



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS**

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN INGENIERÍA  
Y CIENCIAS APLICADAS**

**“Síntesis y caracterización de compósitos poliméricos a  
base de P3HT y materiales naturales”**

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

**PRESENTA:**

**M.S.E. FABIOLA VERGARA JUÁREZ**

**DIRECTORES:**

**DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ**

**DR. ULISES LEÓN SILVA**

**SINODALES:**

**DR. J. GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**

**DR. J. JESÚS CASTRELLÓN URIBE**

**DR. DIEGO HERNÁNDEZ MARTÍNEZ**

**DR. ARTURO MOLINA OCAMPO**

**DR. ISAÍ ROSALES CADENA**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**ENERO 2021**

Cuernavaca, Morelos, 11 de noviembre de 2020.

**DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: “Síntesis y caracterización de compósitos poliméricos a base de P3HT y materiales naturales”, que presenta la alumna **FABIOLA VERGARA JUÁREZ**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

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

Atentamente  
***Por una humanidad culta***  
*Una universidad de excelencia*

**DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**

**DR. ARTURO MOLINA OCAMPO**

**DR. ISAÍ ROSALES CADENA**

**DR. J. JESÚS CASTRELLÓN URIBE**

**DR. DIEGO HERNÁNDEZ MARTÍNEZ**

**DR. ULISES LEÓN SILVA**

**DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ**

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

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

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

### Sello electrónico

**MARIA ELENA NICHÓ DIAZ | Fecha: 2021-02-15 10:23:16 | Firmante**

AXsUqbx4uj4N/NES27Ye/DFiXEEFW3rYQkTfD9P05A+jlTtoD+EN/vez/qAWI+47KvuiMKZkiya3WX8O0qoK1cLgGOSyidXmhhxL5ko/z8r9+fxOnwNf1ZfRWyWnmfkgVgkoXgXWfEX3rbDeoe/SWKLP6NgBhfzP8sR2JjQfv9C9W2l/cfzyyASrEhaAQWz1tRMk9tOJEEJGpYv2JN4jRi89h1H5RbUxBhCUCpjdHcCbl/waWlviGk/kjwhd/B+lq2ryJqk3Wmszls0zmoB7PrQFKx2ooQuf/A9ZDIUz/M3THERuHO4NB+mi/Xqeq8nNsYLJ1/c346ACB4jOw==

**ULISES LEÓN SILVA | Fecha: 2021-02-15 10:28:17 | Firmante**

pJv6qU+DEj4F+WChbPE6wF2NgVaso5Gw5e/g17bN9qobX1nYZzMAQ02/xchbvAxnqzlnQ5B8VKrc9c/OKEECXZDECfJtkrMrPQMWWUw/c/0Epgg3ZIQ3b/TE7vAkuKE+yUuP6BXUtgI8HYAk2WxLSv9YWDzjz0rEeu2GQ4cqykEoAq0DB78ZzgeohUY2jOorqn4Ed13q9uHL+mQuQoQ98mubZfP4UOP9/K3skgtclwn1DUZnY+qVrNztlXdhsvAG9gV76qhx6KVEowqnhdmZybO3hpBb/bH7+eES4nzVhd0kAxcqoKVB0bKzfyefiq6X8568NGiuH+q09QhHYw==

**JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha: 2021-02-15 10:35:19 | Firmante**

trbZweGn4AmkLDRRAshKiBoZO6sdeBYjBrEEeP+YIOQmEwW+D2587K9kHGtBT3T7E9OAYesYeiFU9s5uEFKcH/E8Su/wVvmp3jM+al6/CkU0dYpH8a7c2Bd/vLuwPeO3OqdPa9xR9bHqHtEtqbaVQmKgvYZ/xgU2kRM4Dzlc+i7/viS/gaLhpmZMJv0I3aXCZwVAD11eFXU7feylfiCyyi3kwwTY/+D7A.JhG2hkCHKPk492MHGbtPXib09/YKHI3EJYfkiQSpA6pLMEmofGS/vSAZLhnDcloAac7BBDxfK5bHx4DAhVAC4BRpFYB8CZLgYvs7MuuJr9FUQgWqTw==

**ISAI ROSALES CADENA | Fecha: 2021-02-19 10:55:13 | Firmante**

gQcN+DnkLiTciHD6agLoB8rr9q/DsrnBjRoQYum343OdreXuv4or9/36G6tf9S+aERWihoy9zgvM/D7kofzk7sl8t42JxLiygrkxlfv9QCfmP11auJfJYaQD9IkTGKNPUaokCITFUIZGtjprqGvLbpev0wzHhF9MiE74Dx2jtxH1NEi6ePyWm9oDWMScEWxtPaVwhAzbhG2IIBA9hD68U3U5hyf6MsDJIH9E Fipd7FjqqitYaUU6Lgq7NFTc8V2NDhxeHRPE3HO/SKANO0lccU0HekpiW9hk0L9Sp3UkgyrleOgFT8nqyQ+rQHYm2mOFYhakgv12TOgWEqyR4g==

**J. JESUS CASTRELLON URIBE | Fecha: 2021-02-19 18:40:40 | Firmante**

Qy6O8m8/mYhVp5pZp2g7W+EQdtqKJZj1y3JcvK/GCxoGrRuyEIPEEsCVgmIjwPSuVPUUWIZW44gdoxfup4RnM/U+3Qbmb48br6v48bi6B3g0UY5yWQTNTCTgKo/Sz01mBu+kW hXS/NHvpk5/uiOt3QhSk+vpGGfMMLbwuvsGYvIZU/Nt+ZEqFiZU5mSHO5HNNP7+xj3vzlsLz7s/NfRTOShbqzh+h3yU8z8n1EEK3ERZ68Pqc2Hff+KMhK5VAewxV vjgmEHPNrlfCIMRISZKgi8OiDnquKF+GfmF/F+96h4X57CorH65trS/v19e4O+wz22XXP+WOO5rqJAJp5aLg==

**DIEGO HERNÁNDEZ MARTÍNEZ | Fecha: 2021-02-23 11:43:30 | Firmante**

ZJh0PGZ7jhVuHnYZvxqGy1B96yc3VilPgr3zZpdpiz2bEnktJl7/4YfWPE6cn7ZeBYSLuLnJprE4IYQRX1w/pSVvd2j6FvxVf8laKo0SQzdzma4fHdVzd1M1R8elKyHawsq4krkK5VwldSNhikqWY7rr75Sw8lLdrTTz1xfM8DcfJboDlvjGWmMuJtB18d/h0QsuwxlZIZwgcXC0DEcM8ttmuWS962PCSCX+KNUppjXPC0Y9U7f+7E0FcPPJuJvOTU9EnwJWRLQYbCuF Bt3EDIx/wiA6l2WnChOrNq1y200IGaviH5dvYKx3ih/nJkPqwFoN9hpOyYUXQuw==

**ARTURO MOLINA OCAMPO | Fecha: 2021-03-01 21:33:45 | Firmante**

BrBo/v+SoovVm+EYWRfNdtTQJFvikaz+aOlx3EutYhA7VShTb8zM1ipXumCgFW8CV11fhvH71q6vxVxxY64fHng22JCCrpVXCZsgXJYzGAbM9hNUAv/VH2p84fBZxITQkdVir excXnWsdDBnNbnFEU6TNS7qmggZuL3e/O7X2TsgXzvnYlaeE9tN2E1R GmNT3uR20Hksl2plEFZjuNRoEBI/kr30NZQaHBSu+Xb7Q43iWYk2wmylHAbAoCJNUuc6hcCT9/yI3GgqBcmbOMyGwhaVHowKk00bQ+vcfvkWG960neTAHEmo17M8/wnSkuzXs8v8HlvshEGGK6F7cA==

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



qVknDi

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/QV/y3zFIWpGRUzsZdOMI60iKeyNCIEhL>





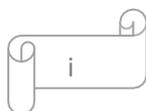
# Resumen

---

Los compósitos de P3HT/NCC y P3HT/SiO<sub>2</sub> se sintetizaron a través del método in-situ y ex-situ usando diferentes razones en peso P3HT/NCC (75/25,50/50, 25/75 y 5/95) y P3HT/SiO<sub>2</sub> (99/1,97/ 3, 95/5, 90/10, 80/20, 50/50, 25/75 y 5/95).

Para conocer el efecto de la incorporación de SiO<sub>2</sub> y NCC en P3HT y las propiedades fisicoquímicas que poseen los compósitos obtenidos, se caracterizaron mediante FTIR, UV-Vis, RDX, TGA, voltametría cíclica y FE-SEM. FTIR reveló la incorporación e interacción física de SiO<sub>2</sub> y NCC en P3HT. Los resultados de la caracterización revelaron que los compósitos P3HT/NCC presentan un orden cristalino, la degradación térmica de NCC se ve mejorada y muestran propiedades electroquímicas y ópticas interesantes. Por otro lado, la estabilidad térmica del P3HT en los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> se vio mejorada. Estos compósitos también presentaron actividad electroquímica y un orden cristalino. Es interesante encontrar que para el compósito P3HT/SiO<sub>2</sub>, el monómero 3HT polimerizó incluso cuando el contenido de partículas inorgánicas fue alto (10 y 20%). La absorbancia de los compósitos en el espectro UV-Vis disminuye al incrementar el contenido de partículas, por su parte, el band gap disminuye ligeramente.

Las propiedades electrocrómicas, electroquímicas, térmicas y no tóxicas de los compósitos P3HT/NCC y P3HT/SiO<sub>2</sub> impulsan el interés para ser objeto de estudio ya que sus características pueden ser explotadas e implementadas en diversas aplicaciones como: biomédicas, dispositivos electrónicos y dispositivos de almacenamiento de energía.



# Abstract

---

The P3HT/NCC and P3HT/ SiO<sub>2</sub> composites were synthesized through the in-situ and ex-situ method using different P3HT/NCC weight ratio (75/25, 50/50, 25/75 and 5/95) and P3HT/SiO<sub>2</sub> weight ratio (99/1, 97/3, 95/5, 90/10, 80/20, 50/50, 25/75 and 5/95) %.

To know the effect of the incorporation of SiO<sub>2</sub> and NCC in P3HT and the physicochemical properties of the obtained composites, they were characterized by FTIR, UV-Vis, RDX, TGA, cyclic voltammetry and FE-SEM. FTIR revealed the incorporation and physical interaction of SiO<sub>2</sub> and NCC in P3HT. The results of the characterization revealed that the P3HT/NCC composites present a crystalline order; the thermal degradation of NCC is improved and they show interesting electrochemical and optical properties. On the other hand, the thermal stability of P3HT in P3HT/SiO<sub>2</sub> composites was improved. These composites also showed electrochemical activity and a crystalline order. It is interesting to find that for the P3HT/SiO<sub>2</sub> composite, the 3HT monomer polymerized even when the content of inorganic particles was high (10 and 20 wt%). The absorbance of the composite in the UV-Vis spectrum decreases with increasing particle content, for another hand, the band gap decreased slightly. The electrochromic, electrochemical, thermal and non-toxic properties of the P3HT/NCC and P3HT/SiO<sub>2</sub> composites drive the interest to be the object of study since their characteristics can be exploited and implemented in several applications such as: biomedical, electronic devices and energy storage devices.

# Agradecimientos

---

Mi fidelidad al Ser supremo, al creador de la vida, al que es paciente y misericordioso porque su amor perdura para siempre.

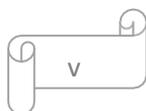
Mi gratitud a las cuatro mentoras de mi vida que han sido mi compañía que no solo me dan el impulso para progresar, sino que también me brindan su ayuda. Por manifestarme amor incondicional y alegría inmedible, gracias por ser parte de mi presente. Por compartir mis alegrías y nervios, un día más queridas mentoras disfruten y gocen este logro.



## Contenido

Lista de tablas.....	vii
Lista de figuras .....	viii
1.1 Introducción .....	1
1.2 Objetivos .....	4
2.1 Polímeros.....	5
2.1.1 Polímeros conductores. ....	6
2.1.1.1 Politiófenos (PTH).....	8
2.1.1.1.1 Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) .....	10
2.1.2 Conducción de Polímeros Conductores. ....	10
2.1.2.1 Dopaje de Polímeros conductores. ....	11
2.1.2.1.1 Dopaje de P3HT.....	13
2.2 Materiales Compuestos .....	15
2.2.1 Compósitos poliméricos.....	17
2.2.2 Compósito verde o biocompósito .....	19
2.2.2.1 Celulosa. ....	20
2.2.2.1.1 Nanocelulosa.....	23
2.2.2.2 Partículas de Sílice.....	24
2.2.2.2.1 Usos de la sílice (SiO <sub>2</sub> ) .....	25
2.2.2.2.2 Cascarilla de arroz como fuente de SiO <sub>2</sub> .....	26
2.2.2.3 Aplicaciones de los compósitos verdes.....	28
3.1 Purificación de monómero.....	29
3.2 Secado de solvente. ....	29
3.3 Obtención de SiO <sub>2</sub> de la cascarilla de arroz y alpiste .....	30
3.4 Obtención de Nano-cristales de celulosa (NCC).....	31
3.5 Síntesis oxidativa del P3HT.....	32
3.6 Elaboración de compósitos. ....	33
3.7 Obtención de películas.....	35
3.8 Dopado de películas.....	35
3.9 Caracterización.....	36
3.9.1 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	36
3.9.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).....	36

3.9.3 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	37
3.9.4 Voltametría cíclica .....	37
3.9.5 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) .....	39
3.9.6 Difracción de rayos X .....	39
4.1 Compósitos P3HT/NCC obtenidos por el método de mezcla .....	41
4.1.1 Análisis FTIR .....	41
4.1.2 Análisis UV-Vis .....	44
4.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	47
4.1.4 Difracción de Rayos X .....	49
4.1.5 Voltametría cíclica .....	53
4.1.6 Morfología .....	56
4.2 Compósitos P3HT/NCC obtenidos por síntesis in-situ. ....	59
4.2.1 Análisis FTIR .....	59
4.2.2 Análisis UV-Vis .....	60
4.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	63
4.2.4 Difracción de Rayos X .....	64
4.2.5 Voltametría cíclica .....	67
4.2.6 Cromatografía por Permeación de Gel (GPC) .....	69
4.2.7 Morfología .....	70
4.3 Compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> obtenidos por síntesis in-situ .....	72
4.3.1 Análisis FTIR .....	72
4.3.2 Análisis UV-Visible .....	75
4.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	79
4.3.4 Difracción de Rayos X .....	82
4.3.5 Voltametría cíclica .....	84
4.3.6 Morfología .....	87
4.4 Compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> obtenidos por método de mezcla .....	90
4.4.1 Análisis FTIR .....	90
4.4.2 Análisis UV-Visible .....	92
4.4.3 Difracción de Rayos X .....	95
4.4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	96
4.4.5 Voltametría cíclica .....	99



4.4.6 Morfología.....	102
4.5. Propuesta de Posibles Aplicaciones. ....	105
Conclusiones .....	108
Obtención de SiO <sub>2</sub> usando cascarilla de alpiste. ....	112
Bibliografía .....	114
Productos del trabajo realizado .....	125

## Lista de tablas

Tabla 1. Composición % compósitos P3HT/celulosa, mezcla e in-situ.	
Tabla 2. Composición % compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> , mezcla e in-situ.	34
Tabla 3. $I_c$ y $X_c$ de NCC y compósitos obtenidos por Mezcla.	53
Tabla 4. Parámetros obtenidos de voltametría cíclica.	56
Tabla 5. Razón atómica S/O.	59
Tabla 6. $I_c$ y $C_x$ de NCC y compósitos obtenidos por In-situ.	66
Tabla 7. Datos de Voltametría cíclica de P3HT y compósitos In-situ P3HT/ Celulosa.	69
Tabla 8. Datos de GCP de P3HT y compósitos In-situ P3HT/Celulosa.	70
Tabla 9. Relación de intensidad del enlace C=C para compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> in-situ.	75
Tabla 10. Masa residual a 500°C y Tem. de pérdida de peso del 10%.	82
Tabla 11. Relación de cargas $Q_{oxi}/Q_{red}$ y picos REDOX.	87
Tabla 12. Razón atómica de elementos presentes en los compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> in-situ.	88
Tabla 13. Relación de intensidad del enlace C=C para compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> en mezcla.	91
Tabla 14. Masa residual a 500°C y Tem. de pérdida del 10% de peso.	98
Tabla 15. Densidad de carga (Q) y picos REDOX de compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> obtenidos por mezcla.	102
Tabla 16. Razón atómica de elementos presentes en los compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> Mezcla.	104

## Lista de figuras

Figura 1. Polímeros Conductores. ....	8
Figura 2. Regioregularidades: a) cabeza-cola (H-T), b) cabeza-cabeza (H-H). ....	9
Figura 3. Diagrama de conducción electrónica de banda de valencia a banda de conducción. (Textos Científicos) .....	11
Figura 4. Representación esquemática de niveles de energía de un polímero neutro, un polarón, un bipolarón positivo y un polímero con bandas de energía de bipolarón (Nilson David, 2005). ....	13
Figura 5. Estructura (a, b y c) y estados energéticos (d, e y f) de P3HT. (Enengl, y otros, 2016). Estructura aromática y quinoide del tiofeno (g) .....	15
Figura 6. Tipos de compósitos: a) con partículas, b) con fibras, c) laminado (Olivares, Marín, & Fernández., 2003).....	17
Figura 7. a) Estructura molecular de celulosa. Enlaces de Hidrógeno: b) intramolecular, c) intermolecular (Poletto, Zattera, & Pistor, 2013). ....	22
Figura 8. a) Equipo para destilar monómero, b) monómero destilado.....	29
Figura 9. Secado de solvente.....	30
Figura 10. a) Cascarrilla antes de calcinación, b) SiO <sub>2</sub> obtenida. ....	31
Figura 11. a) Adición del monómero al oxidante, b) precipitación en metanol, c) lavado Soxhlet, d) P3HT. ....	33
Figura 12. Celda electroquímica de tres electrodos.....	38
Figura 13. Espectro FTIR P3HT y NCC liofilizada. ....	42
Figura 14. Espectro FTIR de P3HT, NCC y compósitos P3HT/NCC obtenidos por Mezcla, a) 3600-2600 cm <sup>-1</sup> , b) 1800-800cm <sup>-1</sup> .....	43
Figura 15. Posible interacción entre NCC y P3HT.....	44
Figura 16. Espectro UV-vis de P3HT y compósitos P3HT/NCC obtenidos por Mezcla.....	45
Figura 17. Espectro UV-Vis de P3HT y compósitos P3HT/NCC obtenidos por Mezcla dopados con 0.3M FeCl <sub>3</sub> .....	46
Figura 18. Mediciones de gap de energía para compósitos P3HT/NCC Mezcla.....	47
Figura 19. Termograma de P3HT, NCC y compósitos obtenidos por Mezcla. a) pérdida de peso, b) derivada.....	49
Figura 20. Difracción de rayos X de P3HT, NCC y compósitos obtenidos por Mezcla. ....	51
Figura 21. Intensidad de pico para calcular I <sub>c</sub> usando el método de Segal .....	52
Figura 22. Voltamograma cíclico de P3HT primer ciclo.....	54
Figura 23. Voltamograma cíclico de P3HT y compósitos obtenidos por Mezcla. a) Primer ciclo, b) 5 ciclos a diferentes concentraciones. ....	55
Figura 24. Micrografía de NCC liofilizada. ....	57
Figura 25. Micrografías de P3HT y compósitos obtenidos por Mezcla con a) 75, b) 50, c) 25 y d) 5% de P3HT. ....	58
Figura 26. Análisis cuantitativo de elementos en compósitos obtenidos por Mezcla P3HT/NCC. ...	58
Figura 27. Espectro FTIR los compósitos P3HT/ NCC obtenidos por método in-situ, a) 3600-2600 cm <sup>-1</sup> , b) 1800-800cm <sup>-1</sup> .....	60

Figura 28. Espectro UV-vis de P3HT y compósitos P3HT/ NCC obtenidos por In-Situ.....	62
Figura 29. Espectro UV-vis de P3HT y compósitos P3HT/NCC obtenidos por in-situ dopados con 0.3M FeCl <sub>3</sub> .....	62
Figura 30. Medición de gap de energía de compósitos P3HT/NCC obtenidos por síntesis in-situ. ..	63
Figura 31. Termograma de P3HT, NCC y compósitos obtenidos por síntesis in-Situ. a) Pérdida de peso, b) Derivada. ....	64
Figura 32. Difracción de rayos X de P3HT, NCC y compósitos obtenidos por In-Situ.....	66
Figura 33. Voltamograma cíclico P3HT, compósitos P3HT/ NCC obtenidos por In-situ .....	68
Figura 34. Dsistribución de pesos moleculares de P3HT y compósitos P3HT/Celulosa.....	70
Figura 35. Micrografía de compósitos obtenidos por síntesis in-situ con 75 y 50% 3HT.....	71
Figura 36. . Espectro FTIR de P3HT, SiO <sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> in-situ.....	73
Figura 37. Diagrama esquemático de posible interacción polímero- partícula al formar compósitos P3HT/ SiO <sub>2</sub> .....	74
Figura 38. Espectro UV-vis de P3HT y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> obtenidos por In-situ .....	77
Figura 39. Espectro UV-Vis de P3HT y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> obtenidos por síntesis in-situ dopados con 0.3M FeCl <sub>3</sub> .....	78
Figura 40. Mediciones de gap de energía para compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> in-situ. ....	79
Figura 41. Termograma de P3HT, SiO <sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> obtenidos por síntesis in-situ, a) Pérdida de peso, b) Derivada .....	81
Figura 42. Difracción de rayos X de SiO <sub>2</sub> , P3HT y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> sintetizados in-situ. ....	84
Figura 43. Voltamograma cíclico. a) Primer ciclo; b) 5 ciclos de P3HT y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> por In-situ. ....	86
Figura 44. . Micrografías FE-SEM: a) P3HT; b) SiO <sub>2</sub> ; compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> con c) 1%; d) 3%; e) 5%; f) 10% y g) 20% SiO <sub>2</sub> sintetizados in-situ.....	89
Figura 45. Análisis cuantitativo de elementos en compósitos In-situ P3HT/SiO <sub>2</sub> .....	89
Figura 46. Espectro FTIR P3HT, SiO <sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> por método de mezcla. ....	91
Figura 47. Espectro UV-Vis P3HT y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> obtenidos por mezcla .....	92
Figura 48. Mediciones de gap de energía para compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> mezcla .....	94
Figura 49. Espectro UV-Vis de P3HT y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> por mezcla dopado con FeCl <sub>3</sub> .....	95
Figura 50. Difracción de rayos X de P3HT, SiO <sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> por mezcla con 1, 3, 5, 10, 20, 25, 50, 75 y 95% de SiO <sub>2</sub> .....	96
Figura 51. Termograma de P3HT, SiO <sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> obtenidos por mezcla, a) Pérdida de peso, b) Derivada .....	98
Figura 52. Voltamograma cíclico. a) Primer ciclo; b) 5 ciclos de P3HT y compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> por mezcla .....	101
Figura 53. Micrografías FE-SEM: compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> mezcla con: a) 1; b) 3; c)5; d)10; e)20; f)50; g)75; h)95 % SiO <sub>2</sub> .....	103
Figura 54. Análisis cuantitativo de elementos en compósitos P3HT/SiO <sub>2</sub> Mezcla .....	104
Figura 55. a) Alpiste comercial; b) Pericos comiendo alpiste.....	112
Figura 56. Lavado de cascarilla de alpiste a); cascarilla seca b). ....	112
Figura 57. a) Calcinación de la cascarilla; b) Producto obtenido después de la calcinación .....	113

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1 Introducción

A través de los años la ciencia de los materiales, la tecnología de la energía y la ciencia de la información se han convertido en los tres pilares de la ciencia y la tecnología moderna. Dentro de la ciencia de los materiales, el desarrollo de materiales novedosos se ha convertido actualmente en la base de esta ciencia.

A través de los años se ha encontrado que los materiales poliméricos pueden remplazar a los materiales comunes en diversas aplicaciones. Los polímeros pueden ser encontrados en diferentes dominios de la ciencia, la tecnología, la industria y tienen un gran impacto en nuestra vida debido a que son utilizados para la fabricación de ropa, vasos, pinturas, pegamentos, utensilios de cocina, etc.

En la actualidad, la industria polimérica se desarrolla rápidamente, incluso lo hace con mayor velocidad que cualquier industria metálica como la del aluminio, cobre o acero (Namazi, 2017). La fácil manufactura en una gran variedad de formas y reducción de costos de producción, son algunas ventajas que ofrecen los polímeros sobre los materiales frecuentemente usados como los metales. Sin embargo, a pesar de las grandes ventajas que tiene el uso de este tipo de materiales, la disposición final de ellos ha generado un problema ecológico de gran importancia.

Actualmente, la humanidad requiere de tecnologías y materiales que sean amigables con el medio ambiente, por ello, la búsqueda de materiales sustentables ha ido creciendo constantemente y con esto, el desarrollo de materiales poliméricos renovables se ha convertido en un sitio de investigación activo de gran interés, ya que estos serán los que impulsen el cambio de materiales convencionales a materiales verdes.

Desafortunadamente, el rendimiento termo-mecánico de los polímeros renovables es inferior comparado con los polímeros comunes basados en petróleo (KooYang Lee, 2014). Para hacer frente a esta complejidad, los materiales compósitos son una solución para la creación de materiales renovables que igualen o incluso superen las propiedades de los materiales poliméricos usados comúnmente.

Uno de los materiales más importantes que son base carbono y que pueden ser utilizados en la elaboración de compósitos poliméricos verdes son la celulosa, la quitina, el colágeno, la proteína de soya y el almidón, siendo la celulosa la que posee propiedades mecánicas más destacadas y debido a que no impacta al ambiente, se convierte en el polímero natural más promisorio para la elaboración de compósitos verdes (Xu Du, 2017).

El término compuesto verde, biocompuesto o eco-compuesto hace referencia a la misma clase de materiales, en este tipo de materiales al menos uno de los componentes presentes es obtenido de recursos naturales (Bhaskar Chandra Kandpal, 2015). Por ello, para que un compuesto polimérico sea verde es necesario que el polímero o el agente reforzante provenga de un recurso natural. Investigaciones realizadas en compósitos poliméricos revelan que la adición de rellenos inorgánicos como carbonato de calcio, fibra de vidrio, talco, caolín, mica, wollastonita, sílice ( $\text{SiO}_2$ ), grafito y alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) optimizan las propiedades de los polímeros (renovables o no) (Dong Won Lee, 2016). Entre los rellenos inorgánicos usados para elaborar compósitos poliméricos, las partículas de ( $\text{SiO}_2$ ), son de mayor interés debido a su orden estructural (mejora las propiedades mecánicas), costo de producción, su fácil modificación superficial y su alto punto de fusión (aumentando las propiedades térmicas) [ (Paul & Robeson, 2008) (Rattikarn, Pivsa-Art, Hiroyuki, & Suttiruengwong, 2013)].

Muchas plantas como el arroz y alpiste producen  $\text{SiO}_2$  de manera natural a través del proceso de biomineralización. Debido al alto contenido de  $\text{SiO}_2$  que almacenan estas plantas, diversos métodos químicos pueden ser utilizados para aislar el contenido de  $\text{SiO}_2$  presente.

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) ha reportado que la producción mundial de arroz en 2017 aumentó 2,9 millones de toneladas con respecto al 2016. El primer pronóstico de la FAO de la producción mundial de arroz en 2018 indica un aumento de 10.3 millones de toneladas, previendo un aumento en la producción y consumo del mismo<sup>1</sup>. Debido a que la producción de arroz aumenta, la cascarilla generada como basura también lo hace, según estimados, la generación de cascarilla de arroz es alrededor del 20% de la producción total. Debido al alto contenido de SiO<sub>2</sub> que poseen las cascarillas de arroz y alpiste, estos residuos pueden ser usados como materia prima para obtener SiO<sub>2</sub> (Chandrasekhar, Satyanarayana, Pramada, Raghavan, & Gupta, 2003).

El desarrollo de polímeros orgánicos con la capacidad de conducir corriente eléctrica, presenta un alto potencial para aplicaciones científicas y tecnológicas. Este concepto sobre los polímeros conductores, ha despertado el interés de científicos de diferentes áreas (química, física, ingeniería eléctrica, ciencia de los materiales) para trabajar hacia un objetivo común: controlar las propiedades eléctricas y mecánicas de estos materiales. Entre los polímeros conductores más investigados desde 1980, está el polipirrol, politiofeno y polianilina pues poseen excelente estabilidad ambiental, así como también buenas propiedades eléctricas y ópticas (Martín, 1999). Sus aplicaciones son numerosas, por mencionar algunas están: baterías orgánicas, visores electrocrómicos, sensores químicos, diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés), emisores de interferencias electromagnéticas, bloqueador de radares, membranas para limpieza de agua, entre otras. Sin embargo, las aplicaciones más importantes las encontramos en el campo de la biomedicina en la ingeniería de tejidos, prótesis neurológicas y musculares, diseño de biosensores para la determinación de glucosa, sistemas liberadores de fármacos y la biomecánica (Armelin, Iribarren, Casanovas, & Liesa, 2004).

---

<sup>1</sup> Disponible en : <http://www.fao.org/economic/est/publicaciones/publicaciones-sobre-el-arroz/seguimiento-del-mercado-del-arroz-sma/es/>

La aplicación de los polímeros conductores es amplia y su uso va en aumento, por ello en este trabajo se propone el uso de un polímero conductor (P3HT), celulosa y  $\text{SiO}_2$  extraída de la cascarilla de arroz para elaborar dos compósitos poliméricos: P3HT-celulosa y P3HT- $\text{SiO}_2$ . Cabe mencionar que también se extrajo sílice de la cascarilla de alpiste, utilizando una metodología similar a la que se utilizó para la cascarilla de arroz.

## 1.2 Objetivos

### Objetivo General

- Evaluar el efecto del contenido de las partículas  $\text{SiO}_2$  y Nano-celulosa cristalina en P3HT, así como el método de síntesis de los compósitos sobre sus propiedades fisicoquímicas.

### Objetivos Particulares

- Obtener de fuentes naturales nano-celulosa cristalina (Papel) y  $\text{SiO}_2$  (cascarilla de arroz y cascarilla de alpiste)
- Sintetizar compósitos de P3HT/material natural (nano-celulosa cristalina,  $\text{SiO}_2$  del arroz) a diferentes concentraciones por método in-situ.
- Sintetizar compósitos de P3HT/material natural (nano-celulosa cristalina,  $\text{SiO}_2$  del arroz) a diferentes concentraciones por método de mezclado.
- Caracterizar fisicoquímicamente los compósitos obtenidos.

# Capítulo 2. Marco teorico.

---

## 2.1 Polímeros.

La palabra polímero proviene de dos palabras griegas poli y meros que significa muchos y partes. Un polímero está constituido por la repetición de pequeñas unidades llamadas monómeros, las cuales son relativamente ligeras y simples, que al unirse forman largas cadenas llamadas macromoléculas. Las unidades monoméricas comúnmente están constituidas por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, cloro, fósforo y silicio. [ (Hans-Georg, 1997) y (Fred W. Billmeyer, 2004)]

Los monómeros tienen la habilidad de reaccionar con otra molécula del mismo tipo para formar la cadena polimérica. Si este proceso se lleva a cabo de manera natural da origen a los polímeros naturales (celulosa, almidón, caucho natural), mientras que si se proveen las condiciones adecuadas de reacción se obtienen los denominados polímeros sintéticos.

La industria del polímero se ha desarrollado rápidamente, hoy en día es más grande que la del cobre, el acero y aluminio. Ventajas como peso ligero, facilidad de procesamiento y menor costo de producción han permitido que los materiales poliméricos reemplacen a los materiales convencionales como metales y cerámicos en diversas aplicaciones. Se proyectó que el consumo de polímeros aumentaría notablemente a un ritmo promedio de 8% anual hasta el 2020 (Bautista., 2010).

Cada polímero tiene características específicas, sin embargo, la mayoría de ellos poseen atributos que los distinguen de los otros materiales:

- Son resistentes a químicos. Cada polímero reacciona de manera diferente con un determinado solvente.
- Pueden ser aislantes térmicos y eléctricos. Lo cual permite ser usados en diferentes dispositivos.

- Pueden ser procesados por diversos métodos. Esto permite obtener materiales de diversas formas.
- Son ligeros en peso pero poseen una elevada resistencia. Esta propiedad abre paso a su aplicación en diversos campos.

A pesar de las ventajas que tienen los polímeros hay algunos factores que afectan su rendimiento, como la exposición a rayos UV, la alta temperatura, pH y humedad, provocando que los materiales elaborados con polimérico presenten baja estabilidad térmica, ambiental y baja conductividad, impidiendo así su aplicación en diferentes sectores. Para reducir estos problemas, se elaboran materiales compuestos poliméricos usando partículas inorgánicas, fibras (orgánicas o inorgánicas) u otros polímeros.

Una de las propiedades más atractivas de los polímeros orgánicos clásicos ha sido la capacidad de actuar como excelentes aislantes eléctricos. Sin embargo, ha existido un gran interés en producir polímeros que actúen como conductores eléctricos. Por ello, se pretende combinar en un mismo material las propiedades eléctricas de un semiconductor con las de un polímero. Estos nuevos materiales, denominados polímeros conductores, podrían revolucionar la industria eléctrica y electrónica al combinar excelentes propiedades mecánicas (flexibilidad, ligereza y resistencia al impacto) y químicas (resistencia a la corrosión), además de su fácil preparación y bajo costo de fabricación.

### **2.1.1 Polímeros conductores.**

Los polímeros conductores fueron descubiertos a principios de la década de los años 70, cuando un estudiante de Hideki Shirakawa (Hyung Chick Pyun) cometió un error al realizar la síntesis del poliacetileno y en lugar de obtener el esperado polvo oscuro y opaco obtuvo una película lustrosa, con apariencia de aluminio, la cual presentaba una conductividad inusualmente elevada (Shirakawa, 2001). A partir de ese momento, este tipo de polímeros se convirtieron en blanco de

atención para Shirakawa, Alan G. MacDiarmid y Alan J. Heeger y en 1977 dieron a conocer sus descubrimientos en relación con las propiedades conductoras de algunos materiales poliméricos. Su contribución fue considerada como un gran descubrimiento y en el año 2000 se les concedió el premio Nóbel de química “Por el descubrimiento y Desarrollo de los Polímeros Conductores” Desde entonces, los polímeros conductores (PC) han sido el enfoque de investigación ya que han mostrado características superiores a otros materiales conductores como óxido de grafeno o nanotubos de carbono (Rupali & De., 2000)

Los PC son materiales formados por largas cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces (enlaces  $\pi$ ) conjugados, responsables del fenómeno de deslocalización electrónica y permitiendo el flujo de electrones. A diferencia de los polímeros convencionales, los PC tienen una alta afinidad electrónica y una actividad redox, presentando semi-conductividad en su estado basal (Naveen, Gurudatt, & Shim, 2017).

Los PC generalmente, ofrecen tres propiedades importantes: (i) alta capacitancia específica, debido a la participación de la masa total del polímero en el proceso de carga; (ii) alta conductividad en el estado dopado y (iii) cinética rápida de transferencia electrónica en carga/descarga (Gnanakan, Rajasekhar, & Subramania, 2009).

Entre los PC más investigados encontramos al polipirrol (PPy), polianilina (PANI), politiofenos (PTH) y el polietilendioxitiofeno (PEDOT). La estructura química de cada PC se muestra en la figura 1. En los últimos años se ha intensificado de forma especial la investigación en PC heterocíclicos, ya que permite trabajar con materiales de bajo potencial de ionización (fácil oxidación) y/o alta afinidad electrónica (fácil reducción), así mismo se les puede agregar distintos grupos funcionales que permiten regular fácilmente sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas (Elaine Armelin, 2005). Entre los PC heterocíclicos, el PTH exhibe características superiores al PPy y PANI (Halima Khatoon, 2017). Actualmente, PTH y sus derivados han recibido mucha atención en diversas áreas de investigación debido a su estabilidad ambiental en la forma oxidada, alta

conductividad eléctrica, estabilidad química, desarrollo electroquímico y capacidad para formar altas redes conjugadas.

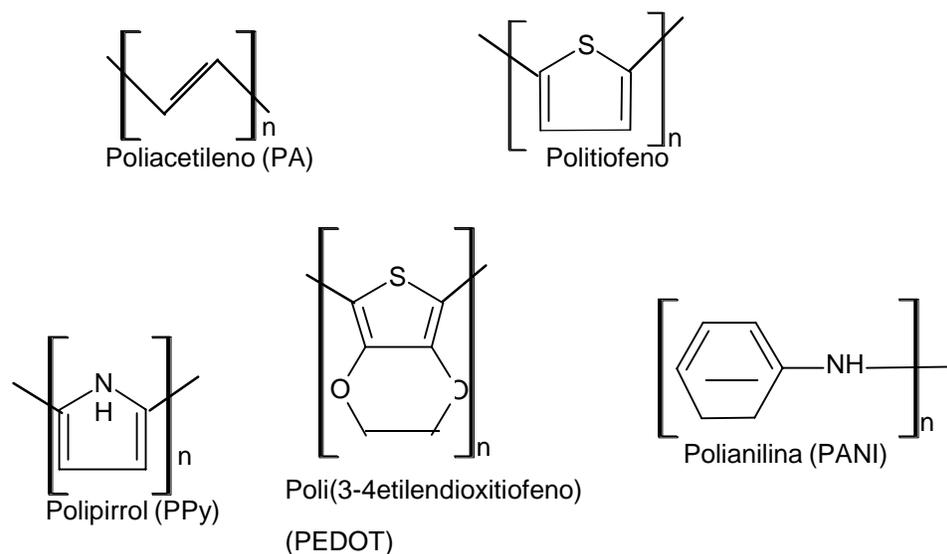


Figura 1. Polímeros Conductores.

### 2.1.1.1 Politiofenos (PTH)

Debido a sus excelentes propiedades electroquímicas y eléctricas, materiales elaborados con politiofenos los podemos encontrar en microelectrónica, LEDs, transistores de efecto de campo, sensores, dispositivos electrocrómicos y electromecánicos, entre otros.

El PTH se forman mediante la unión covalente de monómeros de tiofeno. Un tiofeno, es un heterocíclico de cinco miembros con un heteroátomo de azufre. El PTH se puede sintetizar mediante polimerización química o electroquímica. En estado nativo, el PTH posee una fuerte interacción inter-cadena, haciéndolo infusible, insoluble y, en consecuencia, obstaculiza la procesabilidad de este

material para la fabricación de dispositivos (Ariane de França Mescoloto, 2014). Sin embargo, se sabe que la incorporación de sustituyentes de naturaleza alquílica permiten incrementar la solubilidad del polímero en disolventes orgánicos (Ballauff, 1989). Por ello este concepto se ha implementado para sustituyentes del tiofeno en las posiciones 3 o 3,4 del anillo (Daoust & Leclerc, 1991).

