



Casa abierta al tiempo

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA

“Polimerización por plasma de 1-vinilimidazol y estudio de su potencial como material antimicrobiano”

Tesis que presenta

I. Q. Haide González Peralta

Para obtener el grado en

Maestría en Ciencias (Ingeniería Química)

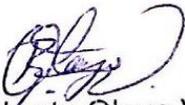
Asesores:

Dr. Juan Carlos Ruiz Bucio

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Jurado Calificador:

Presidente:


Dr. Roberto Olayo Valles

Secretario:


Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Vocal:


Dra. Sofía ~~Guillermina~~ Burillo Amezcua

Ciudad de México a 15 de Marzo de 2018



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00123

Matrícula: 2153804796

Polimerización por plasma de 1-vinilimidazol y estudio de su potencial como material antimicrobiano

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas del día 15 del mes de marzo del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ROBERTO OLAYO VALLES
DRA. SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

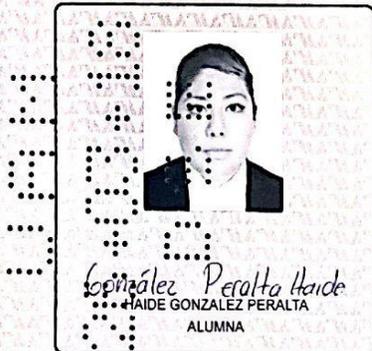
MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: HAIDE GONZALEZ PERALTA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



REWSÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. ROBERTO OLAYO VALLES

VOCAL

DRA. SOFIA GUILLERMINA BURILLO
AMEZCUA

SECRETARIO

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio T-166 y T-158 del departamento de CBDI de Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I).

Laboratorio R-003 para los estudios antimicrobianos, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I).

Laboratorio de Procesamiento por Plasma de la Universidad De Mc Gill (Montreal, Quebec) para la caracterización por XPS y perfilometría.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para realizar esta investigación.

Al proyecto PRODEP.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa por contribuir en mi formación profesional.

Al Dr. Roberto Olayo y Dr. Juan Morales por abrir las puertas del laboratorio de plasma para la síntesis del material.

A la Dra. Angélica Román Guerrero por ayudar a realizar los estudios anmimicoribanos que se necesitaron para esta investigación.

A los compañeros Marco, Alejandro, Kary y Tania por su apoyo técnico en el uso del reactor de plasma.

Mi total agradecimiento al Dr. Juan Carlos Ruiz Bucio por la oportunidad de realizar este proyecto, por sus enseñanzas, sus críticas y su apoyo. Al Dr. Sergio Antonio Gómez Torres, por dedicarme su tiempo para revisar esta tesis.

Agradezco a mi mama María Eugenia por apoyarme en todo momento, por los valores que me ha inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Sobre todo por ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

A mis hermanos Verónica, Joel y Rene por ser parte importante de mi vida y representar la unidad familiar.

A mis sobrinos Johan, Estefany y Emiliano, los quiero.

A mi novio Ulises por ser una parte importante de mi vida, por apoyarme, por motivarme y ayudarme hasta donde tus alcances lo permitían, sobre todo por tu paciencia y amor incondicional. Te amo.

A todos mis amigos, Nohemi, Liz, Luis Angel, Ricardo, Enrique, aunque ya no nos frecuentamos seguido, mil gracias por todos los momentos que hemos pasado.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Hipótesis	5
CAPÍTULO II. OBJETIVOS	6
2.1 OBJETIVO GENERAL:	6
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES:	6
CAPÍTULO III. GENERALIDADES	7
3.1 Plasma	7
3.2 Plasmas térmicos	7
3.3 Plasmas no térmicos	8
3.4 Tratamientos de superficies por plasma	9
3.4.1 Descarga de corona.....	10
3.4.2 Plasma por flama	11
3.4.3 Injerto por Radiación	12
3.4.4 Deposición multicapa de polielectrólito	12
3.4.5 DBD	12
3.4.6 Otros tratamientos superficiales	13
3.5 Polimerización por plasma (PP).....	14
3.5.1 Ventajas de polimerización por plasma	16
3.6 Mecanismos de polimerización por plasma	17
3.7 Características de los monómeros que contienen anillos imidazol	18
3.8 Técnicas de caracterización.....	19
3.8.1 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	19
3.8.2 Perfilometría.....	19
CAPÍTULO IV. EXPERIMENTAL	21
4.1 Materiales.....	21
4.2 Polimerización por plasma de películas pp-VIm.	22
4.3. Caracterización química de los depósitos mediante XPS antes y después de derivatizar, y expuestos y no a medios acuosos.	24

4.3.1 Cuantificación de aminas primarias con TFBA.....	26
4.3.2 Cuantificación de aminas y grupos hidroxilo con TFAA.....	27
4.3.3 Cuantificación de aminas –NH _x por método de QEA (<i>Quantitative Elemental Analysis</i>) con el análisis de los espectros a baja resolución.	28
4.3.4 Cuantificación de –NH ₂ , –OH y –NH por PFA (<i>Peak Fit Analyses</i>) con los espectros de alta resolución (HR-XPS) del C1s.....	30
4.4 Perfilometría	32
4.5 Estudios antimicrobianos de inhibición	33
CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE RESULTADOS	34
5.1 Velocidades de depósito de las películas pp-VIm en función de la potencia	34
5.2 Estabilidad de las películas pp-VIm en agua midiendo cambios de espesor	36
5.3 Caracterización XPS de las películas pp-VIm antes y después de derivatizar	37
5.3.1 Análisis elemental de las películas pp-VIm	37
5.3.2 Estudios de alta resolución (HR-XPS) de las películas pp-VIm para determinación de enlaces químicos.	39
5.3.3 Análisis de alta resolución (HR) de las películas pp-VIm antes y después de la derivatización con TFBA y TFAA.	43
5.5 Estudios microbiológicos para la Inhibición de bacterias con <i>E. coli</i> y <i>S. aureus</i>	47
5.6 velocidades de depósito de las películas pp-VIm en función de la potencia a 0.7 Torr.	49
5.7 Estabilidad de las películas pp-VIm en agua, PBS y solución buffer de pH 4 midiendo los cambios de espesor.	50
5.8 Estabilidad de las películas pp-VIm en medios acuosos midiendo cambios en la composición química elemental.	52
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	54
BIBLIOGRAFÍA	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de plasma por corona (corona discharge).	11
Figura 2. Zonas principales de reacción en un tratamiento por flama.	11
Figura 3. Esquema de un DBD	13
Figura 4. Mecanismo de carbonización de Poli(cloruro de vinilo) por irradiación UV y láser [8].	14
Figura 5. Modificación superficial por plasma en base a las condiciones para observar una deposición o un grabado en una superficie.	15
Figura 6. Esquema del análisis de superficie por perfilometría	20
Figura 7. Estructura química de 1-vinilimidazol.	22
Figura 8. Esquema del reactor para la polimerización de pp-VIm.	23
Figura 9. Reactor de polimerización por plasma a baja presión.....	24
Figura 10. Reacción de derivatización de $-NH_2$ con TFBA.	27
Figura 11. Reacción de derivatización de grupos amina y grupos hidroxilo con TFAA.	28
Figura 12. Variación las velocidades de depósito de pp-VIm con la potencia: 10 W, 20 W y 30 W. Presión del monómero de 1 Torr.	35
Figura 13. Estabilidad en agua de las películas pp-VIM (1 Torr) en función de la potencia: después de 1 hr de inmersión en agua.	37
Figura 14. Espectro baja resolución de los depósitos pp-VIm a potencias de 10, 20 y 30 W y concentraciones elementales atómicas.....	38
Figura 15. Espectro XPS del C1s de las películas pp-VIm en función de la potencia y su deconvolución en picos C1 a C7.....	42
Figura 16. Análisis XPS de los perfiles de C1s de pp-VIm (30W) (a) depósito inicial, (b) después de derivatización con TFBA y (c) TFAA.	45
Figura 17. Zonas de inhibición de pp-VIm-30W expuestas contra E. coli (superior) parte y S. aureus (parte inferior) después de primer (A), segundo (B) y tercer día (C) durante 24 h a 37 °C.	48
Figura 18. Variación de las velocidades de depósito de pp-VIm con potencias de 10, 15, 20, 25 y 30 W. Presión del monómero de 0.7 Torr.	50

Figura 19. Porcentaje de espesor preservado de las películas pp-VIM (0.7 Torr) en función de la potencia en diferentes medios acuosos: en agua y buffers (pH 7.4 y 4) por 1 h.	51
Figura 20. Relación atómica N/C para las superficies de pp-VIm en función de la potencia en diferentes medios acuosos.	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Enlaces químicos, con sus energías de enlace (B.E.), que se esperan en las muestras para el C1s (picos C1 a C11), antes y después de derivatizar con TFBA y TFAA.	26
Tabla 2. Porcentajes atómicos de las películas pp-VIm de 10, 20 y 30 W a 1 Torr.	39
Tabla 3. Enlaces químicos de C1s en relación al hidrocarburo saturado [63].	40
Tabla 4. Posibles enlaces químicos, energías de enlace y FWHM de las películas 10, 20 y 30 W.	43
Tabla 5. Asignación de enlaces químicos, energías de enlace, FWHM y concentración de la película pp-VIm-30W antes y después de derivatizar. Las tablas de los depósitos pp-VIm-20W y pp-VIm-10W se encuentran en el Anexo C.	46
Tabla 6. Selectividad de aminas primarias [NH₂/N] y secundarias [NH/N] presentes en las películas pp-VIm derivatizadas con TFBA y TFAA, se calcularon usando el método de PFA. Para realizar los cálculos se utilizaron los espectros de baja resolución.	47
Tabla 7. Diámetro de las zonas de inhibición de las películas puestas en E. coli y S. aureus después de la primera, segunda y tercera exposición a cultivos de bacterias recién sembradas.	49
Tabla 8. Cambios de la relación N/C de las películas pp-VIm después de exponerlas a diferentes medios acuosos por 1h.	53

RESUMEN

En esta investigación se presenta la polimerización de 1-vinilimidazol por plasma a baja presión inducido por radiofrecuencia (13.56 MHz), para sintetizar películas ultra delgadas, con el fin de obtener superficies con propiedades antimicrobianas. Las pruebas antimicrobianas en medios de cultivo en agar de las películas pp-VIm, permitieron validar su posible aplicación como superficie inhibidora de crecimiento de bacterias *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Los parámetros de síntesis se realizaron en función de la potencia de entrada, que se varió entre 10 y 30 W, la presión del monómero 1-vinilimidazol de 0.7 a 1 Torr y manteniendo la distancia entre los electrodos en 1.5 cm. Se analizaron las propiedades fisicoquímicas de las películas pp-VIm antes y después de estar inmersas en diferentes medios acuosos para saber su estabilidad, es decir, comprobar que no se disuelva el depósito al ser expuesto. Los solventes utilizados fueron: agua, PBS (solución buffer de fosfatos de pH 7.4) y un buffer de fosfatos de pH 4. Para determinar la composición elemental y la presencia de grupos funcionales se utilizó la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X o XPS de sus siglas en inglés. Usando la misma técnica en alta resolución (HR-XPS) y reacciones de derivados o derivatización química con 4-(trifluorometil) benzaldehído y anhídrido trifluoroacético, se cuantificaron las aminas primarias y secundarias presentes en los depósitos pp-VIm, por medio de los cambios del grupo imidazol presente en el monómero. El espesor de los depósitos se obtuvo por perfilometría.

Los análisis de XPS revelan que en las películas pp-VIm el grupo imidazol presente en los depósitos disminuye con el incremento de la potencia, siendo sólo posible hacer una evaluación cualitativa, debido a que no se puede cuantificar sólo ese grupo funcional porque la energía de enlace se sobrepone con otras funcionalidades. Respecto a otras funcionalidades con nitrógeno que se pueden cuantificar, se observó que hay una presencia de aminas primarias con un porcentaje de alrededor del 2%, y de aminas secundarias con un porcentaje de 6.4 a 9.2 % (valores respecto al carbono). En cuanto al espesor de los depósitos mostro que cuando se incrementa la potencia, el espesor disminuye, esto posiblemente

sucedan por la fragmentación de la molécula en diferentes enlaces y por la reticulación. Al exponer los polímeros en medios acuosos, con el estudio químico de los cambios en la funcionalidad del grupo imidazol y aminos, y las pérdidas de espesor, se pudo establecer el tipo de películas que perdieron la menor cantidad de espesor y al mismo tiempo conservaron el grupo imidazol responsable de la inhibición antimicrobiana.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

La modificación superficial de sustratos se puede llevar a cabo por la deposición de películas orgánicas funcionalizadas utilizando la polimerización por plasma [1]. El plasma es el cuarto estado de la materia, consta de átomos, moléculas, iones, estados excitados y electrones con especies cargadas positivamente y negativamente. En general puede caracterizarse en términos de la temperatura media del electrón y la densidad de carga dentro del sistema [2]. La polimerización por plasma es un proceso en el cual se alimenta un precursor orgánico o monómero a una cámara de reacción, ya sea sólo o en combinación con un gas activador o inerte, y se contactan con una descarga luminiscente de la alimentación de gas. Durante los procesos de modificación por plasma, la superficie del sustrato se bombardea por especies gaseosas activadas por el plasma [2, 3]. Este proceso ha sido sumamente importante para la generación de aplicaciones modernas como materiales biomédicos, materiales antimicrobianos y soportes para la inmovilización de biomoléculas, proliferación de células, ingeniería de tejidos y ultrafiltración [3, 4]. Los materiales producto de este tipo de polimerización, presentan propiedades fisicoquímicas interesantes, como: buena adhesión, espesor controlable, así como propiedades mecánicas deseables debido a que son macromoléculas altamente reticuladas [2, 5]. Por otro lado, el interés por películas sintetizadas por plasma es debido a la posibilidad de modificar la concentración y distribución de los grupos funcionales específicos en la superficie que incluyen: carboxilo ($-\text{COOH}$), hidroxilo ($-\text{OH}$), aminas primarias y secundarias ($-\text{NH}_x$), ésteres ($-\text{COOR}$), cetonas ($-\text{COR}$), grupos con flúor ($-\text{CF}_x$), bromuros ($-\text{Br}$) y tiofeno [3]; entre otros.

El mecanismo general de la polimerización por plasma implica tanto la fase gaseosa y las reacciones en la superficie [6]. La primera etapa consiste en la vaporización del precursor orgánico en la cámara de deposición, en tanto, la segunda etapa contempla la activación en la fase del plasma, por un proceso de colisión entre electrones energéticos y moléculas precursoras. La reacción más probable consiste

en la disociación del precursor que resulta en la formación de radicales libres. Posteriormente, el crecimiento de la película ocurre principalmente por polimerización por radicales libres. Los diferentes tipos de excitación para generar el plasma pueden ser de corriente alterna, corriente directa, radiofrecuencia, microondas y/o pulsante [2, 7–9].

Durante los últimos años, la polimerización por plasma con precursores que contienen nitrógeno, se ha utilizado para preparar películas delgadas, del orden de nanómetros a pocas micras (50 nm a 1 μ m) de espesor [10] y con diferentes funcionalidades [11]. Actualmente existe un gran interés en películas que contienen grupos amino y carboxílicos. Entre los más estudiados, se encuentra la alilamina, el ácido acrílico, el diaminociclohexano, la etilendimina, la heptilamina, la ciclopropilamina y mezclas de gases de hidrocarburos con N_2/C_2H_4 , NH_3/C_2H_4 [8, 12–15].

El enfoque de esta tesis es obtener películas orgánicas enriquecidas con nitrógeno en forma de grupos imidazol, y la inherente aparición de aminas, para su posible uso como material antimicrobiano. Por ejemplo Denis et al. [16] estudiaron la retención de aminas primarias depositadas con dos diferentes precursores, alilamina y ciclopropilamina. Usando diferente potencia la fragmentación del monómero condujo a especies de diferente naturaleza. El estudio también reveló que la fragmentación es función de la potencia independientemente del plasma utilizado, ya sea en modos de onda continua (*Continuous Wave*, CW) o discontinua (*DutyCycle*, DC) en radiofrecuencia de 13.56 MHz. Los autores concluyeron que la principal ventaja de usar procesos de radiofrecuencia es la posibilidad de trabajar a potencias muy bajas ya que permiten baja fragmentación del precursor [5]. Sin embargo Manakhov et al. [17] mencionan que las películas delgadas de alilamina polimerizadas por plasma muestran una disminución significativa en la concentración de nitrógeno y una pérdida de espesor después de la inmersión en agua. Por otro lado, la deposición de ciclopropilamina incremento la eficiencia en la obtención de aminas, así como en la estabilidad en agua de los recubrimientos.

