

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS**

**Preparación de Fibras Electrohiladas de Acetato de  
Celulosa Cubiertas con Sulfuro de Plomo con Posible  
Aplicación en Celdas Solares**

**TESIS PROFESIONAL PRÁCTICA**

**Que para obtener Título de**

**QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO**

**Presenta:**

**Claudia Georgina Ramírez Mendoza**

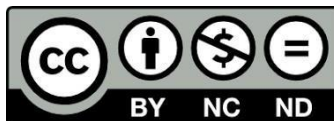
**Hermosillo, Sonora**

**Agosto de 2018**

# Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del Jurado Calificador designado para revisar el trabajo de Tesis de Claudia Georgina Ramírez Mendoza, lo han encontrado satisfactorio y recomiendan que sea aceptado como requisito parcial para obtener el título de licenciatura en Químico Biólogo Clínico

Al comité de Tesis:

---

Dra. Lorena Armenta Villegas  
Presidente

---

Dra. Alma Ruth García Haro  
Secretario

---

Dra. Francisca Ofelia Muñoz Osuna  
Vocal

---

Q.B. Olga Lidia Sotelo Valenzuela  
Suplente

## **DECLARATORIA**

En este trabajo de investigación se realizó bajo la dirección de la Dra. Lorena Armenta Villegas y asesoría académica de la Dra. Alma Ruth García Haro en el Laboratorio de Polímeros del Departamento de Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora.

## **DEDICATORIA**

A mi familia por todo el apoyo que me brindaron, en especial a mi madre.

## ÍNDICE

FORMA DE APROBACIÓN.....	2
DECLARATORIA.....	3
DEDICATORIA.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	6
RESUMEN.....	7
INTRODUCCIÓN.....	8
OBJETIVO GENERAL.....	10
Objetivos Específicos.....	10
ANTECEDENTES.....	11
Materiales Híbridos con Aplicación en Energías Alternativas.....	11
Semiconductores.....	12
Método SILAR.....	16
Acetato de Celulosa.....	19
Técnica de Electrohilado.....	20
Técnicas de Caracterización.....	22
Microscopía Electrónica de Barrido.....	22
Difracción de Rayos X.....	26
Espectroscopía UV-visible.....	26
Espectroscopía de Infrarrojo.....	29
METODOLOGÍA.....	32
Preparación de Fibras de Acetato de Celulosa.....	32
Recubrimiento de Fibras de Acetato de Celulosa con PbS por Método SILAR....	33
Caracterización.....	34
Microscopía Electrónica de Barrido.....	34
Difracción de Rayos X.....	35
Espectroscopía UV-Visible.....	35
Espectroscopía de Infrarrojo.....	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
CONCLUSIONES.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	45

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1	Esquema representativo del método SILAR.....	16
2	Diagrama esquemático de crecimiento del método SILAR.....	18
3	Esquema de electrohilado.....	21
4	Esquema del arreglo de MEB.....	25
5	Interacciones destructivas y de refuerzo entre rayos X y la estructura cristalina de un material.....	27
6	Esquema de un espectrofotómetro de doble haz UV-visible.....	29
7	Esquema del sistema SILAR para recubrimiento con PbS.....	33
8	Micrografía de MEB de las fibras electrohiladas de AC.....	36
9	Micrografías por MEB de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR durante A) 1 B) 3 C) 5 D) 10 E) 15 y F) 20 ciclos de depósito.....	38
10	Micrografía por MEB de mapeos elementales de PbS, Pb y S.....	39
11	Difractograma de rayos X de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR.....	40
12	Espectro UV-visible absorbancia vs longitud de onda de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR.....	41
13	Espectro UV-visible absorbancia vs energía de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR.....	42
14	Espectro FTIR de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR.....	43

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se prepararon fibras electrohiladas de acetato de celulosa (AC) y al caracterizarlas se observó que tienen una superficie lisa y miden de 800 nm a 1.5  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, se recubrieron con sulfuro de plomo (PbS) siguiendo el procedimiento del método de absorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR por sus siglas en inglés) variando el número de ciclos de uno al 20. Las fibras recubiertas obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB), en las imágenes se pudo observar que el recubrimiento de las fibras es homogéneo con estructuras de PbS de tamaño uniforme, desde las primeras capas es posible identificar la presencia de PbS, aunque las fibras recubiertas con 5 ciclos de método SILAR destacan del resto, ya que presenta las mejores características de homogeneidad en el recubrimiento evidenciadas con las imágenes de MEB. Con análisis de mapeo elemental se corroboró la formación de PbS y se confirmó la ubicación de Pb y S formando una sola especie PbS. El recubrimiento de 20 capas mostró mayor cristalinidad evidenciada por el análisis de difracción de rayos X (DRX). En recubrimientos de 16 o más capas se observó la presencia de cúmulos o grumos que pueden causar reducción de las propiedades. Al hacer el análisis de espectroscopia UV-Vis, se observó que los valores de banda prohibida están cerca de 1.314 eV lo que confirmó la viabilidad del uso de las fibras electrohiladas recubiertas con PbS en dispositivos fotovoltaicos, ya que se logra un control en el rango de banda prohibida con un aumento en la cantidad de material depositado, por lo que se espera permitan obtener mayor eficiencia debido a que puede concentrarse mayor contenido de PbS por unidad de área y lo anterior, aumenta la capacidad de confinamiento de energía.



## INTRODUCCIÓN

Debido a la problemática actual de altas emisiones de CO<sub>2</sub> generadas por el uso de combustibles fósiles, es importante buscar opciones que permitan obtener energía que no sea dependiente de este tipo de combustibles, como son las energías alternativas (Shaffer y col., 2009). La radiación solar puede utilizarse para generación de energía sin la desventaja de emisiones. Lo anterior, ha motivado el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos los cuales se han producido desde los años 60's. En la actualidad se está trabajando en la cuarta generación de dispositivos fotovoltaicos en la cual se destaca el uso de materiales híbridos de tipo orgánico-inorgánico incorporados en los arreglos de las celdas, lo anterior con el fin de favorecer la heterounión entre los componentes y así tener mayores eficiencias (Cai y col., 2013), (Imalka y col., 2013).

La combinación de materiales inorgánicos con orgánicos para obtener híbridos tiene la finalidad de lograr un efecto sinérgico, que permita desarrollar sistemas complejos de diferentes formas con control de los tamaños, la composición, la funcionalidad y morfología (Clément, 2011). El logro de estructuras híbridas implica estrategias sintéticas que ofrecen oportunidades para descubrir nuevos materiales que tienen aplicaciones en numerosos campos como el medio ambiente, la energía, la vivienda, la salud, la micro-óptica, automotriz, microelectrónica, etc. (Lui y col., 2011), (Ortuno-Lopez y col., 2003). Las aplicaciones de los materiales híbridos son muy variadas debido a la amplia gama de combinaciones y arreglos que pueden lograrse, a continuación se mencionan algunas destacadas como son recubrimientos inteligentes, membranas, energía fotovoltaica, biovectores terapéuticos, biosensores, catalizadores, textiles y piezas de automóviles (Obaid y col., 2012). Los materiales híbridos son altamente avanzados y complejos, materiales prometedores y definitivamente serán la respuesta futura a la solución de problemas en los sectores salud, ambiental e ingenierías (Guo, 2012), (Vorobiev y col., 2012), (Sanchez y col., 2011).

Existen varios métodos para la generación de materiales poliméricos con diferentes morfologías. Entre estos métodos, electrohilado es una técnica sencilla, versátil y eficaz para fabricar nanoestructuras, como nanocables, nanofibras, nanotubos y varios tipos de microesferas (Cortina y col., 2012), (Luong y col., 2013). La estructura y la morfología de los materiales poliméricos electrohilados, ya sean fibras o partículas, están determinados

por un efecto combinado de parámetros de la solución y las fuerzas electrostáticas (Nguyen y col., 2013) (Nyholm y col., 2011) (Teo y Ramakrishna, 2006). Los polímeros sintetizados a partir de un compuesto orgánico como el AC pueden ser procesados de diferentes maneras y así mismo utilizarse como materia prima para la fabricación de materiales híbridos, para ello se dispuso del método SILAR, donde se utilizan iones en solución para el depósito de capas inorgánicas utilizando como sustrato el polímero previamente sintetizado. La metodología cuenta con una gran cantidad de ventajas, es relativamente sencilla de realizar, gran variedad de sustratos se pueden recubrir por diferentes soluciones, bajo costo y se puede realizar con materiales simples de laboratorio, permite controlar el espesor de la capa a depositar, todo mediado por una interacción iónica de los componentes (Muhammad y col., 2015).

El PbS es un semiconductor de banda prohibida estrecha y tiene utilidad en sistemas fotovoltaicos ya que permite obtener energía proveniente de una fuente menor como es la radiación solar. Su efecto fotoconductor se ha utilizado en celdas fotoeléctricas y muchos otros sistemas electroconductores (Vorobiev y col., 2011), (Valenzuela-Jauregui y col., 2003).

En este trabajo se propone una metodología de síntesis de fibras electrohiladas de AC y posterior recubrimiento con PbS mediante el método SILAR. La síntesis de estructuras híbridas establece una opción viable para la obtención de materiales electroconductores. Durante la elaboración se utiliza el reactivo orgánico como base con lo cual se busca aumentar el área de contacto y así mejorar el rendimiento del semiconductor, esto con la finalidad de aumentar la cantidad del compuesto inorgánico por área de depósito. La formación de PbS sobre el AC muestra una gran sensibilidad, el método SILAR permitió formar el PbS de forma gradual y ordenada y se obtuvieron depósitos homogéneos con buena adhesión por lo que se espera mejorar la eficiencia de funcionamiento del semiconductor, ya que se sabe que en este tipo de depósito hay un mayor aprovechamiento en la formación del PbS. Los nuevos semiconductores híbridos representan una alternativa viable para satisfacer las necesidades de las personas, cuidar el medio ambiente y así garantizar la sustentabilidad de los recursos naturales para generaciones futuras.

## **OBJETIVO GENERAL**

Preparar y caracterizar fibras electrohiladas de AC recubiertas con PbS.

### **Objetivos Particulares**

- Preparar fibras de AC por electrohilado.
- Caracterizar las fibras electrohiladas de AC.
- Recubrir las fibras electrohiladas con PbS aplicando el método SILAR.
- Caracterizar las fibras recubiertas con PbS.

## ANTECEDENTES

### **Materiales Híbridos con Aplicación en Energías Alternativas**

Un suministro de energía adecuado y seguro es esencial para la vida cotidiana, lo que debe lograrse con mínimos efectos ambientales adversos. Hasta la fecha, se ha demostrado que las emisiones globales tienen un impacto severo en el clima y la economía global. Es bien sabido que la primera transición del sistema energético comenzó con la introducción del carbón que reemplazó las fuentes tradicionales de leña y animales de trabajo. Durante este período de transición, la proporción de carbón aumenta, es decir, del 20% a más del 60%. Esta fase de desarrollo se distinguió por la introducción de vapor, acero y ferrocarriles. La siguiente transición se caracterizó por la sustitución del carbón por petróleo y gas natural. Se destacó por la rápida expansión de la combustión interna, la electricidad, los productos petroquímicos y el automóvil. En la década de 1990, más del 80% de la energía mundial estaba abastecida por fuentes de hidrocarburos, es decir, carbón, petróleo y gas natural (Guo, 2012).

Las fuentes de carbono cero, como la energía hidroeléctrica y la energía nuclear, desempeñan un papel limitado hoy en día, mientras que las energías renovables tradicionales suplen el resto de las necesidades de energía, especialmente en los países en desarrollo. Sin embargo, la demanda de energía en todo el mundo continúa en aumento, a medida que la población mundial crece y las economías del mundo en desarrollo se expanden. De acuerdo con las políticas actuales, incluso si se logra el potencial para aumentar las fuentes de energía de bajo contenido de carbono, es evidente que las reservas restantes de combustibles fósiles jugarán un papel importante en satisfacer las necesidades energéticas del mundo para el futuro previsible, y deben encontrarse formas de reducir las emisiones.

Un número creciente de científicos e ingenieros está explorando y modificando las propiedades de los materiales en una escala atómica para crear materiales de diseño, lo que en última instancia podría aumentar la eficiencia de las fuentes de energía actuales o hacer que las nuevas fuentes de energía sean prácticas a escala comercial. En la nanoescala, algunos materiales tienen diferentes propiedades físicas (resistencia, conductividad, reflectividad, reactividad química, etc.) distintas al material en bulto. Muchos materiales a nanoescala pueden autoensamblarse espontáneamente en estructuras ordenadas. Los materiales nanoestructurados también tienen enormes áreas de superficie

por unidad de peso o volumen, por lo que se dispone de una área de superficie infinitamente más amplia para interacciones con otros materiales a su alrededor. Eso es útil porque muchas reacciones químicas y eléctricas importantes ocurren solo en las superficies y son sensibles a la forma y textura de una superficie, así como a su composición química.