Algunas características importantes que tienen los polímeros con anillos de tiofeno son (Mehmood, AmirAl-Ahmed, & Hussein, 2016):

- Las propiedades ópticas pueden ser fácilmente manipuladas por pre-funcionalización del monómero y el band gap puede ser variado de 1 a 3 eV.
- Posee un valor de band gap bajo, el cual no puede ser obtenido en otros polímeros conductores.
- Puede ser procesable en solución.
- Su alta estabilidad y su tiempo de vida largo, permite ser adecuado para aplicaciones fotovoltaicas.

En el PTH, el sustituyente alquil en el anillo de tiofeno puede ser incorporado en dos diferentes regioregularidades: cabeza-cola (H-T) o bien cabeza-cabeza (H-H) (Fig. 2)

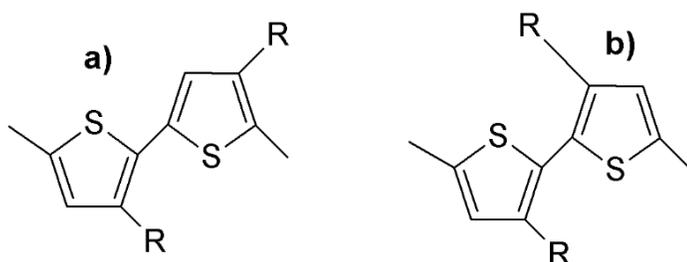


Figura 2. Regioregularidades: a) cabeza-cola (H-T), b) cabeza-cabeza (H-H).

El derivado del politiofeno estudiado en este trabajo es el poli(3hexiltiofeno), obtenido a partir del 3-hexiltiofeno, mediante polimerización oxidativa catalizada por  $\text{FeCl}_3$ .

### 2.1.1.1.1 Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT)

El P3HT ha sido objeto de diversos estudios debido a su solubilidad en diferentes solventes, su excelente conductividad electrónica, propiedades ópticas no lineales, electroluminiscencia y su incremento en la conductividad cuando se adicionan o quitan electrones de los orbitales. Estas propiedades son aprovechadas en diferentes aplicaciones como diodos emisores de luz (LED), transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs) y dispositivos orgánicos fotovoltaicos (OPV) (Lee & Dadmun., 2014).

El P3HT es un polímero semicristalino altamente anisotrópico (Pascui, Lohwasser, Sommer, Thelakkat, Thurn-Albrecht, & Saalwächter., 2010), donde el transporte de carga se da intra-cadena e inter-cadena en la región cristalina, mientras que en la porción amorfa, la conducción es a través de procesos de salto (Brinkmann, 2011).

### 2.1.2 Conducción de Polímeros Conductores.

Para que dentro de un polímero puedan fluir los electrones y exista la conductividad es necesario que la estructura posea dobles enlaces (enlaces  $\pi$ ) alternados. Esto permite una deslocalización considerable de los electrones de valencia a lo largo del sistema  $\pi$  de la cadena polimérica.

Para explicar el fenómeno de conducción en los PC es conveniente recurrir a la teoría de bandas, la cual describe la estructura electrónica de los materiales (Fig. 3). Esta teoría asevera que existen dos niveles de energéticos llamados banda de valencia y banda de conducción. Los niveles energéticos que contienen a los electrones de valencia constituyen la banda de valencia, también llamado HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), mientras que los niveles energéticos inmediatamente superiores no ocupados dan lugar a la banda de conducción, también llamada LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). El intervalo de energía entre la banda de conducción y la de valencia es el denominado band-gap o energía de gap ( $E_g$ ). El band-gap es la energía necesaria para llevar un electrón de la banda de valencia a la de conducción. Dependiendo de la amplitud de  $E_g$ ,

los materiales se comportarán como aislantes, conductores o semiconductores.  $E_g$  será más grande cuanto más aislante sea el compuesto y más pequeña cuanto más conductor, por lo tanto, la energía de gap ( $E_g$ ) de un semiconductor es intermedia entre la de un buen conductor y la de un buen aislante (entre 1 y 3 eV)

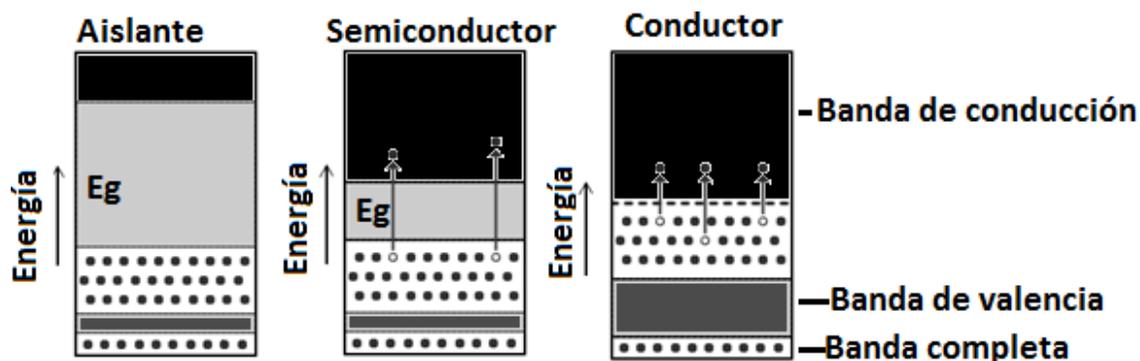


Figura 3. Diagrama de conducción electrónica de banda de valencia a banda de conducción. (Textos Científicos<sup>2</sup>)

La separación existente entre las bandas de valencia y de conducción (llamadas  $\pi$  y  $\pi^*$ ) en los PC permite que sean semiconductores en su estado basal, sin embargo, la conductividad puede ser aumentada por medio del dopaje, en donde la estructura conjugada es perturbada por adición o extracción de electrones.

### 2.1.2.1 Dopaje de Polímeros conductores.

Dopar significa oxidar o reducir las cadenas principales del polímero conjugado neutro a radicales cationes o aniones, mediante la adición de impurezas, las cuales introducen cargas móviles en el sistema  $\pi$  conjugado modificando el comportamiento eléctrico. En el caso de los PC, el dopaje se hace extrínseco creando una distorsión en la estructura conjugada, permitiendo que la cantidad de

<sup>2</sup> Disponible en: <https://www.textoscientificos.com/energia/sistemas-solares-fotovoltaicos>

portadores de carga aumente y por lo tanto que la conductividad cambie en varios órdenes de magnitud.

Las moléculas dopantes juegan un rol ya sea de electro donadores o electro aceptores con respecto a la cadena conjugada del polímero, por ello existen dos tipos de dopaje: tipo n en donde las impurezas aportan electrones, y tipo p donde las impurezas quitan electrones formando huecos en la estructura del polímero, generando cargas positivas y por lo tanto oxidando al polímero.

Anteriormente se asumía que al dopar una molécula orgánica su comportamiento era similar al de las inorgánicas, es decir, al realizar el dopaje (ya sea tipo p o n) los electrones eran removidos de la banda de valencia o agregados a la banda de conducción, esta suposición cambió al descubrir que la conductividad de polímeros no es asociada con electrones desapareados sino a portadores de carga sin espín. Para explicar estos portadores de carga generados en el dopaje de moléculas orgánicas, conceptos como polarones y bipolarones han sido introducidos.

En terminología química, un polarón es un ión radical con carga negativa o positiva, cuyo espín  $\frac{1}{2}$  es asociado a una distorsión de red y a la presencia de estados electrónicos localizados. Por su parte, un bipolarón (llamado también dicación) se define como un par de cargas similares (dos positivas o dos negativas), asociado con una fuerte distorsión local del enrejado y carece de espín. Generalmente, el bipolarón es el resultado de la unión de dos polarones y son termodinámicamente más estables.

En una molécula orgánica las redes son más fácilmente deformadas, provocando que la geometría del estado ionizado sea diferente de la forma basal, adoptando una forma equilibrada en estado ionizado, lo cual favorece la localización de cargas a lo largo de la cadena, generando polarones y bipolarones. Cuando dopamos el polímero, niveles de energía electrónica, asociados con las modificaciones de geometría, se mueven de la parte superior de la banda de valencia (HOMO), la cual puede encontrarse semi-ocupada (polarón) o vacío

(bipolarón), y de la parte inferior de la banda de conducción (LUMO), el cual estará desocupada, colocándose entre las bandas (es decir en el gap). Al aumentar el nivel de dopado se forman más estados bipolarónicos que se solapan, dando lugar a bandas bipolarónicas en el gap, provocando que el transporte electrónico se lleve a cabo usando menor energía, permitiendo que la conducción del polímero aumente. (Bredas & Street, 1985). (Fig. 4)

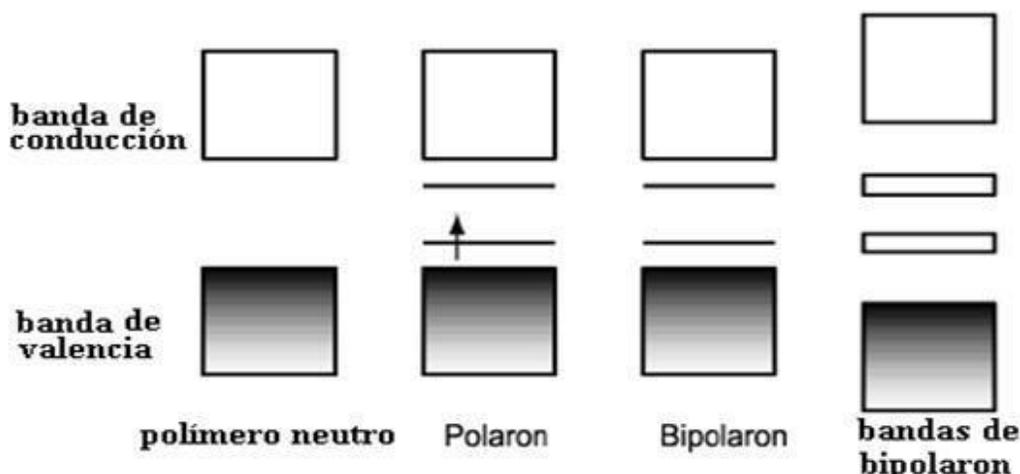


Figura 4. Representación esquemática de niveles de energía de un polímero neutro, un polarón, un bipolarón positivo y un polímero con bandas de energía de bipolarón (Nilson David, 2005).

#### 2.1.2.1.1 Dopaje de P3HT

El P3HT dopado posee una conductividad eléctrica muy superior a la del polímero no dopado, por ello diversos agentes dopantes han sido utilizados para aumentar la conductividad. Sin embargo, estudios preliminares han demostrado que el dopaje n (reducción del polímero) es menos numeroso y por lo tanto produce menos flujo de electrones que el dopaje p, por ello, los agentes dopantes tipo p son más utilizados (Bredas & Street, 1985). Entre los agentes de este tipo, el más usado es el  $\text{FeCl}_3$ , el cual oxida las cadenas poliméricas convirtiéndolas en policarboaniones. Por su parte, la molécula de  $\text{FeCl}_3$  es convertida a  $\text{FeCl}_4^-$ , el cual se incorpora dentro de la cadena polimérica para mantener la neutralidad eléctrica del sistema (Bieńkowski, y otros, 2003).

En la figura 5 a) se observa la estructura del P3HT en su estado neutral, polarón positivo b), y bipolarón positivo c), así como también sus estados energéticos d), e) y c), respectivamente. Bajo un dopaje tipo p, un primer electrón es removido del estado basal de la cadena polimérica (se oxida), generándose una carga positiva con espín  $\frac{1}{2}$  localizada sobre los anillos del tiofeno, conocida como polarón positivo (Fig. 5 b y e). El proceso de oxidación continúa y otro electrón es removido de la estructura base del polímero, provocando que dos cargas positivas y sin espín estén localizadas sobre los diferentes anillos de tiofeno. A esta especie se le conoce como bipolarón (Fig. 5 c y f), la acumulación de estos bipolarones da lugar a la formación de bandas bipolarónicas (Enengl, y otros, 2016).

Se sabe que para el P3HT su geometría más estable corresponde a una estructura aromática que se extiende a lo largo de toda la cadena polimérica, sin embargo, en el proceso de dopado la aromaticidad se pierde y ciertas distorsiones en la cadena ocurren acortando las longitudes de enlace, formando una estructura llamada quinoide (Fig. 5g) (Liu, Wang, & Heeger, 2016). Estudios revelan que la estructura quinoide muestra menor potencial de ionización y una afinidad electrónica mayor que la estructura aromática, explicando porque en el dopaje la geometría de la cadena del P3HT (y de los compuestos aromáticos) tiene mayor afinidad por los cargas, favoreciendo la conducción dentro de la cadena polimérica (Bredas, B.Themans, Fripiat, & André., 1984)

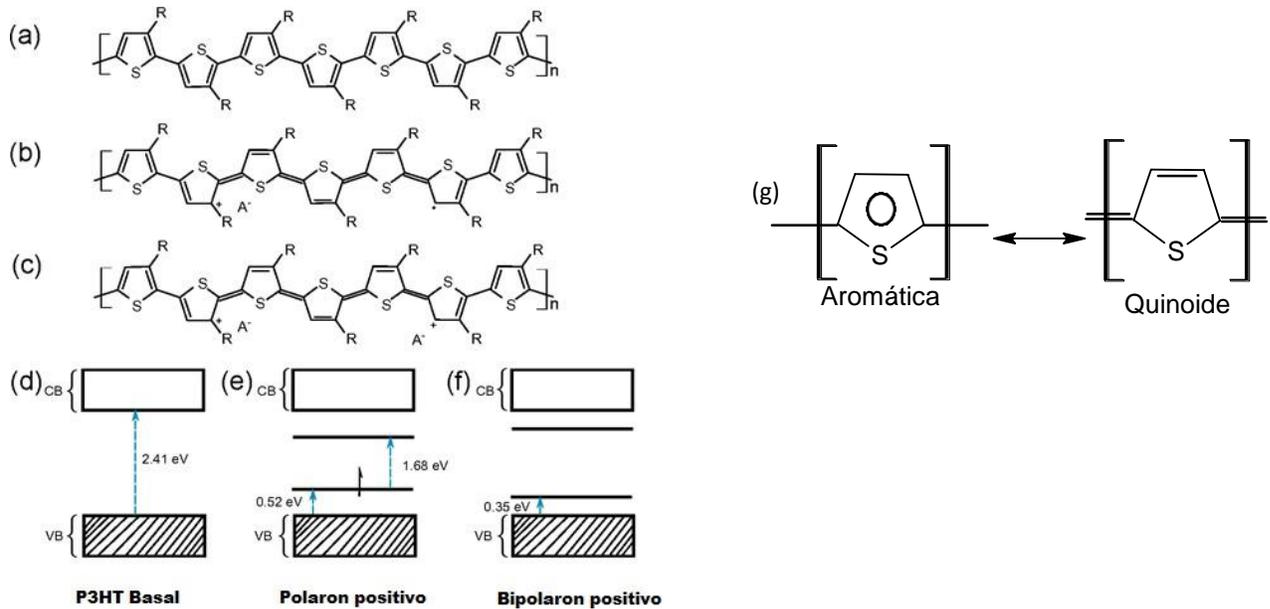


Figura 5. Estructura (a, b y c) y estados energéticos (d, e y f) de P3HT. (Enengl, y otros, 2016). Estructura aromática y quinoide del tiofeno (g)

## 2.2 Materiales Compuestos.

Hoy en día, los compósitos, o materiales compuestos, son los materiales de mayor producción y aplicación. El diccionario de materiales editado por Changxu Shi da una detallada definición de un material compuesto: "Los materiales compuestos son materiales nuevos, es la combinación de diferentes tipos de materiales como polímeros orgánicos, inorgánicos, no metálicos y/o metales. El producto final no solo conserva las características originales de los materiales que lo componen, sino que también adquiere nuevas características que los materiales de partida de forma individual no poseen, debido a la interacción que existe entre ambos" (Sun & Li., 2016). Diversos materiales compósitos los podemos encontrar en la naturaleza, ejemplo de ello es la madera (la cual está compuesta por celulosa envuelta en resinas naturales) y los huesos (formados por fosfato de calcio y colágeno)

Todos los materiales compósitos están constituidos por dos fases: una fase continua o matriz y una fase dispersa, reforzante o de relleno, la cual está

adherida a la matriz. La matriz es soporte y protección de la fase reforzante y típicamente tiene menor densidad, rigidez y resistencia que la fase dispersa, mientras que la fase dispersa suele ser, por el contrario, la de mayor resistencia y con un módulo elástico mayor, pero también la de mayor fragilidad, se caracteriza por su composición química, forma, dimensión y distribución espacial en la matriz. La combinación de ambas fases da como resultado un material de gran resistencia y rigidez con una densidad relativa baja (Adrian & Gheorghe, 2010). Entre los materiales comúnmente usados para la elaboración de compósitos encontramos el carbón activado, la sílice, la celulosa, la arena y los polímeros. Se dice que un material es un compósito cuando su rendimiento es mayor después de combinar los componentes y cuando la fracción en volumen de los materiales componentes es mayor al 10%. (Wang, Zhebg, & Zheng, Polymer matrix composites and technology., 2011)

Algunas de las propiedades que pueden ser mejoradas formando un material compuesto están la fuerza, rigidez, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, conductividad térmica, aislamiento acústico, aislamiento térmico y peso (Jones, 1999)

Los compósitos se pueden clasificar en tres tipos (Fig. 6) (Olivares, Marín, & Femández., 2003) :

1. Según la matriz constituyente:
  - Compósitos de matriz polimérica.
  - Compósitos con matriz metálica.
  - Compósitos con matriz cerámica.
  
2. Según la fase dispersa (o relleno):
  - *Compósitos fibrosos*, llamados así cuando el material de refuerzo está formado por fibras. Dentro del compuesto, las fibras de refuerzo pueden quedar orientadas de diversas formas:
    - de forma unidireccional (fibras largas)

- de manera aleatoria (fibras cortas)
  - con disposición ortogonal (mallas ortogonales)
- Compósitos con partículas: están compuestos por partículas distribuidas o integradas en una matriz. Los tableros de partículas de hormigón y madera son ejemplos de esta categoría.
3. Compósitos laminares: son aquéllos en los que suelen alternarse las fases componentes en forma laminar

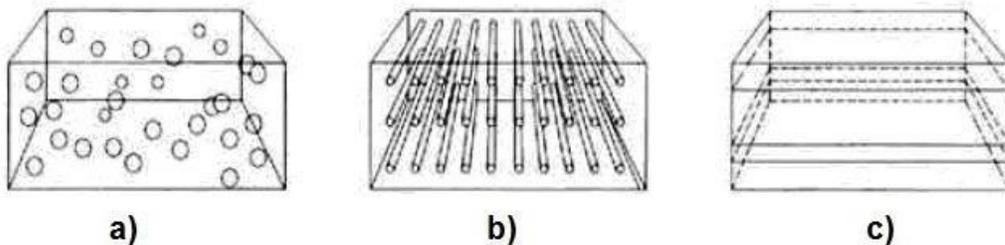


Figura 6. Tipos de compósitos: a) con partículas, b) con fibras, c) laminado (Olivares, Marín, & Fernández., 2003)

### 2.2.1 Compósitos poliméricos.

Debido a sus características inherentes, los compósitos poliméricos se han convertido en el material compuesto más utilizado y con mayor crecimiento, ya que pueden remplazar a los metales en la elaboración de estructuras de aviones, partes de automóviles, naves espaciales, placas de circuitos impresos, equipos deportivos, dispositivos eléctricos, celdas solares, revestimientos superficiales anticorrosivos y antiestáticos.

Un ejemplo de la eficiencia y aplicación de los materiales poliméricos compuestos es el avión Airbus A380, el cual está diseñado con modernos materiales compuestos. Más del 20% de su estructura está elaborada con compósitos

poliméricos reforzados con fibras de carbón, el resto usa fibra de vidrio reforzada con aluminio, el cual es 25% más fuerte y 20% más ligero que el aluminio convencional. El uso de compósitos en la elaboración de este avión ha permitido una mayor eficiencia aerodinámica, ya que permite un ahorro del 5% de combustible y reduce el ruido del motor<sup>3</sup>.

Algunas ventajas que ofrecen los compósitos poliméricos con respecto a los metales son (Wang, Shui-Rong, & Ya-Ping, 211):

- Alta fuerza y módulo específico. Es el resultado del alto rendimiento y la baja densidad de las fibras.
- Buena resistencia a la fatiga y alta tolerancia al daño. A diferencia de los materiales tradicionales, un material compuesto no se fractura repentinamente sino que debe existir un agrietamiento de la matriz, un despegado interfacial, extracción, división o rotura de la fibra.
- Buenas características de amortiguación. La interface entre la fibra y matriz tiene la habilidad de absorber la energía vibracional, originando un amortiguamiento de la vibración, eliminándola en un corto tiempo.
- Rendimiento multifuncional. Pueden ser resistentes a altas temperaturas, aisladores eléctricos o con propiedades dieléctricas de alta frecuencia, bajo coeficiente a la fricción, resistentes a la corrosión, propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas especiales.
- Técnicas de procesamiento fácil.
- Propiedades anisotrópicas. Esta característica, permite obtener un diseño óptimo de piezas.

Las partículas comúnmente usadas como relleno en la elaboración de compósitos poliméricos son: el carbonato de calcio, fibra de vidrio, talco, caolinita, mica, wollastonita, sílice, grafito y fibras de alto rendimiento como las aramidas. Sin embargo, la mezcla de dos componentes diferentes hace que el reúso y reciclado de este tipo de materiales sea difícil, provocando que la disposición final sea un basurero o incinerador, trayendo consigo un elevado costo de producción y un

---

<sup>3</sup> Disponible en : <https://www.bbc.com/news/business-25833264>

impacto ambiental grave (Gachter & Muller, 1990). Debido a esto, en los últimos años se han desarrollado materiales ecológicos que permitan la reducción de petroquímicos y minerales inorgánicos, impulsando la preservación y cuidado del entorno natural, surgiendo así el término de compuesto verde.

### **2.2.2 Compósito verde o biocompuesto.**

Los compósitos verdes, biocompuestos o eco-compósitos son la última generación de materiales sustentables. Desechos domésticos, desechos biodegradables y fibras naturales se pueden utilizar para producir compósitos verdes. En un compuesto verde se combinan rellenos naturales con una resina o polímero natural, para obtener un material con propiedades superiores y reciclable para aplicaciones multifuncionales (Abba, Nur, & Salit, 2013). En este caso, la fase dispersa está compuesta por rellenos orgánicos naturales los cuales remplazan a los minerales inorgánicos, por lo general estos rellenos provienen de recursos abundantes y desechos agrícolas, permitiendo que su costo de obtención sea bajo. Algunos rellenos pueden ser fibras naturales, las cuales están compuestas principalmente por celulosa, que por sus propiedades específicas son comparables con las fibras sintéticas usadas tradicionalmente (Bledzki & Gassan, 1999). Las fibras cáñamo, lino, yute, kenaf y sisal pueden ser empleadas para tal motivo (Rasel, Nam, Byeon, & Song, 2011).

Otros rellenos naturales y orgánicos menos utilizados pueden ser cenizas de cáscara de arroz (Ayswarya, Francis, Renju, & Thachil., 2012), cáscaras de nueces (Sutivisedsak, Cheng, Burks, Siegel, Civerolo, & Biswas, 2012), almidón de maíz (Sabetzadeh, Bagher, & Masoomi, 2012) y fibra de palma (Sreekala, Kumaran, & Thomas., 1997).

El uso de fibras naturales como sustituto de las fibras sintéticas ha tenido un interés especial en la industria aeroespacial, automovilística, construcción y empaque, debido a que ofrece diversas ventajas frente a las fibras convencionales. Su procedencia ecológica, su biodegradabilidad, bajo costo

(productos competitivos para en el mercado), naturaleza no abrasiva, no tóxicos (construcción de juguetes para niños), baja densidad (útiles para productos de peso crítico como transporte, equipo electrónico móvil y equipo deportivo), biocompatible (útiles para dispositivos médicos e implantes) y poca durabilidad (elaboración de objetos con tiempo de vida corto) son algunos de los factores claves para implementarlas en dichas aplicaciones [ (Kim, Tae-HoYoon, Mun, Rhee, & Lee, 2006) y (Dicker, F.Duckworth, B.Baker, Francois, Hazzard, & M.Weaver., 2014)].

Tomando en cuenta el origen de los componentes, un compuesto verde puede clasificarse en: (Kandpal, Chaurasia, & Khurana, 2015):

- Compósitos totalmente renovables, en los que tanto la matriz como el refuerzo provienen de recursos renovables.
- Compositos parcialmente renovables en los que la matriz se obtiene de recursos renovables y se refuerza con un material sintético.
- Compósitos parcialmente renovables en los cuales la matriz sintética se refuerza con polímeros o partículas naturales.

#### 2.2.2.1 Celulosa.

Durante muchos siglos, la celulosa ha servido a la humanidad en forma de madera, fibras, papel y cartón. Es uno de los biopolímeros más abundante y disponible en toda la tierra, es el principal componente de diversas fibras naturales (algodón, el yute, lino, cáñamo, sisal), considerándose como una fuente casi inagotable de materia prima para la elaboración de productos ecológicos y biocompatibles.

La celulosa es el producto de la biosíntesis de plantas, animales o bacterias, por ello los recursos naturales que pueden ser usados como fuente de obtención son infinitos, por mencionar algunos encontramos:

- Madera.
- Plantas: al igual que la madera, las plantas son un recurso atractivo para la extracción de celulosa, plantas como el algodón, el ramio, sisal, lino, paja de trigo, papa, pulpa de remolacha, plátano, entre otras son usadas.
- Tunicate: el tunicate, es una criatura marina y es el único animal conocido que produce celulosa. Tiene microfibras de celulosa incrustadas en una matriz proteica, algunas especies estudiadas son *Halocynthia roretzi*, *Halocynthia papillosa* y *Metandrocarpa uedai*.
- Algas marinas: especies de algas como *Micrasterias denticulata*, *Micrasterias rotata*, *Valonia*, *Caldophora* y *Boergesenia* han sido utilizadas.
- Bacterias: en 1886 Brown observó que fibras de celulosa son producidas por fermentación de azúcares de bajo peso molecular usando bacterias de la especie *Acetobacter* (Brown, 1886)
- Hongos específicos.

La estructura molecular de la celulosa está conformada por unidades repetidas de  $\beta$ -D-glucopiranosas, llamada también anhidro glucosa cuya forma molecular es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ( $n$  de 10 000 a 15 000), unidas mediante enlaces covalentes glucosídicos entre el grupo funcional del átomo de carbono 4 (C4) y el átomo de carbono 1 (a esta unión se le llama  $\beta$ -1,4) creando una conformación molecular plana tipo cinta con un gran número de grupos hidroxilos (tres grupos OH por unidad de anhidro glucosa). (Fig. 7) (Khalil, Bhat, & Yusra, 2012)

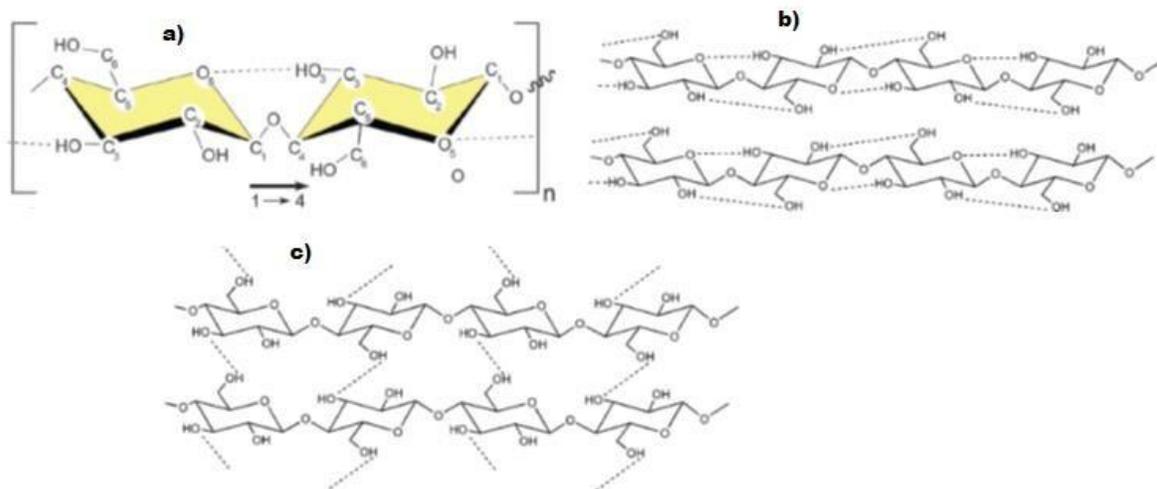


Figura 7. a) Estructura molecular de celulosa. Enlaces de Hidrógeno: b) intramolecular, c) intermolecular (Poletto, Zattera, & Pistor, 2013).

La celulosa se caracteriza por poseer propiedades específicas diferentes a otros polímeros naturales y sintéticos como: alta fuerza cohesiva, hidroficidad, quiralidad, biodegradabilidad, capacidad de modificación química superficial y formación de fibras semicristalina (Klemm, Schumann, Kramer, Heßler, Koth, & Sultanova., 2009). Muchas de las propiedades que posee la celulosa están relacionadas con los grupos hidroxilo (OH) presentes en cada unidad monomérica, a los enlaces glucosídicos y a los enlaces de hidrógeno inter e intra-cadena (Ayrilmis & Ashori., 2014).

Los enlaces glucosídicos no son fáciles de romper, esto causa que la celulosa sea estable bajo ciertas condiciones. Por su parte los grupos OH libres unidos a los átomos de carbonos 2, 3 y 6 pueden ser fácilmente oxidados, esterificados y convertidos a éteres, facilitando así su modificación química superficial. Por otro lado, la formación de grandes enlaces de hidrógeno intra-cadena entre los grupos OH y los oxígenos (de los anillos adyacentes) estabilizan los enlaces de la cadena polimérica, permitiendo una configuración molecular lineal. Esta interacción junto con las fuerzas de Van der Waals permiten el empaquetamiento de múltiples cadenas de celulosa, las cuales forman elementos fibrosos, convirtiéndose

posteriormente en largas microfibras con alta rigidez axial (Moon, Martini, Nairn, Simonsenf, & Youngblood., 2011).

Actualmente, las fibras de celulosa han recibido mucha atención debido al módulo de tensión que posee (138 GPa), el cual es más alto que la fibra de vidrio (86-90 GPa) y es comparable con el Kevlar (131 GPa). De esta manera, la celulosa se convierte en un candidato para ser utilizado como refuerzo para matrices de polímeros naturales y sintéticos (Liu, Sui, & Bhattacharyya., 2014).

Materiales compuestos poliméricos con fibras de celulosa con excelentes propiedades de tracción (40 GPa) y resistencia (280 MPa) han sido fabricados, evidenciando así la oportunidad de utilizar la celulosa para la elaboración de materiales compósitos. (Oksman, 2001)

#### 2.2.2.1.1 Nanocelulosa.

El término nano-celulosa se refiere a todo un conjunto de diferentes materiales nanoestructurados de celulosa como son: celulosa microfibrilada (MFC), celulosa nanocristalina (NCC) y nanocelulosa bacteriana (NBC) (Haoran Wei, 2014).

- La MFC puede alcanzar varias micras de longitud, es la principal fuente de nanocelulosa y posee partes cristalinas y amorfas. Se obtiene mediante la purificación de fibras, es utilizada como un agente espesante en comida y en la industria cosmética.
- Las partículas de NCC pueden ser en forma de barras o whiskers, se obtiene aislando la región cristalina de la MFC mediante hidrólisis ácida.
- La NBC es producida por bacterias específicas (Achromobacter, Alcaligenes y Gluconacetobacter) bajo ciertas condiciones. Estas bacterias segregan microfibrillas las cuales son separadas de los cuerpos bacterianos y del medio de crecimiento.

La nano-celulosa puede ser aplicada en medicina regenerativa, óptica, sector automotriz y elaboración de materiales compósitos. Actualmente, la nanocelulosa

tiene un interés especial en ser utilizados como rellenos o fase reforzante para polímeros sintéticos y naturales.

#### 2.2.2.2 Partículas de Sílice.

El silicio es el segundo elemento con mayor abundancia en la tierra, gracias a los procesos químicos y biológicos lo podemos encontrar en la corteza terrestre. En la biosfera, el silicio generalmente se acumula en forma de sílice amorfa (ópalo o gel de sílice). Las plantas juegan un rol importante en el ciclo bioquímico del silicio, absorbiéndolo en forma de ácido silícico ( $H_4SiO_4$ ), el cual está presente en el agua del subsuelo, para después polimerizarlo y precipitarlo en forma de sílice amorfa ( $SiO_2$ ). Por lo tanto, las plantas acumulan silicio en forma de sílice hidratada ( $SiO_2$  con 5-15%  $H_2O$ ) amorfa por medio de un proceso de biomineralización (Ehrlich, Demadis, Pokrovsky, & Koutsoukos., 2010).

Muchas plantas llevan a cabo el proceso de biomineralización para acumular sílice en forma sólida, produciendo  $SiO_2$  intracelular o extracelular, la cual es esencial para tener un crecimiento adecuado, poseer resistencia a las toxicidades de micronutrientes, rigidez de tallo, defensa fúngica y depredadora <sup>4</sup>. Algunas plantas que llevan a cabo este proceso son las dicotiledóneas, monocotiledóneas, coníferas y esfenofitos (Hart, 1988).

El dióxido de silicio ( $SiO_2$ ), conocido también como sílice, es el biomineral más interesante entre los existentes debido a tres razones (Shen, Zhao, & Shao., 2014):

1. Es el primer biosqueleto natural más antiguo;
2. Tiene propiedades mecánicas únicas;
3. Tiene un área superficial específica extremadamente alta y, por lo tanto, propiedades de adsorción.

---

<sup>4</sup> Disponible en : <https://www.pthorticulture.com/es/centro-de-formacion/rol-del-silicio-en-el-cultivo-de-plantas/>

La sílice ( $\text{SiO}_2$ ) se encuentra en forma natural en tres formas distintas (Siever, 1957):

- El cuarzo, es el mineral más abundante, el 28% de la superficie terrestre está constituido por este mineral.
- Ópalo o sílice opalina, es un mineral que contiene  $\text{SiO}_2$  hidratada.
- Sílice amorfa, es un término utilizado para describir materiales cuya composición de  $\text{SiO}_2$  es puro pero está en estado amorfo hidratado, la sílice presente en las plantas se encuentra en este estado.

#### 2.2.2.2.1 Usos de la sílice ( $\text{SiO}_2$ )

La sílice es un material sólido, tiene una densidad entre  $2\text{-}3 \text{ g/cm}^3$ , un punto de fusión de  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$  y un amplio band gap ( $9 \text{ eV}$ ) que da como resultado una alta transparencia de UV a infrarrojo.

Debido a sus diversas propiedades, la sílice es uno de los materiales más utilizados en aplicaciones ópticas, eléctricas y médicas, algunas de estas propiedades son:

- Bajo coeficiente de expansión térmica lo que permite someterse a altas temperaturas sin romperse.
- Resistencia a cambios bruscos de temperatura.
- Transmisión óptica para rayos ultravioleta e infrarrojos.
- Resistencia química a temperaturas moderadas.
- Excelente aislante eléctrico.

Estas propiedades permiten que la sílice sea utilizada en la elaboración de diferentes materiales como:

- Fabricación de semiconductores, se utiliza porque el silicio permite el paso de corriente eléctrica en una sola dirección.

- Producción de equipo de laboratorio, debido que soporta altas temperaturas sin romperse.
- Elaboración de lentes ópticos para espectro ultravioleta, ya que transmite rayos ultravioleta e infrarrojos.
- Como materia prima para la fabricación de fibra óptica usada en telecomunicaciones para la transmisión de información.
- Se usa sobre lámparas de halógeno y lámparas de descarga de alta intensidad debido a su resistencia a altas temperaturas.
- Se utiliza en materiales refractarios usados en procesos térmicos de alta temperatura como fundición de precisión, industria del acero y manufactura de vidrio.
- En la industria de precisión para la fabricación de productos automotrices, militares, aeroespaciales, médicos, entre otros.
- Se utiliza en la fabricación de crisoles que producen celdas de energía solar en la industria fotovoltaica.
- Como relleno en la elaboración de compósitos de concreto, cerámica y polimérico. Compósitos de Carburo de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2\text{-C}$ ) han sido elaborados para ser empleados como ánodos de batería de litio.
- La sílice junto con arcilla, carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y talco son considerados como polvos blancos industriales, los cuales son usados como rellenos para la producción de papel, pintura, fertilizantes e insecticidas.
- Equipo biomédico ya que es biocompatibles y no tóxico.

#### 2.2.2.2.2 Cascarilla de arroz como fuente de $\text{SiO}_2$ .

El arroz es un miembro de las monocotiledóneas, familia de las Graminae, que también incluye, bambúes, trigo, cebada, avena y maíz. En todas estas plantas, el silicio se absorbe a través de las raíces para después precipitarse dentro y alrededor de las células como silicio hidratado, es decir  $\text{SiO}_2$ .

Se estima que la generación de cascarilla de arroz es alrededor del 20% de la producción total y debido al bajo nivel nutritivo el uso para alimento animal es poco común, considerándose un desecho. Sin embargo, esta basura agrícola se torna interesante ya que su composición química está integrada por componentes inorgánicos (26%) y orgánicos (74%). Dentro de los componentes orgánicos encontramos celulosa (35-40%), hemicelulosa (15-20%) y lignina (20-25%), a su vez la fase inorgánica está constituida principalmente por  $\text{SiO}_2$  (80%) y en menor proporción encontramos alúmina (3.93%), trióxido de azufre (0.78%), óxido de hierro (0.41%), óxido de calcio (3.84%), óxido de magnesio (0.25%), óxido de sodio (0.67%) y óxido de potasio (1.45%) (Sankar, y otros, 2016).

