



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

“Síntesis por plasma de mesopartículas de polialilamina”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Doctor en Ciencias de la Ingeniería

P R E S E N T A:

M.C.I. Fernando Gabriel Flores Nava

DIRIGIDO POR:

Dra. Elena Colín Orozco (UAEM)
Dr. J. Cuauhtémoc Palacios González (UAEM)
Dra. María Guadalupe Olayo González (ININ)



Toluca, Estado de México, Noviembre 2022.

RESUMEN

Este trabajo presenta la obtención de mesopartículas de polialilamina (PAI) usando un reactor de arreglo eléctrico resistivo-inductivo a potencias de 20 a 100 W. Los resultados indican que al acoplar este tipo de arreglos se pueden obtener mesopartículas de PAI de morfología esférica con diámetro en el intervalo de 20 nm a 3.17 μm y media armónica entre 170 y 790 nm. Las partículas de PAI fueron posteriormente recubiertas con pequeñas partículas de Ag, lo que incrementó los diámetros de 190 nm hasta 5 μm con medias entre 610 nm y 1.71 μm .

Se realizaron análisis por FTIR-ATR a las partículas que mostraron la presencia de dobles enlaces consecutivos y triples $\text{C}\equiv\text{N}$, que se originaron debido a la deshidrogenación y entrecruzamiento que ocurre por la energía que se aplica durante la polimerización. En las partículas de PAI dopadas con plata se observaron enlaces Ag-O, que indican que la plata depositada estaba oxidada.

Análisis químicos realizados por XPS a las mesopartículas sugieren que los monómeros se entrecruzaron aleatoriamente formando el polímero con transiciones de las aminas primarias ($\text{H}_2\text{-N-C}$) del monómero a secundarias (C-NH-C) y terciarias ($\text{C}_2\text{-N-C}$) en el polímero. Las partículas dopadas con Ag mostraron estados químicos Ag-O-C que sugieren que mediante puentes de oxígeno Ag-O-C podría presentarse una interacción entre óxidos de plata y las partículas de PAI. La conductividad eléctrica de las mesopartículas de PAI sin dopaje se encuentra en el intervalo entre 10^{-8} y 10^{-5} S/m con energías de activación entre 0.07 y 0.96 eV. Se observó tendencia creciente en la conductividad eléctrica de 25° a 80°C y de 80° a 100°C fue aproximadamente constante. Por su parte, la conductividad eléctrica de PAI/Ag fue de 10^{-8} y 10^{-6} S/m. Los valores de E_a se encuentran entre 0.4 y 0.77 eV. Por lo tanto, las partículas de PAI y PAI/Ag presentan un comportamiento de materiales semiconductores orgánicos.

Con los resultados obtenidos, se corrobora la hipótesis inicial del trabajo y se cumplen los objetivos planteados, debido a que las constantes colisiones de partículas aceleradas propician la deshidrogenación del monómero y se favorece el entrecruzamiento aleatorio del polímero durante la síntesis por plasma. La presencia de grupos aminas en las partículas de PAI y PAI/g favorece su aplicación al área biológica. Además, por el comportamiento eléctrico que presentan las partículas PAI/Ag. Podrían ser dirigidas al área energética, como aplicación secundaria.

ABSTRACT

This work presents the synthesis of polyallylamine (PAI) mesoparticles using a reactor with resistive-inductive electric coupling at power from 20 to 100 W. The results indicated that with this kind of reactors it is possible to obtain spherical particles with diameter in the 20 nm and 3.17 μm interval and harmonic mean between 170 and 790 nm. Some PAI particles were covered with small Ag particles, which increased the diameters from 190 nm up to 5 μm with mean between 610 nm and 1.71 μm .

The particles were analyzed by FTIR-ATR which show the presence of C=C, C=O, C=N y $\approx\text{C}\approx$ consecutive double and C \equiv N triple bonds originated because of an intense dehydrogenation and crosslinking due to the energy applied in the polymerization. The PAI particles doped with Ag showed Ag-O bonds, which indicated that the deposited Ag was oxidized.

Chemical analyses performed by XPS to the PAI particles suggested that the monomers randomly crosslinked forming the polymer with transitions from the primary (H₂-N-C) amines in the monomer to secondary (C-NH-C) and tertiary (C₂-N-C) amines in the polymer. The doped Ag particles showed Ag-O-C chemical states which could be evidence of interaction between Ag oxides and the particles.

The electric conductivity of PAI mesoparticles was calculated between 10⁻⁸ and 10⁻⁵ S/m with activation energy between 0.07 and 0.96 eV. An increasing tendency was observed between 25° and 80°C and approximately constant from 80° to 100°C. PAI/Ag particles had conductivity in the 10⁻⁸ - 10⁻⁶ S/m interval with Ea from 0.4 to 0.77 eV. Both particles present organic semiconductor behavior.

With these results, the initial hypothesis of the work was accomplished, and the objectives completed, as the constant collisions of the accelerated particles promoted the monomer dehydrogenation and crosslinking of the polymers during the plasma synthesis. The amine groups in the obtained PAI particles favor their application in the biological area. In addition, due to the electrical behavior of PAI/Ag particles. They could be directed to the energy area, as a secondary application.

ÍNDICE

RESUMEN	iii
ABSTRACT.....	iv
ÍNDICE	v
OBJETIVO GENERAL.....	xii
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	xii
HIPÓTESIS	xii
JUSTIFICACIÓN.....	xii
INTRODUCCIÓN	viii
CAPÍTULO 1	1
NANO, MICRO Y MESOPARTÍCULAS.....	1
1.1 Partículas nano y micrométricas.....	2
1.2 Mesopartículas.....	7
Referencias.....	9
CAPÍTULO 2	12
Polialilamina	12
2.1 Alilamina.....	13
2.2 Polialilamina	14
2.3 Síntesis química de Polialilamina	16
Referencias.....	18
CAPÍTULO 3	21
MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS.....	21
3.1 Molienda mecánica	22
3.2 Biosíntesis.....	22
3.3 Sol-gel.....	23
3.4 Electroquímica.....	23
3.5 Pulverización por plasma	24
3.6 Síntesis de partículas por Plasma	25
3.6.1 Acoplamientos en reactores de plasma	26
3.6.2 Parámetros del plasma	28
3.6.3 Polimerización por plasma	28
Referencias.....	31
CAPÍTULO 4	34
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
4.1 Arreglo y configuración del reactor de plasma.....	35
4.2 Síntesis de partículas de PAI.....	37
4.3 Dopaje de partículas de PAI con óxido de plata por plasma	39
Referencias.....	41
Capítulo 5.....	42
Resultados y Discusión.....	42
5.1 Morfología	43
5.1.1 Masa obtenida	44
5.1.2 Diámetro	44
5.2 Estructura química	47



5.3 Contenido elemental superficial.....	50
5.4 Estados químicos	51
5.4.1 Carbono.....	53
5.4.2 Nitrógeno	56
5.4.3 Oxígeno	58
5.5 Conductividad eléctrica	60
5.6 Partículas de PAI dopadas con Plata.....	62
5.6.1 Morfología.....	63
5.6.2 Mapeos elementales	66
5.6.3 Estructura química	71
5.6.4 Contenido elemental	73
5.6.5 Estados químicos.....	74
5.6.6 Conductividad eléctrica	81
Discusión de Resultados	84
Capítulo 6	94
Conclusiones.....	94
Sugerencias	96
Perspectivas.....	96
Referencias.....	97
Anexo 1	98
Anexo 2	100
Técnicas de caracterización	101
1.1 Microscopia Electrónica de Barrido	101
1.2 Espectroscopia Infrarroja-ATR	101
1.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X	102
1.4 Conductividad Eléctrica	102
Referencias.....	106
Anexo 3	107
PRODUCCIÓN ACADÉMICA.....	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Posibles morfologías de nano o micropartículas [1.15].	3
Figura 1.2. Esquema de formación de partículas de PPy por plasma.	3
Figura 1.3. Esquema descriptivo para la posible funcionalidad en las mesopartículas de PAI en aplicaciones biológicas.	5
Figura 1.4. Esquema descriptivo de la posible funcionalidad de las mesopartículas de PAI en aplicaciones energéticas.	7
Figura 1.5 Tamaño mesométrico ejemplificado entre algunas células micrométricas y nanomateriales.	8
Figura 2.1. (a) Estructura química y (b) polarización de alilamina.	13
Figura 2.2 Posible deshidrogenación en la estructura de alilamina por efecto de la síntesis por plasma.	14
Figura 2.3. Polialilamina entrecruzada mediante enlace (a) sencillo y (c) doble.	15
Figura 2.4. Posible polialilamina entrecruzada aleatoriamente por plasma.	15
Figura 3.1. Esquema de un molino de bolas.	22
Figura 3.2. Esquema de la biosíntesis.	23
Figura 3.3. Esquema del método Sol-Gel.	23
Figura 3.4. Esquema del método electroquímico.	24
Figura 3.5. Esquema de la pulverización catódica.	25
Figura 3.6. Esquema de la síntesis por plasma.	26
Figura 3.7. Reactores con electrodos externos en el plasma.	27
Figura 3.8. Arreglo resistivo del reactor de plasma.	27
Figura 4.1. Configuración del reactor de plasma.	36
Figura 4.2. a) Descarga inicial del plasma y b) alilamina en el reactor a 100 W.	37
Figura 4.3. Reactor con polialilamina sintetizada por plasma a 100 W.	38
Figura 4.4. Partículas de Polialilamina.	38
Figura 4.5. Reactor empleado para dopar las partículas de PAI con plata por plasma.	39
Figura 4.6. Pre-tratamiento de los porta muestras de vidrio con plata por plasma.	40
Figura 4.7. Dopaje de las partículas de PAI con plata por plasma.	40
Figura 5.1. Partículas de polialilamina sintetizadas a diferentes potencias eléctricas por plasma.	44
Figura 5.2. Masa obtenida de las partículas de PAI sintetizadas a diferentes potencias por plasma.	44
Figura 5.3. Distribución del diámetro de las mesopartículas de PAI sintetizadas a diferentes potencias.	46
Figura 5.4. Diámetro medio de las partículas de PAI a las diferentes potencias de síntesis.	46

Figura 5.5. Dispersión para cada distribución en las partículas de PAI.....	47
Figura 5.6. Espectros IR-ATR de las mesopartículas de PAI.....	48
Figura 5.7. Espectros IR-ATR para las películas de PAI.....	49
Figura 5.8. Espectros IR-ATR de partículas y películas de PAI sintetizadas por plasma a 20 W.....	49
Figura 5.9. Contenido elemental superficial de las partículas de PAI sintetizadas por plasma.....	50
Figura 5.10. Comparación del porcentaje atómico vs potencia en las partículas de PAI a 0 y 90s.....	51
Figura 5.11. Esquema del proceso de emisión de un fotoelectrón.....	51
Figura 5.12. Esquema de la distribución energética de los átomos H, C, N y O.....	52
Figura 5.13. Entrecruzamiento aleatorio para la posible formación de las mesopartículas de PAI.....	53
Figura 5.14. Distribución deconvolucionada del orbital C1s para las mesopartículas de PAI obtenidas a 20 W.....	54
Figura 5.15. Estados químicos asignados al orbital C1s para las mesopartículas de PAI.....	55
Figura 5.16. Evolución de los estados químicos del orbital C1s en función de la potencia en las partículas de PAI.....	56
Figura 5.17. Distribución energética deconvolucionada del orbital N1s de las partículas de PAI por plasma a 20W.....	56
Figura 5.18. Estados químicos asignados al orbital N1s de las partículas de PAI sintetizadas por plasma.....	57
Figura 5.19. Evolución de los estados químicos del orbital N1s en función de la potencia en las partículas de PAI.....	58
Figura 5.20. Distribución energética deconvolucionada del orbital O1s de las partículas de PAI por plasma a 20W.....	58
Figura 5.21. Estados químicos asignados al orbital O1s de las partículas de PAI sintetizadas a diferentes potencias por plasma.....	59
Figura 5.22. Evolución de los estados químicos del orbital N1s en función de la potencia en las partículas de PAI.....	60
Figura 5.23. Conductividad eléctrica calculada para las mesopartículas de PAI.....	61
Figura 5.24. Energías de activación para las mesopartículas de PAI.....	62
Figura 5.25. Mesopartículas de PAI dopadas con plata por plasma.....	64
Figura 5.26. Distribución del diámetro de las partículas de (a) PAI/Ag y (b) plata.....	64
Figura 5.27. Diámetro medio de las partículas de PAI/Ag dopadas a las diferentes potencias de síntesis.....	65
Figura 5.28. Dispersión para cada distribución del diámetro de las partículas de PAI/Ag.....	66
Figura 5.29. Mapeos elementales de C, N, O y Ag en las partículas de PAI/Ag.....	71
Figura 5.30. Espectros IR-ATR de lámina, alambre de plata y partículas de PAI.....	72

Figura 5.31. Espectros de absorción de IR-ATR de lámina de plata y partículas de PAI.	72
Figura 5.32. Espectros amplios XPS de la lámina de plata y partículas de PAI a (a) 0 s y (b) 90 s.	73
Figura 5.33. Porcentaje atómico vs potencia de síntesis de las partículas de PAI/Ag....	74
Figura 5.34. Estados químicos asignados al orbital C1s de las partículas de PAI/Ag por plasma.....	75
Figura 5.35. Evolución de los estados químicos del orbital C1s en función de la potencia en las partículas de PAI/Ag.	76
Figura 5.36. Estados químicos asignados al orbital N1s de las partículas de PAI/Ag por plasma.....	76
Figura 5.37. Evolución de los estados químicos del orbital N1s en función de la potencia en las partículas de PAI/Ag.	77
Figura 5.38. Estados químicos asignados al orbital O1s de las partículas de PAI/Ag por plasma.....	78
Figura 5.39. Evolución de los estados químicos del orbital O1s en función de la potencia en las partículas de PAI/Ag.	79
Figura 5.40. Distribución energética deconvolucionada del orbital 3d _{5/2} de la lámina de plata.	79
Figura 5.41. Estados químicos asignados al orbital 3d _{5/2} de Plata contenida en las partículas de PAI por plasma.....	80
Figura 5.42. Evolución de los estados químicos asignados al orbital de Plata contenida en las partículas de PAI/Ag.	81
Figura 5.43. Conductividad eléctrica calculada para las partículas de PA/Ag.....	82
Figura 5.44. Energías de activación para las mesopartículas de PAI dopadas con plata.	83
Figura 5.45. Análisis morfológico de las partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W.	84
Figura 5.46. Comparación del diámetro medio entre partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W.	85
Figura 5.47. Comparación de (a) espectros IR-ATR y (b) amplificación en espectros IR-ATR entre lámina de plata y partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W.	86
Figura 5.48. Comparación de espectros amplios XPS entre lámina de plata y partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W.....	86
Figura 5.49. Comparación de los porcentajes atómicos de C, N, O y Ag entre partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W.	87
Figura 5.50. Comparación de los espectros cercanos deconvolucionados para el orbital C1s en partículas de PAI con y sin dopaje a 20 W.....	88
Figura 5.51. Comparación de los estados químicos asignados al orbital C1s entre partículas de PAI y PAI/Ag a 20 y 100 W.	88
Figura 5.52. Comparación de los espectros cercanos deconvolucionados para el orbital N1s en partículas de PAI con y sin dopaje a 20 W.....	89



Figura 5.53. Comparación de los estados químicos asignados al orbital N1s entre partículas de PAI y PAI/Ag a 20 y 100 W	89
Figura 5.54. Comparación de los espectros cercanos deconvolucionados para el orbital O1s en partículas de PAI con y sin dopaje a 20 W.....	90
Figura 5.55. Comparación de los estados químicos asignados al orbital O1s entre partículas de PAI y PAI/Ag a 20 y 100 W	91
Figura 5.56. Comparación en la conductividad eléctrica calculada para las partículas de PAI y PAI-Ag a 20 y 100 W.....	92
Figura 5.57. Comparación en las energías de activación para las partículas de PAI y PAI/Ag a 20 y 100 W.	93

Anexo 1

Figura 6.1. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido.	101
Figura 6.2. Clasificación de la conductividad eléctrica en materiales conductores, semiconductores y aislantes.	103
Figura 6.3. Esquema del dispositivo para medir la resistencia eléctrica de las mesopartículas de PAI.	105



ÍNDICE TABLAS

Tabla 2.1. Energías para la ruptura de enlace [2.13-2.14].	14
Tabla 6.1. Pruebas experimentales en la síntesis y obtención de partículas de PAI.	99
Tabla 6.2. Valores de conductividad y energías de activación (E_a) para diferentes materiales.....	104

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La polialilamina (PAI) sintetizada por plasma tiene aplicaciones en la reconexión de células en el sistema nervioso central (SNC) después de lesiones severas. Se ha reportado su síntesis química en forma de película, y se han estudiado sus propiedades eléctricas y morfológicas; sin embargo, hay pocos trabajos relacionados con la síntesis por plasma en forma de película, y menos en forma de partículas. Las polimerizaciones por plasma se llevan a cabo en campos eléctricos donde las partículas ionizadas se aceleran, colisionan, deshidrogenan y se unen entre ellas formando redes entrecruzadas complejas con enlaces múltiples. Si el entrecruzamiento es muy grande, moléculas alifáticas lineales como alilamina podrían producir estructuras tridimensionales, con lo que se formarían partículas con aminas primarias, secundarias y terciarias. Este tipo de partículas tendrían diferente grado de entrecruzamiento, con lo que serían prácticamente insolubles y tendrían en general propiedades diferentes de las polialilaminas lineales.

Las partículas de PAI obtenidas por plasma pueden conjugar sus propiedades con las de metales u otros componentes para reducir o acelerar el crecimiento de células en función de perturbaciones externas y grado de entrecruzamiento que presentarían. Es por ello que el objetivo de este trabajo consiste en sintetizar por plasma partículas de polialilamina con tamaño menor al de los núcleos neuronales ($<1 \mu\text{m}$) y estudiar sus características estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas. Con ello se podrá establecer una comparación entre propiedades de película y partículas de PAI obtenidas por plasma.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar por plasma partículas de polialilamina de tamaño mesométrico

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.1 Estudiar las condiciones termodinámicas y eléctricas de la síntesis por plasma para la obtención de partículas de polialilamina.
- 1.2 Sintetizar por plasma polialilamina empleando descargas de resplandor.
- 1.3 Estudiar la estructura química y morfología de las partículas de polialilamina.
- 1.4 Dopar las partículas de polialilamina con óxidos metálicos.
- 1.5 Estudiar las propiedades de las partículas de PAI conjugadas con metales.

HIPÓTESIS

La deshidrogenación de alilamina y la formación de enlaces múltiples por colisiones de partículas a través de una óptima concentración de la energía en plasmas puede producir polímeros entrecruzados con morfología de partículas de dimensiones mesométricas.

JUSTIFICACIÓN

Este trabajo se derivó de estudios y pruebas biológicas en ratas Long Evans realizados por algunos integrantes del equipo de investigación en el área biológica con posibles aplicaciones en lesiones de médula espinal por contusión. Sintetizaron películas de polialilamina (PAI) con y sin dopaje por plasma a potencias entre 20 a 100 W. Estas películas contenían en su estructura grupos aminas secundarias y terciarias que se han reportado como biocompatibles. Además, por

análisis del ángulo de contacto mostraron ángulos $<90^\circ$, es decir, se humectaron e interaccionaron con los líquidos como el agua. Posteriormente, se molieron y obtuvieron partículas de polialilamina (PAI) de diámetro mayor a $1 \mu\text{m}$. Se inyectaron y colocaron en médulas espinales lesionadas de los roedores, donde arrastraban sus patas traseras y cola para moverse. Los resultados mostraron un 70 % de recuperación en una lesión en fase aguda. Mientras que para una lesión en fase crónica fue del 80%. Los roedores recuperaron su movilidad del tren trasero, apoyando las patas y levantando la cola.

Sin embargo, tuvieron problemas debido a que las partículas se aglomeraban y aumentaban de tamaño por tiempos prolongados de molienda. Por lo cual, manipularlas y procesarlas hacia la aplicación, no fue sencillo. Por lo tanto, surgió la necesidad de obtener partículas de PAI por plasma disminuyendo tiempos y métodos de obtención. Las propiedades deseables en las partículas de PAI son; pureza, tamaños $\leq 1 \mu\text{m}$ o en el intervalo mesométrico (1 nm a $10 \mu\text{m}$), estructura y grupos químicos como aminas secundarias y terciarias. También, doparlas con un metal para analizar la interacción fisicoquímica que presentara con las partículas de PAI. Posiblemente podría mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas de los materiales conjugados, abriendo la posibilidad a otras aplicaciones secundarias.

INTRODUCCIÓN

La polialilamina (PAI) se estudia en este trabajo debido a que puede contener estructuras ricas en aminas [2.16-2.17] primarias, secundarias y terciarias [2.9,2.20,2.29] que potencialmente podrían ser aplicadas en el SNC después de lesiones severas para reconectar la comunicación neuronal perdida. La PAI puede ser sintetizada por métodos químicos y por plasma. Sin embargo, cuando se obtiene por métodos químicos [2.28], frecuentemente la estructura puede contener residuos derivados de los agentes químicos externos utilizados durante la polimerización lo que restringe sus aplicaciones biológicas.

Por otro lado, la polialilamina sintetizada por plasma [2.8,2.24,2.27] se obtiene por medio de las constantes colisiones con partículas aceleradas que deshidrogenan a las alilaminas formando radicales libres, los cuales, se neutralizan y entrecruzan mediante dobles y triples enlaces. El polímero obtenido no contiene residuos, ya que no se utiliza ningún agente químico externo en su polimerización [2.21,2.25]. Esto favorece a que pueda aplicarse como biomaterial [2.11,2.18] debido a que la estructura entrecruzada rica en aminas secundarias y terciarias promueven la adhesión y crecimiento celular con potencial para transportar cargas eléctricas en el cultivo de células neuronales. Además, la conjugación de enlaces que presenta incrementa la absorción electromagnética, lo que podría dirigirse hacia dispositivos fotovoltaicos de conversión de energía solar [2.44].

Sin embargo, la polialilamina solo se ha obtenido en forma de películas con y sin dopaje para favorecer las propiedades eléctricas. Hasta el momento, no existe ningún trabajo que haya reportado la síntesis y obtención de partículas de polialilamina por plasma. Solo existe el reporte de nanopartículas de PAH mediante métodos químicos vía: emulsión que han sido utilizadas en el transporte de antibióticos [1.20], por síntesis química y al conjugarse con insulina para administración vía oral [2.39] transporte y liberación de fármacos [2.41], para cáncer de páncreas [2.40], transporte y liberación de genes [2.42-2.43]. Estas partículas no contienen estructuras solamente de PAI, sino se derivan de estructuras compuestas y conjugadas con otros materiales. La obtención de partículas por métodos químicos podría considerarse un proceso relativamente sencillo. Si se tiene principal atención con las condiciones de síntesis como; agentes químicos, solventes, tiempo de reacción, concentraciones másicas y volumétricas, etc. Caso contrario en el plasma, la formación de partículas puede considerarse una etapa crítica durante la polimerización, debido a que no se utiliza ningún agente externo. Además, la estructura del monómero es de suma importancia. Cuando la estructura es lineal, requerirá de más trabajo y energía para formar partículas en comparación a una estructura cíclica. Como lo reportado en la obtención de partículas de polipirrol [1.17-1.19], tolueno, estireno, benceno, propilbenceno, fenilacetileno y o, m, p-xileno [1.16] por plasma.

Es por ello, que el objetivo principal de este trabajo es sintetizar por plasma partículas de polialilamina de tamaño mesométrico. Las cuales, dependiendo del análisis estructural, así como también de sus propiedades físicas, químicas y eléctricas, se puedan proponer como posibles biomateriales o aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

La estructura del documento se divide en 5 capítulos. El capítulo I detalla el marco teórico sobre el tamaño nano, micro y mesométrico que pueden presentar las partículas, marcando la pauta de aplicación a las que pueden ser dirigidas. El capítulo II detalla la información de la estructura química de alilamina y polialilamina. Por su parte, en el capítulo III se describen los métodos de obtención de partículas tanto el principio y parámetros de operación, así como también, sus

ventajas y desventajas. El capítulo IV muestra el desarrollo experimental implementado. En él se indican los parámetros y condiciones de operación del reactor de plasma para la obtención de partículas de PAI y PAI con plata. Además, el capítulo V muestra el análisis morfológico, estructural y eléctrico de las partículas de PAI con y sin dopaje. Además de la discusión de los resultados. Finalmente, el capítulo VI se discuten las conclusiones.

CAPÍTULO 1

NANO, MICRO Y MESOPARTÍCULAS

En este trabajo de acuerdo con los criterios comúnmente encontrados en la literatura, las partículas con diámetros en el intervalo entre 1 a 1000 nm son consideradas como “nanopartículas” [1.1], mientras las que se encuentran entre 1 a 1000 μm se consideran “micropartículas” [1.2-1.3]. Entonces, si se obtuvieran partículas con tamaños en el intervalo entre 1 nm a 1000 μm se denominarían como mesopartículas. Debido a que presentan una variación en sus tamaños, no están centradas en una sola escala, sino en dos. Por eso se usa la denominación “meso” que se refiere a “en medio” o “intermedio”.

1.1 Partículas nano y micrométricas

El desarrollo de nuevos materiales a escala micro o nanométrica ha favorecido en la ingeniería biomédica proporcionando nuevas alternativas en la regeneración de tejidos celulares y/o la prevención y tratamiento de infecciones bacterianas. Las nano o micropartículas pueden actuar como ligandos con las proteínas que se unirán a otros tejidos para su regeneración, mientras que en el caso de la nanomedicina, se busca que el medicamento permanezca por tiempos prolongados en áreas específicas que necesitan tratamiento.

Por otro lado, el uso de nano o micropartículas en el área energética solar puede favorecer la eficiencia de las celdas solares buscando materiales que liberen más electrones cuando estos interactúen con un fotón para generar corriente eléctrica [1.4-1.8]. Entre los materiales que han adquirido interés se encuentran polímeros, cerámicos y óxidos metálicos. En la actualidad se han desarrollado compuestos de diferente naturaleza química, ya sea orgánica e inorgánica y/o la combinación entre ellas.

Considerando lo anterior, en cada una de las áreas antes mencionadas, se requieren propiedades fisicoquímicas diferentes, que resultan muy sensibles a las condiciones de síntesis independiente de cual fuera la técnica usada. En los siguientes párrafos se presenta la revisión del estado del arte de materiales particulados, de naturaleza orgánica e inorgánica. Así como la hibridación entre ambas, resaltando algunas propiedades y aplicaciones a las que han sido dirigidas.

El tamaño de partícula [1.7-1.10] determina su aplicación [1.10-1.14]. Se ha reportado, que diámetros entre 1 y 100 nm tienen aplicación en biomedicina, ya que pueden difundirse a través de las células [1.13], mientras que partículas de 0.5 μm pueden ser retenidas o encapsuladas por las células en el cuerpo humano [1.10]. También es importante resaltar que la morfología juega un papel importante, por ejemplo, las nanofibras favorecen la adherencia con tejidos dañados para su regeneración celular. El método de síntesis influye directamente en el tipo de morfologías obtenidas. Algunas morfologías reportadas para las partículas se muestran en la Figura 1.1.



Figura 1.1. Posibles morfologías de nano o micropartículas [1.15].

Diferentes monómeros como tolueno, estireno, benceno, propilbenceno, fenilacetileno y o, m, p-xileno se han utilizado obteniendo nanopartículas orgánicas por plasma de 1-88, 70, 466, 372, 342 nm, respectivamente. Si se funcionalizara la superficie, la posible aplicación de estos materiales sería el encapsulamiento y la liberación de fármacos [1.16]. Una característica importante en este tipo de monómeros es que todos parten de estructuras cíclicas.

El objetivo principal de este trabajo es obtener partículas de polialilamina de tamaño mesométrico. Sin embargo, la alilamina es una estructura lineal alifática y el pirrol es un ciclopentano con un heteroátomo de nitrógeno. Ambos se deshidrogenan y entrecruzan parcialmente en el plasma por efecto de las constantes colisiones con partículas aceleradas. Durante este proceso, se formarían curvaturas que al irse cerrando favorecen la formación de partículas de polipirrol (PPy) [1.17-1.19], ver Figura 1.2.

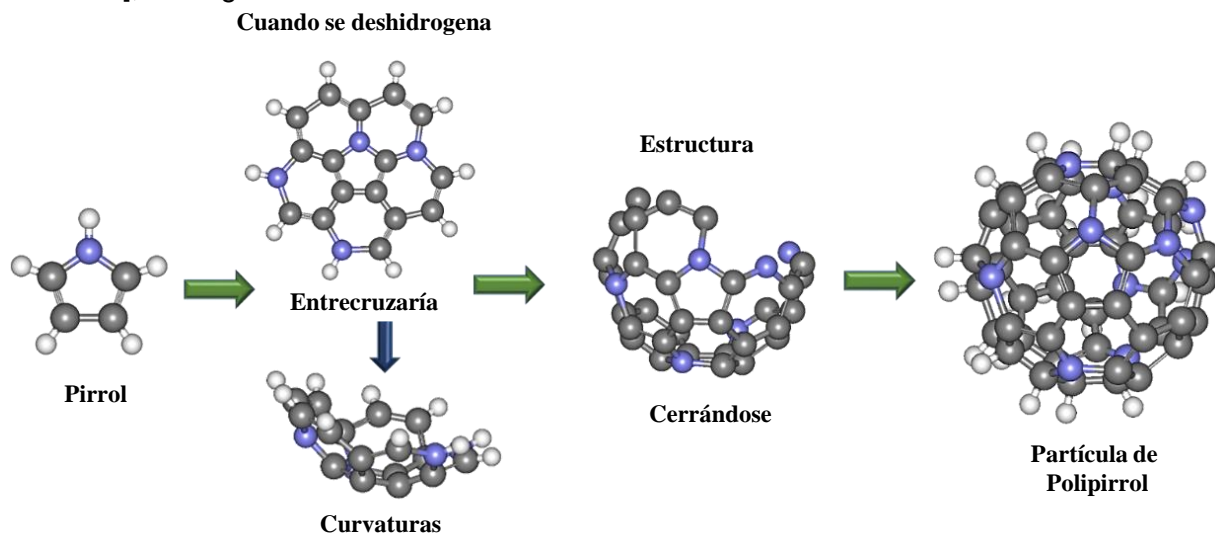


Figura 1.2. Esquema de formación de partículas de PPy por plasma.

Elaboración propia

Se han reportado trabajos donde se han obtenido nanopartículas de polipirrol con otros agentes químicos mediante polimerización por emulsión. Sin embargo, mediante este proceso el material puede contener impurezas, implementar tiempos prolongados de síntesis y esterilización, que lo descartarían como biomaterial.

Las micro o nanopartículas derivadas de polímeros presentan ventajas respecto a otros sistemas. Por ejemplo, en la liberación de fármacos en lugares específicos en el organismo [1.20], los materiales deben ser biodegradables y en algunos casos biocompatibles [1.21-1.23].

Basándose en lo anterior, se han obtenido nanopartículas esféricas de polipirrol (PPy) de 35 y 510 nm mediante polimerización por plasma para tratar lesiones en la médula espinal [1.17-1.19]. Siguiendo este mismo objetivo, la aplicación y método de síntesis en la liberación de fármacos, Vásquez-Ortega y colaboradores [1.24-1.25] obtuvieron nanopartículas esféricas de polipirrol de 60 a 250 nm. Posteriormente, obtuvieron partículas de polietilenglicol (PEG) de 15 a 160 nm. Las partículas obtenidas se encontraron entre 40 a 220 nm. La conjugación de partículas poliméricas de naturaleza orgánica puede beneficiar la aplicación a la que se dirige.

En este sentido, se han obtenido nanopartículas compuestas de grupos amino-amida de tamaños entre 100 a 200 nm para uso en la administración y liberación de genes ADN [1.26].

Micropartículas cuasi-esféricas entre 1 a 10 μm , compuestas de ácido poliláctico (PLA), polietilenglicol (PEG) se estudiaron con el objetivo de encapsular proteínas que van dirigidas directamente a células de la retina [1.27]. Además, la conjugación de ácido poliláctico con polietilenglicol permitió la obtención de micropartículas cuasi-esféricas de 1 a 10 μm con diámetro medio de 2.2 μm . La conjugación de propiedades entre ambos materiales permitió que la temperatura de fusión incrementa ante un aumento de temperatura [1.28]. También, al conjugar ácido poliláctico y polietilenglicol con ácido poli láctico-co-glicólido (PLGA) obtuvieron micropartículas de 2 μm con hoyuelos en la superficie. El uso de este material fue como portador para favorecer la liberación de fármacos en los pulmones [1.21]. Micropartículas de PLGA de 60 μm se estudiaron para la liberación de fármacos focalizado en la enfermedad de Parkinson [1.3]. Por otro lado, partículas derivadas de varios metales han sido dirigidas también en aplicaciones biológicas. Yuri y colaboradores realizaron un estudio en partículas de sílice de ~500 nm obtenidas por el método Stöber. Estas mesopartículas no fueron tóxicas, permitiendo que sean dirigidas como portadoras y liberadoras de proteínas en las células para aplicaciones de bioimagen [1.29]. Con similar aplicación, partículas de óxido de hierro se han destacado como agentes de contraste en imágenes con diámetros en el intervalo entre 3 a 280 nm. Y en estudios actuales también están siendo dirigidas como liberadoras de fármacos, propiedades antibacterianas, tratamiento contra el cáncer y deficiencia de hierro [1.10].

Otro de los materiales importantes en el área clínica y biológica es la plata. Lok CN y colaboradores [1.30] realizaron un estudio sobre nanopartículas entre 1 y 10 nm con superficies parcialmente oxidadas y concentrada de iones de Ag^+ . En sus resultados demuestran que un tamaño menor a los 10 nm presenta mejores propiedades antibacterianas comparadas con las de tamaño de 62 nm. Sin embargo, una de las desventajas en la implementación de nanopartículas de plata es la toxicidad en sistemas biológicos, ya que con diámetros menores a 20 nm son más tóxicas comparadas con las de 100 nm. La alternativa que se ha planteado para disminuir los niveles de toxicidad consiste en conjugar propiedades con otro tipo de materiales de naturaleza orgánica e inorgánica (híbridos) [1.31].

Considerando lo anterior, se han formado compuestos o materiales híbridos [1.22,1.32-1.34] debido a que se ha observado que sus propiedades fisicoquímicas, ópticas y eléctricas se ven

favorecidas con tamaños nanométricos [1.32,1.35] y cuando se funcionaliza la superficie inorgánica con una parte orgánica [1.10], cambia su química superficial. Además, la parte orgánica previene la aglomeración en los materiales inorgánicos [1.22], mejorando sus propiedades mecánicas respecto al compuesto formado de ambas naturalezas [1.14], ampliando el rango de sus aplicaciones.

Cuando estos materiales híbridos tienen aplicación como biomateriales, el metal recubierto de un compuesto orgánico puede favorecerse la hidrofiliidad de la superficie. Es decir, el compuesto puede humectarse por la parte orgánica e interactuaría con los fluidos en el cuerpo humano, no generaría rechazo y disminuiría la toxicidad [1.12-1.13].

Por otro lado, nanopartículas de silicio con diámetro medio de 12 nm se interconectaron con partículas orgánicas altamente aminadas de 32.2 nm, formando micropartículas semiesféricas en el intervalo entre 5 y 7 μm . El estudio de estas micropartículas presentó baja citotoxicidad con algunas células humanas. Sin embargo, se focalizaron para el tratamiento de aguas residuales en la remoción de iones metálicos como Ni^+ , Cu^+ , Zn^+ , Cd^+ y Pd^+ a pH entre 5.9 a 6.5 [1.32]. Además, nanopartículas de silicio fueron funcionalizadas con resinas y se depositaron en películas epoxi-amina formando enlaces que originaron superficies tanto hidrofílicas como hidrofóbicas [1.36].

De acuerdo con los antecedentes antes mencionados, el objetivo de este trabajo es obtener mesopartículas de polialilamina para aplicaciones biomédicas. La variación del tamaño permitiría que partículas pequeñas pasen a través de las células. Mientras que las de tamaños grandes sean retenidas y/o similares al tamaño de los núcleos neuronales. Respecto al tamaño, se ha visto que con tamaño similar al neuronal, algunas neuronas se intercomunican mediante sinapsis química con los neurotransmisores. La Figura 1.3 ejemplifica la administración de las mesopartículas del PAI hacia la parte biológica. Cuando se tiene una lesión en médula espinal, los tejidos sufren ruptura y las mesopartículas de PAI al contener grupos funcionales como N-H, C-O, O-H favorecerían el crecimiento y regeneración celular.

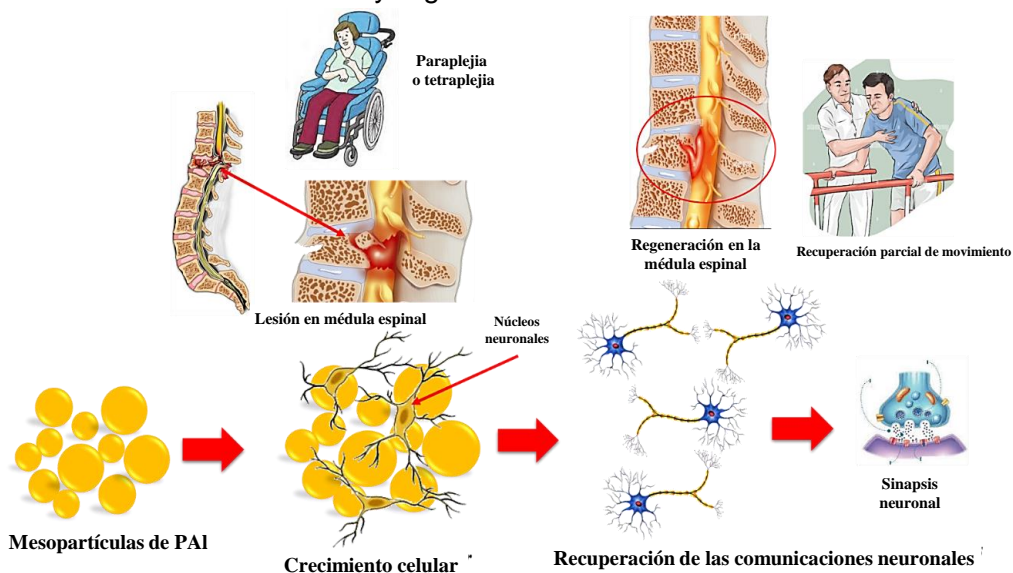


Figura 1.3. Esquema descriptivo para la posible funcionalidad en las mesopartículas de PAI en aplicaciones biológicas.

Elaboración propia

Es importante mencionar que las mesopartículas se quedarían temporalmente en el sitio dañado para que ocurra el mecanismo de regeneración. Considerando que la temperatura corporal es de 37°C, se espera que estos materiales permanezcan hasta que el paciente fallezca. Respecto al tiempo y debido al entrecruzamiento en su estructura, sería posible que las mesopartículas ayuden en la regeneración y crecimiento celular recuperando la sensibilidad y movimiento en los pacientes.

Por otro lado, se ha reportado que con el uso de nanopartículas metálicas semiconductoras se puede mejorar la eficiencia en celdas solares debido a las propiedades ópticas que presentan. En este mismo sentido, *Ramakrishnan* y colaboradores acondicionaron nanopartículas de platino de 4 a 5 nm en celdas solares sensibilizadas por colorantes, aumentando el rendimiento catalítico [1.6]. De la misma manera, nanopartículas esféricas de TiO₂ de 6.1 y 8.9 nm presentaron mejor eficiencia en la conversión de energía al implementarse en el fotoánodo [1.37].

En este sentido, nanopartículas de plata (esféricas) y oro (cilíndricas) han sido estudiadas en procesos fotoeléctricos y fototérmicos en celdas solares. Se reportó que las partículas de morfología esférica de 200 nm son una alternativa para aplicación en dispositivos fotoeléctricos, mientras que, nanopartículas cilíndricas de plata y oro del mismo tamaño se propone su uso como sensores térmicos [1.7].

En un estudio similar, nanopartículas esféricas (40 nm) y cilíndricas (80 nm) se depositaron en la superficie de celdas solares de arseniuro de galio (GaAs) resultando que la morfología esférica proporciona mejores perfiles de transmisión de la luz; mientras que partículas de forma cilíndrica, previenen que la luz transmitida salga de la celda [1.8]. Por otro lado, la conjugación de nanopartículas de plata (4 a 10 nm) con micropartículas de dióxido de titanio (2 a 8 μm) con morfología esférica ambas, se implementaron como fotoánodo para estudiar la dispersión de la luz y conversión de energía en celdas solares [1.38].

Por otro lado, debido a las propiedades energéticas que presentan estos materiales, *Zhao* y colaboradores conjugaron nanopartículas de aluminio con titanio obteniendo tamaños de 50 a 80 nm. Posteriormente, el material obtenido se hizo reaccionar con nanopartículas de pentóxido de iodo (I₂O₅) de 200 a 700 nm. Finalmente, en sus resultados mencionan que la interacción química que ocurrió entre los tres compuestos modificó el tamaño, ya que se formaron mesopartículas aglomeradas de aproximadamente 5-10 μm [1.39].

También, se ha reportado la síntesis de nanopartículas de plata de aproximadamente 97 a 380 nm de morfología mixta (semiesféricas y cilíndricas) en doble capa. Estas se usaron en celdas solares para la recombinación de interfaces entre nano cables de silicio y poli 3, 4-etilendioxi-tiofeno: poli estirenosulfonato (PEDOT:PSS). Dentro de los resultados mencionan que con la interacción química entre sus componentes se logró mejorar la eficiencia fotovoltaica y fotocorriente entre las interfaces [1.34].

Por su parte, cuando se conjugan materiales orgánicos como metilamonio (MA) o formamidio (FA) con iones metálicos como: Pb⁻, Br⁻, I⁻, Cs⁺, Rb⁺, K⁺. Se ha demostrado que es posible reducir el valor de la brecha energética y favorecer la absorción de la luz del espectro visible [1.4, 1.40]. Con lo anterior, se ha reportado que al acondicionar partículas de óxido de titanio (400 y 2000 nm) sobre la superficie de películas de polipirrol se obtiene una alta absorción electromagnética. Por lo que este compuesto puede aplicarse como foto colector solar [1.41].

Por lo tanto, se muestra qué al conjugar tamaños de partícula, la morfología de la superficie y las propiedades finales del material pueden verse beneficiadas. Con lo que, dependiendo al área a la que se apliquen se requieren de propiedades diferentes.

En este sentido, las mesopartículas de PAI que se obtengan con o sin dopaje, tendrían una posible aplicación secundaria para transformar la energía solar en corriente eléctrica.

En la Figura 1.4 se presenta una propuesta del posible proceso en el que las mesopartículas de PAI se acondicionan como posible componente en una celda solar. En caso de que un fotón alterara o interaccionara con los electrones del material se produciría el efecto fotovoltaico. La funcionalidad se evaluaría para determinar si la eficiencia de la celda se debe a la presencia de mesopartículas de PAI.

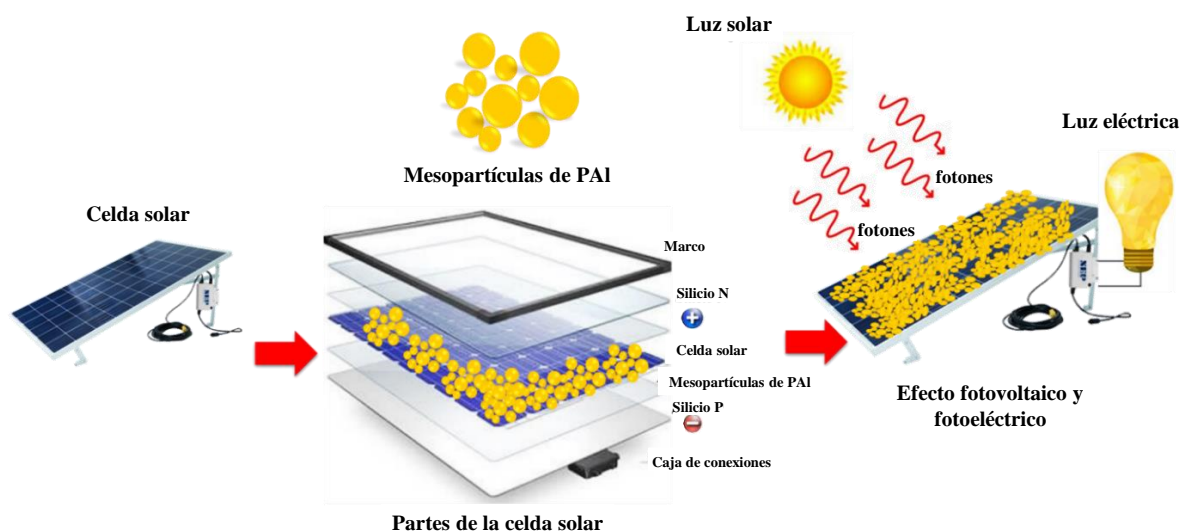


Figura 1.4. Esquema descriptivo de la posible funcionalidad de las mesopartículas de PAI en aplicaciones energéticas.

Elaboración propia

1.2 Mesopartículas

Se considera mesopartículas a las partículas con diámetros en el intervalo de nanómetros y micrómetros (MPs) de 1 nm a 1000 μm [1.39,1.42-1.44]. El prefijo “meso” se refiere a “medio” [1.45], “intermedio” o “en medio de”. La importancia de obtener tamaños mesométricos se debe a que las neuronas, glóbulos rojos y células musculares se encuentran dentro de este diámetro como se observa en la Figura 1.5. En este sentido, con la réplica de tamaños probablemente la interacción entre biomaterial-tejido biológico sería aún más favorable.

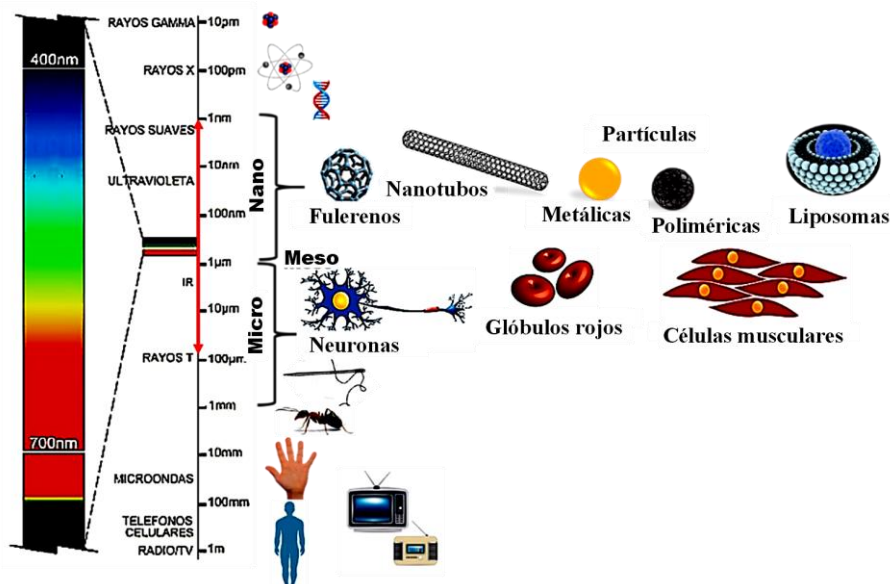


Figura 1.5 Tamaño mesométrico ejemplificado entre algunas células micrométricas y nanomateriales.
Elaboración propia

En este sentido, se ha reportado que las mesopartículas suelen presentar menos citotoxicidad comparadas con las nanopartículas (NPs) [1.29]. Por ejemplo, las nanopartículas de naturaleza inorgánica menores a los 20 nm son más tóxicas que a 100 nm [1.10,1.31]. Bajo este contexto, la obtención de partículas con tamaños mixtos probablemente podría disminuir la toxicidad, además de ser biocompatibles y/o biodegradables en el cuerpo humano. De ahí el interés de obtener y estudiar el comportamiento de las mesopartículas de naturaleza orgánica o inorgánica. Las mesopartículas pueden tener aplicaciones en biomedicina, bioimagen, liberadores celulares de ADN [1.29], energéticas y biocidas [1.39], como biosensores [1.42] y como biomateriales [1.17]. Es importante mencionar, que ya se han obtenido partículas de polipirrol mediante la técnica de polimerización por plasma para su posible aplicación en el área biomédica. Basándose, en lo ya reportado y considerando que la obtención de mesopartículas de polialilamina por plasma no se ha reportado, el objetivo principal de este proyecto consiste en buscar las condiciones de síntesis para obtenerlas, así como estudiar su comportamiento morfológico, estructural y eléctrico.

