



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**OBTENCIÓN DE FIBRAS BINARIAS
ELECTROHILADAS DE POLIANILINA
SEMISOLUBLE CON ÓXIDO DE POLIETILENO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA**

PRESENTA

Rosario Ramírez Segundo

Dirigido por:

Dr. J. Cuauhtémoc Palacios González (UAEM)

Dr. Guillermo Jesús Cruz Cruz (ININ)

Dra. Elena Colín Orozco (UAEM)



Toluca de Lerdo, Estado de México, Julio 2019.



DEDICATORIAS

A Dios

Por darme la vida, sanidad y sobre todo entendimiento para poder realizar este trabajo, no sería nada sin su gracia.

A mi familia

A mis amigos



Bendice, alma mía, a Jehová,

Y bendiga todo mi ser su santo nombre.

Bendice, alma mía, a Jehová,

Y no olvides ninguno de sus beneficios.

Él es quien perdona todas tus iniquidades,

El que sana todas tus dolencias;

El que rescata del hoyo tu vida,

El que te corona de favores y misericordias;

El que sacia de bien tu boca

De modo que te rejuvenezcas como el águila

Salmos 103:5

"Según vamos adquiriendo conocimiento, las cosas no se hacen más comprensibles, si no más misteriosas"

Albert Schweitzer



AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Autónoma del Estado de México** de la Facultad de Ingeniería por brindarme las herramientas necesarias para mi formación.

Al **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares** por permitirme la realización de este trabajo en sus instalaciones.

A **CONACYT** por la beca otorgada para la realización de maestría.





Índice

Resumen	I
Abstract	II
Introducción	III
Objetivos	V
Objetivo General	V
Objetivos Específicos	V
Planteamiento del problema	VI
Hipótesis	VI
Capítulo I	1
Marco Teórico	1
1.1 Materiales compuestos	2
1.2 Materiales compuestos poliméricos	2
1.3 Polianilina	3
1.4 Óxido de Polietileno	5
1.5 Métodos de síntesis	5
1.5.1 Polimerización por Plasma	6
1.5.2 Electrohilado	7
1.6 Fibras	10
1.6.1 Aplicaciones de las fibras electrohiladas	11
1.7 Estado del arte	12
1.8 Métodos de Análisis	14
1.8.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	14
1.8.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)	14
1.8.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible	15



1.8.4	Ángulo de contacto	15
1.8.5	Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X.....	16
1.8.6	Conductividad eléctrica	16
Capítulo II	25
Metodología	25
2.1	Reactivos.....	26
2.2	Materiales y equipo	26
2.3	Desarrollo experimental.....	26
2.4	Síntesis de polianilina por plasma	27
2.5	Fibras de Polianilina/Óxido de Polietileno (PAn/PEO).....	29
2.5.1	Soluciones.....	29
2.5.2	Síntesis de fibras por la técnica de electrohilado:	30
2.6	Caracterización de las fibras compuestas de PAn/PEO.....	31
2.6.1	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	31
2.6.2	Espectroscopia infrarroja	32
2.6.3	Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	32
2.6.4	Ángulo de contacto	32
2.6.4	Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X.....	32
Capítulo III	35
Análisis de Resultados	35
3.1	PAn semisoluble.....	36
3.1.1	Análisis morfológico	36
3.1.2	Análisis elemental	37
3.1.3	Análisis estructural	38
3.1.4	Absorción electromagnética	39



3.1.5	Análisis elemental de la superficie de polianilina	40
3.1.6	Estados químicos	42
3.1.7	Ángulo de contacto	47
3.1.8	Conductividad eléctrica	50
3.2	Óxido de polietileno (PEO)	51
3.2.1	Análisis morfológico	51
3.2.2	Análisis elemental	52
3.2.3	Distribución de diámetros de fibra	52
3.2.4	Análisis estructural	53
3.2.5	Absorción electromagnética	54
3.2.6	Análisis elemental de la superficie de PEO	55
3.2.7	Ángulo de contacto	56
3.2.8	Conductividad eléctrica	56
3.3	Fibras compuestas de PAn/PEO	57
3.3.1	Análisis morfológico	57
3.3.2	Análisis elemental de los compuestos PAn/PEO	59
3.3.3	Distribución de diámetros	60
3.3.4	Mapeo elemental	61
3.3.5	Análisis estructural	64
3.3.6	Absorción electromagnética	65
3.3.7	Análisis elemental de la superficie	67
3.3.8	Ángulo de contacto	68
3.3.9	Conductividad eléctrica de las fibras compuestas de PAn/PEO	70
	Conclusiones	72



Índice de Figuras

Figura 1.1 Estructura química de (a) Anilina, (b) Alanina, (c)Glicina, (d) Leucina. .	4
Figura 1.2 Estructura química de la polianilina semientrecruzada (semisoluble). ..	5
Figura 1.3 Estructura química del óxido de polietileno.	5
Figura 1.4 Polimerización por radicales libres.	6
Figura 1.5 Sistema de Electrohilado.....	7
Figura 1.6 Esquema del proceso de Electrohilado	8
Figura 1.7 Parámetros del Electrohilado.	9
Figura 1.8 Sistema de liberación controlada de fármacos mediante el uso de andamios.	12
Figura 1.9 Ángulos de contacto formados por gotas de líquido en una superficie solida lisa.	16
Figura 1.10 Los materiales de acuerdo a su conducción pueden clasificarse en conductores, semiconductores y aislantes.	17
Figura 2. 1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.....	27
Figura 2. 2 Esquema del reactor en la síntesis de Polianilina(PAn) por plasma... ..	28
Figura 2. 3 Síntesis por plasma de polianilina semisoluble.	29
Figura 2. 4 Materiales obtenidos en las síntesis por plasma de PAn.	29
Figura 2. 5 Soluciones de óxido de polietileno y polianilina.....	30
Figura 2. 6 Mezcla binaria de PAn/PEO.	30
Figura 2. 7 Esquema del arreglo de electrohilado.	31
Figura 3. 1 PAn semisoluble de 20 a 100 W.....	37
Figura 3. 2 Espectro infrarrojo de anilina y polianilina semisoluble sintetizada de 20 a 100W.	39
Figura 3. 3 Absorción electromagnética de PAn soluble 20, 40, 60, 80 y 100W. .	40
Figura 3. 4 Espectro amplio de XPS de la polianilina sintetizada por plasma de 20 a 100 W.	41
Figura 3. 5 % Atómico del C, N y O de PAn a diferentes potencias y erosión.....	42



Figura 3. 6	Deconvolución de los orbitales C1s, N1s y O1s de PAn 20 W.....	44
Figura 3. 7	Distribución energética del orbital C1s de PAn soluble de 20 a 100 W.	45
Figura 3. 8	Distribución energética del orbita N1s de PAn soluble de 20 a 100 W.	46
Figura 3. 9	Distribución energética del orbital O1s de PAn soluble 20 a 100 W...	47
Figura 3. 10	Ángulo de contacto de PAn 20 a 100 W con agua desionizada.	48
Figura 3. 11	Ángulo de contacto de PAn 20 a 100 W con solución PBS.	49
Figura 3. 12	Ángulo de contacto de PAn 20 a 100 W con solución Krebs Ringer.	50
Figura 3. 13	Conductividad eléctrica de PAn soluble a 20 a 100 W.	51
Figura 3. 14	Fibras de PEO a 500X.....	52
Figura 3. 15	Distribución de diámetro de fibras de PEO.....	53
Figura 3. 16	Espectro infrarrojo de PEO y fibras de PEO.....	54
Figura 3. 17	Absorción electromagnética de PEO y fibras de PEO.....	55
Figura 3. 18	Espectro amplio de XPS del óxido de polietileno.	55
Figura 3. 19	Ángulo de contacto de Fibras PEO con agua, PBS y KR.....	56
Figura 3. 20	Conductividad eléctrica de PEO y fibras PEO.....	57
Figura 3. 21	Fibras de PAn/PEO.	59
Figura 3. 22	Distribución de fibras compuestas de PAn 20W/PEO, PAn 40 W/PEO, PAn 60 W/PEO, PAn 80 W/PEO y PAn 100W.....	60
Figura 3. 23	Mapeos elementales de las fibras binarias de PAn 20 W/PEO, PAn 40W/PEO, PAn 60 W/PEO, PAn 80W/PEO, PAn 100W/PEO.	63
Figura 3. 24	Espectros Infrarrojos de las fibras compuestas de PAn/PEO.....	65
Figura 3. 25	Absorción electromagnética de las fibras de PAn/PEO.....	67
Figura 3. 26	Espectro amplio de XPS de PAn 20 W/PEO.	67
Figura 3. 27	Ángulos de contacto de fibras compuestas PAn/PEO con agua.	68
Figura 3. 28	Ángulo de contacto de fibras compuestas PAn/PEO con solución PBS.....	69
Figura 3. 29	Ángulo de contacto de fibras compuestas PAn/PEO con Krebs Ringer.	70
Figura 3. 30	Conductividad eléctrica de las fibras de PAn/PEO.	71



Índice de tablas

Tabla 1. 1 Características de las fibras según los parámetros existentes	9
Tabla 3. 1 Análisis elemental de la polianilina semisoluble.	38
Tabla 3. 2 Análisis elemental de las fibras de PEO.	52
Tabla 3. 3 Análisis elemental de las fibras compuestas PAn/PEO.	59





Resumen

En este trabajo se presenta un estudio sobre formaron fibras binarias de polianilina semisoluble (PAn) sintetizada por plasma con óxido de polietileno (PEO). Se sintetizó PAn por plasma de 20 a 100 W, soluble en acetona. Se prepararon 2 soluciones para la formación de fibras binarias, una de PAn con una concentración de 0.25 g/mL de acetona y la segunda de PEO con concentración de 0.5 g/10mL de cloroformo. Ambas soluciones se mezclaron para la formación de fibras de PAn y PEO. Para obtener las fibras se aplicó diferencia de potencial de 12.2 kV, velocidad de inyección de 0.6 mL/h, velocidad de rodillo de 2500 rpm, distancia entre electrodos de 12 cm y diámetro interno del inyector de 0.15 mm.

Las fibras compuestas tienen superficie rugosa y diámetro promedio de 1.3 a 2 μm y están orientadas en la misma dirección. Se formaron también fibras de PEO de diámetro promedio de 1.44 μm , también orientadas en la misma dirección. Los grupos funcionales encontrados corresponden a la estructura química de PAn y PEO. Las fibras muestran dos absorciones electromagnéticas, en la zona UV de 200 a 350 nm y la segunda con menor intensidad en la zona visible de 350 a 850 nm. Se midió el ángulo de contacto con tres soluciones (agua, solución buffer fosfatada (PBS) y Krebs Ringer (KR)) mostrando ángulos mayores 90° los cuales se consideran materiales hidrofóbicos, sin embargo, a menores potencias se tienen ángulos hidrofílicos. Los filamentos de PEO son hidrofílicos. La conductividad de las fibras binarias se encuentra entre 0.3 a 1 S/m y para PEO de 0.2 S/m.



Abstract

This work presents a study on the formation of binary fibers of polyaniline (PAn) synthesized by plasma with polyethylene oxide (PEO). Acetone soluble PAn was synthesized by plasma in the 20-100 W interval. Two solutions were prepared for the formation of binary fibers, one of PAn with acetone with a 0.25 g/mL concentration and another of PEO with chloroform with 0.05 g/mL concentration. Both were mixed to prepare binary solutions, which were electrospun to form composite PAn/PEO fibers at 12.2 kV, injection speed of 0.6 mL/h, roller speed of 2500 rpm, distance between electrodes of 12 cm and internal diameter of the injector of 0.15 mm.

The resulting composite fibers are aligned in the same direction with rough surface and average diameter from 1.3 to 2 μm . The chemical functional groups correspond to the structure of both polymers. In comparison, PEO fibers are aligned with a segmented surface with an average diameter of 1.44 μm . The fibers show two electromagnetic absorptions, the highest in the UV zone, from 200 to 350 nm, and the second with less intensity in the visible zone, from 350 to 850 nm. Contact angles of the fibers was measured with three water solutions, phosphate buffered solution (PBS) and Krebs Ringer (KR) showing angles $>90^\circ$, which are found in hydrophobic materials; however, fibers made with PAn synthesized at low power show hydrophilic angles. PEO filaments are hydrophilic materials. The electric conductivity of the binary fibers is calculated between 0.3 and 1 S/m; PEO had conductivity around 0.2 S/m.



Introducción

La técnica de electrohilado genera estructuras conformadas por redes de fibras cuyos diámetros se encuentran en escala micro y nanométricas. La técnica consiste en aplicar un campo eléctrico a una solución polimérica que es expulsada por un inyector, donde en el extremo de la aguja capilar se forma una gota del polímero. Cuando el efecto del campo eléctrico supera la tensión superficial de la gota, se expulsa un fino flujo del polímero el cual es dirigido hacia un rodillo colector, el flujo se “estira” y en el trayecto al rodillo colector el solvente se evapora formando una fibra, la cual es depositada en el rodillo.

Una fibra es un filamento de forma alargada que al unirse con otras forman una matriz fibrosa con aplicaciones en andamios en ingeniería de tejidos, biomedicina, filtración, cicatrización de heridas, membranas, liberación de fármacos, inmovilización de enzimas, ropa protectora, sensores etc. Los polímeros utilizados para la formación de fibras son sintetizados químicamente generalmente con altos pesos moleculares que se disuelven en solventes orgánicos. En cambio, cuando se sintetizan por plasma, los polímeros resultan ser insolubles o poco solubles, por lo que son poco utilizados en la formación de fibras electrohiladas.

Usualmente se forman fibras de polímeros por técnicas convencionales para posteriormente dar un recubrimiento por plasma para funcionalizar o agregar otra capa de un polímero diferente. Sin embargo, bajo condiciones adecuadas, es posible sintetizar polímeros semisolubles por plasma para conjugar sus propiedades con algún otro polímero para la formación de fibras. El objetivo de este trabajo consistió en conjugar las propiedades de polianilina (PAn) sintetizada por plasma y óxido de polietileno (PEO) para obtener fibras binarias mediante la técnica de electrohilado para su posible aplicación como biomaterial.

En el capítulo I se abordan algunos conceptos básicos de la técnica de electrohilado y se presentan los resultados de la investigación de otros grupos de trabajo sobre materiales compuestos y su aplicación biológica. Después se mencionan los principios de operación de las técnicas que se usaron para realizar el análisis fisicoquímico y eléctrico de los materiales obtenidos.



En el Capítulo II se presenta la metodología que muestra las condiciones de síntesis por plasma de la PAn por y de la técnica de electrohilado para la formación de fibras. En el Capítulo III se presentan los resultados del análisis estructural, morfológico, absorción electromagnética y los estados químicos presentes en la superficie de las fibras binarias y finalmente, las conclusiones.



Objetivos

Objetivo General

Sintetizar fibras electrohiladas de polianilina (PAn) con óxido de polietileno (PEO) para su posible aplicación como biomaterial.

Objetivos Específicos

1. Estudiar las condiciones de síntesis por plasma de polianilina soluble.
2. Realizar pruebas de solubilidad de óxido de polietileno (PEO) y polianilina (PAn) empleando diferentes solventes.
3. Obtener combinaciones de polianilina soluble con óxido de polietileno (PAn/PEO) para la formación de fibras binarias.
4. Analizar la morfología, grupos químicos, composición elemental de la superficie, antes y después de la formación de fibras.



Planteamiento del problema

El objetivo de este trabajo consiste en obtener fibras binarias electrohiladas de polianilina sintetizada por plasma y óxido de polietileno (PAn/PEO) para aplicaciones biomédicas, especialmente en el sistema nervioso central, cuyas lesiones son la causa principal de discapacidad funcional permanente, debido a que se pierde la transmisión de señales entre el cerebro y el resto del cuerpo. Así, resulta necesario el desarrollo de materiales que puedan aplicarse en sistemas biológicos donde el transporte de cargas eléctricas sea fundamental.

Para la obtención de fibras binarias electrohiladas es necesario, entre otras cosas, que los polímeros que se usen sean solubles. La PAn obtenida por plasma es poco soluble y por lo tanto su electrohilado se limita a solo algunas fibras cortas; sin embargo, al combinarse con otros polímeros de mayor solubilidad se puede incrementar su procesabilidad por electrohilado. La PAn es un polímero con capacidad de transferir cargas eléctricas y el PEO es un polímero biodegradable y biocompatible. El PEO se ha usado como soporte de crecimiento celular en el desarrollo de bioimplantes, tiene alta solubilidad en agua e insensibilidad al pH de fluidos fisiológicos. Las fibras binarias electrohiladas de PAn semisoluble y PEO pueden ser de mayor longitud que las de PAn debido a la mayor elasticidad del PEO.

Hipótesis

Con la conjugación de propiedades fisicoquímicas de la polianilina semisoluble sintetizada por plasma y el óxido de polietileno se pueden formar fibras binarias homogéneas empleando la técnica de electrohilado.



Capítulo I

Marco Teórico



1.1 Materiales compuestos

Los materiales compuestos son el resultado de la mezcla de materiales que al combinarse mejoran algunas de sus propiedades. Estos materiales pueden ser fibras compuestas de dos polímeros, formados a partir de soluciones de polímeros en combinaciones de disolventes los cuales pueden formar fibras multicomponentes mediante electrohilado [1].

Los polímeros que se usan en el desarrollo de materiales compuestos por electrohilado son usualmente poliésteres, policarbonatos, quitosán, alcohol poli vinílico (PVA) y óxido de polietileno [2]. Los polímeros a utilizar en el desarrollo de materiales compuestos dependerán de las propiedades que se deseen mejorar.

1.2 Materiales compuestos poliméricos

Los compuestos poliméricos binarios son aquellos que se forman a partir de dos polímeros diferentes. Cada uno de ellos aporta propiedades físicas, químicas y eléctricas que al ser combinados adquieren características que como materiales individuales no tenían, por ejemplo, hidrofiliidad o biocompatibilidad.

Dentro de los polímeros que se han estudiado en estos casos se encuentra el ácido poliláctico (PLA), poliuretano (PUr), polietileno (PE), polipirrol (PPy), polialilamina (PAI), óxido de polietileno (PEO) y polianilina (PAn). Con cada uno de estos materiales se han obtenido compuestos híbridos con morfologías fibrosas.

Algunos compuestos binarios se han estudiado para aplicarse en áreas biológicas, de ahí la importancia de considerar aspectos físicos, químicos y biológicos, tales como la estructura química, solubilidad, peso molecular, absorción de agua o de cualquier otro líquido (humectabilidad), energía de superficie y degradación [3]. En este sentido, los compuestos binarios pueden obtenerse en forma de películas delgadas o como andamios poliméricos para crecimiento de tejidos.

Kim H. S. y colaboradores (2009) obtuvieron un compuesto biocompatible con nanofibras de polianilina y colágeno. Posteriormente, cultivaron músculo esquelético porcino en la matriz observando crecimiento de células a los 2 días de



incubación concluyendo que es un material hidrofóbico de pH neutro adecuado para crecimiento celular [4].

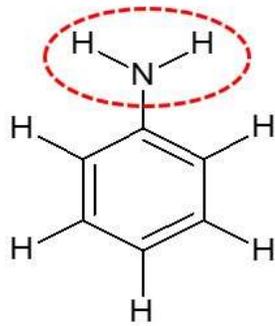
Buscando el mismo objetivo, *Qazi y colaboradores* (2014) reportaron que la estimulación eléctrica de polianilina favorece el crecimiento celular debido a que permite la comunicación intercelular mediante cargas eléctricas conduciendo mayores viabilidades celulares y tasas de proliferación celular. Las áreas donde se puede aplicar este polímero es en nervios, músculos esqueléticos, tejido cardíaco y en la reparación y regeneración de tejidos dañados [5].

Por otro lado, *Dwivedi y colaboradores* realizaron (2017) un compuesto de nanofibras de PET/ Quitosán/poli(tereftalato) con el objetivo de acelerar la cicatrización de heridas para personas diabéticas [6]. En el mismo año, *Hall y colaboradores* (2017) obtuvieron morfologías homogéneas en forma de andamios de ácido poliláctico (PLA) con fármacos y PLA con colágeno para inhibir el crecimiento de bacterias *E.coli* [7].

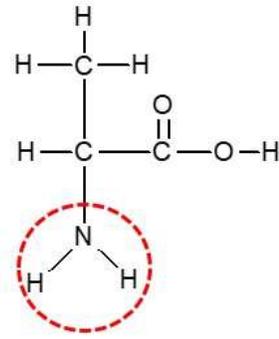
Con lo anterior, se puede establecer que la morfología, las propiedades eléctricas y la biocompatibilidad de los materiales compuestos, juegan un papel muy importante debido a que es factible el crecimiento de células en superficies y/o andamios fibrosos. En este sentido, el desarrollo de este trabajo se enfocará a estudiar biopolímeros cíclicos, en particular polianilina, en virtud de las propiedades fisicoquímicas, conductividad, estabilidad química y biocompatibilidad que posee. Al formar fibras electrohiladas de este polímero se obtienen fibras pequeñas por lo que al combinarse con óxido de polietileno se pueden obtener fibras más largas debido a la mayor a la solubilidad del óxido de polietileno.

1.3 Polianilina

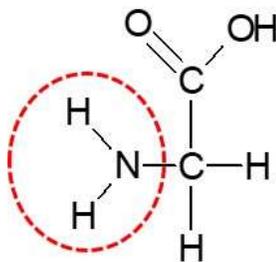
La anilina en su estructura tiene un grupo amina (NH_2) lo que la hace potencialmente biocompatible debido a que tiene una composición química similar a la de algunos aminoácidos que participan en proteínas como alanina, glicina y leucina [8] ver **Figura 1.1**.



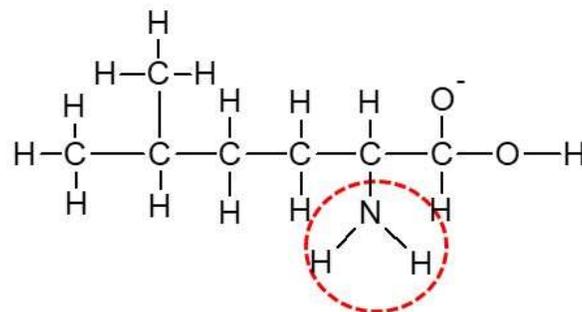
(a) Anilina



(b) Alanina



(c) Glicina



(d) Leucina

Figura 1.1 Estructura química de (a) Anilina, (b) Alanina, (c) Glicina, (d) Leucina.

Se ha reportado que con la síntesis por plasma se pueden obtener estructuras lineales y entrecruzadas en diferentes configuraciones [9], ver **Figura 1.2**. Al obtener este tipo de configuraciones es posible favorecer la biocompatibilidad de diferentes polímeros. PAn es uno de los polímeros semiconductores más estudiados debido a su gran capacidad de transferencia de cargas eléctricas [10] lo que le confiere potencial aplicación en el sistema nervioso central en forma de película delgada y fibras [11,12].

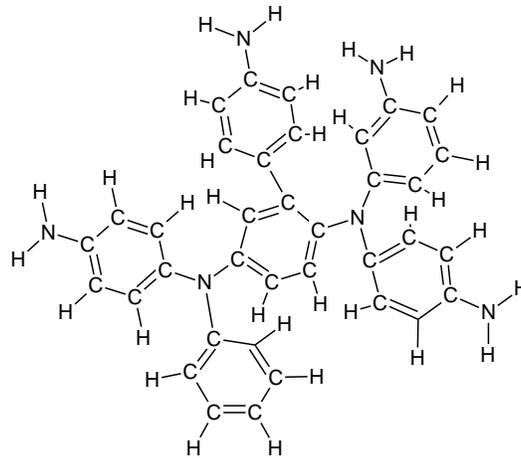


Figura 1.2 Estructura química de la polianilina semientrecruzada (semisoluble).

1.4 Óxido de Polietileno

El PEO está formado por cadenas poliméricas de átomos de C, H y O unidos entre sí, ver **Figura 1.3**. Es un polímero soluble en agua por lo que se considera un material hidrófilico, biodegradable y biocompatible ya que es capaz de formar puentes de hidrógeno con otros polímeros [13]. Su aplicación se encuentra en la industria farmacéutica, alimentos [14] y en el área médica de ingeniería de tejidos blandos [15,16].

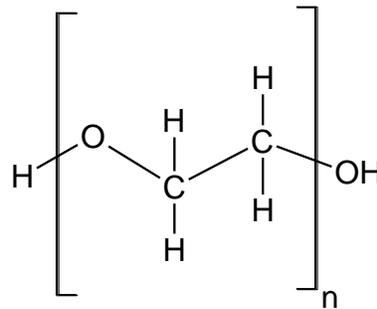


Figura 1.3 Estructura química del óxido de polietileno.

1.5 Métodos de síntesis

Existen diferentes técnicas o métodos para conjugar las propiedades de varios polímeros como oxidación química, electroquímica y por plasma [17]. Este trabajo se enfoca inicialmente a la polimerización por plasma para obtener películas poliméricas solubles. Posteriormente, mediante la técnica de electrohilado, se formarán combinaciones PAN/PEO. A continuación, se menciona el principio de operación de cada uno de los métodos de síntesis que se usarán este trabajo.

1.5.1 Polimerización por Plasma

El plasma es un fluido que consta de iones, electrones y partículas neutras que en conjunto es eléctricamente neutro. [18]. La polimerización por plasma consiste en introducir monómeros en una cámara bajo la presencia de descargas eléctricas, que hacen que las colisiones entre las partículas cargadas del plasma con los monómeros generen radicales libres que se unen entre sí para formar el polímero. En la **Figura 1.4** se presenta un mecanismo vía radicales libres que consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación. En la primera etapa, mediante la adición de energía se convierte al monómero en radical libre. En la propagación, el crecimiento de las moléculas se desarrolla por unión sucesiva de monómeros. En la terminación, la reacción se detiene, obteniéndose polímeros entrecruzados resultado de la unión de monómeros en diferentes puntos de la estructura [19].