Truica-Marasescu et al.[13] prepararon recubrimientos por plasma de nitrógeno con mezclas de $\text{NH}_3/\text{C}_2\text{H}_4$ para aplicaciones biomédicas. Ellos estudiaron la cinética de deposición y las características superficiales en función de la potencia y presión del gas en términos de la amino-selectividad, es decir, la fracción del nitrógeno presente en el depósito en forma de aminas primarias. Todas las propiedades químicas de las películas fueron determinadas por XPS y derivatización química. Los resultados mostraron que los recubrimientos que se obtuvieron contienen alta concentración de aminas. Vandenaabeele et al.[18] realizaron una comparación entre los polímeros por plasma a base de aminas de ciclopropilamina (CPA) y una mezcla de $\text{NH}_3/\text{C}_2\text{H}_4$ a baja presión. Los resultados muestran que para las mismas condiciones de potencia, el uso de ciclopropilamina permite mejor incorporación de nitrógeno en comparación con la mezcla. Esto se atribuye a que la molécula de CPA contiene enlaces de C-N. Además, se muestra que la retención de grupos amino primarios disminuye cuando la potencia aumenta debido a la alta deshidrogenación de los monómeros formando nitrilos ($\text{C}\equiv\text{N}$).

Ryssy et. al [19] agregaron grupos funcionales a películas por plasma con cuatro precursores diferentes (alilamina, 1,2-etilendiamina, heptilamina y 1,3-diaminopropano) que contienen aminas primarias. El contenido de aminas y la estabilidad de los polímeros por plasma dependen de la elección del precursor, independientemente de las condiciones energéticas.

Es importante que las películas sintetizadas por plasma que contienen aminas, tengan una alta estabilidad, tanto en aire como en ambientes acuosos [12–14, 20]. Además, deben contener alta densidad de aminas primarias y secundarias que se cargan positivamente en medios acuosos, para permitir estabilidad en medios biológicos [20, 21]. Igualmente la estabilidad se ha correlacionado con el número de grupos polares presentes en películas delgadas, así como la pérdida de espesor debido al aumento en la solubilidad conforme aumenta la concentración de estos grupos al exponerse en medios acuosos [17]. Aunado a lo anterior, de Ruiz et al. [22] utilizaron diferentes mezclas de gases ricos en nitrógeno con diferentes técnicas de síntesis para obtener películas con cierto contenido de aminas, estables

en aire y en solventes acuosos. A mayor cantidad de aminos, mayor solubilidad de la película. También cuantificaron los grupos amino en películas sintetizadas por plasma antes y después de exponerlas a agua y al aire usando el método químico de derivatización. Los datos fueron analizados por dos métodos con XPS (baja y alta resolución) logrando una mayor precisión en la determinación de grupos amino primarios y secundarios después del envejecimiento superficial, debido a que los polímeros por plasma siempre presentan radicales libres después de ser sintetizados y de ahí su rápida incorporación de oxígeno cuando se ponen en contacto con el aire [12].

Buddhadasa et al. [11] estudiaron las condiciones de plasma para producir películas estables y un gran contenido de aminos a partir de la copolimerización de 1,3 butadieno, etileno y mezclas de amoníaco, variando la potencia y el flujo del precursor. Ellos encontraron que al aumentar la potencia de 10 hasta 30 W aumenta la cantidad de aminos. Sin embargo, cuando se incrementa la potencia hasta 50 W la concentración de aminos disminuye. La estabilidad de las películas en función de la velocidad de depósito, la cantidad de nitrógeno y la cantidad de aminas han mostrado una pérdida de espesor máxima de 20% a 30 W. Sin embargo, para obtener una concentración mayor de grupos amino en películas producidas a partir de mezclas de gases, se necesita un alto flujo del monómero. Debido a esto, los depósitos tienen una gran pérdida de espesor después de sumergirlos en agua, por lo que presentan baja estabilidad.

Además de materiales sintetizados por plasma, se han desarrollado con éxito otros materiales macromoleculares con propiedades antimicrobianas. Tal es el caso de los polímeros que contienen anillos imidazol o sus derivados, ya que el grupo imidazol ofrece actividad antibacteriana, tiene propiedades de unión con metales, son biocompatibles y biodegradables [21–24]. El vinilimidazol se ha sintetizado con diferentes métodos, demostrando ser un buen candidato para diversas aplicaciones. Por citar algunas, se encuentra el trabajo de Sabaa et al. [24] que estudiaron los parámetros que afectan el injerto de poli(N-vinilimidazol) en carboximetilquitosano, así como el estudio de su actividad antimicrobiana. Se demostró que los productos

injertados con vinilimidazol tuvieron éxito en inhibir el crecimiento de bacterias como *E. coli* y *S. Aureus*, obteniendo de 93.1 a 97.6 % de inhibición. Gyu Chung et al. [25] también desarrollaron copolímeros de poli (3-hidroxi octanoato) injertados con vinilimidazol, evaluando la biocompatibilidad y actividad antimicrobiana de los injertos contra *E. coli* y *S. Aureus*. Los resultados indican que los copolímeros de vinilimidazol tuvieron reducciones mayores al 90% en el recuento de células viables, por lo que estos materiales son para aplicaciones biomédicas.

Ortiz et al.[26] estudiaron el injerto de poli(N-vinilimidazol) mediante rayos gamma sobre silicona con el objetivo de proporcionar propiedades antimicrobianas contra *S. Aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*. El copolímero injertado proporcionó características antibacterianas para utilizarse en dispositivos médicos. Posteriormente, con la misma técnica de síntesis, se injertó N-vinilimidazol en catéteres de poli(cloruro de vinilo) (PVC) grado médico para obtener una superficie bactericida [27].

1.2 Hipótesis

La modificación superficial con polímeros por plasma de 1-vinilimidazol (pp-VIm) será capaz de inhibir el crecimiento bacteriano con *E. coli* y *S. Aureus* si al polimerizar VIm se varía la potencia y presión del monómero hasta que se conserve el grupo imidazol y no se disuelva completamente la película en diferentes medios.

CAPÍTULO II. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL:

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de 1-vinilimidazol, polimerizados por plasma en un reactor de radiofrecuencia a 13.56 MHz a vacío, y probar su posible uso como inhibidor de bacterias *Staphylococcus Aureus* y *Escherichia Coli*.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES:

- Estudiar la influencia de la potencia (10 a 30 W) y presión del momero (0.7 a 1 Torr) en la polimerización por plasma de 1-Vinilimidazol.
- Estudiar la estabilidad de pelciulas de pp-VIm en agua y medios acuosos de PBS y pH de 4 a través de mediciones de cambios en su espesor, por perfilometría.
- Caracterizar las películas delgadas de pp-VIm por XPS (baja y alta resolución) para determinar la composición química.
- Estudiar el potencial de las películas pp-VIm como posible inhibidoras del crecimiento de bacterias gram postivo (*S. aureus*) y gram negativo (*E. coli*) en medios de cultivo en agar.

CAPÍTULO III. GENERALIDADES

3.1 Plasma

El termino plasma fue introducido por primera vez por Irving Langmuir (1928). Durante sus investigaciones, observo que los iones y electrones de un gas fuertemente ionizado se comportaba de manera similar al plasma de la sangre [3, 28].

El plasma es definido como un estado gaseoso que consta de átomos, moléculas, iones, estados excitados y electrones con especies cargadas positivamente y negativamente [10]. El plasma de interés primario en química, son los que se denominan “fríos”. También el plasma se llama con frecuencia el cuarto estado de la materia.

El plasma se encuentra de forma natural en el universo, encontrándolo en los rayos y auroras boreales, pero además puede ser eficaz para el hombre en el laboratorio y en la industria como en los monitores de plasma, síntesis electrónica, lámparas fluorescentes, entre otros [23].

Los plasmas se pueden formar naturalmente o de manera artificial, por lo que hay que establecer una clasificación de los tipos de plasma. Frecuentemente se subdividen en térmicos (alta temperatura) y no térmicos (“fríos”), es decir, depende de la temperatura o energía de las partículas que lo forman.

3.2 Plasmas térmicos

Estos plasmas también se conocen como de alta temperatura. El equilibrio térmico en el que se encuentran implica que todas las partículas (electrones, iones y partículas neutras) están a la misma temperatura. Por ejemplo, el plasma del interior estelar está compuesto por una alta cantidad de partículas ionizadas y necesitan una alta temperatura para formarse. El rango de temperaturas de éstos va de los

4000 K a 20000 K. Los plasmas térmicos por sus altas temperaturas son destructivos para los polímeros [30].

3.3 Plasmas no térmicos

En este tipo de plasma la materia normalmente no se encuentra en equilibrio térmico, también es llamado plasma frío. Esto significa que la temperatura de las diferentes especies del plasma no es la misma. Se caracteriza por que las especies pesadas (las partículas neutras y los iones) tienen temperatura cercana a la del ambiente. La temperatura de los electrones es, en cambio, mucho mayor. Por otra parte, estos plasmas tienen fuertes desviaciones de equilibrio cinético.

Los plasmas fríos se generan por descargas eléctricas. Un fuerte campo eléctrico se aplica a un gas, resultando en una ionización en el volumen de gas. Las partículas son aceleradas por el campo eléctrico y, en particular, los electrones ganan energía debido a su masa ligera. Los electrones alcanzan altas temperaturas (10^4 - 10^5 K), mientras que los iones pesados, por las colisiones que existen en el gas, intercambian su energía y por lo tanto siguen siendo fríos. Los radicales juegan un papel importante en la actividad química del plasma ya que hay colisiones entre los electrones y las moléculas neutras. La temperatura del gas está por debajo de los 473 K. Debido a la baja temperatura del plasma, se pueden tratar a materiales altamente sensibles al calor [7, 30]. La mayoría de los plasmas para la modificación de superficies opera a bajas presiones (0.001-1000 Pa). A estas presiones la descarga es más estable y hay un control de las reacciones dentro del plasma.

Hoy en día la tecnología del plasma ha desarrollado reactores que trabajan a presión atmosférica para ya no utilizar dispositivos de vacío. Es una gran ventaja ya que los costos de inversión son menores, y esta tecnología a presión atmosférica se puede escalar a dimensiones industriales.

La gran desventaja de trabajar a presión atmosférica es que las descargas son inestables perdiendo la homogeneidad en la superficie que se va a tratar. En el

siguiente punto se mencionan técnicas para el tratamiento de superficies con plasma no térmico.

3.4 Tratamientos de superficies por plasma

Es la modificación de una superficie con un gas que no se polimeriza como el argón, oxígeno, nitrógeno, flúor en un sistema a vacío. Este tipo de tratamiento se usa para activar, grabar o recubrir superficies. Así como para incrementar la energía de superficie y el área superficial de los materiales para la adhesión de otros polímeros y/o para mejorar la unión celular en estudios de cultivo de tejidos.

Los grupos funcionales y los enlaces entrecruzados se introducen en la superficie del polímero por la reacción en fase gas de las especies y las especies de superficie.

A continuación se incluyen algunas ventajas de estos procesos:

- * La modificación es solo superficial y no afecta las propiedades del *bulk* del polímero.
- * Se pueden introducir grupos funcionales dependiendo del gas que se utilice.
- * La modificación es uniforme en todo el sustrato.
- * Es un procedimiento sencillo de un solo paso.

Algunas desventajas de este proceso son:

- * Se requiere un sistema de vacío, lo que incrementa el costo de la operación.
- * Debido a su complejidad, no es fácil lograr un buen control de la composición química de la superficie después de la modificación. La composición del material modificado debe investigarse para encontrar el tratamiento correcto para cada gas [8, 31].

3.4.1 Descarga de corona

La descarga de corona se usa para la modificación superficial de polímeros y es una descarga de corriente a presión atmosférica. [8]. Es ampliamente utilizado en varias aplicaciones, tales como precipitación electrostática, producción de ozono y electrofotografía [32]. Se produce cuando el aire es ionizado con un campo eléctrico elevado. El dispositivo consta de un filamento catódico y un ánodo entre los que se genera una corriente pulsada de baja frecuencia. El plasma creado forma un destello en forma de corona alrededor del cátodo, y se observa una luz de color azul. Los electrones, iones y fotones que están presentes en la descarga reaccionan con la superficie del polímero para formar radicales, estos radicales reaccionan rápidamente con el oxígeno de la atmosfera.

Un tratamiento de corona causa la oxidación superficial en los polímeros. La ventaja de estos tratamientos de corona es que se pueden utilizar en forma continua, además de que el equipo es simple y rentable. Las desventajas de esta técnica es que no se puede controlar la uniformidad o la naturaleza química de la superficie a tratar, debido a la variación de las condiciones de temperatura, humedad o las contaminaciones que existan [8]. Además, cuando se tratan grandes superficies, el resultado no es homogéneo. Para solucionar este problema, en los últimos años, se ha desarrollado el plasma por descarga de barrera dieléctrica o por sus siglas en inglés DBD [33]. En la Figura 1 se muestra un esquema de este tipo de tratamiento superficial.

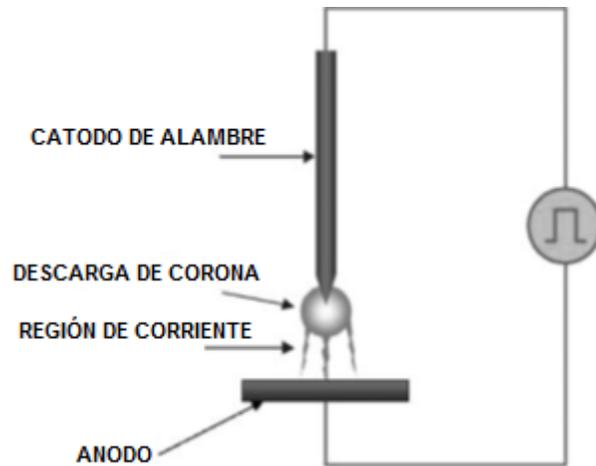


Figura 1. Esquema de plasma por corona (*corona discharge*).

3.4.2 Plasma por flama

Los tratamientos por plasma son usados en la industria de los polímeros para mejorar las características adhesivas de las superficies o para la permanencia de la tinta en la superficie de un polímero. La temperatura de la flama (1000-2000 °C) y la reacción de las especies en la flama, lleva una concentración de oxígeno mayor en la superficie tratada [8]. (Figura 2).

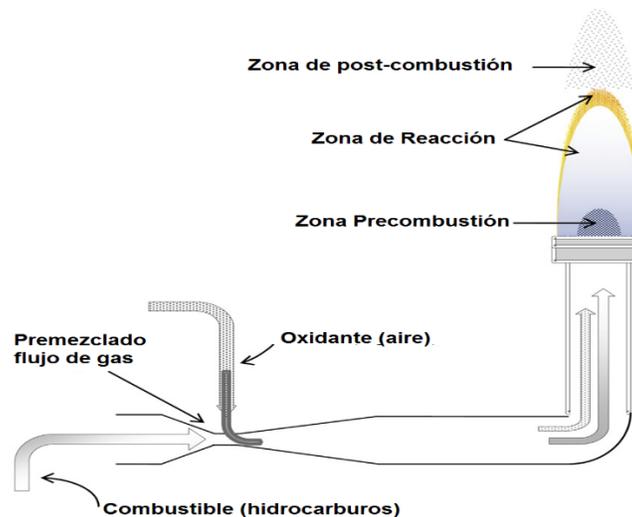


Figura 2. Zonas principales de reacción en un tratamiento por flama.

Este tipo de tratamiento involucra muchas reacciones químicas como combustión (hidrocarburo) y oxidación (por ejemplo, oxígeno) produciendo calor y luz en forma de flama. La migración de las especies químicas dentro de la flama resulta una onda subsónica ($40\text{-}45\text{ cm s}^{-1}$ en sistemas de aire/ hidrocarburo) soportados por la combustión [34].

3.4.3 Injerto por Radiación

Este proceso puede realizarse en un solo paso, cuando un polímero es irradiado en presencia de un disolvente que contiene un monómero. Sin embargo a menudo se utiliza un proceso de dos pasos para minimizar la homopolimerización, iniciada por radicales libres formados durante la irradiación del monómero. En este método, primero se irradia el polímero en el aire o se somete a una descarga de corona, tratamiento con plasma o con ozono para introducir grupos peróxidos en la superficie. Como segunda etapa, el injerto se inicia térmicamente en contacto con el monómero. Pueden usarse varias energías para el injerto por radiación, como electrones de alta energía, radiación γ , rayos-X y luz UV [8, 35].

3.4.4 Deposición multicapa de polielectrólito

Es una técnica para la deposición de multicapas poliméricas. Se sumerge el sustrato cargado alternativamente en dos polielectrólito con polímeros cargados opuestamente, es posible tener más de 100 monocapas con un espesor constante. Mediante la funcionalización de polielectrólitos con varios grupos químicos, se pueden obtener películas estables con diferentes propiedades [8, 36].