En lo que al sector energético respecta, los ingenieros se han esforzado en generar energía a partir de energía solar térmica durante un siglo. Para aplicaciones comerciales, es absolutamente necesario reducir el costo de la alta eficiencia, que cumplirá los criterios de asequibilidad.

La proporción de radiación solar que llega a la superficie de la Tierra cada año es más de 10.000 veces el consumo de energía global anual actual. Mientras tanto, más energía solar golpea la tierra de la que el mundo usa anualmente, razón por la cual el sol es tan atractivo como una fuente de energía fundamental. Entonces, en la comunidad fotovoltaica (PV, por sus siglas en inglés), la conversión de fotones solares en electrones lo suficientemente económicos como para competir con los combustibles fósiles sigue siendo un desafío de investigación. La nanotecnología puede ayudar tanto a aumentar la eficiencia como a reducir los costos de aprovechar la energía solar.

El sol tiene una gran cantidad de energía en el infrarrojo que no se captura con las celdas solares existentes de unión única. El corazón de cualquier celda solar es la unión p-n, una capa semiconductor estrecha donde los fotones solares dan lugar a pares de electrón-agujero que fluyen como corriente; en ambos lados de la unión hay diferentes materiales semiconductores, uno dopado para ser de tipo n para recoger los electrones que fluyen en una dirección y el otro dopado para ser de tipo p para recoger los agujeros que fluyen en la dirección opuesta. Dependiendo de la elección de los semiconductores, la unión p-n puede absorber fotones solares en una longitud de onda específica. Las celdas solares de película fina con múltiples funciones acumulan varias uniones p-n en capas finas, de modo que una celda solar puede producir eficientemente electricidad a partir de un espectro de longitudes de onda, incluido el infrarrojo (Guo, 2012).

## **Semiconductores**

Los semiconductores se definen como aquellos materiales que se comportan como conductores, solo en determinadas condiciones. Los electrones dentro de un átomo, se pueden encontrar en 3 tipos de bandas diferentes:

1) Banda de conducción: es el intervalo energético donde están aquellos electrones que pueden moverse libremente. Están libres de la atracción del átomo.

2) La banda prohibida: representa la energía que adquiere un electrón de la banda de valencia para poder moverse libremente por el material y pasar a la banda de conducción.

3) Banda de valencia: intervalo energético donde están los electrones de la última órbita del átomo.

La amplitud de la banda prohibida (diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el límite más alto de la banda de valencia) y la disponibilidad relativa de electrones es lo que determina si un sólido es conductor, semiconductor o aislante. Un semiconductor, tiene una banda prohibida generalmente de 0.3 a 3 eV con una densidad de electrones en la banda de conducción comúnmente menor de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , a su vez en un conductor no hay banda prohibida y la densidad de electrones es aproximadamente de  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ , mientras que los aislantes tienen una banda prohibida muy amplia, generalmente mayor a 3 eV y no tienen electrones en la banda de conducción ni huecos en la banda de valencia (Considine y Considine, 2013).

Los semiconductores tienen una dificultad intermedia para pasar los electrones de la banda de valencia a la de conducción. En la mayoría de los casos es necesario suministrarles energía en forma de calor para que puedan alcanzar la banda de conducción es decir, convertirlos en materiales conductores. Un semiconductor se caracteriza por tener una banda prohibida, entre la de conducción y la de valencia, pero no muy ancha. Los semiconductores extrínsecos del tipo n están formados por átomos de material semiconductor, Silicio o Germanio, al que se le añade impurezas con átomos de otro material con 5 electrones de valencia. Como los átomos del material semiconductor tienen 4 electrones de valencia y los átomos de la impurezas 5, se pueden formar 4 enlaces covalentes y por cada átomo de impureza quedará libre un electrón. Este electrón libre será el portador de electricidad. En los semiconductores del tipo n los electrones son los portadores de electricidad. Portadores mayoritarios = electrones. Los semiconductores extrínsecos del tipo p son material semiconductor a los que se les añaden átomos de impurezas con 3 electrones de valencia. En este caso cada átomo del material semiconductor solo podrá formar 3 enlaces con los átomos de impurezas. Los átomos semiconductores tienen un hueco esperando a que llegue un electrón para formar el enlace que le faltará. En este tipo de semiconductores los huecos serán los portadores para la

conducción. Portadores mayoritarios = huecos. Resumiendo en la zona n tenemos electrones libres y en la zona p tenemos huecos en espera de ser rellenados por electrones (Considine y Considine, 2005). Dada su capacidad de absorber luz en la región visible del espectro los semiconductores pueden ser útiles como componentes en las celdas solares ya que tienen capacidad de transferir electrones a materiales de banda prohibida mayor, entre los más utilizados se encuentran CdS, CdSe, CdTe, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS<sub>2</sub> (Mohammad y Masoud, 2015), (Padalkar y col., 2011).

El PbS, perteneciente al grupo IV-VI es un semiconductor binario que tiene una banda prohibida de 0.37-0.4 eV a temperatura ambiente, se utiliza en diversas áreas y dependiendo de sus características estructurales puede tener aplicación desde detectores de infrarrojo, fotorresistencias, transistores de películas delgadas y celdas solares (Tavakkol y col., 2014), (Rajathi y col., 2017), (Morales-Fernández y col., 2010). El PbS se combina con compuestos de tipo II-VI de cadmio o zinc para ajustar su banda prohibida y que sea útil en aplicaciones optoelectrónicas, en aplicaciones fotovoltaicas es muy común encontrarlo junto a CdS (Rajati y col., 2017), (Jean y col., 2013).

Preetha y Remadevi en 2012, realizaron una evaluación del uso de los precursores PbCl<sub>2</sub>, PbNO<sub>3</sub>, PbSO<sub>4</sub> y Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O utilizados como fuente de iones Pb<sup>2+</sup> y el efecto de pH en el medio sobre las características de las estructuras obtenidas; sus resultados mostraron depósitos con una banda prohibida entre 1.82 eV- 2.28 eV y al emplear Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O es posible obtener los depósitos con ancho de banda más pequeño.

Dada la importancia de tener un control en la homogeneidad de los depósitos y la uniformidad de las estructuras obtenidas, Tavakkol y col. en 2014, realizaron un estudio para evaluar el efecto del uso de trietanolamina (TEA) como agente complejante en las características de los depósitos de PbS y encontraron que en el sistema de depósito que no se utilizó la TEA, se obtuvieron espesores entre 300-1000 nm; mientras que al utilizar TEA los espesores se encontraron en un rango entre 40-120 nm, por lo que concluyeron que las películas obtenidas sin TEA tienen posibilidad de aplicación en detectores de infrarrojo mientras que las más finas pueden utilizarse como recubrimientos en dispositivos solares (Wu y col., 2012).

La fuente de iones sulfuro también es de importancia para tener resultados óptimos, Minghong y col. en 2018 destacaron el uso de la tioacetamida como proveedora de iones S<sup>2-</sup> ya que se hidroliza en solución acuosa y libera HS<sup>-</sup> de forma lenta para formar iones S<sup>2-</sup>

otra ventaja es que no forma precipitados con el plomo o algún complejo estable y además debido a que con los átomos de nitrógeno y azufre presentan enlaces covalentes no se oxidarán fácilmente.

Los precursores para formular el PbS pueden combinarse de formas variadas con el fin de tener uso en distintas aplicaciones, lo mismo sucede con el método de depósito, en el transcurso de los años el PbS se ha depositado en formas muy diversas dentro de las que destacan las técnicas que permiten lograr depósitos de buena calidad de forma sencilla y a bajo costo (Yanmei y col., 2014), (Byung-man y col., 2015), (Akhtar y col., 2010), (Balaz y col., 2009).

La deposición de baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) es un método económico y de bajo consumo de energía comúnmente utilizado para la preparación de películas semiconductoras para sensores, fotodetectores y celdas solares (Carrillo-Castillo y col., 2013). Era uno de los métodos tradicionales para obtener semiconductores de calcogenuros. Sin embargo, la deposición a gran escala del método CBD de películas plantea considerables preocupaciones medioambientales debido a la utilización de amoníaco altamente volátil y tóxico (Jang y col., 2010). Por otro lado, la volatilidad del amoníaco modifica el pH de la solución de reacción durante el método de deposición, provocando irreproducibilidad de las propiedades en la película delgada para el material obtenido en diferentes lotes (Preetha y Remadevi, 2013). Se sabe que PbS es muy prometedor para las aplicaciones de celdas solares, confirmado por el reciente descubrimiento de la generación de excitones múltiples en sus nanocristales (Vorobiev y col., 2012) pero tiene una desventaja, ya que todos los precursores se agregan a un mismo contenedor y da formación de PbS en bulto o de forma libre.

Si bien el método de CBD ha sido ampliamente utilizado, otro método de fácil ejecución y que permite obtener un crecimiento ordenado y más limpio de los depósitos de PbS es el método SILAR (Preetha y col., 2012), dentro de los resultados a destacar está que permite controlar los depósitos de forma fina, a diferencia del método CBD en esta técnica la formación del PbS se da en forma gradual lo que permite que en la estructura resultante se pueda controlar la homogeneidad; además, de tener uniformidad en la distribución del tamaño de partícula (Kanniainen y col., 2000), (Muhammad y col., 2015), (Seghaier y col., 2006).



## Método SILAR

El método SILAR se basa principalmente en la adsorción y reacción de los iones de las soluciones y el enjuague entre cada inmersión con agua desionizada para evitar la precipitación homogénea en la solución. La recolección de una sustancia en la superficie de otra sustancia se conoce como adsorción, que es el componente fundamental del método SILAR. El término adsorción se puede definir como la capa interfacial entre dos fases de un sistema. La adsorción puede esperarse cuando dos fases heterogéneas entran en contacto entre sí. Por lo tanto hay tres posibles sistemas de adsorción, gas sólido, líquido sólido y gas líquido .

En el método SILAR, se da la adsorción en el sistema líquido-sólido. La adsorción es un proceso exotérmico y es un fenómeno de superficie entre los iones y la superficie del sustrato, es posible debido a la fuerza de atracción entre ambos. Estas fuerzas pueden ser fuerzas de cohesión, fuerzas de Van der Waals o fuerzas químicas atractivas. Los átomos o moléculas de la superficie del sustrato no están rodeados por átomos o moléculas de su tipo en todos los lados, por lo tanto, poseen fuerza desequilibrada o residual y retienen las partículas del sustrato de tal forma que los átomos pueden quedar retenidos en la superficie del sustrato. En la Figura 1 se muestra un esquema representativo del método de SILAR (Phatan y Lokhande, 2004), (Lokhande, 2004).

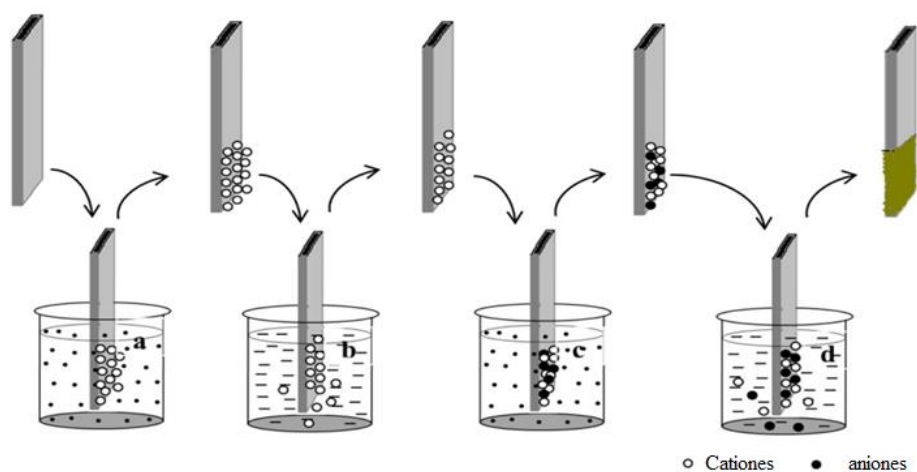
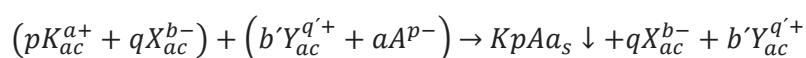


Figura 1. Esquema representativo del método SILAR (a) precursor catiónico y (c) precursor aniónico, (b) y (d) agua desionizada (Phatan y Lokhande, 2004).

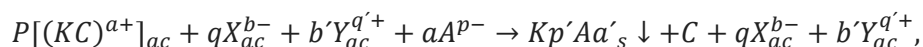
Los factores como la temperatura de la solución, la presión, la naturaleza del sustrato, la concentración de la solución, el área del sustrato, etc., afectan el proceso de adsorción. La reacción en pre-adsorción (cationes) y nuevamente adsorción (aniones) forma las películas delgadas del material deseado.