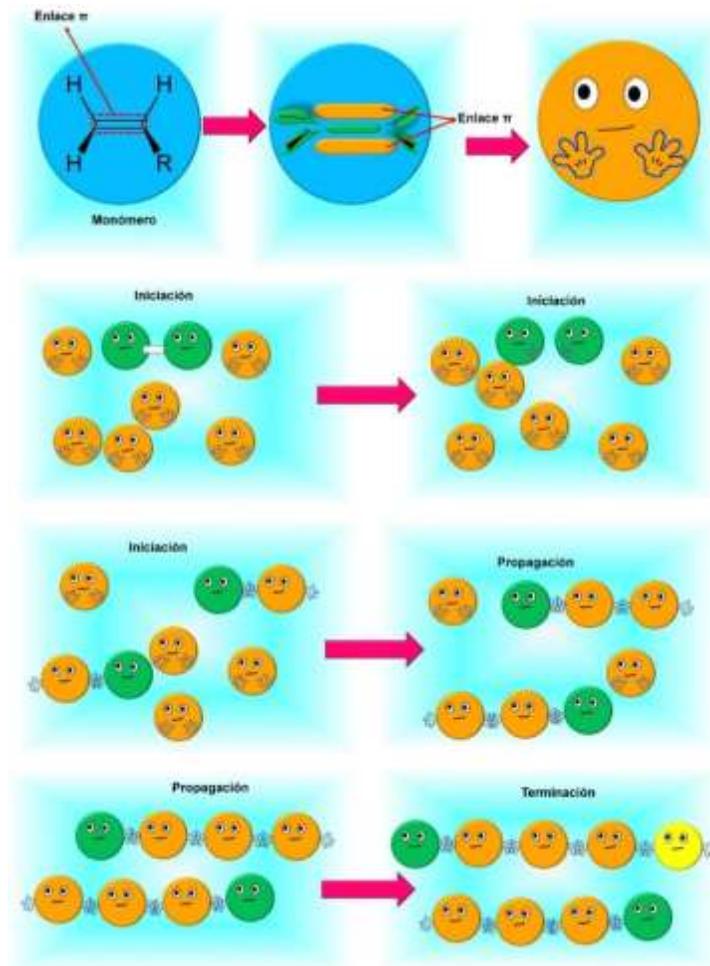


Figura 1.4 Polimerización por radicales libres.

En la síntesis por plasmas con descargas eléctricas de resplandor, el arreglo geométrico y eléctrico del reactor juega un papel importante en las propiedades de los polímeros obtenidos debido a que se pueden obtener estructuras reticuladas, o con funcionalización química en la superficie para aumentar la energía superficial, rugosidad, adherencia y humectabilidad superficial [20].

1.5.2 Electrohilado

El electrohilado es una técnica que permite la formación de fibras de diferentes materiales y geometrías mediante cargas electrostáticas. Un sistema de electrohilado consta de 3 componentes principales, un inyector, una fuente de alto voltaje y un rodillo o placa colectora. La aguja del inyector se encuentra conectada a la fuente de alto voltaje, y el rodillo colector a tierra, como se muestra en la **Figura 1.5**. Existen dos arreglos para el electrohilado, el vertical y el horizontal. En la posición vertical hay posibilidad de tener gotas del polímero las cuales se dirigen hacia el rodillo colector depositándose sobre las fibras lo cual causa deformaciones en la superficie de los filamentos e interrumpe el proceso. En la forma horizontal el flujo puede estar determinado por la fuerza de gravedad [21].

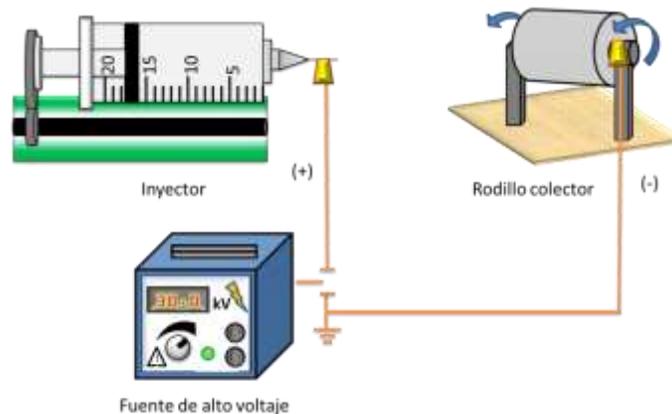


Figura 1.5 Sistema de Electrohilado.

El proceso genérico de electrohilado se observa en la **Figura 1.6**, consiste en colocar la solución polimérica en el inyector (1) para ser impulsada a través del capilar (2), entre la punta de la aguja y el rodillo colector se establece una diferencia de potencial (3), lo que provoca que la solución se cargue eléctricamente. Las fuerzas electrostáticas atraen el flujo de la solución polimérica

hacia el otro electrodo que es el rodillo colector (4 y 5). En el trayecto, el solvente se evapora formándose hilos delgados que se depositan en el colector (6) con diámetros de tamaño micro o nanométrico [22]. El uso de un colector fijo forma fibras orientadas al azar, mientras que un rodillo con rotación genera fibras alineadas.

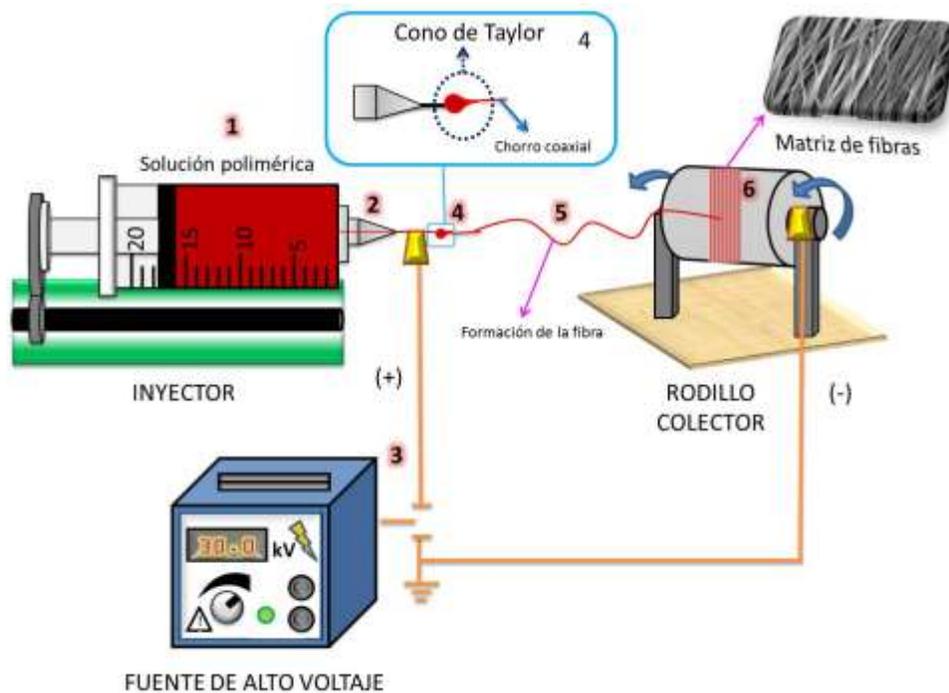


Figura 1.6 Esquema del proceso de Electrohilado

Parámetros del electrohilado:

Las propiedades morfológicas de las fibras resultantes dependen fuertemente de los parámetros en la técnica de electrohilado, como se muestran en la **Figura 1.7** [23].

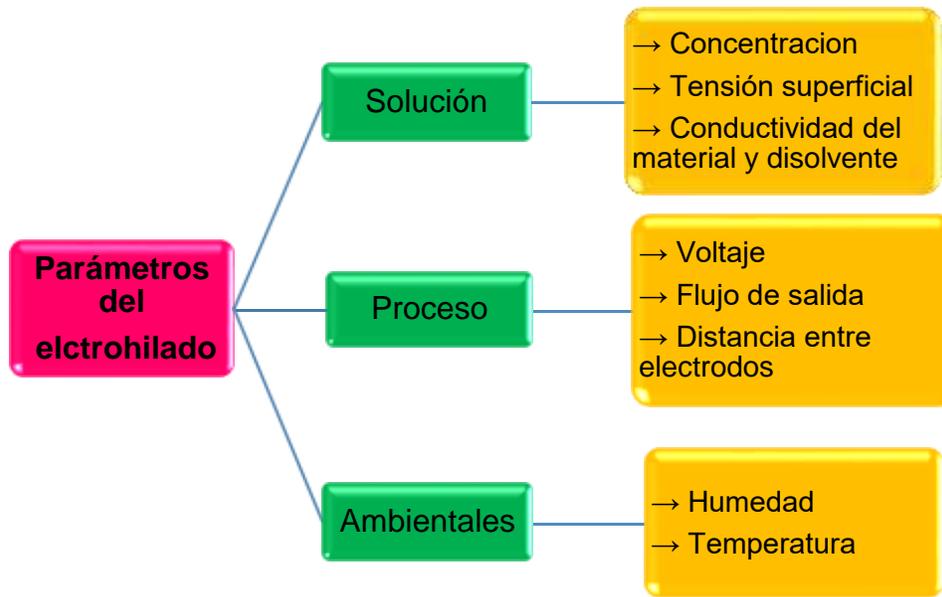


Figura 1.7 Parámetros del Electrohilado.

En la Tabla 1.1 se muestran los parámetros a considerar para la síntesis de fibras. Cada uno de los parámetros aporta diferentes características a las fibras. Por ejemplo, si la velocidad del rodillo es lenta, se obtienen diámetros de fibras mayores, mientras a cuando es rápida. [24,25].

Tabla 1. 1 Características de las fibras según los parámetros del electrohilado [21].

Parámetro	+ -	Característica que aporta
	↑ ↓	
Concentración de la solución del polímero	↑	Dificulta el paso a través del capilar.
	↓	Las fibras se rompen en gotas antes de llegar al plato colector.
Tensión superficial	↑	Aparición de perlas en las fibras.
	↓	Obtención de fibras lisas, para disminuir la tensión superficial se pueden adicionar solventes con baja tensión como el etanol.
Conductividad de la solución	↑	Mayor transporte de cargas, mayor estiramiento de la solución, fibras más delgadas.
	↓	Menor transporte de cargas, menor estiramiento de la solución, fibras más gruesas.



Voltaje	↑↑	Fibras gruesas, distorsión del flujo, aparición de perlas.
	↓	Poco impulso para llegada de la solución al plato colector.
Flujo de salida	↑	Fibras más gruesas, perlas con mayores tamaños.
	↓	Mayor tiempo para evaporación del solvente. Fibras sin defectos.
Distancia de electrodos; agua-colector	↑	Las fibras pueden romperse debido a su propio peso. Mayor estiramiento de la solución, obtención de fibras delgadas.
	↑↑	Aparición de perlas en las fibras al trabajar con muy altas o muy bajas distancias.
	↓↓	
	↓	Poco tiempo para la evaporación del disolvente, por tanto, las fibras llegan húmedas al plato colector.
Humedad relativa	↑	Aparición de poros en las fibras.

Es por ello, que la técnica de electrohilado es ampliamente estudiada debido a la posibilidad de crear fibras para aplicaciones en filtración, administración de fármacos, ingeniería de tejidos como andamios para el crecimiento celular, sensores, etc. [26].

1.6 Fibras

Se le considera fibra al filamento con una longitud muchas veces mayor que el diámetro. Es la unidad más pequeña de un material fibroso, el cual puede tener sección transversal de diversas formas [27]. Se pueden obtener mediante baño fundido, hilado, electrohilado, etc. [28].

Las fibras se pueden clasificar en naturales o sintéticas. Las fibras naturales pueden ser de origen vegetal (algodón, lino, cáñamo, yute, etc.), animal (lana, seda, pelos de distintos animales) y mineral (vidrio, carbono, cerámicas, metales, etc.). Las fibras sintéticas son generalmente fibras textiles que provienen de diversos polímeros sintéticos.

Por otro lado, una nanofibra es una estructura nanométrica de filamentos continuos con diámetro inferior a 500 nm. Se pueden obtener por electrohilado con



diferentes polímeros sintéticos y/o naturales; teóricamente, un polímero capaz de solubilizarse o fundirse puede convertirse en nanofibra por electrohilado.

Las fibras tienen amplia superficie por unidad de área, porosidad, propiedades mecánicas y diámetros de escala micrométrica [29]. Se ha reportado que la morfología juega un papel muy importante en la aplicación que se le desea dar a la matriz polimérica. *Han y colaboradores* reportaron que para dispositivos catalíticos, batería de iones de litio, transistores de efecto campo, detección de gases y aplicaciones fotocromáticas se necesitan matrices con morfología homogénea de diámetros ultrafinos [30], mientras que para aplicaciones en ingeniería de tejidos, *Zhang y colaboradores* reportaron que las superficies rugosas y porosas de las nanofibras permiten la adherencia de células favoreciendo la regeneración de tejidos [31].

1.6.1 Aplicaciones de las fibras electrohiladas

Las fibras electrohiladas tienen diversas aplicaciones en recubrimientos, sensores, dispositivos y aún más en el área médica, ingeniería de tejidos, liberación de medicamentos, por su tamaño, elevada relación superficie/volumen, baja densidad, alta porosidad y reactividad superficial, conductividad térmica y eléctrica.

Las fibras se pueden utilizar como vehículos de administración de fármacos de liberación controlada o adhesión celular. Las fibras se cargan con fármaco, y al entrar en contacto con el medio biológico, la fibra libera el fármaco con estímulos físicos como pH, temperatura, humectación o pulsos eléctricos. Dependiendo de la aceptación en el medio biológico; la matriz de fibras se puede degradar dando oportunidad al fármaco de liberarse y cumplir su función [32, 33], como se observa en la **Figura. 1.8**.

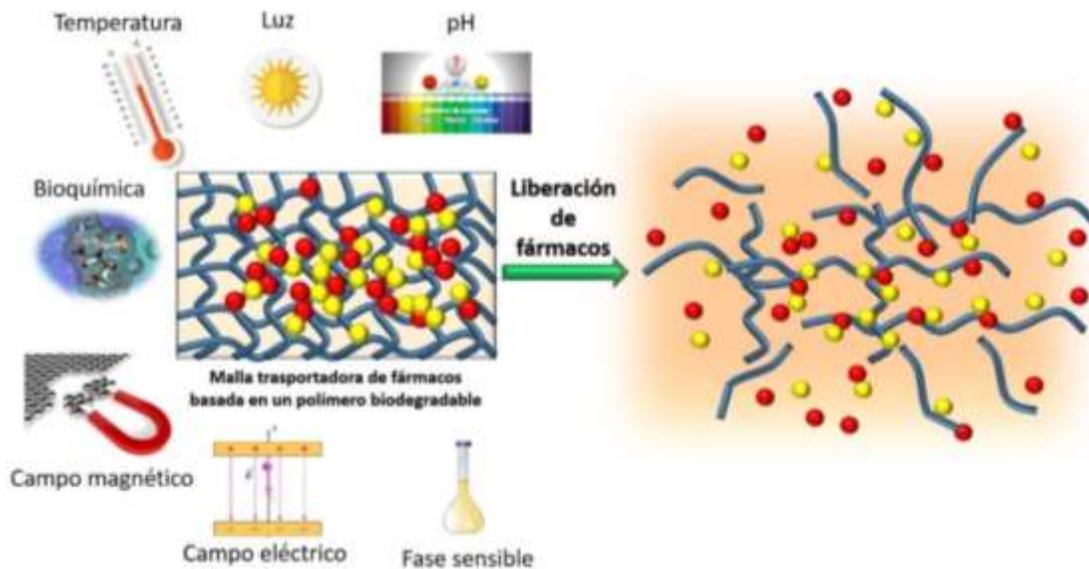


Figura 1.8 Sistema de liberación controlada de fármacos mediante el uso de andamios.

1.7 Estado del arte

A continuación, se presentan algunos estudios que se han realizado sobre Polianilina y Óxido de Polietileno para la obtención de fibras.

Huang y colaboradores (1986) sintetizaron películas de PAn y al estudiar las reacciones químicas durante la oxidación y reducción electroquímica obtuvieron fibras de PAn con diámetro aproximado de 100 nm [34].

Liu y Yang (1991), con el objetivo de mejorar la síntesis de PAn soluble y la respectiva formación de fibras, se apoyaron en la polimerización química mediante el uso de poliácidos en suspensiones coloidales para la obtención de fibras de polianilina [35].

Siguiendo el mismo objetivo, Doshi y Reneker (1995) obtuvieron fibras de PEO usando la técnica de electrohilado con diámetro de 0.05 a 5 μm aproximadamente. Los diámetros pequeños proporcionan una alta área de superficie en relación al volumen y una alta relación de longitud a diámetro, estas fibras podrían ser aplicadas en membranas de separación, en vasos sanguíneos artificiales, en nanocompuestos y tejidos [36].

Con lo anterior se dio pauta que en diferentes grupos de trabajo se obtuvieran fibras compuestas de PAn y PEO. Norris y colaboradores (2000), empleando la



técnica de electrohilado, obtuvieron fibras ultra finas de PAn dopadas con ácido canforsulfónico conjugadas con óxido de polietileno. Las fibras obtenidas presentaron diámetros de 950 nm a 2.1 μm aproximadamente [37].

Por otro lado, *Sundaray y colaboradores* (2010) reportaron que se obtienen nanotubos de pared simple conductores al conjugar PAn con PEO usando la técnica de electrohilado [38]. Bajo este contexto, mediante polimerización química oxidativa, *Shahi y colaboradores* (2011) doparon PAn con polivinilpirrolidona (PVA) y AgNO_3 observando diámetros de fibras que van desde 100 nm a 2 μm aproximadamente [39].

Lin y colaboradores en 2012 conjugaron PAn con poli (vinil butiral) (PVB) para construir biosensores de humedad. Sus resultados mostraron que es factible obtener fibras de PAn/PVB. El sensor de nanofibras compuestas presentó sensibilidad de ~ 75 kHz %RH en el intervalo de humedad de 20-90% observando respuesta ultra rápida de 1 y 2 s para humidificación y desecación [40].

En 2015, *Moayeri* y colaboradores obtuvieron por la técnica de electrohilado nanofibras conductoras de polianilina que se doparon con ácido alcanfor-10-sulfónico (HCSA) y conjugaron con PEO que contenía ácido 1-pirenobutanoico y éster de succinimidilo (PBASE). Reportaron que las fibras presentaron superficie lisa con diámetro promedio 222 nm; además, observaron que la conductividad aumenta al agregar éster de succinimidilo funcionalizado con grafeno (G-PBASE) comparadas con las que solo contenían PAn/PEO [41].

Patil y colaboradores (2015) sintetizaron nanofibras de PAn/PEO y PAn/ZnO/PEO, dopadas con ácido canforsulfónico (CSA) para un sensor sensible a baja temperatura y baja concentración de gas licuado de petróleo (GLP). Sus resultados mostraron que las nanofibras de PAn/ZnO/PEO presentaron mejor conductividad en comparación con las de PAn/PEO [42].

Merlini y colaboradores en 2016 obtuvieron fibras compuestas de Polifluoruro de vinilideno (PVDF) con polianilina dopada con ácido dodecilbencenosulfónico (DBSA), PVDF/PAn. Las fibras mostraron un nivel de dopaje grande debido a la



adición de DBSA, atribuyeron que el campo eléctrico podría inducir la protonación de PAn [43].

En el 2018 Santos y colaboradores obtuvieron nanofibras de poliamida 6/polianilina (PA6/PAn) con alta porosidad, recubiertas con nanotubos de carbono. La presencia de PAn mejoró la absorción de los nanotubos en la superficie de las fibras y la conductividad de 10 a 13 S/cm a $\times 10^{-1}$ S/cm para la aplicación en dispositivos eléctricos [44].

Con el trabajo y resultados que presentaron estos grupos de investigación se puede observar la importancia que tienen las variables como el voltaje, la concentración de la solución, el peso molecular y solubilidad del polímero, el solvente en la obtención de estructuras fibrosas; sin embargo, la investigación tiene como objetivo reducir el uso de reactivos tóxicos en la síntesis de PAn soluble (que provocan toxicidad en materiales con aplicaciones biológicas) mediante la síntesis por plasma donde solo interactúa el monómero.

1.8 Métodos de Análisis

1.8.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica de análisis que permite observar a través de imágenes la morfología de una superficie [45]. Su principio de operación consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra generando electrones retrodispersos y secundarios. En los primeros, se obtienen imágenes con menor resolución, pero con mayor contraste. Para obtener la morfología de la superficie, los electrones secundarios producen imágenes con mayor resolución [46].

1.8.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica de análisis que estudia la absorción de energía incidente debido a la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio [47]. Su principio de operación consiste en que, en una molécula, los átomos no ocupan posiciones fijas, y al vibrar dentro de un determinado espacio cambian de posición absorbiendo energía (región infrarroja).



Estas vibraciones pueden ser de dos tipos: vibraciones de tensión o elongación y de deformación, torsión, flexión o tijera [48]. La información sobre la presencia o ausencia de grupos funcionales que componen la estructura química de la muestra se registra en una gráfica de la intensidad del haz recibido (%T o A) en función del número de onda (cm^{-1}).

1.8.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Esta técnica de análisis se basa en la absorción de la radiación ultravioleta-visible por una molécula provocando que los electrones que se encuentren en estado basal cambien a estados excitados. El efecto de la radiación sobre la materia orgánica provoca transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y moleculares del material en estudio, de esta manera aparecen bandas de absorción debido a la superposición de transiciones y vibraciones electrónicas. [49]. Es decir, se mide la intensidad de la luz que pasa a través la muestra y se compara con la intensidad de la luz antes de pasar por ella a diferentes longitudes de onda. La radiación del espectro electromagnético que se utiliza es de 200 a 850 nm. Los datos se procesan mostrando el espectro en un gráfico de absorbancia (A) de luz en función a la longitud de onda λ .

1.8.4 Ángulo de contacto

Otra de las técnicas que se encarga de estudiar la hidrofiliidad de los materiales es el ángulo de contacto. Para evaluar qué tan hidrofóbica o hidrofílica es una superficie, se mide el ángulo de contacto entre un líquido y el sólido (material de estudio), ver **Figura 1.9**. El ángulo se forma con una gota del líquido en la interfaz gas-líquido-sólido dibujando una tangente desde el punto de contacto a lo largo de la interfaz gas-líquido. Cuando el ángulo de contacto es menor a 90° , se considera que el sólido es un material hidrofílico. Cuando el ángulo de contacto es mayor a 90° se considera un compuesto hidrofóbico [50]. Existen dos métodos de medición de los ángulos de contacto; estático y dinámico. A su vez, el método estático puede realizarse en avance o retroceso. El ángulo estático de avance se obtiene agregando un volumen fijo de líquido a una gota colocada sobre la superficie de

estudio. Se toma una secuencia de fotos para medir el ángulo de contacto entre la superficie y la gota correspondiente a cada volumen.

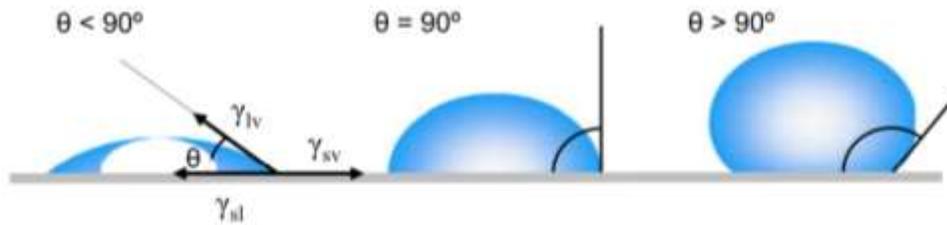


Figura 1.9 Ángulos de contacto formados por gotas de líquido en una superficie solida lisa.

1.8.5 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica consiste en excitar mediante un haz de rayos X los orbitales electrónicos de los átomos provocando la emisión de electrones, los cuales proporcionan información sobre la energía los orbitales del átomo emisor. Los datos se procesan obteniendo un espectro que muestra la energía del orbital (BE) con la que el electrón se encontraba unido al núcleo atómico. En este sentido, XPS proporciona información sobre los estados químicos que componen el material. A demás se puede determinar las energías de los fotoelectrones característicos de cada elemento para posteriormente determinar la composición atómica de la superficie de los materiales [51].

1.8.6 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la capacidad del material para permitir el flujo de la corriente eléctrica a través de su estructura atómica que depende de factores físicos externos, como la temperatura, e internos como la rapidez con que el portador de carga pueda moverse en el material, es decir su movilidad (μ) [52]. El símbolo para representar la conductividad es la letra griega sigma (σ) y su unidad de medición es el siemens sobre metro (S/m), observar la Ecuación 1.1.

$$\sigma = \eta q \mu \dots\dots\dots \text{Ecuación (1)}$$

Dónde:

σ = Conductividad (S/cm o $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).



μ = Movilidad de cargas ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$).

η = Densidad del portador de carga (cm^{-3}).

q = Carga del portador (C).

La conductividad eléctrica es lo contrario a la resistividad, la cual es la resistencia del material al paso de cargas eléctricas. Los materiales se pueden clasificar de acuerdo con su resistividad como aislantes, semiconductores y conductores [53]

Figura 1.10.