Debido a que el componente inorgánico predominante en la cascarilla de arroz es el  $\text{SiO}_2$ , esta se convierte en materia prima para la elaboración de silicio (Si), dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), carburo de silicio (SiC) y nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Diferentes métodos se pueden utilizar para eliminar los componentes no deseados presentes en la cascarilla de arroz, ya sean orgánicos o inorgánicos, para obtener así polvo de  $\text{SiO}_2$  a bajo costo. Diferentes métodos para producir sílice de la cascarilla de arroz se han reportado, entre esas técnicas encontramos el método de sol-gel o precipitación química, combustión a alta temperatura, tratamiento químico y microondas hidrotermal. (Biswas, Jeelani, & Rangari, 2017). El método de combustión a alta temperatura es el procedimiento más económico y por ello más utilizado. Hamad estudió la descomposición termal de la cascarilla de arroz y observó que a bajas temperaturas (489.85-599.85 °C) se forma la sílice amorfa, mientras que la forma cristalina cristobalita surge arriba de los 799.85 °C y por su parte la tridimita se forma a temperaturas mayores a los 1149.85°C. (Hamad & I.A.Khattab, 1981)

Autores como Okutani han mostrado que es posible usar la sílice proveniente de la cascarilla de arroz como materia prima industrial para la elaboración de diversos materiales como tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ) de alta pureza, Si metálico usado para producir celdas solares y semiconductores (Okutani, 2009). Por su parte Liu

et al. han reportado el uso de esta sílice como relleno de resinas epóxica (Liu, y otros, 2014).

### 2.2.2.3 Aplicaciones de los compósitos verdes.

Las aplicaciones industriales para los compósitos verdes no requieren una resistencia mecánica muy alta, pero si es necesario que su costo de compra sea bajo<sup>5</sup>; algunos ejemplos son marcos de puertas y ventanas, muebles, artículos de jardinería, envolturas, estantes y aislamiento termo-acústico. Sin embargo, en la industria automotriz es donde más ha tenido auge la implementación de estos compósitos (Marsh, 2003) Empresas como Audi, Opel, Daimler-Chrysler, Fiat, Ford, Mercedes Benz, Peugeot, Renault, Volvo, Volkswagen y BMW han reemplazado la fibra de vidrio y el acero por un compósito verde (polímero-fibra) para elaborar paneles de puertas, tableros, cojines de asientos, respaldos, revestimientos de cabina e incluso las fibras de amianto o asbesto son reemplazadas por las de lino para elaborar los frenos [ (Bismarck, Sarikakis, & Sarikakis, 2006) y (Ashori, 2008)]

En este trabajo, se utilizó un polímero conductor (P3HT) y partículas naturales de dos tipos (nano-celulosa y sílice proveniente de la cascarilla de arroz) para elaborar nuevos materiales compuestos (P3HT/celulosa y P3HT/SiO<sub>2</sub>). A continuación, se presenta la metodología experimental empleada.

---

<sup>5</sup> Disponible en: <http://www.indiantextilejournal.com/articles/FAdetails.asp?id=2489>

# Capítulo 3. Metodología experimental

---

## 3.1 Purificación de monómero.

El monómero 3-hexiltiofeno (3HT) utilizado para la síntesis del P3HT fue destilado previo a la reacción de polimerización para asegurar la pureza. La destilación se realizó en un equipo de destilación de recorrido corto Kuhel Rou (Fig. 8 a). En la parte interna del equipo se generó una temperatura de 163 °C con una presión de 3 mmHg para lograr el punto de ebullición del monómero y en la parte externa se creó un baño refrigerante para provocar la condensación del 3HT destilado. El monómero después de la destilación tuvo una apariencia transparente. (Fig.8 b)



Figura 8. a) Equipo para destilar monómero, b) monómero destilado

## 3.2 Secado de solvente.

Dado que el P3HT es un polímero hidrofóbico, es necesario que el solvente utilizado durante la síntesis sea anhidro. Para asegurar las condiciones anhidras del solvente es necesario darle un proceso de secado previo a la síntesis (Fig 9). El solvente utilizado fue Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ). Para eliminar el agua presente en el solvente, el  $\text{CHCl}_3$  fue tratado con un agente deshidratante ( $\text{NaSO}_4$ ), el cual se añadió en relación 1 gr por cada 600 mL de  $\text{CHCl}_3$ , dejando en agitación

durante 24 h en atmósfera de  $N_2$ , para posteriormente llevarlo a reflujo durante 2 h y finalmente destilarlo.



Figura 9. Secado de solvente.

### 3.3 Obtención de $SiO_2$ de la cascarilla de arroz y alpiste.

La sílice ( $SiO_2$ ) fue obtenida de la cascarilla de arroz siguiendo el método presentado por Shan Gu, et al. (Gu, Zhou, Luo, Wang, & Ni., 2013), el cual se describe a continuación. La cascarilla de arroz fue remojada con agua desionizada para remover los sólidos adheridos, posteriormente fue secada a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 h. Se prosiguió a la molienda en un molino de bolas durante 2 h a 450 rpm y posteriormente fue tamizado el material con un tamiz estandarizado de malla 60, el cual es de tamaño de partícula de 0.250 mm. Para eliminar los iones metálicos presentes en la cascarilla de arroz, fue necesario hidrolizarla a  $120^\circ\text{C}$  por 2 h con una solución de HCl al 8% mezclada en relación 1:10 (g:mL). Los sólidos fueron lavados con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro y posteriormente fueron secados. (Fig. 10a). Con el propósito de remover todos los compuestos orgánicos y transformar los residuos en  $SiO_2$ , la cascarilla de arroz seca se calcinó en una mufla eléctrica, la cual fue precalentada a  $200^\circ\text{C}$  para posteriormente incrementar la temperatura hasta  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h. El producto obtenido después de la calcinación corresponde al  $SiO_2$ , un polvo de color blanco. (Fig. 10a)



Figura 10. a) Cascarilla antes de calcinación, b) SiO<sub>2</sub> obtenida.

La sílice fue también extraída de la cascarilla del alpiste, el procedimiento utilizado se describe en la sección de *Ápndice*.

### 3.4 Obtención de Nano-cristales de celulosa (NCC)

La celulosa puede obtenerse en forma de cristal usando medios químicos debido a la poca reactividad que presenta frente a los agentes químicos, por ello el aislamiento y purificación de la fracción cristalina de la celulosa se puede realizar mediante hidrólisis controlada con ácidos minerales. La hidrólisis ácida es un proceso usado para remover las regiones amorfas dejando las regiones cristalinas (menos reactivas), de tamaño nano-métrico llamados nano-cristales de celulosa [ (López, González, Veleva, & Andreeva., 2011) (Khoshkava & Kamal., 214)].

En este trabajo la celulosa fue aislada del papel filtro y la fracción cristalina fue purificada mediante hidrólisis ácida con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), el procedimiento se describe a continuación. El papel de filtro se cortó en trozos de 2 cm<sup>2</sup> y se hirvió en hidróxido de sodio (NaOH) 4N durante 3 h. Posteriormente se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el pH del efluente fue neutro. El producto se blanqueó con hipoclorito de sodio (NaClO) durante 2 h a 50°C y enseguida se lavó con agua destilada. Después, se trató con una solución de ácido clorhídrico (HCl) 0.05 N durante 18 h y se lavó con agua destilada hasta que el pH del efluente fue neutro. Finalmente, la celulosa purificada se secó en un horno de convección forzada a 45 ° C durante 24 h.

La celulosa purificada se utilizó para la síntesis de NCC, para esto, se hizo reaccionar 1 g de celulosa purificada con 17.5 ml de  $H_2SO_4$  al 64% en peso durante 45 min a  $45^\circ C$ . Para inactivar la hidrólisis ácida, la solución ácida se diluyó 10 veces con agua destilada fría y después de 2h se decantó.

Los NCC en solución se purificaron mediante diálisis, hasta que el pH del sobrenadante se estabilizó en pH neutro. Los NCC dializados se sometieron a ultrasonido con un sonicador (Sonics Vibracel VCX 750, al 65% de salida) para crear una suspensión coloidal. La suspensión de NCC se filtró al vacío utilizando filtros de microfibra de vidrio Whatman. Para eliminar las impurezas introducidas por la sonicación, los NCC fueron dializados nuevamente. La suspensión de NCC purificada se almacenó en un refrigerador químico.

La NCC fue utilizada en forma sólida para la elaboración de los compósitos, para ello la solución que contiene NCC fue liofilizada.

### 3.5 Síntesis oxidativa del P3HT.

La reacción de polimerización para obtener el P3HT a partir del 3HT está basada en el método conocido como síntesis química oxidativa o método Sugimoto (Fuentes-Pérez, y otros, 2018). La síntesis del P3HT se llevó a cabo en una atmósfera inerte de  $N_2$ , usando como agente oxidante Cloruro de Hierro III ( $FeCl_3$ ) y como solvente  $CHCl_3$  seco. El procedimiento se describe brevemente a continuación:

El monómero previamente destilado se disolvió en  $CHCl_3$  y posteriormente a través de una cánula se adicionó por goteo a la solución de  $FeCl_3$  en solvente  $CHCl_3$ , la mezcla se dejó para reacción en agitación durante 24 h a una temperatura de  $0^\circ C$ . (Fig. 11a) Las cantidades de reactivos utilizados fueron 0.5 mL de 3HT con 1.05 gr de  $FeCl_3$  y 35 mL de  $CHCl_3$  seco (utilizando 5 mL con 3HT

y 30 mL con de  $\text{FeCl}_3$  ), desde inicio hasta el final de reacción las condiciones atmosféricas son inertes en  $\text{N}_2$ .

El polímero obtenido después de las 24 h se precipitó en metanol agitando durante 30 min para posteriormente filtrarlo (Fig.11b). Para asegurar la eliminación de cualquier traza de oxidante presente en el polímero, el P3HT se sometió a un lavado con metanol usando el equipo Soxhlet (Fig.11c). La parte soluble es separada de la insoluble usando  $\text{CHCl}_3$  en el mismo sistema. Finalmente, con ayuda del rotavapor el  $\text{CHCl}_3$  es retirado para obtener una película de P3HT (Fig. 11d).

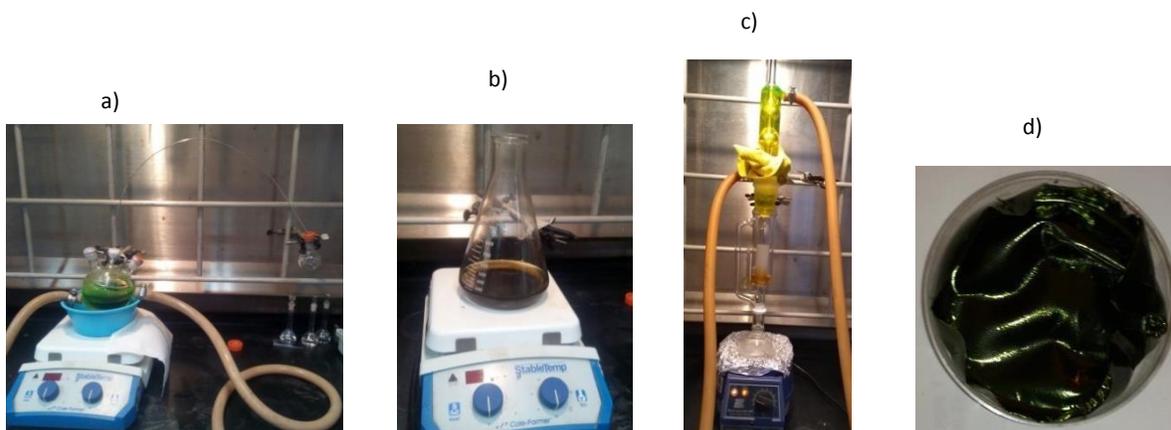


Figura 11. a) Adición del monómero al oxidante, b) precipitación en metanol, c) lavado Soxhlet, d) P3HT.

### 3.6 Elaboración de compósitos.

Los compósitos se elaboraron a través de dos métodos: mezcla e in-situ. En los compósitos obtenidos por mezcla se usó clorobenceno como solvente y se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Para la síntesis de los compósitos in-situ el procedimiento y las cantidades usadas de reactivos fueron similares a los descritos previamente (síntesis P3HT) con la variante que las partículas fueron adicionadas al monómero para el caso de  $\text{SiO}_2$  o al oxidante para el caso de la

celulosa. Las partículas de SiO<sub>2</sub> se adicionaron al monómero primeramente para provocar una absorción del monómero en la superficie de las partículas de SiO<sub>2</sub> y permitir que las partículas se introduzcan dentro del polímero. Por otra parte, debido a que la NCC es un polímero y para que contribuya en el orden de las cadenas poliméricas del P3HT se agregó al oxidante, de esta manera la NCC sirve como soporte durante la polimerización. Las proporciones utilizadas para la elaboración de los compósitos P3HT/celulosa y P3HT/SiO<sub>2</sub> se muestran en la tabla 1 y 2, respectivamente. Para conocer el efecto que tiene el contenido de ambos elementos en el material compuesto se efectuó una variación porcentual de los elementos individuales, haciendo un barrido de mayor a menor contenido. El método de mezcla permite elaborar compósitos con mayor contenido de partículas (NCC y/o SiO<sub>2</sub>), sin embargo, en el método in-situ no es posible esto ya que la polimerización se ve afectada por la cantidad de partículas presentes durante la reacción, limitando así el porcentaje de partículas que puede ser utilizado, por ello el barrido de concentración de partículas usado es menor que con respecto al método de mezcla.

**Tabla 1. Composición % compósitos P3HT/celulosa, mezcla e in-situ.**

<b>Composición % en los compósitos P3HT/Celulosa</b>			
Mezcla		In-situ	
P3HT	Celulosa	3HT	Celulosa
75	25	75	25
50	50	50	50
25	75		
5	95		

**Tabla 2. Composición % compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub>, mezcla e in-situ.**

<b>Composición % en los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub></b>			
Mezcla		In-situ	
P3HT	SiO <sub>2</sub>	3HT	SiO <sub>2</sub>
99	1	99	1
97	3	97	3
95	5	95	5
90	10	90	10
80	20	80	20
75	25		
50	50		
25	75		
5	95		

### 3.7 Obtención de películas.

Para caracterizar y conocer las propiedades ópticas, electroquímicas y morfológicas del P3HT y compósitos fue necesario depositar películas poliméricas sobre sustratos. La técnica implementada para la elaboración de películas fue Spin coating. Esta técnica aplica una aceleración centrípeta provocando que el material polimérico se propague sobre la superficie del sustrato y que el solvente se volatilice, obteniendo películas delgadas, uniformes y planas. Las películas se prepararon disolviendo 20 mg de P3HT o compósito en 1 mL de clorobenceno ( $C_6H_5Cl$ ), dejando en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente se depositaron 50  $\mu L$  de solución sobre sustratos de vidrio Corning (o ITO) aplicando 2000 rpm durante 1 min.

### 3.8 Dopado de películas.

Generalmente los PC presenta semi-conductividad en el estado basal, sin embargo, esta conductividad puede incrementar tras el dopaje químico o electroquímico. Dopar significa oxidar o reducir las cadenas principales del polímero conjugado neutro a radicales cationes o aniones (polarones y bipolarones) (Kislyuk V.V, J, & I., 2011). En el caso de los PC el dopado es extrínseco, que consiste en la adición de impurezas que aportan electrones (dopaje tipo n) o quita electrones formando huecos (dopaje tipo p) en la estructura del polímero, creando una distorsión en la estructura conjugada. En el caso del dopaje tipo p se crea un estado aceptor de electrones en la banda de valencia y en el tipo n se crea un estado donador de electrones hacia la banda de conducción. Los PC cambian de color en función del grado de dopaje.

Reportes previos han demostrado que el dopaje tipo p tiene mayor eficiencia en Politiófenos (Bredas & Street, 1985), por ello se decidió utilizar un dopaje de este

tipo para estudiar el efecto de dopaje en las películas de P3HT y compósitos. El agente dopante tipo p más utilizado es el  $\text{FeCl}_3$ . Cuando el P3HT es dopado con  $\text{FeCl}_3$  las cadenas del polímero son oxidadas a poli-carbocationes y las moléculas de  $\text{FeCl}_3$  son convertidas a  $\text{FeCl}_4^-$ , las cuales son incorporadas dentro de la matriz polimérica para preservar la neutralidad eléctrica del sistema (Bieńkowski, y otros, 2003).

Las películas del P3HT y compósitos fueron dopadas por inmersión en una solución de 0.3 M de  $\text{FeCl}_3$ /Nitrometano durante 30 s y posteriormente lavadas con nitrometano para eliminar el exceso de agente dopante.

### **3.9 Caracterización.**

#### **3.9.1 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

En un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada banda corresponde a un movimiento vibracional de los enlaces dentro de la molécula, por lo tanto, cada compuesto tendrá un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojo, al igual que una huella digital. No hay dos moléculas que produzcan el mismo patrón o longitud de onda, lo cual es útil para identificar la composición del material y/o confirmar la producción de un nuevo material. El equipo de FTIR utilizado para la caracterización de P3HT,  $\text{SiO}_2$  y compósitos fue Perkin Elmer modelo LR64912C en un rango de  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ .

#### **3.9.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)**

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible por una molécula midiendo las transiciones desde el estado basal al estado excitado. La absorción de esta radiación causa la transición del

estado basal de un electrón a un estado excitado (orbitales anti enlazantes). Los electrones que se excitan al absorber radiación son los electrones de enlace de las moléculas ( $n$ ,  $\sigma$  ó  $\pi$ ), por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Mientras mayor sea la energía requerida para una determinada transición, menor es la longitud de onda de la radiación que debe suministrarse para conseguir la transición. La caracterización UV-Vis de compósitos y P3HT se realizó a películas obtenidas por spin-coating utilizando un espectrofotómetro de la marca GENESYS 10-S en un rango de longitud de onda de 190 a 1100 nm.

### 3.9.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico ha sido definido como un grupo de técnicas en la cual una propiedad de una muestra es monitoreada con relación al tiempo o temperatura, en una atmósfera específica, a un régimen programado de temperatura (White J.E., 2011). En el análisis termogravimétrico se registra la pérdida de peso de una muestra en la medida en que se incrementa la temperatura, obteniéndose las curvas TG o termogramas y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG, en sus siglas en idioma inglés). Esta técnica se emplea principalmente para conocer la estabilidad térmica de un material y su temperatura de degradación. Para esta caracterización se utilizó un equipo TGA 2050 TA instrument usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

### 3.9.4 Voltametría cíclica.

Es la técnica electroquímica potenciodinámica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Los voltamogramas que se obtienen son característicos y dan información inequívoca de las propiedades electroquímicas individuales de los

sistemas redox. Mediante la voltametría cíclica podemos tener información cualitativa de los procesos de transferencia de electrones, estudiar el comportamiento reversible o irreversible de un par redox, así como determinar el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción. Los datos obtenidos se reúnen en los voltamogramas donde se muestra la variación de la corriente versus el voltaje aplicado. Esta prueba electroquímica se corrió en un potenciostato/galvanostato BAS 100 B/W usando un rango de potencial de  $-100$  a  $1200$  mV, y una velocidad de barrido de  $20$  mV/s por 5 ciclos. El electrolito usado fue una solución no acuosa de  $0.1M$  de tetra-butil amonio-hexa-fluorofosfato ( $TBAPF_6$ ) en acetonitrilo. La celda electroquímica está compuesta de tres electrodos: el de trabajo (ET) (películas depositadas sobre ITO), el de referencia (ER) ( $Ag/AgNO_3$ ) y un contra-electrodo (CE) (malla de platino) Fig.12.

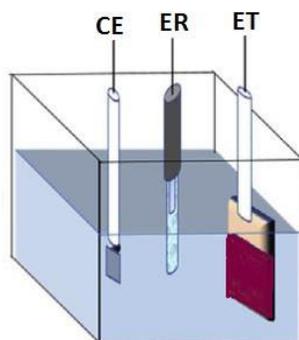


Figura 12. Celda electroquímica de tres electrodos.

### 3.9.5 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM).

El FE-SEM es capaz de obtener imágenes de una muestra mediante el barrido de la misma con un haz focalizado de electrones. Durante ese barrido se generan electrones, que se emiten desde la muestra, con diferentes características (secundarios (SE), retrodispersados (BSE), Auger, rayos X, entre otros elementos) y que son captados por diferentes detectores. Los electrones interactúan con la muestra produciendo varios tipos de señales que son recogidas por los detectores y tras su análisis se obtienen imágenes de la topografía de la muestra y de la composición de la misma, por lo tanto proporciona información de las formas, texturas y composición química de los constituyentes de una muestra, ayudando al estudio de la morfología, topografía y tamaño de partícula. Las observaciones se realizaron en un microscopio FE-SEM modelo JSM-7800F equipado con un sistema de análisis EDX.

### 3.9.6 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que permite identificar fases cristalinas de una muestra sólida mediante la incidencia de rayos X. Mediante esta técnica se puede identificar fases cristalinas puesto que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico.

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. Los rayos X en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å. Los rayos X incidentes en una muestra donde los átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada (cristalina) se dispersan en todas direcciones, en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados y dar origen al fenómeno de difracción (Sands, 1993). La difracción es, por tanto, un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos

periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva con una distancia ( $d$ ) en las capas de átomos, entre haces de rayos X de longitud de onda dispersados coherentemente por un cristal (Atkins & Jones., 2006).

Un difractómetro de rayos X tiene un arreglo entre la fuente de rayos X, la muestra y el detector que se conoce como geometría Bragg-Brentano. Cada vez que se satisface la ley de Bragg, el haz primario se difracta desde la muestra hacia el detector que mide la intensidad de dicha radiación y la posición angular de la reflexión se despliega en el controlador del equipo, originando el diagrama de rayos X.

Las muestras poliméricas fueron caracterizadas en forma de polvo. El espectro de difracción de rayos X fue determinado usando un difractómetro Bruker D2 Phaser, en una geometría Bragg-Brentano con una línea de radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) generada a 30 kV y 20 mA. Las muestras fueron medidas en un rango de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $10^\circ$  con incrementos de  $0.02^\circ$ , con un tiempo de adquisición de 4 min.

# Capítulo 4.

## Resultados Compositos P3HT/NCC

---

En este capítulo se detallan los resultados de las pruebas de caracterización realizadas a la nano-celulosa cristalina (NCC), P3HT y compósitos P3HT/NCC.

### 4.1 Compósitos P3HT/NCC obtenidos por el método de mezcla.

#### 4.1.1 Análisis FTIR

El espectro de FTIR de NCC, P3HT y compósitos P3HT/NCC se muestran en las figuras 13 y 14. El espectro FTIR del P3HT es característico de este polímero (Fig. 13). En  $3055\text{ cm}^{-1}$  aparece la señal del estiramiento de  $=\text{C-H}$  del anillo aromático, el pico en  $2953\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento asimétrico del C-H del grupo alifático  $\text{CH}_3$ , las señales en  $2920$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del C-H del  $\text{CH}_2$  de forma asimétrica y simétrica, respectivamente. Los picos en  $1510$  y  $1453\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de estiramiento asimétrico y simétrico del  $\text{C}=\text{C}$  del anillo de tiofeno, respectivamente. El pico a  $1376\text{ cm}^{-1}$  se debe a la flexión del metil  $\text{CH}_3$ , en  $1114\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la señal correspondiente a estiramiento C-S. El pico de absorción en  $820\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración C-H fuera del plano del anillo de tiofeno 2,3,5-trisustituído, e indica que el monómero 3-hexiltiofeno (3HT) ha sido polimerizado [ (Mescoloto, Pulcinelli, & Santilli, 2014) y (Fuentes-Pérez, y otros, 2018)]

Para la NCC liofilizada (Fig.13) se muestra un espectro típico de celulosa. Los picos que aparecen en el rango de  $900\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones de estiramiento de C-O y C-C del anillo de glucosa, los picos en el rango de  $1200\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$  son asociados a deformaciones asimétricas de enlaces de hidrógeno del C-H y O-H. El pico a  $1642\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  de cetonas no conjugadas presentes en la hemicelulosa (lo cual indica la existencia de trazas

de hemicelulosa) (López, González, Veleza, & Andreeva., 2011). El pico en  $2900\text{cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones de estiramiento de C-H y la banda ancha que surge en  $3340\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento de O-H (Pandey, 1999). El pico en  $707$  y  $897\text{cm}^{-1}$  es característico de celulosa cristalina tipo  $I_{\beta}$ , evidenciando así la presencia de celulosa cristalina [ (Boisset, Chanzy, Henrissat, Lamed, Shoham, & Bayer, 1999) (Julie Chandra, Georgea, & K.Narayanankutty, 2016)].

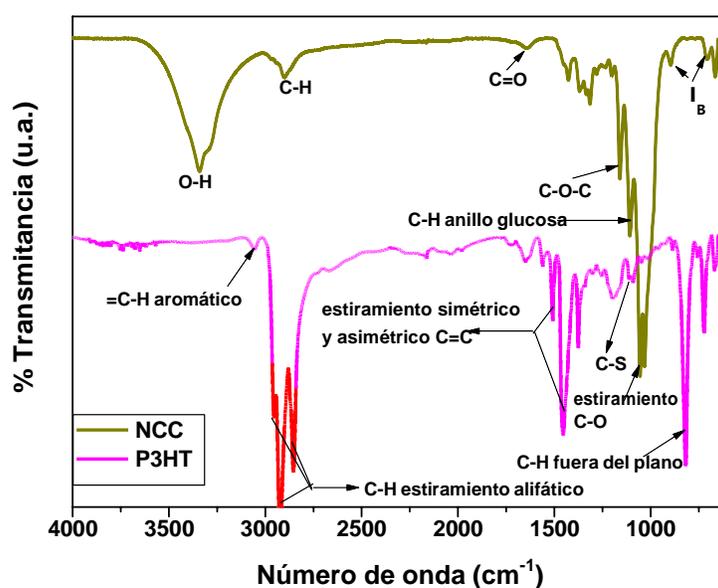


Figura 13. Espectro FTIR P3HT y NCC liofilizada.

Los picos característicos de NCC anteriormente descritos, se muestran también en los compósitos con 75, 50, 25 y 5% P3HT (Fig. 14 a y b), indicando que la estructura y cristalinidad de la celulosa es mantenida durante el proceso de mezclado. Además de los picos característicos de NCC, picos pertenecientes al P3HT aparecen en estos espectros, sin embargo, como es de esperarse estas señales disminuyen cuando el porcentaje de NCC incrementa.

Para confirmar que los NCC se mezclaron con el P3HT, las bandas de los compósitos fueron analizadas, encontrando que, la intensidad correspondiente a la vibración de estiramiento del O-H ( $3340\text{ cm}^{-1}$ ) disminuye al incrementar la concentración de P3HT, así mismo, la vibración de estiramiento del metileno ( $\text{CH}_2$ ) y metino ( $\text{CH}$ ) ( $2920$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponden al P3HT son de menor intensidad, por su parte, la señal de  $\text{C}=\text{C}$  ( $1510\text{ cm}^{-1}$ ) sufre un ligero desplazamiento a mayor número de onda. Por lo anterior, se puede decir que ambos polímeros se combinaron y se ven afectados. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de NCC en los compósitos no se observa cambios significativos en los picos, ni tampoco se generan nuevas señales, indicando que las interacciones moleculares entre P3HT y NCC son débiles.

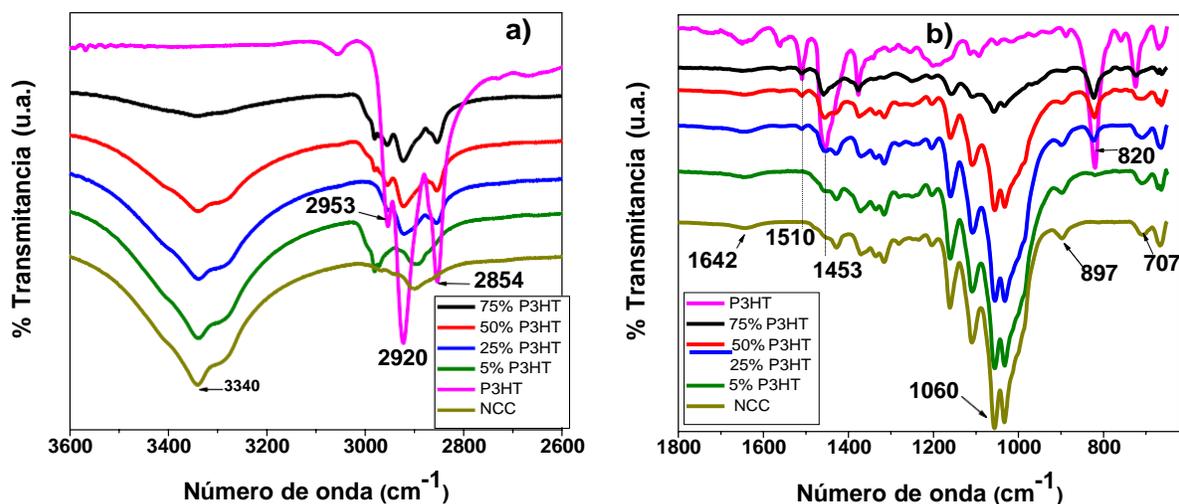


Figura 14. Espectro FTIR de P3HT, NCC y compósitos P3HT/NCC obtenidos por Mezcla, a)  $3600\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ , b)  $1800\text{-}800\text{ cm}^{-1}$

La figura 15 a) y b) da una idea de la posible interacción que puede existir entre la NCC y el P3HT para formar el material compuesto. En la figura 15 a) se observa que la interacción puede darse entre el grupo hidroxilo de la NCC y los electrones del azufre en el P3HT, o bien, dicha interacción puede ser generada entre el grupo hidroxilo y los electrones de las dobles ligaduras presentes en el anillo de tiofeno (Fig. 15 b).

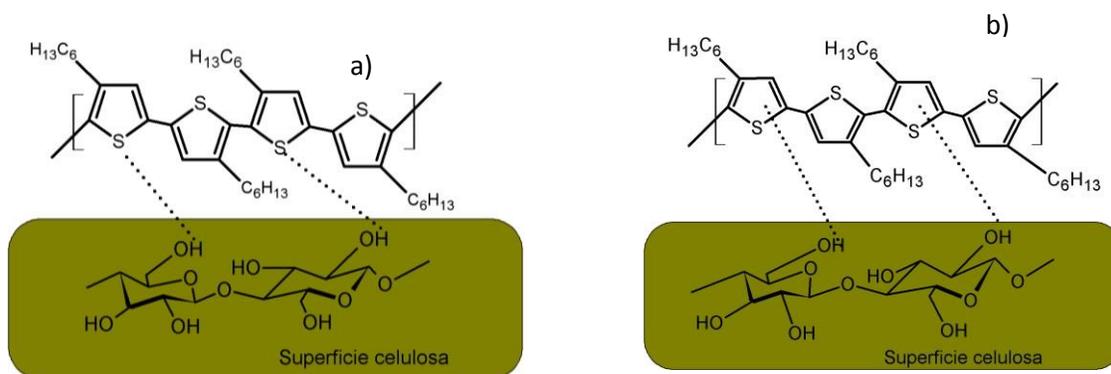


Figura 15. Posible interacción entre NCC y P3HT.

#### 4.1.2 Análisis UV-Vis.

La figura 16 muestra los espectros de UV-Vis para el P3HT y compósitos. La celulosa pura absorbe muy poca luz UV y el rango donde absorbe es menor a 300 nm, [ (Tylli, Forsskfihl, & Olkkonen., 1993), (Arza, İlk, Demircan, & Zhang., 2018), (Orden, Matias, Sanchez, & Urreaga, 1999)], por lo tanto, los NCC no presentan bandas de absorción en el rango de 350 a 800 nm, de acuerdo a la inserción de la figura 16.

Para el P3HT se observó una banda de absorción correspondiente a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  en el rango de 320 a 650 nm con un máximo de absorbancia a 500 nm. En los compósitos la banda de absorción de la transición  $\pi$ - $\pi^*$  del P3HT es con menor intensidad (con respecto al P3HT puro) y la longitud de máxima absorbancia sufre un desplazamiento batocrómico de 14 nm al adicionar NCC, indicando que los NCC reducen la absorbancia del P3HT, pero también pueden disminuir valor del band gap Además, se puede observar la aparición de hombros en 553 y 601 nm debido a absorbancias vibrónicas (García-Escobar, y otros, 2016). La aparición de estas bandas vibrónicas indican un mejor ordenamiento en las cadenas de P3HT (Manceau, Rivaton, Gardette, Guillerez, & lemaître., 2009) mostrando que la adición de NCC al P3HT contribuye al ordenamiento de las cadenas de P3HT y por lo tanto incrementa la cristalinidad del P3HT debido al efecto nucleante que tiene los NCC sobre la cadena del polímero conductor, por lo

tanto, el desplazamiento de  $\lambda_{\max}$  y el surgimiento de hombros en los espectros de compósitos indica una interacción entre el P3HT y NCC.

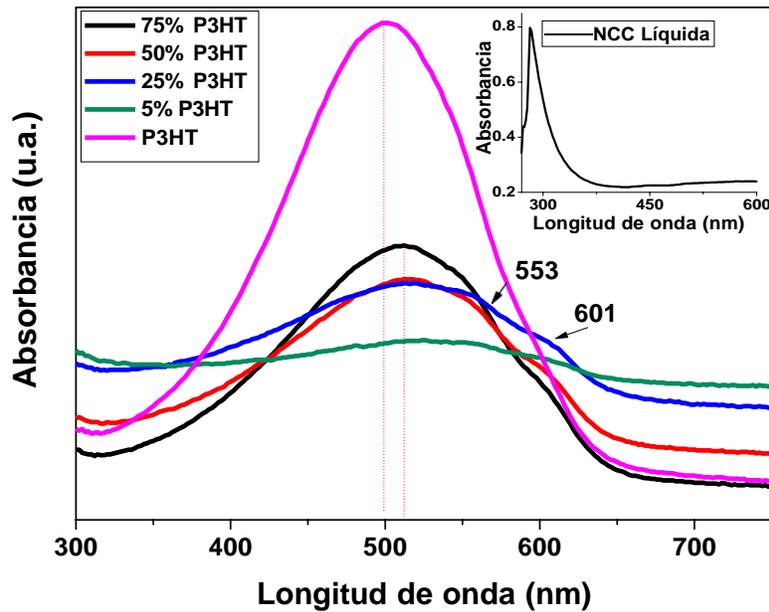


Figura 16. Espectro UV-vis de P3HT y compósitos P3HT/NCC obtenidos por Mezcla.

La figura 17 muestra el espectro de UV-Vis cuando las películas de P3HT y compósitos son dopadas. En los espectros se observa que la banda de absorción asociada a la transición  $\pi-\pi^*$  (500 nm para el P3HT puro y alrededor de 514 nm para los compósitos) tiende a desaparecer y en su lugar surge dos bandas con menor energía (mayor longitud de onda), las cuales son asociadas a los niveles energéticos conocidos como bipolarones. La película de P3HT dopada presenta una banda bipolarónica alrededor de 650 nm y se logra apreciar parte de la segunda banda bipolarónica iniciando alrededor de 800 nm aproximadamente y se extiende a longitudes de onda más grandes, la segunda banda es de mayor intensidad. Para los compósitos, las bandas bipolarónicas se pudieron apreciar claramente hasta una concentración de 50% de NCC en P3HT, mientras que en los compósitos con 25% de P3HT la intensidad de dichas bandas disminuye considerablemente. Sin embargo, a una concentración de 5% de P3HT el

comportamiento fue similar a los NCC, como se puede apreciar en la inserción de la figura 16 para los NCC. Las bandas de absorción en 310 y 365 nm se deben a las bandas de transferencia de carga (CT) de Fe-Cl del ion  $FeCl_4^-$  (Sandberg, Tanaka, & Kaeriyama, 1993)

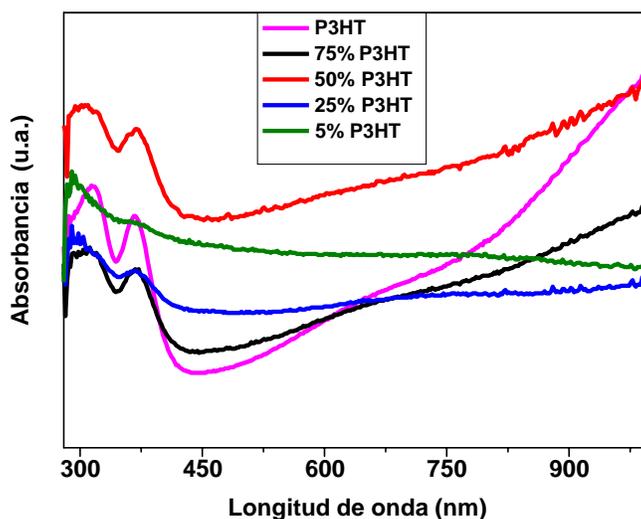
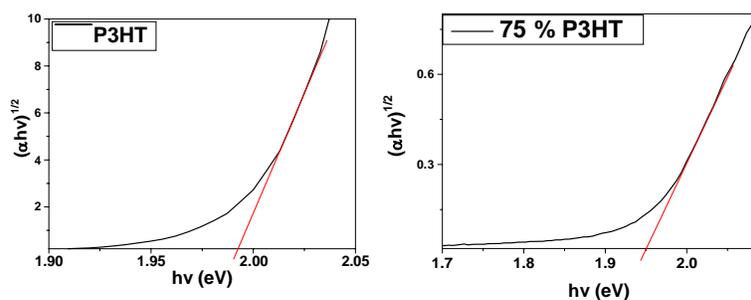


Figura 17. Espectro UV-Vis de P3HT y compósitos P3HT/NCC obtenidos por Mezcla dopados con  $0.3M FeCl_3$ .

Usando el método de Tauc (Tauc, Grigorovici, & Vancu, 1996) se calculó el gap de energía, encontrando que el gap para el P3HT puro es de 1.99 eV mientras que para los compósitos resultó ser de 1.94, 1.92 y 1.90 eV para 75, 50 y 25 % en peso de P3HT, respectivamente (Fig. 18). Debido a la baja absorbancia que posee el compuesto con 5% de P3HT fue complicado calcular el gap. Los resultados mostraron que el gap disminuye al adicionar la NCC.



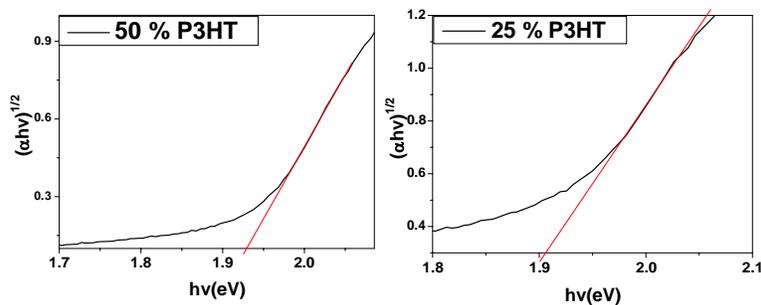


Figura 18. Mediciones de gap de energía para compósitos P3HT/NCC Mezcla

#### 4.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las muestras fue investigada mediante el análisis TGA. La figura 19 muestra los termogramas de pérdida de peso (a) y análisis diferencial (b). La degradación térmica del P3HT se lleva a cabo en un proceso, mientras que en los compósitos (P3HT/NCC) y celulosa existe más de un proceso.

