



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

ESTUDIOS DE PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS A PARTIR DE MAGNETITA
SOPORTADA EN GRAFENO OXIDADO TERMICAMENTE REDUCIDO EN MATRICES
DE POLIPROPILENO Y ÁCIDO POLILACTICO

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA**

MEMORIA PARA OPTAR A TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

BENJAMIN IGNACIO CONSTANT MANDIOLA

PROFESOR GUÍA:

RAÚL QUIJADA ABARCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

HUMBERTO PALZA CORDERO

MEHRDAD YAZDANI-PEDRAM

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por FONDECYT, Proyecto N°1191642

SANTIAGO DE CHILE

2020

RESUMEN DE TESIS PARA OPTAR AL TITULO
DE: Ingeniero Civil Químico y grado de Magister en
Ciencias de la Ingeniería, mención Química
POR: Benjamín Ignacio Constant Mandiola
Fecha: Julio 2020
PROFESOR GUÍA: Raúl Quijada Abarca

ESTUDIOS DE PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS A PARTIR MAGNETITA
SOPORTADO EN GRAFENO OXIDADO TERMICAMENTE REDUCIDO EN MATRICES
POLIMERICAS DE POLIPROPILENO Y ÁCIDO POLILACTICO

Se sintetizaron nanopartículas de magnetita depositados en óxido de grafeno térmicamente reducidos a 600 y 1000°C en dos concentraciones de hierro en razones $FeCl_3/TrGO$ de 2,5: 1 y 9,6: 1, por medio de un proceso de coprecipitación. Estos fueron empleados para la preparación de nanocompuestos de Polipropileno (PP) y Ácido Poliláctico (PLA) mediante el mezclado en estado fundido y se estudiaron sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas.

Las nanopartículas fueron caracterizadas por medio de Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman, Análisis Elemental, Análisis de Superficie BET y Microscopia electrónica de barrido SEM. Se comprobó que, $TrGO_{600}$ presenta una mayor cantidad de grupos funcionales que el $TrGO_{1000}$, lo que favoreció la nucleación de magnetita en su superficie. Los nanomateriales con alto contenido de hierro presentan mayor susceptibilidad magnética que las de bajo contenido, debido al aumento de núcleos de magnetita.

Los nanocompuestos que presentaron un aumento en su módulo de Young fueron PLA con 5% en peso de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5: 1)$, obteniendo un aumento del 11% y PP con 7% en peso de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6: 1)$, con un aumento del 20%. Con respecto a las propiedades conductoras, el PP con 5% en peso de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6: 1)$ presentó una conductividad de $3,4 \times 10^{-7} [1/Ohm * cm]$ y PLA con 5% en peso de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5: 1)$ con una conductividad de $6,7 \times 10^{-7} [1/Ohm * cm]$. Esto se debe a que la afinidad de estas nanopartículas con las matrices poliméricas, permitiendo obtener una dispersión homogénea.

Los nanocompuestos que presentaron una alta susceptibilidad magnética fueron PLA con 7% en peso de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5: 1)$ y PP con 7% en peso de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5: 1)$, obteniendo una M_s de 3,2[emu/g] en ambos nanocompuestos. los nanocompuestos que utilizaron como relleno la nanopartícula de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6: 1)$ al 7% en peso, alcanzaron una M_s de 4,7 [emu/g] para PP y 4,8[emu/g] para PLA. El aumento de aglomeraciones de nanopartículas, favorecen las propiedades magnéticas de los nanocompuestos.

Los resultados de la tesis muestran que las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas de los nanocompuestos no solo dependen de las interacciones entre nanopartícula-polímero y nanopartícula-nanopartícula, sino que también la cantidad de relleno de la nanopartícula que se utiliza en cada matriz polimérica.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primero a mi familia, que a pesar de los momentos vividos sean buenos o malos, han sido parte fundamental en mi aprendizaje y espero que lo sigan siendo. En especial agradecer a mi hermana Tabata Constant, que me ayudo de maneras que ella quizás no pueda entender pero que se las agradezco con el corazón. Quisiera agradecer a la gente que me ha apoyado a lo largo de este proceso universitario, partiendo por mis amigos de la media, Miguel Frias y Hector Arancibia, y mis amigos de la iglesia, JeanPaul Pino, Diego Rojas, Camila Videla, que han sido mi principal fuente de escape de la universidad y con las cuales he vivido hermosos momentos juntos, más de 10 años conociéndonos. A mi amigo de Preuniversitario José Chacon, por esos momentos de risas y nerviosismo al momento de dar la PSU. A mi amigo del trabajo de Pizza Hut, Gerardo Muñoz, por esos momentos de risas y de alegría en el trabajo. Mis amigos de sección Yasser Uarac, Gabriel Iturria, Daniel Montaner, Matías corral, Ignacio Araneda, con los cuales seguimos en contactos y espero que la amistad continúe después de la universidad. A mi amigo que me ayudo a superar mis limitaciones y a fomentar mi amor por la investigación, Sebastián Contreras, que llego en un momento de mayor desolación en mi vida. A mis primeros amigos de Química Neftalí Atabales, Diego Oñate, Nicolas Pereira y Francisco Galleguillos, los cuales me brindaron su amistad en los momentos que más se necesitaban. A mis actuales amigos de universidad Gabriela Vera, Francisco Henríquez, Camila Viveros, Daniel Peña, Juan Pablo Biron, Nicolas Quezada, Mackarena Jara, Kurt Bernhardt, Juan Tapia y a muchos más, donde espero que estas amistades sigan dando los frutos de felicidad y conocimiento que actualmente recibo en mi vida. También agradecer a la gente del laboratorio, a mi profesor Raúl Quijada que me permitió trabajar en laboratorio a inicios de mi carrera y al jefe de laboratorio, Juan Benavides, con los que hemos compartidos buenos momentos, más chascarros eso si, a Jorge Sanchez y Cristhian Garzon que hicieron que el laboratorio fuera más como una familia que un lugar donde solo ir trabajar. Un agradecimiento al profesor Carlos Bergmann y al profesor Julian Penkov Geshev que me abrieron las puertas de sus laboratorios en la Universidade Federal do Rio Grande do Sul y a los distintos estudiantes que me ayudaron a que esta investigación se realizara. Al Profesor Hecto Aguilar por la ayuda entregada para refinar la tesis. A mi psicóloga Daniela Correa, que me enseñó que la salud mental es tan o más importante que la salud del cuerpo. A mis ahijados, Bruce Constant, Liam Arancibia y Joaquín Vergara, que me están permitiendo ser una fuente de confianza y alguien importante en sus vidas. Espero no fallar. A mi actual pareja, Romina Canales que, si no sigue la relación en el tiempo, fue un apoyo que nunca espere tener en los últimos momentos de universidad y le estoy completamente agradecido. Agradecimiento a FONDECYT, Proyecto N°1191642, y al Departamento de postgrado del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales por su financiamiento en esta investigación.

FRASE MOTIVACIONAL

*La definición de una persona valiente
es aquella que a pesar de todos los miedos que tenga,
tiene la “fuerza” de superarlos.*

*Si extrapolamos esta frase con un persona feliz,
diría que es aquella que con todo el sufrimiento que tiene,
encuentra la “fuerza” de superarlas y ser feliz,
y esa fuerza nace de la gente quiere estar
en tu felicidad.*

TRABAJOS REALIZADOS

Presentaciones en congresos

Los estudios realizados en esta investigación de tesis, fueron presentados en diversos congresos, de los cuales se destacan:

-XVIII Brazil MRS Meeting, Brazilian Material Research Society (SBPMat). Blaneario Camboriu, Brasil, 22-26 de Septiembre, 2019. Presentación Poster: Benjamín Constant y Raul Quijada: “***Study of nanocomposites with magnetic properties formed from magnetite nanoparticles on thermally reduced Graphene oxide at different temperaturas in a polypropylene matrix***”.

-15° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol). Bento Gonçalves, Brasil, 27-31 Octubre, 2019. Presentación Poster: Benjamín Constant y Raul Quijada: “***Polypropylene nanocomposite with magnetic propierties using magnetite nanoparticles on thermally reduced Graphene oxide at different temperaturas***”.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
FRASE MOTIVACIONAL.....	iii
TRABAJOS REALIZADOS.....	iv
Presentaciones en congresos.....	iv
TABLA DE CONTENIDO.....	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
CAPITULO 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes Generales.....	1
1.2 Polímeros.....	3
1.2.1. Síntesis de polímeros.....	3
1.2.2 Naturaleza de polímeros.....	5
1.2.3 Propiedades de los polímeros.....	7
1.2.4 Polipropileno.....	11
1.2.5 Ácido Poliláctico.....	12
1.3 Nanocompuestos, Compuestos o mezclas poliméricas.....	14
1.3.1 Compuestos o mezclas poliméricas.....	14
1.3.2 Nanocompuesto.....	14
1.3.3 Preparación de nanocompuestos.....	15
1.4 Nanopartículas.....	16
1.4.1 Nanopartículas en base carbono.....	17
1.4.2 Óxido de grafeno.....	19
1.4.3 Reducción de Óxido de grafeno.....	22
1.5 Magnetita.....	24
1.6 Propiedades de las nanopartículas.....	29
1.6.1 Propiedades de conductividad eléctrica.....	29
1.6.2 Propiedades magnéticas.....	31
1.7 Propiedades de los nanocompuestos.....	39
1.7.1 Propiedades mecánicas de los nanocompuestos.....	39
1.7.2 Propiedades conductoras de los nanocompuestos.....	40

1.7.3 Propiedades magnéticas de los nanocompuestos	42
CAPITULO 2. Objetivos	43
2.1 Objetivo general	43
2.2 Objetivos específicos	43
CAPITULO 3. Metodología	44
3.1 Materiales	44
3.2 Metodología	44
3.2.1 Producción de GO y TrGO	44
3.2.2 Síntesis de magnética sobre TrGO	45
3.2.3 Caracterización de nanopartículas	46
3.2.4 Nanocompuestos	47
CAPITULO 4. Resultados y Discusiones	49
4.1 Síntesis y Caracterización de Nanopartículas	49
4.1.1 Caracterización de las nanopartículas de Grafeno Oxidado Térmicamente reducido (TrGO)	49
4.1.2 Caracterización de nanopartículas de Magnetita soportadas en TrGO	54
4.2 Propiedades Magnéticas de las Nanopartículas de magnetita soportadas en TrGO .	63
4.3 Propiedades de los Nanocompuestos	67
4.3.1 Propiedades Mecánicas de los Nanocompuestos	68
4.3.2 Propiedades Conductoras de los Nanocompuestos	76
4.3.3 Propiedades Magnéticas de los Nanocompuestos	80
CAPITULO 5. Conclusiones	85
CAPITULO 6. Glosario y nomenclatura	86
6.1 Glosario de términos	86
6.2 Nomenclatura	87
CAPITULO 7. Bibliografía	88
Capítulo 8. ANEXOS	100
8.1 Calculo de la concentración de iones férricos para la síntesis de magnetita en grafeno	100
8.2 Cálculo de tamaño de cristal promedio, distancia interlaminar	101
8.2.1 Tamaño de cristal promedio	101
8.2.2 Distancia interlaminar	102

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Los principales polímeros sintéticos y sus propiedades.....	6
Tabla 2. Principales Biopolímeros y sus propiedades.	6
Tabla 3. Grupos de donantes y receptores de enlaces de hidrógeno clasificado según su fuerza de interacción. X es cualquier átomo, Hal es cualquier halógeno y M es un metal de transición.....	10
Tabla 4. Medidas y razones para la síntesis de magnetita sobre TrGO.	46
Tabla 5. Nanocompuestos y su porcentaje en peso de las nanopartículas utilizadas.	47
Tabla 6. Análisis de XRD: distancia interlamilar (d_{002} (nm)), Tamaño de cristal promedio (L_c (nm)), número de láminas (n).....	51
Tabla 7. Análisis elemental de GO, <i>TrGO600</i> , <i>TrGO1000</i>	52
Tabla 8. Área superficial de las nanopartículas de grafito, GO, <i>TrGO600</i> , <i>TrGO1000</i> por medio de un análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	53
Tabla 9. Análisis de XRD: distancia interlamilar (d_{002} (nm)), Tamaño de cristal promedio (L_c (nm)), número de láminas (n).....	56
Tabla 10. Relación entre la cantidad de grupos funcionales presentes en TrGO y la concentración de iones férricos en el tamaño de partícula de la magnetita.	57
Tabla 11. Área superficial de las nanopartículas de <i>TrGO600Fe304</i> y <i>TrGO1000Fe304</i> a concentraciones de <i>FeCl3TrGO</i> : 2.51 y 9.61 por medio de un análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	61
Tabla 12. Propiedades magnéticas de las nanopartículas de magnetita sobre grafeno: Coercividad promedio [Oe], Magnetización remanente [emu/g] y Magnetización de saturación [emu/g].....	66
Tabla 13. Propiedades mecánicas del PP y los nanocompuestos de PP, Modulo de Young y Limite elástico.....	72
Tabla 14. Propiedades mecánicas del PLA y los nanocompuestos de PLA, Modulo de Young y Limite elástico.....	73
Tabla 15. Propiedades magnéticas de coercitividad promedio, magnetización remanente y saturación de los nanocompuestos de PP y PLA con relleno de <i>TrGO600Fe304</i> 2.5: 1 y <i>TrGO1000Fe304</i> (2.5: 1) en peso de 3, 5 y 7%.	82

Tabla 16. Propiedades magnéticas de coercitividad promedio, magnetización remanente y saturación de los nanocompuestos de PP y PLA con relleno de <i>TrGO600Fe3O4</i> 9.6: 1 y <i>TrGO1000Fe3O4</i> (9.6: 1) en peso de 3, 5 y 7%.	84
Tabla 17. Relación entre dispersión y aglomeración en los nanocompuestos con las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas.	84
Tabla 18. Glosario de términos utilizados en la investigación.	86
Tabla 19. Nomenclatura de las variables utilizadas en este estudio.	87
Tabla 20. Datos K , λ y β obtenidos a partir de los análisis de XRD de <i>TrGO600</i>	102
Tabla 21. Tamaños de partícula para cada dominio de <i>TrGO600</i>	102
Tabla 22. Distancia interlaminar de cada dominio de <i>TrGO600</i>	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción mundial de plástico en el año 2018.....	1
Figura 2. Industrias del plástico.	2
Figura 3. Porcentajes de los materiales utilizados en un smarthphone.....	2
Figura 4: Estructura de los polímeros.....	3
Figura 5. Polimerización por adición de polipropileno.	4
Figura 6. Polimerización por condensación del Ácido poliláctico	5
Figura 7. Unidad repetitiva del Ácido Polihidroxibutirico (PHB).....	7
Figura 8. Estructura de los polímeros: a) Estructura amorfa, b) Estructura semicristalina y c) Estructura cristalina.	8
Figura 9. Temperatura de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m) y su comportamiento en polímeros amorfos, semi cristalinos (parcialmente cristalizado) y cristalinos.	9
Figura 10. Estructuras poliméricas polar y apolar: a) policloruro de vinilo, b) polietileno.	11
Figura 11. Tacticidad del Polipropileno: a) Polipropileno isotáctico, b) Polipropileno atáctico y c) Polipropileno sindiotáctico.	12
Figura 12. Síntesis del ácido polilactico (PLA) a partir de los monomeros lactidos y acidos lacticos en función de su actividad óptica.....	13
Figura 13. Métodos de obtención de nanocompuestos: a) Polimerización in-situ; b) Mezclado en solución; c) Mezclado en fundido.....	16
Figura 14. Dimensiones de las nanopartículas: a) Cero dimensiones; b) Una dimension; c) Dos dimensiones; d) Tres dimensiones.....	17
Figura 15. Alótropos del carbono.....	18
Figura 16. Estructura del grafeno.....	18
Figura 17. Método de hummer y su proceso de oxidación: a) estructura del grafito; b) El grafito es sometido a un proceso de oxidación; c) Grafeno oxidado.....	20
Figura 18. Modelos estructurales del grafeno oxidado.....	21
Figura 19. Modelo estructural de Lerf y Klinowski.....	22

Figura 20. Reducción térmica del óxido de grafeno a distintas temperaturas y su efecto en su estructura.....	24
Figura 21. Estructura de espinela inversa de la magnetita.	25
Figura 22. Momento magnético en una partícula y sus polos.....	31
Figura 23. Ciclo de histéresis magnética y la clasificación de un material según su curva: Azul) Ferromagnético, Verde) Paramagnético y Rojo) Superparamagnético.....	33
Figura 24. Dominio magnético al ser inducido por un campo magnético, donde cambia de una estructura de multidominios a monodominio.	34
Figura 25. Paredes de los dominios magnéticos según la orientación del giro de las partículas: a) Paredes de Neel, rotación en el mismo plano; b) Paredes de Bohr, rotación perpendicular del plano.....	35
Figura 26. Relación coercitividad y diámetro de partícula.....	35
Figura 27. Tamaño y propiedades magnéticas de la magnetita: a) Distribución de tamaño según el tiempo de reacción. b) Tamaño de partícula en función del tiempo de reacción y el pH. c) Ciclo de histéresis magnéticas en función del tiempo de residencia.....	38
Figura 28. Curva de esfuerzo-deformación obtenido mediante un ensayo de tracción. ...	40
Figura 29. Proceso de exfoliación y reducción térmica del GO por medio de un horno vertical a dos temperaturas: 600°C y 1000°C.....	50
Figura 30. XRD de las nanopartículas de Grafito, GO, TrGO600 y TrGO1000.	50
Figura 31. Estructuras del grafeno oxidado térmicamente reducido: a) <i>TrGO600</i> y b) <i>TrGO1000</i>	53
Figura 32. Imágenes SEM del GO y sus derivados: a) GO, b) <i>TrGO600</i> y c) <i>TrGO1000</i>	54
Figura 33. Síntesis de nanopartículas de magnetita en la superficie del TrGO por medio de la coprecipitación química.	55
Figura 34. XRD de las nanopartículas de magnetita y grafeno: a) <i>TrGO6001000Fe3O4(16: 1)</i> y b) <i>TrGO6001000Fe3O4(2.5: 1)</i>	55
Figura 35. Rama de las nanopartículas de grafeno con magnetita y grafeno a una potencia de 10 mW.....	58
Figura 36. Rama de las nanopartículas de grafeno con magnetita y grafeno a una potencia de 0.5 mW.	60

Figura 37. Representación de la estructuras de las nanopartículas de: a) $TrGO600Fe3O4(2.5:1)$, b) $TrGO1000Fe3O4(2.5:1)$, c) $TrGO600Fe3O4(9.6:1)$ y d) $TrGO1000Fe3O4(9.6:1)$	61
Figura 38. Imágenes SEM de las nanopartículas de magnetita en grafeno: a) $TrGO600Fe3O4(2.5:1)$, b) $TrGO1000Fe3O4(2.5:1)$,c) $TrGO600Fe3O4(9.6:1)$ y d) $TrGO1000Fe3O4(9.6:1)$	62
Figura 39. Curvas de histéresis magnética para los ejes principales de cristales individuales de hierro (Fe).	63
Figura 40. Dominio magnético en función del tamaño de partícula desde superparamagnetico hasta ferromagnético de mono dominio y multidominio.	64
Figura 41. Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente: $TrGO600Fe3O4(2.5:1)$ (Polvo), $TrGO1000Fe3O4(2.5:1)$ (polvo), $TrGO600Fe3O4(9.6:1)$ (polvo) y $TrGO1000Fe3O4(9.6:1)$ (polvo).....	65
Figura 42. Ciclos de histéresis magnético normalizado [0,1].....	67
Figura 43. Mezclado en fundido en un brabender de doble rosca.	68
Figura 44. Curvas de esfuerzo-deformación para PP y nanocompuestos de PP con rellenos de $TrGO600Fe3O4(2.5:1)$, $TrGO1000Fe3O4(2.5:1)$, $TrGO600Fe3O49.6:1$ y $TrGO1000Fe3O4(9.6:1)$ en porcentajes de peso de 3, 5 y 7%.	69
Figura 45. Curvas de esfuerzo-deformación para PLA y nanocompuestos de PLA con rellenos de $TrGO600Fe3O4(2.5:1)$, $TrGO1000Fe3O4(2.5:1)$, $TrGO600Fe3O49.6:1$ y $TrGO1000Fe3O4(9.6:1)$ en porcentajes de peso de 3, 5 y 7%.	70
Figura 46. Módulo de Young para PLA, PP y los nanocompuestos de PLA y PP con relleno de $TrGO600Fe3O4(2.5:1)$, $TrGO1000Fe3O4(2.5:1)$, $TrGO600Fe3O49.6:1$ y $TrGO1000Fe3O49.6:1$ en peso de 3, 5 y 7%.	71
Figura 47. Límite elástico de PP y PLA y de los nanocompuestos de PP y PLA con relleno $TrGO600Fe3O4(2.5:1)$, $TrGO1000Fe3O4(2.5:1)$, $TrGO600Fe3O49.6:1$ y $TrGO1000Fe3O49.6:1$ en peso de 3, 5, 7%.	75
Figura 48. Conductividad del PLA, PP y los nanocompuestos de PLA y PP con relleno de $TrGO600Fe3O4(2.5:1)$, $TrGO1000Fe3O4(2.5:1)$, $TrGO600Fe3O49.6:1$ y $TrGO1000Fe3O49.6:1$ en peso de 3, 5 y 7%.	77
Figura 49. Imágenes TEM de nanocristales de maghemita depositada con y sin un campo magnético. a) Maghemita recubierta con C8 y sin campo magnético, b) maghemita recubierta con C8 con campo magnético, c) maghemita recubierta con C12 sin campo magnético, d) maghemita recubierta con C12 con campo magnético.....	79

Figura 50. Nanocompuestos de grafeno con magnetita: a) 5% en peso de grafeno con magnetita donde prevalece la formación de estructuras de cadena; b) 7% en peso de grafeno con magnetita donde prevalece la formación de estructuras esféricas o aglomerados. 80

Figura 51. Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de los nanocompuestos de PLA y PP con relleno *TrGO600Fe3O4*(2.5: 1) y *TrGO1000Fe3O4*(2.5: 1) en pesos de 3, 5 y 7% en formato solido de cubos 1x1 cm. 81

Figura 52. Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de los nanocompuestos de PLA y PP con relleno *TrGO600Fe3O4*(9.6: 1) y *TrGO1000Fe3O4*(9.6: 1) en pesos de 3, 5 y 7% en formato solido de cubos 1x1 cm. 83

CAPITULO 1. Introducción

1.1 Antecedentes Generales

Entre de los materiales más utilizados industrialmente, se encuentran los plásticos o polímeros, los cuales presentan una gran contribución a la economía mundial, generando millones de empleos y, actualmente, se encuentra como la séptima industria mejor evaluada, compitiendo con la industria química y farmacéutica en dicho continente [1].

Esto se debe a su fácil procesamiento, los bajos costos de producción y la gran versatilidad de usos, lo cual los hacen muy atractivos para el mercado, encontrándose en un constante crecimiento comercial. En Europa la producción de plásticos aumento de 335 millones de toneladas en el 2016 a 348 millones de toneladas en 2017 [2]. Dentro de los continentes que más producen plásticos, Asia tuvo una producción de un 51% del plástico total a nivel mundial el año 2018, donde China es causante del 30% del plástico total producido dicho año como muestra la Figura 1 [1].

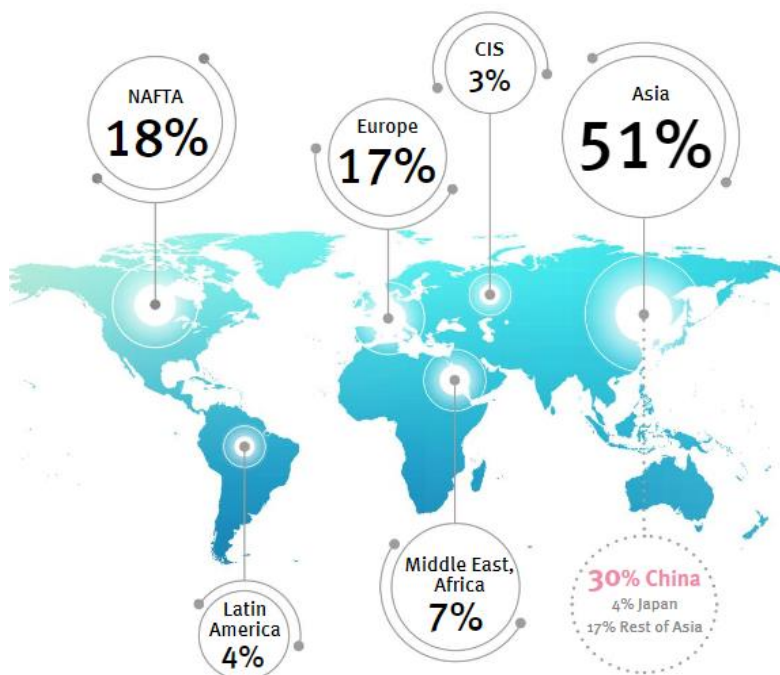


Figura 1. Producción mundial de plástico en el año 2018.

La industria del plástico va aumentando año tras año, teniendo una gran versatilidad en sus usos y en las áreas en que estos se pueden utilizar, siendo las industrias de Packaging, Construcción y Arquitectura, y Automóviles, que ocuparon

el año 2018 un porcentaje de uso del 39,7%, 19,8% y 10,1%, respectivamente, como muestra la Figura 2 [1].



Figura 2. Industrias del plástico.

Si bien las áreas más usadas para los plásticos es la industria del embalaje, la industria de la electrónica y eléctrica cada vez utiliza más materiales plásticos en sus componentes como es el caso de celulares, computadores o equipos de alta gama, con el fin de generar productos más livianos y resistentes. Un ejemplo son los smartphones, en donde el plástico ocupa un ~23% de la totalidad del equipo, tomando el segundo lugar del material más utilizado para su fabricación como muestra la Figura 3 [3].

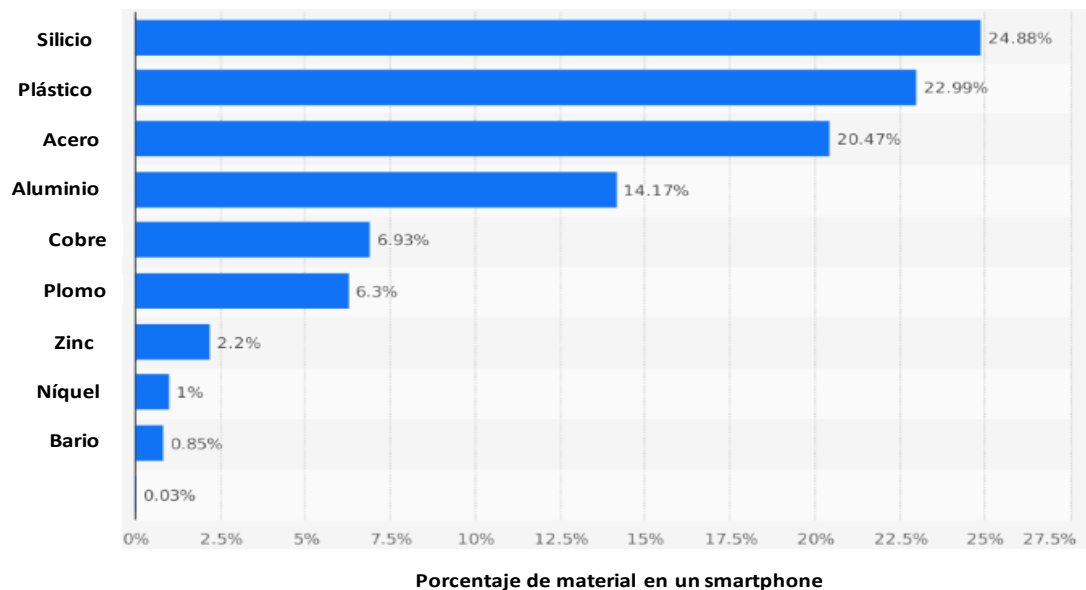


Figura 3. Porcentajes de los materiales utilizados en un smartthphone.

En el área de investigación de nanocompuestos en Chile se están realizando diversas estudios con respecto al grafeno, en donde destacan el uso de grafenos con diversos polímeros, debido a su bajo costo y fácil procesamiento, aumentando sus propiedades mecánicas y otorgándole propiedades conductoras, de calor y eléctricas, pudiendo ser una buena alternativa para ser utilizados en dispositivos electrónicos [4–6].

1.2 Polímeros

Los polímeros son compuestos con una unidad molecular repetitiva, generalmente a base de carbono, que forman cadenas de gran envergadura. Poseen una unidad repetitiva llamada monómero que al unirse pueden formar estructuras lineales, ramificadas o entrecruzadas, haciendo variar tanto sus propiedades físicas como químicas como muestra la Figura 4. [7]

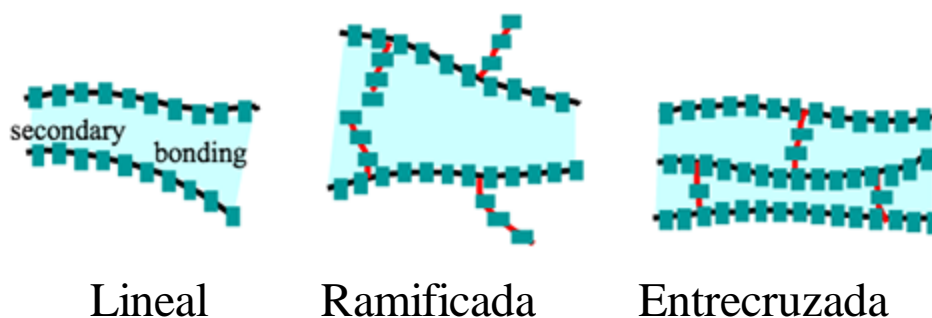


Figura 4: Estructura de los polímeros.

La mayoría de los polímeros están formados por átomos de carbono e hidrogeno y estos pueden ser de origen natural o sintético, siendo este último el más utilizado por la industria. Los de origen natural pueden ser estructuras complejas y poseer mayor funcionalidad en comparación a los de origen sintético, sin embargo, son muy escasos y, en ocasiones, son difícil de procesar a diferencia de los de origen sintético donde los procesos para obtener dichos polímeros no requieren de precauciones como control de la humedad del ambiente o ambiente neutro (de helio o nitrógeno), que puedan degradar el polímero durante su procesamiento [8].

1.2.1. Síntesis de polímeros

El método de síntesis de los polímeros se le denomina polimerización, en donde dos o más monómeros iguales o de distintos orígenes reaccionan entre sí, formando cadenas de moléculas de mayores envergaduras. Cuando un polímero está formado, existe una estructura que se replica a lo largo de la cadena a la cual se le denomina unidad repetitiva. Existen dos mecanismos de reacción para la síntesis de polímeros comúnmente encontrado que depende del uso de catalizadores y de la naturaleza del monómero, sea polar o apolar:

- La polimerización por adición (Poliadición): Se realiza cuando existe una ruptura de doble o triple enlaces en el monómero gracias a la acción de un catalizador, generando un monómero con carga negativa o positiva que reaccionara con otros monómeros o cadenas de monómeros hasta que no exista monómero libre en la reacción o bien por la desnaturalización del catalizador [9]. Un ejemplo de un polímero formado por polimerización por adición es el polipropileno, un termoplástico apolar sintetizado por el monómero propileno y requiere de un catalizador para la ruptura el doble enlace del monómero a utilizar como muestra la Figura 5 [10].

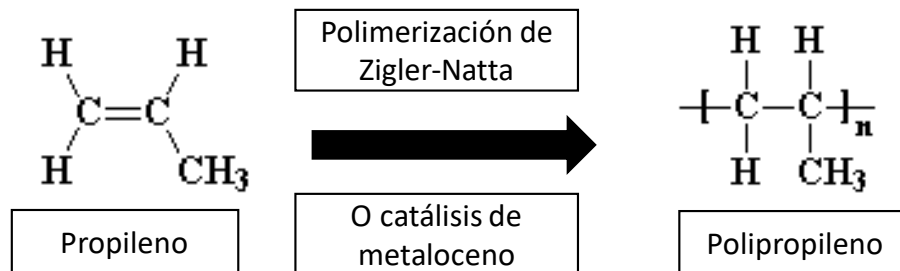


Figura 5. Polimerización por adición de polipropileno.

- La polimerización por condensación (Policondensación): Es una reacción reversible que involucra la unión de dos o más monómeros por medio de la interacción entre sus grupos funcionales donde se libera una pequeña molécula, generalmente agua, en cada unión. Estos grupos funcionales pueden ser alcoholes, ácidos carboxílicos o grupos aminos, los cuales reaccionan entre sí de manera escalonada, es decir, se agrega uno a uno el monómero a la cadena principal liberando una molécula. Es importante controlar la molécula liberada, debido a que, al ser un proceso reversible, es posible que exista una competencia entre las reacciones, ocasionando un largo de cadena pequeño [11]. Un ejemplo de policondensación es el ácido poliláctico, el cual se forma a partir de lactido o ácido láctico, por medio diversas rutas de síntesis existentes, donde en cada una de ellas se libera una pequeña molécula de agua para la unión entre los monómeros (Figura 6)[12].

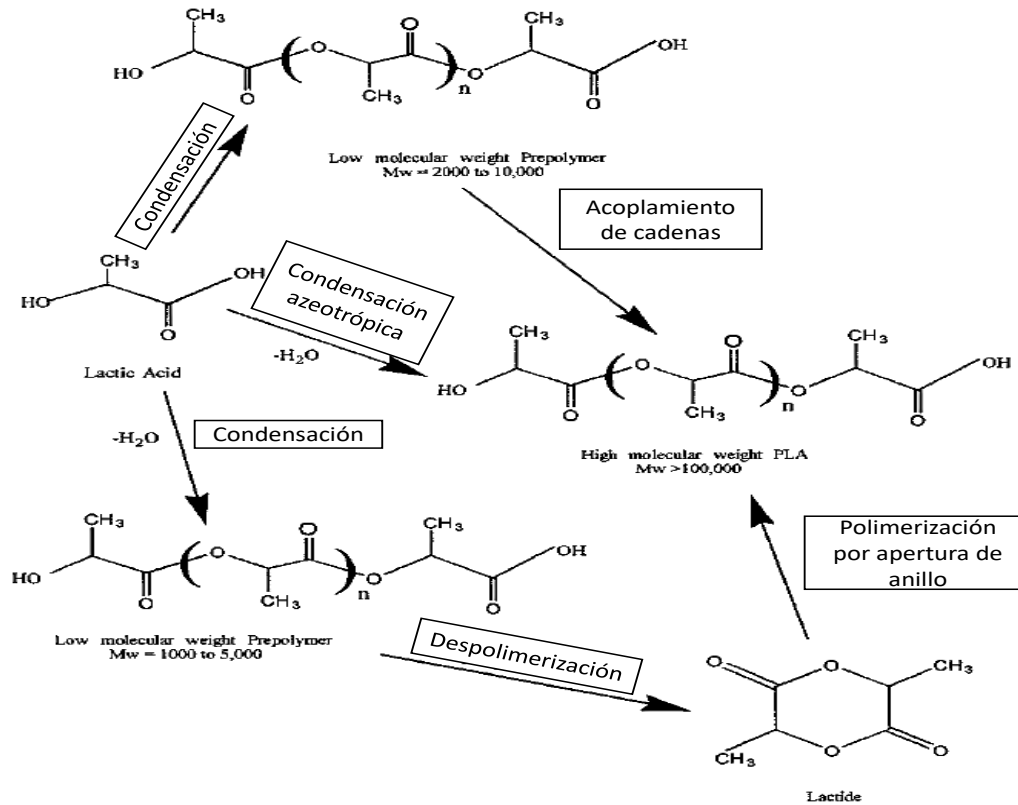


Figura 6. Polimerización por condensación del Ácido poliláctico

1.2.2 Naturaleza de polímeros

Los polímeros pueden ser clasificado en dos grandes familias: sintéticos y naturales, que dependen del origen de los monómeros utilizados para su síntesis.

1.2.2.1 Polímeros sintéticos

Existe una gran variedad de polímeros presentes en la actualidad, dentro de los más usados son los denominados sintéticos y gran parte de ellos son derivados del petróleo. Están formado principalmente por enlaces carbono-carbono como estructura principal, presentando una unidad repetitiva fácil de identificar y poseen largos de cadenas poliméricas de gran magnitud [13]. Debido a su fácil procesamiento y gran resistencia química y mecánicas, son utilizados en el área del packaging, la cual se encarga del envasado y protección de diversos productos, principalmente de alimentos, abarcando más del 35% de la demanda mundial de plástica en la actualidad. Los polímeros más utilizados se presentan en la Tabla 1, en donde se destacan su resistencia mecánica, densidad y temperatura de transición vítrea y de fusión[14].

Tabla 1. Los principales polímeros sintéticos y sus propiedades.

MATERIAL	DENSIDAD [g/cm ³]	ESFUERZO A LA TENSIÓN [N/mm ²]	TEMPERA TURA DE FUSIÓN [°C]	TEMPERATU RA DE TRANSICIÓN VITREA [°C]	PORCENTAJE DE CRISTALINIDAD [%]
POLIPROPILENO (PP)	0,90-0,97	21-37	160-208	-18	55-77
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)	0,95-0,97	19-39	130-146	-95	65-80
POLIAMIDA (PA6)	1,12-1,15	30-70	220	40	20-45

1.2.2.2 Polímeros naturales y biopolímeros

Los polímeros naturales son materiales que provienen de la naturaleza y son la principal fuente de biomasa renovable, provenientes de plantas, animales y microorganismos. Estas macromoléculas incluyen polisacáridos (celulosa, quitosano), proteínas, lignina, caucho natural y poliésteres naturales. De los polímeros naturaleza, existen los que son derivados de estos, es decir, de fuentes renovables y son generados a partir de procesos biológicos y químicos, los denominados biopolímeros [15]. Los biopolímeros más importantes se presentan en la Tabla 2 con sus características principales en donde destacan el Ácido Poliláctico (PLA), Ácido Polihidroxibutírico (PHB) y la Policaprolactona (PCL) [12,16,17].

Tabla 2. Principales Biopolímeros y sus propiedades.

MATERIAL	DENSIDAD [g/cm ³]	ESFUERZO A LA TENSIÓN [N/mm ²]	CRISTALINIDAD [%]	TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA [°C]	TEMPERATURA DE FUSIÓN [°C]
ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)	1,25-1,29	120-2300	30-100	50-60	170-190
ÁCIDO POLIHIDROXI BUTÍRICO (PHB)	1,25	31-45	80	1-5	160-180
POLICAPROLA CTAMA (PCL)	1,071-1,2	4-785	69	(-67) -(-60)	56-65

Existe una gran confusión con los conceptos biopolímeros y plástico biodegradable, dado que siempre son complementarios mas no tienen el mismo significado. Un plástico biodegradable es aquel que por medio de un agente externo presente en la naturaleza como puede ser el sol, el agua, microorganismos, plantas o animales que permita la degradación del material y que este vuelva al ciclo natural del ecosistema [18]. Los biopolímeros que son sintetizados por medio de microorganismos o por efecto de fermentación, donde poseen grupos oxigenados en

la estructura principal de la cadena polimérica como es presentado en la Figura 7 para en el caso del PHB, y debido a que al degradarse no generan residuos tóxicos al medio ambiente, son atractivos para ser utilizados en el área de regeneración de tejido o implementos médicos y en packaging, industrias que no suelen reutilizar el polímero una vez utilizado [19].

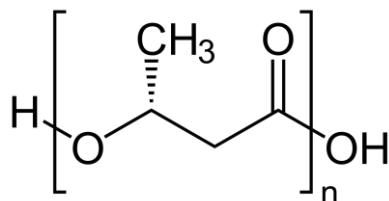


Figura 7. Unidad repetitiva del Ácido Polihidroxibutirico (PHB).

1.2.3 Propiedades de los polímeros

Las propiedades y características de los polímeros están determinadas por su estructura interna, es decir, el o los monómeros de los cuales son conformados, de su distribución espacial, peso molecular, funcionalidad (si posee grupos funcionales o radical) y procesamiento. Las bajas propiedades conductoras térmicas y eléctricas de los polímeros se pueden deber a la poca disponibilidad de electrones libres y su baja densidad a la distribución espacial de las cadenas poliméricas.

1.2.3.1 Termoplásticos y Termoestables

El comportamiento térmico de los polímeros varía según el tipo de estructura que poseen y se pueden dividir en dos grandes grupos: Termoplástico y Termoestable. Los termoplásticos son aquellos polímeros que, al someter a altas temperatura, su viscosidad aumenta permitiendo volver a ser reestructurados o moldeados si se disminuye la temperatura, haciendo que este proceso sea reversible y repetible. Por otro lado, los termoestables son polímeros que poseen buenas propiedades de resistencia al calor, pero que a temperaturas muy elevadas, estos tienden a fundirse en un proceso irreversible [20].

Los polímeros termoplásticos tienden a tener estructuras lineales o ramificadas como el polipropileno, polietileno, poliamida, permitiendo que puedan ser reordenadas por medio del calor. Los polímeros termoestables presentan estructura entrecruzadas como las resinas epóxicas, por lo que es difícil reordenar sus cadenas poliméricas una vez entrecruzado el material.

1.2.3.2 Cristalinidad

Dependiendo del orden de las cadenas y el empaquetamiento de macromoléculas en el polímero, se obtendrá una estructura cristalina, semicristalina o amorfa (Ver Figura 8). La orientación de las cadenas tienen una influencia directa con las propiedades físicas del material como la resistencia mecánica, la densidad, la rigidez, la transparencia del material y su capacidad de deformación [20].

Un polímero cristalino es aquel que presenta zonas de orden o empaquetamiento en su estructura, permitiendo tener una estructura más rígida. Los polímeros que presentan cadenas lineares y/o estructuras simétricas, tienden a formar zonas cristalinas. Por otro lado, un polímero amorfo es aquel que presentan un orden aleatorio de sus cadenas, haciéndolo más flexible. Los polímeros no son 100% cristalinos, presentan zonas cristalinas y zonas amorfas en su estructura, y es por esto que se les caracteriza como un material rígido y flexible a la vez y en función de la temperatura de procesamiento de dicho material, será el porcentaje de cristalinidad.