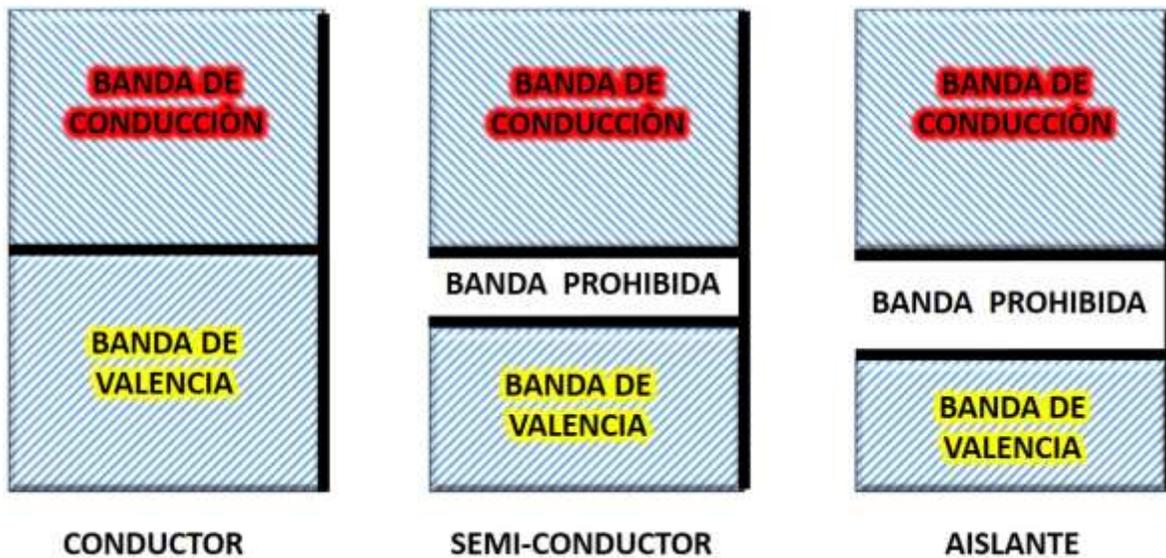


Figura 1.10 Los materiales de acuerdo a su conducción pueden clasificarse en conductores, semiconductores y aislantes.

Una de las propiedades más conocidas de los polímeros orgánicos, como el poliestireno, polipropileno, polietileno, etc., es la capacidad de actuar como aislantes eléctricos. Sin embargo, hay polímeros que combinan en un mismo material las propiedades eléctricas de un semiconductor y de un aislante [54], en función del medio que lo rodea.



Referencias bibliográficas

- [1] Wei, Q., (2012). Functional nanofibers and their applications. USA: Woodhead Publishing.
- [2] Kalantari, K., Afifi, A.M., Jahangirian, H., Webster, T.J., (2019). Biomedical applications of chitosan electrospun nanofibers as a green polymer-Review, Carbohydrate Polymers, vol. 207(1), pp. 588-600.
- [3] Balint, R., Cassidy, N.J, y Cartmell, SH., (2014). Polímeros conductores: hacia un biomaterial inteligente para la ingeniería de tejidos. Acta Biomaterialia, vol. 10 (6), pp. 2341–2353.
- [4] Kim, H.S., Hobbs, H.L., Wang, L., Rutten, M. J., Wamser, C. C., (2009). Biocompatible composites of polyaniline nanofibers and collagen. Synthetic Metals, vol. 159(13), pp. 1313–1318.
- [5] Qazi, T. H., Rai, R., Boccaccini, A. R., (2014). Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline based polymers: A review. Biomaterials, vol. 35(33), pp. 9068–9086.
- [6] Dwivedi, C., Pandey, I., Pandey, H., Ramteke, P. W., Pandey, A. C., Mishra, S. B., Patil, S., (2017). Electrospun Nanofibrous Scaffold as a Potential Carrier of Antimicrobial Therapeutics for Diabetic Wound Healing and Tissue Regeneration, Nano- and Microscale Drug Delivery Systems, pp.147–164.
- [7] Hall, I.J., Paladino, E., Szabó, P., Brozio, S., Hall, P.J., Oseghale, C.I., Passarelli, M.K., Moug, S.J., Black, R.A., Wilson, C.G., Zelkó, R., Lamprou, D.A., (2017). Electrospun collagen-based nanofibres: A sustainable material for improved antibiotic utilisation in tissue engineering applications, International Journal of Pharmaceutics, vol. 531 (1), pp. 67–79.
- [8] Osorio, J.E, Gómez, C., Hernández, M.A., Perez, F., (2014). Camphor Sulfonic Acid-hydrochloric Acid Codoped Polyaniline/polyvinyl Alcohol Composite: Synthesis and Characterization, Journal of the Mexican Chemical Society, vol. 58(1), pp. 52-58.



- [9] Fanelli, F., Fracassi, F., (2017). Atmospheric pressure non-equilibrium plasma jet technology: general features, specificities and applications in surface processing of materials, *Surface and Coatings Technology*, vol. 322, pp. 174–201.
- [10] Cruz, G.J., Morales, J., Castillo, M.M, Olayo, R., (1997). Synthesis of polyaniline films by plasma polymerization, *Synthetic Metals*, vol. 88, pp. 213-218.
- [11] Liao, G., Li, Q., Xu, Z., (2019). The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review. *Progress in Organic Coatings*, vol. 126, pp. 35–43.
- [12] Kim, H.-S., Hobbs, H. L., Wang, L., Rutten, M. J., Wamser, C. C., (2009). Biocompatible composites of polyaniline nanofibers and collagen. *Synthetic Metals*, vol. 159(13), pp.1313–1318.
- [13] Hsiao, F., Huang, P. Y., Aoyagi, T., Chang, S. F., Liaw, J., (2018), In vitro and in vivo assessment of delivery of hydrophobic molecules and plasmid DNAs with PEO-PPO-PEO polymeric micelles on cornea, *Journal of Food and Drug Analysis*, vol. 26(2), pp. 869-878.
- [14] Colín J., Zapata M., Pedroza R., Rodríguez G., (2013). Crecimiento y caracterización de nanofibras obtenidas a partir de proteínas aisladas de suero lácteo y óxido de polietileno por la técnica de electrohilado, *Superficies y Vacío*, vol., 26(2), pp. 31-35.
- [15] Bösigler, P., Richard, I. M. T., Legat, L., Michen, B., Schubert, M., Rossi, R. M., Fortunato, G., (2018). Application of response surface methodology to tailor the surface chemistry of electrospun chitosan-poly (ethylene oxide) fibers, *Carbohydrate Polymers*, vol. 186, pp. 122-131.
- [16] Asadian, M., Onyshchenko, I., Thukkaram, M., Esbah Tabaei, P. S., Van Guyse, J., Cools, P., De Geyter, N., (2018). Effects of a dielectric barrier discharge (DBD) treatment on chitosan/polyethylene oxide nanofibers and their cellular interactions, *Carbohydrate Polymers*, vol. 201, pp. 402-415



- [17] Fernández, T., (2003). Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol 4(4), pp. 1-31.
- [18] Samal, S., (2017). Thermal plasma technology: The prospective future in material processing, *Journal of Clean Production*, vol. 142, pp. 3131-3150.
- [19] Ramírez, O., Godínez, R., Morales, J., Gómez, L., Gutiérrez, M.C., Zúñiga-Aguilar, E., Olayo, R., (2012). Superficies Modificadas Mediante Polimerización por Plasma para Cultivos de Modelos Hepáticos, *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*, vol. 33, pp. 127-135.
- [20] Nageswaran, G., Jothi, L., Jagannathan, S., (2019). Plasma Assisted Polymer Modifications, *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*, pp.95–127.
- [21] Duque, L.M., Rodríguez, L., López, M., (2013). Electrospinning: La era de las nanofibras, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 14(1), pp. 10-26.
- [22] García, L., Aguilar, M.R., Migliaresi, C., San Román, J., (2011). Preparación de mallas mediante electrohilado para la inhibición del angiogénesis, *Biomecánica*, vol. 19, pp. 49-58.
- [23] Matabola, K.P., De Vries, A.R., Luyt, A.S., Kumar, R., (2011). Studies on single polymer composites of poly (methyl methacrylate) reinforced with electrospun nanofibers with a focus on their dynamic mechanical properties, *Express Polymer Letters*, vol. 5(7), pp.635–642.
- [24] Someswararao, M.V., Dubey, R.S., Subbarao, P.V.S., Singh, S., (2018). Electrospinning process parameters dependent investigation of TiO₂ nanofibers, *Results in Physics*, vol 11, pp. 223-231.
- [25] Ghobeira, R., Asadian, M., Vercruyssen, C., Declercq, H., De Geyter, N., Morent, R., (2018). Wide-ranging diameter scale of random and highly aligned PCL fibers electrospun using controlled working parameters, *Polymer*, vol. 157, pp. 19-31.



- [26] Maccaferri, E., Mazzocchetti, L., Benelli, T., Zucchelli, A., Giorgini, L. (2019). Morphology thermal mechanical properties and ageing of nylon 66/graphene nanofibers as Nano2 materials, *Composites Part B: Engineering*, vol. 166, pp. 120-129.
- [27] Zuwei, Ma., Kotaki, M., Ramakrishna, S., (2005). Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane, *Journal of Membrane Science*, vol. 265, pp. 115-123.
- [28] García, D., (2011). Fibras y materiales de refuerzo: los poliésteres reforzados aplicados a la realización de piezas en 3D, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 12(4), pp. 268-282.
- [29] Ali, N., Chipara, D., Lozano, K., Hinthoner, J., Chipara, M., (2017). Polyethylene oxide-fullerene nanocomposites, *Applied Surface Science*, vol. 421, pp. 220-227.
- [30] Han, Y., Rheem, Y., Lee, K.-H., Kim, H., Myung, N. V., (2018). Synthesis and characterization of orthorhombic-MoO₃ nanofibers with controlled morphology and diameter, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 62, pp. 231–238.
- [31] Zhang, L., Webster, T. J., (2009). Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration, *Nano Today*, vol. 4(1), pp. 66–80.
- [32] Oak, M., Mandke, R., Singh, J., (2012). Smart polymers for peptide and protein parenteral sustained delivery, *Drug Discovery Today: Technologies*, vol. 9(2), pp. 131-140.
- [33] Suzuki, K., Tanaka, H., Ebara, M., Uto, K., Matsuoka H., Nishimoto S., Yoshikawa H., (2017). Electrospun nanofiber sheets incorporating methylcobalamin promote nerve regeneration and functional recovery in a rat sciatic nerve crush injury model, *Acta Biomaterialia*, vol. 53, pp. 250–259.
- [34] Huang, W.S., Humphrey, B.D., MacDiarmid, A.G., (1986). Polyaniline, a novel conducting polymer: Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in



aqueous electrolytes, *Journal Chemical Society Faraday Transactions*, vol.20, pp. 2385-2400.

[35] Liu, J.M., Yang, S.C., (1991). Novel colloidal polyaniline fibrils made by template guided chemical polymerization, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, vol. 21, pp. 1529-1531.

[36] Doshi, J., Reneker, D.H., (1995). Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers, *Journal of Electrostatics*, vol. 35, pp. 151-160.

[37] Norris, I.D., Shaker, M.M., Ko, F.K., MacDiarmid, A.G., (2000). Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends, *Synthetic Metals*, vol 114(2), pp. 109-114.

[38] Sundaray, B., Choi, A., Park, Y. W. (2010). Highly conducting electrospun polyaniline-polyethylene oxide nanofibrous membranes filled with single-walled carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, vol. 160 (9-10), pp. 984–988.

[39] Shahi, M., Moghimi, A., Naderizadeh, B., Maddah, B. (2011). Electrospun PVA–PANI and PVA–PANI– composite nanofibers, *Scientia Iranica*, vol. 18(6), pp. 1327-1331.

[40] Lin, Q., Li, Y., Yang, M., (2012). Highly sensitive and ultrafast response surface acoustic wave humidity sensor based on electrospun polyaniline/poly(vinyl butyral) nanofibers. *Analytica Chimica Acta*, vol. 748, pp. 73–80.

[41] Moayeri, A., Aiji, A. (2015). Fabrication of polyaniline/poly(ethylene oxide)/non-covalently functionalized graphene nanofibers via electrospinning. *Synthetic Metals*, vol. 200, pp. 7–15.

[42] Patil, P. T., Anwane, R. S., Kondawar, S. B. (2015). Development of Electrospun Polyaniline/ZnO Composite Nanofibers for LPG Sensing. *Procedia Materials Science*, vol. 10, pp. 195–204.

[43] Merlini, C., Pegoretti, A., Araujo, T. M., Ramoa, S. D. A. S., Schreiner, W. H., Barra, G. M. de O. (2016). Electrospinning of doped and undoped-polyaniline/poly(vinylidene fluoride) blends. *Synthetic Metals*, vol. 213, pp. 34–41.



- [44] Santos, J. P. F., Arjmand, M., Melo, G. H. F., Chizari, K., Bretas, R. E. S., y Sundararaj, U. (2018). Electrical conductivity of electrospun nanofiber mats of polyamide 6/polyaniline coated with nitrogen-doped carbon nanotubes. *Materials and Design*, vol. 141, pp. 333–341.
- [45] Álvarez, P.F., Grandillo, V.A., Díaz, L.C., Herrera, O.J., (2011). Empleo del análisis de imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB) para la determinación de la esfericidad en las partículas de PVC, *Acta Microscópica*, vol. 20 (2), pp. 141-146.
- [46] Ipohorski, M., Bozzano, P.B., (2013). Microscopia electrónica de barrido en la caracterización de materiales, *Ciencia e Investigación*, vol. 63(3), pp.43-53.
- [47] Pique, T.M., Vázquez, A., (2012). Uso de Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de hidratación del cemento, *Concreto y Cemento, Investigación y desarrollo*, vol. 3 (2), pp. 62-71.
- [48] Cesteros, L.C., (2004). Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 5(3), pp. 111-132.
- [49] Rubinson, K.A., Rubinson J.F., (2001). *Análisis instrumental*, Pearson educación, S.A., Madrid.
- [50] Yuan, Y. Lee, T.R., (2013). *Contact Angle and Wetting Properties*, Springer Series in Surface Sciences, pp.3-34.
- [51] Aziz, M., Ismail, A. F. (2017). *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Membrane Characterization*, pp.81–93.
- [52] Awuzie, C. I. (2017). *Conducting Polymers. Materials Today: Proceedings*, vol. 4(4), pp. 5721–5726.
- [53] Taherian, R. (2019). *The Theory of Electrical Conductivity. Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications*, pp. 1–18.



[54] Naveen, M. H., Gurudatt, N. G., & Shim, Y.-B. (2017). Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Applied Materials Today*, vol. 9, pp. 419–433.



Capítulo II

Metodología



2.1 Reactivos

Para la síntesis se usaron los siguientes reactivos grado analítico.

- Anilina, Sigma-Aldrich con pureza del 99%
- Óxido de polietileno, Sigma-Aldrich de 300 kDa
- Acetona, Tecsiquim con pureza de 99.5 %
- Cloroformo, Fermont con pureza de 99.9 %
- Agua desionizada

2.2 Materiales y equipo

- Reactor de plasma y equipos de polimerización por plasma
- Equipo de Electrohilado
- Balanza analítica
- Infrarrojo Thermo Scientific ID5 IR-ATR
- Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol IT-100
- Espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 600
- Goniómetro Ramé-Hart Modelo 250
- Espectroscopio XPS Thermo K-Alpha

2.3 Desarrollo experimental

En la **Figura 2.1** se muestra el diagrama de flujo del desarrollo experimental de este trabajo de investigación para el cumplimiento de los objetivos planteados:

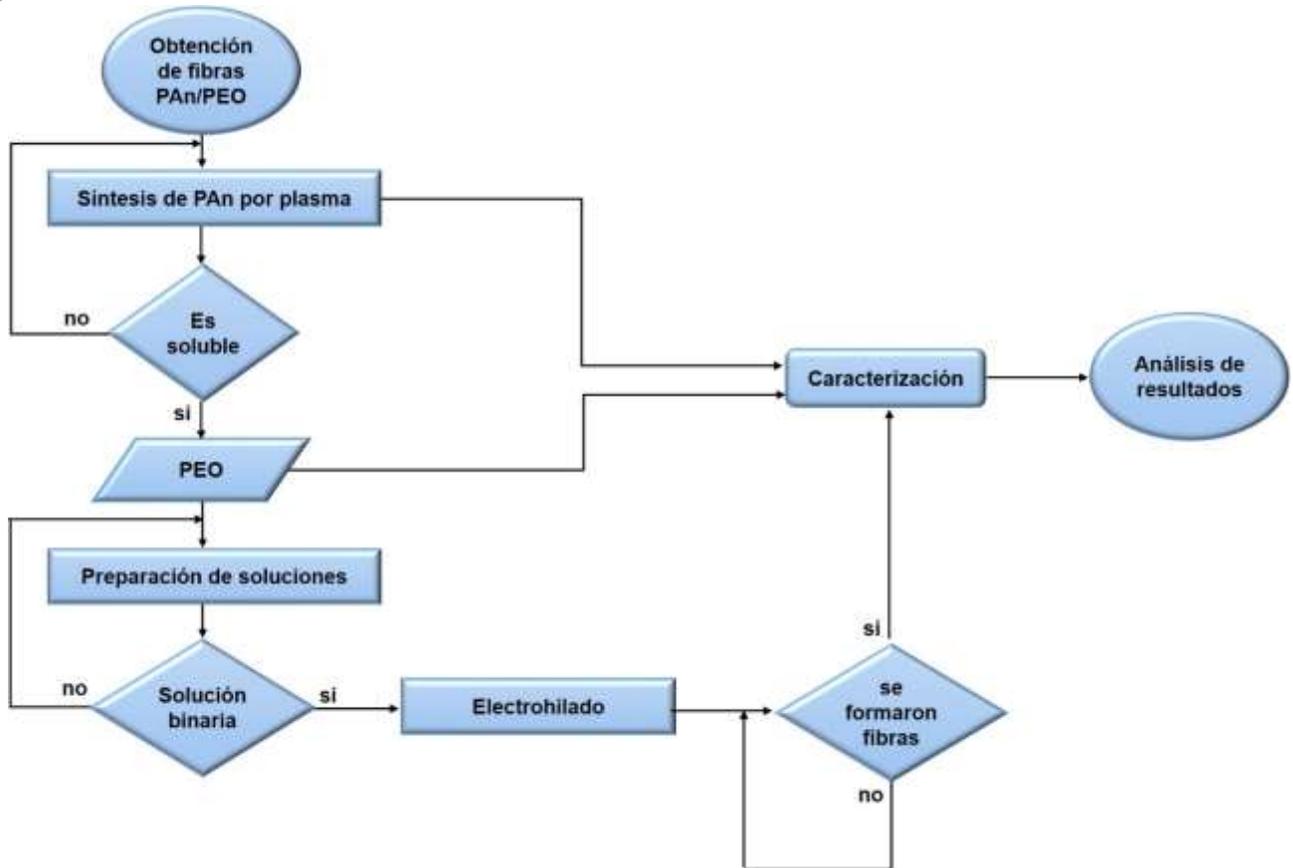


Figura 2. 1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

2.4 Síntesis de polianilina por plasma

Para la síntesis de PAN por plasma se usó un tubo de vidrio de 30 cm de largo y 9 cm de diámetro. En cada uno de los extremos se colocaron tapas de acero inoxidable y se sellan con bridas. En la parte superior de la brida se coloca un conector tubular T y se conecta al recipiente que contiene la anilina, la bomba de vacío y un medidor de presión Pirani. El orificio restante es sellado para evitar fugas de aire en el sistema, como se observa en **Figura 2.2**.

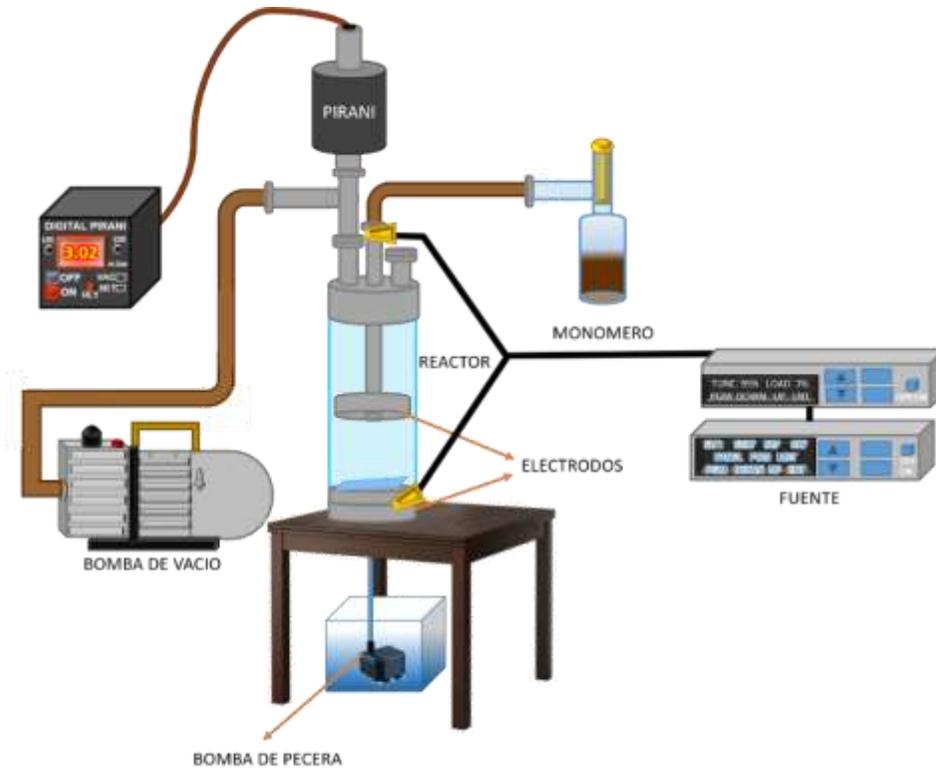


Figura 2. 2 Esquema del reactor en la síntesis de Polianilina(PAn) por plasma.

Una vez armado el reactor se enciende la bomba de vacío y el Pirani. Cuando la presión se mantiene constante a 0.4 mbar, se conecta la fuente de RF a cada electrodo del reactor como se muestra en la **Figura 2.2**. Una vez estabilizada la presión y la descarga, se abre el recipiente de anilina que se introduce al reactor en fase gaseosa. En el interior del reactor, la anilina se ioniza y forma radicales libres obteniendo como resultado un polímero semi-entrecruzado.

Con base en resultados de trabajos previos del grupo de trabajo y después de probar síntesis con diferentes valores de presión, potencia y tiempo, se determinó que las condiciones de síntesis en la que se obtiene polianilina soluble fueron a presión entre 0.3 y 0.6 mBar. La energía de síntesis varió de 20 hasta 100 W, con incrementos de 20 W. El tiempo favorable para la reacción fue de 4 h.

Al finalizar la polimerización se obtienen 3 fracciones: soluble, insoluble (película), y polvos, como se observa en la **Figura 2.3**. Los polvos se recolectan con una espátula. La fracción soluble se retira al poner acetona alrededor del tubo y se recolecta en una caja petri de vidrio para la evaporación posterior del solvente. El

material restante es la fracción insoluble que se retira poniendo agua destilada en las paredes del tubo para hinchar y desprender la película **Figura 2.4**.



a) Al iniciar la síntesis b) Después de 2 horas c) Al finalizar la síntesis

Figura 2. 3 Síntesis por plasma de polianilina semisoluble.



a) Polvos de PAn b1) PAn soluble liquido b2) PAn soluble seco c) Película de PAn

Figura 2. 4 Materiales obtenidos en las síntesis por plasma de PAn.

2.5 Fibras de Polianilina/Óxido de Polietileno (PAn/PEO)

2.5.1 Soluciones

Se realizaron pruebas de solubilidad con etanol, acetona, agua y cloroformo para solubilizar PEO y PAn. Los solventes que disolvieron los polímeros y favorecerían la preparación de soluciones fueron acetona y cloroformo para PAn y PEO respectivamente. Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de 0.025 a 0.2 g/mL de solución para PEO. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 1 h. La velocidad de agitación fue de un intervalo de 120 rpm a 350 rpm. Las variables con las que se prepararon las soluciones son las resultantes en la obtención de fibras electrohiladas.



Para formar las fibras binarias de PAn/PEO, se prepararon 2 soluciones. La primera fue de PEO en una relación 0.5 g/mL disuelto en cloroformo a temperatura ambiente con agitación de 350 rpm durante 60 min, ver **Figura 2.5 (a)**. La segunda solución fue de PAn semisoluble con relación 0.25 g/mL disuelto en acetona, como se observa en la **Figura 2.5 (b)**.



a) PEO



b) PAn

Figura 2. 5 Soluciones de óxido de polietileno y polianilina.

Las soluciones de PEO y PAn se mezclan. Primero, la solución polimérica de PEO se mantiene en agitación constante a 350 rpm, después se incorpora la solución de PAn lentamente para obtener la solución de PAn/PEO, ver **Figura 2.6**.



Figura 2. 6 Mezcla binaria de PAn/PEO.

2.5.2 Síntesis de fibras por la técnica de electrohilado:

Para la formación de fibras se realizaron pruebas preliminares para encontrar las condiciones de formación de fibras. Se probó la distancia entre el inyector y el rodillo colector de 4 a 12 cm. Se experimentaron velocidades del rodillo colector desde 350 rpm hasta 2500 rpm y se probó con inyectores de tres diferentes diámetros.

Con la solución de PAn/PEO se obtuvieron las fibras binarias por la técnica de electrohilado. Las condiciones favorables para obtener las fibras fueron; velocidad de inyección de 0.6 mL/h, voltaje 12.2 kV (con un margen de tolerancia de +- 5%), distancia entre el inyector y rodillo colector de 12 cm y diámetro interno del inyector de 0.15 mm, como se observa en la **Figura 2.7**.