3.4.5 DBD

El dispositivo consta de dos electrodos, al menos uno de ellos está cubierto por un material dieléctrico (vidrio, cuarzo, material cerámico o polímeros) [7], que es la parte esencial donde se hace la descarga (Figura 3). Después de la ionización en un cierto punto de la descarga, se acumula una carga en la superficie dieléctrica y se genera un campo eléctrico. Para que el plasma sea estable los electrodos se

encuentran a una distancia de pocos milímetros. La descarga se enciende por medio de una tensión sinusoidal o pulsada. También puede ser formada por microdescargas que se desarrollan en la superficie del material dieléctrico.

El material dieléctrico juega un papel importante limitando la corriente de descarga permitiendo al arco de transición trabajar con corriente pulsada o continua, asegurando un tratamiento homogéneo [33].

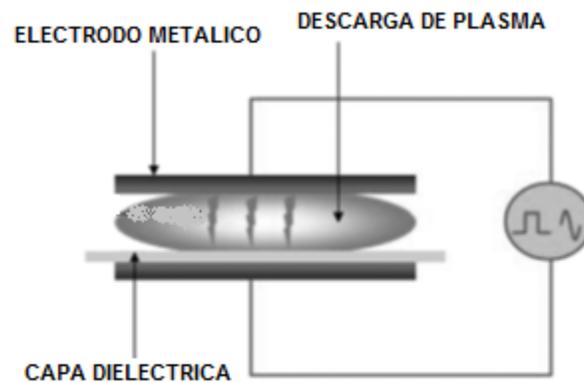


Figura 3. Esquema de un DBD

3.4.6 Otros tratamientos superficiales

En la industria, las superficies grandes a menudo son tratadas químicamente con agentes como ácido crómico o sulfúrico para convertir las superficies hidrófobas en superficies hidrófilas rugosas, por ejemplo, modificación de superficies para grabado. Se ha utilizado el haz iónico para texturizar y aumentar propiedades de adhesión de fluoropolímeros para sus. El bombardeo de iones en superficies ha demostrado conducir a la reducción, oxidación, entrecruzamiento, pérdida de aromáticos por apertura del anillo. Así mismo la irradiación de fotones incluye la modificación por rayos ultravioletas (UV) e infrarrojos (IR). En la Figura 4 muestra un ejemplo del mecanismo durante la irradiación UV sucesiva de poli(cloruro de vinilo) en cloro y nitrógeno, y la irradiación con láser [8] .

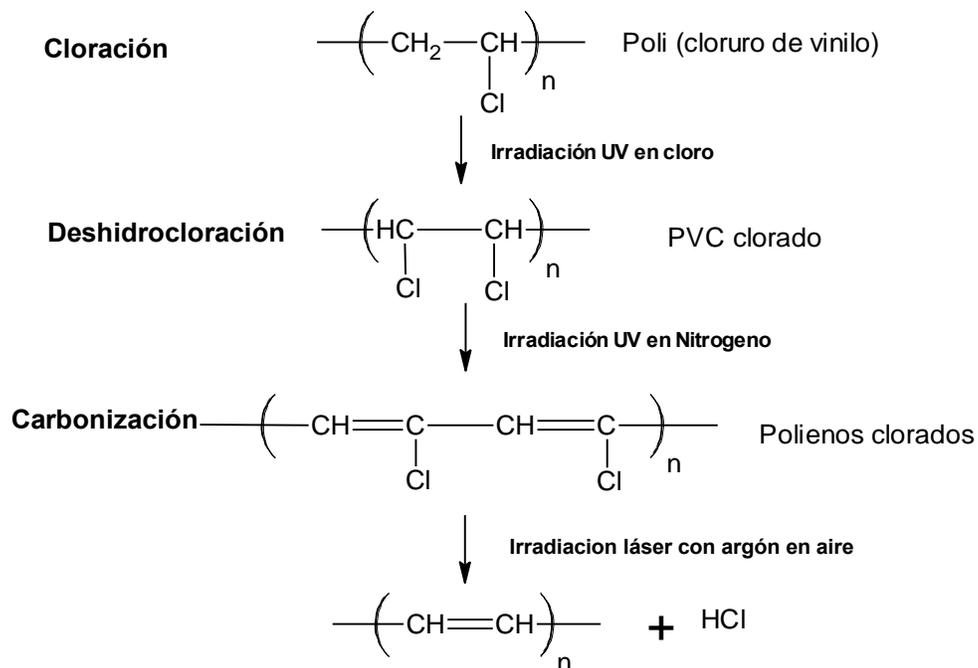


Figura 4. Mecanismo de carbonización de Poli(cloruro de vinilo) por irradiación UV y láser [8].

3.5 Polimerización por plasma (PP)

Es la modificación superficial de un sustrato cuando un vapor orgánico se pone en contacto con descargas luminiscentes (plasma) que provocan la formación de radicales en la fase gaseosa y su recombinación, depositándose en forma de películas delgadas, formando un polímero con propiedades fisicoquímicas interesantes diferentes a los polímeros convencionales. De hecho, estos polímeros por plasma no se caracterizan por tener una unidad repetitiva, si no por formar una macromolécula altamente entrecruzada irregular (Fig. 5) [8, 30, 37]. Las películas que resultan de este proceso son uniformes y el espesor es controlable [9]. El empleo de este proceso debe ser a baja presión, debe ser por debajo de 1 Torr, con objeto de aumentar la difusión de los gases a las regiones del sustrato que no están directamente expuestas (cavidades, poros, entre otros) favoreciendo la reacción en la superficie mejorando la homogeneidad del depósito. Las películas formadas por esta técnica son químicamente inertes, insolubles, resistentes, térmicamente estables, y se han utilizado en una amplia variedad de aplicaciones [3, 10].

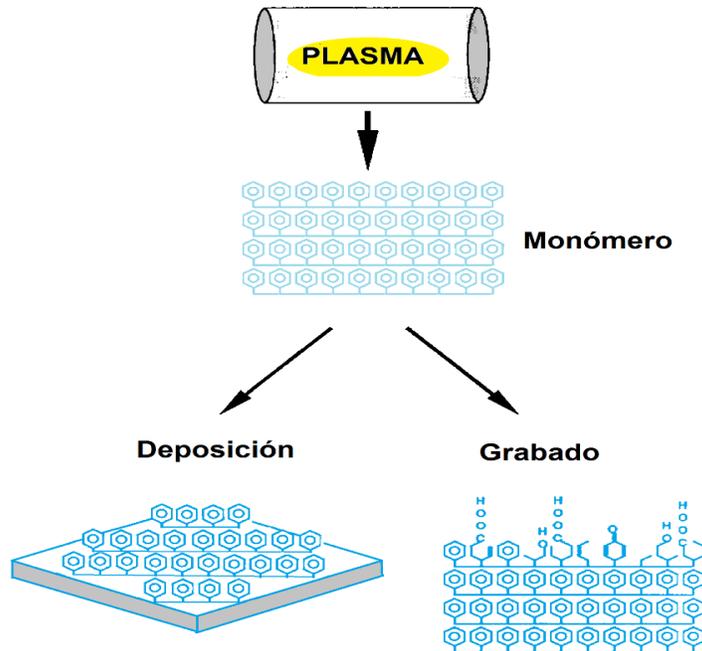


Figura 5. Modificación superficial por plasma en base a las condiciones para observar una deposición o un grabado en una superficie.

Los tratamientos por esta técnica han sido utilizados para agregarles grupos funcionales a polímeros, se pueden agregar diferentes elementos a la superficie como: ácidos carboxílicos (-COOH), grupos hidroxilo (-OH), aminas (-NH_x), ésteres (-COOR), cetonas (COR), entre otros [3].

Las películas por plasma se han estudiado bastante, sin embargo, el mecanismo de las reacciones químicas no es clara todavía debido a la complejidad del proceso de polimerización, el cual depende de las especies que están presentes durante la síntesis, así como de las condiciones experimentales como presión, potencia, flujo de entrada del monómero y temperatura del reactor [8].

3.5.1 Ventajas de polimerización por plasma

El proceso ofrece varias ventajas sobre la síntesis de los polímeros convencionales [9, 10].

- La polimerización se puede realizar sin el uso de disolventes.
- Se puede depositar en casi todo tipo de sólidos.
- No requiere pasos para purificar.
- Se puede realizar sin el uso de catálisis.
- Este proceso es de un solo paso.
- Una amplia gama de compuestos puede ser elegido como monómero para la polimerización por plasma, incluso hidrocarburos saturados, proporcionando una gran diversidad de modificación sobre la superficie.
- Las películas se pueden producir fácilmente con espesores de 500 Å a 1 μm.
- Incrementa la vida útil del material.
- Las películas son altamente reticuladas por lo que tienen una resistencia a la corrosión.
- Se pueden recubrir materiales con grandes áreas.

3.5.2 Desventajas de la polimerización por plasma

Aunque esta tecnología tiene una gran variedad de aplicaciones y los polímeros que se forman son una nueva clase de materiales, tiene desventajas como:

- Los costos, al requerir un sistema de vacío que es altamente costoso.
- Las películas son altamente reticuladas, contienen radicales libres sin reaccionar, lo que provoca su oxidación.
- Este proceso requiere la limpieza de todos los elementos en cada deposición.
- El proceso no discrimina que está recubriendo, ya que cualquier material en el rango del proceso es recubierto, o puede volverse parte del recubrimiento.
- Un reactor a escala de producción puede costar \$100,000 o más.

- La contaminación es un problema por lo que se debe de evitar gases, películas de grasa y aceites de bomba que vayan a entrar en la reacción [38].

3.6 Mecanismos de polimerización por plasma

El mecanismo general de polimerización por plasma implica tanto la fase gaseosa como las reacciones que suceden en la superficie. El estado inicial consiste en la vaporización de un precursor orgánico, se producen radicales libres y especies excitadas por la colisión de electrones e iones con las moléculas del monómero o por la disociación de especies químicas absorbidos sobre la superficie de la muestra [3, 8]. De hecho, los radicales poseen un electrón desapareado y por lo tanto son altamente reactivos hacia otros radicales o hacia reacciones de adición con moléculas insaturadas (con dobles o triples enlaces.) El siguiente paso es la propagación de la reacción y la formación de la cadena polimérica. Esta formación se lleva a cabo en la fase gas por la adición de radicales a otros radicales o moléculas, o sobre la superficie de la muestra por la interacción con los radicales de la superficie. Finalmente, la terminación puede tener lugar en la fase gas o en la superficie del polímero por procesos similares a la propagación, finalizando con el polímero [28] Las reacciones de polimerización se pueden presentar por recombinación de radicales libre como se muestra a continuación:



Donde i y k son números de unidades monoméricas repetidas, $i=k=1$ para los monómeros.

Se han desarrollado diversos estudios sobre los mecanismos de polimerización en plasmas. En el mecanismo el primer paso es la iniciación de los radicales que se

forman por la descarga. Los radicales ya formados se pueden recombinar con otros radicales que ya hayan sido creados [39] .

Uchida et. al [40] explican que la polimerización por plasma de acetileno ocurre por radicales libres generados en la superficie debido a la neutralización de iones positivos absorbidos por las moléculas de acetileno.

3.7 Características de los monómeros que contienen anillos imidazol

Los polímeros por plasma han sido cada vez más importantes para aplicaciones en el campo biomédico. La modificación química de superficies por plasma de polímeros puede ser aplicada para crear superficies compatibles con fluidos o tejidos humanos [8]. La polimerización por plasma con monómeros que contienen anillos aromáticos imidazol o sus derivados pueden tener gran potencial en aplicaciones biomédicas, así como actividad antimicrobiana [23, 27, 41]. Estos polímeros que contienen anillos imidazol son biocompatibles y pueden inhibir enzimas y matar patógenos. Así mismo ofrece alta estabilidad química [42]. Aunque su rendimiento antimicrobiano es más débil que de sales imidazolium [23]. Estos también tienen propiedades de unión con metales, son biodegradables y biocompatibles [24]

En este proyecto se utilizó 1-vinilimidazol el cual se ha empleado en la síntesis de polímeros de impresión molecular (MIPs) se caracterizan por ser materiales sintéticos con propiedades de reconocimiento molecular específicas y selectivas [43], como un monómero en la preparación de microperlas magnéticas-poli (divinilbenceno-1-vinilimidazol) [44]. Así mismo como en la inhibición de la corrosión en el acero inoxidable [45]. La Figura 7 muestra la fórmula molecular del 1-vinilimidazol, tiene un peso molecular de 94.11 g/ mol

El VIm es monómero con estructuras que le dan propiedades de polímero. Para conocer los grupos químicos predominantes en el polímero, es necesario estudiar su estructura con diferentes técnicas de caracterización.

3.8 Técnicas de caracterización

3.8.1 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

XPS se conoce también como ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico). Puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto hidrogeno y helio. Una muestra es irradiada en vacío con rayos-X con el fin de emitir electrones que proporcionen información de las energías del nivel atómico de donde provienen [8, 46].

Los principales componentes del equipo son: un sistema de vacío, una fuente de rayos-X, detector que analiza la energía de los electrones y un sistema el cual analiza los datos. Los rayos X se generan por medio de una fuente de Al $K\alpha$ (1486.6 eV) o Mg $K\alpha$ (1253.6 eV). En la cámara de vacío los fotoelectrones viajan desde la muestra al detector sin ser desviadas, por lo tanto, la fuente de rayos-X necesita encontrarse en condiciones de ultra alto vacío. Esta técnica es capaz de obtener la composición química de las superficies materiales hasta 10 nm de profundidad [47].

3.8.2 Perfilometría

El principio del perfilómetro es sencillo y está compuesto por una punta fina de diamante, con un radio en el rango de 0.5-2 μm , la cual presiona sobre la superficie a medir con una presión del orden de 500 Kp/cm² y se mueve sobre la superficie. El movimiento vertical de la punta, que es una consecuencia de las irregularidades de la superficie, es convertido en una señal eléctrica que es medida y almacenada. De esta manera se pueden obtener “perfiles” de la superficie. Si se deposita sobre una parte de la superficie (suposición plana) una película, aparece un escalón abrupto sobre la superficie, que se puede utilizar para medir el espesor de la capa. También permite medir la rugosidad superficial. Entre las desventajas hay que citar el relativo daño que la punta, por la presión ejercida, ocasiona sobre la superficie y lo limitado de su resolución lateral. Esta última es determinada por el radio de la punta (del orden de 0.5 μm) que impide que la punta penetre en cavidades o poros de dimensiones laterales inferiores a esas dimensiones. Sin embargo, la resolución

vertical es bastante alta (del orden de 0.1 nm). Se pueden analizar distancias de hasta 200 mm [48–50].

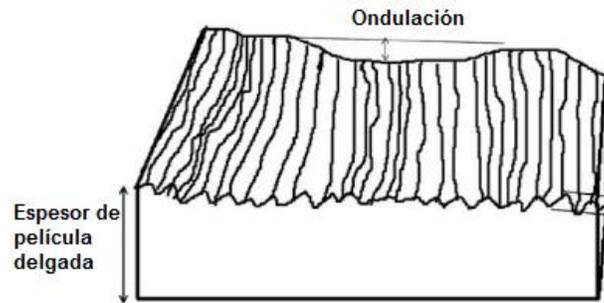


Figura 6. Esquema del análisis de superficie por perfilometría

CAPÍTULO IV. EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la síntesis de la polimerización por plasma de vinilimidazol (pp-VIm) en un reactor a vacío con una fuente con frecuencia de 13.56 MHz. Se realizaron los estudios fisicoquímicos de los depósitos, a través de las técnicas: perfilometría, para medir el espesor; y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) para determinar la composición elemental y los grupos funcionales presentes en las películas pp-VIm. Se caracterizaron los depósitos de las películas delgadas de pp-VIm antes y después de exponerlas en medios acuosos como agua, PBS y un buffer de pH 4, para determinar su estabilidad en base a los cambios de espesor y la funcionalidad del grupo imidazol. Finalmente se realizaron estudios antimicrobianos de las películas pp-VIm en medios con agar de bacterias gram positiva (*S. aureus*) y gram negativa (*E. coli*) en horno a 37°C durante 24 h.

4.1 Materiales

Los substratos utilizados fueron: Silicio cristalino (c:Si, tipo P, dopante B, resistencia de 8-12 $\Omega\cdot\text{cm}$, tamaño de 100 mm, grosor de 500 μm , University Wafer, Inc., Boston, MA, USA) de 1.0 x 1.0 cm y películas de PET (1 x 1 cm, espesor de 50 μm , Goodfellow, Huntingdon, UK). El 1-Vinilimidazol (VIm) fue de Sigma Aldrich (pureza $\geq 99\%$) y se usó como se recibió. En la Figura 7 se muestra la estructura química del monómero utilizado. Para los estudios de estabilidad en medios acuosos se utilizó agua tipo Milli-Q (18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) y pastillas de PBS (*Phosphate buffer saline*) de Sigma Aldrich (México). Para los estudios antimicrobianos se utilizó agar Müller-Hilton de Sigma Aldrich para los medios de cultivo en cajas Petri. En la derivatización química se utilizó 4-(trifluorometil)-benzaldehído (TFBA, >98%) de Sigma Aldrich y ácido trifluoroacético (TFAA, >99%) de Sigma Aldrich.