Referencias

- [1.1] Cerro-López M, Méndez-Rojas MA. Application of nanomaterials for treatment of wastewater containing pharmaceuticals. *Ecopharmacovigilance*, 201-219, 2017.
- [1.2] Galogahi FM, Zhu Y, An H, Nguyen NT. Core-shell microparticles: Generation approaches and applications. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2020.
- [1.3] Tataro VM, Venier-Julienne MC, Saulnier P, Prechter E, Benoit JP, Menei P, Montero-Menei CN. Pharmacologically active microcarriers: a tool for cell therapy. *Biomaterials*, 26(17), 3727-3737, 2005.
- [1.4] Ajayan J, Nirmal D, Mohankumar P, Saravanan M, Jagadesh M, Arivazhagan L. A review of photovoltaic performance of organic/inorganic solar cells for future renewable and sustainable energy technologies. *Superlattices and Microstructures*, 106549, 2020.
- [1.5] Ihara M. A Dye-Sensitized Solar Cell Utilizing Metal Nanoparticle. *Nanoparticle Technology Handbook*, 511-515, 2018.
- [1.6] Demir E, Savk A, Sen B, Sen F. A novel monodisperse metal nanoparticles anchored graphene oxide as counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 12, 41-45, 2017.
- [1.7] Zhang JJ, Qu ZG, Zhang JF, Maharjan A. A three-dimensional numerical study of coupled photothermal and photoelectrical processes for plasmonic solar cells with nanoparticles. *Renewable Energy*, 165, 278-287, 2021.
- [1.8] Singh G, Verma SS. Design and analysis of thin film GaAs solar cells using silver nanoparticle plasmons. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 37, 100731, 2019.
- [1.9] Rao KS, El-Hami K, Kodaki T, Matsushige K, Makino K. A novel method for synthesis of silica nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 289(1), 125-131, 2005.
- [1.10] Frtús A, Smolková B, Uzhytchak M, Lunova M, Jirsa M, Kubinová Š, Dejneka A, Lunov, O. Analyzing the mechanisms of iron oxide nanoparticles interactions with cells: A road from failure to success in clinical applications. *Journal of Controlled Release*, 2020.
- [1.11] Chau JLH, Hsu MK, Hsieh CC, Kao CC. Microwave plasma synthesis of silver nanopowders. *Materials Letters*, 59(8-9), 905-908, 2005.
- [1.12] Oropesa-Nuñez R. Jáuregui-Haza UJ. Las nanopartículas como portadores de fármacos: características y perspectivas. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 43(3), 2012.
- [1.13] Ramos M, Castillo C. Aplicaciones biomédicas de las nanopartículas magnéticas. *Ide@s CONCYTEG*, 6(72), 629-646, 2011.
- [1.14] Yadav PS, Purohit R, Kothari A. Study of friction and wear behaviour of epoxy/nano SiO₂ based polymer matrix composites-a review. *Materials Today: Proceedings*, 18, 5530-5539, 2019.
- [1.15] German RM. Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton. New Jersey, 08540-6692, 1994.
- [1.16] Cao J, Matsoukas T. Synthesis of hollow nanoparticles by plasma polymerization. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(5), 447-455, 2004.
- [1.17] Cruz GJ, Olayo MG, López OG, Gómez LM, Morales J, Olayo R. Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma. *Polymer*, 51(19), 4314-4318, 2010.
- [1.18] Gómez LM, Olayo MG, Cruz GJ, López-Gracia OG, González-Torres M, De Jesús C, González-Salgado F. Effect of energy in the size of pyrrole-derived particles synthesized by plasma. *Superficies y vacío*, 25(2), 88-91, 2012.

- [1.19] Gómez LM, Cruz GJ, Olayo MG, González-Torres M, González-Salgado F, López-Gracia OG. Analysis of crosslinking in polypyrrole particles synthesized by plasma. *Polymer bulletin*, 71(12), 3275-3287, 2014.
- [1.20] Crisante F, Francolini I, Bellusci M, Martinelli A, D'Ilario L, Piozzi A. Antibiotic delivery polyurethanes containing albumin and polyallylamine nanoparticles. *European journal of pharmaceutical sciences*, 36(4-5), 555-564, 2009.
- [1.21] Takami T, Murakami Y. Development of PEG–PLA/PLGA microparticles for pulmonary drug delivery prepared by a novel emulsification technique assisted with amphiphilic block copolymers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 87(2), 433-438, 2011.
- [1.22] Crespín M, Moreau N, Masereel B, Feron O, Gallez B, Vander Borcht T, Michiels C, Lucas S. Surface properties and cell adhesion onto allylamine-plasma and amine-plasma coated glass coverslips. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22(3), 671-682, 2011.
- [1.23] Siepmann J, Siepmann F. Microparticles used as drug delivery systems. *Smart colloidal materials*. 15-21, 2006.
- [1.24] Vasquez-Ortega M, Ortega M, Morales J, Olayo MG, Cruz GJ, Olayo R. Core–shell polypyrrole nanoparticles obtained by atmospheric pressure plasma polymerization. *Polymer international*, 63(12), 2023-2029, 2014.
- [1.25] Vásquez-Ortega M, Ortega-López M, Morales J, Olayo R, Olayo-Valles R. Synthesis of Nanoparticles by Plasma Polymerization for Biomedical Applications. *Macromolecular Symposia*, 374(1), 1600106, 2017.
- [1.26] Xing H, Cheng L, Lu M, Liu H, Lang L, Yang T, Zhao X, Xu H, Yang L, Ding P. A biodegradable poly (amido amine) based on the antimicrobial polymer polyhexamethylene biguanide for efficient and safe gene delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 182, 110355, 2019.
- [1.27] Rafat M, Cléroux CA, Fong WG, Baker AN, Leonard BC, O'Connor MD, Tsilfidis C. PEG–PLA microparticles for encapsulation and delivery of Tat-EGFP to retinal cells. *Biomaterials*, 31(12), 3414-3421, 2010.
- [1.28] Chen AZ, Zhao Z, Wang SB, Li Y, Zhao C, Liu YG. A continuous RESS process to prepare PLA–PEG–PLA microparticles. *The Journal of Supercritical Fluids*, 59, 92-97, 2011.
- [1.29] Vorotnikov YA, Pozmogova TN, Solovieva AO, Miroshnichenko SM, Vorontsova EV, Shestopalova LV, Mironov YV, Shestopalov MA, Efremova OA. Luminescent silica mesoparticles for protein transduction. *Materials Science and Engineering: C*, 96, 530-538, 2019.
- [1.30] Lok CN, Ho CM, Chen R, He QY, Yu WY, Sun H, Tam PKH, Chiu JF, Che CM. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 12(4), 527-534, 2007.
- [1.31] Akter M, Sikder MT, Rahman MM, Ullah AA, Hossain KFB, Banik S, Hosokawa, Saito T, Kurasaki M. A systematic review on silver nanoparticles-induced cytotoxicity: Physicochemical properties and perspectives. *Journal of advanced research*, 9, 1-16, 2018.
- [1.32] Lee S, Kim N, Cho S, Ryu JC, Cho Y, Park JA, Lee SH, Kim J, Choi JW. Application of organic-inorganic hybrid composite particle for removal of heavy metal ions from aqueous solution and its toxicity evaluation. *European Polymer Journal*, 95, 335-347, 2017.
- [1.33] Li X, Liu Z, Hong P, Chen L, Liu X. Synthesis of organic and inorganic hybrid nanoparticles as multifunctional photoinitiator and its application in UV-curable epoxy acrylate-based coating systems. *Progress in Organic Coatings*, 141, 105565, 2020.

- [1.34] Jbira E, Derouiche H, Missaoui K. Enhancing effect of silver nanoparticles (AgNPs) interfacial thin layer on silicon nanowires (SiNWs)/PEDOT: PSS hybrid solar cell. *Solar Energy*, 211, 1230-1238, 2020.
- [1.35] Duan M, Jiang L, Zeng G, Wang D, Tang W, Liang J, Wang H, He D, Liu Z, Tang, L. Bimetallic nanoparticles/metal-organic frameworks: Synthesis, applications and challenges. *Applied Materials Today*, 19, 100564, 2020.
- [1.36] Ming W, Wu D, van Benthem RATM, De With G. Superhydrophobic films from raspberry-like particles. *Nano letters*, 5(11), 2298-2301, 2005.
- [1.37] Ramakrishnan VM, Pitchaiya S, Muthukumarasamy N, Kvamme K, Rajesh G, Agilan S, Pugazhendhi A, Velauthapillai D. Performance of TiO₂ nanoparticles synthesized by microwave and solvothermal methods as photoanode in dye-sensitized solar cells (DSSC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51), 27036-27046, 2020.
- [1.38] Selvapriya R, Abhijith T, Ragavendran V, Sasirekha V, Reddy VS, Mayandi J. Screen printed multifunctional TiO₂ photoanode with plasmonic Ag nanoparticles for performance enhancement of dye sensitized solar cell. *Materials Letters*, 276, 128194, 2020.
- [1.39] Zhao W, Wang X, Wang H, Wu T, Kline DJ, Rehwoldt M, Ren H, Zachariah MR. Titanium enhanced ignition and combustion of Al/I₂O₅ mesoparticle composites. *Combustion and Flame*, 212, 245-251, 2020.
- [1.40] Ma J, Guo D. A data review on certified perovskite solar cells efficiency and IV metrics: Insights into materials selection and process scaling up. *Solar Energy*, 209, 21-29, 2020.
- [1.41] González-Salgado F, Olayo MG, García-Rosales G, Gómez LM, González-Torres M, Cruz GJ. Electromagnetic absorption and conductivity of organometallic TiO_x-Py plasma compounds. *Applied Physics A*, 122(5), 545, 2016.
- [1.42] Veiga LS, Garate O, Tancredi P, Monsalve LN, Ybarra, G. Performance of cuprous oxide mesoparticles with different morphologies as catalysts in a carbon nanotube ink for printing electrochemical sensors. *Journal of Alloys and Compounds*, 847, 156449, 2020.
- [1.43] Koukouzelis D, Pontillo ARN, Koutsoukos S, Pavlatou E, Detsi A. Ionic liquid-Assisted synthesis of silver mesoparticles as efficient surface enhanced Raman scattering substrates. *Journal of Molecular Liquids*, 112929, 2020.
- [1.44] Cruz GJ, Olayo MG, Fernandez G, Vasquez-Ortega M, Morales-Corona J, Olayo R. Micro- and Mesostuctures in Plasma Polymers of Trichloroethylene. *IEEE transactions on plasma science*, 37(9), 1675-1682, 2009.
- [1.45] Luxmoore RJ. Micro-, meso-, and macroporosity of soil. *Soil Science Society of America Journal*, 45(3), 671-672, 1981.

CAPÍTULO 2

Polialilamina

2.1 Alilamina

La alilamina es una *alquilamina insaturada primaria* también conocida como 2-Propen-1-amina, 2-Propenilamina, monoalilamina, entre otros. Su estructura química es $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ [2.1-2.8]. Es un monómero no saturado [2.9] que tiene una amina primaria y un doble enlace entre 2 carbonos [2.8].

La Figura 2.1 (a) muestra la estructura química de la alilamina mediante esferas. La morada corresponde al Nitrógeno, la gris a los carbonos, mientras que los hidrógenos corresponden a las esferas blancas. Se muestra las respectivas energías de enlace en electronvolts (eV) [2.10], que sería la energía aplicada para dissociar estos enlaces. En condiciones normales es un líquido incoloro, flamable, orgánico, volátil y reactivo con materiales oxidantes, con peso molecular de 57.09 g/mol, punto de ebullición y fusión de 52.90°C y -88.2°C , densidad de 0.7627 g/cm^3 , es soluble en agua, alcohol, cloroformo, por mencionar algunos. Se utiliza como solvente industrial y en aplicaciones cardiovasculares desde 1940 [2.1,2.3].

La Figura 2.1 (b) muestra mediante la polarización en la estructura de la alilamina. Las regiones positivas son de color azul, negativas en color rojo y las neutras de color blanco.

Como se ha mencionado, la alilamina tiene en su estructura química enlaces moleculares de C-C, C-N, C-H y N-H. La Tabla 2.1 muestra la energía que se requiere para romper estos enlaces. Se observa que los enlaces que tienen hidrógeno presentan mayor energía comparado con los enlaces C-C o C-N. Hay que considerar, que solo son enlaces diatómicos y no la suma de toda la estructura de la molécula de alilamina mostrada en la Figura 2.1 (a). Por lo tanto, las energías de enlace pueden cambiar.

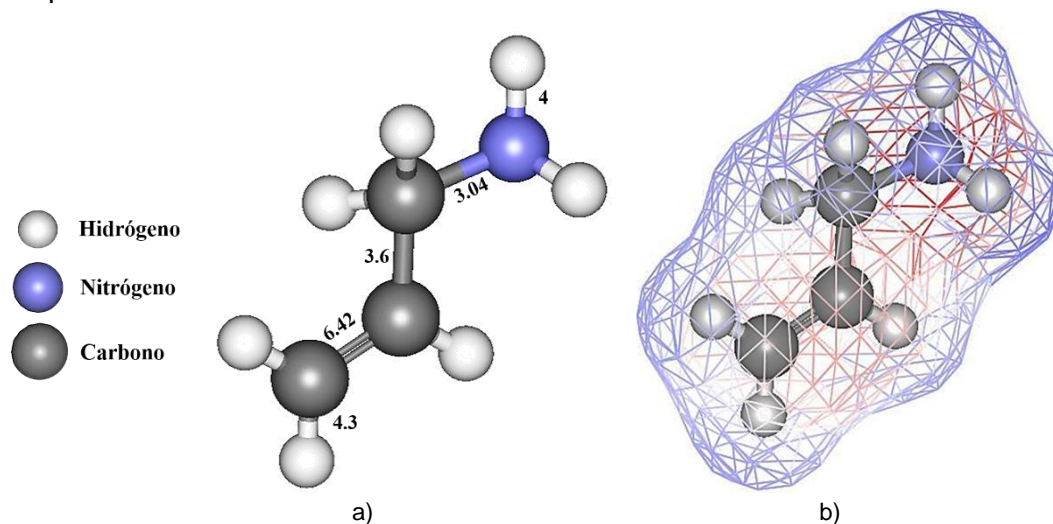


Figura 2.1. (a) Estructura química y (b) polarización de alilamina.

Elaboración propia

Dado que la estructura química presenta enlaces con C, N e H se pueden obtener superficies ricas en nitrógeno favoreciendo la adhesión celular ya que contienen grupos polares [2.11] que pueden favorecer la obtención de superficies hidrofílicas [2.12]. Por esta razón, polímeros con alto contenido de grupos amina se polarizan e incrementan la posibilidad de intercambios eléctricos en el sitio del implante.

Tabla 2.1. Energías para la ruptura de enlace [2.13-2.14].

Enlace	eV
C=C	6.41
C-C	3.59
C-N	2.86
C-H	4.29
N-H	4.07

2.2 Polialilamina

Se ha reportado que el mecanismo de polimerización por plasma de polialilamina se deriva de la deshidrogenación en su estructura química [2.15-2.17], dado que la alilamina tiene 7 hidrógenos, tiene 7 posibilidades de entrecruzamiento para formar polialilamina. Por esta razón, cuando se sintetiza por plasma este polímero, tienden a formar películas o superficies con grupos amina, que recordando lo que se mencionó en el capítulo I, los materiales con una estructura rica en aminas, se puede aplicar en el área de los biomateriales [2.11,2.18-2.20]. Otra de las propiedades en las que influye el entrecruzamiento se encuentra la biodegradabilidad y la solubilidad de la polialilamina. También se puede presentar la fragmentación de la cadena debido a que se deshidrogena el monómero al colisionar constantemente con partículas cargadas eléctricamente en el plasma, generando radicales libres, formando la estructura del polímero mediante enlaces dobles o triples. En la Figura 2.2 se proponen las estructuras químicas de la alilamina y donde posiblemente ocurre la deshidrogenación en diferentes posiciones de su estructura, ver Figuras 2.2 (a), (b) y (c).

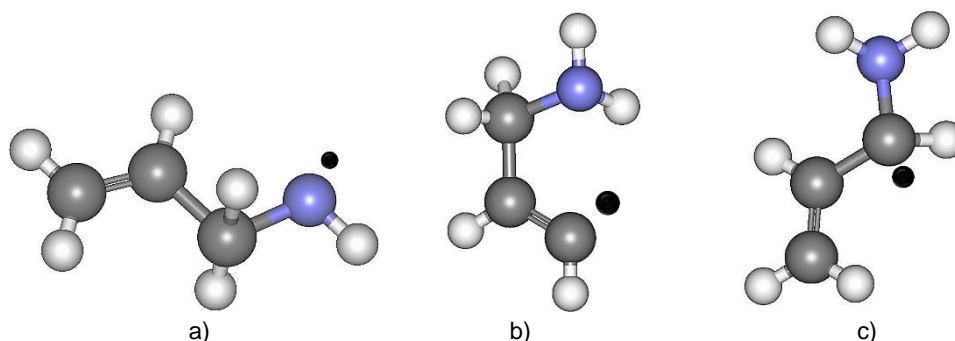
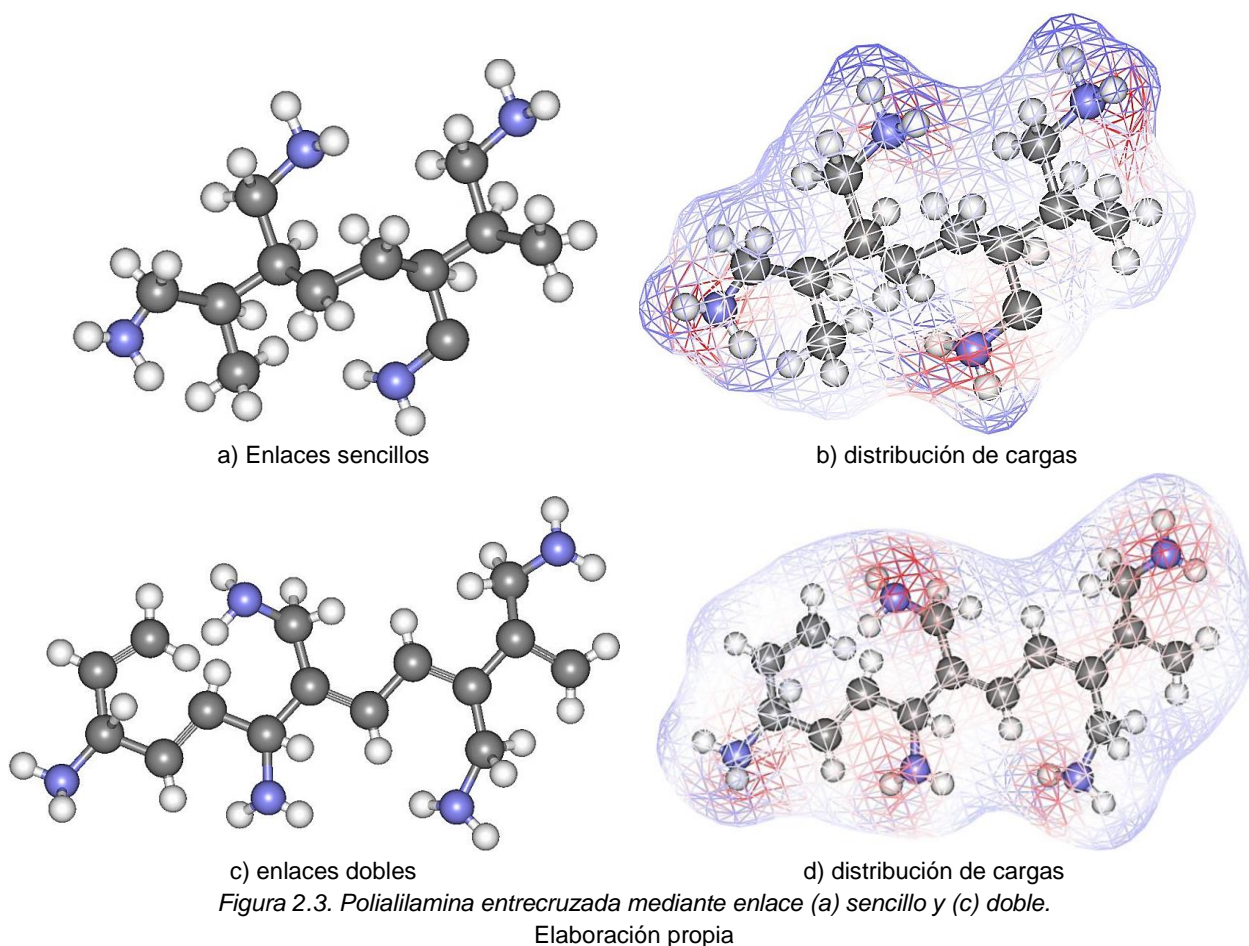
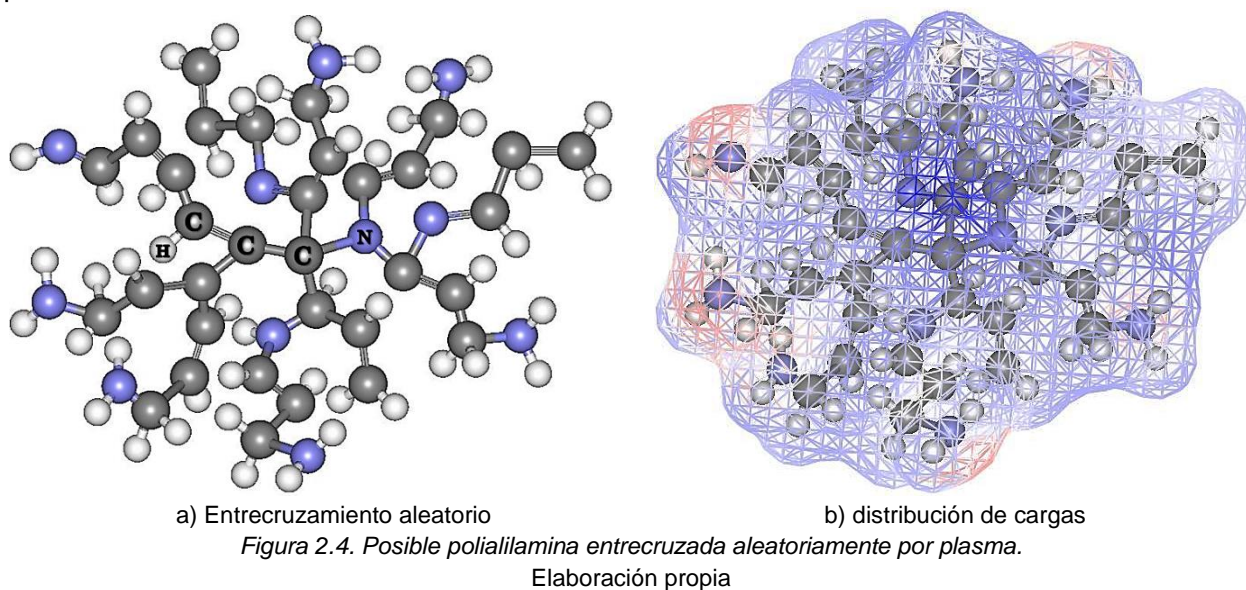


Figura 2.2 Posible deshidrogenación en la estructura de alilamina por efecto de la síntesis por plasma.
Elaboración propia

Las Figuras 2.3 (a) y (c) muestran que, una vez encontrado el punto de ruptura, es posible que se formen de una manera consecutiva las estructuras de la polialilamina mediante entrecruzamiento vía enlace sencillo o doble. Es importante mencionar que estas características se presentan cuando la PAI se sintetiza por plasma y no cuando se obtienen por métodos químicos. Las Figuras 2.3 (b) y (d) representan la distribución de cargas positivas y negativas en las estructuras de las Figuras 2.3 (a) y (c).



La Figura 2.4 (h) muestra el posible entrecruzamiento aleatorio entre alilaminas, partiendo de una molécula de alilamina central, mientras que en la Figura 2.4 (i) se muestra su distribución de cargas eléctricas. Cabe mencionar que este entrecruzamiento se debe a la deshidrogenación parcial en las alilaminas como se había mencionado anteriormente.



En párrafos anteriores se mencionaron algunas ventajas que presenta la polimerización por plasma [2.6,2.8,2.21-2.27], una de ellas es que no se utilizan otros agentes químicos para llevar a cabo la síntesis [2.21-2.25]. Mientras que los métodos químicos [2.28], tienden a generar residuos derivados de la síntesis.

La importancia en resaltar el entrecruzamiento de aminas primarias, secundarias y terciarias en la polialilamina [2.9,2.20,2.29], es que es posible obtener diferentes estructuras entrecruzadas mediante enlaces sencillos o dobles ricas en aminas [2.16-2.17] que favorecen la adhesión o crecimiento celular debido a la superficie hidrofílica que se obtiene [1.22,2.9,2.11,2.15,2.27-2.30]. También se han aplicado para recubrir superficies metálicas en stents cardiovasculares que han sido dopados con heparina para estudiar su hemocompatibilidad [2.31-2.32] y además para favorecer la resistencia a la corrosión del stent [2.4], es por ello que se le considera como un polímero biocompatible [2.33].

Por otra parte, la PAI sintetizada por plasma se ha dopado con nanopartículas de Au o Ag para implantarse en sitios focalizados en tumores, aprovechando sus propiedades antibacterianas [2.34-2.35]. También, se han inmovilizado incrustando nanopartículas de plata en la superficie de PAI por efecto de sus grupos amina, obteniendo materiales para aplicaciones en medicina como superficies antibacterianas [2.20]. Otra de las aplicaciones que tiene la PAI es que funciona como capa protectora superficial haciendo más reactivas superficies metálicas como oro y silicio [2.36]. En este mismo sentido, se estudió la biocompatibilidad en el recubrimiento de PAI por plasma en implantes dentales de zirconio [2.11]. Un estudio realizado de PAI depositada por plasma sobre sustratos de vidrio concluyó que las superficies se vuelven hidrofílicas y biocompatibles que benefician la adhesión y proliferación celular a consecuencia del contenido de grupos amina, que proveen cargas positivas y se enlazan con cargas negativas que poseen las células biológicas [1.22,2.18].

Además, recubrimientos superficiales con PAI por plasma en fibras y películas de policaprolactona (PCL) integraron grupos amina en dichas superficies. Estas modificaciones mejoraron la humectabilidad superficial, siendo más biocompatibles, teniendo la posibilidad de dirigir estos materiales hacia ingeniería de tejidos [2.19].

Por otro lado, se ha estudiado el encapsulamiento con PAI sintetizada por plasma con dióxido de Titanio (TiO_2) depositado sobre un vidrio conductor transparente (TCO) y sensibilizado con colorante de rutenio (Ru). Dentro de sus resultados reportan que la presencia de PAI permitió mejorar la absorción electromagnética debido a la estabilización del colorante con el titanio. Además, se favoreció la eficiencia del proceso de fotocatalisis en la conversión de energía solar a combustibles limpios y renovables, como es la producción de hidrógeno [2.44]. Esto abre la posibilidad de que materiales de PAI con o sin dopaje puedan presentar propiedades fotoelectrónicas que pudieran ser dirigidos hacia el área energética o fotovoltaica como aplicación secundaria.

2.3 Síntesis química de Polialilamina

En síntesis química la PAI se usa como agente reductor [2.28], dispersante y estabilizante en la preparación de nanopartículas de metales nobles. Es por ello, que se ha conjugado PAI con nanopartículas de Cu mediante síntesis química con el objetivo de obtener materiales estabilizantes [2.37].

La PAI comercial conjugada con partículas de Ag se estudió como recubrimientos antibacterianos, sensores analíticos y en catálisis [2.38]. Las nanopartículas de PAI obtenidas por emulsión han sido utilizadas en transporte de antibióticos [1.20] y por síntesis química con insulina para administración vía oral [2.39]. Además, se han obtenido nanopartículas de PAI degradables para la liberación de fármacos en cáncer de páncreas [2.40], nanopartículas termosensibles compuestas de polialilamina hidroclicada (PAH) conjugada con poli N-isopropilacrilamida injertada de grupos carboxílicos que podrían cargar fármacos a consecuencia de la permeabilidad y adsorción de su superficie [2.41]. También, nanopartículas de PAH comercial, fueron sintetizadas químicamente con ayuda de iones fosfato. Estos iones se derivan de sales fosfatadas químicas o ácido nucleico ARN evitando el uso de sales químicas. Las nanopartículas podrían utilizarse para la aplicación en el transporte y liberación de genes [2.42-2.43]. Estas partículas de PAI se derivan a estructuras compuestas con otros materiales para su formación.

Como agente dispersante, la PAI se ha usado para formar compuestos con óxido de grafeno y nanopartículas de platino para aplicaciones de catálisis electroquímica en la oxidación del metanol [2.28]. También, se ha estudiado con platino para la formación de nanocubos y mejorar su actividad electrocatalítica [2.43]. Además, se ha usado como bioabsorbente en la eliminación de Paladio (II) donde se hicieron pruebas con la PAI se combinándola con *Escherichia Colí* [2.46]. Otro de los factores que influye en el comportamiento de la PAI es el pH, ya que se ha reportado que a valores de pH 5 se favorece la adsorción de proteínas [2.47].

Además, la PAI obtenida químicamente se puede utilizar como adsorbente de dióxido de carbono (CO_2) en ambientes húmedos y secos a temperaturas entre 21 a 150°C , presentando mayor estabilidad térmica y oxidativa debido a la funcionalización superficial con aminas primarias y secundarias a estructuras de alúmina, silicio y fibras de poliacrilonitrilo [2.48]. Por otro lado, mediante la modificación superficial de un electrodo de nitruro de vanadio con PAI química se favoreció la humectabilidad permitiendo la transferencia de cargas, almacenamiento y conversión de energía para su posible aplicación en supercapacitores [2.12]. Materiales con estructuras órgano-metálicas obtenidos mediante métodos químicos compuestos de PAI funcionalizada con platino se estudiaron como electrocatalizadores en la producción de hidrógeno como combustible [2.49].

En resumen, el tamaño mesométrico de partículas de PAI se vuelve importante. Es por esto la elección de la polialilamina en este trabajo como material en aplicaciones biológicas y de ingeniería energética.

Referencias

- [2.1] Boor PJ, Hysmith RM. Allylamine cardiovascular toxicity. *Toxicology*, 44(2), 129-145, 1987.
- [2.2] Massey S, Gallino E, Cloutier P, Tatoulian M, Sanche L, Mantovani D, Roy D. Low-energy electrons and X-ray irradiation effects on plasma-polymerized allylamine bioactive coatings for stents. *Polymer degradation and stability*, 95(2), 153-163, 2010.
- [2.3] Soucy NV. (?) Allylamine. 149-151, 2014.
- [2.4] Qi P, Yang Y, Zhao S, Wang J, Li X, Tu Q, Yang Z, Huang N. Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of biodegradable metallic vascular stent via plasma allylamine polymerized coating. *Materials & Design*, 96, 341-349, 2016.
- [2.5] Nag S, Batra S. Applications of allylamines for the syntheses of aza-heterocycles. *Tetrahedron*, 67, 8959-9061, 2011.
- [2.6] Colín-Orozco E. Síntesis de Polímeros Biocompatibles por Plasma. *Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana*, 9-10, 2007.
- [2.7] de Koning H, Speckamp WN. Allylamine. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, 2001.
- [2.8] Øye G, Roucoules V, Cameron AM, Oates LJ, Cameron NR, Steel PG, Badyal JPS, Davis BG, Coe D, Cox R. Plasmachemical amine functionalization of porous polystyrene beads: the importance of pore architecture. *Langmuir*, 18(23), 8996-8999, 2002.
- [2.9] Hamerli P, Weigel T, Groth T, Paul D. Surface properties of and cell adhesion onto allylamine-plasma-coated polyethyleneterephtalat membranes. *Biomaterials*, 24(22), 3989-3999, 2003.
- [2.10] Merche D, Vandencastele N, Reniers F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. *Thin Solid Films*, 520(13), 4219-4236, 2012.
- [2.11] Rohr N, Fricke K, Bergemann C, Nebe JB, Fischer J. Efficacy of Plasma-Polymerized Allylamine Coating of Zirconia after Five Years. *Journal of Clinical Medicine*, 9(9), 2776, 2020.
- [2.12] Zhang W, Ji X, Ma N, Kong L, Ran F. Wettability improvement of vanadium nitride/carbon electrode nanomaterial by electrostatic absorption of hydrophilic poly (allylamine hydrochloride). *Applied Surface Science*, 525, 146619, 2020.
- [2.13] Luo YR. Comprehensive handbook of chemical bond energies. *CRC press*. 2007.
- [2.14] Chang R. Physical chemistry for the biosciences. *University Science Books*. 2005.
- [2.15] Lucas S, Genard G, Michiels C, Masereel B, Feron O, Gallez B, Vander Borght T, Moreau N. Production and preliminary characterization of DC plasma polymerized allylamine film (PPAA) by NRA, ERD and XPS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(10), 2494-2497, 2008.
- [2.16] Gonzalez-Torres M, Cruz GJ, Gomez LM, Gonzalez-Salgado F, Basurto R, Olayo MG. Chemical Interaction of Dapsone Absorbed in Polyallylamine. *Macromolecular Symposia*, 374(1), 1600105, 2017.
- [2.17] Cruz GJ, Gómez LM, Gonzalez-Torres M, Gonzalez-Salgado F, Basurto R, Colín E, Palacios JC, Olayo MG. Polymerization mechanisms in plasma polyallylamine. *Journal of materials science*, 52(2), 1005-1013, 2017.
- [2.18] Liu X, Feng Q, Bachhuka A, Vasilev K. Surface modification by allylamine plasma polymerization promotes osteogenic differentiation of human adipose-derived stem cells. *ACS applied materials & interfaces*, 6(12), 9733-9741, 2014.
- [2.19] Cheng L, Ghobeira R, Cools P, Liu Z, Yan K, De Geyter N, Morent R. Comparative study of different nitrogen-containing plasma modifications applied on 3D porous PCL scaffolds and 2D PCL films. *Applied Surface Science*, 516, 146067, 2020.

- [2.20] Taheri S, Ruiz JC, Michelmore A, Macgregor M, Förch R, Majewski P, Vasilev K. Binding of nanoparticles to aminated plasma polymer surfaces is controlled by primary amine density and solution pH. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(26), 14986-14995, 2018.
- [2.21] Krishnamurthy V, Kamel IL, Wei Y. Analysis of plasma polymerization of allylamine by FTIR. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 27(4), 1211-1224, 1989.
- [2.22] Myung SW, Choi HS. Chemical structure and surface morphology of plasma polymerized-allylamine film. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(3), 505-511, 2006.
- [2.23] Calderon JG, Harsch A, Gross GW, Timmons RB. Stability of plasma-polymerized allylamine films with sterilization by autoclaving. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials*, 42(4), 597-603, 1998.
- [2.24] Beck AJ, Candan S, Short RD, Goodyear A, Braithwaite NSJ. The role of ions in the plasma polymerization of allylamine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(24), 5730-5736, 2001.
- [2.25] Chen Q, Förch R, Knoll W. Characterization of pulsed plasma polymerization allylamine as an adhesion layer for DNA adsorption/hybridization. *Chemistry of materials*, 16(4), 614-620, 2004.
- [2.26] Xu Y, Berger PR, Cho J, Timmons RB. Capacitance-voltage characterization of pulsed plasma polymerized allylamine dielectrics for flexible polymeric field effect transistors. *Journal of electronic materials*, 33(10), 1240-1247, 2004.
- [2.27] Schönherr H, van Os MT, Förch R, Timmons RB, Knoll W, Vancso GJ. Distributions of functional groups in plasma polymerized allylamine films by scanning force microscopy using functionalized probe tips. *Chemistry of materials*, 12(12), 3689-3694, 2000.
- [2.28] Hu J, He B, Lu J, Hong L, Yuan J, Song J, Niu L. Facile Preparation of Pt/polyallylamine/reduced graphene oxide composites and their application in the electrochemical catalysis on methanol oxidation. *International Journal Electrochemical Science*, 7(10), 10094-10107, 2012.
- [2.29] Besch W, Foest R, Schröder K, Ohl A. Allylamine plasma polymer coatings of interior surfaces in small trench structures. *Plasma Processes and Polymers*, 5(1), 105-112, 2008.
- [2.30] Ardhaoui M, Bhatt S, Zheng M, Dowling D, Jolivalt C, Khonsari FA. Biosensor based on laccase immobilized on plasma polymerized allylamine/carbon electrode. *Materials Science and Engineering: C*, 33(6), 3197-3205, 2013.
- [2.31] Gallino E, Massey S, Tatoulian M, Mantovani D. Plasma polymerized allylamine films deposited on 316L stainless steel for cardiovascular stent coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(7), 2461-2468, 2010.
- [2.32] Yang Z, Wang J, Luo R, Maitz MF, Jing F, Sun H, Huang N. The covalent immobilization of heparin to pulsed-plasma polymeric allylamine films on 316L stainless steel and the resulting effects on hemocompatibility. *Biomaterials*, 31(8), 2072-2083, 2010.
- [2.33] Shard AG, Whittle JD, Beck AJ, Brookes PN, Bullett NA, Talib RA, Mistry A, Barton D, McArthur SL. A NEXAFS examination of unsaturation in plasma polymers of allylamine and propylamine. *The journal of physical chemistry B*, 108(33), 12472-12480, 2004.
- [2.34] Gontard LC, Fernández A, Dunin-Borkowski RE, Kasama T, Lozano-Pérez S, Lucas S. Transmission electron microscopy of unstained hybrid Au nanoparticles capped with PPAA (plasma-poly-allylamine): Structure and electron irradiation effects. *Micron*, 67, 1-9, 2014.
- [2.35] Palacios JC, Olayo MG, Cruz GJ, Chávez JA. Thin film composites of polyallylamine-silver. *Superficies y Vacío*, 25(2), 97-100, 2012.
- [2.36] Moreau N, Feron O, Gallez B, Masereel B, Michiels C, Vander-Borghet T, Rossi F, Lucas S. Chemical reactivity of plasma polymerized allylamine (PPAA) thin films on Au and Si: Study of the

- thickness influence and aging of the films. *Surface and Coatings Technology*, 205, S462-S465, 2011.
- [2.37] Sierra-Ávila R, Pérez-Alvarez M, Cadenas-Pliego G, Padilla VC, Ávila-Orta C, Camacho O, Jiménez-Regalado E, Hernández-Hernández E, Jiménez-Barrera RM. Synthesis of copper nanoparticles using mixture of allylamine and polyallylamine. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 1-9, 2015.
- [2.38] Oćwieja M, Adamczyk Z. Monolayers of silver nanoparticles obtained by chemical reduction methods. *Surface Innovations*, 2(3), 160-172, 2014.
- [2.39] Thompson CJ, Tetley L, Cheng WP. The influence of polymer architecture on the protective effect of novel comb shaped amphiphilic poly (allylamine) against in vitro enzymatic degradation of insulin—towards oral insulin delivery. *International journal of pharmaceuticals*, 383(1-2), 216-227, 2010.
- [2.40] Al Ameri J, Alsuraifi A, Curtis A, Hoskins C. Effect of poly (allylamine) molecular weight on drug loading and release abilities of nano-aggregates for potential in cancer nanomedicine. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 109(10), 3125-3133, 2020.
- [2.41] Gao C, Chen B, Möhwald H. Thermosensitive poly (allylamine)-g-poly (N-isopropylacrylamide) copolymers: salt-tuned phase separation, particle formation and their applicability on curved surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(3), 203-210, 2006.
- [2.42] Di Silvio D, Martínez-Moro M, Salvador C, de los Angeles Ramirez M, Cáceres-Vélez PR, Ortore MG, Dupin D, Andreozzi P, Moya SE. Self-assembly of poly (allylamine)/siRNA nanoparticles, their intracellular fate and siRNA delivery. *Journal of colloid and interface science*, 557, 757-766, 2019.
- [2.43] Andreozzi P, Diamanti E, Py-Daniel KR, Cáceres-Vélez PR, Martinelli C, Politakos N, Escobar A, Falconi-Muzi M, Azevedo R, Moya SE. Exploring the pH sensitivity of poly (allylamine) phosphate supramolecular nanocarriers for intracellular siRNA Delivery. *ACS applied materials & interfaces*, 9(44), 38242-38254, 2017.
- [2.44] Kruth A, Quade A, Brüser V, Weltmann KD. Plasma-enhanced synthesis of poly (allylamine)-encapsulated ruthenium dye-sensitized titania photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(8), 3804-3811, 2013.
- [2.45] Fu G, Wu K, Jiang X, Tao L, Chen Y, Lin J, Zhou Y, Wei S, Tang Y, Lu T, Xia X. Polyallylamine-directed green synthesis of platinum nanocubes. Shape and electronic effect codependent enhanced electrocatalytic activity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(11), 3793-3802, 2013.
- [2.46] Park J, Won SW, Mao J, Kwak IS, Yun YS. Recovery of Pd (II) from hydrochloric solution using polyallylamine hydrochloride-modified Escherichia coli biomass. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 794-800, 2010.
- [2.47] Li M, Li Y, Yu L, Sun Y. Characterization of poly (allylamine) as a polymeric ligand for ion-exchange protein chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1486, 103-109, 2017.
- [2.48] Varghese AM, Karanikolos GN. CO₂ capture adsorbents functionalized by amine-bearing polymers: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 96, 103005, 2020.
- [2.49] Xu GR, Bai J, Yao L, Xue Q, Jiang JX, Zeng JH, Chen Y, Lee JM. Polyallylamine-functionalized platinum tripods: enhancement of hydrogen evolution reaction by proton carriers. *ACS Catalysis*, 7(1), 452-458, 2016.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS

Hasta el momento se ha presentado información sobre la estructura química de la alilamina y polialilamina, así como su área de aplicación. En este trabajo se pretende obtener partículas de PAI. Sin embargo, existen diferentes técnicas que se usan en la obtención de partículas destacando: molienda, biosíntesis, sol-gel, electroquímica, pulverización y polimerización por plasma. A continuación, se presenta el fundamento, ventajas y desventajas en cada una de ellas para la formación de partículas.

3.1 Molienda mecánica

Es un proceso de mecanización abrasiva que implica el desgaste o sobrepaso en la ductilidad de un material sólido reduciendo su tamaño mediante fuerzas físicas y mecánicas de impacto, fricción, colisión y corte, ver Figura 3.1. Con esta técnica se pueden obtener partículas con tamaños nano y micrométricos. Las variables que influyen en el tamaño, estructura y propiedades de las partículas son tipo de molino, contenedor, velocidad, tiempo, temperatura y medio de molienda, así como el diámetro, peso, composición y morfología de bolas usadas [3.1-3.4]. También se pueden implementar varillas y/o barras, en lugar de bolas [3.2].

Algunos materiales que pueden ser procesados por este método son; metales [3.1-3.2], cerámicos [3.5-3.6] y polímeros [3.4,3.7-3.9]. Sin embargo, en el método de molienda, las partículas obtenidas pueden presentar contaminación por efecto de disgregación de los metales que constituyen al contenedor, aspas o bolas, mediante la fricción, ruptura, etc.

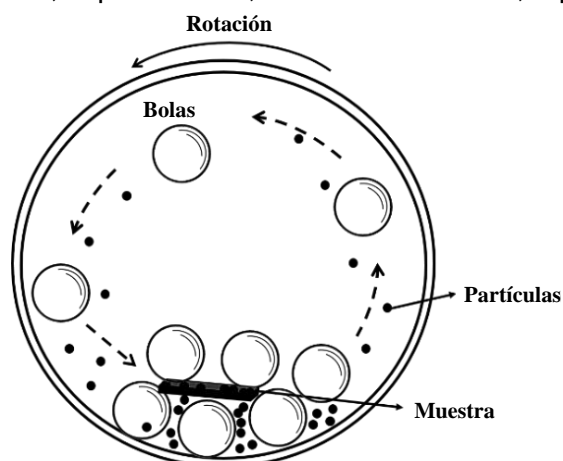


Figura 3.1. Esquema de un molino de bolas.
Elaboración propia

3.2 Biosíntesis

Es un método de síntesis biológica que puede involucrar el uso de bacterias, hongos, levadura y algas para la formación de partículas, haciendo a un lado la utilización de agentes químicos nocivos y dañinos para su obtención. Las condiciones ambientales como pH, temperatura, tiempo de incubación, oxigenación y presión deben ser favorables para el cultivo y crecimiento de las bacterias, hongos, etc. Los procesos que se llevan a cabo son biosorción y bioreducción a nivel extracelular e intracelular, ver Figura 3.2. En el primer proceso, los microorganismos en su pared celular secretan sustancias que contienen grupos funcionales aniónicos capaces de atraer y enlazarse con los cationes de soluciones acuosas o contaminantes formando las partículas. En el segundo, mediante oxidación o reducción de iones metálicos por diferentes agentes reductores como aminas, proteínas o grupos carbonilo presentes en las células microbianas manipulan

genéticamente el desencadenamiento de síntesis de partículas [3.9-3.11]. Una de las desventajas que tiene esta técnica es que los microorganismos pueden perecer fácilmente por variaciones de las condiciones ambiente de cultivo.

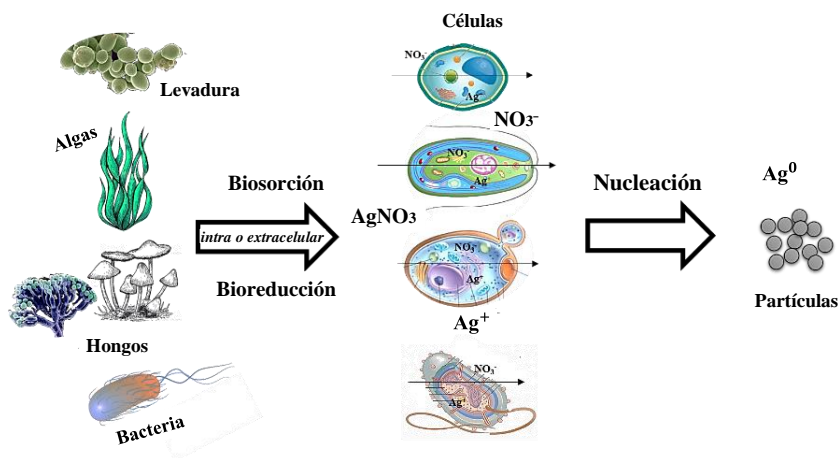


Figura 3.2. Esquema de la biosíntesis.
Elaboración propia

3.3 Sol-gel

Es un método de síntesis química para la formación de materiales a nano y micro escala, donde se pueden controlar las condiciones de síntesis desde el precursor hasta la obtención del producto. El proceso de sol consiste en la suspensión de partículas en un líquido. Mientras el gel es en donde se forman las partículas. La síntesis sol-gel se realiza en dos etapas: hidrólisis y condensación. En la primera ocurre la hidrólisis del alcóxido dando como resultado la solución sol, que contiene partículas de aproximadamente 100 nm. Posteriormente, los grupos formados polimerizan por condensación para formar estructuras lineales y/o tridimensionales [1.9,3.9,3.12-3.15], ver Figura 3.3.

El método sol-gel utiliza la mezcla de agentes químicos para formar las partículas, lo que ocasiona la generación de residuos tanto al lavarlas, al retirar los excesos y esterilizarlas, como también, en la misma estructura de las partículas. Estas impurezas, pueden no ser beneficiosas en aplicaciones biológicas o parcialmente beneficiosas para otras aplicaciones.

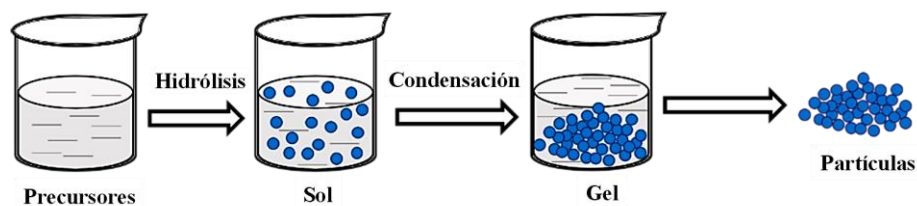


Figura 3.3. Esquema del método Sol-Gel.
Elaboración propia

3.4 Electroquímica

Es un método que involucra la transferencia de electrones de una sustancia a otra mediante reacciones de oxidación y reducción (redox) aplicando una diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos (ánodo y cátodo), sumergidos en una solución acuosa. El ánodo se oxida (electrodo de sacrificio), formando especies iónicas en forma de sales intermedias, las cuales se

reducen en el cátodo, precipitándose, obteniéndose así las partículas a nano y micro escala [3.16-3.22]. La Figura 3.4 muestra una celda electroquímica que representa el circuito eléctrico empleado, el cual, puede ser analizado o medido potenciostáticamente y galvanostáticamente [3.18-3.19,3.21].

Además, esta técnica permite el control de parámetros de síntesis como el material del que están constituidos los electrodos, morfología y distancia entre ellos, electrolitos de soporte, concentración de los reactivos, temperatura, implementación de surfactantes, pH, tiempo de reacción, potencial eléctrico y densidad de corriente [3.16-3.17,3.19-3.22]. Estos dos últimos parámetros, al ser modificados, favorecen los fenómenos de nucleación, crecimiento y velocidad de reacción para obtener partículas [3.16,3.20].

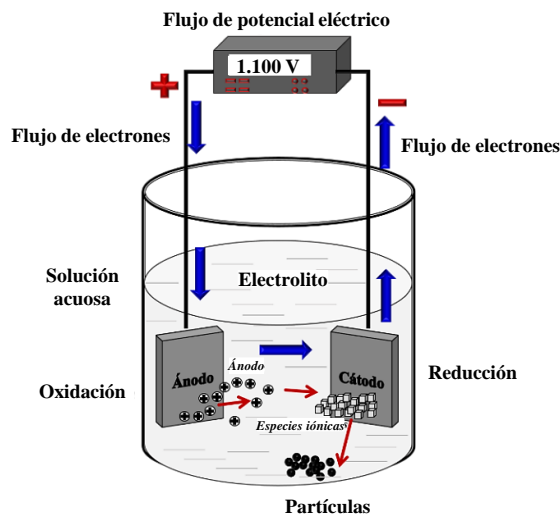


Figura 3.4. Esquema del método electroquímico.
Elaboración propia

3.5 Pulverización por plasma

Un plasma es un fluido de partículas neutras, iones positivos y negativos [2.10,2.24,2.27,2.35, 3.23-3.28]. La pulverización por plasma es un proceso físico de erosión por pulverización catódica donde se pueden formar partículas de tamaños micro y nanométricos por efecto de bombardear un material con partículas de alta energía aceleradas por un campo eléctrico que expulsan partículas de este material a consecuencia del impacto, las cuales, se depositan sobre un sustrato en forma de película delgada.