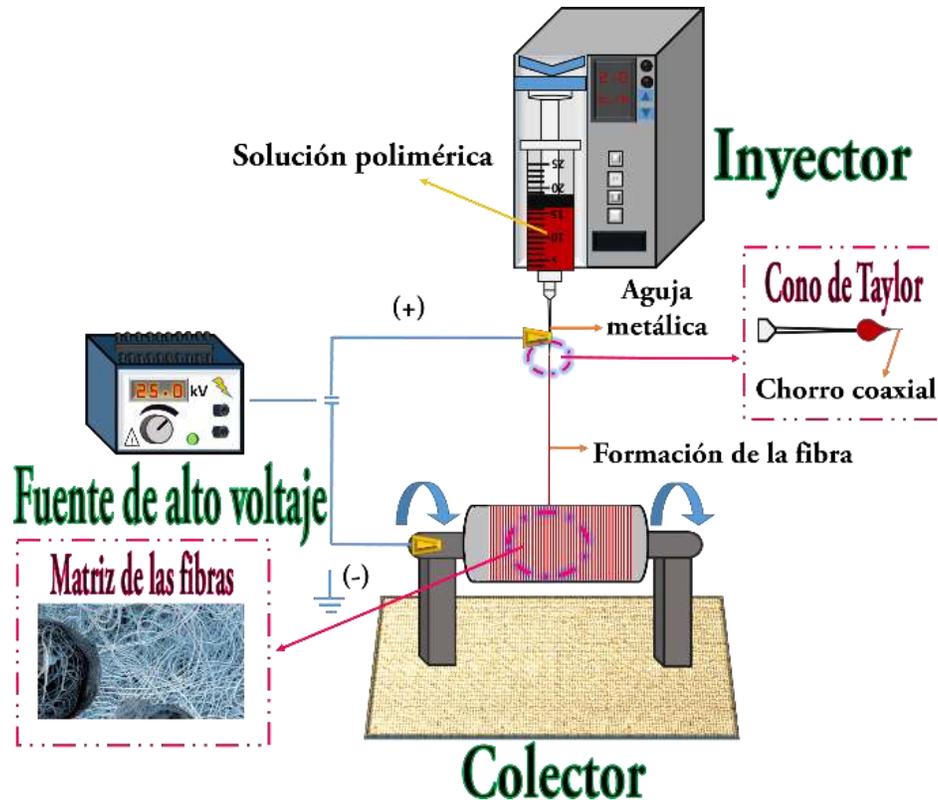


Figura 2. 7 Esquema del arreglo de electrohilado.

2.6 Caracterización de las fibras compuestas de PAn/PEO

2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se analizó la morfología de las fibras compuestas de PAn/PEO con un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol IT-100 [1]. Posteriormente, a partir de las micrografías obtenidas se realizó un análisis de la distribución del diámetro. Para ello se midieron 480 filamentos; posteriormente, el diámetro promedio de las fibras se calculó mediante el programa libre Olympus Measure IT [2]. Después,



con la función de distribución de diámetros y usando la Ecuación (3.1) se calculó el diámetro aproximado de las fibras.

$$f(\phi) = (\sigma (2\pi)^{0.5})^{-1} e^{-0.5((\phi-h)/\sigma)^2} \dots\dots\dots (3.1)$$

Dónde:

ϕ = diámetro de fibra

σ = desviación estándar

h = media armónica

2.6.2 Espectroscopia infrarroja

El análisis estructural se realizó por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) en un equipo Thermo Scientific IS5 IR-ATR de reflectancia total atenuada con una celda de diamante en el intervalo de 550-4000 cm^{-1} con 150 barridos [3].

2.6.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La absorción electromagnética de las fibras PAn/PEO, se analizó por Espectroscopia UV-Vis en un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 600 con lámparas de deuterio y tungsteno en el intervalo de 200-850 nm [4].

2.6.4 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto se midió con un goniómetro Ramé-Hart Modelo 250 [5] en modo estático de avance a volúmenes de gota de 2 a 30 μL con incrementos de 2 μL . Para realizar el análisis se utilizaron 3 soluciones agua desionizada debido a que el ser humano está compuesto por un 70% de agua, solución buffer fosfatada (PBS) el cual es un fluido con pH similar al de la sangre y Krebs Ringer (KR) que es similar al líquido exterior de la medula espinal.

2.6.4 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

Por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se obtuvo la composición elemental de la superficie con un espectroscopio XPS Thermo K-Alpha equipado



con una fuente monocromada de rayos X de Al (1486.6 eV) [6]. El espectro muestra la distribución energética de los orbitales 1s para cada polímero, se deconvolucionaron los espectros con curvas gaussianas como función de la anchura media de cada curva (FWHM).



Referencias

- [1] Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol IT-100.
- [2] Programa libre Olympus Measure IT.
- [3] Espectrómetro Thermo Scientific IS5 IR-ATR.
- [4] Espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 600.
- [5] Goniómetro Ramé-Hart Modelo 250.
- [6] Espectroscopio XPS Thermo K-Alpha equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al (1486.6 eV).



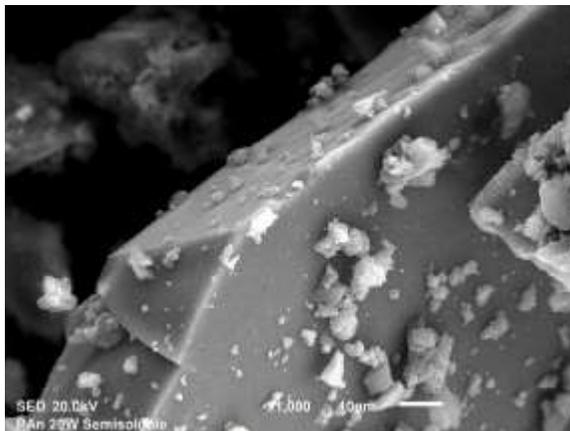
Capítulo III

Análisis de Resultados

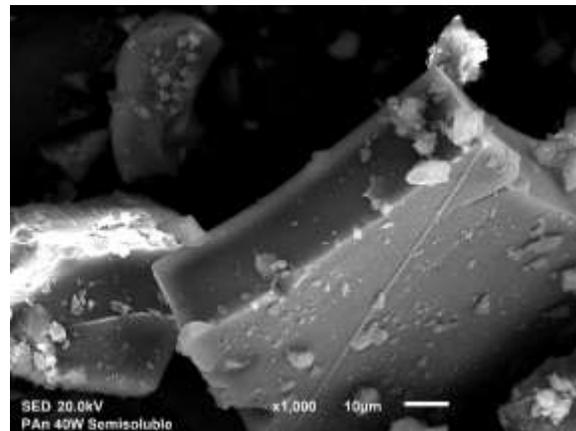
3.1 PAn semisoluble

3.1.1 Análisis morfológico

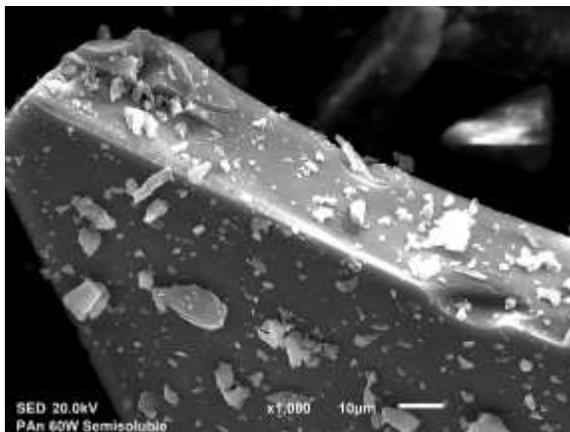
En la **Figura 3.1** se presentan micrografías a 1000x de la Polianilina semisoluble (PAn) sintetizada en forma de película a diferentes potencias. De manera general, se observa una superficie lisa en cada uno de los materiales, además de la presencia de pequeños fragmentos que se producen al desprender el polímero de las paredes del reactor. Se ha reportado que los polímeros sintetizados por plasma resultan ser insolubles y reticulados [1]; sin embargo, al aumentar ligeramente la presión de síntesis se obtienen polímeros solubles en acetona.



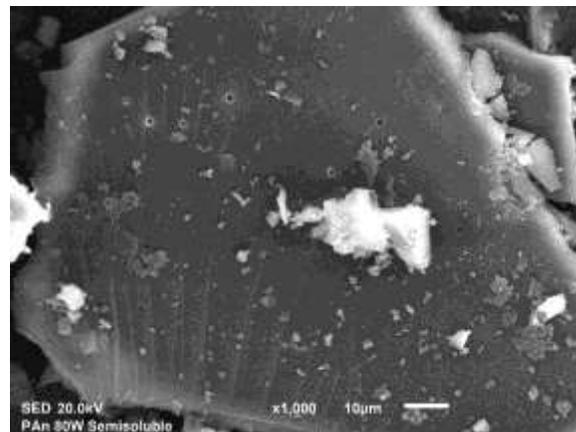
a) PAn 20 W



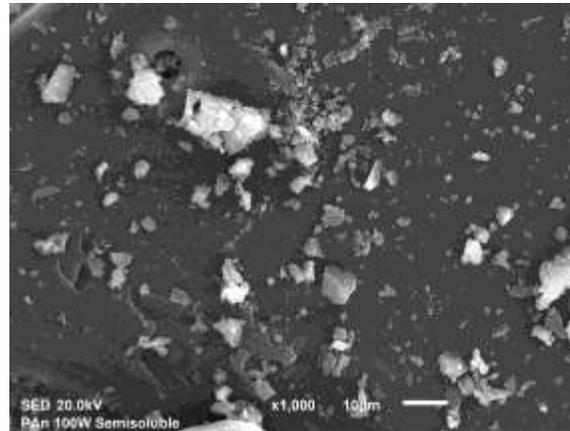
b) PAn 40 W



c) PAn 60 W



d) PAn 80 W



e) PAn 100 W

Figura 3. 1 PAn semisoluble de 20 a 100 W.

3.1.2 Análisis elemental

El análisis elemental de PAn soluble se hizo mediante EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) por medio de una sonda acoplada al microscopio electrónico de barrido. Se realizó un promedio del porcentaje atómico de cada elemento en 5 diferentes zonas. La estructura química del polímero consta de C y N, el O no forma parte de la estructura química del polímero; sin embargo, es importante considerarlo debido a que ocurre oxidación durante la síntesis [2]. El porcentaje atómico de cada elemento del polímero se muestra en la **Tabla 3.1**.

La PAn sintetizada a potencias de 60 (PAn 60 W) y 80 W (PAn 80 W) tienen el doble porcentaje de O y N en comparación con las demás potencias, esto podría ser debido a que a mayor potencia los anillos de anilina se fragmentan formando mayor número de radicales que pueden unirse entre sí, incluso con el oxígeno residual de la cámara del reactor que produce mayor porcentaje de oxígeno en comparación con las menores potencias donde pudiesen conservarse los anillos del benceno de la polianilina como lo reporta Li et al. [3].



Tabla 3. 1 Análisis elemental de la polianilina semisoluble.

Polianilina semisoluble (PAn)			
Potencia	Elementos (% Atómico)		
	C	N	O
20 W	93.25	1.81	4.94
40 W	93.39	1.75	4.86
60 W	89.14	2.56	8.31
80 W	90.13	2.66	7.2
100 W	93.56	1.9	4.54

3.1.3 Análisis estructural

Los espectros IR-ATR para cada uno de los materiales obtenidos se presentan en la **Figura 3.2**, donde se observa una banda de absorción que corresponde al grupo amina en 3356 cm^{-1} . Los grupos alifáticos C-H se encuentran en 2937 cm^{-1} , mientras que los dobles enlaces consecutivos $=C=$ absorben en 2365 cm^{-1} y en 2216 cm^{-1} se localizan los grupos $C\equiv C$ y $C\equiv N$. Los enlaces dobles consecutivos y triples son característicos de las síntesis por plasma ya que los productos intermedios se deshidrogenan inicialmente para unirse y generar enlaces múltiples [4]. En 1595 , 1172 y 1312 cm^{-1} se encuentran los grupos C=C y C-C que corresponden al anillo de benceno [5]. La unión C-N del anillo absorbe en 1492 cm^{-1} [6]. Las absorciones en 830 , 749 y 686 cm^{-1} pertenecen a disustituciones 1,4, 1,3 y 1,2 del anillo de benceno [7].

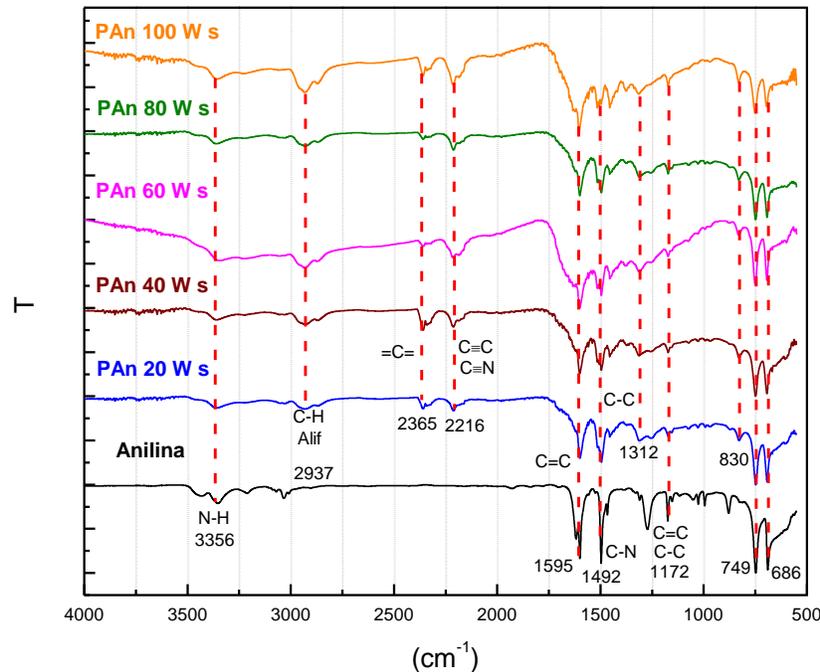


Figura 3. 2 Espectro infrarrojo de anilina y polianilina semisoluble sintetizada de 20 a 100W.

3.1.4 Absorción electromagnética

Se midió la absorción electromagnética de las PAn sintetizadas. En la **Figura 3.3** se observan dos zonas de absorción entre 200-350 y 350-850 nm que corresponden a la región *UV* y *Visible*, respectivamente. La PAn semisoluble presenta mayor absorción en la región UV, posteriormente disminuye a partir de 300 nm, probablemente debido a la transición de la estructura benzoide a quinoide de la PAn [8]. Este comportamiento se observa en todas las potencias de síntesis. En la parte superior de la **Figura 3.3** se observa de manera gráfica la transición de la estructura benzoide de la polianilina a la quinoide. La estructura benzoide se refiere a la resonancia que sucede dentro de los anillos y la quinoide es la resonancia que sucede entre anillos.

A 20 W absorbe en 3.0 y decrece a partir de 450 nm. Al incrementar la energía de síntesis a 40, 80 y 100 W, la absorción incrementa de 4.25 a 5.00 y disminuye en la zona UV a la visible [1]. Las polianilinas con enlaces conjugados favorecen la conducción de cargas eléctricas.

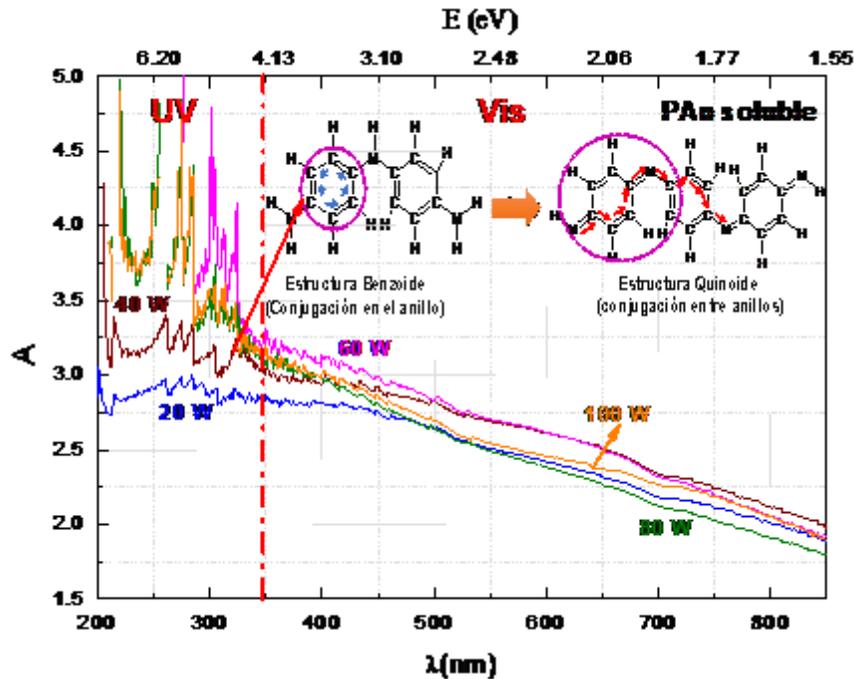


Figura 3. 3 Absorción electromagnética de PAn soluble 20, 40, 60, 80 y 100W.

3.1.5 Análisis elemental de la superficie de polianilina

El análisis elemental se realizó mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X sobre la superficie de la polianilina semisoluble. En la **Figura 3.4** se presentan los espectros amplios de XPS del polímero a 20, 40, 60, 80 y 100 W. El espectro amplio para cada polímero se obtuvo a 0 y 30 s de erosión, el cual permite identificar los elementos de la composición química del polímero en la superficie del material.

La **Figura. 3.4** a), b), c), d) y e) presenta los espectros amplios de la PAn, se observan que están constituidos por los orbitales de tres elementos, C 1s (285.139 eV) y N 1s (401.493 eV) que son parte de la cadena de la polianilina, O 1s (532.8964 eV) que se debe a la oxidación del polímero durante la síntesis debido a la interacción con el O atmosférico.

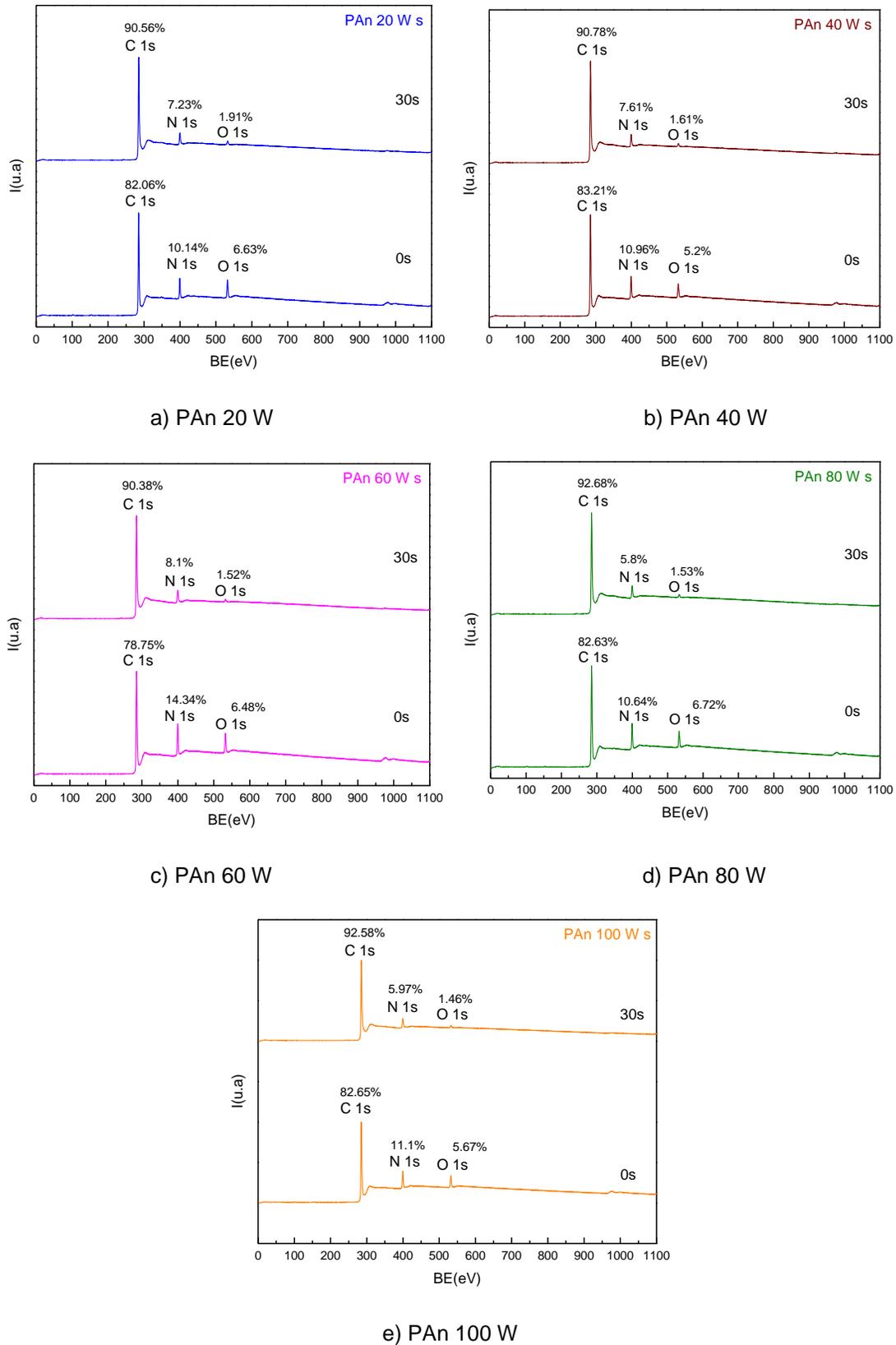


Figura 3.4 Espectro amplio de XPS de la polianilina sintetizada por plasma de 20 a 100 W.



Los tiempos de erosión en la superficie del polímero son importantes debido a que los átomos de la superficie se encuentran en un medio diferente a los del interior, los átomos exteriores están en interacción con el medio y no con el mismo material, en cambio los átomos interiores están rodeados de átomos del mismo material. Entre más tiempo se aplica la erosión se estudiarán las capas más interiores del polímero, ver la **Figura 3.5** donde se observa que para PAn 20, 40, 60, 80 y 100 W el % de C es 90.56, 90.78, 90.38, 92.68 y 92.58 respectivamente.

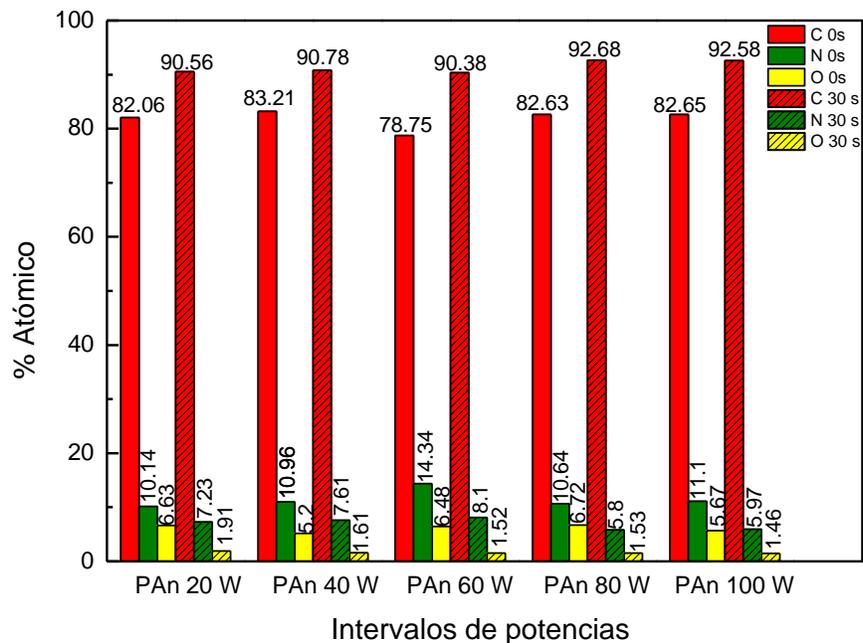
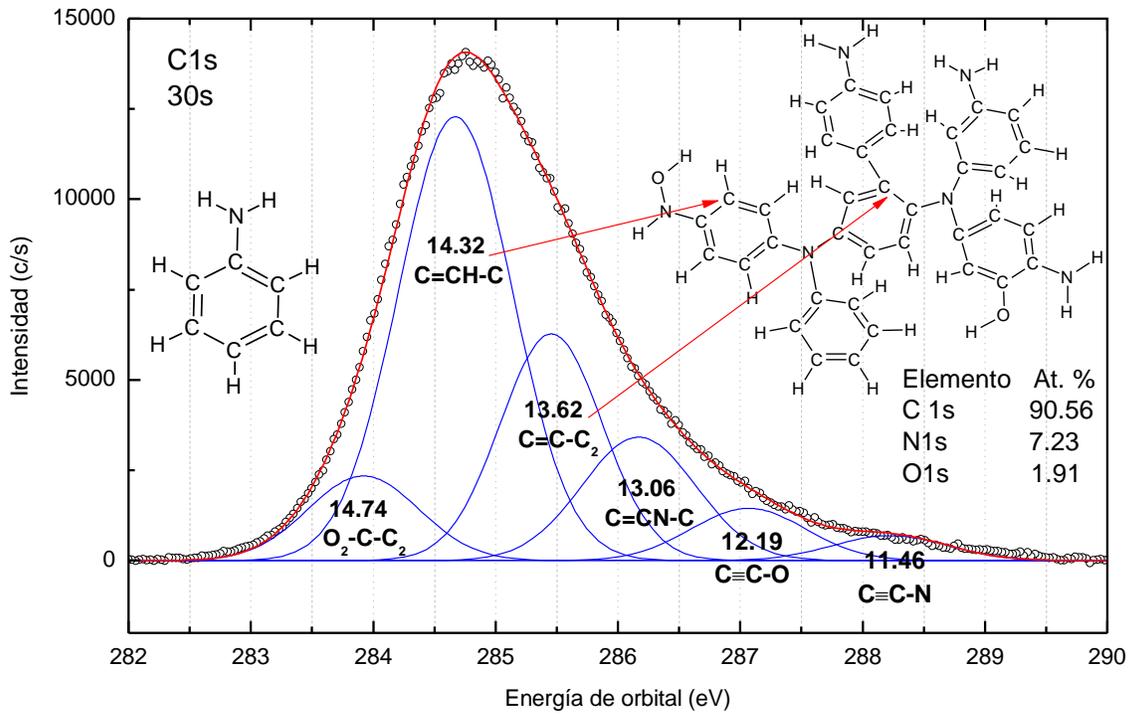


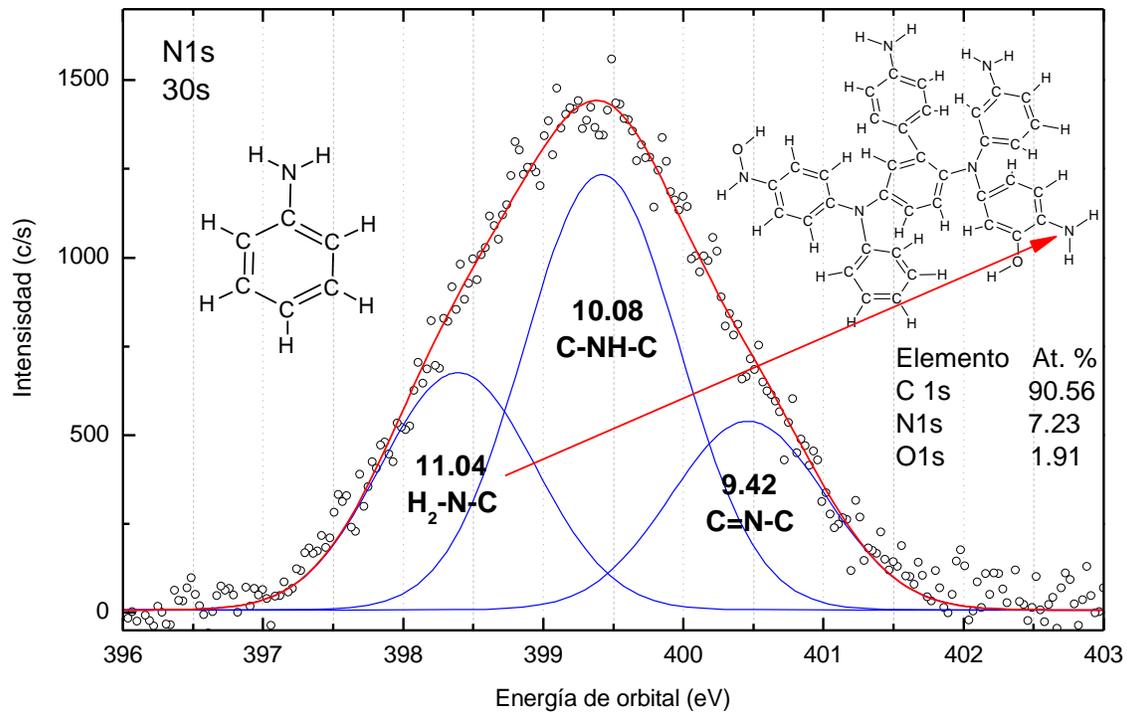
Figura 3. 5 % Atómico del C, N y O de PAn a diferentes potencias y erosión.