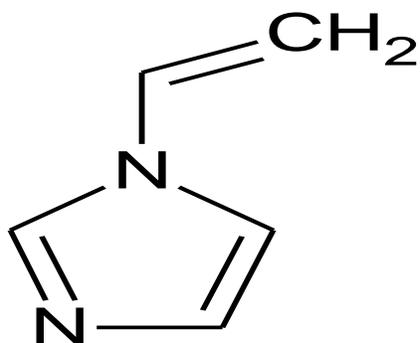


Figura 7. Estructura química de 1-vinilimidazol.

4.2 Polimerización por plasma de películas pp-VIm.

La polimerización por plasma de VIm se llevó a cabo en un reactor a baja presión. En la Figura 8 se muestra el esquema experimental del reactor de plasma. Este consiste en una cámara de vidrio de 9 cm de diámetro y 12.5 cm de altura utilizado para la deposición. En los extremos del reactor se encuentran las conexiones a los dos electrodos cilíndricos concéntricos de 5 cm de diámetro de acero inoxidable separados por 1.5 cm. Los electrodos están sujetos por bridas de acero inoxidable que permiten hacer las conexiones del vidrio y el metal utilizando empaques hechos del polímero kapton. El electrodo superior (ánodo) contiene dos conexiones, una para el acceso del monómero y la otra para el medidor de presión (marca BOC EDWARDS, APG-LNW16). El electrodo inferior (cátodo) cuenta con una entrada conectada a una bomba mecánica de vacío equipada con una trampa de vacío. Para la generación del plasma se utilizó una fuente de poder de radiofrecuencia R.F. de 13.56 MHz marca Dressler (tipo Cesar 136, voltaje AC: 230 V 50/60 HZ, corriente AC: 4.6 A, Potencia RF: 600 W y frecuencia RF: 13.56 MHz) en modo continuo y con una caja automática de unión (*Matching Box*).

Como primer paso experimental para la generación de plasma y observación de depósito en substratos de silicio (c:Si), se realizaron pruebas de generación variando las presiones del monómero, la distancia entre los electrodos de 1.5 a 2 cm y la potencia de 5 a 50 W; trabajando a presión base de vacío de 0.23 Torr. Inicialmente se utilizó una potencia mínima de 5 W y se logró obtener el plasma,

además se consiguió modificar el sustrato observando cambios de color en el c:Si, y el color del plasma fue violeta, lo cual es común en plasmas con presencia de nitrógeno. En un principio se utilizó una válvula de aguja, pero debido a la baja presión de vapor del monómero, no se observaron cambios en la presión y por lo tanto se recurrió a utilizar una válvula de vidrio de vacío. En un experimento típico, una vez colocados los sustratos en el ánodo (distancia entre electrodos de 1.5 cm) y limpiado el reactor, se evacuó durante 30 min y se llegó a una presión a vacío de 0.23 Torr. Después se alimentó el sistema con VIm, se llegó entre 0.75 y 1 Torr, se prosiguió a encender el generador de poder, las diferentes potencias utilizadas fueron 5, 10, 20, 30, 40 y 50 W, encontrando que para 50 W visualmente el color del plasma no fue homogéneo.

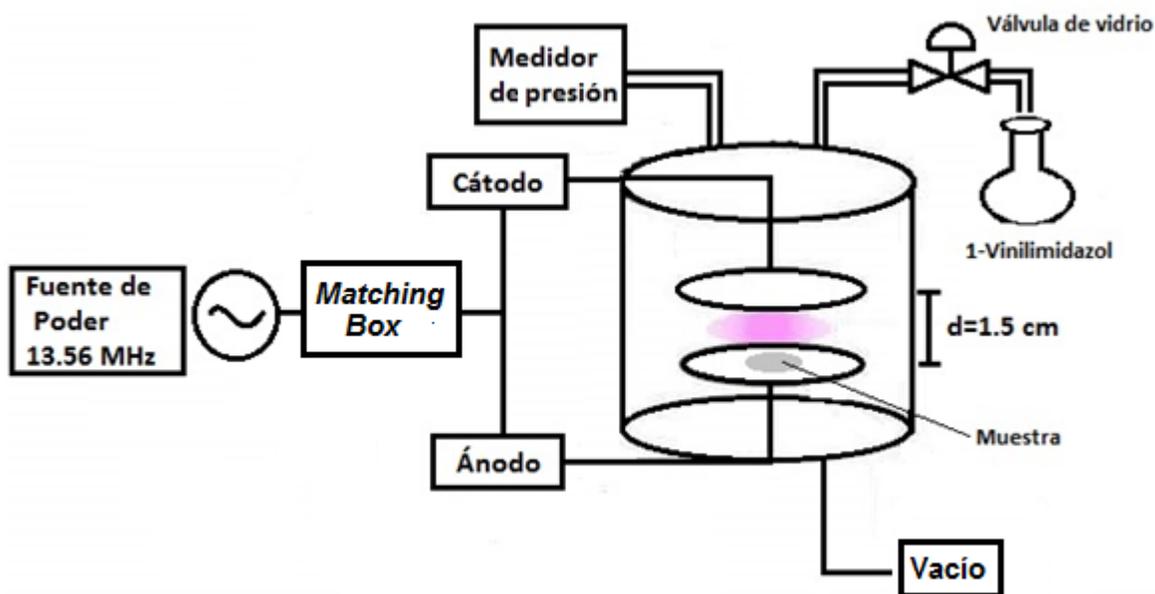


Figura 8. Esquema del reactor para la polimerización de pp-VIm.

Para la síntesis de las películas pp-VIm, las condiciones de operación fueron: potencias entre 10 y 30 W, distancia de electrodos de 1.5 cm, la deposición se llevó a cabo con una presión de 0.75 Torr con tiempos entre 5 y 10 minutos. Cada que se utilizó el reactor por plasma todas las piezas de metal se limpiaron repetidamente con alcohol etílico, mientras que el cilindro de vidrio se limpió con acetona. Esta limpieza se debe a que puede existir contaminación sobre las muestras o simplemente si no se realiza no se logra llegar al vacío necesario. Para el

funcionamiento, primeramente se colocaron muestras de silicio de 1 cm², posteriormente el monómero se introdujo al reactor en fase vapor mediante una válvula de vidrio. El flujo se logra por la diferencia de presión que existe entre el monómero y el reactor a vacío. Una vez introducido el monómero en el reactor, comienza la polimerización por plasma encendiendo el generador de potencia e inicia el tiempo de reacción, formándose electrones excitados y al ionizarse algunas moléculas del monómero se forman radicales libres, depositándose las películas sobre los sustratos. En la Figura 9 se muestra una foto del reactor utilizado durante los experimentos de las películas pp-VIm.



Figura 9. Reactor de polimerización por plasma a baja presión.

4.3. Caracterización química de los depósitos mediante XPS antes y después de derivatizar, y expuestos y no a medios acuosos.

Los depósitos se caracterizaron por XPS en un instrumento *ThermoScientific K-Alpha™* (Waltham, MA, USA.), con una fuente de rayos-X monocromática de Al K α (1486 eV) y una fuente de electrones (*flood gun*). Para la composición elemental (% atómico, At. %) de las películas se realizaron 2 barridos (survey) en baja resolución y 6 barridos de alta resolución del C1s para la funcionalidad. Para los espectros se utilizaron pasos de energía de 100 eV y 20 eV, para baja y alta resolución,

respectivamente. La presión en la cámara de análisis fue de 8.7×10^{-8} mbar. Los espectros se corrigieron haciendo referencia a todos los picos con respecto al carbono (C1s), con una energía de enlace de 285 eV, en baja resolución. La cuantificación fue realizada con el software Casa XPS Versión 2.3.17PR1.1, integrando las áreas bajo los picos después de un base tipo *Shirley*. Los espectros C1s se ajustaron de acuerdo con los enlaces de energía de las diferentes funcionalidades, antes y después de las reacciones de derivatización; así como, antes y después de estar inmersas en los diferentes medios acuosos. Los picos asignados a la deconvolución del C1s (antes y después de derivatizar con 4-(trifluorometil)-benzaldehído (TFBA) y ácido trifluoroacético (TFAA)) se muestran en la Tabla 1 de acuerdo con la literatura [12].

Los polímeros por plasma que contienen nitrógeno presentan grupos amino, además de la funcionalidad teórica esperada que se relaciona al monómero utilizado. En esta investigación, además del grupo imidazol, los grupos amino se cuantificaron a partir de reacciones que producen derivados. Para cuantificar los grupos amino, se realizó la derivatización de aminas primarias y secundarias con compuestos con flúor. Se puso en contacto las películas de pp-VIm con vapores de TFBA y TFAA. Se utilizó este procedimiento debido a que las funcionalidades de la macromolécula que contiene nitrógeno y oxígeno se sobreponen en los espectros y no se pueden determinar la cantidad de aminas primarias y secundarias.

Tabla 1. Enlaces químicos, con sus energías de enlace (B.E.), que se esperan en las muestras para el C1s (picos C1 a C11), antes y después de derivatizar con TFBA y TFAA.

Pico	Antes de derivatizar		Derivatización con TFBA		Derivatización con TFAA	
	Posible enlace químico	BE (eV)	Posible enlace químico	BE (eV)	Posible enlace químico	BE pico (eV)
C1	C-C, C=C	285	C-C, C=C	285	C-C, C=C	285
C2	C-NH _x , C-C≡N	286.1	C-NH _x , C-C≡N	286.1	C-NH _x , C-C≡N	286.1
C3	C=N, C≡N, C-O	286.8	C=N, C≡N, C-O	286.8	C=N, C≡N, C-O C-N-CO-CF ₃	287.0
C4	C=O, O=C-N,	288.2	C=O, O=C-N, C-CF ₃	288.2	C=O, O=C-N, C-O-CO-CF ₃	288.7
C5	COOR	289.2	COOR	289.2	COOR	289.2
C6	α-COOR	285.7	β-COOR	285.7	α-COOR	285.7
C7	Shake-up π* ← π	291.1	Shake-up π* ← π	291.1	Shake-up π* ← π	291.1
C8			CF ₃	292.8	N-CO-CF ₃	288.9
C9					O-CO-CF ₃	290.0
C10					N-CO-CF ₃	292.5
C11					O-CO-CF ₃	293.3

4.3.1 Cuantificación de aminas primarias con TFBA

Las muestras pp-VIm sintetizadas a 10, 20 y 30 W se colocaron en un portaobjetos sobre un contenedor de plástico dentro de un vaso de precipitados. Al vaso se le agregaron gotas de TFBA, evitando el contacto directo de las muestras con el líquido. Para que los vapores interactúen con la superficie de las películas sintetizadas. El contenedor de plástico se colocó en un horno a 45 °C por 3 h, las muestras fueron analizadas inmediatamente por XPS. Éste tipo de derivatización nos permitió la cuantificación de las aminas primarias (NH₂) formadas en las películas. El TFBA está unido covalentemente a través de enlaces imina, por lo que

los valores de las aminas [NH₂] se dedujo por medio de las concentraciones de flúor [F]. En la Figura 10 se muestra la reacción de derivatización con TFBA [12].

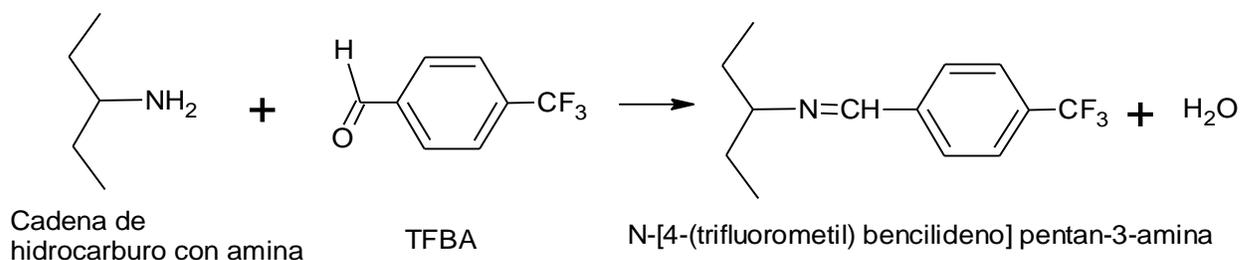


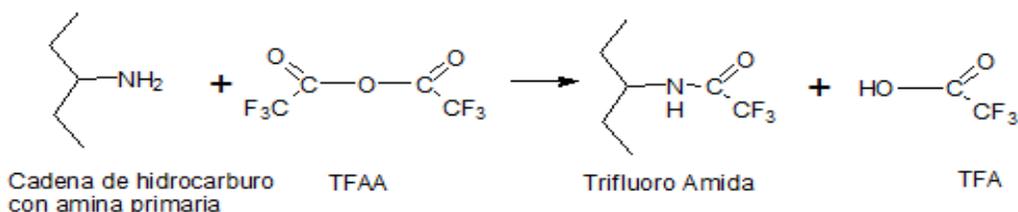
Figura 10. Reacción de derivatización de –NH₂ con TFBA.

4.3.2 Cuantificación de aminas y grupos hidroxilo con TFAA

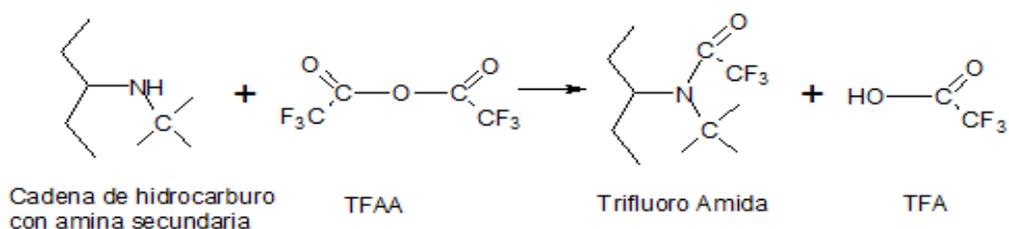
Las condiciones experimentales para la reacción con TFAA se efectuaron con el mismo procedimiento descrito para TFBA, pero a 45°C y 50 min aproximadamente. De acuerdo con la literatura, la derivatización de TFAA funciona para cuantificar aminas primarias y aminas secundarias, así como grupos hidroxilo [-OH] [12]. Las películas tratadas con este compuesto reaccionan con cada uno de los grupos de aminas y grupos hidroxilo, estos últimos presentes por reacciones de oxidación durante la exposición al aire de las muestras [51]. Chilkoti et al. [52] por ejemplo, corroboraron que con TFAA también reacciona en presencia de grupos funcionales como cetonas, carboxilo y ésteres. Se encontró que con esta derivatización se pueden distinguir los grupos amina y los grupos hidroxilo mediante las energías de enlace del grupo CF₃ [12, 22]. A continuación en la Figura 11 se presentan las reacciones de derivatización.

- Reacción de los grupos aminos primarias y secundarias (NH_x) con TFAA.

a)



b)



- Reacción de grupos -OH con TFAA

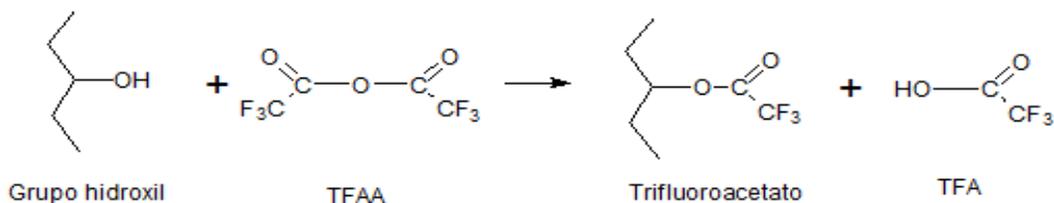


Figura 11. Reacción de derivatización de grupos amina y grupos hidroxilo con TFAA.

4.3.3 Cuantificación de aminas -NH_x por método de QEA (*Quantitative Elemental Analysis*) con el análisis de los espectros a baja resolución.

La concentración de aminas primarias $[NH_2]_u$ antes de la derivatización con **TFBA** se determinó con la Ec. (1) con respecto al elemento [N], también llamada amino selectividad y también se cuantifico con la Ec. (2) respecto al elemento carbono [C], donde el subíndice u representa los valores antes de la derivatización y d representa los valores después de la derivatización, $[F]$ es la concentración de flúor, $[N]$ es

concentración de nitrógeno, $[NH_2]$ concentración de aminas y $[C]$ concentración de carbono [12, 13]. Se asume que la reacción de derivatización es el 100% de conversión de todas las aminas que reaccionaron.

$$\frac{[NH_2]_u}{[N]_u} = \frac{[F]_d}{3[N]_d} * 100 \quad (1)$$

$$\frac{[NH_2]_u}{[C]_u} = \frac{[F]_d [N]_u}{3[N]_d [C]_u} * 100 \quad (2)$$

De acuerdo con Choukourov et. al. [51], la concentración de aminas primarias y secundarias ($-NH_x$); y de grupos hidroxilo $-OH$ antes de la derivatización con **TFAA** se calcula con la Ec. (3).

$$\frac{[NH_2 + NH + OH]_u}{[C]_u} = \frac{\frac{1}{3}[F]_d}{[C]_d - \frac{2}{3}[F]_d} * 100 \quad (3)$$

donde $[F]$ y $[C]$ son las concentraciones carbono y flúor determinadas por XPS después de la reacción con TFAA.