El método de SILAR se basa en la reacción secuencial en la superficie del sustrato. El enjuague sigue a cada reacción, lo que permite la reacción heterogénea entre la fase sólida y los iones solvatados en la solución. El método SILAR está destinado a desarrollar películas delgadas de compuestos iónicos o covalentes iónicos insolubles en agua del tipo KpAa mediante reacción química heterogénea en la interfaz de solución sólida entre cationes adsorbidos,  $pK^{a+}$  y anión,  $aA^{p-}$ , después de la reacción.



$$ap = bq = b'q',$$

donde K representa el catión ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^+$ , etc.), p representa el número de cationes, a representa el valor numérico de la carga en el catión, X es un ion en precursores catiónicos que tienen carga negativa ( $X = SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  etc. ), q representa el número de X en los precursores catiónicos y b el valor numérico de las cargas en X, b' el número de Y en las soluciones aniónicas, q' el valor numérico de la carga en Y, Y el ion que está unido a ion calcógeno, A representa el anión (O, S, Se y Te), a' el número de aniones. A es el ion calcógeno. En presencia de agente complejante, la reacción anterior se puede escribir como



donde C es un agente complejante. La Figura 2 representa la base de crecimiento del método SILAR. Consiste en al menos cuatro pasos diferentes: adsorción, enjuague (I), reacción y enjuague (II).

Adsorción: en este primer paso del método SILAR, los cationes presentes en la solución del precursor se adsorben en la superficie del sustrato y forman la doble capa eléctrica de Helmholtz. Esta capa se compone de dos capas: la capa interna (con carga positiva) y la externa (con carga negativa). La capa positiva consiste en los cationes y los negativos forman los contraiones de los cationes.

Enjuague (I): en este paso, el exceso de iones adsorbidos,  $pK^{a+}$  y  $aA^{p-}$ , se enjuagan lejos de la capa de difusión. Esto da como resultado una doble capa eléctrica saturada.

Reacción: en esta etapa de reacción, los aniones de la solución precursora aniónica se introducen en el sistema. Debido a la baja estabilidad del material,  $KpAa$ , se forma una sustancia sólida en la interfaz. Este proceso implica la reacción de especies de superficie  $pK^{a+}$  con el precursor aniónico,  $aA^{p-}$ .

Enjuague (II): en la última etapa de un ciclo SILAR, las especies en exceso y sin reaccionar  $aA^{p-}$ , X, Y y el subproducto de reacción de la capa de difusión se eliminan.

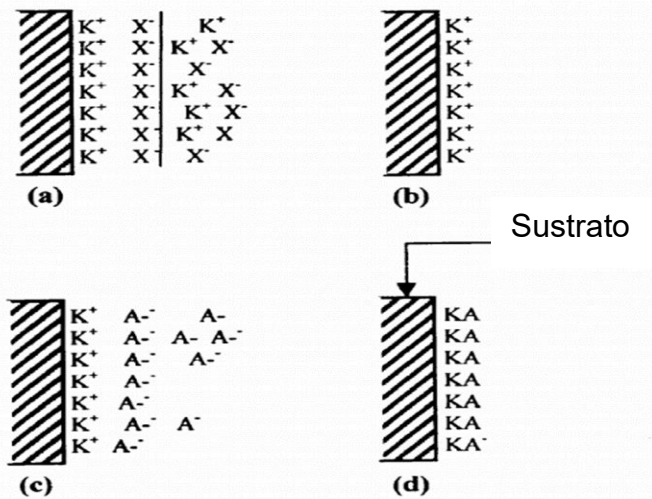


Figura 2. Diagrama esquemático de crecimiento del método SILAR (Phatan y Lokhande, 2004).

Al repetir estos ciclos, se puede cultivar una capa delgada de material,  $KpAa$ . Siguiendo los pasos mencionados anteriormente, el aumento máximo del espesor de la película por ciclo de reacción es teóricamente una monocapa. Esto da como resultado una capa sólida del compuesto  $KpAa$ . Dividiendo el espesor de la película total medido por el número de ciclos de reacción, se puede determinar la tasa de crecimiento. Esto le da un valor numérico a la tasa de crecimiento bajo las condiciones dadas. Si la tasa de crecimiento medida excede la constante reticular del material, podría haber tenido lugar una precipitación homogénea en la solución. En la práctica, sin embargo, el aumento de grosor es típicamente menor o mayor que una monocapa. Por lo tanto, el método implica una inmersión alternativa del sustrato en una solución que contiene una sal soluble del catión del compuesto que se va a cultivar. El sustrato que soporta la película en crecimiento se

enjuaga en agua desionizada altamente purificada después de cada inmersión. Los hechos que afectan los fenómenos de crecimiento son la calidad de las soluciones precursoras, sus valores de pH, las concentraciones, los contraiones, el enjuague individual y los tiempos de inmersión. Además, se ha demostrado que el agente complejante y el pre-tratamiento del sustrato afectan el crecimiento del método SILAR (Phatan y Lokhande, 2004).

### **Acetato de Celulosa**

El AC es el derivado de éster de celulosa más común y ampliamente utilizado, ha mostrado gran ventaja en su aplicación como material biomédico debido a sus características adecuadas, como buena estabilidad térmica, resistencia química, biocompatibilidad, biodegradabilidad, no tóxico, etc. (Atila y col., 2015), (Benosmane y col., 2010). Recientemente, las membranas nanofibras electrohiladas de AC han mostrado un gran potencial debido a su similitud estructural con la matriz extracelular, gran relación de área superficial respecto al volumen, alta porosidad e interconectividad y funcionalidad superficial (Hu y col., 2014), (Jia y col., 2013), (Taepaiboon y col., 2007).

Con una mayor conciencia de los problemas ambientales y la disminución de los recursos petroleros, la producción de "materiales verdes" derivados de los recursos naturales es de gran atención tanto en el campo académico como en el industrial (Oskman y col., 2006), (Tian y col., 2011).

Los bionanocompuestos son materiales en los que la matriz polimérica y los rellenos se derivan de recursos biodegradables con al menos una dimensión de los rellenos a escala nanométrica (Alexandre y Dubois, 2000), (Goffin y col., 2011), (John y col., 2011). La celulosa es uno de los biopolímeros más abundantes y renovables, además tiene gran potencial en la sustitución de algunos de los plásticos tradicionales derivados del petróleo.

El AC, como uno de los derivados de celulosa más importantes, es un tipo de plástico termoplástico transparente de alta calidad que se ha utilizado en campos como el embalaje, el textil, la construcción y la industria plástica (Rodrigues y col., 2008). Como la mayoría de los otros biopolímeros, mejorar sus propiedades mecánicas es un tema ineludible en sus aplicaciones (Castillo-Ortega y col., 2011a; Castillo-Ortega, 2010b). Una forma de mejorar las propiedades de los biopolímeros es producir nanocompuestos basados en biopolímeros (Gopiraman y col., 2013). Los nanorrefuerzos pueden mejorar la

rigidez, la resistencia, la tenacidad, la estabilidad térmica y las propiedades de barrera de la matriz de un polímero puro (Alexandre y Dubois, 2000), (Zhang y Hsieh, 2008).

### **Técnica de Electrohilado**

El proceso de electrohilado permite obtener fibras por medio de estiramiento coaxial de una solución viscoelástica, estas fibras poseen diámetros que van de las submicras a los nanómetros. Por su tamaño las fibras poseen características únicas entre las que se encuentran: un área superficial muy grande en relación al volumen, flexibilidad en la superficie, alta porosidad, poros interconectados y un rendimiento mecánico superior comparado con otras formas ya conocidas del material. Estas características hacen que las nanofibras sean candidatas óptimas para una variedad de aplicaciones en ingeniería de tejidos, textiles, elementos para cubrir heridas, medios de filtración, membranas especiales y diversas aplicaciones médicas tales como reemplazo de huesos, implantes dentales, sistemas de liberación de fármacos, injertos vasculares, vasos sanguíneos artificiales entre otros (Duquez Sánchez , 2013), (Hu y col., 2014).

El método de electrohilado se utiliza cada vez más para producir fibras ultra finas de una amplia gama de materiales poliméricos, el esquema general del sistema de electrohilado se muestra en la Figura 3. Esta técnica electrostática no mecánica implica el uso de un campo electrostático de alta tensión para cargar la superficie de una gota de una solución de polímero y así inducir la expulsión de un chorro de líquido a través de una hilera. En un proceso típico, se aplica un potencial eléctrico entre una gota de una solución polimérica contenida en el extremo de un tubo capilar y un blanco conectado a tierra. Cuando el campo eléctrico aplicado supera la tensión superficial de la gota, se expulsa un chorro cargado de solución polimérica. El chorro único formado inicialmente se divide en múltiples filamentos por repulsión de carga radial, lo que da lugar a la formación de fibras ultra finas solidificadas sobre el blanco (Ramakrishna y col., 2006).

Un rasgo característico del proceso de electrohilado es la formación extremadamente rápida de la estructura de fibras, que está en una escala de milisegundos. Otras características notables son una enorme velocidad de elongación del material del orden de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , y una reducción del área de la sección transversal del orden de  $10^5$  a  $10^6$ , que se ha demostrado que afectan a la orientación de los elementos estructurales

dentro de la fibra. Las nanofibras de polímero tienen un diámetro que oscila entre un orden de unos pocos nanómetros a varios micrómetros y son notables por su gran área superficial por unidad de masa, por su pequeño tamaño de poro y por su alta porosidad y un bajo peso base.

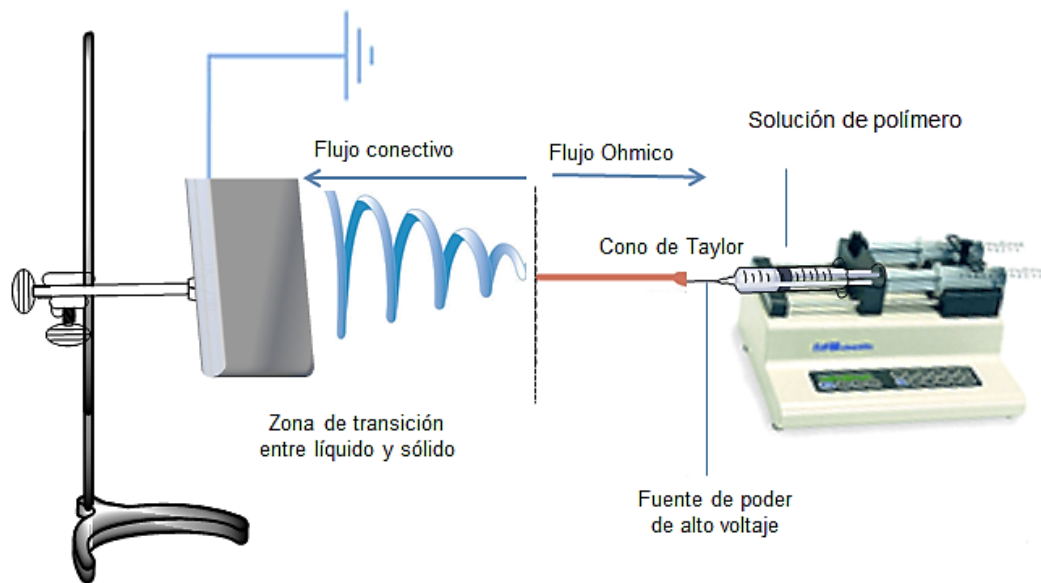


Figura 3. Esquema de electrohilado (Gatford J, 2008).

Las nanofibras óptimas pueden prepararse controlando los parámetros del proceso de electrohilado, incluyendo la resistencia del campo eléctrico aplicado, la distancia de deposición y las propiedades de la solución polimérica. Además, este procedimiento es altamente versátil y permite el procesamiento no sólo de muchos polímeros diferentes en las nanofibras poliméricas, sino también el co-procesamiento de mezclas de polímeros, mezclas de polímeros y materiales no volátiles de bajo peso molecular, simplemente usando soluciones ternarias de componentes en el electrohilado para formar una combinación de funcionalidades de nanofibras. Los polímeros conductores eléctricos han atraído mucho interés en los últimos 20 años porque muestran simultáneamente las propiedades físicas y químicas de los polímeros orgánicos y las características eléctricas

de los metales. Además, la fabricación de nanofibras hechas de polímeros electrónicos conductores se ha demostrado recientemente en el diseño y construcción de dispositivos nanoelectrónicos (Duquez Sánchez , 2013).

## **Técnicas de Caracterización**

### **Microscopia Electrónica de Barrido**

La MEB proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un delgadísimo haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que traducen las señales que de ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen en un monitor. Para realizar estas funciones los microscopios electrónicos de barrido cuentan con las siguientes partes: a) óptica electrónica, b) cámara del espécimen, c) circuitos de alimentación de la óptica electrónica, de generación de alto voltaje y de producción de barrido, d) detectores, e) dispositivos para observación y registro de las imágenes.