3.1.6 Estados químicos

Los estados químicos de la fracción soluble de las de PAn se estudiaron a través de las distribuciones energéticas de los orbitales C1s, N1s y O1s. En la **Figura 3.6** se muestran los espectros cercanos de los orbitales C1s, N1s y O1s, donde se grafica la intensidad en función de la energía del orbital, los cuales se deconvolucionaron con curvas gaussianas. El orbital C1s se ajustó con 6 curvas, y para N1s y O1s con 3 curvas. El ancho a la altura media (FWHM) para cada curva fueron tomados en las energías de estados químicos propuesta por Crist [9]. Por lo que el FWHM de C1s, N1s y O1s es de 1 ± 0.1 eV, 1.3 ± 0.1 eV y 1.4 ± 0.1 eV respectivamente.



a) Deconvolución del orbital C1s PAn 20 W.



b) Deconvolución del orbital N1s de PAn 20 W.

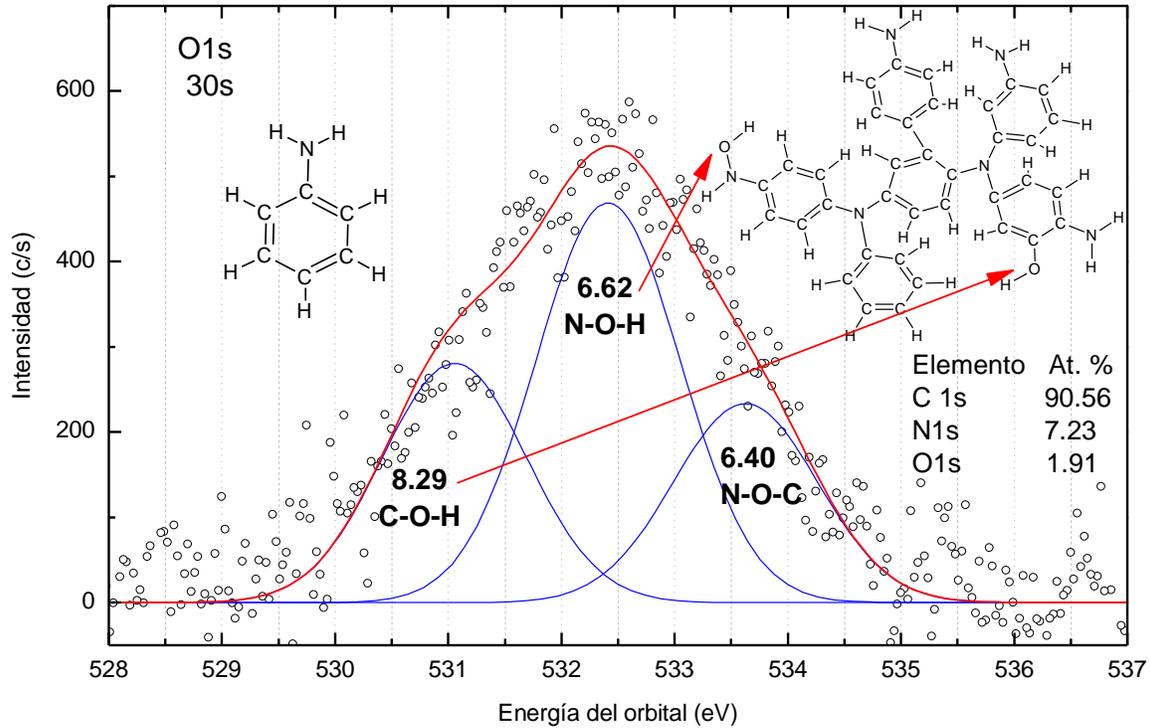


Figura 3. 6 Deconvolución de los orbitales C1s, N1s y O1s de PAn 20 W.

En la **Figura 3.7** se muestra el orbital C1s para la fracción soluble de PAn diferentes potencias de síntesis. El estado O_2-C-C_2 asignado en 284.16 eV pertenece a estructuras resonantes de uniones de los anillos de anilina. En 284.81 eV se asignó a $C=CH-C$, son los carbonos típicos de los anillos de benceno (letra a). En 285.35 eV a $C=C-C_2$ que corresponde diferentes uniones benceno (letra b). En 286.54 eV se presenta un estado nitrogenado, $C=CN-C$ de la unión de la amina con el anillo del benceno (letra c), en 287.60 eV se asocia con $C\equiv C-O$, debido a la oxidación que sucede en la síntesis por plasma ya que se tiene aire como gas residual, y en 288.15 eV se asocia a $C\equiv C-N$.

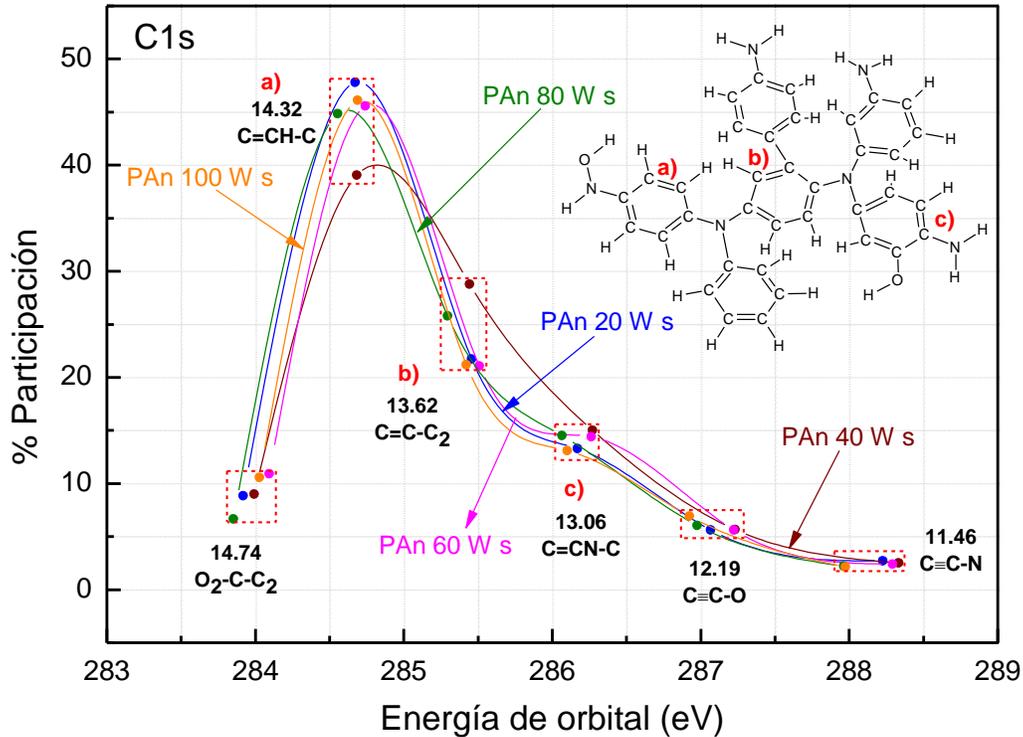


Figura 3. 7 Distribución energética del orbital C1s de PAn soluble de 20 a 100 W.

En la **Figura 3.8** se muestran el orbital N1s para la PAn soluble. Los estados químicos encontrados en el orbital N1s son C-N-H₂ en 398.5 eV que corresponde al N del monómero que no se ha unido a otros monómeros (letra a), en 399.54 eV C-NH-C corresponde a la unión de anilinas y el estado C=N-C situado a 400.48 eV pertenece a una estructura resonante producto de dos anillos o a fragmentación del anillo de anilina.

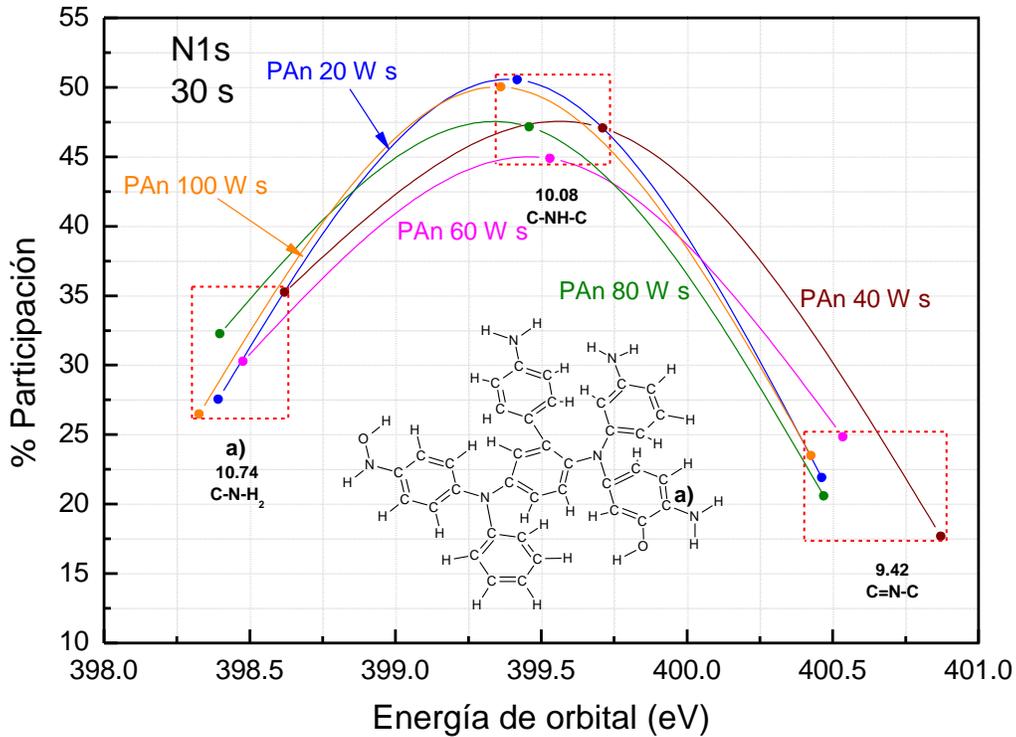


Figura 3. 8 Distribución energética del orbita N1s de PAn soluble de 20 a 100 W.

En la **Figura 3.9** se muestra la distribución energética del orbital O1s de PAn soluble, los estados químicos que se encontraron en 531.84, 532.55, 533.58 eV son a C-O-H (letra a), N-O-H (letra b) y C=O respectivamente. El oxígeno no forma parte de la molécula de anilina, pero si puede corresponder a la oxidación atmosférica después de la síntesis.

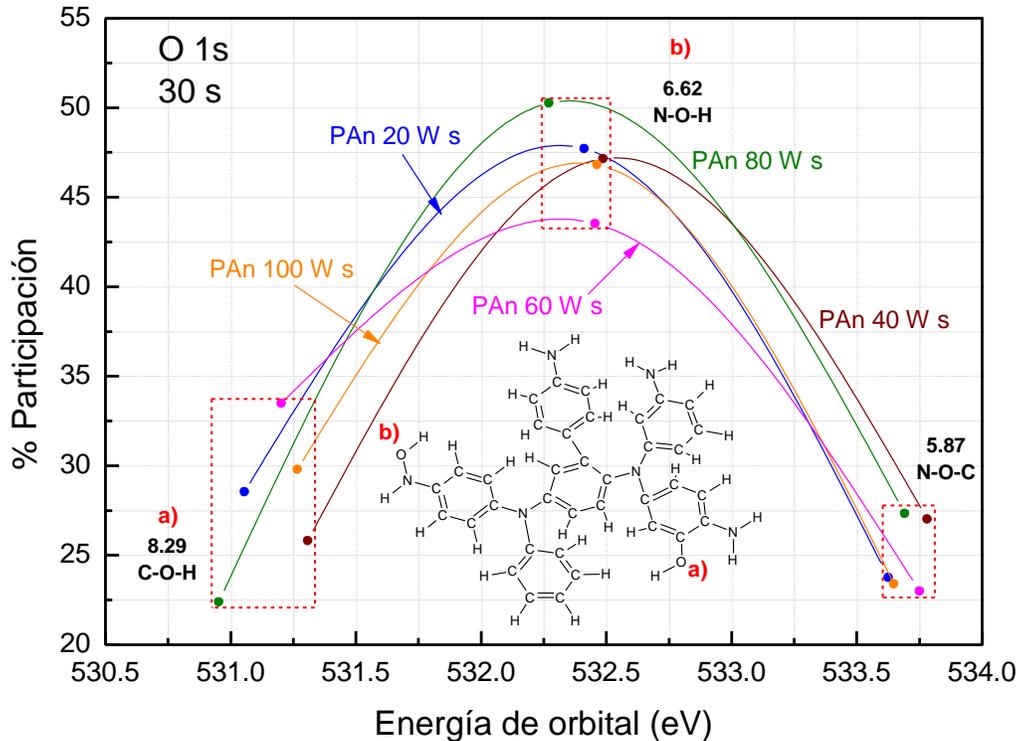


Figura 3. 9 Distribución energética del orbital O1s de PAn soluble 20 a 100 W.

3.1.7 Ángulo de contacto

En la **Figura 3.10** se muestran los ángulos de contacto de PAn soluble con agua desionizada, que son menores de 90° . Existe una clasificación de los ángulos de contacto se considera un material súper hidrofóbico cuando presentan ángulos mayores a 160° , hidrofóbico con ángulos mayores a 90° , hidrofílicos con ángulos menores de 90° y superhidrofílicos a ángulos menores de 10° [10,11]. La PAn se comporta como un material hidrofílico aumentando el ángulo en el volumen de la gota.

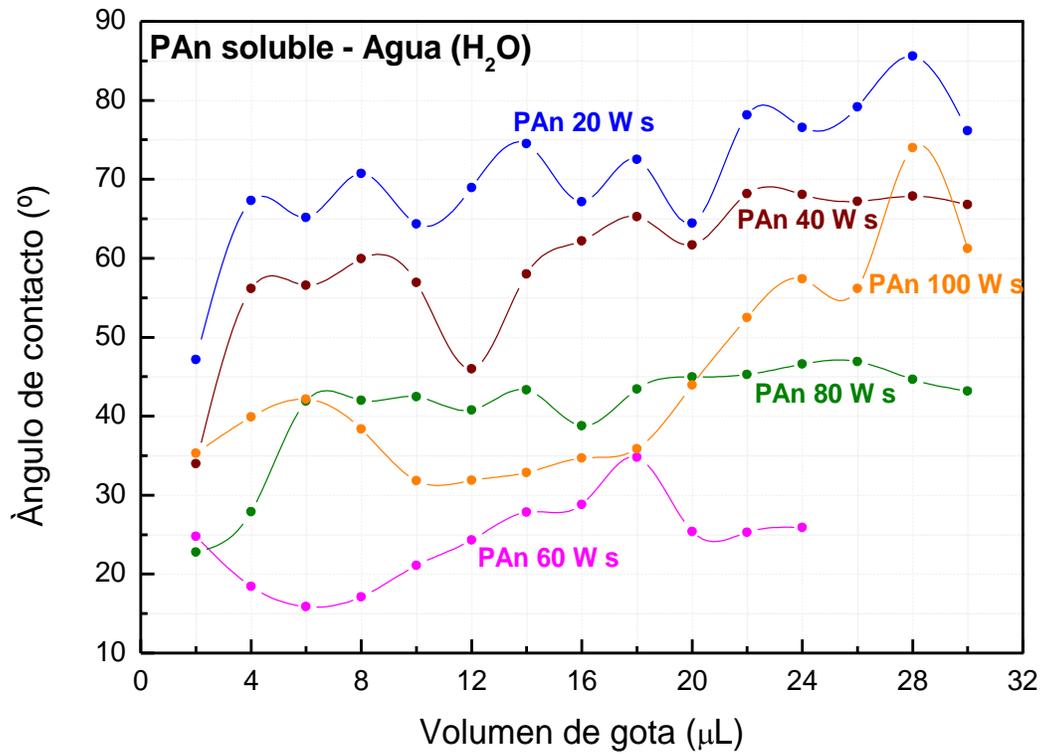


Figura 3. 10 Ángulo de contacto de PAn 20 a 100 W con agua desionizada.

En la **Figura 3.11** se muestran los ángulos de contacto obtenidos en solución PBS. Los cuales están entre 81° y 89° en el límite entre hidrofóbico e hidrofílico.

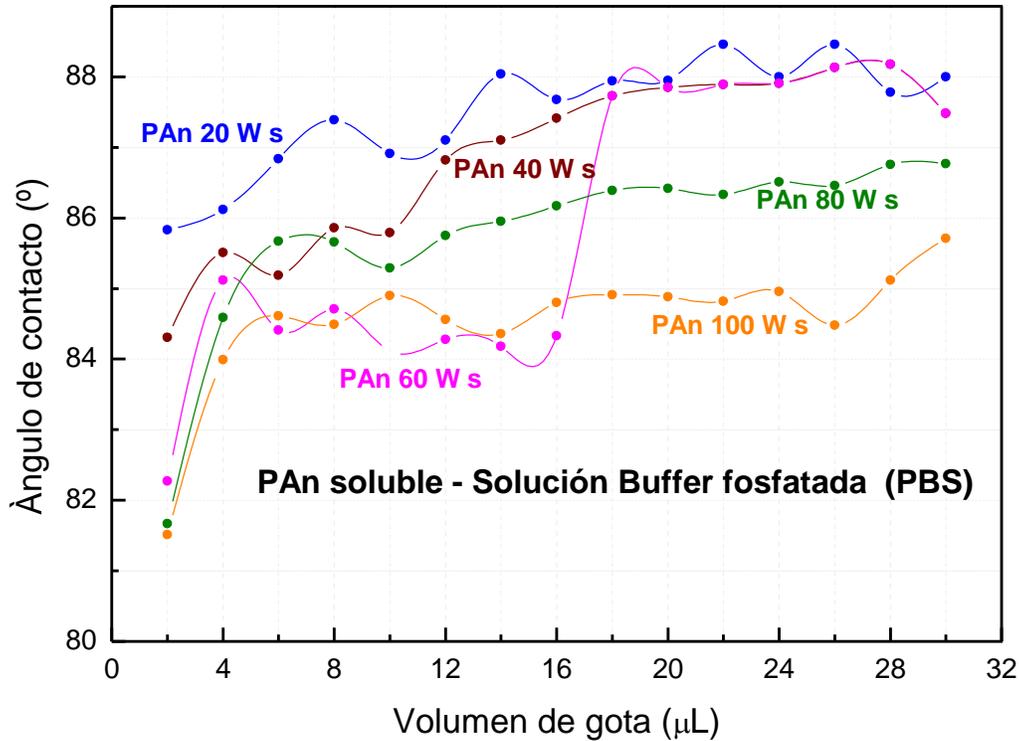


Figura 3. 11 Ángulo de contacto de PAn 20 a 100 W con solución PBS.

En la **Figura 3.12** se muestran los ángulos de contacto de la PAn semisoluble con solución salina llamada Krebs Ringer. Los polímeros se comportan como materiales hidrofílicos los cuales pueden utilizarse en sensores ópticos [12], encapsulamiento y liberación de medicamentos [13]

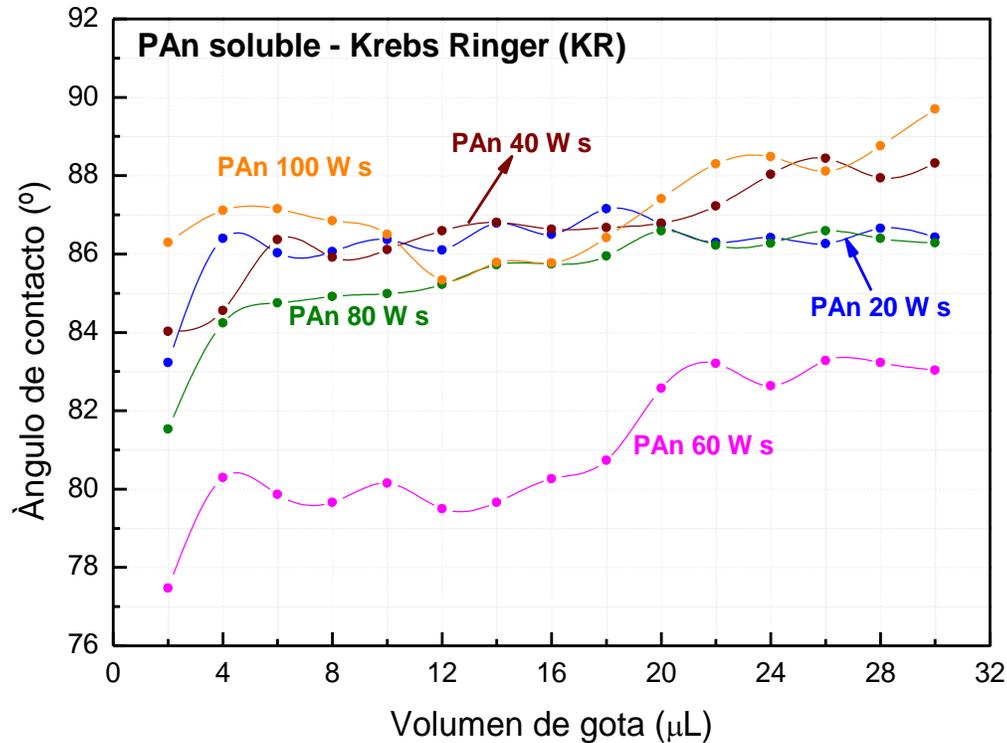


Figura 3. 12 Ángulo de contacto de PAn 20 a 100 W con solución Krebs Ringer.

3.1.8 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se calculó a partir de la resistencia eléctrica, área y espesor de los diferentes polímeros. Se midió la resistencia de los polímeros en función de la temperatura durante su enfriamiento entre 100°C y la temperatura ambiente. Al calentar los polímeros se reduce la humedad de este modo la conductividad eléctrica que se calcula, se puede asociar a la interacción de la estructura del material con los portadores de carga.

En la **Figura 3.13** se muestra una gráfica de la conductividad eléctrica en función de la temperatura. Se observa que los polímeros solubles PAn 40, 80 y 100 W presentan una conductividad entre 10^{-7} y 10^{-5} S/m. Sin embargo, PAn 20 y 60 W muestran mayor conductividad en comparación con las otras potencias, la conductividad eléctrica de PAn 20 W es de 0.4839 a 0.179 S/m. PAn 60 W tiene una conductividad eléctrica de 0.22 a 0.09 S/m, de acuerdo a la absorción electromagnética, a esta potencia se observa una transición en su estructura de



estructura benzoide a quinoide, donde las cargas pasan fuera de los anillos lo que favorece la conductividad.

