



EFFECTO DEL TIPO DE PLASMA EN LA MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA QUÍMICA EN PARTÍCULAS DE PAL

EFFECT OF PLASMA TYPE ON MORPHOLOGY AND CHEMICAL STRUCTURE IN PAL PARTICLES

Fernando Gabriel Flores Nava^{1,2}, Elena Colín Orozco^{1*}, José Cuauhtémoc Palacios
González¹, Guillermo Jesús Cruz Cruz², María Guadalupe Olayo González², Rosario
Ramírez Segundo^{1,2}, Maribel González Torres³, Lidia María Gómez Jiménez⁴

ORCID: 0000-0002-4269-9601

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Cerro de Coatepec s/n,
Ciudad Universitaria, Toluca, EdMx, CP 50130.

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca, km 36.5, Ocoyoacac, EdMx,
CP 52750, México.

³Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, Carretera Tenango-La Marquesa km 22,
Tianguistenco, EdMx, CP 52650.

⁴Universidad Politécnica de Otzolotepec, Col. Dos Caminos, Villa Cuauhtemoc, Otzolotepec, EdMx,
CP 52080.

*ecolino@uaemex.mx

RESUMEN

Se presenta un estudio comparativo de la obtención de partículas de polialilamina (PAL) usando una configuración resistiva (R) contra una resistiva-inductiva (RI) de plasma a 20 W. Las partículas obtenidas mediante el arreglo RI presentaron tendencia esférica con diámetro promedio de 0.75 μm y 40 mg masa obtenida con mayor formación de dobles enlaces por efecto de la posible deshidrogenación de la alilamina. En el arreglo R, las partículas presentaron morfología cuasi-esférica con diámetro promedio de 1.45 μm y 10 mg de masa. Los resultados indican que con el acoplamiento RI se obtiene mayor cantidad de partículas con menor diámetro.

Palabras clave: Partículas PAI, Plasma, Inductivo-Resistivo.

ABSTRACT

A comparative study of a resistive (R) versus a resistive-inductive (RI) configuration of the plasma to obtain polyallylamine (PAL) particles at 20 W is presented. The particles obtained using the RI arrangement presented spherical tendency with average diameter of 0.75 μm and 40 mg mass with a greater formation of double bonds due to the effect of allylamine dehydrogenation. In the R arrangement, the particles presented quasi-spherical



morphologies with average diameter of 1.45 μm and 10 mg mass. The results indicate that with the RI coupling more particles with smaller diameter can be obtained.

Keys words: PAL particles, Plasma, Inductive-Resistive.

Fecha de recepción: 30 junio 2021

Fecha de aceptación: 09 septiembre 2021

Fecha de publicación: 1 de mayo de 2022

INTRODUCCIÓN

Para sintetizar y/o modificar superficies se han implementado diferentes configuraciones con acoplamientos capacitivos con voltaje a RF, inductivos alimentados a radiofrecuencia, resistivos e inductivos o imanes acoplados al cátodo en reactores de plasma con el objetivo de concentrar y distribuir homogéneamente la energía, concentrando la densidad de los electrones alrededor de los electrodos para que impacten al monómero u otras superficies. En este sentido, los arreglos capacitivos e inductivos se acoplan por fuera de la cámara del reactor de síntesis donde la energía es transmitida desde una fuente de alimentación al gas de síntesis. En un arreglo capacitivo se colocan placas paralelas que funcionan como capacitores [5]. Por su parte, el arreglo inductivo básicamente consiste en acoplar una bobina alrededor del reactor, que permite concentrar la energía electromagnética en el centro para ionizar al gas [2]. Mientras que, en un arreglo resistivo, los electrodos están dentro del

reactor y están en contacto directo con el material que se sintetiza [5].

Considerando lo anterior, se han sintetizado películas de PAI mediante arreglos resistivos que de acuerdo a las propiedades estructurales y morfológicas que se obtienen en estos materiales, se han aplicado como biomateriales para tratar lesiones en médula espinal [6]. En el área energética, películas de PAI sintetizadas por plasma se recubrieron con partículas metálicas de rutenio y dióxido de titanio, para uso en celdas solares debido a que se incrementa la absorción electromagnética [8] al compararse con la PAI sin el recubrimiento.

Por otro lado, con acoplamientos inductivos se han sintetizado películas de polialilamina como recubrimiento superficial sobre partículas de cuarzo. Esto permitió que se dirigieran hacia la remoción de ácido húmico en aguas residuales o en membranas de filtración comercial, mejorando así el porcentaje de



eficiencia de filtración [9,10].