El principio de operación consiste en generar un plasma de alta energía por un potencial eléctrico a corriente continua, corriente alterna o a radiofrecuencia entre dos electrodos; cátodo (-) donde se encuentra el blanco y ánodo (+) que sostiene al sustrato o muestra, respectivamente. Estos electrodos se encuentran dentro de una cámara, en la cual, se reduce la presión mediante una bomba de alto vacío. Consecutivamente, entra un gas (Ar, O₂, N₂) a dicha cámara y los electrones libres colisionan con dicho gas, ocasionando que se formen iones positivos, acelerándose y colisionando con el blanco, retirando átomos superficiales. Estos átomos viajan hacia el sustrato formando una película delgada sobre su superficie e inclusive, algunas partículas pueden introducirse en el sustrato [3.29-3.33], ver Figura 3.5.

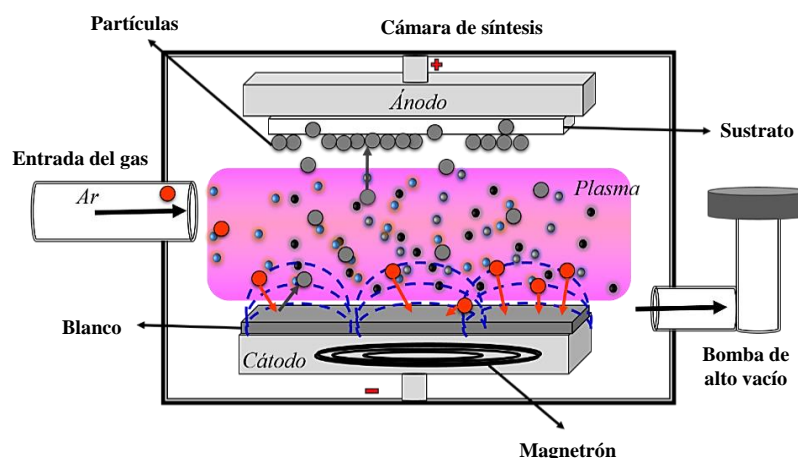


Figura 3.5. Esquema de la pulverización catódica.
Elaboración propia

Para aumentar el rendimiento de la pulverización catódica, a menudo se utiliza un magnetrón (imán) que genera campos magnéticos que confinan a los electrones cerca del blanco [3.30-3.32,3.34-3.35]. El método es limpio, amigable con el ambiente y no genera residuos debido a que no utiliza agentes químicos. Por lo que las partículas se obtienen con alto grado de pureza. Sin embargo, una desventaja sería obtener un blanco puro de polialilamina, el cual, se erosionaría, formando y depositando partículas sobre un sustrato.

3.6 Síntesis de partículas por Plasma

La formación de partículas puede considerarse una etapa crítica en la polimerización por plasma, depende principalmente de la longitud del camino cinético seguido de las especies reactivas durante su movimiento difusivo [3.36-3.37]. Por lo anterior, distancia entre electrodos menores a 1 cm favorece que los electrones alcancen su energía cinética máxima para dar lugar al crecimiento de partículas [1.25,3.28]. También, al incrementar la potencia de síntesis mayor a 100 W, aumenta la densidad de electrones provocando una mayor conversión, fragmentación y formación de radicales libres [2.22,2.24,3.36] y con esto se podrían formar partículas. Por otro lado, si la potencia es baja, tiende a formar películas poliméricas [2.10]. Otra de las variables que influye, es la presión ya que define la densidad del gas y colisiones mutuas entre partículas, influyendo en el camino libre de las moléculas [3.28]. Es importante mencionar que un aumento en la presión provoca la formación de película con partículas adheridas sobre ella [3.27], mientras que, a presión de 10^{-2} Pa, las reacciones entre iones y moléculas forman especies oligoméricas [2.10,2.27].

El tiempo de síntesis entre 3 min a 1 h influye en la formación y permanencia de las partículas en el reactor [1.16,1.24,1.25]. Conforme incrementa el tiempo aumenta la homogeneidad en la estructura [2.22].

De acuerdo a lo anterior, el incremento o disminución en el tamaño de las partículas puede ocurrir por dos factores. El primero, es la adherencia de las partículas en las paredes internas del reactor durante tiempos mayores a 1 h de síntesis, provocando que se acomoden unas sobre otras tendiendo a formar aglomerados [1.11,1.16,1.24-1.25,3.38].

Con lo anterior, la generación de especies reactivas del precursor en el plasma es favorecida por el control de parámetros, propiciando la formación de estructuras sólidas con alto grado de

entrecruzamiento u oligómeros [3.39]. Por lo tanto, las especies reactivas presentan una velocidad de polimerización menor que la velocidad de difusión de estas especies al sustrato. Como consecuencia, se forman partículas macroscópicas (visibles) suspendidas hasta que la fuerza gravitacional eventualmente hace que precipiten sobre la superficie del sustrato [3.27,3.37].

En este sentido, las partículas y/o películas obtenidas se pueden formar a baja presión y flujo de monómero [3.27]. Además, son insolubles en disolventes orgánicos como acetona, cloroformo, etanol, diclorometano, hexano, tolueno y agua hirviendo o fría, lo que indica la naturaleza altamente entrecruzada del polímero [2.18,2.24,3.27]. Por otro lado, los oligómeros son solubles, debido a que generalmente son estructuras ramificadas o con poco entrecruzamiento [3.27].

Con lo anterior, las películas y partículas orgánicas se forman usualmente por deshidrogenación intensa de las moléculas [1.25]. Por lo tanto, el tipo de acoplamiento, propiedades del precursor, configuración del reactor, condiciones de síntesis influyen directamente en la formación y obtención de películas y/o partículas por plasma, ver Figura 3.6.

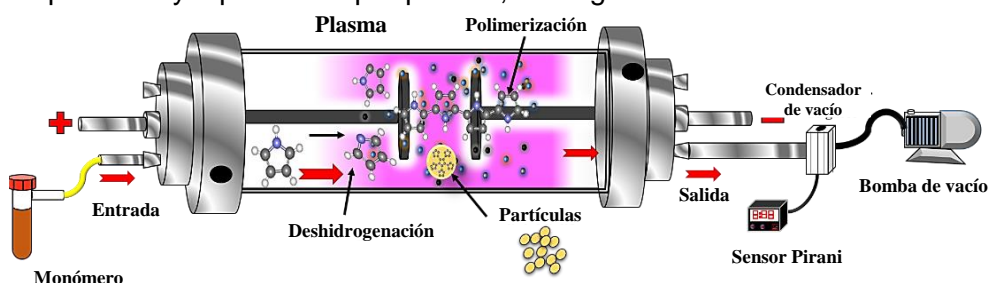


Figura 3.6. Esquema de la síntesis por plasma.
Elaboración propia

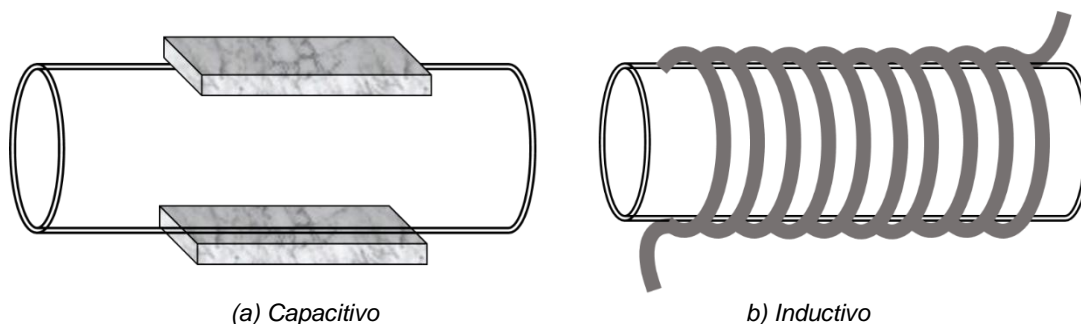
3.6.1 Acoplamientos en reactores de plasma

El tipo de acoplamiento en reactores de plasma es de dos tipos [3.35-3.36], los cuales, pueden favorecer la obtención de películas o partículas:

a) Reactores con electrodos externos.

Para generar el plasma al interior del reactor se pueden colocar electrodos externos en dos tipos de acoplamiento: capacitivo e inductivo.

En el acoplamiento capacitivo se colocan placas paralelas, ver Figura 3.7 (a). En tanto que el acoplamiento inductivo se coloca una bobina exterior al reactor como se ilustra en la Figura 3.7 (b). En este tipo de arreglos, la energía se transmite desde una fuente de alimentación al gas a frecuencias entre 13.56 y 35 MHz [3.35-3.36] a potencias en el intervalo entre 2 a 300 W. Se utilizan generalmente para el procesamiento de superficies [3.40] donde el sustrato se puede colocar en cualquier parte del reactor. Los reactores pueden estar constituidos de vidrio, cuarzo, cerámica o alúmina [3.35-3.36].



(a) Capacitivo

(b) Inductivo

Figura 3.7. Reactores con electrodos externos en el plasma.

Elaboración propia

Mediante el acoplamiento inductivo se han obtenido películas de tricloroetileno [1.44] y recubrimientos superficiales con PAI en una membrana de poliamida [3.41], en partículas porosas de poliestireno [2.8] y partículas de cuarzo [3.42]. La homogenización y distribución energética en todo el reactor se debe al campo eléctrico generado y aplicado por medio de la bobina. Por otro lado, con el acoplamiento capacitivo se ha logrado obtener películas de PAI en forma de recubrimientos superficiales en obleas de silicio [2.29]. También, nanopartículas orgánicas de tolueno [1.16,3.39] estireno, benceno, propilbenceno, fenilacetileno, xilenos, comino, vinilciclohexano, ciclohexano y metil ciclohexano [1.16] en el intervalo entre 70 y 833 nm.

b) Reactores con electrodos internos.

Esta configuración puede tener una fuente de alimentación a corriente directa (DC) o radiofrecuencia (RF) a 13.56 MHz, sistema de acoplamiento y cámara de vacío, ver Figura 3.8. Con estos sistemas, se debe tener cuidado con las condiciones de trabajo como presión, potencia eléctrica, distancia entre electrodos, posición de la entrada del monómero, geometría del reactor, entre otras, debido a que pueden influir significativamente en la extensión del bombardeo por iones hacia el sustrato y la producción de especies activas para el crecimiento de películas [3.35-3.36] o partículas en su respectivo caso.

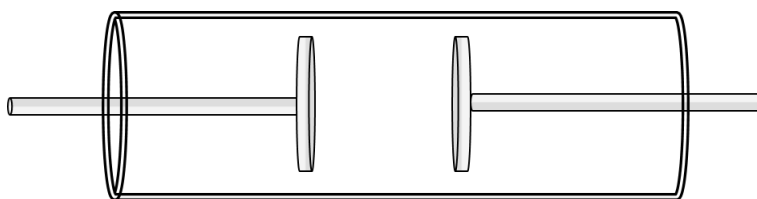


Figura 3.8. Arreglo resistivo del reactor de plasma.

Elaboración propia

Mediante esta configuración del plasma se han obtenido materiales en *fracciones solubles e insolubles* de polianilina [3.43-3.44] y polipirrol [3.45]. Esta última fracción se divide en: películas y partículas. Por lo tanto, se ha reportado la obtención de películas de polialilamina dopadas con yodo PAI/I dirigidas al sistema nervioso central después de lesiones severas [2.19,2.20], también PAI como recubrimiento en fibras y películas de policaprolactona [2.22]. Películas de polianilina (PAn) [3.46] y conjugadas con partículas de plata y cobre [3.47]. Películas de polipirrol con y sin yodo (PPy, PPy/I) [3.48]. Por otro lado, se han obtenido partículas de polipirrol propuestas como biomateriales [1.17-1.19] para ingeniería de tejidos y liberación de fármacos [1.24,1.25], partículas de óxido de titanio (TiO) [2.19,2.20], entre otros.

Se ha implementado la conjugación de acoplamientos como los anteriormente mencionados en reactores del plasma como; arreglos capacitivos con voltaje a RF [3.40] y arreglos capacitivos e inductivos [1.44] para concentrar y distribuir aún más la energía, aumentando el potencial eléctrico y la intensidad del campo magnético, con la finalidad de incrementar la densidad de los electrones alrededor de los electrodos para que impacten y colisionen con los monómeros y distintas superficies. Con esto se puede favorecer la obtención de películas y/o partículas.

3.6.2 Parámetros del plasma

El control y manipulación de varios parámetros como el tipo de monómero, frecuencia para generar la descarga, presión, potencia eléctrica de la fuente de ionización, velocidad de flujo, configuración y geometría del reactor, ubicación y separación de los electrodos [2.22,3.27-3.28,3.35,3.49-3.50], humedad y temperatura [3.28], pueden influir en la formación de películas y partículas por plasma. Para el caso de las partículas, contribuyen en su distribución, tamaño y mayor permanencia en el área de reacción [3.50]. Por lo tanto, las condiciones de síntesis intervienen en la estructura química y propiedades [3.27] de los materiales obtenidos.

3.6.2.1 Implementación de Imanes

Para que aumente el rendimiento o eficiencia de ionización, así como el volumen y densidad del plasma. Pueden adicionarse imanes al cátodo de tipo: cavidad, cilíndricos, frecuencia ciclotrónica, entre otros. Esto origina que un campo magnético concentre el movimiento de electrones a su alrededor, aumentando sustancialmente la probabilidad de que ocurra una colisión ionizante entre electrones y átomos, dando como resultado un plasma denso en la región de trabajo [2.10,3.28,3.34-3.35]. Utilizar imanes y trabajar a DC, RF, bajas presiones, adicionando un gas reactivo, puede generar recubrimientos de mayor pureza a sustratos metálicos con compuestos complejos como óxidos y compuestos mixtos [2.10,3.34-3.35]. Además, podría favorecer la nucleación, por una alta concentración de especies reactivas de un monómero, concentrando la región de polimerización y así obtener partículas con diferentes tamaños.

3.6.3 Polimerización por plasma

La polimerización por descargas de resplandor es sinónimo de polimerización por plasma debido a que se pueden formar películas [1.17-1.19,3.51-3.52] o partículas [1.11,1.16,1.25,3.38,3.50,3.53] de materiales orgánicos e inorgánicos que se llevan a cabo en presencia de iones, electrones y otras especies que son energéticamente capaces de romper algún enlace [2.24,3.36].

La utilización de precursores orgánicos en fase gaseosa o vapor [1.24,1.25] y precursores líquidos [1.16,3.50] tienden a reaccionar químicamente por las colisiones con los electrones y iones acelerados por el campo eléctrico obteniéndose polímeros altamente entrecruzados [3.54]. El monómero y los gases que no reaccionaron son extraídos del reactor por la bomba de vacío [3.49].

A continuación, se describe un posible mecanismo en tres pasos vía radicales libres en la polimerización por plasma de películas [3.27,3.37]. Sin embargo, este proceso puede ser similar en la formación y obtención de partículas con precursores orgánicos, como los reportados por Cao [1.16,3.54], Guillermo [1.17], Lidia [1.19] Miguelina [1.24,1.25], Shahravan [3.39]:

Iniciación:

El monómero en fase gaseosa interacciona y colisiona con las partículas aceleradas, deshidrogenándose y formando radicales libres, los cuales, se neutralizan y recombinan, formando la estructura inicial del polímero y generación de más electrones, ver Ecuación 3.1.



Donde:

P: iones, electrones, neutrones, fotones y especies cargados energéticamente.

M: monómero.

*M**: monómero excitado.

e⁻: electrones.

p: polímero.

Propagación:

La Ecuación 3.2 muestra la etapa de propagación. Durante la recombinación, estructuras oligoméricas cuasi esféricas podrían ir formándose a consecuencia de la deshidrogenación y entrecruzamiento del monómero.

En esta parte de la síntesis, algunas partículas pequeñas formadas en la región visible del plasma precipitan en las paredes internas del reactor o en los electrodos. La constante entrada del monómero puede influir en el tamaño de las partículas, debido a la adherencia de más monómero en su superficie y continúa entrecruzándose durante el tiempo de síntesis, formando aglomerados.

*Terminación:*

Finalmente se interrumpe la entrada del monómero utilizado, la descarga se apaga, incrementando la presión hasta la atmosférica y el crecimiento del polímero termina por efecto de las colisiones con las partículas aceleradas, como se indica en la Ecuación 3.3. Partículas poliméricas pueden ser obtenidas a diferentes tamaños y con grupos funcionales derivados del monómero inicial pueden ser de núcleo-coraza, huecas o sólidas.



Los iones positivos juegan un papel importante en la formación del polímero. Sin embargo, se enfatiza el papel que desarrollan los radicales libres y los iones en la polimerización del monómero [2.10,2.27]. La polimerización depende de la presencia de electrones y otras especies con suficiente energía para romper enlaces químicos por colisión formando estructuras entrecruzadas en forma de películas y partículas.

Cada una de las técnicas anteriormente detalladas presentan ventajas y son capaces de obtener partículas de tamaño nanométrico derivado de las condiciones de síntesis. Sin embargo, también llegan a presentar desventajas que podrían desfavorecer su uso respecto a las aplicaciones de las partículas. Por ejemplo, en molienda por efecto de las fuerzas mecánicas de impacto, colisión y corte entre las bolas, aspas, varillas y el contenedor pueden desprender residuos metálicos, adheridos a las partículas. En biosíntesis si no se tiene cuidado con el pH, temperatura y

condiciones de subsistencia de los microorganismos, estos pueden perecer. Por su parte, sol-gel y electroquímica involucran el uso de agentes químicos que generan residuos derivados de la síntesis y en la estructura las partículas.

Por otro lado, pulverización catódica y polimerización por plasma son técnicas limpias que no utilizan ningún agente químico y es posible obtener partículas con alto grado de pureza. Sin embargo, la pulverización catódica trabaja a altas presiones y para el crecimiento de películas se utilizan blancos de alta pureza. Mientras que en el plasma trabaja a bajas presiones con monómeros para la obtención de las partículas.

Debido a las desventajas que presentan las técnicas existentes, es necesario explorar diferentes métodos y técnicas. Por esta razón, en este trabajo se estudiaron las condiciones de síntesis para obtener mesopartículas de PAI mediante la técnica de polimerización por plasma.

Referencias

- [3.1] Lü L, Lai MO. Mechanical alloying. *Springer Science & Business Media*, 2013.
- [3.2] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46(1-2), 1-184, 2001.
- [3.3] Yadav TP, Yadav RM, Singh DP. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48, 2012.
- [3.4] Soe MT, Chitropas P, Pongjanyakul T, Limpongsa E, Jaipakdee N. Thai glutinous rice starch modified by ball milling and its application as a mucoadhesive polymer. *Carbohydrate Polymers*, 232, 115812, 2020.
- [3.5] Kumar A, Emani SR, Prasad VB, Raju KJ, James AR. Microwave sintering of fine grained PLZT 8/60/40 ceramics prepared via high energy mechanical milling. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(10), 2505-2511, 2016.
- [3.6] Liou YC, Chang LS, Lu YM, Tsai HC, Lee UR. Effects of mechanical milling on preparation and properties of CuAl_{1-x}Fe_xO₂ thermoelectric ceramics. *Ceramics International*, 38(5), 3619-3624, 2012.
- [3.7] Hong SK, Kim D, Lee S, Kim BW, Theilmann P, Park SH. Enhanced thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through the use of functionalized CNT-reactive polymer linkages and three-roll milling. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 77, 142-146, 2015.
- [3.8] Stranz M, Köster U. Accelerated crystal growth in cryogenic mechanically milled polymers and polymer blends. *Journal of alloys and compounds*, 434, 447-450, 2007.
- [3.9] Saravanan A, Kumar PS, Karishma S, Vo DVN, Jeevanantham S, Yaashikaa PR, George CS. A Review on Biosynthesis of Metal Nanoparticles and its Environmental Applications. *Chemosphere*, 128580, 2020.
- [3.10] Gómez-Garzón M. Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. *Revista Repertorio de Medicina y Cirugía*, 27(2), 2018.
- [3.11] Saratale RG, Karuppusamy I, Saratale GD, Pugazhendhi A, Kumar G, Park Y, Ghodake GS, Bhargava RN, Banu JR, Shin, HS. A comprehensive review on green nanomaterials using biological systems: Recent perception and their future applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 170, 20-35, 2018.
- [3.12] Luisa RCM. Diseño y síntesis de materiales " a medida" mediante el método SOL-GEL. Editorial UNED, 2012.
- [3.13] Edelstein AS, Cammaratra RC, eds. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. *CRC press*, 1998.
- [3.14] Zandi-Zand R, Ershad-Langroudi A, Rahimi A. Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 53(4), 286-291, 2005.
- [3.15] Parashar M, Shukla VK, Singh R. Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(5), 3729-3749, 2020.
- [3.16] Rodriguez-Sanchez L, Blanco MC, Lopez-Quintela MA. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(41), 9683-9688, 2000.
- [3.17] Ma H, Yin B, Wang S, Jiao Y, Pan W, Huang S, Chen S, Chen S, Meng, F. Synthesis of silver and gold nanoparticles by a novel electrochemical method. *ChemPhysChem*, 5(1), 68-75, 2004.

- [3.18] Li GR, Yao CZ, Lu XH, Zheng FL, Feng ZP, Yu XL, Su CY, Tong YX. Facile and efficient electrochemical synthesis of PbTe dendritic structures. *Chemistry of Materials*, 20(10), 3306-3314. 2008.
- [3.19] Khaydarov RA, Khaydarov RR, Gapurova O, Estrin Y, Scheper T. Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(5), 1193-1200, 2009.
- [3.20] Blandón L, Vázquez MV, Boannini E, Ballarin B. Síntesis electroquímica de nanopartículas de plata en presencia de un surfactante neutro. *Afinidad*, 72(569), 48-52, 2015.
- [3.21] Goveas JJ, Shetty S, Mascarenhas NP, D'Souza RM, Gonsalves RA. Electrochemical synthesis of ZnO-WO₃ nanocomposites and their photocatalytic activity. *Journal of Applied Electrochemistry*, 50(4), 501-511, 2020.
- [3.22] Arán-Ais RM, Rizo R, Grosse P, Algara-Siller G, Dembélé K, Plodinec M, Lunkenbein T, Chee SW, Cuenya BR. Imaging electrochemically synthesized Cu₂O cubes and their morphological evolution under conditions relevant to CO₂ electroreduction. *Nature communications*, 11(1), 1-8, 2020.
- [3.23] Chapman B. Glow discharge processes: sputtering and plasma etching. *John Wiley & Sons*, 1980.
- [3.24] Friedrich J. The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. *John Wiley & Sons*, 2012.
- [3.25] Yasuda H. Modification of Polymers by Plasma Treatment and by Plasma Polymerization. *Radiation Physics and Chemistry*, 9, 805-817, 1997.
- [3.26] Martín JMA. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. *Editorial CSIC-CSIC Press*, 11, 2003.
- [3.27] Shen M, Bell AT. A review of recent advances in plasma polymerization. *Plasma polymerization*, 1-33, 1979.
- [3.28] Bárdos L, Baránková H. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*, 518(23), 6705-6713, 2010.
- [3.29] Amelal T, Pietzonka L, Rohkamm E, Bundesmann C. Properties of secondary particles for the reactive ion beam sputtering of Ti and TiO₂ using oxygen ions. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(3), 033403, 2020.
- [3.30] Jang GS, Kim DY, Hwang NM. The Effect of Charged Ag Nanoparticles on Thin Film Growth during DC Magnetron Sputtering. *Coatings*, 10(8), 736, 2020.
- [3.31] Eshaghi M, Nazari M, Shahmardan MM, Ramezani M, Mashayekhi V. Particle Separation in a Microchannel by Applying Magnetic Fields and Nickel Sputtering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 167121, 2020.
- [3.32] Li X, Peng L, Zhang D, Yi P, Lai X. The frequency of pulsed DC sputtering power introducing the graphitization and the durability improvement of amorphous carbon films for metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 466, 228346, 2020.
- [3.33] Pelenovich V, Zeng X, Zuo W, Tolstogouzov A, Gololobov G, Suvorov D, Slivkin E, Hu D, Tian C, Neena D, Fu D, Yang B. Enhanced sputtering yield of nanostructured samples under Ar⁺ cluster bombardment. *Vacuum*, 172, 109096, 2020.
- [3.34] Kelly PJ, Arnell RD. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159-172, 2000.
- [3.35] D'Agostino R, Cramarossa F, Fracassi F, Illuzzi F. Plasma polymerization of fluorocarbons. *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, 2, 95-162, 1990.

- [3.36] Hiratsuka A, Karube I. Plasma polymerized films for sensor devices. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 12(9), 695-702, 2000.
- [3.37] Wrobel AM, Wertheimer MR. Plasma-polymerized organosilicones and organometallics. *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, 163-268, 1990.
- [3.38] Chau JLH, Hsu MK, Kao CC. Microwave plasma synthesis of Co and SiC-coated Co nanopowders. *Materials Letters*, 60(7), 947-951, 2006.
- [3.39] Shahravan A, Yelamarty S, Matsoukas T. Microbubble formation from plasma polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(38), 11737-11743, 2012.
- [3.40] Sigener F, Basner R, Loffhagen D, Kersten H. Plasma Bubble in an RF Reactor. *IEEE transactions on plasma science*, 36(4), 1370-1371, 2008.
- [3.41] Déon S, Koubaa Z, Korzhova E, Airoudj A, Fievet P, Roucoules V. Understanding the impact of poly (allylamine) plasma grafting on the filtration performances of a commercial polymeric membrane. *Separation and Purification Technology*, 212, 30-39, 2019.
- [3.42] Jarvis KL, Majewski P. Plasma polymerized allylamine coated quartz particles for humic acid removal. *Journal of colloid and interface science*, 380(1), 150-158, 2012.
- [3.43] Ramírez R. Obtención de micro-fibras de polianilina sintetizada por plasma. *Tesis de Licenciatura, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán*, 2017.
- [3.44] Ramírez-Segundo R. Obtención de fibras binarias electrohiladas de polianilina semisoluble con óxido de polietileno. *Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de México*, 2019.
- [3.45] Flores-Nava FG. Obtención de fibras electrohiladas a partir de polipirrol semientrecruzado. *Tesis de Licenciatura, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán*, 2017.
- [3.46] Cruz GJ, Morales J, Castillo-Ortega MM, Olayo R. Synthesis of polyaniline films by plasma polymerization. *Synthetic metals*, 88(3), 213-218, 1997.
- [3.47] Palacios JC, Olayo MG, Cruz GJ, Morales J, & Olayo R. Plasma formation of polymer-metal composites. *International Journal of Polymeric Materials*, 51(6), 529-536, 2002.
- [3.48] Cruz GJ, Morales J, Olayo R. Films obtained by plasma polymerization of pyrrole. *Thin solid films*, 342(1-2), 119-126, 1999.
- [3.49] Morosoff N. An introduction to plasma polymerization. *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers. Academic Press, Inc, 1250 Sixth Ave, San Diego, CA 92101, USA, 1990*, 1-93, 1990.
- [3.50] Chau JLH, Kao CC. Synthesis of silica nanopowders in a microwave plasma. *Journal of non-crystalline solids*, 355(50-51), 2448-2450, 2009.
- [3.51] Olayo MG, González-Salgado F, Cruz GJ, Gómez LM, García-Rosales G, Gonzalez-Torres M, Lopez-Gracia OG. Chemical structure of TiO organometallic particles obtained by plasma. *Advances in Nanoparticles*, 2(03), 229, 2013.
- [3.52] González-Salgado F, Olayo MG, Cruz GJ, Gómez LM, Ordoñez E, García-Rosales G. Synthesis of titanium oxide nanoparticles by plasma. *Superficies y vacío*, 25(1), 56-59, 2012.
- [3.53] Chau JLH, Kao CC. Microwave plasma synthesis of TiN and ZrN nanopowders. *Materials Letters*, 61(7), 1583-1587, 2007.
- [3.54] Cao J, Matsoukas T. Deposition kinetics on particles in a dusty plasma reactor. *Journal of applied physics*, 92(5), 2916-2922, 2002.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Arreglo y configuración del reactor de plasma

La síntesis de partículas de PAI se realizó mediante un reactor tubular vertical de vidrio pyrex de 9 cm de diámetro y con longitud de 25 cm. Utilizando bridas y tapaderas de acero inoxidable. Uno de los factores que se estudió para favorecer la formación de las partículas, fue acoplar al sistema resistivo un arreglo inductivo (RI). Recordando que un arreglo resistivo consiste en tener los electrodos dentro de la cámara de reactor y están en constante contacto con el material que se sintetiza. Por su parte, el arreglo inductivo consiste en acoplar externamente una bobina de cobre, la cual, un extremo se conecta al cátodo amplificando la energía y el otro extremo se encuentra flotado, ver Figura 4.1.

La brida posicionada en la parte superior tiene tres entradas, nombradas E1, E2 y E3. En la E1 no se introduce nada, cerrándose herméticamente. Mientras que la entrada E2 posicionada al centro de la brida, se inserta una varilla ensamblada a un electrodo superior, ambos son huecos para el paso de la alilamina en fase gaseosa. Por su parte, en la brida inferior se encuentra ensamblado el segundo electrodo, el cual, tiene acoplado un imán de tierras raras (1.4 T). La brida inferior se enfría mediante un sistema de recirculación de agua a 10° C.

El diámetro del electrodo superior es de 5 cm, mientras que el del cátodo es de 9 cm. Ambos son de acero inoxidable. Se encuentran conectados a un generador de radiofrecuencia Kurt J. Lesker Company RF Power Generator R301 con acoplamiento Kurt J. Lesker Company Automatic Matching Network Controller MC2. En E3 se encuentra conectado un sensor Pirani MK 317 acoplado a un controlador digital MKS 945 obtenidos de MKS Instruments, Inc. Para el sistema de vacío se implementa una bomba para vacío Alcatel Pascal 2021 SD.

Se conectaron recipientes cilíndricos de volumen aproximado de 88 mL acoplados a una válvula J. Young Sigma Aldrich de alto vacío, su diámetro de salida es de 6 mm de diámetro. Estos recipientes contenían alilamina y agua, por el diferencial de presión se introducen en fase gaseosa. Los recipientes se conectan por separado a un codo en forma de T y posteriormente se ensambla al reactor por el acceso E2. Cuando se sintetiza solo polialilamina, el acceso de la alilamina se conecta directo a la varilla del acceso E2.

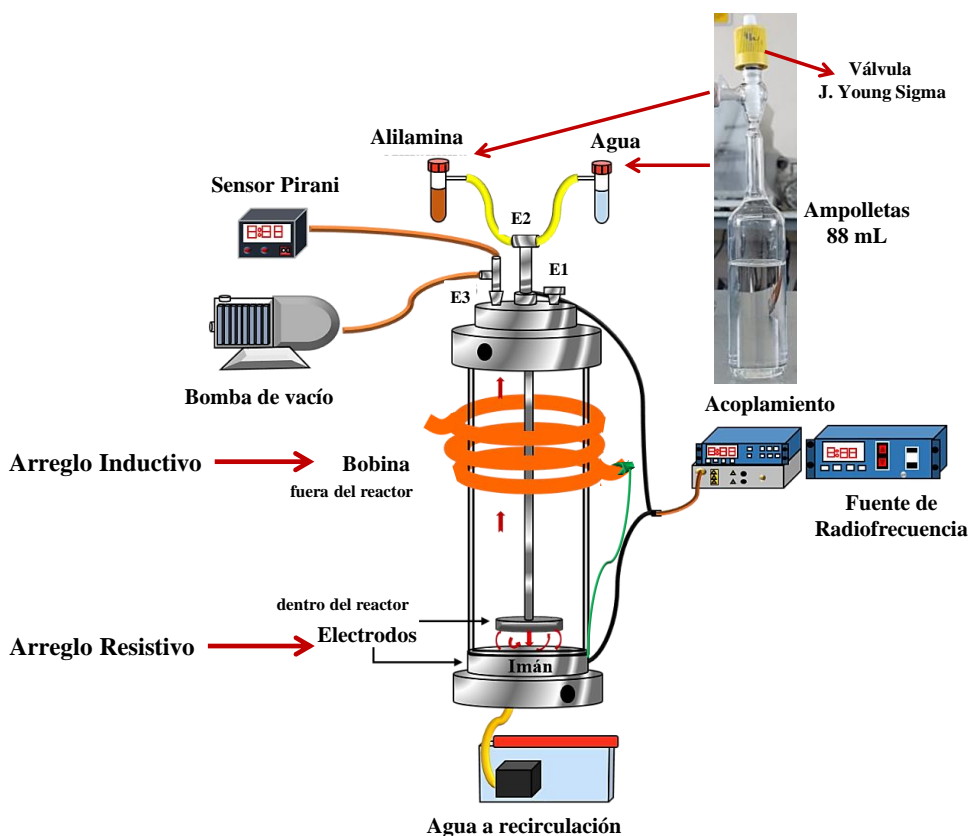


Figura 4.1. Configuración del reactor de plasma.
Elaboración propia.

Es importante resaltar que de acuerdo a la investigación bibliográfica que se ha realizado sobre la síntesis de películas de polialilamina, Las variables reportadas que influyen directamente en la estructura química destacan: la variación de presión (10^{-1} a 10^{-4} mbar), distancia entre electrodos (8 mm y 12.5 cm), potencia (0.2 y 150 W), tiempos de síntesis (26 s a 300 min), configuración del reactor ya sea horizontal o vertical con diámetros en el intervalo de 3 a 25.5 cm con longitud entre 25 a 60 cm y espesor de 0.5 cm, temperatura de alilamina (20°C y 45°C), electrodos de acero inoxidable, carbono, cloruro de sodio (NaCl) y cobre, radiofrecuencia pulsada y continua a 13.56 MHz, gases portadores como Ar, N_2 , H_2 y O_2 , y aire residual, arreglos resistivos e inductivos [1.22,2.2,2.4,2.8-2.9,2.11,2.18-2.22,2.24,2.27-2.28,2.31,2.33,2.35,2.39,2.42, 3.44,4.1-4.8], tipo de precursor orgánico e inorgánico para formar compuestos.

Considerando lo anterior, es importante mencionar que debido a la cantidad de variables involucradas en el proceso se realizaron múltiples pruebas experimentales para obtener partículas de PAI. En el anexo 1 se resumen algunas pruebas experimentales. A continuación, se hace mención de las condiciones establecidas:

La distancia entre los electrodos que partió de 7 cm a 1 cm. La variación de presión fue de 2×10^{-1} a 1 mbar. La energía de síntesis se estableció en intervalo entre 20 a 100 W con incrementos de 20 W. También, se analizó la posición de la entrada del monómero al reactor. Además, la variación en la longitud del tubo de vidrio del reactor que inicialmente fue de 30 cm. Se analizó si las condiciones ambiente como humedad y temperatura favorecían o influían durante las pruebas

de síntesis, optándose por ambientes húmedos. A partir de esto, días con un 40% de humedad y temperaturas menores a 16°C, favorecía el incremento en la cantidad de masa obtenida de partículas. Además, acoplar externamente una bobina variando su posición y conectarla a la energía del cátodo. Favoreció en que las partículas formadas y el monómero que no había reaccionado abandonaran el reactor.

Por lo tanto, se encontró que la configuración de arreglo resistivo-inductivo mostrado en la Figura 4.1 favoreció en la obtención de partículas de PAI.

Se usó alilamina (Aldrich, 95%) y agua destilada. El agua se introdujo para generar un ambiente húmedo dentro del reactor. La alilamina se mantuvo a una temperatura ambiente de 25°C, mientras que la temperatura del agua se mantiene a 10°C para tener un ambiente frío y húmedo, identificando sus efectos en la obtención de las partículas. Con los parámetros establecidos, el proceso fue reproducible.

4.2 Síntesis de partículas de PAI

La Figura 4.2 muestra el reactor del plasma en la descarga de inicio (azul/blanco); sin embargo, la coloración cambió cuando la alilamina o alilamina/agua en fase gaseosa (rosa/violeta) entró al sistema. La descarga de resplandor que se muestra fue a 100 W.

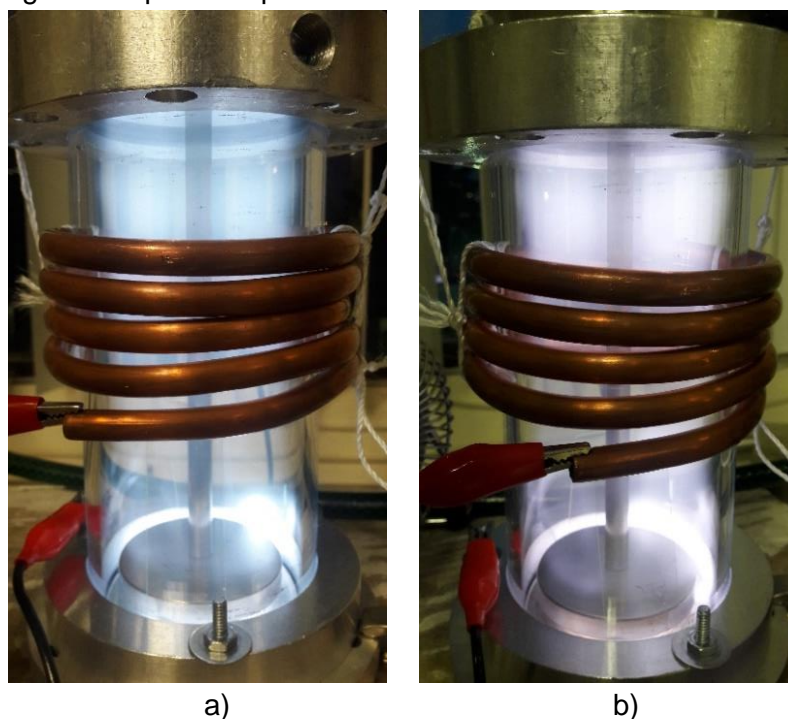


Figura 4.2. a) Descarga inicial del plasma y b) alilamina en el reactor a 100 W.

La presión se reguló con la entrada del monómero y agua. Se sintetizaron películas poliméricas depositadas en las paredes del reactor y partículas alrededor del electrodo, parte media y superior, como se observa en la Figura 4.3.



Figura 4.3. Reactor con polialilamina sintetizada por plasma a 100 W.

Al finalizar el tiempo de síntesis, se interrumpe el flujo de entrada de alilamina y agua, se apaga la potencia eléctrica de la fuente de ionización y se extingue la descarga de resplandor. Posteriormente, se incrementa la presión dentro del reactor hasta igualar la presión atmosférica para abrir el reactor y extraer el material obtenido.

Los polímeros obtenidos de PAI fueron en dos fracciones: insoluble y soluble, la parte insoluble se divide en películas y partículas. Las películas delgadas son de color café claro/oscuro y las partículas de color beige adheridas a las paredes internas del reactor. Las partículas fueron extraídas cuidadosamente con una espátula. Posteriormente, la fracción soluble se separó aplicando acetona para que se separe de la película. A esta última, se le coloca agua para que se hinche y desprenda, ver Figura 4.4.

Entre la región Resistiva (Imán y electrodos)

Parte superior de la bobina



Partículas de PAI

Figura 4.4. Partículas de Polialilamina.

4.3 Dopaje de partículas de PAI con óxido de plata por plasma

Uno de los objetivos específicos plantea dopar las partículas de PAI con óxidos metálicos por plasma. En consecuencia, el dopaje con un metal podría agregar una impureza benéfica que podría mejorar las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas en las partículas de PAI. Debido a la interacción fisicoquímica entre el polímero-metal. Por esta razón se plantea el dopaje de las partículas de PAI con plata.

La Figura 4.5 muestra el reactor utilizado con diámetro de 9 cm y longitud de 20 cm acoplado a bridas y tapaderas de acero inoxidable. Fue una configuración resistiva similar al reactor utilizado para la síntesis de las partículas de PAI. Las bridas tanto inferior y superior tienen tres entradas cada una. En la brida superior son nombradas E1, E2 y E3, mientras que para la brida inferior es E4, E5 y E6. La E1, E3, E4 y E6 se cierran herméticamente. Las entradas E2 y E5 están en el centro de cada brida, donde se inserta una varilla ensamblada a cada electrodo. El electrodo superior es de 5 cm de diámetro y se conecta a tierra. Por su parte, el electrodo inferior es de 2 cm de diámetro y es conectado a corriente directa (CD). El tamaño de este electrodo es menor debido a que reducir el área concentraría la energía para poder erosionar y desprender plata. La cual, se depositaría en la superficie de las partículas de PAI. Proceso similar a la técnica de sputtering pero a baja presión de 10^{-1} mbar y voltajes a corriente directa menores a 1000 V. Sobre él, se colocan laminas y alambre de plata (Aldrich, 99.9%). La distancia entre los electrodos fue de 9.9 mm.

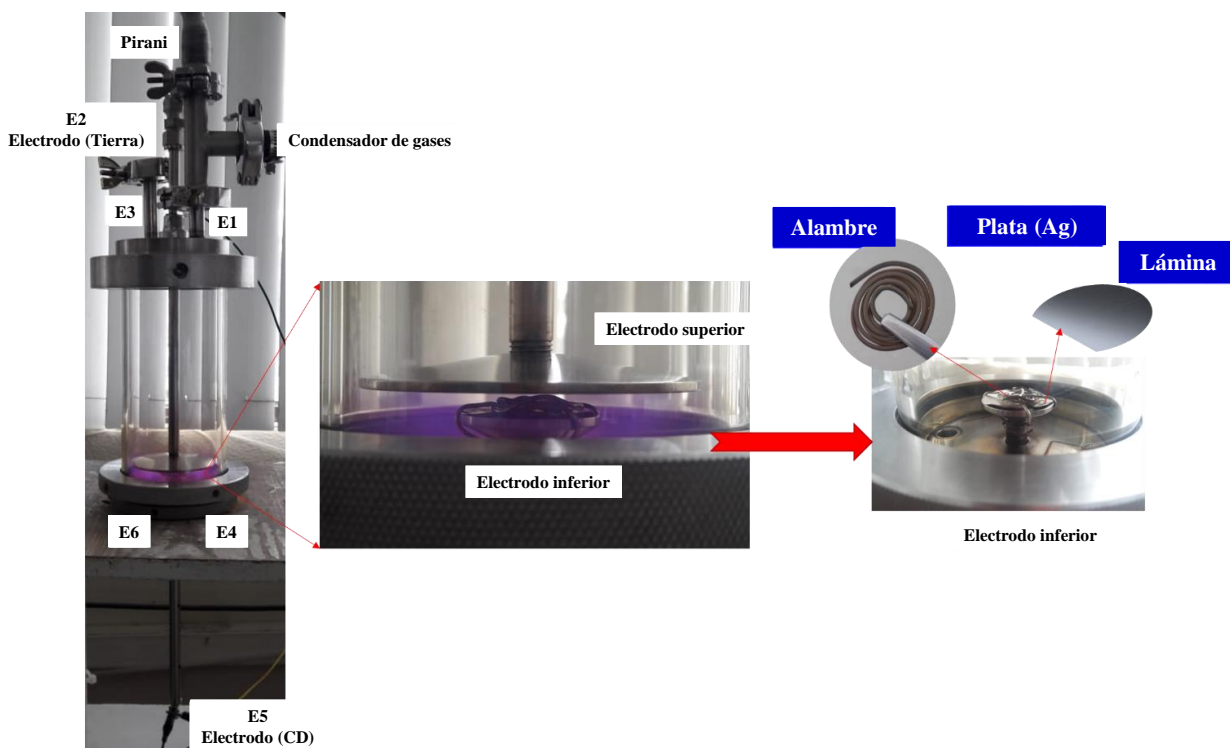


Figura 4.5. Reactor empleado para dopar las partículas de PAI con plata por plasma.

Se aplicó un voltaje de 900 V a corriente directa mediante una fuente MDX 1K de Advanced Energy. Las partículas se acondicionaron sobre porta muestras de vidrio de 1 cm². Los cuales, se les dio un pretratamiento mediante el dopaje con plata a 900 V por 30 min, ver Figura 4.6. Este pre-tratamiento se hizo con la finalidad de no contaminar las partículas de PAI con silicio del que están constituidos los portamuestras.

Pre-tratamiento

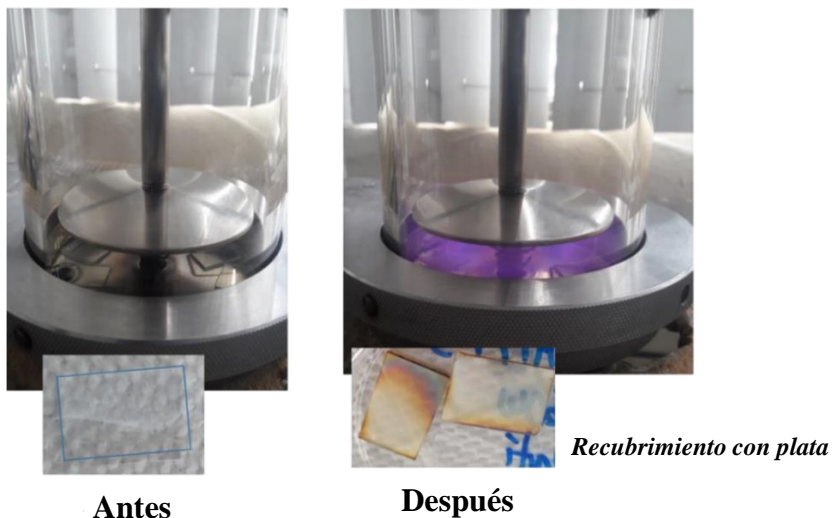


Figura 4.6. Pre-tratamiento de los porta muestras de vidrio con plata por plasma.

Posteriormente, con la ayuda de una espátula se colocaron las partículas de PAI sobre un portamuestras pre-tratado. Resaltando que las partículas utilizadas se tomaron de las que fueron sintetizadas a radiofrecuencia a potencias de 20 a 100 W y a cada potencia se doparon. Posteriormente, con ayuda de otro portamuestras pre-tratado se compactaron para evitar que se despeguen durante el dopaje. Se separan los vidrios y se introducen al reactor. Ambos portan partículas. Antes del dopaje, las partículas son de color beige claro y al mismo tiempo se introduce un portamuestras sin tratamiento, para observar el depósito de plata. El dopaje se realizó a 900 V por un tiempo de 30 min. Al finalizar la síntesis, la superficie de las partículas de PAI es de color beige opaco y ligeramente gris. Además, el portamuestras presenta un color plateado como se muestra en la Figura 4.7. Corroborando el posible dopaje de las partículas de PAI con plata por plasma.

Dopaje de partículas de PAI con Plata

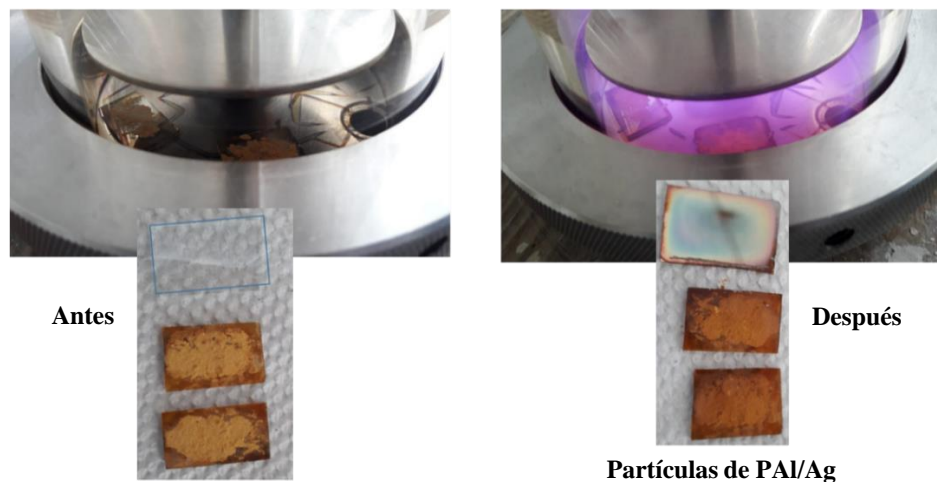


Figura 4.7. Dopaje de las partículas de PAI con plata por plasma.

El estudio y caracterización de los materiales obtenidos por plasma, se realizó empleando técnicas de caracterización en estado sólido, las cuales, se explican en el Anexo 2.

Referencias

- [4.1] Van Os MT, Menges B, Foerch R, Vancso GJ, & Knoll W. Characterization of plasma-polymerized allylamine using waveguide mode spectroscopy. *Chemistry of materials*, 11(11), 3252-3257, 1999.
- [4.2] Guerrouani N, Baldo A, Bouffin A, Drakides C, Guimon MF, & Mas A. Allylamine plasma-polymerization on PLLA surface evaluation of the biodegradation. *Journal of applied polymer science*, 105(4), 1978-1986, 2007.
- [4.3] Hook AL, Thissen H, Quinton J, & Voelcker NH. Comparison of the binding mode of plasmid DNA to allylamine plasma polymer and poly (ethylene glycol) surfaces. *Surface Science*, 602(10), 1883-1891, 2008.
- [4.4] Zhang Z, Knoll W, Foerch R, Holcomb R, & Roitman D. DNA hybridization on plasma-polymerized allylamine. *Macromolecules*, 38(4), 1271-1276, 2005.
- [4.5] Texidó R, & Borrós S. Allylamine PECVD Modification of PDMS as Simple Method to Obtain Conductive Flexible Polypyrrole Thin Films. *Polymers*, 11(12), 2108, 2019.
- [4.6] Tatoulian M, Brétagnot F, Arefi-Khonsari F, Amouroux J, Bouloussa O, Rondelez F, Paul AJ, & Mitchell R. Plasma deposition of allylamine on polymer powders in a fluidized bed reactor. *Plasma Processes and Polymers*, 2(1), 38-44, 2005.
- [4.7] Bally-Le Gall F, Mokhter A, Lakard S, Wolak S, Kunemann P, Fioux P, Airoudj A, El Yakhlifi S, Magnenet C, Lakard B, & Roucoules, V. Poly (allylamine) plasma polymer coatings for an efficient retention of Ni (II) ions by ultrafiltration membranes. *Plasma Processes and Polymers*, 16(3), 1800134, 2019.
- [4.8] Colín E, Olayo MG, Cruz GJ, Carapia L, Morales J, Olayo R. Affinity of amine-functionalized plasma polymers with ionic solutions similar to those in the human body. *Progress in Organic Coatings*, 64(2-3), 322-326, 2009.

