (véase la figura 32), lo que nos da una idea de que presentara absorción alrededor de estas longitudes de onda.

En la figura 33 se observa el espectro de UV-visible del TUT en el cual podemos apreciar que el máximo de absorción se encuentra en 405 nm y presenta además una banda de absorción de baja intensidad en 627 nm.



Figura 32: TUT disperso en una bolsa de polietileno, bajo luz UV a 325 nm

Con base en lo anterior, y los datos obtenidos, se calculó la energía de la banda prohibida graficando la energía del fotón incidente (eV) contra el cuadrado de la absorbancia, como se aprecia en la figura 34.

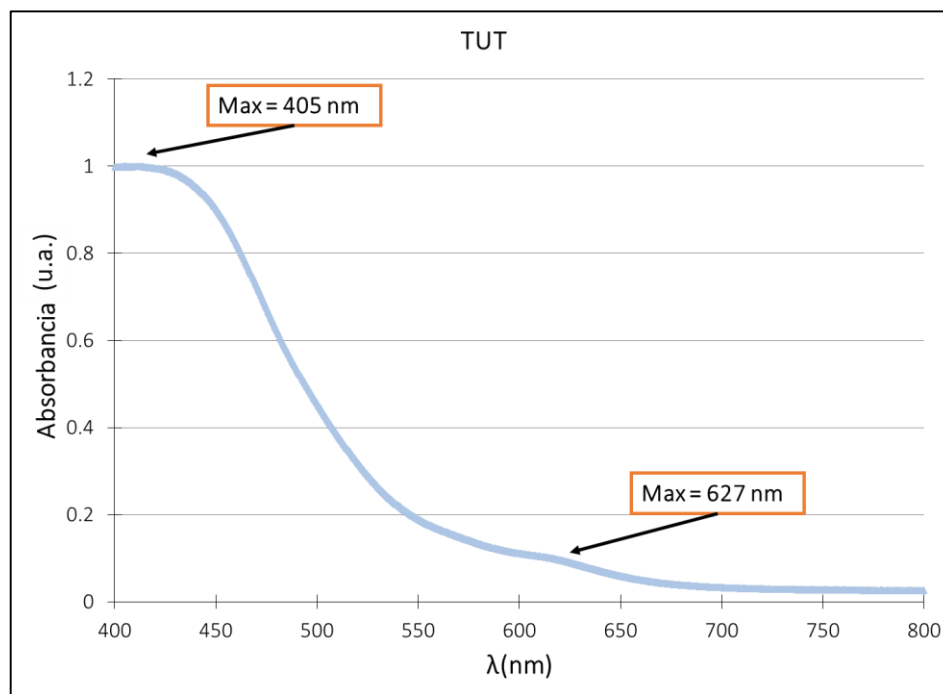


Figura 33: Espectro de absorción de UV-Vis del TUT, donde se observan 2 máximos de absorción.

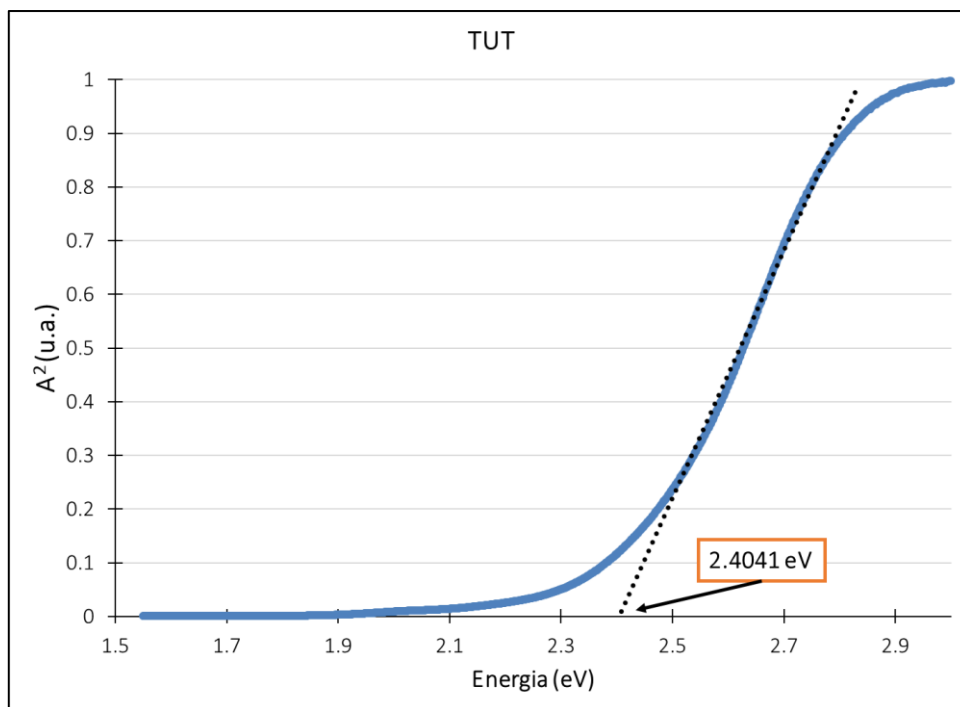


Figura 34: Cálculo del valor de la banda prohibida óptica a partir de la longitud de onda y el cuadrado de la absorción.

Con esto podemos determinar que el valor de la banda prohibida para este material es de 2.4041 eV, el cual lo identifica como semiconductor con una banda prohibida de energía cercana, por ejemplo, a la que presenta el sulfuro de cadmio, la cual es de 2.42 eV a 300 K.

### 3.1.4 Espectroscopia de Fluorescencia

Los espectros resultantes de la espectroscopia de fluorescencia se obtuvieron mediante la iteración de los máximos de absorción y emisión, comenzando con el máximo de absorción obtenido mediante UV-Vis, estos máximo resultantes pueden verse en la figura 35 donde se puede observar los máximos de absorción y de emisión en 468 nm y 517 nm, respectivamente.

Adicional a esto, como se aprecia en el gráfico, la absorción que solo tiene un máximo del TUT es más angosta que su emisión, esto sugiere que, aunque un solo grupo cromóforo esté absorbiendo los fotones que se le hacen incidir al TUT, hay varios mecanismos internos que causan que se presenten emisiones en un intervalo ligeramente más amplio; ya que un polímero conjugado presenta orbitales moleculares  $\pi$  distribuidos de manera casi continua.

Mediante los máximos de absorción y emisión obtenidos es posible calcular el desplazamiento de Stokes, el cual se utilizó para estimar la relajación debida a vibraciones interna del TUT, para este caso el desplazamiento de Stokes tiene un valor de 49 nm, el cual es la diferencia entre el máximo de emisión y el de máximo de absorción.

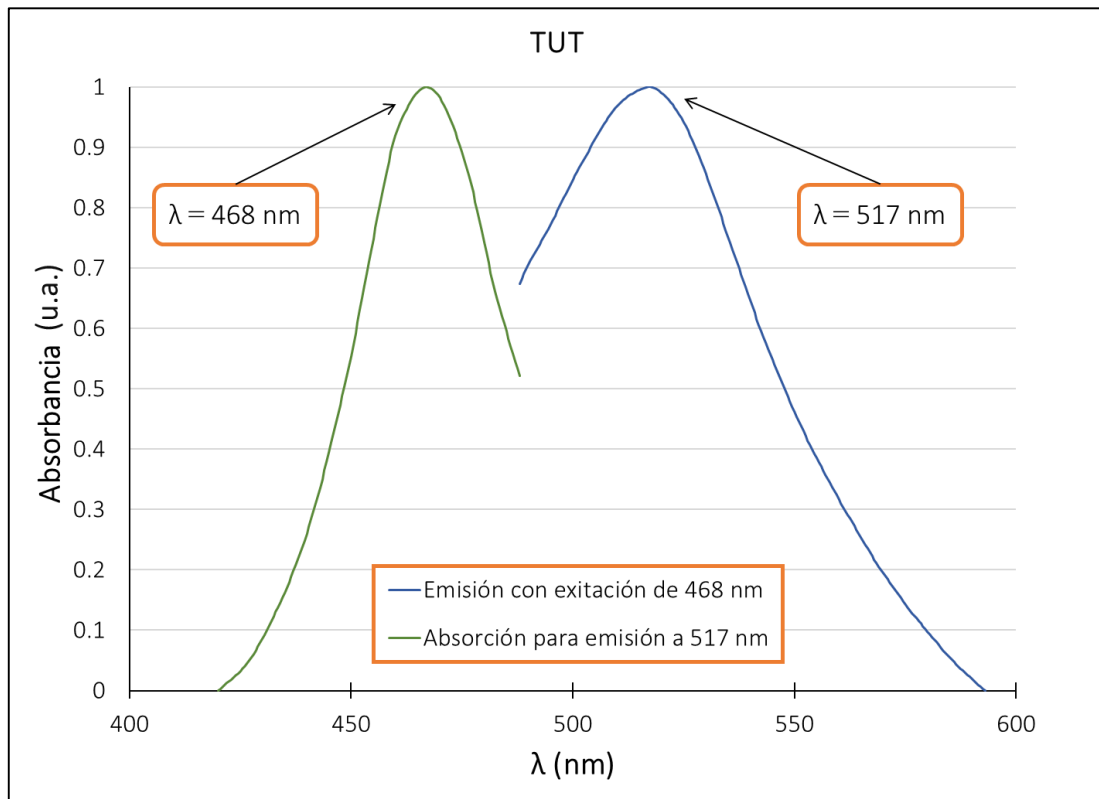


Figura 35: Máximos de absorción y emisión del TUT obtenidos por espectroscopia de fluorescencia.



### 3.1.5 Magnetometría

Para el caso de las propiedades magnéticas con respecto al TUT se le realizó una prueba de magnetización ( $M$ ) contra campo magnético ( $H$ ), esto a 1.8 K, 4.2 K y 300 K; como puede apreciarse en la figura 36, donde se observa que el material se comporta de manera diamagnética magnetizándose en sentido contrario al campo aplicado en cualquiera de las temperaturas analizadas, además de que no presenta una magnetización de saturación ( $M_s$ ), este comportamiento es el típico de los polímeros conjugados, a menos que estén dopados o se sinteticen con estructuras específicas como lo mencionado en los trabajos presentados en 2007 por Hiroyuki et al,<sup>49</sup> y en 2004 por Naveed et al.<sup>135</sup>

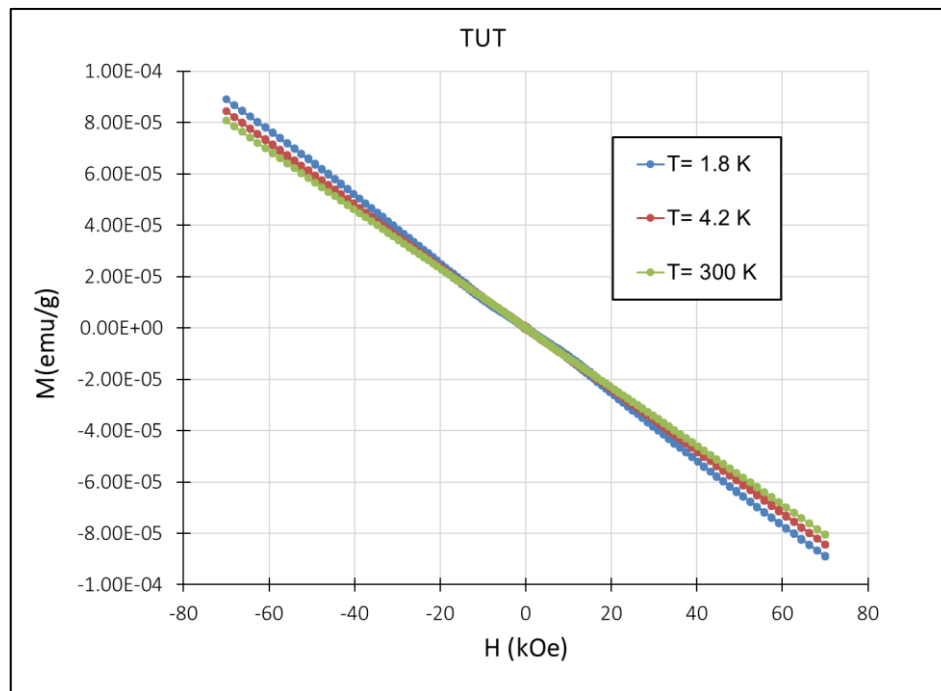


Figura 36: Grafico de  $M$  vs  $H$  para el TUT a 1.8 K, 4.2 K y 300 K.

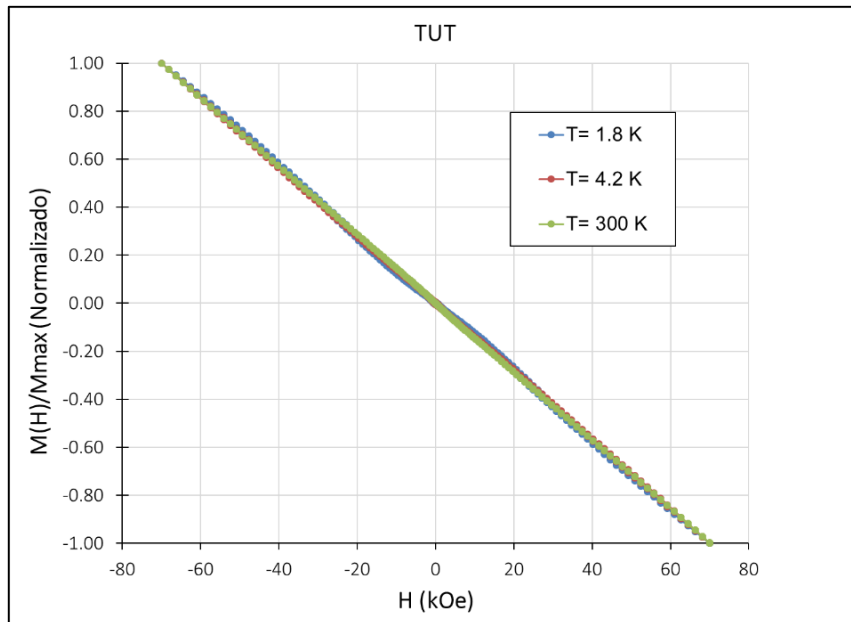
En la tabla 10 se especifica la magnetización máxima alcanzada por el TUT, en la cual aparecen los máximos de magnetización ( $M_{max}$ ) como negativos, por su

ya mencionado comportamiento diamagnético. Además de lo anterior, también se puede observar como su  $M_{max}$  disminuye conforme se aumenta la temperatura, lo que es debido a que la temperatura le da energía suficiente a algunos momentos magnéticos para moverse de manera aleatoria.

**Tabla 10: Momentos máximos obtenidos en base la magnetometría  $M$  vs  $T$  realizada al TUT.**

Temperatura (K)	$M_{max}$ (emu/g) @ 70 kOe
1.8	$-8.89 \times 10^{-5}$
4.2	$-8.45 \times 10^{-5}$
300	$-8.05 \times 10^{-5}$

En la figura 37 se aprecia el momento magnético normalizado para la medida de  $M$  vs  $H$  donde se puede observar cómo, a pesar del cambio de la temperatura, las curvas de histéresis se superponen una a la otra indicando que no hay un cambio en su comportamiento y que su comportamiento diamagnético se sigue manteniendo a pesar de la variación de temperatura.

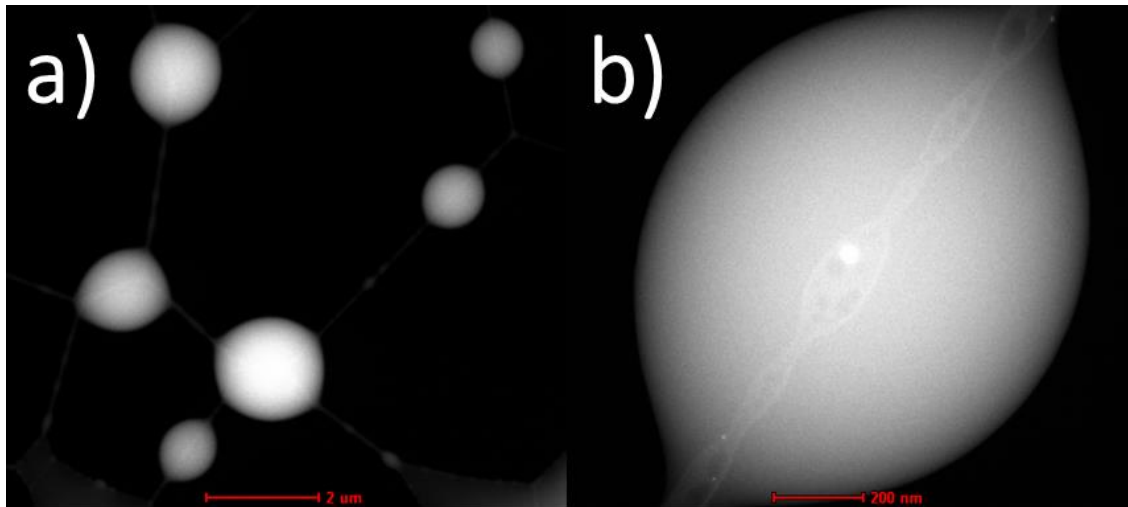


**Figura 37: Curva de histéresis del TUT normalizada, se observa que la forma de la curva permanece intacta a pesar del cambio de temperatura.**

### 3.1.6 Microscopia electrónica de transmisión de barrido

Las imágenes de STEM en su modo de campo oscuro anular de ángulo amplio (STEM-HAADF, por sus siglas en inglés) permitieron observar cómo se comporta el TUT al dejarse secar a temperatura ambiente una vez que fue disuelto en cloroformo.

En la figura 38 se aprecia el TUT que tiende a formar cuasi-esferas de dimensiones ubicadas entre  $0.8\ \mu\text{m}$  y  $1.6\ \mu\text{m}$ . En este sentido no se observó que el TUT se mantuviera aglomerado en un solo lugar, si no que se mantuvo disperso como se ve en la figura. Adicional a esto, en la figura 39 se puede apreciar el análisis elemental realizado al TUT y la zona en que fue realizado, el cual nos muestra que su contenido es solamente carbono y oxígeno, que es lo que se esperaba obtener, dicho polímero también contiene hidrogeno, pero no logra ser cuantificado.



**Figura 38:** Imágenes de STEM-HAADF: a) Donde se aprecian estructuras cuasi-esféricas de TUT; b) Acercamiento a una de las esferas.

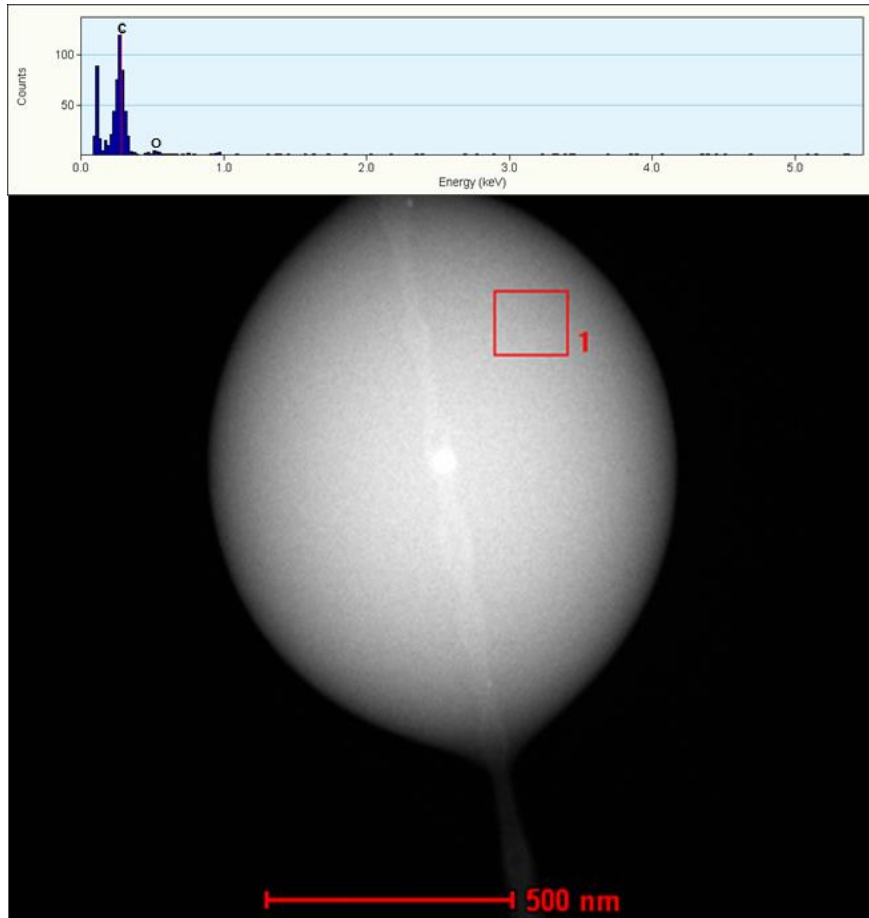


Figura 39: EDS realizado al TUT (arriba) y la zona donde fue realizada (abajo).

### 3.2 Nanocompuestos TUT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

#### 3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 41 se observa la espectroscopia de FTIR de las FeSMON y los nanocompositos.

Para las FeSMON, se aprecia una banda en  $570\text{ cm}^{-1}$  que se relacionan con el estiramiento de los enlaces Fe-O de los sitios tetraédricos y octaédricos, mientras que alrededor de  $1629\text{ cm}^{-1}$  y  $3410\text{ cm}^{-1}$  se ubica las bandas que son generalmente relacionadas los estiramientos –OH, las cuales se atribuyen a la

existencia de grupos hidroxilo en la superficie de la nanopartícula, lo cual incrementa su tendencia a aglomerarse.<sup>136</sup>

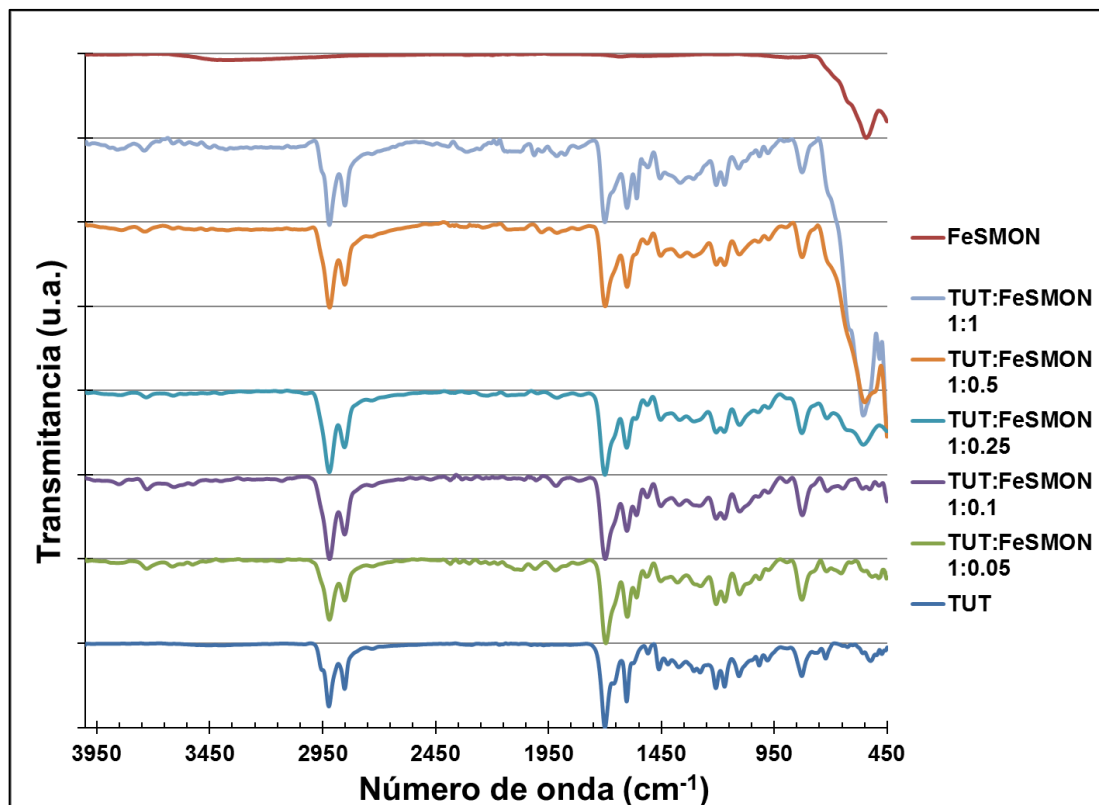


Figura 40: Espectro de FTIR de las muestras de TUN y magnetita, junto a los nanocompositos de diferentes concentraciones, normalizado a la banda en 1699 cm<sup>-1</sup>.

En general es posible observar que todas las muestras del nanocompositos presentan una desaparición de la banda en 2953 cm<sup>-1</sup>, la cual corresponde al estiramiento asimétrico de los enlaces CH de los metilos (CH<sub>3</sub>), además de la aparición de bandas débiles en el rango de 3550 cm<sup>-1</sup> a 3750 cm<sup>-1</sup>, lo cual puede deberse a enlaces débiles como son puentes de hidrogeno.

También se aprecia que la banda perteneciente a la zona por debajo de 600 cm<sup>-1</sup> deja de ser visible debido a que, al aumentar la cantidad de magnetita, las contribuciones de los enlaces de FeO sobrepasan la de dobles de la parte aromática del TUN.

En la figura 42 se examina la zona de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  donde se distingue que en el lugar A las bandas que corresponden a  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$ , que pertenecen a los movimientos asimétricos y simétricos de los enlaces  $\text{CH}_2$ , respectivamente, aumentan de intensidad al aumentar la cantidad de magnetita en la muestra, además se aprecia que las bandas denotan un corrimiento batocrómico. Lo anterior tomando como referencia la banda del estiramiento de  $\text{C}=\text{O}$  de las cetonas en  $1699\text{ cm}^{-1}$ .

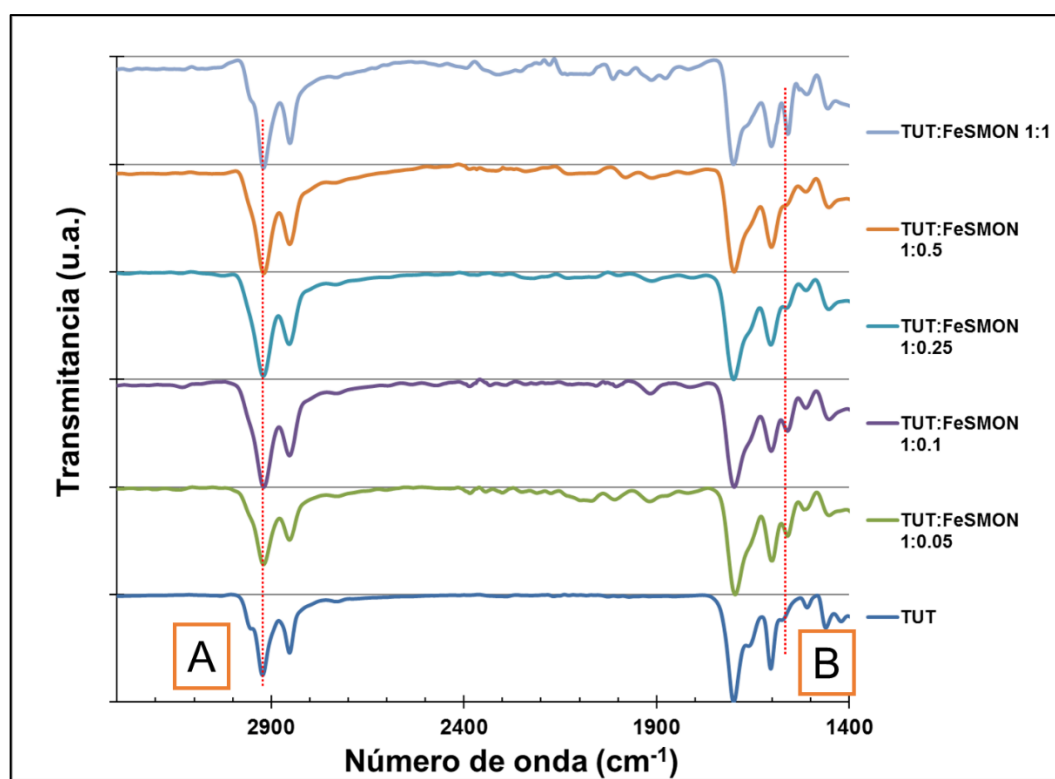


Figura 41: Ampliación del espectro del FTIR a la zona de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

En el lugar B puede distinguirse como la banda ubicada en  $1576\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a estiramiento de los enlaces conjugados en los aromáticos también aumenta de tamaño a la vez que se mueve al rojo.

En la tabla 11 se encuentran los valores a los que se mueven las bandas en la zona A y B de la figura 42, se aprecia que las bandas  $2953\text{ cm}^{-1}$  (estiramientos

de CH en metilos) y  $1576\text{ cm}^{-1}$  (estiramientos conjugados en aromáticos) disminuyen a  $2918\text{ cm}^{-1}$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, también es posible notar un incremento en su intensidad, cambio que en general es acompañado por un corrimiento batocrómico<sup>137</sup>, lo que indica un alargamiento en la longitud de los enlaces, posiblemente debido a puentes de hidrogeno o enlaces débiles dipolo-dipolo, lo que concuerda con las bandas que aparecen en alrededor de  $3550\text{ cm}^{-1}$ .<sup>138</sup>

Tabla 11: Posiciones e intensidades de absorción de las bandas  $2922\text{ cm}^{-1}$  y  $1576\text{ cm}^{-1}$ .

Relación NP/TUT	Posición de la banda	Absorbancia	Posición de la banda	Absorbancia
<b>0</b>	2922	0.75	1576	0.14
<b>0.05</b>	2920	0.72	1560	0.45
<b>0.1</b>	2919	0.99	1560	0.47
<b>0.25</b>	2918	0.96	1560	0.32
<b>0.5</b>	2918	1.01	1560	0.36
<b>1</b>	2918	1.03	1560	0.71

### 3.2.2 Espectroscopia de UV-Vis

En la figura 43 se muestran los espectros de UV-Vis en un intervalo de 300 nm a 800 nm. Estos espectros se encuentran normalizados pero separados a distancias arbitrarias para poder observar los máximos y la forma que tiene cada uno de los espectros, también se encuentra el espectro normalizado del TUT como referencia.

Se observa que al añadir las FeSMON al TUT, la absorbancia máxima presenta un incremento súbito para luego disminuir hasta llegar a cierto punto donde comienza a incrementarse de nuevo. Además, las muestras 1:0.25 y 1:0.5 presentan un abrupto decremento en su máximo, esto es posiblemente a aglomerados o a la dispersidad de tamaños de las FeSMON.

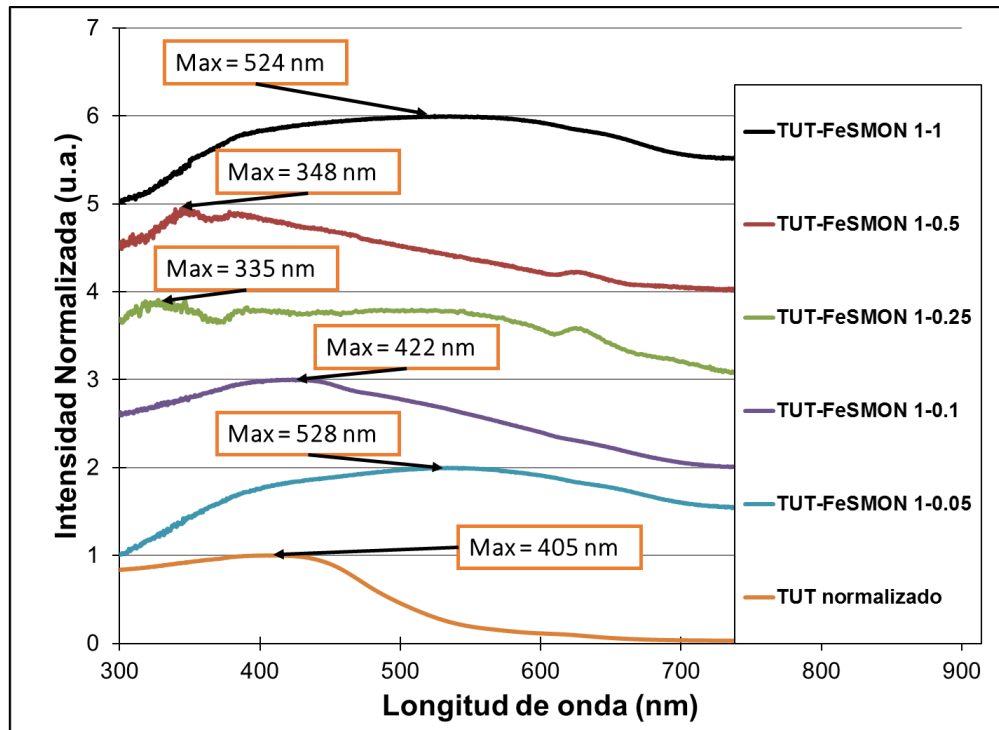


Figura 42: Espectros de UV-Vis para las muestras TUT-FeSMON

Con los espectros de UV-Vis, se calcularon los anchos de banda prohibida de cada uno de los nanocompositos como se observa en la figura 43, donde es posible notar que todos los anchos de banda prohibida del nanocomposito varían respecto la razón de TUT:FeSMON, siendo esto congruente con el cambio que presento la posición de los máximos observados, la banda prohibida tiene un decremento y posteriormente comienzan a aumentar hasta el punto en el que comienza a disminuir de nuevo.

En la tabla 12 se encuentra un resumen de las propiedades calculadas y en la figura 44 se aprecian las gráficas de banda prohibida y los máximos de absorbancia contra la concentración de NPs en la muestra.

Se puede apreciar en estas graficas que al mismo tiempo que la absorbancia aumenta al añadir una pequeña cantidad de las FeSMON, la energía de la banda prohibida disminuye de la misma manera, es posible obtener una



tendencia, la cual solo sirve ligeramente de referencia, por la cantidad de puntos usados.

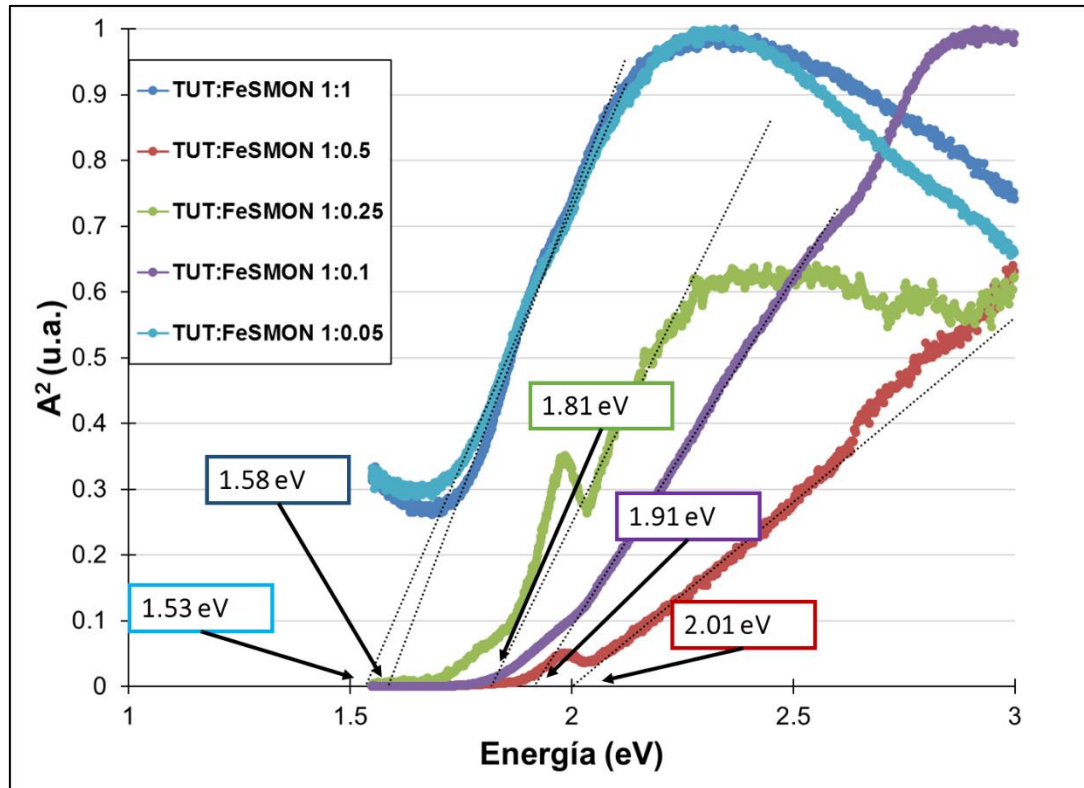


Figura 43: Cálculo de energía de la banda prohibida óptica por medio de la teoría de Kubelka-Munk, para los nanocompositos TUN-FeSMON.

Tabla 12: Propiedades ópticas medidas para los nanocompositos de TUN-FeSMON

Relación NPs:TUT	Banda prohibida (eV)	$A_{max}$
0	2.40	405
0.05	1.53	528
0.1	1.91	422
0.25	1.81	335
0.5	2.00	348
1	1.58	524

Con base en esto, se distingue, como la absorción tiende a ir hacia el rango entre 500 nm y 600nm para la absorción máxima, mientras que la banda

prohibida disminuye hacia 1.5 eV. Cabe mencionar que el ancho de energía de la banda prohibida de las FeSMON tiende a variar de 1.5 eV a 3 eV, dependiendo de las condiciones de síntesis, presión, temperatura, entre otras.<sup>139</sup>

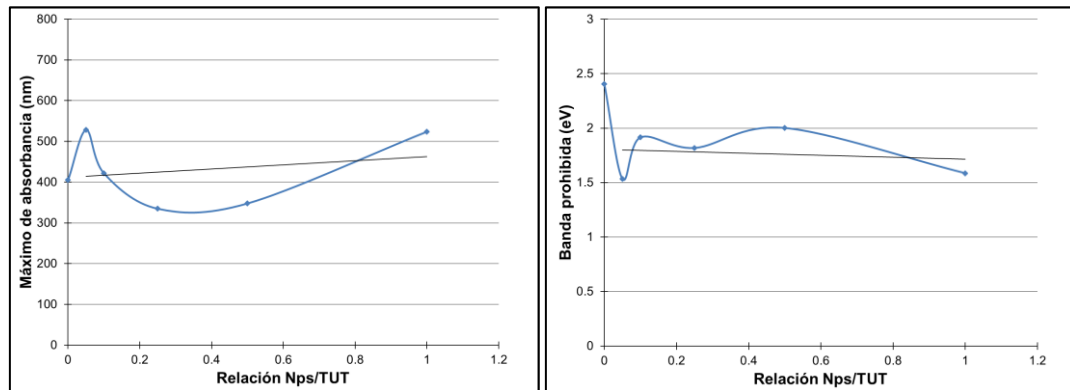


Figura 44: Relación entre el contenido de FeSMON y TUT: máximo de absorbancia (izquierda), energía de la banda prohibida (derecha).

Con base a lo anterior, es posible que se estén obteniendo tanto partículas dispersas, así como aglomerados de estas, en las muestras de los nanocompositos, además que la disminución de la energía de banda prohibida ha sido reportada en polímeros a los que se les agregan partículas de hierro.<sup>140,141</sup>

### 3.2.3 Espectroscopia de fluorescencia

La obtención de los espectros de fluorescencia se realizó iterando los valores hasta alcanzar los máximos observables, tanto de absorción como de emisión, comenzando en la absorción máxima obtenida para cada muestra mediante la espectroscopia de UV-Vis. Cabe aclarar que los espectros de absorción obtenidos están delimitados a las zonas donde hay un aumento de absorción a partir del cero y hasta donde la dispersión de Rayleigh lo permitió. Adicional a lo

anterior, los compósitos están delimitados a partir de donde eran medibles, debido a las dispersiones mencionadas, que causaban que en algunas muestras solo una parte del espectro fuese observable, hasta donde la emisión regresaba a cero.