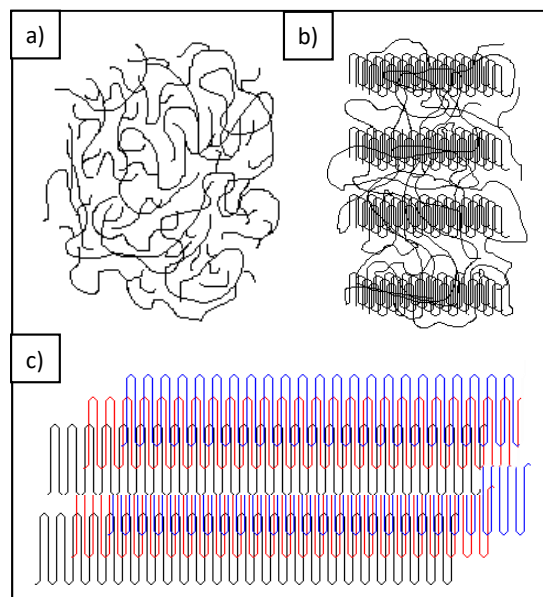


Figura 8. Estructura de los polímeros: a) Estructura amorfa, b) Estructura semicristalina y c) Estructura cristalina.

Existen diversas formas de controlar la cristalinidad de un polímero, y la que más destaca por su fácil procedimiento es mediante el control de enfriamiento del polímero, una vez que este haya sido procesado. Si el proceso de enfriamiento es lento, las cadenas poliméricas se pueden empaquetar de mejor manera en la estructura, presentando mayores zonas cristalinas en el material. Sin embargo, si el material presenta zonas o grupos muy voluminosos, como grupos fenoles, cadenas largas de alto peso molecular o poseer estructuras ramificadas, es posible que tienda

a generar más zonas amorfas que cristalinas, a pesar de controlar la velocidad de enfriamiento del polímero.

La temperatura es una variable de vital importancia en considerar cuando se trabaja con polímeros, debido a que, en función de la cristalinidad del material, el polímero tendrá un comportamiento rígido o flexible a determinada temperatura. Los polímeros amorfos tienden a ser flexible pero esta propiedad puede disminuir cuando se disminuye su temperatura por debajo de una temperatura de transición, la cual se le denomina temperatura de transición vítrea (T_g). Los plásticos amorfos suelen utilizarse por debajo de su T_g , y para los elastómeros por sobre esta. Los polímeros que se encuentren por debajo de su T_g , presentan una disminución o nulo movimiento de sus cadenas, volviendo al material frágil y por sobre esta temperatura, el material es más viscoso. Por otro lado, el punto de fusión (T_m) es una temperatura característica de los polímeros cristalinos y semicristalinos, en conjunto con la T_g , en donde las zonas cristalinas se pierden completamente, permitiendo más movilidad a las cadenas y aumentan la viscosidad del material (Ver Figura 9).

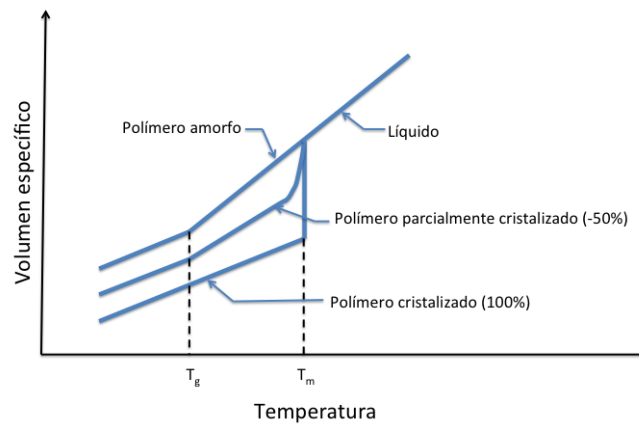


Figura 9. Temperatura de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m) y su comportamiento en polímeros amorfos, semi cristalinos (parcialmente cristalizado) y cristalinos.

1.2.3.3 Interacciones Moleculares

Se pueden clasificar en dos grupos las interacciones moleculares que se presentan las moléculas: Las interacciones primarias y secundarias. Las interacciones primarias son enlaces que en función de la naturaleza de las partículas que interactúan y son: enlace iónico (átomos de distintas electronegatividades), enlace metálico (átomos metálicos) y enlace covalente (se comparten los electrones), y este último es el principal medio de unión de los polímeros. Un enlace covalente consiste en la unión simultánea entre dos partículas por medio de uno o más pares de electrones y se pueden producir entre átomos idénticos o entre átomos con distinta electronegatividad cuya diferencia sea insuficiente [21].

Existen varios tipos de fuerzas secundarias como Fuerzas de Van der Waals, dipolo-dipolo y puentes de hidrogeno, y su acción depende principalmente por la distancia entre las moléculas participantes. La atracciones o repulsión entre las partículas bajo esta fuerza, se debe a la polaridad presente en ella que permite el intercambio de un pequeño par de electrones no enlazados. Uno de las interacciones más relevantes es la generada por el átomo de hidrógeno, que se le denomina enlace de hidrógeno o puente de hidrógeno. El enlace de hidrógeno se caracteriza por ser una interacción débil, de corta distancia y direccional, donde se comparten un par de electrones no enlazados entre un átomo de hidrógeno unido covalentemente a un átomo electronegativo (Como N, S u O) y un átomo electronegativo (Ver Tabla 3) [22,23].

Tabla 3. Grupos de donantes y receptores de enlaces de hidrógeno clasificado según su fuerza de interacción. *X* es cualquier átomo, *Hal* es cualquier halógeno y *M* es un metal de transición.

INTERACCIÓN	DONANTE	ACEPTADOR
MUY FUERTE	$N^+H_3, X^+ - H, F - H$	CO_2^-, O^-, N^-, F^-
FUERTE	$O - H, N - H, Hal - H$	$O = C, O - H, N, S = C, F - H, Hal^*$
DÉBILES	$C - H, S - H, P - H,$ $M - H$	$C = C, Hal - C, \pi, S - H, Hal - M, Hal$ $- H, Se$

Los polímeros están unidos principalmente por enlaces covalentes, en donde rara vez se comparten un par de electrones por igual entre los dos átomos participantes de la unión. Cuando las electronegatividades de los átomos son distintas, en un extremo del enlace se puede generar una pequeña carga negativa y en el otro una ligera carga positiva, lo que se denomina enlace polar y cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad de los átomos, mayor será la polaridad del enlace. Por ejemplo, un enlace carbono-flúor, electronegatividad de 2,5 y 4,0 respectivamente, es más polar que un enlace carbono-hidrógeno (electronegatividad del hidrogeno 2,1). Si bien los enlaces primarios son los importantes en la estabilidad térmica y reactividad química del polímero, son los enlaces secundarios los que determinan la solubilidad de los polímeros, es decir, son los que tienen relación directa con los puntos de fusión y ebullición del polímero [24].

Es por esto que se pueden identificar dos tipos de polímeros: polares y no polares (apolar). Los polímeros polares son aquellos que pueden formar fuertes interacciones secundarias, debido a la presencia de estructuras que presentan par de electrones no enlazados como es el caso del policloruro de vinilo (Figura 10a), donde las moléculas de cloro e hidrogeno se atraen entre si mediante interacciones dipolo-dipolo, resultando una fuerte atracción electrostática. Por otro lado, los polímeros apolares son aquellos que poseen fuerzas de interacciones secundarias débiles en su estructura como es el caso del polietileno, en donde sus cadenas se atraen entre sí por interacciones débiles, formando dipolos temporales o transitorios debido a la fluctuación de nubes de electrones en la estructura (Figura 10b) [11].

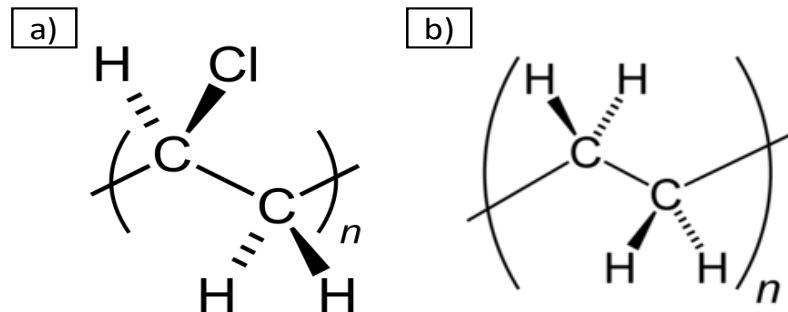


Figura 10. Estructuras poliméricas polar y apolar: a) policloruro de vinilo, b) polietileno.

1.2.4 Polipropileno

El polipropileno (PP) es el polímero más utilizado a nivel mundial debido a sus propiedades de resistencia a algunos ácidos y bases, sus propiedades mecánicas y su fácil procesamiento, lo que permite ser usados en una amplia gama industrial. El PP es un polímero apolar, de la familia de los vinilos, semicristalino y se obtiene a partir de una polimerización por adición utilizando como monómero polipropileno, un subproducto de la industria petroquímica.

Dependiendo del proceso utilizado para la síntesis de polipropileno, se pueden obtener distintas propiedades y cristalinidad, variando el tipo de catalizador utilizado. La tacticidad de un polímero tiene relación con la orientación espacial de los elementos involucrados en la cadena principal como sus grupos metilos. Existen tres tipos de tacticidad: isotáctico, atáctico y sindiotáctico. El polipropileno isotáctico tiene orientado todos sus grupos metilos en un solo plano y le otorga una alta cristalinidad, entre un 40% a un 70%, gran resistencia mecánica, tenacidad, y un alto punto de fusión entre 160°C y 180°C (Ver Figura 11). El polipropileno atáctico presenta una distribución aleatoria de sus grupos metilos, por lo que tiende a ser un material amorfo y con propiedades de adherencia casi como un pegamento. Por último, el polipropileno sindiotáctico es aquel en donde la orientación de los grupos metilos se encuentran alternadas dando propiedades flexibles, pero menos resistentes que el polipropileno isotáctico, debido a poseer una baja cristalinidad del 30% y una temperatura de fusión de 130°C [25,26].

El PP isotáctico puede exhibir cuatro tipos de cristalinidad: alpha (α), beta (β), gamma (γ) y mesomórfico. La cristalinidad α es la conformación helicoidal de las cadenas poliméricas en una celda unitaria, siendo la estructura que presenta mayor estabilidad termodinámica, mayor cristalinidad y se forma enfriando el PP de manera controlada. Por otro lado, la cristalinidad β es la conformación de varias helicoidales a partir de una cadena polimérica, formando distintas celdas unitarias, en donde el proceso de enfriamiento es rápido, dificultando que se formen estructuras α y disminuyendo su cristalinidad, lo que se traduce en una disminución en la densidad y el punto de fusión del polímero [27].

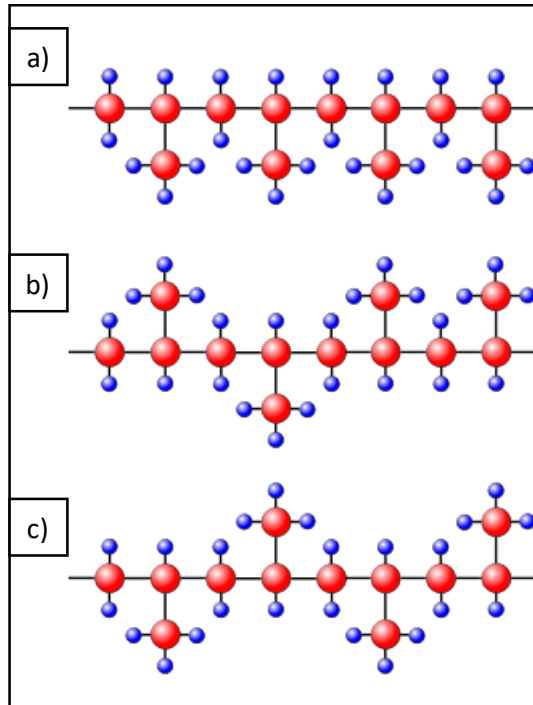


Figura 11. Tacticidad del Polipropileno: a) Polipropileno isotáctica, b) Polipropileno atáctica y c) Polipropileno sindiotáctica.

Los principales usos del PP son en el área del packaging, consumiendo un 30% del total producido anualmente, seguido de la industria de fabricación de equipos, electricidad (como aislante), electrodomésticos y en la industria automotriz como material de refuerzo [28]. El gran problema de estos plásticos, en especial el PP, es que son materiales difíciles de degradar, con un periodo de vida de casi 1000 años, por lo que son un gran contaminante al medio ambiente. Actualmente se están trabajando en diversos procesos para reciclar estos plásticos, debido a sus propiedades termoplásticas, y a la vez disminuir su consumo y optar por alternativas que sean más amena al medio ambiente.

1.2.5 Ácido Poliláctico

El PLA es el biopolímero más estudiado en la actualidad debido a la versatilidad del material que puede ser utilizado en áreas tanto de packaging como la medicina. Su principal característica es su biodegradabilidad, biocompatibilidad y sus propiedades mecánicas, lo que lo hacen atractivo para la industria del plástico, siendo una buena alternativa para disminuir la contaminación que existe actualmente. Es un polímero polar, semi cristalino y se sintetiza por medio de una polimerización por condensación utilizando como monómero láctido o por ácido láctico, donde estos son sintetizados por la fermentación de algunos azúcares [12].

El PLA presenta dos principales tipos de isomerías ópticas, basado en la estereorregularidad (L y D) del ácido láctico y el lactido, afectando directamente en

la cristalinidad del material y la degradación [29]. Si la mayoría de los monómeros presentes en la síntesis de PLA tienen isomería óptica de tipo L, el PLA obtenido se le denomina como PLLA y es un biopolímero semicristalino con un punto de fusión por sobre los 130°C. En cambio, si los monómeros presentan isomerías del tipo D, se le denomina PDLA, generándose un material amorfo y con un punto de fusión cercano a los 50°C (Ver Figura 12). En ambos casos, la temperatura de enfriamiento del PLA tiene relación directa con la cristalinidad del material, en donde si la velocidad de enfriamiento es rápida, se generan PLA amorfos [30].

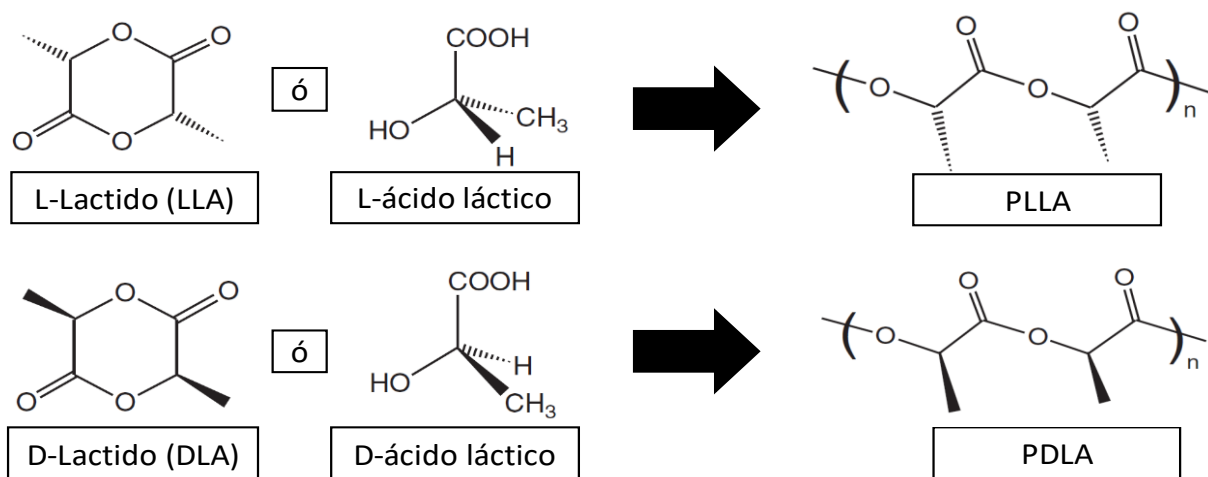


Figura 12. Síntesis del ácido polilactico (PLA) a partir de los monómeros lactidos y ácidos lácticos en función de su actividad óptica.

El PLLA durante su cristalización a altas temperaturas se puede encontrar una forma cristalina tipo α' , una especie de cristalinidad similar a la α comentada anteriormente para el PP, y una forma cristalina tipo α . La cristalinidad tipo α' se puede considerar una transición a la fase α , por lo que una recristalización del PLLA (someterlo nuevamente a un proceso de mezclado y enfriamiento), puede generar que las α' se transformen en α , mejorando la cristalinidad del bioplástico. Es por esto que la recristalización del PLLA trae bastantes ventajas incluso si el material es amorfo. Si el largo de cadena del PLA es muy corto, la temperatura necesaria para lograr la transición de cristalinidad de α' a α es menor, que si las cadenas poliméricas son una mayor longitud [31].

El desafío de los Biopolímeros es desarrollar nuevos materiales que no solo permitan ser un agente amigable con el medio ambiente, sino que mantengan sus propiedades química, biológica, física durante el uso de estos. Es por esto que se han estudiado diferentes metodologías para mejorar sus propiedades, principalmente sus propiedades mecánicas, mediante el mezclado de otros polímeros o con estructuras de menor tamaño, proporcionando nuevas soluciones a la demanda actual de plástico [32].

1.3 Nanocompuestos, Compuestos o mezclas poliméricas

1.3.1 Compuestos o mezclas poliméricas

Cada polímero se caracteriza por presentar una propiedad particular en función de su estructura, propiedades químicas como resistencia a ácidos o bases fuertes, entre otras propiedades que le permiten ser utilizados en casi todas las áreas conocidas en la actualidad [33]. Existe un método para obtener un material nuevas propiedades, que consiste en la mezcla de diversos polímeros en estado fundido o en solución para obtener un solo material con las propiedades que caracterizan a cada uno de estos, a lo que se le denomina como compuestos. Esto permite obtener un material con nuevas o mejoradas propiedades como mejor cristalinidad, mayor resistencia al impacto, disminución del punto de fusión, entre otras. Un ejemplo es la mezcla de PLA con PHB, dos polímeros polares y biodegradables, que al mezclarlos en porcentajes por sobre el 20% en peso se obtiene un material más resistente y con mayor flexibilidad. Esto se debe a que el PLA tiende a ser un material más flexible y el PHB más rígido o frágil, por lo que al mezclar estos comportamientos mecánicos se obtiene un material más flexible y elástico. Además, debido a que presentan una buena compatibilidad, no se pierde la propiedad de biodegradabilidad que tanto caracterizan a estos polímeros [17].

1.3.2 Nanocompuesto

Si bien los compuestos o mezclas de polímero son una buena alternativa para obtener nuevos materiales, se necesita utilizar altos porcentajes en peso o volumen para que se vean mejoras significativas. Existe otra rama dentro de la mezcla de polímeros con otros materiales, en donde se utilizan partículas orgánicas o inorgánicas que se caracterizan por tener tamaño nanométrico como material de relleno, generando cambios significativos utilizando un bajo en porcentaje en peso o volumen. Estos son los conocidos nanomateriales o nanocompuestos los cuales pueden adoptar las propiedades de las nanopartículas a utilizar como es el caso de los nanotubos de carbono (CNT) y del grafeno que poseen una alta conductividad eléctrica, les permite otorgar dichas propiedades como a los polímeros que son conocidos por ser aislante, abriendo un nuevo nicho de mercado para estos materiales [34–37]. No solo en sus propiedades conductoras son mejorados, también sus propiedades mecánicas, de barrera y térmicas. Es por esto que el estudio de nanocompuestos es relevante para el futuro tecnológico y, dado el bajo peso molecular de los polímeros, permitirá obtener materiales más ligeros y con propiedades similares a los metales que, hoy por hoy son los utilizados como materiales conductores [38].

1.3.3 Preparación de nanocompuestos

Existe una variedad de métodos para la obtención de nanocompuestos usando como matriz principal uno o varios polímeros en conjunto con una o varias nanopartículas, en donde se desea lograr el mayor grado de dispersión de la nanopartícula en la matriz. Los métodos más utilizados a lo largo de la década son las siguientes (Ver Figura 13):

- **Polimerización in-situ:** En este proceso las nanopartículas son dispersadas en un medio soluble, en conjunto con los monómeros del polímero a sintetizar y, posteriormente, se realiza la polimerización. Las cadenas poliméricas comienzan a crecer entre las nanopartículas, generando enlaces covalentes entre la matriz y las nanopartículas, aumentando el grado de dispersión y un mejoramiento en las propiedades mecánicas del polímero. Es uno de los métodos más efectivos y que presenta mejoras considerables en el polímero, pero su proceso es muy delicado y costoso, por lo que no es conveniente realizarlo a grandes escalas [39,40].
- **Mezclado en solución:** En este proceso el polímero ya fue sintetizado, en donde la matriz y la nanopartícula son disueltos con solventes que permitan dispersarlos. Posteriormente, son mezclados en conjunto con una alta agitación mecánica a temperatura ambiente hasta lograr una buena dispersión de la solución. Finalmente se extrae el polímero por medio de la evaporación de los solventes a temperatura ambiente o por medio de filtración del nanocompuesto obtenido en el proceso [41,42].
- **Mezclado en estado fundido:** En este proceso el polímero es sometido a altas temperaturas, 20°C por sobre su temperatura de fusión, en donde la nanopartícula se agrega de forma controlada para asegurar una buena dispersión de la nanopartícula en la matriz. Dependiendo del tipo de polímero, si es polar o apolar, debe ser sometido a un proceso de secado al igual que las nanopartículas a mezclar. Se realiza a altas velocidades de agitación, debido a la alta viscosidad del polímero que presenta en dicha temperatura de trabajo. Se debe utilizar algún gas inerte para no provocar reacciones no deseadas y oxidaciones en la matriz. Es la técnica más utilizada en polímeros termoplásticos, debido a su simpleza y su eficiencia de procesamiento, trayendo una gran facilidad para ser escalada a nivel industrial [43,44].

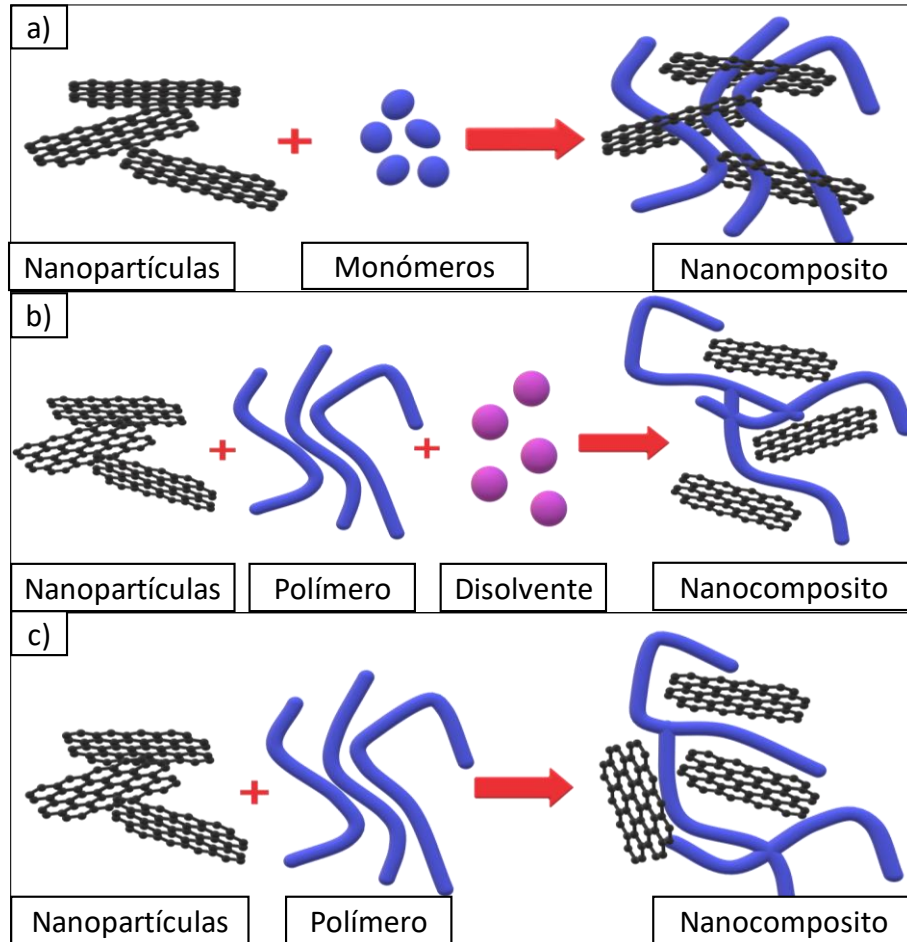


Figura 13. Métodos de obtención de nanocompuestos: a) Polimerización in-situ; b) Mezclado en solución; c) Mezclado en fundido.

1.4 Nanopartículas

Las nanopartículas son definidas como partículas dispersas o partículas sólidas con un tamaño entre 10 – 100 nanómetros (nm). Esta dimensión es muy pequeña si consideramos que las ondas electromagnéticas visibles por el ojo humano se encuentran entre los 380 [nm], para la luz violeta, y 780 [nm], para el color rojo, por lo que solo se pueden observar mediante equipos de gran potencia conocidos por la ciencia. Existen diversos tipos de nanopartículas y va a depender tanto de la naturaleza de la nanopartícula y sus dimensiones, en donde el tamaño de la partícula influirá en sus propiedades fisicoquímicas [45]. De modo general las nanopartículas se pueden clasificar de la siguiente manera [46]:

- Nanopartículas dimensión cero (0D): Son partículas en donde sus tres dimensiones espaciales se encuentran bajo el régimen nanométrico, generalmente son nanoesferas (Ver figura 14a).

- Nanopartículas de una dimensión (1D): Son partículas que solo poseen una de sus dimensiones en régimen nanométrico como lo son los nanotubos o nanoalambres (Ver figura 14b).
- Nanopartículas de dos dimensiones (2D): Son partículas laminares que tienen sus áreas de tamaño indefinido, manteniendo su orden entre 1 a 100 nanómetros, presentan una gran área superficial (Ver figura 14c).
- Nanopartículas de tres dimensiones (3D): Son partículas o más bien sólidos tridimensionales que están formados por unidades nanométricas (Ver figura 14d).

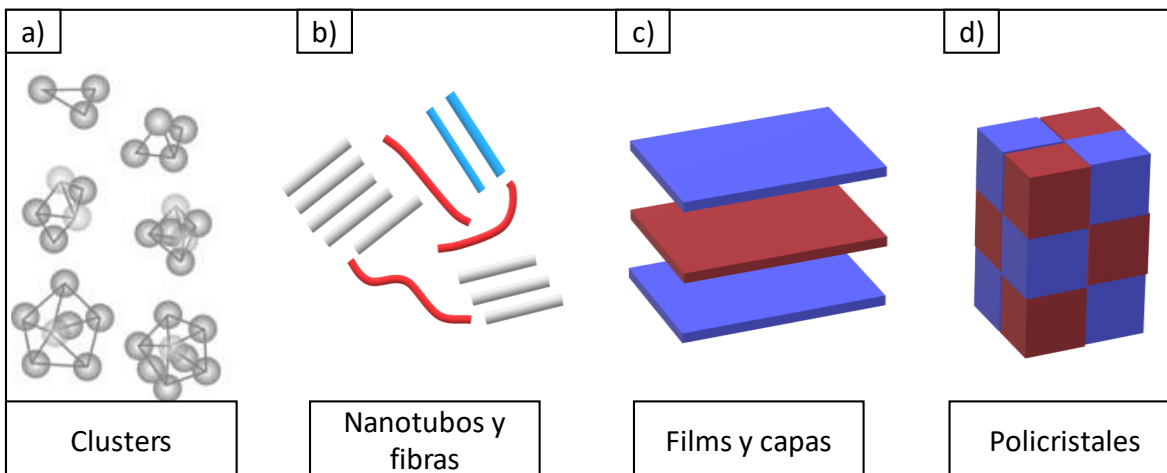


Figura 14. Dimensiones de las nanopartículas: a) Cero dimensiones; b) Una dimensión; c) Dos dimensiones; d) Tres dimensiones.

Las nanopartículas pueden ser de distintos orígenes como cerámicos, metales y orgánicos o bien una mezcla de estos [45]. Otra característica relevante es su composición química que le otorga cierta afinidad a la hora de ser estudiada con otros materiales, como en este caso de los polímeros, en donde en función de la polaridad de la nanopartícula esta tendrá una mejor o desfavorable afinidad con la matriz a utilizar [5]. En la actualidad las nanopartículas más estudiadas son las en base a carbono debido a su versatilidad tanto en usos como en síntesis en donde destaca el grafeno.

1.4.1 Nanopartículas en base carbono

El carbono es el elemento más estable y abundante que existe en la naturaleza y presenta diferentes formas conocidas como alotrópicas, las cuales destacan el grafito, diamante, fullereno, grafeno y nanotubos de carbono como se muestra la Figura 15, siendo estos dos últimos los más estudiados en el último tiempo debido a que han aportado grandes avances en la nanotecnología [47].

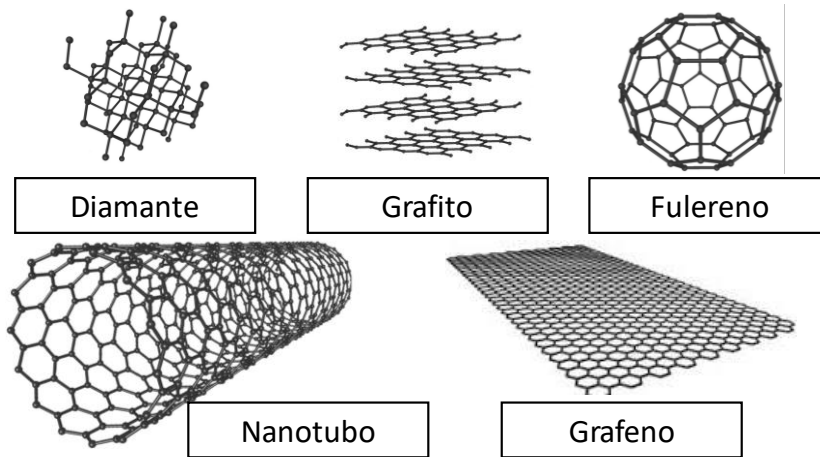


Figura 15. Alótropos del carbono.

Los nanotubos de carbonos (CNT) son nanopartículas de gran longitud donde el grosor de estos tubos puede llegar a medir 1 [nm] . Poseen una gran capacidad conductora eléctrica y térmica debido a su forma de tubo y la hibridación presente en los carbonos, facilitando el transporte de electrones y energía, además de tener uno de los módulos de elongación más grande conocido en la actualidad, pero sus costos de producción resultan ser elevados (generalmente son sintetizado por medio de una deposición química por vapor) [48]. Por otro lado, se tiene al grafeno que es una nanolamina de carbonos con hibridación sp^2 enlazados entre si formando una especie de panal de abeja a lo largo de la nanopartícula como muestra la Figura 16, otorgándole una gran área superficial de $\sim 2.630\text{ [m}^2/\text{g]}$ y una gran resistencia mecánica de 1.060 [GPa] [4]. Dada su conjugación π entre los carbonos, el grafeno presenta una alta conductividad térmica de $\sim 3.000\text{ [W/mK]}$ y una conductividad eléctrica de $\sim 10^4\text{ [\Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}]$, por lo que es uno de las nanopartículas más estudiadas en la actualidad debido a su versatilidad de usos y procesos para sintetizar el grafeno [49,50].

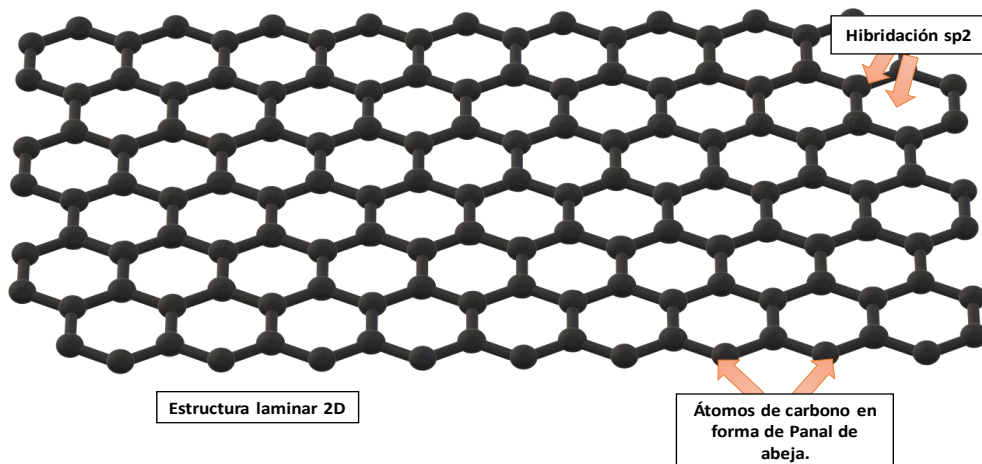


Figura 16. Estructura del grafeno.

Las síntesis más utilizadas para la obtención de grafeno son las que utilizan grafito como materia prima, en donde el material en cuestión es exfoliado por una acción externa que puede ser tanto química como física, permitiendo obtener una o varias láminas de grafeno estables. Dentro de los métodos para la síntesis de grafeno se destacan los siguientes:

- Exfoliación mecánica: Este método consiste en adherir a la superficie del grafito (grafito pirolítico altamente orientado) una cinta adhesiva (papel adhesivo celofán) que, una vez retirado el adhesivo, permitirá extraer laminas de grafeno, obteniendo dimensiones de 10 [μm] y un grosor de lámina mayor a los 3 [nm] [51]. El problema con este método es la homogeneidad del material obtenido debido a que no se puede controlar el tamaño y el grosor.
- Deposición química de vapor: Este método consiste en sintetizar grafeno en una superficie que puede ser Niquel, Paladio, Rutenio, Cobre, entre otros [52–56]. Se utiliza un horno vertical a altas temperaturas en donde al inicio de este se encuentra una fuente de carbono, la cual será empujada por medio de un gas inerte o noble, con el fin de que no interactúe con el sustrato, hacia la superficie del metal donde el grafeno se formará. Si bien se obtienen grafenos de buena calidad, si no se controlan las condiciones de operaciones como la presión, la temperatura y cantidad de sustrato, antes y después de la síntesis, el material se puede degradar o bien generar agentes no deseados en él.
- Exfoliación en solución: Este método consiste en oxidar el polvo de grafito por medios de ácidos fuertes, obteniendo como resultado óxido de grafeno (GO) un grafeno con grupos funcionales como ácidos carboxílicos, alcoholes, entre otros [57]. Este es uno de los métodos más utilizados debido a que se obtiene un material homogéneo y fácil de replicar, además de que genera un material versátil el cual puede ser sometido procesos de reducción para generar un material con propiedades similares al grafeno (rGO) o bien para sintetizar otros compuestos en su superficie.

1.4.2 Óxido de grafeno

El Óxido de Grafeno (GO), como se comentó anteriormente, es una nanopartícula derivada del grafito sintetizada por medio de una reacción de oxidación. El GO es una nanopartícula formada por capas de grafeno, en donde presentan grupos funcionales como éteres, hidroxilos, epóxidos en su superficie [58].

Uno de los procesos más utilizados para la síntesis del GO es el método de Hummer, el cual consiste en mezclar grafito con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y nitrato de sodio ($NaNO_3$) para generar una oxidación primaria del grafito y luego se le añade permanganato de potasio ($KMnO_4$) en pequeñas cantidades por un periodo determinado de tiempo. La solución obtenida es mezclada con ácido clorhídrico

(HCl) para disolver los compuestos no deseados, se lava la solución con agua destilada para disminuir el pH, posteriormente pasa por un horno para ser secado y finalmente por una molienda, obteniendo así el GO de un tamaño de escalas nanométricas como muestra la Figura 17 [59].

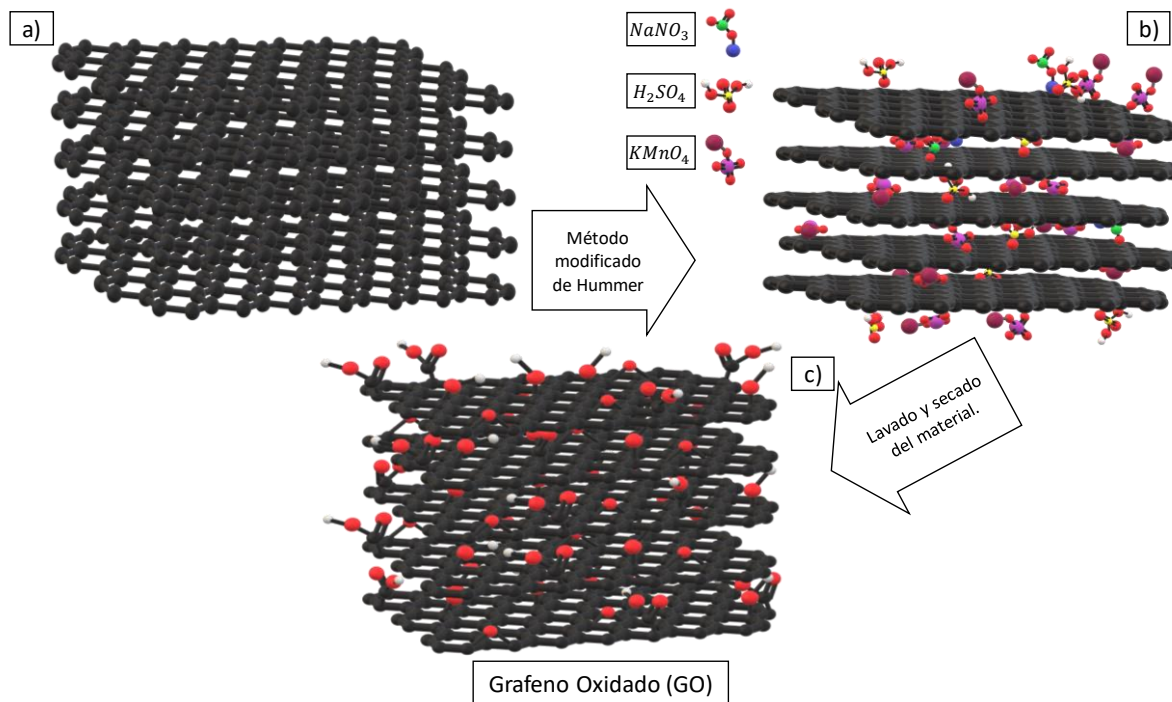


Figura 17. Método de hummer y su proceso de oxidación: a) estructura del grafito; b) El grafito es sometido a un proceso de oxidación; c) Grafeno oxidado.

Dependiendo del proceso oxidación utilizada, puede variar la cantidad de oxígeno presente en el GO, por ejemplo, para el método utilizado por Brodie utiliza clorato de potasio (KClO_3) y ácido nítrico (HNO_3) para oxidar el grafito, obteniéndose un 37% de oxígeno en el grafeno, en comparación al método de Hummer que se obtiene un GO con 41% de oxígeno en peso [5,60]. Existen diversos tipos de reacciones para la formación de GO, como por ejemplo el utilizado por Jones que para oxidar el grafito utiliza $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ obteniendo un grafito expandido, el cual se encuentra parcialmente oxidado, y es una estructura que se puede identificar entre el grafico y el GO[61]. Por lo que dependiendo del uso que se le quiere dar al GO se requerirá ciertas características como mayor cantidad de grupos funcionales o bien una mayor exfoliación de este.

Además de la variedad de métodos para la formación de GO, existe también un gran debate a lo largo de los años para definir la estructura química del GO. La principal razón de este debate se debe a la complejidad del material (la heterogeneidad que existe entre una muestra y la otra) y las faltas de ensayos analíticos precisos para caracterizar el material [62]. Dentro de los modelos estructurales del GO propuestos, se destacan los siguientes:

- Estructura de Scholz y Boehm: Propusieron un modelo en donde se eliminó completamente los grupos epóxidos y eter, sustituyéndola por especies quinoidales regulares en su estructura como muestra la Figura 18a.
- Estructura de Hofmann and Holst's: Consiste en una estructura formada por grupos epoxi dispersos a través de la superficie del grafito, formando una red molecular de formula C_2O como muestra la Figura 18b.
- Estructura de Nakajima y Matsuo: Proponen una estructura similar a la red del poli (monofluoruro de bicarbon), $(C_2F)_n$, que forma un compuesto intercalado de grafico como se ve en la Figura 18c.
- Estructura de Ruess: Ruess propuso una variación al modelo de Holst en donde incorporo grupos hidroxilos al plano basal, representando asi el contenido de hidrogeno en el GO como muestra la Figura 18d. También altero la hibridación del carbono de un sp^3 a un modelo con una hibridación sp^2 .

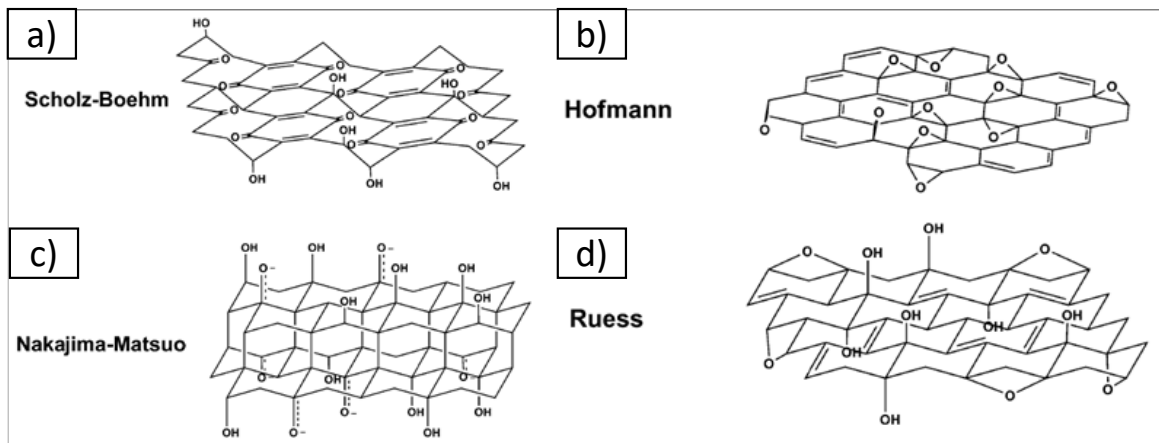


Figura 18. Modelos estructurales del grafeno oxidado.