De acuerdo con la figura 19, la reacción de descomposición térmica del P3HT ocurre después de los 300°C, observando una pérdida de peso masiva (70%) en 473°C, debido a la escisión de la cadena alifática unida a la columna vertebral del tiofeno aromático. Este resultado es congruente con reportes previos, los cuales muestran la descomposición del P3HT en un solo paso. (Rodrigues, y otros, 2013)

La degradación térmica de la celulosa es un proceso químico complejo que involucra mecanismos de despolimerización, sin embargo, adicionado a la despolimerización, la deshidratación, termoxidación y formación de glicosanos pueden ocurrir simultáneamente (Monteiro, Calado, Rodriguez, & Margem., 2010), produciendo residuos sólidos, materiales líquidos y gases volátiles. El primer mecanismo es un proceso de deshidratación y carbonización, produciendo agua, dióxido de carbono y residuos sólidos. En el segundo proceso se produce L-glucosa líquida no volátil, debido a la despolimerización de la cadena. En el tercer proceso se lleva a cabo la pirólisis de la celulosa donde la deshidratación y la

reacción de carbonización (generando productos de bajo peso molecular muy inflamables) compiten con la producción de L-glucosa [ (Zhu, Sui, Wang, Sun, & Sun., 2004) (López, González, Veleva, & Andreeva., 2011)].

El diagrama TGA de la celulosa (Fig. 19) revela que la descomposición se lleva a cabo en un amplio rango de temperatura debido a la estructura cristalina homogénea no ramificada de las unidades de d-glucosa de NCC, resultado similar ha sido reportado en otros estudios [ (Stefanidis, Kalogiannis, Iliopoulou, Michailof, Pilavachi, & Lappas., 2014) (Yang, Yan, Chen, Zheng, Lee, & Liang., 2006)]. Debido a que la celulosa es muy higroscópica, la primera pérdida de peso (10%) entre 100 y 180°C se debe a la pérdida de agua intermolecular. La principal pérdida de NCC comienza en 200-280°C y es atribuido a la degradación de la celulosa, donde se observa un cambio en las propiedades físicas y una significativa pérdida de peso (45%) alcanzando una temperatura máxima de degradación de 220°C. La siguiente pérdida de peso se da entre 300-400°C donde cerca del 20% del peso se degrada debido al rompimiento de las cadenas principales de celulosa con una temperatura máxima de 342°C. Finalmente, la pirólisis de la celulosa ocurre a temperaturas por arriba de 400°C alcanzando una máxima degradación en 600°C. El total de la masa residual en 600 y 700°C es 10 y 5% respectivamente.

Cuando NCC se incorpora al P3HT (Fig. 19) con diferentes porcentajes, la degradación ocurre en tres etapas. La primera (150-250°C) y segunda (250-400°C) etapa de degradación se debe a la descomposición de los NCC presentes. Mientras que la tercera etapa (400-500°C) se origina por la degradación del P3HT. El diagrama TGA de los compósitos muestra que la adición de NCC al P3HT mejora la estabilidad de los NCC, pero los materiales obtenidos son menos estables que el P3HT, mostrando que la estabilidad de degradación térmica es intermedia entre el P3HT y NCC.

La cristalinidad de la celulosa repercute en la estabilidad térmica, por lo tanto cuando la cristalinidad es mantenida en los compósitos, la estabilidad se ve

mejorada, con respecto a los compósitos con celulosa no cristalina. Este resultado es congruente con el FTIR y UV-Vis indicando que la cristalinidad de NCC es mantenida durante el proceso de mezclado, contribuyendo a la estabilidad térmica.

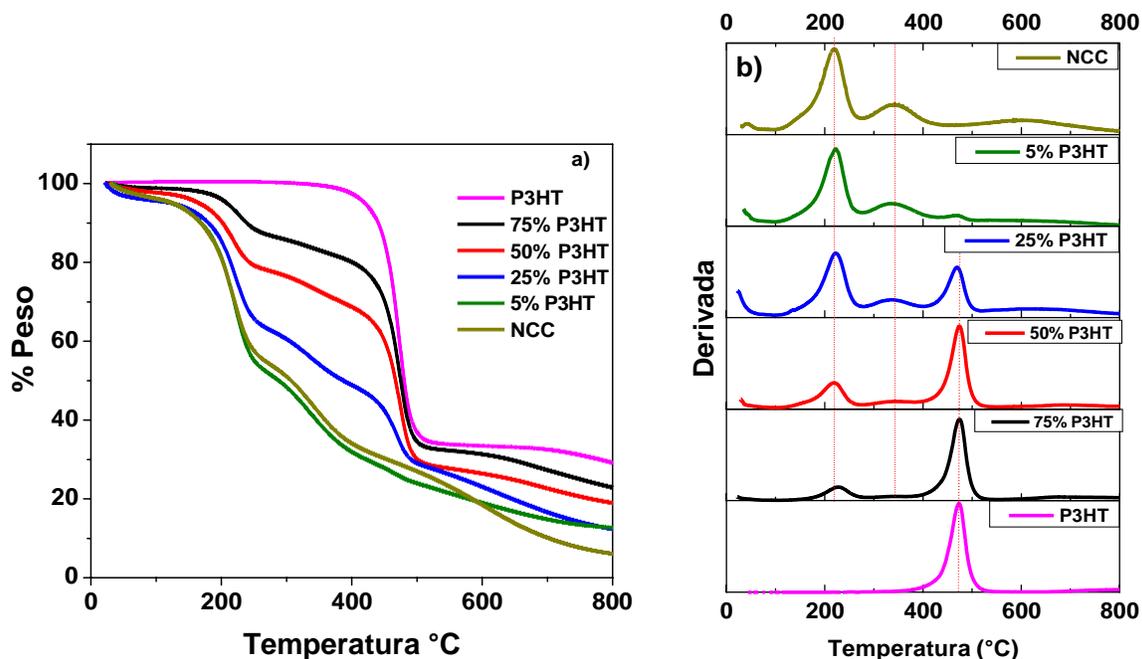


Figura 19. Termograma de P3HT, NCC y compósitos obtenidos por Mezcla. a) pérdida de peso, b) derivada.

#### 4.1.4 Difracción de Rayos X.

La cristalinidad del P3HT, NCC y compósitos se determinó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). La figura 20 muestra los resultados. Antes de realizar la prueba de Rayos X, los NCC fueron dispersados en clorobenceno durante 24 h.

El difractograma de NCC tiene buena definición y muestra patrones de difracción típicos de celulosa en valores  $2\theta$  igual a  $16.8^\circ$ ,  $18.22^\circ$ ,  $22.8^\circ$  y  $34.5^\circ$ , correspondientes a los planos cristalográficos de difracción de 110, 101, 200 y 004, respectivamente, los cuales son congruentes con reportes previos [ (Peng, Gardner, Han, Kiziltas, Cai, & Tshabalala., 2013), (Nindiyasari, y otros, 2015)] Dado que el pico principal en  $2\theta = 22.6^\circ$  no presenta un doblete, el patrón de rayos

X desplegado corresponde a la celulosa tipo I [ (Matins, Teixeira, Corrêa, Ferreira, & Mattoso., 2011), (Motaung & Mtibe., 2015)]. Este resultado es congruente con el obtenido en FTIR.

El P3HT (Fig. 20) presenta un difractograma con un pico ancho centrado en  $2\theta=22.8^\circ$  correspondiente al plano 002, lo que indica su comportamiento semicristalino, predominantemente amorfo.

Los patrones de rayos X de los compósitos (Fig. 20) presentan características de difracción de la NCC, lo cual indica que después del proceso de mezclado con solvente, la NCC mantiene la cristalinidad inicial y que dicho proceso no desordena la estructura cristalina de la NCC. El patrón de difracción de los compósitos con concentración de 5 y 25 % en peso de P3HT, muestra un incremento de intensidad del pico de difracción situado en  $16.8^\circ$  correspondiente a la NCC, siendo la intensidad mayor para el compósito con 5 % de P3HT. Lo anterior indica que para dichos compósitos se tiene un mayor ordenamiento en el plano cristalográfico de difracción 110 de la NCC. También, dicho pico muestra un desplazamiento a menor  $2\theta$ . Así mismo, en comparación con la NCC, el pico de difracción a  $2\theta=22.8^\circ$  es de mayor intensidad para los compósitos hasta con un contenido de 50 % de P3HT, sin embargo, a concentración mayor (75 % de P3HT) la intensidad es menor. Los compósitos también muestran picos característicos del P3HT en  $2\theta = 5.5$  y  $10.8$  que de acuerdo con la ficha cristalográfica 00-054-2080 del sistema ortorrómbico corresponden a los índices de miller 100 y 200. El pico situado en  $22.8^\circ$  (correspondiente al plano 002) está traslapado con la señal de difracción de plano cristalográfico 200 de la NCC. Todo lo anterior indica que existe interacción entre el P3HT y NCC. Es interesante ver que la adición de NCC afecta significativamente el grado de cristalinidad del P3HT y contribuye para formar cadenas extensas de P3HT bien ordenado, que de acuerdo con Scholes et.al (Scholes, y otros, 2017), Lim (Lim, Liu, Ferdous, Muthukumar, & L.Briseno, 2010) y Fanous et al (Fanous, Schweizer, Schawaller, & Buchmeiser, 2012), estas secciones cristalinas pueden mejorar la conductividad de los compósitos. En los compósitos, los picos de difracción son más definidos cuando el contenido de

NCC es 75% (25% P3HT), lo cual indica, que a esta concentración el orden cristalográfico es mejor.

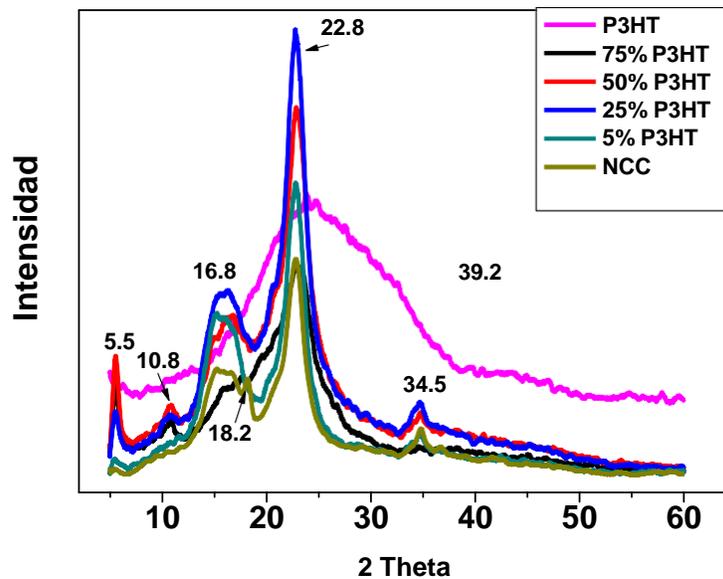


Figura 20. Difracción de rayos X de P3HT, NCC y compósitos obtenidos por Mezcla.

Los resultados obtenidos en DRX son congruentes con los resultados obtenidos en TGA y UV-Vis, dado que la estabilidad térmica depende principalmente de la cristalinidad. Después de mezclar la NCC con P3HT, la cristalinidad de NCC es mantenida, obteniendo un incremento en la estabilidad térmica de los compósitos. Por otra parte, la aparición de señales vibrónicas en UV-Vis indica un orden cristalográfico en las cadenas de P3HT.

El índice de cristalinidad ( $I_c$ ) (ecu. 1) y el porcentaje de cristalinidad ( $C_x\%$ ) (ecu. 2) se obtuvo mediante el método de Segal [ (Segal, Creely, Martin, & Conrad, 1959), (Ahvenainen, Kontro, & Svedström, 2016)]. Para esto, se usó la intensidad de difracción de la porción amorfa  $I_{AM}$  ( $2\theta = 19^\circ$ ) y la intensidad de la fase cristalina  $I_{002}$  ( $2\theta = 23^\circ$ ) de la NCC (Fig. 21).  $I_c$  describe la cantidad relativa de material cristalino en la celulosa y es usado para interpretar los cambios en la estructura de

la celulosa después de ser sometida a tratamientos fisicoquímicos y/o biológicos (Park, Baker, Himmel, Parilla, & Johnson, 2010). (ecu. 1)

$$I_C\% = \left( \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \right) \dots\dots\dots \mathbf{ecu. 1}$$

$$C_x\% = \left( \frac{I_{002}}{I_{002} + I_{AM}} \right) 100\% \dots\dots\dots \mathbf{ecu. 2}$$

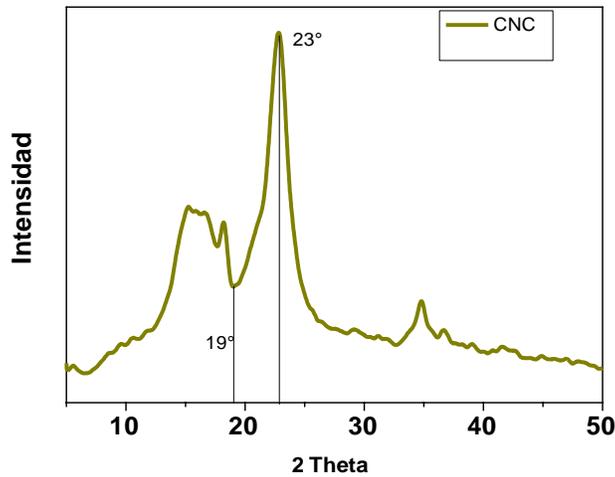


Figura 21. Intensidad de pico para calcular  $I_c$  usando el método de Segal

Como se muestra en la tabla 3, la NCC tiene un grado de cristalinidad de 76.15% con un índice de cristalinidad de 0.68, mientras que para los compósitos el porcentaje de cristalinidad fue inversamente proporcional al contenido de P3HT. el grado de cristalinidad y el índice de cristalinidad disminuyen con respecto al valor de la pura NCC en concentraciones con 75 y 50% P3HT y aumentan en los compósitos con 25 y 5% P3HT. Este resultado indica que en concentraciones bajas de P3HT la cristalinidad de NCC se ve mejorada.

Tabla 3.  $I_c$  y  $X_c$  de NCC y compósitos obtenidos por Mezcla.

<b>P3HT</b> %	$I_c$	$C_x$
<b>0</b>	0.68	76.15
<b>5</b>	0.70	77.38
<b>25</b>	0.69	76.37
<b>50</b>	0.62	72.79
<b>75</b>	0.51	67.24

#### 4.1.5 Voltametría cíclica.

La figura 23 muestra los voltamogramas de P3HT y compósitos P3HT/NCC.

El P3HT presentó propiedades electrocromáticas desplegando diferentes colores (rojo-vino-negro-azul) durante el barrido de potencial (Fig. 22). El voltamograma del P3HT muestra una onda cuasi-reversible con dos picos de oxidación en 0.272 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) y 0.62 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>), y uno de reducción en 0.48 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) que corresponde a la transición reversible de P3HT del estado oxidado al estado neutral. Estas características REDOX son similares a los reportados en la literatura (Kim, Kim, Kim, & Kim., 2010). La figura 23 muestra los voltamogramas de P3HT y compósitos P3HT/NCC. Se observó que la densidad de corriente para P3HT disminuye en ciclos posteriores al primero (Fig. 23 b); esto puede ser debido a que el proceso de intercalación/des-intercalación iónico es impedido por un proceso de degradación y por lo tanto el área efectiva de trabajo disminuye.

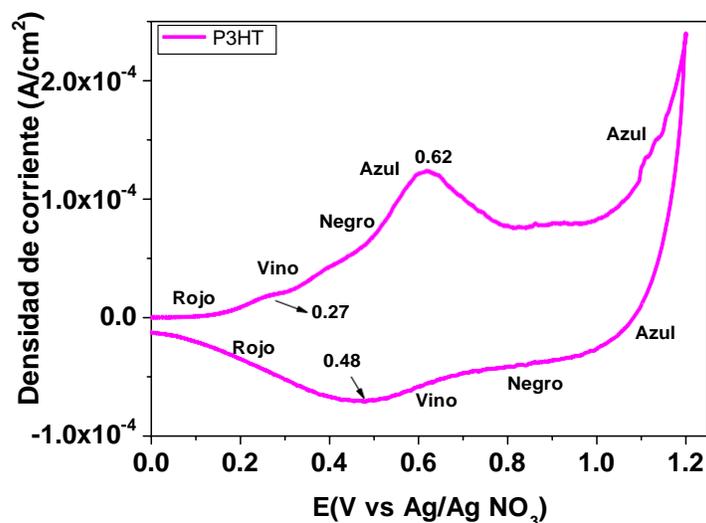


Figura 22. Voltamograma cíclico de P3HT primer ciclo.

El compósito con 75% P3HT (Fig. 23 a) muestra dos picos de oxidación en 0.66y 1 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>), y uno de reducción en 0.52 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>), los cuales se mantienen en ciclos posteriores, sin embargo, el segundo pico de oxidación es desplazado a un potencial menor. En el compósito con 50% P3HT (Fig.23 a) se observó dos picos de oxidación en 0.23 y 0.65 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) y uno de reducción en 0.53 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>). Para el compósito con 25% P3HT se observó un pico de oxidación en 0.22 y 0.67 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) y uno de reducción en 0.55 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>), en este caso, los picos REDOX tienden a desaparecer en ciclos posteriores. Para una concentración baja de P3HT (5%) los picos REDOX son menos definidos en el primer ciclo y desaparece en ciclos posteriores. La densidad de corriente tiende a disminuir al reducir el contenido de P3HT, lo cual se ve reflejado en la cantidad de carga y descarga almacenada.

Todos los compósitos muestran actividad electroquímica, sin embargo, cuando el contenido de P3HT incrementa, la actividad REDOX es más definida y la estabilidad en el electrolito es mejor durante los 5 ciclos.

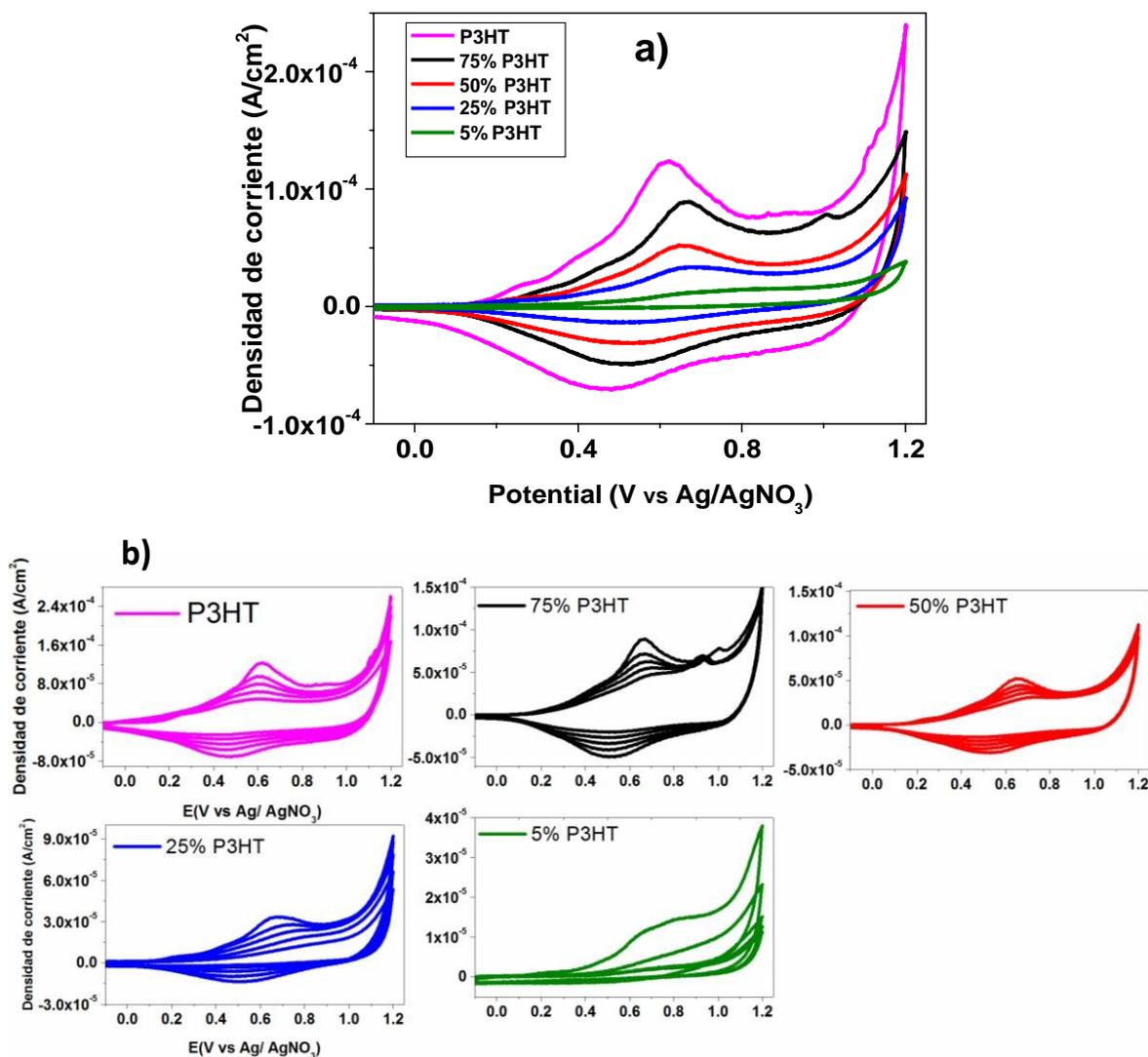


Figura 23. Voltamograma cíclico de P3HT y compósitos obtenidos por Mezcla. a) Primer ciclo, b) 5 ciclos a diferentes concentraciones.

La correspondiente carga y descarga eléctrica de intercambio iónico fue calculada a través de la integral de la rama anódica y catódica del primer ciclo. La reversibilidad electroquímica de un sistema puede ser evaluada a través de la razón entre las cargas anódica y catódica. Para un sistema reversible, el valor de la razón ( $Q_{ox}$ )/( $Q_{red}$ ) debe ser igual a 1 independiente de la velocidad de barrido utilizada (Fonseca, Almeida, Oliveira, Baldan, & Ferreira., 2015). Los compósitos muestran un sistema electroquímico cuasi-reversible, el cual se va perdiendo cuando el contenido de NCC aumenta, indicando que la respuesta electroquímica

observada en los compósitos se debe a la presencia de P3HT. El valor de la correspondiente razón de carga ( $Q_{ox}$ )/( $Q_{red}$ ) y el valor de los picos REDOX para cada material se da en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros obtenidos de voltametría cíclica.

Compósitos Mezcla % P3HT	$Q_{oxi}$ (mC/cm <sup>2</sup> )	$Q_{red}$ (mC/cm <sup>2</sup> )	$Q_{oxi}/Q_{red}$	Picos (V)			
				Oxidación			Reducción
				1 <sup>er</sup>	2 <sup>do</sup>	3 <sup>er</sup>	
100	4.55	2.35	1.93	0.272	0.62	----	0.48
75	3.2	1.5	2.13	---	0.66	1	0.52
50	2.1	0.91	2.31	0.23	0.65	----	0.53
25	1.6	0.35	4.57	0.22	0.67	----	0.55
5	0.75	0.0525	14.29	---	0.73	---	----

#### 4.1.6 Morfología.

La morfología de los polímeros y compósitos fue observada por medio de FE-SEM. La celulosa posee área superficial específica y energía superficial alta, que junto con las fuerzas de hidrógenos de los grupo –OH, permiten que los cristales se ensamblen juntos para formar aglomerados cuando el medio acuoso dispersante es lentamente removido durante el proceso de liofilización [ (Bondeson & Oksman., 2007) (Khoshkava & Kamal., 214)]. Debido a este fenómeno la micrografía de NCC liofilizada (Fig. 24) muestra aglomerados en forma de hojuelas con una apariencia lisa.

La película de P3HT (Fig. 25) presenta una superficie lisa con poros, típica de este polímero conductor. Por otra parte, cuando NCC es agregada al P3HT, la morfología de los compósitos cambia (Fig. 25), observándose una distribución aleatoria de NCC indicando que la distribución de esta fue de manera heterogénea sobre el P3HT, formando islas con agregados de NCC. Este comportamiento se debe a la naturaleza hidrofílica de NCC y al carácter altamente hidrofóbico del P3HT. Así mismo, se observa que la NCC fue recubierta por el P3HT. Para corroborar la presencia de ambos polímeros en los compósitos, se realizó un análisis de rayos X dispersivo de energía (EDX). Dicha prueba reveló la presencia de S, C y O, elementos característicos de los componentes individuales que forman el compuesto (Fig.26). La tabla 5 muestra la razón atómica de S/O cuya tendencia es aumentar al disminuir el contenido de P3HT.

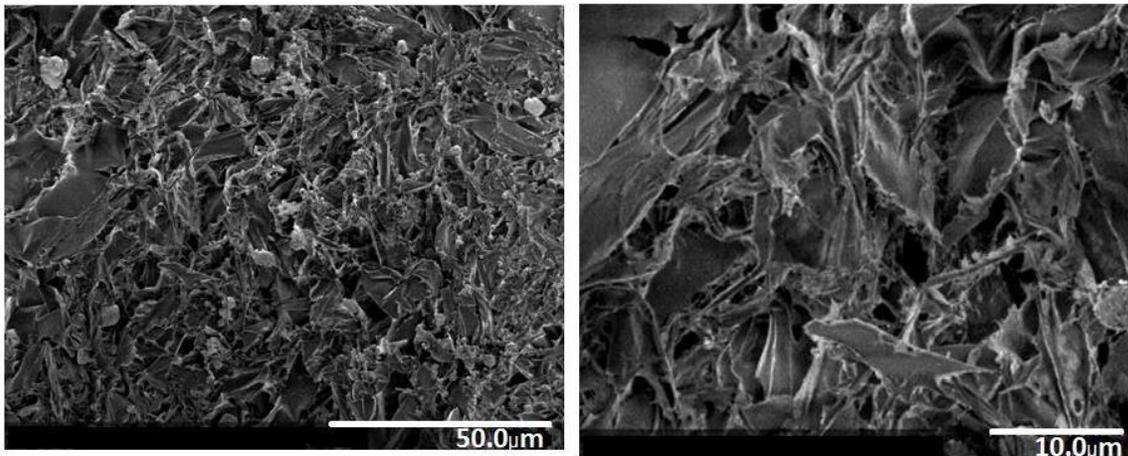


Figura 24. Micrografía de NCC liofilizada.

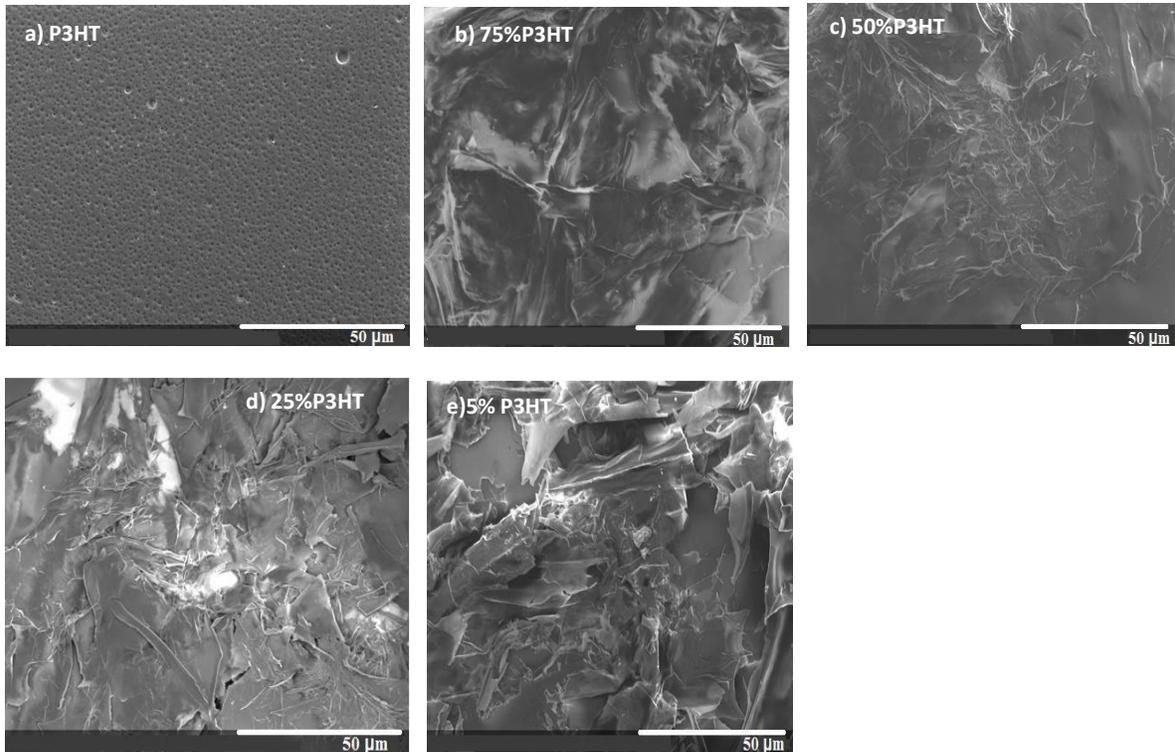


Figura 25. Micrografías de P3HT y compósitos obtenidos por Mezcla con a) 75, b) 50, c) 25 y d) 5% de P3HT.

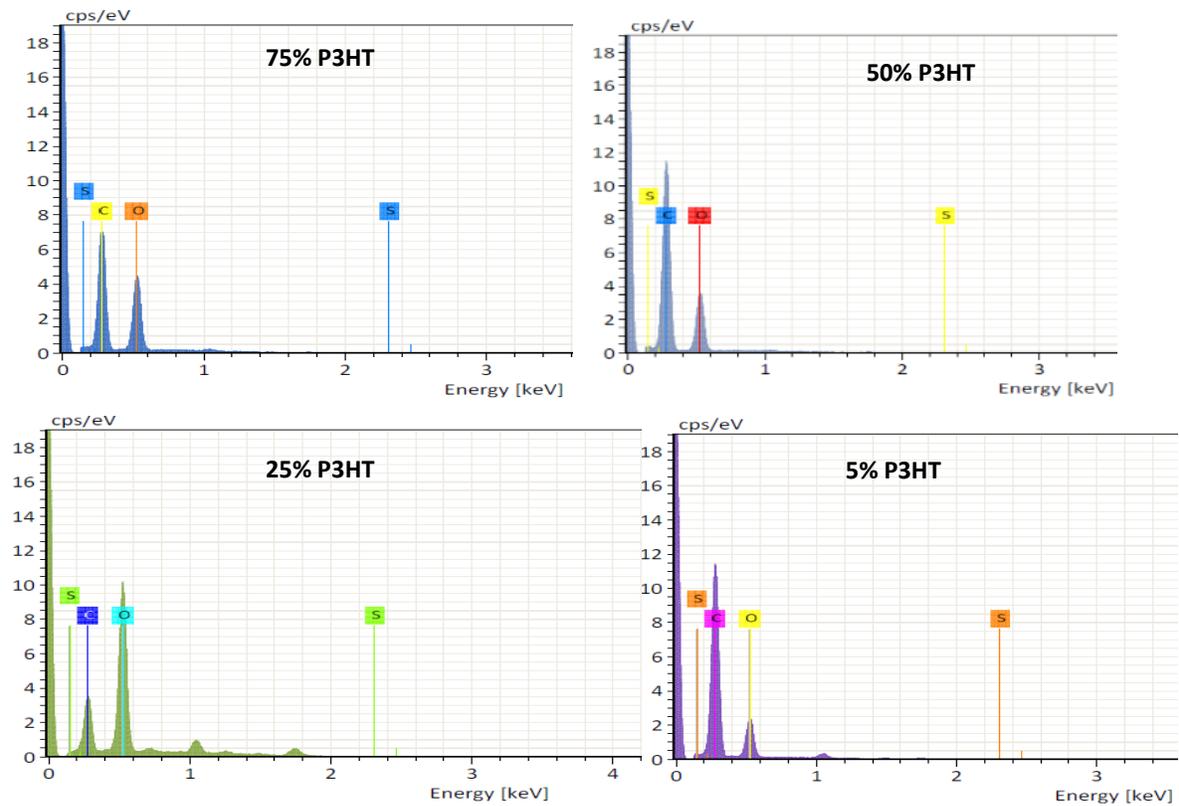


Figura 26. Análisis cuantitativo de elementos en compósitos obtenidos por Mezcla P3HT/NCC.

Tabla 5. Razón atómica S/O

%P3HT	Razón atómica S/O
75	$7.03 \times 10^{-4}$
50	0.0059
25	0.0010
5	0.0015

## 4.2 Compósitos P3HT/NCC obtenidos por síntesis in-situ.

Con el objetivo de estudiar las propiedades de compósitos sintetizados in -situ, se prepararon dos compósitos con diferentes % en masa de 3-hexiltiofeno (razón en masa 3HT/NCC): 75/25 y 50/50. Así mismo, los resultados obtenidos se compararon con los resultados obtenidos con los compósitos preparados mediante una mezcla. A continuación, se presentan los resultados.

### 4.2.1 Análisis FTIR.

La figura 27 muestra el espectro FTIR de los compósitos con 75 y 50% 3HT obtenidos por in-situ, mostrando que existe superposición de bandas de P3HT y NCC. Al igual que en los compósitos en mezcla, las bandas características de P3HT y NCC pueden ser observadas en los espectros IR de los compósitos in-situ, sin embargo, las bandas muestran mayor definición, indicando que hubo una mayor interacción entre los polímeros.

La señal en  $820 \text{ cm}^{-1}$  del espectro de los compósitos indica que el 3HT polimerizó en presencia de NCC. Al comparar el espectro FTIR de los componentes individuales con el de los compósitos se observó que no se formó un nuevo pico de absorción en los compósitos, lo cual indica que no se generaron grupos

funcionales nuevos durante la polimerización del 3HT en NCC y que la estructura molecular original de la celulosa es mantenida durante el proceso de polimerización química. Así mismo, se observa que al cambiar la concentración de 3HT no existe un cambio en la posición de los picos, demostrando así que la interacción existente entre P3HT y NCC es física, resultado similar ha sido reportado por Voronova y colaboradores (Voronova, Rubleva, Kochkina, Afineevskii, Zakharov, & Surov, 2018). Cabe mencionar, que el no desplazamiento de bandas características del P3HT puede atribuirse a la mejor dispersión (incorporación) de NCC dentro de la matriz polimérica, ya que los monómeros fueron polimerizando en presencia de la NCC previamente dispersada en el medio de reacción.

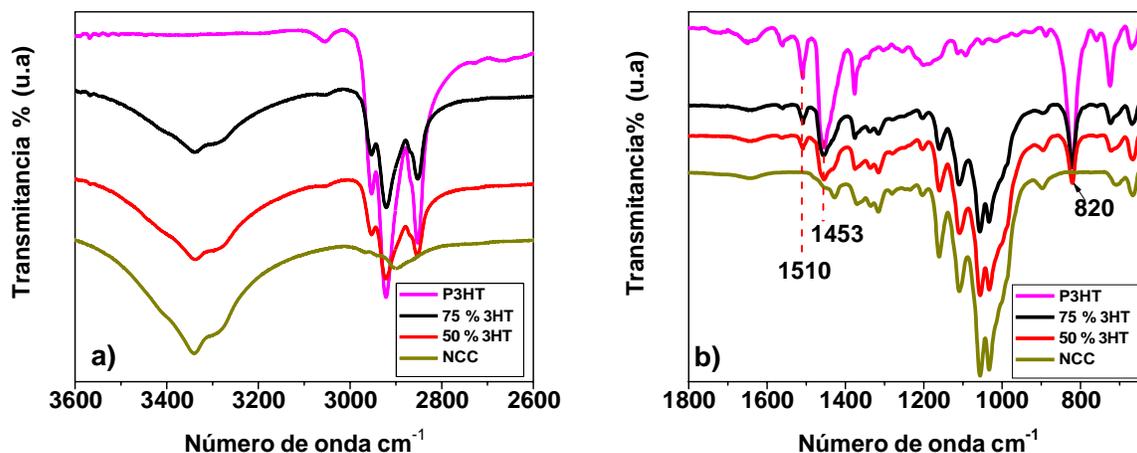


Figura 27. Espectro FTIR los compósitos P3HT/ NCC obtenidos por método in-situ, a) 3600-2600  $\text{cm}^{-1}$ , b) 1800-800 $\text{cm}^{-1}$

#### 4.2.2 Análisis UV-Vis

La absorción del P3HT y de los compósitos (Fig. 28) es en la región visible, entre 350 y 650 nm, observándose un decremento en la absorbancia a medida que el contenido de celulosa aumenta, lo cual es de esperarse pues la celulosa no muestra absorción en ese rango. El compósito con 75% 3HT posee una longitud

de absorción máxima de 510 nm, incrementó 10 nm en relación con el P3HT. Mientras que el compósito con 50% 3HT muestra una máxima absorción en 514 nm. Esta absorción se debe a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  del anillo de tiofeno del P3HT presente en los compósitos. A mayor concentración NCC en P3HT mayor desplazamiento al rojo de la banda  $\pi$ - $\pi^*$ , lo cual puede indicar un menor gap de energía. Así mismo, al igual que en los compósitos en mezcla, la presencia de NCC en P3HT provoca un ordenamiento en las cadenas P3HT, indicado por la aparición de los hombros vibrónicos sobre la absorción  $\pi$ - $\pi^*$ .

Los polímeros conductores, como el P3HT, pueden ser más fácilmente oxidados o reducidos mediante el uso de agentes transportadores de carga (agentes dopantes) para mejorar la actividad electroquímica. Con el propósito de conocer el comportamiento de los compósitos cuando existen portadores de carga en exceso, las películas fueron dopadas usando una solución de  $\text{FeCl}_3$  en nitrometano, la respuesta se presenta en la figura 29. En la gráfica se observa una disminución drástica en la longitud de máxima absorbancia de la banda  $\pi$ - $\pi^*$  y la aparición de dos bandas a mayor longitud de onda (menor energía) correspondientes a las bandas bipolarónicas, lo anterior indica que el dopaje se llevó a cabo. Para el compósito in-situ con 75% 3HT se observa una banda de absorción que corresponden a la formación de bipolarones en 683 nm y el hombro de una segunda banda por arriba de los 800 nm. En el compósito con 50% 3HT la banda bipolarónica se aprecia con menor intensidad en 706 nm. Nuevamente aparecen las bandas CT (Trasferencia de carga) del ion  $\text{FeCl}_4^-$  (Sandberg, Tanaka, & Kaeriyama, 1993).

