



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Procesamiento de fibras electrohiladas dispersas  
compuestas de polipirrol en ácido poliláctico**

TESIS

Que para obtener el grado de:  
Maestro en Ciencias de la Ingeniería

**PRESENTA:**

Fernando Gabriel Flores Nava

**DIRIGIDO POR:**

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



Toluca, Estado de México, Julio 2019.



## *Agradecimientos*

Al **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares** por la oportunidad de realizar este trabajo en sus instalaciones y por el apoyo otorgado mediante el proyecto CB-705 que se llevan a cabo en el Laboratorio de Procesamiento por Plasma de Materiales en el Departamento de Física.

A la **Universidad Autónoma del Estado de México** por brindarme las herramientas necesarias en esta etapa de mi formación y por brindarme las áreas donde se desarrolló parte de este trabajo.

A CONACYT por la beca de maestría.

Al Dr. Guillermo y Dra. Guadalupe por su apoyo, conocimientos, experiencias, confianza, enorme paciencia, orientación y comentarios durante la dirección de este proyecto de investigación, pero sobre todo por permitirme seguir siendo parte de su gran equipo de trabajo.

A la Dra. Elena, Dr. Cuauhtémoc y Dr. Ricardo por su apoyo, disposición, paciencia, orientación, conocimientos, sus comentarios durante la dirección de este trabajo y por la oportunidad de integrarme a su equipo de trabajo.

A los sinodales, por sus comentarios.

A mis padres, Alicia y Abel por su apoyo incondicional en todo momento, sus palabras, sus consejos, educación y valores que me han inculcado, son los que me han permitido llegar hasta donde estoy.

A mis hermanas y hermano, mary, vero, pau, lupis y manuel, por ser parte de mi vida, por su apoyo, sus risas, experiencias y por estar en todo momento.

A mis cuñados, jasso y emmanuel, que siempre han estado apoyándome desde que se integraron a la familia.

A mis sobrinos, david, helen, dani, isaac, neto, y cami, por sus risas, ocurrencias, su ternura, y amor, son muy especiales para mí.

A mis amigos por compartir conmigo experiencias, por su compañía, por gran su amistad.



Al equipo Plasmitta aunque poco a poco ha disminuido, su motivación, experiencias seguirán día a día, gracias por todo su apoyo, colaboración, por sus comentarios y palabras cuando las ideas ya no fluyen, lili, mary, chayito, Dra. Lupita, Dr. Guillermo, Dra. Ele, Dr. Cuauh, Dr. Ricardo, Erwin y shayita, por el tiempo compartido, pero sobre todo agradezco su amistad.

Le agradezco a Dios por haberme permitido vivir hasta este día, haberme guiado a lo largo de mi vida, por ser mi apoyo, mi luz y mi camino. Por darme fortaleza para seguir adelante en aquellos momentos de debilidad.

*Tus circunstancias pueden no ser de tu agrado, pero no han de seguir siendo las mismas si concibes un ideal y luchas por alcanzarlo.*

**James Allen**

*No puede haber progreso ni logro sin sacrificio, y el éxito terrenal de un hombre se logrará en la medida que sacrifique sus pensamientos animales y confusos, y concentre su mente en el desarrollo de planes, y el fortalecimiento de su resolución y auto-confianza.*

**James Allen**



## Resumen

Se presenta un estudio sobre la obtención de fibras compuestas de polipirrol (PPy) disperso en ácido poliláctico (PLA) por el método de electrohilado. La polimerización del PPy fue mediante plasma empleando descargas de resplandor con una configuración vertical de un reactor tubular a potencias de 20 a 100 W. En cada una de las síntesis se obtuvieron dos fracciones, una soluble y otra insoluble, esta última fue dividida en dos, películas y partículas. Para este trabajo solo se ocuparon las partículas que se dispersaron en soluciones de PLA, obteniendo soluciones homogéneas, que posteriormente se inyectaron en una máquina de electrohilado diseñada y construida por el equipo de trabajo UAEM-ININ para la obtención de fibras electrohiladas. La caracterización de los polímeros y fibras se realizó por Microscopia de Barrido (SEM), Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Espectroscopia de Absorción (UV-Vis), Ángulo de contacto y Conductividad Eléctrica. Las partículas de PPy se analizaron mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Los resultados indican que las partículas son esféricas con diámetros entre 0.05 y 3.54  $\mu\text{m}$  en función de la energía aplicada en la síntesis, que se aglomeran. Las fibras compuestas de PPy/PLA tienen diámetro de 0.05 a 13.99  $\mu\text{m}$  con protuberancias en la superficie, indicando tentativamente que son partículas de PPy embebidas en las fibras. Las fibras están alineadas parcialmente.

La estructura química de las partículas de PPy presentan grupos =C-H y N-H derivados del pirrol y formación de enlaces múltiples, lo que sugiere deshidrogenación del pirrol durante la síntesis para formar estructuras entrecruzadas de PPy. En la estructura química en las fibras de PPy/PLA predomina más la estructura del PLA sobre la del PPy. La absorción electromagnética de las partículas de PPy y las fibras de PPy/PLA es intensa en la región Ultravioleta y se reduce en la región Visible, en función de la potencia de síntesis y el diámetro de las fibras.

La hidrofiliidad se evaluó por medio del ángulo de contacto entre partículas y fibras con soluciones similares a las de la médula espinal cuyos valores para las partículas están entre 70° y 88° y para las fibras entre 110° y 147°. Estos resultados sugieren que las partículas de PPy son hidrofílicas (menores a 90°) y las fibras de PPy/PLA son hidrofóbicas. La conductividad eléctrica sin humedad de las partículas de PPy está en el intervalo  $10^{-8}$ - $10^{-2}$  S/m y la de las fibras compuestas de PPy/PLA en  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  S/m. La conductividad es importante en la médula espinal ya que la comunicación en el sistema nervioso central es por pulsos iónicos.



## Abstract

A study about the synthesis of composite fibers of polypyrrole (PPy) dispersed in polylactic acid (PLA) by the electrospinning method is presented in this work. For this purpose, PPy particles were polymerized by plasma using glow discharges in a vertical tubular reactor with synthesis power from 20 to 100 W. In each synthesis two fractions were obtained, one soluble and another insoluble, the latter was divided into two, films and particles. Only the particles were used in this work, that were dispersed in PLA solutions, obtaining homogeneous dispersions, which were subsequently injected in an electrospinning machine designed and built by the UAEM-ININ work team to obtain the electrospinning fibers. The characterization of polymers and fibers was carried out by Scanning Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy (IR), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Absorption Spectroscopy (UV-Vis), Contact Angle and Electrical Conductivity.

The results indicate that the particles are spherical with diameters between 0.05 and 3.54  $\mu\text{m}$  as a function of the energy applied in the synthesis. The composite PPy/PLA fibers have diameter from 0.05 to 13.99  $\mu\text{m}$  with protuberances on the surface, tentatively indicating that they are PPy particles embedded in the fibers. The fibers are partially aligned.

The chemical structure of PPy particles have =C-H and N-H groups derived from pyrrole and multiple bond formation due to dehydrogenation of pyrrole during synthesis to form cross-linked PPy structures. In the chemical structure in PPy/PLA fibers, PLA structure predominates over that of PPy. The electromagnetic absorption of PPy particles and PPy/PLA fibers is intense in the UV region and is reduced in the Visible region, depending on the synthesis power and the diameter of the fibers.

Hydrophilicity in the materials was evaluated by means of the contact angle between particles and fibers with solutions similar to those of the spinal cord whose values for the particles are between 70° and 88° and for the fibers between 110° and 147°. These results suggest that the PPy particles are hydrophilic (<90°) and the PPy/PLA fibers are hydrophobic (>90°). The moisture-free electrical conductivity of the PPy particles was in the 10<sup>-8</sup> to 10<sup>-2</sup> S/m range and that of the composite fibers of PPy/PLA were in the 10<sup>-8</sup>-10<sup>-4</sup> S/m interval. Conductivity is important in the spinal cord since the neuronal communication in the central nervous system is by ionic pulses.



## Índice

Resumen .....	iii
Abstract .....	iv
Índice de Figuras .....	viii
Índice de Tablas .....	X
Objetivos.....	xi
Objetivo General .....	xi
Objetivos Específicos.....	xi
Problema de Estudio.....	xi
Metas.....	xii
Hipótesis.....	xii
Introducción .....	xiii
Capítulo 1 .....	1
<i>Marco Teórico</i> .....	1
1.1 Fibra .....	2
1.2 Métodos de obtención de fibras.....	2
1.2.1 Dibujo .....	2
1.2.2 Síntesis de plantillas .....	2
1.2.3 Separación de fases .....	2
1.2.4 Auto-ensamblaje.....	3
1.3 Electrohilado.....	4
1.3.1 Parámetros de la solución polimérica .....	5
1.3.2 Parámetros de operación de la máquina de electrohilado .....	6
1.3.3 Parámetros ambientales .....	6
1.4 Ácido Poliláctico .....	7
1.5 Polipirrol .....	8
1.6 Métodos de Síntesis de Polipirrol .....	9
1.6.1 Síntesis química .....	9
1.6.2 Emulsión o microemulsión .....	9
1.6.3 Fotopolimerización .....	10
1.6.4 Electropolimerización.....	10
1.7 Plasma .....	10
1.7.1 Mecanismos de polimerización por plasma .....	11
1.8 Técnicas de Análisis.....	13
1.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido .....	13



1.8.2	Espectroscopia Infrarroja con ATR .....	13
1.8.3	Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X.....	14
1.8.4	Espectroscopia de Absorción UV-Vis .....	14
1.8.5	Ángulo de Contacto .....	14
1.8.6	Conductividad eléctrica.....	15
Capítulo 2	.....	17
<i>Estado del Arte</i>	.....	17
2.1	Fibras compuestas de PPy/PLA .....	18
Capítulo 3	.....	22
<i>Marco Metodológico</i>	.....	22
3.1	Síntesis de polipirrol por plasma.....	23
3.2	Recuperación del PPy .....	25
3.3	Fibras compuestas de PPy/PLA .....	26
3.3.1	Mezclas .....	26
3.3.2	Procesamiento de PPy/PLA por electrohilado .....	26
3.4	Técnicas de Análisis.....	27
3.4.1	Microscopia electrónica de barrido .....	27
3.4.2	Espectroscopia Infrarroja .....	27
3.4.3	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X .....	28
3.4.4	Espectroscopia de Absorción UV-Vis .....	28
3.4.5	Ángulo de contacto .....	28
3.4.6	Conductividad eléctrica.....	28
Capítulo 4	.....	30
<i>Resultados</i>	.....	30
4.1	Polipirrol .....	31
4.1.1	Análisis Morfológico.....	31
4.1.2	Diámetro de Partículas de Polipirrol.....	32
4.1.3	Análisis Estructural .....	34
4.1.4	Contenido elemental.....	35
4.1.5	Estados químicos del Carbono y Nitrógeno .....	35
4.1.5.1	Carbono (C1s).....	35
4.1.5.2	Nitrógeno (N1s) .....	38
4.1.6	Absorción electromagnética.....	40
4.1.8	Ángulo de Contacto .....	42
4.1.8	Conductividad eléctrica.....	44



4.2	Obtención de fibras de PPy/PLA por electrohilado .....	45
4.2.1	Análisis Morfológico.....	45
4.2.2	Mapeo de las fibras compuestas .....	47
4.2.3	Diámetro de las fibras compuestas.....	50
4.2.4	Análisis estructural .....	52
4.2.5	Absorción electromagnética.....	54
4.2.6	Ángulo de Contacto de las fibras compuestas .....	56
4.2.7	Conductividad eléctrica.....	58
	Discusión de resultados .....	60
	Conclusiones.....	61
	Sugerencias .....	62
	Referencias .....	63





## Índice de Figuras

Figura 1.1. Dibujo para la obtención de fibras.....	2
Figura 1.2. Separación de fases para obtener fibras.....	3
Figura 1.3. Auto-ensamble para la obtención de fibras. ....	4
Figura 1.4. Diagrama del equipo de electrohilado. ....	5
Figura 1.5. Estructura del (a) Ácido láctico y (b) Ácido poliláctico. ....	8
Figura 1.6. Estructura química del (a) pirrol y (b) polipirrol.....	9
Figura 1.7 Mecanismo (a) iniciación, (b) propagación y (c) terminación, en plasma.12	
Figura 1.8. Estructura del polipirrol sintetizado por plasma. ....	13
Figura 1.9. Ángulo de contacto. ....	15
Figura 3.1. Esquema del arreglo experimental para la síntesis de PPy.....	24
Figura 3.2. Descarga de inicio (a) y al entrar el monómero (b).....	25
Figura 3.3. Extracción del polipirrol por plasma.....	26
Figura 3. 4. Esquema de la máquina de electrohilado utilizada.....	27
Figura 3.5. Arreglo experimental para medir la resistencia eléctrica. ....	29
Figura 4.1. Morfología de las partículas de PPy sintetizadas por plasma.....	31
Figura 4.2. Partículas de PPy a) 40, b) 80 y c) 100 W.....	32
Figura 4.3. Masa de partículas obtenidas a cada potencia por plasma. ....	32
Figura 4.4. Distribución del diámetro de las partículas de PPy por plasma. ....	33
Figura 4.5. Espectros infrarrojo de las partículas de PPy potencias por plasma. ....	34
Figura 4.6. Espectros amplios de las partículas de PPy por plasma. ....	35
Figura 4.7. Distribución energética en el orbital C1s de las partículas de PPy. ....	36
Figura 4. 8. Porcentajes de participación del orbital C1s de las partículas de PPy..	38
Figura 4.9. Distribución energética en el orbital N1s de las partículas de PPy. ....	39
Figura 4.10. Porcentajes de participación del orbital N1s de las partículas de PPy.	40
Figura 4.11. Absorción electromagnética de las partículas de PPy por plasma. ....	41
Figura 4.12. Ángulos de contacto (a) H <sub>2</sub> O, (b) K. Ringer y (c) PBS para plasma. ...	44
Figura 4.13. Conductividad eléctrica de las partículas de PPy por plasma.....	45
Figura 4.14. Morfología de las fibras compuestas de PPy-PLA.....	46



Figura 4.15. Protuberancias superficiales en fibras de PPy-PLA. ....	47
Figura 4.16. Mapeos elementales de C, N y O de las fibras compuestas .....	50
Figura 4.17. Diámetro de las fibras compuestas de PPy/PLA. ....	51
Figura 4.18. Estructura química de las fibras compuestas de PPy-PLA. ....	53
Figura 4.19. Estructura química del PLA antes y fibras de PLA. ....	54
Figura 4. 20. Absorción electromagnética de las fibras compuestas de PPy-PLA. ...	55
Figura 4.21. Diámetros nanométricas de las fibras compuestas. ....	56
Figura 4.22. Ángulos de contacto (a) H <sub>2</sub> O, (b) K. Ringer y (c) PBS, para fibras. ....	58
Figura 4.23. Conductividad eléctrica de las fibras compuestas. ....	59



## Índice de Tablas

Tabla 1. Valores de conductividad para cada material. ....	16
Tabla 2. Concentración de la Solución Krebs-Riger. ....	28
Tabla 3. Diámetros de las partículas de PPy obtenidas por plasma .....	33
Tabla 4. Diámetros de las fibras compuestas obtenidas por electrohilado. ....	52



## Objetivos

### Objetivo General

Obtener fibras compuestas a base de Polipirrol disperso en Ácido Poliláctico por el método de electrohilado.

### Objetivos Específicos

- 4.1 Sintetizar por plasma polipirroles empleando descargas de resplandor.
- 4.2 Estudiar la estructura química y morfología de los polipirroles obtenidos empleando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Infrarroja (FTIR).
- 4.3 Conjugar las propiedades del polipirrol y ácido poliláctico considerando las variables de viscosidad, concentración, tiempo de contacto, para obtener mezclas homogéneas.
- 4.4 Determinar las condiciones de electrohilado para la obtención de fibras de polipirrol y ácido poliláctico variando la concentración de cada uno de los componentes.
- 4.5 Estudiar la morfología y estructura de las fibras obtenidas.

### Problema de Estudio

Una forma de procesar los materiales es hacer fibras de ellos con perfil, diámetro y longitud necesarios para cada aplicación. Si se necesitan diámetros pequeños y longitudes grandes, la técnica de electrohilado es una alternativa viable, sin embargo, uno de los requisitos para aplicarla es que los materiales sean solubles [14-19]. En el caso de los biomateriales para aplicarlos en el sistema nervioso central después de lesiones severas, los materiales que se necesitan son polipirroles (PPy) sintetizados por plasma que resultan prácticamente insolubles [71] y las cantidades que se obtienen son muy pequeñas. Para solucionar parcialmente el problema con las fracciones semi-solubles de polipirrol sintetizado por plasma se obtuvieron fibras por electrohilado [96]. Sin embargo, la cantidad obtenida de fibras es poca, no son continuas y alargadas. Para esto, se propone combinar los PPy insolubles con polímeros solubles como ácido poliláctico (PLA) en diferentes proporciones para obtener dispersiones homogéneas que se puedan procesar en máquinas de electrohilado para formar fibras dispersas de un material en otro. De esa manera las cantidades que se manejarían de las soluciones poliméricas se incrementarían para obtener fibras largas con diámetros micrométricos.



## Metas

- Sintetizar polímeros por plasma evaluando las condiciones de presión, temperatura, y configuración del reactor para favorecer la obtención del mayor número de partículas con diámetro suficiente pequeño para que fluyan en capilares usados en la técnica de electrohilado.
- Encontrar las combinaciones de partículas y soluciones poliméricas de PLA para obtener fibras de ambos materiales, diferentes a lo establecido en la literatura especializada.
- Estudiar las características de los materiales compuestos obtenidos.

## Hipótesis

Se podrán formar fibras compuestas de Polipirrol insoluble disperso con ácido poliláctico por la técnica de electrohilado.



## Introducción

El polipirrol es uno de los biopolímeros más estudiados en sistemas de liberación de fármacos y en regeneración celular debido a su alta biocompatibilidad y gran capacidad para transportar cargas eléctricas, puede ser sintetizado mediante oxidación química, emulsión, fotopolimerización y electropolimerización <sup>[49-68]</sup>, sin embargo, con estas síntesis quedan residuos de los agentes químicos participantes, generando residuos y/o contaminación del material. Para evitar la contaminación del polipirrol, también se puede sintetizar por plasma donde las partículas cargadas eléctricamente se aceleran y colisionan dentro del reactor, deshidrogenando el monómero y formando radicales libres que a su vez se neutralizan formando dobles y triples enlaces. Estas características promueven estructuras poliméricas entrecruzadas e insolubles. Su biodegradabilidad y solubilidad está en función del entrecruzamiento y fragmentación que resulta de la síntesis <sup>[48]</sup>. La síntesis de polímeros por plasma puede ser usada en la formación de compuestos químicos superficiales que se pueden difundir hacia el interior del material modificando sus propiedades mecánicas y químicas <sup>[40]</sup>. Así se han sintetizado polipirroles por plasma en redes complejas de aminas alifáticas y aromáticas con y sin dopaje con yodo obteniendo polímeros biocompatibles con el sistema nervioso central que se han aplicado en lesiones de médula espinal para la reconexión neuronal <sup>[49,77-78]</sup>.

Sin embargo, el polipirrol presenta poca solubilidad independientemente del método de síntesis, y por lo tanto, baja capacidad de procesamiento. Se pueden conjugar sus propiedades con otros materiales <sup>[79]</sup> como el ácido poliláctico (PLA), ácido poli-L láctico (PLLA) <sup>[5,19]</sup> para obtener fibras por electrohilado dirigidas a aplicaciones biomédicas para reparar tejidos lesionados. En específico, en lesiones del sistema nervioso central donde la conductividad es un requisito previo para la estimulación eléctrica, diferenciación celular y regeneración axonal. Con esto, la comunicación neuronal incrementaría al implantar la matriz de fibras degradables temporalmente en el sitio lesionado del paciente <sup>[5,16]</sup>.

Sin embargo, también se pueden aplicar en materiales energéticos para convertir la energía del sol a energía eléctrica. Las fibras electrohiladas también se puede aplicar en celdas solares ayudando a la sensibilización por colorante, fotoánodo, contraelectrodo, electrolito y sensibilizador. También en celdas de combustible apoyando al proceso de catálisis y en la obtención de membranas electrolíticas. En las baterías de iones de litio; las fibras pueden recubrir el ánodo y cátodo. En las baterías de litio-azufre, las fibras se obtienen en forma de matriz colocándose como recubrimiento en el cátodo incrementando su estabilidad <sup>[23]</sup>.



En este trabajo se estudia la obtención de fibras compuestas de polipirrol sintetizado por plasma dispersado en ácido poliláctico para su posible aplicación como biomaterial o en sistemas energéticos.

La estructura general del trabajo está organizada en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se menciona las técnicas de obtención de fibras, los métodos de síntesis del polipirrol, los materiales y las técnicas de caracterización utilizadas. En el capítulo 2 se describen los trabajos reportados en la literatura especializada de los materiales con los que se trabajó, mostrando parte de lo que ocuparon para la obtención de sus materiales y sus resultados. En el capítulo 3 se describen los métodos experimentales empleados en las síntesis de las partículas de polipirrol y las fibras compuestas de PPy/PLA y la caracterización de los materiales. El capítulo 4 muestra los datos obtenidos y su respectivo análisis en relación con los objetivos del trabajo y finalmente se presentan las conclusiones de la investigación realizada.



# Capítulo 1

## *Marco Teórico*

---



## 1.1 Fibra

Una fibra puede ser definida desde el punto de vista geométrico como un objeto o estructura esbelta, alargada y en forma de hilo [1], también como estructuras cuya relación de longitud/diámetro es mayor a 100, que pueden ser consideradas unidimensionales [2].

## 1.2 Métodos de obtención de fibras

Los métodos de fabricación de fibras son: moldeo por compresión, extrusión, liofilización, emulsión de fase y electrohilados [3].

### 1.2.1 Dibujo

Es el proceso que produce fibras con la ayuda de una micropipeta. Su funcionamiento consiste en hacer dibujos de algún material viscoelástico que fluya con la punta de una micropipeta, el cual, tiene que soportar la deformación y al mismo tiempo debe ser lo suficientemente cohesivo para soportar la tensión que se acumula en el proceso de dibujo, ver Figura 1. La desventaja que se tiene es que se obtiene una fibra a la vez [4,5].



Figura 1.1. Dibujo para la obtención de fibras.

### 1.2.2 Síntesis de plantillas

La síntesis de plantillas es un método para obtener fibras continuas utilizando patrones de diseño en forma de redes o membranas porosas de forma sólida y hueca. Este método puede fabricar fibras continuas una por una que se separan por despegado mecánico o destrucción del molde. Mediante esta técnica se pueden fabricar túbulos y fibrillas de diversas materias primas, como polímeros, metales, cerámicos y materiales en general para conducción electrónica [4,5-6,9].

### 1.2.3 Separación de fases

En esta técnica, las fibras son producidas cuando el solvente es eliminado por sublimación, por separación de fase líquido-líquido o sólido-líquido, también por calentamiento y/o congelación y liofilización. Este principio consiste en la separación de una solución. Donde el polímero se disuelve en un solvente, la cual se expone a cambios de temperatura que origina la separación

de fases, o por la introducción de un solvente inmiscible con la solución [4,5-6,7-8,9], esto genera las fibras, ver Figura 1.2. Las desventajas de este proceso son que tarda más tiempo en transferir el polímero y el escaso número de polímeros que pueden procesarse.

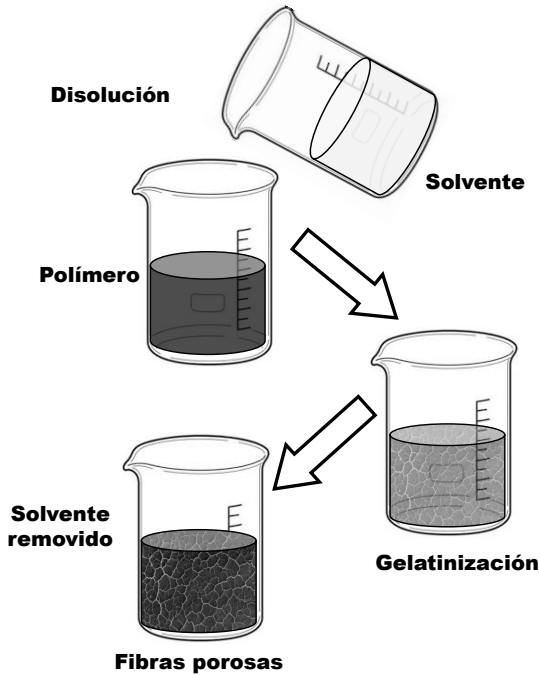


Figura 1.2. Separación de fases para obtener fibras.

### 1.2.4 Auto-ensamblaje

Es el proceso por el cual los componentes individuales preexistentes se organizan en patrones deseadas, es decir, la organización autónoma de átomos, moléculas y agregados moleculares en patrones o estructuras sin intervención externa. Se rigen por fuerzas secundarias no covalentes como enlaces de puente de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas e interacciones de Van der Waals, ver Figura 1.3. Sin embargo, este método como el de separación de fases requiere de mucho tiempo, además de procedimientos complejos, técnicas muy elaboradas y baja productividad [4,5-6,9-12].

Los procesos antes mencionados permiten la obtención de fibras con diámetros en el intervalo de 5 a 500  $\mu\text{m}$  [5], debido a que no existen fuerzas electrostáticas que favorezcan la obtención de entramados de fibras continuas o de estructuras químicas complejas [13-14].

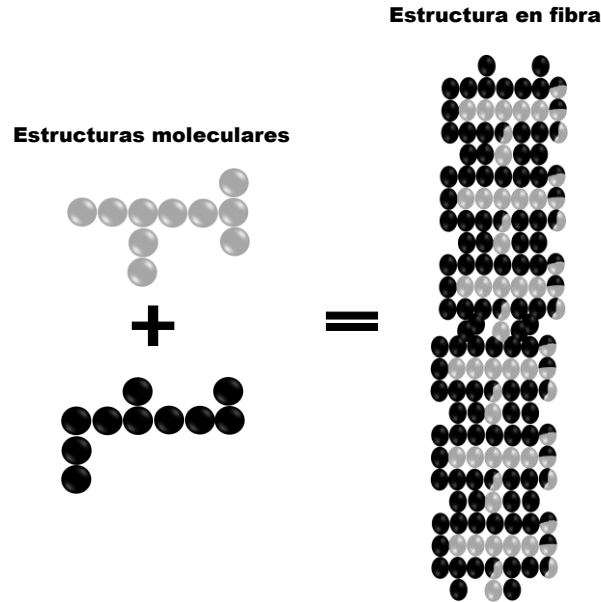


Figura 1.3. Auto-ensamble para la obtención de fibras.

### 1.3 Electrohilado

La técnica de electrohilado utiliza fuerzas electrostáticas para generar fibras continuas con diámetros micro y nanométricos de muchos polímeros y combinaciones de ellos empleando soluciones viscoelásticas. La morfología, tamaño y cantidad de fibras que se obtienen dependen del control del proceso [15-16].