La óptica electrónica está formada por un cañón electrónico, por los dispositivos de barrido y por lentes electromagnéticas condensadoras que generalmente son tres. El cañón cumple con las mismas funciones que el microscopio electrónico de transmisión: es generador y acelerador de electrones, así como también lente convergente que enfoca el haz formando una pequeña imagen de la región emisora. En la mayoría de los MEB actuales el cátodo está formado por un filamento de tungsteno caliente que emite electrones por efecto termoiónico. Un electrodo regulador en forma de cilindro hueco (cilindro de control o cilindro de Wehnelt) y un ánodo complementan el cañón. El cátodo de emisión de campo está formado por un cilindro metálico al que se le hace una punta cuyo diámetro sea menor de 1  $\mu\text{m}$ , generalmente 0.1  $\mu\text{m}$ . Esta punta se somete a un campo eléctrico muy intenso y en muy alto vacío se desprenden los electrones a temperatura ambiente. Aunque la punta tenga un diámetro de 100 nm, la fuente aparente de electrones tiene menos de 10 nm.

La resolución de estos instrumentos es mayor cuanto menor sea el diámetro de la región iluminada en la muestra en un instante dado, de forma que, si el cátodo produce electrones en una zona muy reducida, se podrá lograr una iluminación más pequeña sobre

la muestra y una mayor resolución. Además del filamento de tungsteno y el cátodo de emisión de campo, existe el cátodo delgado de hexaboruro de lantano, que funciona por emisión termiónica y produce resultados algo mejores que el de tungsteno. En los MEB el cañón funciona generalmente a voltajes de aceleración hasta de 30 kV.

Las lentes electromagnéticas, llamadas condensadoras, producen imágenes reales y de menor tamaño de la primera imagen de la fuente de emisión. Estas lentes condensadoras son generalmente tres, aunque en el caso de los MEB su propósito fundamental es iluminar una región redonda y lo más pequeña posible del espécimen.

La cámara del espécimen es muy amplia para dar cabida a objetos de varios centímetros o decímetros de diámetro y está situada en la parte inferior de la columna de la óptica electrónica. La cámara del objeto cuenta con un soporte para la muestra y aloja los detectores de electrones o de radiaciones emitidas por la muestra. Como el MEB explora únicamente la superficie superior del objeto, el soporte de la muestra no tiene que permitir el paso de electrones y está formado por una plataforma metálica móvil. Los movimientos de esta platina deben permitir exponer al haz, que incide verticalmente, todas las posibles anfractuosidades de las superficies de objetos con las más diversas formas. Por ello, la platina no sólo se mueve como la de los microscopios de luz en dos ejes perpendiculares al haz, sino que además las platinas de los MEB giran, se inclinan en todas direcciones, suben y bajan acercándose o alejándose del lente objetivo. La platina de soporte del objeto está siempre en conexión directa o a través de una resistencia, con la masa metálica del aparato que está conectada a tierra.

En los circuitos de alimentación el generador de barrido permite que el rastreo de la superficie del objeto y el barrido del monitor de observación sean sincrónicos. La sincronía de los dos barridos hace que cada "punto" del "renglón" que traza el haz electrónico sobre el objeto se corresponda con un "punto" del "renglón" que se dibuja al mismo tiempo sobre el monitor de observación y el monitor de fotografía. Dicha sincronía da lugar también a que cada renglón sobre el objeto corresponda a un renglón del monitor y de esta forma la imagen del monitor corresponda "punto" a "punto" con las características del objeto. Esta correspondencia se ajusta a la definición de imagen y objeto en óptica. Dicho de otra manera, debido a la sincronía podemos tener una imagen del objeto en los monitores. Se utiliza comillas en la palabra punto debido a que en realidad no son infinitamente pequeños, sino áreas muy pequeñas, pero de diferente tamaño en el objeto y en el monitor, dependiendo del aumento.



Las líneas horizontales (renglones) del monitor tienen una longitud fija (el ancho de la pantalla) mientras que la longitud de los barridos sobre el objeto es mayor a bajos aumentos y más corta a grandes aumentos.

De esta manera, la relación de la longitud de los barridos nos dará el aumento lineal de la imagen:

$$Aumento = \frac{\text{Longitud de barrido del monitor}}{\text{longitud de barrido sobre el objeto}}$$

Los detectores más empleados en el estudio de muestras biológicas son: a) los de electrones secundarios emitidos por la muestra, b) los de electrones del haz retrodispersados por la muestra, c) los de rayos x emitidos por la muestra, d) los de electrones transmitidos por la cara del espécimen contraria a la irradiada por el haz (barrido-transmisión), y e) los de catodoluminiscencia (Figura 4).

La imagen se observa en un monitor de tipo televisión cuyo barrido está sincronizado con el rastreo del haz sobre la muestra. Cuando el aumento es elevado se puede reducir la velocidad del rastreo para aumentar la señal proveniente de cada punto y mejorar la relación señal/ruido. En estas condiciones la imagen del monitor se hace menos visible porque cuando el barrido llega a la parte inferior de la pantalla la parte superior de la imagen se ha desvanecido. Por eso en una época se emplearon pantallas en las que la fluorescencia se mantiene mucho tiempo, llamadas pantallas de larga persistencia. Estas pantallas tienen el inconveniente de que al enfocar los cambios de nitidez producidos por variaciones relativamente rápidas del control de enfoque no se aprecian con claridad; también, cuando se mueve el espécimen, se pierde la nitidez porque se superpone parte de la imagen anterior con la nueva. Muchos de estos inconvenientes se han solucionado agregando a los MEB microcircuitos que permiten digitalizar las imágenes y promediar varios barridos

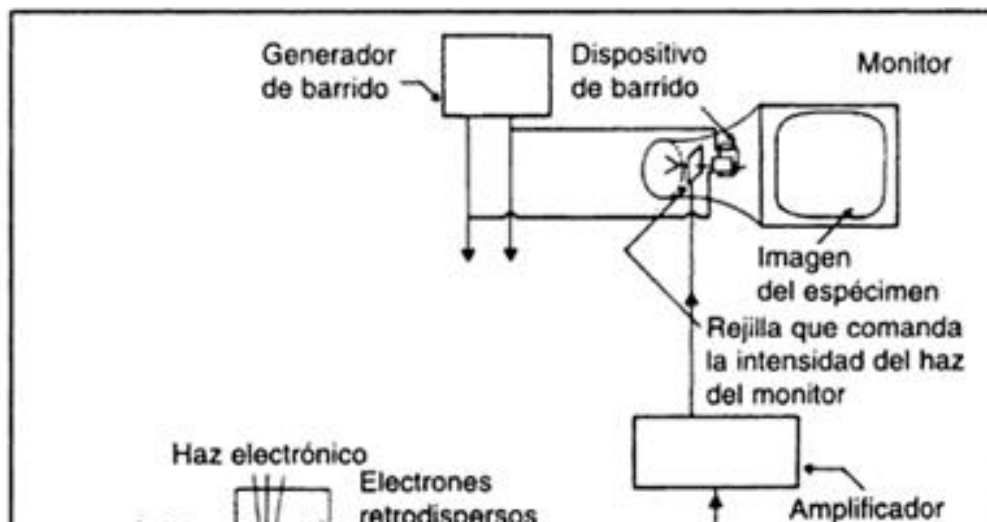


Figura 4. Esquema del arreglo de microscopio electrónico de barrido (Vázquez Nin y Echeverría, 2000).

rápidos para mejorar la relación señal/ruido, ya que este último se va cancelando con los promedios, mientras que los detalles propios del objeto se refuerzan. En estas circunstancias se puede emplear pantallas de una persistencia no tan larga, lo que facilita el enfoque y el seguimiento del objeto durante los desplazamientos. Estas imágenes promedio, que se guardan transitoriamente en bancos de memoria constituidos por circuitos electrónicos, se pueden también almacenar en disco para ser estudiadas y/o fotografiadas en un monitor especial diseñado para este fin.

Es frecuente que en los MEB modernos se incluya un procesador digital de imágenes con el que se puedan calcular diversos parámetros y editar imágenes modificando el contraste, eliminando regiones inútiles, adjudicando colores convencionales a las zonas que tienen diversas intensidades de grises, de manera que sean más fáciles de individualizar visualmente (Vázquez Nin y Echeverría, 2000).

## Difracción de Rayos X

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando DRX. Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción.

Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg,

$$\text{Sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}},$$

donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y de  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz (Figura 5) (Askeland, 1998).

## Espectroscopia UV-Visible

Las moléculas absorben radiación electromagnética a una frecuencia característica dependiendo de su estructura. Durante este proceso se transfiere energía a la molécula y provoca disminución en la intensidad de radiación electromagnética incidente. De tal forma que la absorción de radiación atenúa la intensidad del rayo incidente de acuerdo con la Ley de absorción que se menciona a continuación.

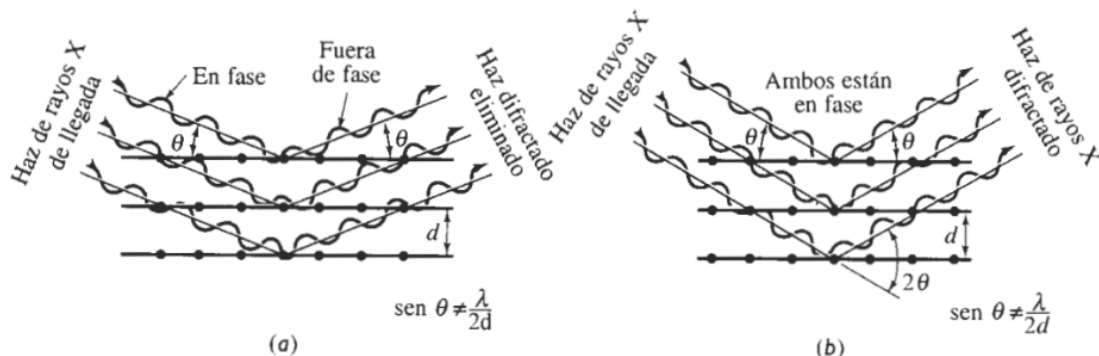


Figura 5. Interacciones destructivas y de refuerzo entre rayos X y la estructura cristalina de un material (Askeland, 1998).

Los fundamentos teóricos de los métodos espectrofotométricos de absorción están dados por la Ley de Beer:

$$A = \epsilon bC$$

Donde A es la absorbancia,  $\epsilon$  es el coeficiente de absortividad molar ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), b es la longitud del paso de luz (cm) y C la concentración de la muestra.

Esta ley da información cuantitativa de la dependencia entre la atenuación de la radiación respecto a parámetros como la concentración de moléculas absorbentes y la distancia recorrida por el haz de luz. Al darse la excitación del analito, cuando absorbe la radiación electromagnética se observa disminución en la intensidad de dicha radiación. La radiación incidente se identifica como  $P_0$  y la radiación transmitida como P y ambas están relacionadas con la transmitancia T del analito,

$$T = \frac{P}{P_0}$$

La transmitancia es la fracción de radiación incidente que transmite la muestra y se expresa como porcentaje de transmitancia. La absorbancia de una muestra está relacionada con la transmitancia en forma logarítmica.

$$A = -\log P$$

Cuando la absorbancia de un analito aumenta se refleja en una reducción en la transmitancia. En un espectro, una banda de absorción se caracteriza por su posición y su intensidad. Por consiguiente, los espectros registrados son generalmente una gráfica de absorbancia vs longitud de onda. Al realizar excitación de moléculas con radiación UV y visible se promueve la transferencia de un electrón desde un nivel bajo de energía molecular hasta un nivel de mayor energía, este proceso se conoce como transición. Para que la

transición ocurra la energía del fotón  $h\nu$  debe ser igual a la diferencia de energía entre los dos niveles.

$$E = h\nu$$

Donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la luz, de modo que la ecuación de energía puede reescribirse en términos de la longitud de onda como:

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  la longitud de onda, así que considerando que  $h$  y  $c$  son constantes, el valor de la energía a determinada longitud de onda depende del inverso de  $\lambda$ . Si la transición se da por un electrón es conocida como transición electrónica (Skoog y West, 1998).

El espectrómetro UV-visible utiliza un monocromador o un policromador en combinación con un transductor para convertir las intensidades de radiación en señales eléctricas. Los espectrofotómetros son espectrómetros que permiten medir la relación entre la energía radiante de dos rayos, lo cual es necesario para medir la absorbancia.

Los espectrofotómetros tienen la notable ventaja de que la longitud de onda se puede modificar continuamente, por lo que es posible registrar espectros de absorción. Se pueden conseguir en versiones para haz sencillo o doble (Skoog y col., 2005).

Los instrumentos de doble haz se caracterizan porque la radiación se dispersa en una red cóncava que enfoca al haz sobre un espejo de sectores rotatorio, tal que la radiación tiene contacto de forma simultánea con la muestra y la referencia. Dicho arreglo contribuye a la característica principal de este tipo de instrumentos que es una excelente exactitud fotométrica 0.5 por 100 de  $T$  y reproducibilidad del 0.2 por 100 de  $A$ . En la Figura 6 se muestra el esquema del arreglo del espectrómetro de doble haz (Skoog y West, 1998).