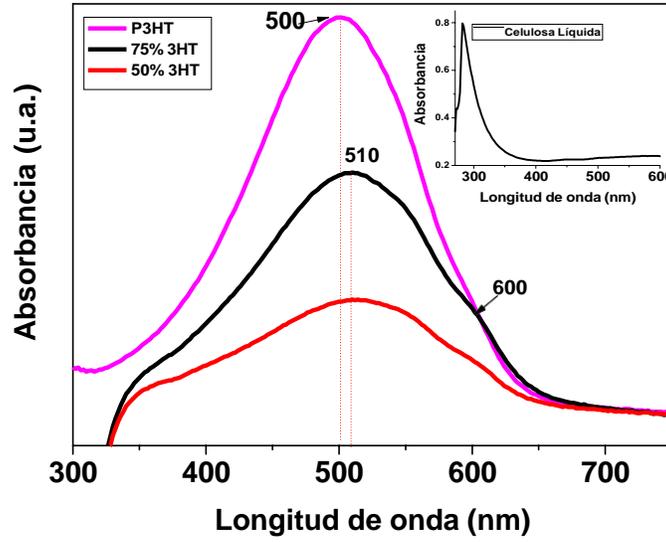


Figura 28. Espectro UV-vis de P3HT y compósitos P3HT/ NCC obtenidos por In-Situ.

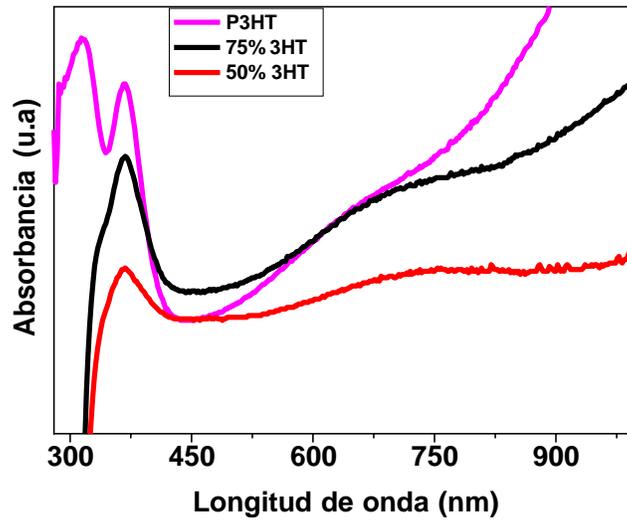


Figura 29. Espectro UV-vis de P3HT y compósitos P3HT/NCC obtenidos por in-situ dopados con 0.3M FeCl<sub>3</sub>.

Aplicando el método de Tauc (Tauc, Grigorovici, & Vancu, 1996) se supo que el gap de energía de los compósitos disminuye con respecto al P3HT puro (1.99 eV), siendo 1.95 y 1.94 eV para 75 y 50% 3HT, respectivamente. Resultado similar fue obtenido en los compósitos en mezcla.

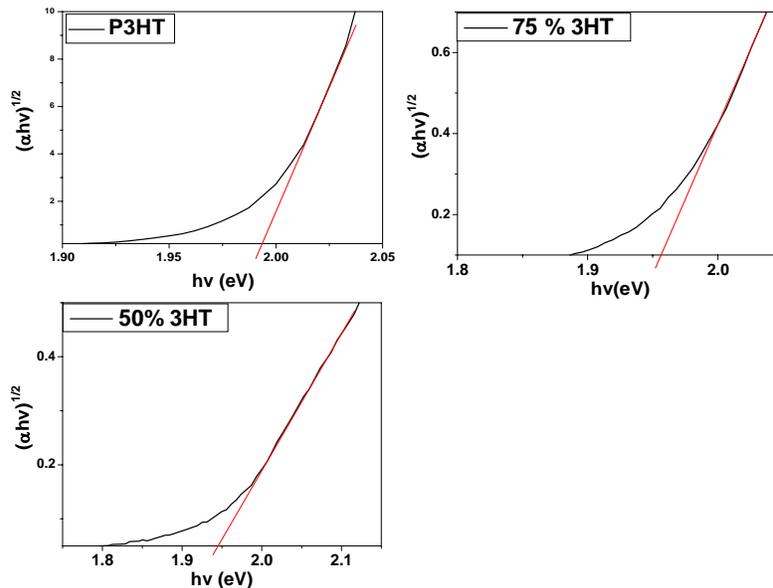


Figura 30. Medición de gap de energía de compósitos P3HT/NCC obtenidos por síntesis in-situ.

### 4.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Al igual que los compósitos obtenidos por mezcla donde se obtuvo que la descomposición de los compósitos se lleva a cabo en 3 etapas, los compósitos P3HT/NCC obtenidos por síntesis in-situ también se degradan en tres pasos, correspondientes a la degradación de los componentes individuales (Fig. 31 a)). Sin embargo, para los compósitos in-situ, debido a que la primera etapa de descomposición se da a una mayor temperatura, dicha transición tiende a trasladarse con la segunda. Para la concentración de 75% 3HT la primera degradación comienza alrededor de los 220 °C y finaliza en 330 °C con una pérdida de peso del 22%, en este caso el segundo proceso de degradación no es apreciado, el tercer proceso comienza a los 410°C y finaliza en 530°C dejando una

masa residual de 27%. La primera fase de degradación del compuesto 50% 3HT ocurre entre 250 y 330°C consumiendo un 35% de peso, por otro lado, la segunda fase traslapada con la primera concluye en aproximadamente 400 °C, y la tercera fase se da nuevamente entre 410 y 530°C dejando una masa residual de 20%. Las temperaturas máximas de degradación para el 75% 3HT es en 269°C para la primera fase y 477° C para la tercera, mientras que en el caso de 50% 3HT la máxima degradación del primer y tercer paso ocurre en 277°C y 480°C respectivamente. De la Figura 31 b) se observa que NCC y el P3HT dentro de los compósitos in-situ se degradan a mayor temperatura que en los compósitos en mezcla, evidenciando la mayor interacción entre los elementos individuales en los compósitos in-situ, lo cual permite mayor estabilidad térmica.

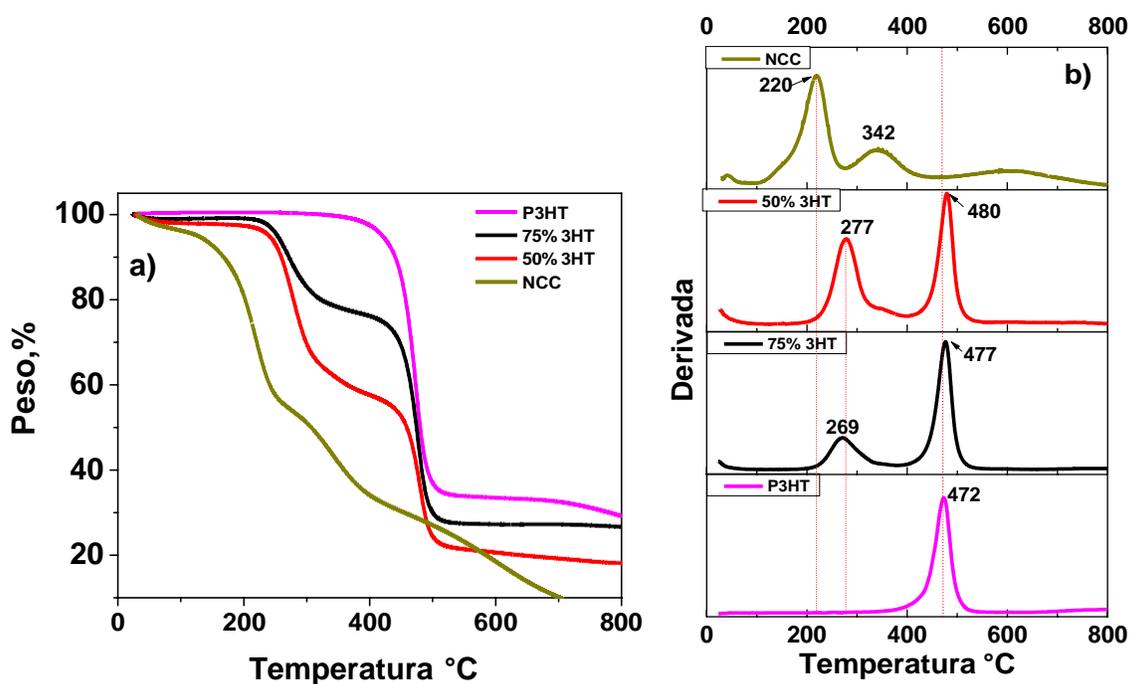


Figura 31. Termograma de P3HT, NCC y compósitos obtenidos por síntesis in-Situ. a) Pérdida de peso, b) Derivada.

#### 4.2.4 Difracción de Rayos X.

El patrón de rayos X de NCC mostrado en la figura 32 varía con respecto al mostrado en los compósitos por mezcla (Fig. 20). Esta diferencia se debe a que se utilizaron diferentes muestras para llevar a cabo la prueba de rayos X. El difractograma de NCC presentado en los compósitos en mezcla fue adquirido usando NCC liofilizada con un previo tratamiento, el cual consiste en dispersar la NCC en clorobenceno durante 24 h y posteriormente evaporar el solvente para obtener NCC seca sin aglomerados. Este procedimiento se realizó debido a que el método de mezcla utilizó dicho solvente y el tiempo mencionado para formar los compósitos. Para obtener el difractograma de NCC presentado en la figura 32, esta se utilizó liofilizada, ya que el monómero 3HT polimeriza sobre la NCC liofilizada para formar los compósitos in-situ.

El patrón de rayos X de NCC liofilizada muestra tres picos de difracción en  $2\theta = 16.5, 22.5$  y  $29.2^\circ$ , los cuales son distintos a los reflejados en la NCC dispersada en clorobenceno. Esta diferencia se debe a la aglomeración de cristales que se origina al realizar el proceso de liofilizado. Los picos de difracción, de acuerdo con la ficha cristalográfica 00-003-0226 de la celulosa del sistema cristalino monoclinico corresponden a los índices de miller 020, 012 y -222.

El P3HT muestra un pico característico de una morfología semicristalina (predominantemente amorfa) en  $22^\circ$ , sin embargo cuando se polimeriza 3HT en presencia de NCC para formar compósitos P3HT/NCC, existen nuevos picos de difracción bien definidos característicos del P3HT ortorrómbico en  $2\theta = 5.5^\circ, 10.5^\circ$  y  $22.8^\circ$ , indicando que la adición de NCC afecta de manera significativa el arreglo de las cadenas del P3HT permitiendo un mejor ordenamiento de las cadenas poliméricas durante la polimerización de 3HT.

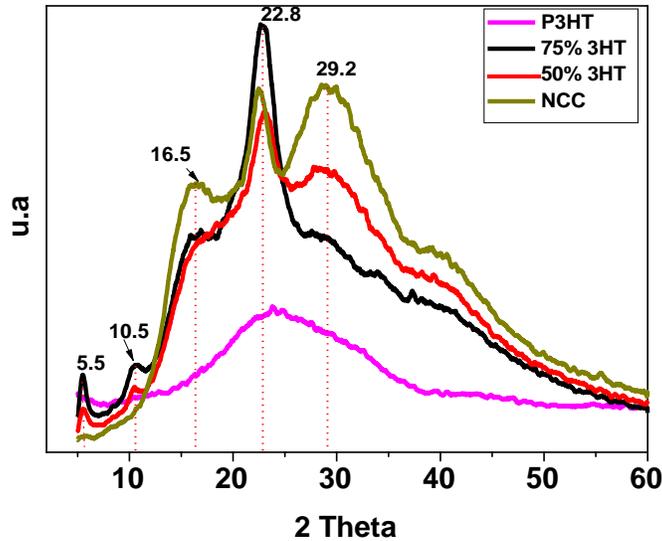


Figura 32. Difracción de rayos X de P3HT, NCC y compósitos obtenidos por In-Situ.

Al igual que en los compósitos P3HT/NCC en mezcla, los compósitos P3HT/NCC in-situ muestran señales de difracción características de la pura NCC, indicando la presencia de NCC cristalina en los compósitos in-situ. El índice de cristalinidad y el porcentaje de cristalinidad de la NCC pura y los productos de celulosa injertados fueron calculados usando el método de Segal descrito previamente [ (Segal, Creely, Martin, & Conrad, 1959), (Ahvenainen, Kontro, & Svedström, 2016)]. Los valores de  $I_c$  y  $C_x$  se presentan en la tabla 6.

Tabla 6.  $I_c$  y  $C_x$  de NCC y compósitos obtenidos por In-situ.

%3HT	$I_c$	$C_x$
0	0.30	58.9
75	0.49	66.1
50	0.33	59.8

En los compósitos, el índice y porcentaje de cristalinidad disminuye al incrementar el % de NCC, sin embargo, con respecto a la pura NCC tanto el  $I_c$  como  $C_x$  aumentan en ambos compósitos.

Comparando con los compósitos sintetizados por el método de mezcla, se refleja una mayor interacción entre el P3HT y la NCC en los compósitos sintetizados in-situ, debido al desplazamiento del pico en  $2\theta=22.8^\circ$ .

#### 4.2.5 Voltametría cíclica.

La presencia de P3HT en los compósitos se hace evidente por medio de las transiciones fotocromáticas (rojo-vino-negro-azul) durante la prueba electroquímica.

La muestra con 75% 3HT (Fig. 32) presentó dos picos de oxidación en 0.22 y 0.64 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) y uno de reducción en 0.53 V, los cuales se mantienen durante los 5 ciclos (figura 33b). Por su parte el compósito con 50% 3HT presenta un solo pico de oxidación en 0.65 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) y de reducción en 0.54 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) que permanecen a lo largo de ciclos posteriores al primero (Fig. 33b). Los compósitos muestran mejor estabilidad electroquímica en el electrolito en comparación con P3HT, la densidad de corriente disminuye ligeramente conforme el número de ciclos aumenta.

Debido a que la celulosa es un polímero no conductor, la cantidad de carga-descarga disminuye al aumentar la concentración de celulosa. La tabla 7 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos. En comparación con P3HT, la reversibilidad se mejora para el compósito con 75% de P3HT, sin embargo, disminuye para el compósito con 50% de P3HT.

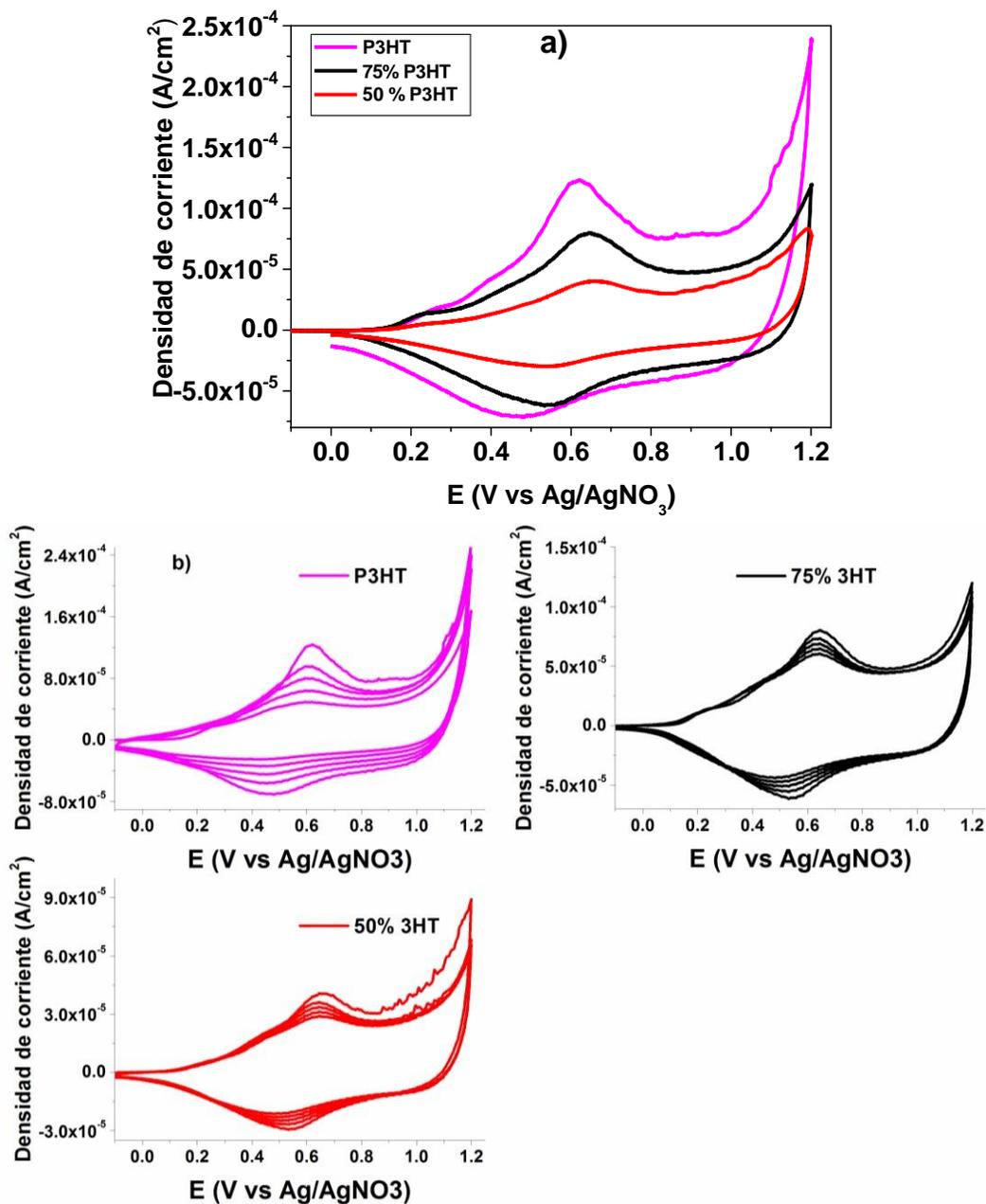


Figura 33. Voltamograma cíclico P3HT, compósitos P3HT/ NCC obtenidos por In-situ.

En comparación con los compósitos sintetizados por el método de mezcla, la NCC en los compósitos sintetizados in-situ, mejoró apreciablemente la estabilidad en la ventana de potencial de la prueba.

Tabla 7. Datos de Voltametría cíclica de P3HT y compósitos In-situ P3HT/ Celulosa

Compósitos In-situ % 3HT	$Q_{oxi}$	$Q_{red}$	$Q_{oxi} / Q_{red}$	Picos (V)		
	(mC/cm <sup>2</sup> )	(mC/cm <sup>2</sup> )		Oxidación		Reducción
			1 <sup>er</sup>	2 <sup>do</sup>		
100	4.55	2.3	1.93	0.272	0.62	0.48
75	2.72	1.78	1.52	0.22	0.64	0.53
50	1.76	0.84	2.09	----	0.65	0.54

#### 4.2.6 Cromatografía por Permeación de Gel (GPC)

La GPC es una técnica que sirve para determinar la distribución de la masa molecular de un polímero por análisis de una solución del polímero en cuestión. Esta técnica separa según el tamaño o rango de pesos el material analizado. La separación se produce en una columna empaquetada con perlas porosas. Las partículas más pequeñas del material analizado pueden ingresar a los poros más fácilmente y eluirán en último lugar, originando un tiempo de retención mayor que las partículas más grandes, las cuales pasan poco o ningún tiempo en los poros y se eluyen rápidamente.

Con el propósito de conocer el efecto que tiene la celulosa sobre el peso molecular en los compósitos sintetizados, se llevó a cabo la medición del peso molecular usando la GPC. Los resultados se presentan en la tabla 8. En la figura 34, en relación a P3HT, se observa que el número de cadenas disminuye al incrementar el % de celulosa, sin embargo, el peso molecular fue incrementado. Este incremento en el peso molecular se debe a la NCC incorporada, de acuerdo con la literatura el peso molecular de la NCC obtenida con el procedimiento que usamos es de 15 957 g/mol (Lee, Mohan, Kang, Doh, Lee, & Han, 2009). Las polidispersidades también fueron distintas, obteniendo una polidispersidad de 3.8 en el P3HT puro, 3.6 con 75 % 3HT y 3.2 para 50 % 3HT. Con esto se puede decir que el P3HT puro posee mayor facilidad de proceso, pero menor tenacidad mecánica y menor resistencia a los agentes activos (detergentes o disolventes).

que los compósitos, lo cual indica que el efecto de la celulosa en el P3HT es positivo en cuanto a propiedades mecánicas y resistencia química. (Angulo, 1994)

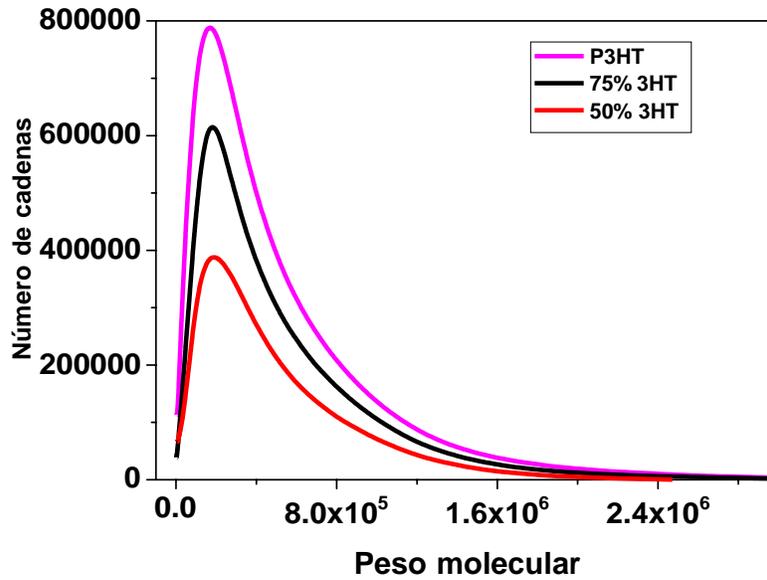


Figura 34. Dsistribución de pesos moleculares de P3HT y compósitos P3HT/Celulosa.

Tabla 8. Datos de GPC de P3HT y compósitos In-situ P3HT/Celulosa.

Pesos Moleculares Promedio (Mn)			
	P3HT	75% 3HT	50% 3HT
Mn	59 823	68 394	78 097
<b>Mw</b>	<b>230 113</b>	<b>250 906</b>	<b>249 889</b>
Polidispersidad (Mw/Mn)	3.847	3.669	3.2

#### 4.2.7 Morfología.

La dispersión y compatibilidad de los polímeros que forman un compósito, son aspectos importantes en el diseño de materiales compuestos novedosos. Con el objetivo de evaluar estos dos parámetros, los compósitos fueron estudiados por FE-SEM. La figura 35 muestra la superficie de las películas de los compósitos con 75

y 50% 3HT. Los NCC están presentes en los compósitos en forma de hojuelas, como se identificaron previamente, con una estructura compacta que se forma durante el proceso de liofilización, esto indica que ni el solvente y ni el oxidante usado, así como el tiempo de reacción para la polimerización son suficientes para lograr una desintegración de los NCC, mostrando así que los NCC no sufren degradación durante la polimerización química, sugiriendo que las propiedades originales se conservan en los compósitos. Las imágenes indican que los NCC liofilizados se desaglomeran durante el proceso de polimerización del 3HT, mostrando una mejor incorporación de las fibras de NCC en el P3HT que en los compósitos obtenidos por mezcla. Se observa una mejor integración de las dos fases en la síntesis in-situ.

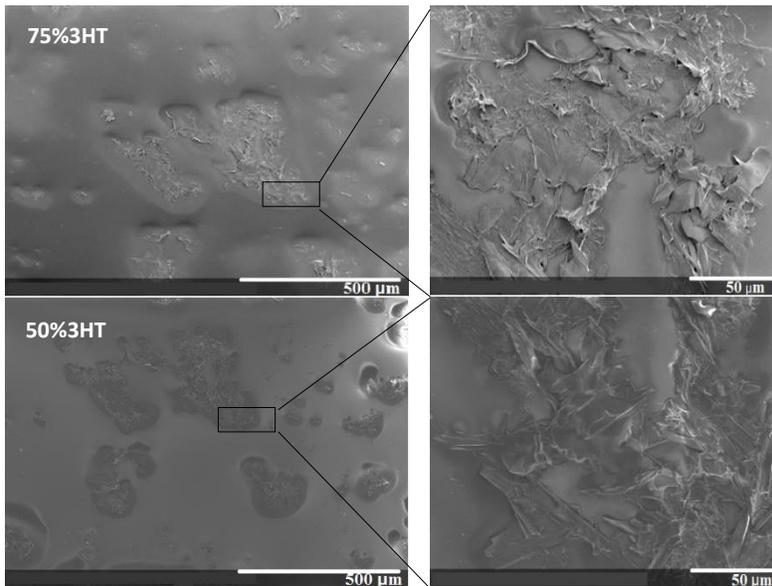


Figura 35. Micrografía de compósitos obtenidos por síntesis in-situ con 75 y 50% 3HT.

# Resultados compositos P3HT/SiO<sub>2</sub>

---

## 4.3 Compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> obtenidos por síntesis in-situ.

### 4.3.1 Análisis FTIR

Las gráficas FTIR de los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub>, P3HT y SiO<sub>2</sub> se presentan en la figura 36. El P3HT presenta las bandas características de los grupos funcionales descritas anteriormente. Por su parte, el espectro FTIR de las partículas de SiO<sub>2</sub> extraída de la cascarilla de arroz muestra dos bandas de absorción anchas en 801 cm<sup>-1</sup> asignada al enlace simétrico silanol de los elementos Si-O, y en 1044 cm<sup>-1</sup> asignada a la vibración de estiramiento asimétrica y a las bandas de corte del enlace Si-O-Si [ (Gu, Zhou, Luo, Wang, & Ni, 2013), (Sankar, y otros, 2016)].

El espectro de los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> exhiben bandas de absorción atribuidas a ambos componentes, P3HT (2923, 2954, 2853, 1510, 1455 cm<sup>-1</sup>) y SiO<sub>2</sub> (1044 cm<sup>-1</sup> y 801 cm<sup>-1</sup>, esta última se traslapa con la banda 820 cm<sup>-1</sup> del P3HT). La banda en 1044 cm<sup>-1</sup> característica de las partículas de SiO<sub>2</sub> tiende a ser intensa en los compósitos con mayor contenido de SiO<sub>2</sub> (10 y 20%) y a menor concentración dicha banda se reduce drásticamente hasta no ser apreciada a 1% de SiO<sub>2</sub>. Así mismo, como es de esperarse, las bandas de P3HT disminuyen a medida que el contenido de P3HT decrece (10 y 20% SiO<sub>2</sub>)

Dado que no se genera un nuevo pico en el espectro FTIR, la interacción que se genera entre el P3HT y las partículas de SiO<sub>2</sub> es física, lo cual indica que las partículas de SiO<sub>2</sub> pueden estar actuando como plastificante en los compósitos, es decir, las partículas de SiO<sub>2</sub> que son de bajo peso molecular se pegan a las cadenas de polímero generando un mayor espaciamiento entre las cadenas poliméricas y mejoran las propiedades y características de conformabilidad del polímero (Maeda, Gill, & Armes, 1995)

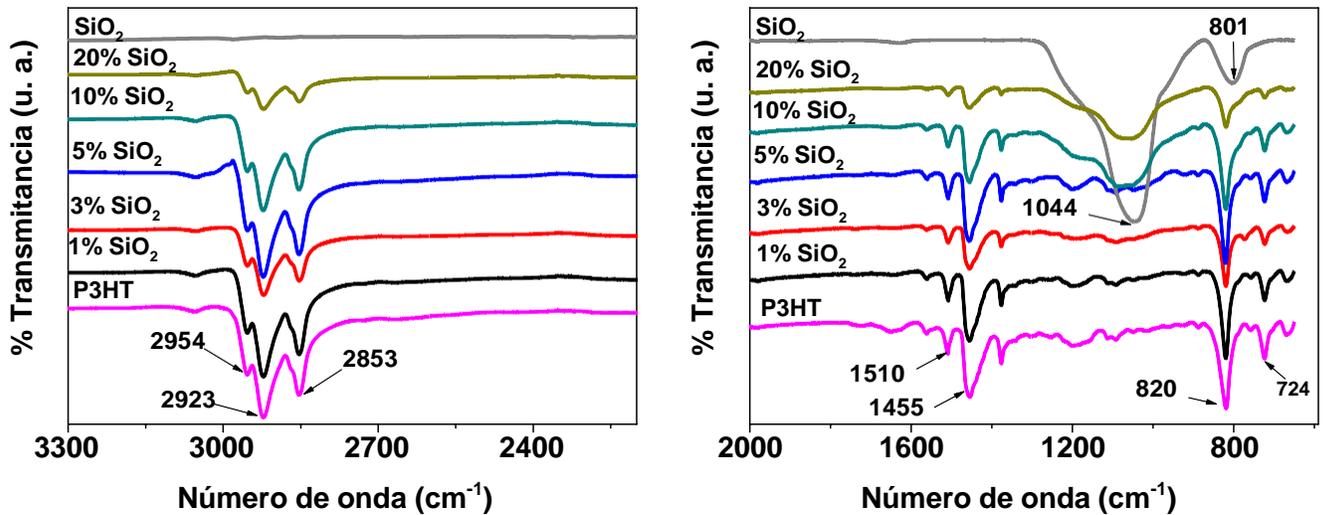


Figura 36. . Espectro FTIR de P3HT, SiO<sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> in-situ.

Al formar los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub>, las partículas de SiO<sub>2</sub> pueden interactuar de distinta forma con el polímero dependiendo de la cantidad de partículas presentes al momento de realizar la polimerización. Como se muestra en la figura 37 la interacción de las partículas con el polímero puede ser de dos formas distintas: a bajas concentraciones de monómero, podemos suponer que el 3HT pueda ser absorbido en la superficie de algunas de las partículas de dióxido de silicio y por lo tanto la polimerización se realiza alrededor de esas partículas de sílice, sin embargo también al haber una alta concentración de partículas SiO<sub>2</sub> que tienden a formar aglomerados, estos podrían quedar incrustados en el polímero (Fig.37 a). Por otro lado, cuando la cantidad de monómero inicial es alta, debido a que existe un exceso de moléculas de 3HT, incrementará la probabilidad de que todas las partículas de sílice interaccionen con el 3HT y como consecuencia quedarán cubiertas por el P3HT, adicionalmente se podrían tener 3HT no adsorbido en la superficie de SiO<sub>2</sub>, originando que además de la polimerización sobre las partículas de sílice se obtenga parte de material P3HT sin partículas de SiO<sub>2</sub> (P3HT libre) (Fig. 37 b).

Observando las bandas correspondientes al anillo de tiofeno, podemos ver que sufren un ligero desplazamiento en la posición de la banda (con respecto al P3HT), por ello suponemos que existe interacción que se genera entre el P3HT y las partículas de SiO<sub>2</sub> y se puede originar en el anillo de tiofeno del P3HT con el átomo de Si del SiO<sub>2</sub> donde existe una carga parcial positiva debido a la mayor electronegatividad del átomo de O (Fig. 37 c).

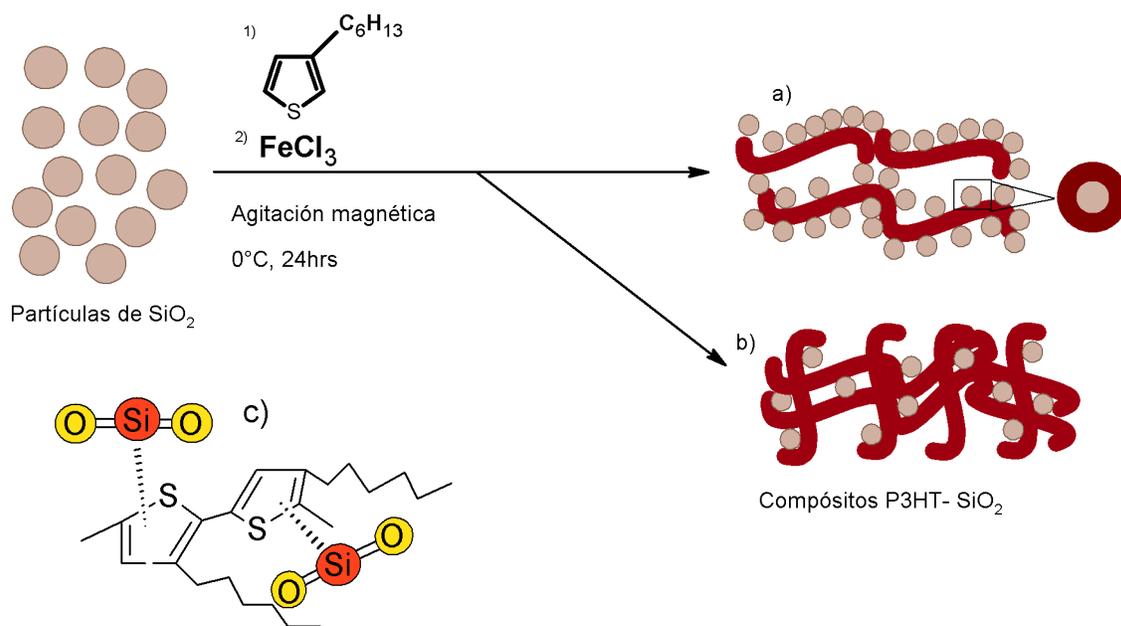


Figura 37. Diagrama esquemático de posible interacción polímero- partícula al formar compósitos P3HT/ SiO<sub>2</sub>.

Usando la relación de intensidad de picos de estiramiento simétrico (1460 cm<sup>-1</sup>) y estiramiento asimétrico (1510 cm<sup>-1</sup>) ( $I_s/I_{asm}$ ) del anillo de tiofeno, podemos conocer el efecto que tiene las partículas de SiO<sub>2</sub> sobre las cadenas del P3HT cuando se mezclan. El valor de esta relación ( $I_s/I_{asm}$ ) es inversamente proporcional a la longitud de conjugación. La longitud de conjugación indica que tan ordenada se encuentran las cadenas poliméricas, por lo tanto, entre más pequeño sea el valor de la razón  $I_s/I_{asm}$ , el orden de las cadenas poliméricas es mejor.

La relación de intensidad de la vibración simétrica y asimétrica del enlace C=C se incrementa con la presencia de SiO<sub>2</sub> en P3HT (Tabla 9), indicando que la longitud de conjugación se reduce en los compósitos, de los cuales el compósito con 5% de SiO<sub>2</sub>, mostró una menor longitud de conjugación y el compósito con 1% de SiO<sub>2</sub>, mostró una longitud de conjugación similar al P3HT.

Tabla 9. Relación de intensidad del enlace C=C para compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> in-situ.

% SiO <sub>2</sub>	$I = I_{sim}/I_{asm}$
0	2.29
1	2.3
3	2.4
5	2.8
10	2.5
20	2.4

#### 4.3.2 Análisis UV-Visible

La figura 38 presenta el espectro UV-Vis del P3HT y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub>. Las partículas de SiO<sub>2</sub> presentan absorción en la región UV y no en la región visible (UV se extiende de 100–400 nm y el espectro visible de 400-780 nm). Las partículas de SiO<sub>2</sub> obtenidas presentan absorción entre 200 nm y 310 nm (ver inserción de la Fig. 38). Este fenómeno óptico es relacionado con defectos en las partículas (como vacantes de oxígeno y silicio) debido a la formación incompleta de la red tetraédrica Si-O-Si en la superficie (Rahman & Padavettan, 2012). Observaciones similares han sido reportadas en la literatura [ (Venkateswaran, Yuvakkumar, & Rajendran, 2013); (Qasim, J., S., Paik, & Das, 2014) ; (Verma & Bhattacharya, 2018)]

Como se mencionó anteriormente, el P3HT puro presenta una banda de absorción ancha con un máximo en 500 nm, indicando una deslocalización electrónica  $\pi$ - $\pi^*$ . Los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> in-situ por su parte, muestran un espectro característico de P3HT con un máximo de absorción correspondiente a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  desplazado al rojo, 505 nm para compósitos con 1, 3 y 5% SiO<sub>2</sub>, mientras que para 10 y 20% SiO<sub>2</sub> fue de 510 nm. Lo anterior puede indicar un decremento del gap de energía, más adelante se considera dicha determinación. La banda de absorción de los compósitos muestra además la aparición de dos hombros, uno en 550 y otro en 600 nm. Estos hombros indican un acoplamiento vibrónico de la cadena polimérica, lo cual implica el incremento de la regioregularidad debido al orden de empaquetamiento de las cadenas poliméricas que existe en el polímero P3HT (McCullough., 1998).

El desplazamiento batocrómico de la banda de absorción cuando se incrementa el contenido de SiO<sub>2</sub>, se debió a que el monómero fue adsorbido en la superficie del óxido (SiO<sub>2</sub>). Al incrementar la cantidad de partículas inorgánicas existe más superficie disponible para que las moléculas de 3HT (monómero) sean adsorbidas, provocando que el monómero polimerice sobre la superficie del óxido. A su vez, el crecimiento del polímero alrededor de las partículas de SiO<sub>2</sub> fomenta la organización y empaquetamiento de las cadenas  $\pi$  del polímero, explicando así la presencia de las señales vibrónicas aun cuando las concentraciones de SiO<sub>2</sub> son altas (10 y 20%) (Schnitzler & Zarbin, 2004.) Resultado similar fue reportado en compósitos híbridos formados de PANI con (Ti,Sn)O<sub>2</sub> (Schnitzler, Meruvia, Hümmelgen, & Zarbin, 2003)

La absorbancia en UV-Vis del puro P3HT fue mayor que los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub>, observando que la adición de partículas de SiO<sub>2</sub> reduce el nivel de absorbancia de la matriz de P3HT, esto es de esperarse ya que a dicha longitud de onda el SiO<sub>2</sub> no muestra absorción. Se espera que a mayor concentración de óxido menor absorbancia.