El principio de operación consiste en preparar una solución viscoelástica de polímero contenida en una jeringa, la cual se acopla a un sistema de inyección, se genera una diferencial de potencial eléctrico entre dos electrodos, uno es la aguja inyectora y el otro es un plato colector. Se lanza un flujo de solución de un electrodo a otro. La tensión superficial de la solución es superada en el inyector a consecuencia de las fuerzas electrostáticas, y durante el trayecto el solvente se evapora formando finos hilos delgados de polímero eléctricamente cargados dirigidos a la zona de más bajo potencial, el colector que generalmente se encuentra conectado a tierra [6,9,14-19].

Un equipo de electrohilado consta de tres componentes principales: una fuente de alto voltaje, una bomba de inyección compuesta con una jeringa y un colector, ver Figura 1.4.

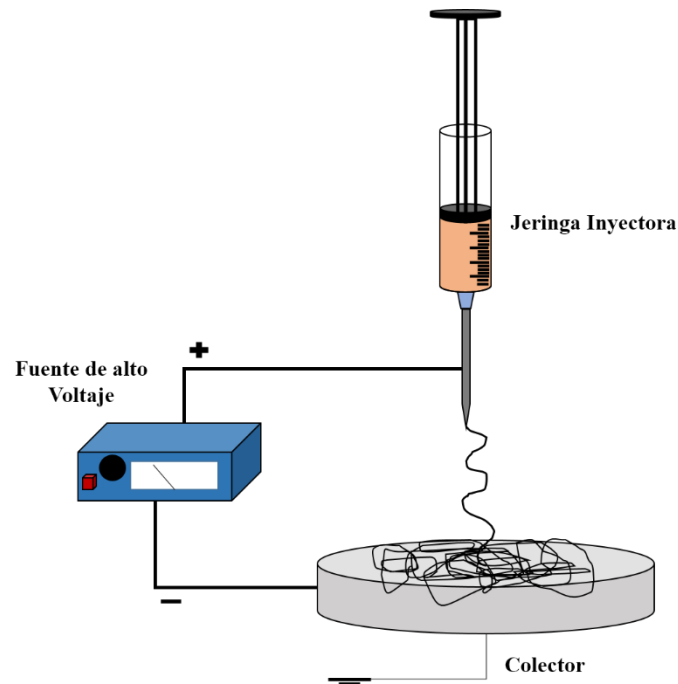


Figura 1.4. Diagrama del equipo de electrohilado.

### 1.3.1 Parámetros de la solución polimérica

**Concentración:** se requiere de una concentración crítica que permita los entrecruzamientos físicos de las cadenas poliméricas permitiendo la formación de fibras bajo la acción del campo eléctrico. A bajas concentraciones, los entrecruzamientos en las cadenas poliméricas no permiten la formación del flujo de solución, el cual se interrumpe obteniéndose gotas y no fibras de polímero. A altas concentraciones se forman gotas conectadas con fibras de mayor diámetro depositadas en el colector.

**Viscosidad:** actúa contrarrestando las fuerzas de estiramiento producidas por la repulsión electrostática del flujo de solución cargado. La viscosidad de la solución se puede aumentar mediante el agregado de polielectrólitos en pequeñas cantidades o incrementando la concentración o el peso molecular, esto ayuda a obtener un flujo estable y por lo tanto fibras libres de gotas.

**Solventes:** influyen en la facilidad del transporte de carga del flujo polimérico que afecta la conformación de las cadenas poliméricas en solución y determinan la velocidad de solidificación del polímero. A mayor polaridad del solvente se obtienen fibras de menor diámetro.

**Conductividad:** influye en la carga electrostática de la solución. La conductividad puede incrementarse agregando partículas o iones a la solución o seleccionando un solvente con mayor



polaridad. El aumento en la conductividad de la solución influye en la disminución del diámetro de las fibras.

**Tensión superficial:** es la fuerza principal a vencer para lograr el estiramiento del flujo de solución y la producción de fibras. Está determinada por la concentración, naturaleza química del polímero y el tipo de solvente utilizado. Cuanto mayor es la tensión superficial, habrá mayor cantidad de cargas superficiales y mayor diferencia de potencial se requerirá en el proceso [6,9,19-23].

### 1.3.2 Parámetros de operación de la máquina de electrohilado

**Voltaje:** genera las fuerzas electrostáticas necesarias para vencer la tensión superficial para el estiramiento de la solución viscoelástica ayudando a la evaporación del solvente, con lo que se obtienen fibras con menor diámetro. Sin embargo, a mayor o menor voltaje del necesario se pueden obtener fibras de mayor tamaño o gotas debido a la drástica o nula evaporación del solvente.

**Distancia entre electrodos:** es el parámetro que influye directamente en el tiempo de vuelo del microflujo, a mayor distancia existe mayor tiempo de elongación, estiramiento y evaporación del solvente; sin embargo, una gran distancia podría debilitar la magnitud del campo eléctrico desfavoreciendo el estiramiento y diámetro de las fibras. A menor distancia, la fuerza del campo eléctrico es mayor, pero hay poco tiempo en la evaporación del solvente originando que las fibras se depositen húmedas y se fundan en el colector.

**Velocidad de inyección:** determina la cantidad de solución inyectada, un menor flujo hace que el solvente tenga más tiempo para evaporarse evitando malformaciones en las fibras; mayor flujo incrementa el tamaño y defectos en las fibras.

**Tipo de diseño del colector:** deben estar constituidos por metales, o materiales que permitan la conductividad eléctrica en ellos. Así, las fibras pueden ser recolectadas por platos estáticos como placas metálicas de diferentes morfologías, sin embargo, la falta de movimiento produce amontonamiento de las fibras. Cuando el colector es un cilindro que gira se favorece la evaporación del solvente, disminución del diámetro, alineación y distribución de las fibras [6,9,19-23].

### 1.3.3 Parámetros ambientales



**Temperatura:** si la temperatura es menor, el solvente no se evapora, las fibras llegan al colector húmedas y producen una película fundida de polímero aglomerado, si la temperatura es demasiado alta el polímero puede solidificar prematuramente en el camino u obstruyendo el capilar.

**Humedad:** si esta es elevada genera fibras con poros en su superficie, esto se debe, a que gotas de agua se depositan sobre la superficie de las fibras húmedas que se evaporan junto con el solvente complicando el proceso, por lo que las fibras pueden llegar húmedas y se fundan en el colector [6,9,20,22,24].

Las fibras obtenidas por electrohilado tienen aplicaciones biomédicas, en liberación controlada de fármacos, membranas de filtración, injertos vasculares, ingeniería de tejidos, entre otras [15-16]. También se pueden aplicar en materiales energéticos para convertir la energía del sol a energía eléctrica. Las fibras electrohiladas también se pueden aplicar en celdas solares en el recubrimiento de los electrodos. También en celdas de combustible apoyando al proceso de catálisis y en la obtención de membranas electrolíticas. En las baterías de iones de litio; las fibras están compuestas de materiales que recubren el ánodo y cátodo. En las baterías de litio-azufre, las fibras se obtienen en forma de matriz colocándose como recubrimiento en el cátodo ayudándolo a ser más estable [23]. Se pueden generar fibras poliméricas de un gran número de materiales naturales: chitosan, colágeno, ácido hialurónico (AH), fibroína de seda, o sintéticos: poliestireno (PE), óxido de polietileno (PEO), policaprolactona (PCL), polimetilmetacrilato (PMMA), ácido poliláctico (PLA), ácido poli-L láctico (PLLA), ácido poliglicólico (PGA) y copolímeros: ácido poli-láctico-co-glicólico (PLGA) [5,19].

Las fibras para aplicaciones de ingeniería de tejidos tienen como objetivo restaurar o regenerar el tejido lesionado mediante el uso de varias combinaciones de biomateriales, células y agentes bioactivos, como por ejemplo, en lesiones del sistema nervioso central, la conductividad de las fibras es necesaria para la estimulación eléctrica, diferenciación celular y regeneración axonal. Por esta razón, se utilizan polímeros conductores como: polianilina (PAN) y polipirrol (PPy), entre otros; por ello, se mezclan con polímeros naturales y sintéticos para la obtención de fibras y lograr las propiedades deseadas. Con esto, el crecimiento celular se originaría al implantar la matriz de fibras degradables temporalmente en el sitio lesionado del paciente [5,16].

## 1.4 Ácido Poliláctico

El ácido poliláctico o poliácido láctico (PLA) se sintetiza mediante condensación directa o apertura del anillo de la L-lactida. El PLA tiene en su estructura química moléculas de ácido láctico unidos por enlaces éster, como se observa en la Figura 1.5. Resiste temperaturas de hasta 100°C siendo soluble en solventes clorados, benceno caliente, tetrahidrofurano y dioxano. Las propiedades físicas de PLA pueden cambiar dependiendo de la orientación de las cadenas de polímero; presenta un alto punto de fusión  $T_m \sim 180^\circ\text{C}$  y temperatura transición vítrea en el rango de 55-80°C.

Se ha reportado que por la técnica de electrohilado se pueden obtener andamios nanofibrosos de PLA para mantener o mejorar la función de algunos tejidos dañados debido a la morfología tridimensional que favorece la unión celular, administración de fármacos y mejora el proceso de biofuncionalización. Cuando se implanta en el cuerpo humano puede degradarse de 6 meses a 2 años [24,37-41]. Sin embargo, se están conjugando sus propiedades con otros polímeros para mejorar sus propiedades mecánicas, resistencia a la compresión y tracción, aumentar la conductividad eléctrica, aumentar la adherencia de células, etc. [42]

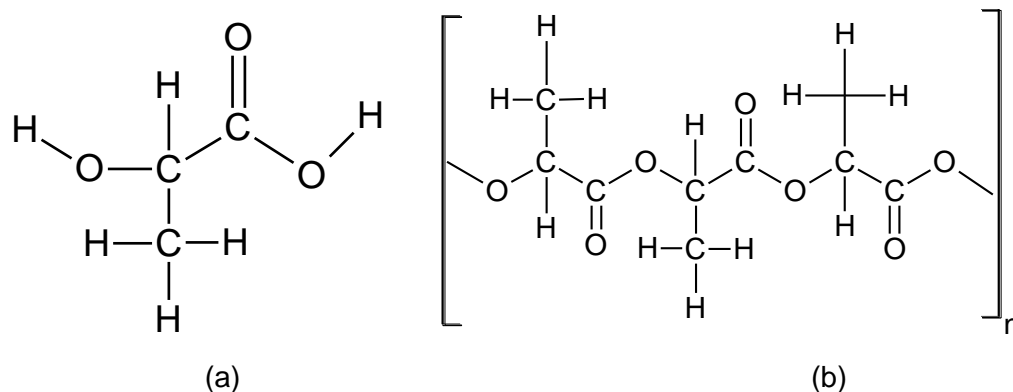


Figura 1.5. Estructura del (a) Ácido láctico y (b) Ácido poliláctico.

## 1.5 Polipirrol

El polipirrol (PPy) está formado de heterociclos de pirrol (Py), ver Figura 1.6; en su estructura química tiene anillos de cinco miembros con heteroátomos de nitrógeno, se le considera un material biocompatible. El PPy es uno de los polímeros semiconductores más estudiados en el área biológica porque favorece la adhesión y crecimiento de diferentes tipos de células. Además, presenta buena citocompatibilidad, alta conductividad eléctrica debido a la presencia de halógenos en su estructura química cuando es dopado. Una de las desventajas que presenta es su insolubilidad cuando es sintetizado por plasma, lo que restringe su procesamiento y su aplicación en otras áreas [43-49].

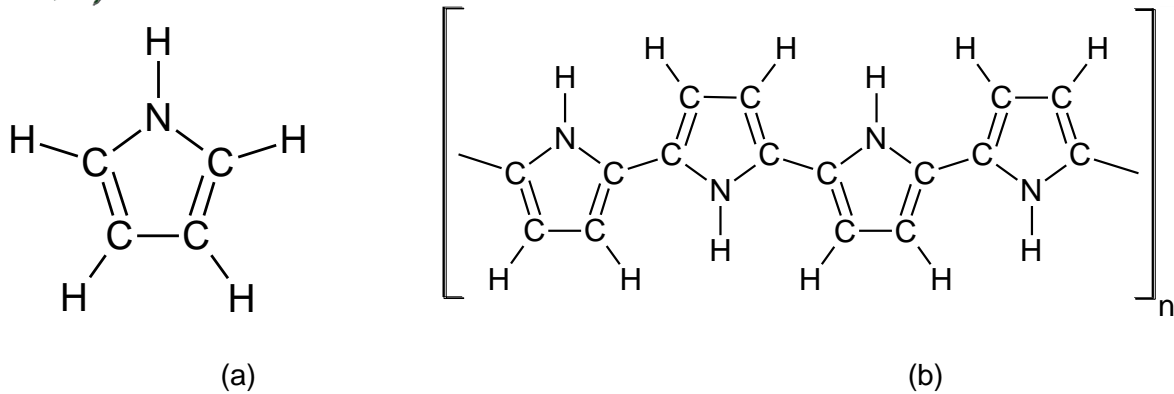


Figura 1.6. Estructura química del (a) pirrol y (b) polipirrol.

## 1.6 Métodos de Síntesis de Polipirrol

Existen varios métodos de síntesis para obtener polipirrol en película o partículas, las cuales tienen diversas aplicaciones como: administración de fármacos, catálisis heterogénea, encapsulación de colorantes, eliminación de desechos contaminados y protección de enzimas/proteínas. A continuación se describen algunos de ellos.

### 1.6.1 Síntesis química

En este proceso, el pirrol se oxida usando generalmente persulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) así como también varios tipos de sales que contienen iones de metales de transición:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{7+}$ , en soluciones acuosas como: cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ), cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), perclorato de hierro III ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), dióxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ), cloruro cúprico ( $\text{CuCl}_2$ ) y bromuro cúprico ( $\text{CuBr}_2$ ) se acompañan de surfactantes aniónicos como dodecilsulfonato de sodio (NaDBS). La polimerización se lleva a cabo cuando el anión dopante se incorpora mediante el surfactante actuando como agente estabilizador, generándose cationes cercanos en las cadenas internas formándose bipirroles que se oxidan nuevamente y se acoplan a otros cationes radicales; este proceso se repite consecutivamente. Su conductividad depende del agente oxidante, del dopaje, tiempo y temperatura de síntesis [49-57].

### 1.6.2 Emulsión o microemulsión

En esta técnica se forman dispersiones coloidales espontáneamente al mezclar una fase orgánica y una acuosa en presencia de un surfactante, permitiendo que las partículas se transfieran a agregados esféricos a través de la plantilla de surfactante. El pirrol está en un entorno donde interactúa con el surfactante formando cationes que se combinan con varios aniones para autoensamblarse formando micelas de diferentes tamaños.





Para esto se pueden utilizar dispersantes como agua y surfactantes como ácido dodecibencenosulfónico de sodio (SDBA), bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), dodecil sulfato de sodio (SDS), alcohol n-butilo ( $C_4H_{10}O$ ), etanol ( $C_2H_5OH$ ), ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico ( $HNO_3$ ), ácido perclórico ( $HClO_4$ ), y varios agentes oxidantes como: cloruro férrico ( $FeCl_3$ ), persulfato de potasio (KPS), ácido hidrociorúrico ( $HAuCl_4$ ) entre otros [56-61].

### 1.6.3 Fotopolimerización

Esta técnica de irradiación-UV utiliza la radiación para incrementar la reactividad e inducir la polimerización, permitiendo que se formen películas de polímeros incorporando especies moleculares en la estructura del polímero en superficies no conductoras. Se ha utilizado en polimerizaciones a temperatura ambiente, sintetizando nanocompuestos de PPy con nanopartículas de plata [47,56,62-65].

### 1.6.4 Electropolimerización

Método en fase líquida por el cual se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos, uno de ellos se toma de referencia (ánodo), constituido de iones dopantes como plata (Ag), cloruro de plata (AgCl), Litio (Li), cromo (Cr), oro (Au), níquel (Ni), paladio (Pd), titanio (Ti) y platino (Pt), el monómero se combina con diferentes aniones dopantes como cloruros, sulfatos, percloratos y dodecilsulfato. Los electrolitos intercambian iones en procesos de reducción y oxidación, así la molécula del monómero se electro-oxida a su catión radical en la superficie del electrodo generando radicales-cationes (polarones) a lo largo de la cadena polimérica obteniéndose el polímero [44,56-57,66-68].

## 1.7 Plasma

El plasma puede definirse como un fluido de iones, electrones, átomos o moléculas neutras y fotones que en su conjunto son eléctricamente neutros capaces de conducir la electricidad [69-73]. Usualmente está en fase gaseosa.

El plasma se utiliza como alternativa en la polimerización sin agentes contaminantes a diferencia de los otros procesos de síntesis mencionados. La operación es a presiones menores a la atmosférica, inducida por descargas eléctricas por radiofrecuencia (RF) utilizando compuestos orgánicos. Así, las moléculas del monómero son introducidas al reactor, donde colisionan con las partículas aceleradas en el campo eléctrico generando radicales libres que promueven la formación del polímero, neutralizándose y recombinándose para formar polímeros con cierto grado de ramificación y entrecruzamiento. Los polímeros se obtienen en forma de películas delgadas sobre una amplia variedad de sustratos o en las paredes internas del reactor. También

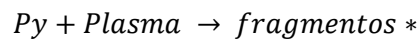


se pueden dopar para aumentar su conductividad eléctrica. Por esta razón, los polímeros obtenidos tienen numerosas aplicaciones tecnológicas como protectores y recubrimientos funcionales debido a que alteran la química de la superficie del material sin alterar la estructura global del material. Su aplicación puede dirigirse a diferentes áreas como: membranas (para filtración y separación), dispositivos eléctricos, sensores, protección anticorrosión, adhesión y biomateriales [70-73].

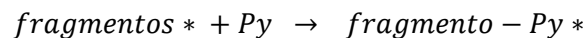
### 1.7.1 Mecanismos de polimerización por plasma

Como lo explica Friedrich [74], el proceso de polimerización por plasma puede ocurrir vía radicales libres que consiste en la iniciación, propagación y terminación, ver Figura 1.7.

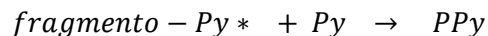
**a) Iniciación:** Consiste en generar radicales libres mediante la ruptura del enlace.



**b) Propagación:** En esta etapa ocurre la adición sucesiva de fragmentos del monómero, es decir cada radical formado genera otro radical que se recombina propagando el crecimiento de la cadena.



**c) Terminación:** una vez consumidos todos los radicales libres termina el crecimiento de la cadena. Esto sucede cuando se detiene la aplicación del campo eléctrico.



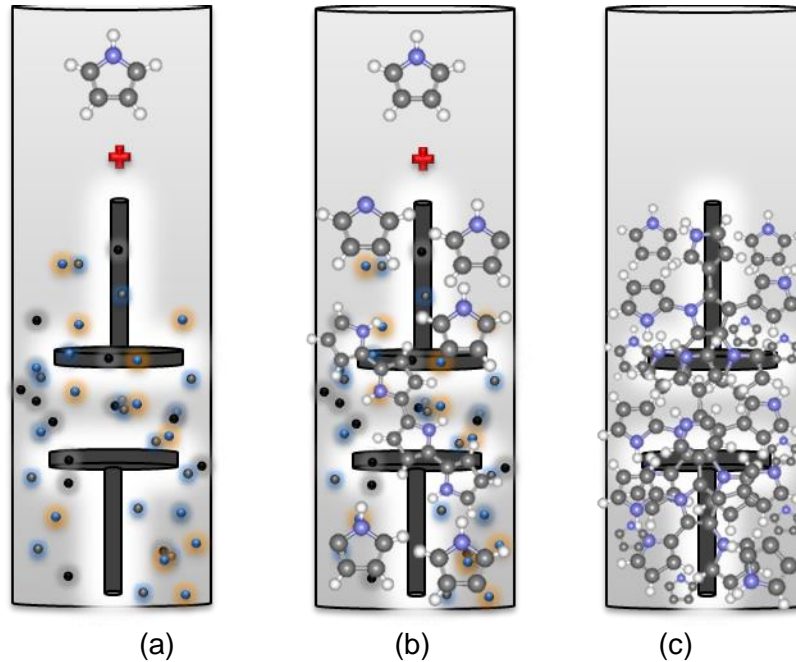


Figura 1.7 Mecanismo (a) iniciación, (b) propagación y (c) terminación, en plasma.

El polipirrol sintetizado por plasma está compuesto de ciclos heteroaromáticos nitrogenados y es un biopolímero muy estudiado en sistemas de liberación de fármacos y en regeneración celular debido a su alta biocompatibilidad y gran capacidad para transportar cargas eléctricas. Su biodegradabilidad y solubilidad está en función del entrecruzamiento y fragmentación que resulta de la síntesis, ya que, en el plasma, las partículas cargadas eléctricamente se aceleran y colisionan con el monómero, deshidrogenándolo y formando radicales libres que a su vez se neutralizan formando dobles y triples enlaces. Estas características promueven estructuras entrecruzadas e insolubles, obteniéndose también partículas de polipirrol [75] sintetizadas con argón (Ar) como gas portador a potencias de 5, 10 y 20 W [76]. Así se han sintetizado polipirroles por plasma en redes complejas de aminas alifáticas y aromáticas con y sin dopaje con yodo por plasma obteniendo polímeros biocompatibles con el sistema nervioso central que se han aplicado en lesiones de médula espinal para promover la reconexión neuronal [49,75-78], ver Figura 1.8.

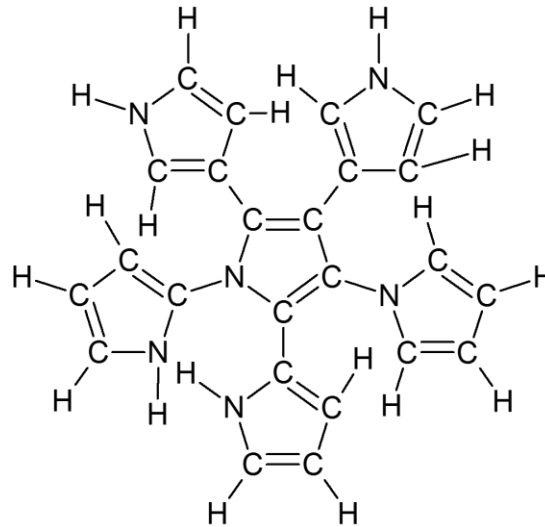


Figura 1.8. Estructura del polipirrol sintetizado por plasma.

Independientemente del tipo de síntesis, el PPy presenta poca solubilidad, baja capacidad de procesamiento. Sin embargo, la ventaja es que se pueden conjugar sus propiedades con otros materiales para mejorar las características antes mencionadas [79].

## 1.8 Técnicas de Análisis

A continuación se describe el principio de operación de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia Infrarroja con ATR (IR-ATR), Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopia de Absorción UV-Vis y Conductividad Eléctrica.

### 1.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica permite la observación de la morfología superficial de los materiales. Su funcionamiento se debe a la generación de un haz de electrones de alta energía que incide sobre la superficie de la muestra. Esto genera electrones secundarios y retrodispersados, los cuales brindan información morfológica acerca de la muestra como respuesta al impacto electrónico. Estos electrones se convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color (grises) para construir una imagen [80].

### 1.8.2 Espectroscopia Infrarroja con ATR

La espectroscopia infrarroja se aplica para la identificación cuantitativa y cualitativa de compuestos orgánicos. La región del infrarrojo total se subdivide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano entre 4000 y 14000  $\text{cm}^{-1}$ , infrarrojo medio, que es el más utilizado para los análisis, se encuentra entre 670 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  y el infrarrojo lejano con número de onda menor a 650  $\text{cm}^{-1}$ . El principio básico de esta técnica consiste en irradiar con un haz de luz infrarroja a la



muestra provocando excitación, vibración y flexión de los enlaces entre átomos de los grupos funcionales, permitiendo la absorción de radiación a varias longitudes de onda para posteriormente ser identificadas. La reflectancia total atenuada en el espectrofotómetro permite obtener espectros infrarrojos de la superficie de las muestras que no permitan la transmisión de la luz en ellas [81].

### 1.8.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Esta técnica permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos excepto H y He, mide la energía cinética de los electrones que son emitidos por un material como consecuencia de haber absorbido radiación ionizante. Si un fotón de energía  $h\nu$  incide en la superficie del sólido y es absorbido por un electrón con una energía de orbital  $E_b$ , puede salir eyectado con una energía cinética  $E_c$ . Por lo tanto, con los valores medidos de  $h\nu$ ,  $E_c$  y una función de trabajo  $W$  de la energía gastada en el reacomodo electrónico, es posible identificar las distintas especies atómicas presentes en la superficie del material [82-83].

### 1.8.4 Espectroscopia de Absorción UV-Vis

La espectroscopia de absorción electromagnética en la región ultravioleta y visible es la técnica más utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo en la identificación de una gran cantidad de especies orgánicas e inorgánicas. Esta técnica consiste en medir la absorción de radiación electromagnética de la muestra en longitudes de onda que involucra a los electrones de los orbitales más exteriores de los átomos, que incrementan su energía del estado basal a niveles vibracionales superiores, identificando así los grupos funcionales en una molécula, por tanto, permite identificar compuestos que contienen tales grupos absorbentes. El espectro continuo se divide en dos regiones, ultravioleta en el intervalo de 190 a 350 nm y visible en el intervalo de 350 a 850 nm [84].

### 1.8.5 Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto se define como el ángulo medido entre una superficie sólida y la tangente de una gota de algún líquido en la interfase sólido-líquido-gas. Es una propiedad superficial de los sólidos que cuantifica su tendencia a adherirse al líquido de prueba [85,86]. Cuando el ángulo de contacto es menor a  $90^\circ$ , el comportamiento del material es hidrofílico, debido a que las fuerzas adhesivas con la superficie son mayores a las fuerzas cohesivas en el fluido mojando la superficie, si es mayor a  $90^\circ$  es catalogado como hidrofóbico [87-88], debido a que la superficie rechaza la gota del líquido, las fuerzas cohesivas de la gota son mayores a las adhesivas con la

superficie, reduciendo el área de contacto con la superficie. Los factores a considerar son las características químicas, estructura de la superficie (rugosidad) y relación entre las interfaces [89], ver Figura 1.9. Comúnmente el cuerpo tolera materiales hidrofílicos, es decir, materiales que presentan mayor afinidad a los fluidos. Algunos grupos químicos en los seres vivos están compuestos de grupos funcionales como aminas, carbonilos, carboxilos e hidroxilos que promueven la hidrofiliidad.

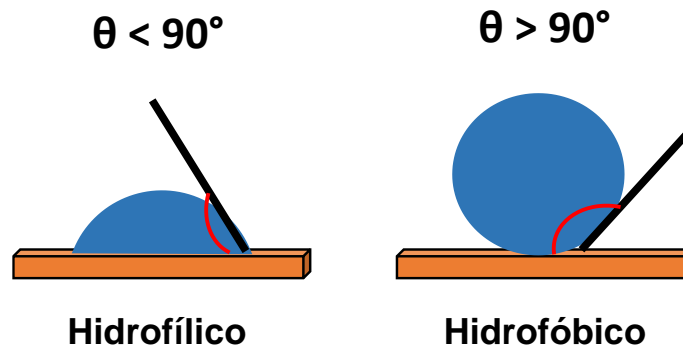


Figura 1.9. Ángulo de contacto.