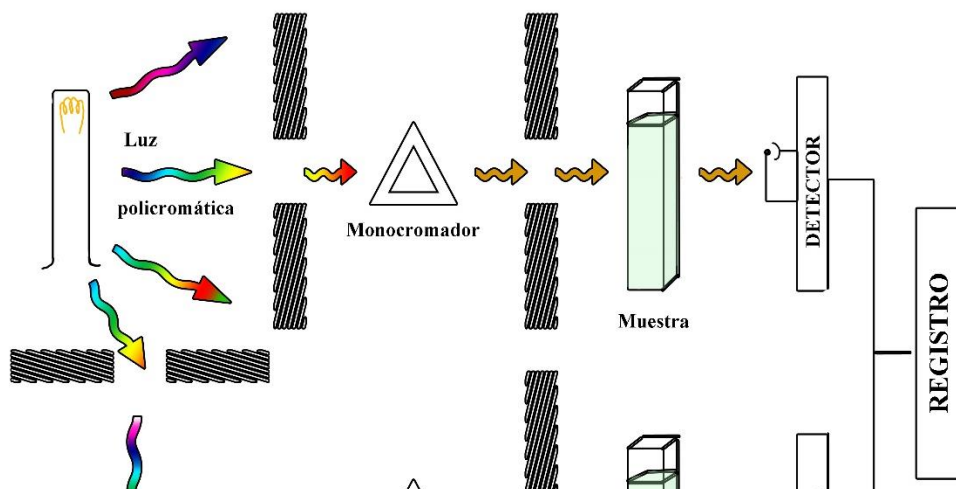


Figura 6. Esquema de un espectrofotómetro de doble haz UV-visible (Breto, 2011).

### **Espectroscopia de Infrarrojo**

La espectrofotometría infrarroja es una herramienta poderosa para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos puros porque, con excepción de unas cuantas moléculas homonucleares como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>, las especies moleculares absorben radiación infrarroja. Además, cada especie molecular tiene un espectro de absorción infrarroja característico, con la excepción de las moléculas quirales en estado cristalino. Así, existe una correspondencia exacta entre el espectro de un compuesto de estructura conocida y el espectro de un analito al cual se identifica con claridad (Skoog y col., 2005).

La energía de la radiación infrarroja excita las transiciones vibracionales y rotacionales, pero no es suficiente para excitar las transiciones electrónicas. Los espectros de infrarrojo exhiben bandas de absorción estrechas y poco espaciadas, que resultan de transiciones entre los distintos niveles cuánticos vibracionales. Las variaciones en los niveles rotacionales también podrían dar lugar a una sucesión de picos para cada estado vibracional, pero con las muestras líquidas o sólidas es común que la rotación se obstaculice y se limite, además de que pasan desapercibidos los efectos de estas pequeñas diferencias de energía. Así, un espectro de infrarrojo característico de un líquido, consta de una sucesión de bandas vibratorias. El número de formas en que puede vibrar una molécula se relaciona con su número de átomos y, por consiguiente, de enlaces. Incluso, en el caso de una molécula sencilla, el número de posibles vibraciones es grande. La absorción

infrarroja ocurre no sólo en moléculas orgánicas, sino también en complejos metálicos de enlaces covalentes, que por lo general están activos en la región de infrarrojo de longitud de onda más grande. Los estudios espectrofotométricos infrarrojos han aportado mucha información útil sobre iones metálicos complejos.

En los laboratorios modernos existen tres tipos de instrumentos de infrarrojo: espectrómetros de dispersión (o espectrofotómetros), espectrómetros de transformada de Fourier (FTIR) y fotómetros de filtro. Los dos primeros se utilizan para obtener espectros completos en identificaciones cualitativas, mientras que los fotómetros de filtro están diseñados para tareas cuantitativas. Los instrumentos de filtro de transformadas de Fourier son no dispersivos, en el sentido de que no utilizan una rejilla o prisma para dispersar la radiación en sus longitudes de onda. En esta investigación se utilizó el instrumento FTIR.

Estos espectrómetros de infrarrojo ofrecen ventajas de sensibilidad inusualmente alta, resolución y rapidez de adquisición de datos (los datos de un espectro completo se obtienen incluso en menos de 1 s). Los primeros FTIR eran instrumentos grandes, complejos y controlados mediante computadores para laboratorio muy costosos. A medida que evolucionó la instrumentación se redujo el precio de los computadores, al mismo tiempo que su potencia, rapidez y facilidad de uso mejoraron en varios órdenes de magnitud, los espectrómetros FTIR llegaron a ser de uso común en muchos laboratorios.

Los instrumentos FTIR no contienen elementos de dispersión y permiten detectar y medir todas las longitudes de onda simultáneamente. En lugar de monocromador, se utiliza un interferómetro para producir patrones de interferencia que contienen la información espectral infrarroja. Los mismos tipos de fuentes que se utilizan en los instrumentos dispersivos se pueden utilizar en los espectrómetros FTIR. Los transductores son típicamente de sulfato de triglicina (un transductor piroeléctrico) o de telurio de cadmio y mercurio (un transductor fotoconductor). Para calcular la energía radiante en función de la longitud de onda, el interferómetro modula la señal de la fuente de manera que se pueda descifrar por la técnica matemática de transformadas de Fourier. Esta operación requiere un computador de alta velocidad para efectuar los cálculos necesarios.

La mayoría de los espectrómetros FTIR de mesa son del tipo de haz sencillo. Para obtener el espectro de una muestra, primero se obtiene el espectro del fondo mediante la transformada de Fourier del interferograma que proviene de dicho fondo (disolvente, agua del ambiente y dióxido de carbono). A continuación, se obtiene el espectro de la muestra.

Finalmente, se calcula la relación entre el espectro de la muestra, con haz sencillo, y el espectro del fondo y se traza la gráfica de la absorbancia o transmitancia frente a la longitud de onda o el número de onda. Con frecuencia, en los instrumentos de mesa el espectrómetro se purga con un gas inerte o seco, libre del CO<sub>2</sub> del aire, para reducir la absorbancia de fondo del vapor de agua y el CO<sub>2</sub>.

Las principales ventajas de los instrumentos FTIR sobre los espectrómetros dispersivos son la mayor velocidad y sensibilidad, mayor poder de concentración de luz, mayor exactitud en la calibración de la longitud de onda, diseño mecánico más sencillo y la eliminación de los problemas de dispersión de la luz y emisión IR. Por estas ventajas, casi todos los nuevos instrumentos IR son sistemas FTIR (Skoog y col., 2005).

## **METODOLOGÍA**

### **Preparación de Fibras de Acetato de Celulosa**



Para la preparación de la solución de AC, se disolvieron 1.43 g de AC (Aldrich Mn 50000) en 20 mL de acetona-agua en proporción 80:20 para obtener una solución al 8% (peso/volumen), el matraz se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente. La obtención de fibras electrohiladas se realizó utilizando un sistema de electrohilado con arreglo vertical como el que se muestra en la Figura 3. Se utilizaron jeringas desechables de 10 mL de capacidad y con aguja de 0.8 mm de diámetro interno. La jeringa se llenó con solución de AC y se colocó en la bomba dispensadora KDS Scientific la cual se programó a una velocidad de flujo de 1.5 mL/h. Como placa colectora se utilizaron cuadros de aluminio de 10 cm de ancho por 10 cm de largo y se ubicó a una distancia de 16 cm de la punta de la aguja. Se utilizó una fuente de poder de alto voltaje Spellman modelo CZE 1000R el voltaje aplicado fue de 15 kV. El contacto proveniente de la fuente se coloca en la punta de la aguja y el contacto que va hacia la tierra física se conecta a la placa colectora con este arreglo al encenderse el voltaje la diferencia de potencial atraerá la solución hacia la placa colectora. Durante el proceso de electrohilado debe haber monitoreo constante para asegurar que no se formen cúmulos de solución en la punta de la aguja. La obtención de las fibras se realizó a temperatura ambiente y en periodos en los que la humedad relativa estuvo entre 10-20%. Las fibras obtenidas se separan de la placa de aluminio para realizar el recubrimiento.

Para realizar el recubrimiento de las fibras de AC se utilizaron como soportes portaobjetos. Los portaobjetos primero se lavaron con agua y jabón y se enjuagaron con agua destilada, después utilizando el baño de ultrasonido se realizaron cuatro lavados, el primero con agua destilada, el segundo con acetona, el tercero con isopropanol y por último etanol, todos por periodos de 20 min. Una vez secos los portaobjetos se recubrieron con fibra de AC en uno de los extremos con rectángulos de fibra de AC de tres cm de largo por dos de ancho, este procedimiento sirvió para mantener la fibra extendida y así favorecer el contacto con las soluciones.

### **Recubrimiento de Fibras de Acetato de Celulosa con PbS por Método SILAR**

Para recubrir las fibras de AC con PbS se siguió el método SILAR. El proceso se realizó en cuatro etapas las cuales en conjunto completan un ciclo Figura 7. Durante la primera etapa en el vaso uno se colocaron la solución de acetato de plomo  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y de TEA;

la fibra se mantuvo en contacto con la fuente de iones  $Pb^{2+}$  durante 10 segundos, en la segunda etapa se realizó un enjuague de cinco segundos en agua con la finalidad de retirar los iones  $Pb^{2+}$  que no estén adheridos a la superficie; en la tercera etapa la fibra con iones  $Pb^{2+}$  entró en contacto durante 10 segundos con la solución de tioacetamida que aportó iones  $S^{2-}$  y posteriormente, la fibra se retiró del reactor y se dejó al aire libre en reposo por un periodo de un minuto, esto para dar tiempo a que se dé la reacción de formación del PbS. Después del minuto y para realizar la cuarta etapa la fibra se enjuagó en el vaso cuatro que contenía agua durante 30 s, con este enjuague se retiraron los iones libres sin reaccionar y en este punto terminó un ciclo de reacción.

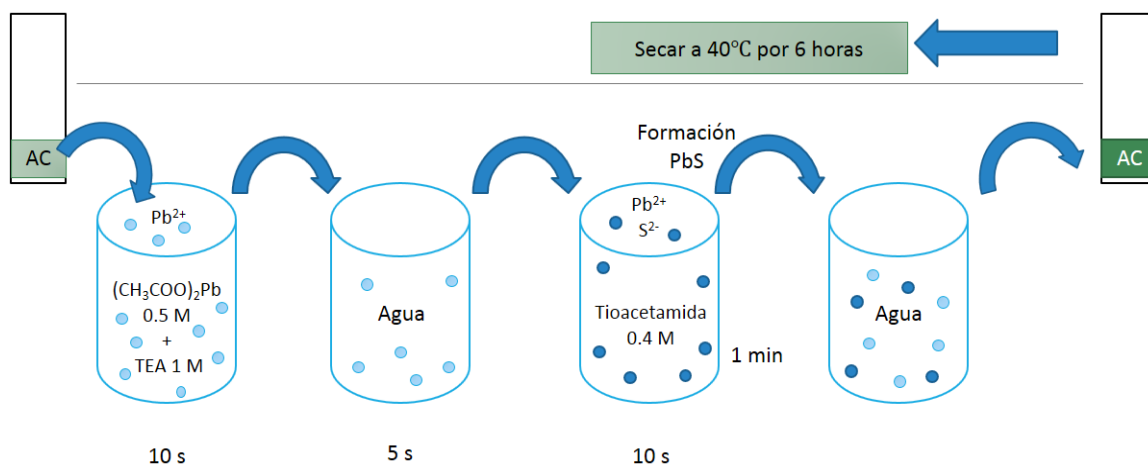
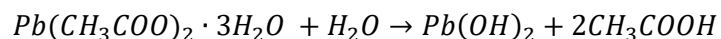
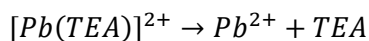


Figura 7. Esquema del método SILAR para recubrimiento con PbS.

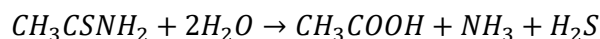
Para la realización de este método se utilizaron soluciones de  $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$  0.5 M, TEA 1M en el primer paso del ciclo, para que los iones plomo estuviesen disponibles, el  $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$  se disocia y produce hidróxido de plomo  $Pb(OH)_2$ ; este último al disociarse permite la disponibilidad de iones  $Pb^{2+}$  como se muestra en las siguientes ecuaciones:



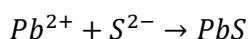
La TEA se utiliza para controlar la concentración de iones  $Pb^{2+}$  en el sistema de reacción y evitar que el  $Pb(OH)_2$  precipite (Kanniainen, y otros, 2000).