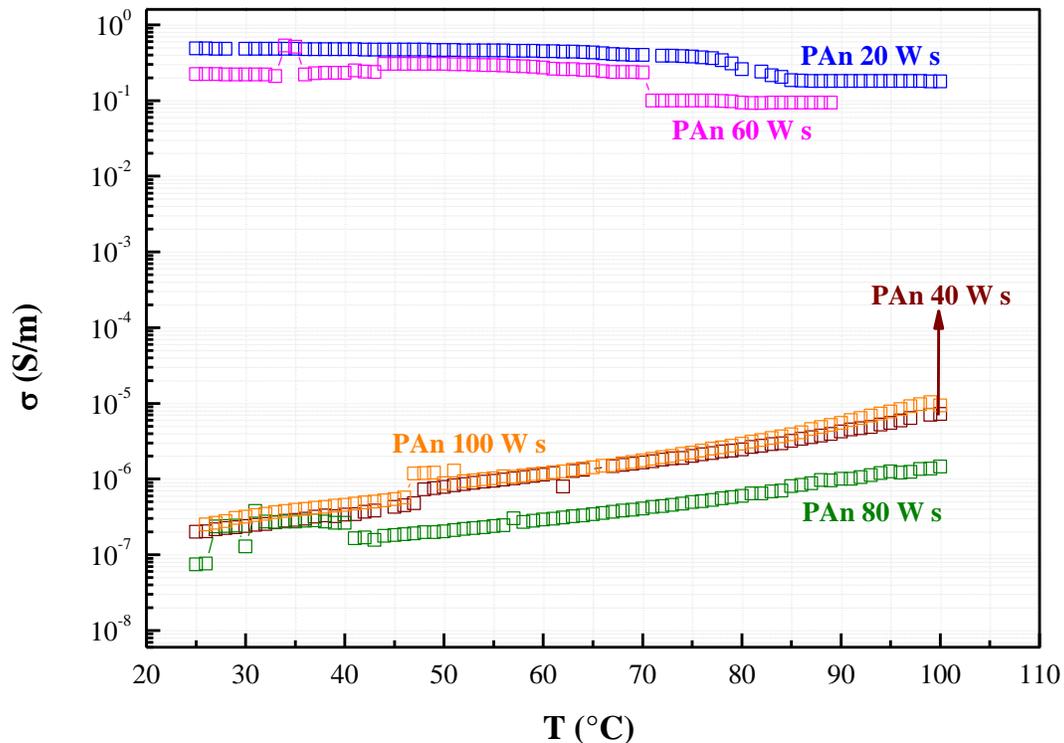


Figura 3. 13 Conductividad eléctrica de PAn soluble a 20 a 100 W.

3.2 Óxido de polietileno (PEO)

3.2.1 Análisis morfológico

En la **Figura 3.14** se observan las fibras de PEO con amplificación de 500x y 10,000x. Las fibras muestran superficie con estrías que probablemente se debe al estiramiento de la hebra en el trayecto que recorre del inyector al rodillo colector. Las fibras están alineadas en términos general. Lu y colaboradores en el 2017 reportaron la formación de fibras electrohiladas de PEO alineadas con perlas en algunas zonas [14]. Las fibras de este trabajo no muestran perlas.

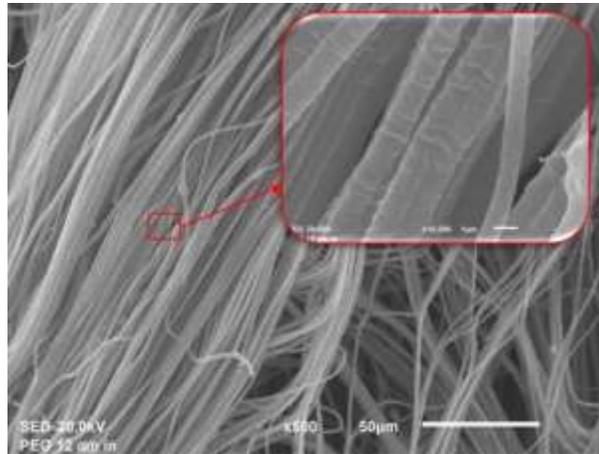


Figura 3. 14 Fibras de PEO a 500X.

3.2.2 Análisis elemental

El análisis elemental se realizó en 4 diferentes zonas por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para promediar la composición elemental del material. Los filamentos de PEO constan de dos elementos C y O. En la Tabla 3.2 se presenta el porcentaje atómico de cada uno de los elementos C tiene 71.74% y O 28.25 %.

Tabla 3. 2 Análisis elemental de las fibras de PEO.

Fibras de PEO	
C (%)	O (%)
71.74	28.26

3.2.3 Distribución de diámetros de fibra

En la **Figura 3.15** se muestra la distribución de diámetro de las fibras de PEO. En el grafico se observa que se encuentran entre 0.48 a 29.6 μm con media en 1.44 μm y dispersión media ((FWHM)/2) de 3.41 μm . Estas dimensiones corresponden con el diámetro de las fibras musculares en el cuerpo humano, que va de 10 a 100 μm [15], lo que puede ser favorable para aplicaciones como biomaterial. Se han reportado trabajos donde las fibras de PAn semisoluble resultan pequeñas y en poca cantidad [16] en comparación con las de PEO. La formación de una fibra compuesta de ambos podría mejorar la longitud y la cantidad de fibras.

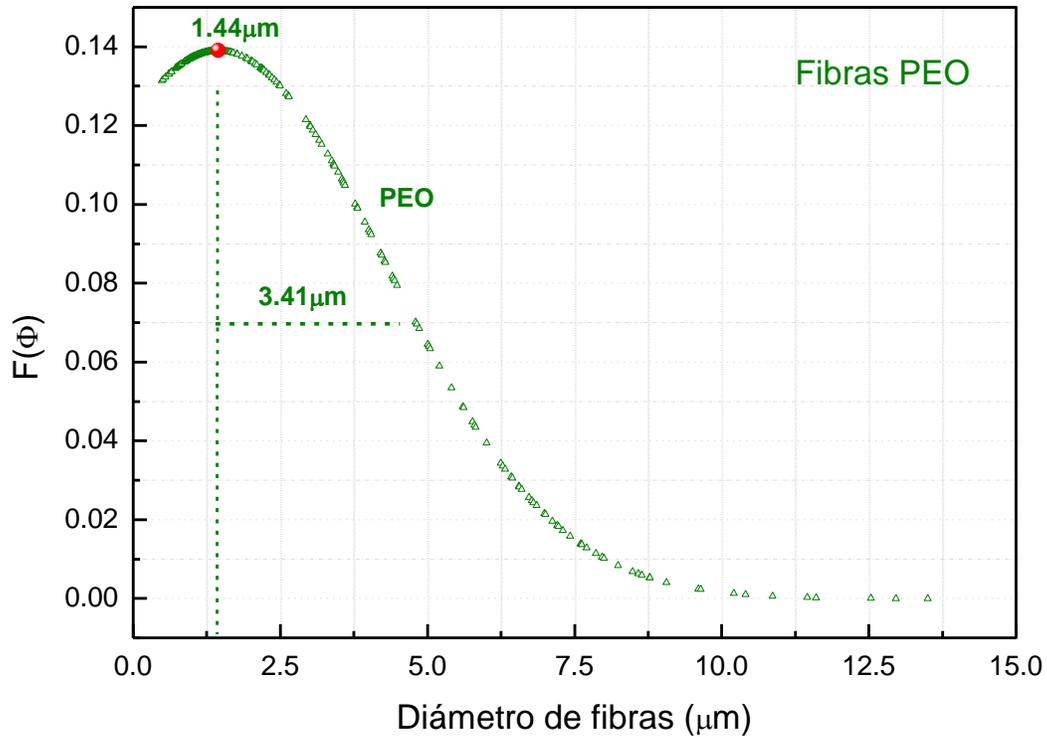


Figura 3. 15 Distribución de diámetro de fibras de PEO.

3.2.4 Análisis estructural

La **Figura 3.16** muestra los espectros infrarrojos de PEO antes y después de la formación de las fibras. El espectro infrarrojo en color negro corresponde a PEO y el de color verde es de las fibras. Los espectros no muestran cambios en su estructura. Los grupos funcionales correspondientes a PEO se encuentran en 2883, 1469 y 843 cm^{-1} que corresponden a los grupos C-H, mientras que en 1349 y 955 cm^{-1} se encuentran los grupos C-O [17]. La absorción en 1091 cm^{-1} se asocia a los enlaces C-C correspondientes a la cadena lineal del polímero [18].

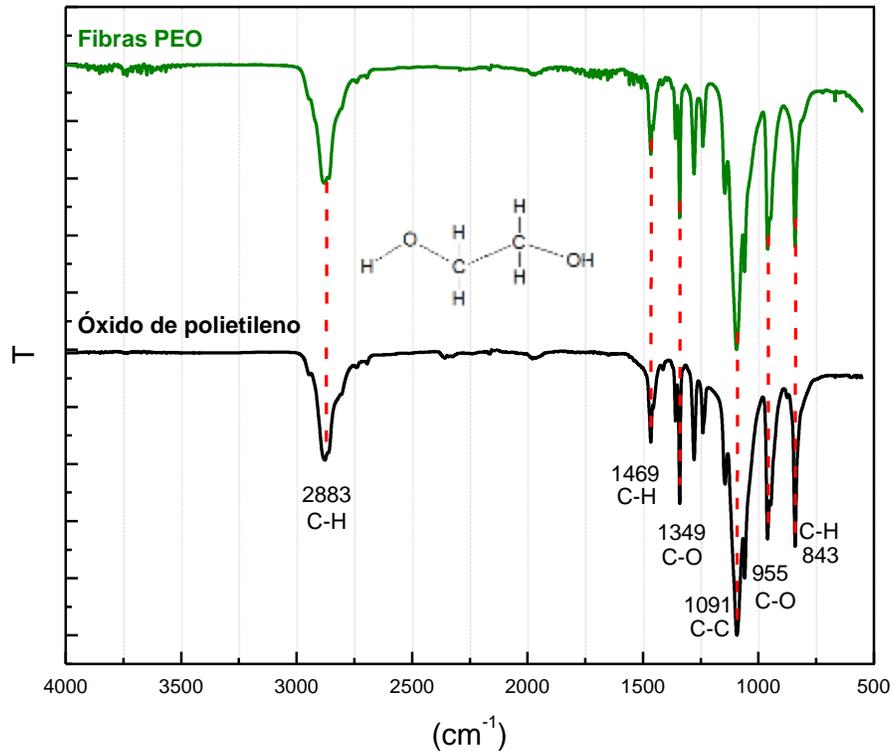


Figura 3. 16 Espectro infrarrojo de PEO y fibras de PEO.

3.2.5 Absorción electromagnética

En la **Figura 3.17** se muestra el espectro de absorción electromagnética del PEO antes y después de la formación de fibras. En ambos casos absorben en la zona UV con la misma intensidad en 200 nm, posteriormente la intensidad de ambos decrece hasta aproximadamente 350 nm para después mantenerse constante. En términos generales las fibras de PEO muestran mayor absorción electromagnética en la zona UV y visible. Esto podría deberse a la diferencia entre la superficie lisa del polímero y la rugosidad del conjunto de las fibras [14].

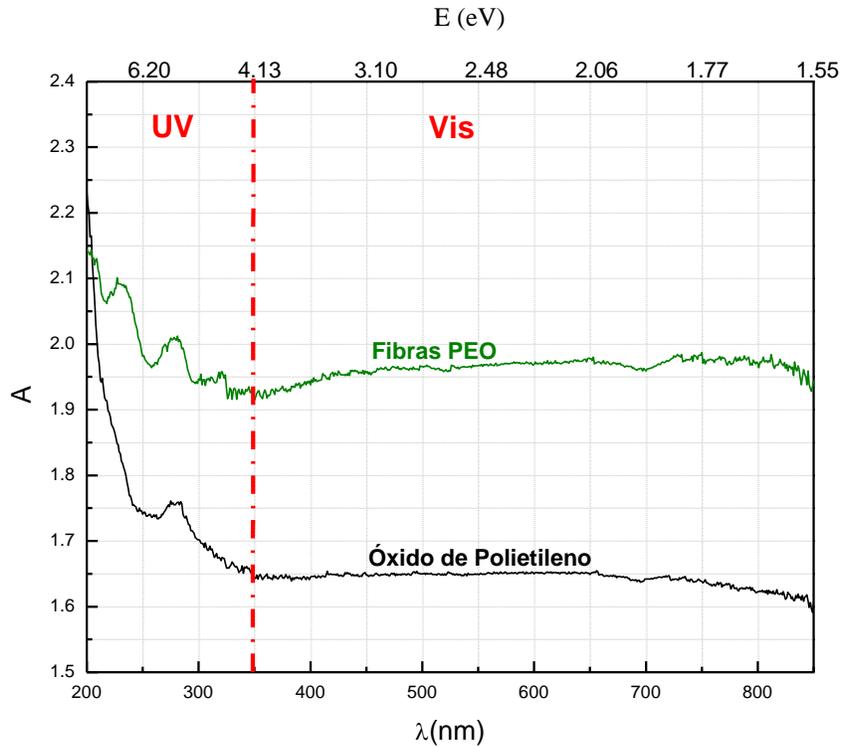


Figura 3. 17 Absorción electromagnética de PEO y fibras de PEO.

3.2.6 Análisis elemental de la superficie de PEO

En la **Figura 3.18** se muestra el espectro amplio de XPS del a 0 y 30 s de erosión. Se observa que los elementos encontrados son C y O los cuales pertenecen al polímero.

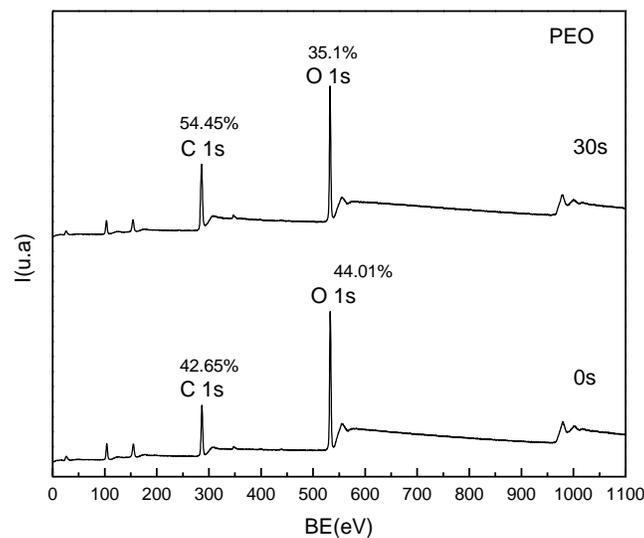


Figura 3. 18 Espectro amplio de XPS del óxido de polietileno.



3.2.7 Ángulo de contacto

Los ángulos de contacto de las fibras de PEO se muestran en la **Figura 3.19**. El análisis se realizó con agua, Solución Buffer Fosfatada (PBS) y Krebs Ringer (KR). Con agua el ángulo se calculó hasta 10 μL obteniendo ángulos menores a 10° , con solución PBS el ángulo es menor a 45° con un volumen de gota de 4 μL y para la solución Krebs Ringer se miden ángulos menores a 60° con un volumen de 16 μL . Las fibras de PEO tienen aplicaciones en la ingeniería de tejidos, así como en la liberación sostenida y como transporte de medicamentos [19,20].

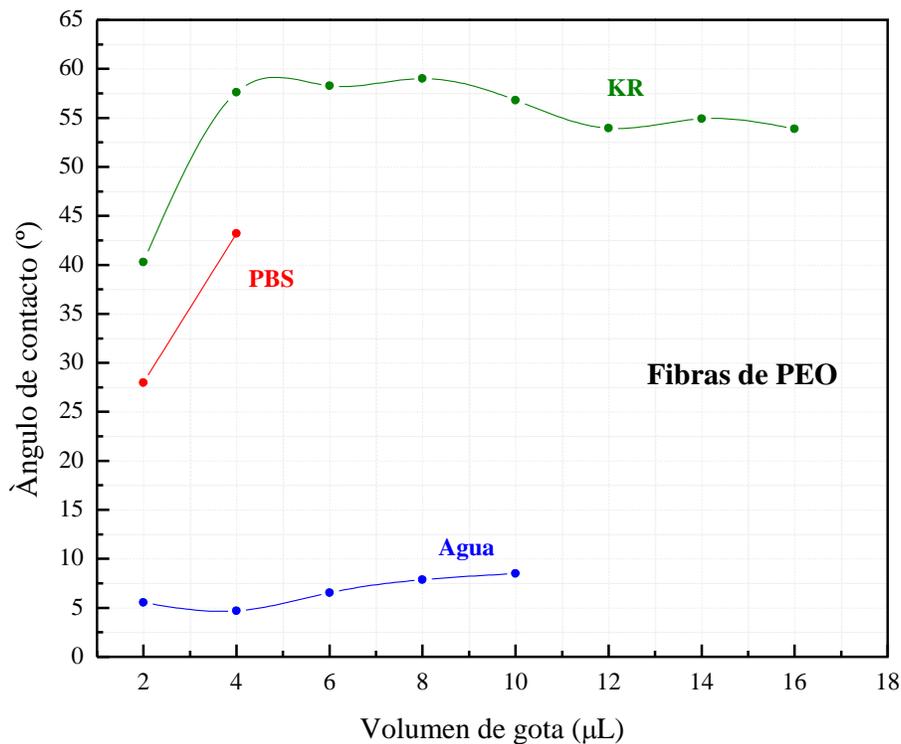


Figura 3. 19 Ángulo de contacto de Fibras PEO con agua, PBS y KR.

3.2.8 Conductividad eléctrica

En la **Figura 3.20** se muestra la conductividad eléctrica de PEO y sus respectivas fibras durante el enfriamiento. La conductividad de las fibras de PEO muestra mayor conductividad eléctrica que el polvo de PEO, los filamentos de PEO tienen una conductividad de 0.40 a 0.49 S/m en el caso de la absorción electromagnética las fibras también absorben más, esto puede ser a que la matriz fibrosa tiene amplia superficie por unidad de área y se ve reflejado tanto en la conductividad como en la absorción electromagnética. El PEO tiene una conductividad de 2 a



0.24 S/cm, entre 60 y 65°C se observa un desplazamiento debido a que a 65°C el PEO se funde [21].

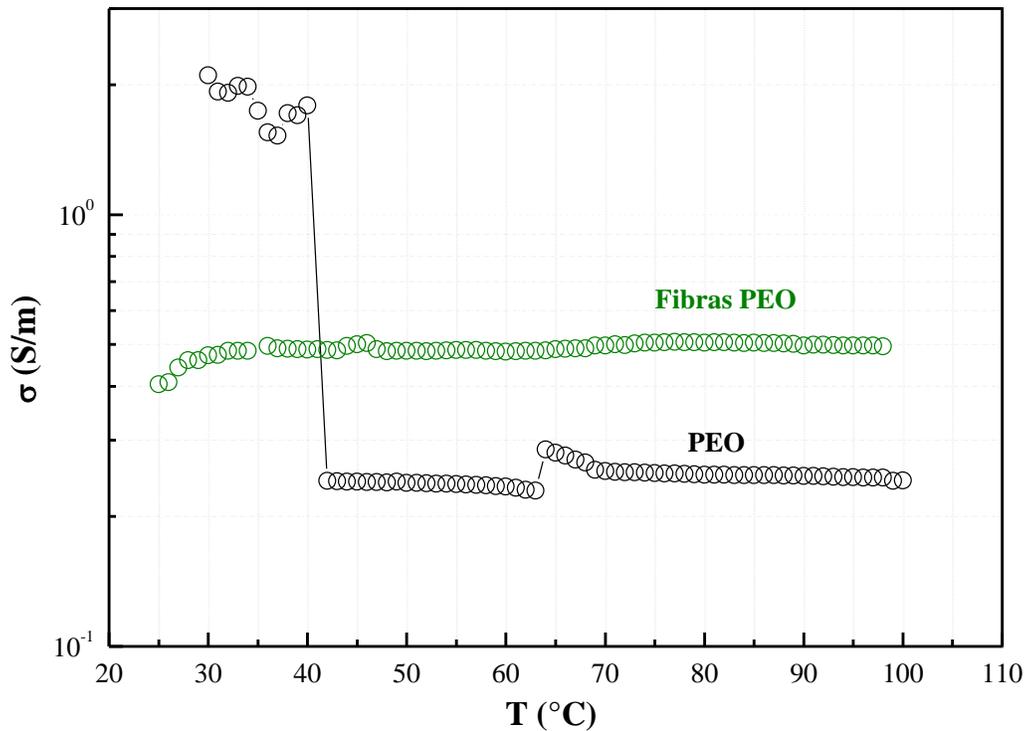


Figura 3. 20 Conductividad eléctrica de PEO y fibras PEO.

Con los resultados que se encontraron en cada una de las técnicas de caracterización se encontró que debido a la presencia de los grupos amina, la PAN es sensible a la absorción electromagnética en la zona UV. El PEO está constituido por C y O, y sus fibras mostraron un diámetro promedio aproximado de 1.44 μm . Se observaron los grupos funcionales de C-H, C-O y C-C.

A continuación, se presenta un análisis de las fibras PAN/PEO. Es importante mencionar que para formar las fibras, se usó la polianilina semisoluble que se obtuvo a diferentes potencias, mientras que el PEO tuvo el mismo origen.

3.3 Fibras compuestas de PAN/PEO

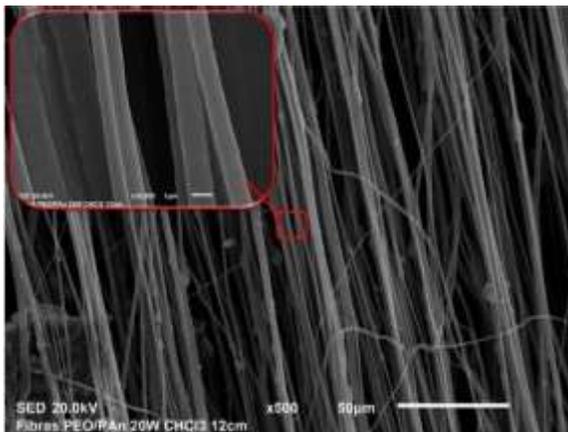
3.3.1 Análisis morfológico

En la **Figura 3.21** se muestran micrográficas de las fibras PAN/PEO. De manera general, se observan fibras que tienden a formar redes con superficie rugosa. Las

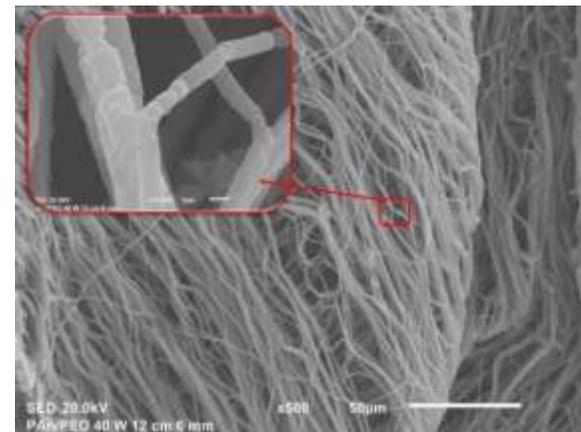


fibras de PAn 20 W/PEO y PAn 100 W/PEO (**Figura 3.21 a) y e)**) están alineadas. PAn 40 W/PEO (**Figura 3.21 b)**) tiende a formar redes. En la **Figura 3.21 c) y d)** se observan las fibras PAn 60 W/PEO y PAn 80 W/PEO que muestran pequeñas partículas sobre la superficie de los filamentos, los cuales pueden ser restos de la fracción insoluble de PAn.

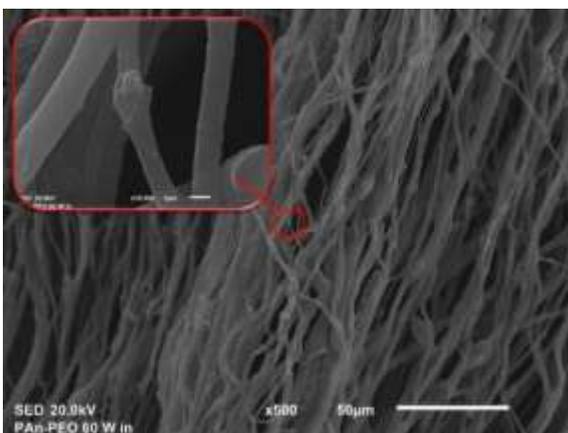
Philip y colaboradores en 2019 realizaron nanofibras electrohiladas compuestas de PEO-PMMA (polimetacrilato de metilo) usando como disolventes cloroformo y acetona con diámetro promedio de 110 nm con superficie rugosa y orientación al azar [22]. En este trabajo se utilizó cloroformo para PEO y acetona para PAn obteniendo fibras alineadas con superficie rugosa.