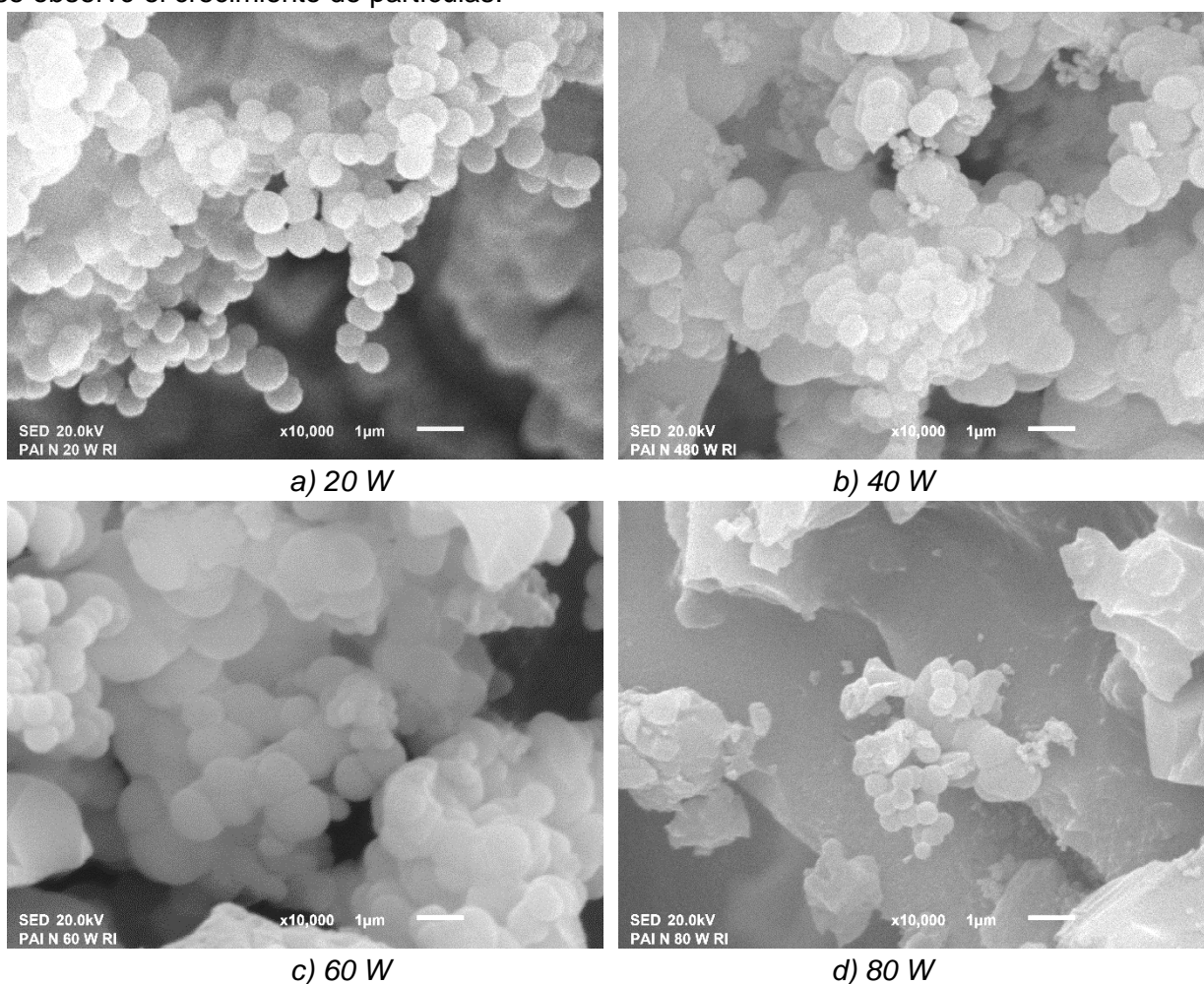
Capítulo 5

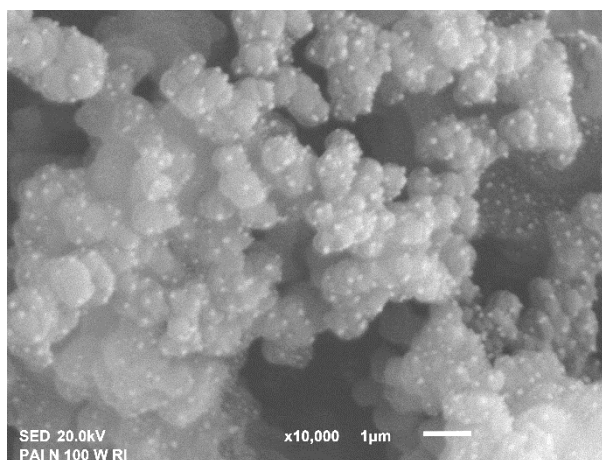
Resultados y Discusión

5.1 Morfología

En la Figura 5.1 se muestra la morfología de las partículas de PAI que se obtuvieron de 20 a 100 W mediante polimerización por plasma usando un arreglo resistivo-inductivo (RI). Estas micrografías a 10 000X se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL IT 100 con voltaje de aceleración a 20 kV. En el anexo 1 se detalla el proceso de operación de esta técnica de caracterización. De manera general, se observan partículas aglomeradas de forma cuasi esféricas y esféricas de diferente diámetro. En PAI 20 W, las partículas son más esféricas y conforme incrementa la potencia, las partículas tienden a aglomerarse. Además, se puede observar que el aumentar la energía favorece la formación de partículas de menor tamaño como se observa en la película de PAI 100 W.

Con los resultados obtenidos, se puede decir que probablemente la energía de síntesis influye en la heterogeneidad en cuanto la forma y tamaño de las partículas, ya que a 100 W fue donde se observó el crecimiento de partículas.





e) 100 W

Figura 5.1. Partículas de polialilamina sintetizadas a diferentes potencias eléctricas por plasma.

5.1.1 Masa obtenida

La Figura 5.2 muestra la cantidad de masa obtenida de partículas de PAI en función de la energía de síntesis con tiempo de reacción de 4 h. Se observa que al incrementar la energía de síntesis de 20 a 60 W aumenta la cantidad de masa de 36.6 a 78.7 mg, que decrece a 80 y 100 W de 14.1 a 47.9 mg. Probablemente, se debe al efecto de la energía, ya que es posible que el polímero se obtenga en forma de película y no como que partículas a esta potencia. Este comportamiento, se observó en las micrografías mostradas en la Figura 5.1 (d).

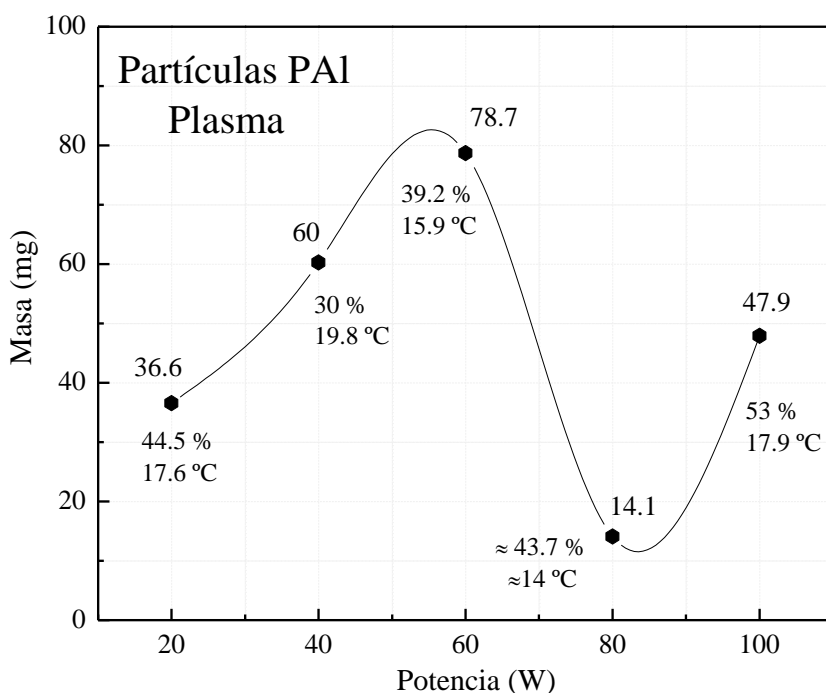


Figura 5.2. Masa obtenida de las partículas de PAI sintetizadas a diferentes potencias por plasma.

5.1.2 Diámetro

En la gráfica de la Figura 5.3 se muestra la distribución del diámetro de las partículas de PAI obtenidas a las diferentes energías de síntesis. Las gráficas representan funciones de distribución

normal donde los valores de media armónica indican el valor máximo en cada distribución. Estos valores máximos son considerados como el diámetro medio para cada distribución.

La medición de la desviación estándar y distribución normal se realizó con el software Olympus Measure IT. Las micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido se introducen en el software y se mide el diámetro de las partículas. Posteriormente, se calcula la dispersión de los diámetros con la Ecuación 5.1.

$$f(\phi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\phi-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (5.1)$$

donde

$f(\phi)$ = función de distribución normal

ϕ = diámetro de la partícula

μ = media armónica

σ = desviación estándar

Se midieron los diámetros a 772 partículas aproximadamente para potencias de 20, 40, 60 y 100 W. Mientras que en PAI a 80 W solo fueron 257, debido a que como se explicaba en el punto anterior que predomina el crecimiento de película obteniendo 56.8 mg y 14.1 mg de partículas a esta potencia.

A 20 W se obtuvieron partículas con diámetros en un rango de 380 nm a 2.2 μm con una media armónica de 0.79 μm . Para las partículas de PAI a 40 W sus diámetros van de 20 nm a 3.17 μm con media de 0.28 μm . A 60 W se encuentran entre 47 nm a 2.81 μm y una media de 0.48 μm . Mientras que 80 W se encuentran de 150 nm a 2.35 μm y su media armónica fue de 0.53 μm . Finalmente, el intervalo de los diámetros a 100 W es de 50 nm a 2.93 μm , con media armónica en 0.17 μm .

Además, considerando los resultados del diámetro de las partículas, se calculó el valor de la dispersión para cada distribución de las partículas obtenidas a las diferentes potencias de síntesis. El FWHM/2 es la dispersión a la altura media para cada distribución.

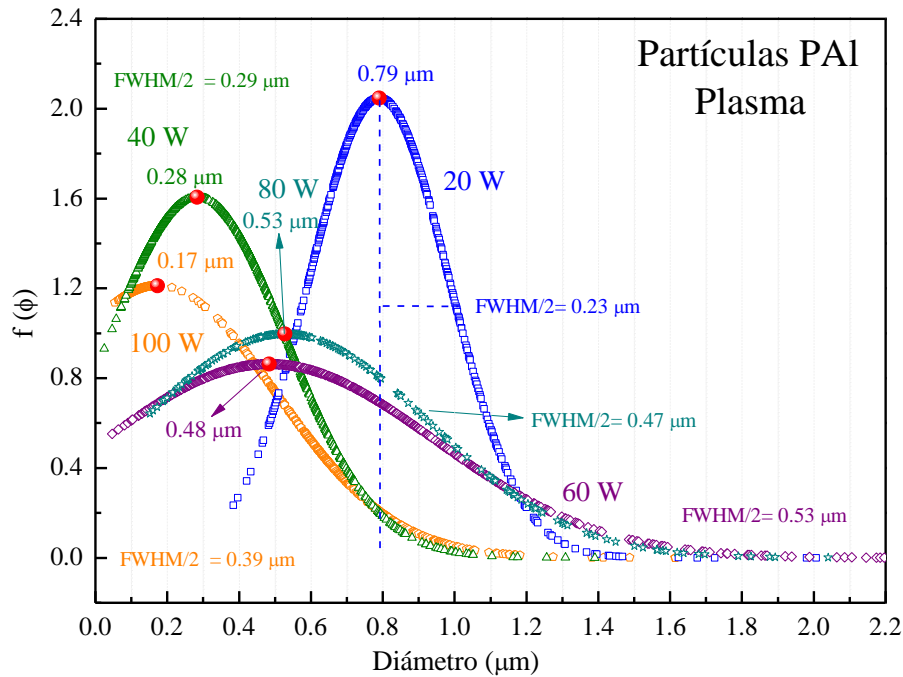


Figura 5.3. Distribución del diámetro de las mesopartículas de PAI sintetizadas a diferentes potencias.

De manera general, se puede observar que el intervalo de los diámetros se encuentra entre 20 nm a 2.93 μm. Además, al incrementar la potencia de síntesis disminuye el diámetro promedio $f(\phi)$, si se contempla los límites entre 20 y 100 W, como se muestra en la Figura 5.4. Sin embargo, dentro de estos límites se observan variaciones respecto a la potencia a la que las partículas se sintetizaron.

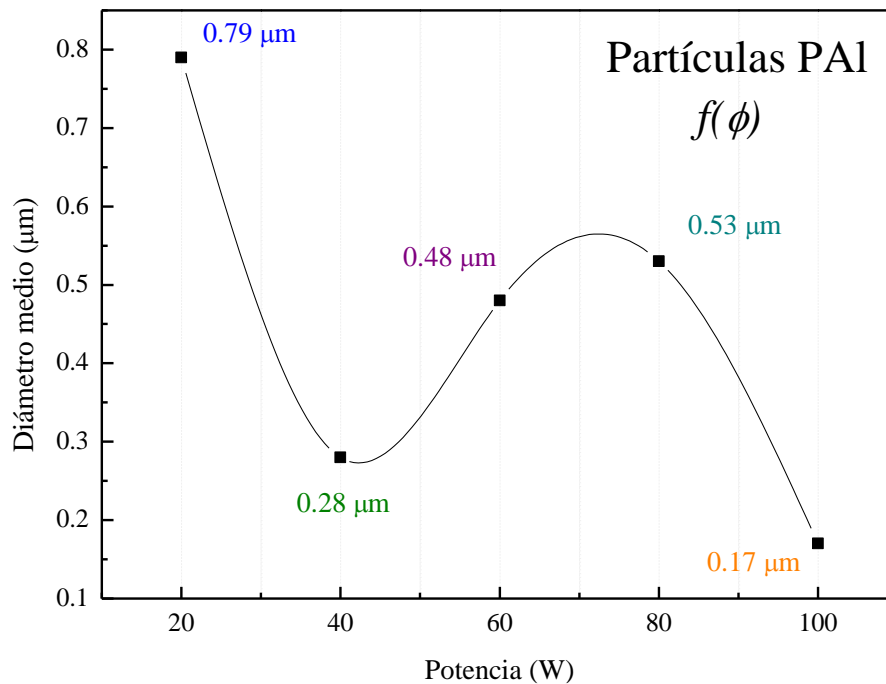


Figura 5.4. Diámetro medio de las partículas de PAI a las diferentes potencias de síntesis.

La Figura 5.5 muestra la gráfica del FWHM/2 en función de la potencia de síntesis. De manera general, se observa que al incrementar la potencia de síntesis de 20 a 60 W la dispersión aumenta

de 0.23 a 0.53 μm , mientras que, de 60 a 100 W, el valor de la dispersión disminuye de 0.53 a 0.39 μm . Siendo a 60 W las partículas de PAI que muestran mayor dispersión de sus diámetros.

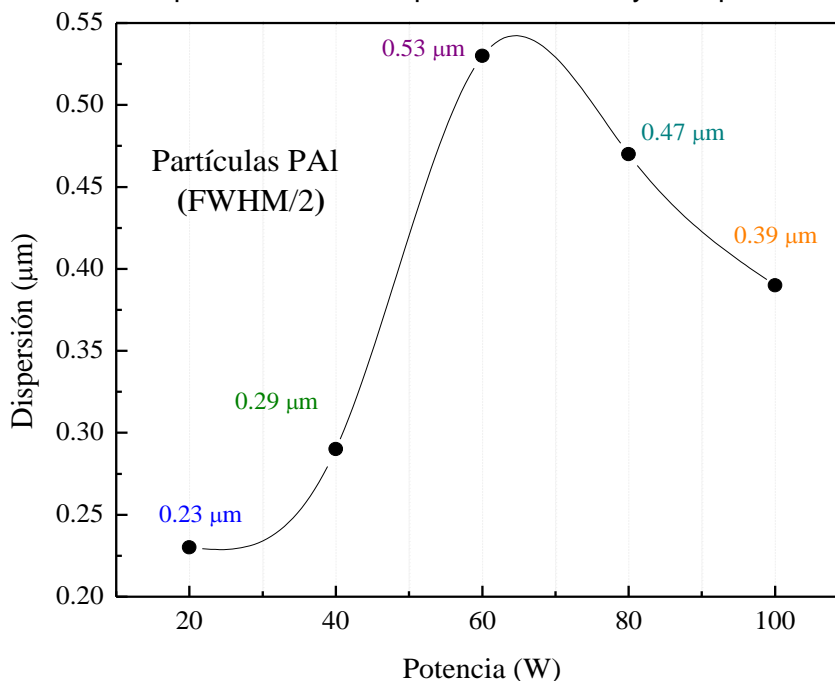


Figura 5.5. Dispersión para cada distribución en las partículas de PAI.

5.2 Estructura química

La Figura 5.6 muestra los espectros de absorción de IR-ATR de las partículas de PAI sintetizadas por plasma a las diferentes potencias de síntesis. La estructura de las partículas de PAI se analizó utilizando el método de reflectancia total atenuada (ATR) en un Espectrofotómetro FT-IR i5 Thermo Scientific con celda de diamante usando 100 barridos en el intervalo de absorción de 550 a 4000 cm^{-1} .

Las bandas de absorción en 3230 cm^{-1} corresponden a las aminas primarias [2.4,2.9,2.24,2.28, 2.31,2.33,2.35,2.39,4.1-4.2,4.5-4.6,5.1], que provienen de la estructura inicial del monómero. Los grupos alifáticos C-H se encuentran en 2922 cm^{-1} sin embargo, la absorción disminuye cuando son partículas. Posiblemente por la ruptura de estos enlaces durante la síntesis, los cuales, se encuentran en 2959 y 2872 cm^{-1} [2.28,2.31,2.35,4.6,5.1]. Además, las absorciones en 993, 915 y 827 cm^{-1} se asignan a C-H de la estructura del monómero, que en las partículas, disminuyen o desaparecen. Sin embargo, se observan dos nuevas bandas de absorción en 2358 y 2184 cm^{-1} que corresponden a las resonancias de dobles y triples enlaces $\approx\text{C}\approx$ y $\text{C}\equiv\text{N}$ [2.4,2.9,2.24,2.28,2.39,4.1,4.6,5.1].

Estos resultados sugieren un posible entrecruzamiento debido al incremento de dobles enlaces y aparición de grupos nitrilo derivados de la deshidrogenación [2.18], fragmentación y reordenamiento [2.8] de la polialilamina durante la síntesis por plasma.

El incremento de la intensidad de absorción en el pico localizado en 1622 cm^{-1} se asigna a los dobles enlaces consecutivos de C=C, C=O y C=N, esto indica, que estos enlaces se formaron e incrementaron en el polímero [2.24,2.28,2.35,4.6,5.1] pues en la alilamina los enlaces C=C se encuentran localizados en 1642 cm^{-1} [2.24]. Las bandas de absorción localizadas en 1456, 1374 y 1418 cm^{-1} son asignados a la posible oxidación de los grupos N-O y C-O en la estructura de las

partículas [2.20,2.35]. Las bandas de absorción localizadas en 1418, 1340, 668 y 605 cm^{-1} corresponden a vibraciones C-H en el monómero.

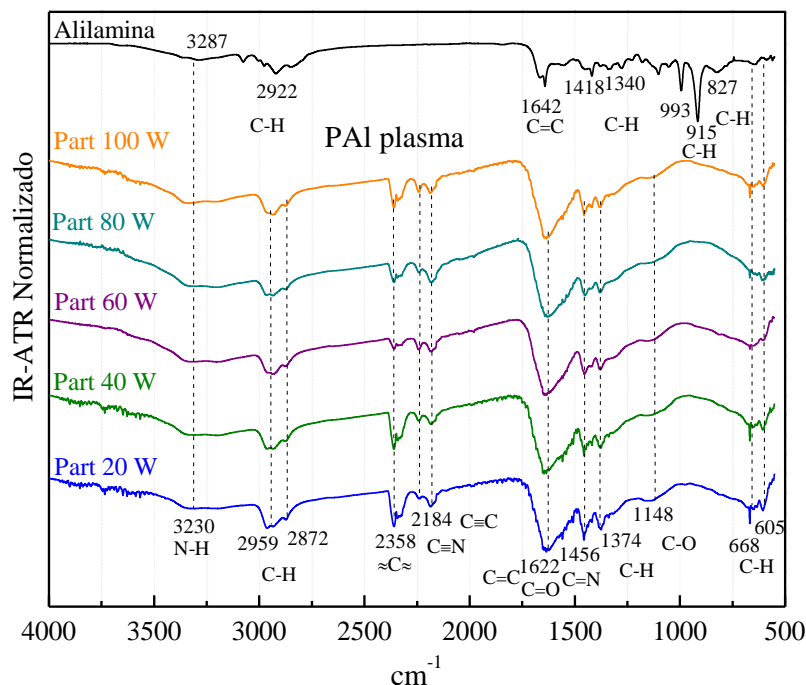


Figura 5.6. Espectros IR-ATR de las mesopartículas de PAI.

En la Figura 5.7 se muestran los espectros de absorción de IR-ATR de las películas. En los IR se observan variaciones respecto a la intensidad de absorción de los dobles enlaces consecutivos y triples enlaces $\approx\text{C}\approx$ y $\text{C}\equiv\text{N}$ en las absorciones de 2358 y 2185 cm^{-1} en la estructura química de las películas de PAI. Es decir, si la potencia de síntesis incrementa, disminuye la intensidad de absorción de los dobles enlaces consecutivos. Además, el pico que se encuentra en 1557 cm^{-1} incrementa la absorción respecto a la formación de dobles enlaces C=C, C=O y C=N comparado con la estructura de las partículas de PAI. Los resultados sugieren que las películas tienen una estructura entrecruzada derivada de la deshidrogenación.

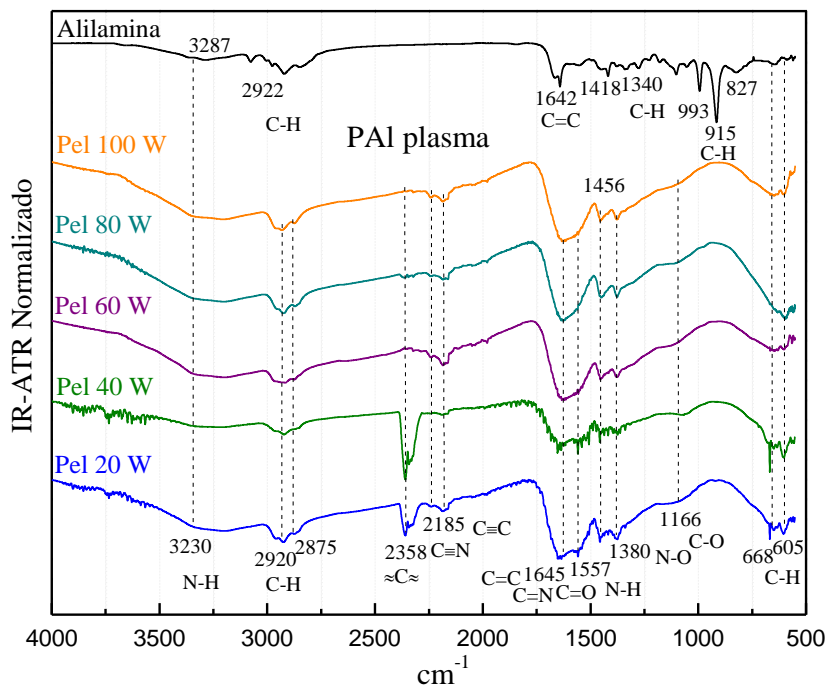


Figura 5.7. Espectros IR-ATR para las películas de PAI.

La Figura 5.8 muestra la comparación entre la estructura química de partículas y películas de PAI obtenidas mediante el arreglo RI del plasma a 20 W. Con los resultados que se muestran, se observa una divergencia en los picos localizados en 1622 y 1555 cm^{-1} sugiriendo que los grupos químicos C=C, C=O y C=N incrementan en las estructuras de las partículas que en las películas. Sin embargo, se concluye que las partículas obtenidas presentan estructuras similares a las películas de PAI que han sido reportadas en la literatura [2.20].

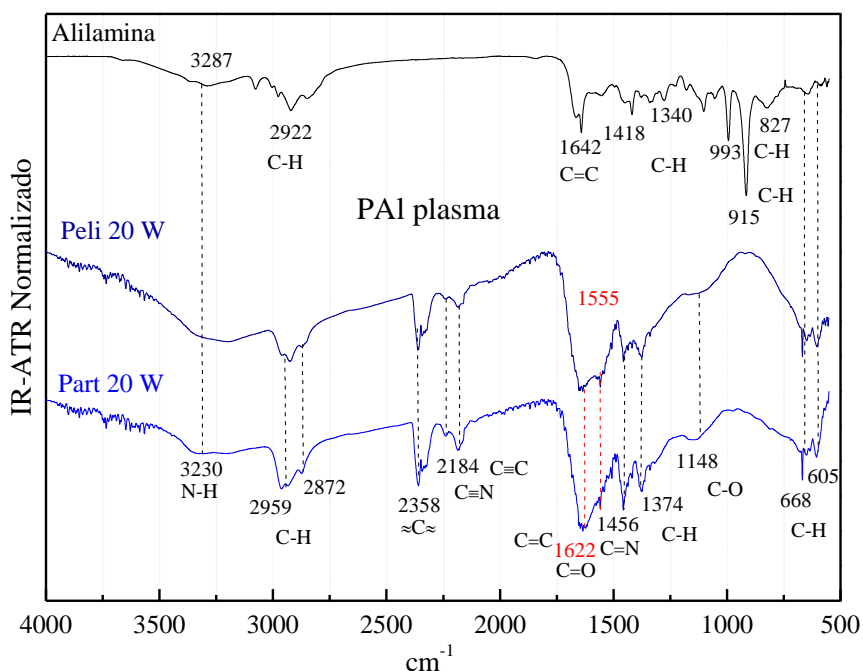


Figura 5.8. Espectros IR-ATR de partículas y películas de PAI sintetizadas por plasma a 20 W.

5.3 Contenido elemental superficial

Se realizó el análisis superficial de las partículas de PAI mediante la técnica de XPS a diferentes tiempos de erosión que van de 0 a 90 s. El análisis de la estructura superficial de las partículas fue realizado con un espectrofotómetro XPS Thermo K-Alpha equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al (1486.6 eV). Las cargas electrostáticas se compensaron en cada muestreo, con un haz de iones Ar. La presión inicial fue de 10^{-9} mbar y diámetro de análisis de 0.4 mm.

En general, el contenido elemental considera el total de C, N y O presentes en la muestra. El C y N son los elementos con mayor porcentaje, mientras que el de menor porcentaje es de oxígeno. Los espectros muestran que las partículas están compuestas de estos elementos, los cuales varían conforme incrementa la potencia de síntesis. Es importante mencionar que el oxígeno proviene de la oxidación del polímero. A 0 s se muestran los espectros amplios XPS. Para ello, se grafica la intensidad en cuentas sobre segundo (c/s) en función de la energía de orbital en (eV), como se observa en la Figura 5.9 (a). Al comparar la composición de 0 y 90 s (unos nanómetros hacia el interior de la estructura de las partículas) se observó que son similares, ver Figura 5.9 (b). Sin embargo, varía el porcentaje respecto al tiempo de erosión.

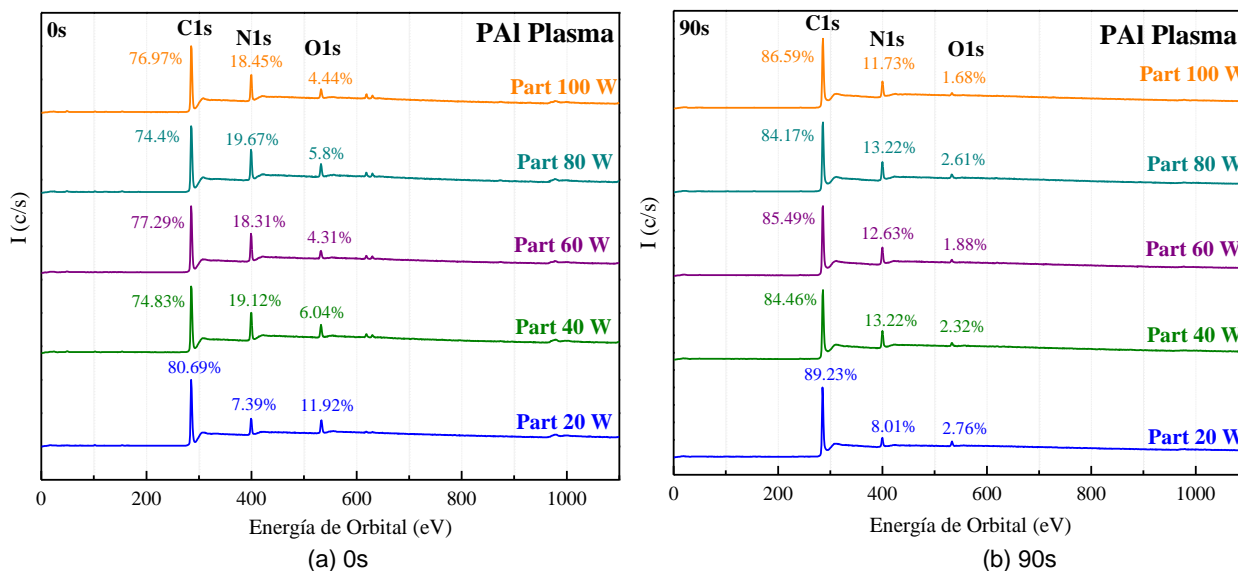


Figura 5.9. Contenido elemental superficial de las partículas de PAI sintetizadas por plasma.

En la Figura 5.10 se muestra la gráfica del porcentaje atómico en función de la potencia de síntesis (W). Para analizar el comportamiento cuantitativo de cada elemento contenido en la estructura química de las partículas a las diferentes potencias de síntesis se comparan sólo los porcentajes atómicos a 0 y 90 s.

Los datos se tomaron de los espectros amplios mostrados en la Figura 5.9. De manera general, los porcentajes de C incrementan a 90 s y se encuentran entre 84% y 89%. Caso contrario para el N entre 8.4% y 13.3%, el O en 1.82% y 2.57%, los cuales disminuyen. La superficie de las partículas indica estar más oxidada que unos nanómetros al interior en casi todas las potencias de síntesis.

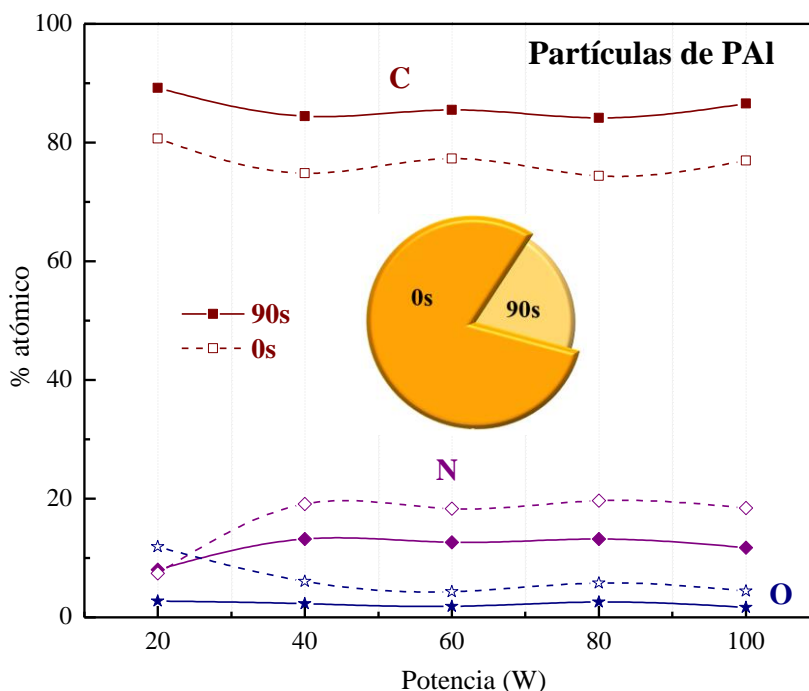


Figura 5.10. Comparación del porcentaje atómico vs potencia en las partículas de PAI a 0 y 90s.

Derivado a esta comparación superficial y unos nanómetros al interior de la estructura de las partículas de PAI. Los análisis de los estados químicos se realizaron a tiempo de erosión de 90s.

5.4 Estados químicos

Para entender cómo se asignan los posibles estados químicos en las partículas de PAI se parte del principio de operación del XPS. El cual, consiste en irradiar con fotones de Rayos X a la muestra de análisis. Estos fotones poseen una energía mayor a la energía del electrón que se encuentra en el orbital 1s en los átomos en la muestra analizada. El electrón es eyectado y analizado por el equipo realizando el balance de energía, como se muestra en la Figura 5.11. Con la técnica XPS se puede determinar estados de oxidación, contenido elemental, átomos vecinos, etc.

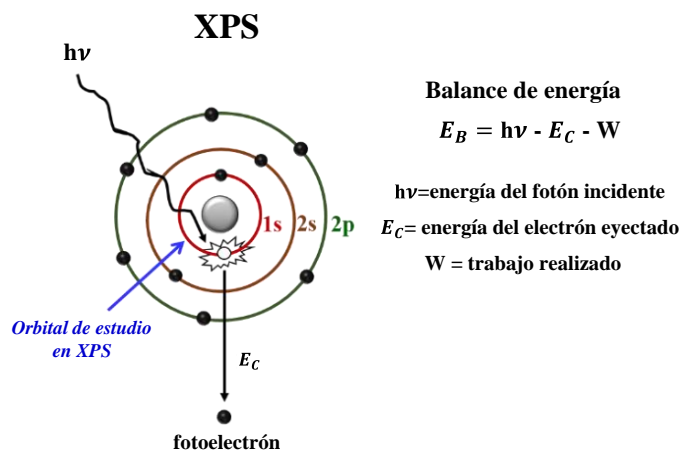


Figura 5.11. Esquema del proceso de emisión de un fotoelectrón.

Con lo anterior, los átomos de H, C, N, y O están estructurados por el núcleo rodeado por orbitales energéticos denominados $1s$, $2s$ y $2p$. Cada átomo presenta una configuración electrónica que indica cómo están distribuidos los electrones en cada orbital. El orbital cercano al núcleo es el $1s$ donde la energía electrónica es mayor y disminuye conforme se alejan del núcleo. Recordando que los electrones de valencia son los que se encuentran en el último nivel energético sobre todo en los orbitales $2s$ y $2p$. Estos tienen importancia debido a que tienen la capacidad de formar enlaces químicos entre átomos.

El orbital $2p$ se subdivide en tres orbitales $2px$, $2py$ y $2pz$ [5.2-5.5] en el cual se pueden distribuir los electrones del átomo.

El H posee un electrón en el orbital $1s$, puede compartir 1 electrón formando un enlace con átomos de C, N y O para completar su nivel energético. El C que tiene una energía de 285 eV en el orbital $1s$ con 4 electrones en su capa de valencia, dos electrones apareados en el orbital $2s$ y dos electrones no apareados en el orbital $2p$. Donde un electrón del orbital $2s$ puede promoverse al orbital $2p$. Por lo cual, el carbono puede compartir 4 electrones presentando 4 posibilidades de enlazarse. Por su parte, el N en 400 eV respecto a su configuración electrónica, posee 3 electrones no apareados en el orbital $2p$. Por lo cual, tendría tres posibilidades de enlazarse. El O en 530 eV tiene 4 electrones en el orbital $2p$ dos de ellos están apareados y dos no. Teniendo la posibilidad de compartir 2 electrones. Los átomos de C y N pueden enlazarse mediante enlaces sencillos, dobles o triples. Por su parte el O puede ser vía enlace sencillo o doble. La Figura 5.12 muestra el esquema de la distribución energética, configuración electrónica y energía de orbital para átomos de H, C, N y O.

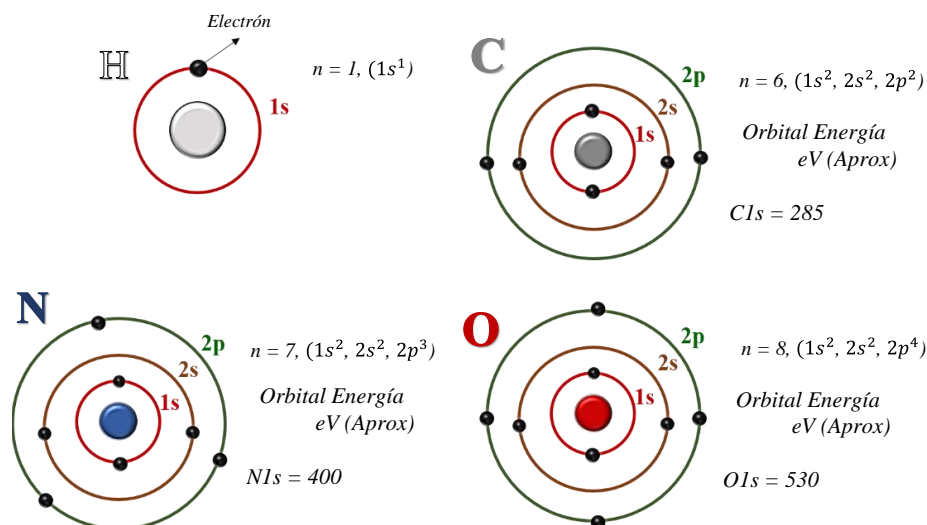


Figura 5.12. Esquema de la distribución energética de los átomos H, C, N y O.

La estructura química de alilamina se compone de 7 hidrógenos, al entrar en fase gaseosa al reactor es colisionada por partículas aceleradas en el plasma, deshidrogenándose parcialmente y neutralizándose al enlazarse con más unidades monoméricas sometidas al mismo proceso durante la síntesis. Considerando lo anterior, en la Figura 5.13 se muestra una simulación química del posible entrecruzamiento aleatorio partiendo de una alilamina central. Los círculos punteados de colores indican la adición de alilaminas para formar la polialilamina. Por lo anterior, la concentración de la energía, así como los parámetros establecidos favorecerían la formación de partículas de PAI sintetizada por plasma. A continuación, se analizan los posibles estados químicos para los orbitales de Carbono, Nitrógeno y Oxígeno.

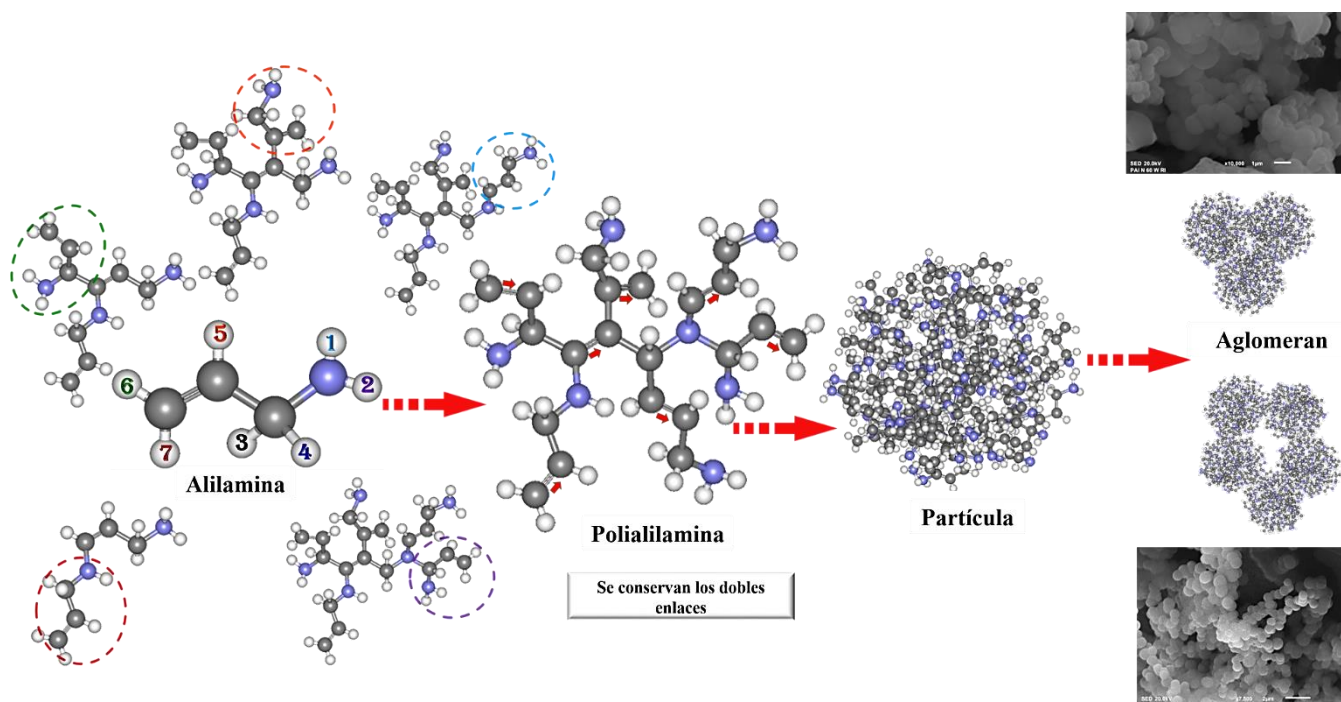


Figura 5.13. Entrecruzamiento aleatorio para la posible formación de las mesopartículas de PAI.

5.4.1 Carbono

En la Figura 5.14 se presenta el espectro cercano y deconvolucionado del orbital C1s para PAI a 20 W con 90 s de erosión. Se grafica la intensidad en c/s restado vs energía de orbital en eV. Para la asignación de los estados químicos para el orbital C1s se considera que el C se une a otros átomos con 4 enlaces. En cada una de las curvas se muestran los estados asignados, así como sus respectivos porcentajes de área indicados en color oscuro bajo cada curva deconvolucionada. PAI a 20 W, se toma como ejemplo para describir el proceso de asignación que se realizó a las diferentes potencias de síntesis.

El ajuste del espectro energético total se realizó mediante cinco curvas gaussianas interiores, cada curva tiene un máximo de energía. El FWHM utilizado para el orbital C1s fue de $1.0 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ [1.19]. Debido a que cuando se utiliza un valor mayor para el FWHM, el espectro cercano se deconvoluciona con menos curvas, las asignaciones son más sencillas debido a que son solo aproximaciones para las estructuras químicas. Sin embargo, no se podría analizar minuciosamente la estructura.

Los valores representados debajo de cada estado químico asignado indica la sumatoria total de la energía para cada enlace que presenta C con otros átomos, como N, H y O.

La asignación de los estados químicos para el orbital C1s, se nombra carbono alfa (α) al que se encuentra enlazado al nitrógeno, beta (β) al segundo y gamma (γ) el tercero. Estos dos últimos son los que están enlazados mediante el doble enlace, como se observa dentro de la gráfica.

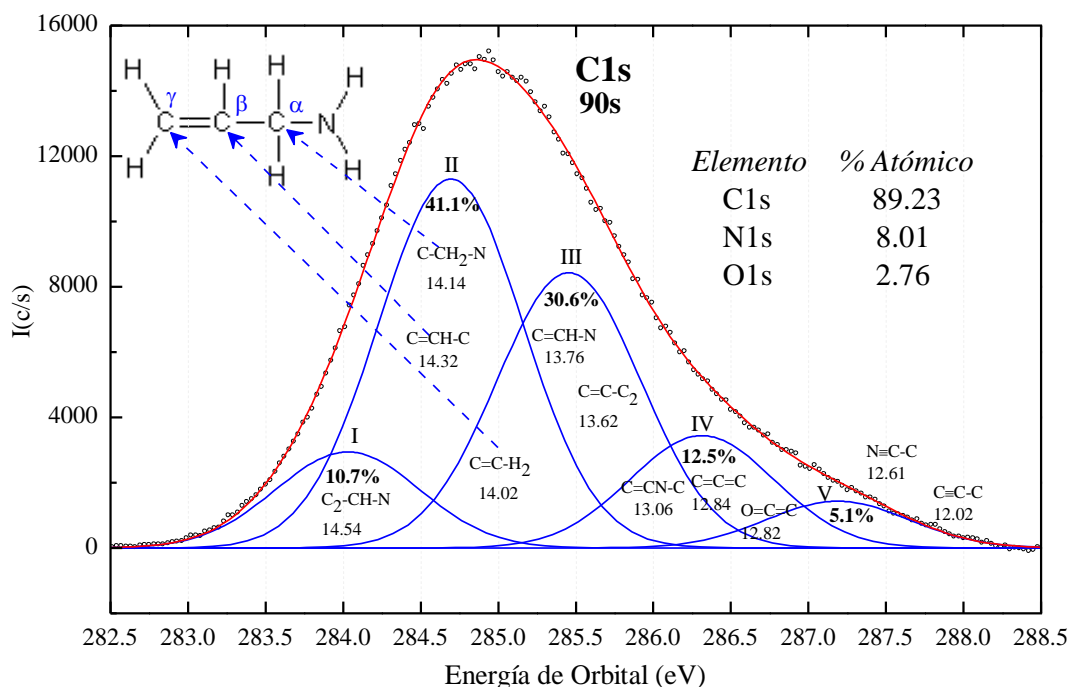


Figura 5.14. Distribución deconvolucionada del orbital C1s para las mesopartículas de PAI obtenidas a 20 W.

La Figura 5.15 muestra la gráfica del porcentaje de participación en función de la energía de orbital en eV, cada punto representa el máximo de cada curva deconvolucionada (ver Figura 5.14). Considerando lo anterior, se grafican los puntos máximos de todas las potencias para su comparación y análisis de los posibles estados químicos presentes en las partículas de PAI.

La asignación de los estados químicos para el orbital C1s parte de la estructura inicial de la alilamina CH2=CH-CH2-NH2. Los estados desplazados hacia la izquierda de la gráfica corresponden a los estados hidrogenados. Caso contrario, los que se desplazan hacia la derecha son los oxidados.

El primer estado químico en el intervalo 284-284.5 eV se le asigna al compuesto C₂-CH-N con energía de formación de 14.54 eV (Curva I). Dicha asignación corresponde a la estructura inicial del monómero en el polímero, y debido a que es una adición de monómeros, al momento de formar el polímero también se favorece la deshidrogenación del primer y segundo carbono para entrecruzarse.

La curva 2 se encuentra entre 284.6-285.2 eV. A esta se le asignan tres estados químicos que corresponden a la estructura química del C-CH₂-N (14.14 eV), C=CH-C (14.32 eV) y C=C-H₂ (14.02 eV). Esto indica que se conserva la estructura de los carbonos en la posición α enlazado al átomo de nitrógeno, β y γ en la estructura de la alilamina. El tercer estado se encuentra en 285.4-285.9 eV, y se le asignan los enlaces C=CH-N (13.76 eV) y C=C-C₂ (13.62 eV) sugiriendo que los β y γ probablemente deshidrogenen en la alilamina, favoreciendo el entrecruzamiento con átomos de carbono.

Los estados O=C=C, C=C=C y C=CN-C con energías de formación de 12.82, 12.84 y 13.06 eV corresponden a los dobles enlaces consecutivos que se encuentran en 286.3-286.8 eV. Estos estados se derivan de la deshidrogenación de la alilamina y el posible entrecruzamiento con átomos de carbono y nitrógeno de otras alilaminas.

La asignación en 287.1-287.7 eV corresponde a los estados con triple enlace, C≡C-C (12.07 eV) y N≡C-C (12.61 eV). Con los grupos asignados a las partículas de PAI a 20 W, se observó que

se encuentran desplazados hacia los estados más hidrogenados y conforme incrementa la potencia se desplazan hacia estados más oxidados.