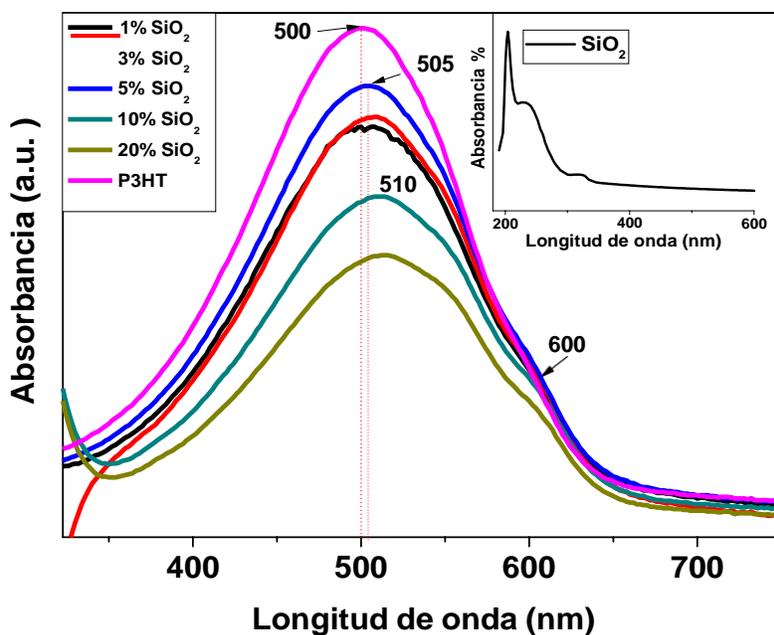


Figura 38. Espectro UV-vis de P3HT y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> obtenidos por In-situ.

Con el propósito de conocer la respuesta en UV-Vis de los compósitos cuando un agente oxidante es introducido a la cadena del P3HT, las películas de cada compuesto fueron dopadas con FeCl<sub>3</sub>, la respuesta se presenta en la figura 39.

La banda de absorción asociada a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  del P3HT desaparece y en su lugar surge una banda en menor energía (aproximadamente con máximo en 720 nm) asociada a bipolarones. Así mismo, aparece otra banda bipolarónica de 900 nm a mayor longitud de onda. Para los compósitos con 1, 3 y 5% SiO<sub>2</sub>, la primera banda está bien definida sobre los 550-930nm, mientras que para los compósitos cuya concentración de SiO<sub>2</sub> es alta (10 y 20%) la intensidad de dicha banda es prácticamente nula, apreciando solo la segunda banda bipolarónica que inicia en 750 nm y se extiende a mayores longitudes de onda. Esto indica que, a las mismas condiciones de dopaje, los compósitos con mayor concentración de SiO<sub>2</sub> tienden a doparse con mayor facilidad.

Nuevamente las bandas de absorción en 310 y 365 nm se deben a las bandas de transferencia de carga (CT) de Fe-Cl del ion  $\text{FeCl}_4^-$ . (Sandberg, Tanaka, & Kaeriyama, 1993)

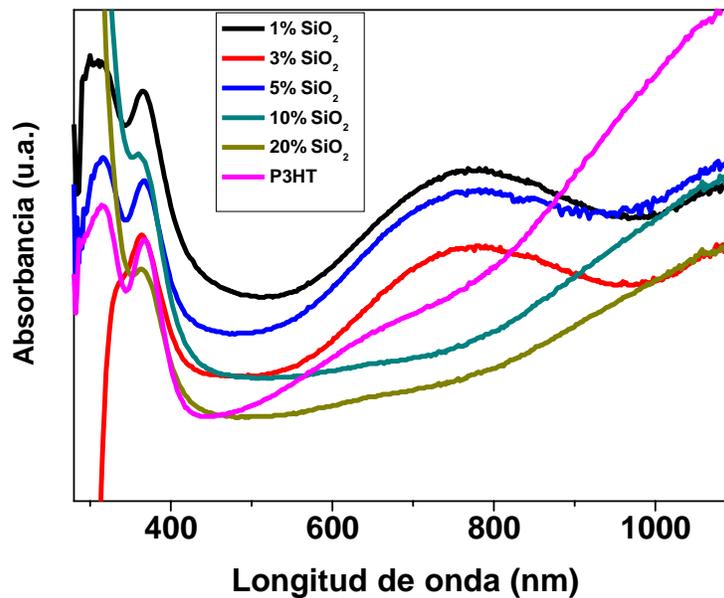


Figura 39. Espectro UV-Vis de P3HT y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> obtenidos por síntesis in-situ dopados con 0.3M FeCl<sub>3</sub>.

Usando el método de Tauc (Tauc, Grigorovici, & Vancu, 1996) se calculó el gap de energía, encontrando que el gap para el P3HT puro es de 1.99 eV, mientras que para los compósitos resultó ser de 1.95 eV para 1 y 20%, y 1.94 eV para 3, 5 y 10% SiO<sub>2</sub> (Fig.40). Los resultados mostraron que el gap disminuye al adicionar las partículas de SiO<sub>2</sub>, sin embargo, la variación no es muy considerable entre cada concentración, manteniéndose casi constante.

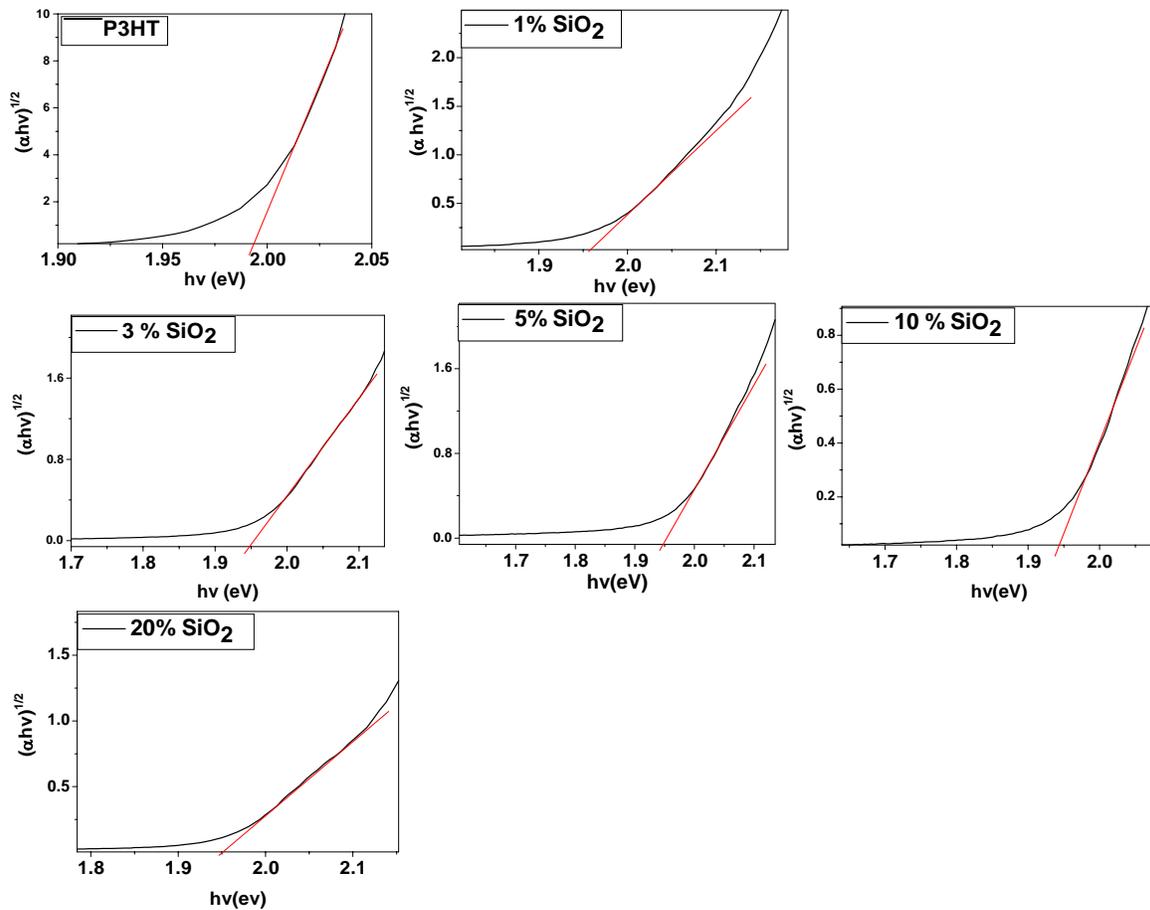


Figura 40. Mediciones de gap de energía para compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> in-situ.

### 4.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica y temperatura de descomposición del P3HT, SiO<sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones fueron examinadas por análisis termogravimétrico. Los resultados se presentan en los termogramas de la figura 41 a) y b), mostrando la pérdida de peso y la temperatura de descomposición máxima, respectivamente, para las muestras en un rango de temperatura entre 100 y 800°C.

Las partículas de SiO<sub>2</sub> presentan un termograma lineal, manteniendo la estabilidad en el rango de temperatura analizado (100-800°C). La ligera pérdida de peso (3%)

en la región de temperatura baja se debe a la pérdida de humedad adquirida del ambiente. Todas las muestras (P3HT y compósitos) presentan un solo paso de degradación en un rango de temperatura entre 300-600°C debido a la ruptura de la cadena polimérica del P3HT. El porcentaje de masa residual incrementa al aumentar el contenido de SiO<sub>2</sub>, observando un mayor porcentaje de masa residual en el compósito con 20% de SiO<sub>2</sub>, lo anterior debido a que la degradación del óxido de silicio es llevada a cabo a una temperatura mayor de 800 °C. La tabla 10 muestra el % de masa en 500°C, la temperatura de degradación del 10% de la masa total y la temperatura de degradación máxima.

Las señales vibrónicas observadas en UV-Vis indican un mejor arreglo de cadenas y por lo tanto una mayor fase cristalina, ante ello se espera que la degradación térmica polimérica en los compósitos se retarde comparada con el puro P3HT, pues se ha reportado que la región amorfa de un polímero es más vulnerable que el área cristalina en la oxidación térmica [ (Scholes, y otros, 2017), (Fanous, Schweizer, Schawaller, & Buchmeiser, 2012)]. Sin embargo, un fenómeno contrario al esperado en la temperatura degradación máxima se observa en las muestras que contienen 1% de SiO<sub>2</sub>, pues la temperatura de degradación máxima resulta ser menor (464 °C). Por su parte para el compósito con 5% se observó un aumento en la temperatura de degradación máxima (477°C), mientras que para 3, 10 y 20% SiO<sub>2</sub> es similar al puro P3HT (473°C).

El peso molecular de las cadenas P3HT tiene un efecto directo en el mecanismo de degradación y en la temperatura de degradación térmica. Al observar el diagrama de derivada (Fig. 41 b) sabemos que los compósitos poseen mayor polidispersidad que el P3HT puro, pues el pico de la derivada es más ancho, indicando que la adición de partículas SiO<sub>2</sub> provocó que las cadenas poliméricas de P3HT posean pesos moleculares variables (hacia pesos moleculares menores), repercutiendo directamente en la temperatura de degradación máxima, ya que a menor tamaño de las cadenas poliméricas menor temperatura de degradación. Lo anterior respondería la incongruencia mencionada anteriormente en relación a la cristalinidad.

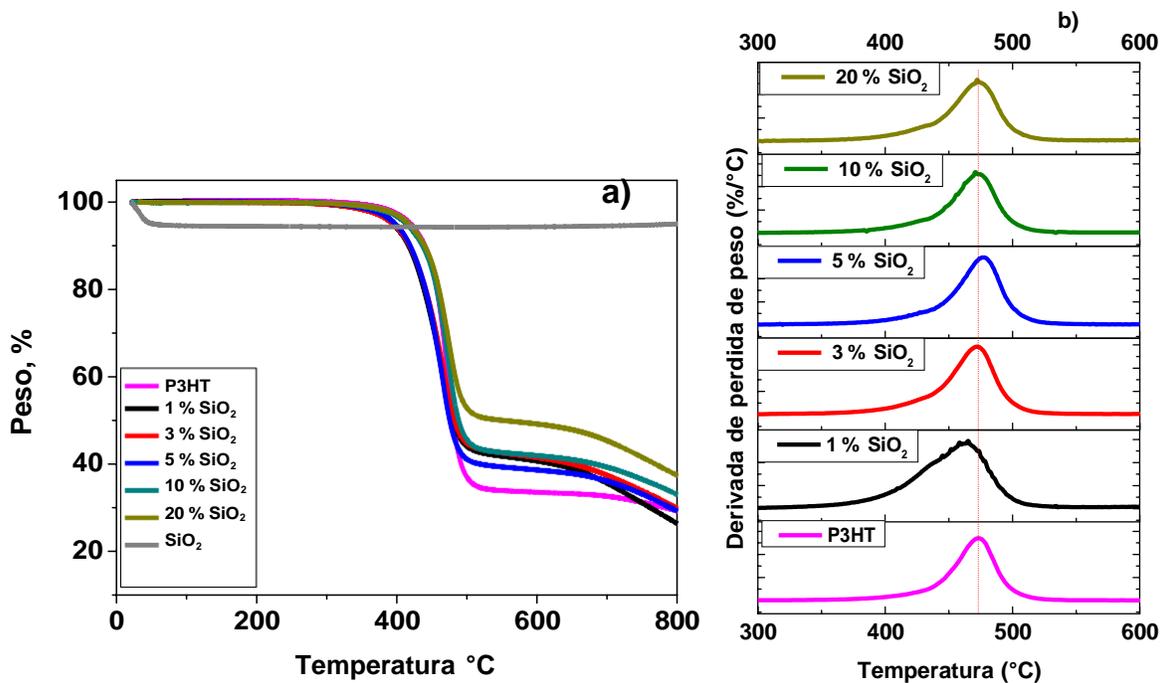


Figura 41. Termograma de P3HT, SiO<sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> obtenidos por síntesis in-situ, a) Pérdida de peso, b) Derivada

La estabilidad térmica de los compósitos poliméricos no solo dependen de la estabilidad térmica de los componentes individuales, sino también del grado y tipo de dispersión de las partículas, su adhesión interfacial, el espécimen geométrico, la concentración de oxígeno ambiental y el contenido de humedad (Ray & P.Cooney, 2012). Ante ello, el resultado obtenido cuando un porcentaje de SiO<sub>2</sub> es incorporado en la polimerización del monómero, es entorpecer la unión de los monómeros para su polimerización, razón por la cual se tienen cadenas de tamaño más variable y como consecuencia un rango de temperatura más amplio para su degradación.

Por otro lado, a diferencia de los compósitos con bajo contenido de SiO<sub>2</sub>, la estabilidad térmica de las muestras con 10 y 20% de SiO<sub>2</sub> es similar a la del P3HT. Esto puede deberse a que, probablemente debido a la mayor concentración de sílice, las partículas de SiO<sub>2</sub> tienden a aglomerarse y por tanto tendrán un menor contacto con los monómeros, lo cual implica una mejor polimerización en comparación con las muestras con menor contenido de sílice.

Tabla 10. Masa residual a 500°C y Tem. de pérdida de peso del 10%.

% SiO <sub>2</sub>	% masa residual en 500°C	Tem (°C) pérdida del 10%	Tem (°C) max degradación
0	34	429	473
1	44	416	464
3	44	418	472
5	44	419	477
10	45	436	473
20	52	439	473

#### 4.3.4 Difracción de Rayos X.

Los patrones de rayos X de partículas de SiO<sub>2</sub>, P3HT puro y compósitos a diferentes porcentajes en peso de SiO<sub>2</sub> se muestra en la figura 42.

Ha sido reportado que las partículas de SiO<sub>2</sub> provenientes de la cascarilla de arroz no producen cristalización usando temperaturas de calcinación por debajo de los 1000°C [ (Chandrasekhar, Pramada, & Majeed, 2006); (Gu, Zhou, Yu, Luo, Wang, & Shi., 2015)], por lo tanto se puede deducir que las partículas obtenidas por la calcinación de la cascarilla de arroz carecen de cristalinidad. El patrón de rayos X de las partículas SiO<sub>2</sub> muestra un pico de difracción ancho en 2θ máxima de 22.4° indicando la presencia de SiO<sub>2</sub>, la ausencia de otros picos cristalinos confirma la estructura amorfa de las partículas de SiO<sub>2</sub>, corroborando así la suposición antes hecha [ (Mor S. , Manchanda, Kansal, & Khaiwal., 2017), (Chandrasekhar, Pramada, & Majeed, 2006)]. El pico de difracción entre los ángulos 2θ = 20 y 30° es un pico característico de la sílice y es debido a la forma desordenada de la cristobalita (Mor S. , Manchanda, Kansal, & Ravindra., 2017). Este resultado es congruente con reportes previos. [ (Liou & Yang, 2011); (Chandrasekhar, Pramada, & Majeed, 2006) ]

La estructura cristalina laminar del P3HT sobre un sustrato puede orientarse de dos formas distintas dependiendo de la regioregularidad que posea. Los planos

del P3HT con alta regioregularidad en los cristalitos se orientan perpendicularmente al sustrato, mostrando picos de difracción en  $2\theta = 5.4^\circ$ ,  $10.8^\circ$  y  $16.2^\circ$ , que corresponden a los planos 1 0 0, 2 0 0 y 3 0 0 respectivamente. Por su parte el P3HT con baja regioregularidad prefiere la orientación paralela, mostrando un solo pico en  $23.4^\circ$  para los planos 010 ó 001 (Wen & Krishnan, 2011). Por lo anterior se puede decir que el P3HT sintetizado posee naturaleza semi-cristalina con orientación paralela, pues muestra un solo pico de difracción ancho en  $23^\circ$ , indicando así una estructura cristalina débil y baja regio-regularidad.

Por otra parte, el patrón DRX de los compósitos presentan picos en  $2\theta = 5.5^\circ$ ,  $10.5^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $19^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $29^\circ$  y  $39^\circ$ , los cuales pueden ser asignados a la forma de dispersión de las cadenas de P3HT en el espacio interplanar. Los picos en  $5.5^\circ$ ,  $10.5^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $19^\circ$  y  $23^\circ$  son similares a los reportados en la literatura, los cuales son atribuidos a la fase cristalina ortorrómbica del P3HT (la difracción en  $23^\circ$  es un traslape de una de las difracciones tanto del P3HT como del  $\text{SiO}_2$ ) que según la tarjeta 00-054-2080 del sistema cristalino ortorrómbico corresponde a los índices de Miller (1 0 0), (2 0 0), (3 0 0), (2 1 1) y (1 2 0), respectivamente. Lo anterior muestra que la adición de  $\text{SiO}_2$  modifica positivamente la orientación de las cadenas, aumentando la orientación perpendicular de las cadenas P3HT. Este resultado es congruente con el presentado en UV-Vis, donde aparecen señales de acoplamiento vibrónico debido a un mejor ordenamiento de las cadenas.

Los picos adicionales de difracción que presentan los compósitos en  $2\theta = 29^\circ$  y  $39^\circ$  puede que se deba a la interacción que existe entre el P3HT y  $\text{SiO}_2$ . Los componentes de esta nueva fase no son bien conocidos.

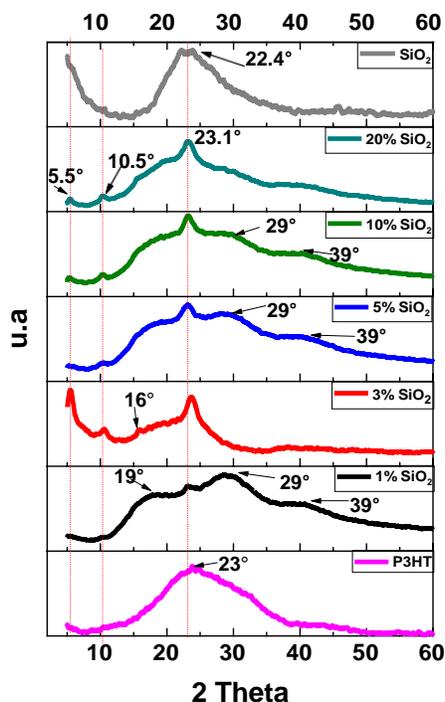


Figura 42. Difracción de rayos X de  $\text{SiO}_2$ , P3HT y compósitos P3HT/ $\text{SiO}_2$  sintetizados in-situ.

#### 4.3.5 Voltametría cíclica.

La propiedad electroquímica de los compósitos con diferentes porcentajes de  $\text{SiO}_2$  se presenta en la figura 43. El P3HT presenta una onda cuasi-reversible (Fig. 43 b), mostrando dos picos de oxidación en 0.272V y 0.62 V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) y uno de reducción en 0.48 V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ). Cuando las partículas de  $\text{SiO}_2$  a diferentes porcentajes fueron adicionadas, la rama anódica del primer ciclo mostró un pico de oxidación adicional en 1.022 V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) que se recorre a menor potencial en los ciclos siguientes. Esto puede ser atribuido a la oxidación de unidades de P3HT que interactúan mayormente con el  $\text{SiO}_2$  o a la generación de ciertos radicales que se generan en el estado excitado durante el primer ciclo y su consumo durante los ciclos posteriores (Sonar, Sreenivasan, Maddanimath, & Vijayamohan., 2006). Además de esto, el potencial de oxidación en compósitos P3HT/ $\text{SiO}_2$  es ligeramente mayor que en el P3HT puro, lo que indica que la incorporación de

SiO<sub>2</sub> en P3HT dificulta un poco su oxidación. El potencial de reducción se mantiene constante.

Durante el estudio electroquímico, un cambio de color típico del P3HT fue observado en todas las muestras híbridas, indicando que los materiales presentan electrocromismo, cambiando de rojo-vino- negro-azul. Cabe mencionar que los compósitos por su parte, mostraron la misma coloración del P3HT pero con menor intensidad a medida que el contenido de SiO<sub>2</sub> aumenta de 1 a 20%.

La incorporación de SiO<sub>2</sub> en P3HT provoca un incremento en la densidad de corriente de la rama anódica hasta una concentración de 10% de SiO<sub>2</sub>, sin embargo, a una concentración de 20% de SiO<sub>2</sub> la densidad de corriente disminuye. Así mismo, la incorporación de SiO<sub>2</sub> disminuye la estabilidad de las películas en la ventana de potencial de la prueba.

La reversibilidad redox de los compósitos fue calculada mediante la relación de las cargas de oxidación/reducción, los valores se muestran en la tabla 11. La reversibilidad durante la prueba electroquímica disminuye con el contenido de partículas SiO<sub>2</sub> en P3HT. El hecho de que la reversibilidad de los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> sea menor comparada con el puro P3HT puede deberse a una fuerte interacción física entre las partículas de SiO<sub>2</sub> y el polímero que afecta el comportamiento electroquímico original del P3HT. La presencia de partículas de SiO<sub>2</sub> puede afectar la extensión de conjugación de la macromolécula de P3HT lo cual se ve reflejado en la actividad REDOX. (Li, Dai, Wang, & Song., 2008)

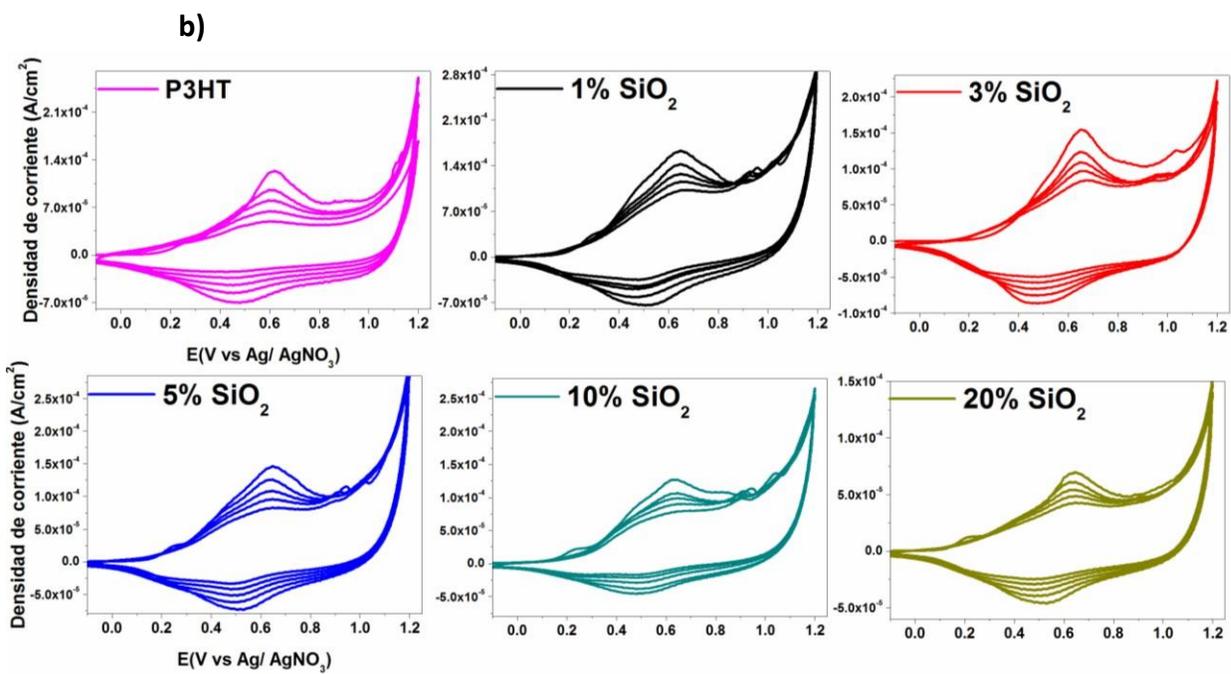
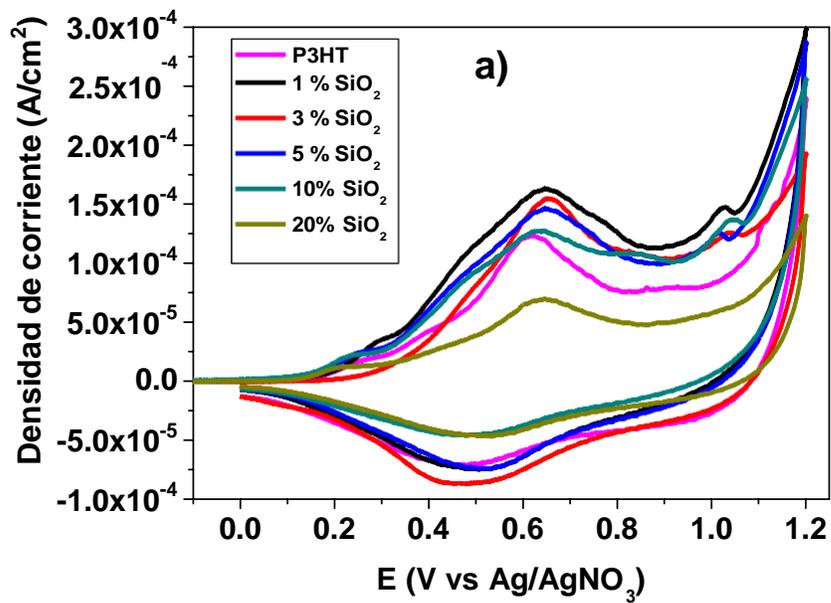


Figura 43. Voltamograma cíclico. a) Primer ciclo; b) 5 ciclos de P3HT y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> por In-situ.

Tabla 11. Relación de cargas  $Q_{oxi}/Q_{red}$  y picos REDOX.

Compósitos in -situ % SiO <sub>2</sub>	Q <sub>oxi</sub>	Q <sub>red</sub>	Q <sub>oxi</sub> /Q <sub>red</sub>	Picos (V)			
	(mC/cm <sup>2</sup> )	(mC/cm <sup>2</sup> )		Oxidación			Reducción
				1 <sup>er</sup>	2 <sup>do</sup>	3 <sup>er</sup>	
0	3.6	2.30	1.5	0.272	0.62	-----	0.48
1	5	2	2.5	0.27	0.64	1.022	0.507
3	5	2.5	2	0.22	0.63	0.983	0.513
5	5	2	2.5	0.24	0.66	1.012	0.510
10	5	1.2	4.1	0.237	0.63	1.044	0.507
20	3	1	3	0.211	0.633	----	0.512

#### 4.3.6 Morfología.

La figura 44 muestra las micrografías obtenidas del FE-SEM de P3HT, SiO<sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> con diferentes porcentajes de SiO<sub>2</sub>. La morfología del P3HT fue diferente de las partículas de SiO<sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub>. La sílice y los compósitos muestran incrustaciones esféricas, mientras que el P3HT presenta una superficie lisa.

Las partículas SiO<sub>2</sub> tienden a formar aglomeraciones y formar grandes terrones, los cuales actúan como agentes nucleantes durante la polimerización del P3HT. La micrografía FE-SEM de SiO<sub>2</sub> (Fig. 44 b) revela este comportamiento, mostrando que las partículas presentan forma esférica con tamaño irregular. Observaciones similares han sido reportadas (Biswas, Jeelani, & Rangari, 2017). Por su parte, los compósitos presentan superficies lisas con incrustaciones esféricas, las cuales se hacen más visibles a medida que aumenta el contenido de partículas de 1 a 20%. Claramente se observa que las partículas de SiO<sub>2</sub> son recubiertas por el polímero P3HT.

Las micrografías revelan que dependiendo del porcentaje de partículas que contenga el compósito es la interacción polímero-partícula que puede ocurrir. En

las muestras donde la cantidad de SiO<sub>2</sub> es menor (1, 3 y 5%), las partículas de SiO<sub>2</sub> son embebidas dentro de la matriz polimérica y la región principal está formada con cadenas poliméricas que revisten las partículas de SiO<sub>2</sub> al azar (Keum, y otros, 2012) (Fig. 44 c, d y e). Por otro lado, las muestras donde la cantidad de SiO<sub>2</sub> es mayor (10 y 20%), gran parte del monómero es adsorbido en la superficie de las partículas de SiO<sub>2</sub> y sus clusters, formando una mezcla de material núcleo-coraza en el cual el polímero recubre al SiO<sub>2</sub> como coraza (Fig. 44 f y g) (Chen, Zhu, Wang, Feng, & Yan, 2019) (Zhang, y otros, 2019), originándose una fuerte interacción entre el P3HT y SiO<sub>2</sub>.

Se observó una mejor integración del SiO<sub>2</sub> en P3HT a menor concentración que fue de 1%, razón por la cual se tiene un mayor impedimento del crecimiento de las cadenas poliméricas, lo que se vio reflejado en los espectros TGA.

La espectrometría de rayos X de energía dispersiva hecha en los compósitos (Fig. 45) revela la presencia de C, S, Si y O en la región de mapeo, indicando la presencia de ambos materiales que conforman el compósito. La razón atómica de los elementos principales (Azufre/Silicio (S/Si), Azufre/Oxígeno (S/O)) presentes en los compósitos se muestra en la tabla 12. La razón S/Si y S/O como es de esperarse tiende a disminuir al incrementar el contenido de SiO<sub>2</sub> en los compósitos, lo cual corrobora la incorporación de la sílice en P3HT.

Tabla 12. Razón atómica de elementos presentes en los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> in-situ.

% SiO <sub>2</sub>	S/Si	S/O
1	643	4.20
3	29.44	5.25
5	23.18	0.76
10	2.81	0.98
20	1.75	0.938

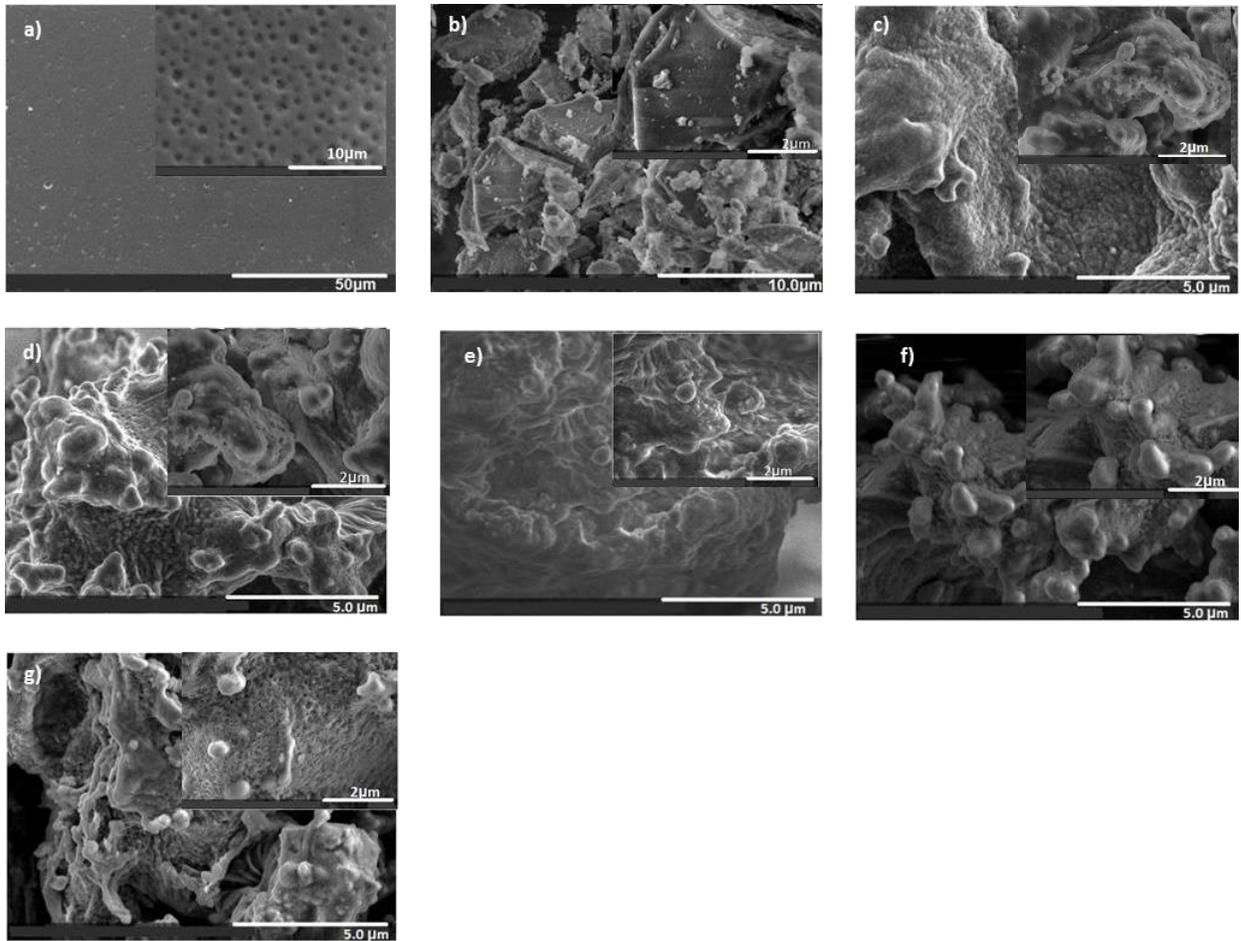


Figura 44. . Micrografías FE-SEM: a) P3HT; b) SiO<sub>2</sub>; compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> con c) 1%; d) 3%; e) 5%; f) 10% y g) 20% SiO<sub>2</sub> sintetizados in-situ.

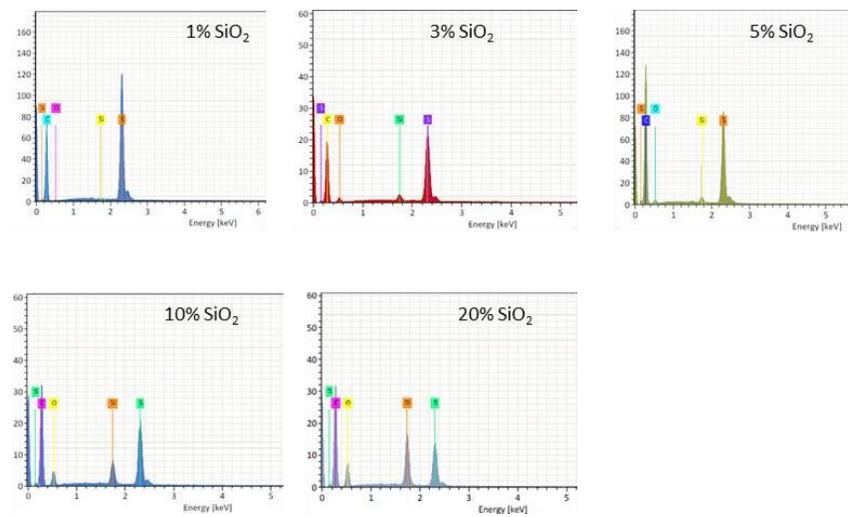


Figura 45. Análisis cuantitativo de elementos en compósitos In-situ P3HT/SiO<sub>2</sub>.

## 4.4 Compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> obtenidos por método de mezcla.

Con el propósito de conocer el comportamiento que tienen las partículas de SiO<sub>2</sub> y el P3HT cuando se combinan a través de un solvente, se realizaron compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> mediante el método de mezclado, usando concentraciones de 1, 3, 5, 10, 20, 25, 50, 75 y 95% en peso de SiO<sub>2</sub>. Los resultados se presentan a continuación.

### 4.4.1 Análisis FTIR

La figura 46 presenta los espectros FTIR de P3HT, SiO<sub>2</sub> y sus compósitos, las señales que muestran los compósitos son similares a las descritas en los compósitos obtenidos por síntesis in-situ, dichas señales son las correspondientes a los materiales individuales (P3HT y SiO<sub>2</sub>). La interacción que se genera entre los elementos presentes en el material compuesto es nuevamente física, ya que no hay generación de nuevas bandas. En estos compósitos existe una clara presencia de las señales características del SiO<sub>2</sub> (vibraciones de enlaces Si-O-Si y Si-O) a partir de 5% de SiO<sub>2</sub>. La señal en 1044 cm<sup>-1</sup> sufre un desplazamiento a mayor número de onda al disminuir la concentración de SiO<sub>2</sub> en el compósito. Para concentraciones de 1 a 25%, la señal en 1044 cm<sup>-1</sup> es desplazada a mayor número de onda, pero para concentraciones mayores a estas (50, 75 y 95%), la señal aparece en la posición original del SiO<sub>2</sub> puro. Lo anterior es evidencia de la interacción entre el P3HT y el SiO<sub>2</sub>, logrando una mayor interacción a concentraciones menores de SiO<sub>2</sub> en P3HT. Por otro lado, la señal a 801 cm<sup>-1</sup> correspondiente al SiO<sub>2</sub> se aprecia como un hombro en los compósitos, debido a que se traslapa con la señal de 820 cm<sup>-1</sup> del P3HT.

Como es de esperarse, la intensidad de las señales características del P3HT que muestran los compósitos disminuye al incrementar el contenido de partículas de

SiO<sub>2</sub>, siendo visibles hasta una concentración de 75% SiO<sub>2</sub>, después de esta concentración, las señales son prácticamente nulas.

Para conocer el efecto que tiene las partículas en la longitud de conjugación del polímero, se calculó la relación de intensidad de las señales simétricas y asimétricas del enlace C=C, los resultados se muestran en la tabla 13. La longitud de conjugación decrece con el contenido de SiO<sub>2</sub> en P3HT. A excepción del compuesto con 5% SiO<sub>2</sub>, la longitud de conjugación es superior a 3, sin embargo, la tendencia no es clara con la concentración de SiO<sub>2</sub>.