La tioacetamida sufre hidrólisis y de esta forma permite la formación de  $H_2S$  que a su vez libera los iones  $S^{2-}$  lentamente



Después de que la fibra es sumergida en el tercer vaso están presentes los iones involucrados en la formación de  $PbS$



Con dichas soluciones se realizaron recubrimientos de las fibras de AC capa por capa, tal que al finalizar el método se obtuvieron fibras de AC recubiertas desde 1 hasta 20 capas de  $PbS$ . Finalmente las fibras se secaron a  $40^\circ C$  durante 6 horas y se caracterizaron.

## Caracterización

### Microscopia Electrónica de Barrido

Las fibras electrohiladas de AC y AC- $PbS$  se caracterizaron morfológicamente por MEB para tal fin se utilizó un equipo marca Philips XL 30 ESEM operado a 20 kV.. Se realizaron mapeos elementales de MEB para evaluar la distribución de  $Pb^{2+}$  y  $S^{2-}$  en las muestras y corroborar que la presencia de  $Pb^{2+}$  y  $S^{2-}$  se debía a la formación de  $PbS$ .

### Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de las muestras fue analizada mediante la técnica de difracción de rayos x (DRX) en el difractor marca Rigaku modelo Dmax 2100. El análisis se realizó

antes y después de recubrir las fibras y se identificó la presencia de PbS. Para corroborar la obtención de PbS se tomará como referencia la ficha de Galena PbS identificada como JCPDS 05-0592 en la cual se identifican picos en 26°, 30°, 43°, 51°, 53°, 63°, 69°, 71° y 79° en los planos (111) (200) (220) (311) (222) (400) (331) (420) (422), respectivamente.

### **Espectroscopia UV-Visible**

Se realizó el análisis de UV-Visible de las fibras de AC recubiertas con PbS utilizando el equipo de la marca Perkin Elmer modelo Lambda 20. Se obtuvieron los espectros de absorción en los que se representó la absorbancia contra longitud de onda donde se identificará la señal correspondiente al PbS. También se obtuvo la gráfica absorbancia contra energía para evidenciar el pico que nos ayudó a determinar el valor de la banda prohibida de PbS.

### **Espectroscopia de Infrarrojo**

Las muestras se analizarán por FTIR ATR en un espectrofotómetro Perkin Elmer Frontier. Se realizó el análisis de espectroscopia de infrarrojo de las fibras recubiertas con PbS para observar el efecto de los recubrimientos en las señales y se identificaron las señales principales.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La evaluación morfológica de las fibras de AC obtenidas se realizó con micrografías de MEB como se muestra en las imágenes de la Figura 8, donde se observó que la superficie de las

fibras es lisa lo cual es óptimo para que el recubrimiento con PbS sea homogéneo. Los diámetros de las fibras se encuentran entre 800 nm y 1.5  $\mu\text{m}$ , por lo que son aptas para soportar buena cantidad de PbS en su superficie que permitió obtener mayor concentración de PbS por unidad de área, esto es de gran importancia, ya que se desea ofrecer una alternativa que aporte mayor cantidad de PbS por unidad de área al incorporarlo en dispositivos fotovoltaicos.

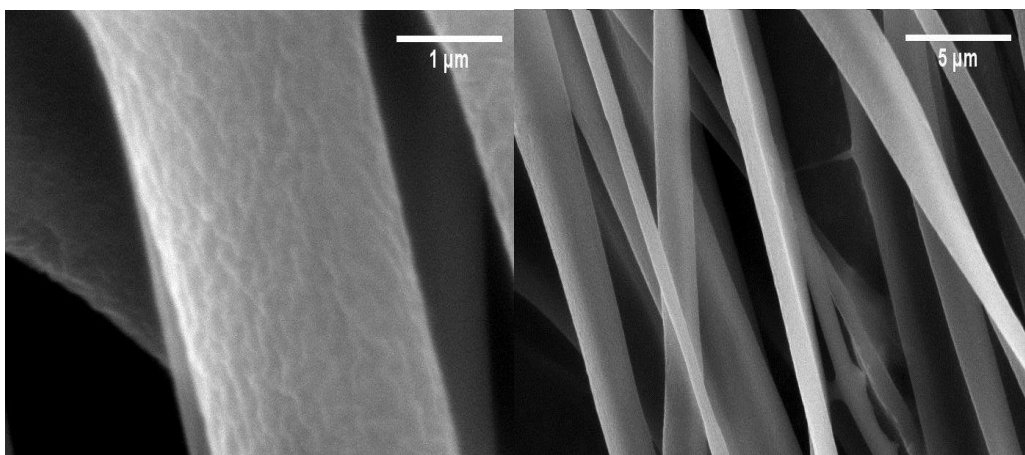


Figura 8. Micrografía de MEB de las fibras electrohiladas de AC.

Al inicio del método SILAR se colocó la solución de acetato de plomo en el primer vaso, dicha solución se tornó ligeramente blanquecina debido al inicio de la formación de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Esto fue deseable ya que pequeñas cantidades de este hidróxido funcionaron como semillas en la formación de PbS. Es importante mencionar que para asegurar que los iones  $\text{Pb}^{2+}$  estuvieran disponibles se añadió al mismo vaso la solución de TEA que actuó como agente complejante y tuvo la función de reducir la concentración de iones  $\text{Pb}^{2+}$  en el medio de reacción para así evitar la precipitación en fase sólida del  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . En el tercer vaso que contenía la solución de tioacetamida se dio la liberación lenta de iones  $\text{S}^{2-}$ , esto ayudó a que la formación de PbS sobre la superficie de la fibra se de en forma gradual y ordenada, el minuto de secado posterior a la tercera etapa sirvió para dar tiempo a que se llevara a cabo la reacción entre los iones.

Las fibras de AC recubiertas con PbS obtenidas siguiendo la metodología SILAR fueron caracterizadas por MEB, primero se realizó el análisis morfológico dando

seguimiento a las modificaciones en la estructura del recubrimiento al aumentar en número de ciclos, las imágenes mostradas en la Figura 9 sección A-F corresponden a las micrografías de MEB obtenidas a 25,000 y 10,000 aumentos. En las fibras recubiertas con un ciclo identificadas como imagen 9A, se observó la presencia de nanoestructuras esféricas que cubren la fibra en su totalidad con lo que se comprobó que las fibras de AC son un buen soporte para crecimiento de PbS, dado que a pesar de que solo se realizó un ciclo SILAR ya presentaba presencia de nanopartículas de PbS. Las fibras con tres ciclos de depósito se muestran en la imagen 9B y se observó la homogeneidad en las estructuras formadas además, se observó una cobertura completa de las fibras con PbS; la imagen 9C muestra la cobertura completa de la fibra con nanopartículas de PbS de forma homogénea después de cinco ciclos pero, en esta etapa se empezaron a identificar estructuras de mayor tamaño sobre la superficie, esto pudo deberse a semillas de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  de mayor tamaño, debido a que cuando se realizó el quinto ciclo de depósito ya habían transcurrido al menos siete minutos de iniciada la reacción. Las fibras obtenidas después de 10 ciclos de depósito observadas en la imagen 9D muestran en general el mismo comportamiento con homogeneidad en el recubrimiento e identificándose mayor cantidad de cúmulos en la superficie de las fibras. El proceso de 15 ciclos sobre las fibras se mostró en la imagen 9E en la que se observó un recubrimiento completo y homogéneo con nanopartículas de PbS de estructura definida. Finalmente, en la imagen 9F se observó el recubrimiento obtenido después de 20 procesos en los cuales la fibra sigue cubierta de forma homogénea pero, se nota pérdida de definición en las estructuras; en éstas se observó presencia de cúmulos blancos definidos y de mayor tamaño que pudo deberse a formación de mayor cantidad de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ya que el inicio del vigésimo ciclo se realizó aproximadamente 36 minutos después de iniciado el primer depósito.

De forma complementaria a las micrografías de MEB se obtuvo un mapeo elemental de las fibras de AC cubiertas con PbS el cual se muestra en la Figura 10. En dichas imágenes se observó A) fibra de AC recubierta con PbS después de cinco ciclos de deposición SILAR y los mapeos elementales de la imagen 10A en la cual se identificaron B) PbS, C) Plomo y D) Azufre. La imagen 10B muestra de color rosa fucsia la presencia de

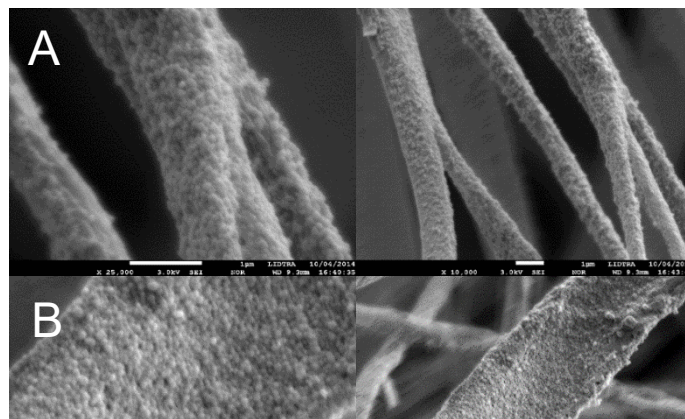


Figura 9. Micrografías de MEB de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR durante A) 1 B) 3 C) 5 D) 10 E) 15 y F) 20 ciclos de depósito a 25,000x,10,000x.

Pb y de color anaranjado el Azufre, como se esperaba el mapeo mostró coloración rosa-anaranjada resultado de la superposición de los dos tipos de átomos en la estructura analizada. Lo anterior confirmó la formación del PbS sobre la superficie. Las imágenes 10C

y 10D mostraron el mapeo individual de Plomo y Azufre, respectivamente que ayudaron a corroborar que la ubicación de la coloración tuvo coincidencia con el PbS.

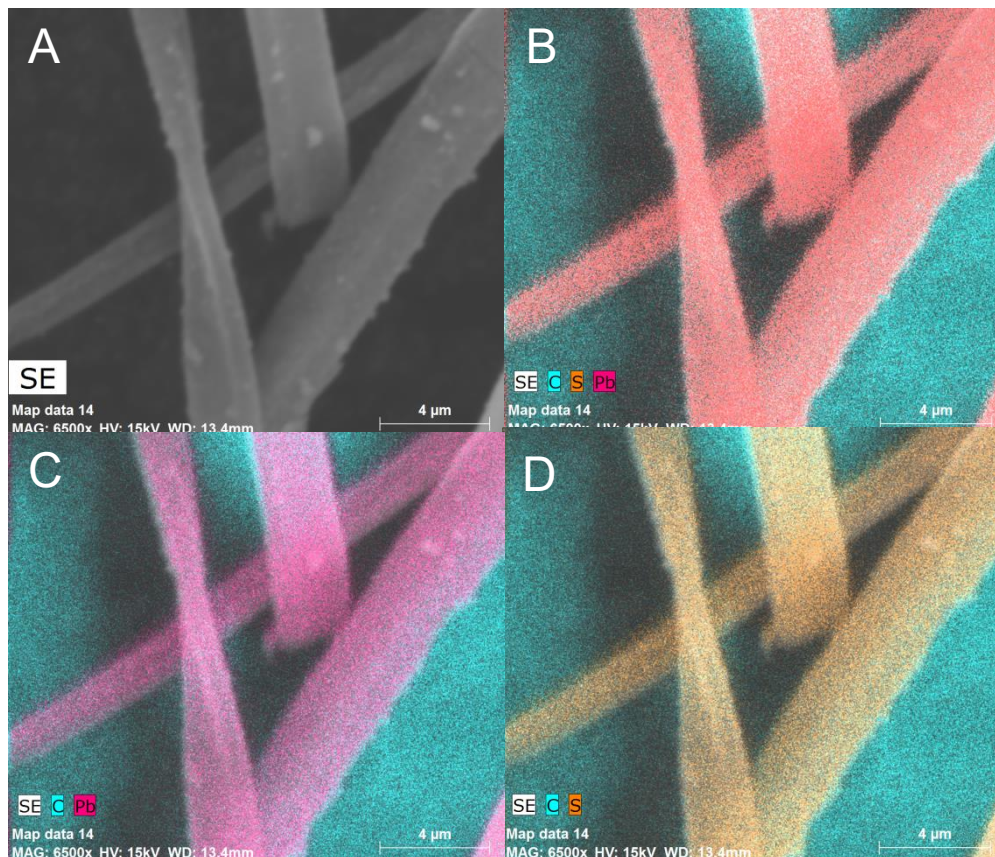


Figura 10. Micrografía MEB de mapeos elementales de PbS, Pb y S.

Al realizar el análisis de DRX de las fibras de AC recubiertas con PbS (Figura 11) se observó que todas las fibras presentaron las señales características del PbS y fue posible observar un incremento en la intensidad de las señales en proporción al número de ciclos en el método SILAR a los que fueron sometidas las fibras. Fue posible identificar la presencia de PbS desde el primer ciclo aunque en muy baja proporción tal que las señales de 63°, 69°, 71° y 79°; apenas fueron perceptibles en los primeros dos ciclos. Apoyados en los resultados obtenidos en MEB se corroboró que desde los primeros ciclos hubo una distribución homogénea de estructuras de PbS sobre la superficie de las fibras. A partir del



tercer ciclo se identificaron las siguientes señales en 26°, 30°, 43°, 51°, 53°, 63°, 69°, 71° y 79° las cuales correspondieron a los planos (111) (200) (220) (311) (222) (400) (331) (420) (422), respectivamente. Estas señales tienen total correspondencia con Galena PbS usada como referencia 05-0595 del catálogo JCPDS.