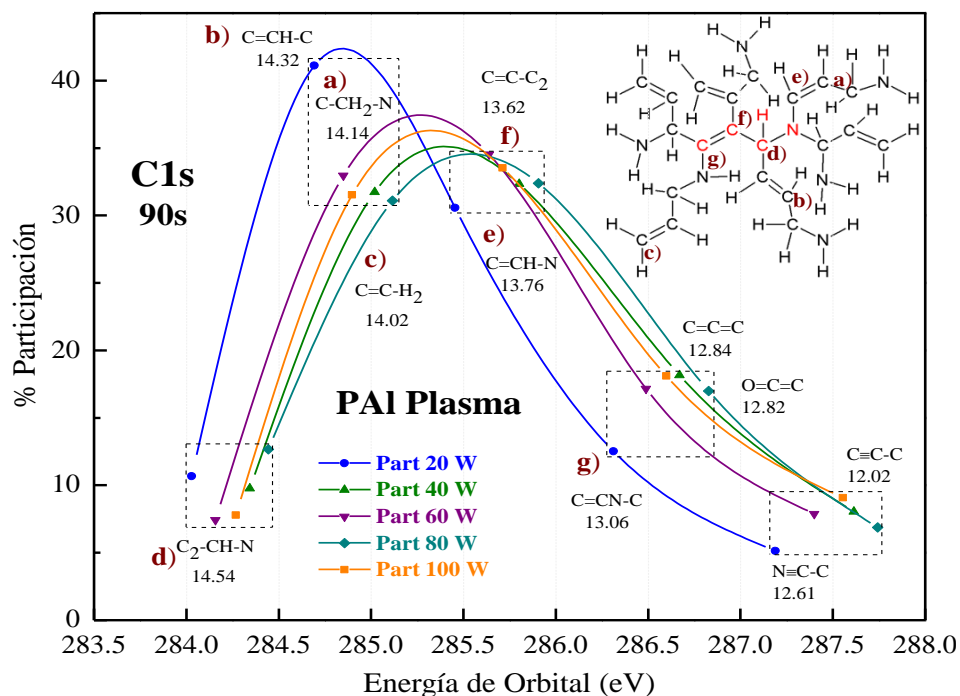


Figura 5.15. Estados químicos asignados al orbital C1s para las mesopartículas de PAI.

En la gráfica de la Figura 5.16 se muestra cómo influye la energía de síntesis en la evolución de los estados químicos. Se toman los estados que sugieren el entrecruzamiento al deshidrogenarse formando partículas de PAI, los cuales, se asignan a cada una de las curvas previamente obtenidas en la estructura. El estado C₂-CH-N con 14.54 eV representado por la curva 1 (azul) oscila en 10% al incrementar la potencia de síntesis. Sin embargo, el C=CH-C con 14.32 eV que son los carbonos β conservados de la alilamina en la estructura de las partículas de PAI ejemplificados por la curva 2 (naranja), decrecen un 10% de 20 a 100 W. Por su parte, los estados asignados a las curvas 3 (vino) y 4 (rosa) que representan los enlaces dobles C=C-C₂ (13.62 eV) y C=CN-C (13.06 eV) incrementan parcialmente 5%. Los estados químicos asignados a C≡C-C con 12.02 eV aumentan 4%. Los dobles y triples enlaces en la estructura química de las partículas de PAI también se observaron en el análisis estructural que se realizó por espectroscopia infrarroja.

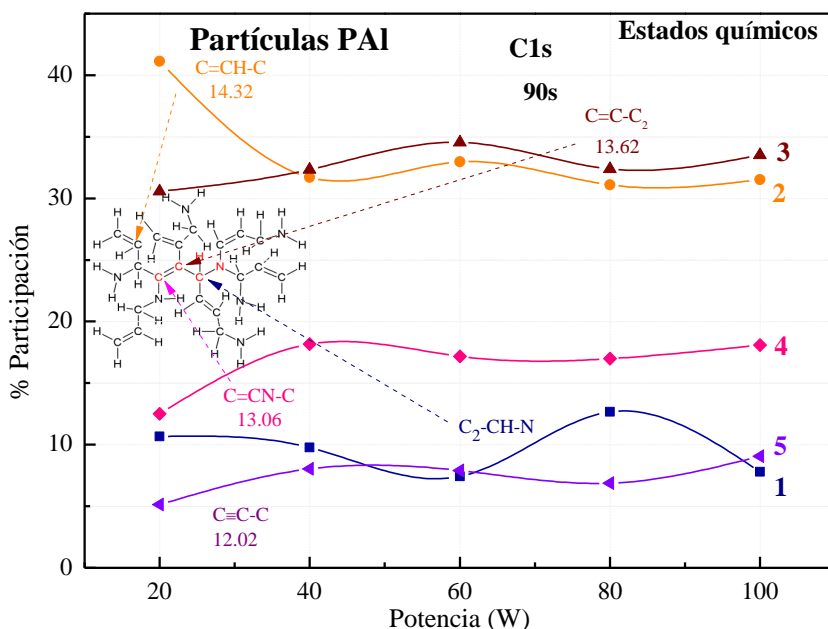


Figura 5.16. Evolución de los estados químicos del orbital C1s en función de la potencia en las partículas de PAI.

5.4.2 Nitrógeno

Los estados químicos del orbital N1s se asignaron tomando la distribución energética del orbital a 90 s de erosión para las partículas de PAI a 20 W, ver la Figura 5.17. El ajuste se hizo mediante tres curvas gaussianas, cada curva tiene un máximo de energía. El FWHM que se usa para el orbital N1s fue de 1.2 ± 0.1 eV en cada potencia de síntesis.

Este análisis es similar al reportado con FWHM de 1.3 ± 0.1 eV en el orbital N1s, para películas de PAI mediante tres curvas gaussianas sin dopaje y cuatro curvas para las dopadas con yodo [2.20]. Los estados químicos asignados muestran en la parte inferior los valores que indican la sumatoria de la energía para cada enlace de N con otros átomos, como C, H y O.

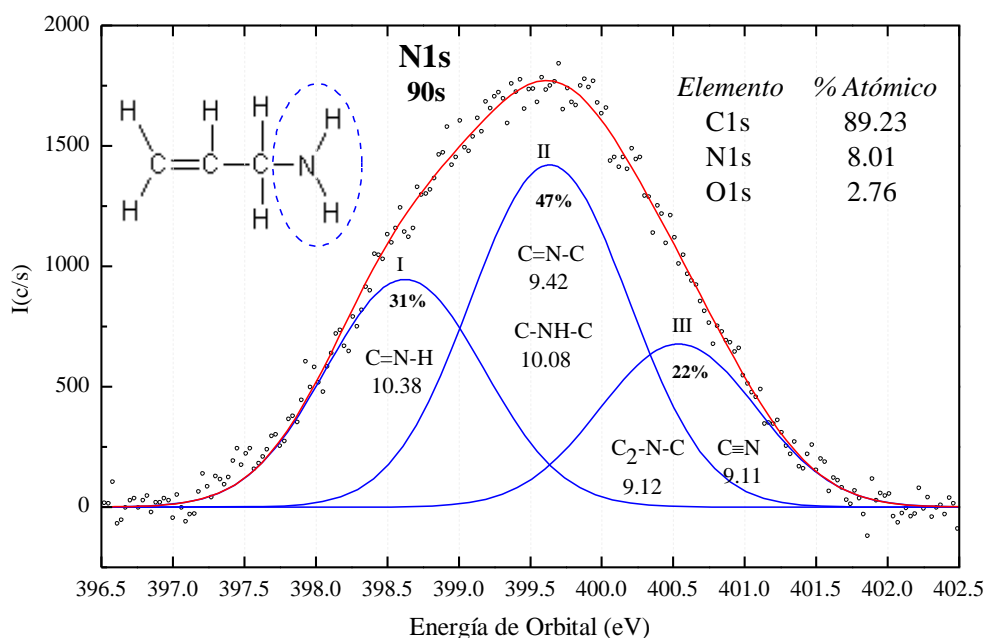


Figura 5.17. Distribución energética deconvolucionada del orbital N1s de las partículas de PAI por plasma a 20W.

La Figura 5.18 muestra los estados químicos asignados al orbital N1s para las partículas de PAI a las diferentes potencias de síntesis. Se grafica el porcentaje de participación contra energía de orbital en eV, cada punto representa el máximo para cada curva deconvolucionada como se indicó en la Figura 5.17.

El primer estado químico se encuentra en 398.6 a 398.9 eV y se asigna al C=N-H con energía de formación de 10.38 eV. Esta fracción polimérica proviene de la deshidrogenación de la amina primaria en la estructura de la alilamina. El segundo estado fue asignado a C-NH-C con 10.08 eV que se encuentra en el intervalo de 399.6-398.8 eV. En 400.1 eV se le atribuye al C=N-C (9.42 eV) que se origina debido a la deshidrogenación del átomo de nitrógeno.

En el intervalo entre 400.5 a 401.1 eV se encuentra el tercer estado químico asignado a C₂-N-C (9.12 eV) y C≡N (9.11 eV), que como se había mencionado en párrafos anteriores, por efecto de la deshidrogenación era posible que se generara un entrecruzamiento y/o formación de grupos nitrilo entre las estructuras químicas que forman las partículas de PAI. Además, estos estados químicos indican que las aminas primarias en la alilamina pasan a aminas secundarias, terciarias y grupos nitrilo en la polialilamina sintetizada por plasma, como se ha mencionado en el mecanismo de polimerización propuesto en este trabajo, para la obtención de partículas de PAI.

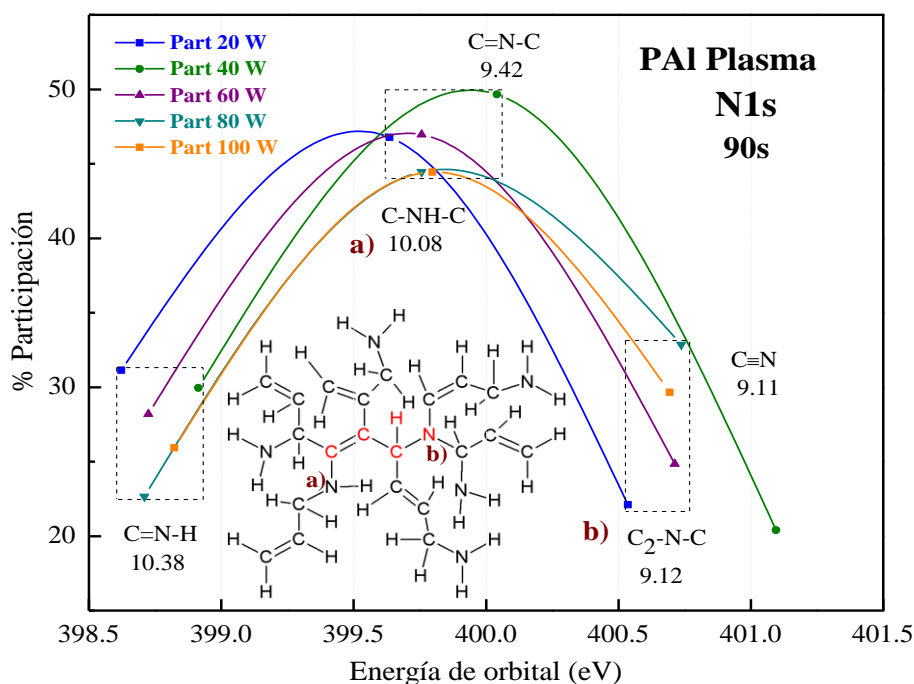


Figura 5.18. Estados químicos asignados al orbital N1s de las partículas de PAI sintetizadas por plasma.

La Figura 5.19 muestra la evolución de los estados químicos asignados al orbital N1s en función de la potencia de síntesis. La curva 1 (naranja) corresponde al estado C=N-H (10.38 eV) que disminuye parcialmente en 6% al incrementar la potencia de síntesis, ya que a 20 W tenía un porcentaje del 30%.

La participación de las aminas secundarias C-NH-C (10.08 eV) que se asignaron a la curva 2 (rosa) se encuentra aproximadamente en 45%. Las aminas terciarias representadas por la curva 3 (vino) muestran que al incrementar la potencia aumenta su porcentaje aproximadamente casi del 11%. Los resultados indican que probablemente a partir de 60 a 100 W la energía que se aplica tiende a formar estructuras más entrecruzadas como C₂-N-C (9.12 eV) y C≡N (9.11 eV), a diferencia de potencias de 20 y 40 W.

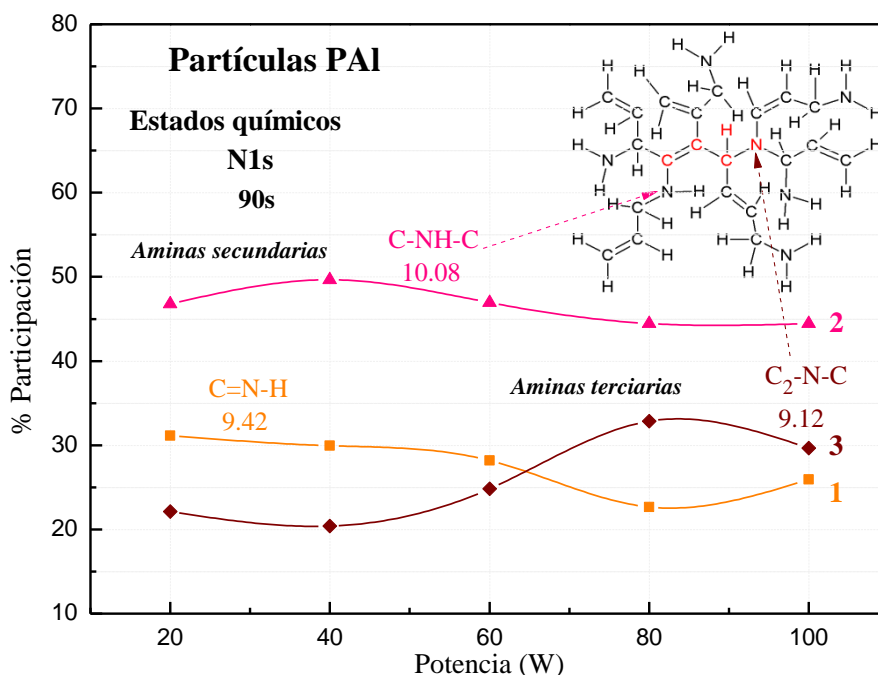


Figura 5.19. Evolución de los estados químicos del orbital N1s en función de la potencia en las partículas de PAI.

5.4.3 Oxígeno

La Figura 5.20 muestra los estados químicos asignados al orbital O1s de PAI tomando en cuenta su capacidad de enlace atómico de 2 posibles enlaces. La distribución energética del orbital O1s a 90 s de erosión para las partículas de PAI a 20 W se realizó mediante tres curvas gaussianas. El FWHM que se usó para el orbital O1s fue de 1.4 ± 0.1 eV [5.6] en cada una de las diferentes potencias de síntesis.

La estructura de alilamina insertada en la gráfica muestra átomos de nitrógeno y carbono enlazados con oxígeno simula la oxidación en el polímero.

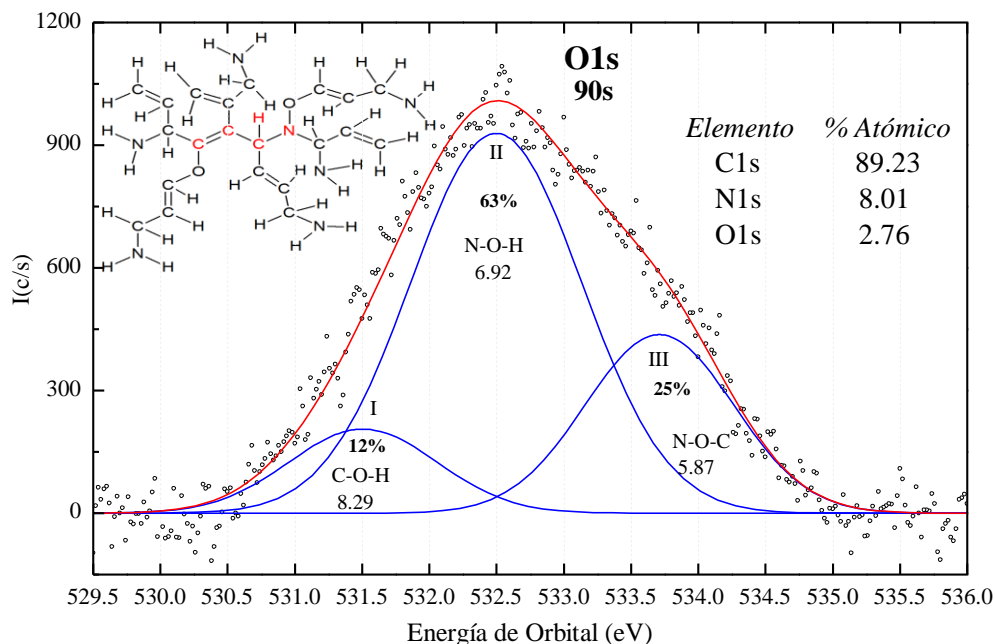


Figura 5.20. Distribución energética deconvolucionada del orbital O1s de las partículas de PAI por plasma a 20W.

La Figura 5.21 muestra los estados químicos asignados al orbital O1s en las partículas de PAI. Se grafica el porcentaje de participación contra energía de orbital en eV. Cada punto representa una curva deconvolucionada como se indicó en el orbital O1s de la Figura 5.20.

El primer posible estado entre 531.2-531.7 eV se asigna a C-O-H con 8.29 eV que corresponde a la oxidación del carbono que al deshidrogenarse se enlaza con el oxígeno. El segundo posible estado en 532.4-532.9 eV se asigna a N-O-H (6.92 eV) donde el nitrógeno se deshidrogena y posteriormente se oxida. El último estado corresponde al enlace N-O-C (5.87 eV) que se ubica en 533.5-533.9 eV. Dado que se tiene como átomo central el oxígeno, este comparte sus electrones con un átomo de carbono y otro nitrógeno permitiendo el entrecruzamiento y la oxidación en la estructura de las partículas de PAI.

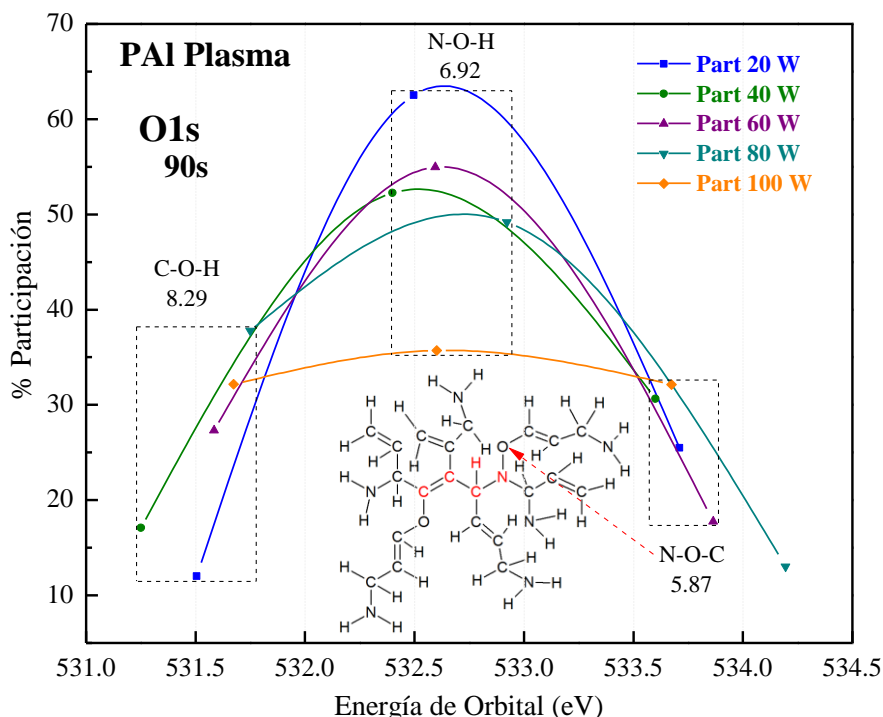


Figura 5.21. Estados químicos asignados al orbital O1s de las partículas de PAI sintetizadas a diferentes potencias por plasma.

La evolución de los estados químicos para el orbital O1s en función de la potencia de síntesis se muestra en la Figura 5.22. En la curva 1 (morada) se encuentra el estado C-O-H (8.29 eV) con porcentaje de participación de 12% a 38%, sugiriendo que el átomo de O oxida átomos de C y su porcentaje aumenta al incrementar la potencia de síntesis. Caso inverso se observó en el estado N-O-H (6.92 eV), el porcentaje decrece de 62% a 35% ante un aumento de la energía de síntesis. Este tipo de comportamiento se observó en la curva 2 (rosa). Este resultado indica que la oxidación se reduce con la energía aplicada en la síntesis, como se mostró en los porcentajes atómicos de la Figura 5.16. Por su parte, el estado químico de N-O-C (5.87 eV) que se observa en la curva 3 (vino), indica que el oxígeno tiende a enlazarse con mayor facilidad a potencias de 20, 40 y 100 W con átomos de N y C; mientras que a 60 y 80 W, el porcentaje de participación es menor ya que este disminuye de 30% a 12%.

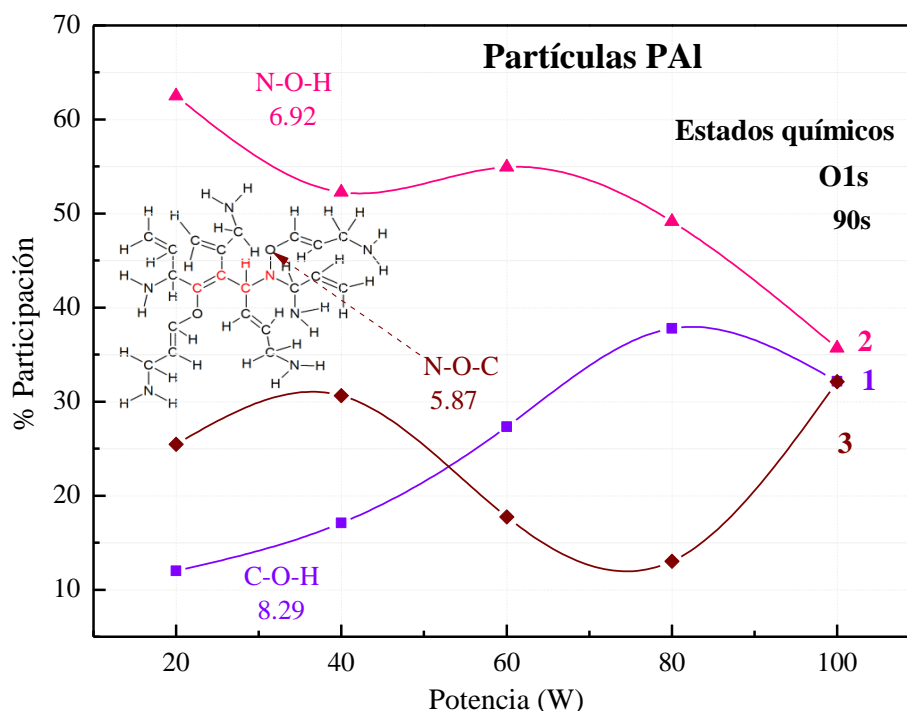


Figura 5.22. Evolución de los estados químicos del orbital N1s en función de la potencia en las partículas de PAI.

5.5 Conductividad eléctrica

Como ya se ha mencionado en párrafos anteriores durante la síntesis a las diferentes potencias se obtuvieron partículas. En la Figura 5.23 se muestra la gráfica de la conductividad eléctrica de las partículas en función de la temperatura. Las mediciones de resistencia eléctrica se realizaron con el arreglo experimental que se muestra en el Anexo 1, Figura 6.3. Se usó la Ecuación 5.2 para calcular la conductividad eléctrica.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} \quad (5.2)$$

Donde:

ρ = es la resistividad eléctrica

R = Resistencia en Ohms (Ω)

A = Área transversal de la muestra en (m^2)

l = Espesor de la muestra (m).

σ = Conductividad eléctrica (Ohm/m o S/m).

De manera general, se observa que la conductividad eléctrica incrementa cuando la potencia de síntesis aumenta. En el intervalo de temperaturas estudiado de 25°C a 100°C, la conductividad aumenta hasta tres órdenes de magnitud de 10^{-8} a 10^{-5} S/m. Un segundo comportamiento se observó entre 25°C a 80°C en donde la conductividad tiene un comportamiento casi lineal. Es decir, ante un aumento de temperatura aumenta la conductividad eléctrica.

Por otro lado, al incrementar la temperatura de 80°C a 100°C la conductividad eléctrica muestra un comportamiento parcialmente constante. Debido a que si se analiza minuciosamente no es horizontal sino tiene una ligera pendiente.

Cabe resaltar que las partículas obtenidas a 100 W presentaron mayor transferencia de cargas eléctricas y también tienen el menor diámetro medio de 170 nm como se muestra dentro de la gráfica. Esto podría favorecer si las partículas de PAI se dirigieran como posibles biomateriales o en dispositivos fotovoltaicos.

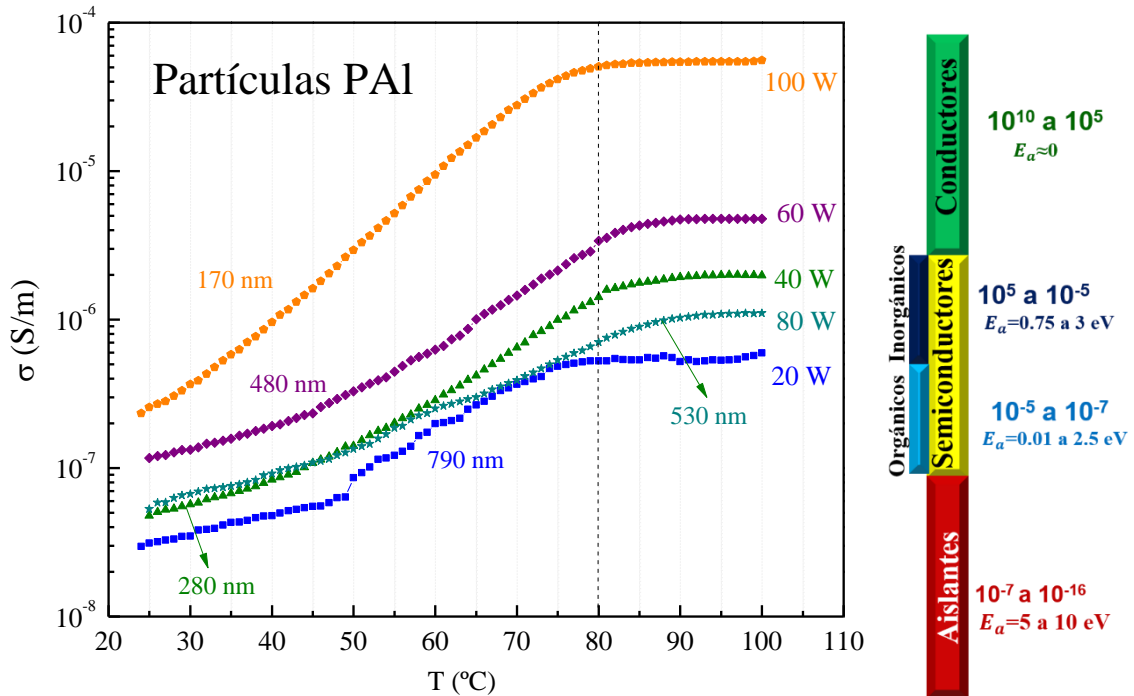


Figura 5.23. Conductividad eléctrica calculada para las mesopartículas de PAI.

La energía de activación (E_a) es la energía necesaria para que la transferencia de cargas se lleve a cabo y se calcula mediante la ecuación de Arrhenius ver Ecuación 5.3.

$$\sigma = Ae^{-E_a/kT} \tag{5.3}$$

Donde:

σ = Conductividad eléctrica

A = Constante de proporcionalidad

E_a = Energía de activación

k = Constante de Boltzmann, $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$

T = Temperatura, K

Al aplicar logaritmos y graficar el recíproco de la temperatura absoluta en el eje x vs el logaritmo natural (Ln) de la conductividad eléctrica en el eje y, $m = E_a/k$ y se relaciona con la ecuación de la recta ($y = mx + b$):

$$\ln \sigma = -(E_a/k)(1/T) + \ln A \tag{5.4}$$

Resulta la ecuación de Arrhenius linealizada para obtener el valor de E_a , ver Ecuación 5.7. Como se explica en la parte de Anexo 2.

Por lo tanto, la Figura 5.24 muestra la gráfica de las energías de activación obtenidas para las partículas de PAI mediante el valor de la pendiente dividida en segmentos lineales que sugerirían mecanismos de conducción. Es decir, cuando se calientan las partículas se suministra la energía necesaria para que se lleve a cabo el salto de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. En los datos de las partículas de PAI a 20, 40 y 60 W se obtuvieron tres segmentos lineales mientras que en 80 y 100 W, solo dos. Cuando la pendiente se encuentra completamente horizontal $E_a=0$. Se calcula la energía de activación y los valores son colocados en cada una de las respectivas pendientes a las diferentes potencias de síntesis.

En PAI 20 W en el intervalo de temperatura de 75° a 100°C su energía de activación es 0.07 eV, en 50° a 74°C es 0.68 eV y de 25° a 49°C es de 0.24 eV. Por su parte, PAI 40 W de 80° a 100°C tiene 0.16 eV, de 44° a 79°C de 0.72 eV y de 24° a 43°C es de 0.3 eV. Partículas de PAI a 60 W en el intervalo de 80° a 100°C muestran energía de 0.16 eV, entre 46° a 79°C presenta 0.73 eV y 0.28 eV entre 25° a 45°C.

Para PAI 80 W entre 80° a 100°C tiene una energía de 0.24 eV y de 25° a 79°C es de 0.3 eV. Con similares segmentos lineales, PAI 100 W de 77° a 100°C muestra una energía de activación de 0.11 eV y de 25° a 76°C de 0.96 eV.

De acuerdo a lo anterior y a la clasificación de las propiedades eléctricas en los materiales, las partículas de PAI muestran un comportamiento de materiales semiconductores orgánicos [2.31,4.6].

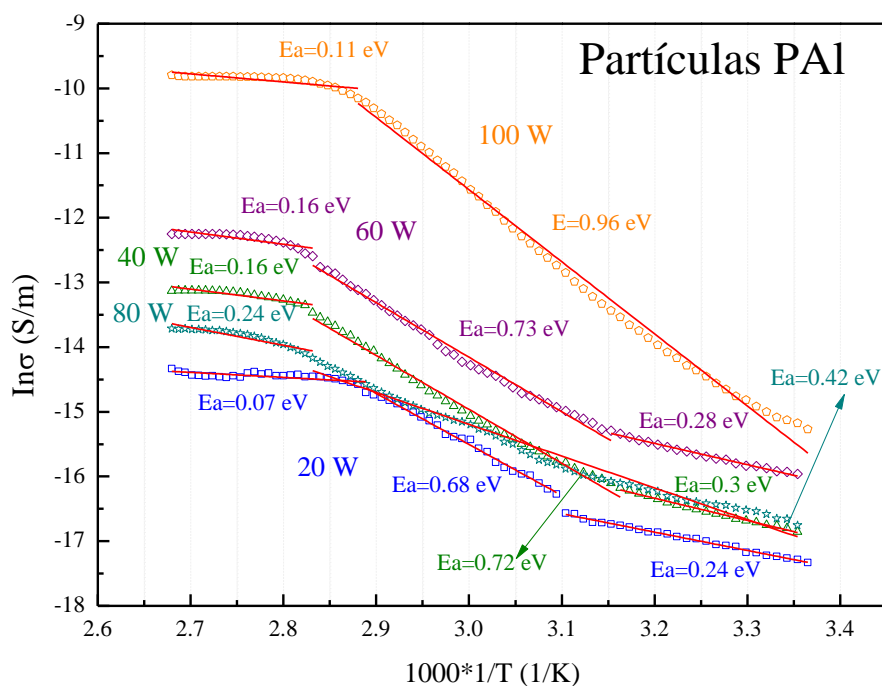


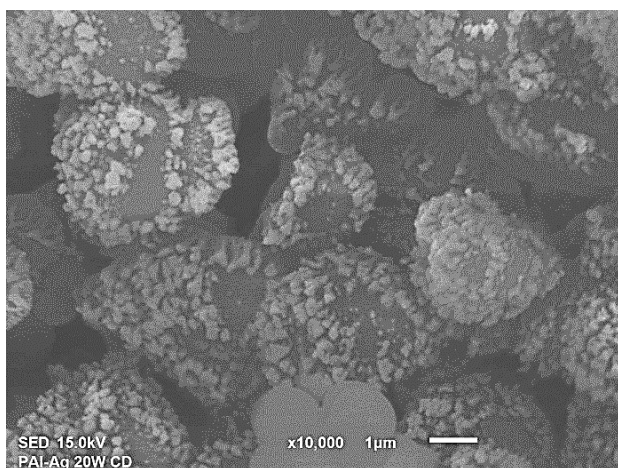
Figura 5.24. Energías de activación para las mesopartículas de PAI.

5.6 Partículas de PAI dopadas con Plata

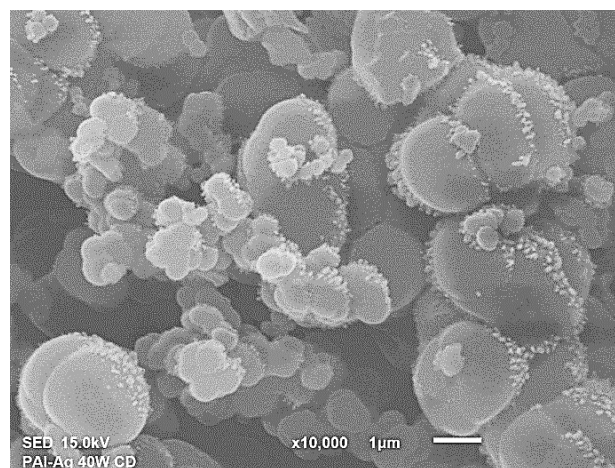
El voltaje que se aplicó para desprender Plata (Ag) fue 900 V a corriente directa (CD). Otra de las variables que se modificaron fue la potencia, ya que se requiere de energía suficiente para desprender la plata. Para el análisis morfológico y estructural se usaron técnicas de Espectroscopia infrarroja (IR), Espectroscopia de Rayos-X (XPS) y Conductividad eléctrica. Los análisis y resultados que se presentan corresponden solo a partículas de PAI con plata (PAI/Ag).

5.6.1 Morfología

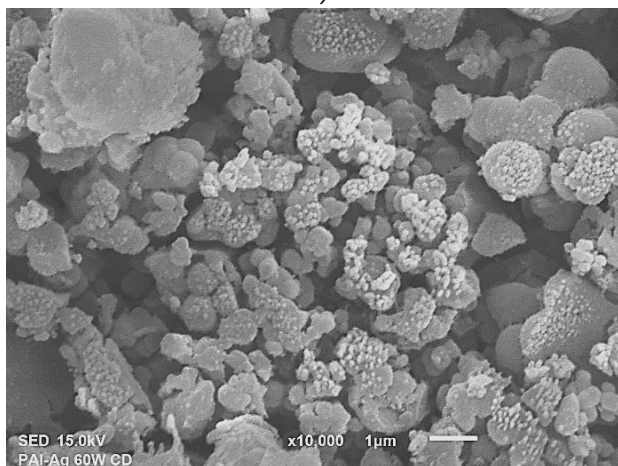
Las micrografías de la Figura 5.25 muestran la morfología de las partículas de PAI dopadas con plata a las diferentes potencias de síntesis. Se observa morfología esférica y cuasi-esférica muy similar a las mostradas en la Figura 5.1. Sin embargo, se encuentran más aglomeradas debido a la compactación para su dopaje. Además, se puede observar partículas de menor tamaño que recubren parcialmente la superficie de las partículas de PAI. Sugiriendo que estas pequeñas partículas son de plata.



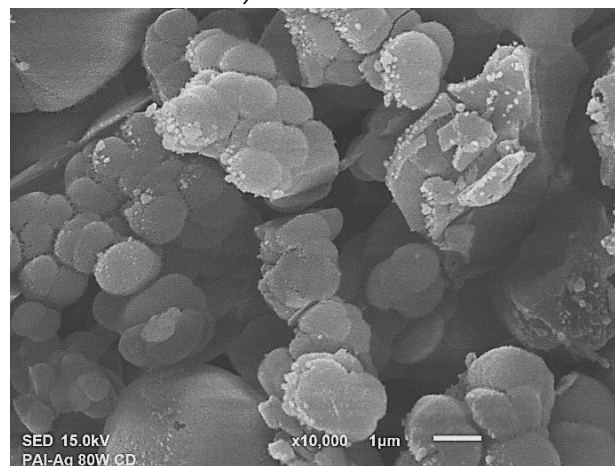
a) 20 W



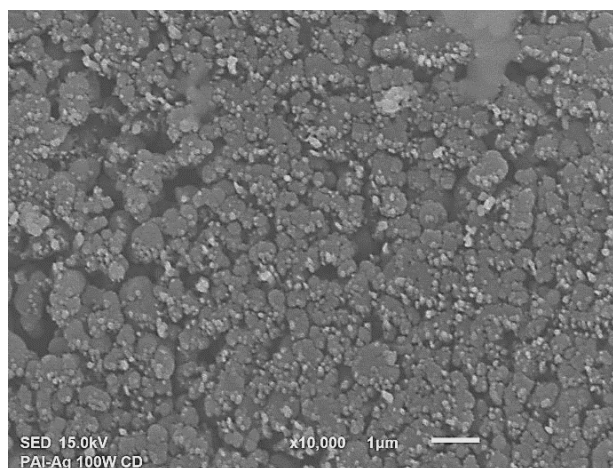
b) 40 W



c) 60 W



d) 80 W



e) 100 W

Figura 5.25. Mesopartículas de PAI dopadas con plata por plasma.

5.6.1.1 Diámetro

En la gráfica de la Figura 5.26 (a) se muestra la distribución del diámetro de las partículas de PAI que fueron dopadas con plata a corriente directa. Para ello, se midieron los diámetros de 221 partículas aproximadamente a las diferentes potencias de 20 a 100 W.

De manera general, el intervalo de los diámetros se encuentra entre 190 nm y 5 µm. En PAI/Ag 20 W se tienen diámetros entre 420 nm y 6.8 µm con media armónica en 1.71 µm. Para las partículas de PAI/Ag a 40 W sus diámetros van de 230 nm a 3.86 µm con media de 0.79 µm. Mientras que para PAI/Ag 60 W se encuentran entre 190 nm a 3.46 µm y una media de 0.61 µm. Los diámetros en PAI/Ag 80 W se encuentran de 350 nm a 4.26 µm y su media armónica fue de 0.48 µm. Para PAI/Ag 100 W están entre 320 nm a 1.23 µm y media de 0.61 µm.

Por su parte, la Figura 5.26 (b) muestra la distribución del diámetro de las partículas de plata (Ag) depositadas superficialmente en las partículas de PAI. Por lo que, se midieron 760 partículas respectivamente. Las nanopartículas de plata con morfología esférica se encuentran entre 36 a 266 nm con media de 74 nm. Estos datos sugieren que, por efecto del diámetro de las partículas de plata, el diámetro de las partículas de PAI incrementó parcialmente.

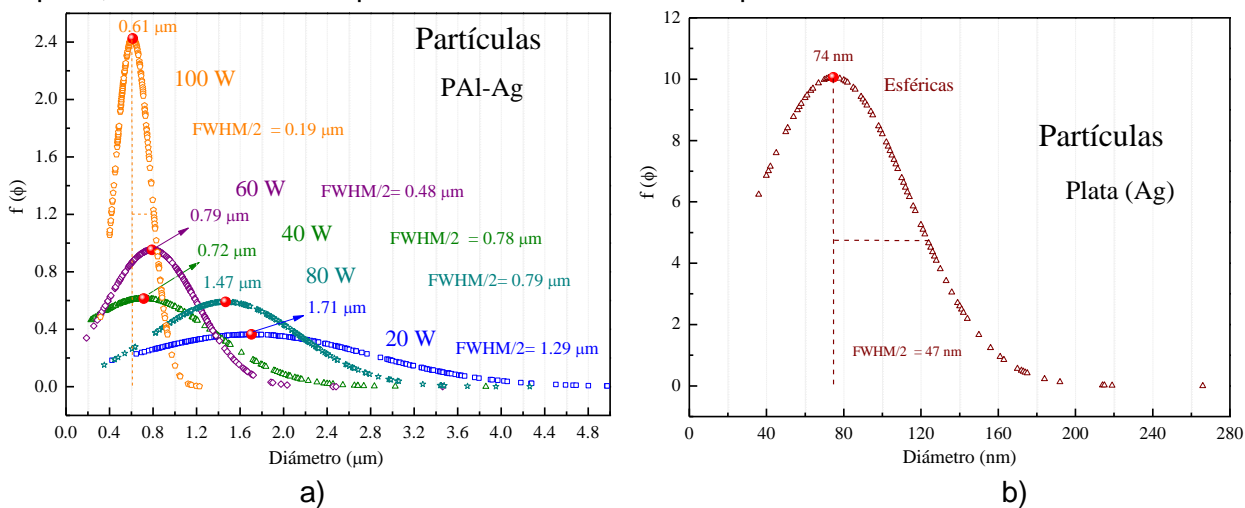


Figura 5.26. Distribución del diámetro de las partículas de (a) PAI/Ag y (b) plata.

La Figura 5.27 muestra el análisis comparativo de los diámetros medios en función de la potencia de las partículas de PAI (línea y símbolo negro) y PAI/Ag a corriente directa. Se puede observar que tanto las partículas de PAI con y sin dopaje, conservan la misma tendencia. Es decir, en función de la potencia el diámetro medio disminuye. Sin embargo, se puede observar que las partículas del PAI dopadas con plata (línea y símbolo azul) muestran un incremento en sus diámetros medios que se encuentran entre 0.61 a 1.71 μm . Esto puede ser debido a las siguientes cuestiones; las partículas de plata con $\phi=74$ nm depositadas sobre la superficie de las partículas de PAI pudieron haber incrementado su diámetro. Por otro lado, por efecto de la energía aplicada durante la síntesis pudo haber erosionado la superficie, propiciando la interacción entre partículas. También, podría ser por efecto de compactar las partículas que se colocaron en los portamuestras para posteriormente doparlas con plata. Corroborando la información de la Figura 5.26.

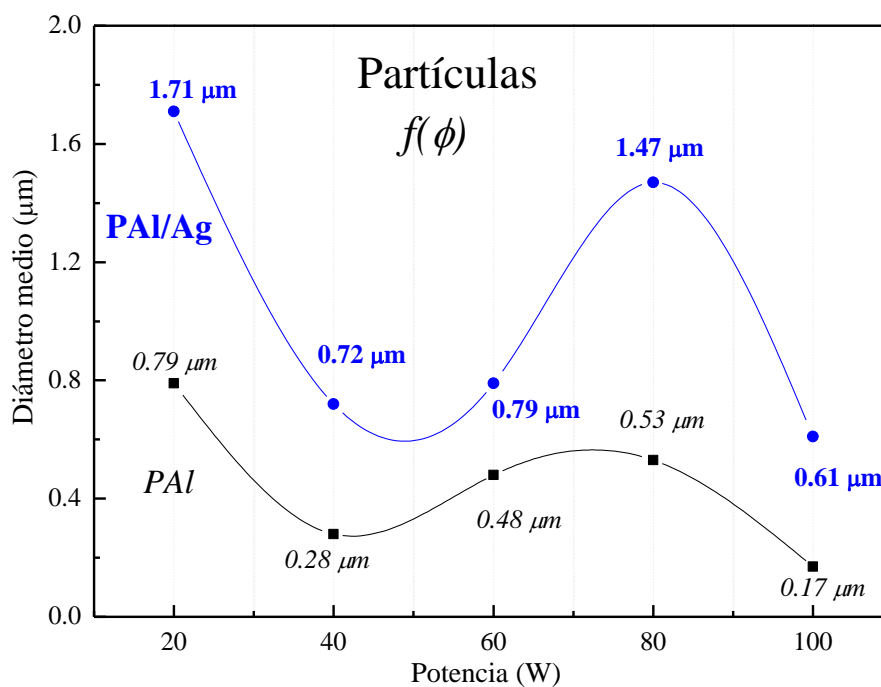


Figura 5.27. Diámetro medio de las partículas de PAI/Ag dopadas a las diferentes potencias de síntesis.

La Figura 5.28 muestra la comparación de la dispersión en las partículas de PAI con y sin dopaje mediante el FWHM/2 del diámetro de las partículas.

Como ya se había mencionado que las partículas de PAI sin dopaje al incrementar la potencia de síntesis incrementaba la dispersión. Siendo a 60 W las que presentaban mayor dispersión de sus diámetros, ver línea y símbolo negro. Caso contrario a las partículas de PAI dopadas con plata, la dispersión disminuye de 1.29 μm a 190 nm en función de la potencia a la que fueron sintetizadas. Resaltando que las partículas de PAI ya habían sido sintetizadas. Posteriormente, se doparon a corriente directa de 900 V durante 30 min con plata, como se explicó en la sección de metodología. La energía aplicada pudo haber erosionado parcialmente la superficie debido a que el plasma es utilizado para dar tratamientos superficiales, síntesis de materiales, etc. Por lo cual, pudo haber favoreciendo el depósito y posible interacción con partículas de plata. Permitiendo que no hubiera mayor dispersión de los diámetros, debido que a PAI 20 W fueron las partículas de mayor tamaño $\phi=790$ nm y a 100 W las de menor tamaño $\phi=170$ nm, como se observó en la Figura 5.27.

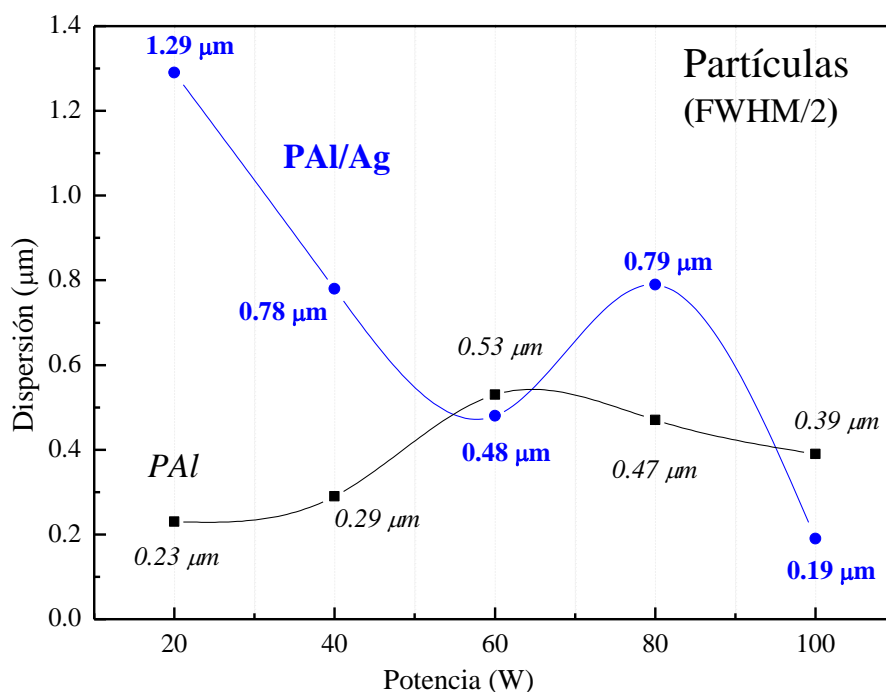
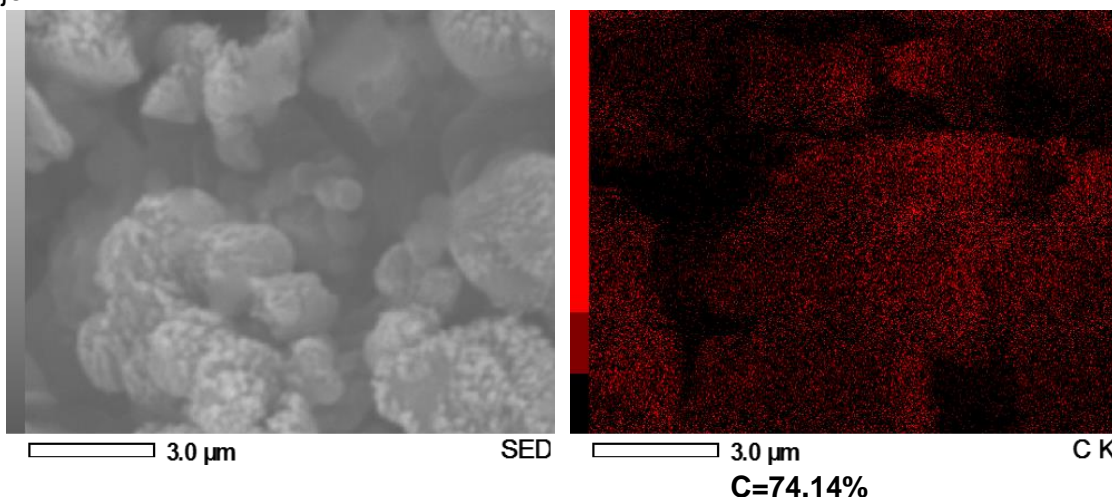
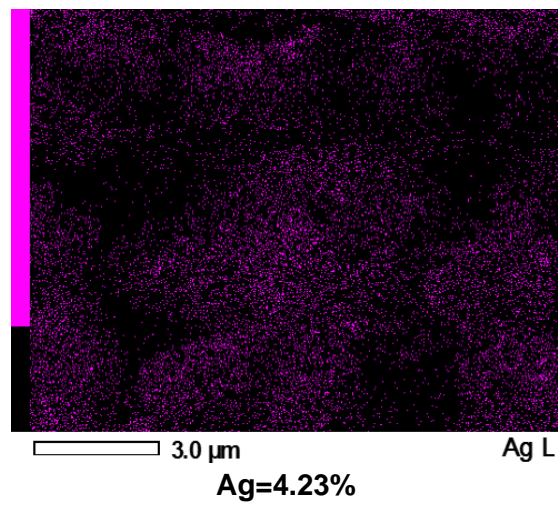
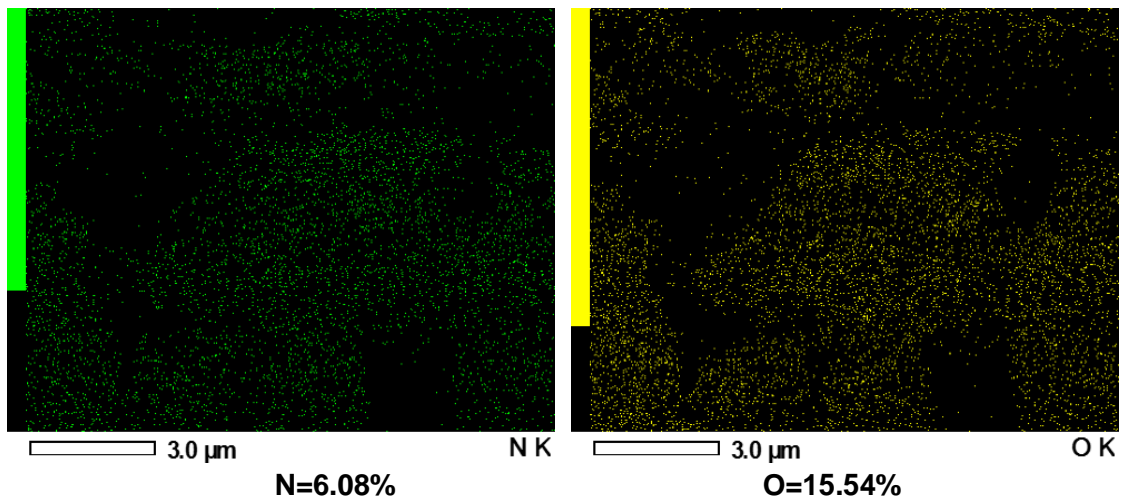


Figura 5.28. Dispersión para cada distribución del diámetro de las partículas de PAI/Ag.