En la figura 45 se encuentran los espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de cada uno de los compósitos, así como el espectro del TUT. Los máximos están señalados para cada espectro y los resultados obtenidos de los máximos, así como el desplazamiento de Stokes están resumidos en la tabla 13.

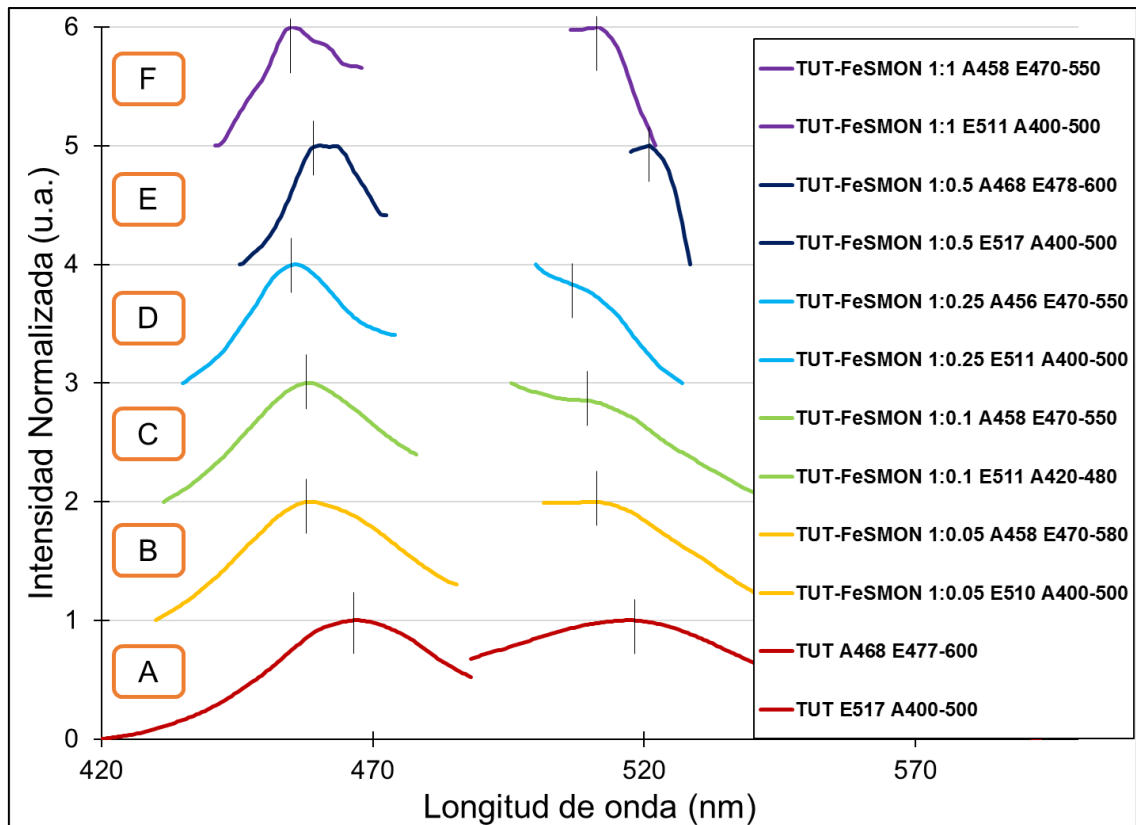


Figura 45: Espectros de luminiscencia de los compósitos TUT-FeSMON: absorbanza (izquierda) y emisión (derecha).

Tabla 13: Concentrado de las propiedades ópticas medidas por espectroscopia de fluorescencia para los compósitos TUT-FeSMON.

Ubicación	Relación NPs/TUT	Amax (nm)	Emax (nm)	Stokes
<b>A</b>	0	468	517	49
<b>B</b>	0.05	458.5	511	52.5
<b>C</b>	0.1	458	509	51
<b>D</b>	0.25	456	509	53
<b>E</b>	0.5	460	521	61
<b>F</b>	1	455	511	56

Es posible notar, conforme estos datos, que al incrementar las FeSMON la absorbancia máxima de los compósitos tienden a 458 nm.

Mientras tanto la emisión máxima que se observó fue de 517 nm hasta alrededor de 511 nm. En conjunto con lo anterior, se obtuvieron los desplazamientos de Stokes presentados en la figura 46.

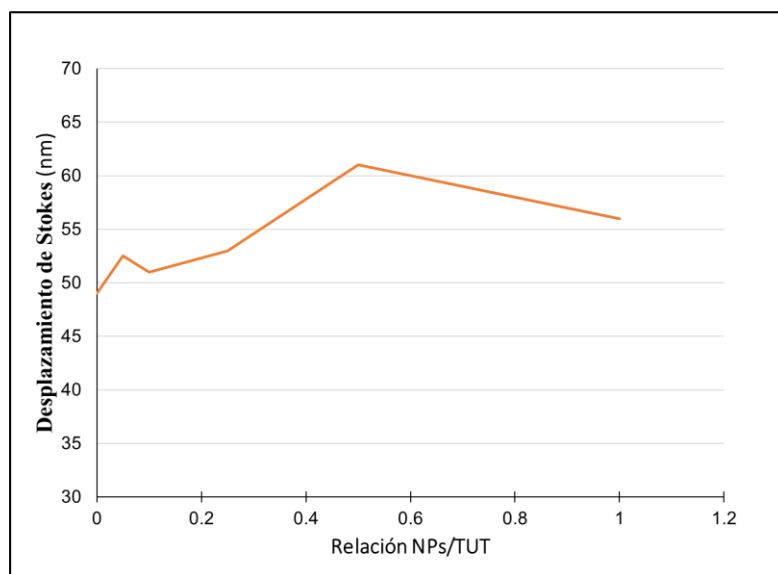


Figura 46: Relación del desplazamiento del contenido de FeSMON con el desplazamiento de Stokes.

Si se aborda el fenómeno de la fotoluminiscencia desde una perspectiva ondulatoria, esto puede explicarse de la siguiente manera. Esto indica que a mayor concentración de FeSMON hay un aumento en la relajación vibracional interna, esto se le atribuye al aumento de partículas magnéticas que interactúan con los dipolos de los cromóforos e impiden su movimiento, aumentando la cantidad de energía que necesitan para reorientarse.

### 3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión de barrido

En la figura 47 a) se puede observar una imagen de STEM en el modo de campo claro (STEM-BF, por sus siglas en inglés) donde se presentan las FeSMON que fueron sintetizadas, se aprecia que son partículas cuasi-esféricas, cuyo tamaño aproximado es de 9 nm, además en la figura 47 b) se presenta una distribución de los tamaños de partícula que fue obtenida mediante la medición de alrededor de 500 partículas, lo cual se realizó por medio del programa ImageJ.

Mediante una distribución normal se obtuvo que el tamaño promedio de las partículas es de 9.34 nm con una desviación estándar de 2.58 nm.

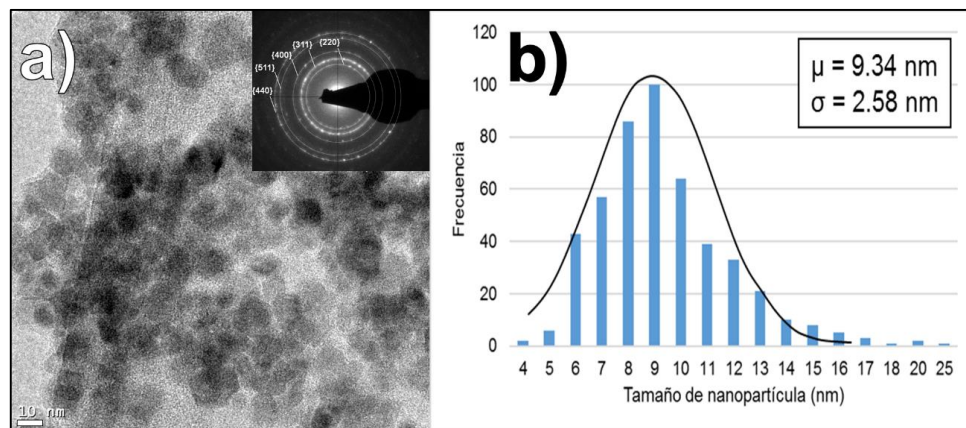


Figura 47: a) Imagen de STEM-BF, donde se midió la difracción de electrones, en el inserto se observan la difracción de electrones y las familias de planos observadas; b) Dispersidad de la muestra con su distribución normal.

Adicional a lo anterior en la figura 47 a) se tiene un inserto del patrón de difracción de electrones donde se pudieron identificar anillos de difracción que corresponden a la familia de planos {220}, {311}, {400}, {511} y {440}. En la tabla 14 se muestran algunos de los planos reportados para la ferrita de hierro, así como la distancias interplanares reportadas (véase la tarjeta JPCDS no. 19-0629) y las obtenidas experimentalmente.

**Tabla 14: Distancias interplanares reportadas y observadas para las FeSMON.**

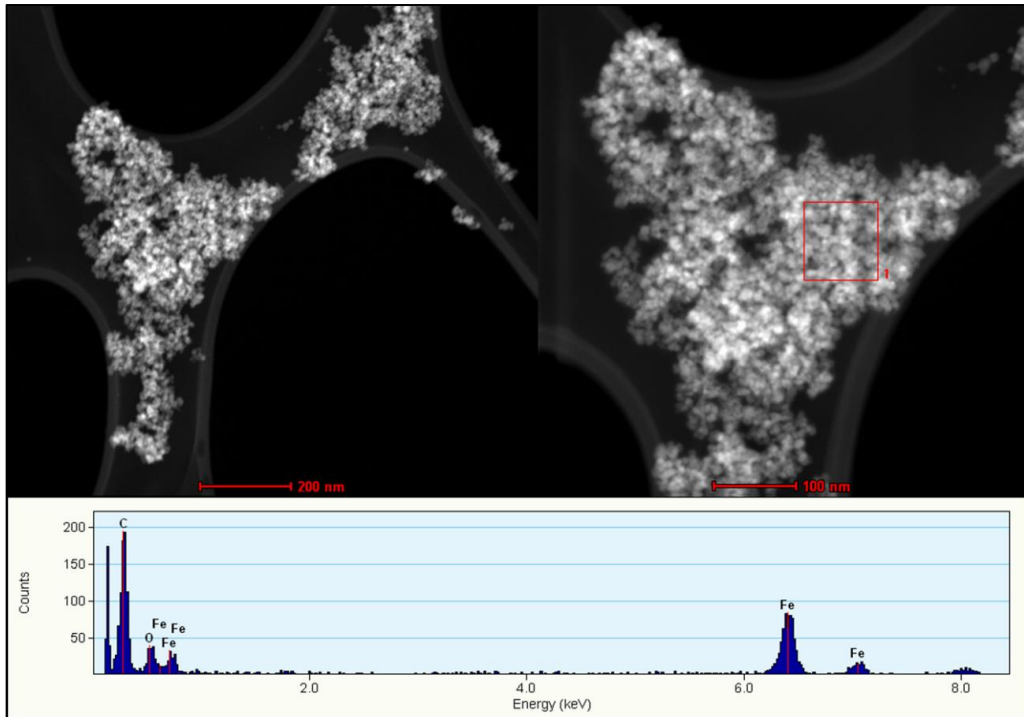
Planos	d reportada (Å)	d medida (Å)
<b>220</b>	2.96	2.91
<b>311</b>	2.53	2.51
<b>400</b>	2.09	2.04
<b>511</b>	1.61	1.60
<b>440</b>	1.48	1.46

En la figura 48 se aprecia que en ausencia de TUT las FeSMON tienden a estar aglomeradas y además en el espectro de EDS se perciben solamente las señales de hierro, oxígeno y carbono.

En la figura 49 se observan las muestras a diferente contenido de FeSMON, donde es notorio que las esferas de TUT aumentaron de tamaño hasta el doble del tamaño original, en comparación a cuando no tuvieron NPs dentro de sí, también se observó que no se presentaron NPs fuera del TUT.

Es evidente que al tener menor concentración de FeSMON hubo una dispersión menos homogénea dentro de las esferas de TUT, además no puede pasarse por alto que, aunque es posible notar que hay FeSMON dispersas, también hay zonas donde las NPs tuvieron suficiente energía para aglomerarse.

Además, se puede observar que las muestras TUT-FeSMON 1:0.25 en c) y TUT-FeSMON 1:0.5 en d) presentan aglomerados de mayor tamaño, lo que concuerda con las diferencias que mostraron en los espectros de UV-Vis mostrando una absorbancia máxima menor a las demás muestras.



**Figura 48: Imagen de STEM-HAADF donde se aprecia una aglomeración de partículas (arriba) y un EDS de la zona señalada (abajo).**

En e) en la muestra TUT-FeSMON 1:1 es posible notar que hay una mejor dispersión que en el resto de las muestras, además en f) se aprecia la imagen de STEM-BF de una esfera en otra zona de la muestra TUT-FeSMON 1:1, en la que se tiene una dispersión similar a la observada en e), las cuales presentan menos aglomerados, además de no observarse partículas en la superficie de la esfera de TUT.

También se pudo observar en general que, aunque algunas esferas de TUT tienden a presentarse juntas como se aprecia en las muestras TUT-FeSMON 1:0.1 y TUT-FeSMON 1:0.25 en b) y en c), respectivamente, estas solo tienden a mantenerse unidas, pero no a perder su forma esférica.

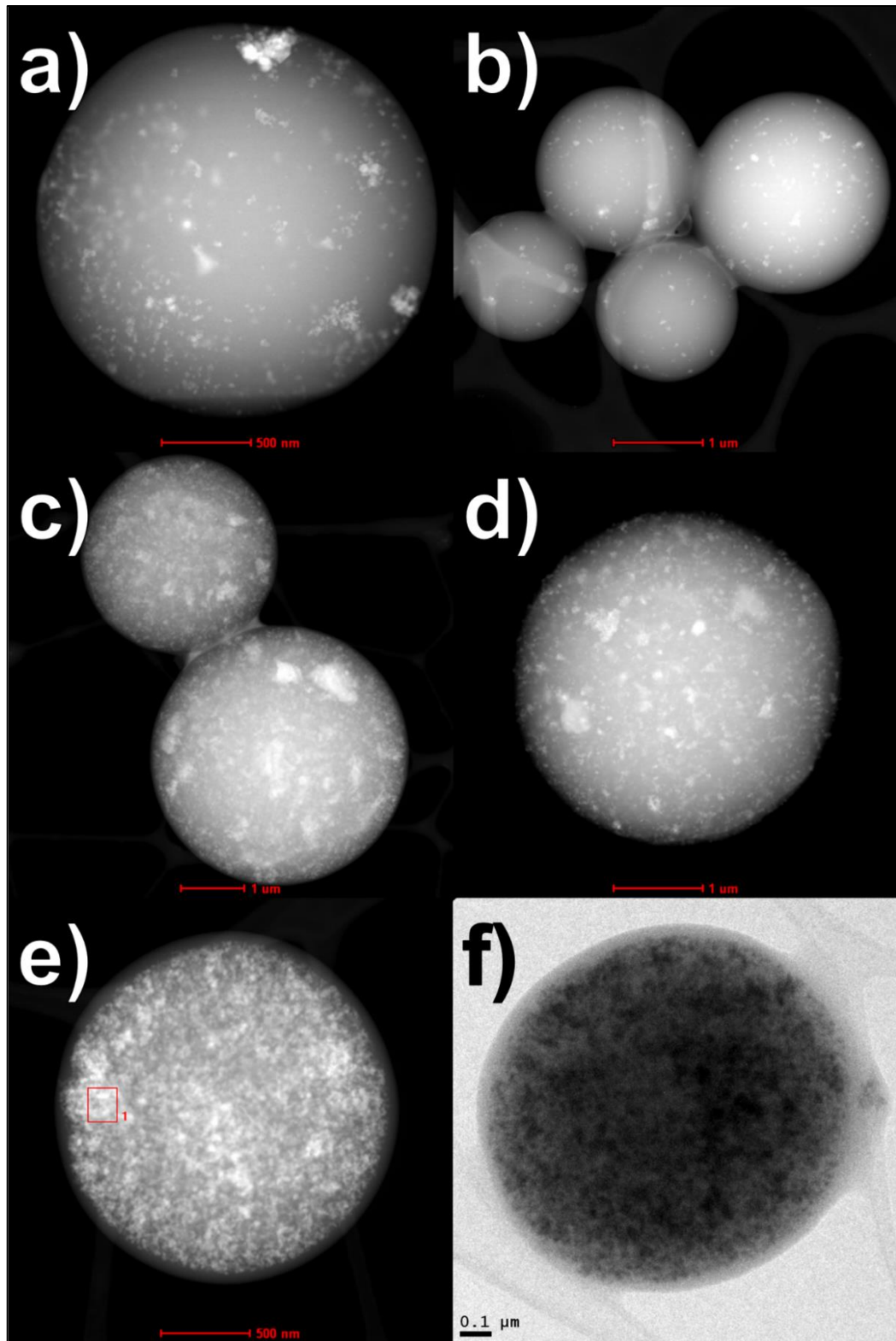


Figura 49: Imágenes de STEM-HAADF y BF de los nanocompositos: a) TUT-FeSMON 1:0.05, b) TUT-FeSMON 1:0.1, c) TUT-FeSMON 1:0.25, d) TUT-FeSMON 1:0.5, e) TUT-FeSMON 1:1; f) imagen de STEM-BF de una esfera de TUT-FeSMON 1:1.



### 3.2.5 Magnetometría

En la figura 50 se observan las curvas de histéresis normalizadas de las FeSMON sintetizadas, además el inserto muestra la zona donde se calcula la remanencia ( $M_r$ ) y la coercitividad ( $H_c$ ), los cuales se encuentran en la tabla 15.

Se aprecia que las curvas de histéresis de las FeSMON se superponen y una presentan un momento magnético ( $M$ ) que se incrementa en gran medida una vez que el campo magnético ( $H$ ) se aplica, a 300 K se obtuvo una  $H_c$  debajo de 0.1 kOe, lo que es considerado como superparamagnetismo, por otro lado a 1.8 K y 4.2 K, la  $H_c$  no superó los 0.4 kOe, lo cual puede considerarse como ferromagnético, pero considerando que se presentan como un aglomerado y que no se tienen partículas monodispersas, es posible que se encuentren en el régimen superparamagnético.<sup>142,143</sup>

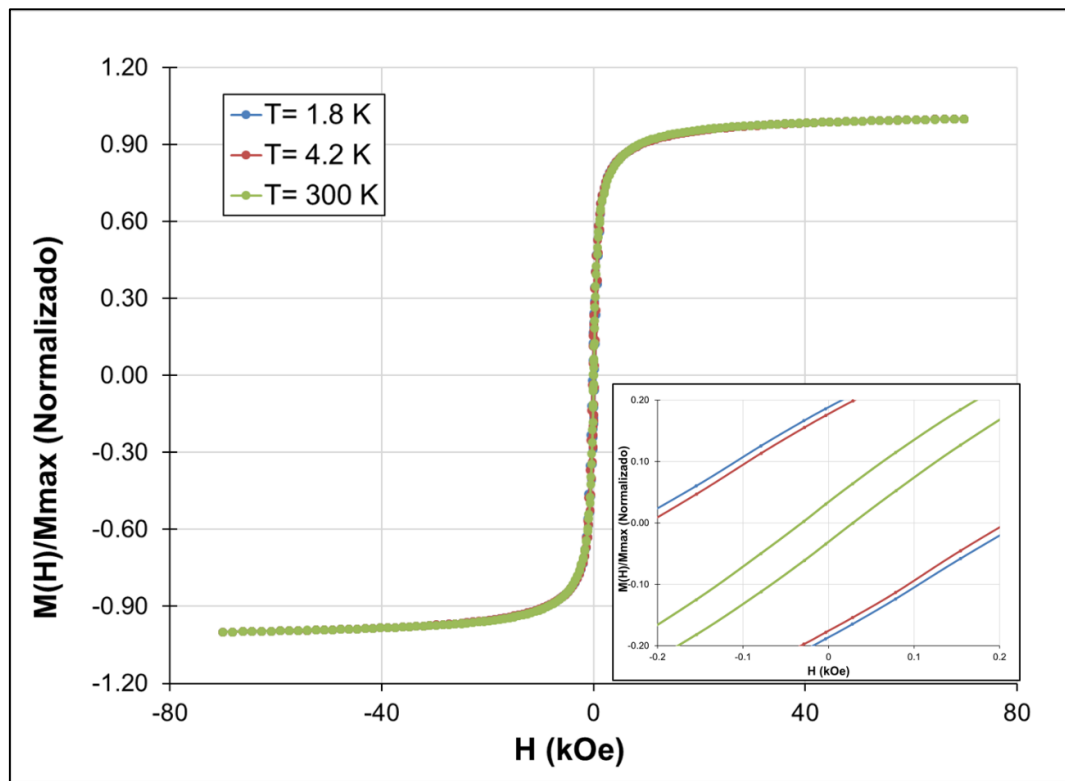


Figura 50: Campo magnético aplicado vs momento magnético normalizado de la FeSMON; el inserto muestra la zona donde se visualiza si existe la coercitividad y la magnetización remanente.

Tabla 15: Resumen de propiedades magnéticas medidas a la FeSMON.

Temperatura (K)	Mmax (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Mmax	Hc(kOe)
1.8	86.16	16.22	0.18	0.23
4.2	86.16	15.28	0.17	0.21
300	75.40	-2.33	-0.03	0.02

En la figura 51 a) se observa el comportamiento de la curva de histéresis de la muestra TUT:FeSMON 1:1 a diferentes temperaturas, se aprecia que el compuesto se comporta de manera similar a la que se observó en las FeSMON en todas las temperaturas, mientras que las gráficas a 1.8 K y a 4.2 K se superponen y presentan un aumento en la Hc hasta alrededor de 0.3 kOe, la medición a 300 K indica una disminución en la Mmax.

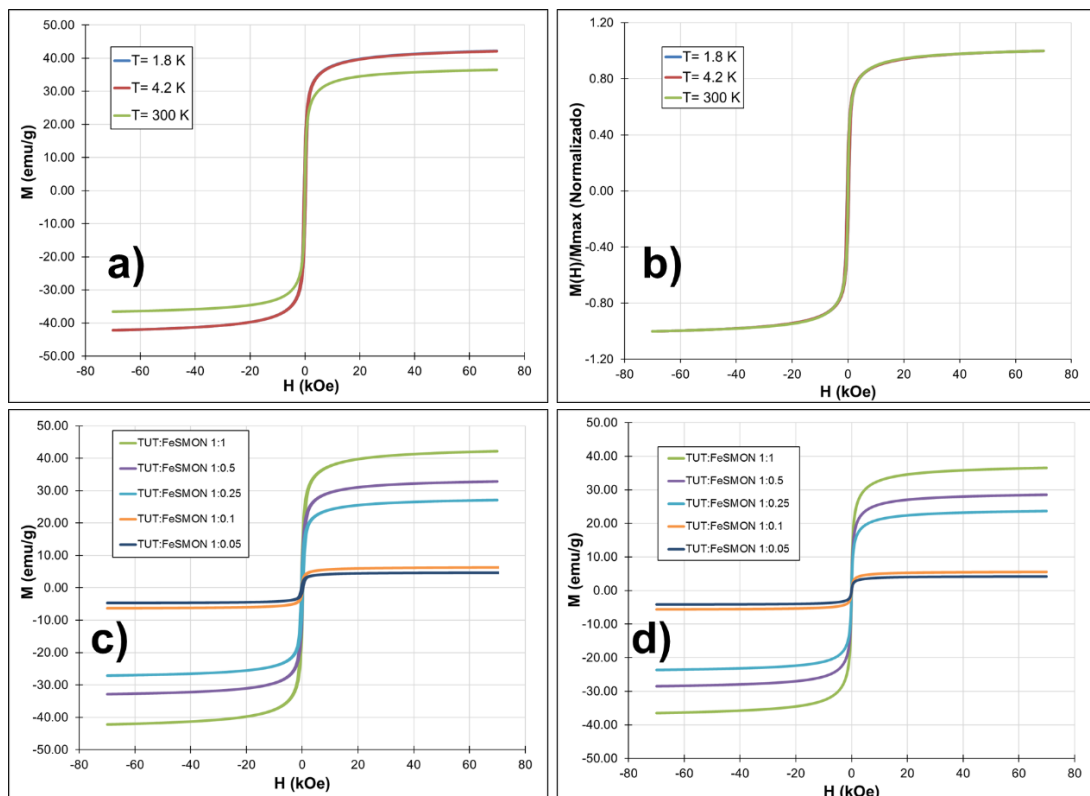


Figura 51: Curva de histéresis de la muestra TUT-FeSMON 1:1: a) A diferentes temperaturas, b) Normalizadas. Curvas de histéresis de los diferentes compósitos: c) a 1.8 K y d) a 300 K.

Para comparar las muestras, la figura 51 b) tiene la misma muestra normalizada, donde es evidente que todas las gráficas se superponen, indicando que a pesar de la variación de la temperatura la respuesta al campo es prácticamente idéntica.

En las figuras 51 c) y d), están graficadas todas las muestras de TUT:FeSMON a 1.8 K y 300 K, respectivamente, donde se aprecia que las curvas poseen el mismo comportamiento, aunque se observa que en ambos casos las muestras con menor contenido de las FeSMON tienen una saturación mucho menor de alrededor de 5 emu/g, esto se atribuye a la cantidad presente de NPs en la muestra, ya que la cantidad presente en ambos casos es mínima comparado con las muestras con alta relación de NPs/TUT.

En la tabla 16 se enlistan las propiedades obtenidas para cada una de las muestras mencionadas, a las diferentes temperaturas.

En la figura 52 pueden apreciarse las gráficas que muestran los cambios en las propiedades principales con respecto a la relación de las FeSMON en los nanocompositos. En a) se observa como al aumentar la cantidad de NPs aumenta la magnetización máxima, lo que se atribuye al incremento de momentos magnéticos que pueden reaccionar al campo, mientras que en b) se observa como la  $M_r$  aumenta al incrementarse la relación de NPs:TUT a 1.8 K y a 4.2 K, mientras que a 300 K se mantiene en cero, esto es probablemente debido a que las dos primeras se encuentran debajo de la temperatura de bloqueo mientras que la tercera está por encima, donde se considera que hay un régimen superparamagnético.<sup>144</sup>

Además, la  $H_c$  se mantiene para cada muestra, para cada una de las temperaturas medidas, prácticamente sin variación debido al contenido de NPs en las muestras como es evidente en c), lo que puede indicar que las partículas dispersas dentro del TUT están interactuando entre si ligeramente del mismo modo, sin importar su concentración.

Tabla 16: Resumen de propiedades magnéticas observadas para las temperaturas de 1.8 K, 4.2 K y 300 K, de las muestras TUT-FeSMON.

<b>T = 1.8 K</b>					
<b>Muestra</b>	<b>Relación (NPs/TUT)</b>	<b>Mmax (emu/g)</b>	<b>Mr (emu/g)</b>	<b>Mr/Mmax</b>	<b>Hc(kOe)</b>
<b>TUT</b>	-	-0.0889	-0.0004	0.0046	0.3886
<b>TUT:FeSMON 1:1</b>	1	42.1664	11.4298	0.2711	0.3166
<b>TUT:FeSMON 1:0.5</b>	0.5	32.8218	8.8423	0.2694	0.3125
<b>TUT:FeSMON 1:0.25</b>	0.25	27.1227	7.1258	0.2627	0.3300
<b>TUT:FeSMON 1:0.1</b>	0.1	6.3439	1.7336	0.2733	0.3077
<b>TUT:FeSMON 1:0.05</b>	0.05	4.7233	1.3251	0.2805	0.3257
<b>T = 4.2 K</b>					
<b>Muestra</b>	<b>Relación (NPs/TUT)</b>	<b>Mmax (emu/g)</b>	<b>Mr (emu/g)</b>	<b>Mr/Mmax</b>	<b>Hc(kOe)</b>
<b>TUT</b>	-	-0.0845	-0.0004	0.0045	0.3158
<b>TUT:FeSMON 1:1</b>	1	42.1496	10.8035	0.2563	0.2902
<b>TUT:FeSMON 1:0.5</b>	0.5	32.8301	8.3587	0.2546	0.2878
<b>TUT:FeSMON 1:0.25</b>	0.25	27.1253	6.7486	0.2488	0.3050
<b>TUT:FeSMON 1:0.1</b>	0.1	6.3445	1.6383	0.2582	0.2835
<b>TUT:FeSMON 1:0.05</b>	0.05	4.7296	1.2580	0.2660	0.3016
<b>T = 300 K</b>					
<b>Muestra</b>	<b>Relación (NPs/TUT)</b>	<b>Mmax (emu/g)</b>	<b>Mr (emu/g)</b>	<b>Mr/Mmax</b>	<b>Hc(kOe)</b>
<b>TUT</b>	-	-0.0806	-0.0001	0.0011	0.0755
<b>TUT:FeSMON 1:1</b>	1	36.5542	-1.8805	-0.0514	0.0297
<b>TUT:FeSMON 1:0.5</b>	0.5	28.5362	-1.4450	-0.0506	0.0299
<b>TUT:FeSMON 1:0.25</b>	0.25	23.6760	-1.0521	-0.0444	0.0296
<b>TUT:FeSMON 1:0.1</b>	0.1	5.5716	-0.2897	-0.0520	0.0300
<b>TUT:FeSMON 1:0.05</b>	0.05	4.1672	-0.2060	-0.0494	0.0299

En d) se aprecia que la relación  $M_r/M_{max}$  se mantiene prácticamente constante en las muestras lo que es un indicativo de que la  $M_r$  y la  $M_{max}$  aumentan en la misma proporción con el aumento de las NPs en los compósitos.

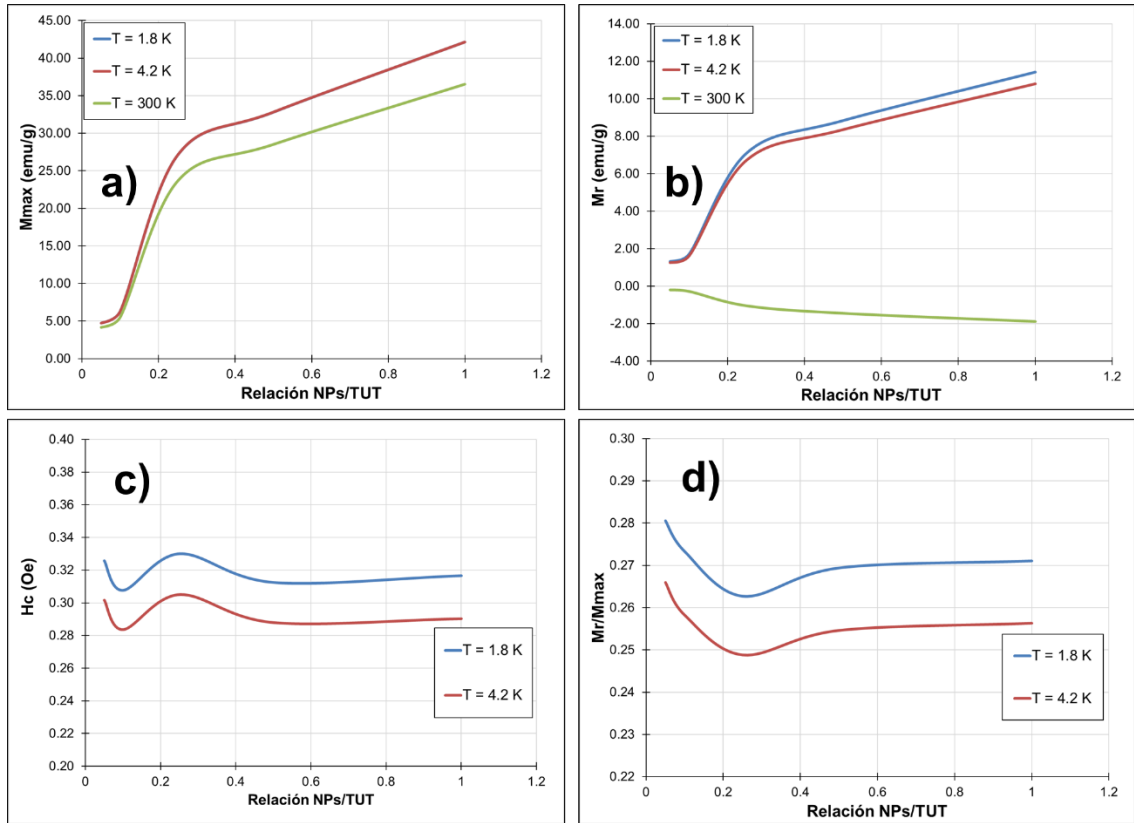


Figura 52: Cambio de las propiedades magnéticas de los nanocompositos TUT-FeSMON con respecto a la relación de NPs en la muestra: a)  $M_{max}$ , b)  $M_r$ , c)  $H_c$  y d)  $M_r/M_{max}$

En la figura 53 se encuentran las curvas de ZFC y FC, así como la derivada negativa de su diferencia con respecto a la temperatura de varias muestras representativas, ya que todos los nanocompositos demostraron tener el mismo comportamiento. En a) se observan las FeSMON sintetizadas, donde se aprecia que la magnetización en la curva ZFC aumenta conforme se aumenta la temperatura, esto indica que los momentos magnéticos se orientan paralelos al campo, mientras que en la magnetización FC muestra cómo se incrementa la magnetización al disminuir la temperatura debido a que los momentos

magnéticos comienzan a bloquearse.<sup>145</sup> Lo anterior indica que por encima de la temperatura de bloqueo (298 K) las partículas denotan una respuesta superparamagnética, lo cual concuerda con los datos de la tabla 16 y las curva de histéresis en la figura 51, además fue calculada la temperatura de irreversibilidad en 1.5% de  $M/M_{max}$ , la cual se encuentra en 273 K.

En b) puede observarse que la derivada negativa nos indica que en 15.84 K hay efecto de relajación que es posible asociar con la relajación de los momentos magnéticos individuales de las NP.

Es posible observar que en c) y e) el comportamiento de las muestras TUT-FeSMON 1:1 y TUT-FeSMON 1:0.05, respectivamente, fue similar al de las FeSMON sintetizadas para la curva del ZFC en ambos casos. Mientras que la derivada muestra que sigue presente el máximo inicial, que se atribuye a la relajación de las NPs que se encuentran dispersas en el TUT, mientras que aparecen un par de máximos dentro de la segunda relajación que no se aprecia en las FeSMON, esto demuestra que se encuentran por lo menos 2 relajaciones más entre las partículas, las cuales se estima son partículas que se encuentran suficientemente cerca para interactuar entre sí, y partículas aglomeradas.

En la tabla 17 se muestra un resumen de las propiedades de las muestras de nanocompositos que tienen como base las FeSMON, la cual permite identificar que hubo un decremento tanto en la temperatura de bloqueo como en la de irreversibilidad, lo que se atribuye a que al aumentar la distancia entre NPs al estar embebidas dentro del TUT, la energía térmica requerida para relajar sus momentos magnéticos es menor.<sup>146,147</sup>

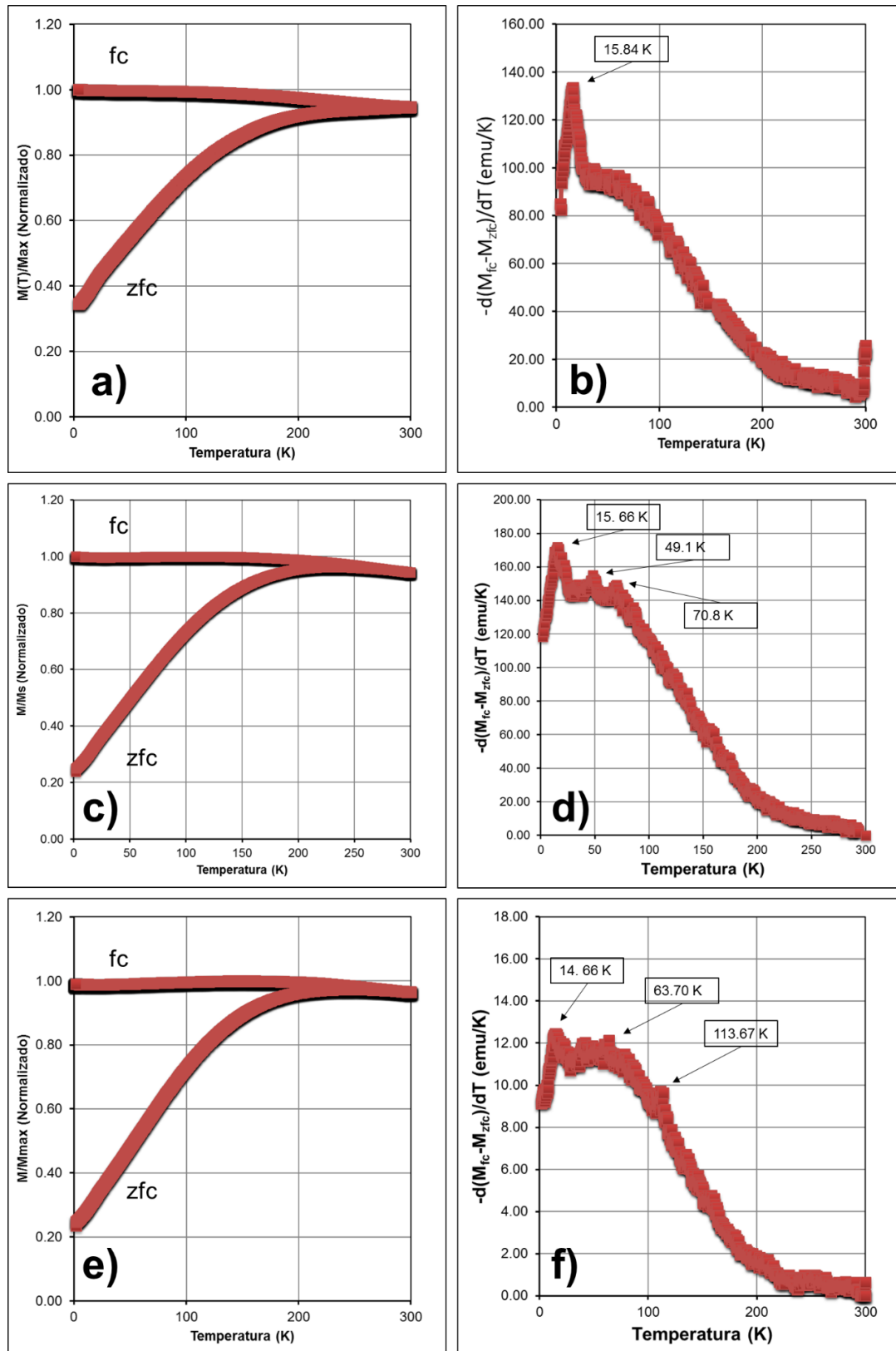


Figura 53: Curvas ZFC , FC y derivada para: a) y b) FeSMON; c) y d) TUN-FeSMON 1:1; e) y f) TUN-FeSMON 1:0.05.

Tabla 17: Resumen de temperaturas de bloqueo y de irreversibilidad para los compuestos de TUT-FeSMON.