La Ec. (3.1) corresponde la cantidad total de NH_2 , NH y OH , es decir, por cada 3 átomos de flúor hay 1 átomo de cada grupo.

$$\frac{1}{3}[F]_d \quad (3.1)$$

En la Ec. (3.2) representa la cantidad de carbón introducida con TFAA, es decir, por cada 3 átomos de flúor hay 2 átomos de carbono después de la derivatización.

$$\frac{2}{3}[F]_d \quad (3.2)$$

Por lo tanto, el método QEA permite una estimación de ambos grupos, sin embargo, no permite el cálculo individual de cada uno, por lo que la forma de calcular la concentración de grupos amino e hidroxilo es con el método de ajuste de pico (Peak Fit Analyses PFA) [12],

4.3.4 Cuantificación de $-NH_2$, $-OH$ y $-NH$ por PFA (*Peak Fit Analyses*) con los espectros de alta resolución (HR-XPS) del C1s.

La concentración de aminas primarias ($-NH_2$) presentes en la superficie de pp-VIm después de la reacción de derivatización con **TFBA** se pueden calcular con la Ec. (4).

$$\frac{[NH_2]}{[C]} = \frac{A_{CF_3}}{A_{C_1-C_8} - 8 * A_{CF_3} - A_{Shake-up}} * 100 \quad (4)$$

donde A=área de los picos (C₁-C₈) de XPS, se hace la corrección del carbono con 8, porque después de la reacción de derivatización aparecen 8 nuevos carbonos, ver Tabla 1 para identificación de la funcionalidad y la energía de enlace (BE).

De acuerdo con la literatura, después de las reacciones de derivado con TFBA se incorporó una funcionalidad que contiene flúor, el cual se debe encontrar a 292.8 ± 0.2 eV [12], se incluyó una transición $\pi^* \leftarrow \pi$ (“*shakeup*”) que implica un estado inicial y final de orbitales moleculares asociados con la instauración de enlaces y este tipo de transición se presenta en moléculas aromáticas [53]. Por esa razón nosotros consideramos esta transición ya que la molécula de 1-vinilimidazol contiene un anillo aromático imidazol y se debe encontrar con una energía de 291.1 eV.

Para la derivatización con TFAA, además de reaccionar con aminas primarias y secundarias ($-NH_x$), también reacciona con grupos hidroxilo ($-OH$). Así pues las concentraciones de los grupos de aminas y de los grupos hidroxilos después de la derivatización se calcularon usando los siguientes pasos:

1. $\frac{[NH_x + OH]}{[C]}$ se calculó con la ecuación presentada por Ruiz et al. [12]:

$$\frac{[NH_x + OH]}{[C]} = \frac{A_{CF_3 \text{ de OH y NH}_x (C10+C11)}}{100 - 2 * A_{CF_3 \text{ de OH y NH}_x (C10+C11)}} * 100 \quad (5)$$

La Ec. (5) considera la incorporación de dos nuevos carbonos después de la derivatización con TFAA (grupos derivados de aminas $N-CO-CF_3$, y los derivados de los grupos hidroxilo $O-CO-CF_3$). La fracción de CF_3 en el espectro C1s (A_{CF_3}) es estequiométricamente proporcional a la concentración de $[NH_x + OH]$ en la deconvolución de C1s [12, 54].

2. Al conocer la contribución del pico CF_3 en el espectro C1s, los valores de

$$\frac{[NH_x + OH]}{[C]}, \frac{[NH_x]}{[C]} \text{ y } \frac{[OH]}{[C]}$$

se calcularon con las Ec. (6) y Ec. (7) a partir de las relaciones que hay con la contribución de CF_3 .

$$\frac{[NH_x]}{[C]} = \frac{A_{C_{10}}}{A_{C_{10}} + A_{C_{11}}} * \frac{[NH_x + OH]}{[C]} * 100 \quad (6)$$

$$\frac{[OH]}{[C]} = \frac{A_{C_{11}}}{A_{C_{10}} + A_{C_{11}}} * \frac{[NH_x + OH]}{[C]} * 100 \quad (7)$$

C_{10} y C_{11} son las contribuciones de $N-CO-CF_3$ y $O-CO-CF_3$, respectivamente del pico CF_3 .

3. Finalmente, conociendo la concentración de aminas primarias, la concentración de aminas secundarias $\frac{[NH_x]}{[C]}$ se calculó de la siguiente

manera:

$$\frac{[NH]}{[C]} = \frac{[NH_x]}{[C]} - \frac{[NH_2]}{[C]} \quad (8)$$

El porcentaje atómico de cierta funcionalidad [NH], [NH₂] o [OH], se calculó con las siguientes ecuaciones:

$$[\text{NH}_2] = \frac{[\text{NH}_2]}{[\text{C}]} \times [\text{C}] \quad (9)$$

$$[\text{NH}] = \frac{[\text{NH}]}{[\text{C}]} \times [\text{C}] \quad (10)$$

$$[\text{OH}] = \frac{[\text{OH}]}{[\text{C}]} \times [\text{C}]. \quad (11)$$

donde [NH], [NH₂], [C] y [OH] es la concentración de aminas primarias y secundarias, así como la concentración de carbono y de grupo hidroxilo.

Además, se puede determinar la amino selectividad con la Ec. (12) y (13).

$$\frac{[\text{NH}]}{[\text{N}]} = \frac{[\text{NH}]}{[\text{C}]} \times \frac{[\text{C}]}{[\text{N}]} \quad (12)$$

$$\frac{[\text{NH}_2]}{[\text{N}]} = \frac{[\text{NH}_2]}{[\text{C}]} \times \frac{[\text{C}]}{[\text{N}]} \quad (13)$$

donde [N] y [C] son las concentraciones de la película antes de las reacciones de derivados.

4.4 Perfilometría

Las velocidades de depósito (nm min⁻¹), se determinaron a partir de su espesor y duración de depósito. Para la evaluación de los espesores se recurrió a un barrido de una aguja afilada con un perfilómetro (*Veeco Dektak³ST-Surface Profile Measuring System, Plainview, Canadá*). La perfilometría también se utilizó para medir posibles cambios de espesor de las películas, antes y después de la

inmersión en medios acuosos en 2 mL de: agua Milli- Q, PBS (pH 7.4) o buffer de fosfato con pH 4 durante 1 h.

4.5 Estudios antimicrobianos de inhibición

Las pruebas de inhibición de bacterias en las películas se estudiaron con bacterias *S. Aureus* y *E. coli*. A continuación se describe el procedimiento para este estudio:

Se prepararon 2.5 L de solución acuosa de agar Müller-Hinton (47.5 g de agar). El agar se disolvió en agua desionizada, agitándose hasta su completa disolución. El agar fue esterilizado en un autoclave a 20 psi durante 15 minutos. Posteriormente en cajas Petri se colocó el agar, esto se realizó dentro de una campana de flujo laminar. Las películas pp-VIm sobre sustratos de PET se colocaron inmediatamente después de salir del reactor dentro de las cajas Petri contenidas con agar Müller-Hinton, inoculando *S. Aureus* (10^9 FCU/ml) y *E.Coli* (10^8 FCU/ml). Después, las cajas Petri se mantuvieron en un horno a 37°C durante 24 h. Las películas que tuvieron actividad antimicrobiana se transfirieron a una nueva caja (con bacteria recién sembrada), los procesos se repitieron tres veces por 24 horas cada una si las muestras seguían inhibiendo. En paralelo se colocaron controles positivos y negativos con solución bacteriana o películas de PET. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Este capítulo presenta los resultados obtenidos de las películas pp-VIm utilizando técnicas de caracterización, Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para evaluar la composición química por, Perfilometría con el fin de determinar el espesor antes y después de ser inmersas en agua, PBS y a pH 4. Además se presenta la realización de estudios antimicrobianos con agar que permite obtener la inhibición.

5.1 Velocidades de depósito de las películas pp-VIm en función de la potencia

Las velocidades de depósito de películas pp-VIm, nm min^{-1} fueron evaluadas en función de la potencia. En la Figura 12, se observa que la velocidad de depósito aumenta conforme la potencia de entrada se incrementa, de 10 a 20 W con valores de $37.2 \pm 1.6 \text{ nm min}^{-1}$ y $56.8 \text{ nm min}^{-1} \pm 5.5$, esto es debido al aumento de las especies activas, a la fragmentación del anillo imidazol y al número de radicales activos o de otras especies energéticas que participan en el crecimiento de la película delgada [3, 18, 53–55]. Sin embargo, no se observan incrementos en la velocidad de depósito a partir de los 20 W, si observamos los errores experimentales, debido a que a periodos largos de plasma hay una tendencia a desaparición de especies de radicales en el gas o una mayor fragmentación, lo que influye en la velocidad de depósito obteniendo a 30 W $46.9 \text{ nm min}^{-1} \pm 5.4$.

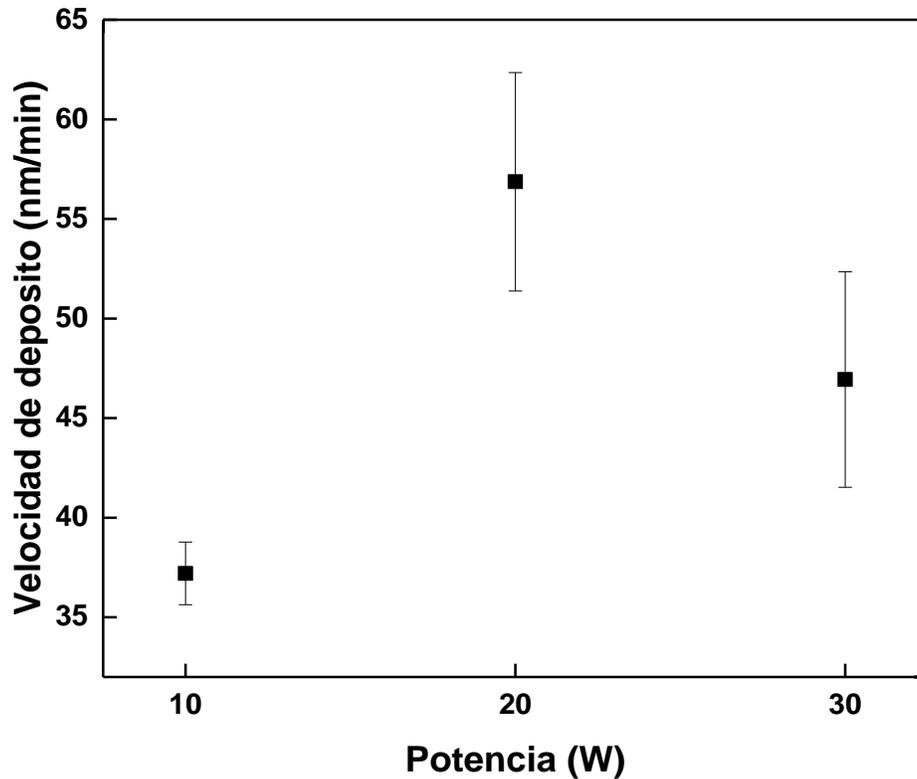


Figura 12. Variación las velocidades de depósito de pp-VIm con la potencia: 10 W, 20 W y 30 W. Presión del monómero de 1 Torr.

Respecto a los espesores y el tiempo de depósito, en 10 W el espesor fue 372 ± 16 nm (10 min de reacción), a 20 W 284.3 ± 27 nm (5 min de reacción) y a 30 W fue 235 ± 28 nm (5 min de reacción). Uno de los factores por los que la película es menor a potencias altas, es por la generación de fotones de longitud corta en el plasma, induciendo a la fotodescomposición del plasma [8]. Además se sabe que la temperatura del sustrato influye en la velocidad de depósito. Como la temperatura aumenta con el aumento de la potencia, la velocidad de polimerización tiende a disminuir [8]. Sin embargo, al utilizar tiempos de reacción pequeños, los depósitos no deben ser afectados por la temperatura, que no pasaría de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ al no estar en equilibrio termodinámico los electrones (temperatura de alrededor de 1000 K) y los iones (temperatura ambiente) [1,24]. Con los resultados se observa que a menor tiempo de reacción hay un menor espesor. También, el cambio de espesor disminuye cuando la potencia aumenta, puede ser por el aumento en el flujo [58].

5.2 Estabilidad de las películas pp-VIm en agua midiendo cambios de espesor

Otro análisis importante es la estabilidad de las películas pp-VIm en medios acuosos (agua, PBS y pH de 4), debido a que su uso en diferentes aplicaciones depende de su estabilidad. La estabilidad se determinó midiendo el espesor de las películas. La Figura 13 muestra los resultados de los espesores de las películas pp-VIm antes y después de ser expuestas en agua durante 1 h. Las muestras preparadas a baja potencia (10 W) conservaron únicamente el 36% de su espesor después de la inmersión, eso quiere decir que son más solubles, debido a que los mecanismos de deposición forman fracciones de bajo peso molecular altamente solubles (oligómeros) que son fácilmente extraíbles en disolventes polares, así como entrecruzamientos insuficientes [14, 22, 56–58]. Las muestras preparadas a mayores niveles de potencia fueron más estables; las películas fabricadas en 20 y 30 W conservaron en su espesor 54% y 80%, respectivamente. En trabajos enfocados a películas con contenido de aminas, esta tendencia es atribuida a la alta reticulación del polímero [11, 59]. Aquellas películas que contienen este grupo funcional, en presencia con agua y oxígeno atmosférico, se oxidan para formar grupos funcionales como amidas [62]. Además, altas concentraciones de nitrógeno en las películas aumentan la solubilidad en disolventes polares (ejemplo en agua) o en otros solventes [58, 60], y se ven influenciadas por pH ácidos al protonarse parcialmente las aminas primarias.

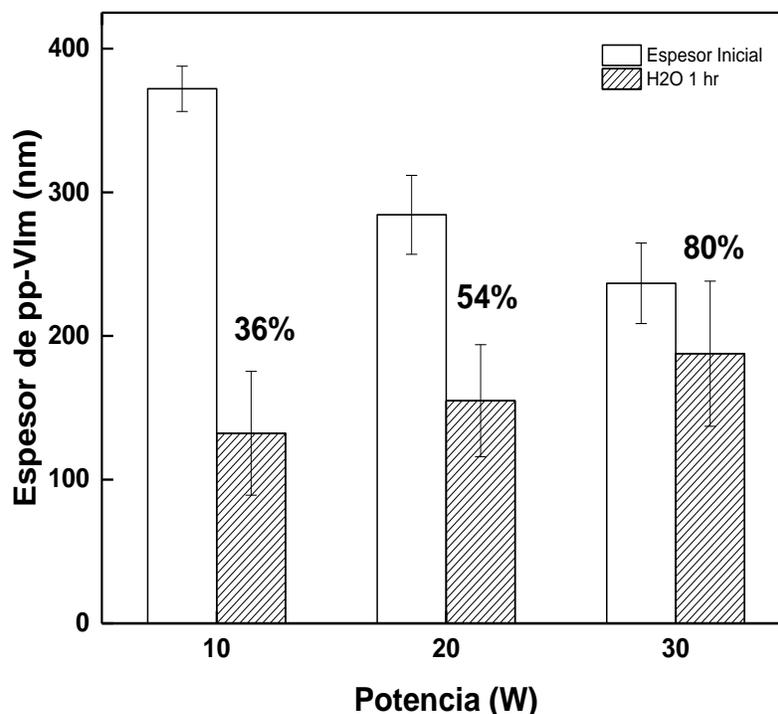


Figura 13. Estabilidad en agua de las películas pp-VIm (1 Torr) en función de la potencia: después de 1 hr de inmersión en agua.

5.3 Caracterización XPS de las películas pp-VIm antes y después de derivatizar

5.3.1 Análisis elemental de las películas pp-VIm

En la Figura 14 se muestra la composición elemental superficial por XPS a profundidad máxima de análisis de 10 nm, de las películas pp-VIm después de salir del reactor en función de la potencia. Se cuantificaron únicamente los elementos C, N y O, por ser esperados junto con una pequeña contaminación de Si. Aunque el monómero 1-Vinilimidazol (composición teórica: [C] = 5/7 y [N]= 2/7) no contiene oxígeno, los espectros de baja resolución revela la incorporación de oxígeno en la superficie de las películas pp-VIm después de retirarlas del reactor y se sabe que se oxidan algunas especies por la presencia de radicales activos que reaccionan con el oxígeno de la atmosfera formando peróxidos e hidroperóxidos.