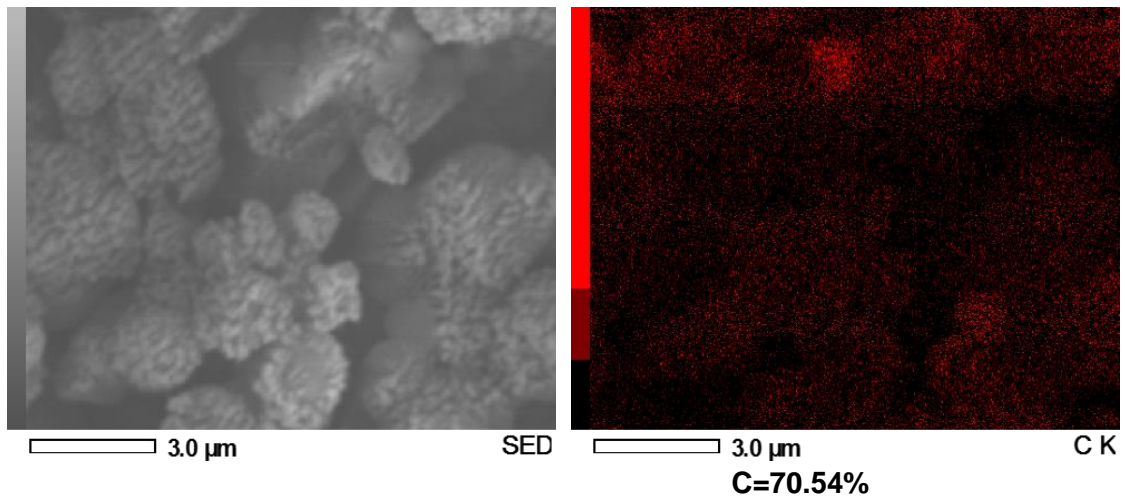
5.6.2 Mapeos elementales

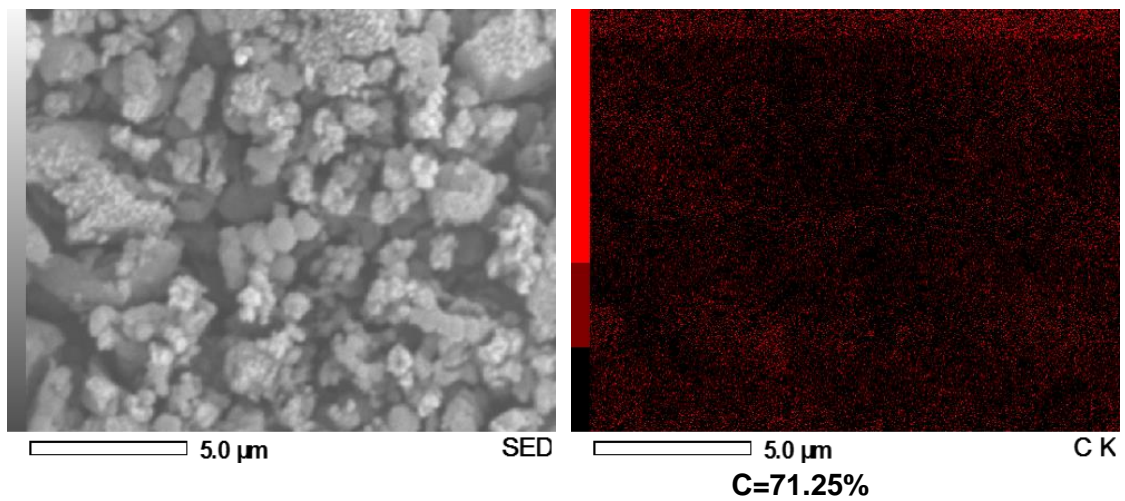
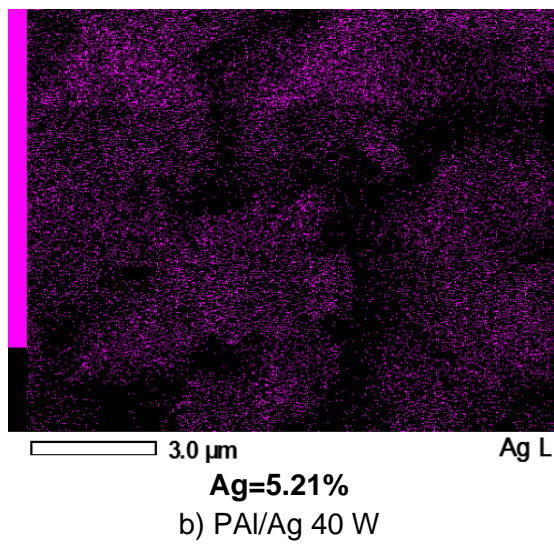
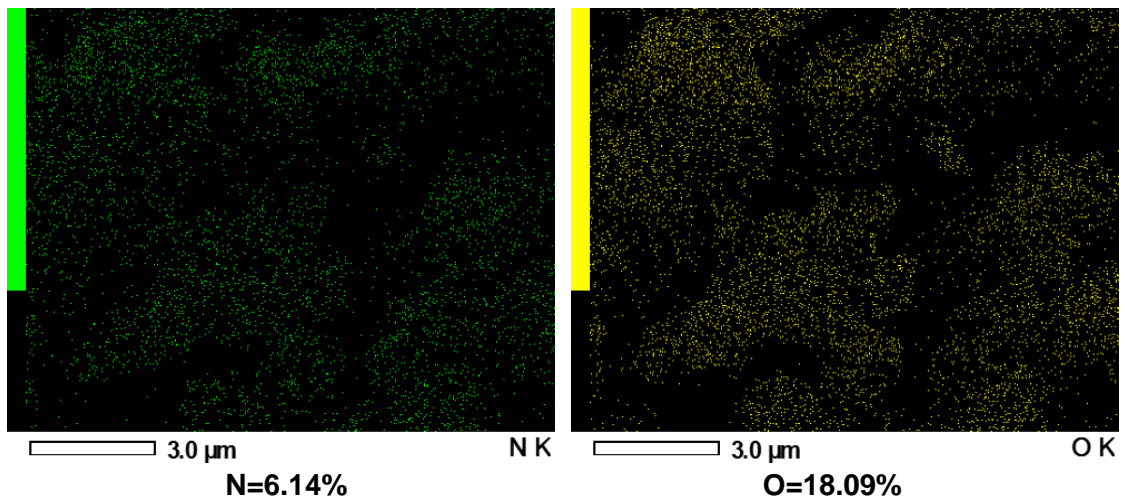
La Figura 5.29 muestra los mapeos elementales a 10 000 X realizados a las partículas de PAI dopadas con plata y sus respectivos porcentajes a las diferentes potencias de síntesis. Las imágenes de la distribución de cada elemento se obtuvieron con el microscopio electrónico de barrido modelo JEOL IT 100. Se selecciona el área de análisis y se cuantifica el porcentaje a diferentes ampliificaciones. Posteriormente, se calcula el promedio global del porcentaje atómico contenido a cada potencia de síntesis. Este análisis se realizó para identificar la distribución atómica de los diferentes elementos contenidos en las partículas de PAI que corresponde a Carbono, Nitrógeno, Oxígeno y Plata, respectivamente. Las partículas de PAI muestran porcentajes de C, N y O de lo que están compuestas las partículas de polialilamina. Mientras que el porcentaje de Ag contenido en la superficie de las partículas de PAI se deriva por efecto del dopaje.

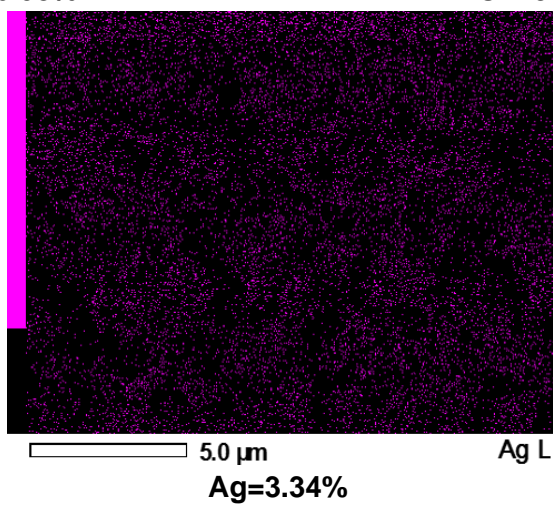
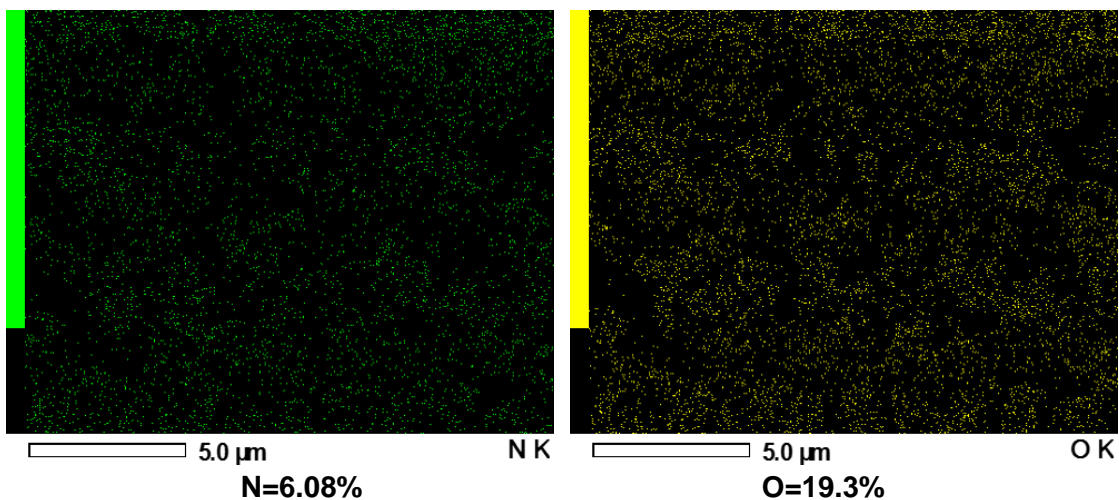




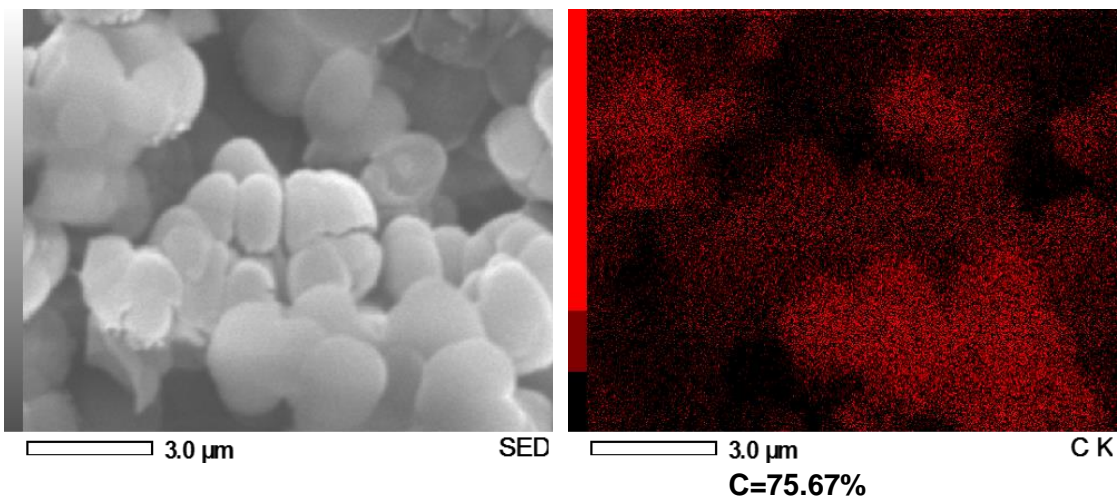
a) PAI/Ag 20 W

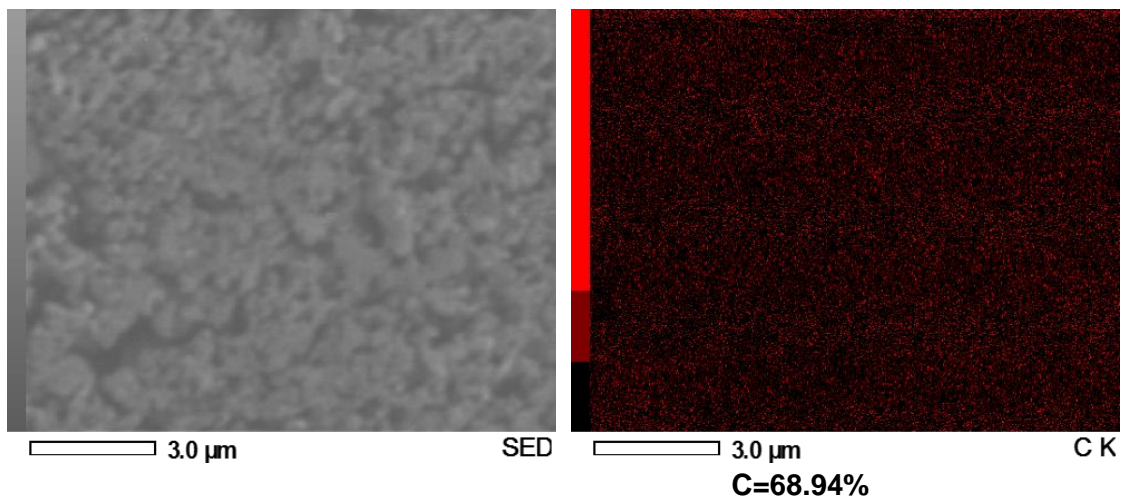
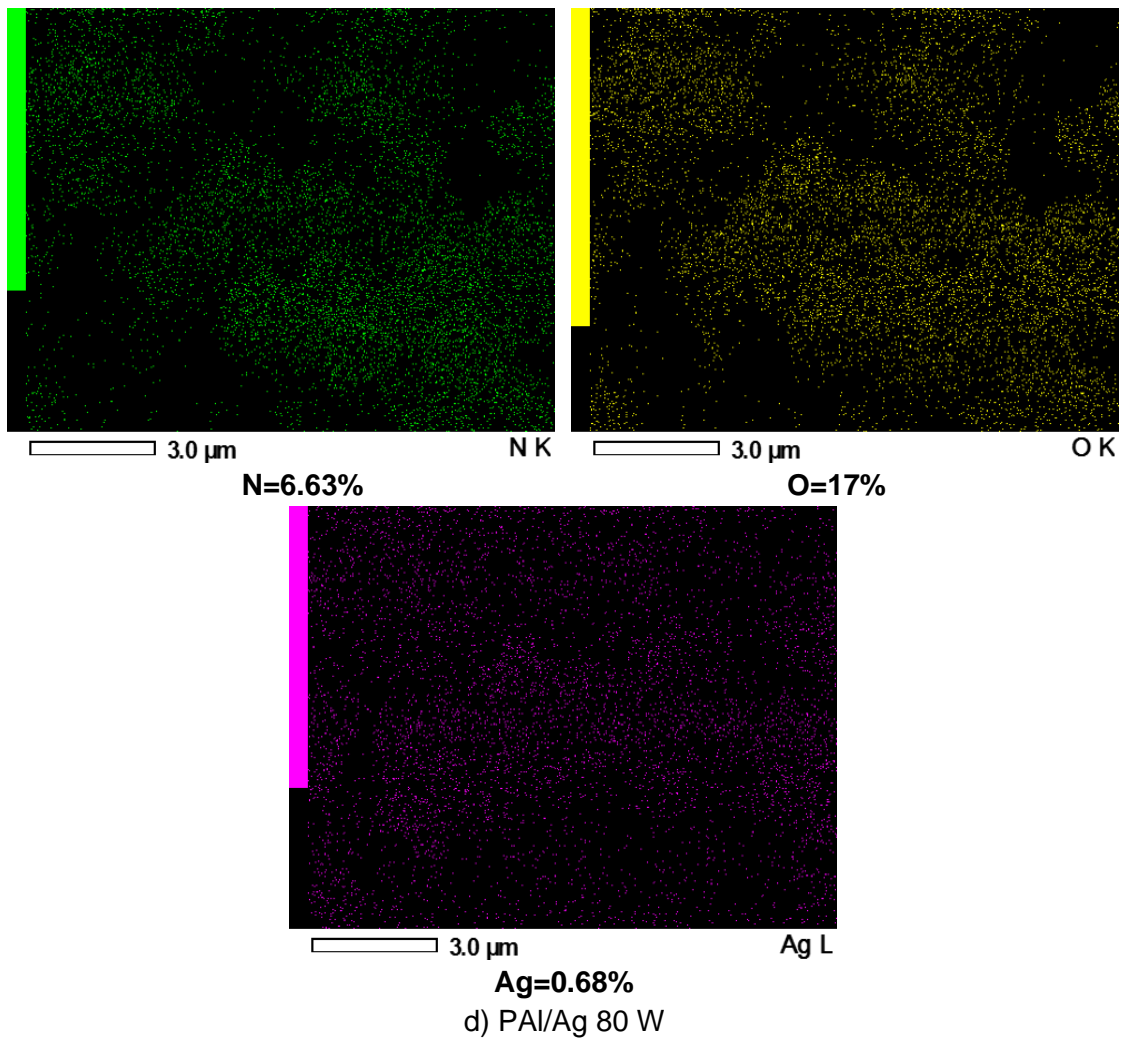






c) PAI/Ag 60 W





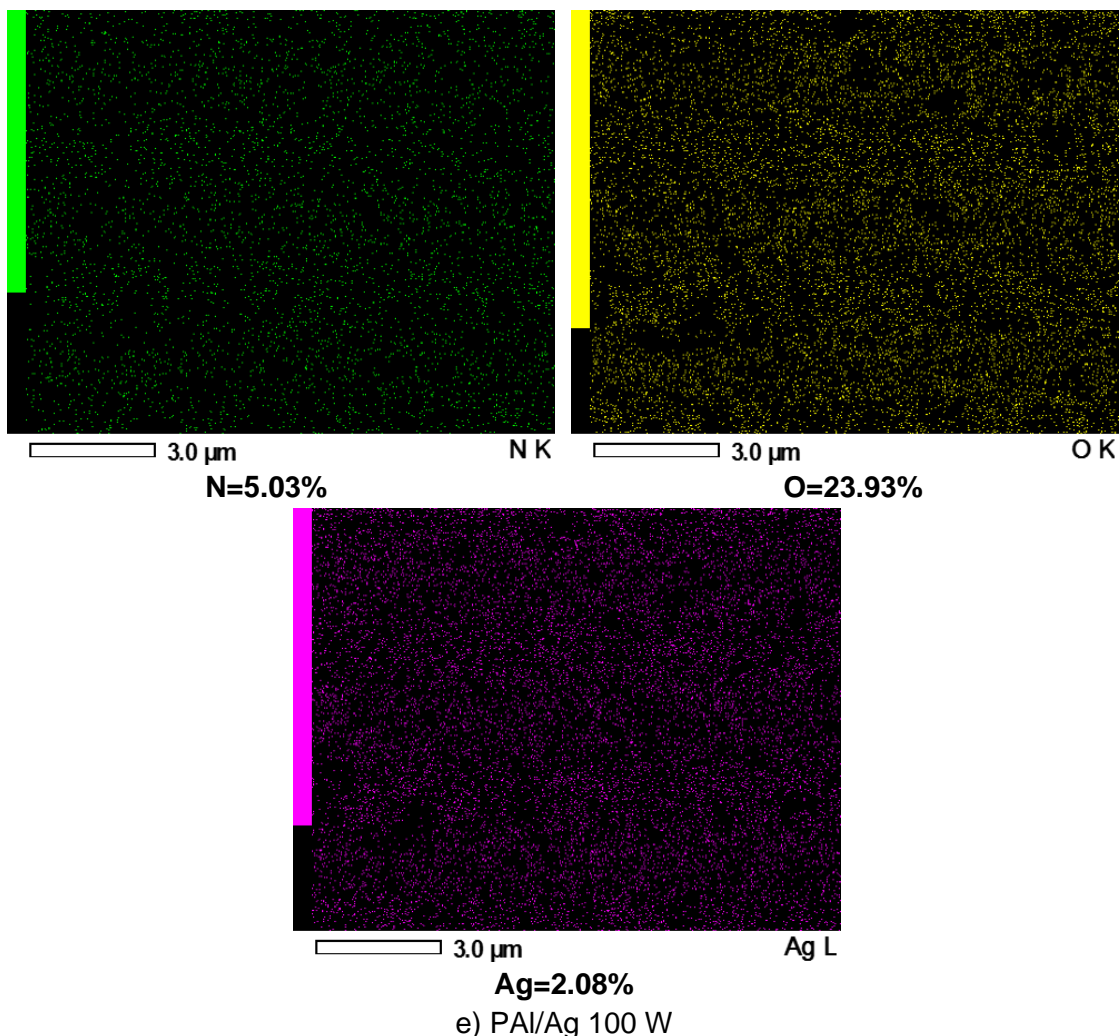


Figura 5.29. Mapeos elementales de C, N, O y Ag en las partículas de PAI/Ag.

5.6.3 Estructura química

La Figura 5.30 muestra los espectros de absorción de IR-ATR normalizados de las partículas de PAI/Ag. En dicho espectro también se incluyen el IR la lámina de plata para identificar los posibles cambios químicos derivados al dopaje. De manera general, las bandas de absorción de las partículas no detectan cambios notorios en su estructura, ya que son similares a los espectros mostrados en la Figura 5.6.

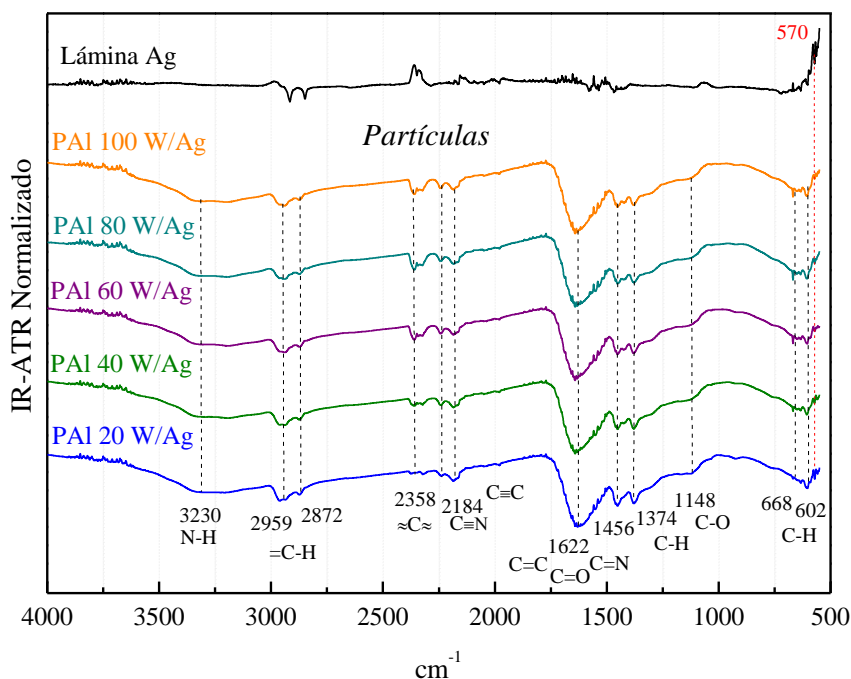


Figura 5.30. Espectros IR-ATR de lámina, alambre de plata y partículas de PAI.

En algunos trabajos se reporta que la banda de absorción de óxidos metálicos se encuentra en el intervalo de 800 a 400 cm^{-1} [5.7-5.8]. Con lo anterior, al hacerle un acercamiento a los espectros el pico localizado en 570 cm^{-1} probablemente corresponde a la interacción de plata oxidada con la estructura de PAI, ver Figura 5.31. Al comparar el espectro de lámina de plata donde se aprecia mejor la banda de absorción de Ag con el IR de PAI-Ag se encuentra un pequeño pico de absorción, lo que probablemente corresponde a la plata unida al oxígeno. Otra de las posibilidades es que la plata pueda formar un enlace con C o N en la estructura de las partículas de PAI.

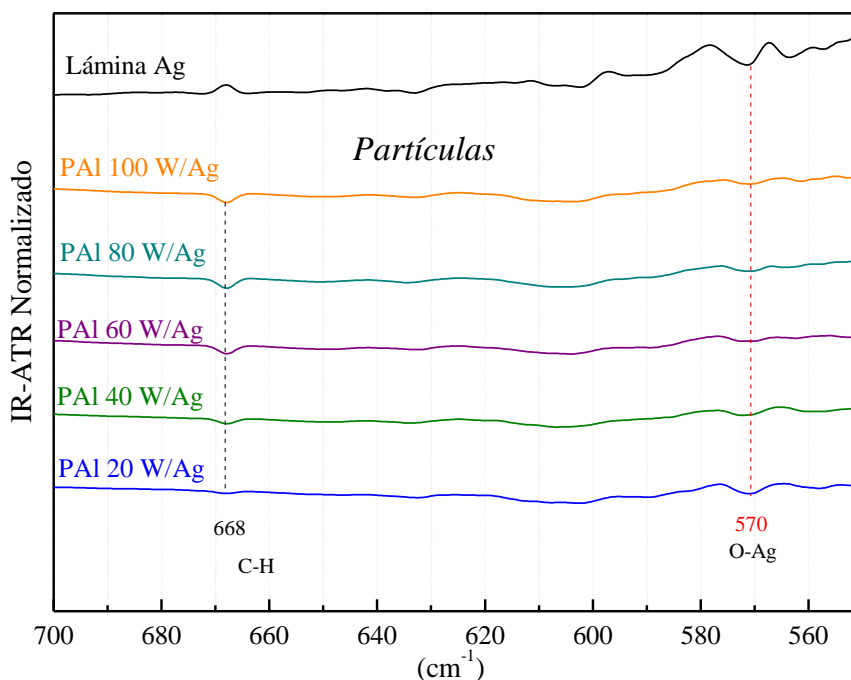


Figura 5.31. Espectros de absorción de IR-ATR de lámina de plata y partículas de PAI.

5.6.4 Contenido elemental

La Figura 5.32 muestra los espectros amplios de 0 a 1100 eV de la lámina de plata (Aldrich, 99.9%) que se usó en el dopaje a (a) 0 s y (b) 90 s. Se puede observar que los espectros de las partículas muestran contenido elemental de C, N y O. Además, se detectan pequeñas señales de los orbitales $3d_{5/2}$ de la plata en los espectros de las partículas de PAI. Esto probablemente podría ser un indicativo de la posible conjugación entre partículas de PAI con óxido de plata, es decir, una posible interacción polímero-metal [5.9-5.10].

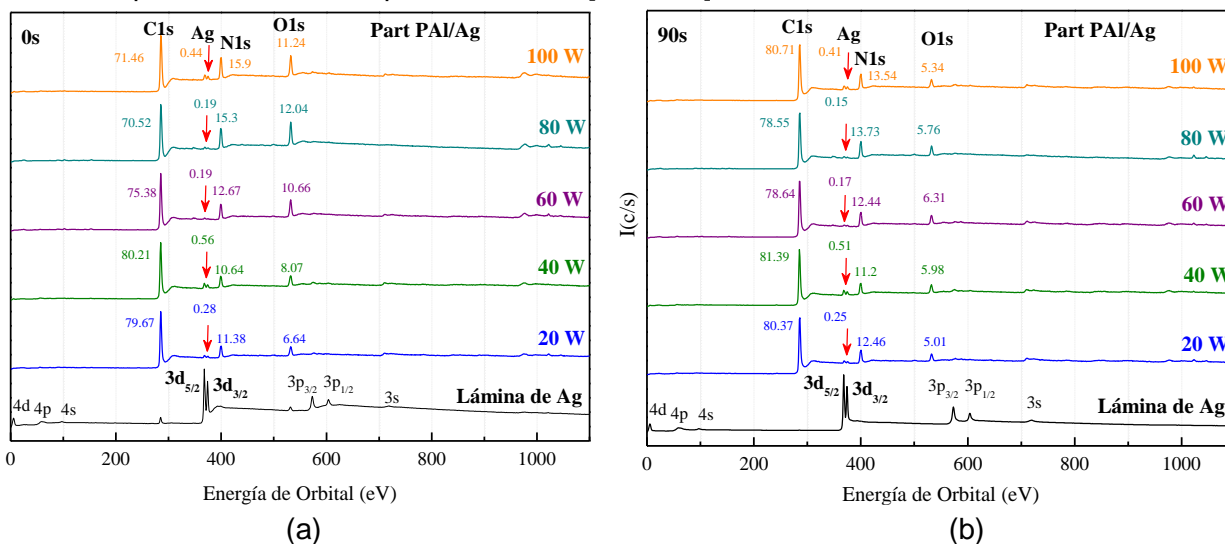


Figura 5.32. Espectros amplios XPS de la lámina de plata y partículas de PAI a (a) 0 s y (b) 90 s.

Se analizó el contenido elemental en la estructura de las partículas de PAI dopadas con plata a tiempos de erosión de 0 y 90 s. Para ello, en la Figura 5.33 se muestra la gráfica del porcentaje atómico en función de la potencia de síntesis. Se observó que el % de carbono a 20 y 40 W incrementó 1%. Mientras que de 60 a 100 W aumentó 3%, 8% y 10%, respectivamente. Caso contrario, el porcentaje de oxígeno disminuyó del 1 al 6 % al incrementar la potencia en la que las partículas de PAI fueron sintetizadas. Por su parte, el porcentaje de nitrógeno disminuyó alrededor de 2% al incrementar la potencia.

Se detectó plata en ambos tiempos de erosión. El porcentaje atómico se encuentra entre 0.1% y 0.4%. Esto sugiere que el dopaje con óxido de plata fuera superficial y posiblemente penetrara unos nanómetros hacia el interior de la estructura de las partículas. Además, el porcentaje de oxígeno aumentó superficialmente al incrementar la potencia de síntesis, sugiriendo que las partículas de PAI se oxidaron aún más por efecto del dopaje con plata. El aumento de oxígeno podría favorecer la interacción de plata con el polímero. Como se mencionó en los análisis del espectro infrarrojo en la Figura 5.31.

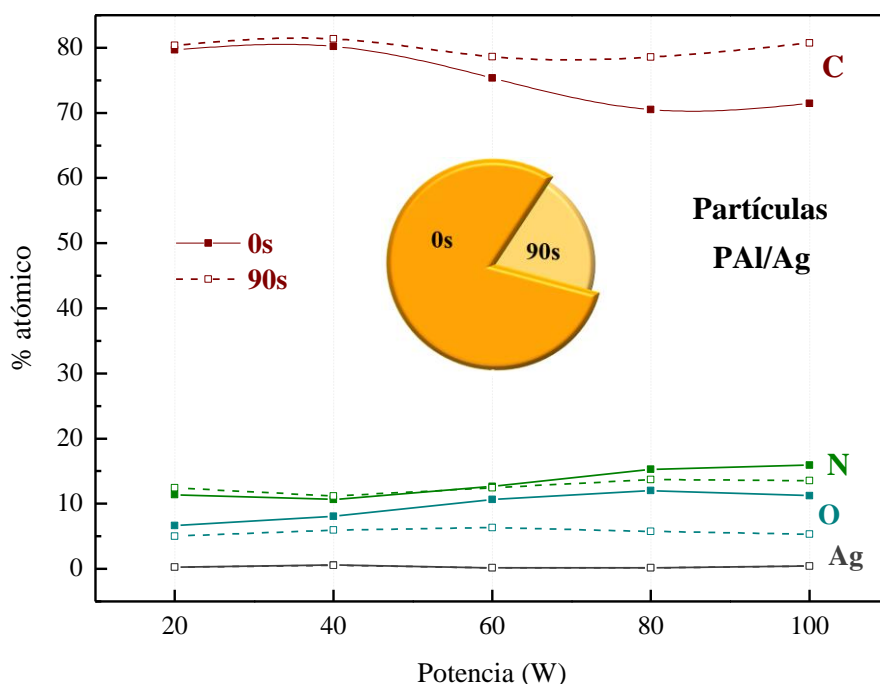


Figura 5.33. Porcentaje atómico vs potencia de síntesis de las partículas de PAI/Ag.

5.6.5 Estados químicos

El procedimiento realizado para el análisis de los estados químicos para los orbitales C1s, N1s, O1s en las partículas de PAI/Ag fue el mismo que se mencionó en la sección 5.4. Se utiliza el análisis a tiempo de erosión de 0 s, debido a que el dopaje con plata se realizó superficialmente, se analiza como interaccionó con las estructuras de las partículas de PAI. Se usaron los mismos valores de FWHM correspondiente a cada orbital. Con lo anterior, se obtuvo una curva más en cada espectro cercano, esto se detalla en las secciones que a continuación se describen.

5.6.5.1 Carbono

Los espectros cercanos que corresponden al orbital C1s se deconvolucionaron mediante 6 curvas gaussianas interiores a las diferentes potencias de síntesis. Se tomaron los porcentajes de área máximos para cada curva deconvolucionada y se graficaron en función de la energía de orbital comparándose a las diferentes potencias, ver Figura 5.34.

A 0 s se asignaron los estados químicos: C₂-CH-N, C-CH₂-N, C=CH-C, C=C-H₂, C=CH-N, C=C-C₂, C=C=C, N=C=C, O=C=C, C=CN-C, C≡C-C y N≡C-C. Estos corresponden al orbital C1s, que son iguales a los que se mostraron en la sección 5.4.1. Los resultados al tiempo de erosión de 0 s resultaron similares a los de 90 s.

Además, por efecto del dopaje, las partículas de PAI podrían haberse oxidado aún más. Por esta razón, algunos estados se desplazaron hacia estados más oxidados, encontrándose dos nuevos estados químicos. El primero en el intervalo 287.6 a 288.2 eV asignados a C≡C-O (12.19 eV) sugiriendo que la estructura sufrió mayor deshidrogenación derivado a la oxidación. El segundo se asignó en 288.6 eV al C≡C-N (11.46 eV) donde los dobles enlaces que se formaron al inicio se podrían haber deshidrogenado formando triples enlaces. Los triples enlaces se muestran en los espectros infrarrojos de la Figura 5.26. En el análisis realizado por XPS del dopaje con plata para el orbital C1s no se observaron enlaces C-Ag.

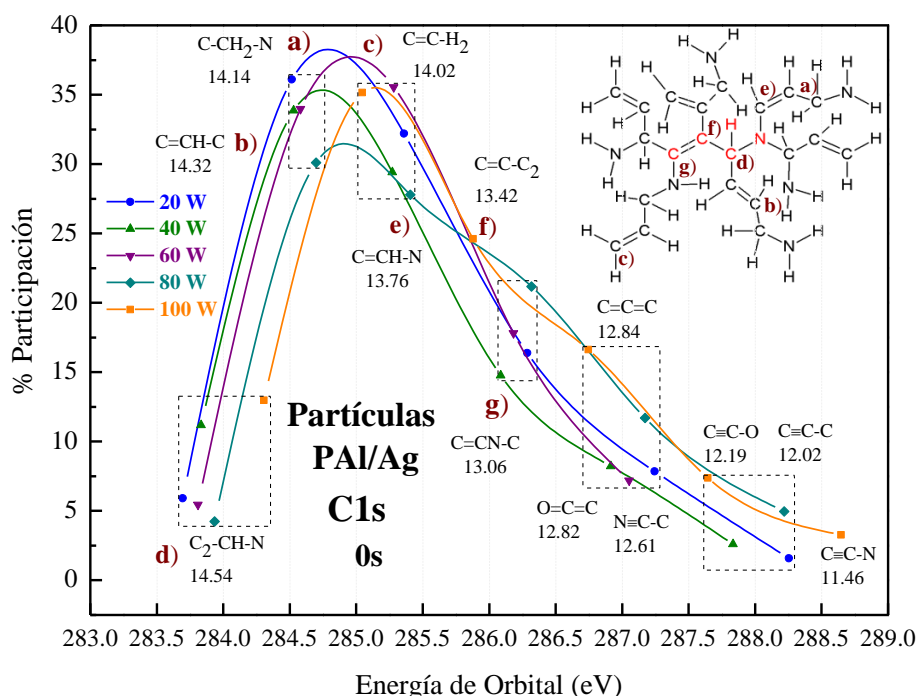


Figura 5.34. Estados químicos asignados al orbital C1s de las partículas de PAI/Ag por plasma.

La Figura 5.35 muestra la evolución de los estados químicos asignados al orbital C1s a 0 s en función de la potencia de síntesis. Si se contemplan los estados que sugieren el entrecruzamiento en la formación de las partículas de PAI se puede observar que en la curva 1 que asignado a C₂-CH-N (14.52 eV) se conservan los carbonos β donde su porcentaje de participación oscila entre el 5% al 15 % respecto a la potencia de síntesis. Por su parte, el porcentaje de participación de carbonos principales C=CH-C (14.32 eV) decrecen en la estructura de las partículas de 36.1% a 30.11%, ver curva 2. La curva 3 sugiere que en los estados químicos C=C-C₂ (13.42 eV) su porcentaje disminuye parcialmente de 35.5% a 24.5% en función de la potencia de síntesis. Esto puede ser debido a que las estructuras de las partículas de PAI están más entrecruzadas al interior que superficialmente. Los grupos químicos en las curvas 4 y 5 que corresponden a estructuras químicas que contienen dobles C=CN-C (13.06 eV) y triples C≡C-O (12.19 eV) enlaces. Los cuales, permanecen constantes sus porcentajes entre 14.7% a 21.2% y 7.19% a 11.7%. Finalmente, el nuevo estado químico C≡C-N (11.46 eV) representado por la curva 6, que solo se observan a potencias de 20, 40, 80 y 100 W, sus porcentajes de participación incrementan parcialmente entre 1.5% y 5% en función de la potencia de síntesis. Con los resultados obtenidos, se puede decir que probablemente la energía aplicada a CD para dopar con óxido de plata a las partículas de PAI, influye en el reacomodo, entrecruzamiento y oxidación en la estructura de las partículas.

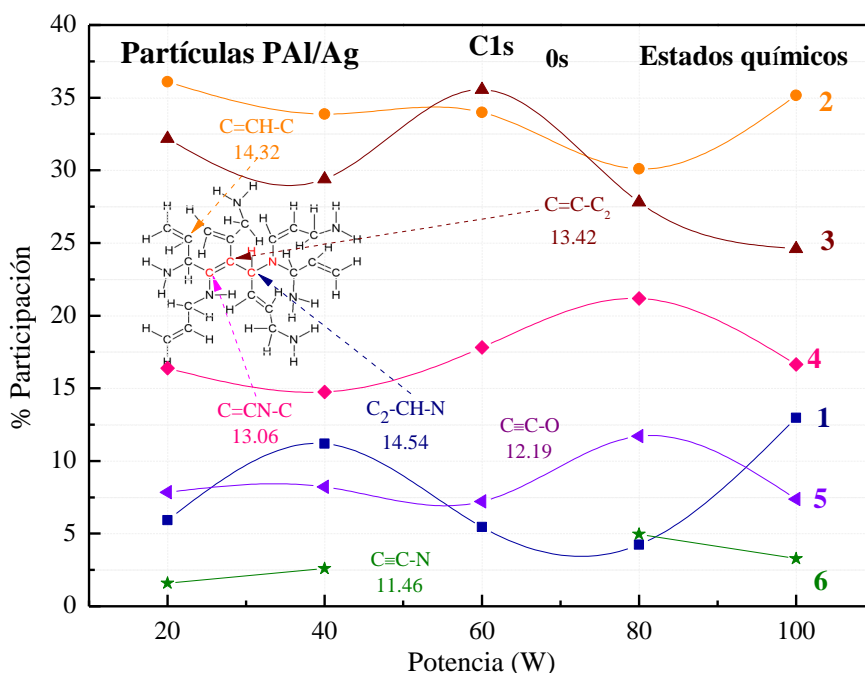


Figura 5.35. Evolución de los estados químicos del orbital C1s en función de la potencia en las partículas de PAI/Ag.

5.6.5.2 Nitrógeno

El espectro cercano para el orbital N1s de las partículas de PAI/Ag se deconvolucionaron mediante 4 curvas gaussianas interiores. En la Figura 5.36 muestra los estados químicos asignados al orbital N1s a 0 s, los cuales corresponden a los estados C=N-H, C-NH-C, C=N-C, C₂-N-C y C≡N en las partículas sin dopaje. No se observan cambios químicos en la estructura, solo la posibilidad de restructuración en las partículas de PAI dopadas con Ag a las diferentes potencias de síntesis. Los análisis de este orbital N1s, no sugieren la formación de enlaces entre N-Ag.

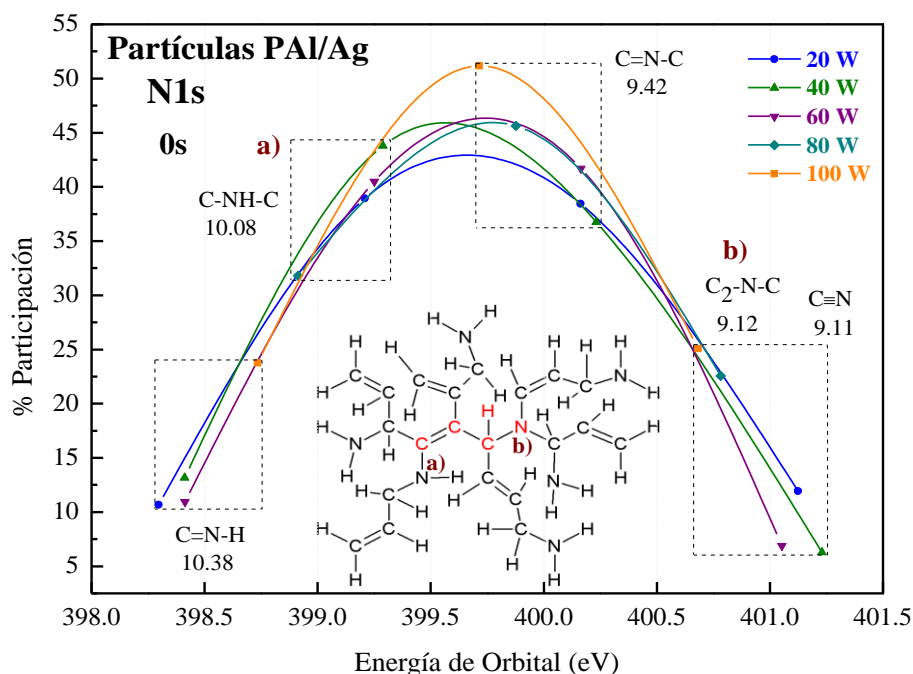


Figura 5.36. Estados químicos asignados al orbital N1s de las partículas de PAI/Ag por plasma.

La Figura 5.37 muestra la evolución de los estados químicos en función de la potencia de síntesis para las partículas de PAI dopadas con plata a 0 s, los cuales, se asignaron en la Figura 5.36.

De manera general, se puede observar que al incrementar una curva en la deconvolución del orbital N1s, sugiere el posible reacomodo en la estructura química de las partículas de PAI dopadas con plata. Los estados químicos C-NH-C (10.08 eV) y C=N-C (9.42 eV) que se representan por las curvas 2 y 3, sus porcentajes de participación fueron de 39% a 51% y 41 a 25%, respectivamente. Se observó que el porcentaje de aminas secundarias en las partículas de PAI dopadas con plata es mayor. Debido a que superficialmente se encuentran menos entrecruzadas las estructuras. Por su parte, la curva 1 muestra el estado químico C=N-H (10.38 eV) su porcentaje de participación aumenta al incrementar la potencia. Su porcentaje se encuentra entre 10% a 31%. Finalmente, el estado químico C₂-N-C (9.12 eV) asignado a la curva 4 disminuye de 20 a 60 W de 11.9% a 6.4% y no se encuentra en 80 y 100 W. Estos porcentajes indican que estas estructuras entrecruzadas no predominan superficialmente.

Con los resultados obtenidos, se observó que las estructuras entrecruzadas de las partículas contienen porcentajes bajos de aminas terciarias en su estructura, los cuales, incrementan parcialmente al aumentar la potencia de síntesis. Es importante mencionar, que la energía aplicada durante el dopaje con plata presentó cambios estructurales parciales en los grupos químicos contenidos en las partículas de PAI para el orbital del N1s.

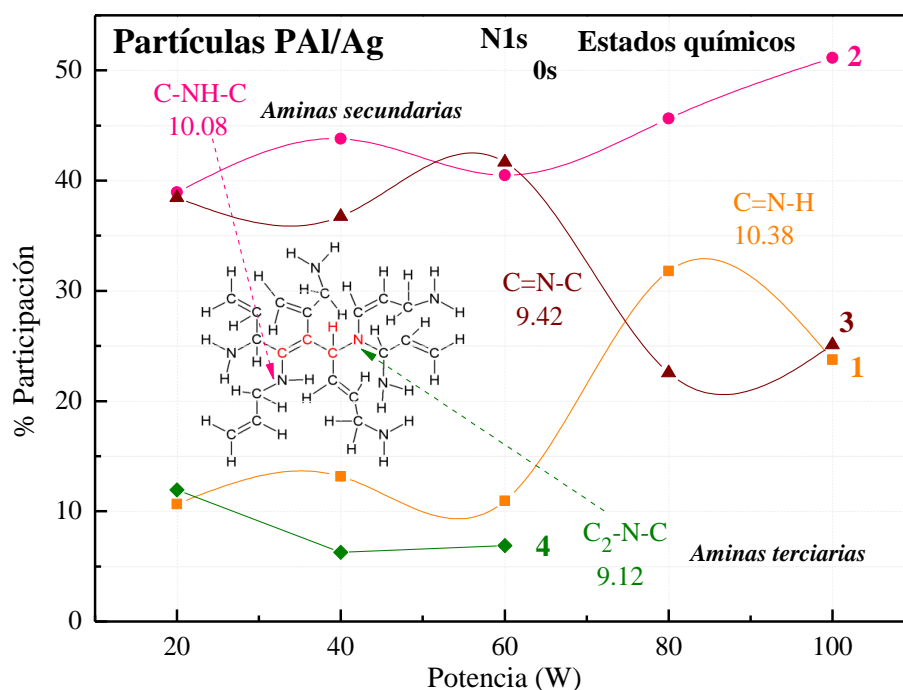


Figura 5.37. Evolución de los estados químicos del orbital N1s en función de la potencia en las partículas de PAI/Ag.

5.6.5.3 Oxígeno

En la Figura 5.38 se muestra los porcentajes de participación de estados químicos asignados al orbital O1s en función de la energía de orbital a las diferentes potencias de síntesis para las partículas de PAI/Ag a 0 s. Al realizar la deconvolución, se obtuvieron 4 curvas gaussianas interiores. Los estados químicos correspondientes a C-O-H, N-O-H y N-O-C son iguales a los asignados en las partículas de PAI sin dopaje, mostrados en la sección 5.5.3. Sin embargo, se encontraron tres nuevos estados químicos para las partículas de PAI dopadas con plata. El primer

estado en el intervalo de 529.8 a 530.7 eV que corresponde a Fe-O-H (8.76 eV). El Hierro (Fe) proviene del acero inoxidable del que están constituidos los electrodos del reactor. Considerando lo anterior, el Fe tiende a enlazarse con el oxígeno que se encuentra en las partículas de PAI. El segundo estado en 533.4 a 533.6 eV se asigna al enlace que se forma entre el átomo de oxígeno, plata e hidrógeno Ag-O-H con 5.91 eV favoreciendo la formación de óxidos de plata en las partículas de PAI. Otro de los estados que se formaron fue Ag-O-C (5.16 eV) que se encuentra en 534.1 a 534.3 eV. Con lo anterior, el átomo de oxígeno favorece el enlace Ag-O-C. Este resultado, indica la posible interacción de plata con la estructura química de las partículas de PAI mediante puentes de oxígeno.