El ángulo de contacto estático puede ser de avance o retroceso. El valor del ángulo de contacto de avance se obtiene agregando gotas de volumen conocido en la superficie del líquido midiendo el ángulo para cada gota. En el caso de retroceso, se agrega una gota inicial de volumen conocido, se mide su ángulo y se le retira parcialmente cierta cantidad de volumen, cada que se retire líquido se debe medir el ángulo [90].

En la Figura 1.9 se muestra un esquema entre las fuerzas adhesivas líquido-sólido y las fuerzas cohesivas del líquido, determinantes en el valor del ángulo de contacto.

### 1.8.6 Conductividad eléctrica

La conductividad es la capacidad de un material para transferir cargas eléctricas. En general, los materiales con conductividades inferiores a  $10^{-5}$  S/m se consideran aislantes, entre  $10^{-5}$  y  $10^5$  S/m se consideran semiconductores y con conductividades superiores a  $10^5$  S/m se consideran conductores [46]. En los materiales biocompatibles, la conductividad eléctrica es de suma importancia debido a que en el cuerpo se generan impulsos eléctricos. Cada material tiene su propia conductividad, como se muestra en la Tabla 1 [95].



Tabla 1. Valores de conductividad para cada material.

<b>Materiales</b>	<b>Conductividad (S/m)</b>
<i>Conductores</i>	$10^{10}$ a $10^5$
<i>Semiconductores Inorgánicos</i>	$10^5$ a $10^{-5}$
<i>Semiconductores Orgánicos</i>	$10^{-5}$ a $10^{-7}$
<i>Aislantes</i>	$10^{-7}$ a $10^{-16}$

La resistividad se calcula a partir de la resistencia eléctrica ( $R$ ) de un material con la ecuación (1). La conductividad ( $\sigma$ ) es el inverso de la resistividad ( $\rho$ ) y, por lo tanto tiene las unidades de Ohms inversos ( $\Omega^{-1}$ ), también conocidos como Siemens (S), por unidad de distancia (m), como se muestra en la ecuación 2 [15,46].

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad \text{Ecuación (1)}$$

dónde:

$\rho$  = resistividad ( $\Omega\text{m}$ )

$R$  = Resistencia

$A$  = área de sección transversal

$l$  = longitud entre electrodos de medición de corriente

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ecuación (2)}$$

dónde:

$\sigma$  = conductividad (S/m)

$\rho$  = resistividad ( $\Omega\text{m}$ )



# Capítulo 2

## *Estado del Arte*

---





## 2.1 Fibras compuestas de PPy/PLA

A continuación se presentan los resultados que han obtenido algunos grupos de investigación sobre la síntesis de fibras electrohiladas de compuestos de PPy y PLA con aplicaciones biológicas.

*Zhou J.F y colaboradores* [25] obtuvieron fibras de PLA/PPy por electrohilado con diámetro de 300 nm y estudiaron sus propiedades como biomaterial en la reparación de tejido nervioso. Utilizaron un capilar con diámetro de 1.2 mm y una jeringa de 20 mL para la obtención de las fibras. Las partículas de PPy fueron sintetizadas químicamente con diámetro de 92 nm. Reportan que al incrementar la concentración de partículas de PPy en PLA, la conductividad eléctrica fue de  $10^{-5}$  S/cm manteniéndose durante 5 días. La orientación de las fibras ayudó a la orientación de las células.

Siguiendo el mismo objetivo, *Jin L. y colaboradores* [26] conjugaron PPy en fibras de ácido poli-L-láctico (PLLA) por la técnica de electrohilado cuya metodología se desarrolló en dos partes. La primera consistió en obtener fibras de PLLA, ver Figura 2.1. La segunda fue sintetizar PPy mediante polimerización química *in situ* en la superficie de las fibras. En sus resultados reportan tamaños de 1.6 a 2.8  $\mu\text{m}$  con promedio de 1.9  $\mu\text{m}$ , mostraron que al formar una capa de gránulos de PPy de 45 nm de espesor aumenta la distribución del diámetro de las fibras de 1.8 a 2.8  $\mu\text{m}$  con promedio de 2.1  $\mu\text{m}$ , lo que puede favorecer la conductividad eléctrica.

*Shi G. y colaboradores* [27] conjugaron partículas esféricas de PPy de tamaño de 50-200 nm embebidas en una matriz de PDLLA mediante síntesis química reportando la resistividad de la superficie de  $10^{-3}$   $\Omega/\text{m}^2$ . Por otro lado, *Sudwilai y colaboradores* obtuvieron recubrimientos de PPy mediante polimerización admicelar a diferentes concentraciones en andamios fibrosos por electrohilado. Sus materiales muestran biocompatibilidad con células neuronales con conductividad eléctrica en el intervalo de 0.01 a 100 S/cm [15].

*Zeng y colaboradores* [28] estudiaron el mecanismo de interacción entre células PC12 con fibras de PPy-PLLA bajo estimulación eléctrica de 100 mV/cm. Sus resultados mostraron que el crecimiento de las neuritas fue de 40% y 74% comparadas con las que no fueron estimuladas. El tamaño de las fibras de PLLA fue de 100 a 200 nm y el tamaño de las partículas de PPy fue de aproximadamente 70 nm, el cual fue sintetizado químicamente y recubrían la superficie lisa de las fibras de PLLA.

*Binbin S y colaboradores* conjugaron PPy con fibras electrohiladas del copolímero de ácido poli-L-láctico-co- $\epsilon$ -caprolactona y fibroina de seda (PLCL/SF) para tener proliferación y diferenciación celular en células PC12 para aplicación en ingeniería de tejidos. El PPy fue sintetizado en forma de partículas vía polimerización *in situ* mediante oxidación química a diferentes concentraciones



en las superficies de las fibras, lo cual incrementa la formación de partículas conforme aumenta la concentración de PPy. El diámetro de las fibras del copolímero PLCL/SF fue de 975 nm y su ángulo de contacto fue hidrofílico. La conductividad aumenta de  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  S/cm al aumentar la concentración de PPy, así mismo, presenta respuesta en la diferenciación y crecimiento celular [29].

Zhou J. y colaboradores sintetizaron por oxidación química partículas esféricas de PPy con diámetro de 85.9 nm con conductividad de 4.6 S/cm. Las fibras alineadas de PPy/PLA con diámetro de 315.2 nm se obtuvieron a una velocidad de 2500 rpm y voltaje de 15 kV, la conductividad superficial fue de  $10^{-5}$  S/cm. Las partículas se encuentran embebidas en el interior de las fibras de PLA. Sus resultados indicaron que la topografía y estimulación eléctrica de las fibras de PPy/PLA beneficia la adhesión, crecimiento y diferenciación de células madre [30].

Pelto y colaboradores realizaron una comparación entre fibras obtenidas por electrohilado de PLA con y sin recubrimiento superficial de PPy mediante oxidación química. El diámetro de los capilares para la obtención de las fibras fue de 10-20  $\mu$ m. Las fibras de PLA estaban recubiertas por nódulos de 200 nm de diámetro. La conductividad de las fibras compuestas de PPy/PLA fue de 10-30 S/m. Además, el recubrimiento de PPy favoreció la diferenciación y proliferación osteogénica a diferencia de las fibras sin recubrir [31].

Yu, Q. y colaboradores estudiaron la conductividad y propiedades mecánicas enfocadas al recubrimiento *in situ* a diferentes tiempos de polimerización a 0, 20, 30, 60, 90, 180 y 300 min, de PPy empleando síntesis química en fibras porosas de PLLA. Las fibras compuestas de PPy/PLLA se obtuvieron con un capilar de diámetro interno y externo de 0.6 y 0.8 mm, a 12 kV inyectando 1 mL/h. El diámetro de las fibras de PLLA fue en el intervalo de 30 nm a 6.5  $\mu$ m. El diámetro de los poros de largo es 2  $\mu$ m a 250 nm y de ancho 467 a 125 nm, la distancia entre poro y poro fue de 50 nm aproximadamente. El polipirrol se depositó en forma de partículas de diámetro entre 20 a 250  $\mu$ m, estos a su vez recubrían los poros conforme aumentaba el tiempo de síntesis de PPy formando una capa uniforme. La conductividad de las fibras compuestas dependió de la temperatura de síntesis del PPy de 0 a 20°C a 159 y 120 S/cm así como del tiempo de síntesis del PPy que fue de 180 a 300 min obteniendo 18 y 63 S/cm, respectivamente. Las propiedades mecánicas disminuyeron en las fibras compuestas de PPy/PLLA a diferencia de las fibras de PLLA [32].

Ocupando la misma metodología que el trabajo anterior, Yu y colaboradores estudiaron la estimulación eléctrica en fibras porosas de ácido poli-L-láctico y persulfato de amonio dopadas con polipirrol (PLLA/APS/PPy) para promover la regeneración de tejidos. El diámetro de las fibras de PLLA fue de 80 nm a 6.2  $\mu$ m y el diámetro de los poros fue de 30 a 150  $\mu$ m. El PPy se formó alrededor de las fibras en una capa compacta. La conductividad de las fibras de PLLA/APS/PPy



se encuentra en el intervalo de 0.1-0.256 S/cm, indicando que la estimulación eléctrica afecta la proliferación de células PC12, por lo que a 10  $\mu$ A las células estimuladas registraron mayor número de neuritas y el axón más largo [33].

Lee y colaboradores realizaron una investigación de la citocompatibilidad y biodegradabilidad para aplicaciones biomédicas en ingeniería de tejidos neuronales de fibras del copolímero ácido poli láctico-co-glicólico (PLGA) recubiertas de PPy sintetizado químicamente. El recubrimiento de PPy fue en forma de partículas depositadas en la superficie de las fibras de PLGA que se obtuvieron con una jeringa calibre 22, a 12 kV de voltaje, 15 cm de distancia entre electrodos y 3 mL/h de fluido inyectado. Sus respectivos diámetros antes del recubrimiento fueron de fibras alineadas de 0.25  $\mu$ m y no alineadas de 0.36  $\mu$ m, y con el recubrimiento, el diámetro para alineadas fue de 430 nm y no alineadas de 520 nm, el espesor del PPy en las fibras de PLLA fue de 85 nm. La conductividad de las fibras de PPy/PLLA fue para alineadas de  $7.4 \times 10^3 \Omega/\text{m}^2$  y para no alineadas fue de  $1.7 \times 10^4 \Omega/\text{m}^2$  [34].

Zhou y colaboradores analizaron las propiedades, biocompatibilidad y eficiencia para reparación de nervios de las fibras de PLA/PPy. Para esto sintetizaron PPy mediante oxidación química con una plantilla compuesta de (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) obteniendo partículas esféricas de diámetro de 92 nm, su conductividad eléctrica fue de 4.6 S/cm. Posteriormente, las partículas de PPy se dispersaron en diferentes concentraciones en soluciones de PLA conteniéndose en una jeringa de 20 mL con diámetro interno del capilar de 1.2 mm, colectándose en un tambor que giraba a 3000 rpm, a 1.0 kV/cm, distancia entre electrodos de 20 cm y velocidad de inyección de 0.8 mL/h. El diámetro de las fibras alineadas de PLA/PPy fue de 320.7 nm siendo más grandes que las partículas de PPy, por tal razón están encapsuladas, su conductividad fue de  $1 \times 10^{-6}$  S/cm y el diámetro de las fibras de PLA puro fue de 415 nm, inferior a las fibras compuestas de PLA/PPy, reportando que son fibras para la regeneración de tejido nervioso por las pruebas *in vitro* con células Schwann y degradación en soluciones PBS [35].

Cabe mencionar que en estos trabajos, primero obtienen las fibras de PLA por electrohilado, con perfil circular, alineadas o no alineadas con porosidad en la superficie para posteriormente sintetizar químicamente *in situ* al PPy. Prepararon mezclas de pirrol a diferentes concentraciones de agentes químicos y tiempos de reacción para obtener PPy en forma de partículas a manera de recubrimiento sobre la superficie de las fibras de PLA. Los materiales que obtuvieron fueron esterilizados empleando lavados extensivos a diferentes tiempos, desde un día hasta una semana con acetona, agua destilada y radiación ultravioleta, esto ocasiona que se generen residuos y la posterior contaminación del medio ambiente al desechar los residuos.

Ante esta problemática, Flores y colaboradores realizaron un estudio *in vivo* e *in vitro* para la evaluación de la textura y propiedades biológicas de fibras porosas estructuradas obtenidas por



electrohilado de PLA e hidroxiapatita (HA) con y sin recubrimiento de PPy con yodo sintetizado por plasma para la reconstrucción del tejido óseo. El diámetro de las fibras fue de 800 nm a 40  $\mu\text{m}$  con tamaño de poro de 10 a 100  $\mu\text{m}$ ; reportaron que las fibras recubiertas con PPy-I favorecen e incrementan la adhesión y proliferación celular para ser usadas en la médula ósea como fibras en comparación a las no recubiertas [36].

En este trabajo se sintetizan los materiales sin generar residuos en su esterilización, obteniendo materiales con alto grado de pureza con propiedades dirigidas hacia aplicaciones biológicas, donde las partículas queden fijas en el interior y no se muevan del lugar donde se coloquen.



# Capítulo 3

## *Marco Metodológico*

---



La síntesis de fibras compuestas de PPy/PLA por electrohilado se realizó en dos etapas. La primera consistió en la síntesis de PPy por plasma a diferentes potencias. En la segunda se prepararon las soluciones de PPy/PLA para formar fibras electrohiladas. En los siguientes apartados se mencionará el proceso de síntesis y las condiciones experimentales para obtener las fibras.

### 3.1 Síntesis de polipirrol por plasma

La polimerización del PPy se realizó en un reactor que consta de un vidrio tubular de 9 cm de diámetro por 30 cm de longitud, tapas y bridas de acero inoxidable. La brida superior tiene tres puertos de acceso, nombrados P1, P2 y P3. El P1 se cierra herméticamente. El puerto P2 está en el centro de la brida, donde se inserta un electrodo hueco superior conectado a una ampolleta de 88 mL acoplada a una válvula de alto vacío J. Young Sigma Aldrich con salida de 6 mm de diámetro para inyectar por ahí el monómero. El electrodo inferior se encuentra conectado a la brida inferior y a su vez esta ensamblado al sistema de enfriamiento que consta de una bomba recirculadora de agua. La separación entre los electrodos es de 7 cm aproximadamente. Los electrodos 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 el P3 se coloca un medidor de presión Pirani digital MKS 945, un convertidor MK 317 y el sistema de vacío que consta de una bomba para vacío Alcatel Pascal 2021 SD. La posición del reactor es vertical como se puede observar en la Figura 3.1.

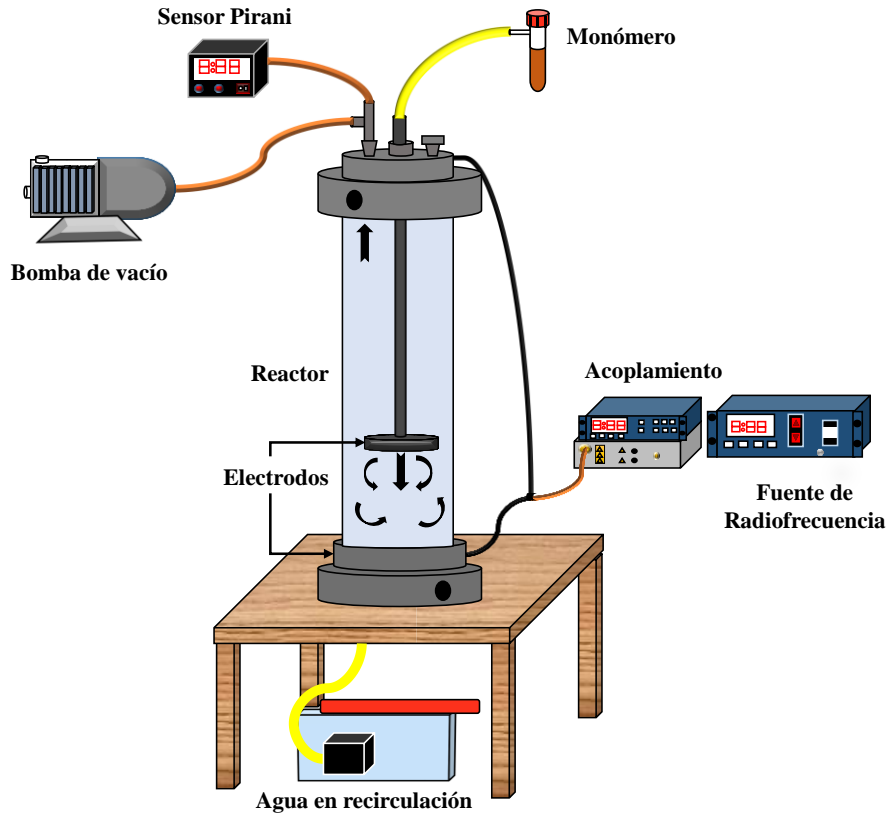


Figura 3.1. Esquema del arreglo experimental para la síntesis de PPy.

Una vez ensamblado el reactor, se generan descargas de resplandor a 13.56 MHz,  $10^{-1}$  mBar y potencias de 20 a 100 W con incrementos de 20 W. Estas potencias se establecieron con el objetivo de analizar la respuesta de los materiales sintetizados a diferentes energías, como los realizados en trabajos previos [75,92,96]. El monómero utilizado para las síntesis fue pirrol (Aldrich, 98%), es líquido a condiciones atmosféricas, se mantiene a temperatura ambiente y se introduce en fase gaseosa por la diferencia de presión generada por la bomba de vacío.

La Figura 3.2 muestra la síntesis de polipirrol a 20 W. En la Figura 3.2(a) se presenta la descarga antes de introducir el monómero, la cual es de color blanco, característica del aire residual y al introducir el monómero cambia a color rosa-violeta, ver Figura 3.2(b); aunque la coloración y la intensidad dependen de la potencia de síntesis.

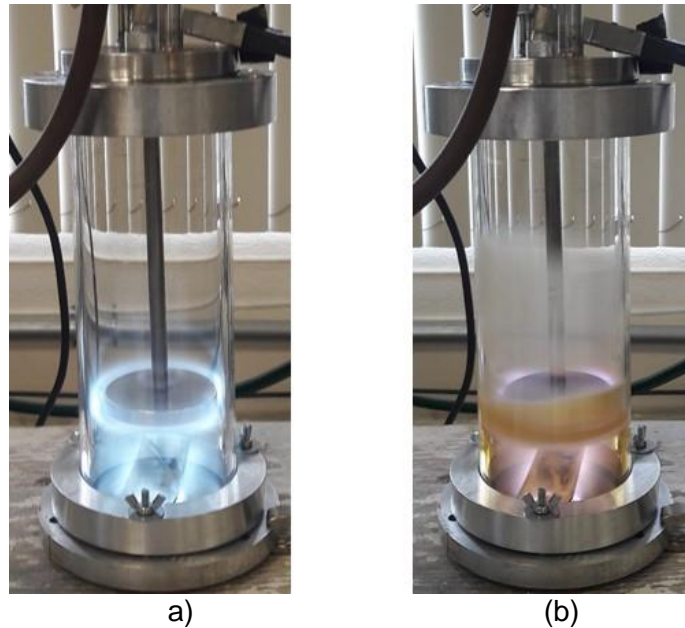


Figura 3.2. Descarga de inicio (a) y al entrar el monómero (b).

Una vez terminado el tiempo establecido de polimerización, se cierra el flujo del monómero, se apaga la descarga y finalmente se incrementa a la presión hasta llegar a la atmosférica.

### 3.2 Recuperación del PPy

El polipirrol por plasma se obtiene en dos fracciones: soluble e insoluble. Esta última se dividió en dos fracciones: películas de color café oscuro similar al del material soluble, y partículas de color beige. En este trabajo se ocuparon las partículas, que son cuasi esféricas en conjuntos aglomerados colectadas en las paredes del tubo y en el electrodo inferior. La Figura 3.3 muestra la extracción del polipirrol a 20 W, se ejemplifica la recolección de los polipirroles a las demás potencias.



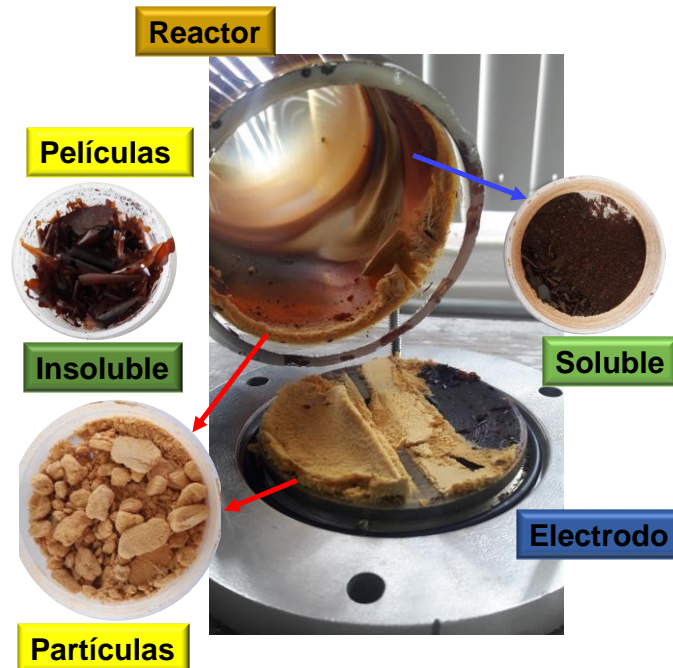


Figura 3.3. Extracción del polipirrol por plasma.

Para evaluar el comportamiento del compuesto PPy/PLA, primero se presentarán los resultados del análisis morfológico, estructural y la absorción electromagnética del PPy, posteriormente los del compuesto PPy/PLA.

### 3.3 Fibras compuestas de PPy/PLA

#### 3.3.1 Mezclas

Se pesaron 0.0268 g de PPy a 20 W y se le agregaron 2 mL de acetona, luego se llevó a agitación ultrasónica durante 5 min aproximadamente con un equipo Smart Ultrasonic Cleaner DA-968. También se pesó 1 g de PLA que se disolvió en 12 mL de cloroformo con agitación magnética con un equipo Magnetic Starring Faithful SH-2. Posteriormente se mezclaron ambas soluciones, agitando durante 30 min aproximadamente. Es importante mencionar que se siguió la misma metodología para dispersar partículas de PPy obtenidas donde se pesó 0.0268 g a cada una de las diferentes potencias.

#### 3.3.2 Procesamiento de PPy/PLA por electrohilado

En la Figura 3.4 se muestra un esquema del equipo de electrohilado que se usó en este trabajo, consta de una fuente de alto voltaje diseñada por el equipo de trabajo, una bomba de inyección con oscilación para una mayor distribución de las fibras y un rodillo colector de acero inoxidable de 4 cm de diámetro por 10 cm de largo, el cual se recubre con papel aluminio para la recolección de las fibras. De la mezcla de PPy/PLA se cargan 3 mL en la jeringa, el diámetro externo del

capilar (aguja) es de 0.8 mm (800  $\mu\text{m}$ ) y diámetro interno del capilar de 400  $\mu\text{m}$ , en el cual se aplica un voltaje de 12.2 kV con una velocidad de inyección de 1 mL/h. La distancia entre el capilar y el rodillo colector fue de 12 cm con giro de 2500 rpm durante 180 min. Finalmente, las fibras obtenidas se retiran del papel aluminio para su posterior caracterización cuyo principio de operación se menciona en el Capítulo 1.

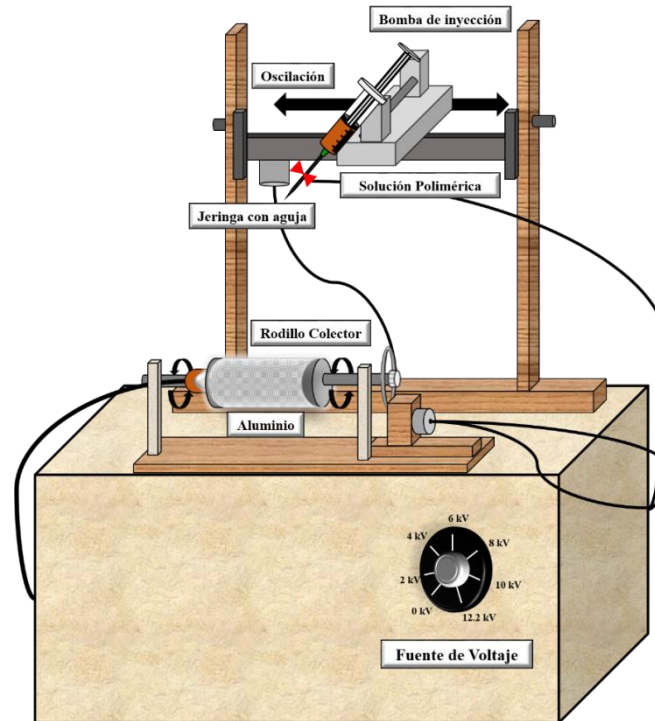


Figura 3. 4. Esquema de la máquina de electrohilado utilizada.

### 3.4 Técnicas de Análisis

Los materiales obtenidos se estudiaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja (IR), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, Espectroscopia de absorción UV-Vis y Ángulo de contacto.

#### 3.4.1 Microscopía electrónica de barrido

El análisis morfológico de los polímeros y fibras se realizó con un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL IT 100 con voltaje de aceleración a 20 kV y amplificaciones entre 100 y 10000X.

#### 3.4.2 Espectroscopia Infrarroja

La estructura de los polímeros y fibras se analizaron utilizando el método de reflectancia total atenuada en un Espectrofotómetro FT-IR i5 Thermo Scientific con celda de diamante usando 100



barridos en el intervalo de absorción de 550 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Esta técnica se emplea para identificar las bandas de absorción de los grupos funcionales en la estructura química de los materiales.

### 3.4.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

El análisis de la estructura superficial de los polímeros 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 una de las muestras, con un haz de iones Ar. La presión inicial fue del orden de  $10^{-9}$  mbar con un diámetro de análisis de 0.4 mm.

### 3.4.4 Espectroscopia de Absorción UV-Vis

El análisis UV-Vis de cada uno de los materiales se realizó en un espectrofotómetro Evolution 600 Thermo Scientific con lámparas de deuterio y tungsteno en el intervalo de 190 a 850 nm.

### 3.4.5 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto se midió con un goniómetro Rame-Hart modelo 250 en modo estático de avance a volúmenes de gota de 2 a 30  $\mu\text{L}$  con incrementos de 2  $\mu\text{L}$ . Los líquidos empleados para este análisis fueron; agua destilada debido a que el cuerpo humano está compuesto en su mayoría de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), solución Krebs-Ringer que tiene composición y concentración similar al líquido extracelular que se encuentra en la médula espinal, ver Tabla 1 y solución búfer fosfatada (PBS) que es similar al pH de la sangre de 7.2 en el cuerpo humano. Su concentración es  $\text{NaCl}=24$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4=10$  y  $\text{KH}_2\text{PO}_4=3$  mM.

Tabla 2. Concentración de la Solución Krebs-Riger.

Sales	Concentración (mM)
NaCl	118
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1.3
KCl	4.7
$\text{CaCl}_2$	2.5
$\text{MgSO}_4$	1.17
$\text{NaHCO}_3$	25

### 3.4.6 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica fue calculada por medio de la resistencia eléctrica que fue medida en un arreglo de placas aislantes paralelas que soportan electrodos de cobre, ver la Figura 3.5.