Actualmente el modelo más utilizado es el de Lerf y Klinowski , como se ve en la Figura 19, el cual ha sido el más citado en la literatura actual, debido a que utilizaron una espectroscopia de resonancia magnética nuclear de estado sólido para recrearla y en los modelos anteriores propuestos dependían principalmente de la composición elemental, reactividad y difracción de rayos x [62].

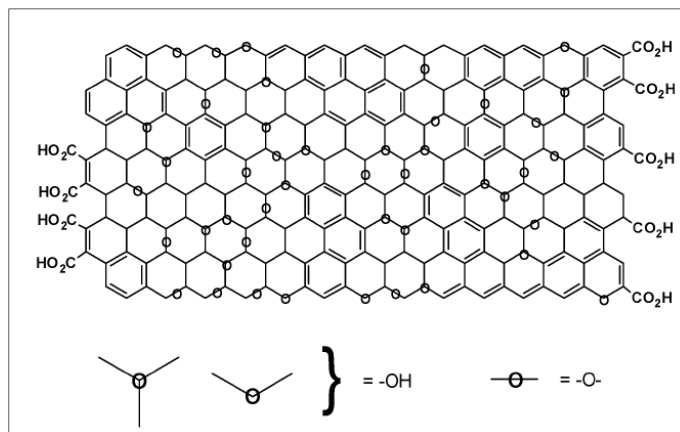


Figura 19. Modelo estructural de Lerf y Klinowski.

El GO posee similares propiedades semejantes al grafeno pero con una disminución en algunas propiedades como la conductividad eléctrica debido a la presencia de grupos funcionales en su estructura [63]. El campo de aplicación para el uso del GO es bastante variado en donde destacan los biosensores [64], transporte de fármacos [65], inhibición de crecimiento celular [66], aplicaciones electroquímicas [67], eliminación de metales pesado [68], entre otros.

Si bien las aplicaciones son variadas, el fin de la metodología utilizada es obtener un material lo más parecido al grafeno, por lo que el GO necesita pasar por una etapa de reducción de grupos funcionales para así obtener las propiedades deseadas en la nanopartícula como la conductividad eléctrica.

1.4.3 Reducción de Óxido de grafeno

La exfoliación de GO mediante un proceso de reducción ofrece un método simple para obtener grafeno, dado que los grupos funcionales presentes en el GO disminuyen la propiedad de conducción eléctrica debido al aumento en la banda Gap [69]. Este proceso tiene una gran facilidad de ser escalable y, dependiendo de las características del GO y el método a utilizar, se obtienen diferentes tipos de grafenos. Dentro de los métodos más utilizados existen los siguientes:

- Reducción química: Es un proceso de reducción en donde las nanopartículas de GO son suspendidas con agentes reductores, generalmente es disuelta en agua por su propiedad hidrofílica, eliminando la totalidad o parcialidad de los grupos funcionales dentro del GO y su exfoliación. Uno de los métodos utilizados es utilizando una solución de agua con hidrato de hidracina ($H_2NNH_2 * H_2O$), en donde se obtienen laminas muy delgadas, similares a las del grafeno [70].
- Reducción electroquímica: Proceso que consiste en la funcionalización del grafeno o GO por medio de un sistema electroquímico, en donde se modifica la superficie del grafeno agregando elementos metálicos como no

metálicos. Un ejemplo es la utilización de electrodos de Titanio y Oro en una solución de etanol con electrolitos de soporte como tetracloropaladio de sodio (Na_2PdCl_4) y perclorato de litio ($LiClO_4$), permitiendo la deposición de paladio en la superficie del grafeno [71].

- Reducción térmica: Proceso de reducción que utiliza una fuente de calor que se encuentre por sobre los $600^\circ C$ para generar una exfoliación en GO y la eliminación parcial o total de los grupos funcionales presentes en él. Se realiza en una atmosfera inerte o de baja reactividad como Argon, hidrogeno, nitrógeno o una mezcla de ellos [72]. Es necesario destacar que en este proceso existe una liberación de monóxido de carbono y de dióxido de carbono en el proceso, producto de la exfoliación térmica del grafeno.

También se puede utilizar una mezcla de estos procesos para asegurar una buena exfoliación del material o modificar la superficie del grafeno. Los procesos de reducción térmica y químicas resultan ser la más utilizadas, debido a que se obtiene un producto con propiedades cercanas al grafeno, pero el proceso por reducción térmica presenta mayores ventajas en el proceso debido a: Es un proceso simple, la exfoliación y reducción del GO ocurre en un solo paso; Es sustentable, debido a que no utiliza una gran variedad de agentes químicos que pueden ser nocivos para el medio ambiente; y es fácil de escalar, debido a los implementos a utilizar en el proceso [69].

El proceso de reducción térmica y la calidad del grafeno a obtener en el proceso dependen del grado de oxidación de GO y de las condiciones de operación del tratamiento. La exfoliación ocurre cuando la velocidad de descomposición de los grupos funcionales del GO supera la velocidad de difusión de los gases desprendidos, generando presiones que exceden las fuerzas de Van der Waals que mantienen las láminas de grafeno unidas. Una de las temperaturas más utilizadas para la exfoliación del GO y su reducción se encuentra entre los $1000^\circ C$, obteniendo láminas de grafenos con una baja o nula presencia de grupos funcionales. El estudio también reveló que el mecanismo de reducción térmico debe exceder los $550^\circ C$ para que la exfoliación ocurra [73].

El mecanismo de reducción del GO tiene diversas aristas que tratan de explicar el fenómeno que ocurre. Gao utilizó la teoría funcional de la densidad para estudiar los mecanismos involucrados en la reducción del GO con hidracina y reducción térmica. Describieron los mecanismos de deshidroxilación, descarboxilación y descarbonilación en el proceso de reducción térmica y se concluyó que los grupos funcionales en base a oxígeno ubicadas en el interior de un hexágono de grafeno se eliminan fácilmente, tanto cinética como termodinámicamente, que los que se encuentran en los bordes de la lámina [69].

La temperatura no solo tiene un efecto en la exfoliación y reducción de los grupos funcionales en el GO, sino que también en la cristalización del grafeno. Es por esto que dependiendo de la temperatura de reducción a utilizar, el GO pasara

por diferentes procesos: Por sobre los 127°C , existe una disminución de los grupos funcionales pero no se exhibe una exfoliación del materia; Por sobre los 600°C , la reducción de los grupos funcionales mejora, eliminando la parcialidad de los grupos oxigenados e hidrogenados, y los carbonos pasan de una hibridación sp^3 a una sp^2 ; Por sobre los 1000°C , la temperatura es crítica en el proceso de reducción donde se elimina gran parte de los grupos oxigenados, resultando un grafeno con menos del 2% de oxígeno en su estructura; Entre los 2000°C y 2400°C , las capas se encuentran libres de oxígeno y existe una restauración de la estructura del grafito y se obtiene una nanopartículas similar al grafeno como muestra la figura 20 [74].

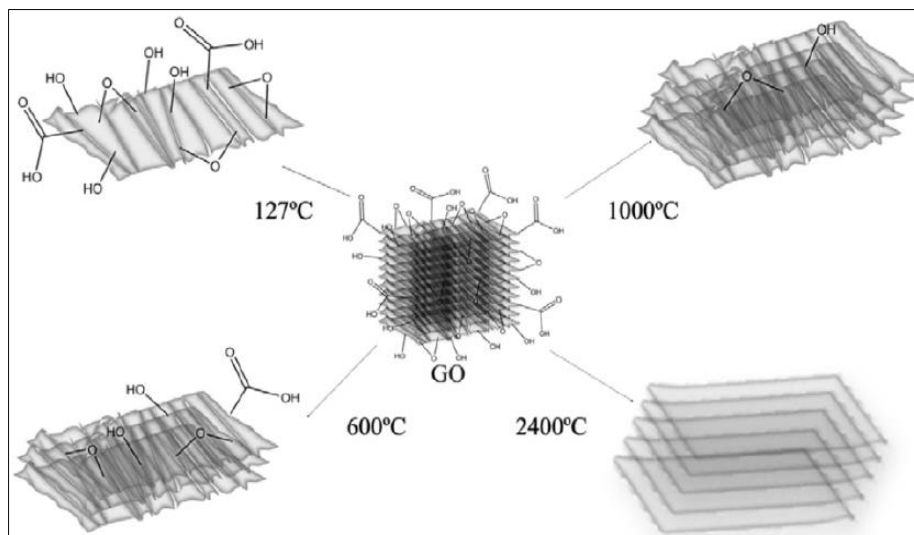


Figura 20. Reducción térmica del óxido de grafeno a distintas temperaturas y su efecto en su estructura

La ventaja principal que tiene la reducción termina es que permite la exfoliación del GO a temperaturas superiores a los 550°C y dependiendo si se desea mantener los grupos funcionales de este, para mayor afinidad con soluciones acuosas o sintetizar algún compuesto aprovechando los grupos oxigenados, o eliminarlos por completo, para mejorar la conductividad eléctrica y recuperar la hibridación del carbono [74].

Como se habló anteriormente, algunos procesos de reducción suelen ser mixtos, es decir que primero exista una reducción térmica o química y luego una reducción electroquímica para sintetizar algún compuesto metálico o no metálico al grafeno y obtener nuevas propiedades como magnéticas, las cuales podrían ser beneficiarias para la industria de la electrónica o foto catalítica [6,75,76].

1.5 Magnetita

La magnetita es un mineral de formula Fe_3O_4 , es un óxido mixto de hierro (Fe^{+2} y Fe^{+3}) y es conocida por sus propiedades magnéticas y catalíticas. Los óxidos de hierros pueden presentar diferentes fases cristalinas según su estequiometría

como wustita (FeO), goetita [$FeO(OH)$], ferrihidrita [$Fe_5HO_8(4H_2O)$], hematita ($\alpha - Fe_2O_3$), maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) y magnetita (Fe_3O_4) [77]. Se puede encontrar en la naturaleza y se puede sintetizar por medio de sales férricas y ferrosas. Esta cristaliza en un sistema cubico centrado en las caras con estructura espinela inversa (FCC de oxígenos) y presenta 56 átomos en su celda unitaria, compuesta por 32 átomos de oxígeno y 24 cationes de hierro, de los cuales 16 son de la forma férrica (Fe^{+3}) y 8 de la forma ferrosa (Fe^{+2}). La magnetita presenta empaquetados tetraédricos, formados solo por cationes férricos, y octaédricos, formados por la combinación de cationes férricos y ferrosos [78] como muestra la Figura 21.

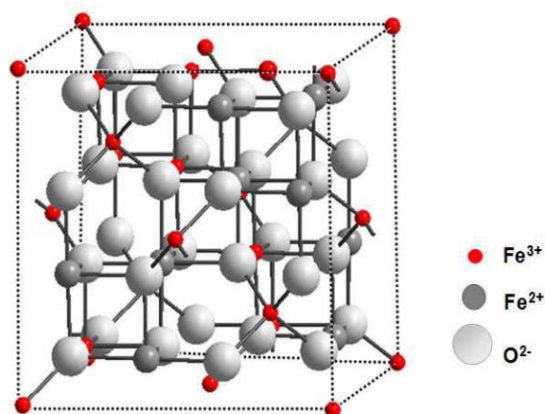


Figura 21. Estructura de espinela inversa de la magnetita.

En la estructura de la magnetita, los dos empaquetados cristalinos, tetraédricos y octaédricos, forman la base para dos subredes cúbicas intercaladas con momentos magnéticos desiguales y antiparalelos. Esto permite el comportamiento ferromagnético a temperaturas ambientes y se debe a que los momentos magnéticos de los espines de todos los cationes férricos se anulan entre sí y no contribuyen a la magnetización del material, en comparación de los cationes ferrosos que poseen momentos magnéticos alineados en la misma dirección, permitiendo generar la magnetización [79].

Las propiedades magnéticas de los de tipo ferrita dependen directamente del tamaño de la partícula o cristales. Si se obtiene una magnetita de dimensiones nanométricas, las propiedades magnéticas se ven disminuidas, al igual que la fuerza de coercitividad (H_c), la saturación de magnetización (M_s) y la saturación magnética (M_r), comportamiento denominado como superparamagnético. Esto implica que las nanopartículas de magnetita exhiben una magnetización cuando se le aplica un campo magnético externo y se pierde cuando se aleja dicho campo.

Existen diversos métodos para obtener magnetita desde procesos físicos a partir de la evaporación de ciertos metales a altas temperaturas [80], hasta procesos químicos como la reducción de grafeno a partir de sales de ferrita y ferrosa [81]. Dentro de los métodos más utilizados, estos se pueden dividir en dos grandes bloques: físico y química, siendo el químico el con más variabilidad de procesos.

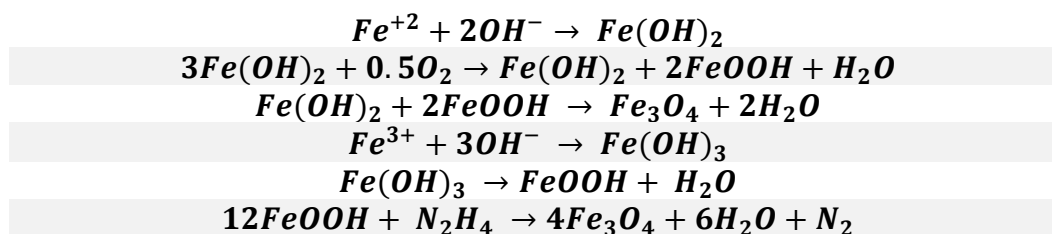
La producción de magnetita en base a procesos químicos se basa principalmente en la reducción de sales de hierro. El proceso de producción de magnetita ocurre en dos principales pasos: Nucleación y crecimiento; Primero se forma la magnetita en alguna solución o superficie para posteriormente ser utilizado como punto de anclaje de otras partículas de hierro y comenzar el crecimiento de la partícula. Los procesos químicos más utilizados son los siguientes:

- Método electroquímico: Es un proceso donde el precursor se encuentra en estado sólido como ánodo en una solución electroquímica. El ánodo comienza a reducirse por medio de un potencial de corriente, formándose el material magnético en la solución o en la superficie del ánodo donde el tamaño de partícula se controla por medio de la densidad de corriente. Se ha sintetizado magnetita de tamaños nanométricos con este proceso, pero debido a que no existe un buen control de las reacciones entre los cationes Fe^{+2} y Fe^{+3} , se producen distintos subproductos en la solución final como hematita, óxido de hierro, entre otros [82–84].
- Método Sol-gel: Es un proceso donde se utiliza una solución química o un soporte que actúa como precursor. Estos precursores suelen ser alcóxidos metálicos y cloruros metálicos, donde serán sometidos a reacciones de hidrólisis y de policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego generará una polimerización obteniendo un gel como resultado, donde la partícula estará soportada. Finalmente, el material obtenido es deshidratado y pasa por un proceso térmico para obtener la partícula deseada. Se han realizado experimentos de esta índole para sintetizar magnetita con un tamaño de partícula de 2 y 3 μm [85,86].
- Método coprecipitación química: Este proceso consiste en la adición de sales y cloruros metálicos de manera controlada a un sistema que en etapas finales es altamente básica. Este método es uno de los más utilizados dado su fácil uso y fácil escalamiento, además de que se pueden colocar otros elementos en la solución básica para sintetizar óxidos metálicos en su superficie. En este proceso los factores más importantes para la síntesis de magnetita u otros elementos metálicos, es el tiempo de residencia, pH y la concentración de los precursores. Generalmente estas reacciones ocurren a temperaturas entre 80 y 90°C [78,81,87,88]. Su principal problema es la distribución de tamaños de partícula que se genera en la solución, debido a algunos procesos que serán explicados más adelante.
- Método por microemulsión: Es un proceso de precipitación en donde el tamaño de gota es lo bastante pequeño y este es disperso en una solución de agua con aceite con tensoactivos y/o cotensoactivo, similar al proceso anterior pero con la ventaja de que se puede controlar la cinética de la reacción con mayor facilidad, así como trabajar a temperatura y presión ambiente [89].

En general los procesos de síntesis de magnetita son en una solución, donde los agentes reductores y los precursores son los que varían, siendo el más utilizado el de coprecipitación química.

1.5.1 Síntesis de magnetita por coprecipitación química

El proceso de coprecipitación consiste en las adiciones de sales hidratadas de $FeCl_3$ y $FeCl_2$ en un sistema acuoso neutro, generalmente agua desionizada, para luego agregar una base fuerte, como amoniaco, para reducir los compuestos formados y obtener magnetita. La síntesis de magnetita posee los siguientes mecanismos de reacción, asumiendo que los iones férricos se encuentran disociados en el sistema [90]:



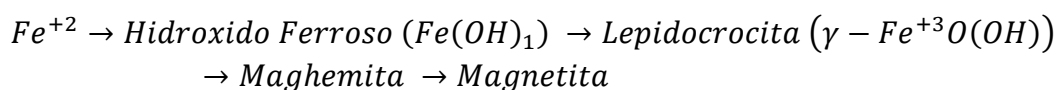
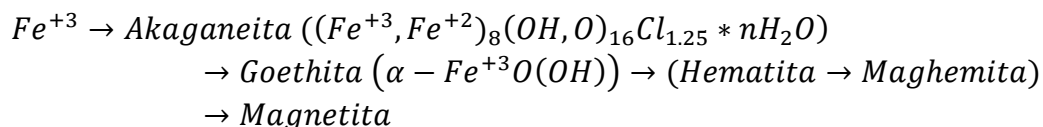
1.5.1.1 Nucleación

La síntesis de magnetita por coprecipitación química, tiene dos principales mecanismos involucrados: Nucleación y crecimiento. La nucleación de partículas o cristales en una solución, describe la formación espontaneo de núcleos que luego puede crecer llegando a un tamaño crítico, el cual está determinando en gran medida por la relación entre superficie y la energía del sistema. Este fenómeno es descrito por Ostwald, el cual describe que en estas reacciones en solución tienden a formarse estructuras similares a la del producto final, es decir, que existe la formación de precursores amorfos antes de la formación del producto final [91,92]. La nucleación y el crecimiento no siempre ocurre por medio de la adición de moléculas simples o átomos, sino por medio de la adición de estructuras nanométricas como pre-nucleadores o nanopartículas del producto final [93,94].

En los últimos años se ha evidenciado la presencia de partículas precursoras en sistemas de solución con minerales [93,95], y en el caso de la síntesis de magnetita en medio acuoso, sea comprobado la presencia de hierro coloidal, como producto temprano en el proceso de hidrolisis de sales de hierro, por lo que el proceso de síntesis de magnetita involucra compuestos derivados del hierro antes su propia formación [96]. Se han observado complejos moleculares de bajo peso molecular que pueden contener hasta cuatro átomos de hierro unidos por ligandos como hidroxí-, oxo- y cloruro [97]. También se ha observado que la unión de precursores de tamaño nanométrico a los puntos de nucleación son de carácter cristalino, es decir, no se

adhieren elementos o nanopartículas amorfas al sistema, por lo que los elementos intermediarios solo se presentan en la solución y no en la nanopartícula final, permitiendo asegurar que el producto final es mayoritariamente de estructuras cristalinas de magnetita [98].

Existen dos tipos de rutas de nucleación en el proceso de coprecipitación, las cual ocurre conforme aumenta el pH de la solución [99]. Cada una de estas rutas está liderada por cada uno de iones férricos comienzan sus procesos de nucleación, para luego mezclarse para formar la magnetita. Estas rutas son de las siguientes formas:



1.5.1.2 Crecimiento

Una vez comenzado el proceso de nucleación y la aparición de las primeras partículas de magnetita en la solución, comienza el proceso de crecimiento de grano o de cristal en donde las partículas primarias se van uniendo al borde de partículas de mayor envergadura (nucleación secundaria), y comienza el proceso de cristalización del material, aumentando de tamaño por un proceso de coalescencia [98]. A medida que el proceso de unión de partículas ocurre, existe una disminución en el volumen de esta, causado por la parcial re-disolución o por la contracción de las partículas debido a la pérdida de agua en conjunto con la formación de enlaces de oxidación/oxolación, en donde el tamaño de las partículas en los bordes de esta es cercana a los 1 [nm] [100].

Debido a que existe una variación en el volumen de la partícula a medida que ocurre el proceso de crecimiento, no es posible obtener un tamaño de partícula homogéneo en el proceso de coprecipitación química [101]. Esto ocurre debido a que las partículas primarias amorfas de tamaño promedio de 2 nm que se encuentran en solución no interactúan con otras hasta el momento en que se reduce la solución para formar la magnetita, permitiendo que estas partículas amorfas se reduzcan y formen estructuras de magnetitas, en menores cantidades, generando nanopartículas de magnetita de tamaños entre 2 y 17 [nm] [102].

1.5.2 Síntesis de magnetita sobre grafeno

Debido a la gran área superficial que presenta el grafeno, es posible la síntesis de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos. Existen diversos estudios en donde sintetizan o nuclean moléculas de oro y litio como también compuestos como

la magnetita, obteniendo una nanopartícula híbrida con propiedades fotocatalisis, semiconductoras o magnéticas [76,103–105].

La utilización de GO como soporte para la síntesis de óxidos metálicos como la magnetita ha generado gran éxito en campos como la fotocatalisis, en donde se han mejorado la dispersión de los óxidos metálicos en la superficie del GO y una disminución en la banda gap, permitiendo trabajar con luz visible para la degradación de diversos compuestos orgánicos [81]. Los grupos funcionales presentes en el GO permiten ser utilizados como centros de nucleación para la formación de óxidos metálicos por lo que, a mayor cantidad de grupos funcionales presentes en el grafeno, mayor será la formación de núcleos de óxidos metálicos, obteniendo nanopartículas de óxidos metálicos con una buena dispersión sobre grafeno.

Algunas investigaciones utilizan GO completamente reducido, ya sea por reducción térmica o química, como soporte debido a que la reacción de reducción de grupos funcionales por partes de los iones metálicos que participan en la síntesis de algún óxido metálico, en este caso magnetita, no eliminan gran parte de estos y se ven afectadas las propiedades de conductividad eléctrica del grafeno, en donde se obtuvo una mayor conductividad eléctrica cuando se utilizó como soporte para la magnetita un GO reducido térmicamente que uno reducido químicamente [105].

1.6 Propiedades de las nanopartículas

1.6.1 Propiedades de conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la propiedad física de los materiales que permiten el flujo de electrones o corriente eléctrica a través de su estructura. La conductividad eléctrica está asociada con la resistencia del paso de la electricidad, es decir, de la resistividad del material, que está asociada a la unidad ($\Omega * m$). Por lo tanto, se puede definir la conductividad eléctrica el inverso de la resistividad del material ($\Omega^{-1} * m^{-1}$), a mayor resistividad, menor es la conductividad eléctrica del material [106].

Dependiendo del estado de la materia (Sólido, líquido y gaseoso), la conductividad varia, siendo los materiales solidos los más utilizado, debido a que son fáciles de manejar y presentan propiedades mecánicas y eléctricas buenas [107]. Dentro de los materiales solidos se pueden clasificar en tres grupos:

- **Conductores:** Generalmente son materiales de origen metálico y son muy conductores, debido a que presenta enlaces tipo metálico, es decir, los electrones están compartidos por todos los núcleos atómicos del material, generando una nube electrónica, permitiendo que los electrones se muevan libremente en su estructura.
- **Semiconductores:** Son materiales que presentan una baja conductividad eléctrica, debido a q presentan enlaces covalentes y/o

iónicos en su estructura, pero con electrones deslocalizados en su estructura, por lo que, agregando cierto dopaje a la estructura, permite la conductividad eléctrica con pérdida de energía en el proceso.

- Aislantes: Son materiales que presentan una alta resistividad a la corriente debido a su estructura muy rígida que no permite el buen desplazamiento de los electrones en su estructura. Presentan enlaces iónicos y covalentes.

Existe una teoría más aceptada para explicar de mejor manera las propiedades eléctricas de los materiales, donde los orbitales atómicos de los átomos involucrados en la estructura del material y los electrones en dichas orbitas, son los que definen las propiedades eléctricas. Esta teoría se conoce como la teoría de bandas[108].

La ocupación de los niveles electrónicos va desde los niveles más bajo de energía hasta los de mayor energía, en donde cada nivel es llenado por dos electrones, pero de distinto nivel energético, teoría llamada como el Principio de exclusión de Pauli. En el proceso, existirán bandas que estarán ocupadas completamente y otras que no, siendo estas últimas las más externas y son las que colaboran con las propiedades eléctricas del material. La última banda orbital que contenga electrones se denomina banda de valencia y los niveles de energía que no tengan electrones, vacías, se denominan banda de conducción, los que en conjunto son la denominada banda Gap [106,108].

Cuando se ingresa una corriente al material sólido, los electrones de la banda de valencia se excitan, permitiendo que estos se desplacen a la banda de conducción. Por lo tanto, la corriente eléctrica se desplazará por los electrones que se encuentran en la banda de conducción, debido a la excitación ocasionada por la corriente, o bien por los huecos formados por los electrones que abandonaron la banda de valencia.

Los materiales semiconductores poseen un tipo de hibridación sp en cada átomo que presente electrones desapareados, como el grafeno. La hibridación del grafeno sin defectos ni grupos funcionales, tiene hibridación sp^2 , con cuatro orbitales para ocho electrones, dos llenos y dos vacíos, formando dos bandas. El proceso más sencillo para obtener grafeno es oxidar grafito y luego someterlo a un proceso de reducción. Al oxidar el grafito, se pierde la hibridación sp^2 y aumenta la distancia interlamina, lo que ocasiona una disminución en las propiedades conductoras del material. Al reducir el GO, no solo se recupera la hibridación, al eliminar los grupos funcionales, y se disminuye la distancia interlamina (debido a la exfoliación generada en el material), sino que también se restauran los enlaces π del carbono, los que permiten una mayor movilidad del electrón en la estructura y, en consecuencia, una mayor conductividad eléctrica. Sin embargo, depende del método y compuestos utilizados para la reducción del GO las propiedades eléctricas finales [109].

1.6.2 Propiedades magnéticas

El magnetismo es uno de los fenómenos relacionados con la radiación electromagnética, un área de la mecánica cuántica, que se caracteriza por presentar fuerzas de atracción y repulsión a determinados metales por medio de campos magnéticos. El magnetismo se origina por el giro y movimiento orbital de las partículas nucleares (Protones y neutrones juntos), donde el momento dipolar magnético se genera por la suma vectorial de todos los momentos presentes en el material. Un material dipolar magnético es aquel que tiene un campo magnético con dos polos, pudiendo ser esto los polos norte y sur, donde dichos polos pueden ser atraídos por polos opuestos (Polo norte con un polo sur) o repelidos por polos semejantes (Polo norte con polo norte) como muestra la Figura 22 [110].

Generalmente los materiales magnéticos son anisotrópicos, es decir, que tienen una dirección preferente en donde se manifiestan las propiedades magnéticas (anisotropía magnética) o bien donde la energía de magnetización es espontanea [111].

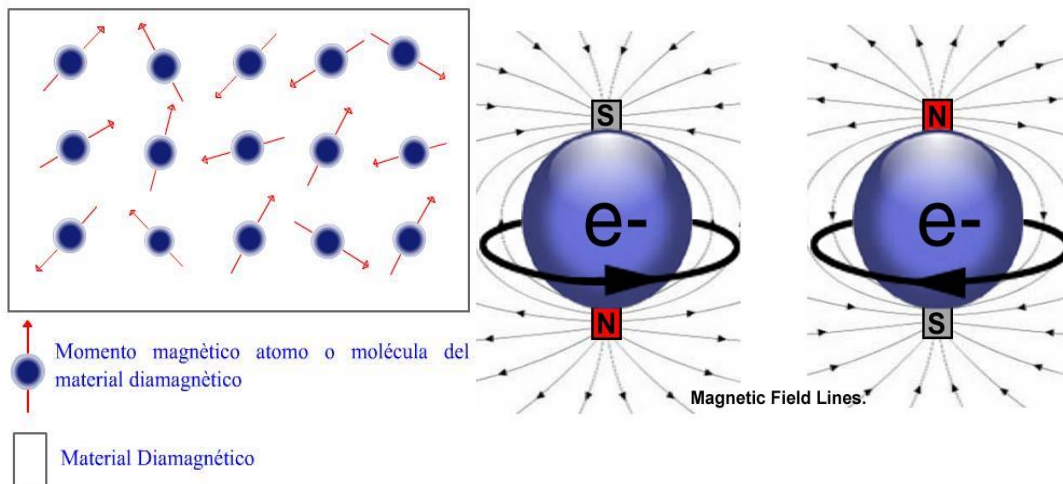


Figura 22. Momento magnético en una partícula y sus polos.

El fenómeno de magnetización ocurre por una orientación de los espín o momentos angulares de los átomos presentes en el material y la suma total de estos. En respuesta a un campo magnético, estos momentos dipolares son alineados en la dirección del campo y si estos momentos se mantienen alineados una vez retirado el campo magnético, se obtiene un material con magnetismo permanente, también conocidos como imanes. Sin embargo, el movimiento de los electrones es más fuerte que los momentos dipolares generados por los núcleos, dado que el movimiento dipolar magnético es inversamente proporcional a la masa. Es por esto que surgen diferentes tipos de magnetismo en función del movimiento de los electrones [110].

La energía de un electrón está determinada por los dos números cuánticos, n y l , y en presencia de un campo magnético externo, existe una mayor división de niveles de energía, los cuales están determinados, además de los nombrados anteriormente, por el número cuántico orbital m_l que tiene valores de $2 * l + 1$, y por el número cuántico de spin m_s que tiene valores de $+1/2$ y $-1/2$. Los electrones pueden ocupar un número limitado de niveles de energía y subniveles y son emparejados con el número cuántico de spin contrario, es decir, solo dos electrones pueden ocupar un subnivel. Por lo tanto, los subniveles que están emparejados con su spin opuesto, tienen momento angular cero y los que no están emparejados, son los encargados de otorgar dicho momento angular al átomo.

Existen diversas formas de clasificar a los materiales magnéticos, fundamentalmente en los siguientes grupos:

- Paramagnéticos: Son materiales que poseen en su estructura átomos e iones con electrones no apareados que no cuentan con un par de spin de signo opuesto, generando momentos dipolares magnéticos individuales, incluso en ausencia de un campo magnético y se les denomina paramagnéticos. Sin embargo, los momentos dipolares magnéticos individuales poseen una orientación aleatoria, por lo que no presenta magnetización y solo pueden tenerla en presencia de un campo magnético, ayudando en la orientación de los momentos a la dirección del campo [112].
- Ferromagnéticos: Son materiales con magnetismo permanente, conocidos como imanes. A diferencia con el paramagnetismo que son propiedades de átomos individuales, el ferromagnetismo es una propiedad de un grupo de átomos o cristales, mostrando cooperación con los momentos magnéticos adyacentes a cada uno y se encuentran ordenadas produciendo regiones o dominios que están siempre magnetizados [112].
- Superparamagnéticos: Cuando se habla de materiales superparamagnéticos, se habla de materiales nanométricos que poseen multidominios similares a los ferromagnéticos, con características de los paramagnéticos, es decir, que en presencia de un campo magnético externo, se pueden alinear los multidominios en dirección al campo magnético y si este es retirado, debido a la agitación térmica del sistema, no se mantendrá una magnetización permanente [113].

Cualquier material ferromagnético se convierte en paramagnético por sobre su temperatura de Curie, en comparación del superparamagnético que ocurre por debajo de esta temperatura. La temperatura de Curie es la transición entre un estado de magnetismo permanente a un estado paramagnético, donde los dominios se encuentra de forma aleatoria en el sistema, pero que son susceptible a un campo magnético externo.

Uno de los ensayos más utilizados para poder medir las propiedades magnéticas es la aplicación de un campo magnético \vec{H} , el cual ira en aumento hasta llegar a un

punto de saturación del material (M_s), debido a que los dominios magnéticos presentes en el material comienzan a alinearse a medida que aumenta el campo magnético. Una vez llegado al punto de saturación del material, se disminuye el campo magnético de forma gradual, donde la imantación comienza a disminuir de manera diferente al recorrido inicial, debido a que no todos los dominios son completamente reversibles, llegando a un punto de remanencia (M_r), que es cuando el campo aplicado es igual a cero. Por otro lado, para que el material vuelva a un estado neutro, sin imantación, se le debe aplicar un campo magnético denominado coercitividad (H_c). Si el campo magnético es aplicado en el sentido opuesto, es decir, un campo magnético negativo, se generará una curva similar a lo expuesto anteriormente, formando así el llamado ciclo de histéresis, ver Figura 23. El área que genera el ciclo es la energía disipada por el material en forma de calor en el proceso [114,115].

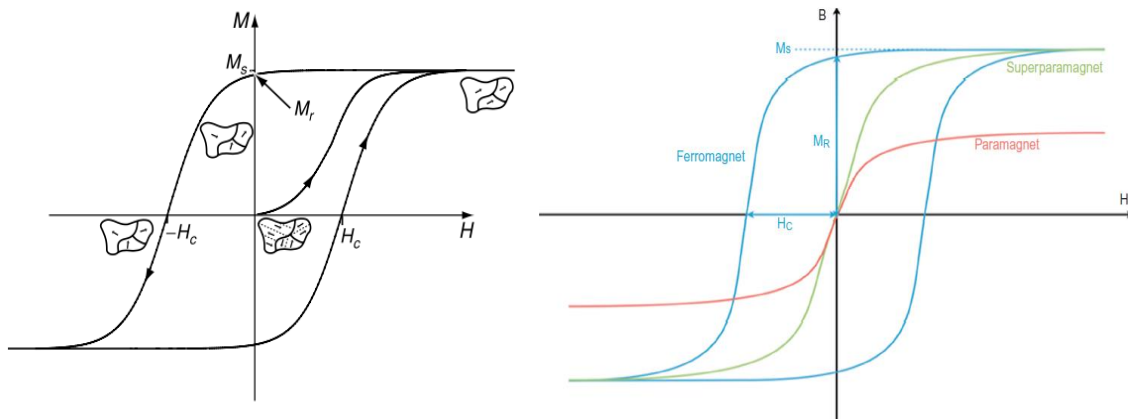


Figura 23. Ciclo de histéresis magnética y la clasificación de un material según su curva: Azul) Ferromagnético, Verde) Paramagnético y Rojo) Superparamagnético.

A partir del gráfico se pueden identificar si un material es ferromagnético, posee punto de saturación y un punto de coercitividad mayor a 0, paramagnético, no tiene punto de saturación, o superparamagnético, tiene punto de saturación, pero con casi nula pérdida de calor [114].

En la actualidad, se busca obtener materiales magnéticos más pequeños, tamaños nanométricos, para poder ser utilizados en dispositivos electrónicos, medicina, fotocatalisis u otras áreas. Es por esto que el área de las nanopartículas magnéticas, deben ser estudiadas a fondo y en detalle debido a la complejidad del sistema, las cuales tienden a ser materiales superparamagnéticos, en donde el tamaño de cristal o partícula tendrá influencia directa en las propiedades magnéticas.

1.6.2.1 Propiedades magnéticas a escala nanométrica

Generalmente los materiales de dimensiones entre 1 a 100 [nm], presentan propiedades superparamagnéticas, es decir, que poseen un comportamiento

ferromagnético y paramagnético. Estas pueden ser nanopartículas aisladas, nanocables, nanofilms o multafilms o un conjunto de ellas [116]. Para entender el comportamiento de las nanopartículas magnéticas, es esencial conocer el concepto de dominio y de paredes o barreras. Un dominio es una región o zona en donde las partículas tienen una isotropía magnética con la misma magnetización, la cual está delimitada por paredes o barreras energéticas entre un dominio a otro o bien solo su delimitación [117].

Como bien se habló en párrafos anteriores, el magnetismo se produce por la suma total de los momentos magnéticos presentes en el material generado por el movimiento de sus espín. Las aglomeraciones de los espín en las nanopartículas generan los dominios magnéticos, por lo que los dominios varían en su tamaño dentro de la nanopartícula y pueden presentarse distribuidos en la nanopartícula sin tener contacto con otros dominios (mono dominios) o bien cercanos uno de otros dominios (multidominio). Las nanopartículas con diámetro ≤ 100 [nm] se caracterizan por ser mono dominios, presentando estructuras de dominios magnéticos no alineadas y separadas por paredes energéticas que impiden la interacción entre los otros dominios para minimizar la energía magnética del sistema y, en consecuencia, que el material no sea magnético [118]. Sin embargo, la aplicación de un campo magnético externo produce el movimiento de las paredes de los dominios y, dependiendo de la intensidad del campo, se puede alcanzar la saturación magnética del sistema en donde todos los giros son colineales como muestra la Figura 24. Las nanopartículas que presentan una baja cantidad de partículas ferromagnéticas tienden a presentar mono dominios debido a que el costo de formar las paredes de los dominios supera cualquier energía de desmagnetización.

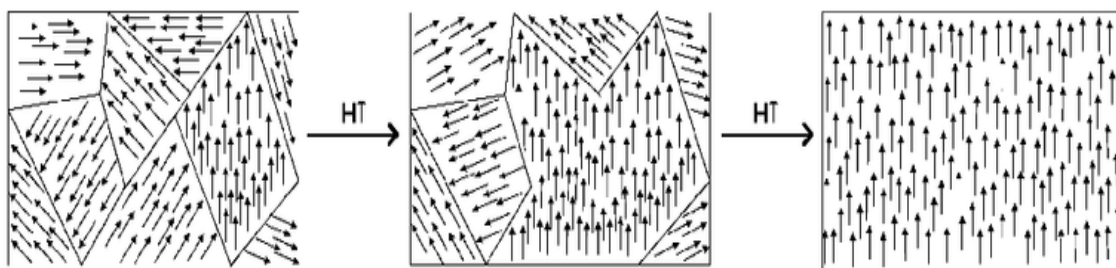


Figura 24. Dominio magnético al ser inducido por un campo magnético, donde cambia de una estructura de multidominios a monodominio.

Las paredes de los dominios magnéticos se pueden definir de dos maneras como paredes de Bloch y paredes de Néel. La diferencia de uno con el otro es en la forma en que giran los momentos magnéticos en la pared: una gira perpendicular al plano, paredes de Bohr, y otro en el mismo plano, paredes de Néel, como muestra la Figura 25. El ancho de la pared de los dominios se puede determinar por las interacciones entre los intercambios de energía y la anisotropía. Un caso ejemplificador es suponer que existen dos dominios continuos; se asume que uno

tiene un momento con dirección al plano Z positivo y el segundo a la dirección contraria. Mientras más cerca sean los dominios magnéticos, de forma paralela, menor será el intercambio energético, lo que genera una pared ancha. Por otro lado, mientras menor sea la cantidad de átomos en la pared, menor será la energía de anisotropía, debido a las direcciones que tienen dichos momentos, lo que se traduce en una pared de dominio más estrecho [119].

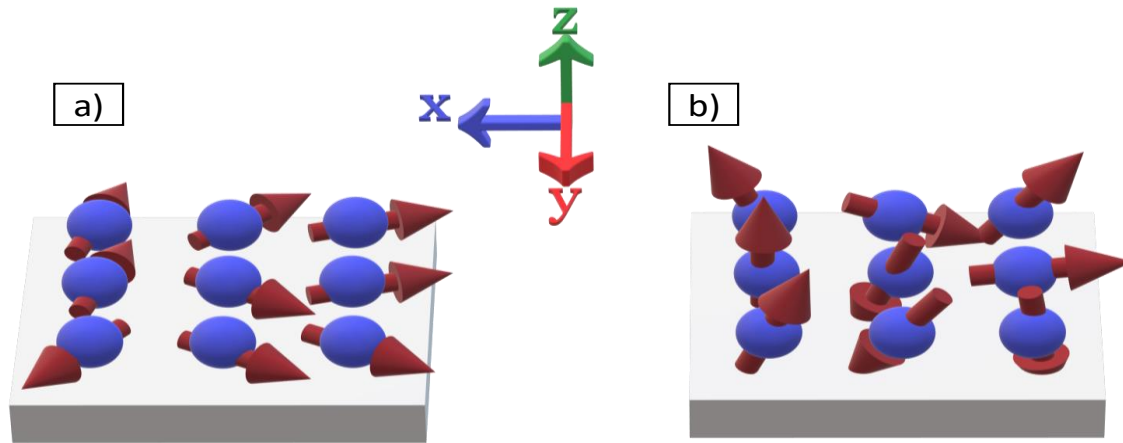


Figura 25. Paredes de los dominios magnéticos según la orientación del giro de las partículas: a) Paredes de Neel, rotación en el mismo plano; b) Paredes de Bohr, rotación perpendicular del plano.

El momento magnético es proporcional al volumen, por lo que se puede asumir que las partículas tienen una forma elipsoidal. Las propiedades magnéticas, la coercitividad principalmente, dependen de distintos factores donde el factor más simple de estudiar es el tamaño de partícula. El aumento de la coercitividad en el material es el resultado de la transición de dominios múltiples a un dominio único como muestra la Figura 26, en donde se muestra que existe un tamaño de partícula crítico o radio crítico (r_c) donde la coercitividad es máxima [120].