Muestra	$T_b$ (K)	$T_{irr}$ (K)
FeSMON	298	273
TUT:FeSMON 1:1	232.47	241.63
TUT:FeSMON 1:0.5	231.88	254.49
TUT:FeSMON 1:0.25	238.77	243.37
TUT:FeSMON 1:0.1	236.07	227.22
TUT:FeSMON 1:0.05	236.88	245.66

La figura 54 muestra la termo-remanencia (TRM) de los compósitos obtenidos, en ella se advierte cómo los nanocompositos presentan una disminución en la  $M_r$  de manera que se puede observar que las muestras poseen un patrón de relajación similar unas de otras, con pequeñas diferencias asociadas debido a, posiblemente, a la distribución del tamaño y a las interacciones magnéticas que hay entre ellas.<sup>148</sup>

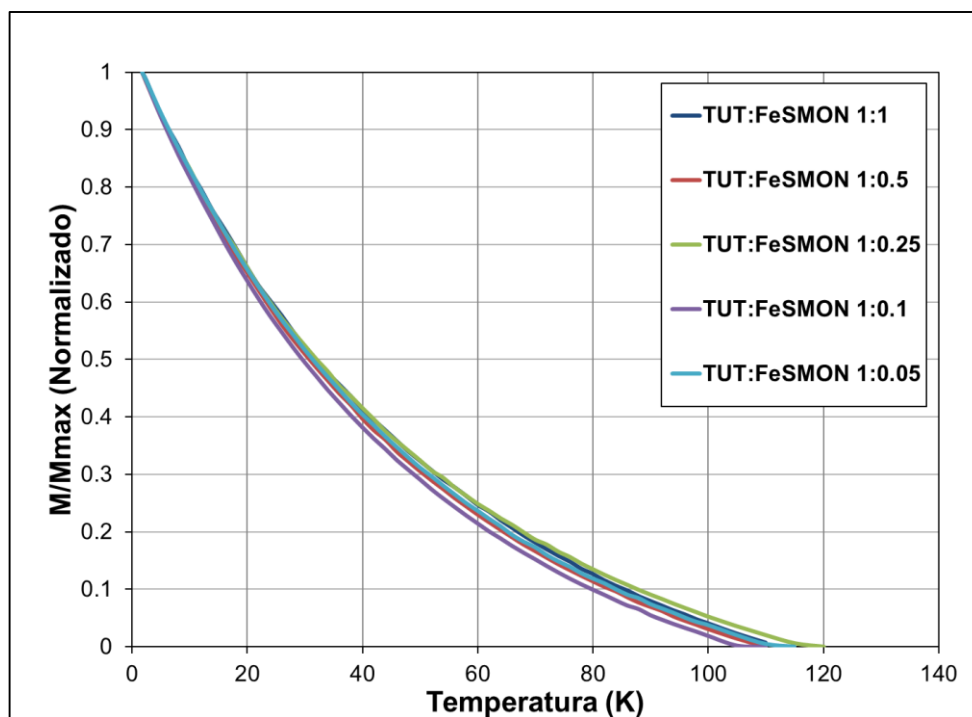


Figura 54: Termoremanencia de los nanocompositos TUT-FeSMON.



### 3.3 Nanocompuestos TUT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 3.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 55 se observa la espectroscopia de FTIR de los nanocompositos de TUT y de las CoSMON.

Para la CoSMON, se aprecia la banda alrededor de  $583\text{ cm}^{-1}$  que se relaciona con el estiramiento de los enlaces CoO y FeO de los sitios tetraédricos y octaédricos, mientras que alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$  se ubican las bandas que se relacionan con los estiramientos –OH, las cuales se atribuyen a la existencia de grupos hidroxilo en la superficie de la nanopartícula, lo cual incrementa su tendencia a aglomerarse.

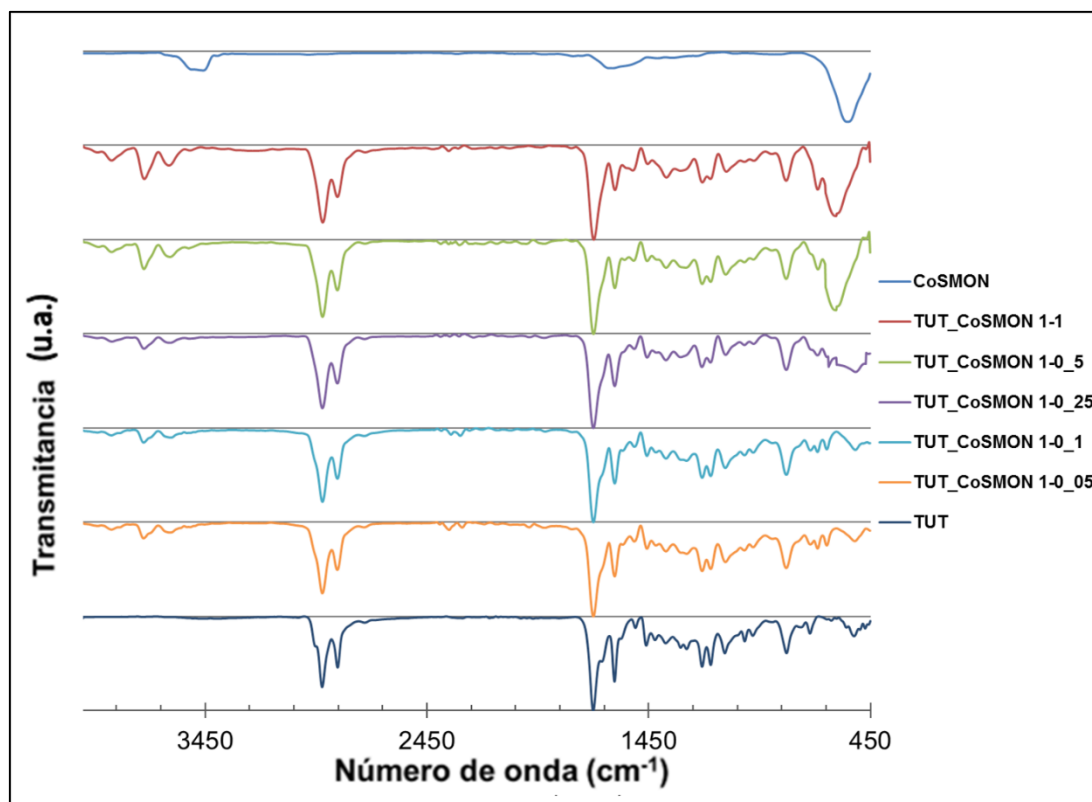


Figura 55: Espectro de FTIR de las muestras de TUT y CoSMON, junto a los nanocompositos de diferentes concentraciones, normalizado a la banda en  $1699\text{ cm}^{-1}$ .

En la figura 56 se presenta una ampliación del espectro de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $1780\text{ cm}^{-1}$ , en la zona indicada como A, se observa la aparición de un par de bandas en  $3650\text{ cm}^{-1}$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$ , las cuales están asociadas a los puentes de hidrogeno y enlaces dipolo-dipolo, estas bandas se incrementan conforme se aumenta el contenido de las CoSMON, lo que indica un aumento en este tipo de enlaces, mientras que desaparece la banda en  $3450\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a los hidroxilos en la superficie de las CoSMON.

En la zona B se aprecia que la banda  $2953\text{ cm}^{-1}$ , que se relaciona con el estiramiento de los enlaces CH en los metilos, desaparece; además de lo anterior en la zona C la banda que originalmente en el TUT aparece en  $1660\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a los estiramientos de los enlaces  $\pi$  de los carbonos, disminuye su intensidad, respecto a la banda de los C=O ubicada en  $1699\text{ cm}^{-1}$ , la cual es la referencia para las mediciones de la intensidad; mientras que en  $1603\text{ cm}^{-1}$  la intensidad de la banda también tiende a disminuir a mayor concentración de las CoSMON, lo que indica una disminución en el estiramiento asimétrico de los enlaces conjugados, esto concuerda con la disminución de la banda en  $1660\text{ cm}^{-1}$ , lo cual puede atribuirse a puentes de hidrogeno formados entre las NPs y el TUT.

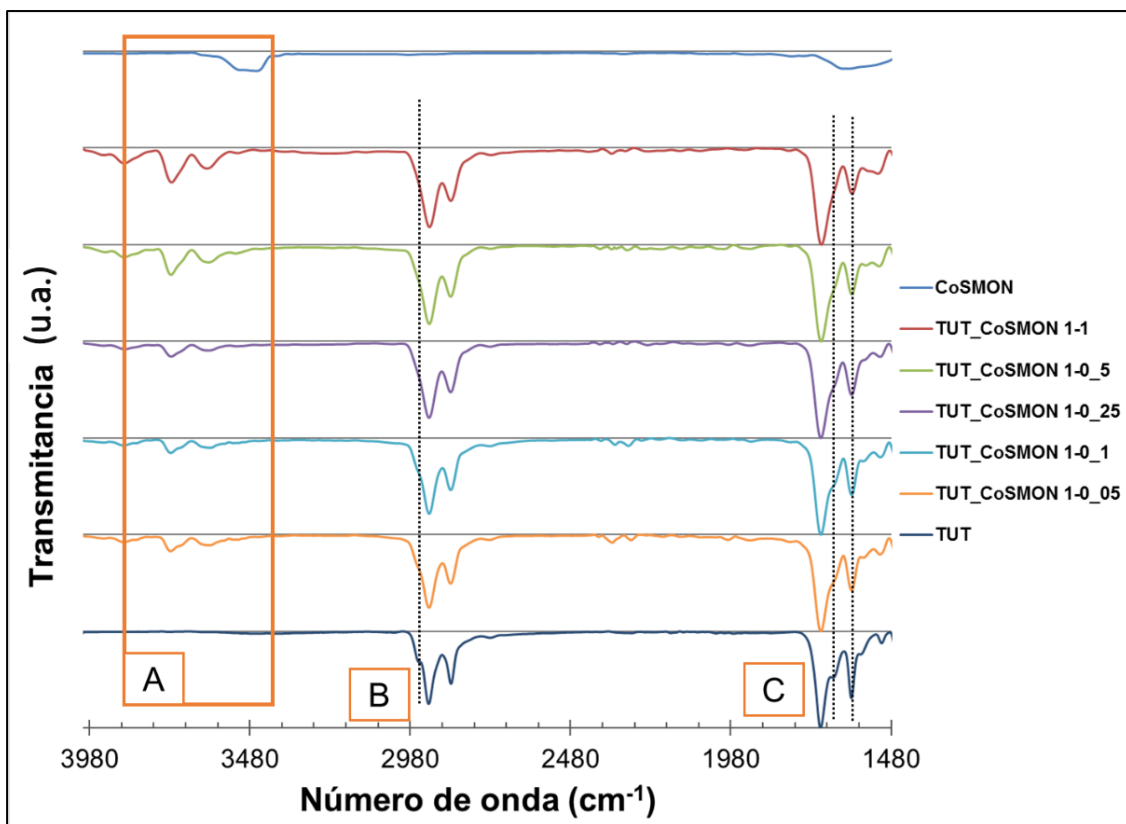


Figura 56: Ampliación del espectro del FTIR a la zona de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 1480  $\text{cm}^{-1}$ .

Así mismo en la figura 57 en la zona D la banda en  $1576 \text{ cm}^{-1}$ , que se ubica en el mismo lugar, indica el estiramiento de los enlaces conjugados en los aromáticos, la cual se ve desplazada hasta  $1546 \text{ cm}^{-1}$ .

También, en la zona E se presentan dos movimientos importantes, el primero el movimiento de la banda de  $722 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $684 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al doblamiento simétrico en el plano de enlaces  $\text{CH}_2$ , lo segundo a evidenciar es el ligero incremento en intensidad de la banda en  $521 \text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al doblamiento de los CH de los aromáticos y eventualmente su contribución se ve solapada por el enlace Co-O, la cual se presenta alrededor de  $585 \text{ cm}^{-1}$ .

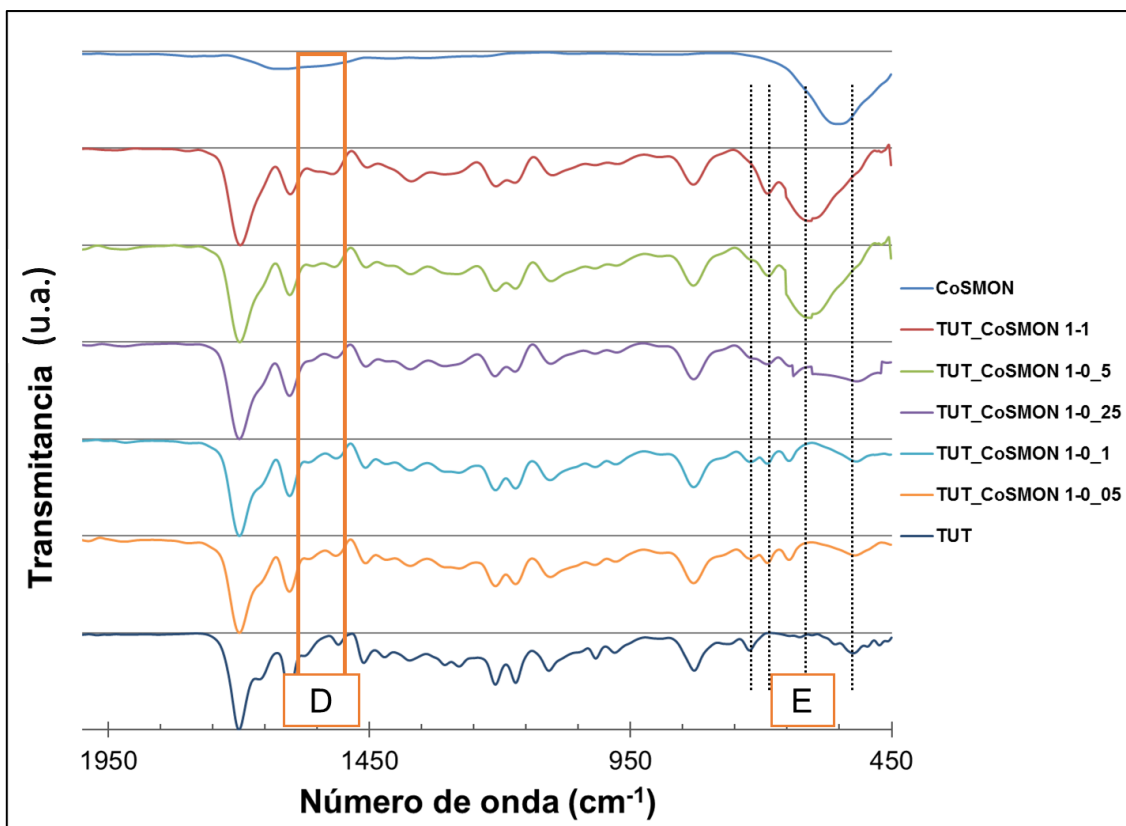


Figura 57: Ampliación del espectro del FTIR a la zona de  $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $450\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 Espectroscopia de UV-Vis

En la figura 58 se muestran los espectros de UV-Vis en un intervalo de 300 nm a 800 nm. Estos espectros se encuentran normalizados pero separados a distancias arbitrarias para poder apreciar los máximos y la forma que tiene cada uno de los espectros, también se encuentra el espectro normalizado del TUT como referencia.

Es posible observar que al añadir CoSMON al TUT, la absorbancia máxima presenta un decremento para luego oscilar alrededor de 400 nm, la cual es la absorbancia máxima del TUT, esto siendo debido a la interacción entre el TUT y las NPs, ya que la presencia de estas últimas, al crear enlaces de puentes de hidrogeno, interfiere con la longitud efectiva de la resonancia que sucede

debido a la parte conjugada del TUT. Lo anterior causa que haya una variación en la posición de la  $A_{max}$ , y al mismo tiempo causa una atenuación, aplanando las curvas.

A diferencia de las muestras de FeSMON, vemos que los nanocompositos obtenidos con base en CoSMON presentan una gran similitud unas de otras.

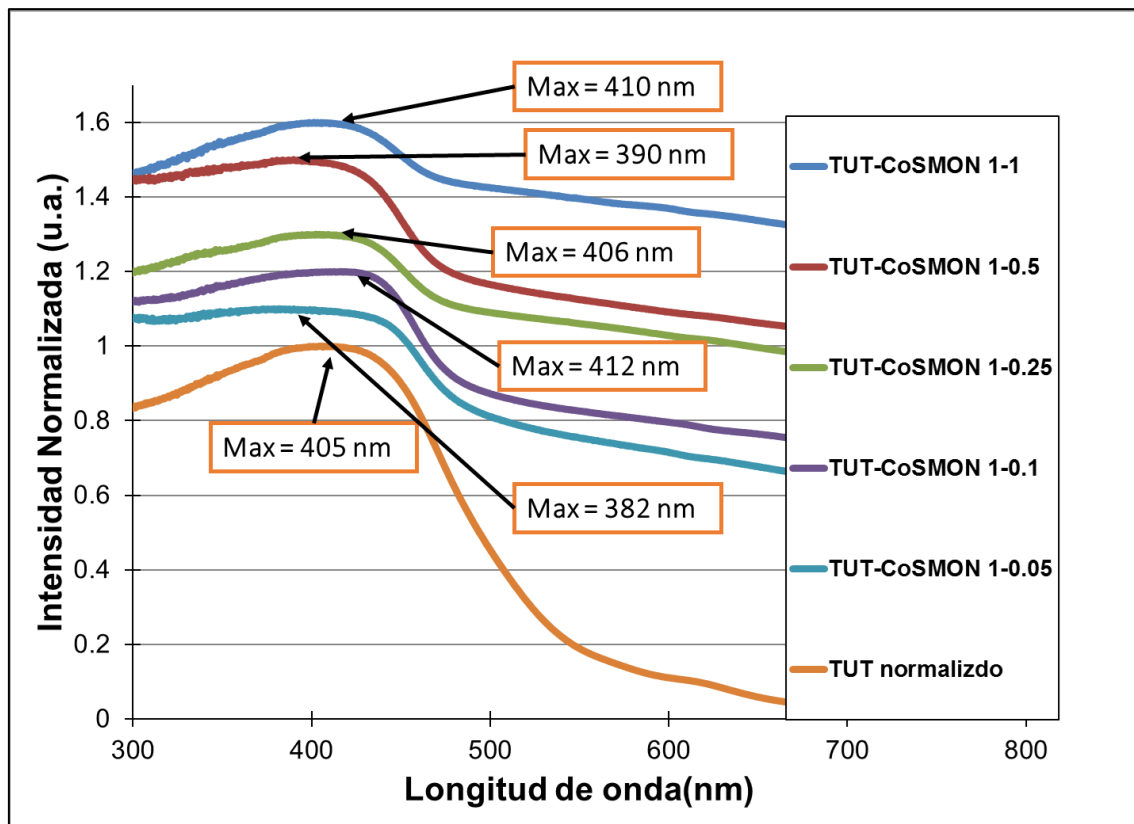


Figura 58: Espectros de UV-Vis para las muestras TUT-CoSMON.

Con los espectros de UV-Vis, se calcularon los anchos de banda prohibida de cada uno de los nanocompositos como se observa en la figura 59, donde se aprecia que todos los anchos de banda prohibida del nanocomposito se mantuvieron cercana a la del TUT, exceptuando aquellas que tuvieron una cantidad importante de CoSMON en la muestra como en las muestras con relación de 0.5 y 1; en las cuales el ancho de la banda prohibida disminuyó.

Se presenta en la tabla 18 un resumen de las propiedades calculadas y en la figura 60 se aprecian las gráficas de banda prohibida y los máximos de absorbanza contra la concentración de NPs en la muestra.

Se puede apreciar en estas graficas que al mismo tiempo que la absorbanza tiende a oscilar alrededor de los 400 nm con lo que aparenta ser una tendencia a incrementarse, el ancho de la banda prohibida por otro lado parece tener una tendencia a disminuir con respecto a la que el TUT tiene originalmente.

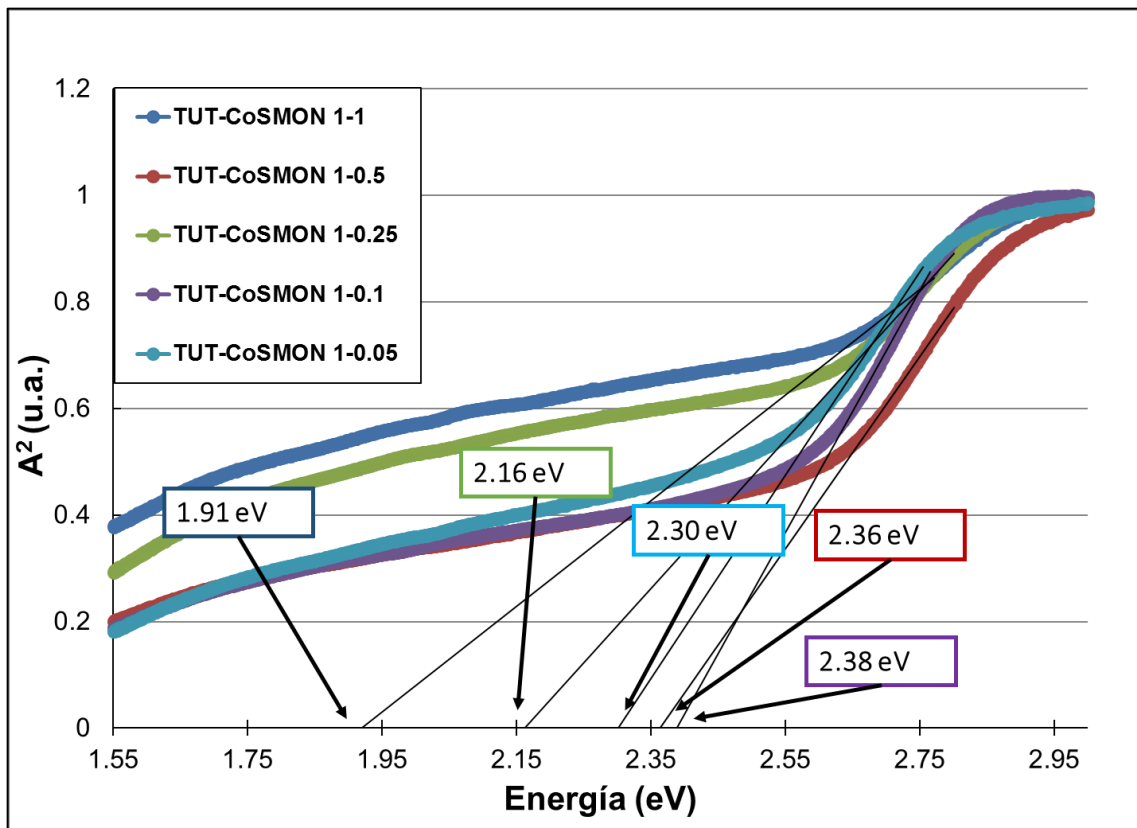


Figura 59: Cálculo de energía de la banda prohibida óptica por medio de la teoría de Kubelka-Munk, para los nanocompuestos TUT-CoSMON.

Tabla 18: Propiedades ópticas medidas para los nanocompositos de TUT-CoSMON.

Relación NPs:TUT	Banda prohibida (eV)	A <sub>max</sub>
0	2.40	405
0.05	2.30	382
0.1	2.38	412
0.25	2.16	406
0.5	2.36	390
1	1.91	410

Con base en esto se aprecia como aparentemente el ancho de la banda prohibida tendera a disminuir, considerando que su valor para las CoSMON tiende a encontrarse entre de 1.1 eV a 2.3 eV, dependiendo de las condiciones de síntesis, presión, temperatura, entre otras.<sup>139</sup>

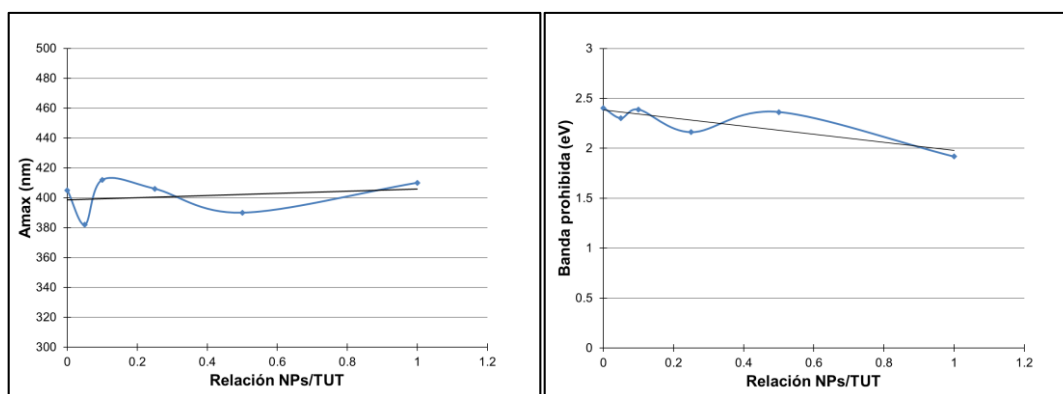


Figura 60: Relación entre el contenido de CoSMON y TUT: máximo de absorbanza (izquierda), energía de la banda prohibida (derecha).

Con base a lo anterior, también es posible que se estén obteniendo tanto partículas dispersas como aglomerados de estas en las muestras de los nanocompositos, otra de las opciones a considerar es la morfología de las CoSMON formadas, además que la disminución de la energía de banda prohibida ha sido reportada, en polímeros a los que se les agregan SMON, causando que los valores de la banda prohibida tiendan al de las NPs, lo cual es congruente en este caso.<sup>140,141</sup>

### 3.3.4 Espectroscopia de Fluorescencia

La obtención de los espectros de fluorescencia se realizó iterando los valores hasta alcanzar los máximos observables, tanto de absorción como emisión, comenzando en la absorción obtenida para cada muestra mediante la espectroscopia de UV-Vis, cabe aclarar que los espectros de absorción obtenidos están delimitados a las zonas donde hay un aumento de absorción a partir del cero y hasta donde la dispersión de Rayleigh lo permitió. Adicional a lo anterior, los espectros de emisión están delimitados a partir de donde eran medibles, debido a las dispersiones mencionadas, que causaban que en algunas muestras solo una parte del espectro fuese observable, hasta donde la emisión regresaba a cero.

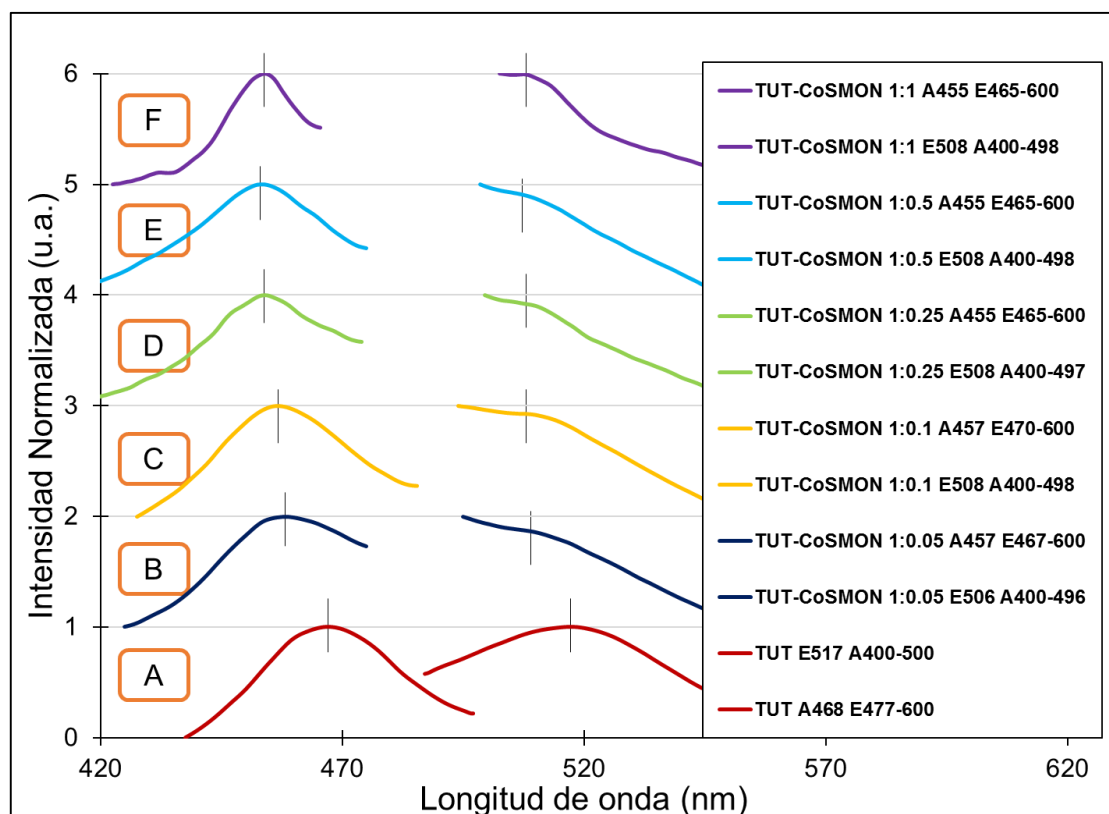


Figura 61: Espectros de luminiscencia de los compósitos TUT-CoSMON: absorción (izquierda) y emisión (derecha).



En la figura 61 se observan los espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de cada uno de los compósitos, así como el espectro del TUT. Los máximos están señalados para cada espectro y los resultados obtenidos de los máximos, así como el desplazamiento de Stokes están resumidos en la tabla 19.

Es posible distinguir conforme estos datos que, como ya se había mencionado, el TUT tiene una absorbancia máxima en 468 nm, mientras que se aprecia como al agregarle las CoSMON los compósitos tienden a estar alrededor de 454 nm.

**Tabla 19: Concentrado de las propiedades ópticas medidas por espectroscopia de fluorescencia para los compósitos TUT-CoSMON.**

Ubicación	Relación NPs/TUT	Amax (nm)	Emax (nm)	Stokes
<b>A</b>	0	468	517	49
<b>B</b>	0.05	458.5	507	48.5
<b>C</b>	0.1	456.5	510	53.5
<b>D</b>	0.25	454	507	53
<b>E</b>	0.5	453.5	507	53.5
<b>F</b>	1	454	509.5	55.5

Mientras tanto la emisión máxima se observó fue de 517 nm hasta alrededor de 509 nm. En conjunto con lo anterior, se obtuvieron los desplazamientos de Stokes presentados en la figura 62 y tabla 19.

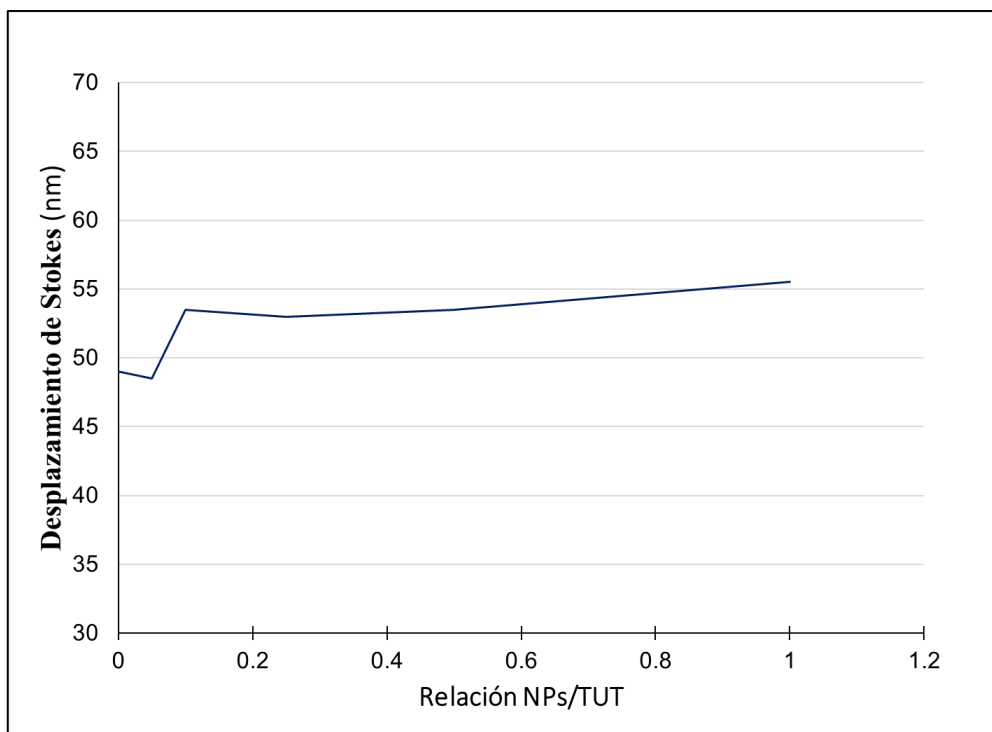


Figura 62: Relación del desplazamiento del contenido de CoSMON con el desplazamiento de Stokes.

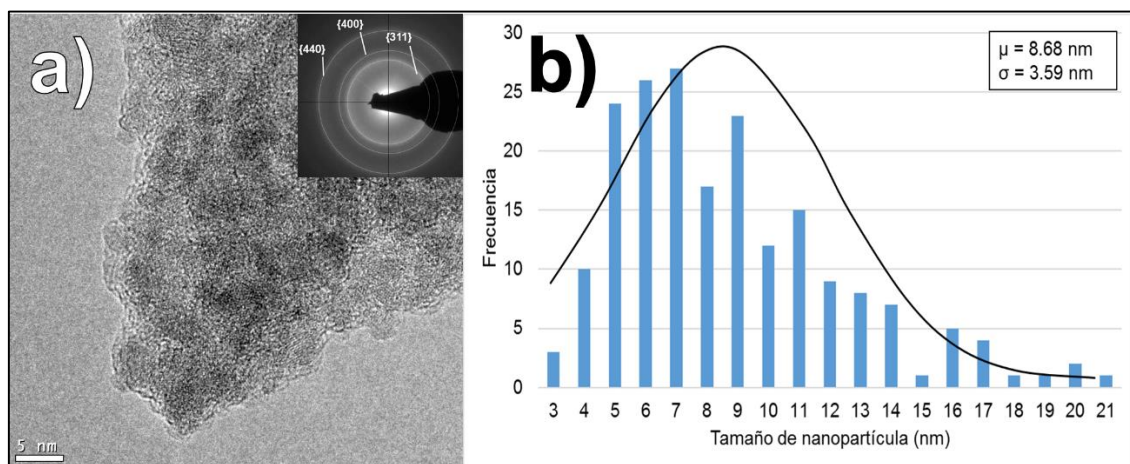
Abordando el fenómeno de la fotoluminiscencia desde una perspectiva ondulatoria, lo anterior, puede explicarse de la siguiente manera. Esta variación, en el desplazamiento de Stokes, indica que a mayor concentración de CoSMON hay un aumento en la relajación vibracional interna, esto se le atribuye al aumento de partículas magnéticas que interactúan con los dipolos de los cromóforos e impiden su movimiento, aumentando la cantidad de energía que necesitan para reorientarse.

### 3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión de barrido.

En la figura 63 a) se encuentra una imagen de STEM-BF, donde se realizó la difracción de electrones a las CoSMON que fueron sintetizadas, en esta imagen en particular no se aprecian del todo las NPs, más bien llega a parecer un aglomerado donde las NPs han comenzado a coalescer, sin embargo las

partículas observadas que presentan un tamaño aproximado de 8 nm, además en la figura 63 b) se presenta una distribución de los tamaños de partícula que fue obtenida mediante la medición de alrededor de casi 300 partículas, lo cual se realizó por medio del programa ImageJ.

Mediante una distribución normal se obtuvo que el tamaño promedio de las partículas es de 8.68 nm con una desviación estándar de 3.59 nm.



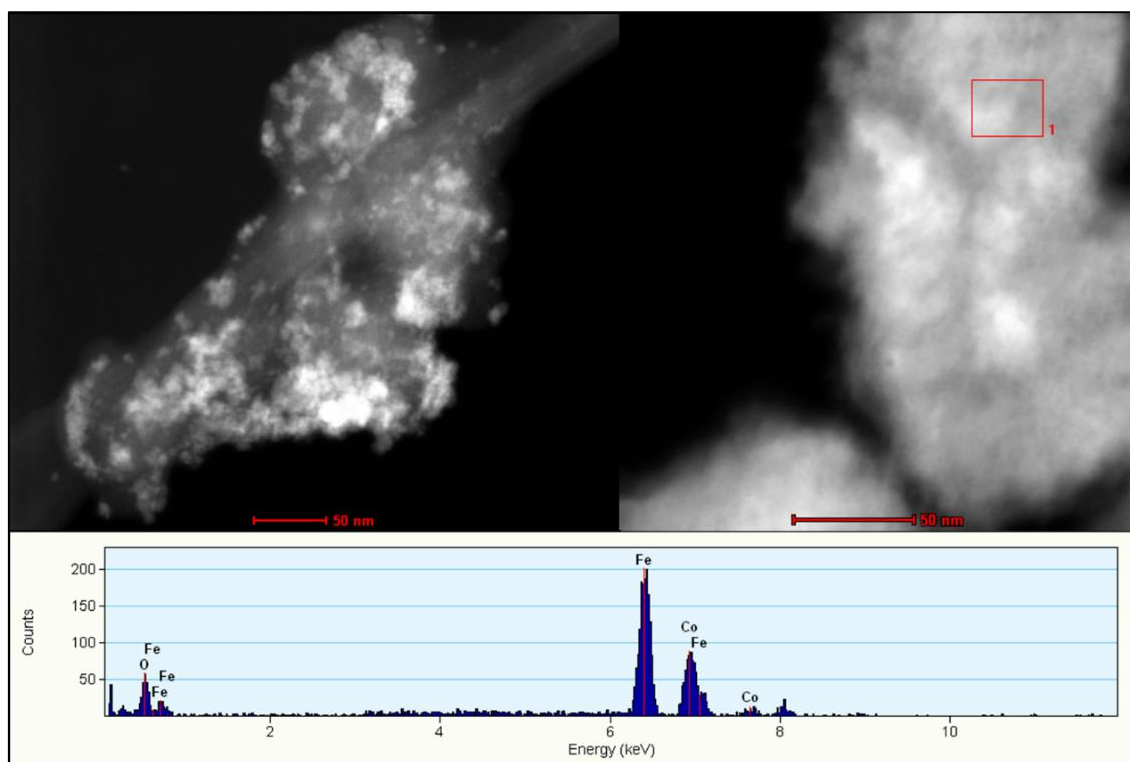
**Figura 63:** a) Imagen de STEM-BF, donde se observan partículas que coalescen, en el inserto se observan la difracción de electrones y las familias de planos observadas; b) Dispersidad de la muestra con su distribución normal.

Adicional a lo anterior en la figura 63 a) se tiene un inserto del patrón de difracción de electrones donde se pudieron identificar anillos de difracción que corresponden a la familia de planos {311}, {400} y {440}. En la tabla 20 se muestran algunos de los planos observados para la ferrita de cobalto, así como las distancias interplanares reportadas (véase la tarjeta JPCDS no. 22-1086) y las obtenidas experimentalmente.

**Tabla 20:** Distancias interplanares reportadas y observadas para las CoSMON.

Planos	d reportada (Å)	d medida (Å)
<b>311</b>	2.51	2.49
<b>400</b>	2.08	2.03
<b>440</b>	1.47	1.45

En la figura 64 se observa que en ausencia de TUT las CoSMON tienden a estar aglomeradas, además es evidente que hubo algunas zonas donde aparentemente las partículas tendían a coalescer; mientras que en el espectro de EDS realizado, solo aparecen las señales de hierro, cobalto, oxígeno y carbono como era de esperarse.



**Figura 64:** Imagen de STEM-HAADF donde se aprecia una aglomeración de partículas (arriba) y un EDS de la zona señalada (abajo).

En la figura 65 se aprecian las muestras a diferente contenido de CoSMON, se evidencia que las esferas de TUT no cambiaron del tamaño que tenían originalmente, aunque de igual manera se observó que todas las partículas se encontraron embebidas dentro del TUT.

Las muestras de TUT-CoSMON revelaron que las NPs prácticamente no se dispersan dentro del TUT y más bien poseen una fuerte tendencia a formar aglomerados, incluso puede apreciarse en las muestras TUT-CoSMON 1:0.25, TUT-CoSMON 1:0.5 y TUT-CoSMON 1:1 en c), d) y f), respectivamente, que al

aumentarse la concentración de CoSMON las NPs comienzan a encontrarse más cercanas, incluso lo suficiente para coalescer entre sí.

Adicional a lo anterior, se observa que al tener mayor concentración de CoSMON la muestra TUT-CoSMON 1:1 en f) presenta un solo aglomerado, donde a simple vista parece evidente que no hay partículas dispersas en el TUT. Esto explica que el comportamiento presentado en los UV-Vis tengan una tendencia similar entre todas las muestras que se asocia a la interacción del TUT y del comportamiento aglomerado de las CoSMON.