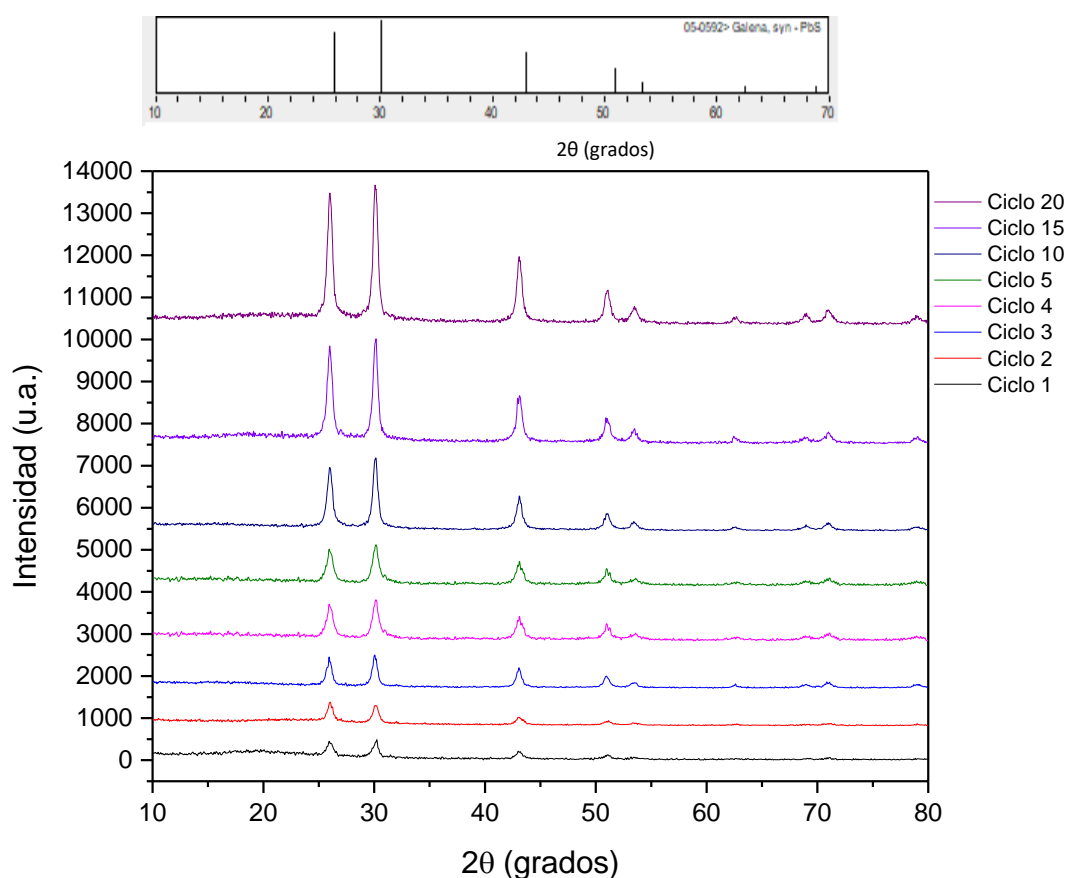


Figura 11. Difractograma de rayos x de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR.

Se obtuvo el espectro UV-visible (absorbancia vs longitud de onda) de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR (Figura 12) y se observó un aumento gradual en la absorbancia que fue proporcional al incremento en el número de ciclos de recubrimiento observando una absorbancia máxima cerca de 1.4 para la fibra de AC con 20 ciclos de depósito. Fue posible identificar una señal con máximo a 943 nm en todos los espectros, lo que indicó que el recubrimiento de todas las fibras está compuesto de PbS de tamaño homogéneo, dicha señal es característica del PbS y es de importancia para hacer una aproximación de la utilidad del semiconductor, considerando que:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío, el producto hc es constante con valor de 1240 eV·nm, de tal forma que si dividimos este valor entre una longitud de onda, en este caso 943 nm podemos determinar la energía en ese punto que es 1.314 eV. Los valores de banda prohibida del semiconductor obtenido serían cercanos a este punto por lo que las fibras de AC recubiertas con PbS tendrían una utilidad viable en dispositivos fotovoltaicos.

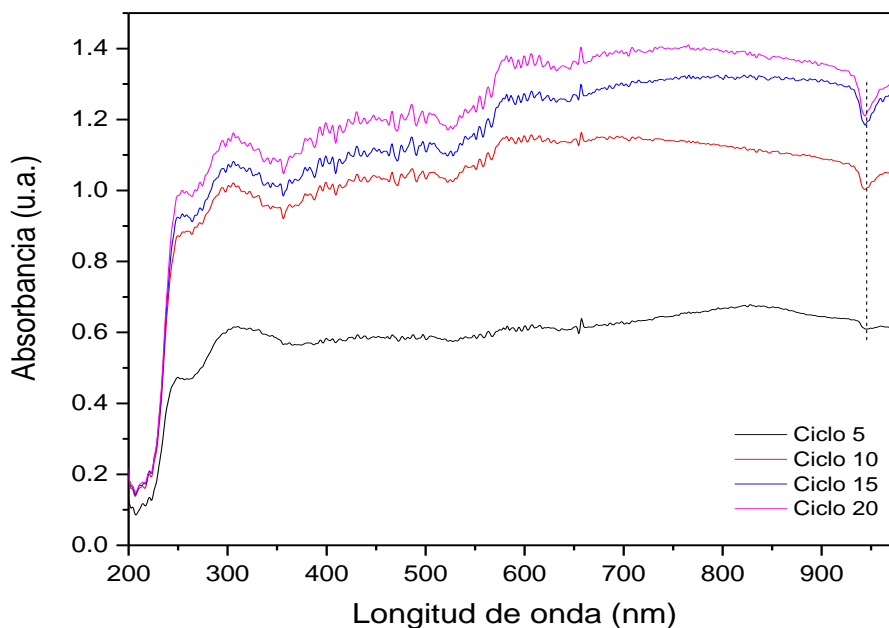


Figura 12. Espectro UV-visible absorción vs longitud de onda de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR.

En la Figura 13 se muestra el espectro UV-visible de absorción contra energía en eV esto se realizó con el fin de evidenciar la posición de la señal en 1.314 eV para todas las fibras de AC recubiertas con PbS.

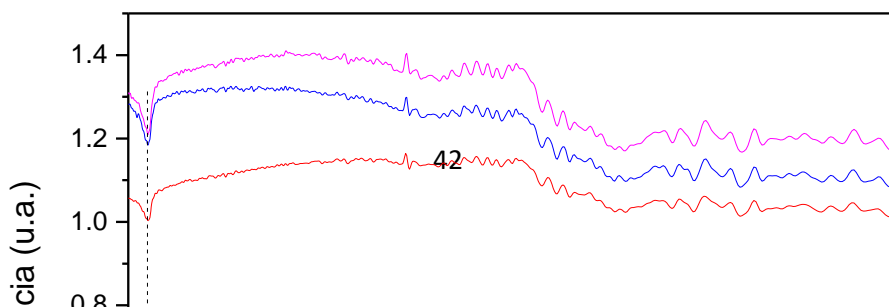


Figura 13. Espectro UV-visible absorbancia vs energía de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR.

Finalmente, se realizó el análisis de espectroscopia de infrarrojo de las fibras de AC recubiertas con PbS (Figura 14). En este espectro se identificaron las señales características de AC, la principal es la señal correspondiente a estiramiento C=O de éster ubicada en  $1736\text{ cm}^{-1}$ , además se observó la flexión O-C-O con posición en  $1221\text{ cm}^{-1}$ . Es evidente que al incrementarse el número de ciclos de recubrimiento se tuvo un aumento en la intensidad de las señales en el rango de  $2000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , en esta región se observaron normalmente las bandas que corresponden a estiramientos C-C y C-H, en este caso el aumento del espesor del recubrimiento produce pérdida de definición de las señales.

Después de realizar el análisis de resultados se confirmó el efecto positivo de realizar el recubrimiento de las fibras mediante el método SILAR ya que permitió obtener recubrimientos muy ordenados aunque se incrementó la cantidad de semiconductor

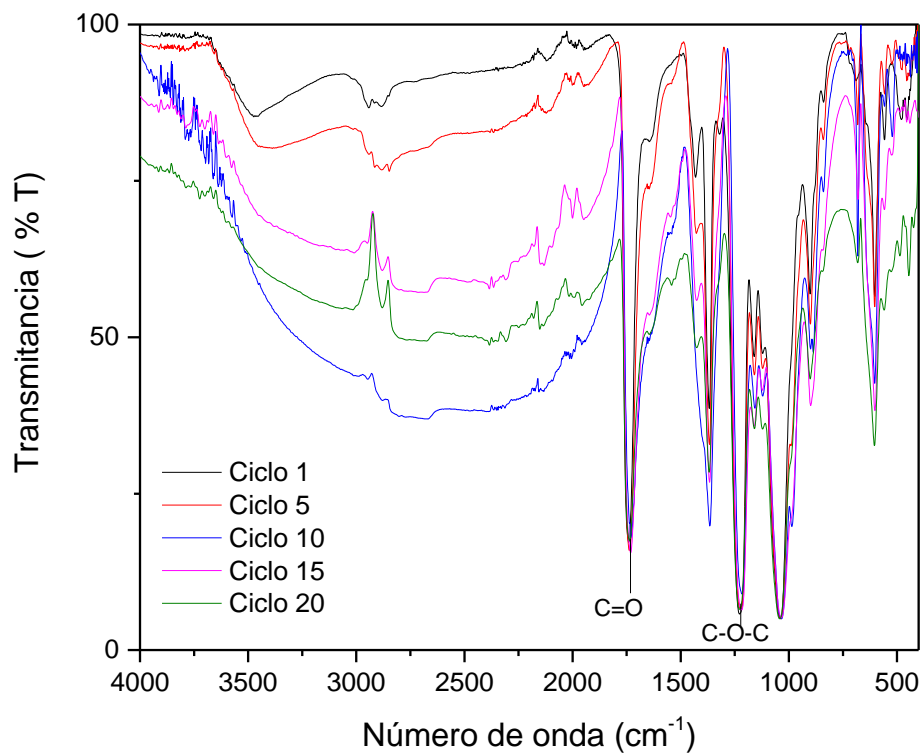


Figura 14. Espectro FTIR de fibras de AC recubiertas con PbS por método SILAR.

depositado, lo cual representa una gran ventaja respecto a los métodos convencionales como es el CBD en el cual se logran los depósitos pero, con formación de cúmulos de semiconductor sin tener un control preciso de las estructuras formadas.

## CONCLUSIONES

Se prepararon fibras electrohiladas de AC homogéneas y de superficie lisa. Se recubrieron fibras de AC con PbS mediante el método SILAR. Las fibras obtenidas fueron caracterizadas morfológicamente y mediante métodos espectroscópicos. Se obtuvieron recubrimientos homogéneos de PbS, con tamaño uniforme y estructura compacta. Se observó que el semiconductor depositado tendría un valor de banda prohibida cercano a 1.314 eV, con lo que se confirmó la posible utilidad para transferir electrones a materiales de banda prohibida superior en sistemas fotovoltaicos. La cantidad de semiconductor aumentó al incrementar los ciclos de recubrimiento sin modificar las características de las estructuras depositadas, por lo que concluimos que al utilizar el método SILAR para obtener el PbS, éste se forma gradualmente y permite aumentar la concentración de semiconductor en un área sin modificar las propiedades. Por lo anterior, las fibras electrohiladas de AC recubiertas con PbS aplicando el método SILAR tienen la calidad necesaria para ofrecer un efecto sinérgico al incorporar este tipo de compuestos en dispositivos fotovoltaicos.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Akhtar, J., Malik, M., O'Brien, P., & Helliwell, M. (2010). Controlled synthesis of PbS nanoparticles and the deposition of thin films by Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition (AACVD). *J. Mater. Chem.*, 20: 6116–6124.
- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng R Rep*, 28(1–2):1–63.
- Ameli, A., & Alizadeh, N. (2012). *Analytical Biochemistry*, 99-428.
- Askeland, D. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales. 3era ed. 854 p. ISBN 968-7529-36-9*. México D.: International Thomson Editores, S. A. de C. V.
- Atila, D., Keskin, D., & Tezcaner, A. (2015). Cellulose acetate based 3–dimensional electrospun scaffolds for skin tissue engineering applications. *Carbohydr Polym*, 133:251–261.
- Balaz, P., Pourghahramani, P., Dutková, E., Fabián, M., Kováč, J., & Šatka, A. (2009). PbS nanostructures synthesized via surfactant assisted mechanochemical route. *Cent. Eur. J. Chem.*, 7: 215–221.
- Benosmane, N., Guedioura, B., Hamdi, S., Hamdi, & Boutemour, B. (2010). Preparation, characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calix[4] resorcinarenes as carriers. *Materials Science and Engineering C*, 30: 860–867.
- Breto. (2011, agosto 15). <https://commons.wikimedia.org>. Retrieved from [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Espectofotometro\\_de\\_doble\\_haz.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Espectofotometro_de_doble_haz.jpg)
- Byung-man, K., Min-Kyu, S., Soo-Kyoung, K., Na-Yeong, H., Songyi, P., Myeong-Soo, J., Hee-Je, K. (2015). Improved performance of CdS/CdSe quantum dot-sensitized solarcells using Mn-doped PbS quantum dots as a catalyst in the counterelectrode. *Electrochimica Acta*, 117: 92– 98.
- Cai, Y., Zong, X., Zhang, J., Hu, Y., Wei, Q., He, G., Fong, H. (2013). Electrospun nanofibrous mats absorbed with fatty acid eutectics as an innovative type of form-stable phase change materials for storage and retrieval of thermal energy. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 109: 160–168.