Entre los electrodos de cobre se coloca la muestra y un termopar con el cual se miden las variaciones de temperatura. Con un multímetro BK Precision 879B se mide la resistencia eléctrica, así como un multímetro digital UT55 que mide la temperatura de la muestra. Las placas se introducen dentro de una cámara aislada que se calienta mediante una parrilla Magnetic Starring Faithful SH-2 a condiciones ambiente.

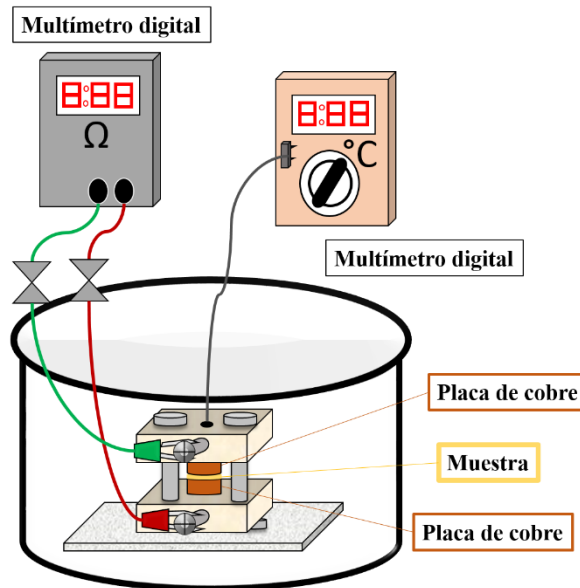


Figura 3.5. Arreglo experimental para medir la resistencia eléctrica.



# Capítulo 4

## *Resultados*

---

## 4.1 Polipirrol

### 4.1.1 Análisis Morfológico

La Figura 4.1 muestra la morfología de las partículas de PPy sintetizadas a 20, 40, 60, 80 y 100 W por plasma a 10,000x de amplificación. De manera general se observa que las partículas son cuasi esféricas aglomeradas con superficie lisa y diámetros diferentes, probablemente debido a la variación de la energía de síntesis y de las condiciones ambientales de humedad y temperatura.

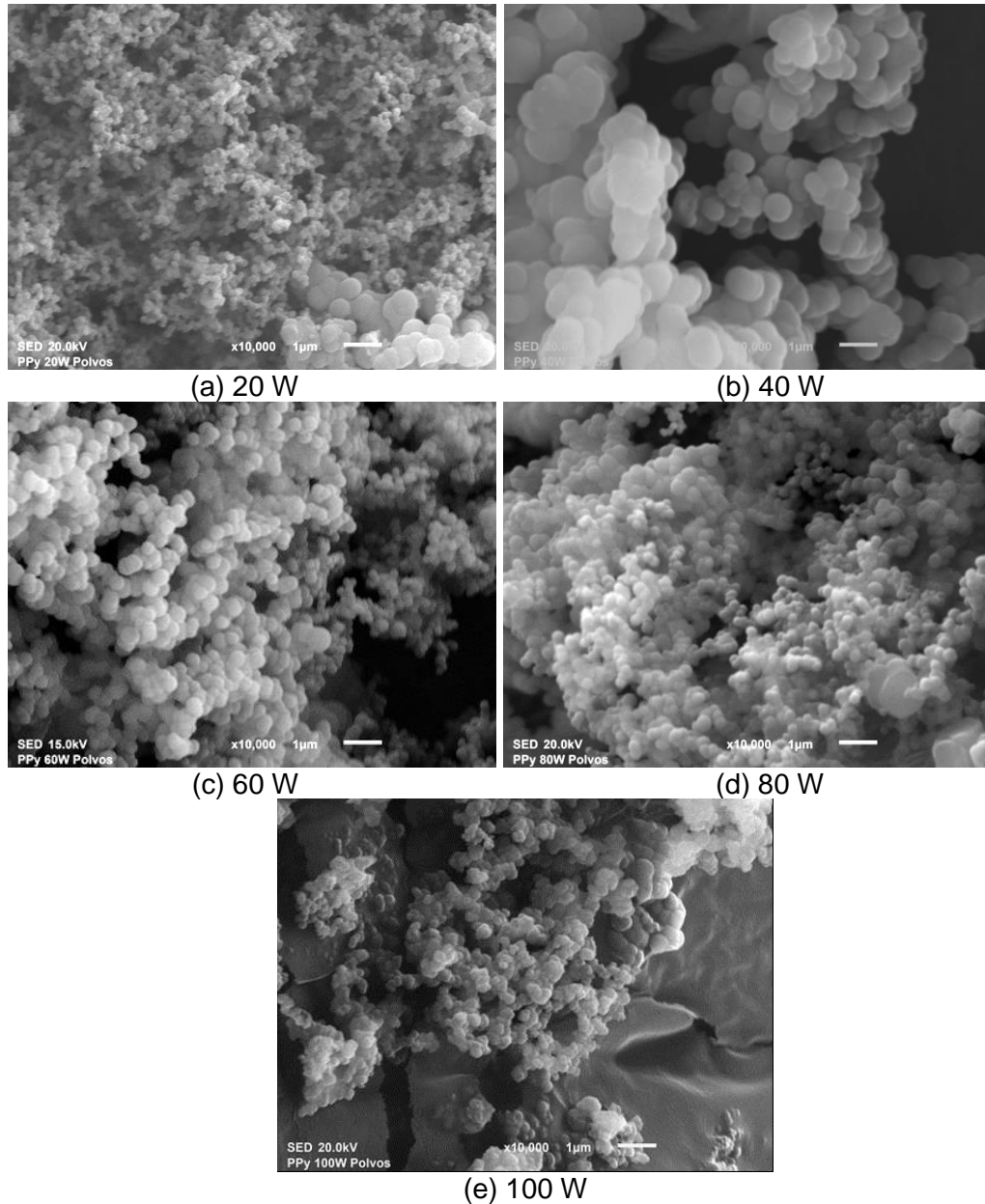


Figura 4.1. Morfología de las partículas de PPy sintetizadas por plasma.

La morfología es similar a la obtenida en síntesis por plasma por Gomez [75] y Cruz [92], ver Figura 4.2; aunque la configuración del reactor que ocuparon es diferente, debido a que es en posición horizontal, los electrodos se encuentran al centro del reactor y la configuración ocupada en este trabajo es de manera vertical y los electrodos en la parte inferior del reactor.

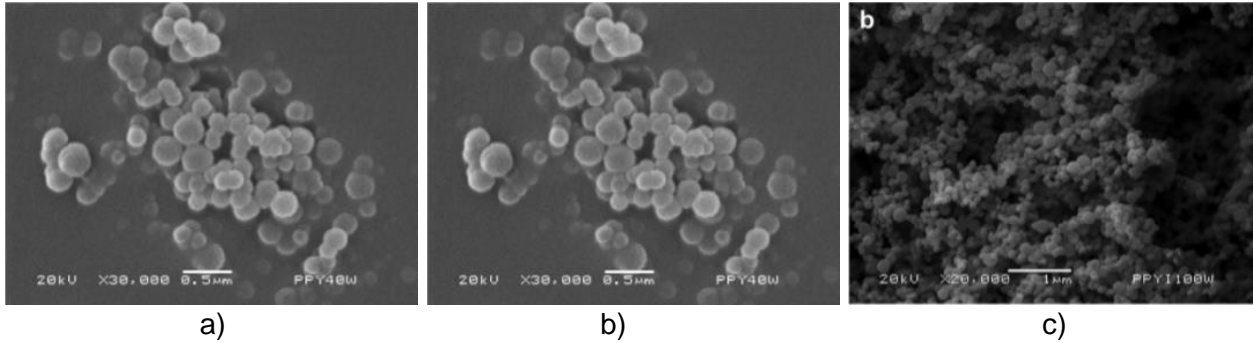


Figura 4.2. Partículas de PPy a) 40, b) 80 y c) 100 W.

La Figura 4.3 muestra la masa obtenida de partículas de PPy en función de la energía de síntesis en un tiempo de reacción de 240 min. La masa incrementa de 20 a 60 W para posteriormente oscilar a potencias superiores, esto es consecuencia de las variaciones de presión, humedad y temperatura del ambiente exterior.

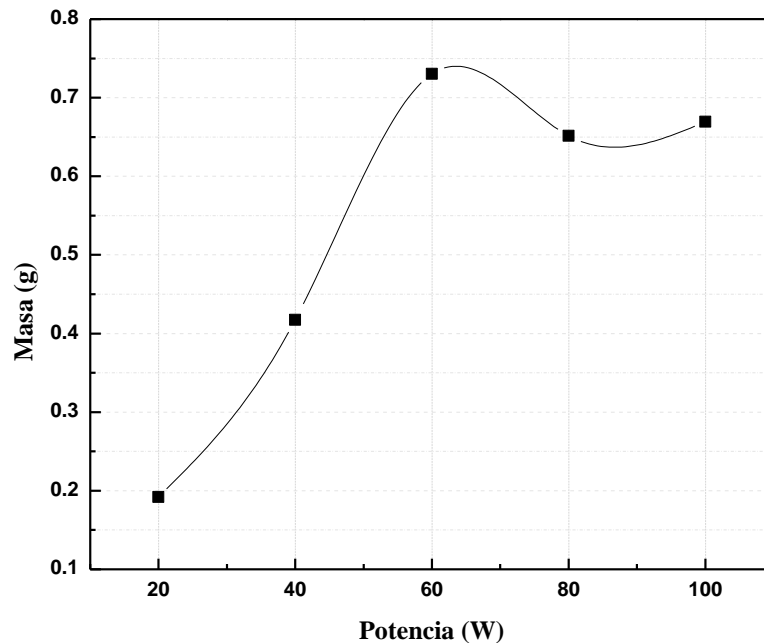


Figura 4.3. Masa de partículas obtenidas a cada potencia por plasma.

#### 4.1.2 Diámetro de Partículas de Polipirrol

La Figura. 4.4 muestra la distribución del diámetro de las partículas de PPy sintetizadas a las diferentes potencias. Las gráficas se realizaron con una función de distribución normal donde el valor de su media armónica es el valor máximo en cada distribución. Se midieron los diámetros

de las partículas de PPy de aproximadamente 2114, 510, 753, 581 y 994 partículas para 20, 40, 60 80 y 100 W, respectivamente. El PPy a 20 W tiene diámetros en el intervalo de 0.05 a 2.47  $\mu\text{m}$ , en el PPy a 100 W son de 0.08 a 1.01  $\mu\text{m}$  aunque ambas potencias tienen media armónica en 0.2  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, el PPy sintetizado a 60 y 80 W se encuentran de 0.12 a 1.27  $\mu\text{m}$  y 0.10 a 3.22  $\mu\text{m}$ , con media armónica en 0.3  $\mu\text{m}$ . El PPy sintetizado a 40 W tiene diámetros de 0.34 a 3.54  $\mu\text{m}$  con media armónica de 0.7  $\mu\text{m}$ . El diámetro de las partículas de PPy son menores al diámetro del capilar utilizado que es 400  $\mu\text{m}$ . También se calculó el valor del FWHM/2 que es la dispersión a la altura media en cada distribución. La Tabla 4 muestra los intervalos del diámetro de las partículas de PPy a cada potencia de síntesis.

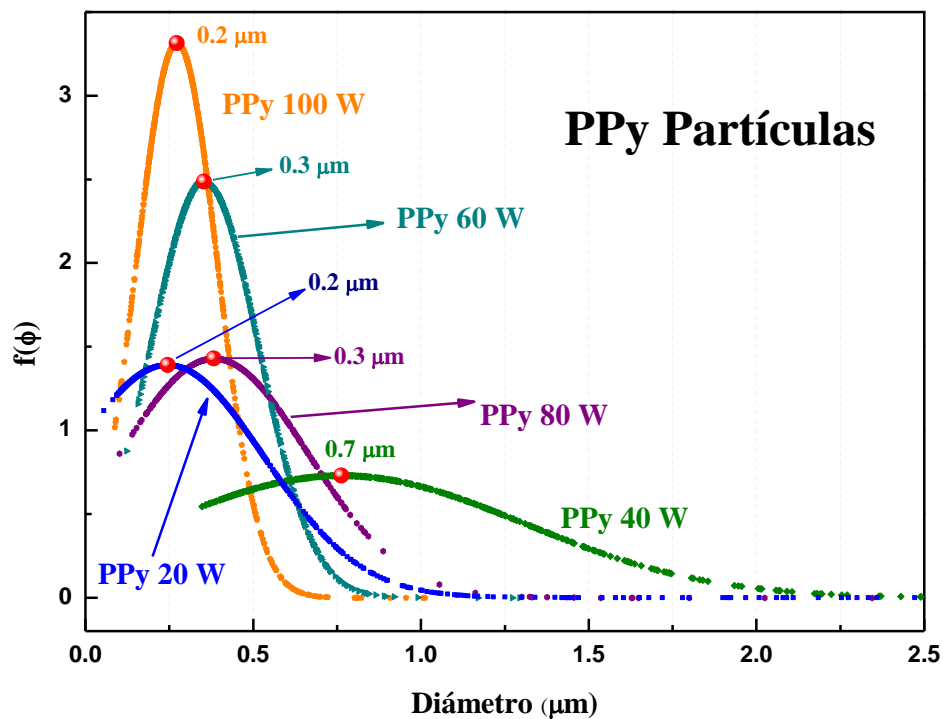


Figura 4.4. Distribución del diámetro de las partículas de PPy por plasma.

Tabla 3. Diámetros de las partículas de PPy obtenidas por plasma.

Potencia (W)	Diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Media armónica ( $\mu\text{m}$ )	Dispersión ( $\mu\text{m}$ )
20	0.05 a 2.47	0.2	0.33
40	0.34 a 3.54	0.7	0.63
60	0.12 a 1.29	0.3	0.19
80	0.10 a 3.22	0.3	0.33
100	0.08 a 1.01	0.2	0.14



### 4.1.3 Análisis Estructural

La Figura 4.5 muestra el análisis estructural de cada uno de los materiales que se realizó mediante espectroscopia infrarroja con ATR. Para observar los cambios estructurales se toma como base el espectro IR del pirrol y se compara con cada uno de los espectros de las partículas de PPy. La banda ancha centrada en  $3343\text{ cm}^{-1}$  corresponde a una superposición de los enlaces  $=\text{C-H}$  y  $\text{N-H}$  pertenecientes a los grupos aromáticos y aminas de los anillos de pirrol. La absorción en  $2939\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los grupos  $\text{C-H}$  alifáticos provenientes de la ruptura de pirrol. En la señal centrada en  $2351\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la absorción de dobles enlaces consecutivos resonantes,  $=\text{C}=\text{C}$ , en la señal de  $2212\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las absorciones de triples enlaces  $\text{C}\equiv\text{C}$  y  $\text{C}\equiv\text{N}$ , estos grupos funcionales son característicos de la síntesis por plasma de PPy. La absorción centrada en  $1634\text{ cm}^{-1}$  corresponde a dobles enlaces individuales  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}=\text{C}$ . estos enlaces son indicio de deshidrogenación y oxidación de los polímeros. Las absorciones en  $1455$ ,  $1096$ ,  $1033$ ,  $734$  y  $597\text{ cm}^{-1}$  corresponden a  $\text{N-H}$ ,  $\text{C-O}$  y  $\text{C-H}$  [68,92,93], respectivamente provenientes del pirrol.

Una de las características que presentan los polímeros sintetizados por plasma es que debido a la constante deshidrogenación y entrecruzamiento se pueden formar dobles y/o triples enlaces. Estos materiales se obtienen con alto grado de pureza, a diferencia de los que se obtienen por síntesis química, que presentan contaminación e impurezas de los agentes oxidantes y surfactantes [29,44,50,51,55].

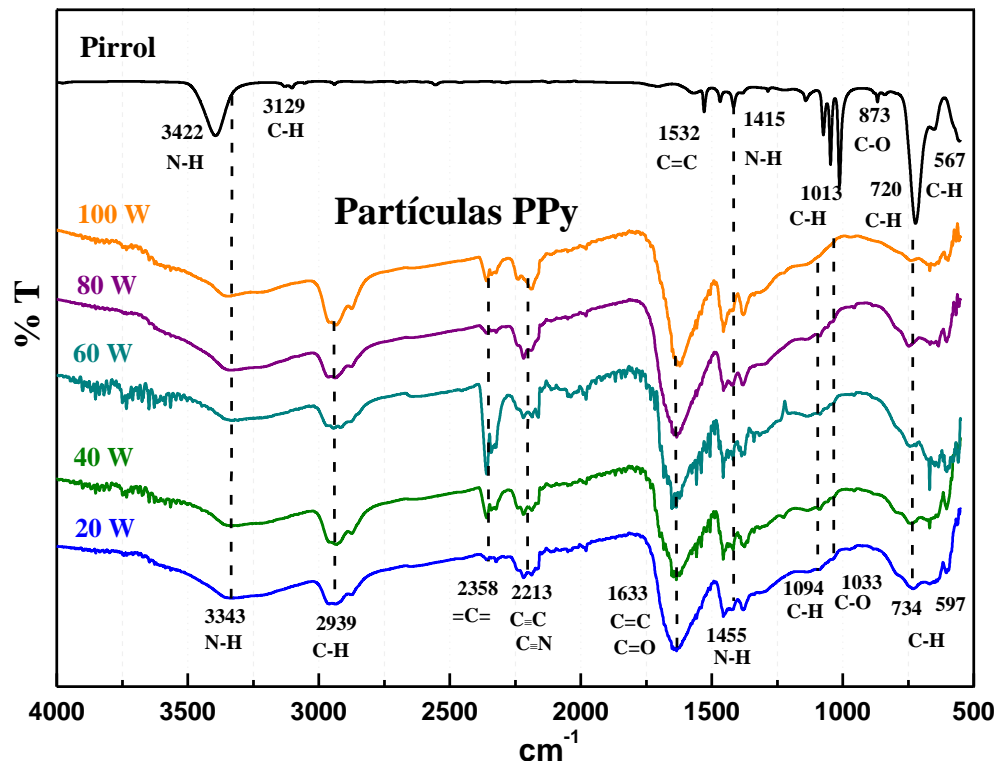


Figura 4.5. Espectros infrarrojo de las partículas de PPy potencias por plasma.

#### 4.1.4 Contenido elemental

El contenido elemental de las partículas de PPy se realizó mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X. La Figura 4.6 presenta los espectros amplios de XPS superficiales para cada uno de los PPy sintetizados por plasma. La superficie es importante para cualquier aplicación, debido a que estará en contacto directo con el medio circundante, en biomateriales es la cara expuesta a las células. [75,78,]. En general, se observa que las partículas están compuestas principalmente de C y N que corresponden a las cadenas poliméricas del polipirrol y la estructura proveniente del pirrol, mientras que el O proviene de la oxidación del material con el oxígeno residual en la síntesis por plasma [92,93] y no se observa contaminación del material. La variación de los porcentajes de los elementos C, N y O puede deberse a la interacción del material en el reactor, ya que las fracciones están juntas y posteriormente se separan al recuperar parcialmente las partículas de PPy.

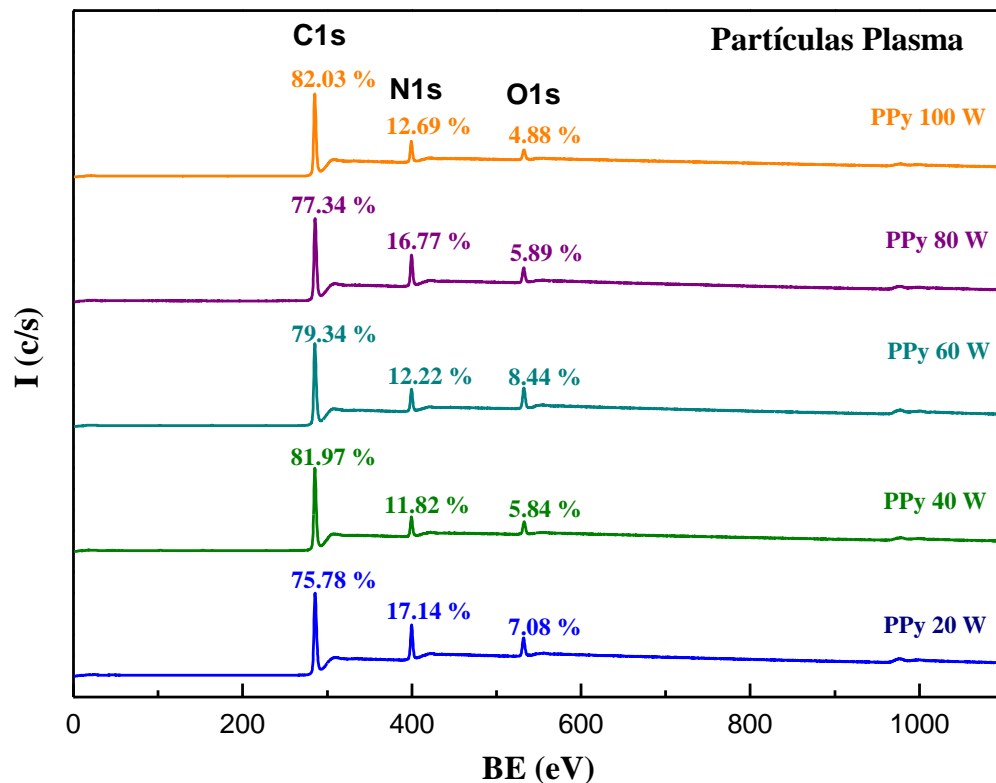


Figura 4.6. Espectros amplios de las partículas de PPy por plasma.

#### 4.1.5 Estados químicos del Carbono y Nitrógeno

##### 4.1.5.1 Carbono (C1s)

Los estados químicos del C1s se asignaron tomando en cuenta los orbitales de enlace del carbono con 4 posibles combinaciones. La deconvolución de la distribución energética del orbital C1s del espectro cercano de las partículas de PPy sintetizado por plasma a 20 W, se muestra

en la Figura 4.7 con los estados asignados a cada curva y sus respectivos porcentajes de área. Esta deconvolución se toma como ejemplo para describir el proceso que se realizó para la asignación de estados químicos a las diferentes potencias de síntesis. El ajuste del espectro energético total se realizó mediante seis curvas interiores gaussianas, cada curva tiene un máximo de energía, el ancho a la altura media (FWHM) se basó en la energía propuesta por Crist [91], para el orbital C1s fue de  $1.0 \pm 0.1$  eV, indicándose el valor en color oscuro el área bajo la curva para cada curva deconvolucionada. El valor más alto de cada curva representa el porcentaje de participación de cada estado o combinación de estados químicos con similar energía de formación, donde la asociación de estados empieza desde los más hidrogenados a los estados más oxidados. Los valores representados debajo de cada estado químico asignado indica la sumatoria de la energía para cada enlace que presenta el carbono con otros átomos, como el N, H y O [75,95].

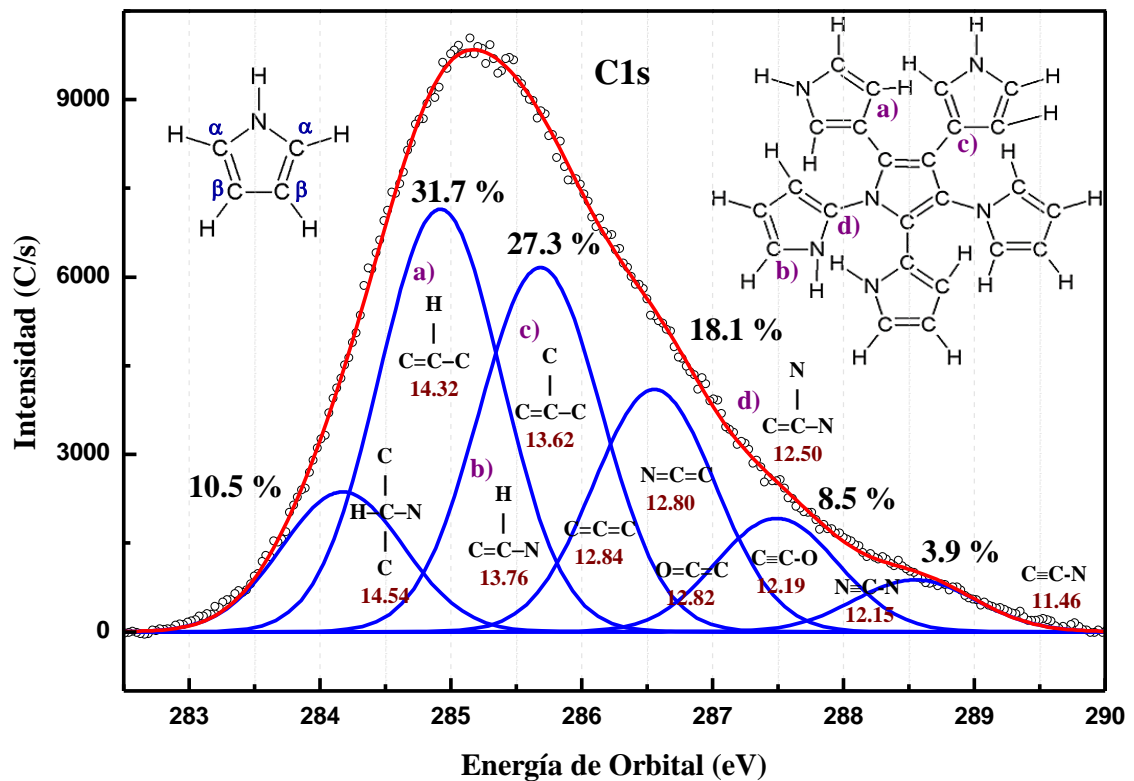


Figura 4.7. Distribución energética en el orbital C1s de las partículas de PPy.

En la Figura 4.8 se grafica el porcentaje de participación vs energía de orbital en eV donde cada punto representa una curva deconvolucionada similar a las de la Figura 4.7, de la misma forma se presentan los datos de todas las potencias.



La asignación de los estados parte de la estructura inicial del monómero para identificarlos en la estructura del polipirrol simulando entrecruzamiento. Los carbonos cercanos al átomo de nitrógeno se denominan alfas ( $\alpha$ ) y los siguientes como betas ( $\beta$ ).

El primer estado en el intervalo 283.7-284.3 eV es asignado a  $H-CC_2-N$ , lo cual indica la ruptura del anillo del pirrol. El segundo estado es asignado a  $C=CH-C$  en el intervalo de 284.6-285 eV de la estructura del carbono  $\beta$  del monómero. En 285.4-285.8 eV se asignan dos estados,  $C=CH-N$ , que conserva la estructura del doble enlace entre los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  enlazados al átomo de Nitrógeno en la estructura del anillo del pirrol y  $C=C-C_2$  asociados a los carbonos  $\beta$ , el cual se une otro átomo de C posiblemente de otro anillo de pirrol, efecto debido a la deshidrogenación de las moléculas durante la síntesis. Los estados  $C=C=C$ ,  $N=C=C$  y  $O=C=C$  están en el intervalo de energías 286.3-286.7 eV que corresponden a dobles enlaces que pueden ser resonancias de fragmentos de anillos. El intervalo 287.3-287.6 eV corresponde a estados  $C=C-N_2$  asociados a la deshidrogenación del carbono  $\alpha$  del pirrol unido a un nitrógeno de otro pirrol, así como también los estados  $C\equiv C-O$  y  $N\equiv C-N$  en la formación de triples enlaces con oxígeno y nitrógeno, indicando fragmentación con oxidación de algunas moléculas de pirrol y formación de nuevas estructuras químicas a consecuencia de la síntesis por plasma. El último estado es asignado en 288.4-288.8 eV a  $C\equiv C-N$  de triples enlaces de la fragmentación de los carbonos  $\alpha$  del pirrol en una nueva configuración.