En este sentido, la polimerización de la alilamina por plasma, se lleva a cabo vía radicales libres [11], los cuales, se generan por efecto de la deshidrogenación del monómero debido a las constantes colisiones con las partículas aceleradas que conforman el plasma [6]. Estos radicales se recombinan y neutralizan formado así al polímero. Respecto a lo reportado, mediante la estructura lineal que presenta la alilamina (ver Figura 1), no favorece la formación de partículas solo de películas. Bajo este contexto, se sugiere que una mayor concentración de energía podría favorecer la formación de estructuras tridimensionales con curvaturas, no planas y así formar partículas. Considerando lo anterior, el objetivo de este trabajo consiste en obtener partículas de polialilamina mediante arreglos resistivos y resistivo-inductivos para analizar cuál configuración favorece la obtención de partículas, estructura química, y la cantidad de masa para su posible uso como biomateriales.

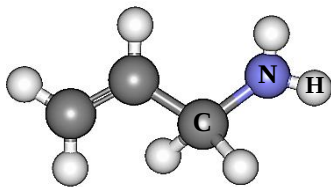


Fig. 1. Estructura química de la alilamina.

METODOLOGÍA

Se sintetizaron por plasma partículas de PAL empleando descargas de resplandor a radiofrecuencia (RF) de 13.56 MHz a 20 W durante 240 min en un reactor cilíndrico vertical de 9 cm de diámetro. En la Figura 2 se observan los reactores con arreglos resistivo (R) y resistivo-inductivo (RI). La configuración R corresponde a la Figura 2(a), que consiste en un tubo de vidrio pyrex con longitud de 30 cm acoplado un recipiente que contiene la alilamina (Sigma-Aldrich, 99.9%) que por diferencia de presiones entra al reactor en fase gaseosa por la varilla hueca que sostiene al electrodo superior. La distancia entre electrodos fue de 6 cm.

La configuración RI, Fig. 2(b), es similar al arreglo anterior con tubo de 25 cm, en él se acopló una bobina de cobre de cinco vueltas, una de las puntas se conecta al cátodo y la otra esta flotada para concentrar la energía en la parte superior del arreglo resistivo. La distancia entre electrodos fue de 1 cm. La morfología de las partículas se analizó con un microscopio electrónico de barrido modelo Jeol IT100 y la estructura química mediante un espectrofotómetro Thermo Scientific FT-IR iS5.



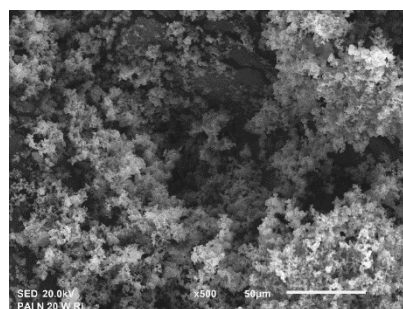
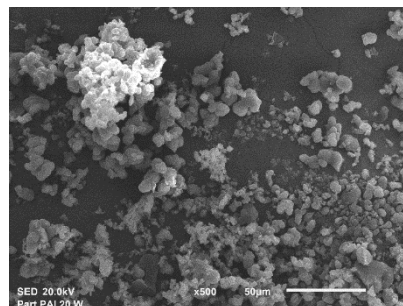
(a) arreglo R
(b) arreglo RI

Fig. 2. Obtención de partículas de PAI por plasma.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 3 muestra dos micrografías a 500x de las partículas de PAL sintetizadas por plasma a 20 W para los arreglos R y RI. Se observan partículas esféricas y cuasi-esféricas aglomeradas entre sí. La cantidad de masa fue de 10 y 40 mg para los acoplamientos R y RI, respectivamente. Por lo tanto, el arreglo

RI favorece una mayor cantidad de masa, probablemente porque evita que las partículas salgan del reactor hacia la cámara de gases, depositándose en la parte superior del reactor, donde está la bobina, como se observa en la Fig. 2(b).



a) 20 W R
b) 20 W RI

Fig. 3. Morfología de las partículas de PAI mediante los diferentes arreglos del reactor.

La Figura 4 muestra la gráfica de distribución normal de los diámetros de las partículas sintetizadas. El valor máximo para cada distribución representa la media armónica. En el arreglo R, los diámetros están entre 0.5 y 7.54 μm con media en 1.45 μm , mientras que para el arreglo RI se encuentran entre 0.45 y 1.19 μm con media de 0.75 μm . Esta última



configuración presenta una reducción en el diámetro de las partículas. Posiblemente por la reducción de la distancia entre los electrodos, concentrando así la energía e incrementando la densidad de electrones para polimerizar la alilamina. Por otro lado, la dispersión de los diámetros de las dos configuraciones del plasma se analizó mediante la anchura a la altura media de la distribución de datos (FWHM). La dispersión del arreglo R fue de $1.72\ \mu\text{m}$, y la del RI fue menor, de $0.16\ \mu\text{m}$.