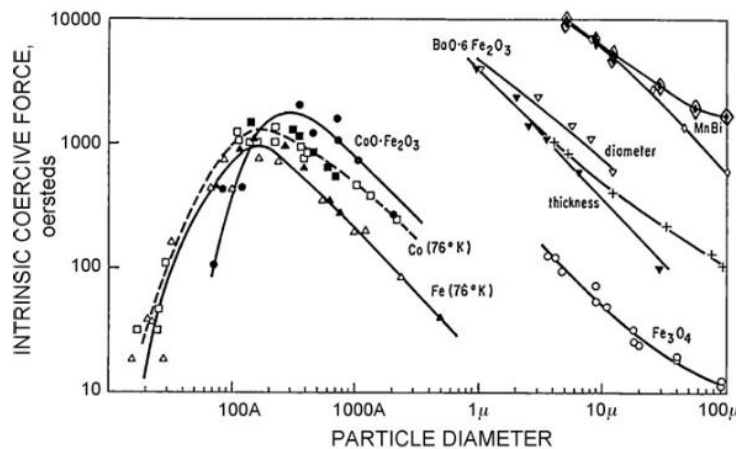


Figura 26. Relación coercitividad y diámetro de partícula.

El radio crítico de partícula, donde presenta una alta coercitividad, está caracterizado por la presencia de un dominio único y se define bajo la siguiente ecuación:

$$r_c \approx 9 \frac{(A * K_u)^{1/2}}{\mu_0 * M_s^2} \quad (1.1)$$

Donde A es una constante, K_u es la constante de anisotropía uniaxial del material, μ_0 es la permeabilidad del vacío y M_s es la saturación de magnetización. Los valores de r_c más conocidos son 15 [nm] para Fe, 35 [nm] para Co y 30 [nm] para $\gamma - Fe_2O_3$ [121].

La energía magnética anisotrópica uniaxial de un dominio es proporcional a su volumen y se define como:

$$E_a = K_1 * V * \text{sen}^2\theta + K_2 * V * \text{sen}^2\theta + \dots \quad (1.2)$$

Donde K_1 y K_2 son constantes anisotrópicas, V es el volumen de la partícula y θ es el ángulo entre la imanación y el eje axial en cual fue aplicado. E_a es una contribución energética libre, generando que las constantes K dependan de la temperatura, pero si se trabaja a temperaturas por muy debajo de la temperatura de Curie del material, estas se pueden considerar constantes. Para convenios de la ecuación (2), $K > 0$ y si la partícula presenta mono dominio con anisotropía uniaxial se puede omitir la constante K_2 y puede ser estudiada bajo la siguiente ecuación:

$$E_a = K * V * \text{sen}^2\theta \quad (1.3)$$

Donde K es la constante efectiva uniaxial. Esta expresión describe dos mínimos locales para cada polo ($\theta = 0, \pi$), separados por una energía de barrera igual KV ($\theta = 90^\circ$), es decir, que la energía de barrera se define como $E_b = K * V$, dependiendo solo de la simetría de la partícula. El valor límite que puede obtener la energía de barrera está dada por $k_B T \gg KV$, donde k_B es la constante de boltzmann's. Si se disminuye la temperatura, la anisotropía tendrá un efecto en la dinámica de la partícula, por ejemplo, si $k_B T \approx KV$, la nanopartícula tendrá un comportamiento anisotrópico con monodominio y si $k_B T < KV$, habrá un bloqueo en las propiedades [120].

Cuando $k_B T \approx KV$, la nanopartícula obtiene un comportamiento anisotrópico, por lo que la magnetización estará fluctuando entre dos puntos mínimos con una frecuencia o tiempo de relajación, la cual fue definida por Néel y Brown [122,123]:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (1.4)$$

Donde $\tau_0 \sim 10^{-10}$ [s] y τ es el tiempo de relajación, donde las propiedades magnéticas de las nanopartículas cambian por variaciones en la temperatura. El sistema tiende a ser estático cuando el tiempo de relajación es superior al tiempo medio de relajación medido experimentalmente, y si el tiempo de relajación es similar al tiempo medio de relajación, existe un bloqueo en las propiedades magnéticas en la partícula. Los comportamientos magnéticos de las nanopartículas se caracterizan en función de la temperatura, en especial con la temperatura de bloqueo en donde el momento magnético tiende a estar congelado o a cero y se define como[124]:

$$T_b = \frac{KV}{k_B * \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (1.5)$$

Esta ecuación es válida para partículas individuales o que las partículas no interactúen con partículas de tamaños similares e igual anisotropía. Si las partículas no poseen una geometría similar entre ellas, la distribución de tamaños da como resultado un rango de temperaturas de bloqueo. Por lo tanto, la temperatura de bloqueo no se puede definir como única, pero dependiendo del proceso o experimento que se esté realizando, esta puede ser fija.

Uno de los modelos más utilizado en las últimas décadas es el de Stoner y Wohlfarth [125], para definir el comportamiento de los mono dominios magnéticos en las nanopartículas, en donde suponen que las rotaciones dentro de cada dominio único son colineales y giran al unísono. También predicen la intensidad del campo magnético necesario para invertir la dirección del espín o la coercitividad, H_c . El modelo asume que la magnetización es uniforme en toda la particular y que la energía requerida para invertir la orientación de los spins de una nanopartícula con monodominio son mayores que las necesarias para inducir el movimiento de la pared de dichos dominios, produciendo coercitividades mayores en el material.

1.6.2.2 Propiedades magnéticas de la magnetita

Las condiciones del medio donde se sintetiza la magnetita como la concentración, temperatura, tiempo de residencia, y pH, tienen impacto directo en las propiedades magnéticas de la magnetita [76,126]. Las propiedades magnéticas de la magnetita están fuertemente influenciado por el tamaño de grano o de cristal, en donde a escalas nanométricas, se han observado valores de magnetización de saturación entre 30 – 60 [emu/g], y a escalas por sobre esta, valores entre 90 – 100 [emu/g] [77].

El tamaño promedio de la nanopartícula obtenida a partir de coprecipitación química es de 17 [nm], con un valor de magnetización cercanos a los 30 [emu/g], y a partir de unidades por sobre los 30 [nm], se obtiene el valor límite de magnetización para una nanopartícula de magnetita de 60 [emu/g], Ver Figura 27c [126].

Una de las variables que permite controlar el tamaño de cristal de la magnetita es el tiempo de residencia, en donde al aumentar el tiempo de síntesis, aumenta el tamaño de cristal y también permite que la media y el promedio de tamaño de partícula se desplace, permitiendo tener un tamaño de partícula más homogéneo al final del proceso como muestra la Figura 27a. Al aumentar el tiempo de residencia, permite una mejor cristalización del material, incluso de las partículas primarias, favoreciendo la nucleación secundaria en el sistema [100,126].

Otro factor es el pH de la solución en donde soluciones básicas a base de hidróxido de sodio y amoníaco, permiten obtener estructuras de forma espinela inversa al óxido de hierro, estructura característica de la magnetita, por ser agentes precipitantes efectivos. Los pH utilizados en las reacciones de coprecipitación van entre 8 – 12, siendo los pH cercanos a 9 los que presentan mayores tamaños de partícula, debido a que se el proceso que predominante en la reacción es el crecimiento de partícula y si se aumenta el tiempo de residencia, mayor será el tamaño de cristal, ver Figura 27b [98,126,127].

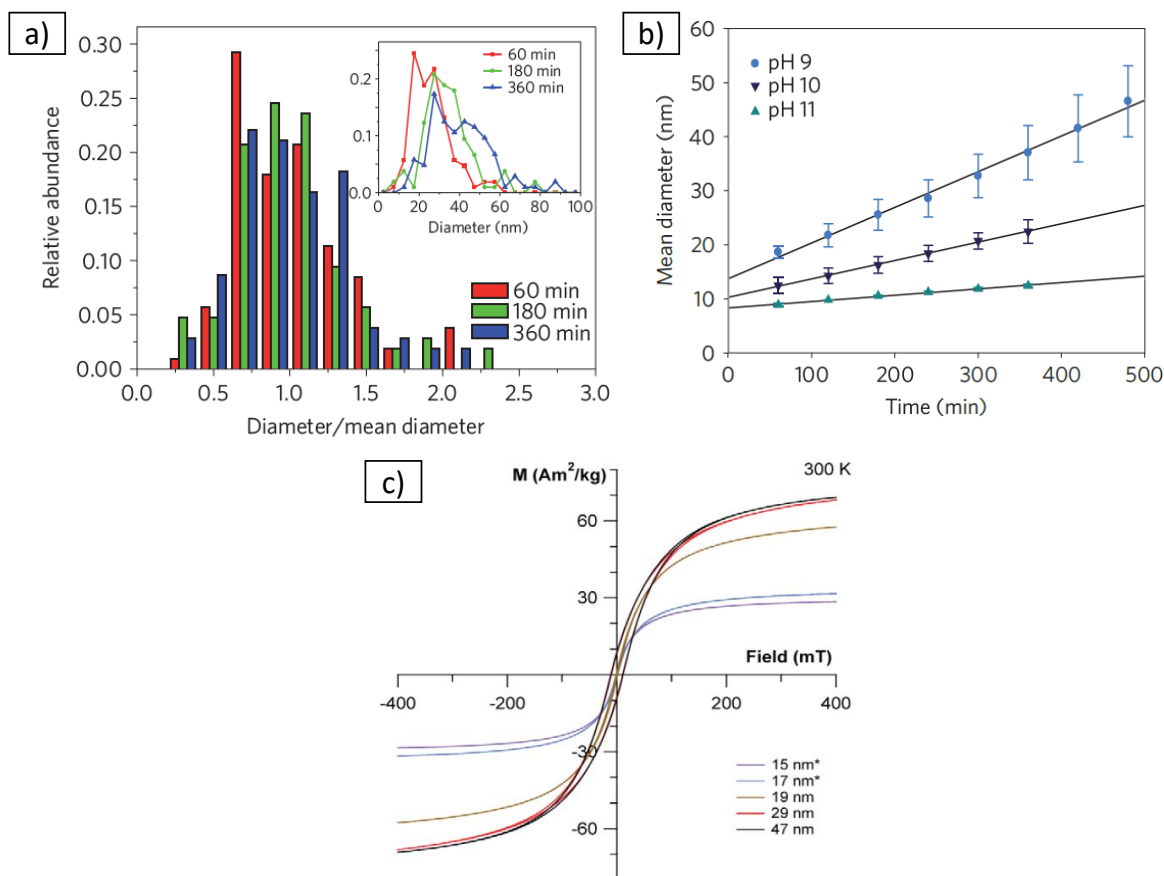


Figura 27. Tamaño y propiedades magnéticas de la magnetita: a) Distribución de tamaño según el tiempo de reacción. b) Tamaño de partícula en función del tiempo de reacción y el pH. c) Ciclo de histéresis magnéticas en función del tamaño de partícula.

Si bien la magnetita se ha utilizado en distintas áreas de investigación gracias a sus propiedades magnéticas, también se ha incursionado en el área de la catálisis para acelerar algunos procesos de síntesis y también para procesos de fotocátalisis, donde se degradan compuestos orgánicos por medio de la incidencia de luz en el sistema [81].

1.7 Propiedades de los nanocompuestos

1.7.1 Propiedades mecánicas de los nanocompuestos

Las propiedades mecánicas de un material se pueden definir como la resistencia a ser deformado por efecto de una fuerza externa aplicada en su estructura, y mientras mayor sea esta resistencia, mayor serán sus propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas de los polímeros están ligadas a las interacciones intermoleculares presentes en el, siendo las principales fuerzas de interacción las fuerzas de Van der Waals. Para el caso de los polímeros polares, existen fuerzas de interacción fuerte como puentes de hidrógenos, generando que el material sea más resistente que un polímero apolar, generando que a las propiedades mecánicas del material sea mayor que a su contra parte [128].

Cuando se agregan nanopartículas a la matriz polimérica, tienen un efecto directo en las propiedades mecánicas ya que modifican la estructura del material otorgando propiedades similares a las que posee la nanopartícula. Dependiendo del tipo de matriz, la naturaleza de la nanopartícula y la cantidad de nanopartículas, se obtendrá un aumento o una disminución en las propiedades mecánicas. Mientras mayor sea la afinidad de la nanopartícula con la matriz polimérica, mayor serán sus propiedades mecánicas debido a que existe una dispersión homogénea de la nanopartícula y se aportan fuerzas intermoleculares entre ellos. Por ejemplo, si la nanopartícula posee una gran cantidad de grupos funcionales y la matriz polimérica es polar, existe una alta probabilidad de que sean afín, debido a la formación de puentes de hidrógenos que se forman entre ellos, mejorando sus propiedades mecánicas [4,5].

Para la medición de las propiedades mecánicas de un material, en este caso de un polímero, se han utilizado diversos ensayos como ensayos de fluencia, impacto, cizallamiento, esfuerzo-deformación, entre otros, siendo el ensayo de esfuerzo-deformación el más utilizado en el campo de la ingeniería. En el ensayo de esfuerzo-deformación se obtiene una curva característica de cada material, en donde se puede obtener información relevante sobre las propiedades mecánicas donde las más importantes son el módulo elástico o Young, límite elástico, deformación al quiebre [129], ver Figura 28. Gran parte de los polímeros presentan una zona elástica (zona lineal) en donde al ser sometido a una fuerza externa que genere una deformación en la estructura en el eje donde se aplica el esfuerzo, es posible que una vez sea retirada dicha fuerza el material vuelva a su forma de original, debido a que

los polímeros experimentan un ordenamiento de las cadenas poliméricas donde el proceso es reversible.

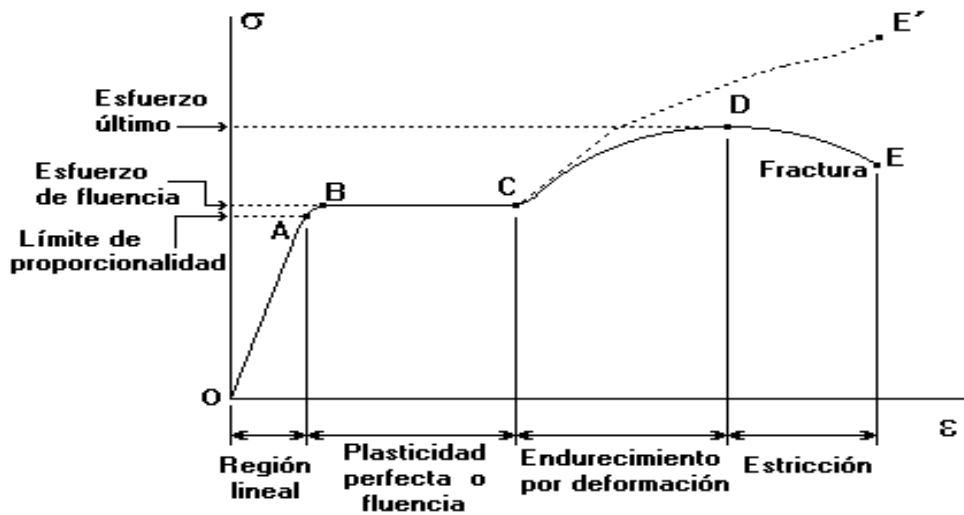


Figura 28. Curva de esfuerzo-deformación obtenido mediante un ensayo de tracción.

El módulo elástico o el módulo de Young es la propiedad de los materiales en donde se mide la fuerza de los enlaces interatómicos y depende de la morfología del material. Con ella se puede obtener la resistencia mecánica que tiene un material frente a un esfuerzo aplicado y se obtiene de la pendiente de la región o zona elástica del material de un ensayo de esfuerzo-deformación [130]. El límite elástico es cuando el material pasa de su zona elástica a su zona plástica, es decir, cuando el material es sometido a un esfuerzo que genera una deformación irreversible y es posible identificarlo por ser el punto máximo alcanzado después de salir de la zona elástica [131].

1.7.2 Propiedades conductoras de los nanocompuestos

Las propiedades conductoras de un material se pueden regir en función de la ley de Ohm, la cual esta define como:

$$V = IR \quad (1.6)$$

Donde V es el voltaje (Voltios), I es la intensidad de corriente (Amperes) y R es la resistencia (Ohm) del material frente a una corriente. No todos los materiales siguen la ley de Ohm y la resistencia no solo depende de la naturaleza del material, también depende de las dimensiones y forma. Por otro lado, la resistividad (ρ) y la conductividad (σ) son independientes de las formas y dimensiones del material, solo depende de la naturaleza de este mismo. A partir de estas variables, es posible generar comparaciones de conductividad o resistividad de diferentes materiales. La relación entre resistencia, resistividad y conductividad se define como [107]:

$$R = \frac{\rho l}{A} = \frac{l}{\sigma A} \quad (1.7)$$

Donde l es la resistencia o longitud [cm] y A es el área de la sección transversal de la resistencia [cm^2]. A partir de esta ecuación, se desprende que la resistividad (unidades de ohm cm o Ω cm) es la inversa de la conductividad eléctrica ($1/\Omega cm$ o S/cm). La resistividad, al igual que el límite elástico, es una propiedad sensible a las microestructuras del material, es decir, depende de la cristalinidad, defectos de superficie, rugosidades, que disminuyen la conductividad eléctrica, debido a que la movilidad de los electrones se ve obstaculizada. La movilidad de los electrones también depende del tipo de enlaces atómicos presentes en el material. Por ejemplo, para el caso de los enlaces covalentes donde se comparten electrones, el electrón no se puede mover a menos que existan imperfecciones o vacantes para difundir entre dos átomos adyacentes [106].

Los polímeros son principalmente aislantes eléctricos, debido a que no presentan pares de electrones desapareados en las cadenas. Para que los polímeros adquieran propiedades conductoras, es necesario mezclarlos con otros materiales conductores como partículas metálicas o nanopartículas que presenten una alta conductividad eléctrica, como el grafeno [4,6,40,132]. La conductividad eléctrica en los nanocompuestos ocurren a través de varios procesos, dentro los que destacan la conducción ohmica, generado por el contacto directo entre las nanopartículas y la matriz polimérica, y la conducción por túnel o canales preferentes, lugar donde los electrones pueden circular libremente producido por vacíos en la matriz del nanocompuesto [133]. Un ejemplo es el uso de nanotubos de carbonos en matrices poliméricas, donde la integración de estas nanopartículas forma una red de relleno de percolación, donde se facilita la conducción de los electrones por medio de mecanismos de saltos o túnel [134]. La conductividad eléctrica en los nanocompuestos se alcanza cuando se logra pasar el umbral de percolación. La teoría de la percolación clásica está definida por la relación entre la conductividad/resistividad y el volumen libre del nanocompuesto:

$$\sigma = \sigma_0(v - v_c)^t \quad (1.8)$$

Donde σ_0 es la conductividad del relleno, v es su fracción volumétrica, v_c la fracción volumétrica crítica del relleno y t el índice crítico de conductividad que posee relación directa con las dimensiones de la nanopartícula. Esta teoría toma como principio la interacción directa entre matriz y nanopartícula, suponiendo contacto físico entre ellos, donde al alcanzar el volumen crítico de percolación, el material se comporta como un semiconductor.

1.7.3 Propiedades magnéticas de los nanocompuestos

Existen diversos estudios sobre la mezcla de nanopartículas de grafeno con magnetita en matrices poliméricas, en donde la dispersión del material en la matriz y su concentración, tienen efecto directo con las propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, antibacterianas, entre otras. Se sintetizó magnetita en la superficie de un GO y en una superficie de TrGO, y luego se incorporó a una matriz polimérica de poli vinil alcohol (PVA) por un método en solución, mostrando una mejora en las propiedades eléctricas de $\approx 10^{-3} (\Omega^{-1}m^{-1})$ para magnetita con GO y $\approx 10^{-1} [\Omega^{-1}m^{-1}]$ para magnetita con TrGO, debido a que el TrGO presentaba una mayor hibridación sp^2 en su estructura que el GO y una distancia interlaminar mayor [105]. También se ha controlado la distribución de las nanopartículas magnéticas de magnetita con grafeno en una matriz polimérica, resina epóxido, en donde, por medio de un campo magnético, se mejoró la alineación y distribución de la nanopartícula, aumentando las propiedades de barrera, debido a un aumento en la tortuosidad del sistema, como fue el caso de la magnetita en grafeno oxidado con una reducción térmica en una resina epóxido, aumentando un 65% en sus propiedades de barrera al alinearla [75]. La síntesis in-situ en una solución de grafeno con una matriz polimérica, es una buena alternativa si se desea obtener una mayor distribución de la magnetita en el interior y en la superficie de la matriz, ayudando a las propiedades magnéticas y de absorción de metales como fue el caso de la síntesis de magnetita en una matriz de polianilina (PANI) con grafeno oxidado al 10% en peso, en donde se obtuvo una magnetización de 22 [*emu/g*] y una absorción de un 86% de Cromo (IV) en menos de 30 minutos [135]. En un estudio realizado por Garzon et al [6], mezcla en estado fundido polipropileno isotáctico (iPP) con TrGO/nanotubos de carbono y nanopartículas de sílica con nanotubos de carbono donde ambas nanopartículas poseían agregado de magnetita. Las propiedades conductoras no se vieron afectadas por la agregación de magnetita en las nanopartículas, en comparación al utilizar solo nanotubos de carbonos como relleno, y las propiedades mecánicas dependieron del tamaño de partícula, donde un menor tamaño de partícula mejoró la adhesión con la matriz de iPP. Por otro lado, se sintetizó magnetita sobre celulosa, la cual fue mezclada en PLA donde se obtuvieron mejoras en la cristalinidad del polímero, resistencia mecánica y conductividad eléctrica, debido a que se orientaron las nanopartículas magnéticas por medio de un campo magnético [136].

En este trabajo se estudiará el efecto de la síntesis de nanopartículas magnéticas en dos concentraciones sobre la superficie del grafeno oxidado térmicamente reducido a $600^{\circ}C$, $TrGO_{600}$, y del grafeno oxidado térmicamente reducido a $1000^{\circ}C$, $TrGO_{1000}$, en conjunto con sus propiedades magnéticas. También se medirán los efectos que estas nanopartículas tendrán en dos matrices poliméricas que son el PP y PLA en distintas concentraciones y las propiedades mejoradas de estas como la conductividad y magnetización.

CAPITULO 2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar el comportamiento de las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas de los nuevos nanocompuestos, formados por nanopartículas magnéticas, magnetita, sintetizada y soportadas en dos tipos de grafeno con el fin de evaluar su efecto en dos matrices poliméricas de diferentes estructuras químicas.

2.2 Objetivos específicos

- a) Obtención de grafenos oxidado térmicamente reducido a partir de óxido de grafeno a distintas temperaturas.
- b) Caracterizar de los distintos tipos grafenos sintetizados.
- c) Sintetizar magnetita sobre la superficie de los óxido de grafeno térmicamente reducido por medio de una coprecipitación de sales de hierro en dos concentraciones diferentes.
- d) Caracterizar y estudiar de propiedades magnéticas de las nanopartículas obtenidas en este estudio.
- e) Preparar nanocompuestos en dos tipos de matrices de polipropileno y de ácido poli láctico con nanopartículas de grafeno con magnetita, mediante el método de mezclado en estado fundido, en distintas cargas.
- f) Estudio las propiedades mecánicas, magnéticas y conductoras de los nanocompuestos.

CAPITULO 3. Metodología

3.1 Materiales

Las matrices poliméricas empleadas para la preparación de los nanocompuestos son: Polipropileno (PP), fabricado por Petroquim S.A. y conocida con el nombre comercial de PH 2621, el cual posee una densidad aproximada de $905 \text{ [kg/m}^3\text{]}$, un punto de fusión de 160°C y un módulo de Young de 1.500 [MPa] , Ácido Poliláctico (PLA), fabricado por NatureWorks y conocido con el nombre comercial de Biopolymer 4032D, de una densidad de $1,240 \text{ [kg/m}^3\text{]}$, un punto de fusión 210°C y un módulo de Young 3.600 [MPa] .

El grafito extra puro (tamaño de partícula menor a 50 micrones), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) con pureza del 98,08%, el permanganato de potasio (KMnO_4) con pureza del 99%, ácido clorhídrico (HCl) en concentración 32%, el nitrato de sodio (NaNO_3) con pureza del 99,5%, el tricloruro de hierro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), el dicloruro de hierro tetrahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), el amoníaco (NH_3) con pureza al 25% fueron obtenidos de la empresa Merck (Alemania).

3.2 Metodología

3.2.1 Producción de GO y TrGO

El óxido de grafito (GO) fue obtenido mediante el método de Hummers-Offeman y el óxido de grafito térmicamente reducido (TrGO) fue obtenido mediante un tratamiento térmico de reducción a altas temperaturas, a partir del GO obtenido anteriormente.

3.2.1.1 Grafito modificado

Se empleó el proceso de oxidación en solución de Hummers y Offeman para oxidar el grafito. El primer paso, fue la oxidación del grafito con KMnO_4 y NaNO_3 en ácido sulfúrico concentrado al 97%. Esta oxidación se realizó usando 375 [ml] de H_2SO_4 concentrado con 15 [g] de grafito en constante agitación. A la dispersión se le adiciono $7,5 \text{ [g]}$ de NaNO_3 y luego de 30 [min] de mezclado, se enfrió a una temperatura cercana a los 0°C usando un baño frío. Luego se agregó, durante 4 horas, 45 [g] de KMnO_4 que se agrega cada 12 minutos $2,25 \text{ [g]}$ de este reactivo. Una vez finalizada la adición de KMnO_4 , se agita la solución a temperatura ambiente durante 30 min, obteniendo grafeno oxidado (GO). La solución se vierte en un recipiente con 750 [ml] de agua destilada y se adiciona 675 [ml] de H_2O_2 (5% v/v) para eliminar el exceso de KMnO_4 en la solución. Después se deja decantar por 24 horas, para luego

separar el GO por filtración, realizando un lavado de HCl acuoso. Después del lavado de ácido, se agrega agua destilada y se deja decantar el GO nuevamente. Nuevamente, se deja decantar el GO y se filtra con agua, tantas veces sea posible, hasta que el pH de la solución este neutra. Una vez filtrado, se deja secando al vacío a 110°C durante 10 h el GO [4,5,59].

3.2.1.2 Producción de TrGO

Para la obtención de TrGO, el GO fue térmicamente reducido en atmósfera de nitrógeno mediante un golpe térmico a 600°C y 1000°C, según sea el caso, durante 30 segundos usando un reactor de cuarzo calentado en un horno de tubo vertical. El choque térmico es el principal causante de la exfoliación del GO y la eliminación de los grupos funcionales [4,5,74].

3.2.2 Síntesis de magnetita sobre TrGO

Para la síntesis de magnetita sobre los distintos TrGO, se utiliza el método de coprecipitación en solución, en donde la magnetita fue nucleada en la superficie del TrGO y los iones férricos serán los precursores para la síntesis de ella [105].

3.2.2.1 Método de coprecipitación en solución

El TrGO reducido a 600°C y a 1000°C, se dispersa en agua desionizada en un Vaso precipitado. Esta solución consiste en mezclar 0,3 [g] de TrGO en 300 [ml] de agua desionizada, obteniendo una concentración de TrGO de 1 [mg/ml]. Luego debe ser zonificado durante 4 horas a una potencia de 200 [W], para asegurar que el TrGO este lo más disperso posible en la solución.

El proceso utilizado fue el de coprecipitación húmeda en donde la magnetita será nucleada en la superficie del grafeno por coprecipitación de Fe^{3+} y Fe^{2+} . Para obtener los iones de hierro, se utilizará tricloruro de hierro hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) y dicloruro de hierro tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) y serán disueltos en agua desionizada [81,99,105]. Se utilizarán dos concentraciones de iones férricos para la síntesis de magnetita, para ello se utilizarán los siguientes puntos:

La magnetita está formada por dos iones de Fe^{3+} y uno de Fe^{2+} , por lo que se debe cumplir la razón de Fe^{3+}/Fe^{2+} : 2/1.

Como el ion Fe^{3+} está en mayor proporción, se utilizará como referencia para calcular las concentraciones de cada disolución en función del grafeno. Como el ion Fe^{3+} esta de la forma $FeCl_3$, se utilizará la razón $FeCl_3/TrGO$ para calcular las concentraciones, obteniendo los siguientes valores en la Tabla 4 (Ver anexo 1):

Tabla 4. Medidas y razones para la síntesis de magnetita sobre TrGO.

	Razón	TrGO [mg]	FeCl₃*6H₂O [mg]	FeCl₂*4H₂O [mg]
$\frac{FeCl_3}{TrGO}$	2,5/1	300	1248,52	460,68
	9,6/1	300	4794,33	1769,01

El tricloruro de hierro hexahidratado y el dicloruro de hierro tetrahidratado serán mezclados en 300 [ml] de agua desionizada.

El ensayo consiste en un reactor esférico de dos boquillas sobre un agitador magnético a 80°C y de ambiente neutro (solo de nitrógeno). Se agregan 300 [ml] de la solución de TrGO al reactor y se instala una bureta sobre el reactor como también un flujo de nitrógeno. Se agita la solución de TrGO entre 200 – 300 [rpm] y el flujo de nitrógeno debe ser lo más bajo posible para que no afecte la agitación.

Una vez instalado el sistema y que la solución de TrGO haya llegado a los 80°C, la solución de iones férricos se inyecta gota por gota (tiene una duración de 20 minutos aproximadamente). Una vez ingresado los 300 [ml] de solución de iones férricos y ferrosos, se inyecta amoníaco al 28% de pureza gota por gota hasta que el ph de la solución llegue a 10 o valores cercanos a este. Alcanzado el ph deseado, la solución se mantiene en agitación constante durante 45 minutos a 80°C sin el flujo de nitrógeno y a continuación la solución es enfriada por un baño de hielo y se deja decantar por unos minutos para que el material precipite.

El $TrGO - Fe_3O_4$ se separa de la solución obtenida, por medio de un imán, y es lavado con agua desionizada, 3 veces, secado en un horno al vacío a 60°C durante 2 horas.

3.2.3 Caracterización de nanopartículas

Para la caracterización de las nanopartículas obtenidas se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD), en un difractómetro Siemens D-5000 con un sistema de difracción con detector de centelleo y geometría Bragg-Brentano que funciona con una fuente de radiación de $CuK\alpha$ filtrada con un monocromador de grafito ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 [kV] y 30 [mA] en el rango 2θ de 2° – 80° a una tasa de barrido de 0,02° [1/s].

Se realizaron ensayos de sortometría para la medición de las áreas superficiales de cada una de las nanopartículas, mediante la adsorción de nitrógeno a temperatura constante, utilizando el ajuste Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Para medir el porcentaje de contenido de oxígenos en los TrGO y GO obtenidos, se utiliza un análisis elemental utilizando un análisis Perkin Elmer MCHNSO/2400, utilizando 2 [mg] de cada muestra.

El análisis estructural de las nanopartículas se realizó por medio de un análisis Raman en un equipo “inVia Raman spectrometer” con un láser de 532 [nm] a dos potencias de 10 [mW] y 0,5 [mW].

La caracterización de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de grafeno con magnetita, se realizaron usando un equipo EZ29MicroSense vibrating magnometro (VSM) a temperatura ambiente con un campo magnético (H) en un rango desde -20 [Koe] a $+20$ [Koe].

3.2.4 Nanocompuestos

Las matrices poliméricas utilizadas fueron polipropileno y ácido poli láctico. El ácido poliláctico fue secado, previamente a la mezcla, a 80°C por 10 horas y las nanopartículas se secaron en una estufa a 60°C , para evitar que el agua interfiera en la mezcla y pueda ocasionar reacciones indeseadas (como oxidación del polímero). Para las mezclas de polipropileno solo se secaron las nanopartículas, con el proceso descrito anteriormente.

Se utilizo el método de mezcla en estado fundido en un mezclador discontinuo Brabender Plasti Corder de doble tornillo, donde se añadieron todos los componentes a la cámara a 10 [rpm] durante dos minutos y luego fueron mezclados a una velocidad de 110 [rpm] por 10 [min]. Las concentraciones de las nanopartículas son de 3,5 y 7% en peso como muestra la Tabla 5. Para el mezclado del ácido poliláctico, se utilizó un flujo constante de nitrógeno para evitar que se oxidara el polímero. Una vez finalizada la mezcla, el material es retirado y prensado en frio para solidificar la mezcla y, posteriormente, fueron procesadas para los estudios de propiedades mecánicas del nuevo material formado.

Tabla 5. Nanocompuestos y su porcentaje en peso de las nanopartículas utilizadas.

Nanocompuestos	Concentración de relleno [%p/p]		
<i>PP/TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5: 1)</i>	3	5	7
<i>PP/TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5: 1)</i>	3	5	7
<i>PP/TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (9, 6: 1)</i>	3	5	7
<i>PP/TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (9, 6: 1)</i>	3	5	7
<i>PLA/TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5: 1)</i>	3	5	7
<i>PLA/TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5: 1)</i>	3	5	7
<i>PLA/TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (9, 6: 1)</i>	3	5	7
<i>PLA/TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (9, 6: 1)</i>	3	5	7

3.2.4.1 Preparación de los Films

Los nanocompuestos fueron preparados por prensado en fundido en una prensa hidráulica HP con sistema de calentamiento, modelo D-50, y sistema de

enfriamiento por agua. Para los nanocompuestos de polipropileno, estos fueron fundidos a 190°C y para los nanocompuestos de ácido poli láctico, fueron fundidos a 200°C , en moldes de $0,2\text{ [mm]}$ para ensayos de magnetización, ensayos de tracción y conductividad.

3.2.4.2 Estudio de propiedades

3.2.4.2.1 Ensayo de tracción

Las mediciones de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos se determinaron mediante ensayos de tracción-deformación, a una velocidad de deformación de 25 [mm/min] a temperatura ambiente. Las muestras fueron preparadas por medio de probetas de $70 \times 20\text{ [mm]}$ con un espesor de $0,2\text{ [mm]}$. Se realizaron 3 ensayos por material, reportando los valores promedios.

3.2.4.2.2 Ensayos de conductividad

Las propiedades conductivas de los nanocompuestos se realizaron por medio de un multímetro marca Keithley modelo 2000, que entrega la resistividad del material ($\Omega * \text{cm}$). A partir de este valor, se puede obtener la resistencia del material, siendo el recíproco de la resistividad ($\Omega^{-1} * \text{cm}^{-1}$). Las muestras se prepararon por medio de láminas de $70 \times 70\text{ [mm]}$ con un grosor de $0,2\text{ [mm]}$.

3.2.4.2.3 Ensayos de magnetización

La caracterización de las propiedades magnéticas de los nanocompuestos magnéticos, se realizaron usando un equipo EZ29MicroSense vibrating magnetómetro (VSM) a temperatura ambiente con un campo magnético (H) en un rango desde -20 [kOe] a $+20\text{ [kOe]}$. Las muestras se prepararon por medio de láminas de $10 \times 10\text{ [mm]}$ con un grosor de $0,2\text{ [mm]}$.

CAPITULO 4. Resultados y Discusiones

En la siguiente sección se presentaran primeramente los resultados obtenidos a partir de las nanopartículas de grafeno oxidado térmicamente reducido a 600°C y a 1000°C y las nanopartículas de magnetita soportados en los grafenos en razón 2,5: 1 y 9,6: 1 de $\text{FeCl}_3/\text{TrGO}$, obteniendo diversos nanomateriales de $\text{TrGO Fe}_3\text{O}_4$. Posteriormente, se presentan los resultados de los nanocompuestos sintetizados, Polipropileno y Ácido Poliláctico con cargas máxicas de 3%, 5% y 7% mediante el método de mezcla en estado fundido. Para ambos resultados se incluyen las respectivas caracterizaciones y propiedades.

4.1 Síntesis y Caracterización de Nanopartículas

En esta sección se presentan las características principales de las nanopartículas de TrGO_{600} , TrGO_{1000} , $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4$, en donde se realizan ensayos de caracterización XRD, espectroscopia Raman, análisis elemental, BET y SEM.

4.1.1 Caracterización de las nanopartículas de Grafeno Oxidado Térmicamente reducido (TrGO)

Tal como fue descrito en la parte de metodología, el proceso para obtener TrGO fue realizado mediante la exposición del GO a altas temperaturas, causando la exfoliación y reducción de los grupos funcionales [74]. Las temperaturas utilizadas para la reducción del GO fueron a 600°C y a 1000°C , siendo a 600°C la que presenta una mayor cantidad de grupos funcionales como se puede observar en la Figura 29 [137]. Cabe destacar que, al aumentar la temperatura de reducción a 1000°C , la cantidad de GO utilizado debe ser menor a la utilizada en el proceso de reducción a 600°C , debido a que la exfoliación es más rápida y se puede filtrar fuera del reactor, permitiendo la entrada de agentes oxidantes como el oxígeno o vapor de agua, alterando levemente el material. Por otro lado, si el material no fue completamente secado, la reacción puede ser más violenta, pudiendo destruir el reactor, por lo que se deben tener precauciones al realizar el proceso de reducción.

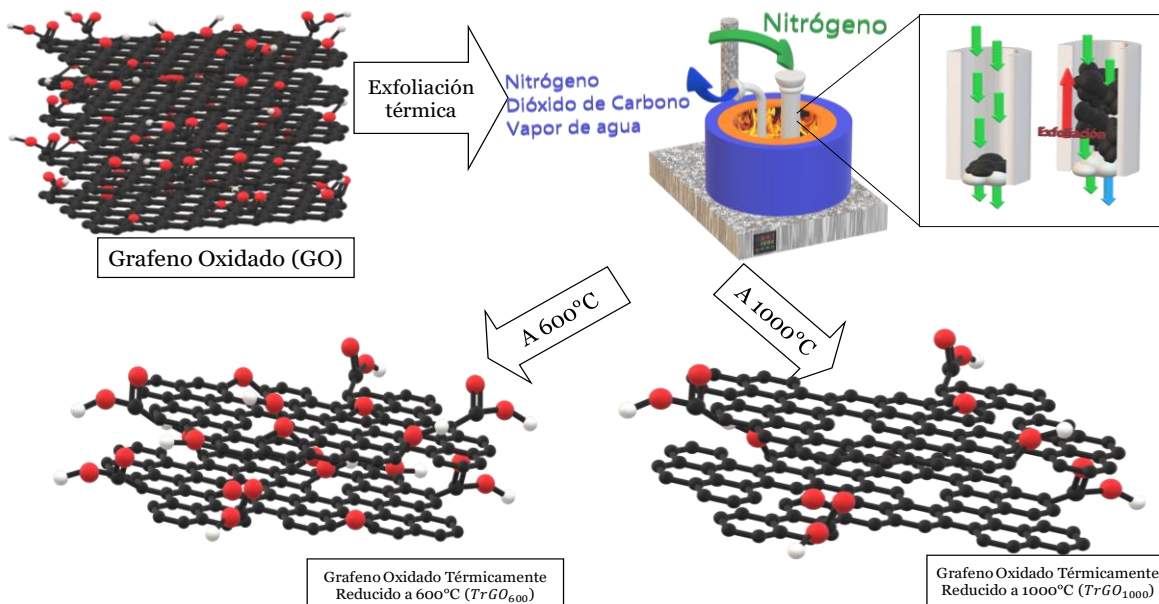


Figura 29. Proceso de exfoliación y reducción térmica del GO por medio de un horno vertical a dos temperaturas: 600°C y 1000°C.

La caracterización de $TrGO_{600}$, $TrGO_{1000}$, se realizó por medio de análisis de difracción de rayos X (XRD), que permite identificar los planos de reflexión que poseen los nanomateriales. Mediante el análisis de estos parámetros es posible determinar el tamaño de grano y la distancia interlaminar de estos nanomateriales, empleando la ecuación de Debye-Scherrer y la ecuación de Bragg. La Figura 30 muestra los patrones de difracción del grafito, grafeno oxidado y TrGO utilizados en este estudio. La Tabla 6 muestra los análisis derivados de la XRD como distancia interlaminar (d_{002} [nm]), Tamaño de cristal L_c [nm] y número de láminas (n).

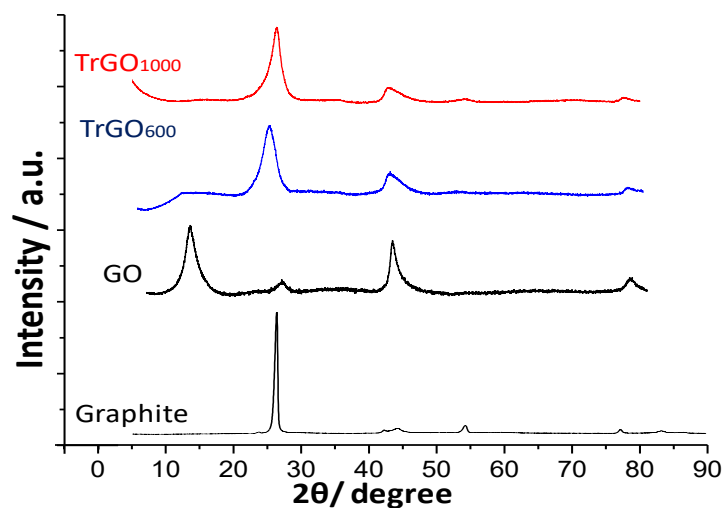


Figura 30. Difracción de rayos X de Grafito, GO, TrGO600 y TrGO1000.

El grafito presenta un pico de difracción intenso y estrecho $26,3^\circ$ correspondiente al plano (002). Este desaparece una vez oxidado el grafito y en su lugar aparecen dos peaks en $12,6^\circ$ y $42,64^\circ$ que son característicos del GO (Figura 30). Estos corresponderían a los planos de difracción (002) y (100), respectivamente. El desplazamiento de pico (002) a menor ángulo indica un aumento de la distancia interlaminar. De hecho, al estimar esta distancia mediante la ecuación de Bragg se observa que el grafito presenta una de $0,338 [nm]$, mientras que para GO es de $0,34 [nm]$. Este aumento de distancia se explica por la incorporación de grupos funcionales durante el proceso de oxidación, lo que sugiere la efectividad del método. Esto se debería a que el método de Hummers-Offerman, considera el uso de permanganato de potasio y ácido sulfúrico concentrado (Ver ecuación 4.1), los que una vez mezclados generan el compuesto heptóxido de manganeso (Mn_2O_7) que es altamente oxidante (ecuación 4.2). También este compuesto oxidante es selectivo para oxidar enlaces dobles insaturados, pudiendo ser el causante principal en el cambio de estructura del grafito como defectos de superficie, lo que ocasiona una disminución del tamaño de cristal de $14,86 [nm]$ a $4,68 [nm]$ y una disminución del número de láminas de ~ 45 a ~ 15 [138,139].