También se pudo observar en general que, aunque algunas esferas de TUT tienden a presentarse juntas como se aprecia en la muestra TUT-CoSMON 1:0.05 en a), éstas solo tienden a mantenerse unidas, pero no a perder su forma esférica a bajo contenido de CoSMON, y al aumentar el contenido algunas esferas de TUT comienzan a mostrar ciertas conformaciones similares a los glóbulos rojos como en la muestra TUT-CoSMON 1:0.25 en c).

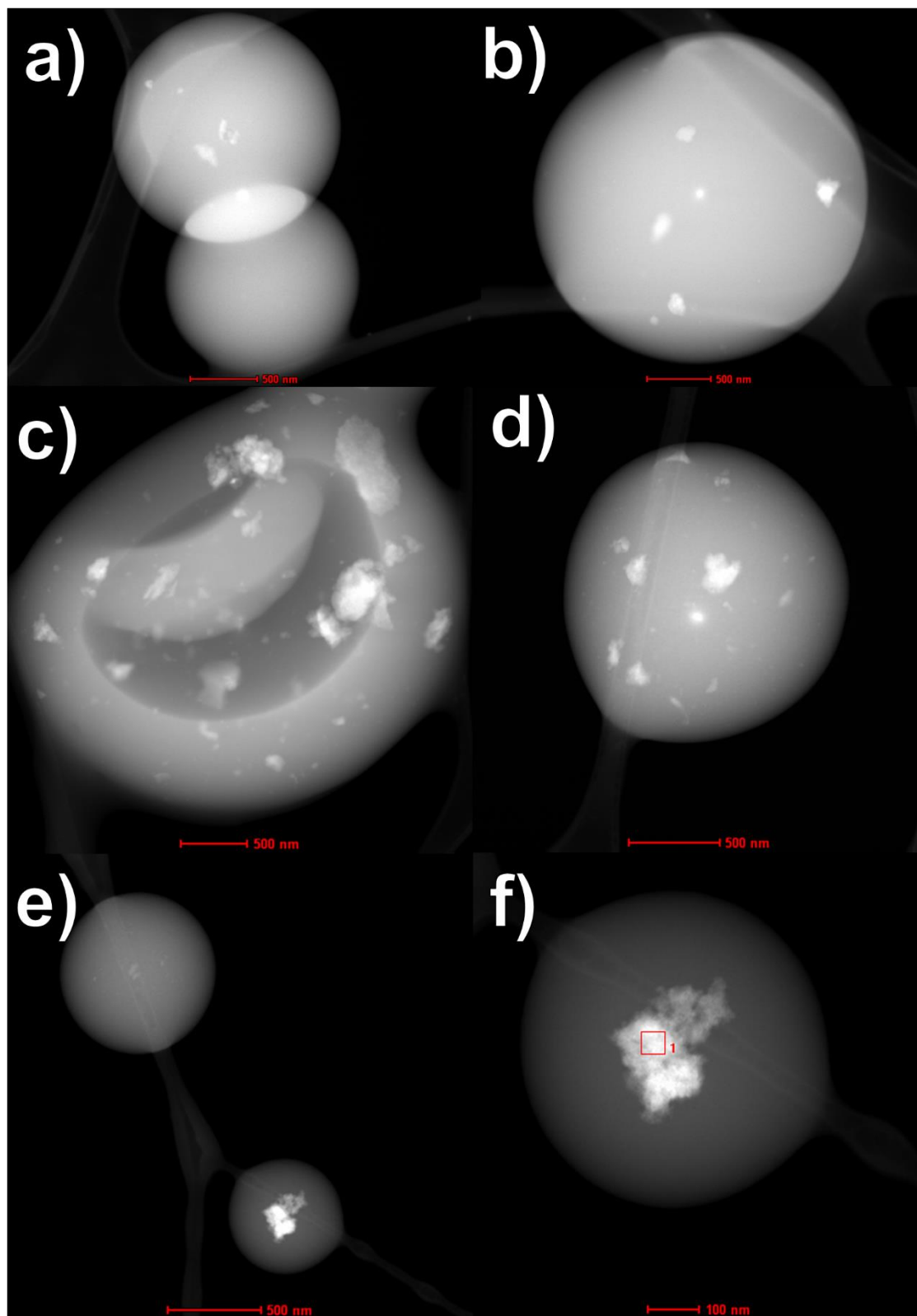


Figura 65: Imágenes de STEM-HAADF de los nanocompositos: a) TUT-CoSMON 1:0.05, b) TUT-CoSMON 1:0.1, c) TUT-CoSMON 1:0.25, d) TUT-CoSMON 1:0.5, e) TUT-CoSMON 1:1; f) ampliación de e) donde se aprecia un aglomerado de NPs.

### 3.3.6 Magnetometría.

En la figura 66 se observan las curvas de histéresis normalizadas de las CoSMON sintetizadas, además el inserto muestra la zona donde se calcula la remanencia ( $M_r$ ) y la coercitividad ( $H_c$ ), los cuales se encuentran en la tabla 21.

Se puede observar que en las curvas de histéresis de las CoSMON se presenta comportamiento ferromagnético a 1.8 K y 4.2 K; mientras muestra un aparentemente paramagnético para la medida realizada a 300 K. También se aprecia cómo el momento magnético de las CoSMON disminuye abruptamente al retirar el campo, lo cual puede ser explicado por la interacción de los dipolos magnéticos con las NPs vecinas a estas, lo que causa una frustración magnética al cambiar el campo de dirección.<sup>106,149</sup>

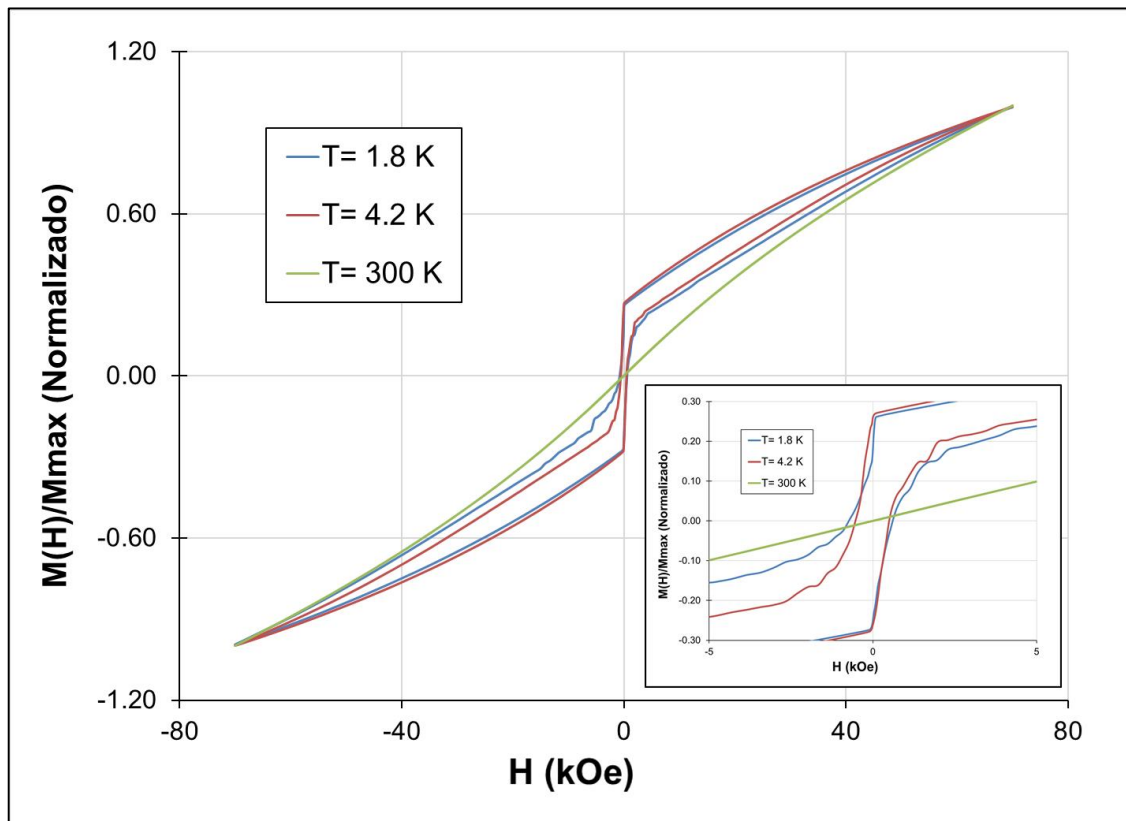


Figura 66: Campo magnético aplicado vs momento magnético normalizado de la CoSMON; el inserto muestra la zona donde se visualiza si existe la coercitividad y la magnetización remanente.

Tabla 21: Resumen de propiedades magnéticas medidas a la CoSMON.

Temperatura (K)	Mmax (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Mmax	Hc(kOe)
1.8	24.7968	4.3992	0.1774	0.7333
4.2	25.9386	6.7227	0.2592	0.5330
300	11.1740	-0.0072	-0.0006	0.0342

En la figura 67 a) se observa el comportamiento de la curva de histéresis de la muestra TUT:CoSMON 1:1 a diferentes temperaturas, se aprecia que el compuesto se comporta de manera ferromagnética similar al mostrado por las CoSMON en ausencia de TUT en todas las temperaturas incluso a 300 K, sin embargo, se observa un importante incremento en su Hc y Mr a 1.8 K y a 4.2K, para comparar las muestras la figura 67 b) presenta la misma muestra normalizada, donde es notable una ligera variación en el lazo de histéresis debido al cambio de la temperatura.

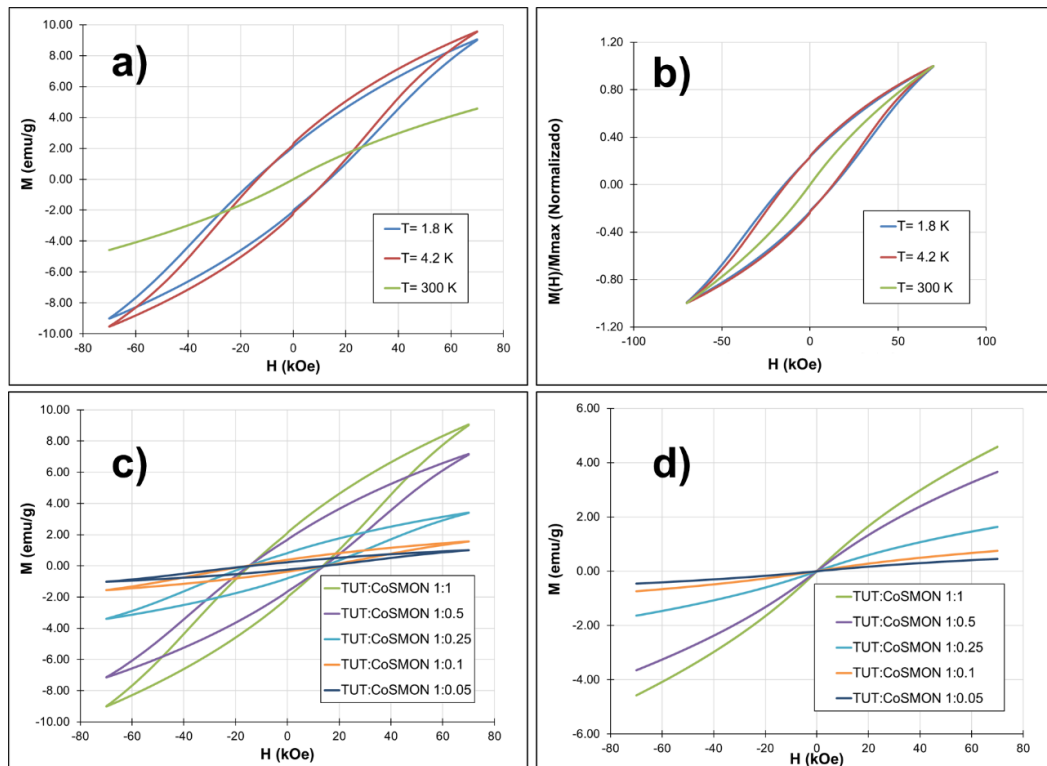


Figura 67: Curva de histéresis de la muestra TUT-CoSMON 1:1: a) A diferentes temperaturas, b) Normalizadas. Curvas de histéresis de los diferentes compósitos: c) a 1.8 K y d) a 300 K.



En las figuras 67 c) y d) están graficadas todas las muestras de TUT:CoSMON a 1.8 K y 300 K, respectivamente, en c) es posible notar que a 1.8 K todos los nanocompositos presentan una  $H_c$  y  $M_r$  diferentes de cero, por otro lado en d) es evidente que a temperatura ambiente no se presenta una  $H_c$  ni  $M_r$  aparente, aunque se observa que en ambos casos las muestras no alcanzan la saturación magnética, es posible percibir que la  $M_{max}$  disminuye con menor contenido de CoSMON, esto puede atribuirse a la cantidad presente de CoSMON en la muestra, ya que existen menos momentos magnéticos posibles para responder al campo.

En la tabla 22 se enlistan las propiedades calculadas experimentalmente para cada una de las muestras mencionadas, a las diferentes temperaturas. Es evidente que los compósitos presentan un comportamiento ferromagnético ya que la  $H_c$  observada es de alrededor de 15 kOe para todas las muestras a 1.8 K y 4.2 K, mientras que aquellas muestras a 300 K poseen una  $H_c$  menor a 0.04 kOe, esto se atribuye a que hubo un posible cambio al régimen paramagnético al superar la temperatura de bloqueo.<sup>150,151</sup>

En la figura 68 pueden apreciarse las gráficas que muestran los cambios en las propiedades principales con respecto a la relación de las CoSMON en la muestra, en a) se observa como al aumentar la cantidad de NPs, aumenta la  $M_{max}$  lo que se atribuye al incremento de momentos magnéticos presentes que pueden reorientarse con el campo. Sin embargo, cabe resaltar el hecho de que a 300 K este aumento es poco menos de la mitad respecto a las medidas realizadas a 1.8 K y 4.2 K, lo cual es concordante con las curvas  $M$  vs  $H$  en la figura 67 si se ha superado la temperatura de bloqueo; en b) se observa como la  $M_r$  aumenta al incrementarse la relación de NPs/TUT a 1.8 K y a 4.2 K, mientras que a 300 K prácticamente se mantiene en cero, perdiendo su orientación al retirar el campo, lo que se esperaría en un régimen superparamagnético.

Tabla 22: Resumen de propiedades magnéticas observadas para las temperaturas de 1.8 K, 4.2 K y 300 K, de las muestras TUT-CoSMON.

T = 1.8 K					
Muestra	Relación (NPs/TUT)	Mmax (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Mmax	Hc(kOe)
CoSMON	-	24.7968	4.3992	0.1774	0.7333
TUT:CoSMON 1:1	1	9.0625	2.1157	0.2335	14.5042
TUT:CoSMON 1:0.5	0.5	7.1804	1.6832	0.2344	14.9343
TUT:CoSMON 1:0.25	0.25	3.4225	0.8209	0.2398	15.0745
TUT:CoSMON 1:0.1	0.1	1.5733	0.3857	0.2452	15.4737
TUT:CoSMON 1:0.05	0.05	1.0163	0.2405	0.2366	14.6370
T = 4.2 K					
Muestra	Relación (NPs/TUT)	Mmax (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Mmax	Hc(kOe)
CoSMON	-	25.9386	6.7227	0.2592	0.5330
TUT:CoSMON 1:1	1	9.5609	2.2583	0.2362	13.6360
TUT:CoSMON 1:0.5	0.5	7.5731	1.8133	0.2394	14.1249
TUT:CoSMON 1:0.25	0.25	3.6156	0.8850	0.2448	14.1841
TUT:CoSMON 1:0.1	0.1	1.6683	0.4183	0.2507	14.4803
TUT:CoSMON 1:0.05	0.05	1.0672	0.2591	0.2428	14.0234
T = 300 K					
Muestra	Relación (NPs/TUT)	Mmax (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Mmax	Hc(kOe)
CoSMON	-	11.1740	-0.0072	-0.0006	0.0342
TUT:CoSMON 1:1	1	4.5853	-0.0030	-0.0007	0.0314
TUT:CoSMON 1:0.5	0.5	3.6539	-0.0024	-0.0007	0.0319
TUT:CoSMON 1:0.25	0.25	1.6403	-0.0011	-0.0007	0.0322
TUT:CoSMON 1:0.1	0.1	0.7439	-0.0006	-0.0008	0.0337
TUT:CoSMON 1:0.05	0.05	0.4534	-0.0004	-0.0009	0.0362

Además, la  $H_c$  se mantiene para cada muestra, a una misma temperatura, prácticamente sin variación debido al contenido de CoSMON en las muestras como es evidente en d), lo que puede indicar que las NPs están interactuando entre si impidiendo la reorientación magnética de los momentos magnéticos circundantes de la misma manera, independientemente del contenido de NPs. En c) puede observarse que la relación  $M_r/M_{max}$  se mantiene prácticamente constante en las muestras lo que es un indicativo de que la  $M_r$  y la  $M_{max}$  aumentan en la misma proporción con el aumento de las NPs en los compósitos.

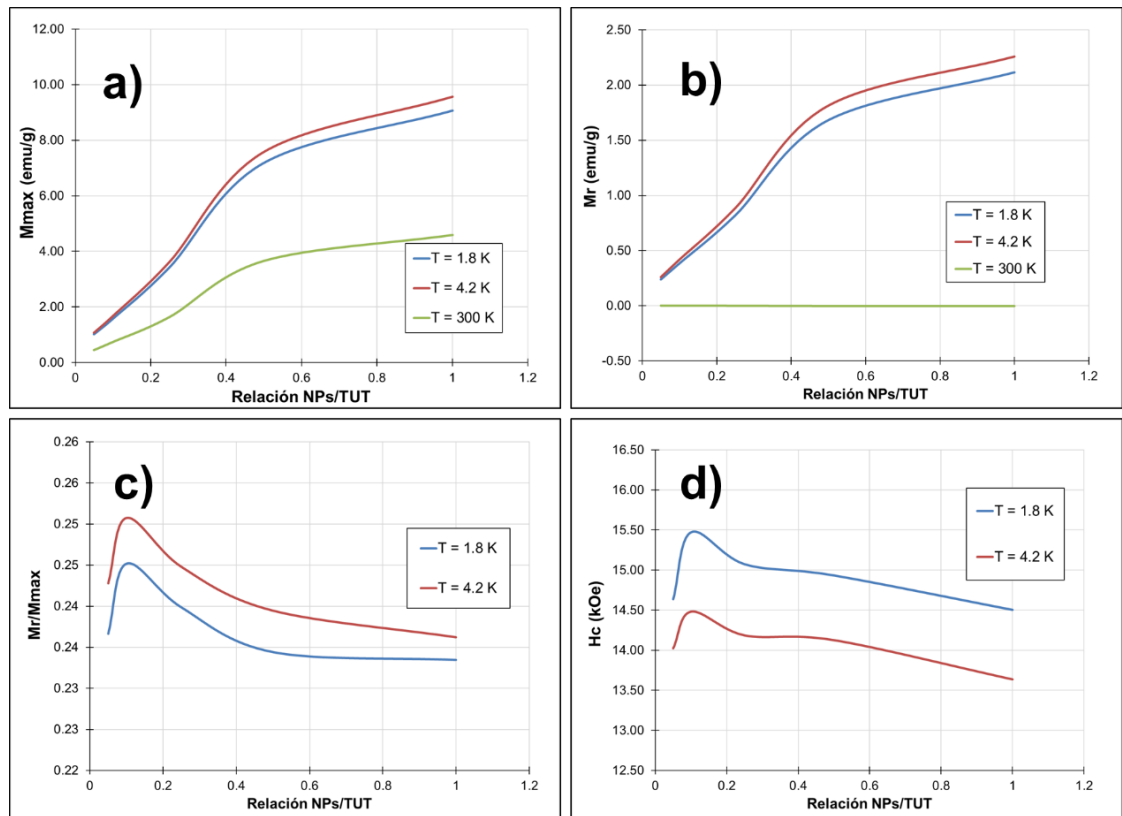


Figura 68: Cambio de las propiedades magnéticas de los nanocompuestos TUT-CoSMON con respecto a la relación de NPs en la muestra: a)  $M_{max}$ , b)  $M_r$ , c)  $H_c$  y d)  $M_r/M_{max}$ .

En la figura 69 se encuentran las curvas de ZFC y FC, así como la derivada negativa de su diferencia con respecto a la temperatura de varias muestras

representativas, ya que todos los nanocompositos indicaron tener el mismo comportamiento, en a) se observa las CoSMON sintetizada, donde se aprecia que en la curva ZFC se van desbloqueando momentos magnéticos al aumentar la temperatura, ya que previo a eso se encuentran bloqueados en su dirección más favorable energéticamente. Esto causa que se incremente el momento progresivamente, hasta llegar a la temperatura de bloqueo que se calculó se encuentra en 65 K, además fue calculada la temperatura de irreversibilidad en 1.5% de  $M/M_{max}$ , la cual se encuentra en 85.97 K. Además de esto hay un máximo en la curva FC ubicado en 59.38 K, esta temperatura aparenta ser la temperatura de Néel o de vidrio de espín, la cual está asociada con diversos posibles factores: (1) el fuerte intercambio entre los dipolos en los momentos magnéticos que suceden por debajo de esta temperatura debido a distintas morfologías aparte de NPs, (2) formación de fases CoFe y FeO que tengan una interacción con el CoSMON, (3) la formación incompleta de CoSMON que presentan ausencia de cationes, (4) se ha reportado que con ferritas espinela de orden ferrimagnético existe un desorden magnético en la superficie de las partículas, lo cual no es válido a nanoescala, por lo que es posible un acoplamiento antiferromagnético.<sup>95,152,161,162,153–160</sup>

Con base en lo anterior y conforme lo que se pudo observar en microscopia es posible suponer que las NPs tienen una fuerte interacción aparentemente antiferromagnética de las estructuras con las fases que coalescieron suficiente para mostrar dicha interacción, por lo que lo es posible señalar que lo que se observa es el efecto de vidrio de espín (Sg, por sus siglas en ingles), donde se presentan diferentes acoplamientos en el centro y en la superficie de las estructuras de mayor tamaño, creadas por partículas que tendieron a coalescer.<sup>163,164</sup>

En b) puede observarse que la derivada negativa indica que hay relajaciones que muestran un máximo en 52.75 K donde hay un efecto de relajación que es posible asociar con la relajación de los momentos magnéticos individuales de las NPs.

Es posible observar en TUT-CoSMON 1:1 y TUT-CoSMON 1:0.05 en c) y en e), respectivamente, el comportamiento del nanocomposito fue similar al de las CoSMON sintetizadas para la curva del ZFC. Mientras que en las derivadas muestran que se siguen los mismos patrones de relajación.

En la tabla 23 se encuentra un resumen de las propiedades de los nanocompositos con base CoSMON, la cual nos permite identificar que hubo un ligero aumento en las temperaturas de bloqueo, así como en las de la de irreversibilidad y la temperatura del vidrio de spin, probablemente relacionado con la dispersión de las NPs, ya que se considera que hay presencia de fuertes interacciones entre las partículas aglomeradas.

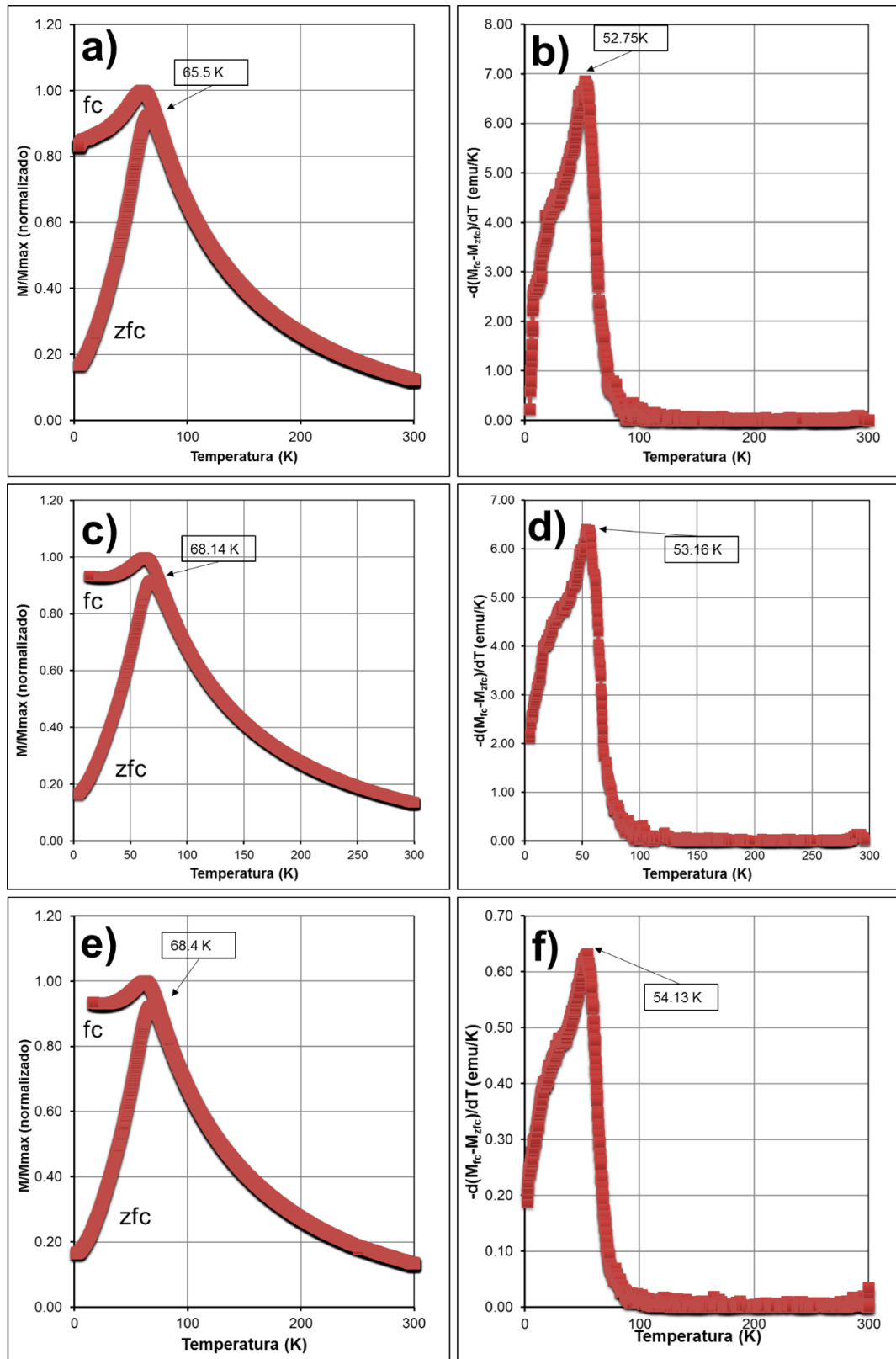


Figura 69: Curvas ZFC , FC y derivada para: a) y b) CoSMON; c) y d) TUT-CoSMON 1:1; e) y f) TUT-CoSMON 1:0.05.

Tabla 23: Resumen de temperaturas de bloqueo, de irreversibilidad y de vidrio de espín para los nanocompositos de TUT-CoSMON.

Muestra	$T_b$ (K)	$T_{irr}$ (K)	$T_{sg}$ (K)
CoSMON	65.50	85.97	59.38
TUT:CoSMON 1:1	68.14	94.08	62.22
TUT:CoSMON 1:0.5	69.52	90.53	62.89
TUT:CoSMON 1:0.25	68.17	93.41	62.04
TUT:CoSMON 1:0.1	68.54	88.51	61.65
TUT:CoSMON 1:0.05	68.40	84.67	61.75

La figura 70 a) muestra una imagen de la termo-remanencia (TRM) de los compósitos obtenidos, en ella se observa cómo los nanocompositos presentan un ligero incremento en la magnetización que se atribuye a la relajación de las interacciones fuertes que pueden considerarse antiferromagnéticas, observadas en la figura 69, para posteriormente llegar a un máximo, comenzar a disminuir gradualmente hasta cero, esto puede verse en la figura 70 b) donde es posible observar que la mayor relajación comienza en 12 K para todas las muestras y posteriormente bajar a cero en la temperatura de bloqueo, mostrada en la tabla 23, es evidente que todas las muestras poseen un patrón de relajación similar unas de otras, con pequeñas diferencias atribuibles a la dispersidad del tamaño de las NPs.

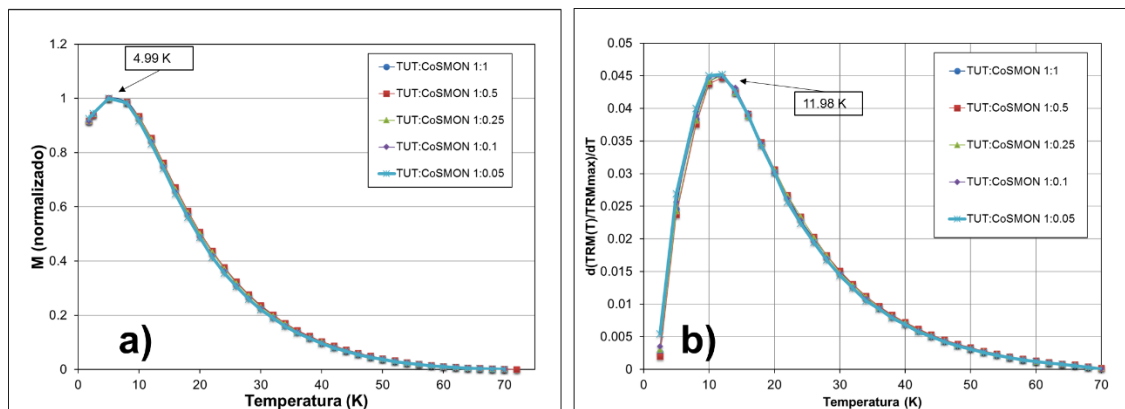


Figura 70 : a) Termoremanencia de los nanocompositos TUT-CoSMON; b) derivada de la TRM.

### 3.4 Nanocompuestos TUT/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 3.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 71 puede observarse la espectroscopia de FTIR de los nanocompositos de TUT y las MnSMON.

Para la MnSMON, se aprecia una fuerte banda entre 450 cm<sup>-1</sup> y 630 cm<sup>-1</sup> que se relacionan con el estiramiento de los enlaces MnO y FeO de los sitios tetraédricos y octaédricos, mientras que alrededor de 1600 cm<sup>-1</sup> y 3450 cm<sup>-1</sup> se ubica las bandas que son generalmente relacionadas con estiramientos –OH, las cuales se atribuyen a la existencia de grupos hidroxilo en la superficie de la nanopartícula, lo cual incrementa su tendencia a aglomerarse.

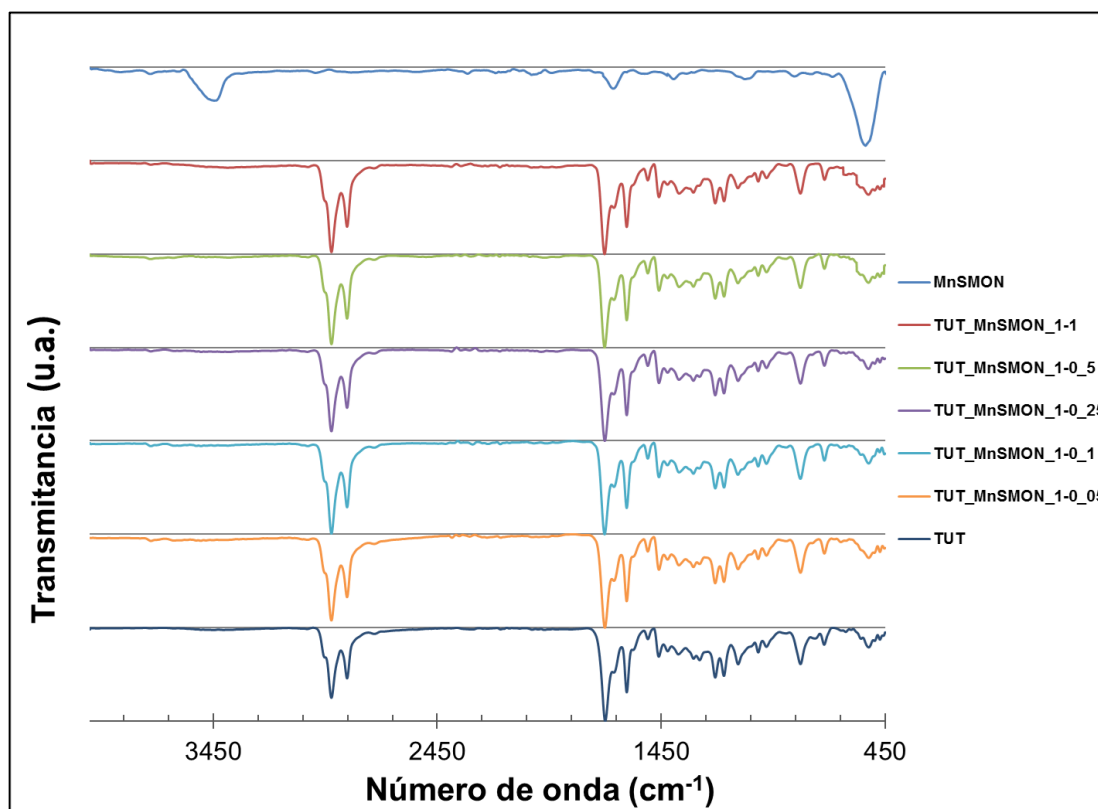


Figura 71: Espectro de FTIR de las muestras de TUT y MnSMON, junto a los nanocompositos de diferentes concentraciones, normalizado a la banda en 1699 cm<sup>-1</sup>.



A diferencia de las muestras de FeSMON y CoSMON, con los nanocompositos de MnSMON prácticamente no aparece la banda que aparecía alrededor de 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  que indicaba alguna interacción OH o enlaces débiles como puentes de hidrogeno.

Mientras tanto se observa en B que la banda en 1510  $\text{cm}^{-1}$  perteneciente al estiramiento de los enlaces conjugados en los aromáticos aumenta en intensidad al mismo tiempo que se mueve hasta 1502  $\text{cm}^{-1}$ .

Por otro lado, en la figura 73 puede notarse en C una pequeña contribución a las bandas pertenecientes a la flexión fuera del plano de los aromáticos, entre 450-550  $\text{cm}^{-1}$ , que más que se le atribuye al aumento de MnSMON en las muestras.

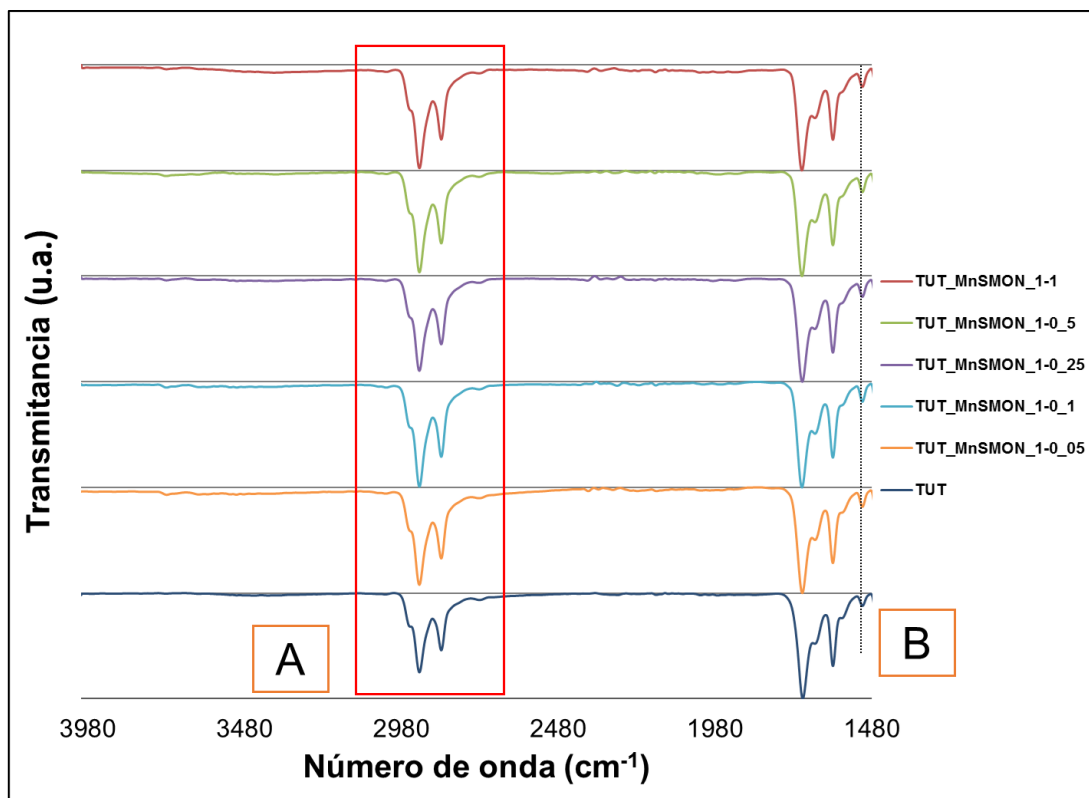


Figura 72: Ampliación del espectro del FTIR a la zona de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 1480  $\text{cm}^{-1}$ .

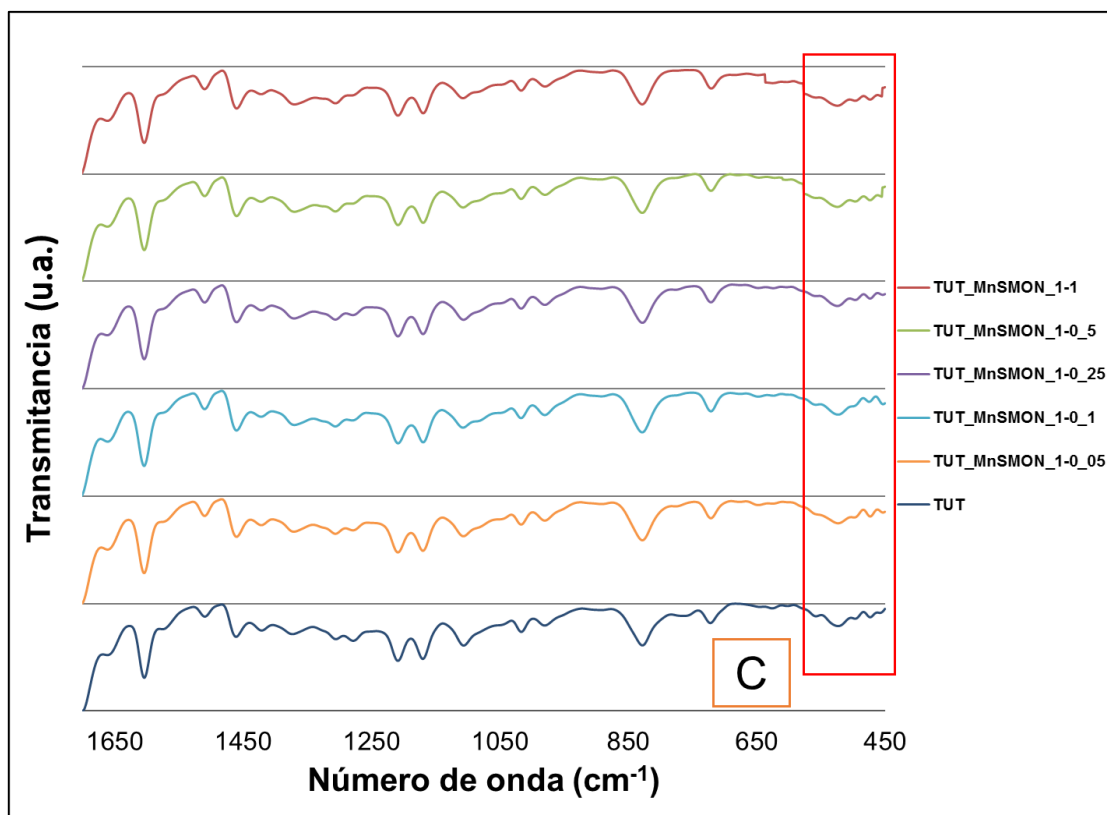


Figura 73: Ampliación del espectro del FTIR a la zona de  $1700\text{ cm}^{-1}$  a  $450\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.2 Espectroscopia de UV-Visible

En la figura 74 se muestran los espectros de UV-Vis en un intervalo de 300 nm a 800 nm. Estos espectros se encuentran normalizados pero separados a distancias arbitrarias para poder observar los máximos y la forma que tiene cada uno de los espectros, también se encuentra el espectro normalizado del TUT como referencia.