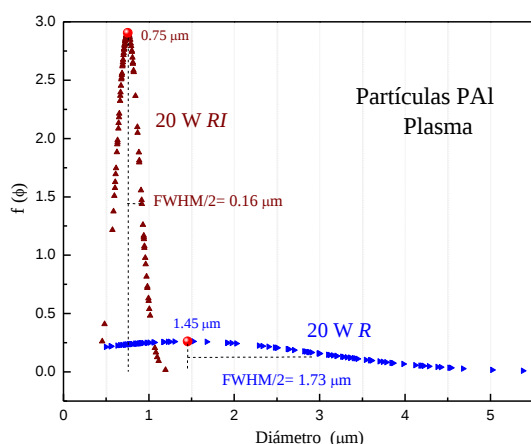


Fig. 4. Diámetro de las partículas de PAL obtenidas por los acoplamientos R y RI del reactor.

La Figura 5 muestra los espectros de IR-ATR de las partículas de PAL, que se comparan con el de alilamina para identificar posibles cambios estructurales derivados de la síntesis. Los grupos químicos asociados a cada absorción infrarroja están etiquetados en la Figura 5. En términos generales, las partículas de

polialilamina conservan los principales grupos químicos del monómero. Sin embargo, los picos localizados en $933\ \text{cm}^{-1}$ y $915\ \text{cm}^{-1}$ en la alilamina, no se detectan en las partículas. Esto sugiere deshidrogenación de la alilamina durante la síntesis, lo que formaría dobles y triples enlaces en las partículas de PAL. Las partículas con arreglo RI, muestran una intensidad mayor de absorción de dobles enlaces $\approx\text{C}\approx$ en $2360\ \text{cm}^{-1}$ comparado con el arreglo resistivo. Esto sugiere que con el arreglo RI hay mayor deshidrogenación y entrecruzamiento. Sin embargo, ambos espectros presentan similar absorción del pico localizado en $2180\ \text{cm}^{-1}$ asignados a los triples enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$ o $\text{C}\equiv\text{N}$.

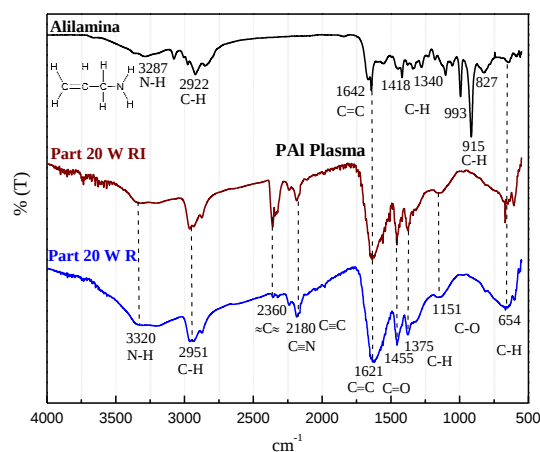


Fig. 5. Espectros IR-ATR de las partículas de PAL mediante arreglos resistivos e inductivos.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron partículas de tamaños micrométricos de PAL mediante dos



configuraciones resistiva y resistiva-inductiva del plasma. El arreglo RI favoreció el crecimiento de partículas esféricas mientras que con el arreglo R fueron cuasi-esféricas. Los diámetros promedio de las partículas fueron de 1.45 y 0.75 μm para el arreglo R y RI, respectivamente. La masa para el arreglo RI aumento 4 veces comparada con el arreglo R que fue solo de 10 mg. Los análisis IR-ATR sugieren mayor deshidrogenación y formación de dobles enlaces mediante el arreglo RI.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONACyT por la beca de doctorado otorgada a F.G. Flores-Nava y R. Ramírez.

REFERENCIAS

A. Hiratsuka, I. Karube, (2000). "Plasma polymerized films for sensor devices", *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, vol. 12, núm. 9, pp. 695-702.

G. J. Cruz, L. M. Gómez, M. Gonzalez-Torres, F. Gonzalez-Salgado, R. Basurto, E. Colín, J. C. Palacios, M. G. Olayo, (2017). "Polymerization mechanisms in plasma polyallylamine", *Journal of Materials Science*, vol. 52, núm. 2, pp. 1005-1013.

A. Kruth, A. Quade, V. Brüser, K. D.

Weltmann, (2013). "Plasma-enhanced synthesis of poly (allylamine)-encapsulated ruthenium dye-sensitized titania photocatalysts", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, núm. 8, pp. 3804-3811.

K. L. Jarvis, P. Majewski, (2012). "Plasma polymerized allylamine coated quartz particles for humic acid removal", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 380, núm. 1, pp.150-158.

S. Déon, Z. Koubaa, E. Korzhova, A. Airoudj, P. Fievet, V. Roucoules, (2019). "Understanding the impact of poly (allylamine) plasma grafting on the filtration performances of a commercial polymeric membrane" *Separation and Purification Technology*, vol. 212, pp. 30-39.

J. Friedrich, (2011). "Mechanisms of plasma polymerization—reviewed from a chemical point of view", *Plasma Process and Polymers*, vol. 8, núm. 9, pp. 783-802.