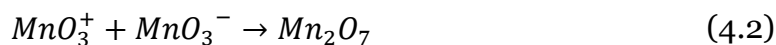
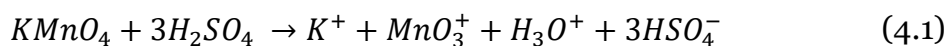


Tabla 6. Análisis de XRD: distancia interlaminar ($d_{002} (nm)$), Tamaño de grano promedio ($L_c (nm)$), número de láminas (n).

Muestra	$d_{002} (nm)$	$L_c (nm)$	$n (L_c/d_{002} + 1)$
<i>Grafito</i>	0,338	14,86	44,91
<i>GO</i>	0,35	4,68	14,59
<i>TrGO₆₀₀</i>	0,28	3,17	12,26
<i>TrGO₁₀₀₀</i>	0,27	3,39	13,31

Al reducir GO a temperaturas de $600^\circ C$ se recupera el pico característico del grafito a $25,04^\circ$ y una desaparición del pico $12,6^\circ$, y si se aumenta la temperatura de reducción a $1000^\circ C$, se hace más intenso pero a $26,02^\circ$, lo que indica que existe una tendencia a una reestructuración de los carbonos al aumentar la temperatura de reducción [73]. No obstante, estos picos de difracción son más anchos que el observado para grafito, lo que sugiere una pérdida del registro cristalino. Este cambio se debe a la disminución de la distancia interlaminar donde disminuyeron a $0,28 [nm]$ y $0,27 [nm]$ para el *TrGO₆₀₀* y *TrGO₁₀₀₀*, respectivamente. Se debe considerar, que el proceso de reducción rápidamente inducido por la alta temperatura a la que se expone el GO, induce la pérdida masiva de grupos funcionales oxigenados. Esta pérdida masiva es la que produce la exfoliación de las capas de grafeno. También se debe considerar que la

reducción térmica es un tipo de exfoliación que requiere sobrepasar la energía de los enlaces de Van der Waal formados en el interior de la estructura de GO, y esto se obtiene a temperaturas por sobre los 600°C, donde se alcanza la energía mínima para lograr una buena exfoliación y una disminución de los grupos funcionales, pero el fin de esta reacción es eliminar completamente el espaciado entre las láminas de grafito y obtener un grafeno puro sin grupos oxigenados o hidrogenados, y esto se alcanza a temperaturas por sobre los 1000°C. Al aumentar la temperatura de reducción, existe una reestructuración de las láminas de grafeno, sin embargo, los números de láminas obtenidos a 600°C y a 1000°C son similares, alrededor de ~12 y ~13 (Ver Tabla 6), los cuales fueron calculadas por medio de la división entre el tamaño de grano y la distancia interlaminar del plano (002). Otros autores han utilizado un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en ingles) para determinar con mayor certeza el número de láminas, obteniendo entre 2 – 4 láminas de grafeno al reducir a 600°C y 4 – 6 al reducir a 1000°C [74].

Para el análisis de los grupos funcionales presentes en estos nanomateriales, se realiza un análisis elemental que muestran la Tabla 7. El análisis elemental arrojó que cuando se reduce GO a 600°C, existe una disminución de los grupos funcionales presentes en las capas de GO, esto se infiere ya que el contenido de oxígeno disminuye de 43,66% a 15,74%, mientras que al reducir GO a 1000°C, el contenido de oxígeno disminuyo a 8,75%. La exfoliación y reducción de las capas de GO, se realiza con la presencia de un flujo de nitrógeno para que no se generen reacciones no deseadas y la reacción para la síntesis de GO utiliza nitrado de sodio. Debido a esto, es probable que se generaran trazas de pequeñas moléculas de nitrógeno en la estructura, lo que explicaría su presencia en el resultado de análisis elemental. Sin embargo, su porcentaje presente en las nanopartículas de $TrGO_{600}$ y $TrGO_{1000}$ es muy bajo en comparación a la presencia de oxígeno e hidrogeno, por lo que su presencia no generara problemas en las propiedades a analizar.

Tabla 7. Análisis elemental de GO, $TrGO_{600}$, $TrGO_{1000}$.

Muestra	%C	%H	%N	%O
GO	54,35	1,87	0,12	43,66
$TrGO_{600}$	83,84	0,32	0,1	15,74
$TrGO_{1000}$	90,75	0,38	0,13	8,74

Posteriormente, se realiza un estudio de análisis superficial BET en los distintos nanomateriales para analizar sus estructuras como muestra la Tabla 8. La reducción del GO tanto térmica como química, conlleva a cambios en su área superficial. El $TrGO_{600}$ tiene un área superficial de 304 [m^2/g] y el $TrGO_{1000}$ una de 266 [m^2/g], siendo casi un 50% más que del GO, el cual posee un área superficial de 69,73 [m^2/g]. Gran parte de los grupos funcionales presentes en el GO se encuentran en los anillos y no en los bordes, y tiene pequeños defectos en su estructura, por lo que, al aumentar la temperatura, se aumenta la velocidad de formación de gases

como vapor de agua y dióxido de carbono por la reducción, ocasionando mayores defectos de superficie con forme aumenta la temperatura, y en consecuencia una disminución el área superficial del grafeno obtenido [140].

Tabla 8. Área superficial de las nanopartículas de grafito, GO, $TrGO_{600}$, $TrGO_{1000}$ por medio de un análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

<i>Muestra</i>	<i>Área Superficial [m^2/g]</i>
Grafito	41,75
GO	69,73
$TrGO_{600}$	304,01
$TrGO_{1000}$	266,69

En base a los datos expuestos, se puede tener una idea de la estructura de $TrGO_{600}$ y $TrGO_{1000}$ como muestra la Figura 31, donde el $TrGO_{600}$ presenta mayor cantidad de grupos funcionales, principalmente oxigenados, y menor daños en su estructura y el $TrGO_{1000}$ presenta una menor cantidad de grupos funcionales pero mayores defectos de superficie [74].

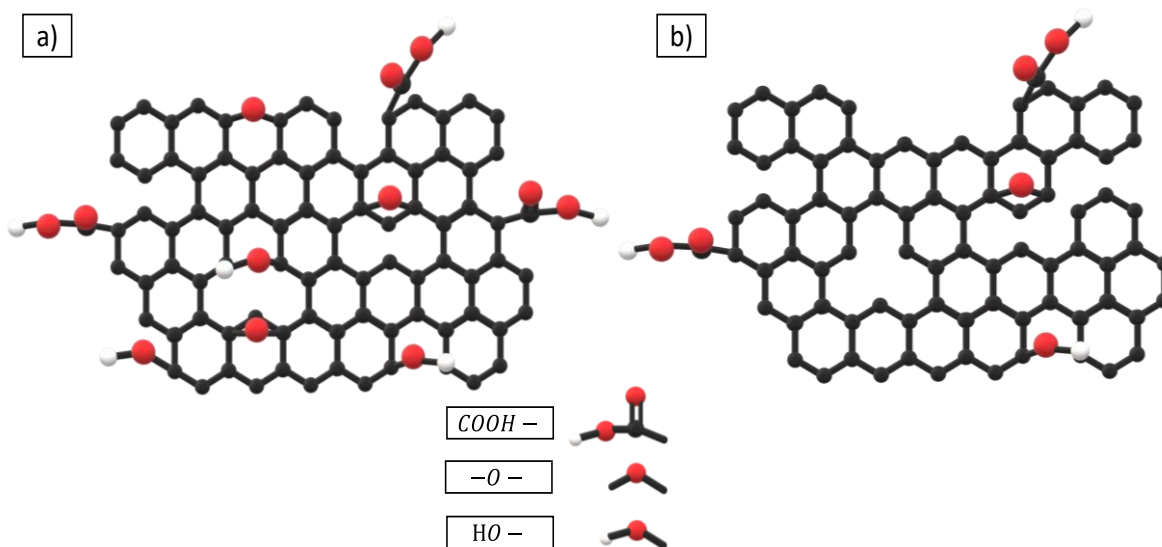


Figura 31. Estructuras del grafeno oxidado térmicamente reducido: a) $TrGO_{600}$ y b) $TrGO_{1000}$.

Imágenes SEM corroboran los cambios en la distancia interlaminar y cambios en sus morfologías de las nanopartículas de GO, $TrGO_{600}$ y $TrGO_{1000}$ como muestra la Figura 32. El GO presenta una estructura muy ordenada y comprimida (Figura 32a), en comparación a las nanopartículas que recibieron el golpe térmico, mostrando una gran exfoliación (Figura 32b) y desorden en las estructuras de grafeno (Figura 32c).

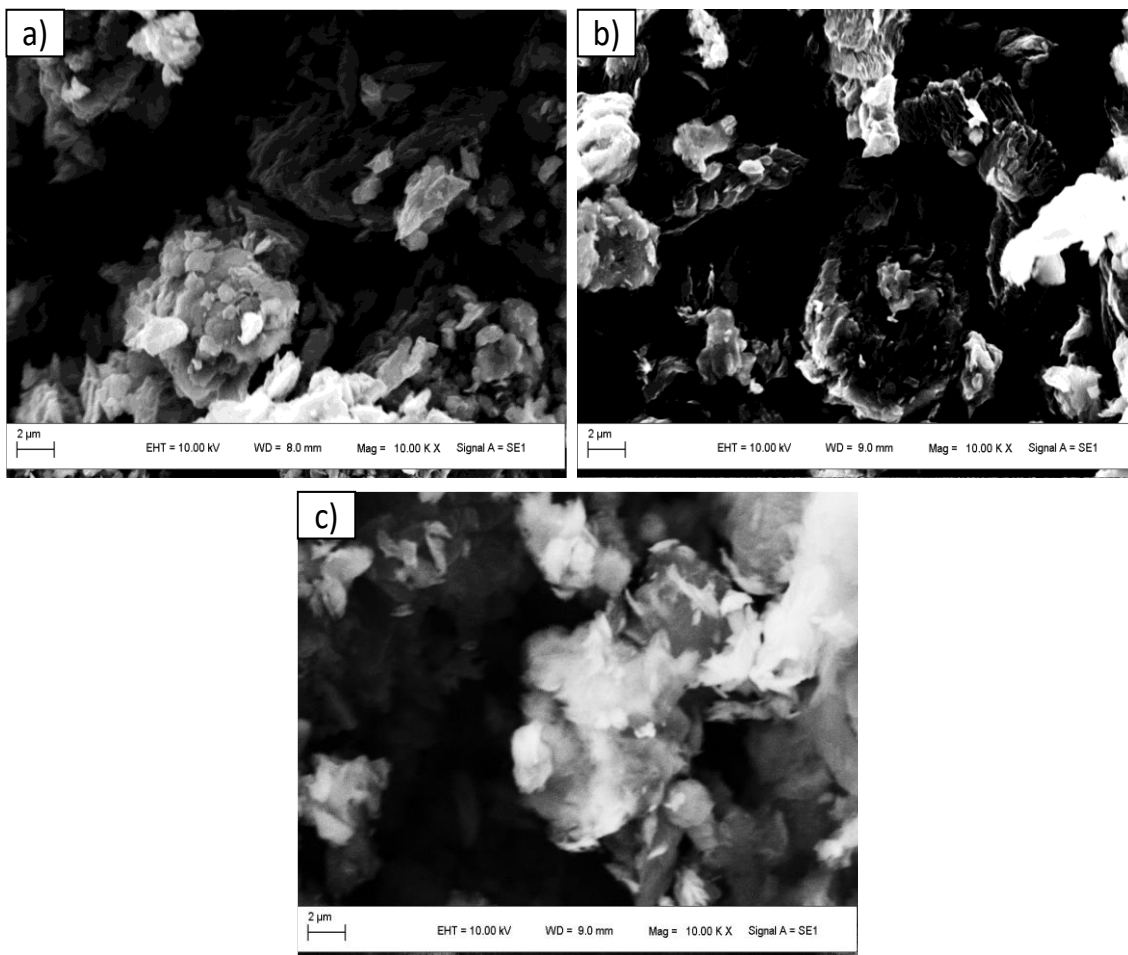


Figura 32. Imágenes SEM del GO y sus derivados: a) GO, b) $TrGO_{600}$ y c) $TrGO_{1000}$

4.1.2 Caracterización de nanopartículas de Magnetita soportadas en TrGO

La síntesis de magnetita en la superficie del TrGO se realiza mediante un método de coprecipitación química, en donde a partir de una solución con $TrGO_{600}$ o $TrGO_{1000}$ con agua desionizada, se le agrega gota por gota una solución de iones férricos y una posterior reducción por medio de amoníaco en la misma solución, alcanzando un pH cercano a 10 (Ver Figura 33). En el proceso de síntesis de magnetita, una vez reducida la solución con amoníaco, es importante someter a la solución a bajas temperaturas, pasado el tiempo estimado para la reacción, en este caso 30 min, para interrumpir el crecimiento de grano o de cristal de la nanopartícula [76]. Caso contrario, las nanopartículas de magnetita comenzaran a crecer y la disminución de la temperatura dependerá de las condiciones en el medio en que se encuentra, las cuales no siempre son estables y pueden hacer variar los tamaños de partícula en cada reacción.

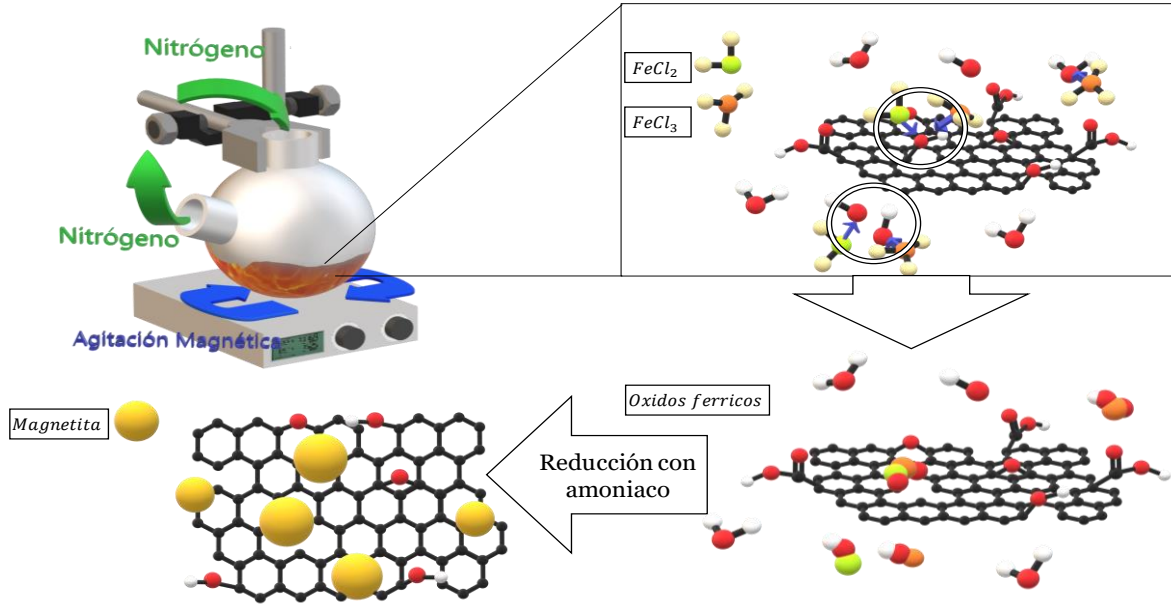


Figura 33. Síntesis de nanopartículas de magnetita en la superficie del TrGO por medio de la coprecipitación química.

La caracterización de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ fueron realizada por medio del análisis de difracción de rayos X y espectroscopia Raman para determinar la formación de magnetita en la superficie y en el interior del $TrGO_{600}$ y $TrGO_{1000}$. La Figura 34 muestra los patrones de difracción de las nanopartículas magnetita soportada en grafeno, el tamaño de cristal y número de láminas se presenta en la Tabla 9. La Figura 33 y 34 muestran los análisis de Raman realizados con dos tipos de laser de 785 [nm] y 532 [nm].

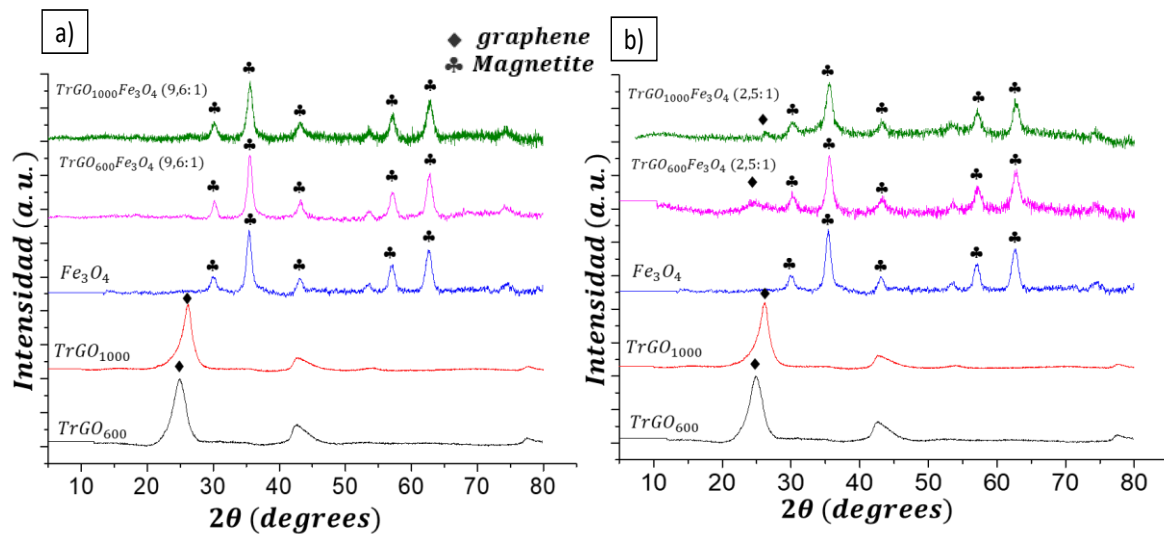


Figura 34. Difracción de rayos X de las nanopartículas de magnetita sobre grafeno: a) $TrGO_{600/1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ y b) $TrGO_{600/1000}Fe_3O_4(2,5:1)$

El patrón de difracción de las nanopartículas de magnetita se pueden observar 6 picos característico que están ubicados en $30,2^\circ$, $35,4^\circ$, $43,3^\circ$, $53,8^\circ$, $57,2^\circ$ y $62,7^\circ$, siendo el $35,4^\circ$ el que presenta mayor intensidad, con un tamaño de grano de $19,4 [nm]$ y que corresponde al plano (311) [126,141,142]. En los planos de difracción de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ se observa todos estos picos característicos de la magnetita y un pico de menor intensidad a los $25,4^\circ$, el cual es característico del grafeno, lo que puede indicar que se logró sintetizar magnetita en la superficie del grafeno (Ver Figura 31b). Por otro lado, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ presentan los picos característicos de magnetita, pero no la del grafeno debido a que al aumentar la concentración de los iones férricos, la superficie del grafeno quedo recubierta completamente y la difracción de rayos x es un análisis superficial del material, por lo que se requiere otro tipo de análisis para determinar si existen estructuras de grafenos [81].

Las distancias interplanar de los distintos de $TrGO Fe_3O_4$ se encuentran en el rango entre $0.20 - 0.23 [nm]$, lo que es una disminución de casi $5 [nm]$ en comparación de las distancias laminares que presentaron los distintos TrGO. Esto indica que la formación de los compuestos férricos en la estructura del TRGO fueron mediante el uso de los grupos funcionales oxigenados presentes en el, siendo estos grupos los principales responsable del aumento de la distancia interlaminar en el GO (Ver Tabla 9) [81,98]. También presentan un mayor tamaño de grano debido a la formación de magnetita en la estructura, en donde destaca la nanopartícula de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2.5:1)$ de $18.13 [nm]$ y un tamaño de la red cristalina de $16,5 [nm]$ en el pico 35° . Para el caso de la síntesis con una baja concentración de hierro, al haber una gran cantidad de grupos oxigenados presentes en el $TrGO_{600}$, la etapa de crecimiento se ve favorecida permitiendo obtener un mayor tamaño de grano que el $TrGO_{1000}$. Por otro lado, para el caso en donde la concentración de iones férricos es mayor, el $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9.6:1)$ presenta un mayor tamaño de cristal que el $TrGO_{600}Fe_3O_4(9.6:1)$ de $14,71 [nm]$ y $14,36 [nm]$, respectivamente. Sin embargo, si se analiza el tamaño de grano del pico 35° , característico del hierro, se tiene que en $TrGO_{600}Fe_3O_4(9.6:1)$ el tamaño de grano es mayor que en $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9.6:1)$, siendo de $19,21 [nm]$ y $16,27 [nm]$, respectivamente.

Tabla 9. Análisis de XRD: distancia interplanar (d (nm)) y Tamaño de cristal promedio (L_c (nm))

Muestra	d (nm)	L_c (nm)
Fe_3O_4	0,11	17,64
$TrGO_{600}Fe_3O_4(2.5:1)$	0,23	18,13
$TrGO_{1000}Fe_3O_4(2.5:1)$	0,23	14,68
$TrGO_{600}Fe_3O_4(9.6:1)$	0,20	14,36
$TrGO_{1000}Fe_3O_4(9.6:1)$	0,20	14,71

Al aumentar la concentración de iones férricos, se ve favorecida la etapa de nucleación en el $TrGO_{1000}$, y el $TrGO_{600}$, pero como esta última posee una mayor

cantidad de grupos funcionales, la etapa de crecimiento se vio ralentizada. Los tamaño de partícula son distintos a lo reportado por Baumgartner et al [126], donde modifica el tiempo de reacción para ver su efecto en el tamaño de cristal, en donde el tamaño de cristal de 10 [nm] se obtiene al utilizar un tiempo menor a 5 [min]. Sin embargo, el pH utilizado es de 9, por lo que existe una clara influencia del pH en el crecimiento de grano [98]. Además, no fueron sintetizados sobre grafeno, por lo que, dependiendo de la base de grafeno utilizado, se tendrá un determinado tamaño de cristal, en donde, a bajas concentraciones de hierro se favorece el crecimiento de partícula en un grafeno con mayores grupos funcionales, que favorecen la dispersión de los núcleos de magnetita. Por otro lado, si se utilizan altas concentraciones de hierro, el crecimiento de cristal se ve favorecido en un grafeno con menos grupos funcionales, debido a que al disminuir la cantidad de núcleos y al aumentar la concentración de hierro, se ve favorecido la etapa de crecimiento. En Tabla 10, se muestra un resumen del comportamiento del tamaño de magnetita soportado en el grafeno en función de la cantidad de grupos funcionales y la concentración de iones férricos.

Tabla 10. Relación entre la cantidad de grupos funcionales presentes en TrGO y la concentración de iones férricos en el tamaño de partícula de la magnetita.

	Alta concentración de iones férricos (9,6: 1)	Baja concentración de iones férricos (2,5: 1)
Grafeno con mayor cantidad de grupos funcionales (TrGO ₆₀₀)	Magnetitas de menor tamaño	Magnetitas de mayor tamaño
Grafeno con menor cantidad de grupos funcionales (TrGO ₁₀₀₀)	Magnetitas de mayor tamaño	Magnetitas de menor tamaño

La magnetita comparte muchas similitudes estructurales con la maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), debido a que presentan una cristalinidad espinela. La diferencia entre la magnetita y la maghemita es que los iones Fe^{+3} de la magnetita ocupan 16 sitios octaédricos en una celda unitaria, mientras que los iones Fe^{+3} de la maghemita ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos, por lo que no es posible distinguirlos mediante técnicas de XRD y se necesita un análisis a mayor profundidad en las muestras [77]. Además, la síntesis de magnetita tiene la aparición de compuestos intermediarios de grupos hidroxil-y oxo- ligando con los iones de hierro, por lo que es posible que existan algunos compuestos férricos que no se redujeron por completo a magnetita, presentando otro tipo de óxidos férricos en el material [97]. La espectroscopia Raman es una herramienta complementaria del XRD para la caracterización de nanomateriales en base de carbono como el grafeno y sus derivados, y se basa en un proceso de detección de vibraciones que involucran un cambio en la polarización en la partícula, permitiendo detectar enlaces específicos y un análisis más detallado de los compuestos formados[143].

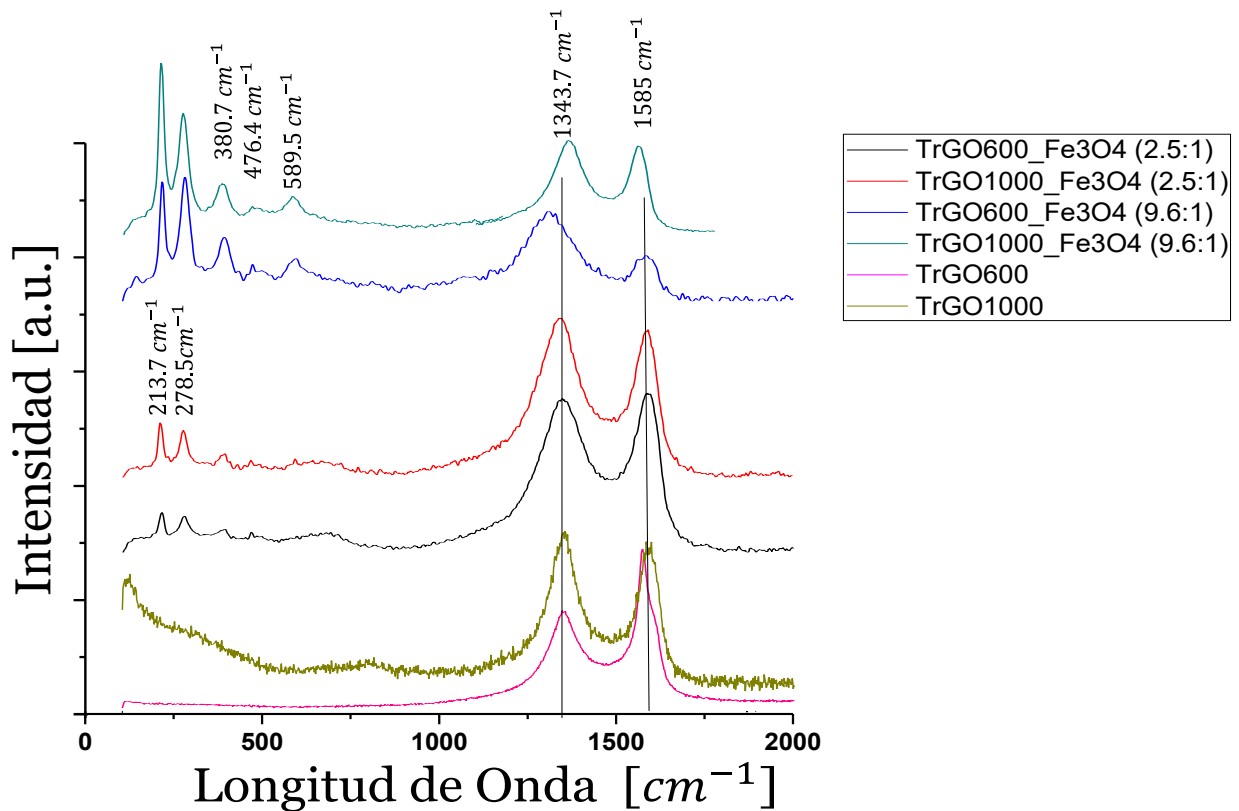


Figura 35. Espectroscopia Raman de las nanopartículas de grafeno con magnetita y grafeno a una potencia de 10 [mW].

Los espectros Raman del grafeno y sus derivados como el óxido de grafeno se caracteriza por presentar dos bandas características que se exhiben en 1583 cm^{-1} , conocida como banda G y se le atribuye al fonón de simetría E_{2g} ubicado en el centro de la zona de Brillouin, y en 1365 cm^{-1} , conocida como banda D corresponde al modo de respiración de los anillos aromáticos y es activado por defectos de borde y grupos funcionales [74]. En la Figura 35, se puede apreciar el espectro Raman de las de $TrGO_{1000}$ donde su banda G en el punto 1585 cm^{-1} con una mayor intensidad que la del $TrGO_{600}$, lo que indica que existe una recuperación de la hibridación sp^2 de los carbonos a causa de la reducción de los grupos funcionales ($I_D/I_G = 0.61$) [144]. Por otro lado, la banda D en la nanopartícula de $TrGO_{1000}$ también posee una mayor intensidad en comparación al $TrGO_{600}$, corroborando que la reducción a 1000°C causa daños en la superficie del grafeno debido a la evaporación rápida de los grupos funcionales presentes ($I_D/I_G = 1.1$) [145].

Los espectros Raman de las nanopartículas de magnetita soportada en TrGO presentan diferentes picos de intensidad en función de la potencia utilizada para su análisis [146]. La estabilidad estructural de la magnetita es muy sensible a cambios en el potencial utilizado en el ensayo, oxidándose en estructuras como maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) y hematita ($\alpha - Fe_2O_3$). Para analizar en detalle lo observado en

espectroscopia Raman, se deben conocer las bandas de la magnetita, hematita y maghemita son los siguientes [147,148]:

- Fe_3O_4 : 193 (Débil), 306 (Débil), 538 (Débil) y 668 (Fuerte).
- $\gamma - Fe_2O_3$: 350 (Fuerte), 500 (Fuerte) y 700 (Fuerte).
- $\alpha - Fe_2O_3$: 225 (Fuerte), 247 (Fuerte), 299 (Fuerte), 412 (Fuerte), 497 (Débil) y 613 (Medio).

En la Figura 35 se puede apreciar que las muestras de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2.5:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2.5:1)$, presentan las bandas características de los $TrGO_{600}$ y $TrGO_{1000}$ descritos anteriormente, en donde la banda D es más intensa y amplia, lo que demuestra que existen daños en la superficie del grafeno debido a la reducción causada por los iones férricos. Presentan otras cuatro bandas de absorción a $213.7 [cm^{-1}]$, $278.5 [cm^{-1}]$, $380.7 [cm^{-1}]$ y $476.4 [cm^{-1}]$, los cuales no son característicos de la magnetita sino de otras estructuras. Los primeros dos picos entre 200 y 300 corresponderían a la hematita, óxido de hierro que aparece como precursor en la síntesis de magnetita, y la banda de absorción observada a $385 [cm^{-1}]$ es característico de los grupos OH enlazado a iones de Fe^{+3} . Dado que la síntesis de magnetita es en medio acuoso, es posible que algunos óxidos férricos no se redujeran y permanecieran en la estructura final de la magnetita como la goetita estequiométrica ($\alpha - FeOOH$) [146]. La banda observada a $476.4 [cm^{-1}]$ es de baja intensidad y casi inexistente y es característico de una β -ciclodextrina, pero como en el proceso de síntesis de magnetita no se utilizó ningún tipo de glucosa, se puede contribuir a un defecto en el ensayo o por una mala preparación de las muestras, siendo contaminadas por algún elemento [149]. Para los $TrGO_{600}Fe_3O_4(9.6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9.6:1)$ las bandas observadas a $213.7 [cm^{-1}]$, $278.5 [cm^{-1}]$ y $380.7 [cm^{-1}]$ se ven intensificadas, debido al aumento de concentraciones de los iones férricos utilizados y las bandas D y G del grafeno presentan una leve intensidad, lo cual se puede atribuir al aumento de espesor de los óxidos férricos presentes en la superficie de la nanopartícula. También aparece una nueva banda en $589,5 [cm^{-1}]$, el cual puede ser atribuido a la presencia de la hematita [146].

Para corroborar que se sintetizó magnetita en la superficie del grafeno, se disminuyó la intensidad de potencial a 0,5 mW y los resultados se presentan en la Figura 36. Los espectros Raman de las nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2.5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2.5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9.6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9.6:1)$ mostraron una banda de alta intensidad a $681.1 [cm^{-1}]$, característica de la magnetita. El aumento de intensidad puede deberse a un mayor contenido de magnetita, mientras que el aumento en la amplitud de la banda, puede ser por una pequeña contribución de la maghemita en la banda a $720.2 [cm^{-1}]$, lo que corrobora la presencia de maghemita en las nanopartículas [146]. Si se comparan los espectros de la Figura 35 y 36, cada uno entrega información con respecto a las estructuras formadas en los TrGO utilizados y presentan una mejor caracterización de las nanopartículas

sintetizadas en este trabajo, dejando en evidencia que la síntesis de magnetita por medio de coprecipitación química conlleva la formación de una nanopartícula con distintos tipos de óxidos de hierros, siendo la magnetita la que se encuentra en mayor abundancia.

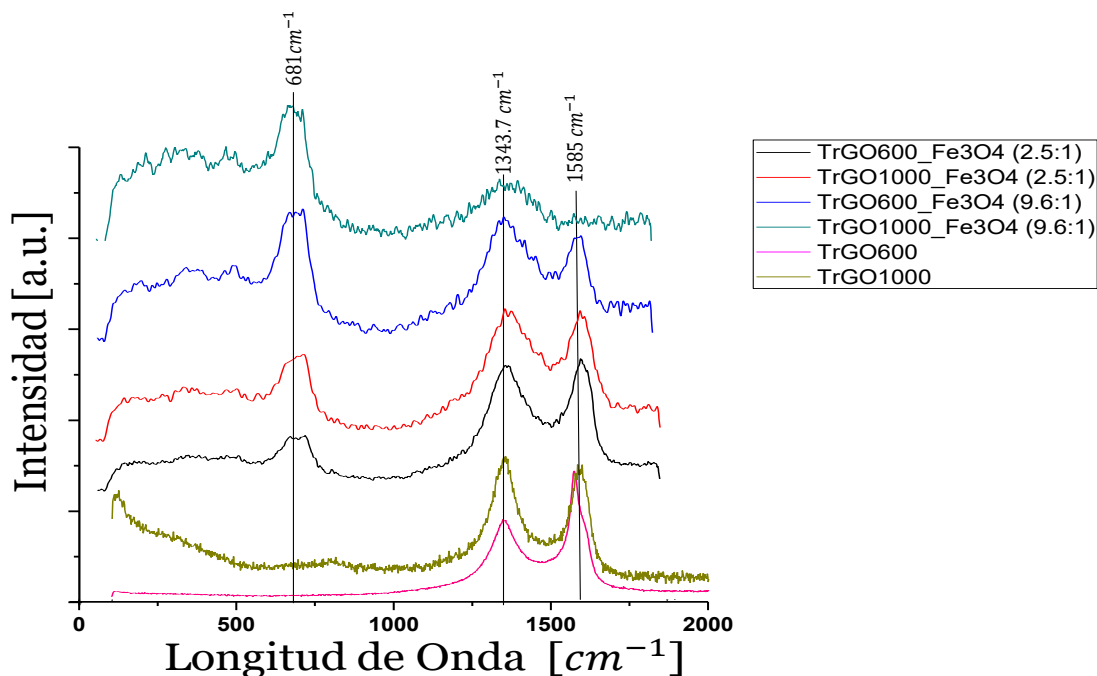


Figura 36. Espectroscopia Raman de las nanopartículas de grafeno con magnetita y grafeno a una potencia de 0.5 [mW].

En la Tabla 11 se muestran las áreas superficiales de las nanopartículas de grafeno con magnetita. Las nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4$ tienen un área superficial de $143.7 [m^2/g]$ y de $111.2 [m^2/g]$, para (2.5:1) y (9.6:1), respectivamente, mientras que para las nanopartículas de $TrGO_{1000}Fe_3O_4$ tienen un área superficial de $166.8 [m^2/g]$ y de $123.2 [m^2/g]$, para (2.5:1) y (9.6:1), respectivamente. La disminución de las áreas superficiales de las nanopartículas se debe a que las partículas de óxidos férricos se ubican en dentro de la estructura del TrGO, debido a que la gran mayoría de los grupos funcionales presentes en los TrGO se encuentran dentro de su estructura y no en los bordes [140]. Las nanopartículas que más disminuyeron su área superficial fueron las que utilizaron como soporte el $TrGO_{600}$, debido a la nucleación de grupos oxido férricos en la estructura, generando una compactación de las láminas de grafeno, donde aumentaron a causa de la formación de procesos de oxolación (formación de puentes OH) y olación (Formación de puentes oxígeno) [98].

Tabla 11. Área superficial de las nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4$ a concentraciones de $FeCl_3/TrGO$: 2,5/1 y 9,6/1 por medio de un análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Muestra	Área Superficial [m²/g]
$TrGO_{600}Fe_3O_4$ (2,5:1)	143,7
$TrGO_{1000}Fe_3O_4$ (2,5:1)	166,8
$TrGO_{600}Fe_3O_4$ (9,6:1)	111,2
$TrGO_{1000}Fe_3O_4$ (9,6:1)	123,8

En base a los datos anteriormente analizados, se puede tener una hipótesis de las estructuras de las nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4$ (2,5:1), $TrGO_{1000}Fe_3O_4$ (2,5:1), $TrGO_{600}Fe_3O_4$ (9,6:1) y $TrGO_{1000}Fe_3O_4$ (9,6:1) como muestra la Figura 37, donde las esferas amarillas representa la magnetita y la esfera verde de algún óxido de hierro como hematita, maghemita y otros. Para el caso de $TrGO_{600}Fe_3O_4$ (2,5:1), se presenta una estructura con mayor cantidad de núcleos de magnetita, con zonas expuestas de grafeno y algunos grupos funcionales presentes en el, ver Figura 37a. Para $TrGO_{1000}Fe_3O_4$ (2,5:1), se presenta una menor cantidad de núcleos de magnetita, con zonas expuestas de grafeno, ver Figura 37b. Para el caso de las nanopartículas $TrGO_{600}Fe_3O_4$ (9,6:1) y $TrGO_{1000}Fe_3O_4$ (9,6:1) no existe una diferencia significativa entre ellos, pero en $TrGO_{1000}Fe_3O_4$ (9,6:1) presenta una mayor aglomeración de magnetita, ver Figura 37 c y d.

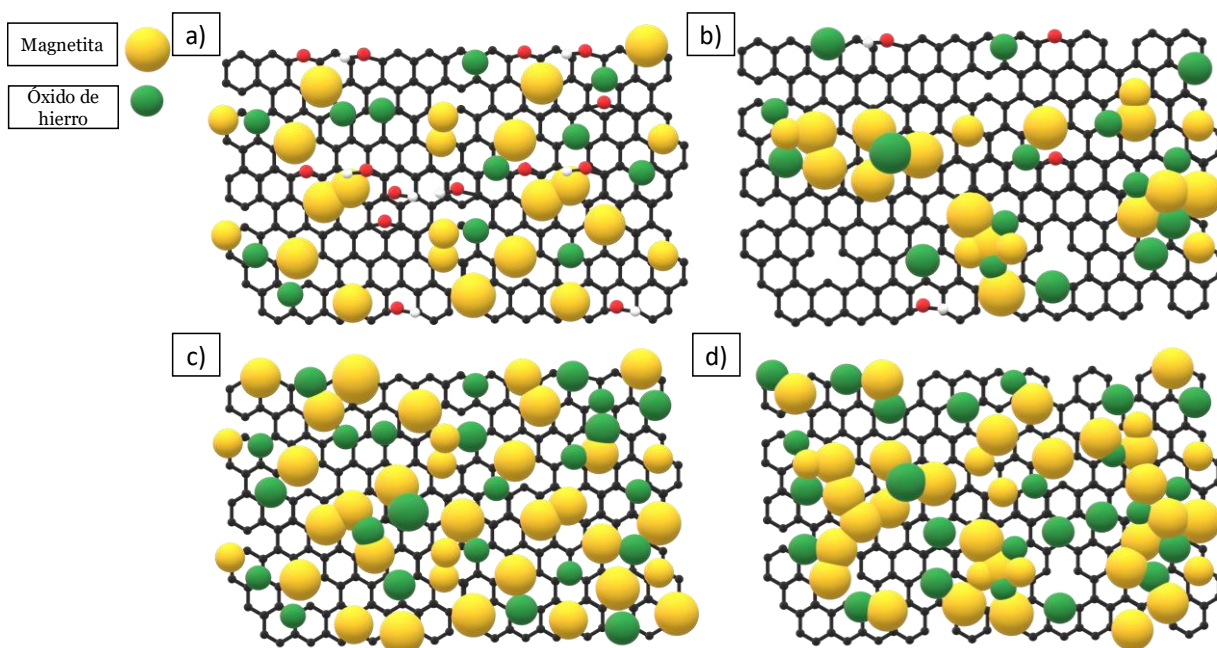


Figura 37. Representación de la estructuras de las nanopartículas de: a) $TrGO_{600}Fe_3O_4$ (2,5:1), b) $TrGO_{1000}Fe_3O_4$ (2,5:1), c) $TrGO_{600}Fe_3O_4$ (9,6:1) y d) $TrGO_{1000}Fe_3O_4$ (9,6:1).

La Figura 38 muestra las imágenes SEM de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$. Para el caso de las TrGO con concentración baja de Fe_3O_4 como muestra la Figura 38 a y b, se aprecian pequeños cristales de magnetita dispersados en la superficie del grafeno, en donde el $TrGO_{600}$ presenta una mayor cantidad de cristales de magnetita debido a que la cantidad de grupos funcionales presentes favorecieron la etapa de nucleación en el proceso de síntesis de magnetita, generando una mayor dispersión de los núcleos de magnetita.