Es posible apreciar que al añadir MnSMON al TUT, la absorbancia máxima presenta un efecto hipsocrómico, pasando de 405 nm del TUT, hasta 398nm en la muestra TUT:MnSMON 1:1.

Estas variaciones son posibles debido a una polidispersidad de tamaños en las NPs o a aglomeraciones de estas, sin embargo, al contrario de lo observado en el caso de las FeSMON y las CoSMON, para las MnSMON no se aprecia una interacción que corresponda a los puentes de hidrogeno en los espectros de FTIR, en la figura 72, por lo que la dichas variaciones, en la posición del Amax y el aplanamiento de la curva, se asocian principalmente con los efectos de atenuación que tienden a presentarse debido a la inclusión de las MnSMON.

Con base en los espectros de UV-Vis, se calcularon los anchos de banda prohibida de cada uno de los nanocompositos como se observa en la figura 75, donde se puede apreciar que las muestras con menor concentración aumentaron el valor de la banda prohibida mientras que al aumentar la cantidad de MnSMON en la muestra estos valores tendieron a disminuir a diferencia de las muestras de Fe y Co.

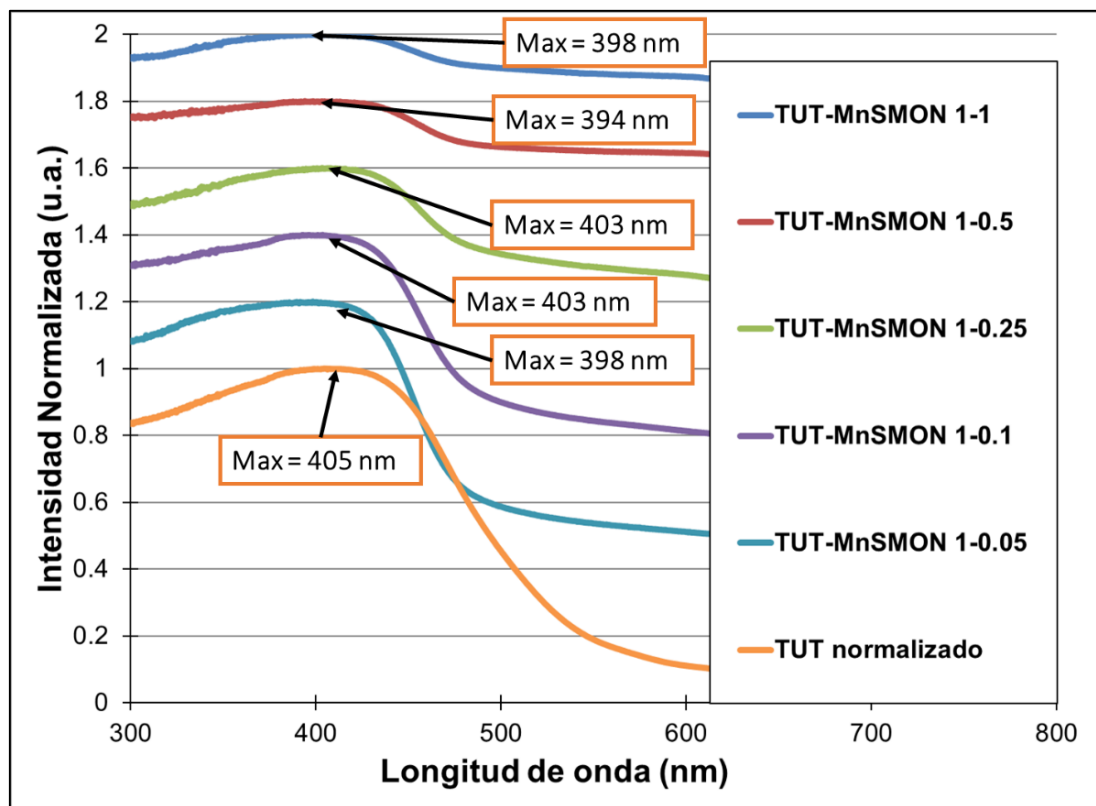


Figura 74: Espectros de UV-Vis para las muestras TUT-MnSMON.

Se presenta en la tabla 24 un resumen de las propiedades calculadas y en la figura 76 se aprecian las gráficas de banda prohibida y los máximos de absorbancia contra la concentración de NPs en la muestra.

Se puede evidenciar en estas graficas como el valor de la absorbancia oscila con una ligera tendencia a disminuir, por otro lado, se observa que al aumentar la cantidad de NPs el ancho de banda prohibida tiende a disminuir más marcada.

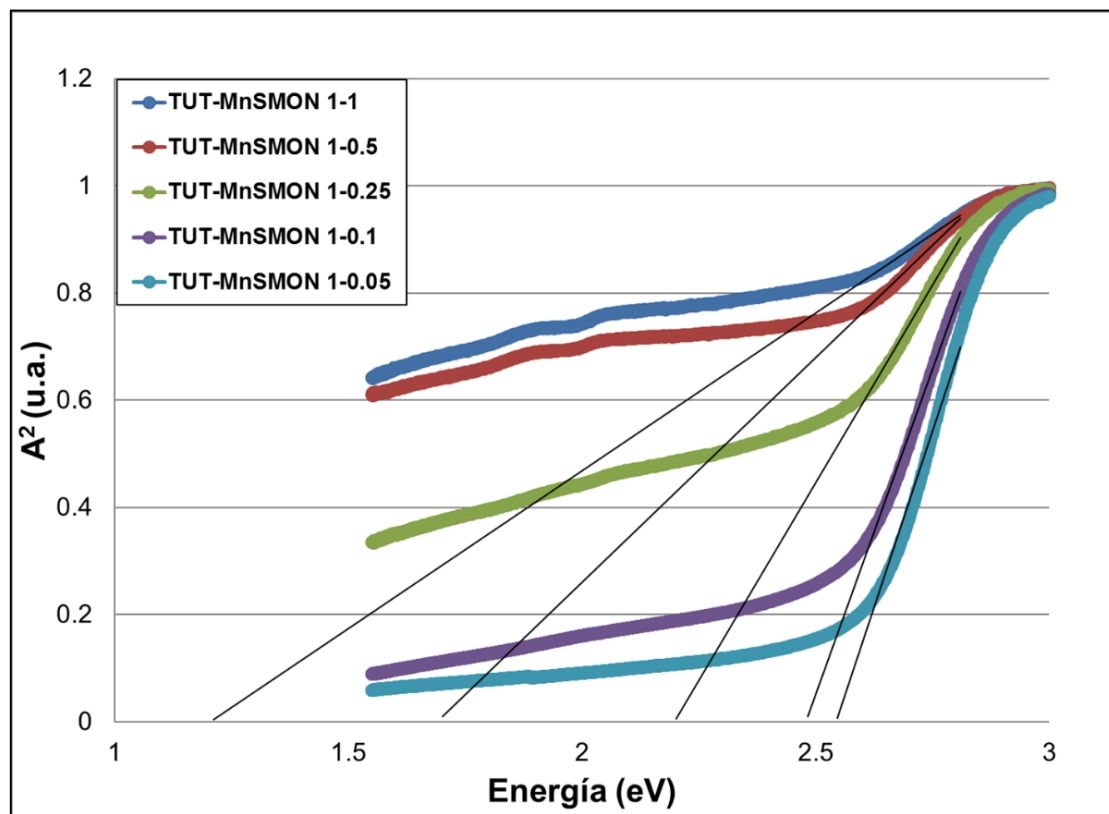


Figura 75: Cálculo de energía de la banda prohibida óptica por medio de la teoría de Kubelka-Munk, para los nanocompuestos TUT-MnSMON.

Tabla 24: Propiedades ópticas medidas para los nanocompositos de TUT-CoSMON.

Relación NPs/TUT	Banda prohibida (eV)	$A_{max}$
0	2.40	405
0.05	2.54	398
0.1	2.47	403
0.25	2.19	403
0.5	1.68	394
1	1.20	398

Con base en esto se puede observar como la absorbancia máxima tiende a mantenerse alrededor de 400 nm, mientras que la banda prohibida disminuye aún más de 1.4 eV, la cual se ha llegado a observar para las MnSMON. Cabe mencionar que el ancho de energía de la banda prohibida de la MnSMON tiende a variar de 0.98 eV a 1.8 eV, dependiendo de las condiciones de síntesis, presión, temperatura, entre otras.<sup>139</sup>

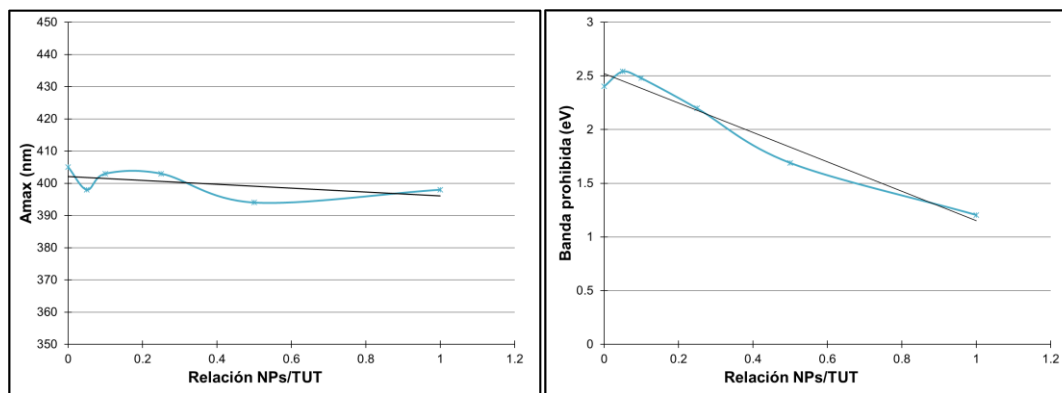


Figura 76: Relación entre el contenido de MnSMON y TUT: máximo de absorbancia (izquierda), energía de la banda prohibida (derecha).

Con base a lo anterior, es posible que se estén obteniendo tanto partículas dispersas como aglomerados de estas en las muestras de los nanocompositos, otra de las opciones a considerar es la morfología que las estructuras de MnSMON estén presentes, además que la disminución de la energía de banda prohibida ha sido reportada, en polímeros a los que se les agregan partículas

de hierro, adicional a lo anterior, la disminución tan drástica de banda prohibida puede deberse también a el tamaño mismo de las NPs.<sup>140,141</sup>

### 3.4.3 Espectroscopia de Fluorescencia

La obtención de los espectros de fluorescencia se realizó iterando los valores hasta alcanzar los máximos observables, tanto de absorción como emisión, comenzando en la absorción obtenida para cada muestra mediante la espectroscopia de UV-Vis. Cabe aclarar que los espectros de absorción obtenidos están delimitados a las zonas donde hay un aumento de absorción a partir del cero y hasta donde la dispersión de Rayleigh lo permitió. Adicional a lo anterior, los compósitos están delimitados a partir de donde eran medibles, debido a las dispersiones mencionadas, que causaban que en algunas muestras solo una parte del espectro fuese observable, hasta donde la emisión regresaba a cero.

En la figura 77 se aprecian los espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de cada uno de los compósitos, así como el espectro del TUT. Los máximos están señalados para cada espectro y los resultados obtenidos de los máximos, así como el desplazamiento de Stokes están resumidos en la tabla 25.

Se aprecia conforme a estos datos que, como ya habíamos observado, el TUT solo tiene una absorbancia máxima en 468 nm, mientras que al añadir las MnSMON los compósitos tienden a presentar su máximo alrededor de 459 nm.

Mientras tanto la emisión máxima observada fue de 517 nm hasta alrededor de 511 nm. En conjunto con lo anterior, se obtuvieron los desplazamientos de Stokes presentados en la figura 78 y tabla 25.

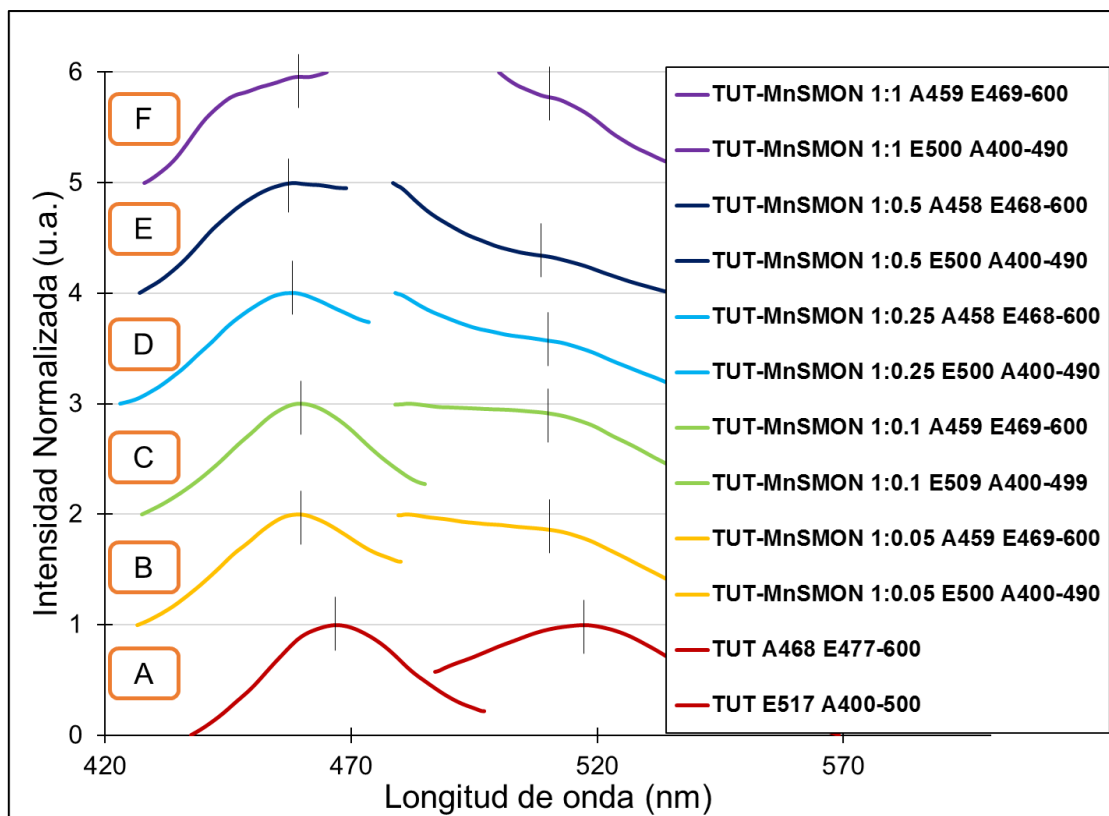


Figura 77: Espectros de luminiscencia de los compósitos TUT-MnSMON: absorbancia (izquierda) y emisión (derecha).

Tabla 25: Concentrado de las propiedades ópticas medidas por espectroscopia de fluorescencia para los compósitos TUT-MnSMON.

Ubicación	Relación NPs/TUT	Amax (nm)	Emax (nm)	Stokes
<b>A</b>	0	468	517	49
<b>B</b>	0.05	459	507.5	48.5
<b>C</b>	0.1	459.5	508	48.5
<b>D</b>	0.25	458	507	49
<b>E</b>	0.5	458.5	506.5	48
<b>F</b>	1	459.5	511.5	52

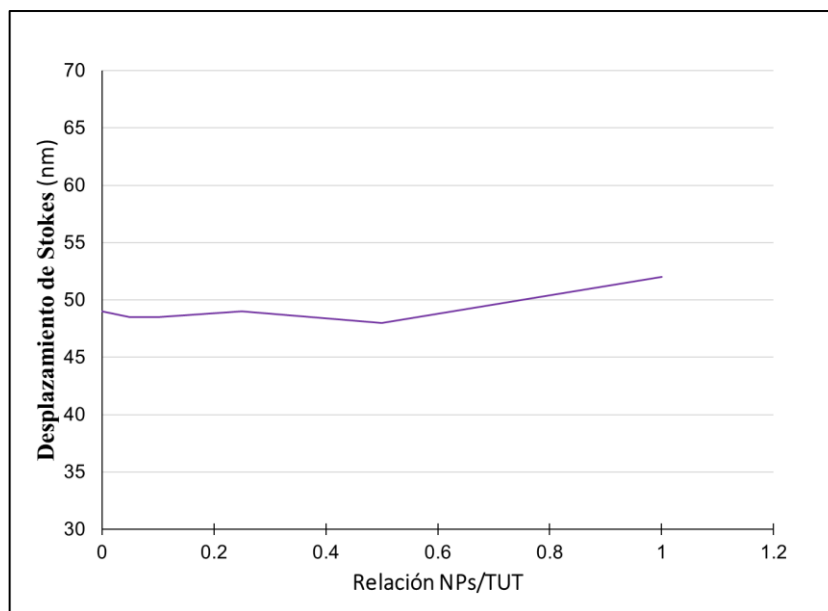


Figura 78: Relación del desplazamiento del contenido de MnSMON con el desplazamiento de Stokes.

Abordando el fenómeno de la fotoluminiscencia desde una perspectiva ondulatoria, lo anterior, puede describirse de la siguiente manera. Los valores del desplazamiento de Stokes obtenidos indican que una pequeña cantidad de MnSMON, al contrario que con la FeSMON y la CoSMON, no afecta la relajación interna del material, pero a una mayor concentración hay un aumento en la relajación vibracional interna, esto se le atribuye al aumento de NPs que interactúan con los dipolos de los cromóforos e impiden su movimiento, aumentando la cantidad de energía que necesitan para reorientarse.

#### 3.4.4 Microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 79 a) se presenta una imagen de un aglomerado de NPs donde se realizó la difracción de electrones a las MnSMON que fueron sintetizadas, en esta imagen puede observarse que las partículas tienden a estar aglomeradas en ausencia del TUT, se estimó que las NPs presentan un tamaño aproximado



de 28.5 nm, además en la figura 79 b) se presenta una distribución de los tamaños de partícula que fue obtenida mediante la medición de más de 200 partículas, lo cual se realizó por medio del programa ImageJ.

Mediante una distribución normal se obtuvo que el tamaño promedio de las partículas es de 28.47 nm con una desviación estándar de 12.75 nm.

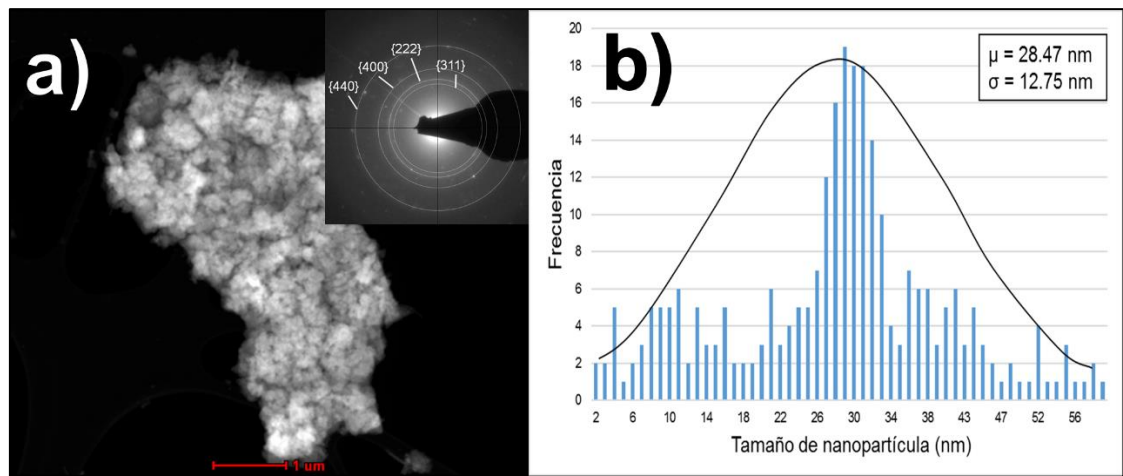


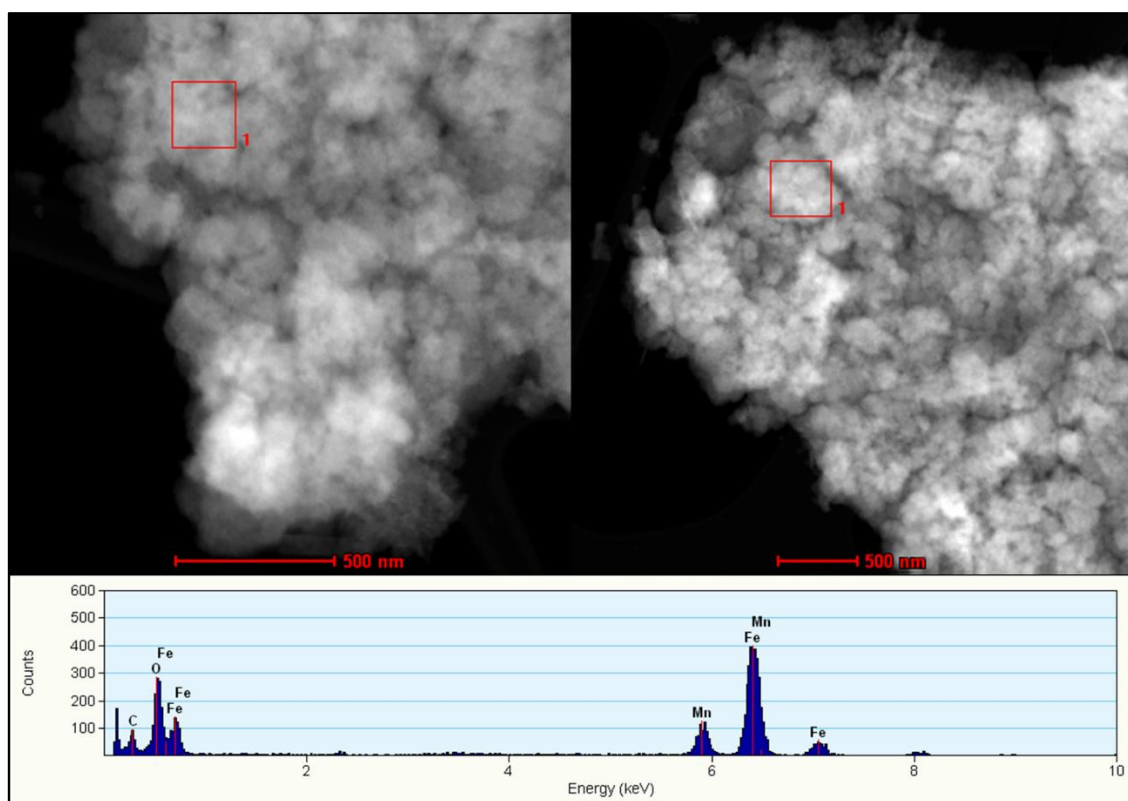
Figura 79: a) Imagen de STEM-HAADF, donde se midió la difracción de electrones, en el inserto se observan la difracción de electrones y las familias de planos observadas; b) Dispersidad de la muestra con su distribución normal.

Adicional a lo anterior en la figura 79 a) se tiene un inserto del patrón de difracción de electrones donde se pudieron identificar anillos de difracción que corresponden a la familia de planos {311}, {222}, {400} y {440}. En la tabla 26 se muestran algunos de los planos observados para la ferrita de manganeso, así como las distancias interplanares reportadas (véase la tarjeta JPCDS no. 10-0319) y las obtenidas experimentalmente.

Tabla 26: Distancias interplanares reportadas y observadas para las MnSMON.

Planos	d reportada (Å)	d medida (Å)
311	2.56	2.66
222	2.45	2.46
400	2.12	2.04
440	1.50	1.49

En la figura 80 se aprecia que las MnSMON tienden a estar muy aglomeradas y es evidente, además, que hubo algunas zonas donde las partículas tendían a coalescer; en el espectro de EDS se contempla que las NPs solo presentan las señales de hierro, manganeso, oxígeno y carbono.



**Figura 80:** Imagen de STEM-HAADF donde se aprecia una aglomeración de partículas (arriba) y un EDS de la zona señalada (abajo).

En la imagen 81 se observa las muestras a diferente contenido de MnSMON. Se evidenció que las esferas de TUT no cambiaron del tamaño que tenían originalmente, aunque de igual manera se observó que todas las partículas se encontraron embebidas dentro del TUT.

Las muestras de TUT-MnSMON mostraron que las MnSMON tienden prácticamente a aglomerarse dentro del TUT e incluso a coalescer formando estructuras como la que se aprecia en la muestra TUT-MnSMON 1:0.05 en a);

se puede observar también que al aumentar la concentración de MnSMON algunas de las esferas de TUT tomaron forma de glóbulos rojos cómo es posible distinguir en la muestra TUT-MnSMON 1:0.25 en c), además las MnSMON pudieron dispersarse ligeramente como se percibe en la muestra TUT-MnSMON 1:0.1 en b) mientras que otras esferas comenzaron a mostrar una fuerte tendencia a aglomerarse como se observa en la muestra TUT-MnSMON 1:0.5 en d).

Adicional a lo anterior se observa que al tener mayor concentración de CoSMON la muestra TUT-MnSMON 1:1 en f) presenta aglomerados con forma de alambres, similares a lo que se observa en la muestra TUT-MnSMON 1:0.05 en a), pero con mayor frecuencia, lo que se atribuye a que al aumentar el contenido de NPs hay mayor probabilidad que comiencen a coalescer formando estas estructuras. Esto permite explicar en parte el comportamiento de los espectros de UV-Vis, ya que a bajas concentraciones y a altas concentraciones de MnSMON cambia drásticamente la banda prohibida, dirigiéndose al valor que tiene la ferrita de manganeso.

También se pudo observar en general que, aunque algunas esferas de TUT tienden a presentarse juntas como se aprecia en la muestra TUT-MnSMON 1:0.05 en a), estas solo tienden a mantenerse unidas, pero no a perder su forma esférica a bajo contenido de MnSMON, y al aumentar el contenido algunas esferas de TUT comienzan a mostrar ciertas conformaciones similares a los glóbulos rojos como en la muestra TUT-MnSMON 1:0.25 en c).

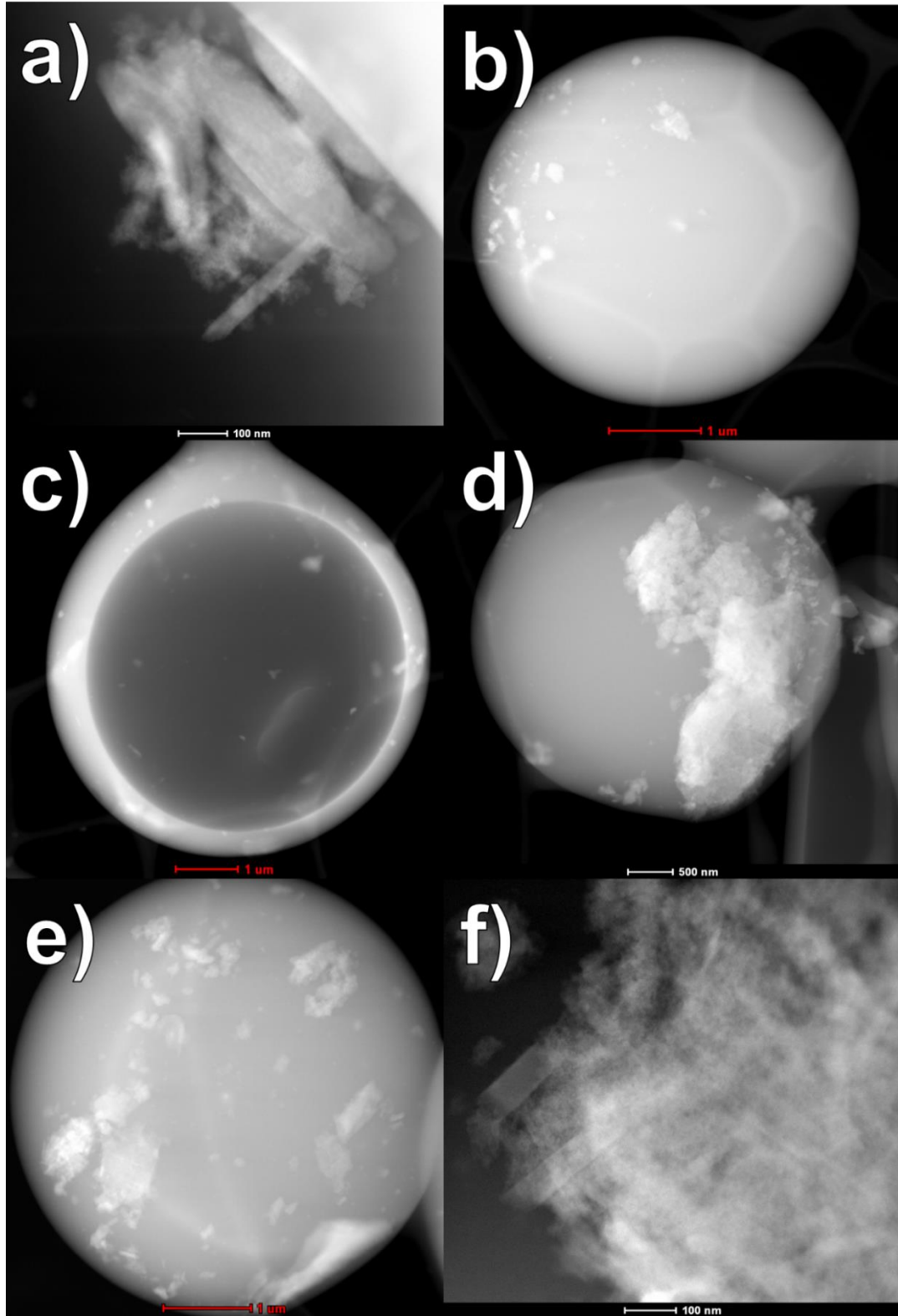


Figura 81: Imágenes de STEM-HAADF: a) TUT-MnSMON 1:0.05, b) TUT-MnSMON 1:0.1, c) TUT-MnSMON 1:0.25, d) TUT-MnSMON 1:0.5, e) TUT-MnSMON 1:1; f) ampliación de e) donde se aprecia una estructura como de barras.

### 3.4.5 Magnetometría.

En la figura 82 se observan las curvas de histéresis a 4.2 K y 300 K normalizadas, de las MnSMON sintetizadas, además el inserto muestra la zona donde se calcula la remanencia ( $M_r$ ) y la coercitividad ( $H_c$ ), los cuales se encuentran en la tabla 27.

Se puede observar que en las curvas de histéresis de las MnSMON se presenta comportamiento ferromagnético a 4.2 K; mientras demuestran uno aparentemente paramagnético para la medida realizada a 300 K. También es posible apreciar cómo el momento magnético de las MnSMON disminuye abruptamente al retirar el campo, lo cual puede ser explicado por la interacción de los dipolos magnéticos con las NPs vecinas a estas, lo que causa una frustración magnética al cambiar la dirección del campo.<sup>106,149</sup>

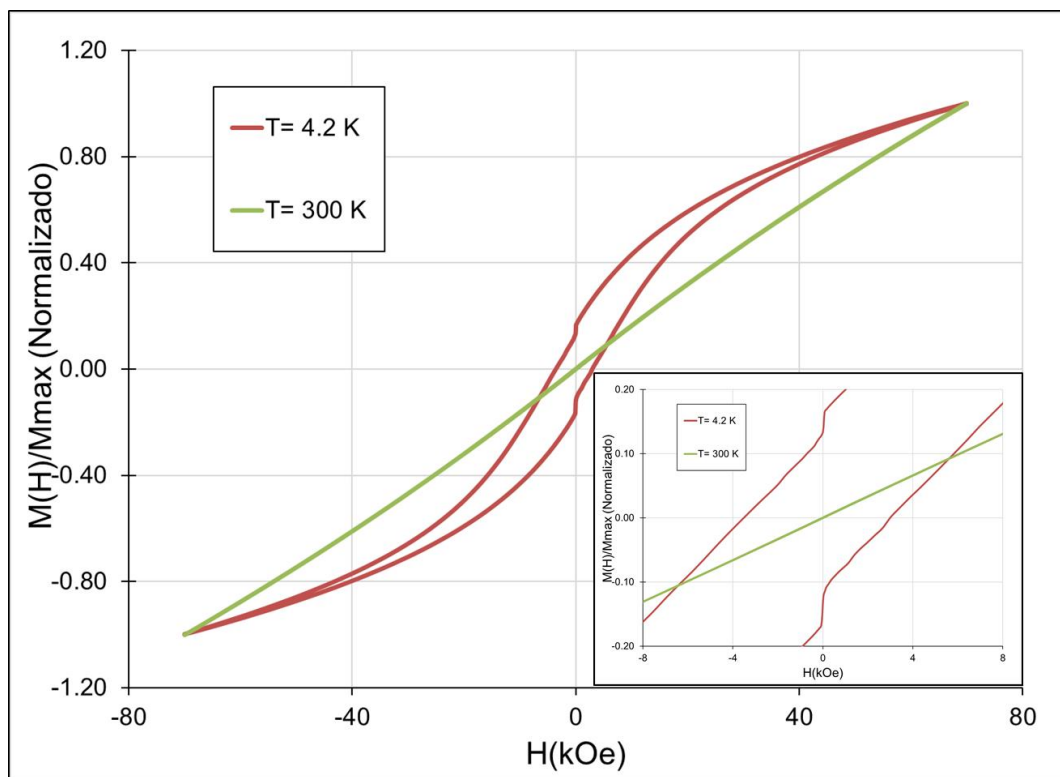


Figura 82: Campo magnético aplicado vs momento magnético normalizado de la MnSMON; el inserto muestra la zona donde se visualiza si existe la coercitividad y la magnetización remanente.

Tabla 27: Resumen de propiedades magnéticas medidas a la MnSMON.

Temperatura (K)	Mmax (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Mmax	Hc(kOe)
4.2	19.2311	2.5792	0.1341	3.5142
300	6.4061	-0.0035	-0.0005	0.0337

En la figura 82 a) se observa el comportamiento de la curva de histéresis de la muestra TUT:MnSMON 1:1 a diferentes temperaturas. Es posible notar que el compuesto se comporta de manera ferromagnética similar al mostrado por las MnSMON en ausencia de TUT, para realizar una comparación en la figura 82 b) se presenta la misma muestra a 1.8 K, 4.2 K y 300 K de manera normalizada, donde es observable una ligera variación en el lazo de histéresis debido al cambio de la temperatura, y a 300 K se puede distinguir un comportamiento aparentemente paramagnético.

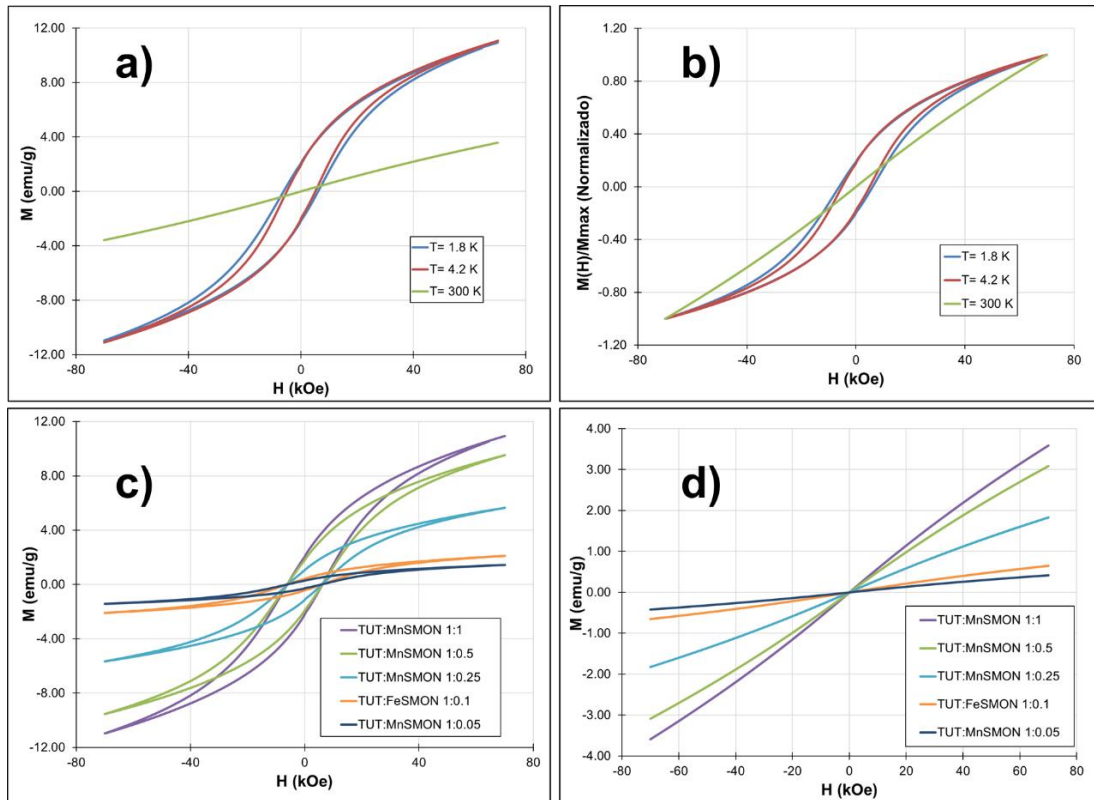


Figura 83: Curva de histéresis de la muestra TUT-MnSMON 1:1: a) A diferentes temperaturas, b) Normalizadas. Curvas de histéresis de los diferentes compósitos: c) a 1.8 K y d) a 300 K.

En las figuras 67 c) y d) están presentes todas las muestras de TUT:MnSMON a 1.8 K y 300 K, respectivamente, en c) es posible notar que a 1.8 K todos los nanocompositos presentan una  $H_c$  y  $M_r$  diferentes de cero, por otro lado en d) se observa que a 300 K no se presenta una  $H_c$  ni  $M_r$  aparente en ninguna de las muestras, aunque es evidente que en ambos casos las muestras no alcanzan la saturación magnética, es posible percibir que la magnetización máxima disminuye a menor contenido de MnSMON, esto puede atribuirse a la cantidad presente de NPs en la muestra, ya que existen menos momentos magnéticos posibles para responder al campo.

En la tabla 27 se enlistan las propiedades observadas para cada una de las muestras mencionadas, a las diferentes temperaturas. Es evidente que los compósitos presentan un comportamiento ferromagnético ya que la  $H_c$  observada es de alrededor de 5 kOe y 6 kOe para todas las muestras a 1.8 K y 4.2 K, respectivamente, mientras que aquellas muestras a 300 K poseen una  $H_c$  menor a 0.04 kOe, esto se atribuye a que hubo un cambio al régimen paramagnético al superar la temperatura de bloqueo.<sup>150,151</sup>

En la figura 84 pueden apreciarse las gráficas que muestran los cambios en las propiedades principales con respecto a la relación de las MnSMON en la muestra en a) se observa como al aumentar la cantidad de MnSMON aumenta la  $M_{max}$  lo que se atribuye al incremento de momentos magnéticos presentes, que pueden reorientarse con el campo. Sin embargo debe resaltarse el hecho de que a 300 K este aumento es menor a la mitad respecto a las medidas realizadas a 1.8 K y 4.2 K, lo cual es concordante con las curvas  $M$  vs  $H$  en la figura 83, si se ha superado la temperatura de bloqueo; en b) se observa como la  $M_r$  aumenta al incrementarse la relación de NPs/TUT a 1.8 K y a 4.2 K, mientras que a 300 K prácticamente se mantiene en cero, perdiendo su orientación al retirar el campo, lo que se esperaría en un régimen superparamagnético o paramagnético.