- Carrillo-Castillo, A., Aguirre-Tostado, F., Salas-Villasenor, A., Mejia, I., Gnade, B., Sotelo-Lerma, M., & Quevedo-López, M. (2013). Effect of chemical bath deposition parameters on the growth of pbs thin films for tfts applications. *Chalcogenide Letters*, 10:105-111.
- Castillo-Ortega, M., Nájera-Luna, A., Rodríguez-Félix, D., Encinas, J., Rodríguez-Félix, F., Romero, J., & Herrera-Franco, P. (2011). Preparation, characterization and release of amoxicillin from cellulose acetate and poly(vinyl pyrrolidone) coaxial electrospun fibrous membranes. *Materials Science and Engineering C*, 31:1772–1778.
- Castillo-Ortega, M., Romero-García, J., Rodríguez-Félix, F., Nájera-Luna, A., & Herrera-Franco, P. (2010). Fibrous Membranes of Cellulose Acetate and Poly(vinyl pyrrolidone) by Electrospinning Method: Preparation and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 116: 1873–1878.
- Clément Sanchez, K. (2011). Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chemical Society Reviews*, 696-699.
- Considine, D., & Considine, G. (2005). *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*. New Jersey: John Wiley & sons Inc.
- Considine, D., & Considine, G. (2013). *Van Nostrand's scientific encyclopedia*. New York: Springer Science & Business Media.
- Cortina, H., Martinez-Alonso, C., Castillo-Ortega, M., & Hu, H. (2012). Cellulose acetate fibers covered by CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications. *Materials Science and Engineering B*, 177: 1491– 1496.
- Duquez Sánchez, L. M. (2013). Electrospinning: La era de las nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polimeros*.
- Gatford J. (2008, September 08). Diagram showing fibre formation by electrospinning. *Diagram showing fibre formation by electrospinning*. The New Zealand Institute for Plant and Food Research Ltd, New Zealand.
- Goffin, A., Raquez, J., Duquesne, E., Siqueira, G., Habibi, Y., Dufresne, A., & Dubois, P. (2011). Poly( $\epsilon$ -caprolactone) based nanocomposites reinforced by surface-grafted cellulose nanowhiskers via extrusion processing: Morphology, rheology, and thermo-mechanical properties. *Polymer*, 52:1532-1538.

- Guo, K. (2012). Green nanotechnology of trends in future energy: a review. *Int. J. Energy Res.*, 36:1-17.
- Hou, Y., Kondoh, H., & Ohta, T. (2009). PbS Cubes with Pyramidal Pits: An Example of Etching Growth. *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*, 9: 3119–3123.
- Hu, X., Zhou, G., Huang, Y., Xie, Z., & Jing, X. (2014). Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *J Control Release*, 185(27):12–21.
- Imalka Jayawardena, K., Rozanski, L., Mills, C., Beliatas, M., Aamina Nismy, N., & Ravi, P. (2013). 'Inorganics-in-Organics': recent developments and outlook for 4G polymer solar cells. *Nanoscale*, 5: 8411–8427.
- Jang, S., Song, Y., Kim, H., Cho, Y., Seo, Y., Jung, G., Kim, Y. (2010). Three Synthetic Routes to Single-Crystalline PbS Nanowires with Controlled Growth Direction and Their Electrical Transport Properties. *ACS NANO*, 4: 2391–2401.
- Jean, J., Chang, S., Brown, P., Cheng, J., Rekemeyer, P., Bawendi, M., Bulovic, V. (2013). ZnO Nanowire Arrays for Enhanced Photocurrent in PbS Quantum Dot Solar Cells. *Adv. Mater.*, 25:2790–2796.
- Jia, B., Yang, B., Zhang, S., Rajulu, A., Kondo, T., Zhang, L., & Zhou, P. (2013). Effect of microcrystal cellulose and cellulose whisker on biocompatibility of cellulose-based electrospun scaffolds. *Cellulose*, 20(4):1911–1923.
- John, A., Ko, H., Kim, D., & Kim, J. (2011). Preparation of cellulose-ZnO hybrid films by a wet chemical method and their characterization *Cellulose*. 18: 675–680.
- Kanniainen, T., Lindroos, S., Resch, R., Leskela, M., Friedbacher, G., & Grasserbauer, M. (2000). Structural and topographical studies of SILAR-grown highly oriented PbS thin films. *Materials Research Bulletin*, 35:1045–1051.
- Lokhande, H. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Indian Academy of Sciences*, 2. 85–111.
- Lui, C., Liu, Z., Li, Y., Ya, J., Lei, E., & An, L. (2011). CdS/PbS co-sensitized ZnO nanorods and its photovoltaic properties. *Applied Surface Science*, 257: 7041–7046.



- Luong, T., Shilin, C., Naveen, K., Molamma, P., Yun, Z., Chellappan, V., Seeram, R. (2013). "Biological, Chemical, and Electronic Applications of Nanofibers". *Macromolecular Materials and Engineering.*, 289: 822-867.
- Mohammad, S., & Masoud, S. (2015). .Deposition of Lead Sulfide Nanostructure Films on TiO<sub>2</sub> Surface via Different Chemical Methods due to Improving Dye-Sensitized Solar Cells Efficiency. *Electrochimica Acta*, 169:168–179.
- Morales-Fernández, I. E., Medina-Montes, M. I., González, L. A., Gnade, B., Quevedo-López, M. A., & Ramírez-Bon, R. (2010). Electrical behavior of p-type PbS-based metal-oxide-semiconductor thin film transistors. *Thin Solid Films*, 519(1), 512-516.
- Morales-Fernandez, I., Media-Montes, M., Gonzalez , L., Gnade, B., Quevedo-Lopez, M., & Ramírez-Bon, R. (2010). Electrical behavior of p-type PbS-based metal-oxide-semiconductor thin film transistors". *Thin Solid Films*, 519: 512–516.
- Muhammad, A., Muhammad, A., Tea, J., & Jin, H. (2015). Enhanced performance of PbS-sensitized solar cells via controlled successive ionic-layer adsorption and reaction. *Physical chemistry chemical physics*, 17:9752-9760.
- Nguyen, L., Chen, S., Elumalai, N., Prabhakaran, M., Zong, Y., Vijila, C., Ramakrishna, S. (2013). Biological, Chemical, and Electronic Applications of Nanofibers. *Macromol. Mater. Eng.*, 298: 822–867.
- Nyholm, L., Nystrom, G., Mihranyan, A., & Stromme, M. (2011). Toward Flexible Polymer and Paper-Based Energy Storage Devices. *Adv. Mater.*, 23: 3751–3769.
- Obaid, A., Mahdi, M., Hassan, Z., & Bououdina, M. (2012). Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell". *Superlattices and Microstructures*, 52: 816–823.
- Ortuno-Lopez, M., Valenzuela-Jauregui, J., Sotelo-Lerma, M., Mendoza-Galvan, A., & Ramírez-Bon, R. (2003). Highly oriented CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath Method". *Thin Solid Films.*, 429: 34–39.
- Oskman, K., Mathew, A., Bondeson, D., & Kvien, I. (2006). Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 66(15):2776–2784.

- Padalkar, S., Capadona, J., Rowan, S., Weder, C., Moon, R., & Staciu, L. (2011). Self-assembly and alignment of semiconductor nanoparticles on cellulose nanocrystals. *J Mater Sci*, 46: 5672–5679.
- Phatan, H., & Lokhande, C. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bull. Mater. Sci.*, 27: 85-111.
- Preetha, K., & Remadevi, T. (2012). . Effect of Al incorporation on the structural, morphological, optoelectronic and transport properties of PbS thin films. *Physica B*, 407: 4173–4181.
- Preetha, K., & Remadevi, T. (2013). The role of cationic precursors in structural, morphological and optical properties of PbS thin films. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 43: 012009.
- Preetha, K., Murali, K., Rajina, A., Deepa, K., & Remadevi, T. (2012). Effect of cationic precursor pH on optical and transport properties of SILAR deposited nano crystalline PbS thin films. *Current Applied Physics*, 12: 53-59.
- Rajathi, S., Kirubavathi, K., & Selvaraju, K. (2017). Structural, morphological, optical, and photoluminescence properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition. *Arabian Journal of Chemistry*, 10:1167–1174.
- Rajati, S., Kirubavathi, K., & Selvaraju, K. (2017). Preparation of nanocrystalline Cd-doped PbS thin films and their structural and optical properties. *Journal of Taibah University for Science*, 11: 1296–1305.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Wee-Eong, T., Yong, T., Ma, Z., & Ramakrishna, R. (2006). “Electrospun nanofibers: solving global issues”. *Materials today.*, 9: 40-50.
- Rodrigues Filho, G., Monteiro, D., Meireles, C., Nascimento de Assuncao, R., Cerqueira, D., Barud, H., Messadeg, Y. (2008). Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydr Polym*, 73(1):74–82.
- Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M., & Nicole, L. (2011). Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.*, 40: 696–753.

- Seghaier, S., Kamoun, N., Brini, R., & Amara, A. (2006). Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 97: 71–80.
- Shaffer, G., Malskaer, O., & Pepke-Pedersen, J. (2009). Long-term oxygen depletion in response to carbon dioxide emission from fossil fuels. *Nature Geoscience*, 2: 105–109.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2005). *Fundamentos de Química Analítica. 8va ed.* México: International Thompson Editores.
- Skoog, D., & West, D. (1998). *Analisis Instrumental.* México: Mc Graw Hill.
- Taepaiboon, P., Rungsardthong, U., & Supaphol, P. (2007). Vitamin loaded electrospun cellulose acetate nanofiber mats as transdermal and dermal therapeutic agents of vitamin A acid and vitamin E. *Eur J Pharm Biopharm*, 67(2):387–397.
- Tavakkol, T., Kazem, J., Abdolrahman, N., & Reza, A. (2014). Comparative studies on the structural, morphological, optical, and electrical properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition using two different bath compositions. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25:197–206.
- Teo, W., & Ramakrishna, S. (2006). A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 17: R89–R106.
- Tian, Y., Wu, M., Liu, R., Li, Y., Wang, D., Tan, J., Huang, Y. (2011). Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment. *Carbohydrate Polymers*, 83: 743–748.
- Valenzuela-Jauregui, J., Ramirez-Bon, R., Mendoza-Galvan, A., & Sotelo-Lerma, M. (2003). Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different Temperatures. *Thin Solid Films*, 441: 104–110.
- Vázquez Nin, G., & Echeverria, O. (2000). *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas. 1era ed.* Mexico, D.F.: Universidad Autonoma de México. Facultad de Ciencias.
- Vorobiev, Y., Hernández-Borja, J., & Ramírez-Bon, R. (2011). Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95: 1882–1888.

- Vorobiev, Y., Horley, P. P., Hernández-Borja, J., Esparza-Ponce, H. E., Ramírez-Bon, R., Vorobiev, P., & Pérez, C.-H. J. (2012). The effects of porosity on optical properties of semiconductor chalcogenide films obtained by the chemical bath deposition. *Nanoscale Research Letters*, 7: 483.
- Wu, H., Yang, Y., Oh, E., Lai, F., & Yu, D. (2012). Direct synthesis of high-density lead sulfide nanowires on metal thin films towards efficient infrared light conversion. *Nanotechnology*, 23: 265-272.
- Yanmei, Z., Renliang, W., Wenping, Z., Haiyan, G., & Li, L. (2014). CdS and PbS nanoparticles co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their enhanced photoelectrochemical property. *Applied Surface Science*, 315:149–153.
- Zhang, L., & Hsieh, Y. (2008). Ultrafine Cellulose Acetate Fibers with Nanoscale Structural Features. *Nanoscience and Nanotechnology*, 8: 4461–4469.