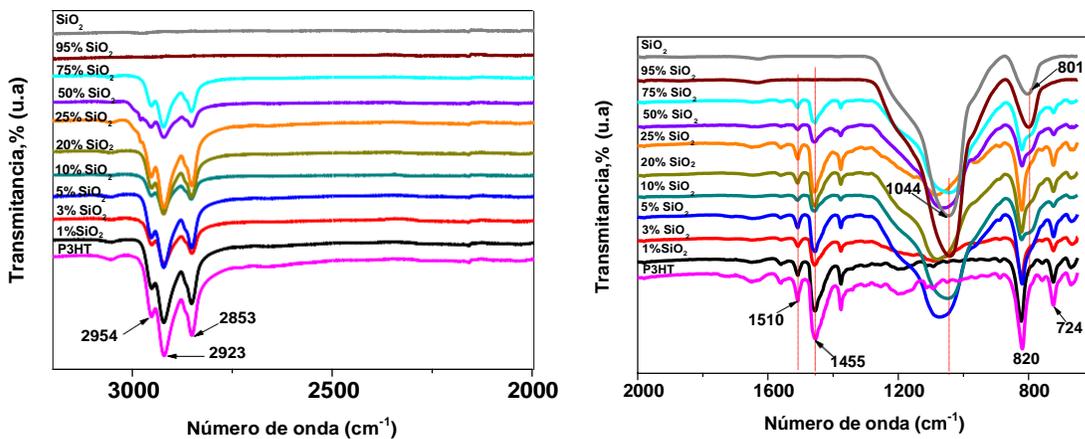


Figura 46. Espectro FTIR P3HT, SiO<sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> por método de mezcla.

Tabla 13. Relación de intensidad del enlace C=C para compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> en mezcla.

% SiO <sub>2</sub>	$I = I_{sim} / I_{asm}$
0	2.29
1	3.3
3	3.28
5	2.8
10	3.23
20	3.29
25	3.12
50	3.4
75	3.04
95	---

#### 4.4.2 Análisis UV-Visible

Al igual que los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> in-situ, los compósitos obtenidos por mezcla presentan absorción UV en el rango de 300-650 nm, debido a la deslocalización electrónica  $\pi$  del anillo de tiofeno. Al igual que los compósitos in-situ, la longitud de máxima absorción también incrementa en estas muestras pasando de 500 nm (P3HT puro) a 505 nm, sin embargo, el desplazamiento obtenido con este método de síntesis es menor comparado con los de in-situ, lo cual indica que la interacción física entre los elementos es menor. A diferencia de los compósitos in-situ, los compósitos en mezcla presentan solo un hombro en 600 nm adicional a la banda de absorción, mostrando que las muestras obtenidas por mezcla poseen menor ordenamiento de las cadenas poliméricas que las obtenidas por in-situ.

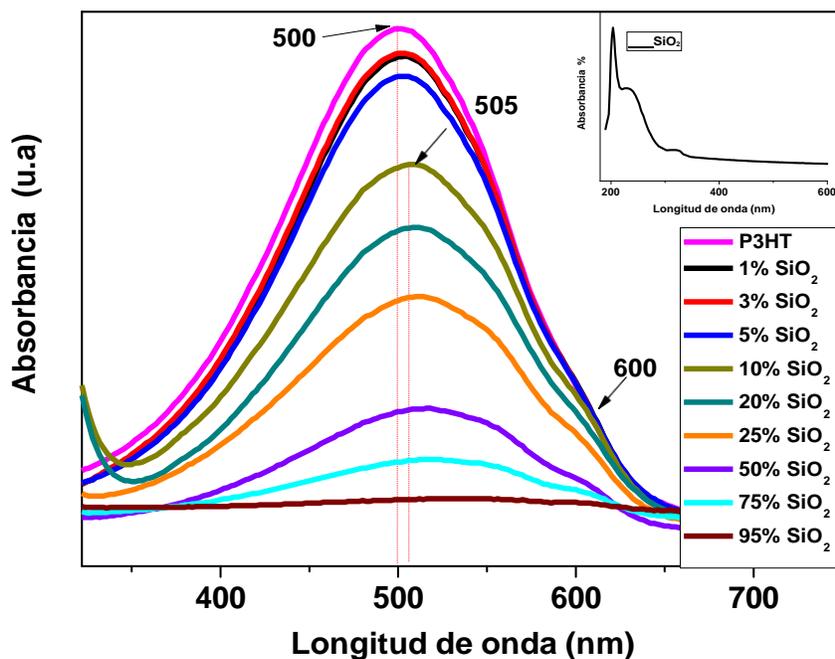
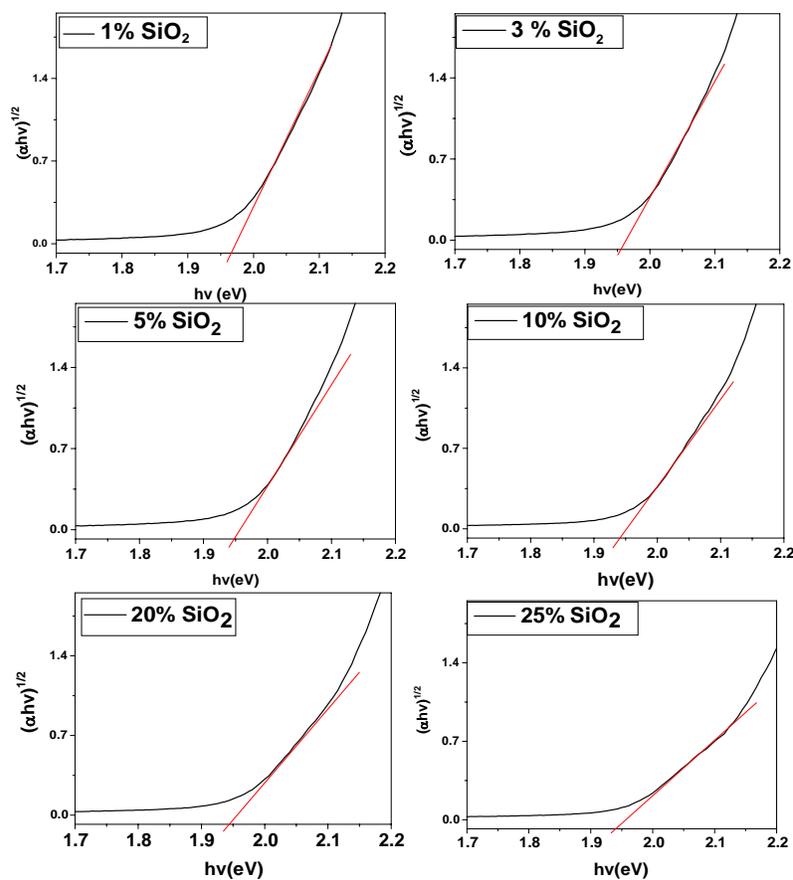


Figura 47. Espectro UV-Vis P3HT y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> obtenidos por mezcla.

Aplicando nuevamente el método de Tauc (Tauc, Grigorovici, & Vancu, 1996) fue posible calcular el gap de energía. El gap energético de los compósitos con 1 y 3% SiO<sub>2</sub> fue de 1.95 eV (Fig. 48). Para las muestras que poseen 5, 10, 20 y 25% SiO<sub>2</sub>

el gap resultante fue de 1.94 eV. Cuando el contenido de partículas en los compósitos es elevado, el gap también incrementa a 1.98 eV (50 y 75% SiO<sub>2</sub>). Dado que la absorbancia es escasa para el compósito con 95% SiO<sub>2</sub>, el gap de energía no fue posible de calcular con precisión. En estos compósitos (P3HT/SiO<sub>2</sub> en mezcla) al igual que en los anteriores (in-situ) al adicionar las partículas de SiO<sub>2</sub> el gap disminuye con respecto al P3HT puro (1.97eV), sin embargo, cuando la concentración de partículas es igual y/o mayor al 50% el gap incrementa con respecto al P3HT.



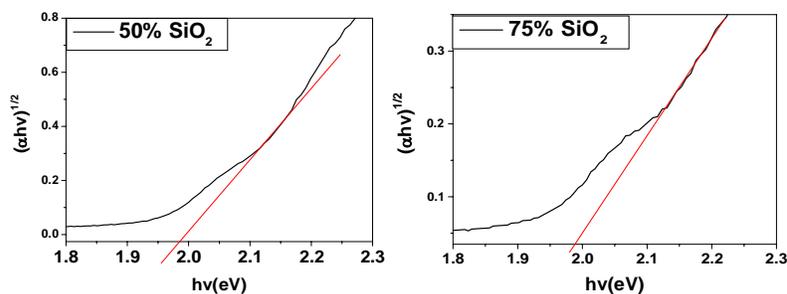


Figura 48. Mediciones de gap de energía para compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> mezcla.

La respuesta en UV-Vis de las películas dopadas con FeCl<sub>3</sub> con diferente contenido de SiO<sub>2</sub> se presentan en la figura 49. Las muestras con 1, 3 y 5% SiO<sub>2</sub> muestran una banda bipolarónica entre 600 y 800 nm, la señal se ve con menor intensidad que la observada en las muestras in-situ. Así mismo se observa el inicio de la segunda banda bipolarónica a partir de una longitud de onda de 850 nm que se extiende a mayores longitudes de onda. Cuando la concentración aumenta a 10, 20 y 25%, la primera banda bipolarónica desaparece, observando solo la segunda banda bipolarónica por arriba de los 800 nm, en este caso, el resultado fue similar al obtenido en los compósitos in-situ. Sin embargo, los compósitos cuya concentración de partículas de sílice es igual y/o mayor al del polímero, la señal que revela la presencia de bipolarones se hace tenue y en algunos casos desaparece (75 y 95%).

Estos resultados revelan que las partículas de sílice afectan el proceso de dopaje, disminuyendo el grado de dopaje que puede adquirir el P3HT puro a concentraciones bajas de sílice.

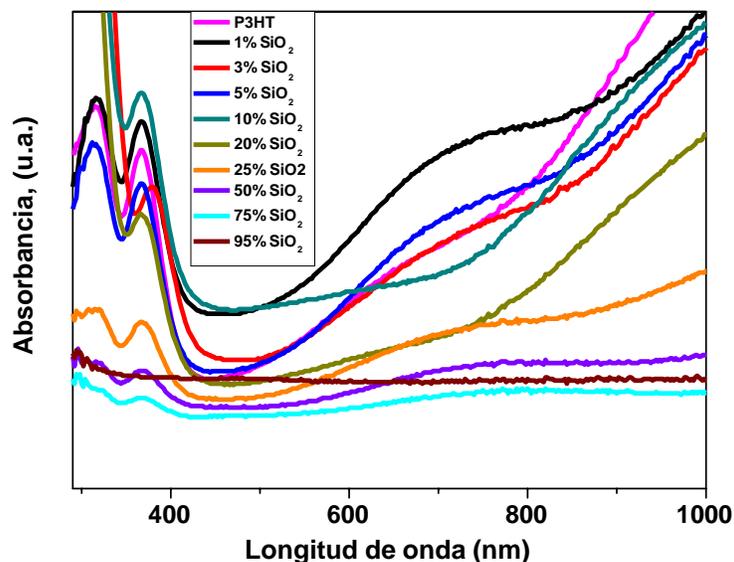


Figura 49. Espectro UV-Vis de P3HT y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> por mezcla dopado con FeCl<sub>3</sub>.

#### 4.4.3 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X de los compósitos obtenidos por mezcla se presenta en la figura 50. Al igual que en los compósitos in-situ, la regioregularidad (y con ello la cristalinidad) del P3HT se ve mejorada con la incorporación de SiO<sub>2</sub>, ya que el espectro de rayos X presenta picos característicos del P3HT cristalino ortorrómbico en  $2\theta = 5.5, 10$  y  $23^\circ$ . Además de estas señales, las muestra con 3 % SiO<sub>2</sub> presenta un pico adicional en  $16.2^\circ$ , que también corresponde al P3HT en fase ortorrómbica. La muestra con 5 % SiO<sub>2</sub> presenta un pico de difracción a  $17.5^\circ$ .

Hasta concentraciones con 25% de SiO<sub>2</sub>, las señales de difracción del P3HT ortorrómbico son nítidas, indicando que la región amorfa del P3HT se reduce, lo cual implica que las muestras tengan un mejor orden en el arreglo de las cadenas de P3HT. Para concentraciones mayores, los picos de difracción correspondientes al P3HT tienden a desaparecer, mostrando únicamente la difracción correspondiente a SiO<sub>2</sub>. Esto puede ser explicado asumiendo que el P3HT se

encuentra alrededor de las partículas de  $\text{SiO}_2$  y al disminuir el contenido de polímero, la cantidad presente en los compósitos es insuficiente para recubrir toda la superficie de las partículas de  $\text{SiO}_2$  provocando que las señales de cristalinidad del polímero se disipen y a dichas concentraciones predomina el espectro del  $\text{SiO}_2$ .

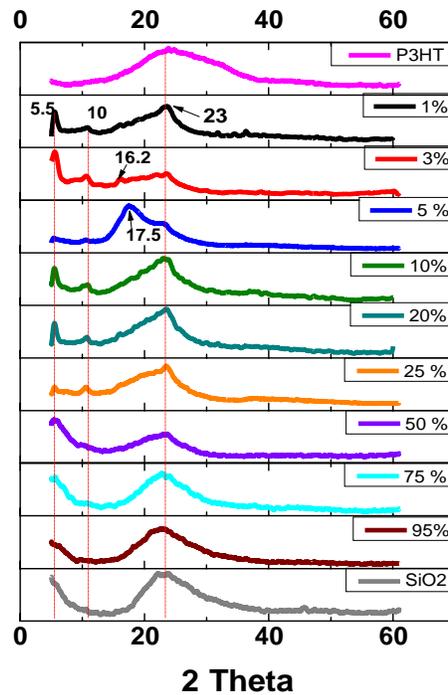


Figura 50. Difracción de rayos X de P3HT,  $\text{SiO}_2$  y compósitos P3HT/ $\text{SiO}_2$  por mezcla con 1, 3, 5, 10, 20, 25, 50, 75 y 95% de  $\text{SiO}_2$ .

#### 4.4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico de los compósitos obtenidos por el método de mezcla con diferentes concentraciones de  $\text{SiO}_2$  (1-95%) revela que, al igual que los polímeros in-situ, las partículas inorgánicas contribuyen a la estabilidad térmica del material. Dado que la tendencia de la curva de degradación de los compósitos P3HT/ $\text{SiO}_2$  es similar con la de P3HT, la degradación de los compósitos se debe principalmente a la descomposición del P3HT.

A excepción de las concentraciones con 75% y 95%, todos los compósitos presentan un solo paso de degradación y se observa en todos los compósitos un incremento en la masa residual y en la temperatura de degradación con respecto al P3HT (Fig. 51). En la figura 51 b se puede observar que la temperatura de máxima degradación del P3HT va incrementando conforme aumenta el contenido de SiO<sub>2</sub>, esta tendencia se mantiene en los compósitos cuya concentración es menor y/o igual al 50% de partículas inorgánicas. El porcentaje de masa en 500°C y la temperatura de degradación del 10% de la masa total se muestran en la tabla 14. El resultado revela que la pérdida de masa en 500°C es menor y la temperatura de degradación es mayor en los compósitos con mayor contenido de SiO<sub>2</sub>.

Cuando el contenido de partículas aumenta (75 y 95%), el comportamiento térmico cambia, observando dos procesos de degradación. En comparación con la temperatura de descomposición máxima observada en P3HT, en el primer proceso de degradación la temperatura de máxima degradación disminuye (460°C en 75% y 452° para 95%), mientras que en el segundo aumenta (543° para 75% y 535°C para 95%). En estos compósitos pueden ocurrir fenómenos que propician que las cadenas de P3HT se degraden en dos procesos. Las partículas inorgánicas pueden actuar de dos formas, por un lado, se tendrán aglomerados de sílice (de mayor tamaño) entre las cadenas poliméricas, lo que provocaría una menor interacción entre cadenas poliméricas P3HT y como consecuencia la degradación del P3HT ocurre a menor temperatura. Por otro lado, otras partículas de sílice pueden encapsular al polímero presente, permitiendo que la degradación se origine a temperaturas mayores.

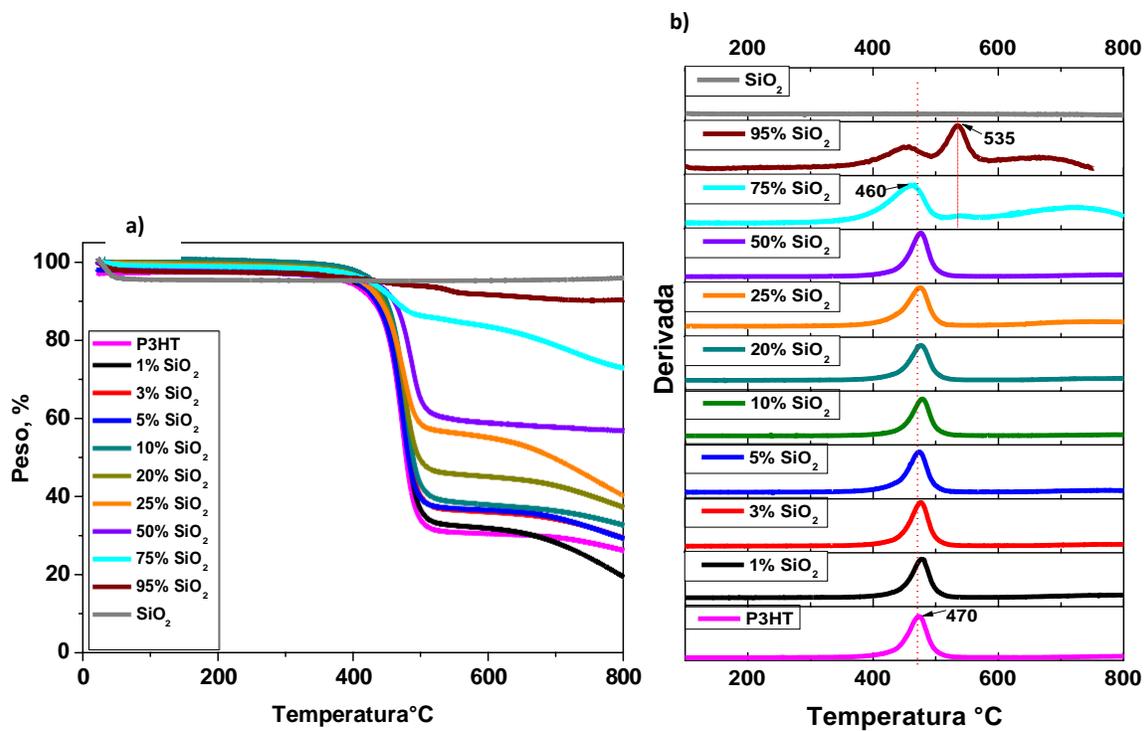


Figura 51. Termograma de P3HT, SiO<sub>2</sub> y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> obtenidos por mezcla, a) Pérdida de peso, b) Derivada

Tabla 14. Masa residual a 500°C y Tem. de pérdida del 10% de peso.

% SiO <sub>2</sub>	%masa residual en 500°C	Tem (°C) pérdida del 10%	Tem (°C) max Degradación
0	34	429	473
1	36	436	476
3	40	444	476
5	40	433	474
10	42	449	478
20	49	443	477
25	58	440	475
50	64	459	476
75	86	462	460   543   726
95	93	675	452   535   670

#### 4.4.5 Voltametría cíclica.

La figura 52 muestra el voltamperograma de los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> obtenidos por mezcla. La figura 52 a) presenta el primer ciclo de los compósitos, mientras que la figura b) muestran la actividad electroquímica durante 5 ciclos.

Polímeros conductores (PC) como el P3HT son capaces de interactuar con el electrolito mediante reacciones redox, almacenando energía mediante un mecanismo similar a la capacitancia, el cual por similitud se le denomina mecanismo de pseudo-capacitancia [ (Zhou, Li, Liu, Zhu, Wu, & Ree., 2018) ; (Gumfekar, 2018) ]. La pseudo-capacitancia en PC es la electroquímica de almacenamiento energético originada por mecanismos faradaicos, dopaje y desdopaje de la cadena polimérica, con transferencia de carga y ninguna reacción química entre el electrolito (TBAPF<sub>6</sub>) y el electrodo (P3HT) debido a la adsorción reversible de un ión desolvatado. (Scrosati, 1997)

Las muestras exhiben una onda cuasi-reversible con picos de oxidación y reducción. El desarrollo pseudo-capacitivo, es decir los picos REDOX y la capacitancia, van perdiendo nitidez al incrementar la concentración de partículas (75 y 95%), por ello se puede decir que la actividad electroquímica es debido al P3HT. Los voltamogramas de los compósitos con 1, 3 y 5 de SiO<sub>2</sub> presentan dos picos de oxidación (0.36 y 0.62 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) para 1%; 0.19 y 0.63V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) para 3%; 0.24 y 0.62V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) para 5%; y uno de reducción a 0.49 V. Los gráficos de los compósitos con 10 y 20% de SiO<sub>2</sub> despliegan tres picos de oxidación (0.23, 0.45 y 0.62 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) para 10% SiO<sub>2</sub>; 0.22, 0.45 y 0.64 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) para 20% SiO<sub>2</sub>) y uno de reducción (0.49V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)), los últimos dos picos de oxidación se traslapan, probablemente las cadenas poliméricas formadas con monómeros que interactúan con el SiO<sub>2</sub> se oxidan a menor potencial que las cadenas de P3HT. Adicionalmente, dichas muestras muestran un ligero pico en 0.99 y 0.98 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) en el primer ciclo, respectivamente, que probablemente se deba a la formación de radicales que se consumen en los ciclos subsiguientes. Por su parte los compósitos con 25, 50 y 75 % de SiO<sub>2</sub> presentaron un pico de

oxidación en 0.62V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) más amplio, extendiéndose a mayores potenciales, esto indica que se requiere un mayor potencial para poder oxidar algunas de las cadenas de P3HT, probablemente como se comentó anteriormente algunas de las cadenas P3HT al haber una mayor concentración de sílice pueden quedar encapsuladas dentro del SiO<sub>2</sub> aglomerado, costando más trabajo oxidarlas.

Este resultado puede indicar que las concentraciones con 10 y 20% SiO<sub>2</sub> son óptimas para generar una mejor interacción entre el polímero y las partículas inorgánicas, es decir, a estas concentraciones el polímero es suficiente para recubrir la mayor parte de la superficie de SiO<sub>2</sub> con un adecuado orden en las cadenas poliméricas.

En comparación con los compósitos in-situ, los de mezcla muestran una menor interacción entre los componentes, debido a que los voltamogramas de los compósitos obtenidos in-situ son mayormente ampliados en comparación al voltamograma de P3HT.

En este caso, en general los compósitos en mezcla muestran menor capacidad de almacenamiento de carga que el P3HT, disminuyendo drásticamente al incrementar el contenido de SiO<sub>2</sub>. La estabilidad electroquímica también se ve afectada con la adición de SiO<sub>2</sub>, observando menor estabilidad en los compósitos con mayor contenido de partículas durante los ciclos subsiguientes al primero (Fig. 52 b). La relación  $Q_{\text{oxi}}/Q_{\text{red}}$  aumenta con la adición de SiO<sub>2</sub>, indicando que la reversibilidad electroquímica del P3HT en los compósitos disminuye. (Tabla 15)

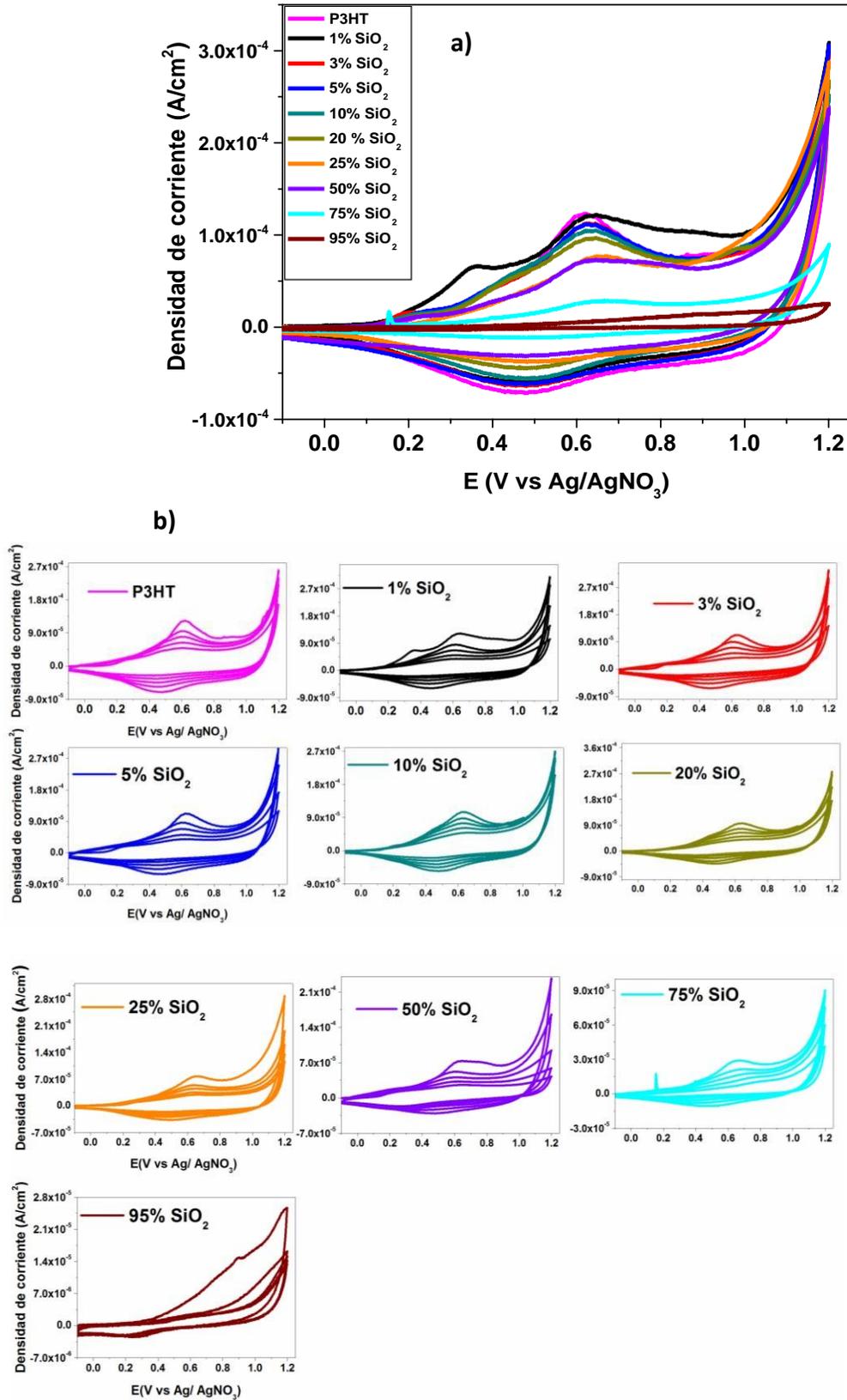


Figura 52. Voltamograma cíclico. a) Primer ciclo; b) 5 ciclos de P3HT y compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> por mezcla.

Tabla 15. Densidad de carga (Q) y picos REDOX de compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> obtenidos por mezcla.

% SiO <sub>2</sub>	Q <sub>oxi</sub>	Q <sub>red</sub>	Q <sub>oxi</sub> / Q <sub>red</sub>	Picos (V)			
	(mC/cm <sup>2</sup> )	(mC/cm <sup>2</sup> )		Oxidación			Reducción
				1 <sup>er</sup>	2 <sup>do</sup>	3 <sup>er</sup>	
0	3.6	2.30	1.56	0.272	0.62	----	0.48
1	5	2	2.5	0.36	0.62	---	0.49
3	4.5	2	2.25	0.19	0.63	----	0.49
5	4.9	2	2.48	0.24	0.62	----	0.49
10	4.5	1.5	3	0.23	0.62	0.99	0.49
20	4.5	1	4.5	0.22	0.64	0.98	0.49
25	4.5	1	4.5	----	0.74	----	----
50	4	1	4	0.22	0.62	----	0.46
75	3	7	4.29	----	0.66	----	0.48
95	0.5	0.05	10	----	0.89	----	0.27

#### 4.4.6 Morfología.

La figura 53 muestra las micrografías obtenidas de FE-SEM de los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> por mezcla con diferentes porcentajes de SiO<sub>2</sub>. La morfología de los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> cambia conforme aumenta el contenido de partículas, presentando mayor superficie lisa para concentraciones bajas (1-5% SiO<sub>2</sub>) y superficie más rugosa para concentraciones mayores. Se observó que el P3HT tiende a recubrir las partículas de SiO<sub>2</sub>

Cuando el porcentaje de  $\text{SiO}_2$  es alto (75 y 95%) se observó una mayor presencia de las partículas de  $\text{SiO}_2$  y una mayor porosidad. Así mismo a estas concentraciones se observó que el P3HT no fue suficiente para cubrir todas las partículas de  $\text{SiO}_2$ , se observaron fragmentos de polímero debajo y/o entre las partículas.

Los compósitos por mezcla presentaron diferente morfología a la obtenida en los compósitos in-situ, ya que en este caso los compósitos no mostraron incrustaciones esféricas. Las partículas tienden a formar aglomerados en los compósitos, dando evidencia que la dispersión es menor en mezcla que en in-situ, esto se debe al método y probablemente al solvente utilizado.

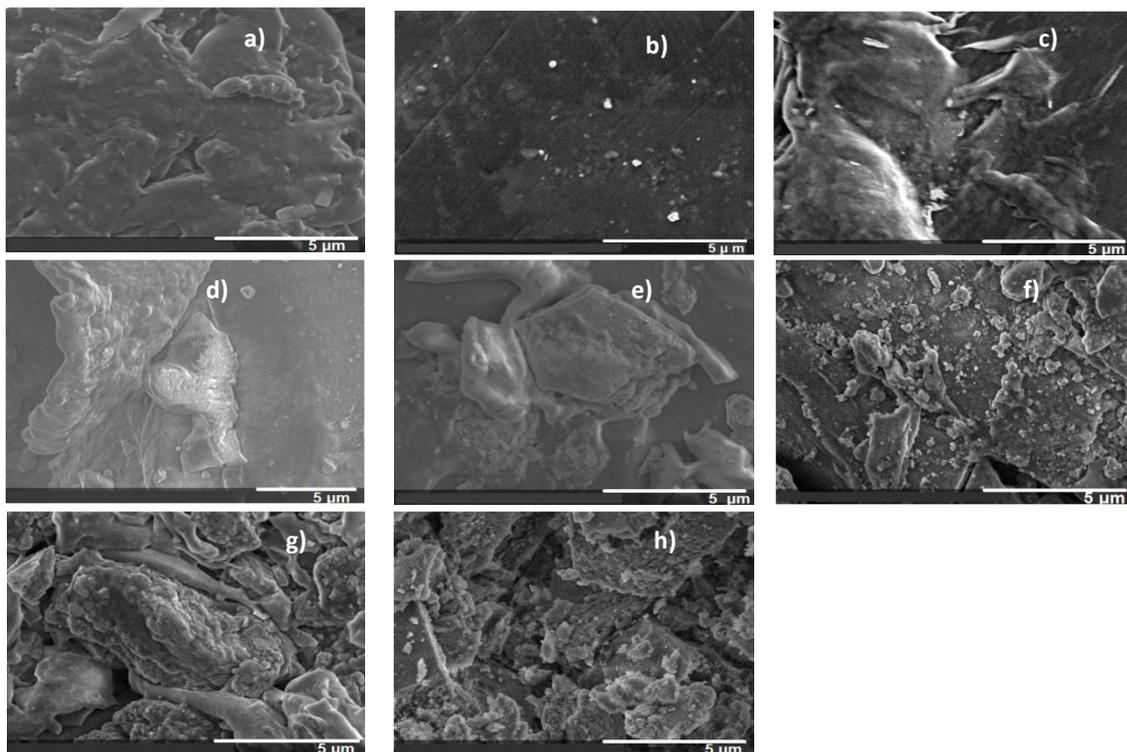


Figura 53. Micrografías FE-SEM: compósitos P3HT/ $\text{SiO}_2$  mezcla con: a) 1; b) 3; c)5; d)10; e)20; f)50; g)75; h)95 %  $\text{SiO}_2$ .

El estudio de una región de mapeo por SEM-EDX de los compósitos revela la presencia de C, S, Si y O, indicando la presencia de ambos materiales que

conforman el compuesto (Fig. 54). Como era de esperarse, la razón atómica S/Si y S/O de los compósitos disminuye al incrementar el contenido de SiO<sub>2</sub> (Tabla 16).

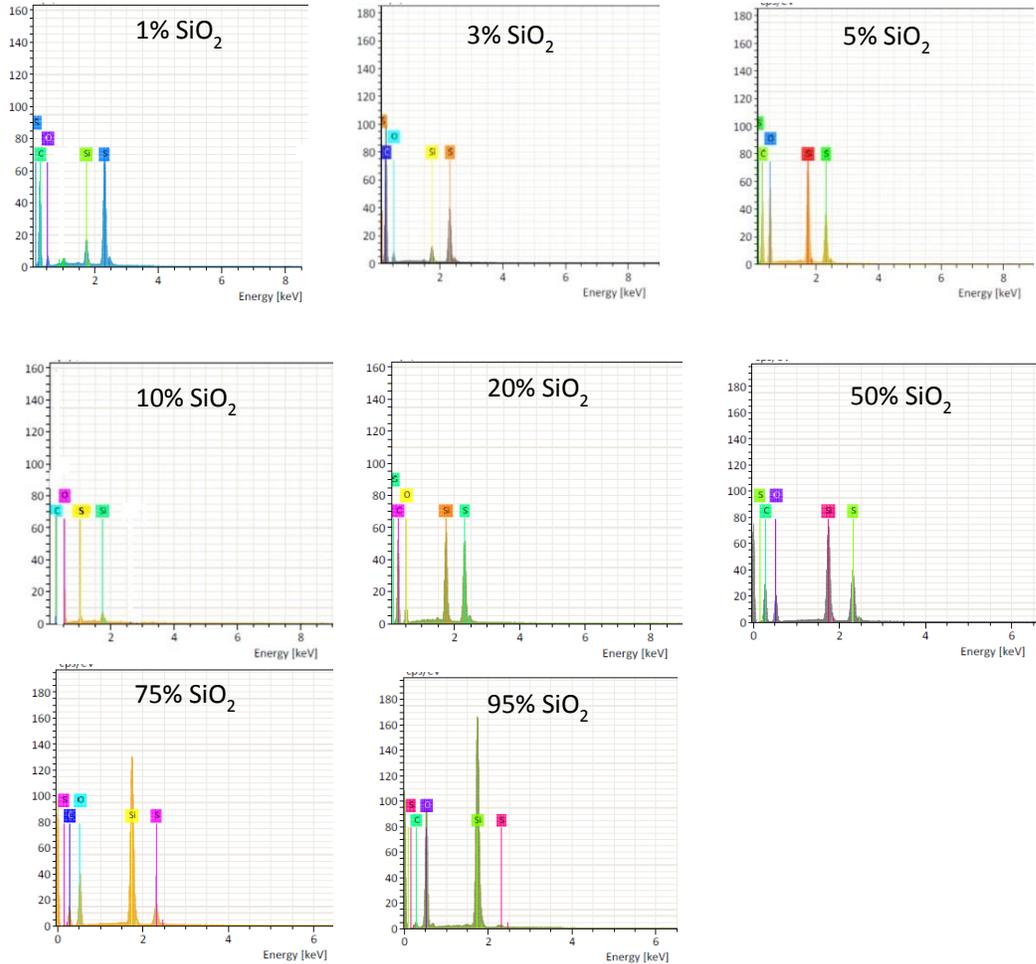


Figura 54. Análisis cuantitativo de elementos en compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> Mezcla

Tabla 16. Razón atómica de elementos presentes en los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> Mezcla.

% SiO <sub>2</sub>	S/Si	S/O
1	5.12	1.007
3	4.024	1.598
5	0.764	0.115
10	0.27	0.0052
20	1.18	0.4
50	0.63	0.23
75	0.19	0.08
95	0.049	0.0039

#### 4.5. Propuesta de Posibles Aplicaciones.

En esta sección se hablará de las posibles aplicaciones que los compósitos P3HT/NCC y P3HT/SiO<sub>2</sub> pueden tener con base a los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica y a la literatura.

Los compósitos poliméricos biodegradables son producidos mediante la mezcla de un polímero natural y un polímero sintético, usando los métodos de mezcla e in-situ para su obtención por ser los métodos más eficientes y económicamente rentables (Rogovina, Aleksanyan, Prut, & Gorenberg., 2013). Ante ello, los compósitos P3HT/NCC obtenidos en este trabajo pueden ser considerados biodegradables, además de esto, la NCC posee propiedades físicas, ópticas y mecánicas necesarias para fabricar dispositivos de energía de alto rendimiento (Du, Zhang, Liu, & Deng., 2017). Además de las propiedades eléctricas semiconductoras y ópticas que posee el P3HT, también es un candidato interesante para una gama de aplicaciones médicas debido a la facilidad con la que se pueden controlar las propiedades de la superficie como la humectabilidad y compatibilidad con las células vivas (Scarpa, Idzko, Götz, & Thalhammer, 2010).

Por lo mencionado anteriormente y con base en las propiedades que presentaron los compósitos P3HT/NCC sintetizados en este trabajo las posibles aplicaciones que pueden tener se mencionan a continuación:

El P3HT mostró actividad electroquímica y electrocrómica después de ser mezclado con la NCC. Así mismo, la presencia de NCC en P3HT benefició el ordenamiento de las cadenas poliméricas decreciendo el gap de energía. En base a lo anterior, los compósitos P3HT/NCC pueden ser utilizados en dispositivos electrónicos, para la fabricación de dispositivos de almacenamiento energético y dispositivos electrocrómicos, esto permitiría que el costo de fabricación de estos dispositivos se reduzca.

Dado que la celulosa es un polímero biocompatible y el P3HT puede ser compatible con algunas células vivas, los compósitos P3HT/NCC pueden ser explorados para aplicaciones biomédicas en sistemas de liberación de fármacos, construcción de bio-sensores e inmovilizadores de enzimas. [ (Kwon, Jeong, Lee, Kim, & Jung, 2012) (Uygun, Yavuz, Sen, & Omastová, 2009) (Hong, Kwon, & Jang, 2009) (Scarpa, Idzko, Götz, & Thalhammer, 2010)]

Los compósitos polímero/SiO<sub>2</sub> han sido estudiados debido al bajo costo de obtención y su alta área superficial, en este trabajo, las partículas de SiO<sub>2</sub> fueron obtenidas de un desecho natural, lo cual hace que el costo de obtención se reduzca aún más. Los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> sintetizados en este estudio, poseen respuesta electroquímica y buena estabilidad térmica, lo cual permite el uso como recubrimiento anticorrosivo.