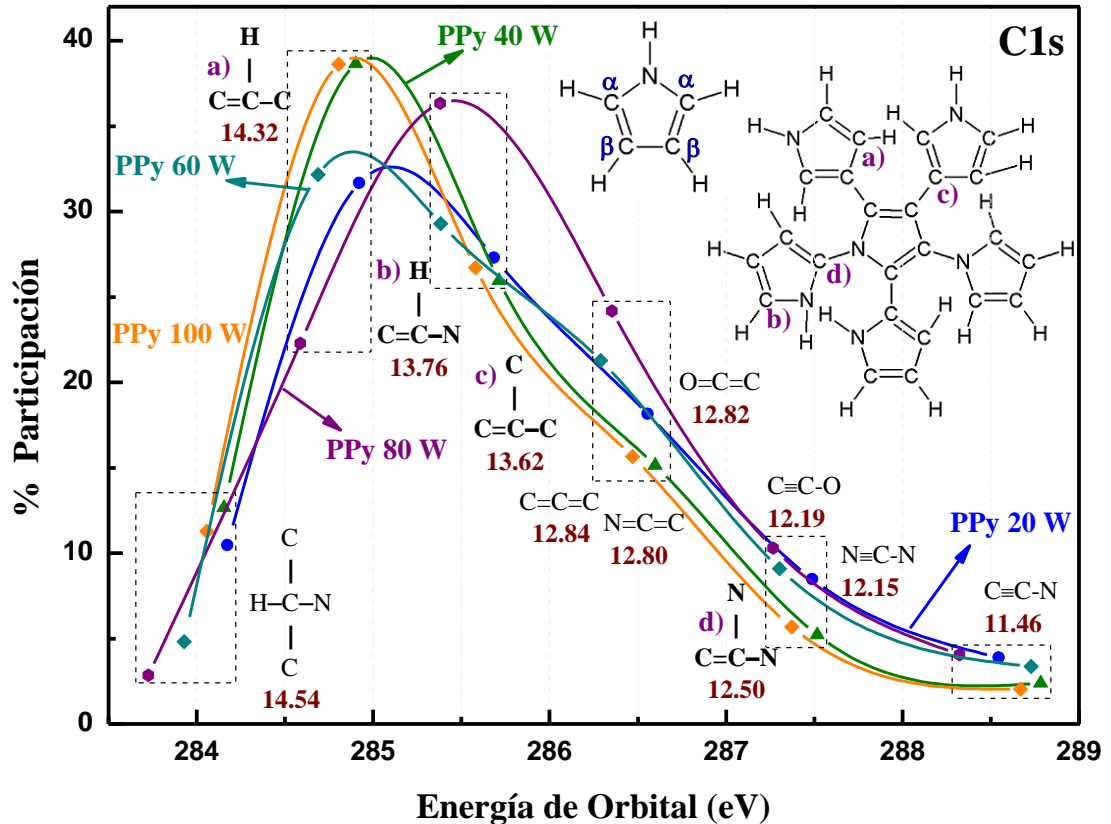


Figura 4. 8. Porcentajes de participación del orbital C1s de las partículas de PPy.

#### 4.1.5.2 Nitrógeno (N1s)

Los estados químicos del orbital N1s se asignaron tomando en cuenta su capacidad de enlace atómico, se tomaron 3 enlaces. La distribución energética del orbital N1s para las partículas de PPy a 20 W sintetizado por plasma se muestra en la Figura 4.9. El ajuste se hizo mediante tres curvas gaussianas, cada curva tiene un máximo de energía, el ancho a la altura media (FWHM) se basó en la energía propuesta por Crist [91], para el orbital N1s fue de  $1.2 \pm 0.1$  eV en cada potencia de síntesis, el valor de color oscuro representa el porcentaje de área bajo la curva para cada curva deconvolucionada. El valor más alto de cada curva representa el porcentaje de participación de cada estado. El mismo procedimiento se sigue en las demás potencias de estudio.

Los valores que se encuentran en la parte inferior de cada estado químico asignado, indica la sumatoria de la energía para cada enlace que presenta al nitrógeno con otros átomos, como el C, H y O [75,95].

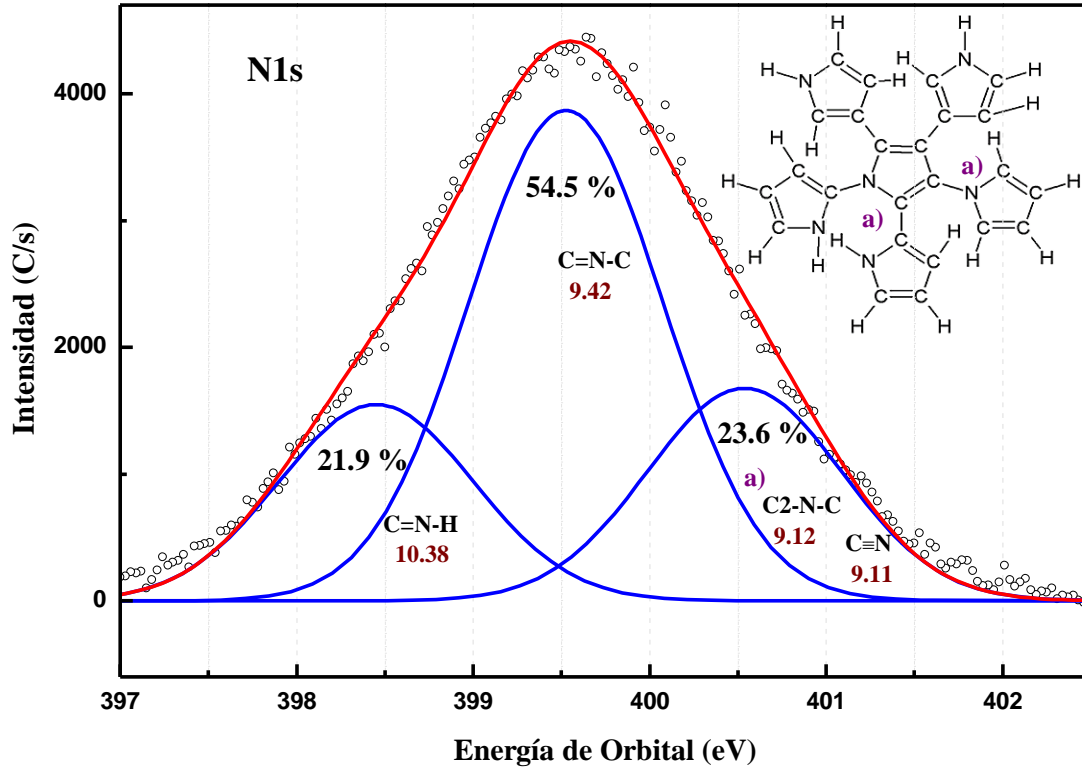


Figura 4.9. Distribución energética en el orbital N1s de las partículas de PPy.

Figura 4.10 muestra el concentrado de los estados químicos de las partículas de PPy de todas las potencias de síntesis considerados en el orbital N1s de la Figura 4.9. Se grafica el porcentaje de participación en función de la energía de orbital en eV, donde cada punto representa una curva deconvolucionada.

El primer estado en 398.3-398.5 eV es asignado a C=N-H y corresponde a un estado resonante de la estructura del anillo de pirrol donde se encuentra el átomo del nitrógeno enlazado con los carbonos y el hidrógeno. El segundo estado es asignado a C=N-C en el intervalo 399.3-399.5 eV asociado a la interacción entre anillos de pirrol a través de átomos de nitrógeno y carbono. Los últimos estados entre 400.3-401.05 eV son asignados a triples enlaces entre el átomo de nitrógeno y carbono C≡N que corresponden a fragmentos y al estado C<sub>2</sub>-N-C correspondiente a entrecruzamiento a través del átomo del nitrógeno.

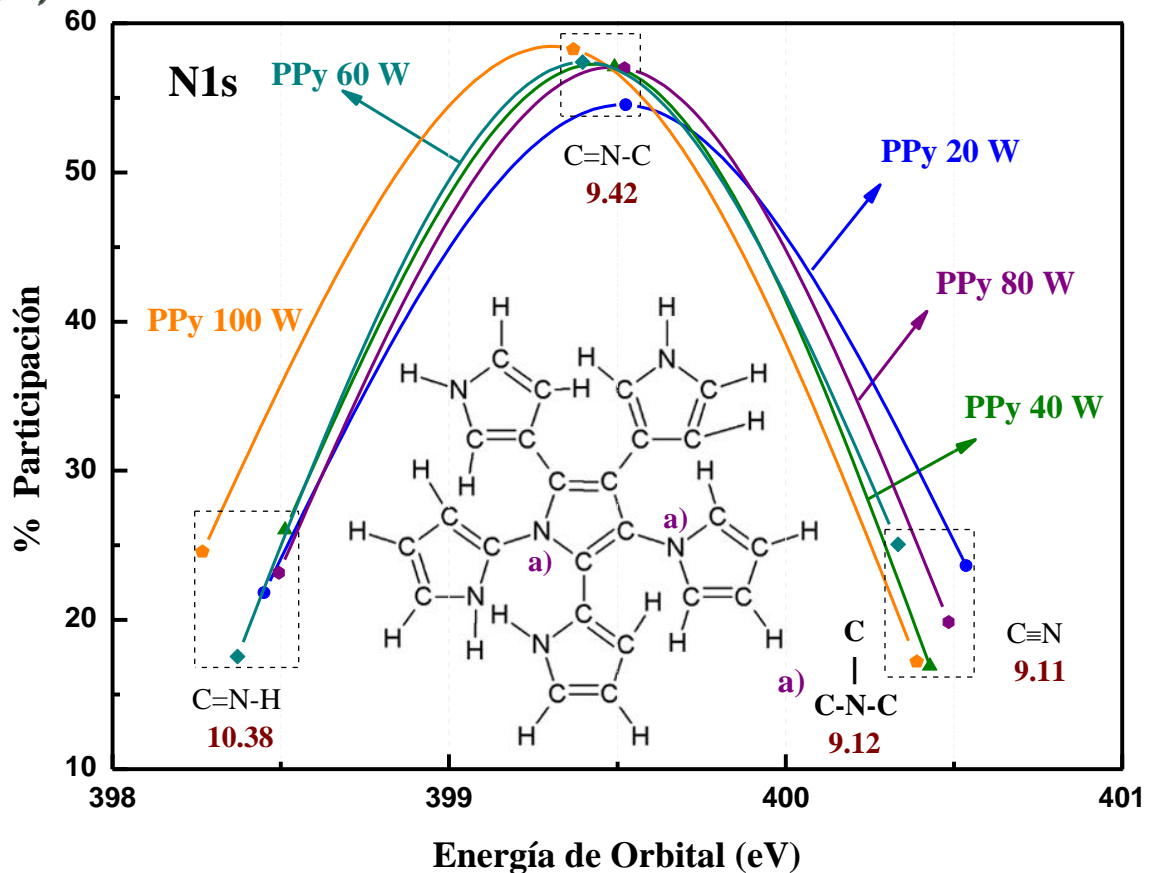


Figura 4.10. Porcentajes de participación del orbital N1s de las partículas de PPy.

#### 4.1.6 Absorción electromagnética

En la Figura 4.11 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de las partículas de PPy sintetizados a diferentes potencias por plasma, donde se grafica la longitud de onda vs absorbancia con su respectiva energía. De manera general, se observa que independientemente de la potencia de polimerización, los materiales absorben en la región Ultravioleta que se encuentra entre 200 a 350 nm y en la Visible de 350 a 850 [94]. Las partículas presentan absorciones de 1.5 a 5.07, con máximo en 270 nm a 20 W de 5.07 y en 310 nm a 60 W de 4.97, posteriormente decrecen hasta 850 nm. La absorción puede deberse a la morfología de las partículas, a la aglomeración entre ellas y a su respectiva estructura química, debido a que la absorción electromagnética produce la excitación y movimiento de los electrones entre los niveles atómicos energéticos en los materiales.

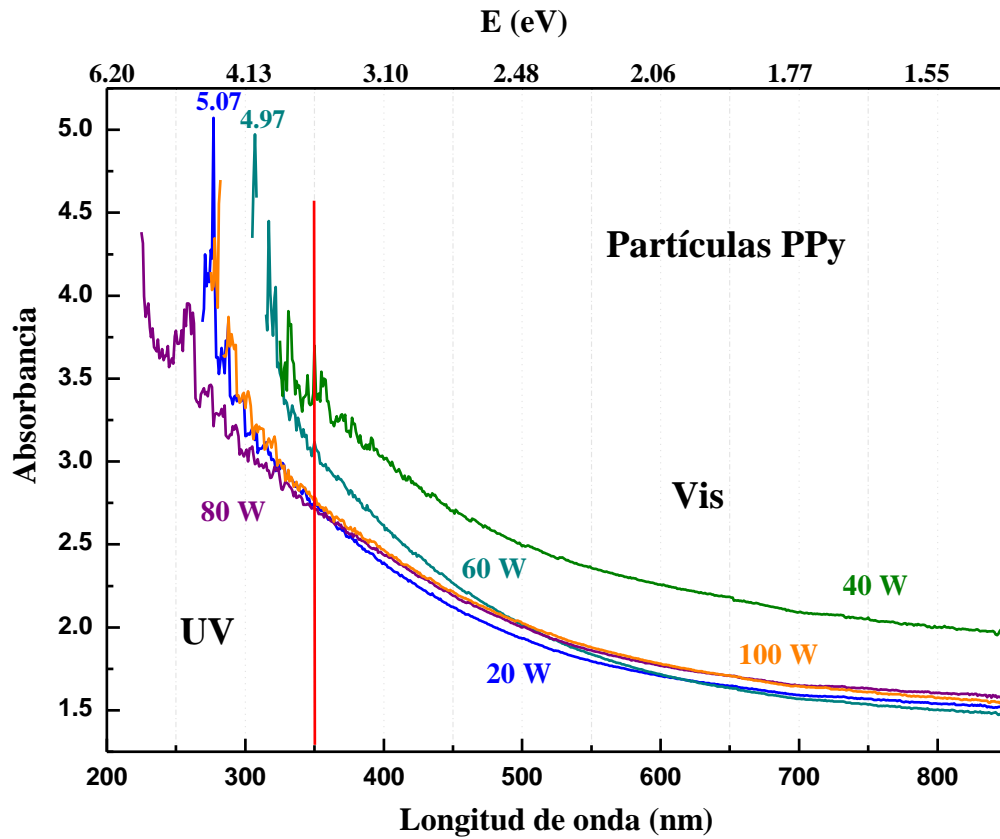


Figura 4.11. Absorción electromagnética de las partículas de PPy por plasma.

La Figura 4.11 muestra los diámetros de las partículas en nanómetros y se puede observar que los diámetros medios se encuentran en el intervalo de las regiones de absorción UV-Vis. Como resultado, el diámetro medio de las partículas de PPy a 40 W es más grande y su absorción es mayor en la región Visible, y a las demás potencias tienen diámetros casi similares por lo que las absorciones son similares como se observa en la Figura 4.10.



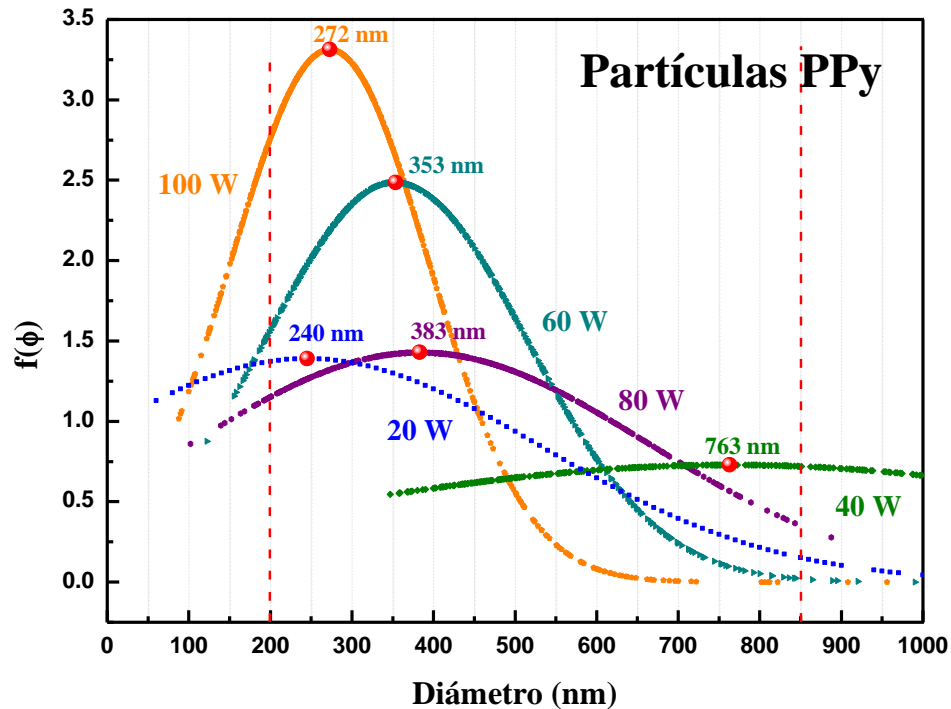


Figura 4.11. Diámetros nanométricos de las partículas a las diferentes potencias de síntesis.

#### 4.1.8 Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto da información referente a la humectabilidad del material, en este trabajo, se utilizan tres líquidos que se encuentran en la médula espinal, por tal razón se analiza la interacción que podrían tener con el material. Con esta finalidad, la evolución del ángulo de contacto estático de avance sobre polipirrol en función del volumen de gota (2 a 30  $\mu\text{L}$ ) para agua destilada y soluciones Krebs-Ringer y PBS se presenta en la Figura 4.12. La solución aporta iones que son absorbidos por los polímeros.

El ángulo de contacto con agua destilada para PPy se muestra en la Figura 4.12 (a), un intervalo entre  $73^\circ$  y  $87^\circ$  siendo casi constantes a 60, 80 y 100 W. Mientras que para 40 y 20 W presentan mayores oscilaciones a consecuencia de que el agua es absorbida por la superficie del PPy.

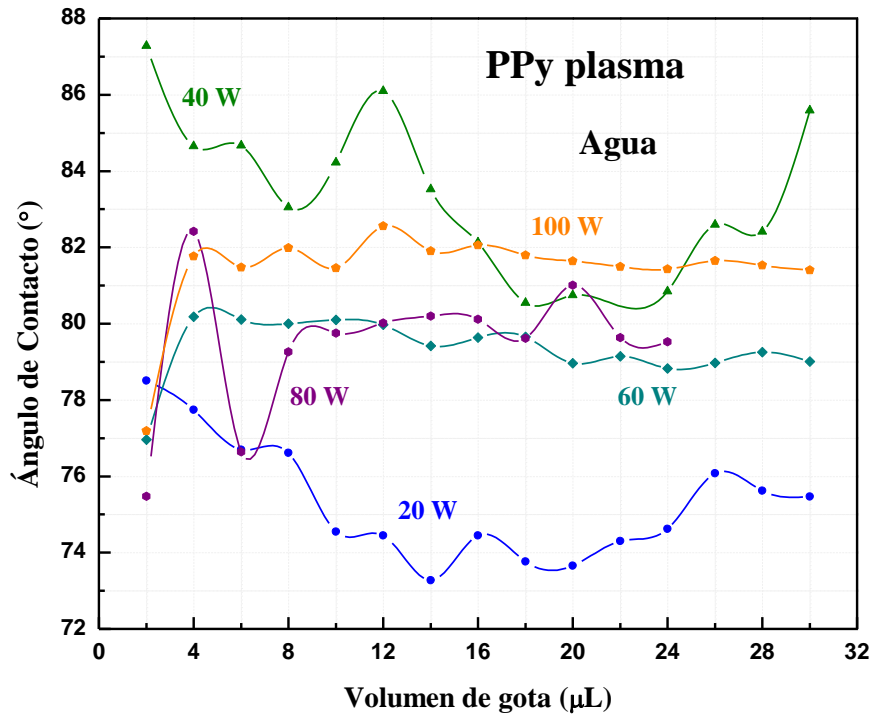
El ángulo de contacto del PPy con solución Krebs-Ringer varía con respecto a la potencia, ver Figura 4.12 (b). Se observa que el ángulo va de  $81^\circ$  a  $84^\circ$  siendo casi constantes a potencias de 40 y 100 W. Mientras que para potencias de 60 y 80 W el ángulo decrece conforme incrementa el volumen de gota y se encuentra entre  $80^\circ$  y  $75^\circ$ . A 20 W, el ángulo oscila entre  $72^\circ$  y  $75^\circ$ .

Los ángulos de contacto con la solución PBS, Figura 4.12 (c), se encuentran entre  $77^\circ$  y  $84^\circ$  a potencias de 40, 60, 80 y 100 W presentando pocas oscilaciones conforme aumenta el volumen de gota. Pero a la potencia de 20 W el ángulo decrece de  $79^\circ$  a  $69^\circ$ .

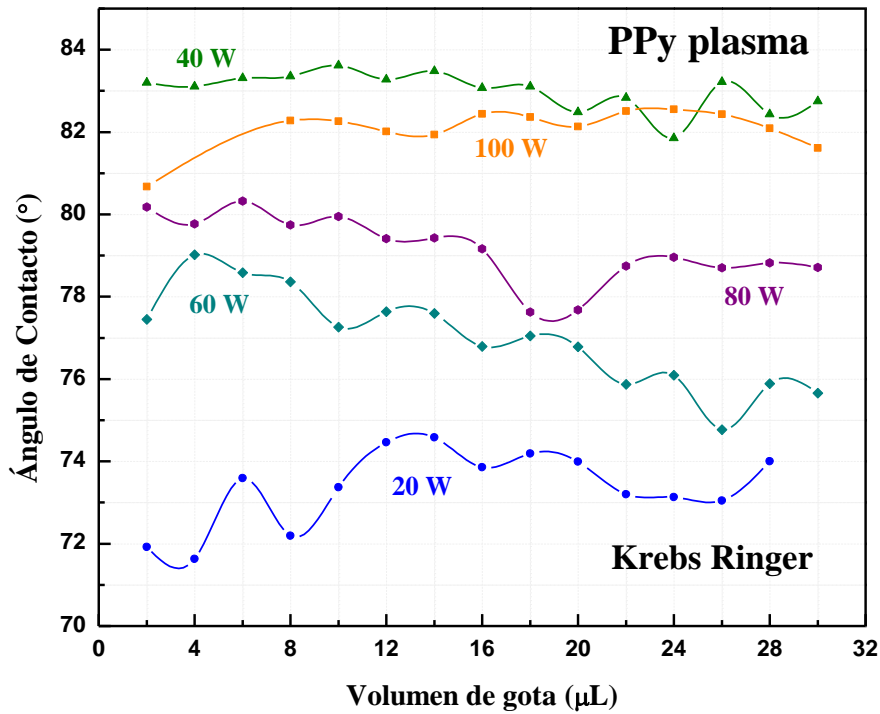
Los resultados indican que estos materiales en las tres soluciones presentan ángulos menores a  $90^\circ$ , lo cual quiere decir que son hidrofílicos. El ángulo de contacto de avance tiene pequeñas



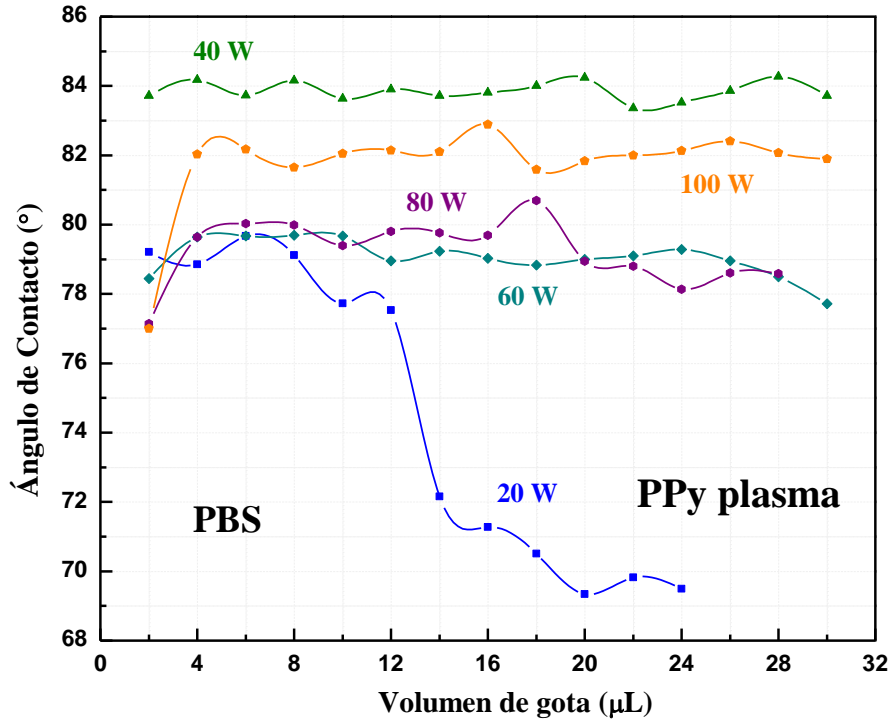
oscilaciones a las diferentes potencias de síntesis, sin embargo, es muy parecido con los tres fluidos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12. Ángulos de contacto (a) H<sub>2</sub>O, (b) K. Ringer y (c) PBS para plasma.

#### 4.1.8 Conductividad eléctrica

La Figura 4.13 muestra la conductividad eléctrica de las partículas de PPy sintetizadas por plasma de 20 a 100 W como función de la temperatura en el intervalo de 25° a 100°C. Se compara la tendencia a las diferentes potencias de síntesis, los valores de 20 W se encuentran entre  $10^{-3}$  y  $10^{-2}$  S/m y de 40 a 100 W los valores se encuentran entre  $10^{-8}$  a  $10^{-6}$  S/m La conductividad de las partículas de PPy a las diferentes potencias están dentro del intervalo de los semiconductores orgánicos e inorgánicos y similar a las sintetizadas químicamente [25,27,29].