Para el caso de las nanopartículas a altas concentraciones de iones férricos como muestra la Figura 38 c y d, ambas presentan pequeños cristales en la superficie sobre otros de mayor tamaño y una mayor compactación de la estructura en comparación a las otras nanopartículas, indicando que el crecimiento de grano se vio favorecido por el aumento de concentración iones férricos y a su vez, se verifica el aumento de procesos de oxidación y olación que compactaron la estructura de la nanopartícula.

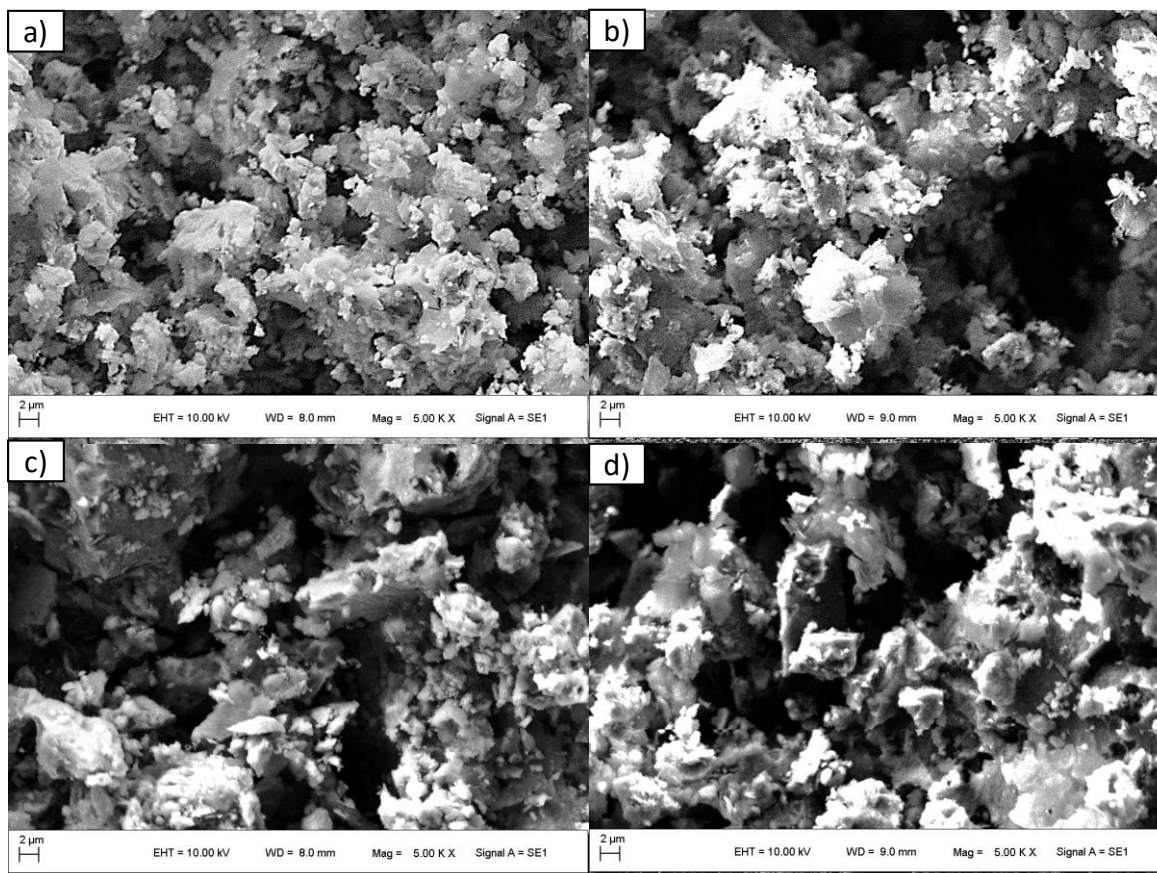


Figura 38. Imágenes SEM de las nanopartículas de magnetita en grafeno: a) $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, b) $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, c) $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y d) $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$

4.2 Propiedades Magnéticas de las Nanopartículas de magnetita soportadas en TrGO

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas fueron realizadas por medio un equipo EZ29MicroSense vibrating magnetómetro (VSM) a temperatura ambiente con un campo magnético (H) en un rango desde -20 [kOe] a $+20$ [kOe]. Las muestras fueron de 0.05 ± 0.01 [g] en formato polvo, que fueron colocadas en pequeños tubos de vidrio.

Para entender un gráfico de ciclos de histéresis, hay que profundizar en los conceptos de anisotropía y dominio magnético. La anisotropía magnetita es la energía requerida para desviar un momento magnético en una dirección preferencial, siendo el cambio de dirección de los spin de una dirección fácil a una difícil [150]. La anisotropía magnética está ligada a la coercitividad (H_c), dicha propiedad es la resistencia de un material a ser desimantado una vez aplicado un campo magnético en él, en donde un ferromagnético con baja coercitividad tendrá una baja anisotropía magnética convirtiéndolo en un imán blando, es decir, se requiere aplicar una baja energía o campo magnético para cambiar la dirección de los momentos magnéticos de la partícula [151]. Dentro de la anisotropía se deriva la anisotropía magneto cristalina, en donde dependiendo de la orientación de un cristal en el plano, tiene como consecuencia diversas propiedades magnéticas como muestran las curvas de magnetización de la Figura 39 [152,153]. Como la anisotropía tiene una dependencia cristalográfica del material, el tamaño de partícula también es un factor a considerar en esta propiedad y la presencia de mono dominios o multi dominios también puede causar variaciones en las propiedades magnéticas [150].

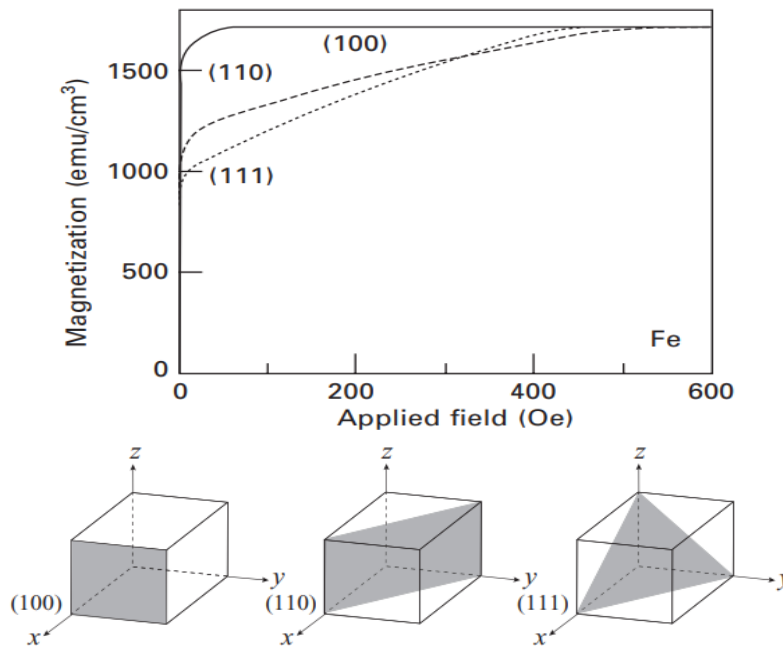


Figura 39. Curvas de histéresis magnética para los ejes principales de cristales individuales de hierro (Fe).

En función de la teoría del dominio magnético, un material ferromagnético por debajo de su temperatura de Curie, puede dividirse en muchos dominios magnéticos, que se encuentran delimitados por paredes energéticas. Existe un tamaño de partícula crítico (D_s) en donde por debajo de este, la partícula completa posee un mono dominio magnético estable y por sobre el tamaño de partícula crítico, la partícula presentara multidominios para minimizar la energía del sistema [154]. El tamaño crítico del dominio, dependen también de la anisotropía magnética y, en consecuencia, se puede generar una relación entre el tamaño de partícula y la coercitividad de este como muestra la Figura 40. El valor de H_c tiende a ser máximo al acercarse al diámetro D_s y disminuye conforme se alejan de este, en donde por debajo de D_s la partícula presenta un mono dominio y por sobre D_s presentará un multi dominio. Cuando la coercitividad es cercano a cero, existe un diámetro más pequeño que el anterior (D_{spm}), el cual corresponde al diámetro en donde la nanopartícula comienza a tener un comportamiento superparamagnetico [154]. Para la magnetita los D_s y D_{spm} son 80 [nm] y 30 [nm], respectivamente, y para la hematita los D_s y D_{spm} son 1500 [nm] y 30 [nm], respectivamente [155].

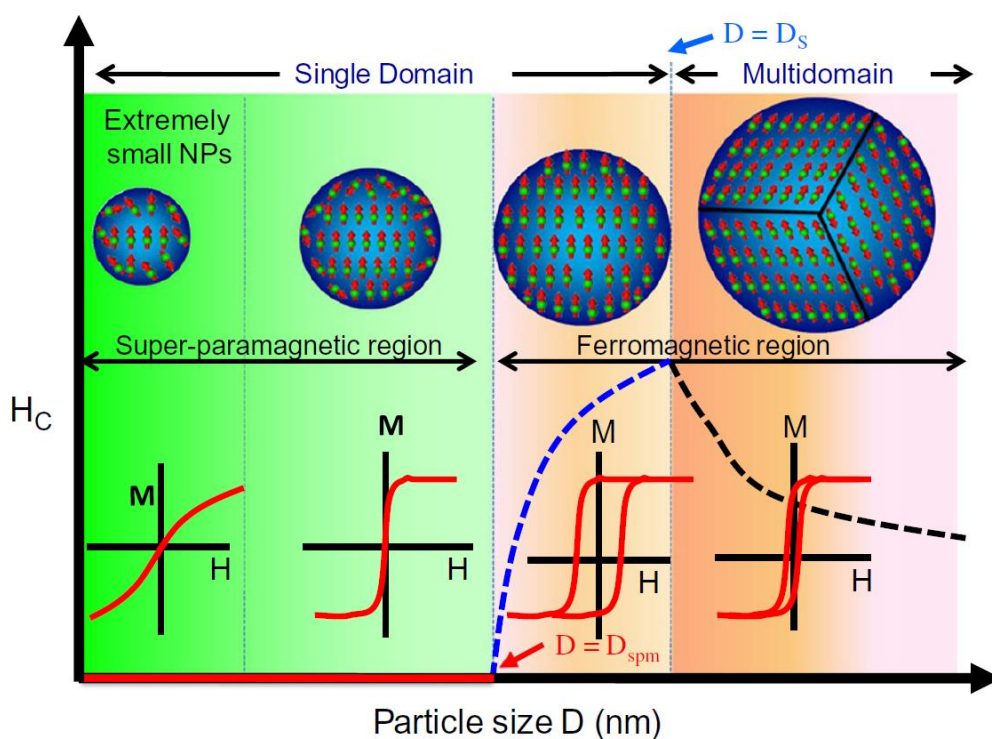


Figura 40. Dominio magnético en función del tamaño de partícula desde superparamagnético hasta ferromagnético de mono dominio y multidominio.

La Figura 41 muestra los ciclos de histéresis magnéticos de las nanopartículas magnéticas sintetizadas sobre grafeno donde se contabilizó el peso total del material. Para las nanopartículas que utilizaron una baja concentración de iones férricos, los $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, alcanzaron una magnetización de saturación (M_s) de 37,5 [emu/g] y 39,9 [emu/g], una magnetización remanente

(M_r) de 0,11 [emu/g] y 0,00075 [emu/g], una coercitividad (H_c) de 0,373 [Oe] y 0,023 [Oe], respectivamente (Ver Tabla 11). Las dos nanopartículas presentan magnetización de saturación, pero una baja coercitividad, presentando característica de un material superparamagnético y debido a la forma de la histéresis formada y su tamaño de cristal, se puede deducir de la Figura 40 que las nanopartículas magnéticas presentan un comportamiento de mono dominio magnético. La anisotropía magnética en ambas nanopartículas es baja, lo que se ve reflejado en su baja coercitividad y su rápida saturación magnética [150]. El $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$ presenta mejores propiedades de H_c y M_r , mostrando mayores propiedades anisotrópicas que el $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, lo que puede indicar que la dispersión homogénea de los núcleos de magnetita en la superficie del TrGO permitió una mayor cristalización y orientación de los cristales de los óxidos férricos. La presencia de grupos funcionales favoreció esta dispersión de los núcleos de magnetita [154].

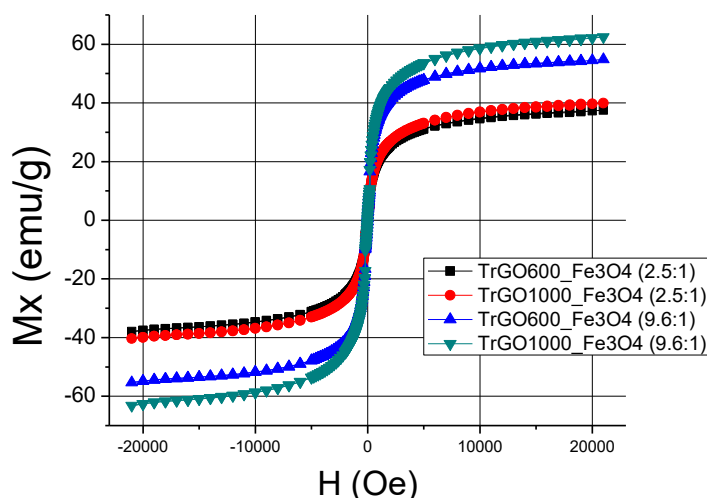


Figura 41. Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente: $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$ (Polvo), $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ (polvo), $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ (polvo) y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ (polvo).

Para el caso de las nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$, obtuvieron una magnetización de saturación (M_s) de 55,2 [emu/g] y 63,01 [emu/g], una magnetización remanente (M_r) de 0,463 [emu/g] y 0,252 [emu/g], y una coercitividad (H_c) de 8,509 [Oe] y 4,219 [Oe], respectivamente (Ver Tabla 11). El comportamiento de M_r y H_c son similares a las nanopartículas anteriormente descritas, con un aumento considerable en dichas propiedades debido al aumento de núcleos de magnetitas, hematita y otros óxidos férricos presentes en ellos [76]. Generalmente se obtienen propiedades de coercitividad baja en la magnetita cuando esta se sintetiza por medio de coprecipitación. Esto se debe a que el tamaño de cristal generado en la nanopartícula no es homogéneo y es complejo de controlar. Por lo que siempre se obtienen rangos de tamaño de partícula. Sin embargo, varios estudios han sintetizado magnetita sobre grafeno por este método obteniendo propiedades magnéticas, en especial la

saturación magnética de la nanopartícula, de menor cantidad y esto se puede deber a que al área superficial del grafeno utilizado y su distancia interlamina. Si bien no es especificado en sus investigaciones, la metodología de síntesis es la misma utilizando la misma cantidad de grafeno, sales de ferrita y ferrosa, temperatura de proceso y tiempo de reacción, por lo que el efecto del soporte de grafeno es de gran importancia para obtener una nanopartícula de magnetita de mayor calidad [75,105,156]. En el estudio realizado por Yau et al.[157], en donde utilizan concentraciones de masa en la razón de $m_{FeCl_3}/m_{grafeno}$ de 5:1, 10:1 y 20:1, obteniendo una magnetización de saturación para cada uno de estas de 13,8, 23,6 y 47,6 [emu/g], respectivamente. Estos valores son bajos comparados a los obtenidos en este estudio, en donde la muestra que utiliza una menor concentración de iones de hierro obtuvo una magnetización de saturación muy cercana a la de mayor concentración de dicho estudio. Esto se debe a que el grafeno utilizado fue sintetizado por medio de una expansión de grafito a 1000°C, donde la expansión del nanomaterial se debió solamente por la acción de la temperatura y no de la reducción de grupos funcionales. Además, el grafeno no fue funcionalizado, por lo que la cantidad de núcleos de magnetita fue menor.

Tabla 12. Propiedades magnéticas de las nanopartículas de magnetita sobre grafeno: Coercividad promedio [Oe], Magnetización remanente [emu/g] y Magnetización de saturación [emu/g].

Nanopartículas	Campo Coercitividad Promedio [Oe]	Magnetización remanente [emu/g]	Magnetización saturación [emu/g]	$\frac{M_r}{M_s}$
TrGO₆₀₀Fe₃O₄(2.5/1)	0.373	0.011	37.86	~0.001
TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄(2.5/1)	0.023	0.00075	39.94	~0
TrGO₆₀₀Fe₃O₄(9.6/1)	8.509	0.463	55.20	0.003
TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄(9.6/1)	4.219	0.252	63.01	0.008

El grafeno puro presenta un fuerte diamagnetismo, es decir, cuando unos pares de electrones en orbitales cerrados se encuentran sobre un campo magnético aplicado, estos generan un momento magnético en la dirección opuesta a dicho campo, debido a la presencia de enlaces π , pero cuando el grafeno presenta defectos estructuras en su superficie, un átomo de carbono podría exhibir un comportamiento paramagnético [158,159]. Al oxidar el grafito, se pierde la hibridación sp^2 , enlaces π , debido a la aparición de los grupos funcionales en su estructura, y al reducirlo se recupera dicha hibridación. Si bien se recupera la hibridación sp^2 , la reducción térmica genera más defectos conforme se aumenta la temperatura para su proceso y la síntesis de óxidos férricos en la superficie cuenta como una segunda reducción en el grafeno [105,109,156]. Es por esto que las nanopartículas que utilizaron como soporte TrGO reducido a 1000°C poseen una mayor susceptibilidad magnética que las que utilizaron TrGO reducido a 600°C, debido a que los defectos en la estructura del grafeno son mayores, obteniendo un mayor comportamiento paramagnético que

diamagnético en el grafeno. Esto generaría un aumento en la magnetización de saturación en las nanopartículas anterior descritas [74,158,159].

Para realizar una comparación con respecto a la forma de cristalización de las $TrGO/Fe_3O_4$, es necesario trabajar los datos de magnetización a una escala comparable, por lo que se normalizaron los ciclos de histéresis en función de su magnetización de saturación y solo se considera el campo aplicado positivo (Ver Figura 42). Los $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, presentan curvas de histéresis similares a la orientación cristalográfica (110) (Ver Figura39), lo que puede indicar por qué poseen una magnetización remanente casi nula y una magnetización de saturación similares. Para el caso de los nanomateriales con mayor concentración de magnetita, se puede destacar que la nanopartícula $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ tiene una mayor aproximación al eje y, indicando una mayor orientación cristalográfica (100) que el $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$. $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ también posee dicha cristalografía, pero en menor medida, indicando que una buena distribución de los núcleos de magnetita en la superficie del grafeno puede mejorar la cristalización y por ende sus propiedades magnéticas [152].

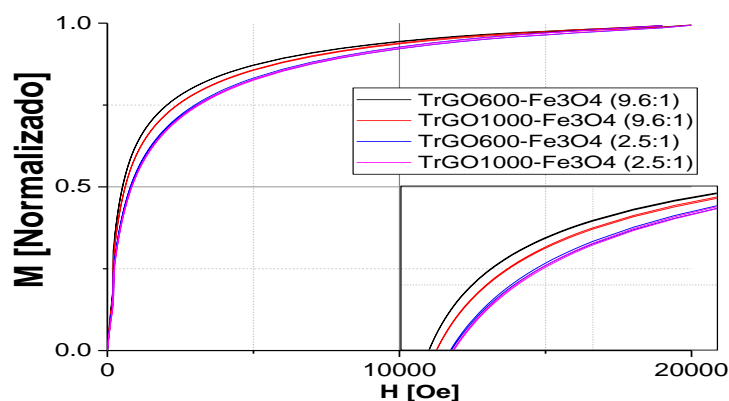


Figura 42. Ciclos de histéresis magnético normalizado $[0,1]$, con un aumento de las curvas en la esquina inferior derecha.

4.3 Propiedades de los Nanocompuestos

Los nanocompuestos fueron preparados con las matrices poliméricas de Polipropileno (PP) y Ácido Poli láctico (PLA) en mezclado en fundido con las nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$, en porcentajes en peso de 3, 5 y 7% en una extrusora de doble rosca a 110 [rpm] (Ver Figura 43).

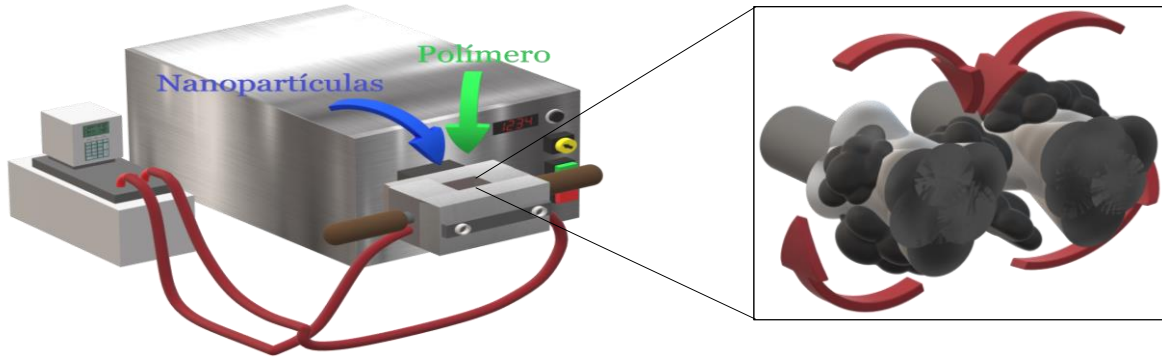


Figura 43. Mezclado en fundido en un brabender de doble rosca.

4.3.1 Propiedades Mecánicas de los Nanocompuestos

Las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas de PP y PLA y los nanocompuestos de PP y PLA con relleno de $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$, $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$, $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$ y $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$ en peso de 3, 5 y 7%, fueron medidas por medio de ensayos de tracción a temperatura ambiente. Los estudios de las propiedades mecánicas fueron analizados por medio de curvas de esfuerzos, módulo de Young y límite elástico.

En las Figuras 44 y 45, se muestran las curvas de esfuerzo-deformación para las matrices poliméricas de PP y PLA y los nanocompuestos de PP y PLA con relleno de las nanopartículas de $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$, $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$, $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$ y $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$. La matriz polimérica de PP posee una deformación del 11%, la cual disminuye como consecuencia de la adición de los nanomateriales de $\text{TrGO Fe}_3\text{O}_4$ (Ver Figura 44). Esto se debe a la presencia de estos nanomateriales promueven la formación de fallas o defectos en la continuidad de la matriz. El nanocompuesto que presenta mayor deformación corresponde al que contiene 5% en peso de $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$. En cambio, el nanocompuesto que contiene 7% en peso de $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$, presentó una deformación del 6%. Por otro lado, la pendiente de los nanocompuestos en la zona lineal aumento, que correspondería a la zona elástica de los materiales analizados. Esto indica un aumento de la rigidez de los nanocompuestos la que es impartido por la presencia del nanorrelleno.

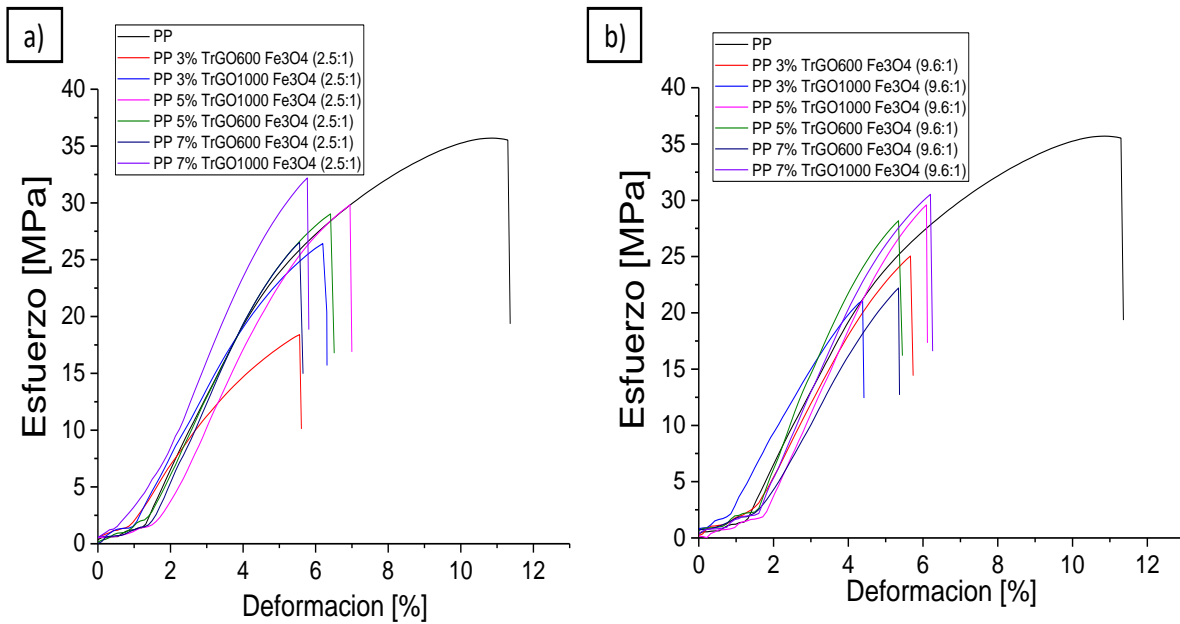


Figura 44. Curvas de esfuerzo-deformación para PP y nanocompuestos de PP con rellenos de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ en porcentajes de peso de 3, 5 y 7%.

Para el caso de la matriz polimérica de PLA se obtuvo una menor deformación que en el caso de PP, la que alcanza un $\sim 5\%$ de deformación. No obstante, su rigidez es mayor debido a que presenta una mayor pendiente en la zona elástica, lo que se traduce en una mayor resistencia del material (Ver Figura 45). Esto se debe a que las temperaturas de transición vítrea (T_g) de PLA está por sobre la temperatura ambiente ($T_g = 65^\circ C$) lo que limita la movilidad de las cadenas poliméricas impartándole rigidez al material. Por el contrario, PP presenta una $T_g = -21^\circ C$, menor a la temperatura ambiente, por lo que las cadenas poliméricas tienen más libertad de movimiento debido al mayor volumen libre disponible [128,160]. Para los nanocompuestos de PLA se obtuvo una deformación en torno a $\sim 6\%$ y $\sim 7\%$, cuando se utilizó como relleno $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ y de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ al 3%, respectivamente. Esto indica que se obtuvo un material más elástico, pero más frágil. Por otro lado, todos los nanocompuestos presentan una disminución en sus zonas elásticas y una disminución en sus resistencias mecánicas, comportamiento que es idéntico al de un material frágil, mostrando un claro efecto de las nanopartículas en la cristalinidad del PLA.

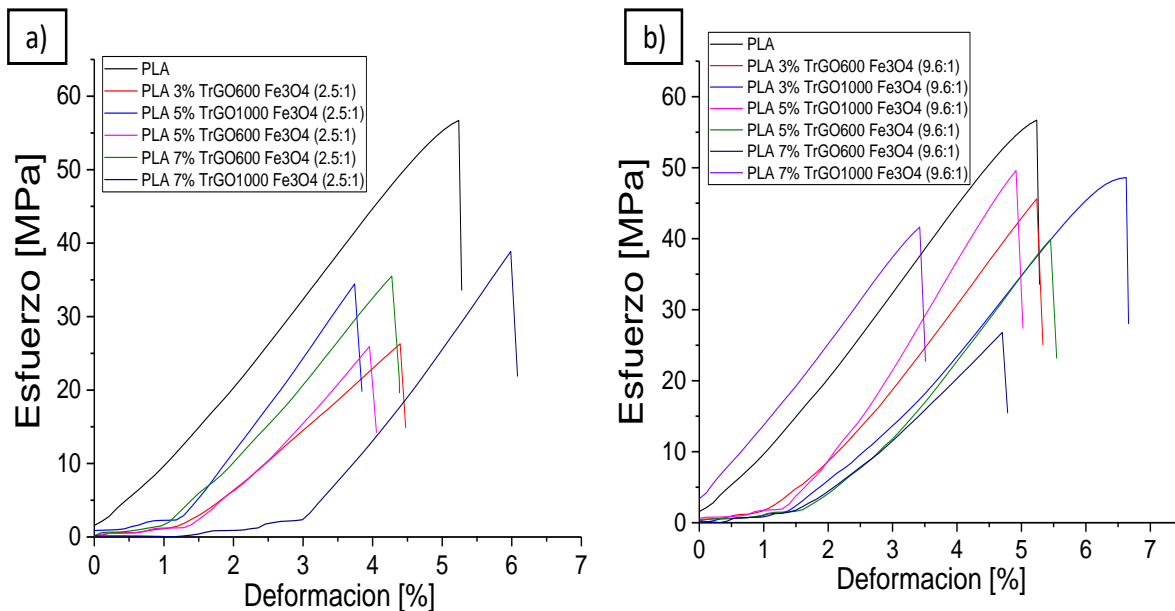


Figura 45. Curvas de esfuerzo-deformación para PLA y nanocompuestos de PLA con rellenos de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ en porcentajes de peso de 3, 5 y 7%.

En la Figura 46 se muestran los módulos de Young de las matrices poliméricas de PP y PLA y de los nanocompuestos de PP y PLA con relleno de nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ en porcentajes de peso de 3, 5 y 7%. El PP tiene un módulo de Young de 658 [MPa], el cual aumenta o disminuye dependiendo del tipo de nanopartícula que es utilizado para mezclar y el porcentaje en peso utilizado (Ver Figura 46a). En la Figura 46a, se puede notar un significativo aumento del 21% del módulo de Young en el nanocompuesto que utiliza un 5% en peso de $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$, que luego disminuye drásticamente al aumentarlo al 7% en peso, caso contrario ocurre cuando se utiliza $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$, el cual tiene un constante aumento del módulo de Young conforme aumenta el porcentaje en peso en la matriz de PP, llegando a aumentar un 19% con un 7% en peso de carga (Ver Tabla 13). Por otro lado, cuando se utilizó como relleno nanopartículas de baja concentración de hierro, en un inicio, se puede apreciar una disminución en sus módulos de Young al utilizar el 3% en peso, pero luego se obtiene un significativo aumento en las propiedades mecánicas, donde se aprecia que se existe una tendencia positiva cuando se aumenta el porcentaje de peso de las nanopartículas, obteniendo un aumento del 13 y 11% del módulo de Young para los nanocompuestos de PP en base a $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, respectivamente. A modo general se puede apreciar un aumento en la resistencia mecánica de los nanocompuestos, debido al aporte mecánico de las nanopartículas de grafeno con magnetita, siendo el grafeno el principal responsable de este aumento en la resistencia mecánica llegando a tener un módulo de Young de 1 [TPa] [38,161]. La variación del comportamiento mecánico no solo depende de las características de cada partícula, como tamaño de cristal, área superficial, sino también de la compatibilidad que tiene cada una de las nanopartículas con la matriz, en donde la

matriz de PP tiene mejor afinidad con nanopartículas con nanopartículas que presentan una baja polaridad en su estructura [5]. También las desviaciones estándar de los nanocompuestos es $\pm 10\%$, siendo los nanocompuestos con 3% de relleno de nanomateriales los que presentan una mayor desviación, por lo que gran parte de los resultados son representativos de la resistencia mecánica presentadas.

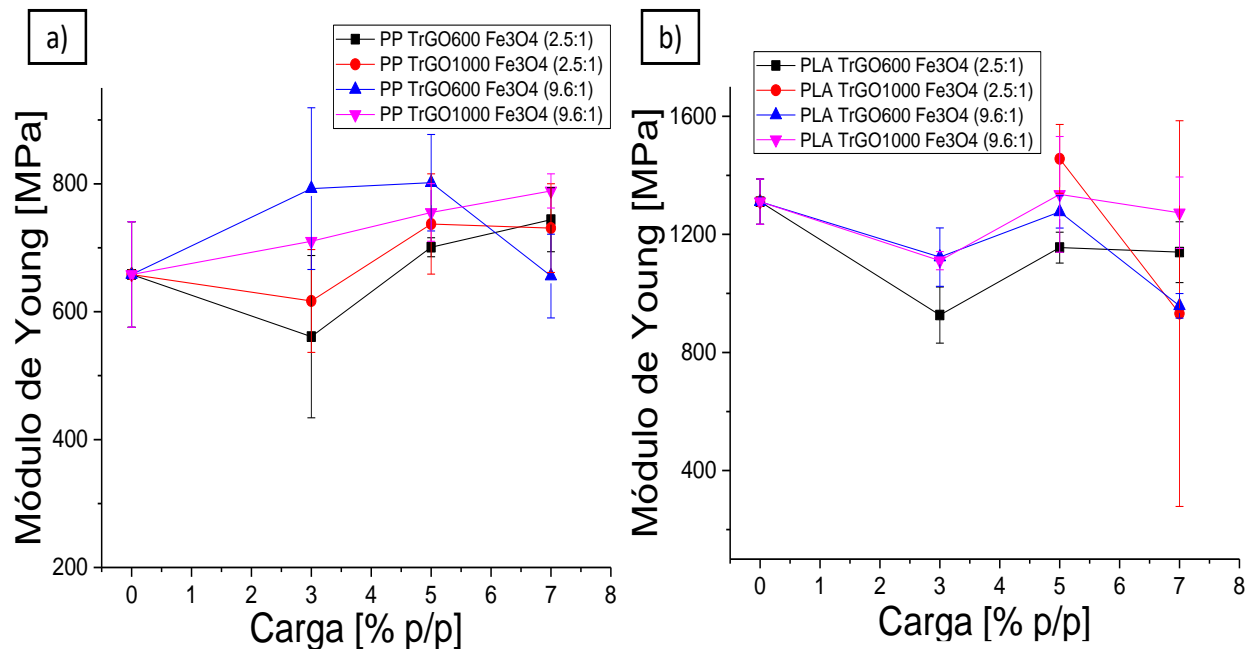


Figura 46. Módulo de Young para PLA, PP y los nanocompuestos de PLA y PP con relleno de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ en peso de 3, 5 y 7%.

Los $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ no están completamente recubiertas con magnetita en su superficie, presentando zonas de grafeno expuesto que pueden contener pequeños grupos funcionales o ninguno, los que interactúan con las matrices poliméricas. La buena afinidad de los nanomateriales con la matriz polimérica permitirá obtener una mejor dispersión o interacción entre ellas, obteniendo materiales con mejoradas propiedades físicas y/o químicas. El $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ presenta una mayor afinidad con la matriz de PP, debido a que tiene una menor polaridad que los otros nanomateriales, traduciéndose en un aumento de las propiedades mecánicas, debido a que el nanomaterial utilizado para soportar la magnetita tenía una baja cantidad de grupos funcionales, en comparación a su contra parte, lo que favoreció la disminución de núcleos de magnetita en la superficie del grafeno. Esta disminución de núcleos de magnetita, generaron un material poco polarizado, favoreciendo la dispersión de los nanomateriales en el PP cuando se utilizó un contenido igual y sobre el 5% en peso.

Por otro lado, las nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ están completamente recubiertas con magnetita en su superficie, por lo que la interacción entre nanomaterial-polímero es generada solo por la magnetita. El $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ presenta una mayor cantidad de núcleos

de magnetita, generando un material más polar, pero también es el nanomaterial que presenta el menor tamaño de partícula, por lo que esto último favoreció la adhesión del nanomaterial con la matriz de PP, viéndose reflejado en un aumento del módulo de Young [162]. En una investigación realizada por Weidenfeller et al [163], mezclaron PP con magnetita en diferentes porcentajes de carga de 40, 60 y 80% en peso, en donde el compuesto conformado por un 40% de magnetita presentó una mayor cristalinidad, debido a la fuerte adhesión e interacción entre partícula-polímero, en comparación a los otros casos. A medida que se aumenta el porcentaje de magnetita en la matriz, presenta un aumento en las propiedades mecánicas, debido a que las partículas de magnetita permiten absorber el impacto al cual el material es sometido. Esto quiere decir, que el porcentaje de nanomateriales utilizados en la matriz polimérica, tienen un efecto en la cristalización del PP, y en las propiedades mecánicas. Sin embargo, cuando se aumenta la cantidad de relleno al 7% en peso, existe una disminución drástica de las propiedades mecánicas. Por lo que existe otro factor a discutir es el equilibrio entre la interacción nanomaterial-polímero, en donde al aumentar el porcentaje en peso de magnetita, se puede perder llegada un punto crítico, debido a las aglomeraciones causadas por la interacción entre los mismos nanomateriales [164]. Esta interacción entre las nanopartículas pueden ser fuerzas electrostáticas, dipolo-dipolo, o fuerzas de van der Waals ocasionadas por la magnetita que presenta dipolos eléctricos, ocasionando una repulsión o atracción entre ellas y la matriz, según la cantidad utilizada [165]. A escalas nanométricas, estas fuerzas presentan interacciones diferentes a escalas más grandes. Por ejemplo, las fuerzas de Van de Waals a escalas entre 0.2 y 2 [nm], siempre presentan atracción por materiales idénticos, pero repulsión hacia otro tipo de materiales [166]. Por lo que en base lo anteriormente expuesto, el aumento del porcentaje de relleno de 7% en peso de $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$, aumentaron las fuerzas de interacción entre los nanomateriales, generando aglomeraciones en la matriz, favoreciendo la formación de vacíos y en consecuencia una disminución en el módulo de Young.

Tabla 13. Propiedades mecánicas del PP y los nanocompuestos de PP, Modulo de Young y Limite elástico.

<i>Materiales</i>	<i>Módulo de Young [MPa]</i>	<i>Limite elástico [MPa]</i>
PP	658,1	35,6
PP/3%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)	561,1	18,4
PP/5%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)	700,8	29,1
PP/7%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)	743,9	26,5
PP/3%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)	616,8	26,4
PP/5%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)	737,2	29,8
PP/7%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)	730,7	32,2
PP/3%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (9, 6/1)	792,4	25,1
PP/5%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (9, 6/1)	801,7	29,5
PP/7%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (9, 6/1)	655,7	22,2
PP/3%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (9, 6/1)	710,2	21,1
PP/5%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (9, 6/1)	755,2	28,1
PP/7%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (9, 6/1)	788,9	30,5

El PLA presenta un módulo de Young de 1310 [MPa] (Ver Tabla 14), debido a las fuerzas de interacción de puentes de hidrógenos que se forman entre las cadenas poliméricas (Ver Figura 46b) [128]. El comportamiento de los nanocompuestos de PLA con las nanopartículas de alta y baja concentración de hierro, presentan un comportamiento similar en sus módulos de Young. Al utilizar un 3% del peso en la matriz de PLA, se obtiene una disminución del 29% en el módulo de Young, utilizando $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$ como relleno. Al aumentar el porcentaje de peso al 5%, se ve un ligero aumento en las propiedades mecánicas, obteniendo un aumento del 11% de su módulo de Young, pero utilizando como relleno $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$. Finalmente, al utilizar un porcentaje en peso del 7%, se obtiene nuevamente una disminución de las propiedades mecánicas, en donde el nanomaterial de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ presenta la mayor disminución de la resistencia mecánica, de un 28%. Sin embargo, la desviación estándar de este último resultado es de ± 630 [MPa], generando que este dato sea muy inestable, por lo cual este comportamiento pudiera ser no representativo de la propiedad mecánicas del nanocompuesto. Para los nanocompuestos de PLA en base a nanomateriales de alta concentración de iones férricos, se obtiene un comportamiento similar, siendo los nanocompuestos al 5% en peso de nanomateriales los que presentan una leve disminución en su módulo de Youngs.

Tabla 14. Propiedades mecánicas del PLA y los nanocompuestos de PLA, Modulo de Young y Limite elástico.

Material	Módulo de Young [MPa]	Limite elástico [MPa]
PLA	1310,8	56,7
PLA/3% $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5/1)$	926,8	26,3
PLA/5% $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5/1)$	1155,2	25,9
PLA/7% $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5/1)$	1139,8	35,5
PLA/5% $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5/1)$	1455,8	34,4
PLA/7% $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5/1)$	931,5	38,8
PLA/3% $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6/1)$	1123,1	45,6
PLA/5% $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6/1)$	1276,4	39,9
PLA/7% $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6/1)$	957,9	26,8
PLA/3% $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6/1)$	1110,9	48,6
PLA/5% $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6/1)$	1335,6	49,6
PLA/7% $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6/1)$	1273,2	41,6

Existen tres posibles factores que pueden explicar el comportamiento del PLA cuando es mezclado con las nanopartículas: El procesamiento del nanocompuesto, la interacción entre nanopartícula-polímero y la interacción entre las nanopartículas dentro del polímero. Cuando el PLA es sometido a temperaturas cercanas a su punto de fusión, entre 160 – 180°C, tiene una pérdida de estabilidad térmica, en donde comienza una degradación de las cadenas poliméricas, aumentando la formación de

grupos metilos en la matriz, produciendo una disminución en el peso molecular y, en consecuencia, una disminución en las propiedades mecánicas dado que están ligadas con las interacciones intermoleculares presentes en el polímero [167,168]. Todos los nanocompuestos fueron sometidos al menos a dos procesos en donde se utilizaban temperaturas de 180 – 200°C: El mezclado en fundido del polímero con las nanopartículas y la reestructuración en moldes específicos para la formación de films que serán utilizados en los ensayos de tracción, conducción y magnetización. Además, los nanomateriales utilizados tienen una alta conductividad térmica, lo que puede haber favorecido aún más a la degradación del PLA. Por otro lado, la afinidad con los nanomateriales con la matriz de PLA puede no ser la mejor, obteniendo una baja dispersión en la matriz y favoreciendo la formación de vacíos o volúmenes libres, disminuyendo así el módulo de Young del nanocompuesto. Sin embargo, esta tendencia a la disminución del módulo de Young no es constante, y varía según el porcentaje de peso utilizado como relleno. Este comportamiento se puede explicar debido a la naturaleza de las nanopartículas, donde presentan propiedades electroestáticas a causa de la magnetita y, dada la polaridad del PLA, esta se ve afectada, generando una repulsión o atracción a las cadenas poliméricas. Por lo que al utilizar un 3% y un 7% en peso de nanomaterial, la interacción entre nanopartícula-polímero no es buena debido a la repulsión generada entre ellas, generando aglomerados de nanopartículas. Cuando se utiliza un porcentaje del 5% en peso del nanomaterial, se genera una mejor estabilidad entre las fuerzas electroestáticas y, en consecuencia, se mejora afinidad con la matriz, aumentando la dispersión de la nanopartícula, lo que explicaría el aumento de su resistencia mecánica [169–171]. Cabe destacar que estas interacciones ocurren durante el proceso de mezclado en fundido a 200°C, en donde el polímero se comporta como un material semi viscoso y es extruido a 100 [rpm]. También otro factor que influye en la formación de aglomerados en los nanocompuestos, es el tamaño de la nanopartícula utilizado. Se ha reportado en estudios realizados por Cho et al. [172], donde realizaron ensayos de tracción a nanocompuestos a partir de una resina de éster de vinilo con partículas de vidrio y alúmina entre 0.5 y 15 [nm] en cargas de 1 y 3% en volumen. Obtuvieron que el módulo de Young aumenta a medida que el tamaño de partícula disminuye, debido a que la energía de deformación liberada en la desunión de partícula-polímero disminuye y se obtenía una mejor dispersión y también una mejora en la cristalinidad del material.