Los resultados de rayos X indicaron que la adición de sílice favorece la cristalización del P3HT, lo que a su vez podría mejorar la conductividad y la conversión de luz a electricidad en celdas solares, este resultado es congruente con la simulación dinámica realizada por Garg (Garg & Padmanabhan., 2016). Por otro lado, para aumentar la eficiencia de las celdas solares orgánicas se han introducido partículas metálicas, sin embargo, el contacto directo de las partículas metálicas con las moléculas orgánicas donantes y/oceptoras de electrones causa otro problema ya que estas pueden actuar como un centro de extinción de excitones foto-inducidos, esta pérdida de electrones y el contacto directo con el cátodo metálico reducen el voltaje de circuito abierto. Para prevenir que el excitón se apague en la superficie de la partícula metálica, recientemente se ha introducido una capa de sílice aislado en la superficie de las partículas metálicas (Lee, Lim, Lee, & Hong., 2010). Por lo mencionado anteriormente, el compósito P3HT/SiO<sub>2</sub> puede ser un material útil para prevenir la extinción del excitón en las celdas orgánicas que utilicen partículas metálicas.

Se ha encontrado que los polímeros conductores pueden ser aplicados como material absorbente de microondas (Olmedo, Hourquehie, & Jousse., 1993), así mismo se sabe que las partículas inorgánicas de SiO<sub>2</sub> tienen una eficiencia

aceptable en este campo cuando son recubiertas por átomos de C, N o Cl (Green, y otros, 2018), ante ello, los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> sintetizados en este trabajo pueden ser explorados como material absorbente de microondas.

El P3HT es un polímero hidrofóbico con la posibilidad de ser reciclado, además conservan el proceso de protonación o des-protonación en soluciones ácidas o alcalinas que da como resultado el cambio de carga superficial, seguido del dopado o des-dopado de contra-iones. Estas propiedades permiten que el P3HT pueda ser candidato como adsorbente para la purificación de aguas residuales de metales pesados (Chen, Zhu, Wang, Feng, & Yan., 2019). Aunado a esto, las partículas de sílice poseen una extraordinaria capacidad de adsorción, por lo tanto, los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> pueden ser implementados como membranas adsorbentes de iones metálicos para tratar aguas residuales.

Las partículas de SiO<sub>2</sub> pueden ser utilizadas para depósitos de fármacos, por su parte, el P3HT ha sido explorado en bombas de iones electrónicos orgánicos (OEIP) para liberación controlada de fármacos en sistemas biológicos (Liu, y otros, 2017), ante ello, los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> pueden tener grandes expectativas en el campo de liberación de fármacos controlados e inmovilización de biomoléculas.

La incorporación de partículas de SiO<sub>2</sub> al P3HT provocó a ciertas concentraciones un mayor almacenamiento de carga, lo cual haría a los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> posibles candidatos para aplicación en capacitores.

# Capítulo 5.

---

## Conclusiones

Compósitos de P3HT/NCC y P3HT/SiO<sub>2</sub> fueron exitosamente obtenidos a partir de partículas naturales a diferentes concentraciones, desde 1% hasta 95% de SiO<sub>2</sub> para el caso de P3HT/SiO<sub>2</sub> y de 25% a 95% de NCC para P3HT/NCC,

La NCC fue obtenida del papel filtro mediante hidrólisis ácida, por su parte las partículas de SiO<sub>2</sub> se obtuvieron de dos fuentes, la cascarilla de arroz y del alpiste usando tratamiento químico y térmico. La sílice obtenida del arroz fue la que se utilizó para los compósitos del presente trabajo.

Los compósitos se obtuvieron por dos métodos diferentes: polimerización oxidativa (in-situ) y por mezcla usando un solvente común (ex-situ). En ambos procesos, las propiedades originales de NCC y SiO<sub>2</sub> no se vieron alteradas, lo cual es benéfico para el material resultante.

Los compósitos P3HT/NCC (in-situ y ex-situ) mostraron estabilidad térmica intermedia entre el P3HT y la NCC, lo cual indica un beneficio térmico para la NCC pura ya que retarda su degradación.

La incorporación de NCC ó SiO<sub>2</sub> en el P3HT benefició el ordenamiento de las cadenas poliméricas y como consecuencia su cristalinidad, y así mismo decreció el band gap.

Los compósitos (P3HT/NCC in-situ y ex-situ) mostraron cambios de color significativos (del rojo al vino, negro, y azul) a diferentes potenciales eléctricos. La coloración de las películas disminuyó al incrementar el porcentaje de NCC. Los compósitos con mayor contenido de NCC exhibieron menor estabilidad electroquímica y menor cantidad de carga almacenada en comparación con el P3HT puro.

Se determinó que la interacción entre los elementos que forman los compósitos P3HT/NCC y P3HT/SiO<sub>2</sub> resultó ser física.

En los compósitos obtenidos por ambos métodos se observó una distribución heterogénea de la NCC en forma de islas sobre la superficie del P3HT, la NCC fue recubierta por el polímero P3HT. Sin embargo, al comparar ambos métodos se aprecia que con el método in-situ existe una mejor distribución de la celulosa en el P3HT.

La polidispersidad de los compósitos P3HT/NCC in-situ disminuyó con respecto al P3HT puro.

Se determinó que el proceso in-situ en la síntesis de los compósitos P3HT/NCC produjo una mejor interacción e integración de NCC en P3HT, una mayor temperatura de degradación de ambos polímeros en el compósito, y como consecuencia una mayor estabilidad térmica.

Se propusieron dos posibilidades de interacción entre la NCC y el P3HT: entre el grupo hidroxilo de la NCC y los electrones del azufre en el P3HT, o bien, entre el grupo hidroxilo y los electrones de las dobles ligaduras presentes en el anillo de tiofeno. Así mismo se propone la interacción de la sílice con los electrones desapareados del azufre o con los electrones de las dobles ligaduras del anillo de tiofeno.

Se determinó que los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> con mayor concentración de SiO<sub>2</sub> tienden a doparse con mayor facilidad

Se determinó que las partículas amorfas de SiO<sub>2</sub> no afectan la cristalización del P3HT, por el contrario, contribuye a mejorar la cristalinidad.

El análisis termogravimétrico de los compósitos demostró alta estabilidad térmica con una considerable reducción de pérdida de peso al incrementar el porcentaje de SiO<sub>2</sub>.

El análisis FE-SEM mostró una red conductora de P3HT con incrustaciones esféricas de SiO<sub>2</sub>, observando que a concentraciones bajas de SiO<sub>2</sub> el polímero recubre la superficie esférica y demostrando que la sílice debilita la conectividad entre las cadenas conductoras del P3HT a concentraciones mayores al 20%.

Las películas de P3HT/SiO<sub>2</sub> presentaron propiedades electrocrómicas, mostrando cambios de color de rojo-vino-negro-azul al aplicar diferentes potenciales eléctricos. La estabilidad electroquímica y la actividad REDOX disminuyeron al incrementar el contenido de SiO<sub>2</sub>. La carga almacenada también disminuye al disminuir el contenido de P3HT.

El proceso in-situ de los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> resultó ser más favorable ya que la distribución de las partículas sobre las cadenas del polímero fue más homogénea y el recubrimiento superficial de las partículas por el polímero resulta ser mejor, así mismo se observó que la polimerización puede llevarse a cabo de manera exitosa hasta una concentración de 20% de SiO<sub>2</sub>.

Los compósitos P3HT/SiO<sub>2</sub> preparados mostraron propiedades ópticas y electroquímicas, lo cual los hacen útiles para ser usados en diversas aplicaciones como baterías, sensores, actuadores, protección contra la corrosión, dispositivos electro-óptico y electro-crómico y celdas solares.

Adicionalmente a las propiedades antes descritas de los compósitos P3HT/NCC, el bajo costo y la facilidad de preparación de estos materiales, pueden hacer de ellos un candidato ideal para un amplio rango de aplicaciones tales como sensores, electrodos flexibles, display ópticos y eléctricos flexibles, dispositivos de liberación de fármacos y almacenamiento de energía.

Los compósitos P3HT/NCC obtenidos son un buen ejemplo de materiales bioecológicos, los cuales ofrecen muchos desafíos con respecto a la caracterización en profundidad de la nanoestructura supra-molecular de celulosa y de politiofeno.

Este trabajo proporciona la síntesis de nuevos compósitos, usando un polímero conductor hidrofóbico e incorporando partículas baratas, no conductoras, biodegradable (en el caso de NCC) y de fácil obtención de fuentes renovables; promoviendo así el uso de recursos naturales para la elaboración de nuevos materiales poliméricos.

# Apendice.

## Obtención de $\text{SiO}_2$ usando cascarilla de alpiste.

En este apartado se presenta el procedimiento usado para obtener  $\text{SiO}_2$  a partir de la cascarilla de alpiste.

La semilla de alpiste fue adquirida de forma comercial de la marca San Lazaro (origen México) (Fig. 55 a). Para separar la cascarilla de alpiste de la semilla se utilizó pericos australianos (Fig. 55 b)

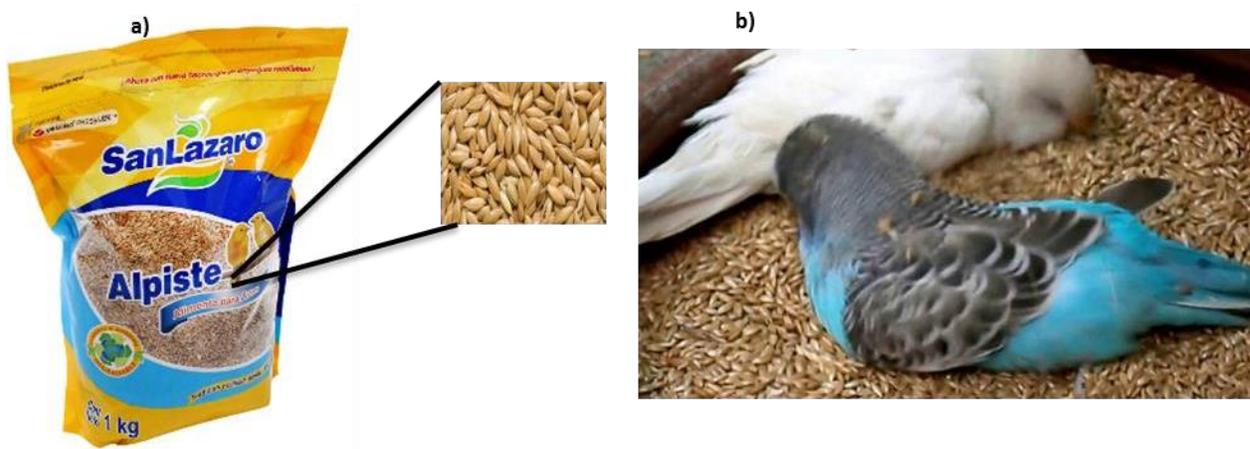


Figura 55. a) Alpiste comercial; b) Pericos comiendo alpiste.

Una vez que los pericos dejan la pura cascarilla del alpiste, se prosiguió a lavar con abundante agua de grifo (Fig. 56 a) para eliminar componentes orgánicos, trazas de polvo y otros contaminantes. Posteriormente, la cascarilla lavada se secó a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un horno por 24 h. (Fig. 56 b).



Figura 56. Lavado de cascarilla de alpiste a); cascarilla seca b).

En una mufla se calcinaron 10 g de cascarilla a 800 °C por 3 h (Fig. 57 a). Para esto, la mufla se calentó de forma gradual hasta los 800 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, la cascarilla se introdujo en la mufla utilizando una capsula de porcelana. Posteriormente, la cascarilla calcinada se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto obtenido se pesó para determinar el rendimiento de obtención de la sílice el cual fue de 18% (Fig. 57 b)

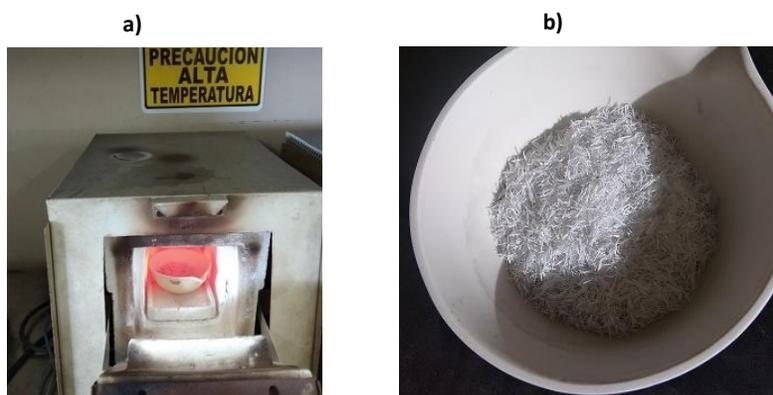


Figura 57. a) Calcinación de la cascarilla; b) Producto obtenido después de la calcinación.

## Bibliografía

- Abba, H. A., Nur, I. Z., & Salit, S. M. (2013). Review of Agro Waste Plastic Composites Production. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 1, 271-279.
- Adrian, P. P., & Gheorghe, B. M. (2010). Manufacturing Process and Applications of Composite. *Fascicle of Management and Technological Engineering*, IX, 3.
- Ahvenainen, P., Kontro, I., & Svedström, K. (2016). Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *cellulose*, 1-13.
- Angulo, J. (1994). *Caracterización fisicoquímica de polímeros*. México D.F.: Limusa S.A de C.V.
- Ariane de França Mescoloto, S. H. (2014). Structural and Thermal Properties of Carboxylic Acid. *Polímeros*, 24(Especial.), 31-35.
- Armelin, E., Iribarren, J., Casanovas, J., & Liesa, F. &. (2004). Polímeros conductores con aplicaciones biomédicas y biotecnológicas. *Química e Indústria*, 51, 13-20.
- Arza, C. R., İlk, S., Demircan, D., & Zhang., B. (2018). New biobased non-ionic hyperbranched polymers as environmentally friendly antibacterial additives for biopolymers. *Green Chemistry*, 20, 1238-1249.
- Ashori, A. (2008). Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresource Technology*, 99, 4661–4667.
- Atkins, P. W., & Jones., L. (2006). *Principios de química : los caminos del descubrimiento*. España: Médica Panamericana.
- Ayrlimis, N., & Ashori., A. (2014). Lignocellulosic fibers and nanocellulose as reinforcing filler in thermoplastic composites. *Eurasian Journal of Forest Science*, 2, 1-6.
- Ayswarya, E., Francis, K. V., Renju, V., & Thachil., E. T. (2012). Rice husk ash – A valuable reinforcement for high density polyethylene. *Materials and Design*, 41, 1-7.
- Ballauff, M. (1989). Chain stiffness polymers - structure, phase behavior and properties. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*, 101, 261.
- Bautista., J. C. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educación química*, 21, 291-299.
- Bhaskar Chandra Kandpal, R. C. (2015). Recent Advances in Green Composites – A Review. *International Journal For Technological Research In Engineering (IJTRE)*, 2, 742-747.

- Bieńkowski, K., Oddou, J.-L., Horner, O., Kulszewicz-Bajer, I., Genoud, F., Suwalski, J., y otros. (2003). Complexation of polyaniline with Lewis acids a Mössbauer spectroscopy study. *NUKLEONIKA*, 48, S3–S7.
- Bismarck, A., Sarikakis, A. B.-Y.-J., & Sarikakis, K. (2006). Green Composites as Panacea? Socio-Economic Aspects of Green Materials. *Environment, Development and Sustainability*, 8, 445-463.
- Biswas, M. C., Jeelani, S., & Rangari, V. (2017). Influence of biobased silica/carbon hybrid nanoparticles on thermal and mechanical properties of biodegradable polymer films. *Composites Communications*, 4, 43–53.
- Bledzki, A., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24, 221-274.
- Boisset, C., Chanzy, H., Henrissat, B., Lamed, R., Shoham, Y., & Bayer, E. A. (1999). Digestion of crystalline cellulose substrates by the *Clostridium thermocellum* cellulosome: structural and morphological aspects. *Biochemical Journal*, 340, 829-835.
- Bondeson, D., & Oksman., K. (2007). Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. *Composite Interfaces*, 14, 617-630.
- Bredas, J. L., & Street, G. B. (1985). Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.*, 18, 309-315.
- Bredas, J. L., B.Themans, Fripiat, J. G., & André., J. M. (1984). Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping. *Physical Review B*, 29, 6761–6773.
- Brinkmann, M. (2011). Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Journal of polymer science part B: POLYMER PHYSICS*, 49, 1218-1233.
- Brown, A. J. (1886). The chemical action of pure cultivations of bacterium aceti. *Journal of the Chemical Society, Transactions.*, 49, 172-187.
- Chandrasekhar, S., Pramada, P. N., & Majeed, J. (2006). Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. *J Mater Sci.*, 41, 7926–7933.
- Chandrasekhar, S., Satyanarayana, K. G., Pramada, P. N., Raghavan, P., & Gupta, T. N. (2003). Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk an overview. *Journal of Material Science*, 38, 3159 – 3168.
- Chen, J., Zhu, J., Wang, N., Feng, J., & Yan., W. ( 2019). Hydrophilic polythiophene/SiO<sub>2</sub> composite for adsorption engineering: Green synthesis in aqueous medium and its synergistic and

- specific adsorption for heavy metals from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 360, 1486-1497.
- Daoust, G., & Leclerc, M. (1991). Structure-Property Relationships in Alkoxy-Substituted Polythiophenes. *Macromolecules*, 24, 455-459.
- Dicker, M. P., F.Duckworth, P., B.Baker, A., Francois, G., Hazzard, M. K., & M.Weaver., P. (2014). Green composites: A review of material attributes and complementary applications. *Composites: Part A*, 56, 280–289.
- Dong Won Lee, B. R. (2016). Advanced silica/polymer composites: Materials and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 38, 1-12.
- Du, X., Zhang, Z., Liu, W., & Deng., Y. (2017). Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices - A review. *Nano Energy*, 35, 299–320.
- Ehrlich, H., Demadis, K. D., Pokrovsky, O. S., & Koutsoukos., P. G. (2010). Modern Views on Desilicification: Biosilica and Abiotic Silica Dissolution in Natural and Artificial Environments. *Chem. Rev.*, 8, 4656–4689.
- Elaine Armelin, J. I. (2005). La Modelización Molecular como Herramienta para el Diseño de Nuevos Polímeros Conductores. *Polímeros*, 15, 239-244.
- Enengl, C., Enengl, S., Pluczy, S., Havlicek, M., Lapkowski, M., Neugebauer, H., y otros. (2016). Doping Induced Absorption Bands in P3HT: Polarons and Bipolarons. *Chemphyschem*, 26, 1-16.
- Fanou, J., Schweizer, M., Schawaller, D., & Buchmeiser, M. R. (2012). Crystalline and Conductive Poly(3-hexylthiophene) Fibers. *Macromol. Mater. Eng.*, 297, 123–127.
- Fonseca, C. P., Almeida, D. A., Oliveira, M. C., Baldan, M. R., & Ferreira., N. G. (2015). Influence of the polymeric coating thickness on the electrochemical performance of Carbon Fiber/PAni composites. *Polímeros*, 25, 425-432.
- Fred W. Billmeyer, J. (2004). *Ciencia de los polimeros*. España.: Reveté.
- Fuentes-Pérez, M., Nicho, M., Sotelo-Lerma, M., Fuentes-Ríos, J., Castrellón-Urbea, J., León-Silva, U., y otros. (2018). Influence of the FeO(OH) nanoparticles concentration in the in-situ synthesis of P3HT. *European Polymer Journal*, 99, 172–179.
- Gachter, R., & Muller, H. (1990). *Plastics additives*. (3rd. ed.). Hanser Publishers.
- García-Escobar, C. H., Nicho, M. E., Hu, H., Alvarado-Tenorio, G., Altuzar-Coello, P., Cadenas-Pliego, G., y otros. (2016). Effect of Microwave Radiation on the Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) and the Subsequent Photovoltaic Performance of CdS/P3HT Solar Cells. *International Journal of Polymer Science*, 1-9.

- Garg, M., & Padmanabhan., V. (2016). Addition of P3HT-grafted Silica nanoparticles improves bulk-heterojunction morphology in P3HT-PCBM blends. *Scientific Reports*, 1-12.
- Gnanakan, S. R., Rajasekhar, M., & Subramania, A. (2009). Synthesis of Polythiophene Nanoparticles by Surfactant-Assisted Dilute Polymerization Method for High Performance Redox Supercapacitors. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4, 1289 - 1301.
- Green, M., Liu, Z., Xiang, P., Liu, Y., Zhou, M., Tan, X., y otros. (2018). Doped, conductive SiO<sub>2</sub> nanoparticles for large microwave absorption. *Science & Applications*, 7, 1-9.
- Gu, S., Zhou, J., Luo, Z., Wang, Q., & Ni, M. (2013). A detailed study of the effects of pyrolysis temperature and feedstockparticle size on the preparation of nanosilica from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 50, 540– 549.
- Gu, S., Zhou, J., Yu, C., Luo, Z., Wang, Q., & Shi., Z. (2015). A novel two-staged thermal synthesis method of generating nanosilica from rice husk via pre-pyrolysis combined with calcination. *Industrial Crops and Products*, 65, 1–6.
- Gumfekar, S. P. (2018). Chapter 11 - Graphene-Based Materials for Clean Energy Applications. *Nanomaterials for Green Energy*, 351-383.
- Halima Khatoon, S. A. (2017). A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*, 53, 1–22.
- Hamad, M.A. &Khattab I.A. (1981). Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica. *Thermochem. Acta.*, 3, 343-349.
- Hans-Georg, E. (1997). *An Introduction to Polymer Science*. Weinheim: VCH.
- Haoran Wei, K. R. (2014). Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites. *Environmental Science Nano.*, 1, 302.
- Hart, D. (1988). The Plant Opal Content in the Vegetation and Sediment of a Swamp at Oxford Falls, New South Wales, Australia. *Australian Journal of Botany.*, 36, 159-170.
- Hong, J.-Y., Kwon, E., & Jang, J. (2009). Fabrication of silica/polythiophene core/shell nanospheres and their electrorheological fluid application. *Soft Matter.*, 5, 951–953.
- Jones, R. M. (1999). *Mechanics of composite materials*. (Second ed.). New York: Taylor & Francis Group.
- Julie Chandra, C., Georgea, N., & K.Narayanankutty, S. (2016). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. *Carbohydrate Polymers*, 142, 158-166.
- Kandpal, B. C., Chaurasia, R., & Khurana, V. (2015). Recent Advances in Green Composites – A Review. *International Journal For Technological Research In Engineering (IJTRE)*, 2, 742-747.

- Keum, J. K., Xiao, K., Ivanov, I. N., Hong, K., Browning, J. F., Smith, G. S., y otros. (2012). Solvent quality-induced nucleation and growth of parallelepiped nanorods in dilute poly(3-hexylthiophene) (P3HT) solution and the impact on the crystalline morphology of solution-cast thin film. *Cryst Eng Comm*, 1-11.
- Khalil, H. A., Bhat, A., & Yusra, A. I. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 87, 963– 979.
- Khoshkava, V., & M.R.Kamal. (2014). Effecto of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites. *Powder Technology*, 261, 288-298.
- Kim, J.-P., Tae-HoYoon, Mun, S.-P., Rhee, J.-M., & Lee, J.-S. (2006). Wood–polyethylene composites using ethylene–vinyl alcohol copolymer as adhesion promoter. *Bioresource Technology*, 97, 494-499.
- Kim, Y., Kim, Y., Kim, S., & Kim., E. (2010). Electrochromic Diffraction from Nanopatterned Poly(3-hexylthiophene). *ACS Nano*, 10, 5277–5284.
- Kislyuk V.V, D. O., J, L., & I., L.-R. (2011). In-situ conductivity and UV-VIS absorption monitoring of iodine doping-dedoping processes in poly(3-hexylthiophene) (P3HT). *Journal of Physics: Conference Series*, 286, 1-10.
- Klemm, D., Schumann, D., Kramer, F., Heßler, N., Koth, D., & Sultanova., B. (2009). Nanocellulose Materials – Different Cellulose, Different Functionality. *Macromol. Symp.*, 280, 60–71.
- KooYang Lee, Y. A. (2014). On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, 105, 15-27.
- Kwon, S. W., Jeong, B. O., Lee, E. H., Kim, Y. S., & Jung, Y. (2012). Conducting Polymer-Silica Composites for Immobilization of Enzymes. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 33, 1593-1596.
- Lee, C. S., & Dadmun., M. D. (2014). Important thermodynamic characteristics of poly(3-hexyl thiophene). *Polymer*, 55, 4-7.
- Lee, S.-Y., Mohan, D. J., Kang, I.-A., Doh, G.-H., Lee, S., & Han, S. O. (2009). Nanocellulose Reinforced PVA Composite Films: Effects of Acid Treatment and Filler Loading. *Fibers and Polymers*, 10, 77-82.
- Lee, W., Lim, J., Lee, J.-K., & Hong., J.-I. (2010). Oligothiophene-Modified Silver/Silica Core-Shell Nanoparticles for Inhibiting Open-Circuit Voltage Drop and Aggregation in Polymer Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 1-10.
- Li, X., Dai, N., Wang, G., & Song., X. (2008). Water-Dispersible Conducting Polyaniline/Nano-SiO<sub>2</sub> Composites without Any Stabilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 403–408.

- Lim, J. A., Liu, F., Ferdous, S., Muthukumar, M., & L.Briseno, A. (2010). Polymer semiconductor crystals. *Materials Today*, 13, 14-24.
- Liou, T.-H., & Yang, C.-C. (2011). Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. *Materials Science and Engineering B*, 176, 521–529.
- Liu, C., Wang, K., & Heeger, X. G. (2016). Low bandgap semiconducting polymers for polymeric photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.*, 45, 4825-4846.
- Liu, D., Sui, G., & Bhattacharyya., D. (2014). Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films. *Composites Science and Technology*, 99, 31–36.
- Liu, S., Fu, Y., Li, G., Li, L., Law, H. K.-w., Chen, X., y otros. (2017). Conjugated Polymer for Voltage-Controlled Release of Molecules. *Adv. Mater.*, 29, 1-8.
- Liu, X., Liu, J., Zou, L., Wang, X., Wei, W., Cai, S., y otros. (2014). Effects of rice husk nano-silica and methylcyclohexylphosphinate on the thermal and fire-retardant properties of epoxy resin. *J Nanoeng Nanomanuf.*, 4, 306-310.
- López, G., González, A. V., Veleza, L., & Andreeva., A. (2011). Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banana: obtención y caracterización. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10, 291-299.
- Maeda, S., Gill, M., & Armes, S. P. (1995). Surface Characterization of Conducting Polymer-Silica Nanocomposites by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir*, 11, 1899–1904.
- Manceau, M., Rivaton, A., Gardette, J.-L., Guillerez, S., & lemaître., N. (2009). The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. *Polymer Degradation and Stability*(94), 898–907.
- Marsh, G. (2003). Next step for automotive materials. *Materialstoday*, 6, 36-43.
- Martín, R. D. (1999). Linear Monodisperse  $\pi$ -Conjugated Oligomers: Model Compounds for Polymers and More. *Chem., Int.*, 1350.
- Matins, M. A., Teixeira, E. M., Corrêa, A. C., Ferreira, M., & Mattoso., L. H. (2011). Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. *Journal of Materials Science*, 46, 7858-7864.
- McCullough., R. D. (1998). The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Advanced Materials.*, 93-116.
- Mehmood, U., AmirAl-Ahmed, & Hussein, I. A. (2016). Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 550-561.

- Mescoloto, A. d., Pulcinelli, S. H., & Santilli, C. V. (2014). Structural and Thermal Properties of Carboxylic Acid Functionalized Polythiophenes. *Polímeros.*, 24, 31-35.
- Monteiro, S. N., Calado, V., Rodriguez, R. J., & Margem., F. M. (2010). Thermogravimetric Stability of Polymer Composites Reinforced with Less Common Lignocellulosic Fibers – an Overview. *J. Mater. Res. Tecnol.*, 1(2), 117-126.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood., J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem Soc Rev.*, 40, 3941-3994.
- Mor, S., Manchanda, C. K., Kansal, S. K., & Khaiwal., R. (2017). Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. *Journal of Cleaner Production*, 143, 1284-1290.
- Motaung, T. E., & Mtibe., A. (2015). Alkali Treatment and Cellulose Nanowhiskers Extracted from Maize Stalk Residues. *Materials Sciences and Applications*.
- Namazi, H. (2017). Polymers in our daily life. *BiolImpacts*, 7, 73-74.
- Naveen, M. H., Gurudatt, N. G., & Shim, Y.-B. (2017). Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Applied Materials Today*, 9, 419–433.
- Nilsson, David. An Organic Electrochemical transistor for Printed Sensors and Logic. Universidad de Linköpings, Institute of technology. 2005.
- Nindiyasari, F., Griesshaber, E., Zimmermann, T., Manian, A. P., Randow, C., Zehbe, R., y otros. (2015). Characterization and mechanical properties investigation of cellulose/ gypsum composite. *Journal of Composite Materials.*, 1-16.
- Oksman, K. (2001). High Quality Flax Fibre Composites Manufactured by the Resin Transfer Moulding Process. *Journal of Reinforced Plastics and Composites.*, 20, 621-627.
- Okutani, T. (2009). Utilization of silica in rice hulls as raw materials for silicon semiconductors. *J Met Mater Miner*, 19, 51-59.
- Olivares, S. M., Marín, C. G., & Fernández., J. R. (2003). Composites: characteristic and applications in building construction. *Informes de la construccion.*, 54(484), 45-62.
- Olmedo, L., Hourquehie, P., & Jousse., F. (1993). Microwave Absorbing Materials Based on Conducting Polymers. *Adv. Mater.*, 5, 373-377.
- Orden, M. d., Matias, M. C., Sanchez, C. G., & Urreaga, J. M. (1999). Ultraviolet Spectroscopic Study of the Cellulose Functionalization with Silanes. *SPECTROSCOPY LETTERS*, 32, 993-1003.

- Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., & Johnson, D. K. (2010). Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol Biofuels.*, 3.
- Pascui, O. F., Lohwasser, R., Sommer, M., Thelakkat, M., Thurn-Albrecht, T., & Saalwächter., K. (2010). High Crystallinity and Nature of Crystal-Crystal Phase Transformations in Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules.*, 9401–9410.
- Paul, D., & Robeson, L. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187-3204.
- Peng, Y., Gardner, D. J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z., & Tshabalala., M. A. (2013). Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose*.
- Poletto, M., Zattera, A. J., & Pistor, V. (2013). *Cellulose - Fundamental Aspects*.
- Qasim, M., J. A., S. D., Paik, P., & Das, D. (2014). Synthesis and Characterization of Ultra-Fine Colloidal Silica Nanoparticles. *Adv. Sci. Eng. Med.*, 6(9), 965–973.
- Rahman, I. A., & Padavettan, V. (2012). Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, SurfaceModification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1-15.
- Rasel, S. M., Nam, G. B., Byeon, B. J., & Song, S. a. (2011). Effect of Coupling Agent and Fiber Loading on Mechanical Behavior of Chopped Jute Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Elastomers and Composites*, 46, 204-210.
- Rattikarn, K., Pivsa-Art, S., Hiroyuki, H., & Suttiruengwong, S. (2013). Thermal and mechanical properties of biodegradable polyester/silica nanocomposites. *Energy Procedia.*, 34, 705-713.
- Ray, S., & P.Cooney, R. (2012). *Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites*. Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition).
- Rodrigues, A., Castro, M. C., Farinha, A. S., Oliveira, M., Tomé, J. P., Machado, A. V., y otros. (2013). Thermal stability of P3HT and P3HT:PCBM blends in the molten state. *Polymer Testing*, 32, 1-33.
- Rogovina, S., Aleksanyan, K., Prut, E., & Gorenberg., A. (2013). Biodegradable blends of cellulose with synthetic polymers and some other polysaccharides. *European Polymer Journal*, 49, 194–202.
- Rupali, G., & De., A. (2000). Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. *Chemistry of Materials*, 12, 608-622.

- Sabetzadeh, M., Bagher, R., & Masoomi, M. (2012). Effect of corn starch content in thermoplastic starch/low-density polyethylene blends on their mechanical and flow properties. *Journal of Applied Polymer science.*, 126, 63-69.
- Sandberg, M., Tanaka, M., & Kaeriyama, K. (1993). Photochemical undoping of the poly(3-nonylthiophene-2,5-diyl) $x^+$   $x\text{FeCl}_4^-$  complex. *Synthetic Metals.*, 55-57, 3587-3590.
- Sands, D. E. (1993). *Introduccion a la cristalografia*. España: Reverté s.a.
- Sankar, S., Sharma, S. K., Kaur, N., Lee, B., Kim, D. Y., Lee, S., y otros. (2016). Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by a chemical method. *Ceramics International*, 42, 4875–4885.
- Scarpa, G., Idzko, A.-L., Götz, S., & Thalhammer, S. (2010). Biocompatibility Studies of Functionalized Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Layers for Sensing Applications. *Macromol. Biosci.*, 10, 378–383.
- Schnitzler, D. C., & Zarbin, A. J. (2004.). Organic/Inorganic Hybrid Materials Formed From TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Polyaniline. *J. Braz. Chem. Soc*, 15(3), 378-384.
- Schnitzler, D. C., Meruvia, M. S., Hümmelgen, I. A., & Zarbin, A. J. (2003). Preparation and Characterization of Novel Hybrid Materials Formed from (Ti,Sn)O<sub>2</sub> Nanoparticles and Polyaniline. *Chem. Mater.*, 15, 4658-4665.
- Scholes, D. T., Yee, P. Y., Lindemuth, J. R., Kang, H., Onorato, J., Ghosh, R., y otros. (2017). The Effects of Crystallinity on Charge Transport and the Structure of Sequentially Processed F4TCNQ-Doped Conjugated Polymer Films. *Adv. Funct. Mater.* , 1-13.
- Scrosati, B. (1997). 9 - Miscellaneous cells. *Modern Batteries (Second Edition) An Introduction to Electrochemical Power Sources*, 275-310.
- Segal, L., Creely, J., Martin, A., & Conrad, C. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text Res J.*, 24, 786-794.
- Shen, Y., Zhao, P., & Shao., Q. (2014). Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char. *Microporous and Mesoporous Materials.*, 188, 46–76.
- Shirakawa, H. (2001). The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 125, 3-10.
- Siever, R. (1957). The silica budget in the sedimentary cycle. *American Mineralogist*, 42, 821-841.
- Sonar, P., Sreenivasan, K., Maddanimath, T., & Vijayamohan., K. (2006). Comparative behavior of CdS and CdSe quantum dots in poly Comparative behavior of CdS and CdSe quantum dots in poly. *Materials Research Bulletin*, 41, 198–208.

- Sreekala, M. S., Kumaran, M. G., & Thomas., S. (1997). Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties. *Applied Polymer*, *66*, 821-835.
- Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Michailof, C. M., Pilavachi, P. A., & Lappas., A. (2014). A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *105*, 143–150.
- Sun, Q., & Li., W. (2016). *Inorganic Whisker reinforced Polymer Composites. Synthesis, Properties and Applications*. Science Press Beijing, CRC Press Taylor & Francis Group.
- Sutivisedsak, N., Cheng, H. N., Burks, C. S., Siegel, J. A., Civerolo, E. L., & Biswas, A. (2012). Use of Nutshells as Fillers in Polymer Composites. *Journal of Polymers and Environment.*, *20*, 305-314.
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1996). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status Solidi.*, *15*, 627–637.
- Tylli, H., Forsskfihl, I., & Olkkonen., C. (1993). A spectroscopic study of photoirradiated cellulose. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, *76*, 143-149.
- Uygun, A., Yavuz, A. G., Sen, S., & Omastová, M. (2009). Polythiophene/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared in the presence of surfactants and their application to glucose biosensing. *Synthetic Metals*, *159*, 2022–2028.
- Venkateswaran, S., Yuvakkumar, R., & Rajendran, V. (2013). Nano Silicon from Nano Silica Using Natural Resource (Rha) for Solar Cell Fabrication. *Fabrication, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, *188*, 1178-1193.
- Verma, J., & Bhattacharya, A. (2018). Analysis on Synthesis of Silica Nanoparticles and its Effect on Growth of T. Harzianum & Rhizoctonia Species. *Biomed J Sci & Tech Res*, *10*, 7890-7897.
- Voronova, M., Rubleva, N., Kochkina, N., Afineevskii, A., Zakharov, A., & Surov, O. (2018). Preparation and Characterization of Polyvinylpyrrolidone/Cellulose Nanocrystals Composites. *Nanomaterials*, *8*, 2-21.
- Wang, R.-M., Shui-Rong, Z., & Ya-Ping, Z. (211). *Polymer matrix composites and technology*. Beijing: Elsevier Science.
- Wen, T., & Krishnan, K. M. (2011). Cobalt-based magnetic nanocomposites: fabrication, fundamentals and applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *44*, 1-25.
- White J.E., W. C. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative ccritical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *91*, 1-33.

- Xu Du, Z. Z. (2017). Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications. *Nano Energy*, 35, 299–320.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., & Liang, D. T. (2006). In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Energy & Fuels*, 20, 388-393.
- Zhang, S., Chen, S., Hu, F., Xu, R., Yan, B., Jiang, M., y otros. (2019). Spray-processable, large-area, patterned and all-solid-state electrochromic device based on silica/polyaniline nanocomposites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200, 1-20.
- Zhou, L., Li, C., Liu, X., Zhu, Y., Wu, Y., & Ree., T. (2018). Metal Oxides in Energy Technologies. *Metal Oxides*, 169-203.
- Zhu, P., Sui, S., Wang, B., Sun, K., & Sun., G. (2004). A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY–GC–MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 645–655.

# Productos

---

## Productos del trabajo realizado

La realización de este trabajo trajo consigo la participación en un congreso y la publicación de un artículo.

### Artículo

#### Polymer Bulletin

"Preparation of composites based in poly(3-hexylthiophene) and freeze-dried cellulose nanocrystals by a simple method, and their characterization" F. Vergara-Juárez U. León-Silva C.F. Castro-Guerrero M.E. Nicho. Polymer Bulletin.

### Congreso

XL Encuentro Nacional de AMIDIQ Puerto Vallarta, Huatulco, Oaxaca. Del 7 al 10 de mayo del 2019. "Síntesis y caracterización de compósitos poliméricos a base de P3HT y celulosa" Fabiola Vergara Juárez, M. Elena Nicho Diaz, Ulises Leon Silva.