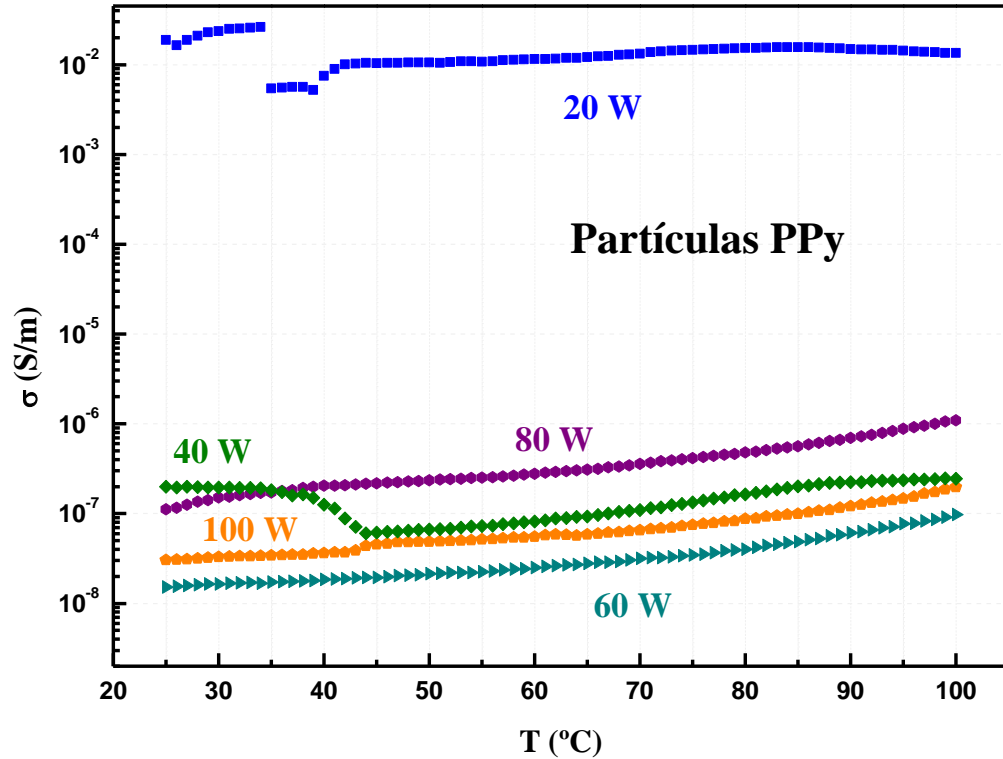


Figura 4.13. Conductividad eléctrica de las partículas de PPy por plasma.

En consecuencia, se obtuvieron los polipirroles por plasma a las diferentes potencias de síntesis, se caracterizó su morfología, estructura y estados químicos, absorción electromagnética y conductividad eléctrica. Los polipirroles se dispersaron en ácido poliláctico para formar fibras compuestas de ambos materiales, a continuación se describe su caracterización.

## 4.2 Obtención de fibras de PPy/PLA por electrohilado

### 4.2.1 Análisis Morfológico

La Figura 4.14 presenta la morfología de las fibras de PLA tomadas como referencia para compararlas con las fibras compuestas de partículas dispersadas de PPy de 20 a 100 W en PLA obtenidas por electrohilado. De manera general, se obtuvieron un gran número de fibras continuas con superficie lisa de perfil circular, alargadas y alineadas, donde la linealidad disminuye conforme incrementa la potencia de síntesis del PPy sintetizado por plasma, se encuentran también fibras ramificadas. Algunas fibras presentan superficie rugosa con perlas que son a consecuencia de las condiciones en el electrohilado como la velocidad de inyección, la temperatura del ambiente que no evapora rápido al solvente, la morfología de las perlas son semicirculares y alargadas.

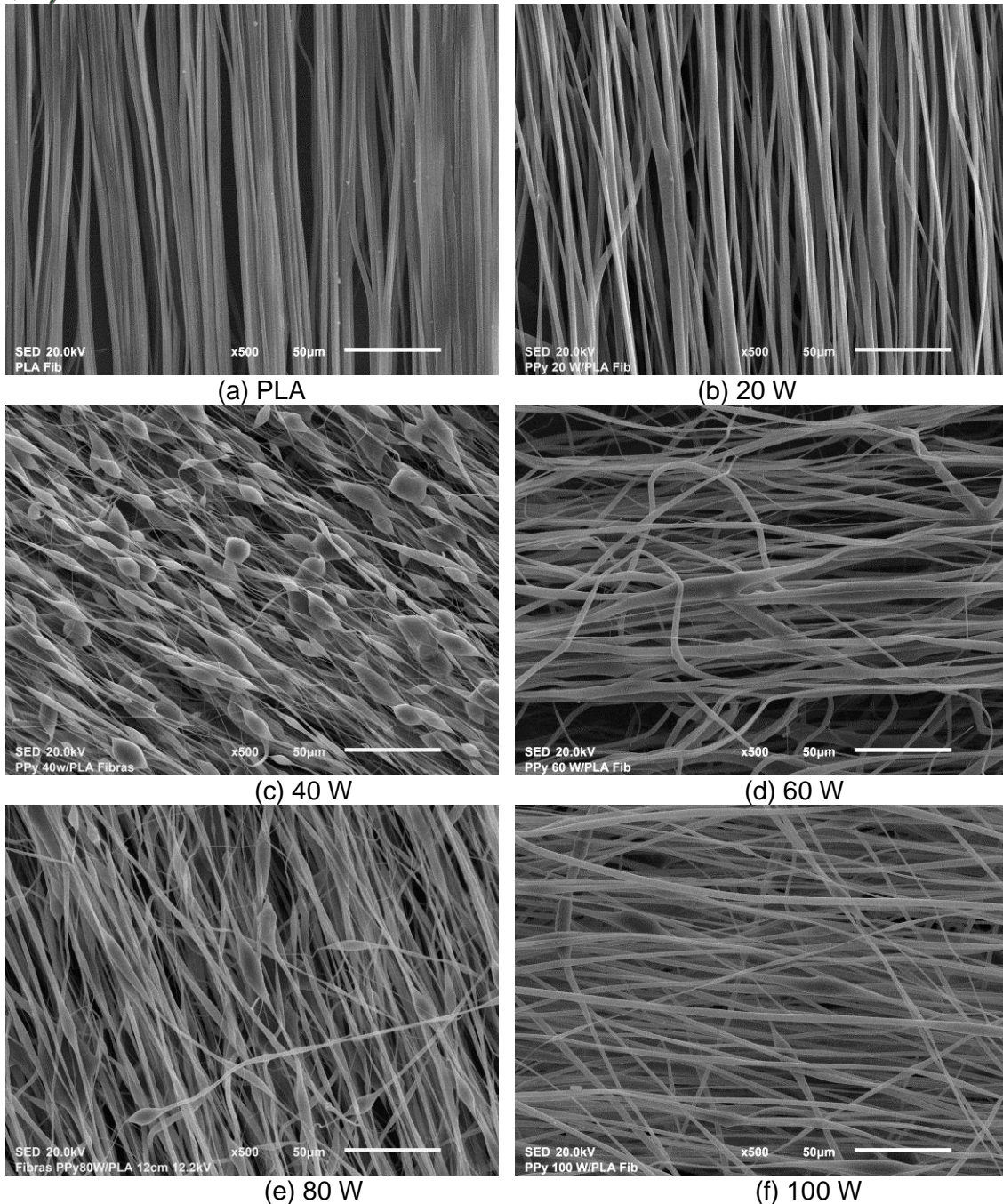


Figura 4.14. Morfología de las fibras compuestas de PPy-PLA.

Las fibras compuestas muestran protuberancias en su superficie, tentativamente podrían ser las partículas embebidas en el interior de las fibras de PLA y esto no se encuentra en las fibras solo de PLA, ver Figura 4.15. La morfología obtenida en este trabajo es diferente a los trabajos obtenidos en la literatura, donde la superficie de las fibras obtenidas por electrohilado son recubiertas por partículas de polipirrol sintetizado químicamente por polimerización in situ [15,26-35]. También hay trabajos de polipirrol sintetizado por plasma sobre la superficie de las fibras de PLA [36].

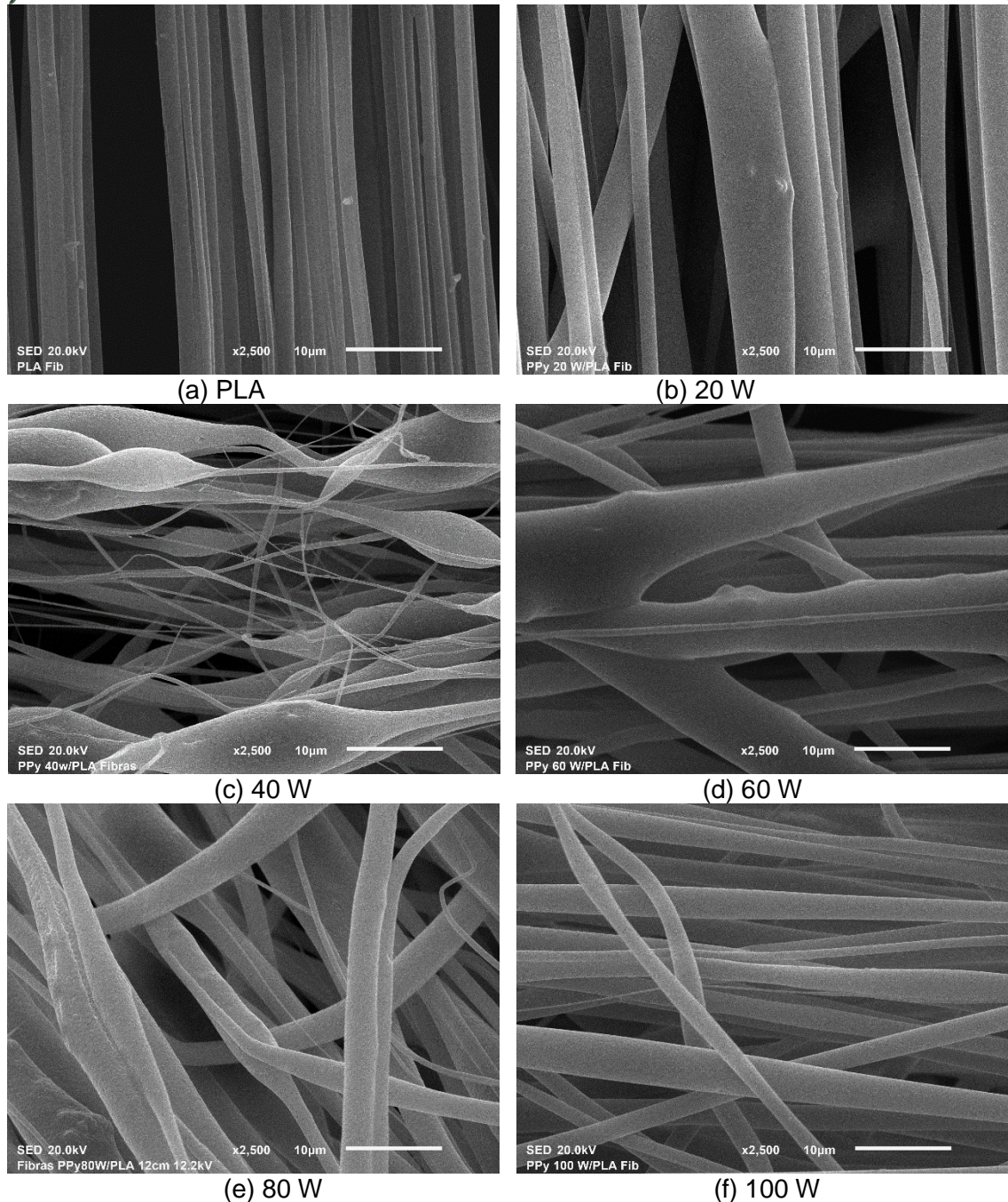
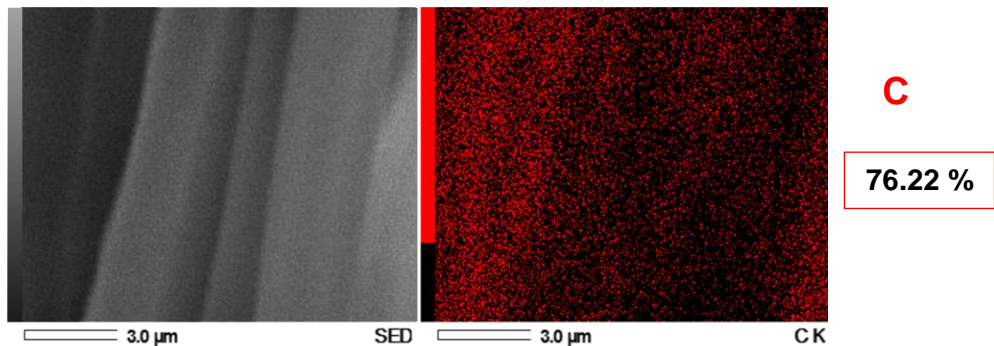


Figura 4.15. Protuberancias superficiales en fibras de PPy-PLA.

#### 4.2.2 Mapeo de las fibras compuestas

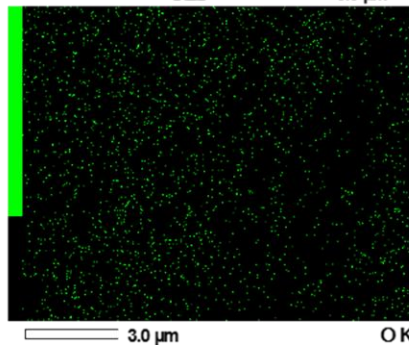
El análisis mediante mapeos a las diferentes muestras se realizó para identificar la distribución atómica de los diferentes elementos de las fibras de PLA y PPy/PLA. La Figura 4.16 muestra los mapeos, donde se observa el área de análisis en las fibras a 10000 X así como la distribución que corresponde al Carbono, Nitrógeno y Oxígeno respectivamente. Las fibras de PLA solo muestran el porcentaje de C y O que componen su estructura química, mientras que las fibras compuestas de PPy/PLA se tiene el porcentaje de C, O y N, donde el nitrógeno se deriva de la

estructura del PPy. Esto es debido a la conjugación de ambos materiales. No se detecta la presencia del cloroformo utilizado como solvente del ácido poliláctico y acetona que se utilizó como dispersante de las partículas de polipirrol en la composición elemental de las fibras. La concentración, distancia entre electrodos, voltaje, giro del rodillo y la temperatura ambiente fueron favorables para que las fibras llegaran secas y se pudieran despegar del aluminio que recubría el rodillo colector.



C

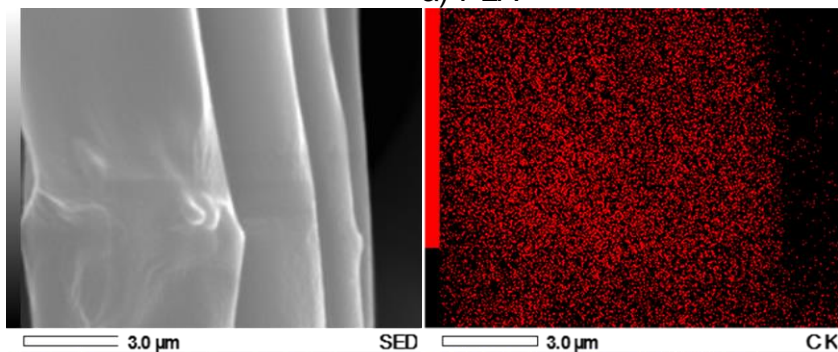
76.22 %



O

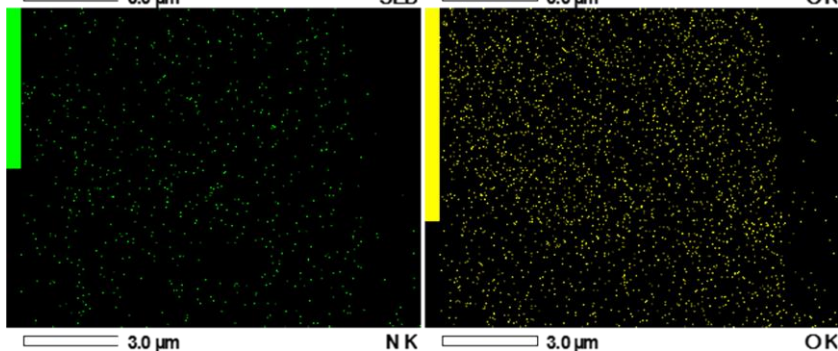
23.78 %

a) PLA



C

71.64 %



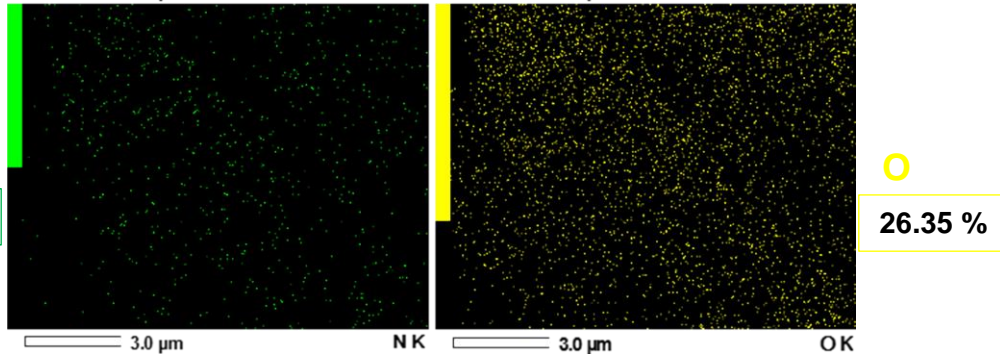
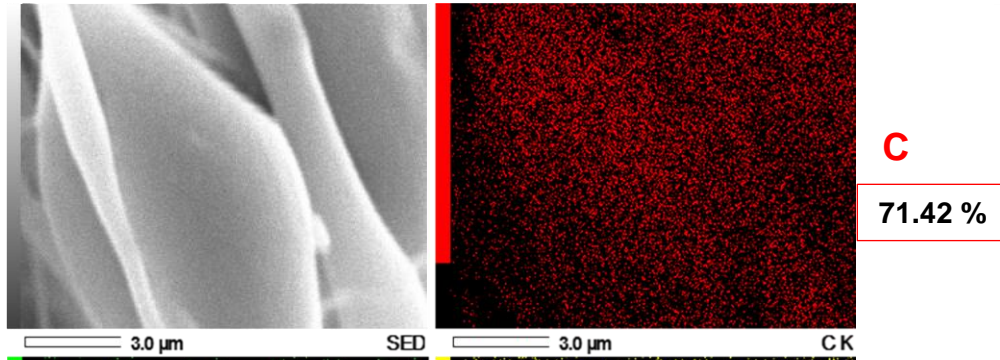
N

2.12 %

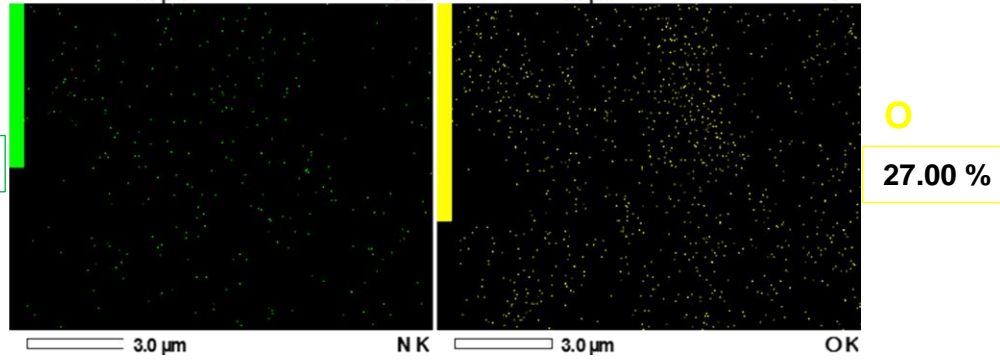
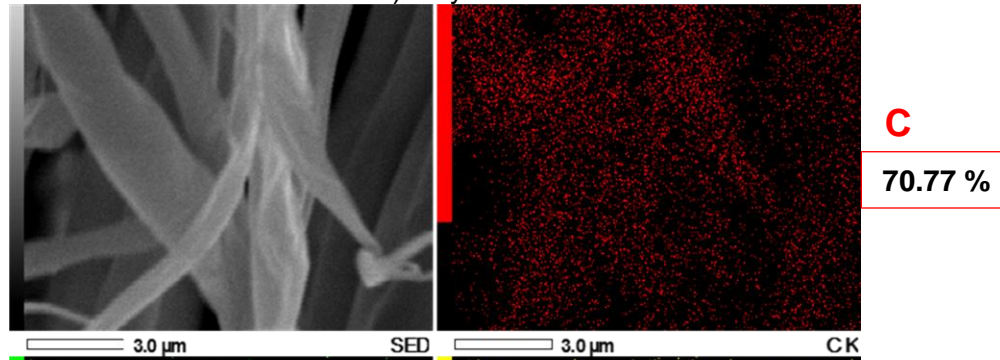
O

26.24 %

b) PPy 20 W/PLA



c) PPy 40 W/PLA



d) PPy 60 W/ PLA



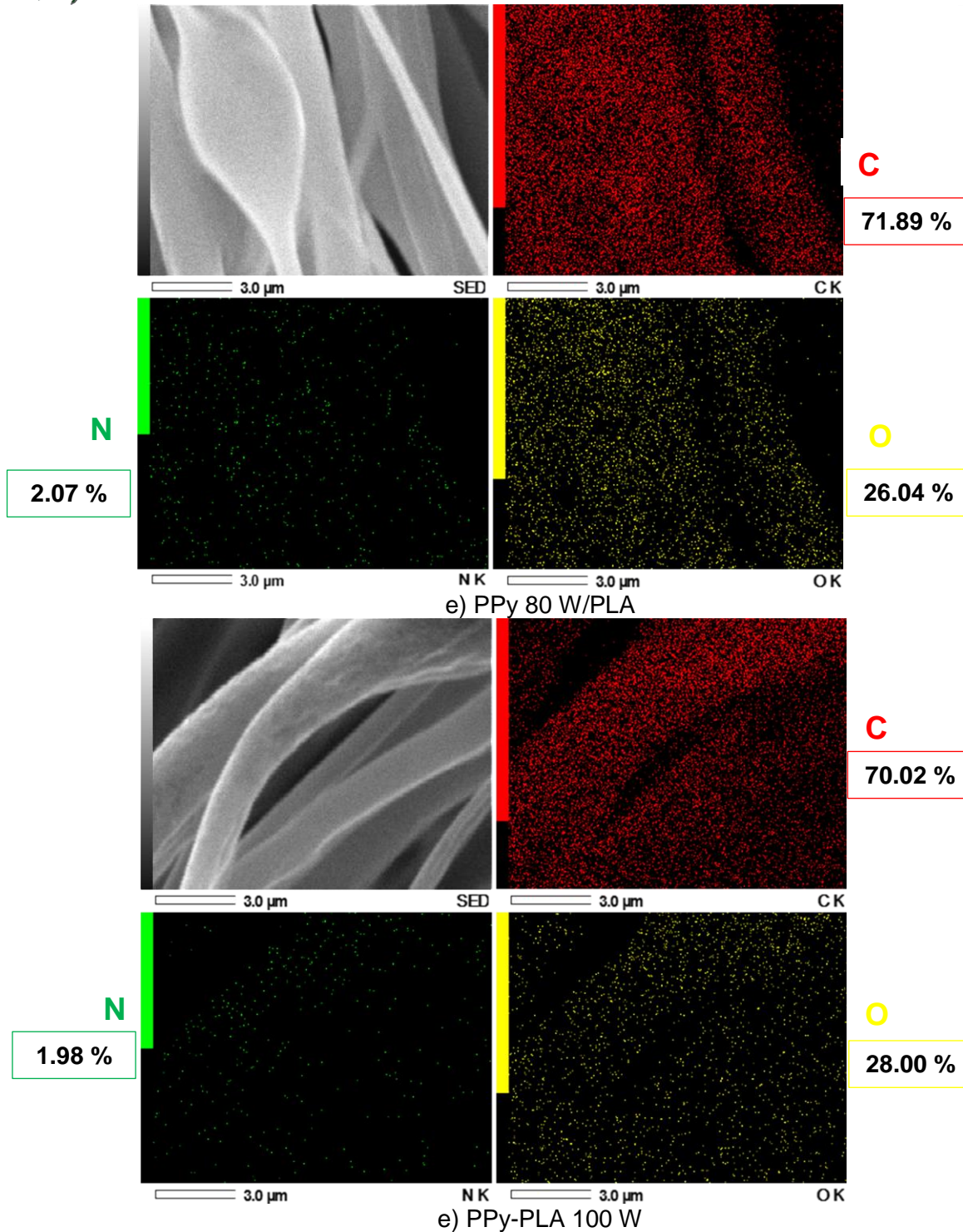


Figura 4.16. Mapeos elementales de C, N y O de las fibras compuestas

#### 4.2.3 Diámetro de las fibras compuestas

La Figura 4.17 muestra la distribución del diámetro de las fibras de PLA y PPy-PLA. Las gráficas se realizaron con una función de distribución normal usando el diámetro de las fibras donde el valor de la media armónica es el valor máximo en cada distribución. Se midieron 657 fibras de

PLA y 824, 568, 1894, 1063 y 1495 fibras compuestas de PLA y partículas de PPy de 20, 40, 60, 80 y 100 W, respectivamente. Los diámetros medidos de PLA y PPy-PLA se encuentran en el intervalo de 0.12 a 13.99  $\mu\text{m}$ , respectivamente. La Tabla 4.1 muestra los diámetros de las fibras de PPy-PLA y la dispersión de la distribución calculada mediante el valor FWHM/2.

El diámetro obtenido depende de la combinación de los parámetros en la máquina de electrohilado, pero principalmente se debe a la distancia entre los electrodos, la cual permite que el solvente se evapore y las fibras se depositen secas y se puedan despegar; la velocidad del giro del rodillo estira las fibras por lo que su diámetro se reduce. El control de la inyección es un factor importante para que le dé tiempo suficiente de que las fibras se depositen en el rodillo para que lleguen secas y no se fundan en el aluminio colector, de igual manera ayuda a evaporar al solvente y evitar perlas en las fibras. Los parámetros de operación como el voltaje aplicado, la temperatura ambiente, velocidad de inyección, la distancia entre los electrodos y el giro del rodillo contribuyen a las características de las fibras [22-33].

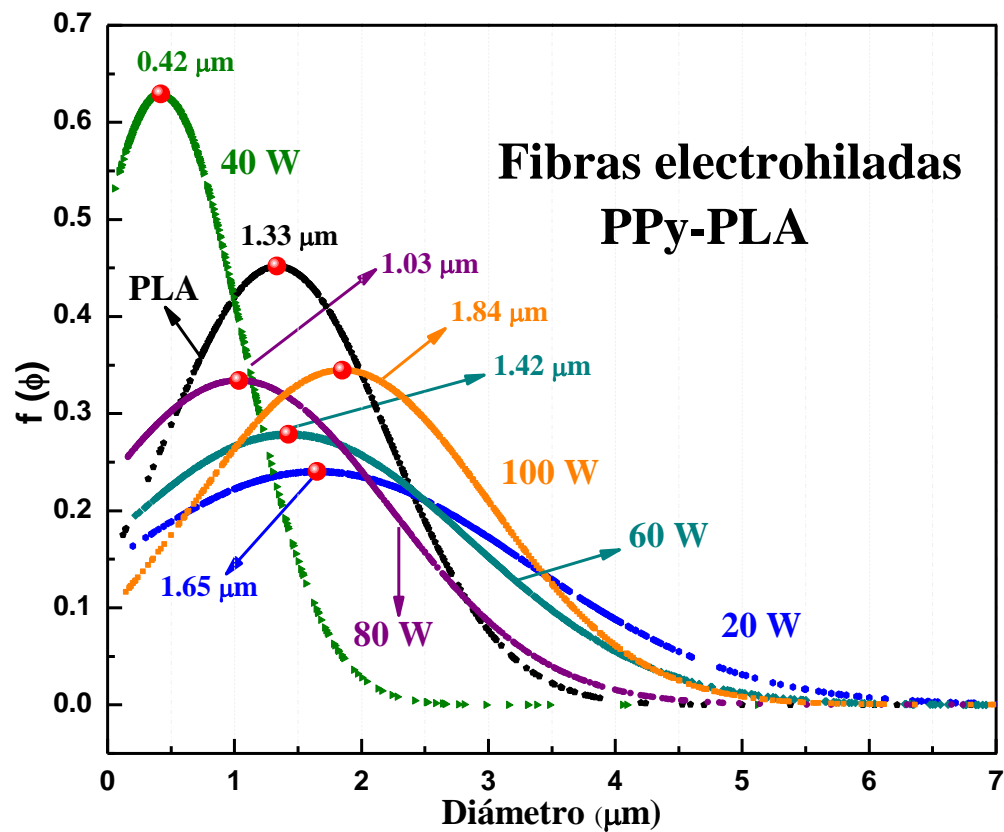


Figura 4.17. Diámetro de las fibras compuestas de PPy/PLA.