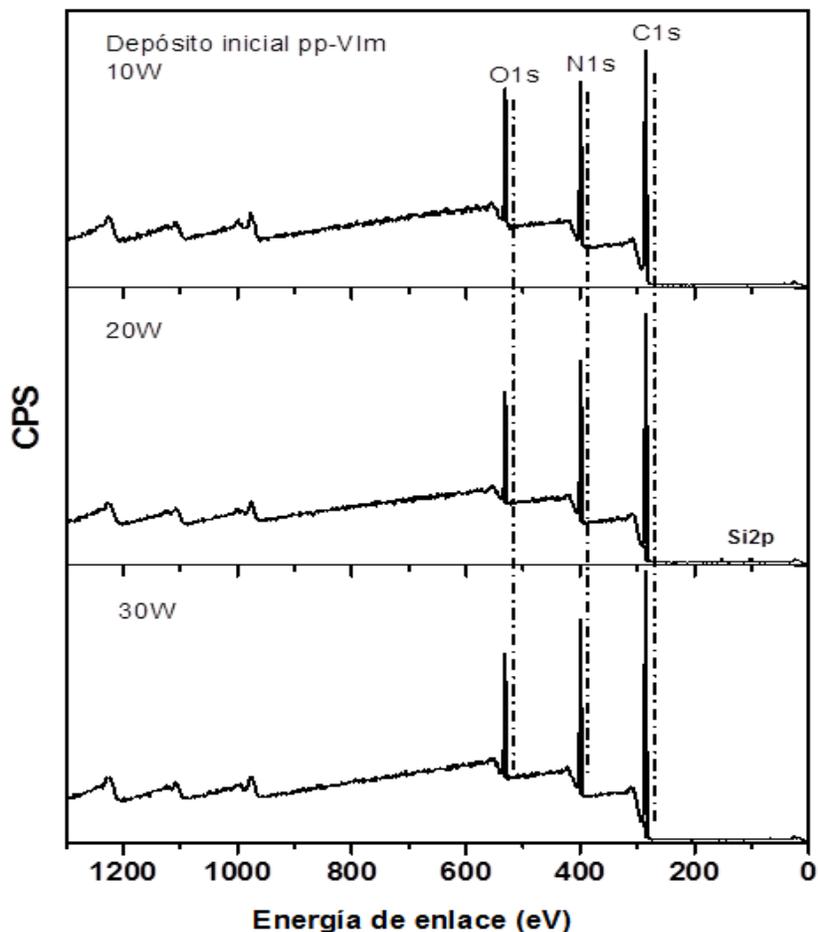


Figura 14. Espectro baja resolución de los depósitos pp-VIm a potencias de 10, 20 y 30 W y concentraciones elementales atómicas.

Como se puede apreciar en la Tabla 2 la cantidad de carbono (C1s) no aumenta considerablemente (67 – 70 At. %) conforme se incrementa la potencia, y el nitrógeno (N1s) tampoco (22 – 20 At. %), los valores son menores que el que presenta el polímero de vinilimidazol ([C] = 71.4 At. % y [N]= 28.6 At. %). Se sabe que al aumentar la potencia se tiene una mayor densidad de energía disponible para fragmentar o ionizar moléculas del monómero, en este caso 1-vinilimidazol, y por ello hay una mayor reticulación y disminución de la funcionalidad deseada [59]. El aumento de la potencia no se ve afectada en la cantidad de oxígeno considerablemente (10- 11.4 At- %).

Tabla 2. Porcentajes atómicos de las películas pp-VIm de 10, 20 y 30 W a 1 Torr.

	% Atómico		
	10 W	20 W	30 W
C1s	67±3.7	68.4±0.4	70±1.8
N1s	22±0.8	21±1.2	20.2±0.8
O1s	11.4±3.2	9.3±0.2	9.8±0.9
Si2p	----	0.9	----

De acuerdo con el espectro de XPS a baja resolución, las películas pp-VIm muestran que hay presencia de carbono y nitrógeno como se esperaba. La existencia de oxígeno, probablemente es por residuos de oxígeno en el reactor durante la polimerización por plasma o causada por la exposición atmosférica después de la síntesis. Además al aumentar la potencia la cantidad relativa de carbono y nitrógeno no cambia considerablemente, teniendo una similitud con el porcentaje atómico teórico.

5.3.2 Estudios de alta resolución (HR-XPS) de las películas pp-VIm para determinación de enlaces químicos.

La distribución de energía en el orbital C1s en los datos XPS, se utiliza para estudiar los enlaces químicos principales que se forman en la superficie de pp-VIm. En la Figura 15 se muestra la distribución energética de cada enlace a las potencias utilizadas de 10, 20 y 30 W. En el eje horizontal se muestra la energía de enlace (BE) y el eje vertical la intensidad de las señales (CPS). La deconvolución del orbital C1s fue con varias curvas gaussianas para encontrar el intervalo de BE y el punto máximo de cada enlace. También muestra la posición máxima de cada curva y su porcentaje de área asociado, el cual representa el porcentaje de enlace químico. La asignación de los enlaces químicos se realizó de acuerdo a las energías de enlace reportadas en la literatura [12], las diferentes energías de enlaces que aparecen en la Tabla 1 se obtuvieron de acuerdo con Beamson (Tabla 3) [64]. Los picos

asociados con enlaces carbón-oxígeno y carbón-nitrógeno se asignaron entre varios grupos con bandas de energía similares para minimizar el número de picos en la curva.

Tabla 3. Enlaces químicos de C1s en relación al hidrocarburo saturado [64].

Grupo funcional	Chemical shift
C = C	-0.27
C = O	2.9
	4.26
	3.99
C – OH	1.55
*C – C ≡ N	1.41
	0.94
C=N	1.2
	1.11
N – C = O	3.11
N – C – O	2.78
C ≡ N	1.74
–CF₃	7.69

La curva C1s fue ajustado con 7 curvas las cuales van de C1-C7, donde se implican los enlaces químicos como: C1 corresponde a los enlaces menos electronegativos (≈ 285 eV) a las especies C-C, C=C; C2 (≈ 286.1 eV) corresponde a C-NH_x (grupos amino) y C-C≡N; C3 (≈ 286.8) se asigna generalmente a contribuciones C=N, C≡N y C-O (alcoholes o ester, iminas y grupos nitrilo); C4 a los estados más electronegativos (≈ 288.2) pertenece a C=O y O=C-N (amida, cetona y grupos acetal); C5 (≈ 289.2) a COOR; C6 (≈ 285.7) a C-COOR [12]; y C7 (≈ 291.1) es una transición de orbitales $\pi^* \rightarrow \pi$ (*Shakeup*) que puede ser contribución del anillo imidazol [53]. La posición de los picos, así como el porcentaje de área y el ajuste de las curvas fue considerando el ancho de pico a la altura media (*Full Width at Half Maximum FWHM*), los parámetros se muestran en la Tabla 4. Los valores de FWHM indican la ampliación de un pico en el espectro, es decir, que hay cambios en la cantidad de enlaces químicos que contribuyen a la forma de un pico.

En curva C1 se ve un incremento de los enlaces carbono-carbono con respecto al resto en las diferentes potencias, de 39 a 42 % debido a que al aumentar la potencia hay una mayor fragmentación de la molécula aumentando la cantidad de enlaces carbono. En C2 que pertenece a los enlaces de grupo amino, podemos observar que hay una disminución en los grupos de aminos primarias, secundarias y terciarias conforme se aumenta la potencia, debido a que hay un rompimiento del anillo durante la síntesis y se encuentra en forma de nitrilos e iminas. La curva C3 que pertenece a iminas y a nitrilos va aumentando conforme se aumenta la potencia, ya que hay más formación de radicales libres que al interactuar las películas con el ambiente se forman otros enlaces. La proporción de la curva C4 no cambia conforme aumenta la potencia debido a que algunas aminos reaccionaron con el oxígeno del ambiente. La curva C5 y C6 que pertenece a los carboxilo no hay una variación considerable en la potencia de 10 y 20 W con valor de 0.9-1.9, este porcentaje mismo de ácidos carboxílicos, es por reacciones entre radicales libres y grupos funcionales inestables, creados durante la deposición, con oxígeno molecular o vapor de agua cuando las películas fueron expuestas al ambiente [13]. En C7 que es el porcentaje del anillo imidazol manteniéndose en 0.4. Este espectro de alta resolución no es suficiente para poder identificar todas las funcionalidades por eso se realiza la derivatización

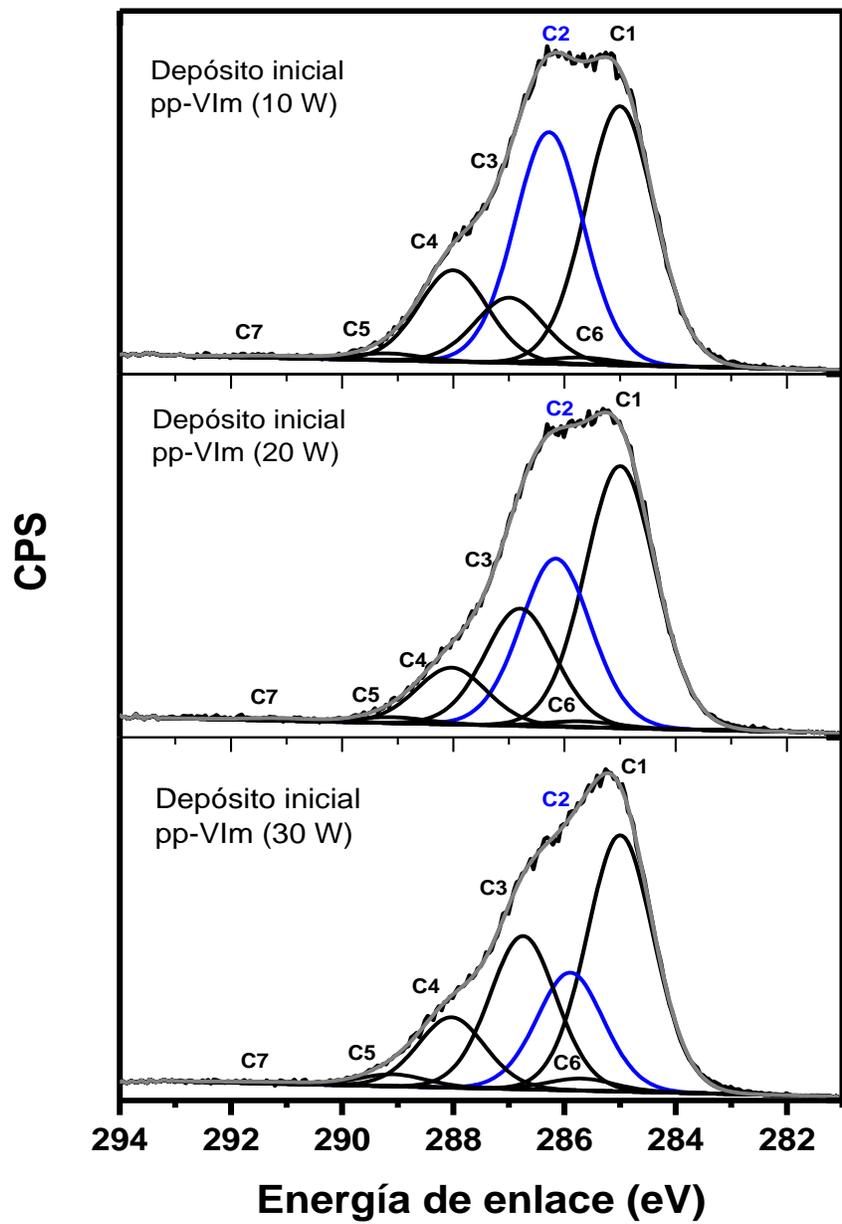


Figura 15. Espectro XPS del C1s de las películas pp-VIm en función de la potencia y su deconvolución en picos C1 a C7.

Tabla 4. Posibles enlaces químicos, energías de enlace y FWHM de las películas 10, 20 y 30 W.

	Enlaces químicos	10 W			20 W			30 W		
		B.E (eV)	FWHM	%	B.E (eV)	FWHM	%	B.E (eV)	FWHM	%
C1	C-C, C=C	285	1.5	39	285	1.5	42.4	285	1.4	41.1
C2	C-NHx, C-C≡N	286.3	1.5	34.9	286.2	1.5	27.2	285.9	1.4	18.9
C3	C=N, C≡N, C-OR	287.0	1.5	9.8	286.8	1.5	19.0	286.7	1.4	24.5
C4	C=O, O=C-N	288.0	1.5	13.8	288.0	1.5	9.2	288.0	1.4	11.3
C5	COOR	289.2	1.5	1.0	289.1	1.5	0.9	289.1	1.4	1.9
C6	C-COOR	285.7	1.5	1.0	285.7	1.5	0.9	285.7	1.4	1.9
C7	Shake-up $\pi^* \leftarrow \pi$	291.1	1.9	0.4	291.1	1.6	0.4	291.1	2.2	0.4

La caracterización a alta resolución del espectro C1s muestra que si hay la existencia de las diferentes funcionalidades cuando se tienen películas por plasma con contenido de nitrógeno, además observamos que el contenido de aminas disminuye conforme aumenta la potencia y hay un aumento en las iminas debido a que se sabe que los nitrilos aumentan conforme se aumenta la potencia y observamos que al exponer las muestras al ambiente las aminas reaccionan con el oxígeno formando nuevos enlaces, sin embargo la cantidad de oxígeno no es considerable en cada una de las potencias y finalmente observamos una transición intermolecular $\pi^* \leftarrow \pi$ que incluye a la presencia del anillo aromático imidazol, confirmando así su existencia en las películas.

5.3.3 Análisis de alta resolución (HR) de las películas pp-VIm antes y después de la derivatización con TFBA y TFAA.

La Figura 16 muestra la deconvolución del espectro C1s de los perfiles de las películas pp-VIm preparadas a 30 W antes y después de la derivatización con TFBA y TFAA. Los picos asignados y las energías de enlace (BE) se encuentran en la Tabla 5. La deconvolución de las muestras de 10 y 20 W tiene la misma tendencia en los picos y se encuentran en el Apéndice E.

La deconvolución espectro C1s a 30 W después de la derivatización con TFBA, con ocho picos, donde los picos de C1 a C7 son las funcionalidades antes de la derivatización y el pico C8 representa la nueva funcionalidad después de la derivatización. Las nuevas funcionalidades se ven reflejadas por un incremento en la contribución del pico C4 ($\underline{\text{C}}\text{-CF}_3$) y un nuevo pico C8 (CF_3). El pico de CF_3 para la derivatización con TFBA no reacciona con Aminas y grupos hidroxilo [5, 12] por lo que se necesita una derivatización con TFAA, para la deconvolución con TFAA se hizo con once diferentes picos, donde los picos C8-C11 representan las nuevas funcionalidades asociadas con las aminas primarias y secundarias, así como grupos -OH que pueden estar presentes. El pico C10 se encontró a 292.7 y está asociado con los grupos hidroxilo -OH, el C11 a 293.5 corresponde a los grupos amino (-NH_x), la presencia de estos picos se derivan de CF_3 . Los valores de los picos en este análisis se encuentran en los rangos de energía reportados en la literatura.

El procedimiento y los cálculos para la concentración de grupos amino se realizó con los métodos de análisis de ajuste de pico (*peak fit analysis* PFA) y el método cuantitativo de análisis elemental (*quantitative elemental analysis* QEA) y se encuentran resumidos en la Tabla 6, los datos generales para la obtención de esta tabla están en el Anexo C. Al tener dos picos distintos con la unión de CF_3 se puede evitar la sobreestimación de las concentraciones de grupos amino. Para la concentración de aminas primarias [NH_2] se calcularon usando los datos de la derivatización con TFBA y la concentración de grupos aminas [NH_x] se calcularon a partir de la derivatización de TFAA, con esto es posible calcular la concentración de aminas secundarias [NH].

Las películas pp-VIm muestran una concentración similar de aminas primarias en ambos métodos con la derivatización con TFBA, mientras que la concentración de aminas secundarias con TFAA muestran una pérdida de grupos en ambos métodos. También se presentan los resultados amino selectividad de [NH_2/N] y [NH/N].

De la misma manera se muestra la concentración de grupo hidroxilo ya que al exponer las muestras al ambiente conduce a un aumento de concentración de grupos hidroxilo [-OH].