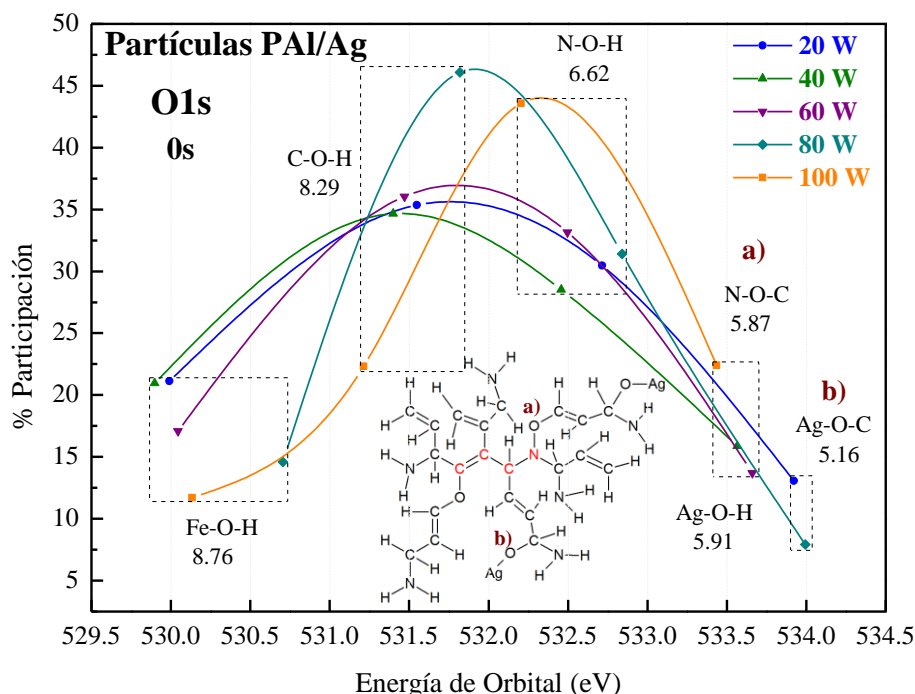


Figura 5.38. Estados químicos asignados al orbital O1s de las partículas de PAI/Ag por plasma.

La evolución de los estados químicos asignados al orbital O1s a 0 s para las partículas de PAI dopadas con plata se muestra en la Figura 5.39. La curva 1 correspondiente al estado Fe-O-H (8.76 eV) decrece su porcentaje del 21% a 12%. Sugiriendo que estos grupos químicos superficialmente decrece en función de la potencia de obtención de las partículas de PAI. En la curva 2 al estado químico C-O-H (8.29 eV) presentó el mayor porcentaje de participación decreciendo parcialmente de 35% a 22% para 20, 40, 60 y 100 W. Mientras que a 80 W se encuentra en 46%. Por su parte, el porcentaje del estado N-O-H (6.62 eV) correspondiente a la curva 3, su porcentaje crece parcialmente de 30% a 43%. Mientras que los estados químicos N-O-C (5.87 eV) y Ag-O-C (5.16 eV) de la curva 4, su porcentaje oscila entre 7% y 22%. Con los resultados que se presentan, la energía que se aplica durante el proceso del dopaje provoca la oxidación de la plata permitiendo que los óxidos de plata interaccionen con átomos de carbono en las estructuras de las partículas, mediante puentes de oxígeno.

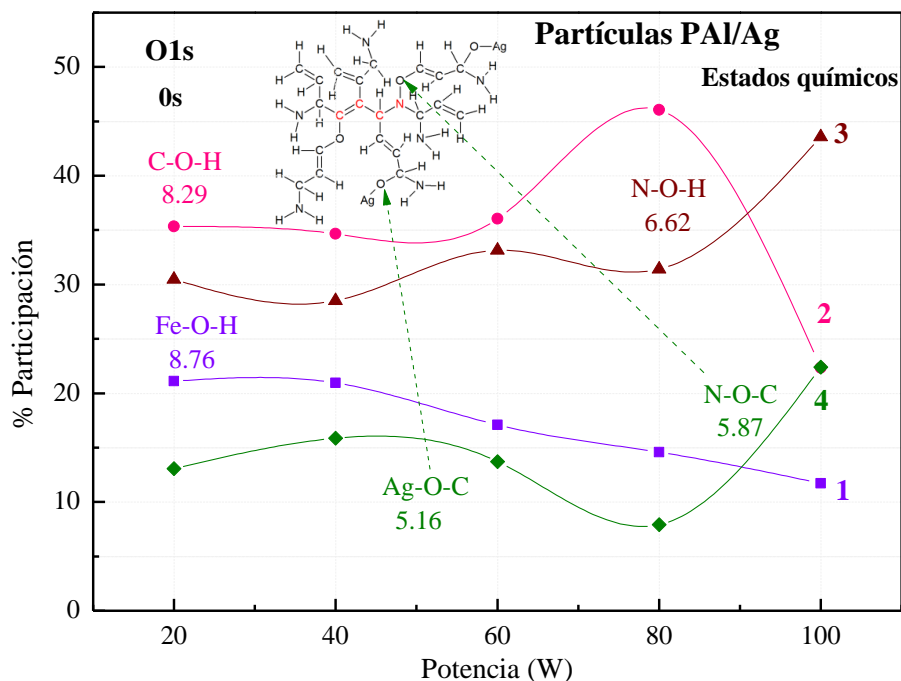


Figura 5.39. Evolución de los estados químicos del orbital O1s en función de la potencia en las partículas de PAI/Ag.

5.6.5.4 Plata

La Figura 5.40 muestra el espectro cercano de la lámina de Plata a 0 s deconvolucionado con $FWHM=0.8 \pm 0.1$ eV, obteniéndose 3 curvas gaussianas interiores para el orbital $3d_{5/2}$. Cada curva muestra en color negro el porcentaje de área, así como las posibles asignaciones para plata pura (Ag^0) y sus respectivos óxidos. Además, se muestra las relaciones atómicas $x=O/Ag$ que parten de las relaciones estequiométricas entre O y Ag contenidos en la muestra, para facilitar las asignaciones de los estados químicos para óxidos de plata.

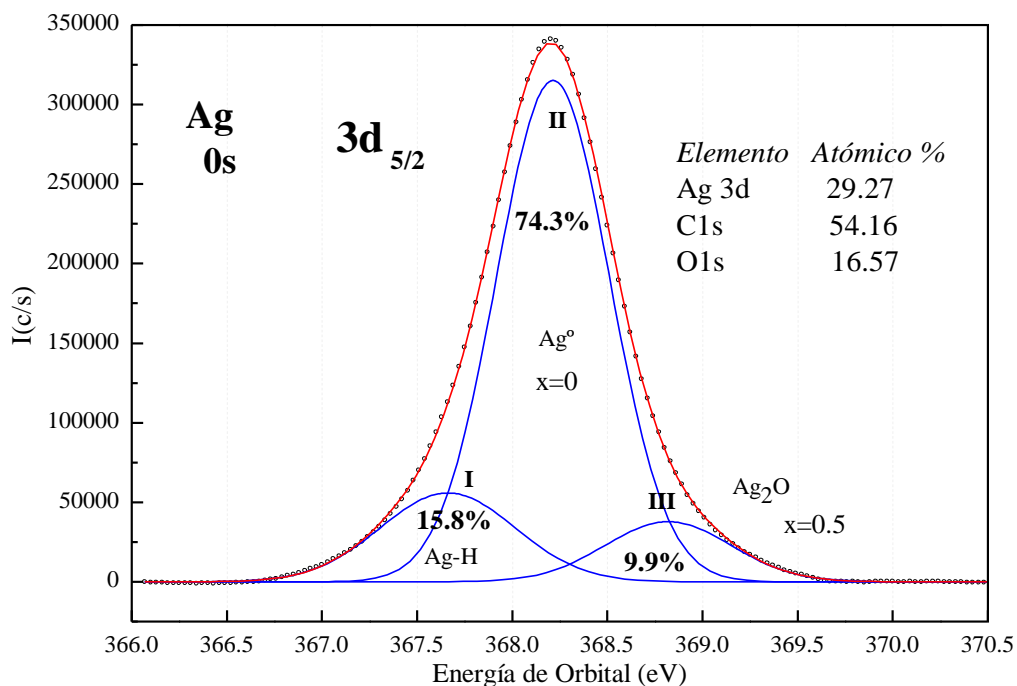


Figura 5.40. Distribución energética deconvolucionada del orbital $3d_{5/2}$ de la lámina de plata.

La Figura 5.41 muestra los posibles estados químicos asignados al orbital $3d_{5/2}$ para plata que se depositó superficialmente en las partículas de PAI. Se tomaron los porcentajes de área de cada curva y se graficaron en función de la energía de orbital a las diferentes potencias de síntesis. Los óxidos de plata se pueden encontrar con estado de oxidación I y III lo que originaría diferentes fases [5.11]. Encontrándose una amplia variedad en las asignaciones e interpretaciones que investigadores han analizado en cada uno de sus trabajos, generando confusión. Por lo que en este trabajo, se propone una posible asignación para los estados químicos de plata obtenida. Respaldándose en lo que se ha reportado en la literatura especializada. Cabe mencionar que los estados desplazados hacia la izquierda de la gráfica corresponderían a estados hidrogenados, mientras que los desplazados hacia la derecha son estados oxidados.

El primer estado químico en el intervalo entre 367.6 a 367.7 eV se asigna al estado Ag-H. Indicaría la formación de hidruros de plata que podrían estar adheridos a la superficie de las partículas de PAI.

Por su parte, en el intervalo de 368.0 a 368.4 eV se asigna plata metálica Ag^0 . Se ha reportado que en este intervalo esta centrado el orbital $3d_{5/2}$ [5.12]. Un primer estado oxidado de plata es asignado en el intervalo de 368.8 a 369.1 eV con relación másica de $x=0.5$. El cual, podría corresponder al estado químico Ag_2O [5.13]. En el intervalo entre 369.6 a 369.7 eV sugerirían un segundo estado oxidado correspondiente al estado AgO , donde su relación másica es $x=1$. Este último estado químico sugeriría que al oxidarse la plata y estructuras de las partículas de PAI se podrían enlazar mediante puentes de oxígeno. Este desplazamiento que se observó, se le atribuye a la plata cuando se forma un enlace con la fracción orgánica [5.14]. Además, este comportamiento también puede generarse debido a la oxidación del metal y/o a la diferencia de electronegatividad entre el átomo metálico [5.15].

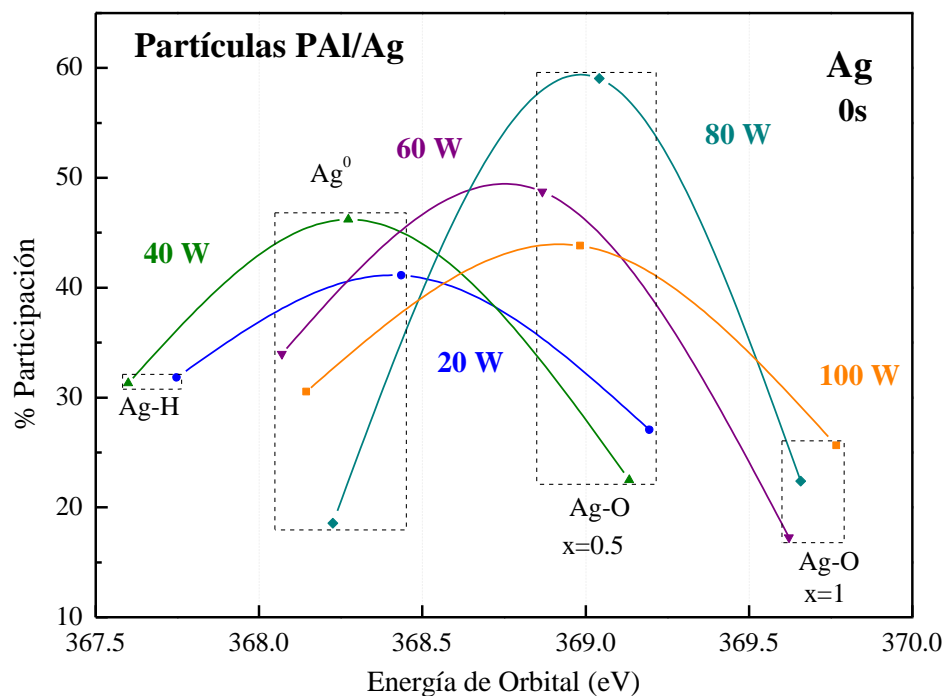


Figura 5.41. Estados químicos asignados al orbital $3d_{5/2}$ de Plata contenida en las partículas de PAI por plasma.

La Figura 5.42 muestra la evolución de los estados químicos asignados a la plata metálica y óxidos de plata contenidos en las partículas de PAI. De manera general, se puede observar que el porcentaje de participación de Ag^0 y sus respectivos óxidos metálicos, oscilan en las partículas

de PAI a las diferentes potencias de síntesis. La plata metálica asignada a la curva 1 (morada) a potencias de 20, 40, 60 y 100 W su porcentaje de participación oscila entre 30% y 35%. Mientras que a 80 W su porcentaje decrece hasta 19%.

Los óxidos de plata Ag-O con $x=0.5$ correspondientes a la curva 2 (vino) oscilan entre 41% y 59% siendo los que muestran mayor porcentaje de participación en las partículas de PAI. Finalmente, los estados Ag-O con $x=1$ representados por la curva 3 (verde) están entre 22% a 27% a potencias de 20, 40, 80 y 100 W. Por su parte, en 60 W su porcentaje decrece a 17%. Estos estados sugieren que mediante puentes de oxígeno la plata interacciona con las estructuras de PAI, como se indicaba en los estados del orbital O1s y los resultados que se observaron los espectros IR-ATR.

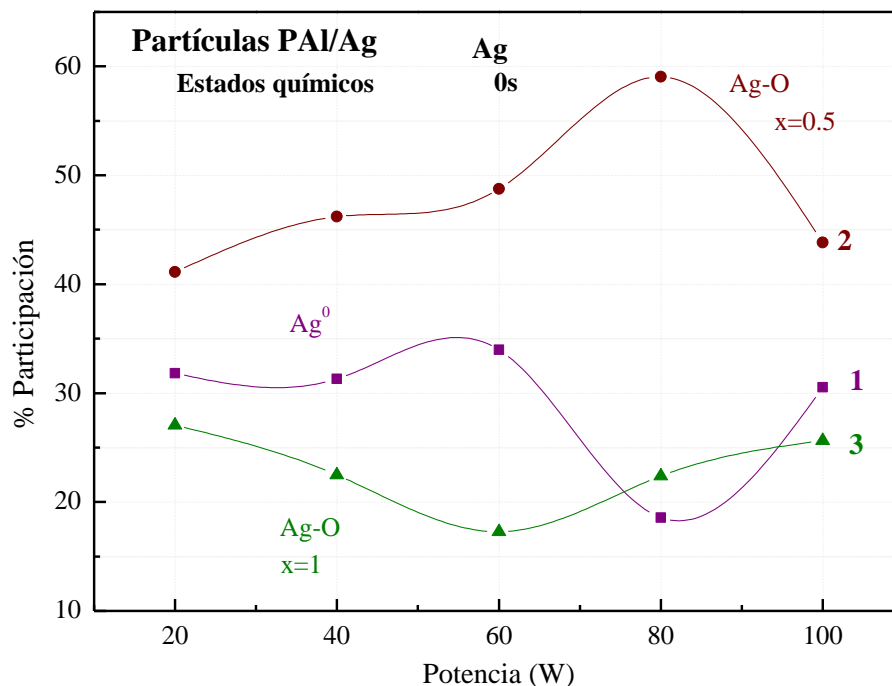


Figura 5.42. Evolución de los estados químicos asignados al orbital de Plata contenida en las partículas de PAI/Ag.

5.6.6 Conductividad eléctrica

Las mediciones de la resistencia eléctrica del material se realizaron usando la ecuación 5.2 y el arreglo experimental que se muestra en el anexo 1. Una vez obtenidos los datos de la resistencia y usando la ecuación antes mencionada se determinaron los valores de la conductividad eléctrica. La Figura 5.43 muestra la gráfica de la conductividad eléctrica calculada para las partículas de PAI/Ag en función de la temperatura. De manera general, se observa que la conductividad eléctrica incrementa al aumentar la temperatura, dado que se observa una tendencia casi lineal de 25°C a 100°C.

Caso contrario, como lo que se observó en las partículas de PAI sin dopaje. Se observaron dos comportamientos, donde el cambio en la tendencia de la conductividad eléctrica fue en 80°C. El primero, entre 25°C a 80°C es casi lineal e incrementa al aumentar la temperatura. Posteriormente, de 80°C a 100°C es casi constante.

Sin embargo, las partículas de PAI/Ag a 100 W disminuyen un orden de magnitud su conductividad eléctrica, en comparación con las partículas de PAI sin dopaje.

Posiblemente porque al ir incrementando la temperatura la humedad es retirada completamente y de ahí el comportamiento eléctrico cambia. Otro de los factores que probablemente influye es el tamaño, ya que en estas partículas a esta potencia de síntesis presentaron un tamaño menor a los 610 nm.

Por lo tanto, la conductividad eléctrica de las partículas de PAI/Ag se encuentra entre 10^{-8} a 10^{-6} S/m, mientras que la conductividad de las partículas de PAI sin dopaje se encuentra entre de 10^{-8} a 10^{-5} S/m. Estos resultados muestran la obtención de mesopartículas de PAI con dopaje que podrían ser dirigidos como posibles biomateriales o en su caso como materiales en aplicaciones fotovoltaicas.

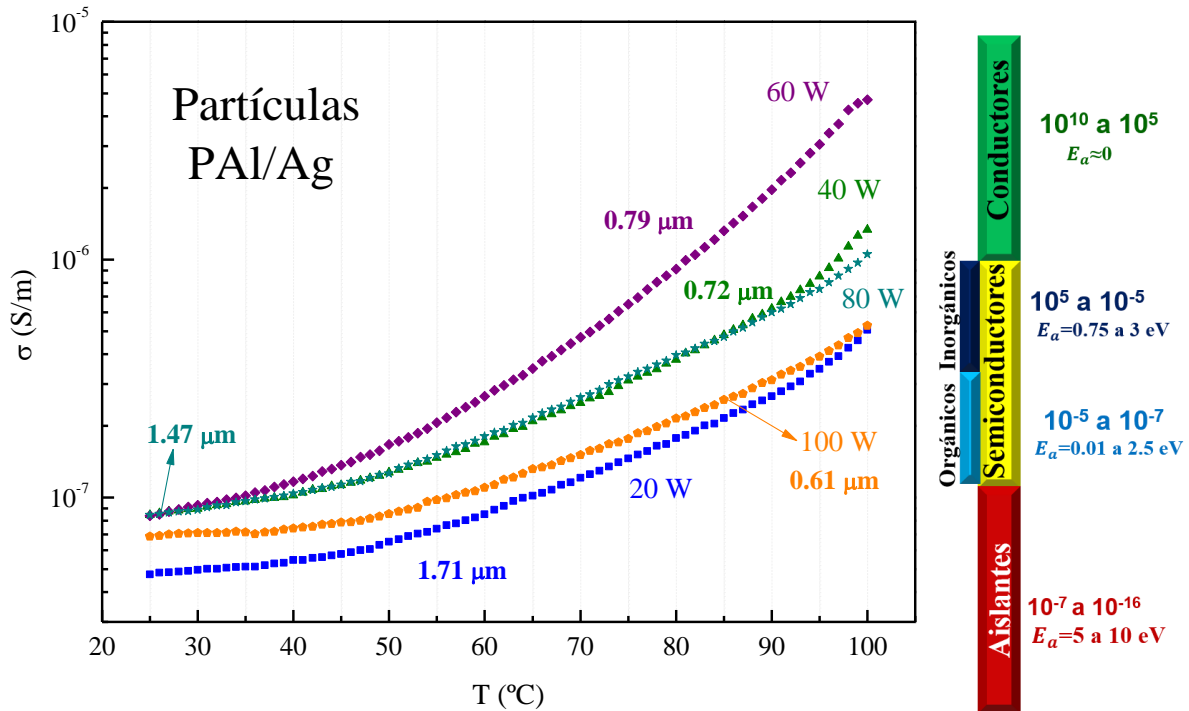


Figura 5.43. Conductividad eléctrica calculada para las partículas de PAI/Ag.

La Figura 5.44 muestra la gráfica de las energías de activación obtenidas para las partículas de PAI dopadas con plata a las diferentes potencias de síntesis. En los datos, las partículas de PAI/Ag de 20 a 100 W se obtuvieron dos segmentos lineales.

En PAI/Ag 20 W en el intervalo de temperatura de 60° a 100°C la energía de activación es 0.45 eV y de 25° a 59°C es de 0.14 eV. Por su parte, PAI/Ag 40 W a temperatura de 60° a 100°C tiene 0.52 eV, entre 25° a 59°C de 0.17 eV. Partículas de PAI/Ag a 60 W entre 60° a 100°C muestra una energía de 0.77 eV y de 25° a 59°C presenta 0.28 eV. Mientras que en PAI/Ag a 80 W entre 60° a 100°C tiene una energía de 0.45 eV y de 25° a 59°C es de 0.18 eV. Finalmente, PAI/Ag 100 W de 60° a 100°C muestra una energía de activación de 0.4 eV y de 25° a 56°C de 0.11 eV.

Las pendientes sugerirían el mecanismo de conducción eléctrica, es decir, el flujo de electrones en las estructuras de las partículas de PAI dopadas en función al incrementar la temperatura.

De acuerdo con las propiedades eléctricas en los materiales. Las partículas de PAI/Ag muestran un comportamiento de materiales semiconductores orgánicos [2.31-4.6].

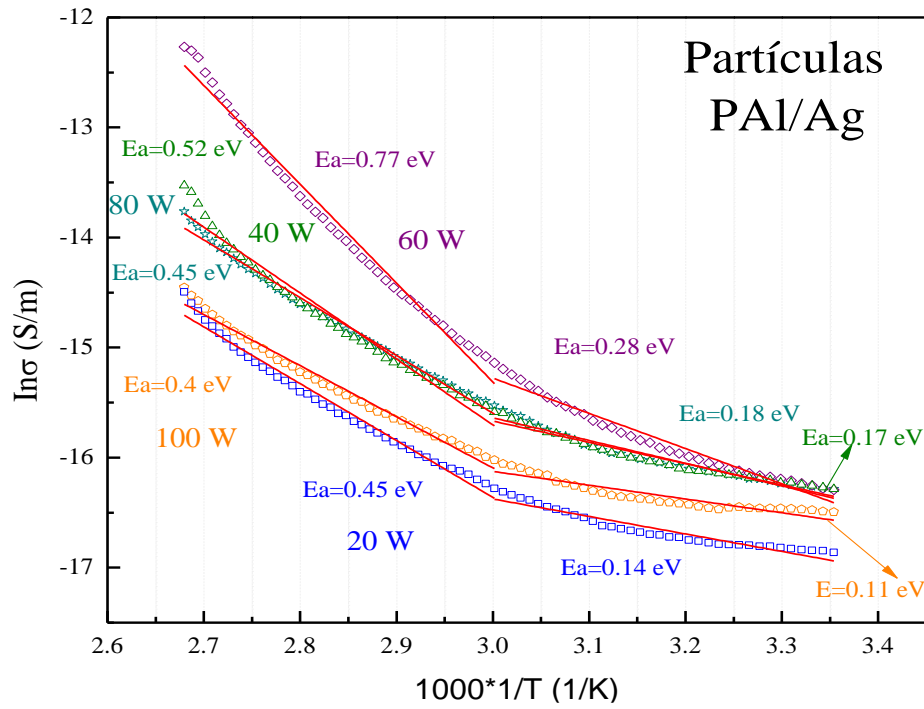


Figura 5.44. Energías de activación para las mesopartículas de PAI dopadas con plata.

Discusión de Resultados

El objetivo principal y problema de investigación planteados en este trabajo es obtener mesopartículas de polialilamina por efecto de la deshidrogenación y entrecruzamiento de las alilaminas por plasma. Con lo anterior, se obtuvieron partículas de polialilamina con tamaños en el intervalo nano y micrométrico a potencias de 20 a 100 W. Posteriormente, se analizó la estructura y posibles estados químicos en la formación de partículas de PAI. También, se analizaron las propiedades eléctricas que presenta el bulto de partículas al incrementar la temperatura.

Además, los objetivos específicos plantean dopar cierta cantidad de partículas de PAI y analizar si sus propiedades eléctricas se benefician debido a la conjugación fisicoquímica entre los materiales. Por lo tanto, se doparon a corriente directa para desprender y depositar plata superficialmente en ellas. Mediante un análisis comparativo entre partículas de PAI con y sin dopaje se identifican los posibles cambios morfológicos, químicos y eléctricos. Se toma como límite mínimo PAI 20 W y máximo a PAI 100 W, debido que los resultados obtenidos a potencias dentro de estos intervalos solamente varían.

En los resultados de la morfología, las partículas de PAI sin dopaje muestran que son esféricas y cuasi-esféricas aglomeradas entre sí, ver Figuras 5.45 (a) y (b). Por su parte, al compararse con las Figuras 5.45 (c) y (d) muestran que las partículas dopadas son de morfología similar, pero con partículas de plata de menor tamaño depositadas sobre la superficie de las partículas de PAI. Indicando el dopaje de las partículas de PAI con plata.

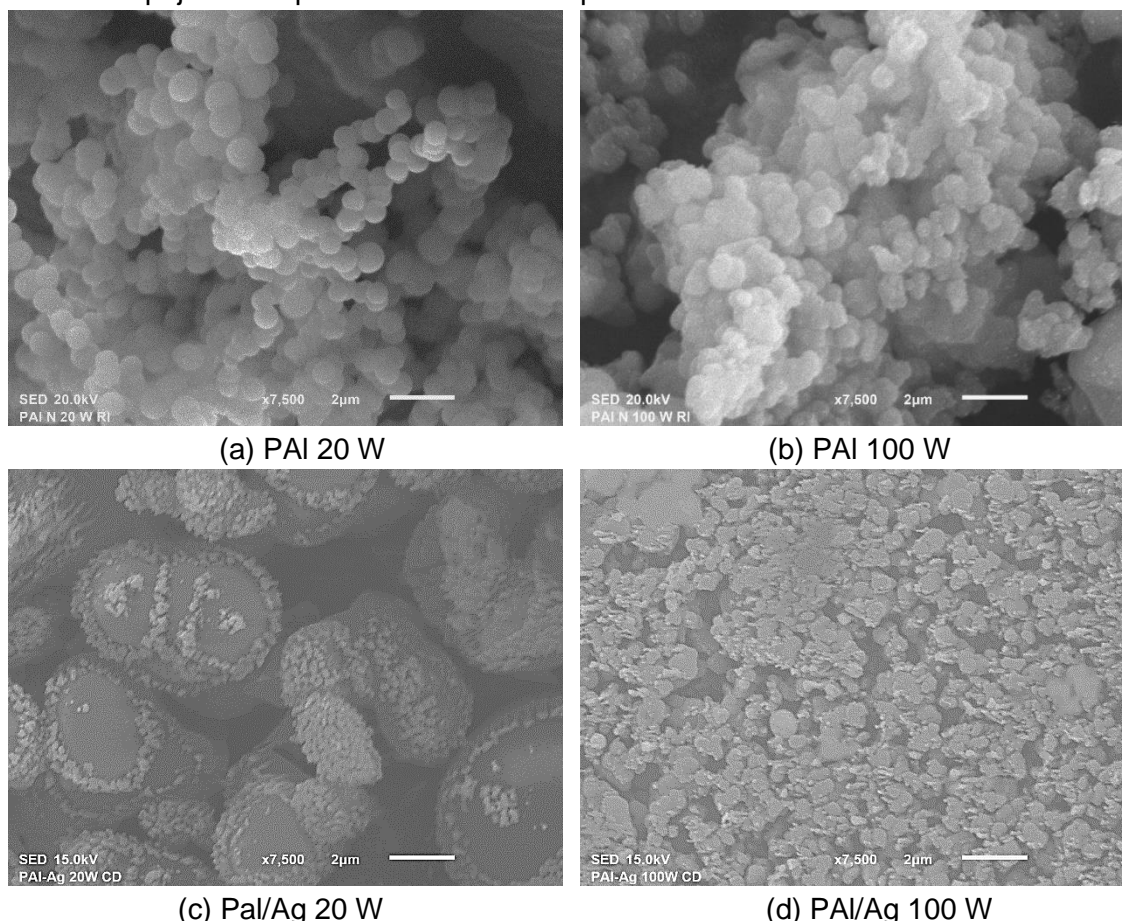


Figura 5.45. Análisis morfológico de las partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W.

Analizando los diámetros medios de las partículas de PAI a 20 y 100 W con y sin dopaje mostrados en la Figura 5.46. Se observa que en las partículas de PAI (línea continua) al incrementar la potencia de síntesis disminuye el diámetro promedio de 790 a 170 nm. Siendo a 20 W las partículas de mayor tamaño mientras que a 100 W son las partículas de menor tamaño. Similar tendencia muestran las partículas de PAI dopadas con plata (línea punteada). Sin embargo, se puede observar que incrementa el diámetro medio en las partículas de PAI a consecuencia de las partículas de plata con tamaños entre 36 a 323 nm, depositadas sobre la superficie de las mismas. El diámetro de las partículas de PAI/Ag ese encuentra entre 1.71 μm a 610 nm. Por lo tanto, partículas de PAI con y sin dopaje son mesométricas. Además, su tamaño es similar a los núcleos neuronales, por lo cual, podrían intercomunicarse e interactuar con las neuronas. Respecto al tamaño, el problema abordado sugiere que las partículas con y sin dopaje podrían dirigirse como posibles biomateriales.

Esta conjugación entre partículas orgánicas (PAI) e inorgánicas (Ag) permite obtener partículas de tamaño mesométrico, las cuales, podrían dirigirse como posibles biomateriales o hacia aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

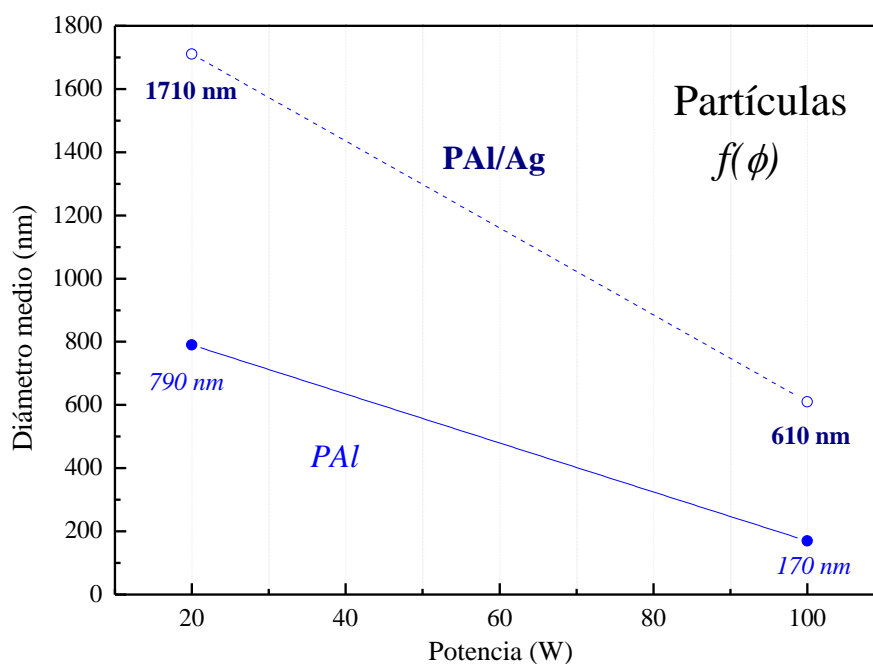


Figura 5.46. Comparación del diámetro medio entre partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W.

Se analizó y comparó la estructura química de las partículas de PAI con y sin dopaje, para observar los cambios estructurales. La Figura 5.47 (a) muestra el análisis estructural entre partículas de PAI a 20 y 100 W con y sin dopaje. Se puede observar que al comparar los espectros normalizados IR-ATR de plata y partículas del PAI con y sin dopaje, predomina la estructura de polialilamina. A pesar de que las partículas de PAI/Ag fueron sometidas a corriente directa para su dopaje, conservan los dobles $\approx\text{C}\approx$ en 2358 cm^{-1} y triples enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\text{C}\equiv\text{N}$ en 2184 cm^{-1} y los demás grupos químicos provenientes de las partículas de PAI sintetizadas a radiofrecuencia. Sin embargo, las partículas de PAI se oxidaron parcialmente por efecto de la energía aplicada a corriente directa o por extraer las partículas después del dopaje y ponerse en contacto con aire atmosférico. Permitiendo la interacción química con plata mediante óxidos Ag-O. Un acercamiento a los espectros IR-ATR de las partículas de PAI sin dopaje a 20 y 100 W no muestra la banda de absorción localizada en 570 cm^{-1} . Esta banda de absorción solo la presentan las

partículas conjugadas con plata. Esto muestra un cambio químico en la estructura entre partículas de PAI con y sin dopaje.

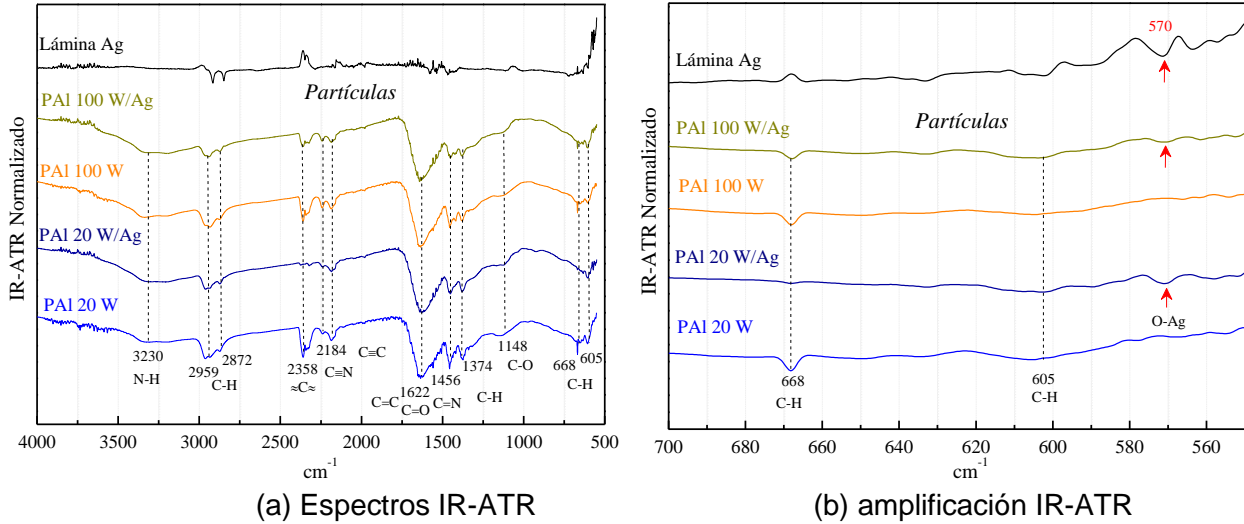


Figura 5.47. Comparación de (a) espectros IR-ATR y (b) amplificación en espectros IR-ATR entre lámina de plata y partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W.

Otro de los cambios químicos y estructurales entre partículas de PAI con y sin dopaje se observó mediante los análisis superficiales XPS. La Figura 5.48 muestra una comparación de los espectros amplios XPS a 0 s para la lámina de plata y partículas de PAI con y sin dopaje. Se puede observar que las partículas de PAI a 20 y 100 W contienen porcentajes atómicos de C, N y O. Por su parte, las partículas PAI/Ag muestran similares porcentajes para C, N y O. Sin embargo, muestran porcentajes bajos de plata mediante la señal del orbital $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ señalados con flechas rojas dentro de la gráfica. Corroborando la interacción entre las partículas de PAI dopadas con óxidos de plata mostrados en los espectros infrarrojos de la Figura 5.31.

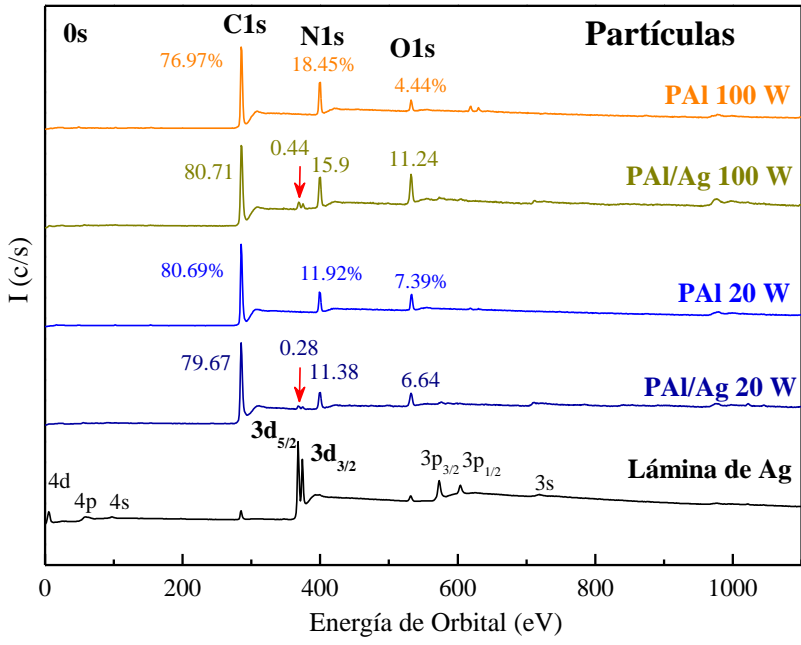


Figura 5.48. Comparación de espectros amplios XPS entre lámina de plata y partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W.

La Figura 5.49 muestra una comparación del porcentaje atómico vs potencia de síntesis entre partículas con y sin dopaje de PAI. La grafica muestra que el porcentaje de C para partículas de PAI (línea continua) es parcialmente mayor por 5% a 100 W en comparación con el porcentaje de las partículas dopadas con plata (línea punteada). Esto puede ser debido a la reestructuración y oxidación en las partículas de PAI por efecto de la energía a corriente directa aplicada durante el dopaje. Con lo anterior, el porcentaje atómico del N permanece casi constante entre 7% y 18%. Por su parte, el porcentaje atómico de O contenido en las partículas PAI/Ag incrementa parcialmente 6.8% a 100 W por efecto de la energía aplicada durante el dopaje. Lo cual, favorece la oxidación de la plata e interacción con la estructura de las partículas de PAI.

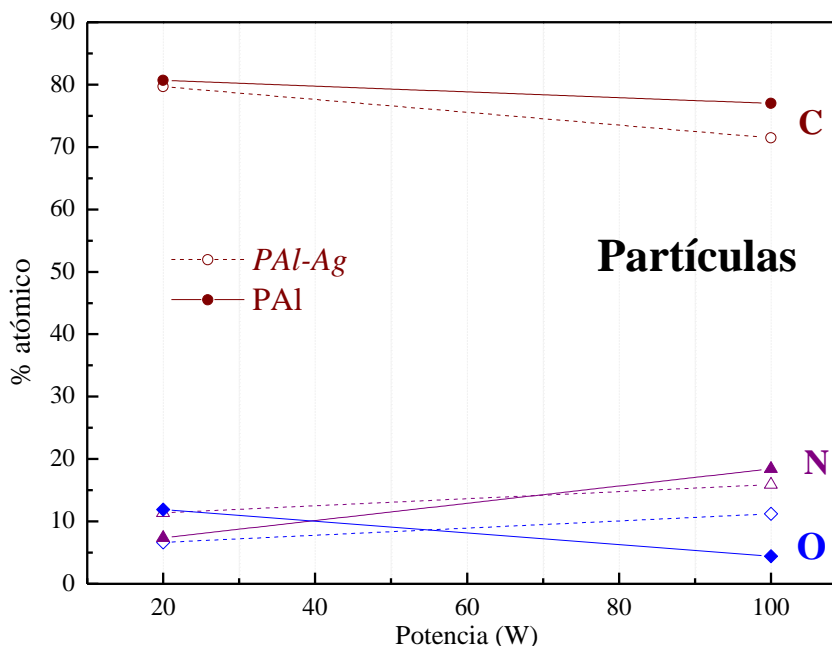


Figura 5.49. Comparación de los porcentajes atómicos de C, N, O y Ag entre partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W.

Como se mencionó anteriormente en la sección de resultados. Por efecto de la energía aplicada durante el dopaje de las partículas de PAI/Ag, la estructura presentó una reestructuración y/o oxidación en comparación a las partículas de PAI sin dopaje. En las deconvoluciones, los espectros cercanos XPS para cada orbital de C1s, N1s y O1s aumentaron una curva gaussiana.

De acuerdo con los resultados obtenidos, y mediante el análisis estructural de la superficie de indica un posible entrecruzamiento con átomos vecinos para cada orbital en las partículas de PAI. Por lo que, hasta este punto del trabajo la hipótesis se cumple debido a que se planteó que por efecto de las constantes colisiones con partículas aceleradas en el plasma podría ocurrir una deshidrogenación parcial de la estructura de alilamina, propiciando el entrecruzamiento y formación de las partículas de PAI de tamaños mesométricos.

La Figura 5.50 muestra la comparación en la deconvolución de los espectros cercanos para el orbital C1s a potencia de 20 W para partículas de PAI y PAI/Ag a 0 s. La Figura 5.50 (a) muestra el espectro cercano deconvolucionado mediante 5 curvas gaussianas interiores para las partículas de PAI. Por otro lado, se puede observar en la Figura 5.50 (b) que al aumentar una curva deconvolucionada se asignan dos nuevos estados químicos. La energía a corriente directa

aplicada durante el dopaje pudo haber erosionado la superficie de las partículas de PAI, favoreciendo la oxidación y/o reestructuración.

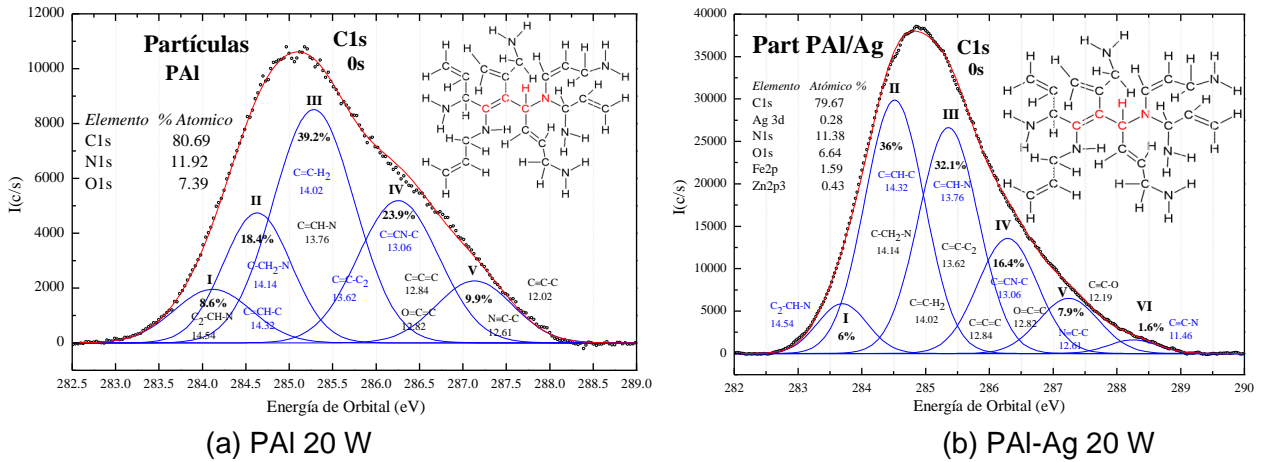


Figura 5.50. Comparación de los espectros cercanos deconvolucionados para el orbital C1s en partículas de PAI con y sin dopaje a 20 W.

La Figura 5.51 muestra la comparación de los estados químicos en las partículas de PAI y PAI/Ag para el orbital C1s a potencias de 20 y 100 W. Al graficar los porcentajes de participación en función de la energía de orbital. Se puede observar que los estados químicos tanto en partículas de PAI con y sin dopaje son muy similares, debido a la conservación de la estructura de polialilamina. Sin embargo, en las partículas de PAI/Ag a 20 y 100 W se detectan dos nuevos estados químicos correspondientes a triples enlaces en 287.6 eV para $C\equiv C-O$ y $C\equiv C-N$ entre 288.2-288.6 eV. La oxidación y reestructuración en las partículas de PAI dopadas fue por efecto de la energía aplicada a corriente directa de 900 V.

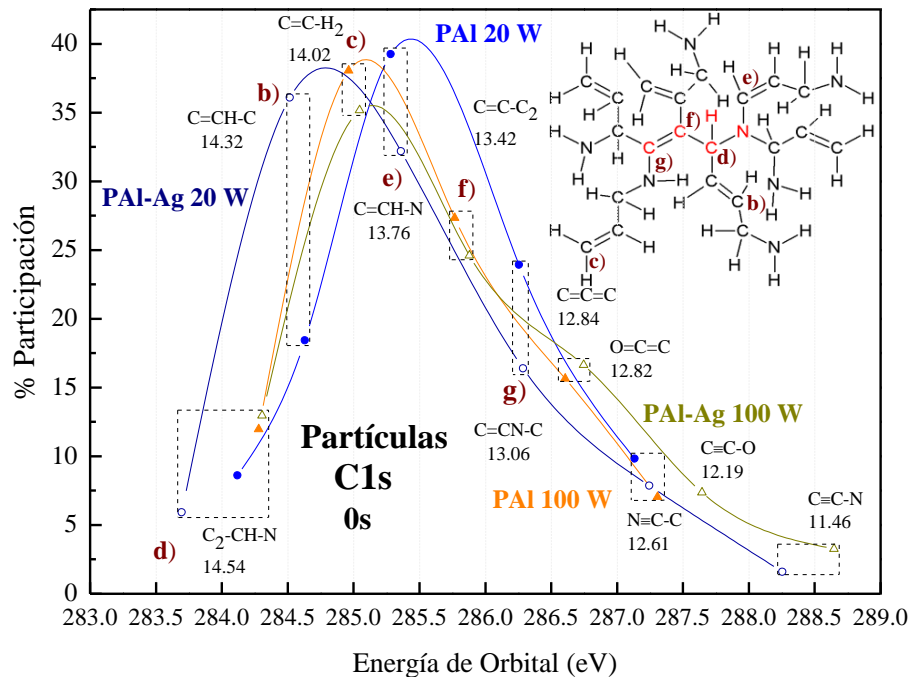


Figura 5.51. Comparación de los estados químicos asignados al orbital C1s entre partículas de PAI y PAI/Ag a 20 y 100 W.

La Figura 5.52 muestra las deconvoluciones de los espectros cercanos XPS a 0 s para las partículas de PAI con y sin dopaje a 20 W. Se puede observar en la Figura 5.52 (a) el espectro cercano en las partículas de PAI se deconvolucionaron mediante tres curvas gaussianas interiores. Por su parte, las partículas de PAI/Ag con 4, ver Figura 5.52 (b). En las partículas de PAI/Ag por efecto de la energía aplicada durante el dopaje con plata su estructura se oxidó, ya que los estados químicos asignados se desplazan parcialmente hacia estados oxidados. Sin embargo, solo se reestructuraron, ya que siguen siendo los mismos estados químicos.

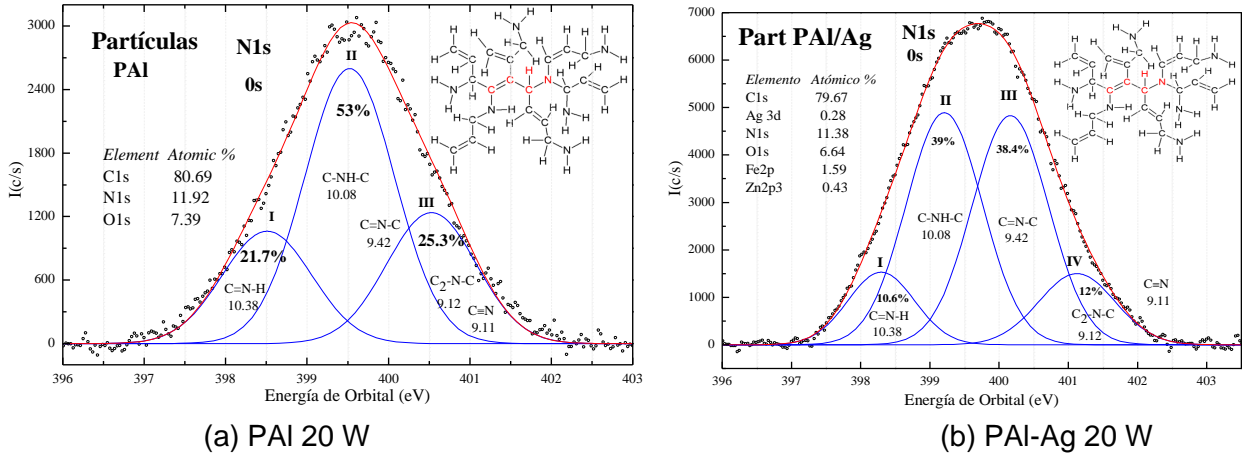


Figura 5.52. Comparación de los espectros cercanos deconvolucionados para el orbital N1s en partículas de PAI con y sin dopaje a 20 W.

La Figura 5.53 muestra la comparación de los porcentajes de participación en función de la energía de orbital de los estados químicos asignados para N1s a 0 s. Los estados químicos siguen siendo los mismos, solo que en las partículas de PAI/Ag a 20 y 100 W se desplazan parcialmente hacia estados oxidados. Sugiriendo la oxidación de la plata metálica.