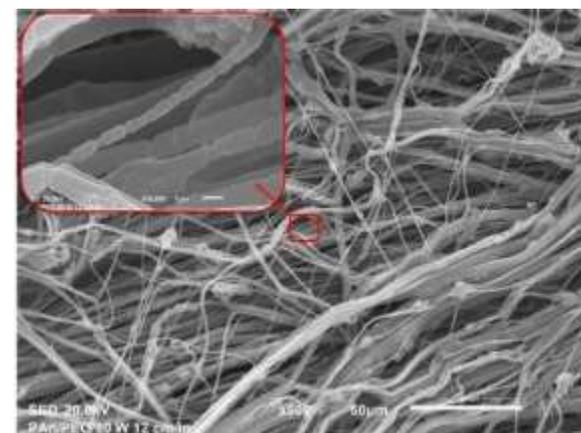
a) Fibras de PAn 20 W/PEO



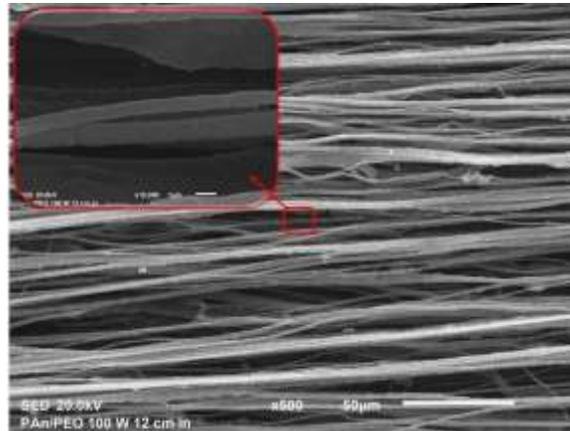
b) Fibras de PAn 40 W/PEO



c) Fibras de PAn 60 W/PEO



d) Fibras de PAn 80 W/PEO



e) Fibras de PAn 100 W /PEO.

Figura 3.21 Fibras de PAn/PEO.

3.3.2 Análisis elemental de los compuestos PAn/PEO

Se realizó un análisis elemental EDS sobre las superficies de las fibras en cuatro zonas diferentes. En la **Tabla 3.3** se muestran los % atómicos de C, N y O correspondientes a PAn y PEO. En comparación, las **Tablas 3.1** y **3.2** muestran los % atómicos de C, N y O de la PAn soluble y del PEO se tienen una composición elemental promedio general de 91.9% de C, 2.4% de N y 5.97% de O, y 71.74% de C y 28.25% de O respectivamente. Se observa que hay incremento del porcentaje atómicos de O que podría ser indicio de oxidación durante la formación de las fibras. Para las fibras hay un aumento del % de O a 33.55% que podría ser la suma del O de la PAn y del PEO además se encuentra el N en las fibras binarias.

Tabla 3. 3 Análisis elemental de las fibras compuestas PAn/PEO.

Fibras compuestas PAn/PEO			
Potencia	Elementos (% Atómico)		
	C	N	O
PAn 20 W/PEO	64.6	1.97	33.55
PAn 40 W/PEO	64.46	1.97	33.56
PAn 60 W/PEO	60.6	1.7	36.45
PAn 80 W/PEO	74.48	1.89	23.61
PAn 100 W/PEO	77.88	2.4	19.71



3.3.3 Distribución de diámetros

En la **Figura 3.22** se muestra la distribución de diámetros de las fibras compuestas de PAn a diferentes de potencias con PEO. De manera general se formaron fibras con diámetros entre 0.4 a 40 μm . Las fibras con menores diámetros son las de PAn 40 W/PEO con diámetro aproximado de 1.34 μm . Las fibras con diámetros promedios iguales son PAn 20 W/PEO y PAn 100 W/PEO que se encuentran en 1.5 μm , pero con diferente distribución de la anchura a la altura media de la curva de 3.18 a 3.8 μm respectivamente. Las fibras con mayor diámetro son las de PAn 60 W/PEO con un diámetro promedio aproximado de 2 μm . Sin embargo, están muy cerca de los diámetros de fibras de PEO que es de 1.44 μm .

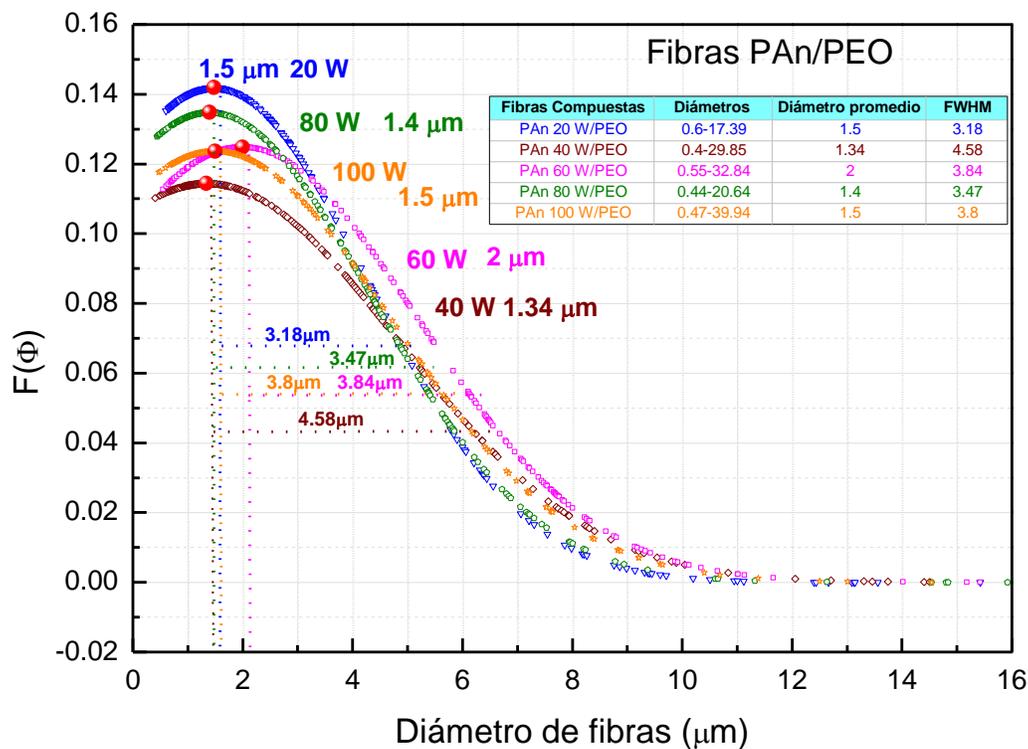


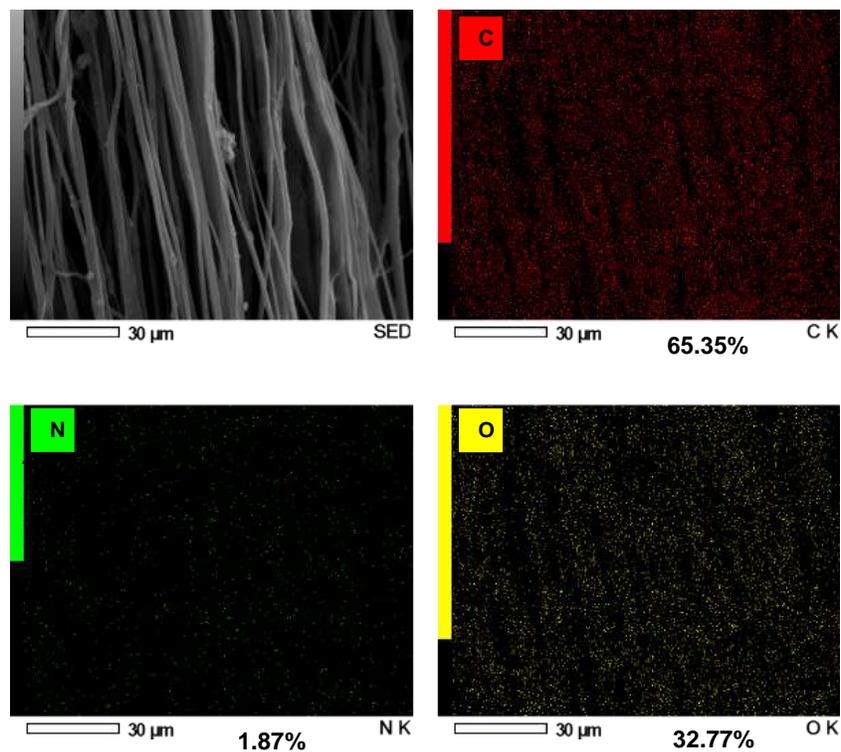
Figura 3. 22 Distribución de fibras compuestas de PAn 20W/PEO, PAn 40 W/PEO, PAn 60 W/PEO, PAn 80 W/PEO y PAn 100W/PEO.



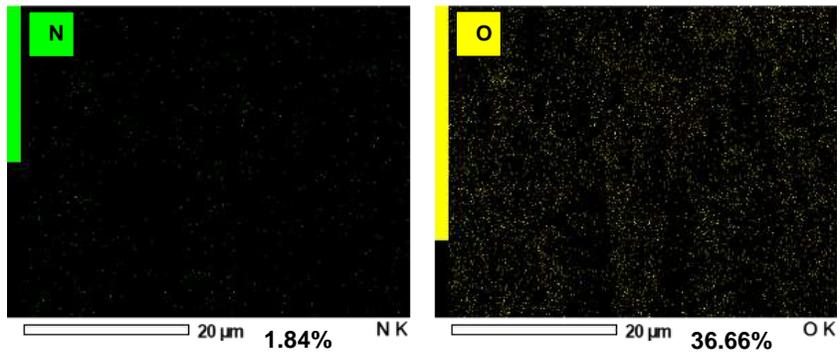
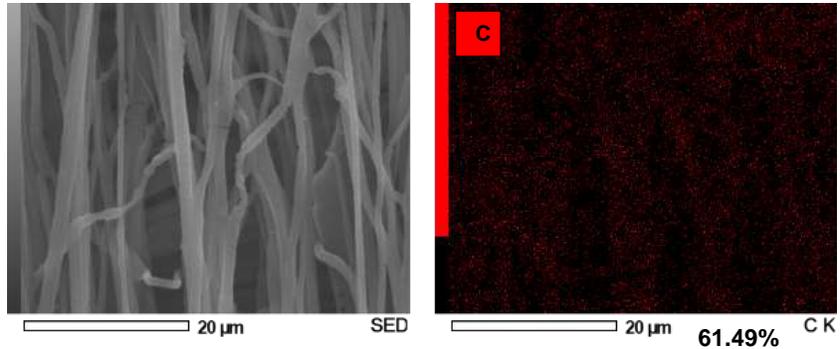
3.3.4 Mapeo elemental

Otra manera de observar la interacción física sobre la superficie de las fibras compuestas de PAn con PEO es mediante el mapeo elemental que indica la distribución de cada uno de los elementos en el material. Para ello, el % atómico de cada elemento se le asigna un color específico. El C es de color rojo, N es color verde y O es amarillo. En la **Figura 3.23** se presenta la distribución de C, N y O para los compuestos PAn 20 W/PEO, PAn 40 W/PEO, PAn 60 W/PEO, PAn 80 W/PEO y PAn 100 W/PEO.

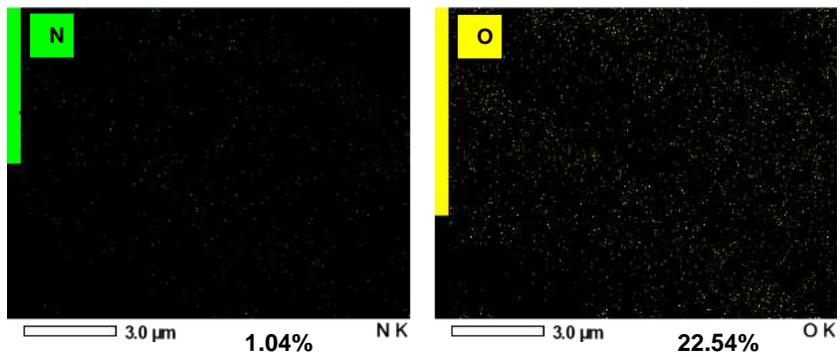
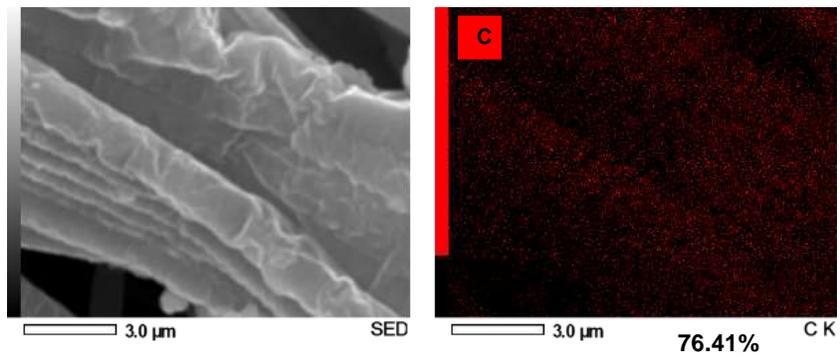
En la **Figura 3.23** a) se muestra el mapeo elemental de las fibras compuestas las cuales tienen un% atómico de C entre 60 y 77%, N de 1 a 2% y de O de 20 a37 %. Se puede asumir que las fibras compuestas son homogéneas debido a que se encuentran elementos de cada uno de los polímeros que conforman su estructura química.



a) PAn 20W/PEO



b) PAn 40W/PEO



c) PAn 60W/PEO

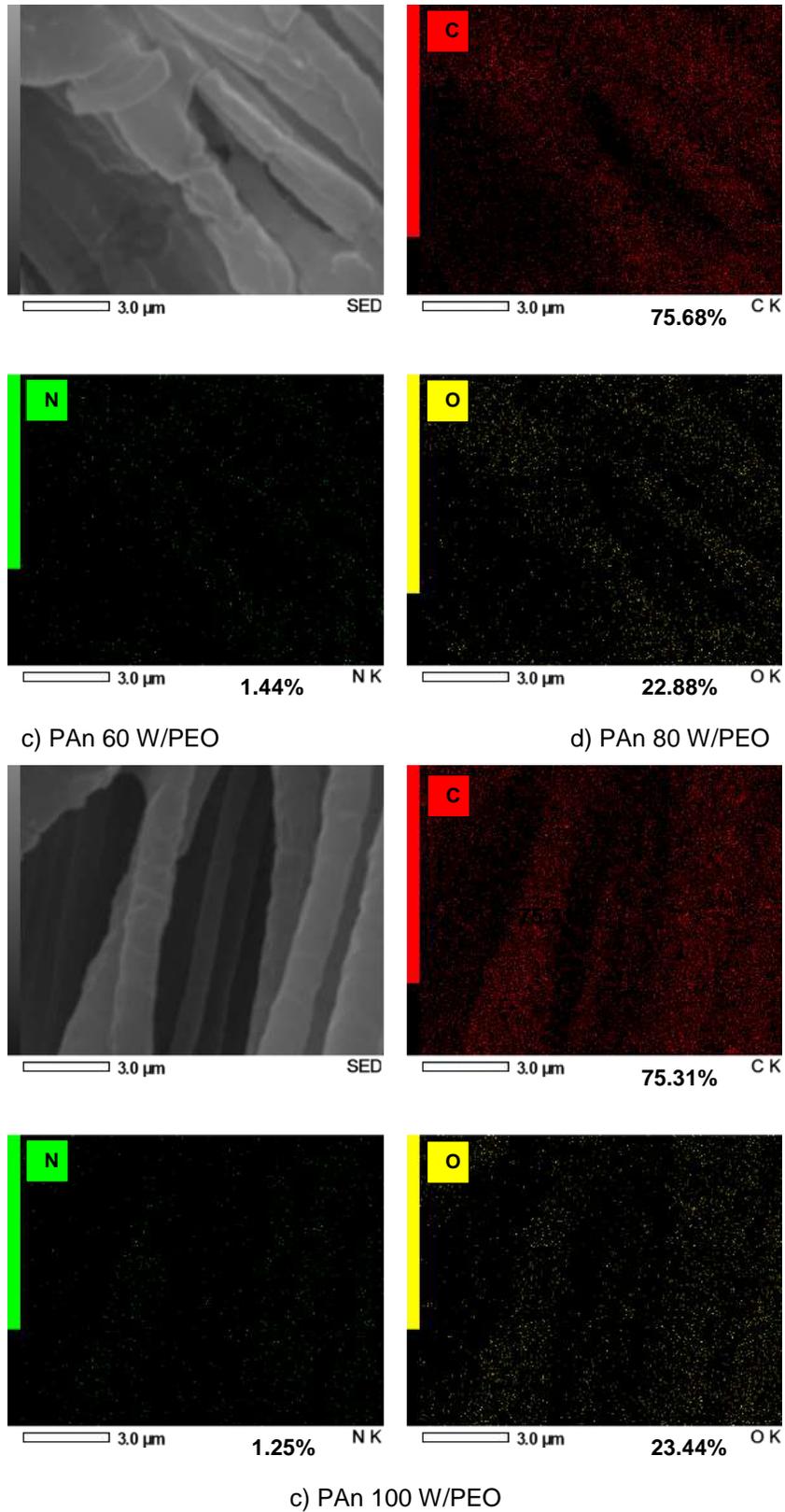
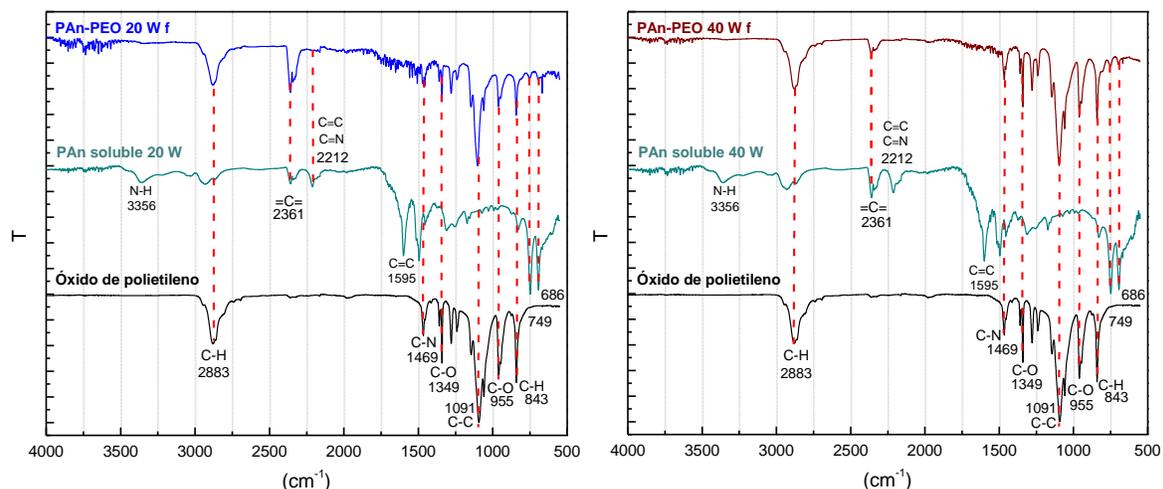


Figura 3. 23 Mapeos elementales de las fibras binarias de PAn 20 W/PEO, PAn 40W/PEO, PAn 60 W/PEO, PAn 80W/PEO, PAn 100W/PEO.



3.3.5 Análisis estructural

En la **Figura 3.24** se muestran los espectros infrarrojos de las fibras de PEO/ PAn a diferentes potencias, así como del PEO y PAn solubles antes de la formación de la mezcla binaria para observar los grupos correspondientes de cada polímero antes y después de la formación de las fibras, y así estudiar su interacción química. Se observa que las fibras de PEO/PAn conservan los grupos funcionales de ambos polímeros; sin embargo, en algunas potencias los grupos funcionales no aparecen o aparece una absorción diferente. Los grupos funcionales de los compuestos PAn/PEO de manera general son 2283 cm^{-1} C-H perteneciente a la cadena de PEO, en 2361 cm^{-1} corresponde a los dobles consecutivos $=C=C$ característicos de la síntesis por plasma debido a la resonancia de enlaces. En 2212 cm^{-1} se encuentran los triples enlaces correspondientes a la polianilina que se conjugaron con el PEO $C\equiv N$ y $C\equiv C$ estos grupos funcionales se encuentran en los compuestos de PAn/PEO excepto en PAn 40 W/PEO (Fig. b)) donde predomina el PEO. En 1595 cm^{-1} se encuentran los enlaces $C=C$, en 1469 cm^{-1} perteneciente a C-N, en 1349 y 955 cm^{-1} perteneciente al grupo hidroxilo del PEO y a la oxidación de PAn, 1091 cm^{-1} C-C correspondientes a la cadena lineal de PEO, en 843 cm^{-1} el grupo C-H perteneciente a ambos polímeros, en 749 y 689 correspondientes a las disustituciones 1,3 y 1,2 de anillo de benceno de la polianilina, las cuales se mantienen en las fibras compuestas, por lo que se puede asumir que existe la conjugación fisicoquímica de ambos polímeros.



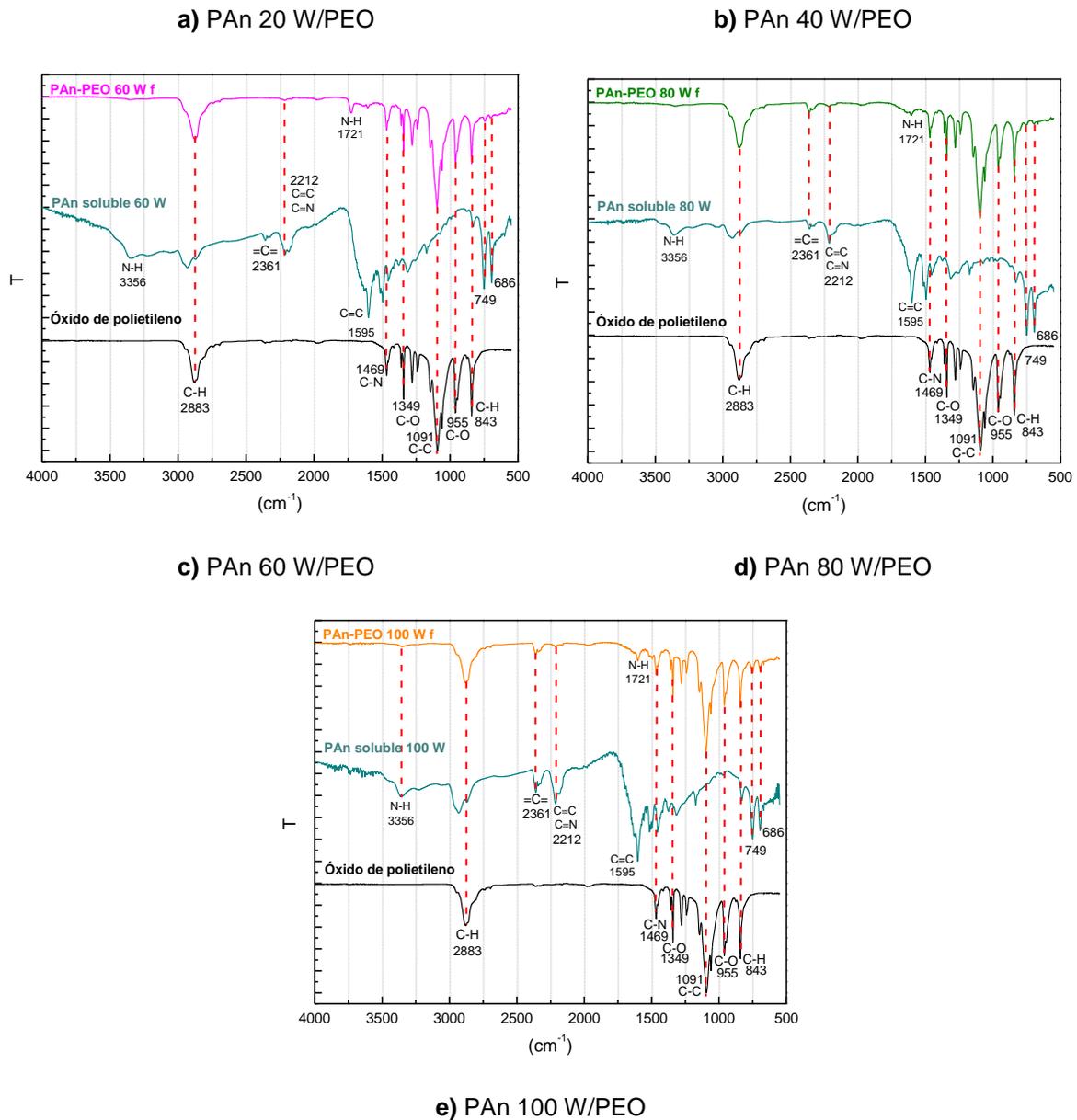


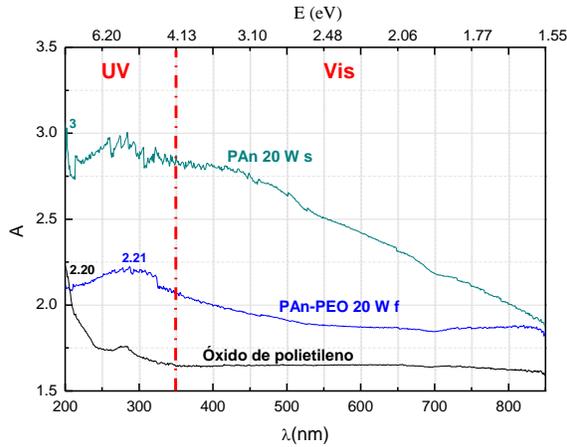
Figura 3. 24 Espectros Infrarrojos de las fibras compuestas de PAn/PEO.