Tabla 4. Diámetros de las fibras compuestas obtenidas por electrohilado.

Potencia	Diámetro (µm)	Media armónica (µm)	Dispersión (µm)
PLA	0.12 a 7.32	1.33	1.04
PPy 20 W/PLA	0.2 a 13.99	1.65	1.97
PPy 40 W/PLA	0.05 a 5.12	0.42	0.74
PPy 60 W/PLA	0.22 a 12.91	1.42	1.67
PPy 80 W/PLA	0.16 a 7.78	1.03	1.45
PPy 100 W/PLA	0.14 a 11.96	1.84	1.34

#### 4.2.4 Análisis estructural

Los principales grupos funcionales formados en las fibras compuestas de PPy-PLA se estudiaron por espectroscopia infrarroja. La Figura 4.18 muestra los espectros IR-ATR normalizados donde las fibras de PLA se usan como base para identificar los cambios en las fibras obtenidas por electrohilado, compuestas de las partículas de PPy sintetizadas por plasma de 20 a 100 W dispersadas en PLA.

De manera general se observa que predomina más la estructura del PLA sobre la del PPy, debido a que el polipirrol posiblemente se encuentra dentro de las fibras de PLA y en los trabajos reportados, el polipirrol recubre parcial o total la superficie de las fibras de ácido poliláctico, detectándose ambas estructuras [26,29,32]. La banda ancha localizada en 2966  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces C-H pertenecientes a la estructura del PLA, sin embargo, en las fibras compuestas de PPy/PLA aumenta la intensidad probablemente por los C-H alifáticos provenientes de las partículas de PPy. En 2360  $\text{cm}^{-1}$  se observó la absorción de dobles enlaces consecutivos =C= del PLA pero en las fibras de PLA disminuye a consecuencia del voltaje aplicado. En 1750  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran los enlaces carboxilo C=O característicos del PLA, las bandas localizadas en 1455, 1377, 1185, 1269 y 1085  $\text{cm}^{-1}$  se identifican con los enlaces de C-O y C-H correspondientes al PLA reportado en la literatura [24,29].

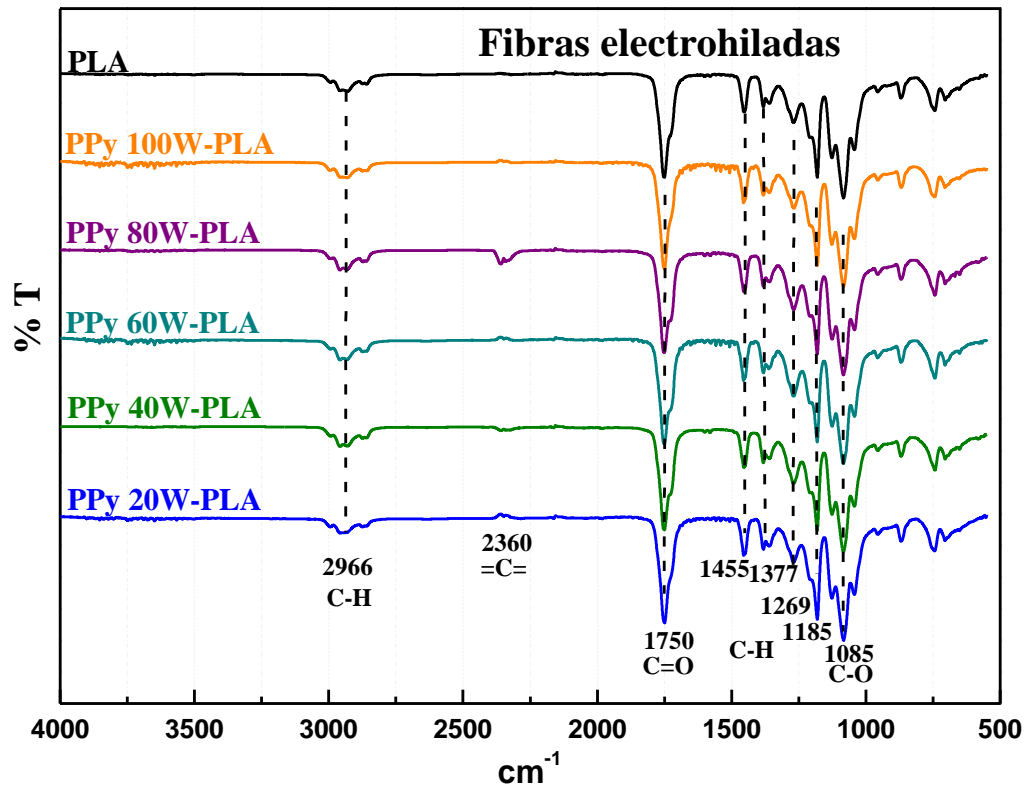


Figura 4.18. Estructura química de las fibras compuestas de PPy-PLA.

La Figura 4.19 muestra los espectros IR-ATR antes y después de obtener fibras de PLA por electrohilado. El cambio más notorio es la disminución de la absorbancia en  $2360\text{ cm}^{-1}$  asignado a la resonancia de los  $=C=$  teniendo reacomodo y estiramiento en su estructura donde el material reacciona al campo eléctrico al que está siendo sometido.

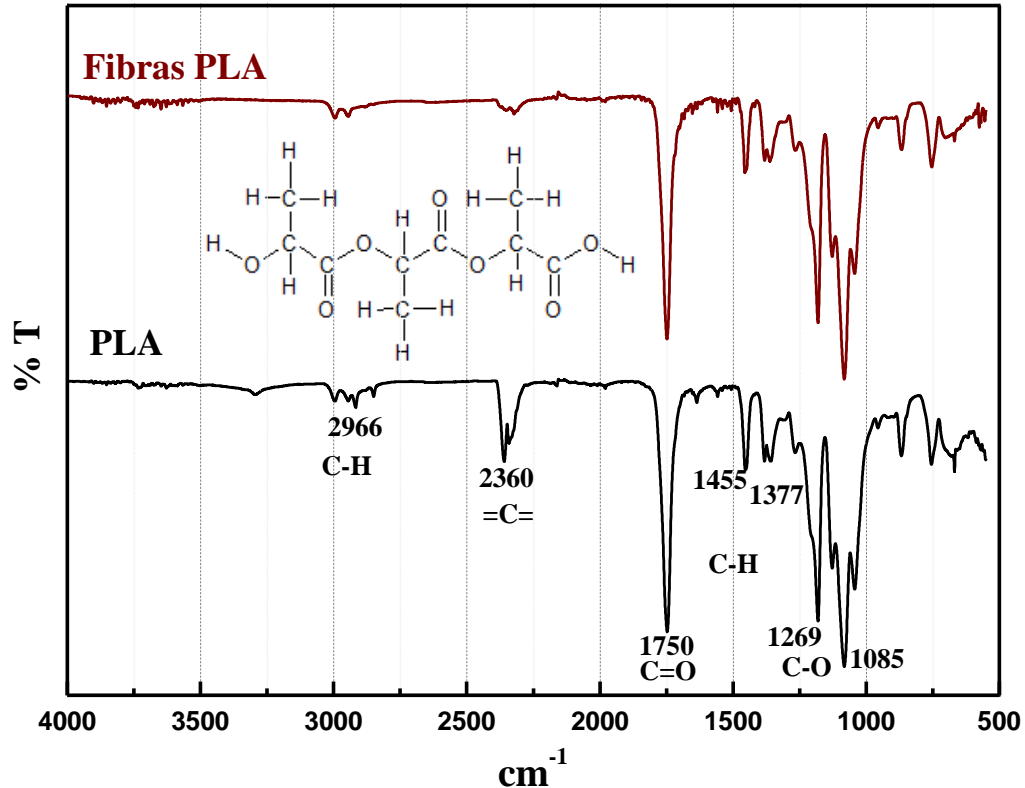


Figura 4.19. Estructura química del PLA antes y fibras de PLA.

#### 4.2.5 Absorción electromagnética

La Figura 4.20 muestra los espectros UV-Vis de las fibras de PLA tomadas como referencia y las fibras compuestas de las partículas de PPy de 20 a 100 W y PLA, obtenidas por electrohilado. Se grafica la absorbancia en función de la longitud de onda. Las muestras absorben en las regiones Ultravioleta de 200 a 350 nm y Visible que se localiza de 350 a 850 nm. En términos generales, los polímeros absorben con intensidad de 1 hasta 4.5 conforme aumenta la potencia de síntesis, esto indica que tiene respuesta en UV con un máximo en aproximadamente 250 nm para las fibras de PPy/PLA a 60 W y descienden hasta 300 nm de ahí que su pendiente permanece constante hasta 850 nm, siendo las fibras de PPy/PLA a 100 W las que absorben más en esta región. Se observa que conforme incrementa la potencia de síntesis en las partículas de polipirrol dispersadas en PLA, la absorción electromagnética aumenta.

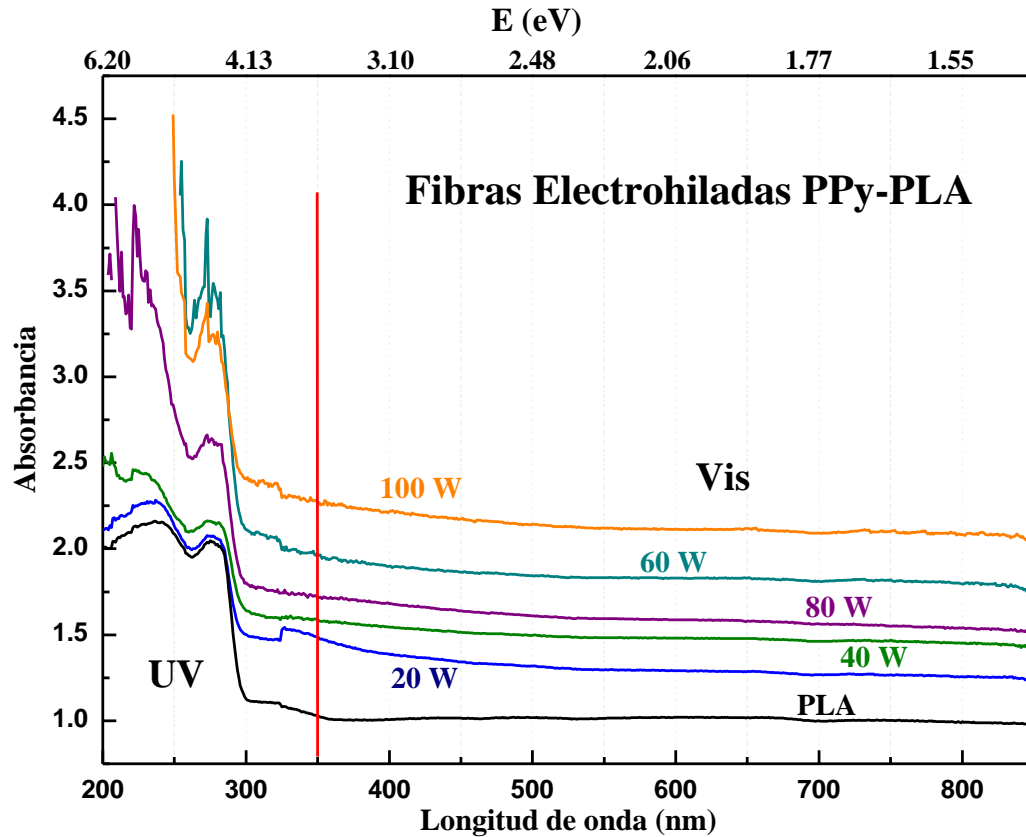


Figura 4. 20. Absorción electromagnética de las fibras compuestas de PPy-PLA.

La Figura 4.21 muestra el diámetro de las fibras electrohiladas en nanómetros, los cuales a 40 W el diámetro medio se encuentra entre la longitud de onda de UV-Vis, al ser comparados con los diámetros a las demás potencias. La alineación de las fibras se pierde conforme incrementa la potencia de síntesis de las partículas de polipirrol, como se observa en la caracterización morfológica, este entramado puede favorecer el incremento de la absorción. Las fibras solo de PLA y 20 W son más alineadas y la absorción es menor, conforme las fibras se entrecruzan la absorción aumenta, debido a que el haz puede reflejar entre las fibras no alineadas de manera diferente de las alineadas [94].

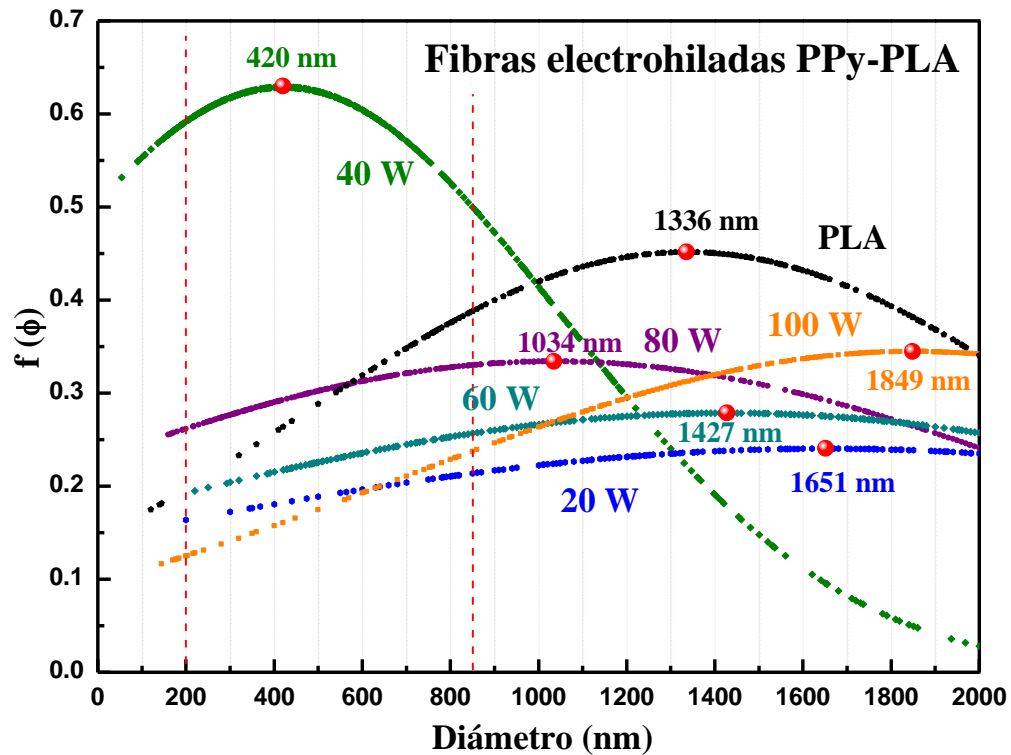


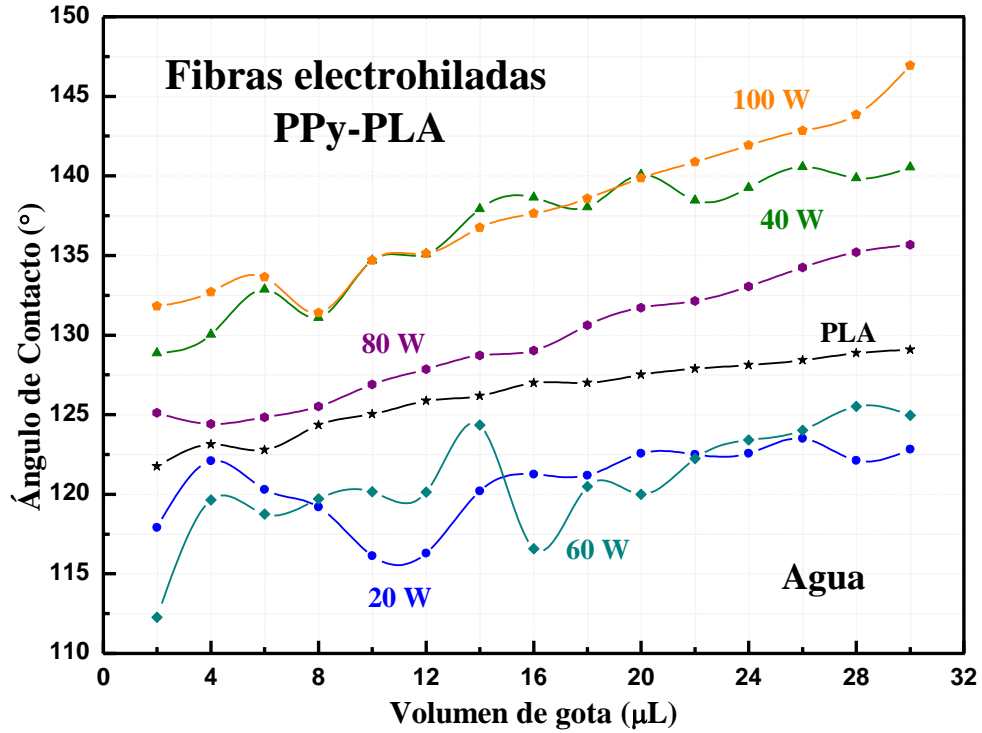
Figura 4.21. Diámetros nanométricos de las fibras compuestas.

#### 4.2.6 Ángulo de Contacto de las fibras compuestas

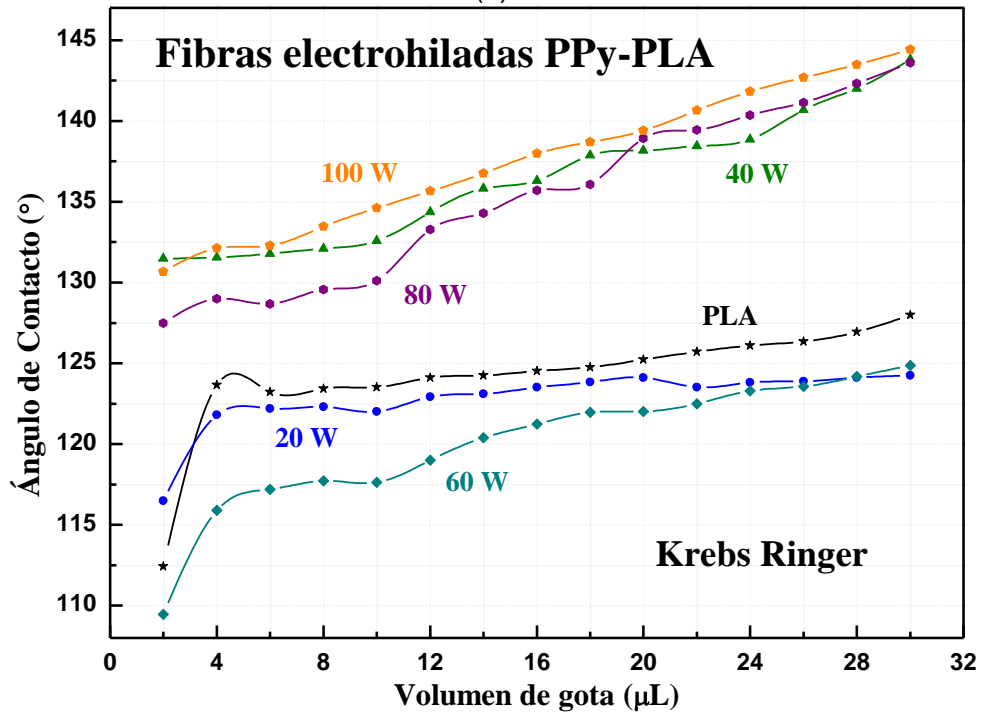
La evolución del ángulo de contacto estático de avance de las fibras compuestas de las partículas de PPy a potencias de 20 a 100 W dispersadas en PLA en función del volumen de gota (2 a 30  $\mu\text{L}$ ) para agua destilada, solución Krebs Ringer y solución PBS se presenta en la Figura 4.22, las soluciones aportan iones que son absorbidos por los polímeros.

El ángulo de contacto para las fibras con agua destilada se encuentra en el intervalo entre 112 y 148°, ver Figura 4.22(a), mientras que para la solución Krebs-Ringer está en el intervalo de 109° a 144°, ver Figura 4.22(b). Los ángulos para la solución PBS [35], se encuentra en el intervalo entre 113° y 146°, ver Figura 4.22(c).

Los resultados indican que los materiales con los tres líquidos crecen conforme aumenta el volumen de gota. Sin embargo, los ángulos de las fibras electrohiladas obtenidas son mayores a 90° pero menores a 150° intervalo en que los materiales son considerados ultrahidrofóbicos, los ángulos superiores a 150° son para materiales superhidrofóbicos, debido a que son considerados repelentes al agua o a que presentan el efecto de flor de loto [89].

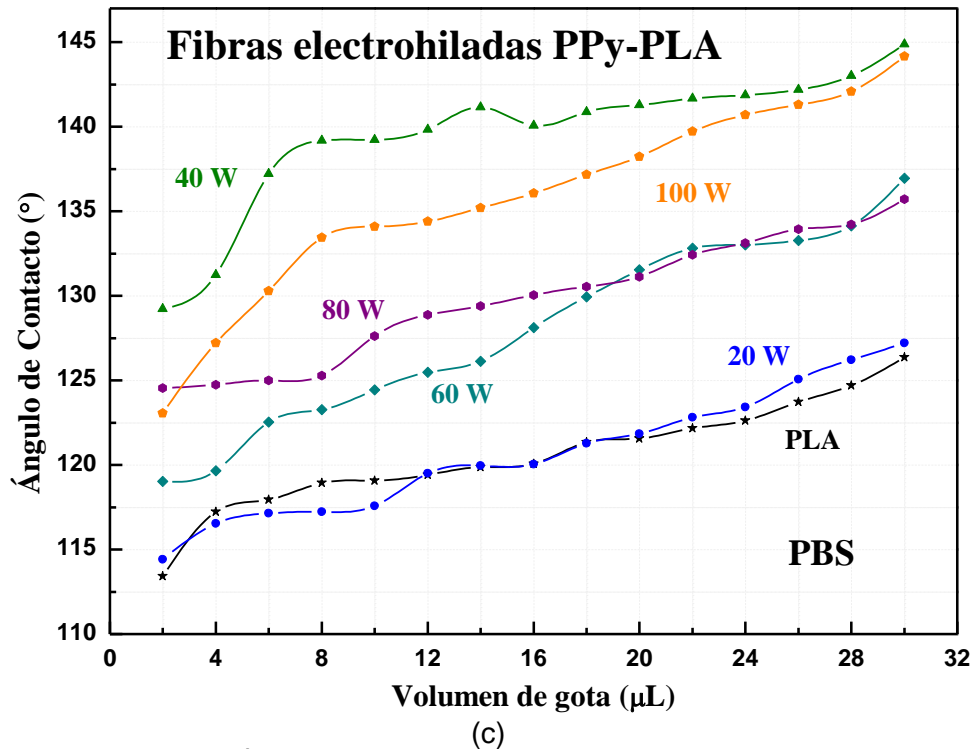


(a)



(b)





(c) Figura 4.22. Ángulos de contacto (a) H<sub>2</sub>O, (b) K. Ringer y (c) PBS, para fibras.

#### 4.2.7 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de las fibras compuestas de partículas de PPy dispersadas en PLA obtenidas por electrohilado como función de la temperatura en el intervalo de 25° a 100°C se muestran en la Figura 4.23. Se compara la tendencia a las diferentes potencias de síntesis, los valores de 20 W se encuentran entre 10<sup>-8</sup> a 10<sup>-5</sup> S/m encontrándose dentro del intervalo de los semiconductores orgánicos e inorgánicos, valores de conductividad similares a los de Binbin, Zhou J y Zhou Y [29,30,35,]. La conductividad de las fibras compuestas de PPy 40W/PLA disminuye de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-6</sup> S/m, efecto debido a que presenta mayor formación de perlas y la conductividad solo podría ser de fibra a perla y la continuidad de la corriente eléctrica se vería interrumpida.

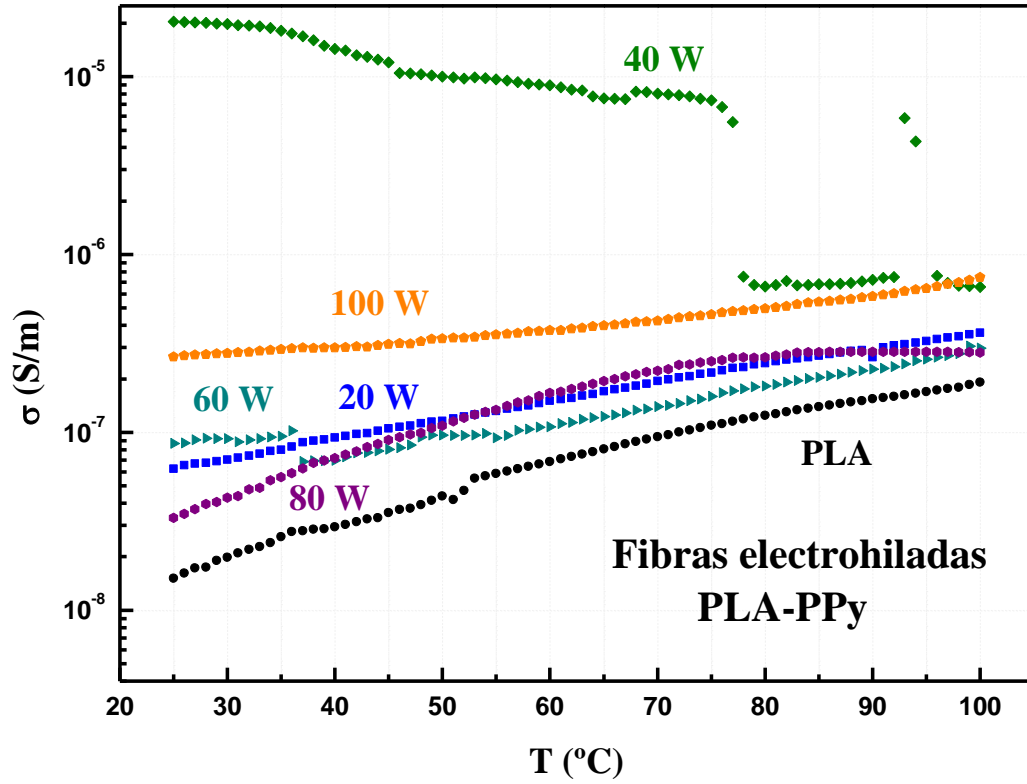


Figura 4.23. Conductividad eléctrica de las fibras compuestas.