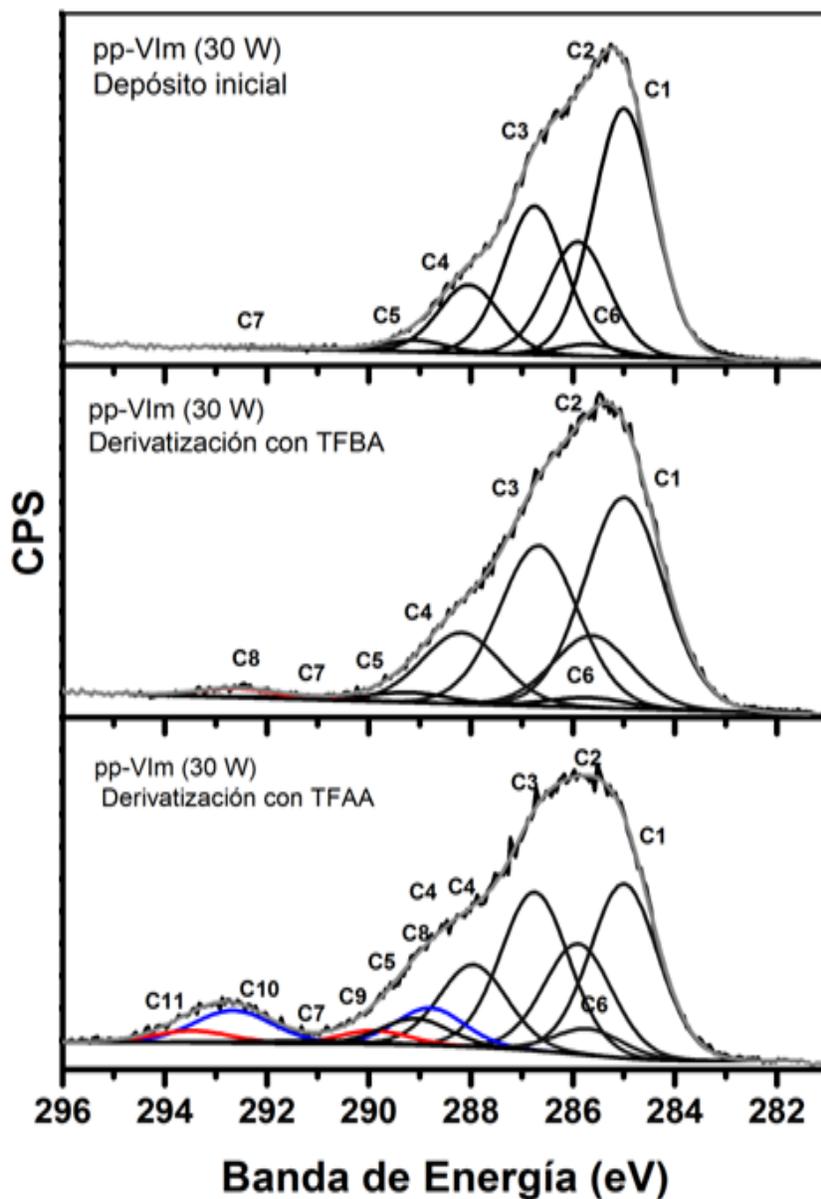


Figura 16. Análisis XPS de los perfiles de C1s de pp-VIm (30W) (a) depósito inicial, (b) después de derivatización con TFBA y (c) TFAA.

Tabla 5. Asignación de enlaces químicos, energías de enlace, FWHM y concentración de la película pp-VIm-30W antes y después de derivatizar. Las tablas de los depósitos pp-VIm-20W y pp-VIm-10W se encuentran en el Anexo C.

C1 depósitos de pp-VIm-30 W												
Sin derivatizar					Derivatización con TFBA				Derivatización con TFAA			
Pico	Posible enlace químico	B.E (eV)	FWHM	% Área	Posible enlace químico	B.E (eV)	FWH M	% Área	Posible enlace químico	B.E (eV)	FWHM	% Área
C1	C-C, C=C	285	1.4	41.1	C-C, C=C	285	1.8	38.7	C-C, C=C	285	1.6	25.5
C2	C-NH _x ,	285.9	1.4	18.9	C-NH _x ,	285.6	1.8	13.2	C-NH _x ,	285.9	1.6	16.1
C3	<u>C</u> -C≡N C=N, C≡N,	286.7	1.4	24.5	<u>C</u> -C≡N C=N, C≡N,	286.6	1.8	29.4	<u>C</u> -C≡N C=N, C≡N,	286.7	1.6	23.2
C4	C-O C=O, O=C-N,	288.0	1.4	11.3	C-O C=O, O=C-N,	288.2	1.8	13.0	C-O <u>C</u> -N-CO-CF ₃ C=O, O=C-N, <u>C</u> -O-CO-CF ₃	287.9	1.6	12.0
C5	COOR	289.1	1.4	1.9	COOR	289.2	1.8	1.8	COOR	289.1	1.6	3.8
C6	β-COOR	285.7	1.4	1.9	β-COOR	285.7	1.8	1.8	β-COOR	285.7	1.6	3.8
C7	Shake-up π*←π	291.1	1.4	0.4	Shake-up π*←π	291.1	2.5	0.5	Shake-up π*←π	291.1	3.0	0.8
C8					CF ₃	292.6	1.8	1.6	N- <u>C</u> O-CF ₃	288.8	1.6	5.4
C9									O- <u>C</u> O-CF ₃	289.9	1.6	2.0
C10									N-CO- <u>C</u> F ₃	292.7	1.8	5.4
C11									O-CO- <u>C</u> F ₃	293.5	1.8	2.0

Tabla 6. Selectividad de aminas primarias [NH₂/N] y secundarias [NH/N] presentes en las películas pp-VIm derivatizadas con TFBA y TFAA, se calcularon usando el método de PFA. Para realizar los cálculos se utilizaron los espectros de baja resolución.

TFBA					TFAA			
					%			
					NH _x y grupos	10 W	20 W	30 W
Método QEA	Aminas Primarias		10 W	20 W	-OH			
	$\frac{[NH_2]_u}{[C]_u}$		2	1.7	$\frac{[NH_2 + NH + OH]_u}{[C]_u}$	10.6	9	8.6
	$\frac{[NH_2]_u}{[C]_u}$		6.1	5.4				
			1.9	2	$\frac{[NH_x + OH]}{[C]}$	9.8	9.9	8.8
Método PFA	Amino selectividad				Contribución de CF ₃			
	$\frac{[NH_2]_u}{[C]_u}$		6	6.2	$\frac{[NH_x]}{[C]}$	9.2	8.3	6.4
	$\frac{[NH_2]_u}{[C]_u}$		22.4	20.3	$\frac{[OH_x]}{[C]}$	0.6	1.6	2.3

En la Tabla 6 vemos que la determinación de aminas primarias con el método QEA y PFA con la derivatización de TFBA en las tres potencias utilizadas no tuvo una variación considerable ya que se mantuvieron entre 1.9-2 %. Mientras que en la derivatización con TFAA la cantidad de aminas secundarias disminuye conforme la potencia aumenta, de 9.2 a 6.4%.

5.5 Estudios microbiológicos para la Inhibición de bacterias con *E. coli* y *S. aureus*.

La Figura 17 y la Tabla 7 muestran los resultados de los halos de inhibición de las películas funcionalizadas con VIm en las potencias de 10, 20 y 30 W que fueron puestas en cajas de agar con *E. coli* y *S. aureus* durante 24 h a 37 °C. Las películas

que fueron expuestas con *E. coli*, el primer día las películas de 10 W solo dos inhibieron en cambio a 20 y 30 W todas inhibieron, las que inhibieron se colocaron nuevamente en una placa con *E. coli* la incubación se repitió a 37°C durante 24 h. Después de la incubación en el segundo día solo una película de 10 W inhibió, en las películas de 20 W todas inhibieron y en las de 30 W solo dos inhibieron. Finalmente las que inhibieron se pusieron por tercera vez con la bacteria a las mismas condiciones, en este caso las de 30 W inhibieron.

Después de realizar los estudios con *E. coli*, nuevas películas polimerizadas fueron puestas contra *S. aureus*, en el primer día únicamente las películas de 30 W inhibieron, estas fueron puestas en placas nuevas a las mismas condiciones anteriormente mencionadas, de las tres placas solo una inhibió, se colocó por tercera vez pero no observamos inhibición. Estas inhibiciones estuvieron entre el rango de 1.1 a 1.5 cm. Las zonas de inhibición en las placas fueron más satisfactorias en las placas con *E. coli* que en las de *S. aureus* esto posiblemente sea a que los anillos imidazol son más fuertes en *E. coli* que con *S. aureus*. También con estos estudios hallamos que las películas 30 W fueron las que inhibieron al segundo día por lo que se demuestra una eficacia antimicrobiana, esto posiblemente esté relacionado con el recubrimiento que es más denso.

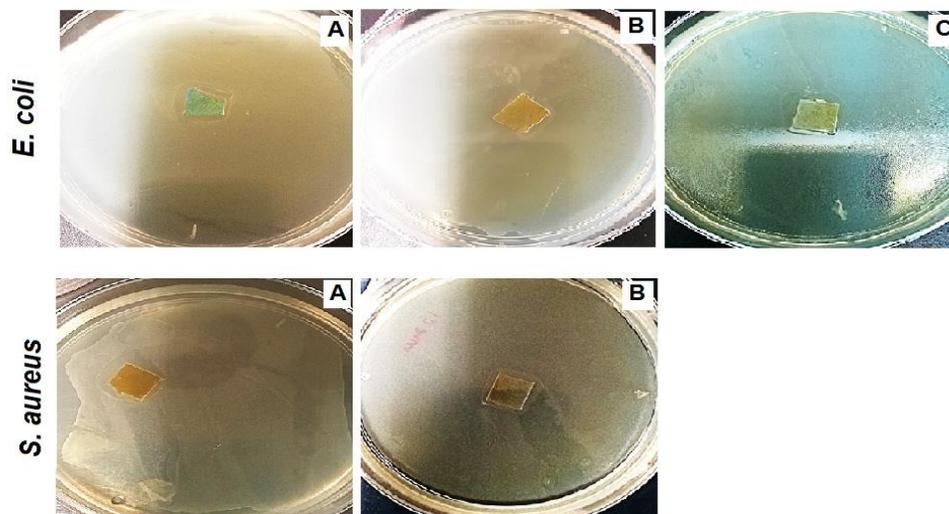


Figura 17. Zonas de inhibición de pp-VIm-30W expuestas contra *E. coli* (superior) parte y *S. aureus* (parte inferior) después de primer (A), segundo (B) y tercer día (C) durante 24 h a 37 °C.

Tabla 7. Diámetro de las zonas de inhibición de las películas puestas en *E. coli* y *S. aureus* después de la primera, segunda y tercera exposición a cultivos de bacterias recién sembradas.

Películas	Zona de inhibición con <i>E. coli</i> (cm)			Zona de inhibición con <i>S. aureus</i> (cm)	
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 1	Día 2
pp-VIm					
10W-01	1.3	0	0	0	0
10W-02	0	0	0	0	0
10W-03	0	0	0	0	0
20W-01	1.4	1.2	0	0	0
20W-02	1.4	1.3	1.2	0	0
20W-03	1.2	1.4	1.1	0	0
30W-01	1.35	1.5	1.1	1.5	1.5
30W-02	1.4	1.1	1.1	1.4	0
30W-03	1.4	1.2	0	1.2	0

5.6 velocidades de depósito de las películas pp-VIm en función de la potencia a 0.7 Torr.

A continuación se presentan las velocidades de depósito de las películas pp-VIm a 10, 15, 20, 25 y 30 W, con una presión de 0.7 Torr (Figura 18). Se observa que las velocidades de depósito disminuyen conforme aumenta la potencia, debido a que existe una competencia entre la deposición y la ablación (pulverización química), lo que significa una disminución en la velocidad de depósito. Además Jacobsohn et al. [65] mencionan que al incorporar nitrógeno la velocidad de depósito disminuye, debido al bombardeo de iones nitrógeno en átomos de carbono. Por lo tanto, el modelo de crecimiento cinético de las películas se puede considerar como la competencia entre la deposición y la pulverización causada por la incorporación de carbono y nitrógeno [64, 65]. También observamos que en comparación con el análisis anterior (Figura 13), la velocidad de depósito vario considerablemente, posiblemente la variación fue por el aumento en el flujo de VIm [65].

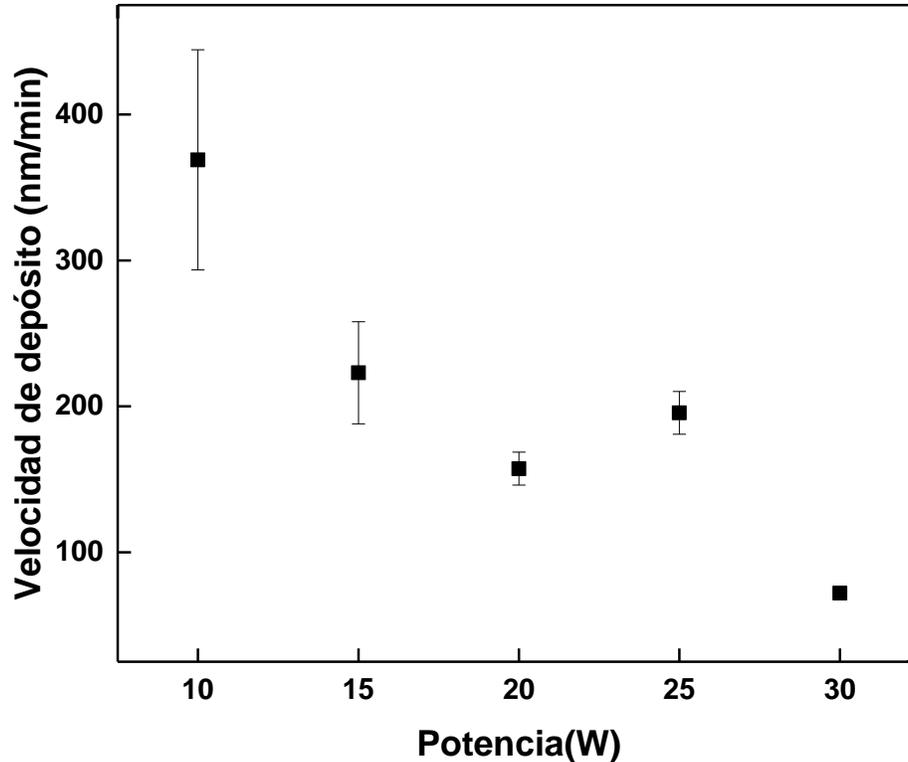


Figura 18. Variación de las velocidades de depósito de pp-VIm con potencias de 10, 15, 20, 25 y 30 W. Presión del monómero de 0.7 Torr.

El espesor de las películas a 10 W 1844.5 ± 377.3 nm (5 min de reacción), a 15 W 1115 ± 175.2 nm (5 min de reacción), a 20 W 786.7 ± 56.6 nm (5 min), a 25 W 977.75 ± 73.5 nm (5 min de reacción) y a 30 W 360.3 ± 7.4 nm (5 min de reacción). Con esto se observa que entre mayor es la potencia su espesor va disminuyendo.

5.7 Estabilidad de las películas pp-VIm en agua, PBS y solución buffer de pH 4 midiendo los cambios de espesor.

A continuación se presentan los estudios de estabilidad de las películas pp-VIm a 10, 15, 20, 25 y 30 W a una presión de 0.7 Torr (Figura 19) utilizando diferentes solventes: agua, PBS y buffer de pH 4. Las muestras preparadas a 10 w fueron las menos estables y las que tuvieron mayor solubilidad, ya que son las que conservan un menor espesor en los tres solventes usados (12-26%), en las muestras a 15 W fueron estables en PBS (65%) pero inestables en agua y pH 4, esta solubilidad puede ser debido a la formación de oligómeros que se disolvieron en el medio, ya

que los componentes que contienen enlaces con nitrógeno son solubles en agua, facilitando su posible disolución del recubrimiento, conduciendo a la pérdida de espesor [60, 66]. La menor estabilidad en pH 4 se debe a la presencia de grupos aminos en las películas pp-VIm permitiendo la disolución en soluciones acidas, por medio de la protonación de esos grupos [61]. En cambio con las películas pp-VIm que utilizaron 20, 25 y 30 W, los espesores se conservan entre 49 y 81%, debido a una mayor reticulación. Además, el oxígeno disuelto en los solventes utilizados, reacciona con los radicales libres, grupos funcionales con nitrógeno y otros grupos inestables en las películas, haciéndolas estables [20, 58, 59].