Tabla 28: Resumen de propiedades magnéticas observadas para las temperaturas de 1.8 K, 4.2 K y 300 K, de las muestras TUT-MnSMON.

T = 1.8 K					
Muestra	Relación (NPs/TUT)	Mmax (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Mmax	Hc(kOe)
<b>MnSMON</b>	-	19.2311	2.5792	0.1341	3.5142
<b>TUT:MnSMON 1:1</b>	1	10.9766	2.0791	0.1894	6.2033
<b>TUT:MnSMON 1:0.5</b>	0.5	9.5415	1.8072	0.1894	6.1897
<b>TUT:MnSMON 1:0.25</b>	0.25	5.6519	1.0673	0.1888	6.0159
<b>TUT:MnSMON 1:0.1</b>	0.1	2.1048	0.4134	0.1964	6.1390
<b>TUT:MnSMON 1:0.05</b>	0.05	1.4301	0.2785	0.1947	6.0055
T = 4.2 K					
Muestra	Relación (NPs/TUT)	Mmax (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Mmax	Hc(kOe)
<b>MnSMON</b>	-	19.2311	2.5792	0.1341	3.5142
<b>TUT:MnSMON 1:1</b>	1	11.0881	1.9697	0.1776	5.1353
<b>TUT:MnSMON 1:0.5</b>	0.5	9.6470	1.7067	0.1769	5.1292
<b>TUT:MnSMON 1:0.25</b>	0.25	5.7148	1.0016	0.1753	4.9589
<b>TUT:MnSMON 1:0.1</b>	0.1	2.1327	0.3900	0.1829	5.0772
<b>TUT:MnSMON 1:0.05</b>	0.05	1.4504	0.2618	0.1805	5.0115
T = 300 K					
Muestra	Relación (NPs/TUT)	Mmax (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Mmax	Hc(kOe)
<b>MnSMON</b>	-	6.4061	-0.0036	-0.0006	0.0337
<b>TUT:MnSMON 1:1</b>	1	3.5919	-0.0019	-0.0005	0.0312
<b>TUT:MnSMON 1:0.5</b>	0.5	3.0924	-0.0017	-0.0006	0.0308
<b>TUT:MnSMON 1:0.25</b>	0.25	1.8282	-0.0011	-0.0006	0.0304
<b>TUT:MnSMON 1:0.1</b>	0.1	0.6507	-0.0006	-0.0010	0.0388
<b>TUT:MnSMON 1:0.05</b>	0.05	0.4201	-0.0004	-0.0010	0.0386



Se observa, que la  $H_c$  se mantiene para cada muestra, para cada temperatura, prácticamente sin variación debido al contenido de NPs en las muestras como es evidente en d), lo que parece indicar que las partículas están interactuando entre si impidiendo la reorientación magnética de los momentos magnéticos circundantes de la misma manera, independientemente del contenido de NPs en la muestra. En c) puede notarse que la relación  $M_r/M_{max}$  se mantiene prácticamente constante en las muestras lo que es un indicativo de que la  $M_r$  y la  $M_{max}$  aumentan en la misma proporción con el aumento de las MnSMON en los compósitos, por lo menos a la misma temperatura.

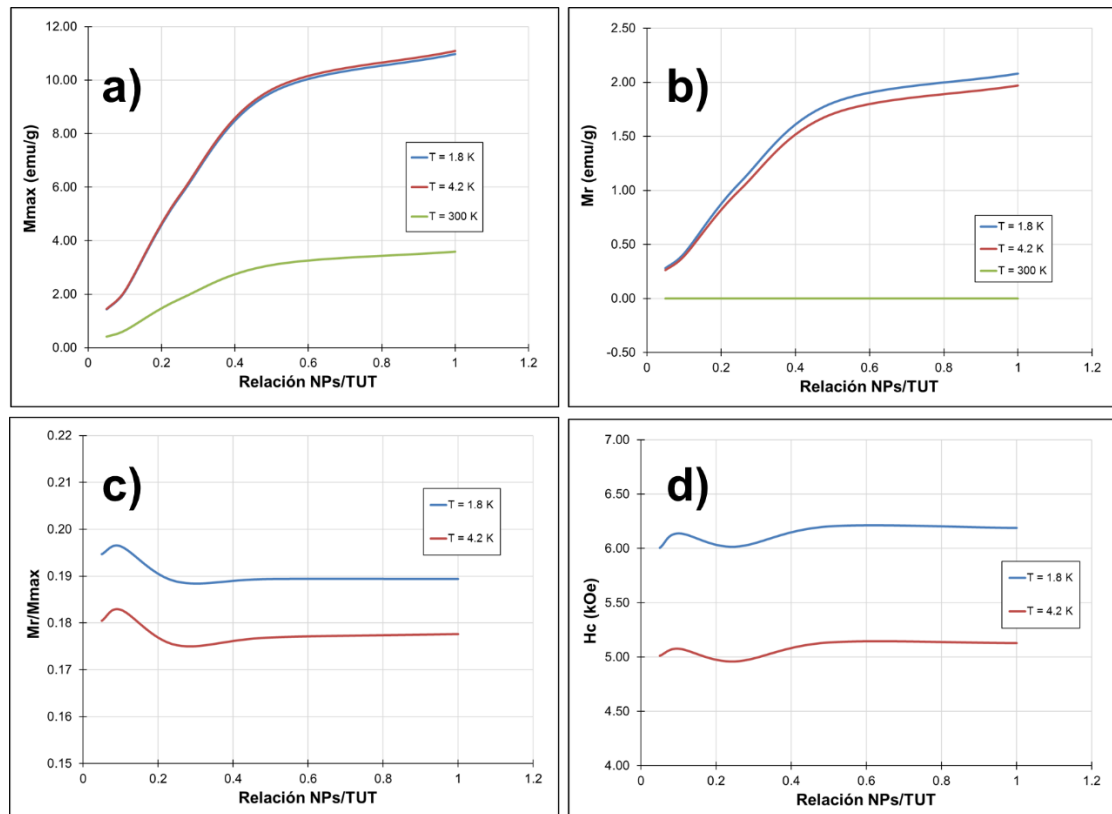


Figura 84: Cambio de las propiedades magnéticas de los nanocompositos TUT-MnSMON con respecto a la relación de NPs en la muestra: a)  $M_{max}$ , b)  $M_r$ , c)  $H_c$  y d)  $M_r/M_{max}$ .

En la figura 85 se encuentran las curvas de ZFC y FC, así como la derivada negativa de su diferencia con respecto a la temperatura de varias muestras

representativas, ya que todos los nanocompositos indicaron tener el mismo comportamiento, en a) se observa las MnSMON sintetizada, donde se aprecia que en la curva ZFC se van desbloqueando momentos magnéticos al aumentar la temperatura, ya que previo a eso se encuentran bloqueados en su dirección más favorable energéticamente, esto causa que se incremente el momento progresivamente, hasta llegar a la temperatura de bloqueo que se calculó se encuentra en 42.77 K.

Fue calculada la temperatura de irreversibilidad en 1.5% de  $M/M_{max}$ , la cual se encuentra en 183.43 K, donde se aprecia una separación evidente entre la ZFC y la FC, esto está asociado a la contribución de los cationes superficiales. Además de esto, hay un máximo en la curva FC ubicado en 40.34 K, esta temperatura aparenta ser la temperatura de vidrio de spín, que se presenta muy cercana a la temperatura de bloqueo, la cual está asociada con el intercambio no colineal y antiferromagnético en los momentos magnéticos que suceden por debajo de esta temperatura.<sup>161,162</sup>

Con base en lo anterior podemos suponer que el material presenta intercambio magnético entre dipolos, o entre las estructuras que se forman al coalescer las NPs.<sup>163,164</sup>

En b) puede observarse que la derivada negativa indica que hay relajaciones que muestran un máximo en 12.82 K que es posible asociar con la relajación de los momentos magnéticos individuales de las NPs.

Es posible observar en las muestras TUT-MnSMON 1:1 y TUT-MnSMON 1:0.05 en c) y e), respectivamente, que el comportamiento del nanocomposito fue similar al del MnSMON sintetizado para la curva del ZFC. Mientras que en las derivadas señalan que se siguen los mismos patrones de relajación, que se atribuye a la relajación de las partículas que se encuentran dispersas en el TUT.

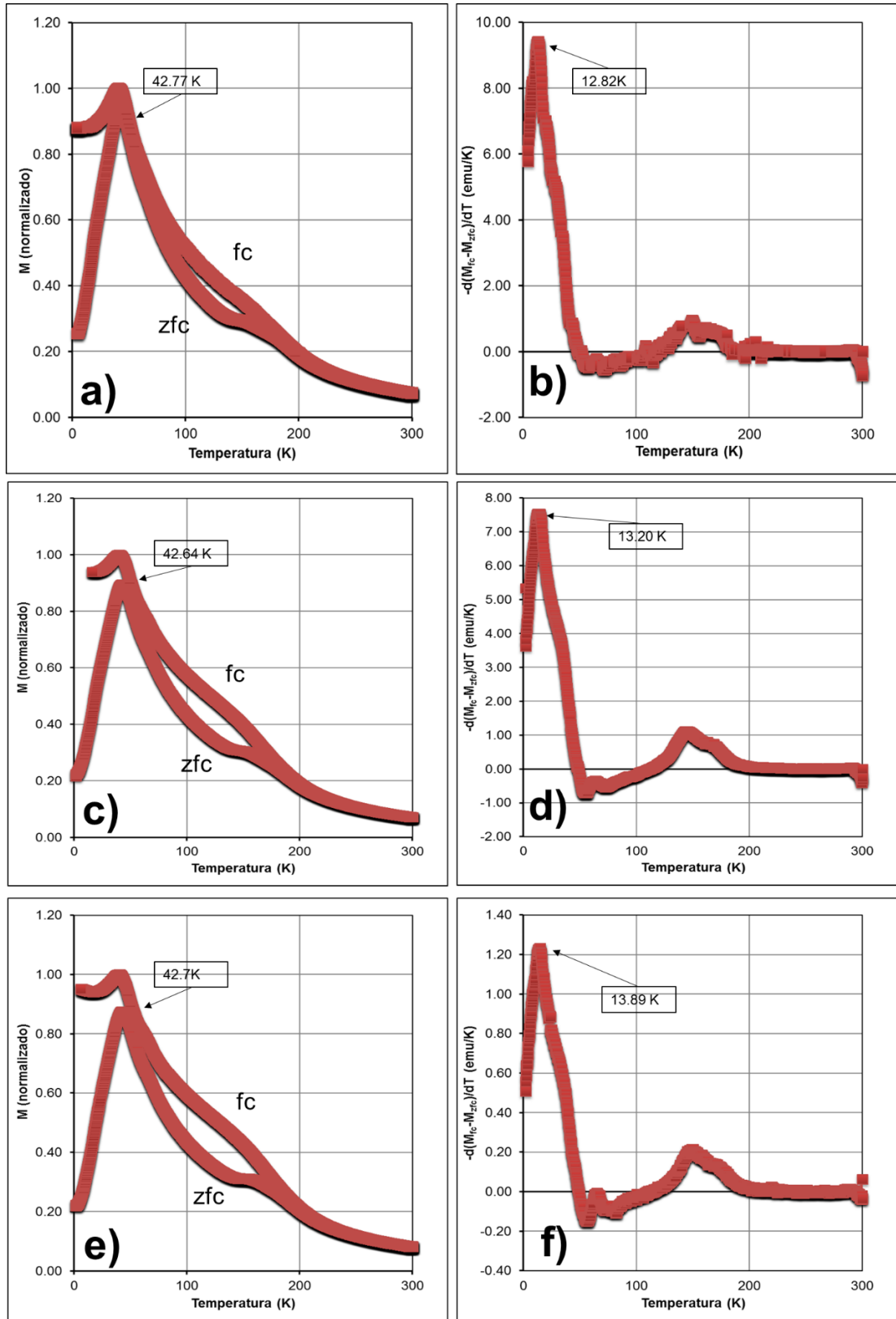


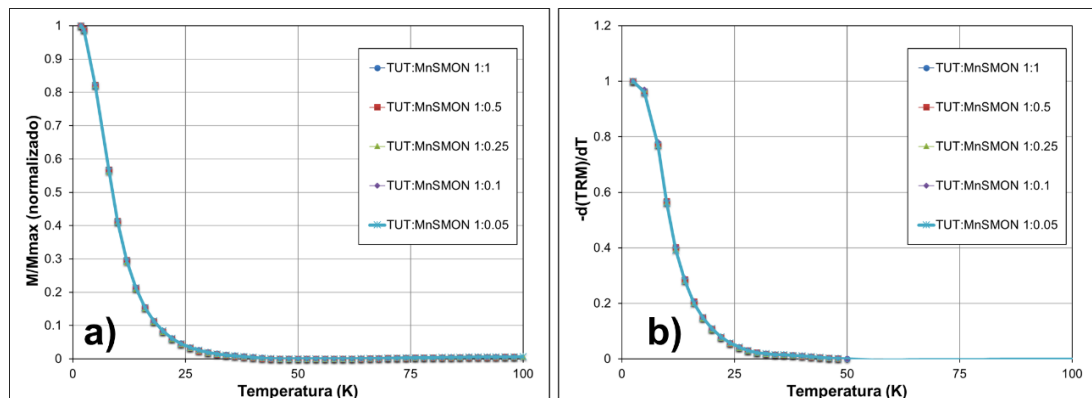
Figura 85: Curvas ZFC , FC y derivada para: a) y b) MnSMON; c) y d) TlT-MnSMON 1:1; e) y f) TlT-MnSMON 1:0.05.

En la tabla 29 se encuentra un resumen de las propiedades de las muestras de los nanocompositos con base MnSMON, la cual nos permite identificar que las temperaturas de bloqueo se mantuvieron prácticamente constantes, así como la temperatura de vidrio de espín, sin embargo, la temperatura de irreversibilidad se vio ligeramente incrementada probablemente relacionado con la dispersión de las NPs, ya que ahora hay más cationes superficiales al estar disperso.

**Tabla 29: Resumen de temperaturas de bloqueo, de irreversibilidad y de vidrio de espín para los nanocompositos de TUT-MnSMON.**

Muestra	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>irr</sub> (K)	T <sub>sg</sub> (K)
MnSMON	42.77	183.43	40.34
TUT:MnSMON 1:1	42.64	189.86	39.95
TUT:MnSMON 1:0.5	42.4	190.09	38.96
TUT:MnSMON 1:0.25	42.85	191.58	39.42
TUT:MnSMON 1:0.1	42.37	192.34	39.21
TUT:MnSMON 1:0.05	42.7	193.8	40.26

La figura 86 a) muestra una imagen de la termo-remanencia (TRM) de los compósitos obtenidos, en ella se observa cómo los NC presentan un decremento constante en la magnetización gradualmente hasta cero, esto puede verse en la figura 86 b) donde es posible notar que la mayor relajación comienza cuando se aumenta la temperatura hasta bajar a cero en la temperatura de bloqueo, mostrada en la tabla 29, es evidente que todas las muestras tienen un patrón de relajación similar unas de otras, con pequeñas diferencias atribuibles a la dispersidad del tamaño de las NPs.



**Figura 86: a) Termoremanencia de los nanocompositos TUT-MnSMON; b) derivada de la TRM**

## Capítulo 4: Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

Fue posible obtener nanocompositos en base a ferritas, de los cuales se obtuvo tanto una respuesta fluorescente como magnética que es posible modular conforme se aumenta el contenido de NPs dentro del nanocomposito.

Las muestras realizadas con magnetita destacaron por presentar superparamagnetismo y una dispersión casi homogénea dentro del TUT, sin necesidad de añadir un surfactante, aun así, los cambios en su respuesta fluorescente disminuyen en mayor medida de lo que las propiedades magnéticas aumentaron.

En el caso de los compósitos con ferrita de cobalto y de manganeso; se observó que presentaron propiedades paramagnéticas a temperatura ambiente, mientras que presentaron propiedades ferromagnéticas y superparamagnéticas alrededor de la temperatura de bloqueo, esto es posible debido a que en el caso de estas partículas tienden a formar aglomerados y a coalescer entre ellas lo que las hace tener fuertes interacciones interpartículas debido a los acoplamientos de orientaciones no colineal o incluso antiferromagnéticas.

El TUT sintetizado mostro una excelente solubilidad en cloroformo a temperatura ambiente y la estructura presentada se encuentra de acuerdo a lo obtenido por espectroscopia de IR, obteniendo un polímero semiconductor con una banda prohibida de aproximadamente 2.4041 eV. Además, presento una respuesta a la luz en el rango del espectro visible y pudo calcularse el desplazamiento de Stokes como 49 nm, su comportamiento magnético se estableció como diamagnético, como es de esperar en un polímero no dopado y se observó mediante microscopia electrónica de barrido que tiende a formar esferas de alrededor de 1-2  $\mu\text{m}$ .

Con respecto a los nanocompositos, no parece haber una interfase entre las NPs y el TUT, en el caso de la magnetita parece haber presentado enlaces débiles, como puentes de hidrogeno, mientras que la ferrita de cobalto y ferrita de manganeso no demostraron tener una interacción tan fuerte como la magnetita.

Las bandas prohibidas de los nanocompositos pudieron ser obtenidas mediante la ecuación de Kubelka-Munk, y se obtuvo una relación entre su banda prohibida, así como la concentración de NPs.

En cuanto a las propiedades ópticas se refiere, se pudo observar que la intensidad de la emisión con respecto a la absorción de los compósitos fue menor y su emisión no fue del todo medible debido a la dispersión de luz provocada por el tamaño de las NPs y sus aglomerados, sin embargo, se pudo evidenciar el aumento en el desplazamiento de Stokes con respecto al TUT sin NPs.

Los nanocompositos mostraron una respuesta magnética prácticamente igual a la presentada para cada una de las ferritas utilizadas, sin embargo, dicha respuesta depende directamente de la relación de NPs con respecto a la cantidad de TUT.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión demostraron que todas las NPs fueron embebidas dentro del TUT, las NPs de magnetita presentaron una dispersión homogénea, sin embargo, las de ferrita de cobalto y manganeso mostraron una fuerte tendencia a aglomerarse y coalescer.

Todo lo anterior respalda el hecho de que es posible controlar tanto las propiedades ópticas como magnéticas de los compósitos controlando principalmente la cantidad de NPs presentes en el material.

## 4.2 Recomendaciones

Es recomendable el obtener NPs que presenten una capa de surfactante para poder dispersarlas homogéneamente dentro del TUT, sobre todo para evitar la formación de agregados en el caso de las ferritas de cobalto y de manganeso; ya que al no tener una capa protectora tienen una gran tendencia a coalescer, lo que se ha reportado causa antiferromagnetismo en algunas ferritas; además de lo anterior al aumentar la separación entre cromóforos y NPs se disminuye el efecto de atenuación que tienen sobre la respuesta óptica.

Otro de los puntos importantes es disminuir la polidispersidad presente en las NPs, lo que permitiría tener una distribución más homogénea y sin tantos efectos de interacciones antiferromagnéticas debido a diferentes estructuras y tamaños afectando al “vecindario magnético”

Es importante señalar que el TUT fue desarrollado en el equipo de trabajo, por lo que es un material nuevo y tiene un amplio rango de posibilidades de estudio con base a las interacciones que puede presentar con otros tipos de partículas magnéticas, sobre todo con aquellas que tengan tendencia a formar puentes de hidrogeno, como en este caso sucedió con la magnetita.

## Bibliografía

1. Weller, H. Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **32**, 41–53 (1993).
2. Kvi, L. & Vec, R. Silver Colloid Nanoparticles : Synthesis , Characterization , and Their Antibacterial Activity. 16248–16253 (2006).
3. Majetich\*, S. A., Wen, T. & Mefford\*, O. T. Magnetic nanoparticles. *MRS Bull.* **38**, 899–903 (2013).
4. Grady, K. O. Interaction and size effects in magnetic nanoparticles. **296**, 124–133 (2006).
5. Brunsman, E. M., Scott, J. H., Majetich, S. A., McHenry, M. E. & Huang, M. - Q. Magnetic properties of monodomain Nd - Fe - B - C nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **79**, 5293–5295 (1996).
6. Majetich, S. a & Sachan, M. Magnetostatic interactions in magnetic nanoparticle assemblies: energy, time and length scales. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39**, R407–R422 (2006).
7. Huber, D. L. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small* **1**, 482–501 (2005).
8. Wong, E. W., Sheehan, P. E. & Lieber, C. M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science (80-. )*. **277**, 1971–1975 (1997).
9. Zhavnerko, G. K., Agabekov, V. E., Gallyamov, M. O., Yaminsky, I. V. & Rogach, A. L. Composite Langmuir-Blodgett films of behenic acid and CdTe nanoparticles: The structure and reorganization on solid surfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **202**, 233–241 (2002).



10. Held, G. A., Grinstein, G., Doyle, H., Sun, S. & Murray, C. B. Competing interactions in dispersions of superparamagnetic nanoparticles. **64**, 1–4 (2001).
11. Ruiz, E. Nanotecnología aplicada a la Arquitectura. La investigación arquitectónica de nuevos materiales y sistemas constructivos como detonante en la creación de nuevos nichos laborales para el arquitecto. *Nov. Sci.* **3**, 179–193 (2010).
12. Gutiérrez-Wing, C., Esparza, R., Vargas-Hernández, C., Fernández García, M. E. & José-Yacamán, M. Microwave-assisted synthesis of gold nanoparticles self-assembled into self-supported superstructures. *Nanoscale* **4**, 2281–2287 (2012).
13. Song, Y. S. & Youn, J. R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. *Carbon N. Y.* **43**, 1378–1385 (2005).
14. Podsiadlo, P. *et al.* Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites. *Science (80-. )*. **318**, 80–83 (2007).
15. Ramanathan, T. *et al.* Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 327 (2008).
16. Yen, S. K. & Tamil, S. Multifunctional Iron Oxide Nanoparticles for Diagnostics , Therapy and Macromolecule Delivery. 1–43
17. Rac-Rumijowska, O., Maliszewska, I., Fiedot-Toboła, M., Karbownik, I. & Teterycz, H. Multifunctional Nanocomposite Cellulose Fibers Doped in Situ with Silver Nanoparticles. *Polymers (Basel)*. **11**, (2019).
18. Jinhao, G. A. O., Hongwei, G. U. & Bing, X. U. Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1097–1107 (2009).
19. Tian, Z., Hu, H. & Sun, Y. A molecular dynamics study of effective thermal

- conductivity in nanocomposites. *Int. J. Heat Mass Transf.* **61**, 577–582 (2013).
20. Varga, L. K. Soft magnetic nanocomposites for high-frequency and high-temperature applications. *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 442–447 (2007).
  21. Zhang, S., Sun, D., Fu, Y. & Du, H. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review. *Surf. Coatings Technol.* **167**, 113–119 (2003).
  22. Murali Mohan, Y. *et al.* Controlling of silver nanoparticles structure by hydrogel networks. *J. Colloid Interface Sci.* **342**, 73–82 (2010).
  23. Zhang, T., Ge, J., Hu, Y. & Yin, Y. A general approach for transferring hydrophobic nanocrystals into water. *Nano Lett.* **7**, 3203–3207 (2007).
  24. Jiang, W., Ghosh, S., Song, L., Vachet, R. W. & Xing, B. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on bacterial membrane amphiphilic biomolecules. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **102**, 292–299 (2013).
  25. Ishiyama, K., Sendoh, M. & Arai, K. I. Magnetic micromachines for medical applications. *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 41–46 (2002).
  26. Buckles, W. E., Daugherty, M. A., Weber, B. R. & Kostecky, E. L. The SSD: a commercial application of magnetic energy storage. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3**, 328–331 (1993).
  27. Freeman, M. W., Arrott, A. & Watson, J. H. L. Magnetism in Medicine. *J. Appl. Phys.* **31**, S404–S405 (1960).
  28. Calfon, M. A., Vinegoni, C., Ntziachristos, V. & Jaffer, F. A. Intravascular near-infrared fluorescence molecular imaging of atherosclerosis: toward coronary arterial visualization of biologically high-risk plaques. *J. Biomed. Opt.* **15**, 11107 (2010).
  29. Moczko, E., Mirkes, E. M., Cáceres, C., Gorban, A. N. & Piletsky, S.

- Fluorescence-based assay as a new screening tool for toxic chemicals. *Sci. Rep.* **6**, 33922 (2016).
30. Shkolnikov, V. & Santiago, J. G. A method for non-invasive full-field imaging and quantification of chemical species. *Lab Chip* **13**, 1632–1643 (2013).
  31. Wang, L. *et al.* Bacterial Inactivation Using Silver-Coated Magnetic Nanoparticles as Functional Antimicrobial Agents. *Anal. Chem.* **83**, 8688–8695 (2011).
  32. Bañobre-López, M., Teijeiro, A. & Rivas, J. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment. *Reports Pract. Oncol. Radiother.* **18**, 397–400 (2013).
  33. Baldi, G., Bonacchi, D., Innocenti, C., Lorenzi, G. & Sangregorio, C. Cobalt ferrite nanoparticles : The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties. **311**, 10–16 (2007).
  34. Mahdavi, M. *et al.* Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. 7533–7548 (2013). doi:10.3390/molecules18077533
  35. Escala nanométrica. (2010). Available at: <http://lonano.blogspot.com/2010/01/definicion-y-caracteristicas-escala.html>.
  36. Elechiguerra, J. L. *et al.* Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. *J. Nanobiotechnology* **3**, 6 (2005).
  37. Espectro electromagnético (modificada). Available at: <https://centroderecursos.educarchile.cl/handle/20.500.12246/40847>.
  38. McGown, L. B. & Warner, I. M. Molecular Fluorescence, Phosphorescence, and Chemiluminescence Spectrometry. *Anal. Chem.* (1990). doi:10.1021/ac00211a013

39. Mecanismos de disipación de energía. *Plant and Soil Sciences eLibrary*  
Available at: <https://passel2.unl.edu/view/lesson/f0b0786e1541/6>.
40. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. (Second edition. New York : Kluwer Academic/Plenum, [1999] ©1999).
41. Gomez Lara, I. Estudio AB initio de mecanismos de reacción en sistemas moleculares fotosensibles. (Universitat Rovira i Virgili, 2005).
42. Hollis, G., Davies, D. R., Johnson, T. M. & Wade, L. G. *Organic chemistry, sixth edition, L.G. Wade Jr.* (Pearson Prentice Hall, 2006).
43. Schrader, B. F. Albert Cotton: Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed. John Wiley & Sons. New York. 1990, ISBN 0-471-51094-7. 461 Seiten. Preis: £ 39.80. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **95**, 755–756 (1991).
44. Hinde, R. J. Quantum Chemistry, 5th Edition (by Ira N. Levine). *J. Chem. Educ.* **77**, 1564 (2000).
45. Rauk, A. Simple Hückel Molecular Orbital Theory. *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry* 86–97 (2000).  
doi:doi:10.1002/0471220418.ch5
46. Joonasl. Benzene. (2006). Available at:  
<https://commons.wikimedia.org/wiki/Benzene>.
47. Peng, H., Sun, X., Weng, W. & Fang, X. 2 - Synthesis and Design of Conjugated Polymers for Organic Electronics. in (eds. Peng, H., Sun, X., Weng, W. & Fang, X. B. T.-P. M. for E. and E. A.) 9–61 (Academic Press, 2017). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811091-1.00002-1>
48. González, R. E. Sintesis de dos polimeros luminiscentes y su aplicacion en la construccion de OLEDs. (Universidad Autonoma de Nuevo Leon, 2009).

49. Nishide, H. *et al.* Synthesis and magnetic properties of conjugated stable polyradicals. *J. Macromol. Sci. Chem.* **A28**, 1177–1187 (1991).
50. Bredas, J. L. & Heeger, A. J. Theoretical investigation of gas-phase torsion potentials along conjugated polymer backbones: polyacetylene, polydiacetylene, and polythiophene. *Macromolecules* **23**, 1150–1156 (1990).
51. Logdlund, M. *et al.* Evolution of the electronic structure in a conjugated polymer series: polyacetylene, poly(p-phenylene), and poly(p-phenylenevinylene). *Macromolecules* **26**, 3815–3820 (1993).
52. Fredriksson, C. & Brédas, J. L. Metal/conjugated polymer interfaces: A theoretical investigation of the interaction between aluminum and trans - polyacetylene oligomers. *J. Chem. Phys.* **98**, 4253–4262 (1993).
53. Brédas, J. L., Chance, R. R. & Silbey, R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. *Phys. Rev. B* **26**, 5843–5854 (1982).
54. Arnade. Trans Cis poliacetilene. (2007). Available at: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Trans\\_Cis\\_poliacetilene.PNG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Trans_Cis_poliacetilene.PNG).
55. Schuler, T. E., Wang, S. H., Possidonio, S. & Onmori, R. K. Synthesis and characterization of semiconductor polymers having different phenylene-vinylene conjugation lengths. *J. Mater. Sci.* **43**, 541–545 (2008).
56. Schmatz, B. *et al.* Aqueous Processing for Printed Organic Electronics: Conjugated Polymers with Multistage Cleavable Side Chains. *ACS Cent. Sci.* **3**, 961–967 (2017).
57. Jordan, R. S. & Wang, Y. 3D printing of conjugated polymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **57**, 1592–1605 (2019).
58. Yamamoto, T. & Koizumi, T. aki. Synthesis of ??-conjugated polymers bearing electronic and optical functionalities by organometallic

- polycondensations and their chemical properties. *Polymer (Guildf)*. **48**, 5449–5472 (2007).
59. Zhang, Y., Yu, S. J., Wang, L. & Li, C. Synthesis and characterization of conjugated polymer containing azobenzene and oxadiazole units. *Chinese Chem. Lett.* **20**, 235–237 (2009).
60. Benavides Treviño, A. Modificación de las propiedades magnéticas de un material orgánico derivado de un polímero conjugado (TBT), vía radicales libres. (Universidad Autonoma de Nuevo León, 2014).
61. Gamini, G. Aldol condensation (modificada). Available at: [https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A\\_Chem\\_26605%3A\\_A\\_Organic\\_Chemistry\\_II\\_\(Lipton\)/Chapter\\_13.\\_Addition-Elimination\\_Sequences/13.1%3A\\_Nucleophilic\\_Addition-Elimination/13.1.4\\_Aldol\\_Condensation](https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26605%3A_A_Organic_Chemistry_II_(Lipton)/Chapter_13._Addition-Elimination_Sequences/13.1%3A_Nucleophilic_Addition-Elimination/13.1.4_Aldol_Condensation).
62. Carlos, R., Gómez, C. & González, V. G. Nuevo material orgánico luminiscente para dispositivos optoelectrónicos. **VII**, 6–11
63. Liu, D. *et al.* Molecular design of a wide-band-gap conjugated polymer for efficient fullerene-free polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.* **10**, 546–551 (2017).
64. Mahmood, K. *et al.* Engineering the band gap and energy level of conjugated polymers using a second acceptor unit. *Polym. Chem.* **5**, 5037–5045 (2014).
65. Liao, C.-K., Phan, J., Martinez-Barron, H. & Mahmoud, M. A. Modulating the Optical Band Gap of Small Semiconducting Two-Dimensional Materials by Conjugated Polymers. *Langmuir* **36**, 2574–2583 (2020).
66. Getzlaff, M. *Fundamentals of Magnetism*. (Springer, 2008).
67. Hummel, R. E. *Electronic Properties of Materials*. (Springer New York, 2011).

68. Callister, W. D. & Rethwisch, D. G. *Materials Science and Engineering*. (Wiley, 2014).
69. O'Handley, R. C. *Modern magnetic materials : principles and applications*. (John Wiley, 2000).
70. Leslie-Pelecky, D. L. & Rieke, R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* **8**, 1770–1783 (1996).
71. Peng, D. *et al.* Electron transport properties of magnetic granular films. *Sci. China Physics, Mech. Astron.* **56**, 15–28 (2013).
72. JAVIER, M. E. M. SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS MAGNÉTICOS CON POLÍMEROS CONJUGADOS: ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ÓPTICAS. (UNIVERSIDAD DE CHILE, 2013).
73. Vandendriessche, S., Brullot, W., Slavov, D., Valev, V. K. & Verbiest, T. Magneto-optical harmonic susceptometry of superparamagnetic materials. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 161903 (2013).
74. Mikhaylova, M. *et al.* Superparamagnetism of Magnetite Nanoparticles: Dependence on Surface Modification. *Langmuir* **20**, 2472–2477 (2004).
75. David, S. Unit cell of magnetite. (2006). Available at: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kristallstruktur\\_Magnetit.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kristallstruktur_Magnetit.png).
76. Miller, J. S. Organic- and molecule-based magnets. *Mater. Today* **17**, 224–235 (2014).
77. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. (Wiley, 2006).
78. Nagy, Z. *Electrochemical Synthesis of Inorganic Compounds: A Bibliography*. (Springer US, 1985).
79. Shah, R. R., Davis, T. P., Glover, A. L., Nikles, D. E. & Brazel, C. S. Impact of magnetic field parameters and iron oxide nanoparticle properties

- on heat generation for use in magnetic hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **387**, 96–106 (2015).
80. Rivas, J., Bañobre-López, M., Piñeiro-Redondo, Y., Rivas, B. & López-Quintela, M. A. Magnetic nanoparticles for application in cancer therapy. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3499–3502 (2012).
  81. Yurenya, A. Y. *et al.* The magnetic introduction of magnetite nanoparticles into live cells for radiosensitivity enhancement. *J. Magn. Magn. Mater.* **427**, 111–113 (2017).
  82. Liang, S., Wang, Y., Zhang, C. & Liu, X. Synthesis of amino-modified magnetite nanoparticles coated with Hepama-1 and radiolabeled with <sup>188</sup>Re for bio-magnetically targeted radiotherapy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **269**, 3–7 (2006).
  83. Keating, K. & Knight, R. A laboratory study of the effect of magnetite on NMR relaxation rates. *J. Appl. Geophys.* **66**, 188–196 (2008).
  84. Stephen, Z. R., Kievit, F. M. & Zhang, M. Magnetite Nanoparticles for Medical MR Imaging. *Mater. Today (Kidlington)*. **14**, 330–338 (2011).
  85. Li, M., Gu, H. & Zhang, C. Highly sensitive magnetite nano clusters for MR cell imaging. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 204 (2012).
  86. Anastasova, E. I., Prilepskii, A. Y., Fakhardo, A. F., Drozdov, A. S. & Vinogradov, V. V. Magnetite Nanocontainers: Toward Injectable Highly Magnetic Materials for Targeted Drug Delivery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 30040–30044 (2018).
  87. Nădejde, C., Ciurlică, E. F., Creangă, D., Cârlescu, A. & Bădescu, V. Magnetite Nanoparticles Coated with Rifampicin and Chlortetracycline for Drug Delivery Applications. *AIP Conf. Proc.* **1311**, 388–394 (2010).
  88. Zhang, H., Liu, Y. & Sun, S. Synthesis and assembly of magnetic nanoparticles for information and energy storage applications. *Front.*



- Phys. China* **5**, 347–356 (2010).
89. Sun, S. *et al.* Monodisperse  $MFe_2O_4$  (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **4**, 126–132 (2004).
  90. Iwasaki, T., Kosaka, K., Mizutani, N., Watano, S. & Yanagida, T. Mechanochemical preparation of magnetite nanoparticles by coprecipitation. **62**, 4155–4157 (2008).
  91. Guo, F., Zhang, Q., Zhang, B., Zhang, H. & Zhang, L. Preparation and characterization of magnetic composite microspheres using a free radical polymerization system consisting of DPE. *Polymer (Guildf)*. **50**, 1887–1894 (2009).
  92. Ammar, S. *et al.* Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *J. Mater. Chem.* **11**, 186–192 (2001).
  93. Abbas, M., Rao, B. P., Naga, S. M. & Takahashi, M. Synthesis of high magnetization hydrophilic magnetite ( $Fe_3O_4$ ) nanoparticles in single reaction — Surfactantless polyol process. *Ceram. Int.* **39**, 7605–7611 (2013).
  94. Liu, Z. L. *et al.* Synthesis of magnetite nanoparticles in W/O microemulsion. *J. Mater. Sci.* **39**, 2633–2636 (2004).
  95. Lavorato, G. C. *et al.* Magnetic Interactions and Energy Barrier Enhancement in Core/Shell Bimagnetic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **119**, 15755–15762 (2015).
  96. Vestal, C. R. & Zhang, Z. J. Synthesis and Magnetic Characterization of Mn and Co Spinel Ferrite-Silica Nanoparticles with Tunable Magnetic Core. *Nano Lett.* **3**, 1739–1743 (2003).
  97. Burda, C., Chen, X., Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* **105**, 1025–

1102 (2005).

98. Peng, X., Wickham, J. & Alivisatos, A. P. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343–5344 (1998).
99. Murray, C. B., Kagan, C. R. & Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545–610 (2000).
100. Valencia Barrón, J. P. Síntesis y caracterización de cristales de oxicluro de bismuto por metodos hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes. (Universidad Iberoamericana, 2013).
101. Monge, M. Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *An. la Real Soc. Española Química, ISSN 1575-3417, Nº. 1, 2009, pags. 33-41* (2020).
102. Kekalo, K., Koo, K., Zeitchick, E. & Baker, I. Microemulsion Synthesis of Iron Core/Iron Oxide Shell Magnetic Nanoparticles and Their Physicochemical Properties. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1416**, 10.1557/opl.2012.736 (2012).
103. Santra, S. *et al.* Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants. *Langmuir* **17**, 2900–2906 (2001).
104. Liu, C., Zou, B., Rondinone, A. J. & Zhang, Z. J. Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6263–6267 (2000).
105. Bonini, M., Wiedenmann, A. & Baglioni, P. Synthesis and characterization of surfactant and silica-coated cobalt ferrite nanoparticles. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* **339**, 86–91 (2004).

106. Calero-DdelC, V. L. & Rinaldi, C. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **314**, 60–67 (2007).
107. Hribernik, S. *et al.* Synthesis of magnetic iron oxide particles: Development of an in situ coating procedure for fibrous materials. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **400**, 58–66 (2012).
108. Gabriel, B. Coprecipitación: en qué consiste, tipos y aplicaciones. Available at: <https://www.lifeder.com/coprecipitacion/>.
109. Marchesan, S. & Prato, M. Nanomaterials for (Nano)medicine. *ACS Med. Chem. Lett.* **4**, 147–149 (2013).
110. Quarta, A., Di Corato, R., Manna, L., Ragusa, A. & Pellegrino, T. Fluorescent-magnetic hybrid nanostructures: Preparation, properties, and applications in biology. *IEEE Trans. Nanobioscience* **6**, 298–308 (2007).
111. Braeken, Y., Cheruku, S., Ethirajan, A. & Maes, W. Conjugated Polymer Nanoparticles for Bioimaging. *Mater. (Basel, Switzerland)* **10**, 1420 (2017).
112. Abelha, T. F., Dreiss, C. A., Green, M. A. & Dailey, L. A. Conjugated polymers as nanoparticle probes for fluorescence and photoacoustic imaging. *J. Mater. Chem. B* **8**, 592–606 (2020).
113. Wu, C., Bull, B., Szymanski, C., Christensen, K. & McNeill, J. Multicolor conjugated polymer dots for biological fluorescence imaging. *ACS Nano* **2**, 2415–2423 (2008).
114. Ulbrich, K. *et al.* Targeted Drug Delivery with Polymers and Magnetic Nanoparticles: Covalent and Noncovalent Approaches, Release Control, and Clinical Studies. *Chem. Rev.* **116**, 5338–5431 (2016).
115. Feng, X. *et al.* Conjugated Polymer Nanoparticles for Drug Delivery and Imaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2429–2435 (2010).