## **Discusión de resultados**

Las fibras compuestas obtenidas en este trabajo podrían tener posible aplicación como biomaterial enfocados a lesiones en médula espinal después de lesiones severas, donde muchos trabajos que se han desarrollado anteriormente en la bibliografía también se enfocan. La diferencia es que en los otros trabajos, las partículas de PPy recubren a las fibras de PLA y en este trabajo, las partículas van en el interior de las fibras. Otra diferencia es que las partículas de PPy se obtuvieron por plasma y no por síntesis química, como se ha reportado en la bibliografía. Una desventaja de las fibras PPy/PLA de este trabajo es que tienen ángulos de contacto relativamente altos, sin embargo, esta desventaja se podría superar incrementando la cantidad de partículas en las fibras.



## Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue obtener fibras compuestas a base de PPy disperso en PLA por el método de electrohilado. Para ello se sintetizaron partículas semiesféricas y entrecruzadas de PPy a potencias de 20 a 100 W. En cada síntesis se obtiene poca cantidad de partículas, por lo que las síntesis fueron orientadas a obtener más partículas debido a que los sistemas de molido no producen diámetros homogéneos. Por tal razón se modificó la configuración del reactor. Por lo cual se formaron suspensiones de partículas en PLA disuelto en cloroformo para formar las fibras electrohiladas.

Las partículas de PPy obtenidas presentan morfología semiesférica con diámetros de 0.05 a 2.5  $\mu\text{m}$ , formando aglomerados. La estructura química y análisis superficial las partículas de PPy indican entrecruzamiento, oxidación y fragmentación durante la síntesis, conservando estructuras derivadas del monómero sin contaminación del material.

Los ángulos de contacto del PPy por plasma son menores a  $90^\circ$ , indicando afinidad parcial a las soluciones similares a las que se encuentran en la médula espinal. La conductividad eléctrica intrínseca de las partículas de PPy es de  $10^{-8}$  a  $10^{-6}$  S/m, en el rango de los semiconductores orgánicos. Las partículas absorben radiación electromagnética en las regiones UV-Vis con dos máximos de absorción entre 300 y 320 nm.

Se obtuvieron fibras compuestas por electrohilado de polipirrol sintetizado por plasma y dispersado en soluciones de ácido poliláctico. El diámetro de las fibras compuestas de PPy/PLA es de 0.05 a 13.99  $\mu\text{m}$  siendo casi el doble del tamaño al de las partículas de PPy. Las fibras están semi-alineadas, son de perfil circular y tienen protuberancias, esto quiere decir que las partículas podrían estar embebidas en el interior de las fibras de PLA. En la estructura química las fibras compuestas predomina la del ácido poliláctico sobre la del polipirrol efecto debido a la mayor concentración de PLA sobre PPy.

Los ángulos de contacto de las fibras electrohiladas son mayores a  $90^\circ$ , esto indica que son ultrahidrofóbicos, pero en contacto constante las fibras podrían humedecerse. Las fibras electrohiladas tienen conductividad eléctrica en el intervalo de  $10^{-8}$  a  $10^{-6}$  S/m, presentando comportamiento de semiconductor orgánico, ya que la conductividad incrementa con la temperatura. La absorción electromagnética de las fibras es más intensa en la región ultravioleta, especialmente en la región de 200 a 275 nm.



## Sugerencias

Se propone aumenta la concentración en las dispersiones de PPy en PLA para disminuir el ángulo de contacto y las fibras presenten mayor afinidad a las soluciones PBS, Krebs-Ringer y agua. También, para que aumente la conductividad eléctrica debido a que juega un papel muy importante en las interconexiones biológicas entre células del sistema nervioso. Las estructuras que se forman en las fibras compuestas se podrían estudiar por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, para estudiar si hay interacción química entre el PPy sintetizado por plasma y el PLA, sometidos al campo eléctrico en el proceso de electrohilado. Otro estudio muy importante en los materiales es determinar la estructura interna, tanto de las partículas de PPy como de las fibras compuestas de PPy/PLA mediante Microscopia Electrónica de Transmisión, para analizar si las partículas de PPy por plasma son sólidas o de núcleo-coraza, también, observar si se encuentran en el interior de las fibras de PLA en las fibras compuestas por electrohilado.



## Referencias

- [1] Ramakrishna, S. "An introduction to electrospinning and nanofibers". World Scientific 2005.
- [2] Jaffe, M., Collins, G., & Menczel, J. "The thermal analysis of fibers in the twenty first century: from textile, industrial and composite to nano, bio and multi-functional", *Thermochimica acta*. Vol. 442, No. 1-2, pp. 95-99, 2006.
- [3] Rezaie, H. R., Bakhtiari, L., & Óchsner, A. "Biomaterial and Their Applications". Berlin, Germany: Springer International Publishing, 2015.
- [4] Xing, X., Yu, H., Zhu, D., Zheng, J., Chen, H., Chen, W., & Cai, J. "Chapter 12. Subwavelength and nanometer diameter optical polymer fibers as building blocks for miniaturized photonics integration". *Optical Communication*. IntechOpen, pp. 289-320, 2012.
- [5] Jimenez, A., Aneli, J. N., & Kubica, S. "Chemistry and physics of modern materials: processing, production and applications". *Apple Academic Press*. 2013.
- [6] Ballarin, F. M., Tornello, P. R. C., & Abraham, G. A. "Capítulo 9. Nanofibras electrohiladas para usos terapéuticos". *Imprensa da Universidade de Coimbra*. pp. 385-417, 2015.
- [7] Nam, Y. S., & Park, T. G. "Porous biodegradable polymeric scaffolds prepared by thermally induced phase separation". *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*. Vol. 47, No.1, pp. 8-17, 1999.
- [8] Schugens, C., Maquet, V., Grandfils, C., Jerome, R., & Teyssie, P. "Polylactide macroporous biodegradable implants for cell transplantation. II. Preparation of polylactide foams by liquid-liquid phase separation". *Journal of Biomedical Materials Research*. Vol. 30, No. 4, pp. 449-461, 1996.
- [9] Patil, J. V., Mali, S. S., Kamble, A. S., Hong, C. K., Kim, J. H., & Patil, P. S. "Electrospinning: A versatile technique for making of 1D growth of nanostructured nanofibers and its applications: An experimental approach". *Applied Surface Science*. Vol. 423, pp. 641-674, 2017.
- [10] Bambole, V., & Yakhmi, J. V. "Tissue engineering: Use of electrospinning technique for recreating physiological functions". *Nanobiomaterials in Soft Tissue Engineering*. William Andrew Publishing, pp. 387-455, 2016.
- [11] Bagherzadeh, R., Gorji, M., Bafgi, M. S., & Saveh-Shemshaki, N. "Electrospun conductive nanofibers for electronics". *Electrospun Nanofibers*, Woodhead Publishing, pp. 467-519, 2017.
- [12] Srivastava, R. K. "Electrospinning of patterned and 3D nanofibers". *Electrospun Nanofibers*, Woodhead Publishing, pp. 399-447, 2017.
- [13] Greiner, A., & Wendorff, J. H. "Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers". *Angewandte Chemi International Edition*. Vol. 46, No 30, pp. 5670-5703, 2007.
- [14] Macagnano, A., Zampetti, E., & Kny, E. (Eds.). "Electrospinning for high performance sensors". Berlin, Germany: Springer, 2015.



- [15] Sudwilai, T., Ng, J. J., Boonkrai, C., Israsena, N., Chuangchote, S., & Supaphol, P. "Polypyrrole-coated electrospun poly (lactic acid) fibrous scaffold: effects of coating on electrical conductivity and neural cell growth". *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. Vol. 25, No. 12, pp. 1240-1252, 2014.
- [16] Goh, Y. F., Shakir, I., & Hussain, R. "Electrospun fibers for tissue engineering, drug delivery, and wound dressing". *Journal of Materials Science*. Vol. 48, No. 8, pp. 3027-3054, 2013.
- [17] Wang, H., Wang, W., Jiang, S., Jiang, S., Zhai, L., & Jiang, Q. "Poly (vinyl alcohol)/oxidized starch fibres via electrospinning technique: fabrication and characterization", *Iranian Polymer Journal*. Vol. 20, No. 7, pp. 551-558, 2011.
- [18] Gupta, K. C., Haider, A., Choi, Y. R., & Kang, I. K. "Nanofibrous scaffolds in biomedical applications". *Biomaterials Research*. Vol 18, No. 5, pp. 1-11, 2014.
- [19] Kumar, V., Naqvi, S., & Gopinath, P. "Applications of Nanofibers in Tissue Engineering". *Applications of Nanomaterials*. Woodhead Publishing. pp. 179-203, 2018.
- [20] Sánchez, L. M. D., Rodríguez, L., & López, M. "Electrospinning: La Era de las Nanofibras", *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Vol. 14, No. 1, pp. 10-27, 2013.
- [21] Li, D., & Xia, Y. "Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?". *Advanced materials*. Vol. 16, No. 14, pp. 1151-1170, 2004.
- [22] Li, Z., & Wang, C. "Effects of working parameters on electrospinning". *One-dimensional nanostructures*. Springer, Berlin, Heidelberg. pp. 15-28, 2013.
- [23] Liu, Q., Zhu, J., Zhang, L., & Qiu, Y. "Recent advances in energy materials by electrospinning". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 81, pp. 1825-1858, 2018.
- [24] Zamani, F., Jahanmard, F., Ghasemkhah, F., Amjad-Iranagh, S., Bagherzadeh, R., Amani-Tehran, M., & Latifi, M. "Nanofibrous and nanoparticle materials as drug-delivery systems". *Nanostructures for Drug Delivery*. Elsevier, pp. 239-270, 2017.
- [25] Zhou, J.F., Wang, Y. G., Cheng, L., Wu, Z., Sun, X. D., & Peng, J. "Preparation of polypyrrole-embedded electrospun poly(lactic acid) nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering". *Neural Regen Re*. Vol. 11, No. 10, pp. 1644-1652, 2016.
- [26] Jin, L., Feng, Z. Q., Zhu, M. L., Wang, T., Leach, M. K., & Jiang, Q. "A novel fluffy conductive polypyrrole nano-layer coated PLLA fibrous scaffold for nerve tissue engineering". *Journal of Biomedical Nanotechnology*. Vol. 8, No. 5, pp. 779-785, 2012.
- [27] Shi, G., Rouabhia, M., Wang, Z., Dao, L. H. & Zhang, Z. "A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide". *Biomaterials*. Vol. 25, No. 13, pp. 2477-2488, 2004.



- [28] Zeng, J., Huang, Z., Yin, G., Qin, J., Chen, X., & Gu, J. "Fabrication of conductive NGF-conjugated polypyrrole-poly(L-lactic acid) fibers and their effect on neurite outgrowth". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. Vol. 110, pp. 450-457, 2013.
- [29] Sun, B., Wu, T., Wang, J., Li, D., Wang, J., Gao, Q., Bhutto, M. A., El-Hamshary, H., Al-Debay, S., & Mo, X. "Polypyrrole-coated poly (l-lactic acid-co- $\epsilon$ -caprolactone)/silk fibroin nanofibrous membranes promoting neural cell proliferation and differentiation with electrical stimulation". *Journal of Materials Chemistry B*. Vol. 4, No. 41, pp. 6670-6679, 2016.
- [30] Zhou, J., Cheng, L., Sun, X., Wang, X., Jin, S., Li, J., & Wu, Q. "Neurogenic differentiation of human umbilical cord mesenchymal stem cells on aligned electrospun polypyrrole/polylactide composite nanofibers with electrical stimulation". *Frontiers of Materials Science*. Vol. 10, No. 3, pp. 260-269, 2016.
- [31] Pelto, J., Björninen, M., Pälli, A., Talvitie, E., Hyttinen, J., Mannerström, B., Seppänen, R., Kellomäki, M., Miettinen, S., & Haimi, S. "Novel polypyrrole-coated polylactide scaffolds enhance adipose stem cell proliferation and early osteogenic differentiation". *Tissue Engineering Part A*. Vol. 19, No. 7-8, pp. 882-892, 2013.
- [32] Yu, Q. Z., Dai, Z. W., & Lan, P. "Fabrication of high conductivity dual multi-porous poly (l-lactic acid)/polypyrrole composite micro/nanofiber film". *Materials Science and Engineering: B*. Vol. 176, No. 12, pp. 913-920, 2011.
- [33] Yu, Q., Xu, S., Zhang, K., & Shan, Y. "Multi-porous electroactive poly (L-lactic acid)/polypyrrole composite micro/nano fibrous scaffolds promote neurite outgrowth in PC12 cells". *Neural Regeneration Research*. Vol. 8, No. 1, pp 31-38, 2013.
- [34] Lee, J. Y., Bashur, C. A., Goldstein, A. S., & Schmidt, C. E. "Polypyrrole-coated electrospun PLGA nanofibers for neural tissue applications". *Biomaterials*. Vol. 30, No. 26, pp. 4325-4335, 2009.
- [35] Zhou, J.F., Wang, Y.G., Cheng, L., Wu, Z., Sun, X.D., Peng, J. "Preparation of polypyrrole-embedded electrospun poly(lactic acid) nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering". *Neural Regeneration Research*. Vol. 11, No. 10, pp. 1644-1652, 2016.
- [36] Flores-Sánchez, M. G., Raya-Rivera, A. M., Esquiliano-Rendon, D. R., Ontiveros-Neves, P. G., Islas-Arteaga, N. C., Morales-Corona, J., & Olayo, R. "Scaffolds of polylactic acid/hydroxyapatite coated by plasma with polypyrrole-iodine for the generation of neo-tissue-bone in vivo: Study in rabbit". *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. Vol. 67, No. 7, pp. 427-437, 2018.
- [37] Kumbar, S., Laurencin, C., & Deng, M. (Eds.) "Natural and synthetic biomedical polymers". Newnes. 2014.





- [38] Luckachan, G. E., & Pillai, C. K. S. "Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives". *Journal of Polymers and the Environment*. Vol. 19, No. 3, pp. 637-676, 2011.
- [39] Mo, X., Sun, B., Wu, T., & El-Hamshary, H. "Nanofiber composites in neural tissue engineering". *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, pp. 395-410, 2017.
- [40] Okonkwo, P. C., Collins, E., & Okonkwo, E. "Application of Biopolymer Composites in Super Capacitor". *Biopolymer Composites in Electronics*. Elsevier. pp. 487-503, 2017.
- [41] Sevim, Kevser. "Modelling of drug Release from Biodegradable Polymers". *Diss. Department of Engineering*. 2017.
- [42] Santoro, M., Shah, S. R., Walker, J. L., & Mikos, A. G. "Poly (lactic acid) nanofibrous scaffolds for tissue engineering". *Advanced Drug Delivery Reviews*. Vol. 107, pp. 206-212, 2016.
- [43] Dubal, D. P., Lee, S. H., Kim, J. G., Kim, W. B., & Lokhande, C. D. "Porous polypyrrole clusters prepared by electropolymerization for a high performance supercapacitor". *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 22, No. 7, pp. 3044-3052, 2012.
- [44] Wang, L. X., Li, X. G., & Yang, Y. L. "Preparation, properties and applications of polypyrroles", *Reactive and Functional Polymers*. Vol. 47, No 2, pp. 125-139, 2001.
- [45] Müller, D., Rambo, C. R., Recouvreux, D. O. S., Porto, L. M., & Barra, G. M. O. "Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers". *Synthetic Metals*. Vol. 161, No. 1-2, 106-111, 2011.
- [46] Guimard, N. K., Gomez, N., & Schmidt, C. E. "Conducting polymers in biomedical engineering". *Progress in Polymer Science*. Vol. 32, No. 8-9, pp. 876-921, 2007.
- [47] Kasisomayajula, S. V., Qi, X., Vetter, C., Croes, K., Pavlacky, D., & Gelling, V.J. "A structural and morphological comparative study between chemically synthesized and photopolymerized polypyrrole". *Journal Coatings Technology and Research*. Vol. 7, No. 2, 145-158, 2010.
- [48] Wypych, G. "Handbook of polymers". Elsevier, 2016.
- [49] Gajendiran, M., Choi, J., Kim, S. J., Kim, K., Shin, H., Koo, H. J., & Kim, K. "Conductive biomaterials for tissue engineering applications". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 51, pp. 12-26, 2017.
- [50] Su, P. G., & Huang, L. N. "Humidity sensors based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles/polypyrrole composite thin films". *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 123, No. 1, pp. 501-507, 2007.
- [51] Su, P. G., & Wang, C. P. "Flexible humidity sensor based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles-polypyrrole-poly-[3-(methacrylamino) propyl] trimethyl ammonium chloride composite materials". *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 129, No, 2, pp. 538-543, 2008.



- [52] Vaitkuvienė, A., Kasetė, V., Voronovic, J., Ramanauskaitė, G., Biziulevičienė, G., Ramanavicienė, A., & Ramanavicius, A. "Evaluation of cytotoxicity of polypyrrole nanoparticles synthesized by oxidative polymerization". *Journal of hazardous materials*. Vol. 250, pp. 167-174, 2013.
- [53] Brezoi, D. V. "Polypyrrole films prepared by chemical oxidation of pyrrole in aqueous  $\text{FeCl}_3$  solution". *Journal of Science and Arts*. Vol. 10, No. 1, pp. 53-58, 2010.
- [54] Sun, J., Shu, X., Tian, Y., Tong, Z., Bai, S., Luo, R., Li, D., & Chen, A. "Preparation of polypyrrole@  $\text{WO}_3$  hybrids with pn heterojunction and sensing performance to triethylamine at room temperature". *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 238, pp. 510-517, 2017.
- [55] Kanwal, F., Siddiqi, S. A., Batool, A., Imran, M., Mushtaq, W., & Jamil, T. "Synthesis of polypyrrole–ferric oxide ( $\text{Ppy-Fe}_2\text{O}_3$ ) composites and study of their structural and conducting properties". *Synthetic Metals*. Vol. 161, No. 3-4, pp. 335-339, 2011.
- [56] Iqbal, S., & Ahmad, S. "Recent development in hybrid conducting polymers: synthesis, applications and future prospects". *Journal of industrial and engineering chemistry*. Vol. 60, pp. 53-84, 2018.
- [57] Jang, J. "Conducting polymer nanomaterials and their applications". *Emissive Materials Nanomaterials*. Springer, Berlin, Heidelberg. pp. 189-260, 2006.
- [58] Reung-U-Rai, A., Prom-Jun, A., Prissanaroon-Ouajai, W., & Ouajai, S. "Synthesis of highly conductive polypyrrole nanoparticles via microemulsion polymerization". *Journal of Metals, Materials and Minerals*. Vol 18, No. 2, pp. 27-31, 2008.
- [59] Gu, Z., Li, C., Wang, G., Zhang, L., Li, X., Wang, W., & Jin, S. "Synthesis and characterization of polypyrrole/graphite oxide composite by in situ emulsion polymerization". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. Vol. 48, No. 12, pp. 1329-1335, 2010.
- [60] Ovando-Medina, V. M., Peralta, R. D., Mendizábal, E., Martínez-Gutiérrez, H., Lara-Ceniceros, T. E., & Ledezma-Rodríguez, R. "Synthesis of polypyrrole nanoparticles by oil-in-water microemulsion polymerization with narrow size distribution". *Colloid and Polymer Science*. Vol. 289, No. 7, pp. 759-765, 2011.
- [61] Leonavicius, K., Ramanavicienė, A., & Ramanavicius, A. "Polymerization model for hydrogen peroxide initiated synthesis of polypyrrole nanoparticles". *Langmuir*. Vol. 27, No. 17, pp. 10970-10976, 2011.
- [62] Su, P. G., & Peng, Y. T. "Fabrication of a room-temperature  $\text{H}_2\text{S}$  gas sensor based on PPy/ $\text{WO}_3$  nanocomposite films by in-situ photopolymerization". *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 193, pp. 637-643, 2014.
- [63] Yang, X., & Lu, Y. "Preparation of polypyrrole-coated silver nanoparticles by one-step UV-induced polymerization". *Materials letters*. Vol. 59, No. 19-20, pp. 2484-2487, 2005.



- [64] Wang, L. X., Li, X. G., & Yang, Y. L. "Preparation, properties and applications of polypyrroles". *Reactive and Functional Polymers*. Vol. 47, No. 2, pp. 125-139, 2001.
- [65] Kang, H., & Geckeler, K. E. "Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive". *Polymer*. Vol. 41, No. 18, pp. 6931-6934, 2000.
- [66] Díaz, M., Rojas, A., Vera, E., & Cortes, M. "Síntesis electroquímica y caracterización eléctrica de polímeros conductores a partir de pirrol". *Revista Colombiana de Física*. Vol. 37, pp. 357-360, 2005.
- [67] Tkach, V. V., Nechyporuk, V. V., Yagodynets, P. I., & Kushnir, V. M. "Descripción matemática de la electropolimerización de monómeros modificados electroquímicamente". *Afinidad*. Vol. 72, No 571, pp. 218-222, 2015.
- [68] Waltman, R. J., & Bargon, J. "Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology". *Canadian Journal of Chemistry*. Vol 64, No. 1, pp. 76-95, 1986.
- [69] Bryjak, M., Gancarz, I., & Smolinska, K. "Plasma nanostructuring of porous polymer membranes". *Advances in colloid and interface science*. Vol. 161. No. 1-2, pp. 2-9, 2010.
- [70] Beck, A. J., Candan, S., Short, R. D., Goodyear, A., & Braithwaite, N. S. J. "The role of ions in the plasma polymerization of allylamine". *The Journal of Physical Chemistry B*. Vol 105, No. 24, pp. 5730-5736, 2001.
- [71] Olayo, R., Ríos, C., Salgado-Ceballos, H., Cruz, G. J., Morales, J., Olayo, M. G., Alcaraz-Zubeldia, M., Alvarez, A.L., Mondragon, R., Morales, A., & Diaz-Ruiz, A. "Tissue spinal cord response in rats after implants of polypyrrole and polyethylene glycol obtained by plasma". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Vol. 19, No. 2, pp. 817-826, 2008.
- [72] Inagaki, N. "Plasma surface modification and plasma polymerization". CRC Press. 2014.
- [73] Chapman, B., & Vossen, J. L. "Glow discharge processes: sputtering and plasma etching". *Physics Today*. Vol. 34, pp. 62, 1981.
- [74] Friedrich, J. "Mechanisms of plasma polymerization—reviewed from a chemical point of view". *Plasma Process and Polymers*. Vol. 8, No 9, pp. 783-802, 2011.
- [75] Gómez, L. M., Cruz, G. J., Olayo, M. G., González-Torres, M., González-Salgado, F., López-Gracia, O.G. "Analysis of crosslinking in polypyrrole particles synthesized by plasma", *Polymer Bulletin*. Vol. 71, No. 12, pp. 3275-3287, 2014.
- [76] Yang, P., Zhang, J., & Guo, Y. "Synthesis of intrinsic fluorescent polypyrrole nanoparticles by atmospheric pressure plasma polymerization". *Applied Surface Science*. Vol. 255, No. 15, pp. 6924-6929, 2009.



- [77] Sensharma, P., Madhumathi, G., Jayant, R. D., & Jaiswal, A. K. "Biomaterials and cells for neural tissue engineering: Current choices", *Materials Science and Engineering C*. Vol. 77, pp. 1302-1315, 2017.
- [78] Cruz, G. J., Mondragón-Lozano, R., Diaz-Ruiz, A., Manjarrez, J., Olayo, R., Salgado-Ceballos, H., Olayo, M. G., Morales, J., Alvarez-Mejía, L., Morales, A., Méndez-Armenta, M., Plascencia, N., Fernandez, M. C., & Ríos, C. "Plasma polypyrrole implants recover motor function in rats after spinal cord transection". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Vol. 23, No. 10, pp. 2583-2592, 2012.
- [79] Číková, E., Mičušík, M., Šišková, A., Procházka, M., Fedorko, P., & Omastová, M. "Conducting electrospun polycaprolactone/polypyrrole fibers". *Synthetic Metals*. Vol. 235, pp.80-88, 2018.
- [80] Penagos, J. I. C. "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)". *Elementos*. Vol. 3, No. 3, 2013.
- [81] Skoog, D., Holler, F., Crouch, S. "Principios de análisis instrumental". *Cengage Learning*, México D.F., 2008.
- [82] Feliu Jr, S. "Caracterización química de nanosuperficies. Introducción a la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)". *Técnicas de Laboratorio*. No. 356, pp. 838-843, 2010.
- [83] Mello-Castanho, S. R. "Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X". 1997.
- [84] Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. "Principios de análisis instrumental". *Mc Graw Hill*, No. 543.4, Ed 5. España, 2001.
- [85] Collieau, A. M. "Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales". *Reverte*.1977.
- [86] Arenas, G. N., & Cañas, L. A. "Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos". *Scientia et technica*. Vol. 1, No 36, pp. 833-838, 2007.
- [87] Gutiérrez, C. "Recubrimiento por plasma de polipirrol sobre sustratos metálicos tipo stent". *Tesis de Licenciatura*, Instituto Tecnológico de Toluca. Toluca, pp. 19-20, 2012.
- [88] Gómez, L. M., Morales, P., Cruz, G. J., Olayo, M.G., Palacios, C., Morales, J., Olayo, R. "Plasma copolymerization of ethylene glycol and allylamine". *Macromol. Symp*. Vol. 283-284, pp. 7-12, 2009.
- [89] Fernández, A., & Garcia, G. (2013). "Estudio de la hidrofobicidad y autolimpieza en materiales con nanotratamientos superficiales". *Tesis Licenciatura*, Universidad Autónoma de Barcelona, pp. 1-72, 2013.
- [90] López, O. G., Cruz, G. J., Olayo, M.G., Gómez, L. M., González-Torres, M., Gomez, R. M., García-Rosales, G. "Gamma-irradiation to modify properties in polypyrroles synthesized by plasma". *Macromol. Symp*. Vol. 325-326, pp. 96-104, 2013.



- [91] Crist, B. V. "Advanced peak-fitting of monochromatic XPS spectra". *Journal of Surface Analysis*. Vol. 4, No. 3, pp. 428-434, 1998.
- [92] Cruz, G. J., Olayo, M. G., López, O. G., Gómez, L. M., Morales, J., & Olayo, R. "Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma". *Polymer*. Vol. 51, No 19, pp. 4314-4318, 2010.
- [93] Gómez, L. M., Olayo, M. G., Cruz, G. J., López-Gracia, O. G., 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*. Vol. 25, No. 2, pp. 88-91, 2012.
- [94] González-Salgado, F., Olayo, M. G., García-Rosales, G., Gómez, L. M., González-Torres, M., & Cruz, G. J. "Electromagnetic absorption and conductivity of organometallic TiO<sub>x</sub>-Py plasma compounds". *Applied Physics A*. Vol. 122, No. 5, pp. 545, 2016.
- [95] González-Torres, M. "Estudio de polímeros porosos sintetizados por plasma". *Tesis Maestría*, Universidad Autónoma del Estado de México, pp. 1-74, 2013.
- [96] Flores-Nava, F. G. "Obtención de fibras electrohiladas a partir de polipirrol semientrecruzado". *Tesis Licenciatura*, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, pp.1-74, 2017.