3.3.6 Absorción electromagnética

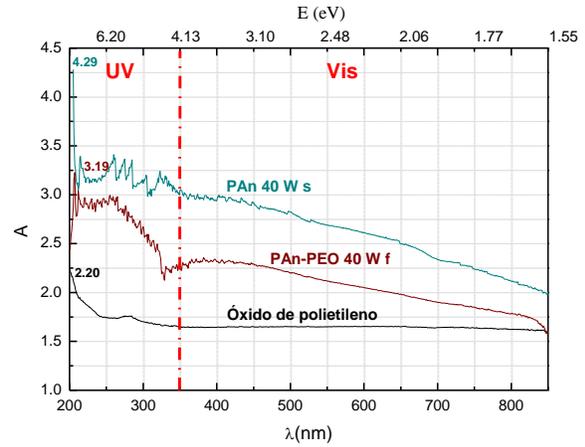
En la **Figura 3.25** se muestra la absorción electromagnética de las fibras binarias de PEO/PAn a diferentes potencias de síntesis de 20 a 100 W. Se observa que el PEO utilizado en las fibras binarias es el que absorbe menos en casi todos los casos. PAn absorbe un poco más en comparación con PEO debido a que es un polímero conjugado, en cambio cuando los polímeros combinan sus propiedades, aumentan ligeramente sus absorciones como se observa en la **Figura 3.25**. De



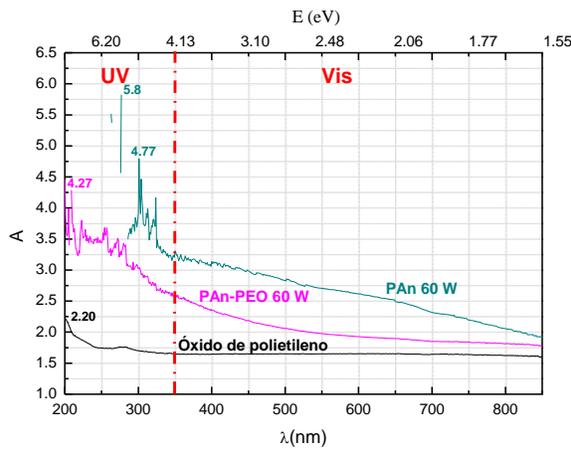
manera general, las fibras binarias muestran mayor sensibilidad en la zona UV y en la zona visible. Las fibras binarias muestran de forma significativa el cambio de estructura benzoide a quinoide, el PEO promueve el cambio de estructura debido al grupo C-H en su estructura química el cual aparece en IR a 2883 cm^{-1} .



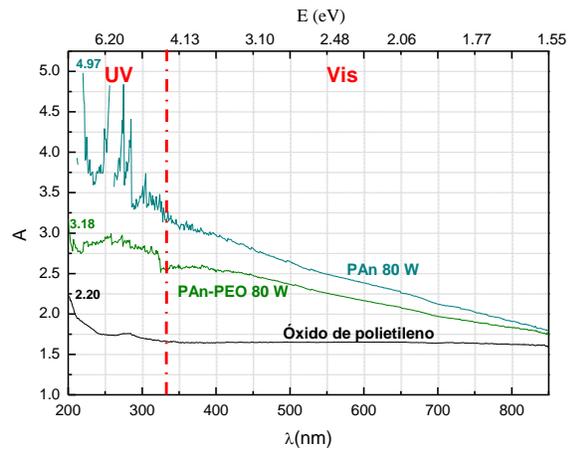
a) PAn 20 W/PEO



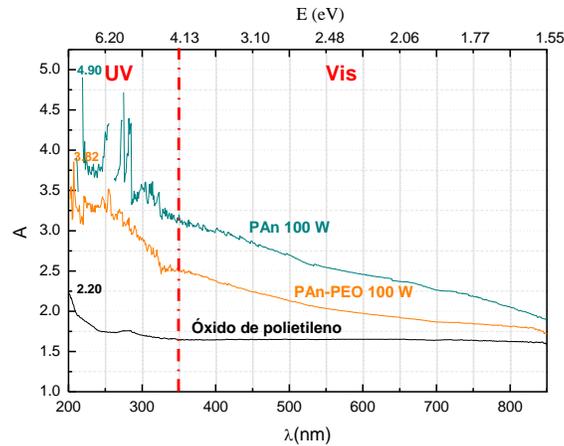
b) PAn 40 W/PEO



a) PAn 60 W/PEO



b) PAn 80 W/PEO



e) PAn 100 W/PEO

Figura 3. 25 Absorción electromagnética de las fibras de PAn/PEO.

3.3.7 Análisis elemental de la superficie

En la **Figura 3.26** se presenta un espectro amplio de las fibras compuestas de PAn 20 W/PEO a 0 y 30 s de erosión para observar cómo se encuentra el polímero en la superficie y en el interior. Se grafica la intensidad en cuentas por segundo en función de la energía del orbital. En este espectro amplio se encuentra al C, N y O. De acuerdo al análisis se observa que las fibras compuestas después de 30s de erosión se siguen encontrando % atómicos de los elementos que componen la estructura química de ambos polímeros.

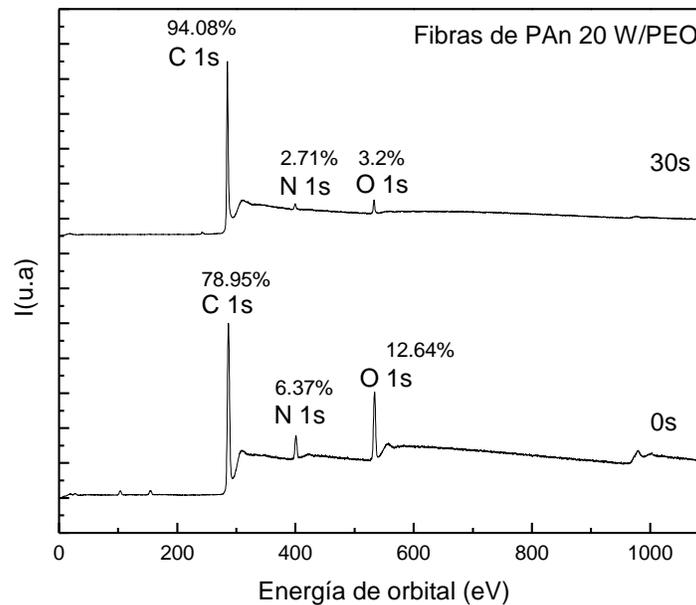


Figura 3. 26 Espectro amplio de XPS de PAn 20 W/PEO.



3.3.8 Ángulo de contacto

Los ángulos de contacto de las fibras compuestas de PAn/PEO se observan en la **Figura 3.27** se utilizó agua para el análisis. Las fibras compuestas de PAn 20 W/PEO y PAn 60 W/PEO muestran ángulos menores de 80° lo cual indica que son hidrofílicos. Para PAn 40W/PEO, PAn 80W/PEO y PAn 100W/PEO presenta ángulos mayores a 125° siendo materiales hidrofóbicos.

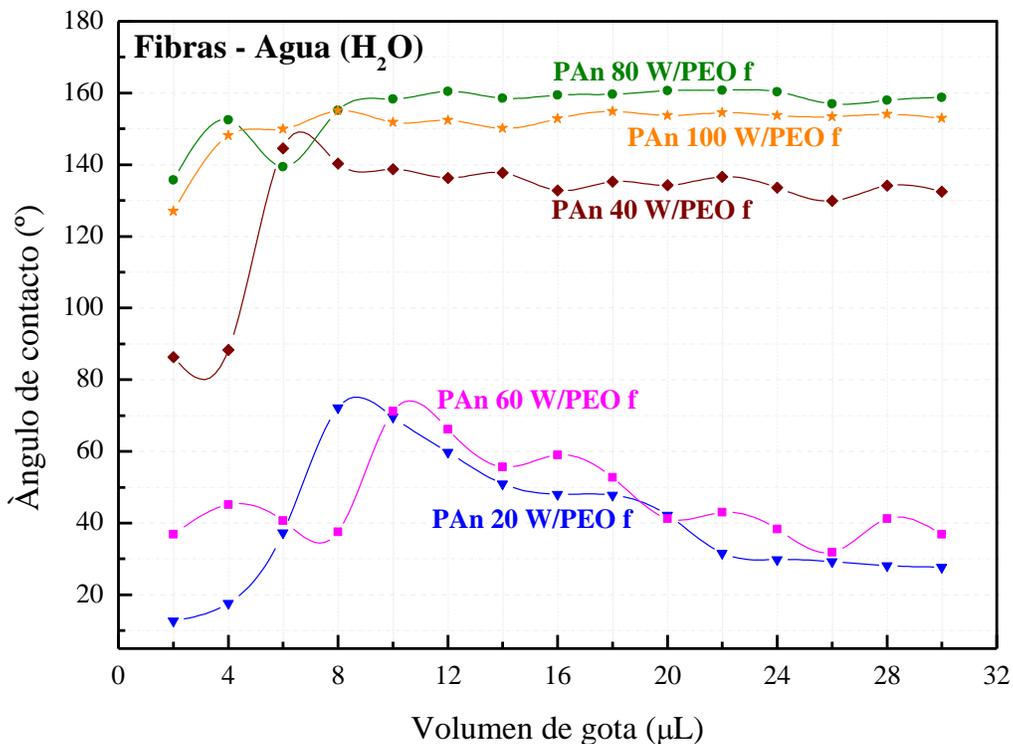


Figura 3. 27 Ángulos de contacto de fibras compuestas PAn/PEO con agua.

En la **Figura 3.28** se muestran los ángulos de las fibras compuestas utilizando solución PBS que en presencia de sales tienen un comportamiento hidrofóbico con ángulos mayores a 90° , sin embargo, para PAn 60 W/PEO las fibras muestran ángulos menores a 90° debido a que en el análisis elemental (EDS) las fibras muestran un porcentaje atómico de oxígeno de 36.45% mayor a las otras fibras compuestas por ello se comportan como un material hidrofílico en presencia de sales.

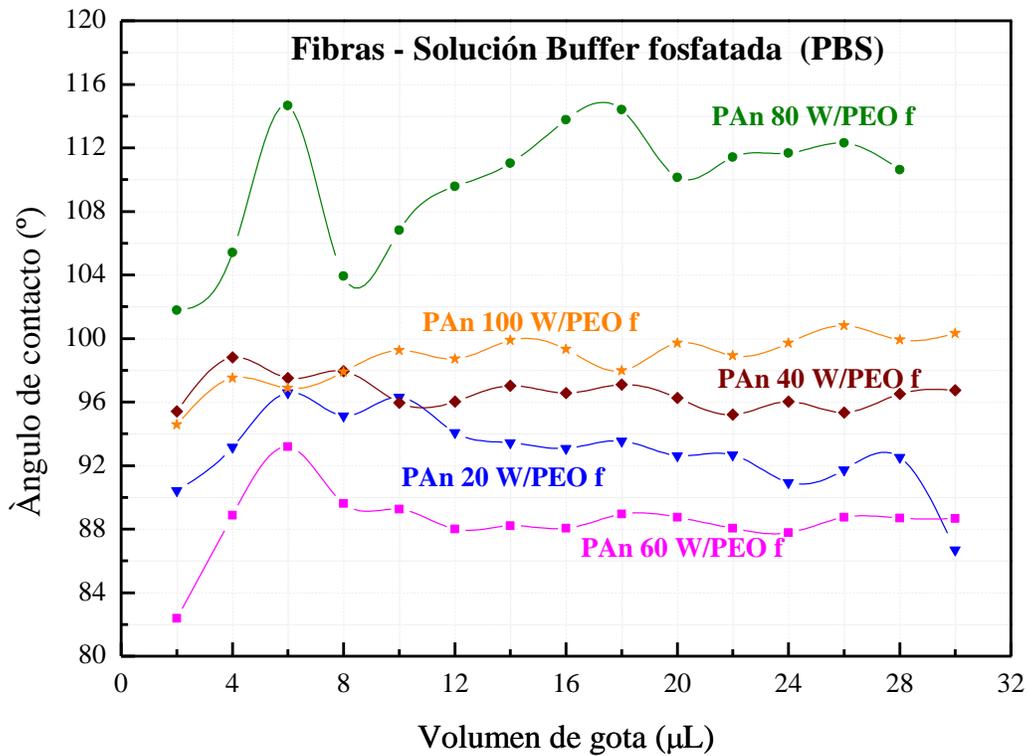


Figura 3. 28 Ángulo de contacto de fibras compuestas PAn/PEO con solución PBS.

En la **Figura 3.29** se observan los ángulos de contacto con solución Krebs Ringer de las fibras compuestas. Se obtienen ángulos menores a 90° para cada una de las fibras compuestas, cabe mencionar que PAn 60W/PEO muestra ángulos menores en comparación con las otras fibras compuestas, dichos ángulos se encuentran entre 77° y 81° y para las otras fibras se tienen ángulos entre 82° y 89° .

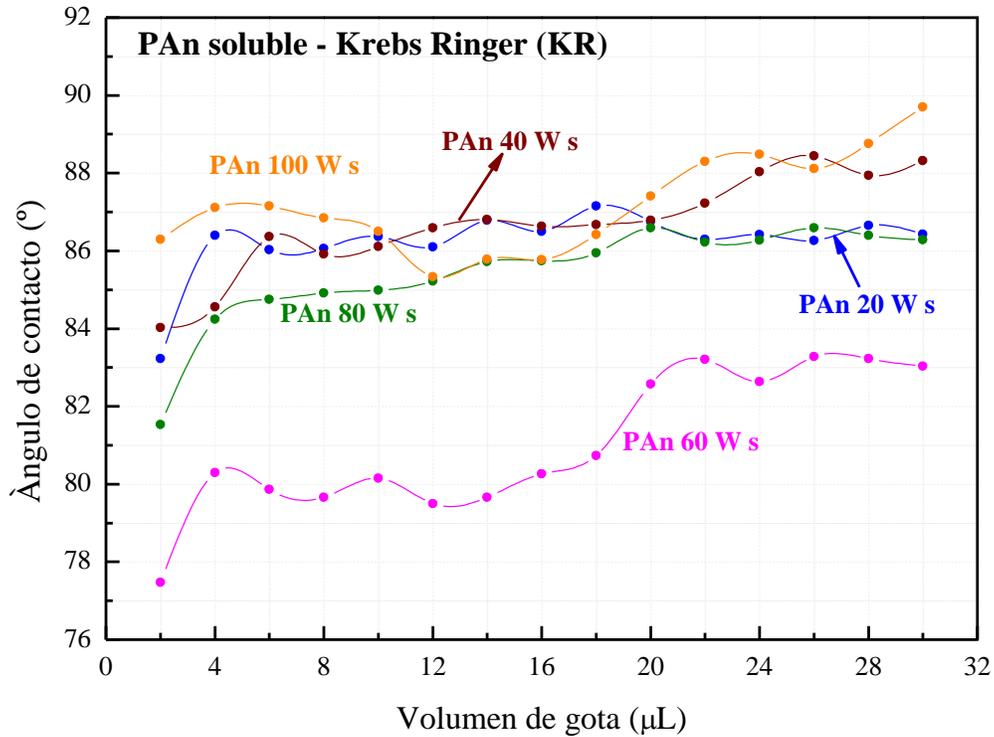


Figura 3. 29 Ángulo de contacto de fibras compuestas PAn/PEO con Krebs Ringer.

3.3.9 Conductividad eléctrica de las fibras compuestas de PAn/PEO

En la Figura 3.30 se muestran la conductividad de las fibras compuestas de PAn/PEO. De manera general, las fibras muestran el comportamiento de un semiconductor debido a la conjugación de propiedades de PAn y PEO y a las condiciones de transferencia de cargas. PAn 80W/PEO y PAn 40 W/PEO tienen una conductividad de 0.4 y 0.9 S/m respectivamente. PAn 20W/PEO tiene una conductividad eléctrica de 0.8 a 1 S/m. PAn 60W/PEO muestra una conductividad de 0.05 a 0.06 S/m y PAn 100W/PEO de 0.03 a 0.1 S/m.

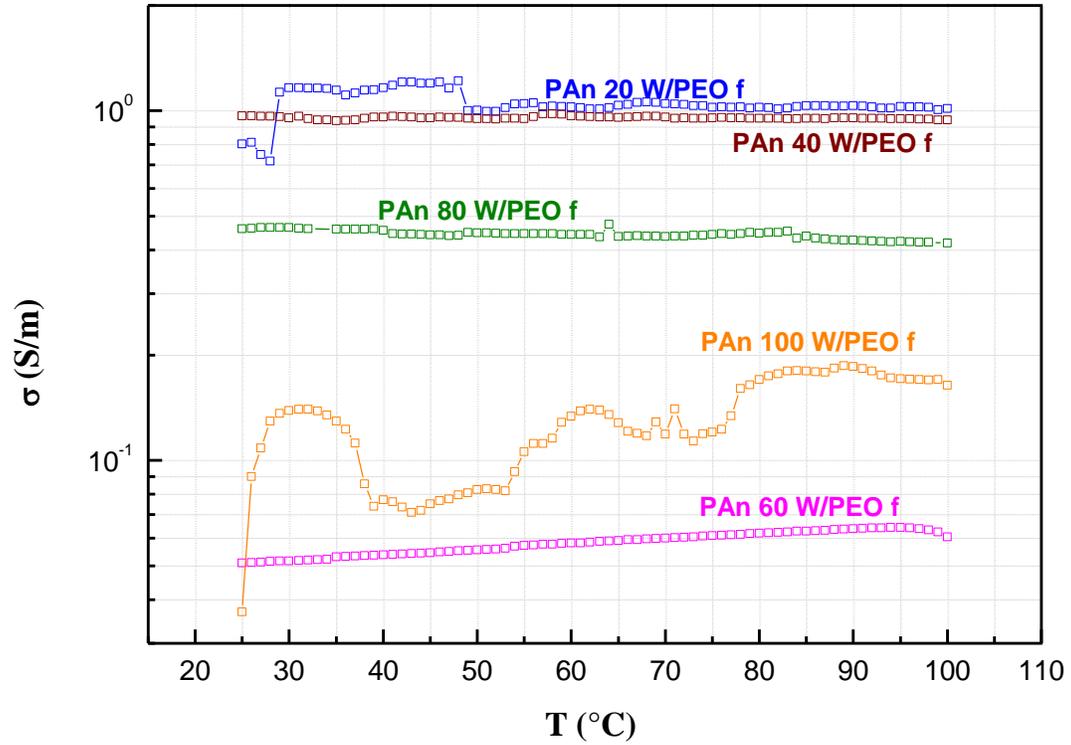


Figura 3. 30 Conductividad eléctrica de las fibras de PAn/PEO.



Conclusiones

Se conjugaron las propiedades de PAn soluble sintetizada por plasma con PEO para obtener fibras binarias compuestas. Se sintetizó PAn por plasma soluble en acetona a intervalos de 20 a 100 W, PEO se solubilizó en cloroformo. La solución binaria tuvo una relación másica de 2 donde las concentraciones de PAn y PEO fueron 0.25 g/mL y 0.5 g/mL con las que se formaron las fibras compuestas. En el análisis morfológico se observó que las fibras de PEO son estriadas y orientadas, las fibras compuestas a menores potencias son lisas, y conforme aumenta la potencia resultan redes con superficie rugosa y segmentada. Los diámetros promedios que se obtuvieron de fibras de PEO son de 1.44 μm y para las fibras compuestas de PAn/PEO 1.55 μm . Las fibras compuestas con menor diámetro son PAn 40W/PEO de 1.34 μm y las de mayor diámetro son PAn 60 W/PEO de 2 μm .

Los grupos funcionales encontrados en las fibras binarias corresponden a la estructura química de PAn y PEO, donde los triples enlaces encontrados en la polianilina soluble desaparecen en las fibras binarias. La absorción electromagnética de la PAn es mayor que la de PEO, ambos polímeros son sensibles en la zona UV a longitud de onda de 250 nm. Las fibras binarias tienen absorción electromagnética mayor a la de PEO, pero menor a la de PAn.

Los ángulos de contacto de PAn son menores de 90° para agua, PBS y KR. PEO tiene ángulos menores de 10° con agua, menores de 45° con PBS y 60° con KR es un polímero hidrofílico. Las fibras binarias PAn 40W/PEO, PAn 80W/PEO y PAn 100W/PEO resultaron hidrofóbicas debido a que tienen ángulos mayores a 90° con Agua, PBS y KR para PAn 20W/PEO para las 3 soluciones muestra ángulos menores de 90° y PAn 60W/PEO solo con agua y PBS es hidrofílico.

La conductividad eléctrica está relacionada con la absorción electromagnética debido a que en PAn muestra resonancia entre anillos y cambia a resonancia fuera de los anillos de su estructura. Las fibras binarias tienen conductividad de 0.03 a 1 S/m, PEO tiene una conductividad de 2 a 0.24 S/m y PAn de 0.03 a 1 S/m.



De acuerdo a los valores de conductividad eléctrica, ángulo de contacto y morfología, las fibras binarias se pueden aplicar como posible biomaterial y como recubrimiento de dispositivos electrónicos. Las fibras compuestas de PAn 20W/PEO y PAn 60W/PEO podrían aplicarse también en la liberación de medicamentos y en ingeniería de tejidos debido a su morfología que puede favorecer la adhesión de células. Para PAn 40W/PEO, PAn 80W/PEO y PAn 100 W/PEO al ser materiales hidrofóbicos son buenos candidatos para el recubrimiento de celdas solares y como dispositivos electrónicos.

Sugerencias

- Para aumentar la biocompatibilidad de las fibras se debe aumentar la concentración de PAn en la solución.
- Realizar pruebas in vitro con células Schwann para determinar el crecimiento celular.
- Realizar estudios para su posible uso en el recubrimiento de dispositivos electrónicos.



Referencia bibliográfica

- [1] Totolin, M., Grigoras, M., Conduruta, D., (2007). Plasma induced aniline polymerization, *Journal of Optoelectronics and advanced Materials*, vol. 9(4), pp. 881-883.
- [2] Kulkarni, S. (2019). Plasma Assisted Polymer Synthesis and Processing, *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*, pp. 67–93.
- [3] Li, C., Hsieh, J.H., Lee, Y.T., (2017). Fabricación y caracterización estructural de la película delgada de polipirrol polimerizado por plasma, *Tecnología de superficies y recubrimientos*, vol. 320, pp. 206–212.
- [4] López O. G., Gómez L. Ma., García-Rosales G., Cruz G. J., González-Torres M., Olayo M.G., Gómez R. M., (2013). Gamma-Irradiation to modify properties in polypyrroles synthesized by plasmas, *Macromolecular Symposia*, vol. 325-326, pp. 96-104.
- [5] Cruz, G.J., Morales, J., Castillo-Ortega, M.M., Olayo, R., (1997). Synthesis of polianiline films by plasma polymerization, *Synthetic Metals*, vol. 88, pp. 213-218.
- [6] Bhandari, S. (2018). Polyaniline. Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites, pp. 23–60.
- [7] Lakshmi, G. B. V. S., Dhillon, A., Siddiqui, A. M., Zulfequar, M., Avasthi, D. K. (2009). RF-plasma polymerization and characterization of polyaniline. *European Polymer Journal*, vol. 45(10), pp. 2873–2877.
- [8] Romero García, J.; Cruz Silva, R.; Ruiz Flores, C.; Arias Marín, E.; Ledezma Pérez, A.; Moggio, I.; Flores Loyola, E., (2003). Síntesis enzimática de polianilina utilizando estabilizadores estéricos, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 2(3), pp. 173-181.
- [9] Crist, B.V., (1998). Advanced peak-fitting of monochromatic XPS spectra, *Journal of Surface Analysis*, vol. 4, pp. 428-434.



- [10] Palencia, M., Lerma., T., Arrieta Almario, A., (2017). Desarrollo de compositos hidrofóbicos híbridos basados en bentonita y poli(vinilestearato), *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol., 37(1), pp. 11-18.
- [11] Ríos, F., (2011). *Hydrophobicity and it's applications*, Tesis Doctoral, New Mexico State University.
- [12] Fernández, M. D., Ordóñez, Y. F., Capitán-Vallvey, L. F., Vargas, I. M. P. de, Ballesta, J., (2015). Optical humidity sensor using methylene blue immobilized on a hydrophilic polymer, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 220, pp. 528–533.
- [13] Wang, J., Helder, L., Shao, J., Jansen, J. A., Yang, M., Yang, F. (2019). Encapsulation and release of Doxycycline from electrospray-generated PLGA microspheres: effect of polymer end groups, *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 564, pp. 1-9
- [14] Lu, C., Chiang, S. W., Du, H., Li, J., Gan, L., Zhang, X. Kang, F. (2017). Thermal conductivity of electrospinning chain-aligned polyethylene oxide (PEO). *Polymer*, vol. 115, 52–59.
- [15] Suárez, J.A., Iturrieta, I., Rodríguez, A.I., García, F.J., (2017). *Anatomía humana para estudiantes de Ciencias de la Salud*, España: Elsevier.
- [16] Ramírez, R., (2017). *Obtención de micro-fibras de polianilina sintetizada por plasma*, (Tesis de Licenciatura), Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Jocotitlán Estado de México.
- [17] Rodríguez, P., Simo, A., Khamlich, S., McDonald, E., Peterson, N., Maaza, M., (2017). Synthesis and characterisation of electrospun poly (ethylene oxide) nanofibers enriched with VO₂ nanoparticles for the development of unidimensional nanomaterials, *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica*, vol. 5(28), pp. 1-10.



- [18] Olvera, M., Aguilar, J.R., Kryshtab, T., (2013). Procesamiento de micro y nanofibras de polipirrol/óxido de polietileno/ nylon-6 por la técnica de electrohilado. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, vol. 14(4), pp. 575–581.
- [19] Scheider, H.E, Steuber, J.G., Du, W., Mortazavi, M., Bullock, D.W., (2016), Polyethylene Oxide Nanofiber Production by Electrospinning, *Journal of the Arkansas Academy of Science*, vol. 70, pp. 211-215.
- [20] Uyar, T., Hacaloglu, J., Besenbacher, F. (2011). Electrospun Polyethylene Oxide (PEO) Nanofibers Containing Cyclodextrin Inclusion Complex, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11(5), pp. 3949–3958.
- [21] Money, B. K., Swenson, J. (2013). Dynamics of Poly(ethylene oxide) around Its Melting Temperature, *Macromolecules*, vol. 46(17), pp. 6949–6954.
- [22] Philip, P., Tomlal Jose, E., Chacko, J. K., Philip, K. C., Thomas, P. C., (2019), Preparation and characterisation of surface roughened PMMA electrospun nanofibers from PEO - PMMA polymer blend nanofibers, *Polymer Testing*, vol. 74, pp. 257-265.