116. Senthilkumar, T. *et al.* Conjugated Polymer Nanoparticles with Appended Photo-Responsive Units for Controlled Drug Delivery, Release, and Imaging. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 13114–13119 (2018).
117. Dolmans, D. E. J. G. J., Fukumura, D. & Jain, R. K. Photodynamic therapy for cancer. *Nat. Rev. Cancer* **3**, 380–387 (2003).
118. Wilson, B. C. Photodynamic Therapy for Cancer: Principles. *Can. J. Gastroenterol.* **16**, 743109 (2002).
119. Vrouenraets, M. B., Visser, G. W. M., Snow, G. B. & van Dongen, G. A. M. S. Basic principles, applications in oncology and improved selectivity of photodynamic therapy. *Anticancer Res.* **23**, 505–522 (2003).
120. Chang, D. *et al.* Biologically Targeted Magnetic Hyperthermia: Potential and Limitations . *Frontiers in Pharmacology* **9**, 831 (2018).
121. Chatterjee, D. K., Diagaradjane, P. & Krishnan, S. Nanoparticle-mediated hyperthermia in cancer therapy. *Ther. Deliv.* **2**, 1001–1014 (2011).
122. Corr, S. A., Rakovich, Y. P. & Gun'ko, Y. K. Multifunctional Magnetic-fluorescent Nanocomposites for Biomedical Applications. *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 87 (2008).
123. Xu, Y. *et al.* Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Cored Magnetic-Quantum Dot Fluorescent Nanocomposites for RF Nanohyperthermia of Cancer Cells. *J. Phys. Chem. C* **114**, 5020–5026 (2010).
124. Lim, E.-K. *et al.* Self-assembled fluorescent magnetic nanoprobe for multimode-biomedical imaging. *Biomaterials* **31**, 9310–9319 (2010).
125. Pecher, J. & Mecking, S. Nanoparticles of Conjugated Polymers. *Chem. Rev.* **110**, 6260–6279 (2010).
126. Piwoński, H., Michinobu, T. & Habuchi, S. Controlling photophysical properties of ultrasmall conjugated polymer nanoparticles through polymer

- chain packing. *Nat. Commun.* **8**, 15256 (2017).
127. Narayanan, A., Varnavski, O. P., Swager, T. M. & Goodson, T. Multiphoton Fluorescence Quenching of Conjugated Polymers for TNT Detection. *J. Phys. Chem. C* **112**, 881–884 (2008).
  128. Vlc, B. Polymer Composites with Plasmonic Metal Nanoparticles. 91–95 (2008). doi:10.1002/masy.200850819
  129. Chekina, N. *et al.* Fluorescent magnetic nanoparticles for biomedical applications. *J. Mater. Chem.* **21**, 7630–7639 (2011).
  130. Yazdani, F. & Seddigh, M. Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: The effects of various iron anions on specifications. *Mater. Chem. Phys.* **184**, 318–323 (2016).
  131. Stein, C. R., Bezerra, M. T. S., Holanda, G. H. A., André-Filho, J. & Morais, P. C. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation at increasing temperatures. *AIP Adv.* **8**, 56303 (2017).
  132. Chinnasamy, C. N. *et al.* Size dependent magnetic properties and cation inversion in chemically synthesized MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **101**, 09M509 (2007).
  133. González, V. a G. Relación estructura – luminiscencia en aductos de condensación aldólica. **X**, 69–75
  134. Campbell, D., Pethrick, R. A. & White, J. R. *Polymer Characterization: Physical Techniques, 2nd Edition.* (Taylor & Francis, 2000).
  135. Zaidi, N. A., Giblin, S. R., Terry, I. & Monkman, A. P. Room temperature magnetic order in an organic magnet derived from polyaniline. *Polymer (Guildf)*. **45**, 5683–5689 (2004).
  136. Sadighian, S., Rostamizadeh, K., Hosseini-Monfared, H. & Hamidi, M.


- Doxorubicin-conjugated core-shell magnetite nanoparticles as dual-targeting carriers for anticancer drug delivery. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **117**, 406–413 (2014).
137. Ryu, S. R., Noda, I. & Jung, Y. M. Positional Fluctuation of IR Absorption Peaks: Frequency Shift of a Single Band or Relative Intensity Changes of Overlapped Bands. *Am. Lab.* **43**, 40–43
138. Fornaro, T., Burini, D., Biczysko, M. & Barone, V. Hydrogen-Bonding Effects on Infrared Spectra from Anharmonic Computations: Uracil–Water Complexes and Uracil Dimers. *J. Phys. Chem. A* **119**, 4224–4236 (2015).
139. Silva, V. A. J. *et al.* Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coated with fucan polysaccharides. *J. Magn. Magn. Mater.* **343**, 138–143 (2013).
140. Modi, K. B. *et al.* Synthesis and characterization of ferrite-semiconductor nano composite for photocatalytic degradation of aqueous nitrobenzene solution. *AIP Conf. Proc.* **1728**, 20395 (2016).
141. Zihlif, A. M., Faduou, A. S. & Ragosta, G. Optoelectrical properties of polymer composite: Polystyrene-containing iron particles. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **26**, 1180–1191 (2012).
142. Held, G. A., Grinstein, G., Doyle, H., Sun, S. & Murray, C. B. Competing interactions in dispersions of superparamagnetic nanoparticles. *Phys. Rev. B* **64**, 12408 (2001).
143. Bedanta, S. & Kleemann, W. Supermagnetism. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 13001 (2008).
144. Dormann, J. L., Fiorani, D. & Tronc, E. Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems. *Advances in Chemical Physics* 283–494 (1997).  
doi:doi:10.1002/9780470141571.ch4
145. Brito, E. L. *et al.* Superparamagnetic magnetite/IPEC particles. *Colloids*

- Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **560**, 376–383 (2019).
146. Navarro, M. G. DESARROLLO DE COMPÓSITOS QUITOSÁN/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Y DESCRIPCIÓN DE SU VISCOELASTICIDAD MAGNÉTICA. (2009).
  147. Kharisov, B. I. *et al.* Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-aqueous solvents: recent trends. *RSC Adv.* **4**, 45354–45381 (2014).
  148. Knobel, M., Socolovsky, L. & Vargas, J. Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: Conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Rev. Mex. Física* **50**, (2004).
  149. Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S. K. & Ceylan, A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 289–295 (2007).
  150. Karaagac, O., Bilir, B. & Kockar, H. Superparamagnetic Cobalt Ferrite Nanoparticles: Effect of Temperature and Base Concentration. *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 1021–1027 (2015).
  151. Mooney, K. E., Nelson, J. A. & Wagner, M. J. Superparamagnetic Cobalt Ferrite Nanocrystals Synthesized by Alkalide Reduction. *Chem. Mater.* **16**, 3155–3161 (2004).
  152. Fiorani, D. & Peddis, D. Understanding dynamics of interacting magnetic nanoparticles: From the weak interaction regime to the collective superspin glass state. *J. Phys. Conf. Ser.* **521**, 12006 (2014).
  153. Peddis, D. *et al.* Beyond the Effect of Particle Size: Influence of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Arrangements on Magnetic Properties. *Chem. Mater.* **25**, 2–10 (2013).
  154. Jimenez-Villacorta, F. *et al.* Exchange anisotropy in the nanostructured MnAl system. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 112408 (2012).


155. Fan, S., Wang, W., Ke, H., Rao, J.-C. & Zhou, Y. Bimagnetic urchin-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites: synthesis and magnetic properties. *RSC Adv.* **6**, 97055–97062 (2016).
156. Vincent, E. & Dupuis, V. Spin glasses : experimental signatures and salient outcomes. (2017).
157. Mumtaz, A., Janjua, B., Hasanain, K. & Bertino, M. Exchange Bias and Vertical Shift in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **313**, 266–272 (2006).
158. Soares, J. M. *et al.* Magnetic couplings in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FeCo–FeO core–shell nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **374**, 192–196 (2015).
159. Carta, D. *et al.* A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Co, Ni). *J. Phys. Chem. C* **113**, 8606–8615 (2009).
160. De Toro, J. A. *et al.* Controlled Close-Packing of Ferrimagnetic Nanoparticles: An Assessment of the Role of Interparticle Superexchange Versus Dipolar Interactions. *J. Phys. Chem. C* **117**, 10213–10219 (2013).
161. Thota, S. & Singh, S. Nature of Magnetic Ordering in Cobalt - Based Spinels. in (2017). doi:10.5772/65913
162. Nordblad, P. Competing interaction in magnets: The root of ordered disorder or only frustration? *Phys. Scr.* **88**, (2013).
163. Benitez, M., Petravic, O., Tüysüz, H., Schüth, F. & Zabel, H. Fingerprinting the magnetic behavior of antiferromagnetic nanostructures using remanent magnetization curves. *Phys. Rev. B* **81**, 134424 (2010).
164. Singh, H., Ghosh, H., Rao, T., Sinha, A. & Rajput, P. Observation of high spin mixed oxidation state of Co in ceramic Co<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub>. *J. Appl. Phys.* **116**, 214106 (2014).




# Anexo A: Producción y difusión científica.



**FIME**



**UANL**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



**CIIDIT**  
UANL

## Modification of the magnetic properties of the conjugated polymer poly-(4methyl-1-pentaphenyl-1,4-dienone).

**A. Benavides Treviño<sup>1</sup>, V. A. González González<sup>1,2</sup>, M. A. Garza Navarro<sup>1,2</sup>, N. Hernández Navarro**

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Avenida Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L., C.P. 66450, México.  
<sup>2</sup>Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Avenida Alianza 101 sur, PIIT Monterrey, Apodaca, N. L., C.P. 66600, Universidad Autónoma de Nuevo León.  
 Email: AlejandroT89@gmail.com

### Abstract

In this work we modify the magnetic properties of the conjugated polymer poly-(4methyl-1-pentaphenyl-1,4-dienone) (TBT) (Fig. 1) using free radicals that were stabilized due the resonance of the conjugated structure. The free radicals were obtained by adding methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) (Fig. 2). After the synthesis of the TBT it was dissolved in tetrahydrofuran (THF), then the MEKP was incorporated, the resulting solution was placed under a temperature of 125 °C until dry and after this was heated at 180 °C for 2 hours. The characterization was performed by differential scanning calorimetric (DSC), magnetometry, UV-vis, IR and Fluorescence Spectroscopies.

### Introduction

From many years ago the magnetic properties of molecules and organics compounds have been studied<sup>[1-2]</sup>, these studies being in temperatures close to 0 K and one of the first polymers with ferromagnetic properties was synthesized from polyaniline in the 2004<sup>[3]</sup>.

Using the TBT that is a conjugated polymer, semiconductor and fluorescent which is synthesized through aldol condensation<sup>[4]</sup>, the idea is to stabilize free radicals due the resonance that were obtained using MEKP in the solution of TBT in THF.

Has been predicted that conjugated structures can achieve interesting magnetic properties and theoretical studies were done in the past<sup>[5]</sup> after obtain the magnetic polymer, other works were performed to obtain more polymers with new properties that complement the inherent properties of the polymers.

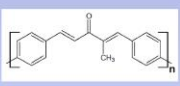


Fig. 1 poly-(4methyl-1-pentaphenyl-1,4-dienone)

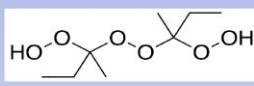


Fig. 2 Methyl ethyl Ketone peroxide

### Methodology

The synthesis of the TBT was done as reported in the literature<sup>[6]</sup>, the modification was realized in THF solution and a few samples were performed as films, after this the MEKP was added in quantities as show in the tables 1 and 2, then the samples were placed under temperature (125 °C) to dry and remove the residues of MEKP.

Ratio URTBT:MEKP	TBT (mg)	Solution of MEKP (µl)
20:01	5	0.752
10:01	5	1.056
10:01	5	1.583
05:01	5	3.167
01:01	5	15.835
01:05	10	158.346
01:10	10	316.692
01:20	10	633.384

Table 1. Molar ratio of TBT and MEKP of some samples.

Sample	TBT (40 mg)	MEKP (µl)	T (°C)	Time
TBT-P0	0.25		125	
TBT-P1	0.75			
TBT-P4	1.00			
TBT-P6	0.5		180	
TBT-P7	0.25			
TBT-P8	0.25		180	2 hrs
TBT-P10-04	0.5		125	
TBT-P10-02	0.75			
TBT-P10-04	1.25			
TBT-P10-06	0.5		180	
TBT-P10-08	0.5			
TBT-P10-20	0.75			
TBT-P10-21	1.75			

Table 2. Tabulation of the samples with his corresponding temperature.

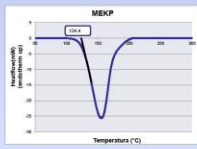


Fig. 3. DSC graph of the MEKP, the temperature pointed is the corresponding to the decomposition.

### Results

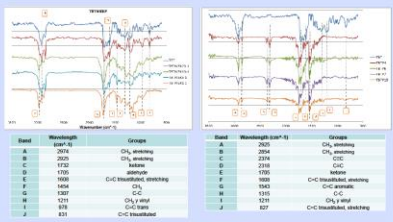


Fig. 5. IR spectroscopy, the respectively bands and wavelength. Samples in solution heated at 125°C (left) and samples in solution and film heated at 180°C (right) (except TBT4).

Band	Wavelength (µm)	Groups
A	1647-16	C=C stretching
B	2926	C-H stretching
C	2926	C-H stretching
D	1722	ketone
E	1720	ketone
F	1600	C=C (trans) stretching
G	1600	C=C
H	1510	C=C stretching
I	816	C=C out of plane
J	671	C=C (trans) out of plane

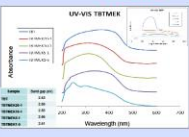


Fig. 6. UV-vis Spectroscopy

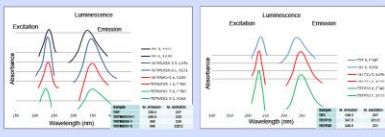


Fig. 7. Fluorescence Spectroscopy of samples under 125°C (left) and 180°C (right)

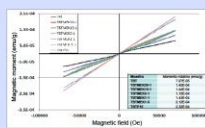


Fig. 8. Magnetometry

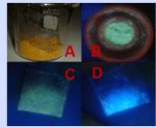


Fig. 9. A) Dry TBT; B, C) and D) are the TBT, TBT10:1 and TBT1:5, respectively under an UV light of 325nm.

### Conclusions

- The reaction with MEKP increase the paramagnetic response of the TBT.
- Has been obtained a new material which probably have "live" free radicals, whose concentration raise with more MEKP.
- The IR spectroscopy is enough to assume that the free radicals come from the MEKP when it react with the trisubstituted double bonds, obtaining tertiary free radicals.
- The sample with 5 free radicals for repetitive unit (RU) seems to move away from the tendency, this will be investigate in future works.
- The optical properties of the samples presents no major change.

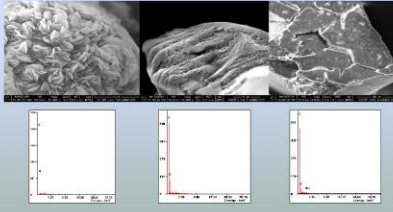


Fig. 10. SEM images and the corresponding EDX graphs of some representative samples. Only carbon, oxygen and gold (coating for SEM) are detected.

### References

- [1] McConnell, H. M.; Ferromagnetism in Solid Free Radicals. *The Journal of Chemical Physics* 1963, 39, 1910.
- [2] Chichirov, A. A.; Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds. *THEORETICA CHIMICA ACTA* 1976, 47, 207-204.
- [3] Harwood, A.; Zeldi, S. R.; Giblin, I.; Terry, A. P.; Monkman, Polymer 45 (2004) 5683-5689.
- [4] R. Enriquez Gonzalez, V. A. Gonzalez Gonzalez, *Teisis de Maestría* Enero 2008.
- [5] J. B. Torrance, S. O. O. & N. A. Neil; simple model for organic ferromagnetism and the first organic ferromagnet. *Synthetic Metals* 1987, 19, 709-714.



August 2014

TO WHOM IT MAY CONCERN  
P r e s e n t

This is to certify that *Alejandro Benavides, Virgilio Ángel González, Marco Antonio Garza, Netzahualpille Hernández* presented the contribution: **MODIFICATION OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE CONJUGATED POLYMER POLY-(4-METHYL-1-PENTAPHENYL-1,4-DIENONE)**, in the Organic Materials for Electronics and Photonics Symposium at the XXIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 17th to 21th, 2014.

Sincerely,

Armando Salinas Rodríguez  
President



578-P007



# NANOCOMPOSITES $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ /PVDF POTENTIAL APPLICATION FOR MULTIFERROIC DEVICES

N. Hernández Navarro, A. Benavides Treviño, V. A. González González, U. Ortiz Mendez, I. E. Moreno Cortez, M. A. Garza Navarro  
División de estudios de posgrado, CIDIIT, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,  
CIDIIT, Km. 10 de la nueva carretera al Aeropuerto Internacional de Monterrey,  
PIIT Monterrey, Apodaca, Nuevo León, México  
. E-mail: netxander@hotmail.com



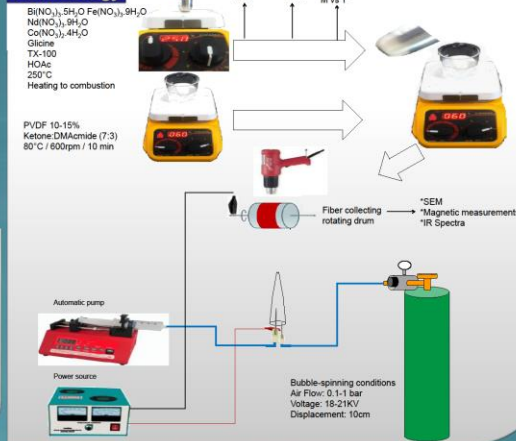
## Abstract

The fabrication of nanocomposites based on mixed oxide nanoparticles (MON) and polyvinylidene fluoride (PVDF) is reported. In order to obtain these nanocomposites, first, MON were synthesized by a modified combustion method. Then, dissolutions of MON and PVDF were used to obtain fibers from an electrospinning approach. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and scanning electron microscope (SEM) were employed to investigate the size and morphology of MON and composite structures. Powders of MON have a single phase, X-ray diffraction (XRD) confirming a rhombohedra derived symmetry with spatial group  $R_3c$ . In addition, HRTEM and SEM results indicated that nanocomposites are mainly composed by fibers mostly aligned that contain agglomerated nanoparticles of MON. Finally, it was found that  $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ /PVDF nanocomposite have a weak-ferromagnetic behavior  $M_s \sim 1.7E-2$  emu/g and  $M_R \sim 6E-3$  emu/g at 7 T. These composite materials have potential applications in magneto-electro-elastic devices.

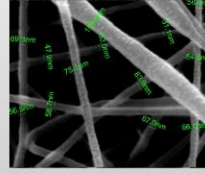
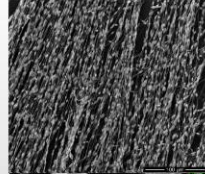
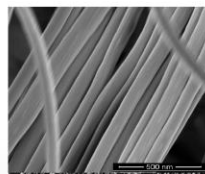
## Introduction

Multifunctional structures and devices are nowadays recognized as a key technology in many engineering fields. They are fundamentally based on the employment of smart materials among which the magneto-electro-elastic ones have recently gained considerable importance and then received increasing attention from the research and industrial communities. Magneto-electro-elastic materials (MEE) show the ability to transform magnetic, electric and mechanical energy from one form to the others and this makes them suitable for application in sensing and actuating devices, vibrations control, energy harvesting and smart structure technology.  $BiFeO_3$  based materials are well known by their magnetic and ferroelectric properties, and PVDF is a semi-crystalline polymer with ferroelectric and piezoelectric properties when  $\beta$  electro active phase present. This leads us to think that the composite of these two materials can produce magneto-electro-elastic materials and devices.

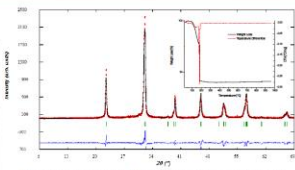
## Methodology



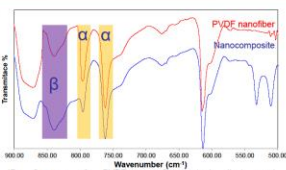
## Characterization



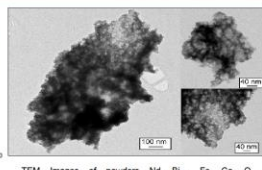
SEM Images of  $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ /PVDF composites fibers. The fibers are mostly aligned, drop-like structures defects are appreciated.



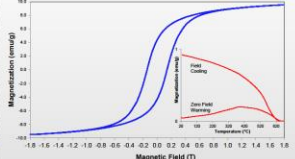
DRX Patterns observed (red dots), calculated for  $R_3c$  structure of  $BiFeO_3$  (solid black line), difference (blue line), Bragg position (green line) of ferromagnetic  $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  nanoparticles. Inset DTA-TGA of combustion precursors, with a formation temperature of 184°C.



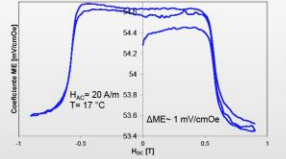
IR Spectra of PVDF nanofiber (red line) and  $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ /PVDF nanocomposite (blue line). Both spectra show  $\beta$  electro-active and  $\alpha$  phases bands. IR spectra of nanocomposite shows an enhanced signal of  $\beta$  phase due to preference crystallization in presence of nanoparticles.



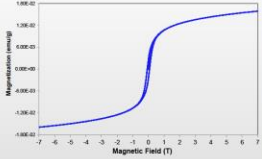
TEM Images of powders  $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  prepared via combustion method. Images show agglomerated between 200 and 800 nm composed by nanometric particles between 20 and 50 nm.



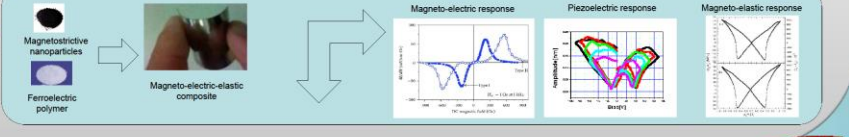
Magnetic hysteresis loops of  $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  (nanopowder) at 24 °C. Inset Magnetization vs. Temperature curves zero field warming (ZFW) and field cooling (FC) measured at 100 Oe.



$Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  phase present Magnetoelectric (ME) coupling of 53.6 mV/cmOe and  $\Delta$  ME coefficient  $\sim 1$  mV/cmOe at  $H_{dc} = 20$  Atm &  $H_{dc} = 21$  T.



Magnetic hysteresis loops of  $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  /PVDF nanocomposite performed at 24 °C and 7 T.



## Conclusions

We obtained an isostructural material to  $BiFeO_3$  oxides (Spatial group  $R_3c$ ) with weak ferromagnetic moment and  $T_C \sim 570^\circ C$ . TEM images show agglomerated between 200 and 800 nm composed by nanometric particles between 20 and 50 nm. The NBFCO/PVDF nano-composite fibers have been successfully obtained by bubble-electrospinning method. The micrographs of the fibers show structures with diameters between 30-300nm depending of processing conditions, curly-like structures are appreciated, that had not been seen before for this polymer. The successful introduction of magneto-ferroelectric particles in PVDF fibers, suggesting potential applications in multiferric devices.

## References

- [1] A. Milazzo, Journal of Sound and Vibration 332 (2013) 485-483 and references therein.
- [2] M.S. Avan and A.S. Bhatti, Journal of Materials Engineering and Performance, Published Online only and references therein.
- [3] S.J. You, L. Ai, D.Li, H.M. Huang, W.P. Chen, W. Liu, S.S. Guo, X.Z. Zhao, Materials Letters 94 (2013) 183-185 and references therein.





August 2014

TO WHOM IT MAY CONCERN  
P r e s e n t

*This is to certify that Netzahualpille Hernández, Virgilio Ángel González, Isaen Berenice Dzul, Iván Eleazar Moreno, René Fabian Cienfuegos, Alejandro Benavides and Ubaldo Ortiz presented the contribution: CHARACTERIZATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF  $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  NANOPOWDERS SYNTHESIZED BY COMBUSTION-DERIVED METHOD, in the Structural and Chemical Characterization of Metal Alloys and Compounds Symposium at the XXIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 17th to 21th, 2014.*

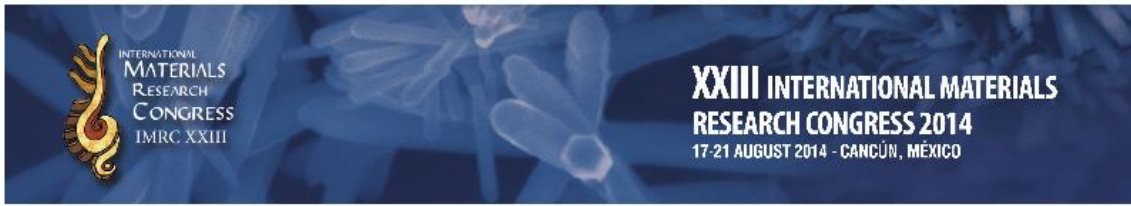
Sincerely,

Armando Salinas Rodríguez  
President



SSB-P083





The Organizing Committee  
Acknowledges the Participation of  
**Alejandro Benavides Treviño**  
in the  
XXIII International Materials Research Congress

*Cancún, México, August 2014*

  
Armando Salinas Rodríguez  
Sociedad Mexicana de Materiales  
PRESIDENTE

 Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

 MATERIALS RESEARCH SOCIETY®  
advancing materials. improving the quality of life

# Análisis FTIR sistemático de polímeros de Claisen-Schmidt

Virgilio A. González González, Manuel González Ábrego, Alejandro Benavides Treviño, Marco A. Garza Navarro, Carlos A. Guerrero Salazar

Universidad Autónoma de Nuevo León,  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,  
Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología  
virgilio.gonzalezgnz@uanl.edu.mx

## RESUMEN

*Además de hacer por primera vez un análisis de las formas isoméricas posibles en los polímeros Claisen-Schmidt, se desarrolló una rutina en un software comercial con el cual fue posible asignar con precisión las bandas de FTIR de polímeros con variaciones de isomería química, estructural y estereoisoméricas, así como plantear el posible tipo de interacciones que se dan entre los polímeros y las nanopartículas de magnetita y ferrita de cobalto. El análisis se hizo en más de 20 polímeros y nanocompuestos, lo que sienta las bases para reconocer, ante una muestra desconocida, el tipo de polímero y su composición. Utilizando además otras técnicas como GPC, NMR y XPS, se pudo definir con exactitud las interacciones nanopartícula - polímero.*

## PALABRAS CLAVE

Polímeros conjugados, Claisen-Schmidt, FTIR.

## ABSTRACT

*In addition to making (for the first time), an analysis of the possible isomeric forms in Claisen-Schmidt polymers, a routine was developed in commercial software with which it was possible to precisely assign the FTIR bands of polymers with variations in chemical, structural isomerism and stereoisomers, as well as to raise the possible type of interactions that occur between the polymers and the magnetite and cobalt ferrite nanoparticles. The analysis was carried out on more than 20 polymers and nanocomposites, which lays the foundations to recognize, when faced with an unknown sample, the type of polymer and its composition. Using other techniques such as GPC, NMR and XPS, the nanoparticle-polymer interactions could be precisely defined.*

## KEYWORDS

Conjugated polymers, Claisen-Schmidt, FTIR.

## INTRODUCCIÓN

La reacción de la condensación aldólica para la síntesis de polímeros semiconductores data de 1987 cuando se sintetizaron tres materiales (figura 1) por condensación de tereftalaldehído consigo mismo [I], con acetona [II] y con urea (III). El carácter altamente insoluble de los materiales sintetizados imposibilitó la

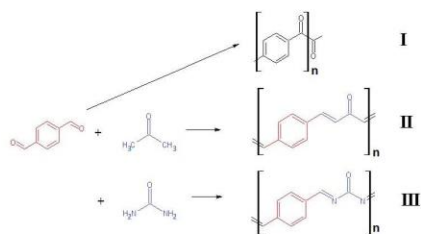


Fig. 1. Primeros "polímeros" aldólicos sintetizados.<sup>1,2</sup>

determinación de sus pesos moleculares.<sup>1</sup> EL polímero I llamado poli-benzoina ya se había sintetizado desde el año 1955,<sup>2</sup> sin embargo no se contemplaba como semiconductor ni se reportó su estructura, solo se menciona su insolubilidad,

Posteriormente, aunque se utilizó la condensación aldólica para la obtención de polímeros estos tenían miras a otras propiedades diferentes a las optoelectrónicas,<sup>3,4</sup> en el 2017 se reportó la síntesis de un polímero Claisen-Schmidt (pCS) entre 2,5-diformilfurano con acetona<sup>5</sup> que igualmente resultó altamente insoluble y cuyo grado de polimerización se estimó mediante espectroscopía de resonancia del electrón, el cual no es un método completamente probado en esta determinación.

En el año 2007, nuestro grupo de investigación reportó la síntesis de oligómeros con bajos grados de polimerización, ( $X_n = 3.8$ ), solubles y semiconductores, producto de la condensación Claisen-Schmidt (cCS) de 2,5-bis(octyloxi)-tereftalaldehído con acetona.<sup>6</sup> Posteriormente se reportaron polímeros de condensación aldólica altamente solubles, de altos pesos moleculares y semiconductores, al reaccionar dialdehídos aromáticos con 2-cetonas de diversas longitudes de cadena hidrocarbonada.<sup>6-13</sup> A la fecha, se han desarrollado más de 7 diferentes familias de pCS, con variaciones estructurales producto de la modificación los reactivos iniciales (Dialdehído/2-cetona) o por modificaciones subsecuentes de los polímeros resultantes. Uno de los polímeros sintetizados se ha utilizado en la preparación de nanocompuestos con ferritas de Fe y Co.

De las 7 familias de pCS desarrolladas, se cuenta con 13 polímeros con variaciones estructurales y 12 nanocompuestos con variaciones en la composición de nanopartículas de magnetita denominados FeSMON y con nanopartículas de ferrita de cobalto denominados CoSMON.

Dado que, a nuestro conocimiento, no existe un análisis de isomería química, estructural y estereoisomería de los polímeros sintetizados, se realizará un análisis de espectroscopía de infrarrojo (FTIR), con la intención de proponer las posibles interacciones polímero-nanopartículas en los compósitos.

### POLICONDENSACIÓN CLAISEN-SCHMIDT E ISOMERISMO

En la figura 2 se presenta en forma sucinta el mecanismo de reacción partiendo de los compuestos bifuncionales 2-cetona (IV) y tereftalaldehído (V) en medio alcalino.

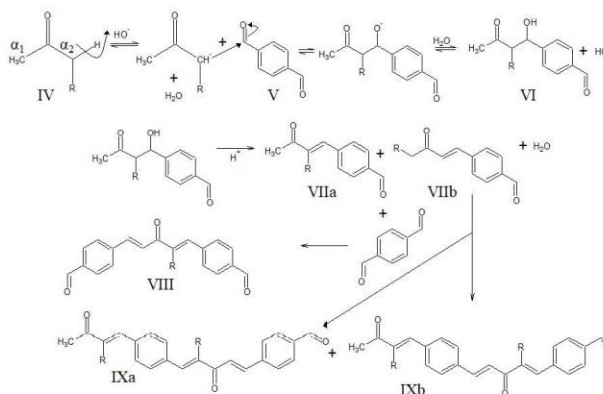


Fig. 2. Reacción CS entre una 2-cetona (IV) y tereftalaldehído (V) para dar una β-hidroxicetona (VI) y su posterior deshidratación para dar cetonas α-β insaturada (VII a y VII b), y productos de subsecuentes condensaciones (VIII, IXa y IXb). α1 y α2: carbonos alfa al carbonilo de la 2-cetona.

Primero se extrae un protón de un carbono α del carbonilo de la cetona y el anión resultante produce un ataque nucleofílico a uno de los carbonilos del tereftalaldehído para formar un nuevo anión que se hidrata para formar un β-hidroxicetona (VI); en seguida, en medio ácido, el compuesto VI se deshidrata para formar una cetona α-β insaturada, dependiendo del hidrógeno extraído (protón sobre CH<sub>3</sub> “α1” o R-CH<sub>2</sub> “α2”) resultan dos isómeros estructurales (VIIa y VIIb). Al reaccionar cualquiera de estos dos isómeros con otro tereftalaldehído produce solo un isómero estructural (VIII), mientras que de la reacción entre VIIa y VIIb resultan dos isómeros estructurales (IXa y IXb) cuya diferencia es la distancia entre los radicales alquílicos R en la cadena principal, esta isomería recuerda a la isomería cabeza-cabeza, cola-cola del poli-cloruro de vinilo.

Si analizamos los posibles estereoisómeros del compuesto 4-[2-metil-3-oxobut-1-en-1-il]benzaldehído (VIIa en figura 3), utilizándolo como modelo de la primera condensación, encontraremos un número grande de posibles estereoisómeros, en primera instancia la isomería *zusammen-entgegen* (Z/E) del doble enlace vecino al anillo aromático, así tenemos las estructuras a-d mostradas en la figura 3 como estereoisómeros del 4-[(1E)-2-metil-3-oxobut-1-en-1-il]benzaldehído, mientras que las dos estructuras de la derecha (4e y 4f) corresponden estereoisómeros del 4-[(1Z)-2-metil-3-oxobut-1-en-1-il]benzaldehído; la diferencia entre 4e y 4f es la dirección del carbonilo respecto al doble enlace, que por ser parte del orbital π deslocalizado a través de toda la molécula, han de considerarse estereoisómeros, lo mismo aplica para las estructuras 4a y 4b así como para las estructuras 4c y 4d. Además, la diferencia entre las estructuras 4a y 4c, y 4b y 4d, es la orientación del doble enlace respecto al radical 4-formilfenil; un ejercicio de tratar de sobreponer alguna de las estructuras 4a a 4d utilizando el software ArgusLab,<sup>14</sup> habiendo optimizado geometrías mediante el método parametrizado PM3, mostró que las 6 estructuras son diferentes.



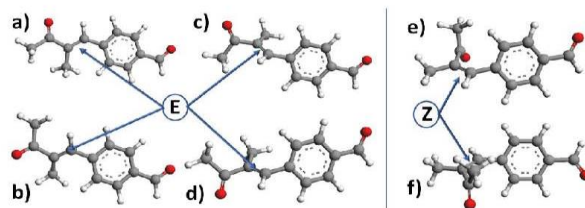


Fig. 3. Los 6 estereoisómeros de la 4-[2-metil-3-oxobut-1-en-1-il]benzaldehído: a-d: entgegen, e y f: zusammen.

De lo expuesto en el párrafo anterior, considerando la isomería estructural planteada en la figura 3 y las reacciones de condensación subsecuentes hasta la formación de un oligómero o polímero, podemos decir que una molécula de un pCS puede tener un gran número de configuraciones debido a la isomería estructural y a la estereoisomería. Se debe considerar también que cuando hay unidades estructurales terminales provenientes de la 2-cetona, el equilibrio ceto-enólico produce un isómero químico producto de la tautomería (figura 4).

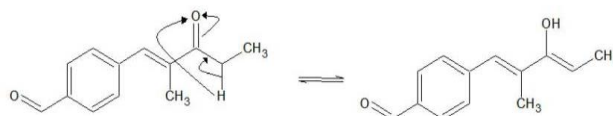


Fig. 4. El equilibrio ceto-enólico.

Es posible establecer los isómeros favorecidos a partir de la estabilidad y geometría de los intermediarios de reacción, por ejemplo la estabilidad de los carboaniones en el primer paso de la condensación es:  $R - H_2\dot{C}^- > R_2 - H\dot{C}^-$  favoreciendo la extracción del hidrógeno  $\alpha_1$  de la estructura IV (figura 2). Los isómeros E debido al efecto estérico son más estables que los Z, aunque todos los isómeros son posibles variando solo la población de cada uno de ellos.

Así, los polímeros aquí analizados se pueden representar por la fórmula estructural de la figura 5, aunque recordando las isomerías estructurales y estereoisomerías planteadas en los párrafos anteriores. Los nombres de estos polímeros se establecen de acuerdo a los monómeros de que provienen, esto es: poli-(tereftalaldehído – metil alquil cetona).



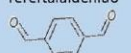

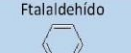


Fig. 5. Unidad repetitiva de los pCS sintetizados, cada color indica cada unidad estructural.

**METODOLOGÍA****Materiales**

Los pCS preparados mediante los procedimientos reportados previamente,<sup>12,13</sup> se identifican con el siguiente formato: “cTXX”, donde “c” indica la isomería del dialdehído aromático, (o: orto, m: meta y p: para) T no cambia y XX es un número que indica el número de carbonos de la 2-cetona utilizada, así por ejemplo el polímero resultado de la reacción Claisen-Schmidt del isoftalaldehído con la 2-undecanona se representa como oT11, en el caso de haber usado ciclohexanona la abreviatura será pTC6. Por su parte los compósitos de nanopartículas de ferritas de Fe, Co se elaboraron exclusivamente con el polímero pT11’ y se hicieron en concentraciones de las ferritas de 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1.0 %w/w, estos se representan como: MmSMONxx, donde “Mm” es el elemento metálico en la ferrita (Fe o Co) y xx es el contenido de nanopartículas de la ferrita (% w/w) multiplicada por 10. El polímero pT11 se preparó partiendo de un exceso de 2-undecanona respecto al dialdehído<sup>12</sup> y el polímero pT11’ con cantidades estequiométricas.<sup>13</sup> En la tabla I se presentan los pCS utilizados en este trabajo.

Tabla I. Identificación de polímeros de acuerdo a los di-aldehídos y cetonas precursores.

Di-aldehído	2-cetonas 						Ciclohexanona 
	n = 0	n = 1	n = 3	n = 5	n = 8 <sup>(a)</sup>	n = 9	
Tereftaldehído 	pT03	pT04	pT06	pT08	pT11 y pT11’	pT12	pTC6
Isoftaldehído 		mT04				mT12	
Ftalaldehído 		oT04				oT12	oTC6

**INSTRUMENTACIÓN Y PROCEDIMIENTOS**

En general, a menos que se especifique otra referencia, el análisis de las posiciones de las bandas y sus características se utilizó el libro “Spectrometric Identification of Organic Compounds”<sup>15</sup>

Todos los espectros de infrarrojo se obtuvieron en pastilla de KBr en el intervalo de  $400 < \bar{\nu} < 4000 \text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  utilizando un espectrofotómetro Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Scientific. En todos los casos se partió de los datos crudos, realizando la corrección general de la línea base, normalizando siempre a la banda asignada al carbonilo cetónico y, en el caso de los espectros de las ferritas puras, se normalizó a la banda más representativa de estiramiento metal-oxígeno. Para mejor apreciación, los espectros se presentan en dos regiones: una de  $400 < \bar{\nu} < 2500 \text{ cm}^{-1}$  y la otra de  $2000 < \bar{\nu} < 4000 \text{ cm}^{-1}$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Efecto de la tautomería

En la figura 6 se muestran los espectros del producto obtenido a partir de: a) igual número de moles de tereftalaldehído y 2-undecanona (pT11') y b) con un exceso de 2-undecanona, las asignaciones con sus absorbancias respectivas se reportan en la tabla II. A reserva del análisis del comportamiento de las bandas asignadas con las variables de isomería orto-meta-para y longitud de cadena lateral, observamos que la banda correspondiente al estiramiento de los grupos hidroxilo, " $\nu, \text{O-H}; \bar{\nu} \sim 3410 \text{ cm}^{-1}$ " prácticamente desaparece en la muestra pT11' en relación a la muestra con exceso de la cetona (pT11), esto se puede explicar por la presencia de una mayor cantidad de unidades estructurales terminales de la 2-cetona en la muestra pT11, lo que conlleva a un número mayor de hidrógenos  $\alpha$  a carbonilos en esta muestra, y por ende más grupos terminales presentando el equilibrio ceto-enólico (figura 4), es decir más grupos terminales con hidroxilos.