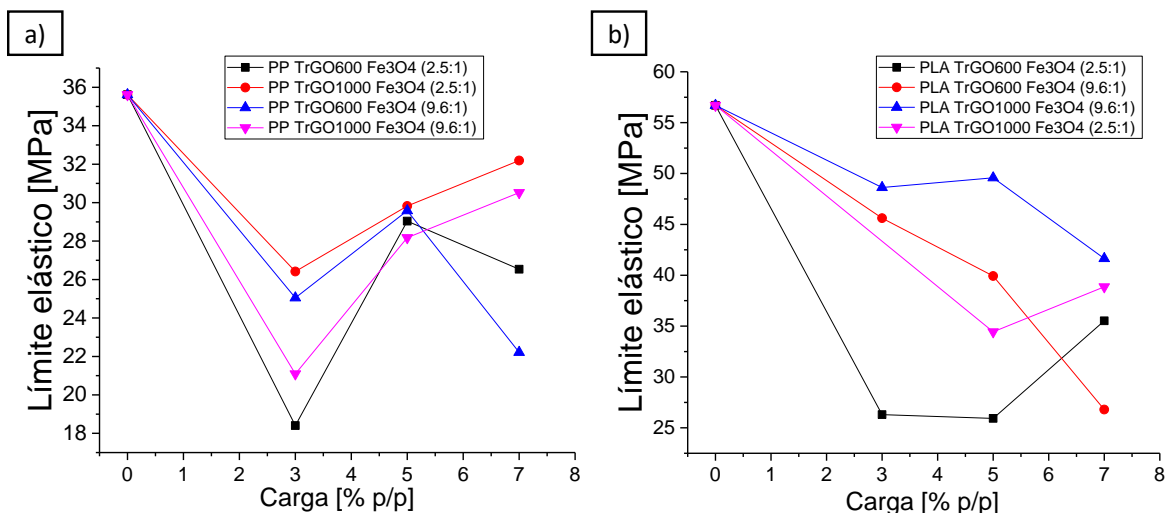


Figura 47. Límite elástico de PP y PLA y de los nanocompuestos de PP y PLA con relleno $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ en peso de 3, 5, 7%.

En la Figura 47, se muestran los límites elásticos de las matrices poliméricas de PP y PLA y de los nanocompuestos de PP y PLA con relleno de nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ en porcentajes de peso de 3, 5 y 7%. El PP presenta un límite elástico de 35,61 [MPa] (Ver Tabla 13), el cual disminuye al mezclarlo con nanopartículas debido a que se obstaculiza el movimiento de las cadenas, Ver Figura 47a. Generalmente, al aumentar la carga de nanopartículas en la matriz el límite elástico disminuye cada vez más, pero en este caso, el límite elástico varía según la carga utilizada y el tipo de nanopartícula. Al inicio se genera una disminución en el límite elástico, llegando a alcanzar una reducción de un 48% cuando utilizan $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$. Luego, al aumentar el porcentaje de carga al 5% en peso, la disminución del límite elástico fue menor, presentando una reducción del 18% aproximadamente para todos los nanocompuestos de PP. Finalmente, el comportamiento de límite elástico varía según la naturaleza de la nanopartícula: las nanopartículas en base a $TrGO_{1000}$ presentan una tendencia a aumentar el límite elástico, llegando a obtener una disminución del 9% del límite elástico con $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, en comparación a las nanopartículas en base a $TrGO_{600}$, que vuelven a presentar una disminución en su módulo elástico, llegando a una disminución del 37% con $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$. Este comportamiento es similar a lo expuesto anteriormente, en donde la interacción entre nanopartícula-polímero aumenta conforme se aumenta el porcentaje de carga en la matriz, siendo la nanopartícula de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ la que presenta una mejor afinidad con la matriz, presentando mejoras en tanto en su módulo de Young como en su límite elástico, generando un material más resistente y flexible. También otro factor que influyó en el límite elástico de los nanocompuestos, es el área superficial de las nanopartículas, siendo las nanopartículas de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ y

$\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6: 1)$ las que presentan una mayor área superficial de 166,8 y 123,8 [m^2/g], respectivamente, y son las que presentan un impacto positivo en las propiedades mecánicas del PP.

El límite elástico del PLA es de 56.7 [MPa] (Ver Tabla 14), el cual disminuye conforme es mezclado con las distintas nanopartículas presentadas en este trabajo, ver Figura 47b. Los nanocompuestos tienden a una disminución del límite elástico conforme aumenta la carga de las nanopartículas, siendo las nanopartículas $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5: 1)$ y $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5: 1)$, las que presentan una variación extrema en sus propiedades elásticas. Al usar cargas del 3 y 5% en peso, se tiene una disminución del límite elástico, siendo las nanopartículas de baja concentración de hierro las que presentan una mayor disminución siendo en las propiedades elásticas, llegando a una reducción del 56% para $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5: 1)$. Sin embargo, cuando la carga aumenta a un 7% en peso, experimentan un comportamiento similar a los nanocompuestos de PP que utilizan esa misma carga de nanopartículas, con la diferencia que en este caso las nanopartículas con una baja concentración de hierro son las que tienen un leve aumento de las propiedades elásticas. Esto puede ocurrir debido a la interacción entre nanopartícula-polímero, siendo específicamente en las zonas donde el grafeno está expuesto a interacciones con la matriz, lo que se vio favorecida al aumentar la carga de la nanopartícula, obteniendo un material frágil pero resistente donde el esfuerzo es transferido a las nanopartículas.

4.3.2 Propiedades Conductoras de los Nanocompuestos

Las propiedades conductoras de las matrices poliméricas de PP y PLA y los nanocompuestos de PP y PLA con relleno de $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5: 1)$, $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5: 1)$, $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6: 1)$ y $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6: 1)$ en peso de 3, 5 y 7%, fueron medidas por medio de ensayos de resistencia eléctrica. Se estudiará el efecto del contenido de nanorelleno y la interacción nanopartícula-polímero en las matrices poliméricas de PP y PLA en las propiedades conductoras.

En la Figura 48 se presentan las propiedades de conductividad de las matrices poliméricas de PP y PLA y los nanocompuestos de PP y PLA. En la Figura 44a se muestran los nanocompuestos en base a nanopartículas de baja concentración de hierro, donde destacan la conductividad de los nanocompuestos de PLA con una carga del 5% en peso de $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5: 1)$ y de PP con una carga del 7% de $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5: 1)$, con valores de $6,7 \times 10^{-7}$ y $2,4 \times 10^{-7}$ [$1/\text{ohm} * \text{cm}$], respectivamente. Como se mencionó, una dispersión homogénea y una buena afinidad entre nanorelleno eléctricamente conductor y la matriz polimérica, genera un aumento en la conductividad del nanocompuesto, ya que esto facilita la formación de una red de percolación eléctrica [4,6,40,132]. La conductividad eléctrica de la muestra PLA/ $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5: 1)$ 5% en peso, indica una dispersión homogénea, lo que está en concordancia a los resultados de propiedades mecánicas. Esto se suma al hecho de que $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5: 1)$ no está totalmente recubierto por

nanopartículas de Fe_3O_4 , lo que favorece el transporte de carga y la interacción entre nanorelleno matriz [5]. La disminución de la conductividad en el nanocompuesto de PLA al aumentar la carga de la nanopartícula, se debe a la aglomeración generadas por fuerzas de Van der Waals entre las nanopartículas, lo que dificulta el transporte de carga en el nanocompuesto [165]. Por otro lado, el PP también presenta comportamientos similares con sus propiedades mecánicas, donde al utilizar $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ se obtiene una mejora continua en la conductividad eléctrica y al utilizar $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, se obtiene una disminución al aumentar el contenido de nanorelleno al llegar a 7% en peso [5,6].

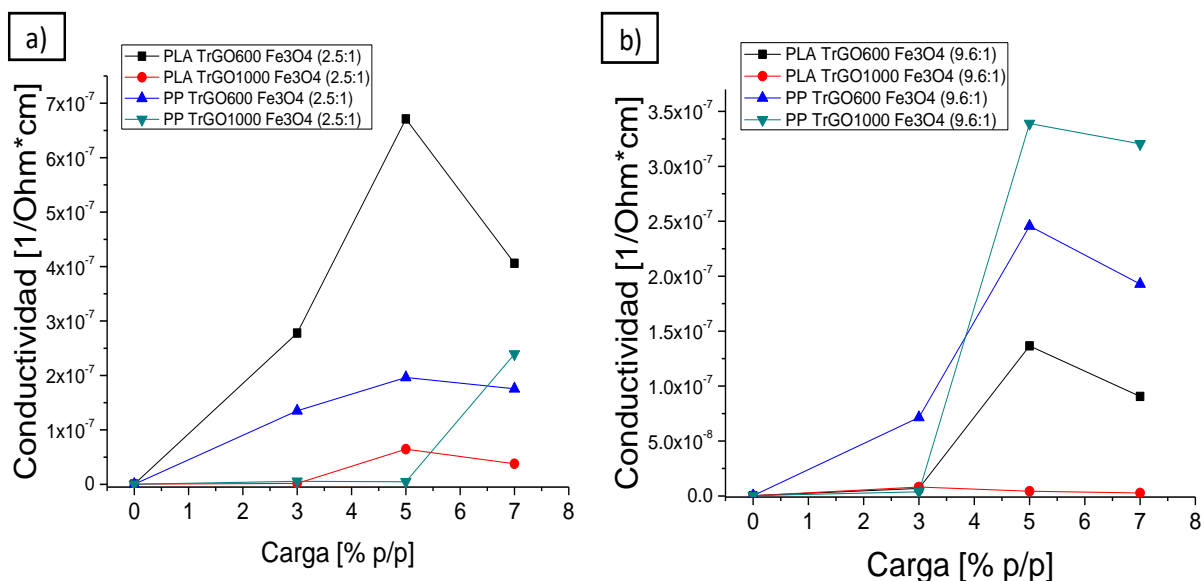


Figura 48. Conductividad del PLA, PP y los nanocompuestos de PLA y PP con relleno de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$, $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ en peso de 3, 5 y 7%.

En la Figura 48b se presentan las propiedades conductoras de los nanocompuestos de PP y PLA con nanopartículas con alta concentración de hierro. Para este caso, los nanocompuestos de PP presentan mejores propiedades conductoras que los nanocompuestos de PLA, alcanzando una conductividad de $3,4 \times 10^{-7}$ [1/ohm * cm] usando una carga del 5% en peso de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$. Por otro lado, cuando se aumenta la carga al 7% en peso de las nanopartículas, todos los nanocompuestos tienen una disminución en la conductividad eléctrica, siendo el nanocompuesto de PP con $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ el que tiene una mejor conductividad, pero que se redujo a $3,2 \times 10^{-7}$ [1/ohm * cm]. El comportamiento de las nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ es similar al expuesto en las propiedades mecánicas, demostrando que las nanopartículas de alto contenido de hierro, tienen una mejor afinidad con la matriz de PP. Esto se debe a que no presenta grupos funcionales oxigenados en su estructura que puedan causar repulsión entre las nanopartículas por las interacciones de fuerzas dipolos presente

en la magnetita. Esto favoreció la dispersión del nanorelleno en la matriz, en comparación de la matriz de PLA. Un estudio realizado por Hatel et al [105] donde sintetizan distintos tipos de grafeno, como GO, TrGO y rGO, con magnetita, para luego mezclarlas en solución con una matriz de PVA y medir sus propiedades ópticas y conductoras. Se obtuvieron mejores propiedades conductoras en las nanorelleno a base de TrGO. Esto fue atribuido a que al reducir térmicamente el GO, dando como resultado TrGO, la brecha de banda entre la banda de conducción y la valencia disminuye significativamente. Esto favorece el transporte de carga del nanorelleno favoreciendo el aumento de la conductividad de los nanocompuestos de PVA. Estos alcanzaron conductividad superior a 1×10^{-5} [$1/Ohm * m$], utilizando 1% de carga en la matriz. Debido a que las nanopartículas fueron mezcladas en solución, la dispersión homogénea fue favorecida, permitiendo la formación de una red de percolación.

Las nanopartículas que presentan una buena afinidad con la matriz polimérica, tienen una linealidad en el aumento de las propiedades conductoras y mecánicas conforme se aumenta el contenido de relleno como es el caso de PA con $TrGO_{1000}$, donde al aumentar el contenido de relleno, aumentan las propiedades conductoras [4–6]. Sin embargo, en este caso, los nanocompuestos no experimentan esta tendencia, por lo que es necesario estudiar más afondo la interacción entre las nanopartículas, en especial las interacciones de fuerzas de van der Waals y dipolo, para entender este cambio en las propiedades. Las nanopartículas magnéticas tienden a experimentar interacciones de fuerzas isotrópicas de Van der Waals y anisotrópicas dipolares, donde la ausencia de interacciones dipolares, las fuerzas de Van der Waals interactúan formando agregados esféricos. Por otro lado, si existe ausencia de interacciones de tipo Van der Waals, las fuerzas de momentos dipolares pueden formar estructuras en forma de cadena. La formación de estas estructuras depende no solo de la distancia entre los nanocristales en la solución, sino que también por la presencia de agentes orgánicos [173]. En un estudio realizado por Lalatonne et al [174], investigaron la organización de nanocristales de maghemita para la formación de cadenas o aglomerados esféricos por fuerzas de interacción de Van der Waals y dipolo cuando se les aplica un campo magnético. Los cristales de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) fueron recubiertas por ácido octanoico ($C_7H_{15}COOH$) y por ácido dodecanoico ($C_{11}H_{23}COOH$), denominadas C_8 y C_{12} , respectivamente, que luego fueron dispersados en ciclohexanos. Las muestras fueron evaporadas con y sin un campo magnético, mostrando variaciones en su estructura en función del recubrimiento. Se observó que, C_8 presentaba aglomerados esféricos sin la presencia de un campo magnético y estructuras de cadena al aplicar un campo. Caso contrario ocurre con las muestras recubiertas con C_{12} que no presentaron variabilidad en su estructura sin importar si le aplicaba un campo o no (Ver Figura 49). Por otro lado, un estudio realizado por Butter et al [175] comprobó la presencia de cadenas lineales de partículas en ferrofluidos sin la presencia de un campo magnético, donde al aumentar el tamaño de partícula, se generan agregados lineales aleatoriamente orientados o redes ramificadas.

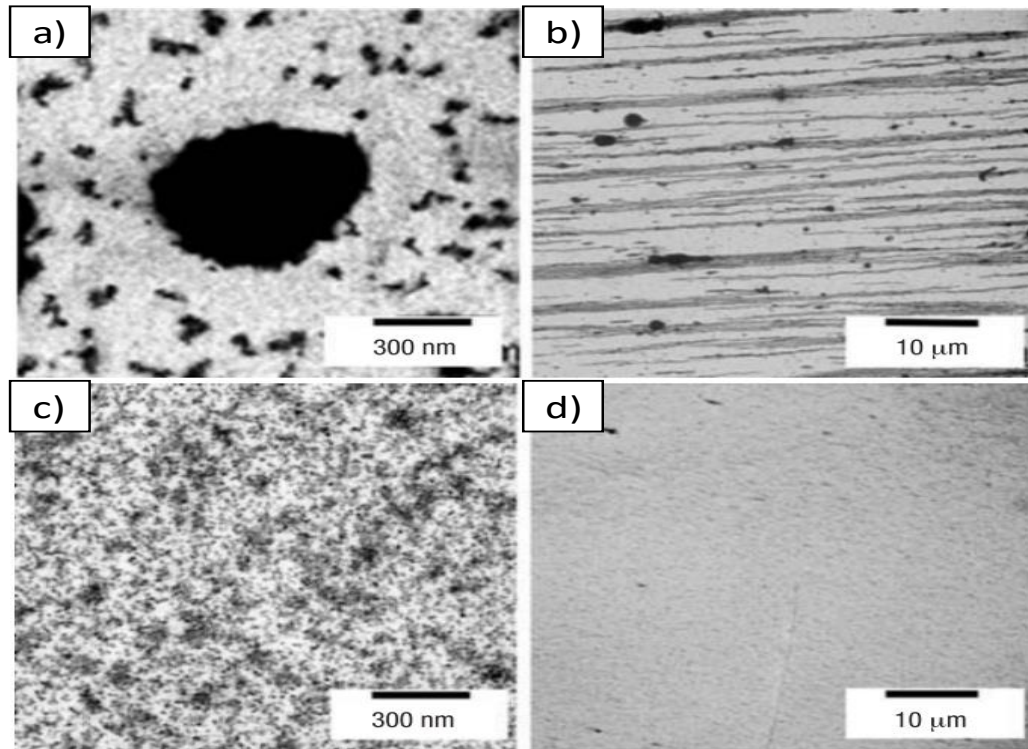


Figura 49. Imágenes TEM de nanocristales de maghemita depositada con y sin un campo magnético. a) Maghemita recubierta con C_8 y sin campo magnético, b) maghemita recubierta con C_8 con campo magnético, c) maghemita recubierta con C_{12} sin campo magnético, d) maghemita recubierta con C_{12} con campo magnético [174].

A partir de estos análisis realizados a las interacciones entre las nanopartículas magnéticas y con las propiedades del grafeno, alta área superficial, es posible generar un acercamiento al comportamiento de las nanopartículas magnéticas con grafeno en las matrices poliméricas de PP y PLA. Los nanocompuestos que presentan mejores propiedades conductoras son los que utilizan como relleno nanomateriales con baja concentración de hierro. Esto se debe a la presencia de estructuras en cadenas formadas entre los nanomateriales, como una red de percolación, presentándose en los nanocompuestos con relleno del 5% en peso de la nanopartícula (Ver Figura 50a). También la presencia de zonas expuestas de grafeno en los nanomateriales favoreció la conductividad de los electrones en ella. Cuando se aumenta la carga en la matriz a un 7%, se observa una disminución en las propiedades conductoras, debido al aumento de estructuras esféricas en el nanocompuesto formadas por los nanomateriales, generando una disminución en la dispersión de la nanopartícula y aumentando la presencia de vacíos en la estructura de los nanocompuestos (Ver Figura 50b).

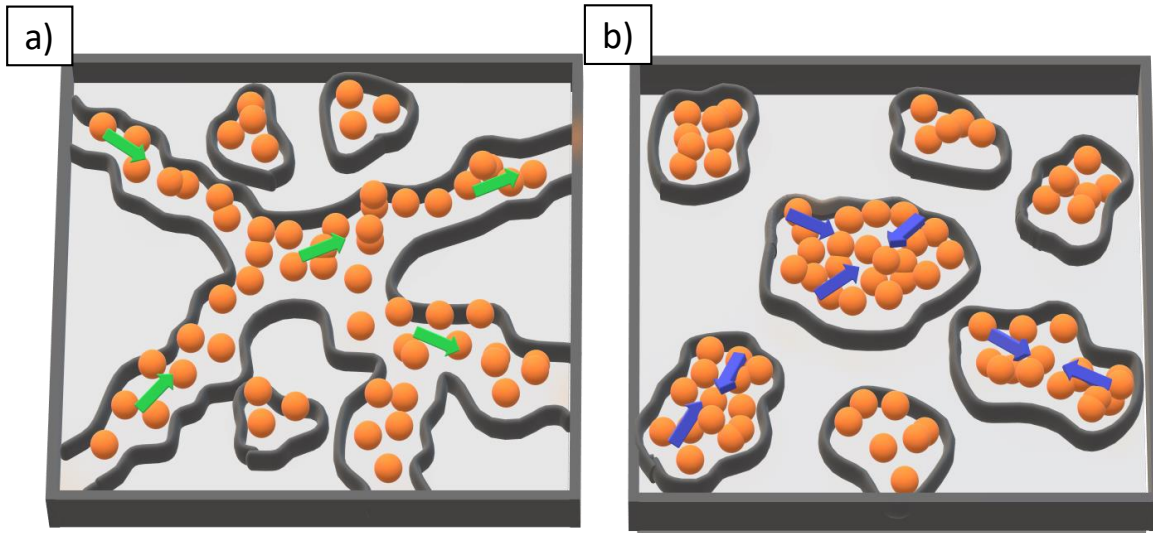


Figura 50. Nanocompuestos de grafeno con magnetita: a) 5% en peso de grafeno con magnetita donde prevalece la formación de estructuras de cadena (Flechas verde: interacciones de dipolo); b) 7% en peso de grafeno con magnetita donde prevalece la formación de estructuras esféricas o aglomerados (Flechas azules: interacciones de Van der Waals).

4.3.3 Propiedades Magnéticas de los Nanocompuestos

Las propiedades magnéticas de los nanocompuestos de PP y PLA con nanopartículas de $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$, $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$, $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$ y $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$, con cargas de 3, 5 y 7% en peso, fueron realizadas por medio un equipo EZ29MicroSense vibrating magnetómetro (VSM) a temperatura ambiente con un campo magnético (H) en un rango desde -20 [K Oe] a $+20$ [K Oe]. Las muestras fueron de $0,05 \pm 0,01$ [g] en formato films de 1×1 [cm], que fueron colocados en un soporte plástico mediando un adhesivo que no afecta en las mediciones de las propiedades magnéticas.

En la Figura 51 se presentan los ciclos de histéresis magnetita a temperatura ambiente de los nanocompuestos de PP y PLA con cargas de 3, 5 y 7% en peso de las nanopartículas de $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$ y $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$. Para el caso de los nanocompuestos de PP, se obtienen diferencias en la susceptibilidad magnética y la coercitividad en función del tipo de nanopartícula utilizada y su porcentaje de carga en la matriz. Todos nanocompuestos de PP presentan una magnetización de saturación similar a cargas de 3 y 5% en peso, presentando una M_s de 1,1 y 2,2 [emu/g], respectivamente. Esto se debe a que, al aumentar la cantidad de nanopartículas magnéticas en la matriz, se obtiene una mayor susceptibilidad en los nanocompuestos [6]. Sin embargo, esta característica cambia cuando se aumenta la carga al 7% en peso, donde el nanocompuesto en base a $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$ presenta un M_s de 3,2[emu/g], en comparación a su contraparte que presenta un M_s

de 2,8 [emu/g] (Ver Tabla 12). Estos datos concuerdan con los resultados presentados en las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompuestos de PP, debido a que el nanocompuesto con relleno al 7% de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, presentaron una disminución en dichas propiedades, a causa de las aglomeraciones producidas por las nanopartículas. Por consiguiente, estas aglomeraciones permitieron que las nanopartículas de grafeno con magnetita estuvieran en mayor contacto entre ellas, facilitando llegar a un punto de saturación más alto. Una de las características que varía en los nanocompuestos de PP en base a $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ es su coercitividad, dado que la nanopartícula de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ presentaba una coercitividad de 0,023 [Oe] y en los nanocompuestos esta coercitividad es mayor, llegando hasta valores de 0,27 [Oe], mas del 100% de aumento en dicha propiedad. Esto se debe a que el método de síntesis de magnetita sobre grafeno fue por medio acuoso, donde se obtiene una distribución de los tamaños de partícula o cristal según el tiempo de reacción y el pH utilizado, por lo que es posible que pueden existir nanopartículas de tamaño superior a los 15 [nm] y que presenten una mayor coercitividad, y sean las causantes del aumento de la coercitividad en los nanocompuestos [98].

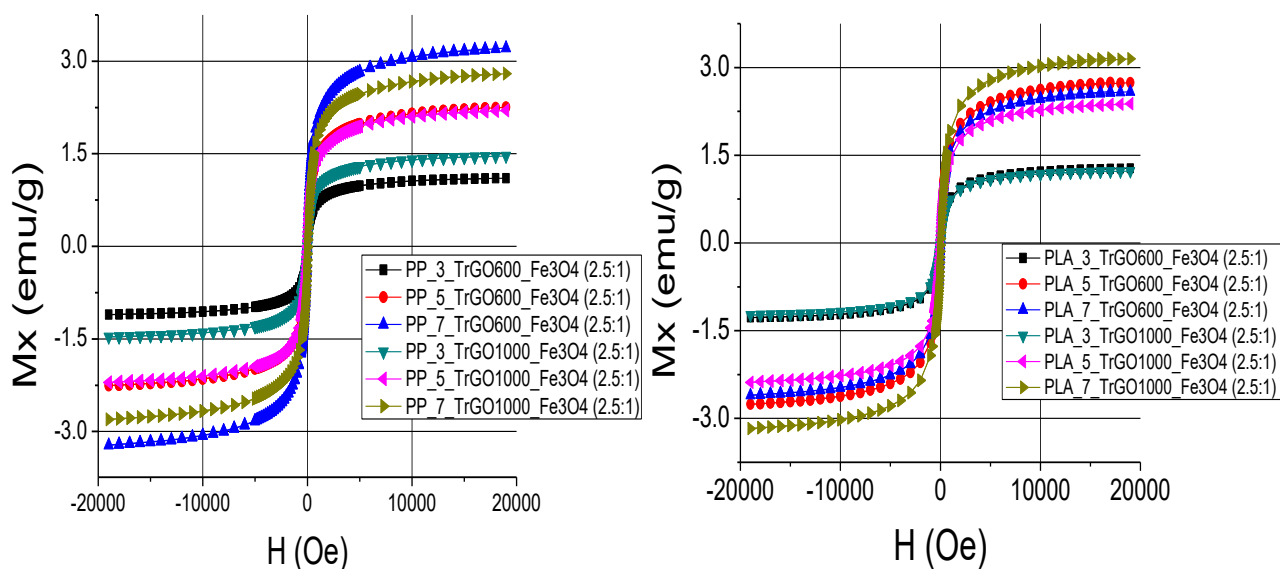


Figura 51. Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de los nanocompuestos de PLA y PP con relleno $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ en pesos de 3, 5 y 7% en formato solido de cubos 1x1 cm.

En los nanocompuestos de PLA se tiene un comportamiento similar a los nanocompuestos de PP. Todos los nanocompuestos de PLA con rellenos de 3 y 5% en peso de nanopartículas, presentaron similitudes en su magnetización de saturación, obteniendo valores de 1,1 y 2,2 [emu/g], respectivamente. En cambio, cuando se aumenta el porcentaje de carga a 7%, el nanocompuesto de PLA en base a $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5:1)$ presenta una mayor M_s de 3,2 [emu/g], en comparación del PLA con $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5:1)$, que presenta una M_s de 2,6 [emu/g] (Ver tabla 15).

Nuevamente, este comportamiento concuerda con lo planteado en las propiedades mecánicas y eléctricas, donde al aumentar la carga de las nanopartículas, se produce una atracción entre ellos debido a las fuerzas de van der Waals y dipolo que puede experimentar la magnetita, generando una mayor aglomeración en los nanocompuestos, lo que permite generar que las nanopartículas de grafeno con magnetita estén en mayor contacto y así lograr llegar a un mayor punto de saturación [174]. Por otro lado, la coercitividad que presentan los nanocompuestos de PLA es mayor que el presentando por las nanopartículas, llegando a presentar una coercitividad de 0,810 [Oe] con una carga del 7% de $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$, más del 200% de coercitividad que presentaba la nanopartícula, debido a que el tamaño de partícula no es homogéneo, y algunas pueden presentar tamaños mayores a los analizados anteriormente, y con una coercitividad mayor [98].

Tabla 15. Propiedades magnéticas de coercitividad promedio, magnetización remanente y saturación de los nanocompuestos de PP y PLA con relleno de $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$ y $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(2,5:1)$ en peso de 3, 5 y 7%.

Nanocompuestos	Campo Coercitividad Promedio [Oe]	Magnetización remanente [emu/g]	Magnetización de Saturación [emu/g]
<i>PP/3%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,272	0,0065	1,105
<i>PP/5%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,229	0,0117	2,252
<i>PP/7%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,239	0,0173	3,213
<i>PP/3%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,157	0,0049	1,463
<i>PP/5%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,170	0,00758	2,199
<i>PP/7%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,157	0,0089	2,797
<i>PLA/3%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,790	0,0021	1,275
<i>PLA/5%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,753	0,0049	2,740
<i>PLA/7%TrGO₆₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,810	0,0045	2,588
<i>PLA/3%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,177	0,0003	1,229
<i>PLA/5%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,487	0,0020	2,378
<i>PLA/7%TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄ (2, 5/1)</i>	0,351	0,0022	3,160

En la Figura 52 se muestran los ciclos de histéresis magnéticos de los nanocompuestos de PP y PLA con las nanopartículas de $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$ y $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$ con cargas de 3, 5 y 7% en peso. Las propiedades magnéticas de los nanocompuestos de PP aumentan conforme aumenta la carga en peso, mostrando una mejor respuesta con las nanopartículas de $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$. Al utilizar una carga del 3% en peso, los nanocompuestos presentan una M_s similar de 1,8 [emu/g], independiente de la nanopartícula utilizada. Cuando se utilizan cargas de 5 y 7%, los nanocompuestos en base a $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$ presentan una mayor susceptibilidad magnética, mostrando un M_s de 3,4 y 4,7 [emu/g], respectivamente (Ver tabla 13). Esto se debe a que la susceptibilidad magnética de la nanopartícula de $\text{TrGO}_{1000}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$ es mayor que la nanopartícula de $\text{TrGO}_{600}\text{Fe}_3\text{O}_4(9,6:1)$. Sin embargo, si se analizan los valores de M_s de los nanocompuestos con cargas del 7%

en peso con respecto al M_s de las nanopartículas, se obtiene en ambos casos un 7% del M_s de las nanopartículas, por lo que no existe una diferencia significativa en las propiedades magnéticas según las nanopartículas utilizadas, inclusive presentan coercitividads similares. Esto se puede deber a la afinidad que tiene cada una de estas nanopartículas con la matriz de PP, donde los núcleos de magnetita son los únicos que interactúan con las cadenas poliméricas, en comparación a las nanopartículas de baja concentración de hierro, donde poseen zonas expuestas de grafeno que interactúan con la matriz de PP, generando así una significativa diferencia a la hora de utilizar cada nanopartícula.

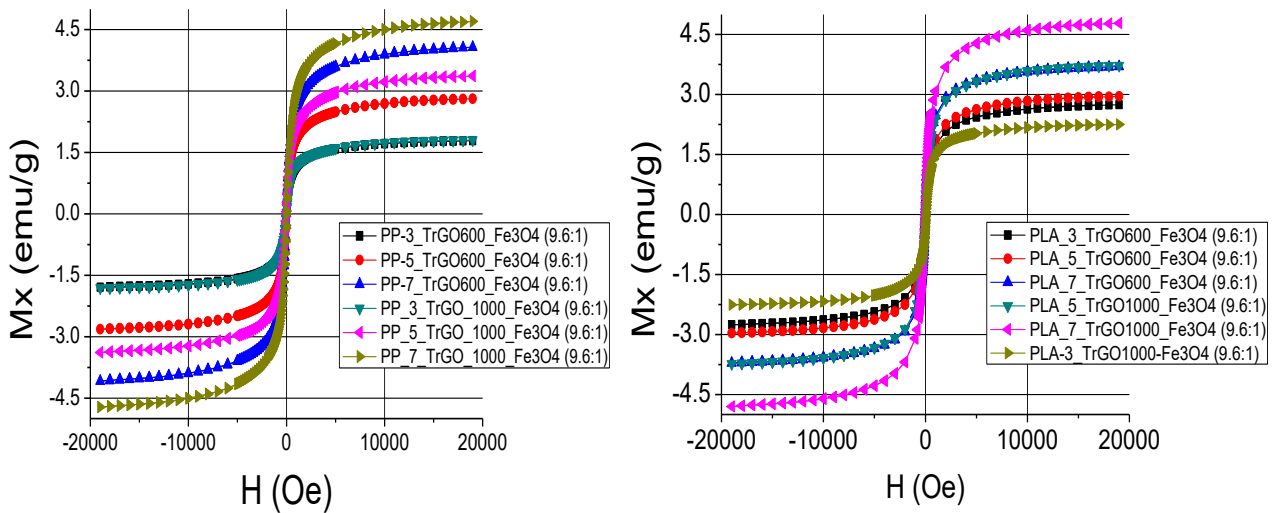


Figura 52. Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de los nanocompuestos de PLA y PP con relleno $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ en pesos de 3, 5 y 7% en formato solido de cubos $1x1$ [cm].

Para el caso de las propiedades magnéticas de los nanocompuestos de PLA con las nanopartículas de $TrGO_{600}Fe_3O_4(9,6:1)$ y $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$, se presenta una pequeña diferencia en la susceptibilidad magnética. Al utilizar una carga del 3% en peso, no se percibe una diferencia en las propiedades magnéticas entre los nanocompuestos, presentando ambos una M_s cercano a los $2,7$ [emu/g]. Cuando se aumenta el porcentaje en peso de las nanopartículas en la matriz de PLA, los nanocompuestos en base a $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6:1)$ presentan un aumento significativo en la susceptibilidad magnética, llegando a valores de $3,7$ y $4,8$ [emu/g] para cargas de 5 y 7% en peso, respectivamente (Ver Tabla 16). En comparación a los nanocompuestos de PP, se observa una clara diferencia en las propiedades magnéticas, debido a que la matriz de PLA presenta grupos funcionales y oxigenados en cada cadena polimérica que pueden interactuar con los nucleos de magnetita formando interacciones de tipo van der Waals o dipolo, lo que puede causar una buena dispersión de las nanopartículas o bien un aumento en las aglomeraciones. Las buenas propiedades magnéticas de los nanocompuestos de PLA en base a

TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄(9,6: 1) se deben a la presencia de aglomeraciones, lo que permitió una mejor interacción entre las nanopartículas, y, como se comentó anteriormente, la cercanía entre las nanopartículas puede fomentar la formación de estructuras de esféricas debido a que aumentan las interacciones de fuerzas de Van der Waals entre ellas, lo que favoreció en las propiedades magnéticas.

Tabla 16. Propiedades magnéticas de coercitividad promedio, magnetización remanente y saturación de los nanocompuestos de PP y PLA con relleno de TrGO₆₀₀Fe₃O₄(9,6: 1) y TrGO₁₀₀₀Fe₃O₄(9,6: 1) en peso de 3, 5 y 7%.

Nanocompuestos	Campo Coercitividad Promedio [Oe]	Magnetización remanente [emu/g]	Magnetización de saturación [emu/g]
PP/3%TrGO ₆₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	5,125	0,0144	1,789
PP/5%TrGO ₆₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	4,189	0,0188	2,814
PP/7%TrGO ₆₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	5,348	0,0317	4,073
PP/3%TrGO ₁₀₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	4,787	0,0128	1,804
PP/5%TrGO ₁₀₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	5,561	0,0306	3,368
PP/7%TrGO ₁₀₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	4,813	0,0338	4,701
PLA/3%TrGO ₆₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	2,979	0,0154	2,743
PLA/5%TrGO ₆₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	3,025	0,0171	2,954
PLA/7%TrGO ₆₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	3,765	0,0317	3,697
PLA/3%TrGO ₁₀₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	2,747	0,0138	2,248
PLA/5%TrGO ₁₀₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	3,544	0,0247	3,725
PLA/7%TrGO ₁₀₀₀ Fe ₃ O ₄ (9, 6/1)	3,973	0,0339	4,782

Los nanocompuestos de PLA obtuvieron mejores propiedades magnéticas que los nanocompuestos de PP, tanto para las nanopartículas de baja concentración de hierro como de alta, por lo que se puede deducir que las propiedades magnéticas en los nanocompuestos están fuertemente ligadas en las interacciones intermolecular entre nanopartícula-polímero y nanopartícula-nanopartícula, afectando a la distribución de las nanopartículas en la matriz polimérica, donde una disminución en la dispersión, favorece el aumento de susceptibilidad magnética.

Para resumir las propiedades de los nanocompuestos expuestos, se pueden atribuir principalmente a la dispersión o aglomeración de los nanomateriales en las matrices poliméricas. Estas quedan explicadas en la Tabla 17 de mejor manera:

Tabla 17. Relación entre dispersión y aglomeración en los nanocompuestos con las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas.

	Propiedades mecánicas	Propiedades eléctricas	Propiedades magnéticas
Nanomateriales aglomerados	Disminuyen	Disminuyen	Aumentan
Nanomateriales con dispersión homogénea	Aumentan	Aumentan	Disminuyen

CAPITULO 5. Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas magnéticas sobre grafenos oxidados térmicamente reducidos a 600 y 1000°C a partir de dos concentraciones de hierro en razones $FeCl_3/TrGO$ de 2,5: 1 y 9,6: 1, por medio de un proceso de coprecipitación, para la preparación de nanocompuestos de Polipropileno (PP) y Ácido Poliláctico (PLA).

Las nanopartículas fueron caracterizadas por medio de Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman, Análisis Elemental, Análisis de Superficie (BET) y Microscopia electrónica de Barrido SEM. Esto mostró que, el $TrGO_{600}$ presenta una mayor cantidad de grupos funcionales, mayor área superficial y menor defectos de estructuras que el $TrGO_{1000}$, lo que favoreció la nucleación de óxidos férricos (magnetita) en $TrGO_{600}$ en su superficie, obteniendo un tamaño de partícula promedio de 18,12 [nm]. Los nanomateriales con alto contenido de hierro (9,6: 1) presentan mayor susceptibilidad magnética que las de bajo contenido (2,5: 1). Esto se atribuyó al aumento de la formación de magnetita en las estructuras de grafeno, recubriendo toda su superficie.

Las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas de los nanocompuestos no solo dependen del porcentaje de relleno utilizado en la matriz polimérica, sino en las interacciones entre nanopartícula-polímero y nanopartícula-nanopartícula, debido a las interacciones de Van der Waals y dipolo que puede formar la magnetita. Los nanocompuestos que presentaron un aumento en su módulo de Young fueron PLA con 5% en peso de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5: 1)$, obteniendo un aumento del 11% y PP con 7% en peso de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6: 1)$, con un aumento del 20%. Esto se debe a que las interacciones entre magnetita y las matrices poliméricas eran estables, permitiendo una dispersión homogénea en la matriz.

Con respecto a las propiedades conductoras, el PP con 5% en peso de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6: 1)$ presentó una conductividad de $3,4 \times 10^{-7}$ [$1/Ohm * cm$] y PLA con 5% en peso de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5: 1)$ con una conductividad de $6,7 \times 10^{-7}$ [$1/Ohm * cm$]. El aumento considerable de conductividad en PLA, se debe a que la matriz interacciona con las nanopartículas de magnetita y las zonas expuestas de grafeno, que permiten que la dispersión del relleno sea homogénea.

Los nanocompuestos que presentaron una alta susceptibilidad magnética fueron PLA con 7% en peso de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(2,5: 1)$ y PP con 7% en peso de $TrGO_{600}Fe_3O_4(2,5: 1)$, obteniendo una M_s de 3,2 [emu/g] en ambos nanocompuestos. Para el caso de los nanocompuestos con nanopartículas de alta concentración de hierro, los nanocompuestos fueron los que utilizaron como relleno la nanopartícula de $TrGO_{1000}Fe_3O_4(9,6: 1)$ al 7% en peso, alcanzando una M_s de 4,7 [emu/g] para PP y 4,8 [emu/g] para PLA. En ambos casos, este aumento de las propiedades magnéticas se debe al aumento de aglomeraciones presentes en las matrices

poliméricas, generado por las interacciones de Van der Waals y dipolo entre las nanopartículas.

CAPITULO 6. Glosario y nomenclatura

6.1 Glosario de términos

Tabla 18. Glosario de términos utilizados en la investigación.

Termino	Significado
PP	Polipropileno
HPDE	Polietileno de alta densidad
PVC	Policloruro de vinilo (PVC)
PA6	Poliamida
PLA	Ácido Poliláctico
PHB	Ácido Polihidroxitubúrico
PCL	Policaprolactama
CNT	Nanotubos de carbono
GO	Oxido de grafeno
TrGO	Grafeno oxidado térmicamente reducido
<i>TrGO</i> ₆₀₀	Grafeno oxidado térmicamente reducido a 600°C
<i>TrGO</i> ₁₀₀₀	Grafeno oxidado térmicamente reducido a 1000°C
<i>Fe</i> ₃ <i>O</i> ₄	Magnetita
<i>FeO</i>	Wustita
<i>FeO(OH)</i>	goetita
<i>Fe</i> ₅ <i>HO</i> ₈ (4 <i>H</i> ₂ <i>O</i>)	Ferrihidrita
$\alpha - Fe_2O_3$	Hematita
$\gamma - Fe_2O_3$	Maghemita
<i>Fe</i> ⁺³	Ion ferrico
<i>Fe</i> ⁺²	Ion ferroso
<i>TrGO</i> ₆₀₀ <i>Fe</i> ₃ <i>O</i> ₄ (2.5:1)	Grafeno oxidado térmicamente reducido a 600°C con magnetita en una razón de <i>FeCl</i> ₃ / <i>TrGO</i> de 2.5:1.
<i>TrGO</i> ₁₀₀₀ <i>Fe</i> ₃ <i>O</i> ₄ (2.5:1)	Grafeno oxidado térmicamente reducido a 1000°C con magnetita en una razón de <i>FeCl</i> ₃ / <i>TrGO</i> de 2.5:1.
<i>TrGO</i> ₆₀₀ <i>Fe</i> ₃ <i>O</i> ₄ (9.6:1)	Grafeno oxidado térmicamente reducido a 600°C con magnetita en una razón de <i>FeCl</i> ₃ / <i>TrGO</i> de 9.6:1.
<i>TrGO</i> ₁₀₀₀ <i>Fe</i> ₃ <i>O</i> ₄ (9.6:1)	Grafeno oxidado térmicamente reducido a 1000°C con magnetita en una razón de <i>FeCl</i> ₃ / <i>TrGO</i> de 9.6:1.