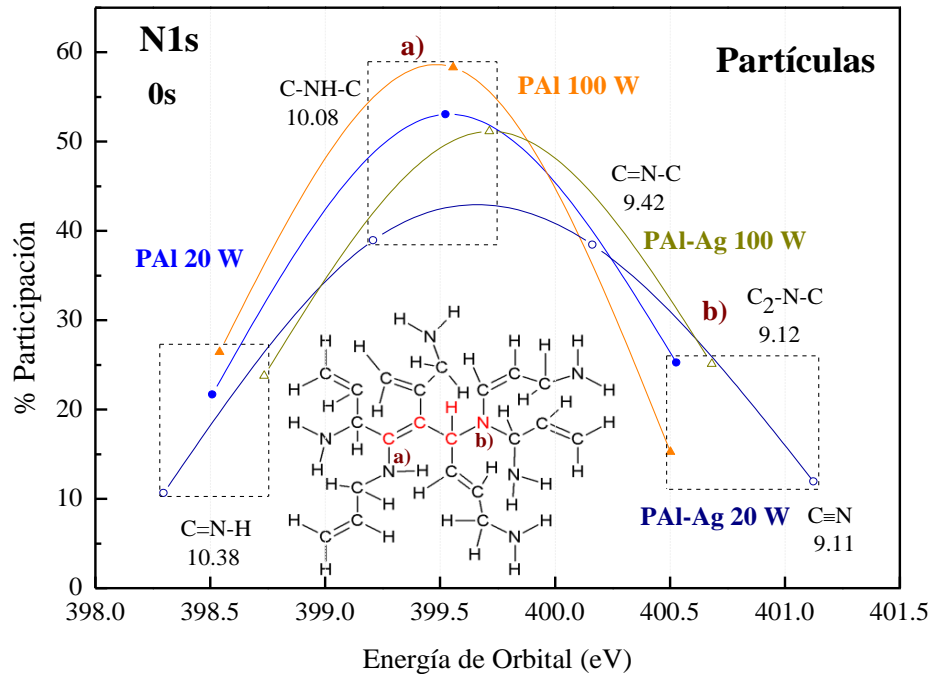


Figura 5.53. Comparación de los estados químicos asignados al orbital N1s entre partículas de PAI y PAI/Ag a 20 y 100 W

La Figura 5.54 muestra las deconvoluciones para el orbital O1s a 0 s de los espectros cercanos en partículas de PAI con y sin dopaje a 20 W. El espectro cercano mostrado en la Figura 5.54 (a) para partículas de PAI se deconvolucionó mediante tres curvas gaussianas interiores, mientras que las partículas de PAI/Ag en la Figura 5.54 (b) se deconvolucionaron con cuatro. Se asignaron dos nuevos estados químicos por efecto de la energía a corriente directa aplicada durante el dopaje de las partículas de PAI con plata.

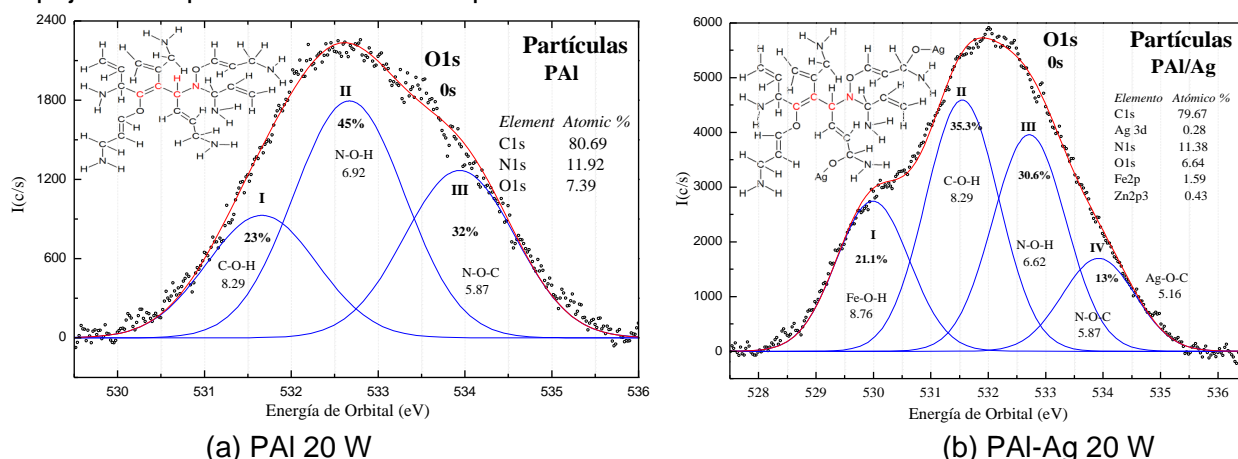


Figura 5.54. Comparación de los espectros cercanos deconvolucionados para el orbital O1s en partículas de PAI con y sin dopaje a 20 W.

La Figura 5.55 muestra la comparación de estados químicos entre partículas de PAI con y sin dopaje a potencias de 20 y 100 W en el orbital O1s. De manera general, las partículas de PAI con y sin dopaje conservan los mismos estados asignados a C-O-H, N-O-H y N-O-C. Sin embargo, en las partículas de PAI/Ag se asignan dos nuevos estados químicos correspondientes a Fe-O-H en 529.9 a 530.1 eV y el estado Ag-O-C en 539.9 eV. Este último estado sugiere la interacción de plata con las partículas de PAI.

Cabe resaltar, que el estado químico N-O-C en las partículas de PAI a 20 W se encuentra en la misma energía de orbital que el estado Ag-O-C localizados en 533.9 eV en las partículas de PAI/Ag a 20 W. Como es un análisis superficial en las partículas de PAI sin dopaje, la superficie está más oxidada que unos nanómetros al interior de su estructura. Debido a que el porcentaje atómico es mayor en las partículas de PAI a 20 W en la Figura 5.50. Por esta razón, al desplazarse hacia estados más oxidados este estado químico se localiza en energía similar al estado Ag-O-C. Debido a que en las partículas de PAI/Ag al oxidarse la superficie para el depósito de plata y a su vez interaccione con la estructura de las partículas de PAI se encuentran en similar energía de orbital. La diferencia es que en las partículas de PAI sin dopaje no se utiliza plata y en las dopadas sí.

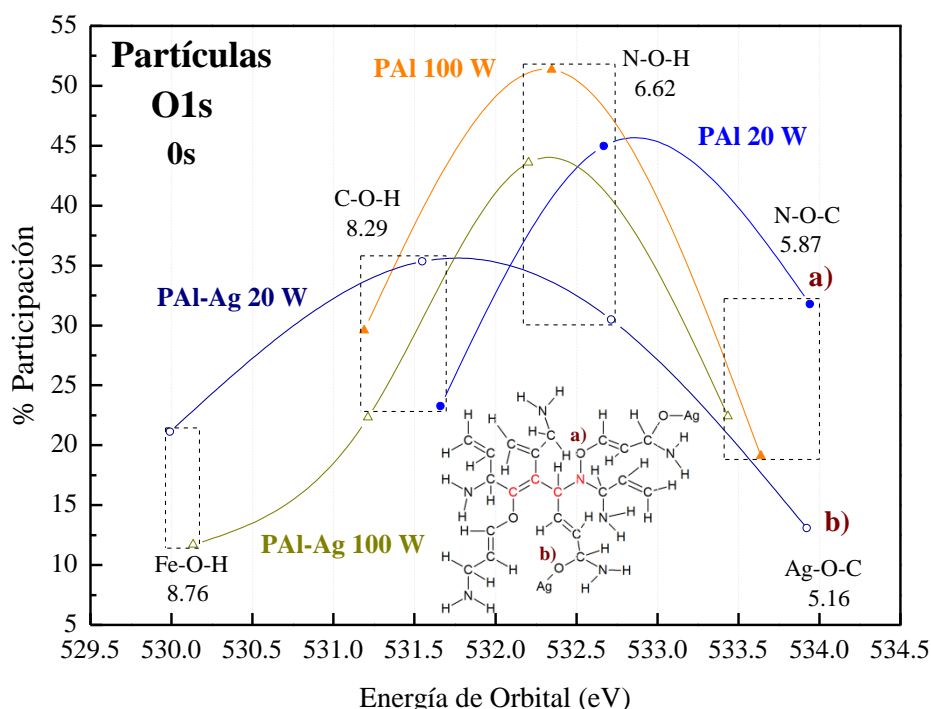


Figura 5.55. Comparación de los estados químicos asignados al orbital O1s entre partículas de PAI y PAI/Ag a 20 y 100 W

Los resultados obtenidos en la comparación de estados químicos entre PAI y PAI/Ag para los orbitales del C1s, N1s y O1s, sugieren que probablemente por efecto de la deshidrogenación se entrecruzaron favoreció aleatoriamente la formación de partículas esféricas y cuasi-esféricas de tamaños mesométricos. Por otro lado, y mediante este análisis se determinó que las mesopartículas con y sin dopaje contienen aminas secundarias y terciarias en su estructura. Con este comportamiento, y resaltando que aminoácidos y proteínas contienen grupos amina, este tipo de materiales puede dirigirse al área de los biomateriales. Otro aspecto importante que hay que resaltar, es que la interacción entre partículas de PAI y plata ocurrió mediante la formación de puentes de oxígeno obteniendo la formación de enlaces de plata-oxígeno-carbono (Ag-O-C) que probablemente se originaron debido a la oxidación de las estructuras por la energía aplicada a corriente directa de 900 V.

En la Figura 5.56 se presenta el análisis comparativo de la conductividad eléctrica en función de la temperatura. Se puede observar que la conductividad eléctrica en las partículas de PAI sin dopaje a 20 y 100 W presenta un comportamiento creciente de 25° a 80°C, posteriormente de 80 a 100°C su comportamiento eléctrico es parcialmente constante. Lo que nos llevó a concluir que el tamaño de partícula influye directamente en el comportamiento eléctrico, ya que a 100 W las partículas son de menor tamaño, con un diámetro promedio de 170 nm y la conductividad incremento cerca de dos órdenes de magnitud comparadas con las de 20 W.

Por otro lado, las partículas de PAI-Ag a 20 y 100 W presentan conductividad eléctrica creciente y casi lineal al incrementar la temperatura. Además, por el dopaje con partículas de plata la conductividad eléctrica en partículas PAI-Ag 100 W disminuye y es cercana a la conductividad de las partículas de PAI y PAI/Ag a 20 W. Esto puede ser debido al incremento del tamaño de las partículas por efecto de la compactación para su dopaje y depósito superficial de las partículas

de plata. Aunque, si se continuara incrementando la temperatura la conductividad eléctrica seguiría aumentando. Caso contrario, en las partículas de PAI sin dopaje que a 80°C aunque se continuara incrementando la temperatura ya no incrementaría mucho su conductividad eléctrica.

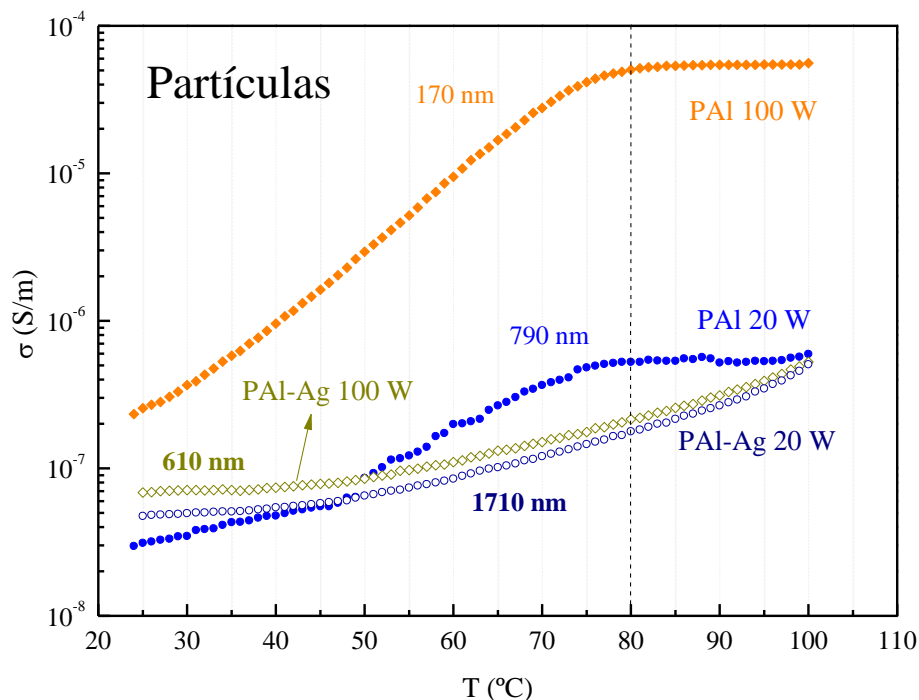


Figura 5.56. Comparación en la conductividad eléctrica calculada para las partículas de PAI y PAI-Ag a 20 y 100 W

Con potencial aplicación en celdas solares, reportaron conductividades eléctricas en películas de polipirrol dopadas con yodo PPy/I [5.16], de 5×10^{-8} S/cm. Mientras que al conjugarlas con partículas de zinc (Zn) 5.3×10^{-3} S/m, plata 3.75×10^{-4} S/m y cobre (Cu) 4.6×10^{-5} - 5×10^{-6} S/m en medios ácidos se beneficia el incremento en su conductividad eléctrica [5.17].

Con lo anterior, los resultados de la conductividad eléctrica en partículas de PAI con y sin dopaje podrían aplicarse como materiales dirigidos el área energética para la captación y transformación de energía solar a eléctrica. Sin embargo, las partículas PAI/Ag muestran estabilidad eléctrica al aumentar la temperatura.

La Figura 5.57 muestra las energías de activación para las partículas de PAI con y sin dopaje a 20 y 100 W. Las partículas de PAI a 20 W sin dopaje muestran tres segmentos lineales, lo cual, indicaría tres mecanismos de conducción eléctrica. Para PAI 100 W sin dopaje y en partículas de PAI/Ag a 20 y 100 W muestran dos segmentos lineales, sugiriendo dos mecanismos de conducción. Por los valores de las energías de activación y conductividad eléctrica en las partículas de PAI con y sin dopaje presentan un comportamiento de materiales semiconductores orgánicos.

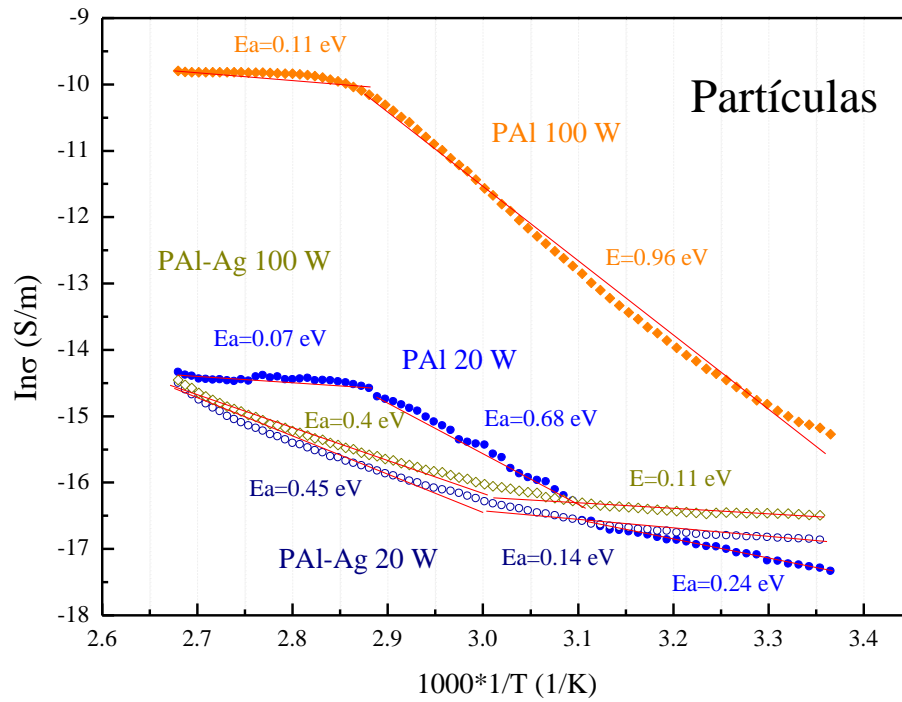


Figura 5.57. Comparación en las energías de activación para las partículas de PAI y PAI/Ag a 20 y 100 W.

Capítulo 6

Conclusiones

Al acondicionar dos tipos de acoplamiento, resistivo e inductivo, se lograron obtener mesopartículas de PAI de morfología esférica y cuasi-esférica en el intervalo de 20 nm a 3.17 μm con una media armónica entre 170 y 790 nm.

Los resultados del análisis estructural por espectroscopia infrarroja demostraron que las mesopartículas presentan dobles enlaces consecutivos que corresponden a $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ y triples enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ que se originaron debido a la deshidrogenación y entrecruzamiento que ocurre por la energía que se aplica durante el proceso de polimerización. En cuanto a las partículas de PAI dopadas con plata se observó que la estructura se modifica parcialmente la estructura de la polialilamina debido a la formación de enlaces Ag-O.

Con el análisis estructural, mediante la técnica de XPS, se analizaron los estados químicos para los orbitales C1s, N1s y O1s. Los estados químicos asignados al orbital N1s sugieren la transición de aminas primarias $\text{H}_2\text{-N-C}$ a secundarias C-NH-C y terciarias $\text{C}_2\text{-N-C}$. Mientras que las partículas de PAI/Ag indican que las estructuras se oxidaron y hubo un reacomodo de la cadena polimérica debido a la formación de enlaces $\text{C}\equiv\text{C-O}$ y $\text{C}\equiv\text{C-N}$. También, se observaron puentes de oxígeno Ag-O-C debido a la interacción entre la plata y las partículas de PAI. Otra característica que se observó es que los porcentajes de plata tanto superficial como unos nanómetros al interior de las partículas de PAI fueron muy bajos, por lo que no se formaron enlaces Ag-C y Ag-N.

El comportamiento eléctrico de las mesopartículas de PAI se encuentran en el intervalo entre 10^{-8} a 10^{-5} S/m. Las energías de activación fueron de 0.07 a 0.96 eV. La tendencia que se observó en la conductividad eléctrica es creciente de 25° a 80°C y de 80°. La conductividad eléctrica de las partículas de PAI/Ag fue de 10^{-8} y 10^{-6} S/m. Los valores de E_a se encuentran entre 0.40 y 0.77 eV. De acuerdo con los valores de conductividad eléctrica las partículas de PAI y PAI/Ag presentan un comportamiento de materiales semiconductores orgánicos. Los valores de conductividad eléctrica cuantificados en PAI/Ag sugieren que las mesopartículas presentan estabilidad eléctrica al incrementar la temperatura. Por lo tanto, las partículas de PAI/Ag podrían ser aplicadas en dispositivos fotovoltaicos.

Con los resultados obtenidos, se corrobora la hipótesis y se cumplen los objetivos planteados debido a que por efecto de las constantes colisiones de partículas aceleradas propician la deshidrogenación del monómero y se favorece el entrecruzamiento aleatorio en el polímero durante la síntesis por plasma. La presencia de grupos aminas en las partículas de PAI y PAI/g favorece su posible aplicación al área biológica. La respuesta eléctrica de las partículas de PAI y PAI/Ag presenta valores similares a los reportados en PPy con y sin dopaje [1.17, 5.17] sugiriendo que las partículas obtenidas pueden ser aplicadas en estudios de lesiones de médula espinal y como materiales fotovoltaicos.

Sugerencias

Se propone analizar el posible efecto que tendría el oxígeno residual dentro de la cámara del reactor, así como también el oxígeno introducido en la molécula de agua. Ya que pudo haber sido una especie de catalizador durante las reacciones de polimerización, favoreciendo la formación, entrecruzamiento y obtención de partículas esféricas de PAI por plasma. Se introduciría oxígeno al reactor en forma de gas y se estudiaría la influencia en la formación de las partículas de PAI.

Perspectivas

Realizar un estudio sobre la absorción electromagnética que pueden presentar las partículas de PAI con y sin dopaje en diferentes longitudes de onda

Estudiar la conductividad eléctrica a diferentes longitudes de onda, que ayudaría a proponer mecanismos de conducción.

Realizar pruebas in-vivo e in-vitro para analizar la respuesta en el medio biológico y energético al que las mesopartículas de PAI con y sin dopaje se han propuesto.

Referencias

- [5.1] Fahmy A, Mohamed TA, Friedrich JF. XPS and IR studies of plasma polymers layer deposited from allylamine with addition of ammonia. *Applied Surface Science*, 458, 1006-1017, 2018.
- [5.2] Bailey PS. Química orgánica: conceptos y aplicaciones. *Pearson educación*, 2001.
- [5.3] Weininger SJ, Stermitz FR. Química orgánica. *Reverté*, 1988.
- [5.4] Raymond C, College W. Química general. *McGraw-Hill*. Séptima edición, 2002.
- [5.5] Dickerson RE. Principios de química. *Reverté*, 1992.
- [5.6] Olayo MG, Zúñiga R, González-Salgado F, Gómez LM, González-Torres M, Basurto R, Cruz GJ. Structure and morphology of plasma polyfuran particles. *Polymer Bulletin*, 74(2), 571-581, 2017.
- [5.7] Singh J, Kumar V, Jolly SS, Kim KH, Rawat M, Kukkar D, Tsang YF. Biogenic synthesis of silver nanoparticles and its photocatalytic applications for removal of organic pollutants in water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 80, 247-257, 2019.
- [5.8] Baig U, Hossain MK. Facile fabrication of polypyrrole-coated silver nanoparticles: A novel and efficient surface-enhanced Raman scattering support for molecule detection. *Optics & Laser Technology*, 120, 105705, 2019.
- [5.9] Jiang H, Manolache S, Wong ACL, Denes FS. Plasma-enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(3), 1411-1422, 2004.
- [5.10] Panomsuwan G, Chantaramethakul J, Chokradjaroen C, Ishizaki T. In situ solution plasma synthesis of silver nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons with enhanced oxygen reduction activity. *Materials Letters*, 251, 135-139, 2019.
- [5.11] Allen JP, Scanlon DO, Watson GW. Electronic structures of silver oxides. *Physical Review B*, 84(11), 115141, 2011.
- [5.12] Chastain J, King Jr RC. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation*, 40, 221, 1992.
- [5.13] Prieto P, Nistor V, Nouneh K, Oyama M, Abd-Lefdil M, Díaz R. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Applied Surface Science*, 258(22), 8807-8813, 2012.
- [5.14] Sumesh E, Bootharaju MS, Pradeep T. A practical silver nanoparticle-based adsorbent for the removal of Hg²⁺ from water. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 450-457, 2011.
- [5.15] Weaver JF, Hoflund GB. Surface characterization study of the thermal decomposition of AgO. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(34), 8519-8524, 1994.
- [5.16] De la Cruz E. Síntesis de películas polipirrol-yodo por plasma polimerización para su posible aplicación a celdas solares orgánicas. *Tesis de Maestría*, Instituto Tecnológico de Toluca, 2020.
- [5.17] Tarango Brito, E. C. (2019). Caracterización Eléctrica de Polipirrol dopado con partículas de Óxido de Zinc, Cobre y Plata.

Anexo 1

La Tabla 6.1 muestra el resumen de la variación en los parámetros de síntesis para pruebas experimentales en la obtención de las partículas de PAI.

Tabla 6.1. Pruebas experimentales en la síntesis y obtención de partículas de PAI.

Numero de Experimentos	Distancia entre electrodos	Longitud del tubo de vidrio	Presión	Temperatura de la ampollita con alilamina	Hora de síntesis	Potencia	Condiciones ambiente T y Hr	Acoplamiento y temperatura de la ampollita con agua	Acoplamiento de la bobina
1	7 cm	30 cm	4×10^{-1} a 1 mbar	25°C	8 am	20 W	17°C, 64%	x	x
2	√√	√√	5×10^{-1} a 1 mbar	√√	√√	√√	16°C, 49%	x	x

Observación y formación de partículas de PAI en el reactor

3	6.5 cm	√√	4×10^{-1} a 1 mbar	√√	√√	60 W	20°C, 47%	x	x
4	√√	√√	7×10^{-1} a 1.60 mbar	√√	√√	80 W	19°C, 52%	x	x
5	√√	√√	7×10^{-1} a 1.60 mbar	√√	√√	100 W	17°C, 59%	x	x
6	√√	√√	1.6×10^{-1} mbar	√√	√√	20 W	17°C, 54%	x	x
7	√√	√√	3.3×10^{-1} mbar	√√	√√	40 W	18°C, 58%	x	x

La humedad favorecía la formación y obtención de partículas

8	6 cm	25 cm	7×10^{-1} a 1.20 mbar	√√	√√	20 W	14°C, 37%	25°C	x
9	3 cm	√√	7×10^{-1} a 1.20 mbar	√√	√√	100 W	15°C, 27%	√√	x
10	3 cm	√√	7×10^{-1} a 1.20 mbar	√√	√√	100 W	18°C, 42%	√√	√√

Se vario la posición de la bobina

11	3 cm	√√	7×10^{-1} a 1.30 mbar	√√	√√	100 W	18°C, 34%	√√	√√
12	1 cm	15 cm	7×10^{-1} a 1.30 mbar	√√	7 am	100 W	18°C, 52%	√√	√√
13	1 cm	√√	7×10^{-1} a 1.30 mbar	√√	√√	20 W	13°C, 42%	9°C	√√

Con estas condiciones ya fue reproducible el proceso al intervalo de potencias establecidas

14	1 cm	25 cm	7×10^{-1} a 1.30 mbar	√√	√√	40 W	19°C, 33%	9°C	√
----	------	-------	--------------------------------	----	----	------	-----------	-----	---

Anexo 2

Técnicas de caracterización

La morfología de las partículas se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La estructura química por Espectroscopía Infrarroja (IR). Los posibles estados de formación se analizaron con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Conductividad eléctrica. A continuación, se presenta una descripción de esas técnicas.

1.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Este método (MEB) proporciona el análisis topográfico, composición elemental de los materiales en estado sólido. El principio de operación del equipo se lleva a cabo cuando un haz de electrones de alta energía, focalizados mediante lentes magnéticas, incide e impacta sobre una muestra. Por dicho impacto, electrones son generados, comúnmente conocidos como secundarios, retrodispersados y rayos X. Estos son detectados por dispositivos dentro del equipo y son convertidos en señales digitales interpretadas como intensidades de color (escala de grises) para construir una imagen [1-3], ver Figura 6.1.

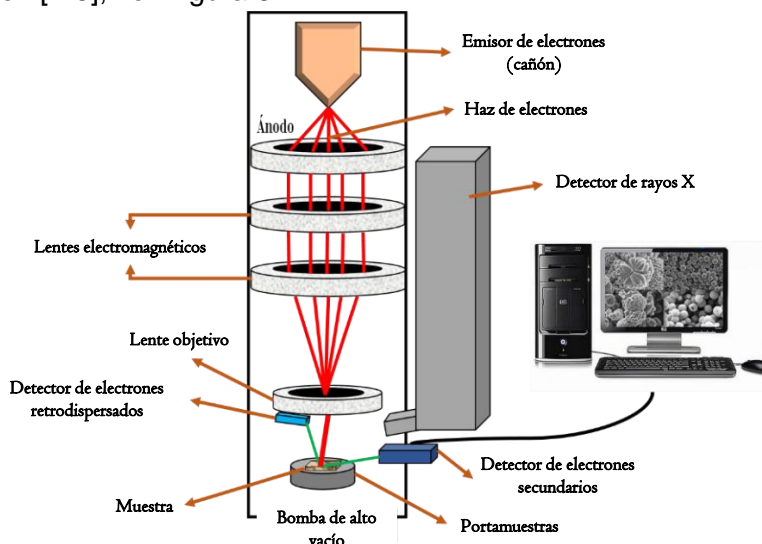


Figura 6.1. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido.
Elaboración propia

El análisis morfológico de las partículas de PAI se realizó con un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL IT 100 con voltaje de aceleración a 20 kV y ampliificaciones entre 100 y 100000X.

1.2 Espectroscopía Infrarroja-ATR

La espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) por sus siglas en inglés Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflection permite analizar e identificar cuantitativa y cualitativamente las bandas de absorción de distintos grupos funcionales al interactuar con la radiación infrarroja, enfocándose en las vibraciones y rotaciones moleculares en la absorción por efecto de la radiación a diferentes longitudes de onda en los materiales (sólido, líquido y gas). Por su parte, en el espectrofotómetro la ATR proporciona espectros infrarrojos superficiales en las muestras, sin transmisión de la luz en ellas. El rango de análisis infrarrojo se secciona en

infrarrojo cercano de 14 000 y 4000 cm^{-1} , medio en 4000 y 670 cm^{-1} , mayormente utilizado por esta técnica y lejano a longitudes de onda menores a 650 cm^{-1} [1,4-5].

La estructura de las partículas de PAI se analizó utilizando el método de reflectancia total atenuada (ATR) en un Espectrofotómetro FT-IR i5 Thermo Scientific con celda de diamante usando 100 barridos en el intervalo de absorción de 550 a 4000 cm^{-1} .

1.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Esta espectroscopia (XPS) se enfoca en el análisis estructural de la superficie cualitativa y cuantitativamente, proporcionando información elemental, composición superficial, estados de oxidación, átomos vecinos, entre otros mediante la perturbación energética de electrones a niveles internos de todos los elementos (menos H y He). Las fuentes de rayos X más utilizadas son de aluminio Al Ka (1486.3 eV) p magnesio (1253.6 eV) [1].

El principio consiste en irradiar una muestra sólida con fotones de energía superior a la del estado fundamental que tienen los electrones en los orbitales del átomo, estos fotones transfieren energía a los electrones, ocasionando que sean arrancados y salgan emitidos del orbital, con una energía cinética (E_c) de la diferencia entre la energía del fotón ($h\nu$), energía del electrón (E_L) y el trabajo (W), es decir, $E_c = h\nu - E_L - W$, los electrones son detectados y analizados [1,6-7]. Por lo tanto, espectros amplios son generados, donde se grafica *Energía de orbital vs Intensidad (cuentas por segundo)*.

Los estados energéticos atómicos se encuentran ajustando la distribución energética de los orbitales con curvas interiores simétricas con anchuras diferentes para cada nivel energético.

El análisis de la estructura superficial de las partículas fue realizado con un espectrofotómetro XPS Thermo K-Alpha equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al (1486.6 eV). Las cargas electrostáticas se compensaron en cada muestreo, con un haz de iones Ar. La presión inicial fue de 10^{-9} mbar y diámetro de análisis de 0.4 mm.

1.4 Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica de un material podría definirse como la capacidad o facilidad de transferir una corriente eléctrica de un punto a otro a través de su estructura molecular. La clasificación empleada en la conductividad eléctrica de los materiales es: conductores ($>10^3$ S/cm), semiconductores ($<10^{-3}$ S/cm) y aislantes ($<10^{-12}$ S/cm) [8], ver Figura 6.2.

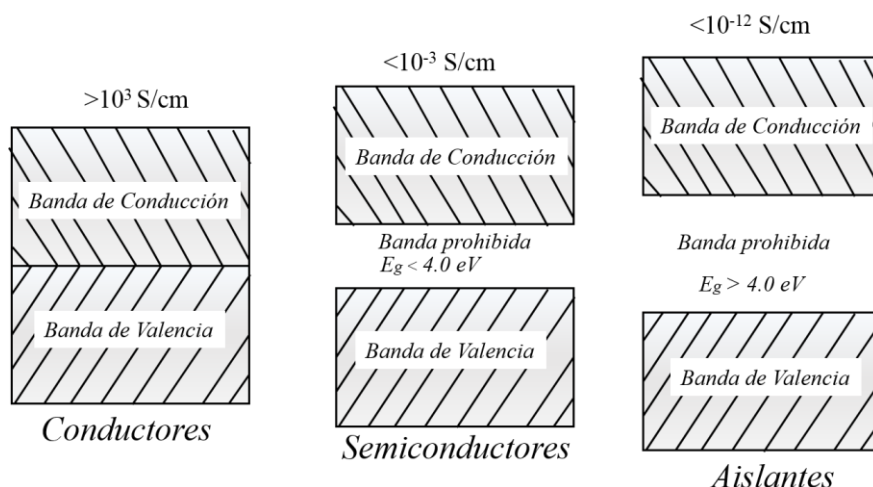


Figura 6.2. Clasificación de la conductividad eléctrica en materiales conductores, semiconductores y aislantes. Elaboración propia

En términos generales, la conductividad eléctrica es inversamente proporcional a la resistividad. Donde, la resistividad se muestra en la Ecuación 1:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (1)$$

Donde

ρ = es la resistividad eléctrica

R = Resistencia en Ohms (Ω)

A = Área transversal de la muestra en (m^2)

l = Espesor de la muestra (m).

Por lo tanto, la conductividad eléctrica se expresa y se puede calcular mediante la Ecuación 2.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} \quad (2)$$

σ = Conductividad eléctrica (Ω/m o S/m).

Por otro lado, se propuso una clasificación de conductividad eléctrica para materiales semiconductores orgánicos. Estos materiales son algunos polímeros y pueden estar constituidos elementalmente por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno u otros en menor porcentaje. Su conductividad eléctrica en función de la temperatura depende de los portadores de carga para generar un mecanismo de conducción (hueco-electrón) y energía cinética de las moléculas. Por lo anterior, la energía de activación (E_a) es la energía necesaria para mover una carga eléctrica en el sistema. La ecuación de Arrhenius se utiliza para el cálculo de la energía de activación, ver Ecuación 3. Si se le aplica logaritmos y posteriormente se grafica el recíproco de la temperatura absoluta vs el logaritmo natural (Ln) de la conductividad eléctrica. Resulta la ecuación de Arrhenius linealizada para obtener el valor de E_a [1.41,9-10], ver Ecuación 7.

$$\sigma = Ae^{-E_a/kT} \quad (3)$$

σ = Conductividad eléctrica

A = Constante de proporcionalidad

E_a = Energía de activación

k = Constante de Boltzmann, 8.617×10^{-5} eV K⁻¹

T = Temperatura, K

$$\ln \sigma = -(E_a/k)(1/T) + \ln A \quad (7)$$

Se relaciona con la ecuación de la recta ($y=mx+b$) y se despeja a E_a .

La Tabla 6.2 muestra la clasificación de la conductividad eléctrica y respectivas energías de activación para los materiales.

Tabla 6.2. Valores de conductividad y energías de activación (E_a) para diferentes materiales.

<i>Tipo de material</i>	<i>Conductividad (S/m)</i>	<i>Energía de activación (eV)</i>
<i>Conductores</i>	10^{10} a 10^5	≈ 0
<i>Semiconductores inorgánicos</i>	10^5 a 10^{-5}	0.75 a 3
<i>Semiconductores orgánicos</i>	10^{-5} a 10^{-7}	0.01 a 2.5
<i>Aislantes</i>	10^{-7} a 10^{-16}	5 a 10

Mediante este análisis se determina la resistencia de las mesopartículas en grupos no individualmente, debido a que la resistencia de contacto juega un papel muy importante y paso de corriente eléctrica a través del arreglo estructural, tamaño y dopaje de los materiales. Determinando si la conductividad incrementa o disminuye al alterar parámetros como la temperatura [1.41,11]. La Figura 6.3 muestra el esquema del dispositivo empleado con el que se midió la resistencia de los materiales. La muestra se coloca entre electrodos de cobre soportados por dos placas paralelas aislantes. Se conectan los electrodos a un multímetro BK Precision 879B. Este dispositivo se encarga de medir la resistencia eléctrica a una frecuencia de 10 kHz establecido por el equipo para brindarle estabilidad durante las mediciones. Un termopar conectado a un multímetro digital de gancho MUL-100 que mide la temperatura de la muestra. El arreglo se introduce a un recipiente que es calentado por una parrilla Cole-Parmer StableTemp Top Stirring Hot Plate 4"x4" a condiciones ambiente. El intervalo de la temperatura durante la medición de la resistencia del bulto de las partículas de PAI con y si dopaje fue de 25°C a 100°. Este intervalo se estableció para analizar cómo se comportaba eléctricamente las partículas a temperatura del cuerpo humano a 37°C como posibles biomateriales. Además, se llegó hasta 100°C para simular temperaturas altas y analizar la respuesta eléctrica como materiales aplicados en dispositivos fotovoltaicos

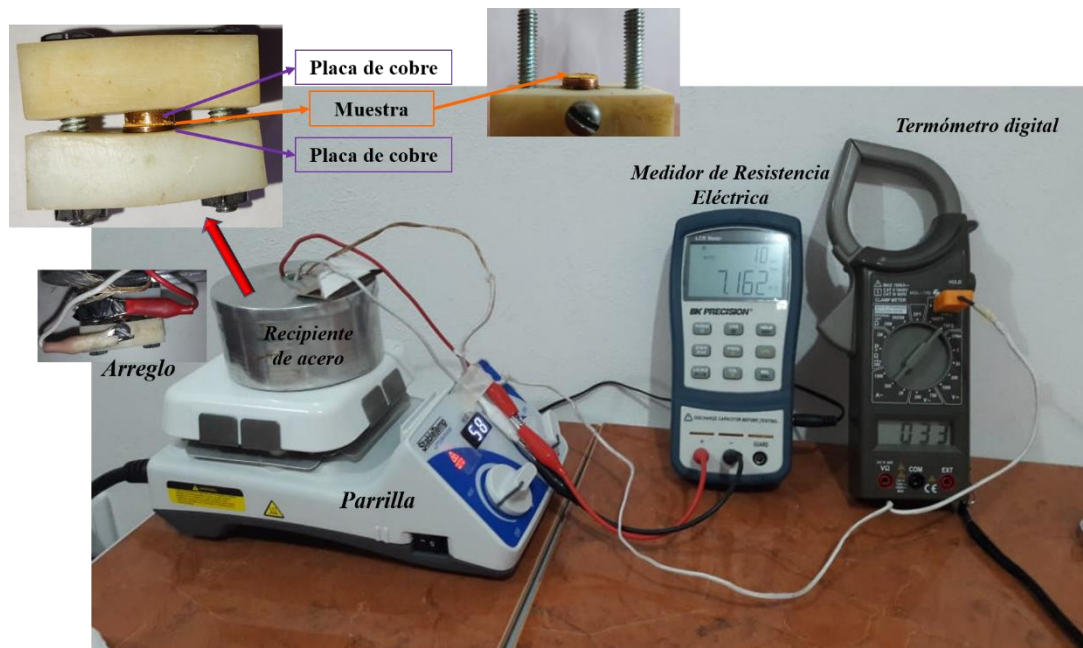


Figura 6.3. Esquema del dispositivo para medir la resistencia eléctrica de las mesopartículas de PAI.

Referencias

- [1] Faraldos M, Goberna C (Eds). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. *Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, 2011.
- [2] Penagos JIC. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3), 133-146, 2013.
- [3] Saravanan A, Kumar PS, Karishma S, Vo DVN, Jeevanantham S, Yaashikaa PR, George CS. A Review on Biosynthesis of Metal Nanoparticles and its Environmental Applications. *Chemosphere*, 128580, 2020.
- [4] Skoog D, Holler F, Crouc S. Principios de análisis instrumental. *Cengage Learning*, México D.F., 2008.
- [5] Skoog D, Holler F, Nieman T. Principios de análisis instrumental. *Mc Graw Hill*, 543.4, Ed 5, España, 2001.
- [6] Feliu JrS. Caracterización química de nanosuperficies. Introducción a la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). *Técnicas de Laboratorio*. 356, 838-843, 2010.
- [7] Mello-Castanho SR. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X. 1997.
- [8] Askeland DR, Fulay PP, Wright WJ. Ciencia e ingeniería de materiales. *Cengage learning*, 2017.
- [9] López S. Síntesis y caracterización de politiofeno por plasma. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, 1-17, 2-14, 2002.
- [10] González-Torres M. Estudios de polímeros porosos sintetizados por plasma. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México, 2012.
- [11] Deepshikha & Basu T. A review on synthesis and characterization of nanostructured conducting polymers (NSCP) and application in biosensors. *Analytical letters*, 44(6), 1126-1171, 2011.

Anexo 3

PRODUCCIÓN ACADÉMICA

Artículos científicos publicados

Como autor:

1. **F. G. Flores-Nava**, G. J. Cruz, E. Colín-Orozco, J. C. Palacios, R. Valdivia-Barrientos, R. Ramírez, M. González-Torres, M. G. Olayo*, Microfibers of polylactic acid with polypyrrole particles with ultrahydrophobic surface. *MRS Advances*, 2022. <https://doi.org/10.1557/s43580-022-00277-4>

Como coautor:

1. Rosario Ramírez, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores, Maribel González Torres, Elena Colín Orozco, Ricardo Valdivia, Guillermo J. Cruz. Hydrophilicity of electrospun microfibers of polyethylene oxide with semisoluble polyaniline for biological applications. *Journal of Applied Polymer Science Wiley*, (2021) <https://doi.org/10.1002/app.50740>
2. Lidia Ma. Gómez, Guillermo J. Cruz, Maribel González-Torres, Juan Morales, Roberto Olayo, Rosario Ramírez, Fernando G. Flores-Nava, Ma. Guadalupe Olayo. Attachment and permanence of polyaniline coatings on stainless steel submerged in saline fluids. *Polymer Bulletin*, (2022). <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04222-1>

Artículo enviado

1. **Fernando G. Flores-Nava**, Rosario Ramírez-Segundo, M. Guadalupe Olayo-González, Elena Colín-Orozco, J Cuauhtemoc Palacios-González, Guillermo J. Cruz. Synthesis of polyallylamine particles by resistive-inductive electrical glow discharges. *Journal of Nanoparticle Research*, 2022.

Artículo de divulgación

1. **Fernando G. Flores-Nava**, Elena Colín Orozco, J Cuauhtémoc Palacios González, Guillermo Jesús Cruz Cruz, María Guadalupe Olayo-González, Rosario Ramírez Segundo, Maribel González Torres, Lidia María Gómez Jiménez. Efecto del tipo de plasma en la morfología y estructura química en partículas de PAI. *DIATOMA, Revista Científica de Estudios Transdisciplinaria*, 7(20), 2022.

Participación en Congresos Nacionales:

Como autor:

1. **Fernando G. Flores Nava**, Guillermo J. Cruz, Elena Colín Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Rosario Ramírez Segundo y Ma. Guadalupe Olayo*. "Síntesis por plasma de micropartículas de polialilamina para aplicaciones biomédica". XXXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO, A.C. Virtual. Guadalajara, Noviembre, 2020.

2. **Fernando G. Flores Nava**. Asistencia y participación en las actividades del I Congreso Virtual de Neuro-Biomateriales. Virtual. Diciembre, 2020.
3. **Fernando G. Flores Nava**, Guillermo J. Cruz, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Rosario Ramírez, M. Guadalupe Olayo*. “Formación de micropartículas esféricas de polialilamina sintetizadas por plasma”. Congreso 30 años de la Difusión Técnico-Científica del ININ. Retos y perspectivas ante el cambio climático. Virtual, México, Mayo 2021.
4. **Fernando Flores**, Guillermo Cruz, Elena Colín, Guadalupe Olayo, Cuauhtémoc Palacios, Rosario Ramírez, Maribel González, Lidia Gómez. “Efecto del tipo de plasma en la morfología y estructura química en partículas PAI”. 4° Coloquio de Investigación en Ingeniería y el 13° Curso Taller en Temas Actuales en Ciencias del Agua. Virtual. Noviembre, 2021.
5. **Fernando G. Flores Nava**, Guillermo J. Cruz, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Rosario Ramírez, Erwin A. González Beltrán, Lidia M. Gómez, Maribel González-Torres, M. Guadalupe Olayo*, “Partículas de polialilamina a partir de aminas primarias sintetizadas por plasma como posible biomaterial”. II Congreso Virtual de Neuro-Biomateriales. Virtual. Diciembre, 2021.

Como coautor:

1. Rosario Ramírez, J. Cuauhtémoc Palacios, Ma. Guadalupe Olayo, **Fernando G. Flores**, Elena Colín, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez, Ricardo Valdivia, Guillermo J. Cruz, Electro polimerización de pirrol con NaI, una alternativa a los analitos usuales, Congreso 30 años de la Difusión Técnico-Científica del ININ. Retos y perspectivas ante el cambio climático. Virtual, México, Mayo 2021.
2. Maribel González Torres, Ma. Guadalupe Olayo, Briseida Vázquez Siles, Elena Colín Orozco, **Fernando Flores Nava**, Rosario Ramírez Segundo. Tratamiento de residuos de polietileno por plasma de resplandor para simular su degradación ambiental, Congreso 30 años de la Difusión Técnico-Científica del ININ. Retos y perspectivas ante el cambio climático. Virtual, México, Mayo 2021.
3. Rosario Ramírez, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Elena Colín Orozco, Ricardo Valdivia Barrientos, **Fernando G. Flores Nava**, Maribel González Torres y Guillermo J. Cruz, Comparación morfología y estructural de películas de PPy electroquímicas usando diferentes electrolitos, XXXIII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, A.C., poster, Congreso virtual, 8-12 de noviembre del 2020
4. Maribel González Torres, Ma. Guadalupe Olayo, Briseida Vázquez Siles, Elena Colín Orozco, **Fernando G. Flores Nava**, Rosario Ramírez Segundo, Lidia Ma. Gómez Jiménez y Guillermo J. Cruz, Modificación de polietileno por plasma para simular su degradación ambiental. XXXIII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, A.C., poster, Congreso virtual, 8-12 de noviembre del 2020.
5. Adriana Ventolero Hernández, Elena Colín Orozco, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, **Fernando G. Flores Nava**, Rosario Ramírez Segundo, Maribel González Torres, Lidia Ma. Gómez Jiménez y Guillermo J. Cruz, Análisis optoelectrónico de películas delgadas de óxidos metálicos sobre Polietileno. XXXIII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, A.C., poster, Congreso virtual, 8-12 de noviembre del 2020
6. Erwin Alejandro González-Beltrán, Guillermo J. Cruz, J. Cuauhtémoc Palacios, Elena Colín-Orozco, Rosario Ramírez, **Fernando G. Flores-Nava**, Adriana Ventolero-Hernández, Maribel González-Torres, Ma. Guadalupe Olayo, Síntesis de compuestos PPy-Ag por plasma para

- posibles implantes en el sistema nervioso central. II Congreso Virtual de Neuro-Biomateriales, presentación, 20 al 21 de diciembre 2021
7. Adriana Ventolero-Hernández, Ma. Guadalupe Olayo, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, **Fernando G. Flores-Nava**, Rosario Ramírez-Segundo, Erwin A. González Beltrán, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez-Jiménez, Guillermo J. Cruz. Formación de compuestos híbridos PE-AgO para posible aplicación antibacteriana. II Congreso Virtual de Neuro-Biomateriales, presentación, 20 al 21 de diciembre 2021
 8. Rosario Ramírez, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Elena Colín-Orozco, **Fernando G. Flores-Nava**, Erwin A. González Beltrán, Ricardo Valdivia-Barrientos, Lidia M. Gómez, Maribel González-Torres, Guillermo J. Cruz. Comparación de polipirroles electro-sintetizados en fases líquida y gaseosa. II Congreso Virtual de Neuro-Biomateriales, presentación, 20 al 21 de diciembre 2021.

Participación en Congresos Internacionales:

Como autor:

1. **Fernando G. Flores Nava**, Guillermo J. Cruz, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Rosario Ramírez, Erwin A. González Beltrán, Lidia M. Gómez, Maribel González-Torres, M. Guadalupe Olayo*, Poster virtual. "Preparation of pure plasma polyallylamine particles". Symposium on Advances in Polymer Science. XXXIV National Congress of the Mexican Polymer Society. November 2021. Cancún, México.

Como coautor:

1. Rosario Ramírez, M. Guadalupe Olayo, Elena Colín Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, **Fernando G. Flores Nava**, Maribel González Torres, Erwin A. González Beltrán Guillermo J. Cruz, Structure of plasma and electrochemical polypyrroles. Symposium on Advances in Polymer Science. XXXIV National Congress of the Mexican Polymer Society. Poster, November 2021. Cancún, México
2. Maribel González Torres, Guillermo J. Cruz, Elena Colín Orozco, Rosario Ramírez, **Fernando G. Flores Nava**, Cristina A. De León-Condes, Alien Blanco-Flores, Lidia M. Gómez, M. Guadalupe Olayo, Accelerated aging of polypropylene wastes by glow discharges. Symposium on Advances in Polymer Science. XXXIV National Congress of the Mexican Polymer Society. Poster, November 2021. Cancún, México
3. Erwin A. González Beltrán, Guillermo J. Cruz, J. Cuauhtémoc Palacios, Elena Colín Orozco, Rosario Ramírez, **Fernando G. Flores Nava**, Maribel González Torres M. Guadalupe Olayo, Hybridization of polypyrrole with Ag in simultaneous polymerization and ablation by plasma. Symposium on Advances in Polymer Science. XXXIV National Congress of the Mexican Polymer Society. Poster, November 2021. Cancún, México.

Participación en ponencias invitadas:

1. **Fernando Gabriel Flores Nava**. Semana de la Ingeniería en Materiales en el Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán. "Materiales aminados para aplicaciones biomédicas". Virtual. Estado de México, Noviembre, 2020

Participación en seminario:

1. **Fernando Gabriel Flores Nava.** Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. “Estudios de partículas de polialilamina por plasmas para aplicaciones biológicas”. Virtual. Estado de México, México. Mayo 2022.