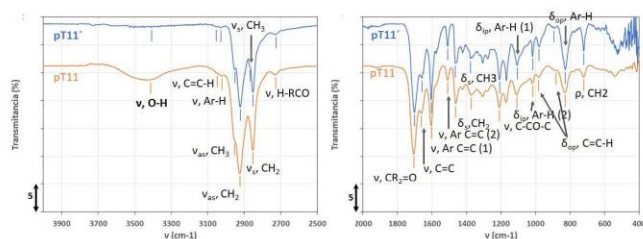


Fig. 6. Espectros FTIR de pT11 sintetizado con relación molar de dialdehído/2-undecanona de: a) 1/1.1 (pT11') y 1/1 (pT11').

Tabla II. Asignaciones con absorbancias de las bandas FTIR de pT11' (cantidades estequiométricas de reactivos) y pT11 con exceso de 2-undecanona.

Asignación	pT11'		pT11		Asignación	pT11'		pT11	
	$\nu$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\nu$ (Cm <sup>-1</sup> )	A		$\nu$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\nu$ (Cm <sup>-1</sup> )	A
$\nu, \text{O-H}$	3407	0.02	3413	0.11	$\nu, \text{H-RCO}$	2726	0.08	2729	0.07
$\nu_{\text{as}}, \text{CH}_3$	2952	0.39	2953	0.77	$\nu, \text{CR}_2=\text{O}$	1700	1.00	1705	1.00
$\nu_s, \text{CH}_3$	2867	0.37			$\nu, \text{C-CO-C}$	1208	0.51	1209	0.35
$\delta_s, \text{CH}_3$	1377	0.29	1373	0.24	$\nu, \text{Ar-H}$	3027	0.03	3022	0.07
$\nu_{\text{as}}, \text{CH}_2$	2921	0.90	2924	1.48	$\delta_p, \text{Ar-H (1)}$	1106	0.35	1107	0.23
$\nu_s, \text{CH}_2$	2852	0.67	2852	0.92	$\delta_p, \text{Ar-H (2)}$	1017	0.26	1016	0.13
$\delta_s, \text{CH}_2$	1464	0.33	1462	0.31	$\delta_{\text{sp}}, \text{Ar-H}$	827 <sup>a</sup>	0.40	827 <sup>a</sup>	0.21
$\rho, \text{CH}_2$	720	0.21	721	0.08	$\nu, \text{Ar C=C (1)}$	1604	0.78	1603	0.54
$\nu, \text{C=C-H}$	3054	0.02	3049	0.05	$\nu, \text{Ar C=C (2)}$	1508	0.17	1508	0.11
$\nu, \text{C=C}$	1658	0.49	1660	0.41					
$\delta_{\text{sp}}, \text{C=C-H}$	980 <sup>b</sup>	0.18	982 <sup>b</sup>	0.09					
	895 <sup>c</sup>	0.03	885 <sup>c</sup>	0.03					

La única otra diferencia entre estos espectros es que en la muestra pT11 alcanza a diferenciarse como hombro la banda correspondiente al estiramiento simétrico C-H de los metilos, " $\nu_s, CH_3; \bar{\nu} \sim 2867 \text{ cm}^{-1}$ " la cual está completamente sobrelapada con la banda de los grupos metileno, " $\nu_s, CH_2; \bar{\nu} \sim 2852 \text{ cm}^{-1}$ " en la muestra pT11.

Ambas muestras presentan todas las bandas relativas a metilos, metilenos, dobles enlaces trans y tri-sustituidos y anillos aromáticos con dos sustituyentes en posición para, tanto en la región de grupos funcionales ( $\bar{\nu} > 2500 \text{ cm}^{-1}$ ) como en la de huellas digitales ( $\bar{\nu} < 2000 \text{ cm}^{-1}$ ).

### ISOMERÍA ORTO, META Y PARA

La figura 7 muestra estructuras con 3 unidades repetitivas del dialdehído y 2 de cetona, para los pCS obtenidos a partir de la 2-butanona (o, m o pT04) y de la 2-dodecanona (o, m o pT12), en ellas se puede apreciar que, además de la posición de los sustituyentes sobre el anillo aromático y la longitud de cadena de R, hay un impedimento estérico que dificulta la polimerización en los isómeros orto y meta.

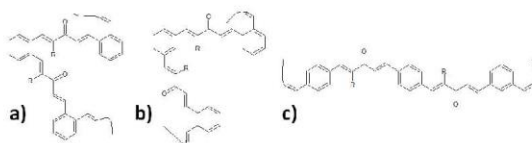


Fig. 7. pCS con 3 unidades estructurales de un dialdehído y 2 unidades estructurales de 2-cetona a) ftalaldehído/2-cetona, b) isoftalaldehído/2-cetona y c) tereftaldehído/2-cetona.

Al observar los espectros de las muestras en que se utilizaron los isómeros orto, meta y para con exceso de la 2-cetona, (figuras 8 y 9, tabla III), apreciamos en la figura 8 como diferencias principales las bandas de balanceo fuera de plano de los hidrógenos del anillo aromático, coincidiendo con las señales respectivas a orto, meta y para " $\delta_{\text{oop}}, Ar-H; \bar{\nu} \sim 750 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu} \sim 795 \text{ y } 698 \text{ cm}^{-1} \text{ y } \bar{\nu} \sim 827 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente", solo los polímeros orto presentan la banda característica de estiramiento de carbonilo de un aldehído " $\nu_s, RHC=O; \bar{\nu} \sim 1763 \text{ cm}^{-1}$ ", indicando que hay muchas más unidades estructurales terminales aldehídicas a pesar del exceso de las 2-cetonas, un indicativo de que probablemente el impedimento estérico evitó la condensación de nuevas unidades de 2-cetona. De la figura 9 se observa que las señales de estiramiento de metilos y metilenos ( $2852 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 2972 \text{ cm}^{-1}$ ) son de muy reducida intensidad para los polímeros oT04, mT04 y pT04 en relación a los polímeros oT12, mT12 y pT12, no presentando la banda " $\nu_s, CH_3; \bar{\nu} \sim 2873 \text{ cm}^{-1}$ " en los pCS obtenidos con 2-undecanona, seguramente por sobrelapamiento con la banda " $\nu_s, CH_2; \bar{\nu} \sim 2926 \text{ cm}^{-1}$ ", banda que, como era de esperarse, no se presenta en los polímeros de la 2-butanona. Por último, las señales de los grupos hidroxilo " $\nu, O-H; \bar{\nu} > 3400 \text{ cm}^{-1}$ " son de menor frecuencia (o número de onda) en los isómeros orto, indicando puentes hidrógeno de mayor energía, igualmente se puede responsabilizar al efecto estérico, pero además a un bajo grado de polimerización alcanzado debido a la pobre solubilidad cuando las cadenas laterales son solo un grupo metilo.

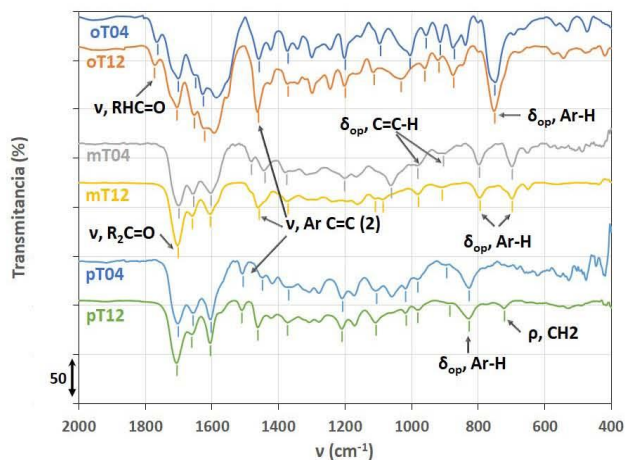


Fig. 8. Espectros FTIR en la región de 400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  de los pCS derivados de los isómeros orto, meta y para del dialdehído aromático, teniendo como segundo monómero ya sea 2-butanona o 2-dodecanona.

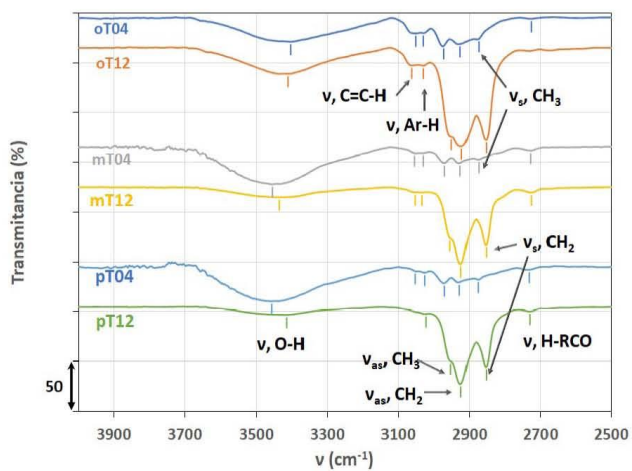


Fig. 9. Espectros FTIR en la región de 2500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  de los pCS derivados de los isómeros orto, meta y para del dialdehído aromático, teniendo como segundo monómero ya sea 2-butanona o 2-dodecanona.



Tabla III. Principales señales que sufren cambios de los pCS obtenidos a partir de: orto, meta o para dibenzaldeído y de las cetonas 2-butanona y 2-dodecanona.

Asignación	o104		o112		m104		m112		p104		p112	
	v (Cm <sup>-1</sup> )	A	v (Cm <sup>-1</sup> )	A	v (Cm <sup>-1</sup> )	A	v (Cm <sup>-1</sup> )	A	v (Cm <sup>-1</sup> )	A	v (Cm <sup>-1</sup> )	A
v, O-H	3402	0.27	3410	0.30	3454	0.46	3435	0.10	3456	0.42	3413	0.08
v <sub>as</sub> , CH <sub>3</sub>	2972	0.33	2951	2.23	2970	0.17	2954	0.71	2970	0.18	2952	0.79
v <sub>s</sub> , CH <sub>3</sub>	2873	0.23			2873	0.13			2875	0.14		
δ <sub>as</sub> , CH <sub>3</sub>					1441	0.31	1371	0.21	1448	0.18	1462	0.32
v <sub>as</sub> , CH <sub>2</sub>	2925	0.30	2922	4.46	2925	0.17	2924	1.48	2927	0.17	2924	1.49
v <sub>s</sub> , CH <sub>2</sub>			2852	2.58			2852	0.86			2852	0.93
ρ, CH <sub>2</sub>											721	0.08
v, R11C=O	1763	0.29	1772	0.21								
v, C-CO-C	1199	0.52	1199	0.51	1201	0.44			1207	0.47	1209	0.34
v, Ar C=C (2)	1458	0.57	1460	1.07	1481	0.20	1458	0.28	1506	0.13	1510	0.10
	957 <sup>d</sup>	0.21	960 <sup>d</sup>	0.26	982 <sup>d</sup>	0.25	980 <sup>d</sup>	0.12	982 <sup>d</sup>	0.20	982 <sup>d</sup>	0.18
δ <sub>op</sub> , C=C-H	872 <sup>c</sup>	0.36	874 <sup>c</sup>	0.35	796 <sup>c</sup>	0.24	795 <sup>c</sup>	0.17	827 <sup>c</sup>	0.32	827 <sup>c</sup>	0.20
	750 <sup>a</sup>	1.11	750 <sup>a</sup>	1.09	796 <sup>b</sup>	0.24	794 <sup>b</sup>	0.17	827 <sup>c</sup>	0.32	827 <sup>c</sup>	0.20
δ <sub>op</sub> , Ar-H					698 <sup>b</sup>	0.27	698 <sup>b</sup>	0.18				
δ <sub>ip</sub> , Ar-H (2)	1005	0.51	1032	0.41					1018	0.33	1016	0.13

#### LONGITUD DE CADENA LATERAL

En las figuras 10 y 11 se muestran los espectros FTIR de las muestras pT03, pT04, pT06, pT08, pT11 y pT12, las asignaciones y absorbancias normalizadas se reportan en la tabla IV. Como se puede apreciar, todas las bandas características de metilos, metilenos, dobles enlaces, anillo aromático y carbonilo se presentan en los espectros, a excepción de los estiramientos de los metilos “v<sub>s</sub>, CH<sub>3</sub>;  $\bar{\nu}$  ~2896 cm<sup>-1</sup>” en los pCS obtenidos con cetonas de 4 o más átomos de carbono por solapamiento con la banda “v<sub>s</sub>, CH<sub>2</sub>;  $\bar{\nu}$  ~2867 cm<sup>-1</sup>”; igualmente, la banda “v<sub>as</sub>, CH<sub>3</sub>;  $\bar{\nu}$  ~2956 cm<sup>-1</sup>” inicia como una señal débil en la muestra pT03 y al incrementar la longitud de la cadena principal se convierte en hombro de la banda “v<sub>as</sub>, CH<sub>2</sub>;  $\bar{\nu}$  ~2927 cm<sup>-1</sup>”. Por supuesto esto se explica simplemente por el incremento de grupos metileno con el tamaño de la 2-cetona. La banda de estiramiento “v, C=C-H;  $\bar{\nu}$  ~3053 cm<sup>-1</sup>”, aunque parece estar presente en todos los polímeros, solo queda bien definida en pT04 (figura 10).

Como era de esperarse, ninguna banda correspondiente al grupo metileno se presentan el polímero pT03 y la intensidad de todas las bandas correspondientes a este grupo (CH<sub>2</sub>) incrementa conforme aumenta el tamaño de la cadena lateral (figura 11); en particular se ha reportado que la banda de torsión “ρ, CH<sub>2</sub>;  $\bar{\nu}$  ~721 cm<sup>-1</sup>” solo es observable en secuencias iguales o mayores a 7 metilenos, en este trabajo se observa desde los 2 metilenos contiguos (muestra pT06) e incrementa de intensidad con la longitud de cadena lateral.

Las bandas de estiramiento de los dobles enlaces “v, C=C; 1649 <  $\bar{\nu}$  < 1660 cm<sup>-1</sup>”, aunadas a las de balanceo fuera del plano C=C-H “δ<sub>op</sub>, C=C-H;  $\bar{\nu}$  ~980 cm<sup>-1</sup>” indican que los dobles enlaces son de isomería trans (E disustituidas), aunque se puede observar alrededor de  $\bar{\nu}$  ~890 cm<sup>-1</sup> una señal débil que se puede asignar al balanceo C=C-H de dobles enlaces tri sustituidos (E tri sustituidos).

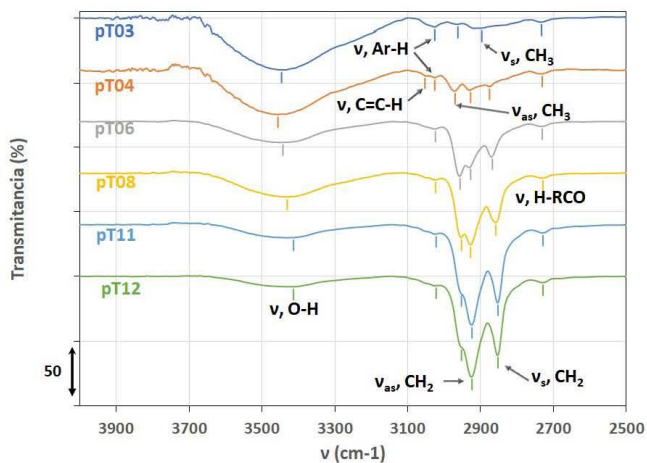


Fig. 10. Espectros FTIR en la región 2500-4000  $\text{cm}^{-1}$  de los pCS obtenidos entre el tereftalaldehído y 2-cetonas de diferente longitud de cadena.

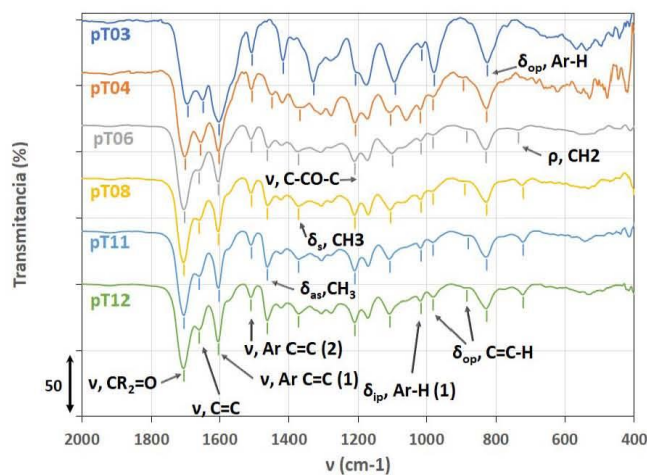


Fig. 11. Espectros FTIR en la región 400-2000  $\text{cm}^{-1}$  de los pCS obtenidos entre el tereftalaldehído y 2-cetonas de diferente longitud de cadena.

La única banda que se mueve claramente de posición hacia menores números de onda (mayor energía) al aumentar el número de carbonos de la cetona es la de estiramientos:  $\nu$ , O-H. Ya que no hay bandas que se muevan hacia posiciones de menor energía, se puede suponer que los puentes hidrógeno se forman intermolecularmente entre hidroxilos terminales, no con grupos carbonilo o de otra índole.

En la figura 12 se muestra la variación de la razón entre la absorbancia de la señal de cada muestra entre la absorbancia máxima para esa señal en los diferentes pCS ( $A'$ , ecuación 2), es decir la variación de  $A'$  con el número de carbonos ( $N_c$ ) que solo puede tomar valores entre 0 y 1.

$$A' = \frac{A}{A_{max}}$$

En la figura 12a se muestra las señales  $\nu_{as}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\nu_{as}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_s$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\rho$ ,  $\text{CH}_2$ , las cuales muestran una clara tendencia a incrementar con  $N_c$ . Esta tendencia es de nuevo explicable por el incremento del número de metilenos al incrementar  $N_c$ , mientras que en el caso de la banda de estiramiento asimétrico " $\nu_{as}$ ,  $\text{CH}_3$ ;  $\bar{\nu} \sim 2956 \text{ cm}^{-1}$ " el incremento de intensidad debe ser causado por la contribución por solapamiento de la banda " $\nu_{as}$ ,  $\text{CH}_2$ ;  $\bar{\nu} \sim 2927 \text{ cm}^{-1}$ ".

Todas las demás señales (figura 12b) presentan un decremento en la intensidad para  $N_c \leq 3$ , es decir para los pCS: pT03, pT04 y pT06, para después permanecer constantes. Este comportamiento debe estar relacionado a que el incremento de solubilidad con  $N_c$ , produce mayores grados de polimerización durante la síntesis,<sup>12</sup> lo que impacta principalmente en las muestras menos solubles (Solubilidad: pT03  $\ll$  pT04  $\ll$  pT06  $<$  pT08  $<$  pT11  $<$  pT12).<sup>13</sup>

## NANOCOMPÓSITOS PT11'/FERRITAS

### Nanocompuestos con Magnetita (FeSMON).

Los espectros FTIR de los nanocompuestos con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en el polímero pT11', obtenido con cantidades estequiométricas de dialdehído y 2-undecanona, se muestran en la figura 13. Se puede observar que la magnetita pura (FeSMON 100 %w/w) presenta cuatro bandas, dos de ellas muy débiles asignadas al estiramiento y balanceo del grupo O-H (" $\nu$ , O-H;  $\bar{\nu} \sim 3406 \text{ cm}^{-1}$ " y " $\delta$ , O-H;  $\bar{\nu} \sim 3406 \text{ cm}^{-1}$ ") y otras dos a  $621 \text{ cm}^{-1}$  y  $546 \text{ cm}^{-1}$  asociadas a torsión y estiramientos del Fe-O en el cristal,<sup>16,17</sup> aunque también se han reportado bandas de estiramiento a " $\nu$ , Fe-O;  $\bar{\nu} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ".<sup>18</sup> Ante las diferencias en asignación de las bandas observadas a  $\bar{\nu} \sim 620 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu} \sim 565 \text{ cm}^{-1}$  y en el caso de los nanocompuestos a  $\bar{\nu} \sim 420 \text{ cm}^{-1}$ . En general, debido a los límites del equipo FTIR en cuanto a bajos números de onda, que hacen difícil diferenciar bandas relacionadas a enlaces Fe-O donde el Fe está en posiciones octaédricas y tetraédricas, ambas bandas se asignaron como de estiramiento  $\bar{\nu}$  del Fe-O sin distinguir la posiciones de los Fe en la celda unidad.

Todas las bandas relativas al polímero (FeSMON 0% w/w) son constantes en posición e intensidad a excepción de las bandas " $\nu$ , C=C-II;  $\bar{\nu} \sim 3053 \text{ cm}^{-1}$ " que no se presenta en los nanocompuestos y la banda " $\nu_{as}$ ,  $\text{CH}_3$ ;  $\bar{\nu} \sim 2896 \text{ cm}^{-1}$ " que está solapada con la banda " $\nu_{as}$ ,  $\text{CH}_2$ ;  $\bar{\nu} \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ ". En la tabla V se reportan las posiciones y absorbancias máximas de las bandas de estiramiento O-H y Fe-O.



Tabla IV. Asignación de señales a pCS sintetizado con tereftalaldehído y 2-cetonas con longitudes de cadena, entre 0 y 12.

Asignación	pT03		pT04		pT06		pT08		pT11		pT12	
	$\nu$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\nu$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\nu$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\nu$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\nu$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\nu$ (Cm <sup>-1</sup> )	A
$\nu$ , O-H	3446	0.51	3456	0.42	3442	0.18	3431	0.20	3413	0.11	3413	0.08
$\nu_{as}$ , CH <sub>3</sub>	2962	0.05	2970	0.18	2956	0.55	2953	0.69	2953	0.77	2953	0.79
$\nu_{s}$ , CH <sub>3</sub>	2897	0.08										
$\delta_{as}$ , CH <sub>3</sub>	1416	0.36	1448	0.18								
$\delta_{s}$ , CH <sub>3</sub>	1329	0.63	1369	0.30	1373	0.22	1373	0.24	1373	0.24	1373	0.25
$\nu_{as}$ , CH <sub>2</sub>			2927	0.17	2927	0.43	2927	0.81	2924	1.48	2924	1.49
$\nu_{s}$ , CH <sub>2</sub>			2875	0.14	2868	0.31	2858	0.48	2852	0.92	2852	0.93
$\delta_{s}$ , CH <sub>2</sub>					1462	0.18	1462	0.23	1462	0.31	1462	0.32
$\rho$ , Cl <sub>2</sub>					735	0.03	721	0.05	721	0.08	721	0.08
$\nu$ , C=C-H			3053	0.04								
$\nu$ , C=C	1649	0.92	1657	0.74	1660	0.41	1660	0.38	1660	0.41	1660	0.42
$\delta_{op}$ , C=C-H	978 <sup>a</sup>	0.51	982 <sup>a</sup>	0.20	982 <sup>a</sup>	0.07	982 <sup>a</sup>	0.10	982 <sup>a</sup>	0.09	982 <sup>a</sup>	0.10
	895 <sup>b</sup>	0.04	885 <sup>b</sup>	0.03	891 <sup>b</sup>	0.02	881 <sup>b</sup>	0.03	885 <sup>b</sup>	0.03	895 <sup>b</sup>	0.04
$\nu$ , H-RCO	2733	0.03	2731	0.03	2731	0.04	2729	0.04	2729	0.07	2729	0.05
$\nu$ , CR=O	1693	1.00	1701	1.00	1703	1.00	1705	1.00	1705	1.00	1705	1.00
$\nu$ , C-CO-C	1207	0.50	1207	0.47	1209	0.31	1209	0.32	1209	0.35	1209	0.34
$\nu$ , Ar-H	3026	0.07	3026	0.06	3024	0.06	3024	0.05	3022	0.07	3022	0.08
$\nu$ , Ar C=C (1)	1603	1.48	1603	0.88	1605	0.55	1605	0.51	1603	0.54	1605	0.56
$\nu$ , Ar C=C (2)	1506	0.28	1506	0.13	1508	0.11	1508	0.12	1508	0.11	1510	0.10
$\delta_{ip}$ , Ar-II (1)	1092	0.62	1105	0.35	1099	0.24	1105	0.27	1107	0.23	1107	0.25
$\delta_{ip}$ , Ar-H (2)	1014	0.23	1018	0.33	1016	0.12	1016	0.17	1016	0.13	1016	0.13
$\delta_{op}$ , Ar-H'	825	0.39	827	0.32	829	0.20	827	0.19	827	0.21	827	0.20

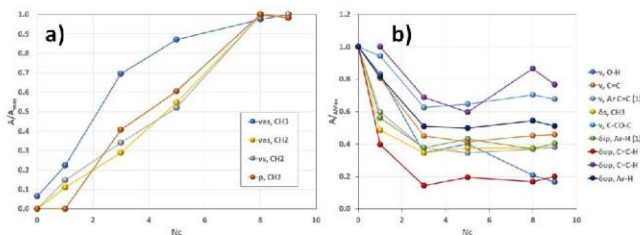


Fig. 12. Efecto del número de carbonos (Nc) en la cadena lateral de los pCS, sobre la intensidad de las señales FTIR.

La banda de estiramiento O-H, situada en " $\nu$ , O-H;  $\bar{\nu}$ ~3407 cm<sup>-1</sup>", es casi imperceptible en la magnetita y el polímero puro. Esta misma banda sufre un corrimiento bastante pronunciado hacia mayores  $\nu$  para todos los nanocompuestos, situándose en una posición " $\nu$ , O-H;  $\bar{\nu}$ ~3724 cm<sup>-1</sup>", indicando una menor energía de enlace.

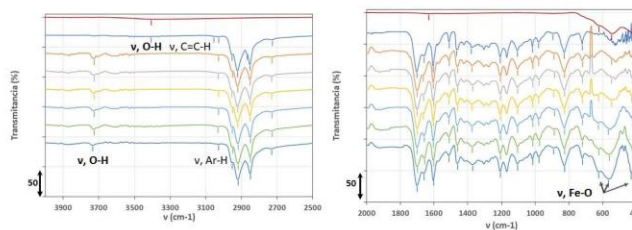


Fig. 13. Espectros FTIR de la magnetita y siete nanocompuestos con diferentes contenidos de magnetita, en las gráficas se indica la concentración de FeSMON en % w/w.

Por su parte, las bandas correspondientes a las vibraciones Fe-O en la magnetita son dos, una a “ $\nu$ , Fe-O (1);  $\bar{\nu}$ ~623  $\text{cm}^{-1}$ ” y “ $\nu$ , Fe-O (2);  $\bar{\nu}$ ~548  $\text{cm}^{-1}$ ”, la banda a 621  $\text{cm}^{-1}$  no es apreciable en contenidos de FeSMON menores a 0.1 % w/w, la banda Fe-O (2) es detectable en todo el rango de composición y en los compósitos es posible detectar una tercer banda “Fe-O (3)” aproximadamente  $\bar{\nu}$ ~426  $\text{cm}^{-1}$ , las tres bandas Fe-O son constantes en cuanto a posición y su intensidad incrementa con el contenido de FeSMON (figura 14).

El comportamiento antes descrito indica que en los nanocompuestos con FeSMON se dan interacciones entre pT11’ y la superficie de las nanopartículas, formándose interacciones tipo puente hidrógeno con el polímero, resultando así en las bandas  $\nu$ , O-H a 3725  $\text{cm}^{-1}$  y la modificación de la estructura de bandas correspondientes a  $\nu$ , Fe-O (1), Fe-O (2) y Fe-O (3), las cuales consistentemente incrementan en intensidad con el contenido de FeSMON.

Tabla V. Posiciones y absorbancias de las bandas de estiramiento O-H y Fe-O en los nanocompuestos FeSMON.

Muestra	Contenido De Fe3O4 (% w/w)	Banda							
		$\nu$ , O-H		$\nu$ , Fe-O (1)		$\nu$ , Fe-O (2)		$\nu$ , Fe-O (3)	
		$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	A
pT11’	0	3407	0.02	-	-	-	-	-	-
FeSMON	100	3406	0.06	621	0.18	548	0.39	-	-
FeSMON01	0.01	3725	0.10	-	-	546	0.13	420	0.13
FeSMON05	0.05	3725	0.07	-	-	546	0.13	422	0.13
FeSMON1	0.10	3725	0.07	623	0.10	546	0.20	426	0.12
FeSMON025	0.25	3725	0.07	625	0.28	565	0.40	420	0.24
FeSMON5	0.50	3725	0.07	621	0.44	559	0.58	417	0.51
FeSMON10	1.00	3732	0.04	623	0.55	565	0.75	430	0.57

### NANOCOMPÓSITOS CON FERRITA DE COBALTO (COSMON)

En la figura 15 se muestran los espectros FTIR de los nanocompuestos CoSMON que, a diferencia de los obtenidos con la magnetita, presentan claramente una banda de estiramiento del carbonilo aldehídico en “ $\nu$ , RHC=O;  $\bar{\nu}$ ~1742  $\text{cm}^{-1}$ ” para composiciones mayores a 0.05%w/w.

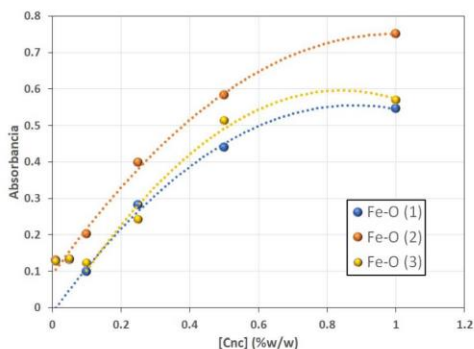


Fig. 14. Efecto de la concentración de FeSMON en las bandas de vibraciones Fe-O en nanocompuestos pT11'/FeSMON.

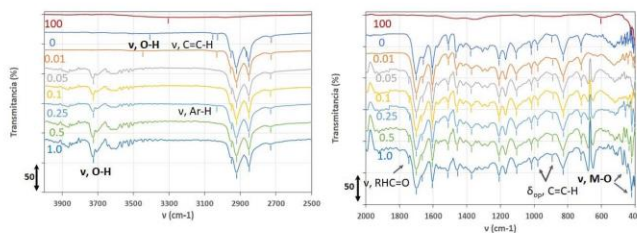


Fig. 15. Espectros FTIR de la ferrita de cobalto y siete nanocompuestos con diferentes contenidos de ferrita; en las gráficas se indica la concentración de CoSMON en %w/w.

Para la ferrita de cobalto pura, se observan dos bandas relacionadas a los estiramientos metal – oxígeno, la correspondiente a los sitios tetraédricos “ $\nu$ , M-O(1);  $522 \leq \bar{\nu} \leq 532 \text{ cm}^{-1}$ ” y aquella de los sitios octaédricos “ $\nu$ , M-O(2);  $408 \leq \bar{\nu} \leq 412 \text{ cm}^{-1}$ ”.<sup>19-20</sup> Otros autores asignan la banda de menor frecuencia a las vibraciones en sitios tetraédricos y la banda a  $322-532 \text{ cm}^{-1}$  a los sitios octaédricos.<sup>21</sup>

En nuestros espectros, las CoSMON presentan una banda débil y ancha a  $604 \text{ cm}^{-1}$  que no es detectable en ningún nanocompuesto, y otra a  $424 \text{ cm}^{-1}$ , que en los nanocompuestos parece dividirse en dos, una a  $413-420 \text{ cm}^{-1}$  que llamaremos  $\nu$ , M-O (1) y otra a  $442-457 \text{ cm}^{-1}$ , que llamaremos  $\nu$ , M-O (2).

La presencia en los nanocompuestos de la banda “ $\nu$ , RHC=O;  $\bar{\nu} \sim 1742 \text{ cm}^{-1}$ ”, podría ser indicativo de alguna modificación de modos rotacionales que cambien ligeramente la forma de la banda del carbonilo de las cetonas a  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , aunque habría que hacer más experimentación para afirmarlo.

La absorbancia de la banda  $\nu$ , O-H incrementa con el contenido de CoSMON (figura 16). Por su parte, las bandas adjudicadas a las nanopartículas (M-O (1) y M-O (2)) son constantes en posición, incrementando la absorbancia con la concentración de CoSMON (figura 17).

Estas observaciones indican de nuevo que las bandas adjudicadas a la ferrita están correctamente asignadas (tabla VI) y que las interacciones CoSMON-pCS son del tipo puente hidrógeno.

Tabla VI. Posiciones y absorancias de las bandas de estiramiento O-H y Fe-O en los nanocompuestos CoSMON.

Muestra	Contenido De Fe3O4 (% w/w)	Banda							
		ν, O-H		ν, Fe-O (1)		ν, Fe-O (2)		ν, Fe-O (3)	
		$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	A	$\bar{\nu}$ (Cm <sup>-1</sup> )	A
pT11'	0	3407	0.02	-	-	-	-	-	-
FeSMON	100	3406	0.06	621	0.18	548	0.39	-	-
FeSMON01	0.01	3725	0.10	-	-	546	0.13	420	0.13
FeSMON05	0.05	3725	0.07	-	-	546	0.13	422	0.13
FeSMON1	0.10	3725	0.07	623	0.10	546	0.20	426	0.12
FeSMON025	0.25	3725	0.07	625	0.28	565	0.40	420	0.24
FeSMON5	0.50	3725	0.07	621	0.44	559	0.58	417	0.51
FeSMON10	1.00	3732	0.04	623	0.55	565	0.75	430	0.57

### CONCLUSIONES

Además del análisis de isomería de los polímeros Claisen-Schmidt, utilizando la rutina en un software comercial desarrollada, fue posible hacer una asignación muy precisa de la gran mayoría de las bandas FTIR de los polímeros Claisen-Schmidt (metilos, metilenos, aromáticos, carbonilos y dobles enlaces, y de sus mezclas con nanopartículas de dos ferritas (magnetita y ferrita de cobalto), detectando diferencias isoméricas: químicas (equilibrio ceto-enólico), estructurales (en cuanto unidades estructurales terminales) y estereoisoméricas E/Z y orto-meta-para, así como identificar como posible interacción específica ferrita-polímero, una del tipo puente hidrógeno con la superficie de las nanopartículas.

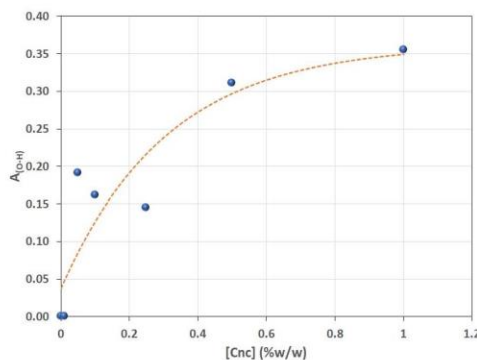


Fig. 16. Efecto de la concentración de CoSMON en la absorncia de la banda de estiramiento O-H.

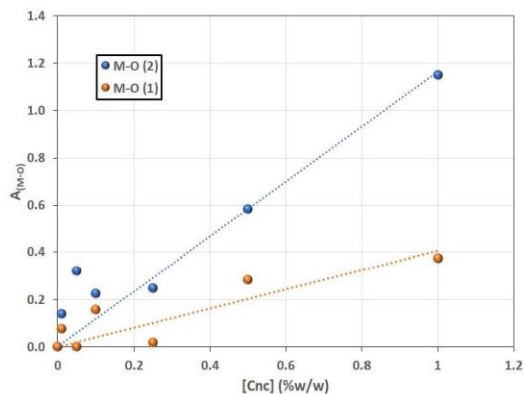


Fig. 17. Efecto de la concentración de CoSMON en la intensidad de las señales M-O (1) y M-O (2).

Una investigación más detallada que incluyera otras técnicas como cromatografía de permeación en gel (GPC), resonancia magnético nuclear (NMR) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), podría acabar de elucidar las interacciones nanopartículas-polímero, cuantificar la cantidad de ferritas y diferenciar con precisión la longitud de cadena lateral en el polímero.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Takase Y; Tanaka H; Wang T. T; Cais R. E; Kometani J. M, "Synthesis of Conductive Polymers. Lewis Acid Doping of Terephthalaldehyde Polymers", *Macromolecules*, 20, 2320-2322, (1987).
2. Jones J. I; Tinker P. B, "The benzoin reaction with terephthalaldehyde", *J. Chem. Soc.*, 1286-1287, (1955).
3. Komura K; Itsuno S; Ito K, "Aldol polymerization as a novel polyaddition based on Mukaiyama aldol reaction and its application to the synthesis of optically active polymer", *Chem. Commun.*, 35-36, (1999).
4. Komura K; Nishitani N; Itsuno S, "A Novel Approach to the Synthesis of Optically Active Poly( $\beta$ -hydroxy carbonyls) by Aldol Polymerization Based on Mukaiyama Aldol Reaction", *Polymer Journal*, 31, 1045-1050, (1999).
5. Tarabanko M; Tarabanko V; Chernyak M; Kondrasenko A, "Synthesis of a Polyconjugated Polymer by Aldol Condensation of 2,5-Diformylfuran and Acetone", *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 4 (2017) 10) 452-464.
6. González V. A; Cabrales R C; Maggio I; Arias E, " $\beta$ -Aldol Condensation as a new Synthetic Approach for the Preparation of Luminescent Oligomers", *Polymer Bull.*, 58(4), 627-634, (2007).



7. Martínez Ruiz A. E, "Síntesis y Caracterización de Nuevos Polímeros Conjugados Vía Condensación Aldólica y Songashira – Hek. Desarrollo de Dispositivos Electroluminiscentes", MSc Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León (2007)
8. Esquivel-González R, "Síntesis de Polímeros Luminiscentes y su Aplicación en la Construcción de OLED's", MSc. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León (2009)
9. García-Hernández V. "Estudio del efecto de sustituyentes laterales tipo éster y éter en las energías de excitación de oligómeros conjugados por medio de la teoría del funcional de la densidad", Dr. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, (2010)
10. Cabriales-Gómez R. C, "Elaboración y Caracterización Optoelectrónica de Películas Delgadas de Polímero Semiconductor", Dr. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, (2013)
11. Esquivel-González R, "Obtención de Oligómeros y Polímeros Electroluminiscentes Vía Reacciones de Claisen-Schmidt Y Wittig", Dr. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, (2013)
12. González Ábrego Manuel E, "Síntesis y modificación de Polímeros y Oligómeros Mediante la Reacción de Claisen-Schmidt", Dr. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, Defensa en trámite.
13. Benavides Treviño A, "Síntesis de Nanocompuestos Bifuncionales Magnético-Luminiscentes, Basados en Ferritas en Una Matriz de Polímero Claisen-Schmidt". Dr. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, Defensa en trámite
14. Thompson Mark, "ArgusLab", free software, <http://www.arguslab.com/arguslab.com/ArgusLab.html>
15. Silverstein R. M; Webster F. X; Kiemle D.J, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Editorial John Wiley & Sons Inc., Séptima edición, Danver M.A., USA, (2005)
16. Patrikiadou E; Patrikidou A; Hatzidaki E; Papandreou D. N; Zaspalis V; Nalbandian L, "Magnetic nanoparticles in Medical Diagnostic applications. Synthesis, characterization, functionalization and proteins conjugation", *Current Nanoscience*, 12(4), 455-468, (2016).
17. Atta A. M; El-Mahdy G. A; Al-Lohedan H. A; El-Saeed A. M, "Preparation and Application of Crosslinked Poly(sodium acrylate)-Coated Magnetite Nanoparticles as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel Alloy", *Molecules*, 20, 1244-1261, (2015).
18. Stoia M; Istratie R; Pa˘curariu C, "Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy", *J Therm Anal Calorim*, 125, 1185–1198, (2016).
19. Nguyen Thi To Loan N. Q; Nguyen Thi Hien Lan; Nguyen Thi Thuy Hang; Nguyen Quang Hai; Duong Thi Tu Anh; Vu Thi Hau; Lam Van Tan; Thuan Van Tran, "CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanomaterials: Effect of Annealing Temperature on Characterization, Magnetic, Photocatalytic, and Photo-Fenton Properties", *Processes*, 7, 885, (2019).

20. Kalam, A; Al-Sehemi A. G; Assiri M; Du G; Ahmad T; Ahmad I; Pannipara M, "Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ visible light". *Results Phys.*, 8, 1046–1053, (2018).
21. Vinosha P. A; Mary G. I. N; Mahalakshmi K; Melyl L. A; Das S. J, "Study on Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Technique for Photo-Fenton Application", *M.M.S.E.*, 9 (1), (2017).