6.2 Nomenclatura

Tabla 19. Nomenclatura de las variables utilizadas en este estudio.

Notación	Significado	unidades
\vec{H}	Campo magnético	[Oe]
M_s	Magnetización de saturación	[emu/g]
M_r	Magnetización remanente	[emu/g]
H_c	Coercitividad	[Oe]
d_{001}	Distancia interlaminar	[nm]
L_c	Tamaño de cristal	[nm]
N	Numero de laminas	[-]
ρ	Resistividad	[ohm * cm]
σ	Conductividad	[1/ohm * cm]
%p/p	Porcentaje de carga en peso	[%]

CAPITULO 7. Bibliografía

1. European plastics industry market Available online: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data> (accessed on Jun 20, 2019).
2. El sol de mexico El mundo se rinde ante el plástico: PET y PVC aumentaron en demanda - El Sol de México Available online: <https://www.elsoldemexico.com.mx/doble-via/el-mundo-se-rinde-ante-el-plastico-pet-y-pvc-aumentaron-en-demanda-1828539.html> (accessed on Jun 20, 2019).
3. ¿De qué está hecho tu móvil? Estos son los materiales más comunes Available online: <https://andro4all.com/2018/09/de-que-estan-hechos-moviles> (accessed on Feb 12, 2020).
4. Méndez, R.; Constant, B.; Garzon, C.; Nisar, M.; Nachtigall, S.M.B.; Quijada, R. Barrier, mechanical and conductive properties of polycaprolactam nanocomposites containing carbon-based particles: Effect of the kind of particle. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *130*, 10–16, doi:10.1016/j.polymer.2017.09.063.
5. Gómez, M.; Díaz, A.; Reyes, P.; Yazdani-Pedram, M.; Bohrz Nachtigall, S.M.; Palza, H.; Quijada, R. Effect of thermally reduced graphene oxides obtained at different temperatures on the barrier and mechanical properties of polypropylene/TRGO and polyamide-6/TRGO nanocomposites. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, E1746–E1756, doi:10.1002/pc.25143.
6. Riquelme, J.; Garzón, C.; Bergmann, C.; Geshev, J.; Quijada, R. Development of multifunctional polymer nanocomposites with carbon-based hybrid nanostructures synthesized from ferrocene. *Eur. Polym. J.* **2016**, *75*, 200–209, doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.12.007.
7. Redwing, R. Basic Polymer Structure | MATSE 81: Materials In Today's World Available online: <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2210> (accessed on Feb 18, 2020).
8. Redwing, R. Plásticos | Materiales en el mundo de hoy Available online: <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2207> (accessed on Feb 18, 2020).
9. Ouellette, R.J. *Principles of Organic Chemistry*; Elsevier, 2015;
10. PETROQUIM QUÉ ES EL POLIPROPILENO | PETROQUIM Available online: <http://www.petroquim.cl/que-es-el-polipropileno/> (accessed on Feb 18, 2020).
11. Seymour, R.B.; Carraher, C.E. *Introducción a la química de los polímeros*; Reverte, 1995; ISBN 8429179267.
12. Tsuji, H. Poly (Lactic Acid). *Bio-Based Plast. -Materials Appl.* **2014**, 171–239, doi:10.1002/9781118676646.ch8.
13. Shrivastava, A. Introduction to Plastics Engineering. In *Introduction to Plastics Engineering*; Elsevier, 2018; pp. 1–16.
14. Hisham A. Maddah Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *Am. J. Polym. Sci.* **2016**, *6*, 1–11, doi:10.5923/j.ajps.20160601.01.

15. Huang, J.; Fu, S.; Gan, L. *Lignin Chemistry and Applications*; Elsevier, 2019;
16. Labet, M.; Thielemans, W. Synthesis of polycaprolactone: A review. *Chem. Soc. Rev.* 2009, **38**, 3484–3504.
17. Abdelwahab, M.A.; Flynn, A.; Chiou, B. Sen; Imam, S.; Orts, W.; Chiellini, E. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 1822–1828, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036.
18. Woodford, C. Bioplastics and biodegradable plastics - How do they work? Available online: <https://www.explainthatstuff.com/bioplastics.html> (accessed on Feb 25, 2020).
19. James M. Pachence Michael P.Bohrer Joachim Kohn Chapter Twenty-Three- Biodegradable Polymers . In *Principles of Tissue Engineering*; Academic Press, 2007; pp. 323–339.
20. Hellerich, W.; Haenle, S.; Harsch, G. Guía de materiales plásticos: propiedades, ensayos, parámetros. **1992**.
21. Ouellette, R.J.; Rawn, J.D. Structure and Bonding in Organic Compounds. In *Organic Chemistry*; Elsevier, 2018; pp. 1–30.
22. Jeffrey, G.A. *An introduction to hydrogen bonding*; Oxford University Press, 1997; ISBN 9780195095494.
23. Hadjittofis, E.; Das, S.C.; Zhang, G.G.Z.; Heng, J.Y.Y. Interfacial phenomena. In *Developing Solid Oral Dosage Forms: Pharmaceutical Theory and Practice: Second Edition*; Elsevier Inc., 2017; pp. 225–252 ISBN 9780128024478.
24. Brydson, J.A. Relation of Structure to Chemical Properties. **1999**, 76–109, doi:10.1016/B978-075064132-6/50046-2.
25. Calhoun, A. Polypropylene. *Multilayer Flex. Packag. Second Ed.* **2016**, 35–45, doi:10.1016/B978-0-323-37100-1.00003-X.
26. Shubhra, Q.T.H.; Alam, A.K.M.M.; Quaiyyum, M.A. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2013**, *26*, 362–391, doi:10.1177/0892705711428659.
27. Karian, H. Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded. **2003**.
28. Creative Mechanisms Staff Everything You Need To Know About Polypropylene (PP) Plastic Available online: <https://www.creativemechanisms.com/blog/all-about-polypropylene-pp-plastic> (accessed on Feb 25, 2020).
29. Tábi, T.; Sajó, I.E.; Szabó, F.; Luyt, A.S.; Kovács, J.G. Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing. *Express Polym. Lett.* **2010**, *4*, 659–668, doi:10.3144/expresspolymlett.2010.80.
30. Lim, L.T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 820–852.
31. Pan, P.; Zhu, B.; Kai, W.; Dong, T.; Inoue, Y. Polymorphic transition in disordered poly(L-lactide) crystals induced by annealing at elevated temperatures.

- Macromolecules* **2008**, *41*, 4296–4304, doi:10.1021/ma800343g.
32. Bassas-Galia, M.; Follonier, S.; Pusnik, M.; Zinn, M. Natural polymers: A source of inspiration. In *Bioresorbable Polymers for Biomedical Applications: From Fundamentals to Translational Medicine*; Elsevier, 2017; pp. 31–64 ISBN 9780081002667.
 33. Tetra Pak Material para envasado para envases de cartón Tetra Pak Available online: <https://www.tetrapak.com/cl/packaging/materials> (accessed on Feb 25, 2020).
 34. Wu, C.S.; Liao, H.T. Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 4449–4458, doi:10.1016/j.polymer.2007.06.004.
 35. Sabzi, M.; Jiang, L.; Liu, F.; Ghasemi, I.; Atai, M. Graphene nanoplatelets as poly(lactic acid) modifier: Linear rheological behavior and electrical conductivity. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8253–8261, doi:10.1039/c3ta11021d.
 36. Lan, Y.; Liu, H.; Cao, X.; Zhao, S.; Dai, K.; Yan, X.; Zheng, G.; Liu, C.; Shen, C.; Guo, Z. Electrically conductive thermoplastic polyurethane/polypropylene nanocomposites with selectively distributed graphene. *Polymer (Guildf)*. **2016**, *97*, 11–19, doi:10.1016/j.polymer.2016.05.017.
 37. Lu, K.; Grossiord, N.; Koning, C.E.; Miltner, H.E.; Van Mele, B.; Loos, J. Carbon nanotube/isotactic polypropylene composites prepared by latex technology: Morphology analysis of CNT-induced nucleation. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8081–8085, doi:10.1021/ma8008299.
 38. Chee, W.K.; Lim, H.N.; Huang, N.M.; Harrison, I. Nanocomposites of graphene/polymers: a review. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 68014–68051, doi:10.1039/c5ra07989f.
 39. Hu, H.; Wang, X.; Wang, J.; Wan, L.; Liu, F.; Zheng, H.; Chen, R.; Xu, C. Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *484*, 247–253, doi:10.1016/j.cplett.2009.11.024.
 40. Paszkiewicz, S.; Szymczyk, A. Graphene-Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites. In *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*; Elsevier, 2019; pp. 177–216.
 41. Araby, S.; Meng, Q.; Zhang, L.; Kang, H.; Majewski, P.; Y-h, T. Electrically and thermally conductive elastomer/graphene nanocomposites by solution mixing. **2013**, doi:10.1016/j.polymer.2013.11.032.This.
 42. López-Manchado, M.A.; Herrero, B.; Arroyo, M. Organoclay-natural rubber nanocomposites synthesized by mechanical and solution mixing methods. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1766–1772, doi:10.1002/pi.1573.
 43. Mittal, V.; Luckachan, G.; Chaudhry, A. Biopolymer-thermally reduced graphene nanocomposites: Structural characterization and properties. *Mater. Eng. Sci. Div. 2014 - Core Program. Area 2014 AIChE Annu. Meet.* **2014**, *147*, 368–373.
 44. Rane, A.V.; Kanny, K.; Abitha, V.K.; Thomas, S. Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. In *Synthesis of Inorganic*

- Nanomaterials*; Elsevier, 2018; pp. 121–139.
45. Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* 2019, *12*, 908–931.
 46. Tiwari, J.N.; Tiwari, R.N.; Kim, K.S. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog. Mater. Sci.* 2012, *57*, 724–803.
 47. Puliyalil, H.; Filipič, G.; Cvelbar, U. Selective Plasma Etching of Polymers and Polymer Matrix Composites. In *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*; Elsevier, 2019; pp. 241–259.
 48. Popov, V.N. Carbon nanotubes: Properties and application. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 2004, *43*, 61–102.
 49. Delhaes, P. *Graphite and precursors*; Gordon and Breach Science publishers, 2014; Vol. 1;
 50. Enoki, T.; Suzuki, M.; Endo, M. *Graphite Intercalation Compounds and Applications*; 2003;
 51. Raimond, J.M.; Brune, M.; Computation, Q.; Martini, F. De; Monroe, C. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **2004**, *306*, 666–670.
 52. Kim, K.S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S.Y.; Kim, J.M.; Kim, K.S.; Ahn, J.; Kim, P.; Choi, J.; Hong, B.H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **2009**, *457*, 1–5, doi:10.1038/nature07719.
 53. Kwon, S.; Ciobanu, C. V; Petrova, V.; Shenoy, V.B.; Gambin, V.; Petrov, I.; Kodambaka, S. Growth of Semiconducting Graphene on Palladium. **2009**.
 54. Sutter, P.W.; Flege, J.; Sutter, E.L.I.A. Epitaxial graphene on ruthenium. **2008**, *7*, doi:10.1038/nmat2166.
 55. Coraux, J.; Diaye, A.T.N.; Busse, C.; Michely, T.; Institut, I.I.P.; Uni, V. Structural Coherency of Graphene on Ir (111). **2008**.
 56. Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Colombo, L.; Ruoff, R.S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. **2009**, *3893*, 1312–1315.
 57. Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.B.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; Piner, R.D.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Graphene-based composite materials. **2006**, *442*, doi:10.1038/nature04969.
 58. Huang, W. Graphene Oxide Nanopapers. In *Nanopapers: From Nanochemistry and Nanomanufacturing to Advanced Applications*; Elsevier Inc., 2018; pp. 1–26 ISBN 9780323480208.
 59. Zaaba, N.I.; Foo, K.L.; Hashim, U.; Tan, S.J.; Liu, W.W.; Voon, C.H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. In *Proceedings of the Procedia Engineering*; Elsevier Ltd, 2017; Vol. 184, pp. 469–477.
 60. Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, W.; Ruoff, R.S. The chemistry of graphene oxide. **2010**, doi:10.1039/b917103g.
 61. Kanemaru, T.; Teranishi, H.; Onishi, K.; of Japan, all *54 COMPOSITES OF*

OXIDIZED GRAPHITE MATERIAL AND EXPANDED GRAPHITE;

62. He, H.; Riedl, T.; Lerf, A.; Klinowski, J. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19954–19958, doi:10.1021/jp961563t.
63. Mkhoyan, K.A.; Contryman, A.W.; Silcox, J.; Stewart, D.A.; Eda, G.; Mattevi, C.; Miller, S.; Chhowalla, M. Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1058–1063, doi:10.1021/nl8034256.
64. Chang, H.; Tang, L.; Wang, Y.; Jiang, J.; Li, J. Graphene Fluorescence Resonance Energy Transfer Aptasensor for the Thrombin Detection. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 2341–2346, doi:10.1021/ac9025384.
65. Yang, X.; Zhang, X.; Liu, Z.; Ma, Y.; Huang, Y.; Chen, Y. High-Efficiency Loading and Controlled Release of Doxorubicin Hydrochloride on Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17554–17558, doi:10.1021/jp806751k.
66. Akhavan, O.; Ghaderi, E. Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls Against Bacteria. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5731–5736, doi:10.1021/nn101390x.
67. Chen, D.; Feng, H.; Li, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027–6053, doi:10.1021/cr300115g.
68. Li, S.; Lu, X.; Xue, Y.; Lei, J.; Zheng, T.; Wang, C. Fabrication of Polypyrrole/Graphene Oxide Composite Nanosheets and Their Applications for Cr(VI) Removal in Aqueous Solution. *PLoS One* **2012**, *7*, e43328, doi:10.1371/journal.pone.0043328.
69. Gao, X.; Jang, J.; Nagase, S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide : Reaction Mechanisms , Product Structures , and Reaction Design. **2010**, 832–842.
70. Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.B.T.; Ruoff, R.S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1558–1565, doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.
71. Sundaram, R.S.; Gómez-Navarro, C.; Balasubramanian, K.; Burghard, M.; Kern, K. Electrochemical Modification of Graphene. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3050–3053, doi:10.1002/adma.200800198.
72. Kaniyoor, A.; Baby, T.T.; Arockiadoss, T.; Rajalakshmi, N.; Ramaprabhu, S. Wrinkled Graphenes : A Study on the Effects of Synthesis Parameters on Exfoliation-Reduction of Graphite Oxide. **2011**, 17660–17669.
73. McAllister, M.J.; Li, J.-L.; Adamson, D.H.; Schniepp, H.C.; Abdala, A.A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D.L.; Car, R.; Prud'homme, R.K.; et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4396–4404, doi:10.1021/cm0630800.
74. Blanco, C.; Santamarı, R.; Botas, C.; Patricia, A.; Rodrı, F.; Granda, M.; Gutie, M.D.; Mene, R. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation – reduction of graphite oxide. **2012**, *2*, 1–10, doi:10.1016/j.carbon.2012.09.059.
75. Jiao, W.; Shioya, M.; Wang, R.; Yang, F.; Hao, L.; Niu, Y.; Liu, W.; Zheng, L.; Yuan, F.; Wan, L.; et al. Improving the gas barrier properties of Fe₃O₄/graphite

- nanoplatelet reinforced nanocomposites by a low magnetic field induced alignment. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *99*, 124–130, doi:10.1016/j.compscitech.2014.05.022.
76. Kassaei, M.Z.; Motamedi, E.; Majidi, M. Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide / polystyrene : Fabrication and characterization of a promising nanocomposite. *Chem. Eng. J.* **2011**, *172*, 540–549, doi:10.1016/j.cej.2011.05.093.
 77. Seabra, A.B.; Pelegrino, M.T.; Haddad, P.S. Antimicrobial Applications of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Perspectives and Challenges. In *Nanostructures for Antimicrobial Therapy: Nanostructures in Therapeutic Medicine Series*; Elsevier, 2017; pp. 531–550 ISBN 9780323461511.
 78. Yang, C.; Wu, J.; Hou, Y. Fe₃O₄ nanostructures: Synthesis, growth mechanism, properties and applications. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5130–5141, doi:10.1039/c0cc05862a.
 79. ニコル N. Introduccion a la Ciencia e Ingenieria de los Materiales (WILLIAM CALLISTER JR.).
 80. Prados, C.; Multigner, M.; Hernando, A.; Sánchez, J.C.; Fernández, A.; Conde, C.F.; Conde, A. Dependence of exchange anisotropy and coercivity on the Fe–oxide structure in oxygen-passivated Fe nanoparticles. In *Proceedings of the Journal of Applied Physics*; 1999; Vol. 85, pp. 6118–6120.
 81. Moztahida, M.; Nawaz, M.; Kim, J.; Shahzad, A.; Kim, S.; Jang, J.; Lee, D.S. Reduced graphene oxide-loaded-magnetite: A Fenton-like heterogeneous catalyst for photocatalytic degradation of 2-methylisoborneol. *Chem. Eng. J.* **2019**, *370*, 855–865.
 82. Reetz, M.T.; Helbig, W. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401–7402, doi:10.1021/ja00095a051.
 83. Pascal, C.; Pascal, J.L.; Favier, F.; Elidrissi Moubtassim, M.L.; Payen, C. Electrochemical Synthesis for the Control of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 141–147, doi:10.1021/cm980742f.
 84. Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
 85. Baldeón, I.; Sun-Kou, R.; Picasso, G. Preparación de catalizadores basados en vanadil fosfatos de Fe soportados sobre Γ -Al₂O₃ para la deshidrogenación oxidativa del etano. *Rev. la Soc. Química del Perú* **2019**, *85*, 69–84.
 86. Xu, J.; Yang, H.; Fu, W.; Du, K.; Sui, Y.; Chen, J.; Zeng, Y.; Li, M.; Zou, G. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *309*, 307–311, doi:10.1016/j.jmmm.2006.07.037.
 87. Shen, J.; Hu, Y.; Shi, M.; Li, N.; Ma, H.; Ye, M. One step synthesis of graphene oxide-magnetic nanoparticle composite. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1498–1503, doi:10.1021/jp909756r.
 88. Valenzuela, R.; Fuentes, M.C.; Parra, C.; Baeza, J.; Duran, N.; Sharma, S.K.; Knobel, M.; Freer, J. Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) by the co-precipitation method. *J. Alloys Compd.* **2009**, *488*, 227–231, doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.087.

89. Vestal, C.R.; Zhang, Z.J. Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions. *Int. J. Nanotechnol.* **2004**, *1*, 240–263, doi:10.1504/ijnt.2004.003727.
90. Petcharoen, K.; Sirivat, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2012**, *177*, 421–427, doi:10.1016/j.mseb.2012.01.003.
91. Kashchiev, D. *Nucleation Basic theory with application*; 2000;
92. Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2017**, *22U*, doi:10.1515/zpch-1897-2233.
93. Banfield, J.F.; Welch, S.A.; Zhang, H.; Ebert, T.T.; Penn, R.L. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science (80-.)*. **2000**, *289*, 751–754, doi:10.1126/science.289.5480.751.
94. Navrotsky, A. Energetic clues to pathways to biomineralization: Precursors, clusters, and nanoparticles. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 12096–12101, doi:10.1073/pnas.0404778101.
95. Yuwono, V.M.; Burrows, N.D.; Soltis, J.A.; Penn, R.L. Oriented Aggregation: Formation and Transformation of Mesocrystal Intermediates Revealed. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2163–2165, doi:10.1021/ja909769a.
96. Flynn, C.M. Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 31–41, doi:10.1021/cr00059a003.
97. Hellman, H.; Laitinen, R.S.; Kaila, L.; Jalonen, J.; Hietapelto, V.; Jokela, J.; Sarpola, A.; Rämö, J. Identification of hydrolysis products of FeCl₃ · 6H₂O by ESI-MS. *J. Mass Spectrom.* **2006**, *41*, 1421–1429, doi:10.1002/jms.1107.
98. Baumgartner, J.; Dey, A.; Bomans, P.H.H.; Le Coadou, C.; Fratzl, P.; Sommerdijk, N.A.J.M.; Faivre, D. Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 310–314, doi:10.1038/nmat3558.
99. Ahn, T.; Kim, J.H.; Yang, H.M.; Lee, J.W.; Kim, J.D. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6069–6076, doi:10.1021/jp211843g.
100. Lagrow, A.P.; Besenhard, M.O.; Hodzic, A.; Sergides, A.; Bogart, L.K.; Gavriilidis, A.; Thanh, N.T.K. Unravelling the growth mechanism of the co-precipitation of iron oxide nanoparticles with the aid of synchrotron X-Ray diffraction in solution. *Nanoscale* **2019**, *11*, 6620–6628, doi:10.1039/c9nr00531e.
101. Chastellain, M.; Petri, A.; Hofmann, H. Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *278*, 353–360, doi:10.1016/j.jcis.2004.06.025.
102. Tronc, E.; Belleville, P.; Jolivet, J.P.; Livage, J. Transformation of Ferric Hydroxide into Spinel by FeII Adsorption. *Langmuir* **1992**, *8*, 313–319, doi:10.1021/la00037a057.
103. Goncalves, G.; Marques, P.A.A.P.; Granadeiro, C.M.; Nogueira, H.I.S.; Singh, M.K.; Grácio, J. Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: The role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4796–4802, doi:10.1021/cm901052s.

104. Liu, M.; Kutana, A.; Liu, Y.; Yakobson, B.I. First-principles studies of Li nucleation on graphene. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1225–1229, doi:10.1021/jz500199d.
105. Hatel, R.; Goumri, M.; Ratier, B.; Baitoul, M. Graphene derivatives/Fe₃O₄/polymer nanocomposite films: Optical and electrical properties. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *193*, 156–163, doi:10.1016/j.matchemphys.2017.02.013.
106. Taherian, R. The Theory of Electrical Conductivity. In *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications*; Elsevier, 2019; pp. 1–18.
107. Askeland, D.R. *The Science and Engineering of Materials*; Springer Netherlands, 1991;
108. Al-Oqla, F.M.; Sapuan, S.M.; Anwer, T.; Jawaid, M.; Hoque, M.E. Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review. *Synth. Met.* 2015, *206*, 42–54.
109. Mohan, V.B.; Brown, R.; Jayaraman, K.; Bhattacharyya, D. Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2015**, *193*, 49–60, doi:10.1016/j.mseb.2014.11.002.
110. Stark, D.; Ferrucci, T. Magnetism : and Review. **1988**, 735–743.
111. Blundell, S. Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Physics) 2001, 256.
112. Buschow, K.H.J.; de Boer, F.R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*; Springer US, 2003;
113. Bean, C.P.; Livingston, J.D. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, S120–S129, doi:10.1063/1.2185850.
114. Laboratorio de Materiales Magnéticos Ciclo de histéresis de materiales ferromagnéticos. Medida de la constante de magnetostricción. *Lab. Mater. Magnéticos Ciclo histéresis Mater. ferromagnéticos.* **2015**, 1–2.
115. Nijhawan, G.; Nijhawan, S.S.; Sethi, M. Hyperthermia Treatments. In *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*; Elsevier, 2019; pp. 241–263.
116. Qiao, S.Z.; Liu, J.; Max Lu, G.Q. Synthetic Chemistry of Nanomaterials. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition*; Elsevier Inc., 2017; pp. 613–640 ISBN 9780444635914.
117. Mørup, S.; Hansen, M.F.; Frandsen, C. Magnetic nanoparticles. In *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*; Elsevier, 2019; Vol. 1–5, pp. 89–140 ISBN 9780128122952.
118. Kittel, C. Physical theory of ferromagnetic domains. *Rev. Mod. Phys.* **1949**, *21*, 541–583, doi:10.1103/RevModPhys.21.541.
119. Guimarães, A.P. *Principles of Nanomagnetism*; NanoScience and Technology; Springer International Publishing: Cham, 2017; ISBN 978-3-319-59408-8.
120. Luborsky, F.E. Development of Elongated Particle Magnets. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, doi:10.1063/1.2000392.

121. GC Hadjipanayis, G.P. *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*; 2013;
122. géophys., L.N.-A.; 1949, undefined Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *ci.nii.ac.jp*.
123. Brown, W.F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Phys. Rev.* **1963**, *130*, 1677–1686, doi:10.1103/PhysRev.130.1677.
124. Bedanta, S.; Kleemann, W. Supermagnetism. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2009**, *42*, doi:10.1088/0022-3727/42/1/013001.
125. Stoner, E.C.; Wohlfarth, E.P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1948**, *240*, 599–642, doi:10.1098/rsta.1948.0007.
126. Baumgartner, J.; Bertinetti, L.; Widdrat, M.; Hirt, A.M.; Faivre, D. Formation of Magnetite Nanoparticles at Low Temperature: From Superparamagnetic to Stable Single Domain Particles. *PLoS One* **2013**, *8*, 1–6, doi:10.1371/journal.pone.0057070.
127. Blanco-Andujar, C.; Ortega, D.; Pankhurst, Q.A.; Thanh, N.T.K. Elucidating the morphological and structural evolution of iron oxide nanoparticles formed by sodium carbonate in aqueous medium. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12498–12506, doi:10.1039/c2jm31295f.
128. Farah, S.; Anderson, D.G.; Langer, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, *107*, 367–392.
129. Stachurski, Z.H. Strength and deformation of rigid polymers: The stress-strain curve in amorphous PMMA. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44*, 6067–6076, doi:10.1016/S0032-3861(03)00554-8.
130. Zherebtsov, S.; Semenova, I.P.; Garbacz, H.; Motyka, M. Advanced mechanical properties. In *Nanocrystalline Titanium*; Elsevier, 2018; pp. 103–121 ISBN 9780128146002.
131. Pressure System Design. In *Lees' Loss Prevention in the Process Industries*; Elsevier, 2012; pp. 509–617.
132. Garzón, C.; Palza, H. Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: effect of the kind of particle and annealing process. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *99*, 117–123, doi:10.1016/j.compscitech.2014.05.018.
133. Feller, J.F.; Castro, M.; Kumar, B. Polymer-carbon nanotube conductive nanocomposites for sensing. In *Polymer-Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications*; Elsevier Ltd, 2011; pp. 760–803 ISBN 9781845697617.
134. Min, C.; Shen, X.; Shi, Z.; Chen, L.; Xu, Z. The electrical properties and conducting mechanisms of carbon nanotube/polymer nanocomposites: A review. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 2010, *49*, 1172–1181.
135. Harijan, D.K.L.; Chandra, V. Magnetite/graphene/polyaniline composite for removal of aqueous hexavalent chromium. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, doi:10.1002/app.44002.

136. Dhar, P.; Kumar, A.; Katiyar, V. Magnetic Cellulose Nanocrystal Based Anisotropic Poly(lactic Acid) Nanocomposite Films: Influence on Electrical, Magnetic, Thermal, and Mechanical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18393–18409, doi:10.1021/acsami.6b02828.
137. Mcallister, M.J.; Li, J.; Adamson, D.H.; Schniepp, H.C.; Abdala, A. a; Liu, J.; Herrera-alonso, O.M.; Milius, D.L.; Car, R.; Prud, R.K.; et al. Expansion of Graphite. *Society* **2007**, *19*, 4396–4404, doi:10.1021/cm0630800.
138. Simon, A.; Dronskowski, R.; Krebs, B.; Hettich, B. The Crystal Structure of Mn₂O₇. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1987**, *26*, 139–140, doi:10.1002/anie.198701391.
139. Trömel, M.; Russ, M. Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate. *Angew. Chemie* **1987**, *99*, 1037–1038, doi:10.1002/ange.19870991009.
140. Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Gutiérrez, M.D.; Ares, P.; Zamani, R.; Arbiol, J.; Morante, J.R.; Menéndez, R. Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 9643–9650, doi:10.1039/c2ra21447d.
141. Ravikumar, C.; Bandyopadhyaya, R. Mechanistic study on magnetite nanoparticle formation by thermal decomposition and coprecipitation routes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1380–1387, doi:10.1021/jp105304w.
142. Iwasaki, T.; Kosaka, K.; Yabuuchi, T.; Watano, S.; Yanagida, T.; Kawai, T. Novel mechanochemical process for synthesis of magnetite nanoparticles using coprecipitation method. *Adv. Powder Technol.* **2009**, *20*, 521–528, doi:10.1016/j.apt.2009.06.002.
143. Le Pevelen, D.D. NIR FT-Raman. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier, 2016; pp. 98–109 ISBN 9780128032244.
144. Aguilar-Bolados, H.; Lopez-Manchado, M.A.; Brasero, J.; Avilés, F.; Yazdani-Pedram, M. Effect of the morphology of thermally reduced graphite oxide on the mechanical and electrical properties of natural rubber nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *87*, 350–356, doi:10.1016/j.compositesb.2015.08.079.
145. Cançado, L.G.; Jorio, A.; Ferreira, E.H.M.; Stavale, F.; Achete, C.A.; Capaz, R.B.; Moutinho, M.V.O.; Lombardo, A.; Kulmala, T.S.; Ferrari, A.C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3190–3196, doi:10.1021/nl201432g.
146. Slavov, L.; Abrashev, M. V.; Merodiiska, T.; Gelev, C.; Vandenberghe, R.E.; Markova-Deneva, I.; Nedkov, I. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 1904–1911, doi:10.1016/j.jmmm.2010.01.005.
147. Chourpa, I.; Douziech-Eyrolles, L.; Ngaboni-Okassa, L.; Fouquenot, J.F.; Cohen-Jonathan, S.; Soucé, M.; Marchais, H.; Dubois, P. Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy. *Analyst* **2005**, *130*, 1395–1403, doi:10.1039/b419004a.
148. Da Silva, S.W.; Melo, T.F.O.; Soler, M.A.G.; Lima, E.C.D.; Da Silva, M.F.; Morais, P.C. Stability of Citrate-Coated Magnetite and Cobalt-Ferrite Nanoparticles Under Laser Irradiation: A Raman Spectroscopy Investigation. In Proceedings of the IEEE

- Transactions on Magnetism; 2003; Vol. 39, pp. 2645–2647.
149. Heise, H.M.; Kuckuk, R.; Bereck, A.; Riegel, D. Infrared spectroscopy and Raman spectroscopy of cyclodextrin derivatives and their ferrocene inclusion complexes. *Vib. Spectrosc.* **2010**, *53*, 19–23, doi:10.1016/j.vibspec.2010.01.012.
 150. Sajjia, M.; Baroutaji, A.; Olabi, A.G. The Introduction of Cobalt Ferrite Nanoparticles as a Solution for Magnetostrictive Applications. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier, 2017.
 151. Kirchmayr, H. Magnetic Anisotropy. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*; Elsevier, 2001; pp. 4754–4757.
 152. Thomson, T. Magnetic properties of metallic thin films. In *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications: Structure, Processing and Properties*; Elsevier Ltd., 2013; pp. 454–546 ISBN 9780857090577.
 153. Yamanaka, J.; Okuzono, T.; Toyotama, A. Colloidal Crystals. In *Pattern Formations and Oscillatory Phenomena*; Elsevier Inc., 2013; pp. 165–198 ISBN 9780123970145.
 154. Mohapatra, J.; Liu, J.P. Rare-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future. *Handb. Magn. Mater.* **2018**, *27*, 1–57, doi:10.1016/bs.hmm.2018.08.001.
 155. Dunlop, D.J. The rock magnetism of fine particles. *Phys. Earth Planet. Inter.* **1981**, *26*, 1–26, doi:10.1016/0031-9201(81)90093-5.
 156. He, F.; Fan, J.; Ma, D.; Zhang, L.; Leung, C.; Chan, H.L. The attachment of Fe₃O₄ nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding. *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 3139–3144, doi:10.1016/j.carbon.2010.04.052.
 157. Ng, Y.T.; Kong, W.; Kong, I. Magnetite-functionalized graphene nanohybrids: Preparation and characterization of electrical and magnetic property. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 3202–3210, doi:10.1016/j.matpr.2018.01.129.
 158. Zhang, Y.; Li, S.Y.; Huang, H.; Li, W.T.; Qiao, J. Bin; Wang, W.X.; Yin, L.J.; Bai, K.K.; Duan, W.; He, L. Scanning tunneling microscopy of the π magnetism of a single carbon vacancy in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *117*, 166801, doi:10.1103/PhysRevLett.117.166801.
 159. Morgan, G.G.; Kühne, I.A. Molecular magnetochemistry. In *Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry*; Elsevier, 2020; pp. 69–119.
 160. Burfield, D.R.; Doi, Y. Differential Scanning Calorimetry Characterization of Polypropylene. Dependence of T_g on Polymer Tacticity and Molecular Weight. *Macromolecules* **1983**, *16*, 702–704.
 161. Tripathi, S.N.; Rao, G.S.S.; Mathur, A.B.; Jasra, R. Polyolefin/graphene nanocomposites: A review. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 23615–23632.
 162. Carosio, F.; Fina, A.; Coisson, M. Polypropylene-based ferromagnetic composites. *Polym. Bull.* **2010**, *65*, 681–689, doi:10.1007/s00289-010-0282-1.
 163. Weidenfeller, B.; Riehemann, W.; Lei, Q. Mechanical spectroscopy of polymer-magnetite composites. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *370*, 278–283, doi:10.1016/j.msea.2003.07.016.

164. Di Palma, L.; Bavasso, I.; Sarasini, F.; Tirillò, J.; Puglia, D.; Dominici, F.; Torre, L.; Galluzzi, A.; Polichetti, M.; Ramazanov, M.A.; et al. Effect of nano-magnetite particle content on mechanical, thermal and magnetic properties of polypropylene composites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, E1742–E1750, doi:10.1002/pc.24727.
165. Lamkin-Kennard, K.A.; Popovic, M.B. Molecular and Cellular Level—Applications in Biotechnology and Medicine Addressing Molecular and Cellular Level. In *Biomechatronics*; Elsevier, 2019; pp. 201–233.
166. Christensen, D.L.; Hawkes, E.W.; Suresh, S.A.; Ladenheim, K.; Cutkosky, M.R. *utugs*: Enabling microrobots to deliver macro forces with controllable adhesives. In Proceedings of the Proceedings - IEEE International Conference on Robotics and Automation; Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2015; Vol. 2015-June, pp. 4048–4055.
167. Carrasco, F.; Pagès, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O.O.; Maspoch, M.L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 116–125, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045.
168. Marin, P.; Tschan, M.J. -L.; Isnard, F.; Robert, C.; Haquette, P.; Trivelli, X.; Chamoreau, L.; Guérineau, V.; del Rosal, I.; Maron, L.; et al. Polymerization of *rac* - Lactide Using Achiral Iron Complexes: Access to Thermally Stable Stereocomplexes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58*, 12585–12589, doi:10.1002/anie.201903224.
169. Viota, J.L.; Arroyo, F.J.; Delgado, A. V.; Horno, J. Electrokinetic characterization of magnetite nanoparticles functionalized with amino acids. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344*, 144–149, doi:10.1016/j.jcis.2009.11.061.
170. Golas, P.L.; Louie, S.; Lowry, G. V.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R.D. Comparative study of polymeric stabilizers for magnetite nanoparticles using ATRP. *Langmuir* **2010**, *26*, 16890–16900, doi:10.1021/la103098q.
171. Zare, Y.; Rhee, K.Y.; Hui, D. Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *122*, 41–46, doi:10.1016/j.compositesb.2017.04.008.
172. Cho, J.; Joshi, M.S.; Sun, C.T. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 1941–1952, doi:10.1016/j.compscitech.2005.12.028.
173. Chantrell, R.W.; Bradbury, A.; Popplewell, J.; Charles, S.W. Agglomerate formation in a magnetic fluid. *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 2742–2744, doi:10.1063/1.330953.
174. Lalatonne, Y.; Richardi, J.; Pileni, M.P. Van der Waals versus dipolar forces controlling mesoscopic organizations of magnetic nanocrystals. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 121–125, doi:10.1038/nmat1054.
175. Butter, K.; Bomans, P.H.H.; Frederik, P.M.; Vroege, G.J.; Philipse, A.P. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 88–91, doi:10.1038/nmat811.

Capítulo 8. ANEXOS

En esta sección, se muestran los cálculos realizados para obtener la concentración de iones férricos, el tamaño de cristal, cantidad de láminas y otros más, para poder analizar en detalle los datos obtenidos en esta investigación.

8.1 Calculo de la concentración de iones férricos para la síntesis de magnetita en grafeno

Para calcular la cantidad necesaria de iones férricos y ferrosas para sintetizar las nanopartículas de grafeno con magnetita en razones de $FeCl_3/TrGO = 2.5:1$ y $9.6:1$, se requieren los pesos moleculares de los precursores utilizados y obtener una aproximación de los pesos moleculares de Fe^{+2} y Fe^{+3} :

- $H_2O = 17.99 [g/mol]$.
- $Cl = 35.453 [g/mol]$.
- $FeCl_2 * 4H_2O = 198.83 [g/mol]$.
- $FeCl_3 * 6H_2O = 270.33 [g/mol]$.

A partir de estos datos, se genera una sumatoria para obtener los pesos moleculares de los iones férricos:

$Fe^{+2} + 2 * 35.453 + 4 * 17.99 = 198.83$	(8.1)
$Fe^{+2} = 55.964 [g/mol]$	(8.2)
$Fe^{+3} + 3 * 35.453 + 6 * 17.99 = 270.33$	(8.3)
$Fe^{+3} = 56.031 [g/mol]$	(8.4)

En cada reacción se utilizan 50 mg de grafeno, por lo que la cantidad de $FeCl_3$ necesario para cada razón es de 125 mg y 480 mg, para las razones de 2.5:1 y 9.6:1, respectivamente. Con estos valores y utilizando la ecuación (8.3), para obtener el porcentaje de $FeCl_3$ en las sales de $FeCl_3 * 6H_2O$, se obtiene la cantidad de mg total y luego se obtienen los mg de Fe^{+3} :

$FeCl_3 * 6H_2O = 125 [mg] * \frac{270.33}{(56.031 + 3 * 35.453)} = 208.0870127 [mg]$	(8.5)
$Fe^{+3} = 208.0870127 [mg] * \frac{56.031}{270.33} = 43.1299649 [mg]$	(8.6)

Repitiendo este proceso para 480 mg de $FeCl_3$, se obtiene una cantidad de 165.6190 [mg] de Fe^{+3} . Para la síntesis de magnetita, la razón entre los iones férricos Fe^{+3}/Fe^{+2} es 2/1, por lo que las cantidades requeridas de Fe^{+2} para las razones de 2.5:1 y 9.6:1 son 21.56498245 [mg] y 82.80953261 [mg], respectivamente. Con estos valores y la ecuación (8.1), se obtiene el valor total de $FeCl_2 * 4H_2O$ requerido para la razón 2.5:1:

$FeCl_2 * 4H_2O = 21.56498245 [mg] * \frac{198.83}{55.964} = 76.77975 [mg]$	(8.7)
---	-------

Para el caso de la razón 9.6:1, se obtiene un valor de 294.83426 [mg] de $FeCl_2 * 4H_2O$.

8.2 Cálculo de tamaño de cristal promedio, distancia interlaminar

8.2.1 Tamaño de cristal promedio

Para el cálculo del tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de Scherrer, la cual se escribe como:

$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$	(8.8)
--	-------

Donde:

- τ : Es el tamaño del dominio de una partícula, generalmente la zona cristalina, en escala nanométrica [nm].
- K : Es un adimensional, el cual indica el factor de forma de la partícula, tomando un valor de 0.9, pero puede variar según la forma del cristal.
- λ : Es la longitud de onda de los rayos X, siendo de 0.15406 [nm].
- β : Es la amplitud de la máxima intensidad media (FWHM), en unidades radianes.

Para calcular el tamaño de cristal de las nanopartículas expuestas en esta investigación, se debe calcular el tamaño de partícula media para cada peak expuestos en los ensayos de rayos x y calcular el promedio de ellas. Un ejemplo es la nanopartícula de $TrGO_{600}$.

La nanopartícula de $TrGO_{600}$ tiene dos peaks expuestos en 25.05 y 43.3. A partir de un análisis realizado en el programa OriginPro (Analysis>Signal Processing>Smooth), se obtienen las siguientes amplitudes de máxima intensidad media:

Tabla 20. Datos K , λ y β obtenidos a partir de los analisis de XRD de $TrGO_{600}$.

Peak	β	θ [radians]	K	λ [nm]
1	2.45435	25.04966	0.9	0.15406
2	2.81436	43.32235	0.9	0.15406

A partir de estos datos, y la ecuación (8.8), se obtienen los siguientes tamaños de partícula:

Tabla 21. Tamaños de partícula para cada dominio de $TrGO_{600}$

Peak	τ [nm]
1	3.31572722
2	3.03725115

Lo que da un tamaño de partícula promedio de 3.176 [nm] para la nanopartícula de $TrGO_{600}$.

8.2.2 Distancia interlaminar.

El cálculo de la distancia interlaminar entra las nanopartículas, se calcula de manera similar a la ecuación (8.8) con una pequeña diferencia:

$d = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)}$	(8.9)
---------------------------------------	-------

Donde:

- n : Orden de difracción, generalmente con un valor igual a 1.

Utilizando como ejemplo la nanopartícula de $TrGO_{600}$ para el calculo de la distancia interlaminar, se utilizan los datos de la tabla 16 para su cálculo, lo que se obtiene:

Tabla 22. Distancia interlaminar de cada dominio de $TrGO_{600}$.

Peak	d [nm]
1	0.355
2	0.208

A partir de los datos de la tabla 18, se calcula el promedio de la distancia interlaminar, obteniendo un valor de 0.28 [nm].