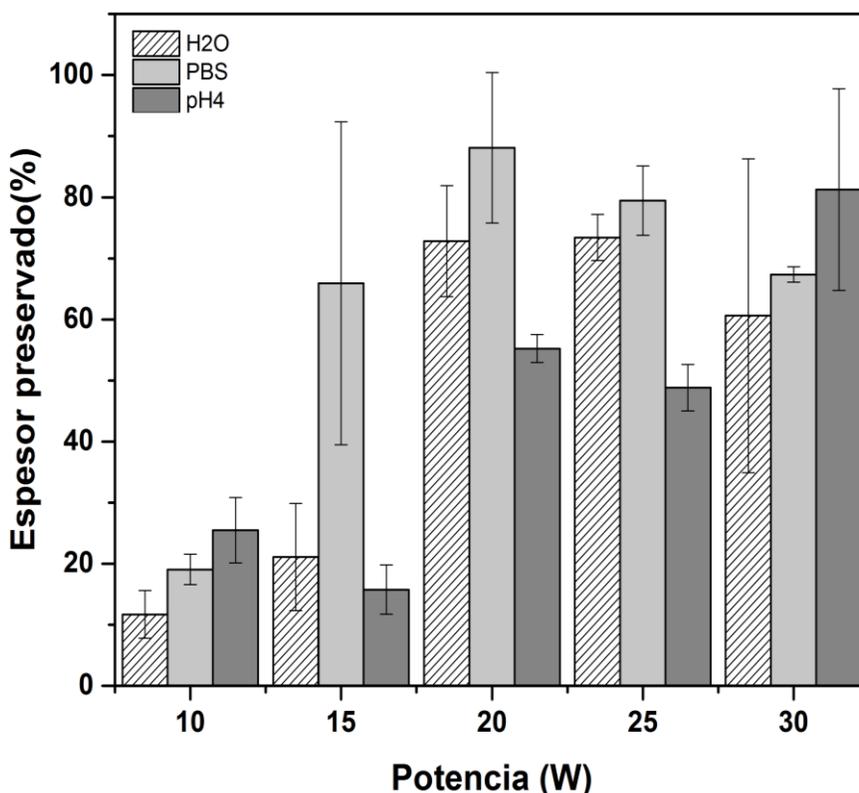


Figura 19. Porcentaje de espesor preservado de las películas pp-VIm (0.7 Tor) en función de la potencia en diferentes medios acuosos: en agua y buffers (pH 7.4 y 4) por 1 h.

La estabilidad de las películas pp-VIm en los diferentes medios acuosos dio como resultado que las muestras preparadas a 10, 15, 20 y 25 W tuvieron mayor pérdida en pH 4. En cambio las muestras preparadas a 30 W no muestran una considerable

perdida en pH 4. Finalmente las películas de 20 W son más estables en PBS y agua ya que conservaron del 72-88% de espesor.

5.8 Estabilidad de las películas pp-VIm en medios acuosos midiendo cambios en la composición química elemental.

El siguiente análisis presenta la relación atómica N/C (Figura 20 y Tabla 8) en las diferentes películas pp-VIm obtenida por XPS antes y después de ser expuestas a medios acuosos, esta relación se encuentra en función de la potencia (10, 15, 20, 25 y 30 W). Se determinó la composición elemental por XPS antes y después de sumergir las películas en diferentes solventes (en el Apéndice D se presenta todos los XPS obtenidos) y de ahí se calculó la relación mencionada anteriormente. En general se observan disminuciones en la relación N/C después de exponer las películas a medios acuosos. Se observa un cambio drástico en el buffer pH 4, posiblemente por la presencia de polielectrólitos sensibles al pH, en especial polielectrólitos con grupos funcionales con nitrógeno que se pueden protonar resultando en repulsiones intermoleculares y un hinchamiento mayor de las películas y en la degradación de las películas [59, 60].

La relación N/C para las películas iniciales en función de la potencia se encuentra en un rango de 0.29 a 0.34 comparado con la relación N/C de 0.39 de la molécula de 1-vinilimidazol. En el caso de PBS y agua, hay un cambio en la relación N/C teniendo una pérdida de 3 a 29%, en cambio a pH 4 hay una disminución de 50 a 65%. También observamos que la tendencia en pH4 al aumentar la potencia a partir de 15 W, es un incremento en la relación N/C posiblemente debido a un mayor entrecruzamiento de las películas [66].

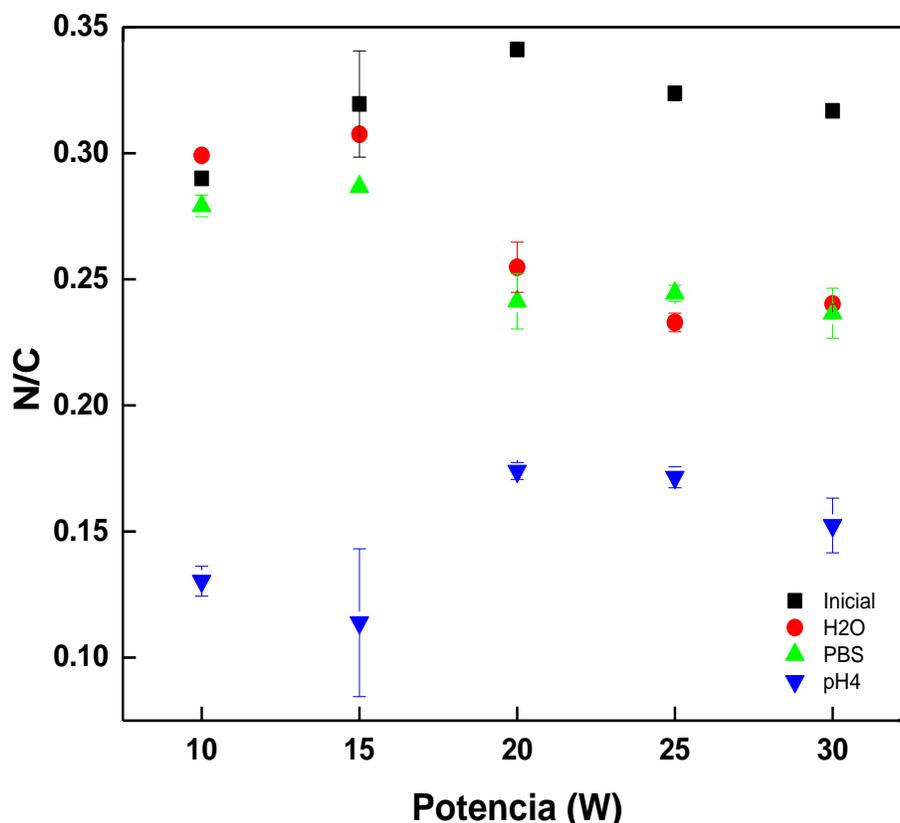


Figura 20. Relación atómica N/C para las superficies de pp-VIm en función de la potencia en diferentes medios acuosos.

De acuerdo con este análisis las películas pp-Vim mostraron una pérdida de nitrógeno al ponerlas en contacto en medios acuosos. Además se observa que en PBS y agua, la pérdida es menor que en buffer de pH4 donde la pérdida de nitrógeno es del 50%. Por lo que en medios acuosos como PBS las películas pp-VIm son aptas para poner en medios que simulen los fluidos del cuerpo humano.

Tabla 8. Cambios de la relación N/C de las películas pp-VIm después de exponerlas a diferentes medios acuosos por 1h.

Potencia (W)	Porcentaje de disminución de N/C (%)		
	H ₂ O	PBS (pH 7.4)	pH 4
10	-	3.4	55
15	3.0	9.3	65
20	26.0	29.4	50
25	25.0	25.0	46
30	25.0	25.0	50

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró sintetizar y caracterizar las películas delgadas de 1-vinilimidazol polimerizadas por plasma en descargas de radiofrecuencia (RF) a 13.56 MHz con presiones de 0.75 a 1.0 Torr y potencias entre 10 a 30 W.

Las películas pp-VIm nos condujo a que la velocidad de depósito incrementara conforme se aumenta la potencia de entrada debido a las especies activas presentes y el rompimiento del anillo imidazol de la molécula, en base a esto para 10 W obtuvimos 37.2 nm min^{-1} con espesor de $372 \pm 16 \text{ nm}$ (10 min de reacción) y a 20 W fue 56.9 nm min^{-1} con espesor de $284.3 \pm 27 \text{ nm}$ (5 min de reacción). Sin embargo observamos que no hay incrementos en la velocidad de depósito de 30 W que fue de 46.9 nm min^{-1} con espesor de $235 \pm 28 \text{ nm}$, debido a la desaparición de radicales libres en el gas y mayor fragmentación del monómero. Además, se observó que al realizar otras pruebas a 0.7 Torr las velocidades de depósito no son similares y probablemente es por el aumento en el flujo. También ese cambio en la velocidad de depósito, es debido a que existe una competencia entre la deposición y la ablación.

Los resultados para la estabilidad en agua revelan que al aumentar la potencia de 10 W a 30 W disminuye el espesor inicial, teniendo valores de 372 ± 16 a 235 ± 28 , además al poner los depósitos pp-VIm en agua se observa que al incrementar la potencia, el espesor se va conservando, es decir, que a menores potencias las películas son menos estables y a mayor potencia son más estables, a 10 W 36%, 20 W 54%, 30 W de 80% , este criterio se realiza comparándolo con el espesor inicial. La estabilidad en los depósitos pp-VIm en agua, PBS y pH 4 dio como resultado que las muestras preparadas a 10, 15, 20 y 25 W tuvieron mayor pérdida en pH 4. En cambio las muestras preparadas a 30 W no muestran una considerable pérdida en pH 4. Finalmente las películas de 20 W son más estables en PBS y agua ya que conservaron del 72-88% de espesor.

De acuerdo con el espectro de XPS a baja resolución, las películas pp-VIm muestran que hay presencia de carbono y nitrógeno como se esperaba. La existencia de oxígeno, probablemente es por residuos de oxígeno en el reactor durante la polimerización por plasma o causada por la exposición atmosférica después de la síntesis. Además al aumentar la potencia la cantidad de carbono y nitrógeno no aumentan considerablemente, teniendo una similitud con el porcentaje atómico teórico.

También se presentaron los análisis de la relación atómica N/C mostraron una cierta pérdida de nitrógeno al ponerlas en contacto en medios acuosos. De acuerdo con este análisis las películas pp-VIm mostraron una pérdida de nitrógeno al ponerlas en contacto en medios acuosos. Además se observa que en PBS y agua, la pérdida es menor que en buffer de pH 4 donde la pérdida de nitrógeno es del 50%, debido a la presencia de grupos aminos en las películas pp-VIm permitiendo la disolución en soluciones acidas, por medio de la protonación de esos grupos. Por lo que en medios acuosos como PBS las películas pp-VIm son aptas para poner en medios que simulen los fluidos del cuerpo humano.

La caracterización a alta resolución del espectro C1s muestra que si hay la existencia de las diferentes funcionalidades con nitrógeno en las películas: C-C, C=C, C-NH_x (grupos amino), C-C≡N, C=N, C≡N y C-O (alcoholes o esterres y grupos de iminas); C=O y O=C-N, COOR, C-COOR y una transición $\pi^* \leftarrow \pi$ que incluye a la presencia del anillo aromático imidazol, confirmando así su existencia en las películas. Observamos que el contenido de aminas disminuye conforme aumenta la potencia y hay un aumento en las iminas debido a que se sabe que los nitrilos aumentan conforme se aumenta la potencia y observamos que al exponer las muestras al ambiente las aminas reaccionan con el oxígeno formando nuevos enlaces, sin embargo la cantidad de oxígeno no es considerable en cada una de las potencias y finalmente observamos una transición intermolecular $\pi^* \leftarrow \pi$ que incluye a la presencia del anillo aromático imidazol, confirmando así su existencia en las películas. Estos enlaces son usualmente formados por la deshidrogenación causada por la fragmentación de la molécula.

En los estudios de XPS con derivatización con TFAA, tanto el método de análisis PFA como el método cuantitativo QEA mostraron similares densidades de grupos amino para películas pp-Vim de 1.8-2 (respecto al carbono). La derivatización con TFAA el método PFA cuantifico la cantidad de aminas primarias [NH₂] y aminas secundarias [NH_x] observando que hay una disminución conforme se aumenta la potencia, los grupos OH incrementaron conforme aumenta la potencia debido a que hay una mayor disponibilidad de radicales libres.

En la realización los estudios antimicrobianos para la inhibición de bacterias contra *E. coli* y *S. Aureus*, las películas pp-VIm fueron capaces de inhibir después del primer día de haber sido sembradas con las bacterias, teniendo halos de inhibición de entre 1.1 a 1.5 cm, comprobando que las películas posiblemente pueden ser usadas como materiales con propiedades antimicrobianas

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Uyama, K. Kato, and Y. Ikada, "Surface Modification of Polymers by Grafting," vol. 137, 1998.
- [2] R. Förch, Z. Zhang, and W. Knoll, "Soft plasma treated surfaces: Tailoring of structure and properties for biomaterial applications," *Plasma Process. Polym.*, vol. 2, no. 5, pp. 351–372, 2005.
- [3] D. Thiry, S. Konstantinidis, J. Cornil, and R. Snyders, "Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review," *Thin Solid Films*, vol. 606, pp. 19–44, 2016.
- [4] S. Candan, A. J. Beck, L. O. Toole, R. D. Short, S. Candan, A. J. Beck, L. O. Toole, and R. D. Short, "Effects of ' processing parameters ' in plasma deposition : Acrylic acid revisited Effects of " processing parameters " in plasma deposition : Acrylic acid revisited," vol. 1702, no. 1998, 2014.
- [5] L. Denis, D. Cossement, T. Godfroid, F. Renaux, C. Bittencourt, R. Snyders, and M. Hecq, "Synthesis of Allylamine Plasma Polymer Films : Correlation between Plasma Diagnostic and Film Characteristics," pp. 13–20, 2009.
- [6] S. Guimond, U. Schötz, B. Hanselmann, E. Körner, and D. Hegemann, "Influence of gas phase and surface reactions on plasma polymerization," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. SUPPL. 2, pp. S447–S450, 2011.
- [7] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, and J. Van Der Mullen, "Gas discharge plasmas and their applications," vol. 57, pp. 609–658, 2002.
- [8] M. T. Van Os, *Surface Modification by Plasma Polymerization : Film Deposition , Tailoring of Surface Properties and Biocompatibility*. 2000.
- [9] D. C. Jeong, A. Javid, L. Wen, E. J. Choi, S. Y. Park, Y. H. Kim, J. G. Han, and C. Song, "Low-temperature plasma polymerization of dicyclopentadiene for anti-corrosion properties," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 92, pp. 133–139, 2016.
- [10] F. F. Shi, "Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 1–15, 1996.
- [11] M. Buddhadasa, "Plasma co-polymerisation of ethylene , 1 , 3-butadiene and ammonia mixtures : Amine content and water stability," *Thin Solid Films*, vol. 591, pp. 76–85, 2015.
- [12] J. Ruiz, S. Taheri, A. Michelmore, D. E. Robinson, R. D. Short, K. Vasilev, and F. Renate, "Approaches to Quantify Amine Groups in the Presence of Hydroxyl Functional Groups in Plasma Polymerized Thin Films," pp. 888–896, 2014.

- [13] F. Truica-marasescu and M. R. Wertheimer, "Nitrogen-Rich Plasma-Polymer Films for Biomedical Applications," pp. 44–57, 2008.
- [14] F. Truica-marasescu, J. Ruiz, and M. R. Wertheimer, "Vacuum-ultraviolet (VUV) Photo- polymerization of Amine-rich Thin Films from Ammonia – Hydrocarbon Gas Mixtures," pp. 1–12.
- [15] G. Boesp, M. Maire, G. De Crescenzo, S. Lerouge, and M. R. Wertheimer, "Characterization and comparison of N- , O- , and N + O-functionalized polymer surfaces for efficient (HUVEC) endothelial cell colonization," no. October, pp. 1–11, 2016.
- [16] L. Denis, P. Marsal, Y. Olivier, T. Godfroid, R. Lazzaroni, and M. Hecq, "Deposition of Functional Organic Thin Films by Pulsed Plasma Polymerization : A Joint Theoretical and Experimental Study," pp. 172–181.
- [17] M. Eli, A. Manakhov, L. Zaj, J. Cechal, D. Ne, and J. Hnilica, "Optimization of Cyclopropylamine Plasma Polymerization toward Enhanced Layer Stability in Contact with Water," pp. 532–544.
- [18] C. Vandenabeele, M. Buddhadasa, P. Girard-lauriault, and R. Snyders, "Comparison between single monomer versus gas mixture for the deposition of primary amine-rich plasma polymers," *Thin Solid Films*, 2016.
- [19] J. Ryssy, E. Prioste-amaral, D. F. N. Assuncao, N. Rogers, G. T. S. Kirby, D. L. E. Smith, and A. Michelmore, "Chemical and physical processes in the retention by plasma phase mass spectroscopy ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 4496–4504, 2016.
- [20] C. The, J. Ruiz, S. Lerouge, and M. R. Wertheimer, "Fabrication and Characterisation of Amine-Rich Organic Thin Films : Focus on Stability," pp. 737–753, 2010.
- [21] A. G. Shard, J. D. Whittle, A. J. Beck, P. N. Brookes, N. A. Bullett, R. A. Talib, A. Mistry, D. Barton, and S. L. Mearthur, "A NEXAFS Examination of Unsaturation in Plasma Polymers of Allylamine and Propylamine," pp. 12472–12480, 2004.
- [22] J. C. Ruiz, P. L. Girard-Lauriault, and M. R. Wertheimer, "Fabrication, characterization, and comparison of oxygen-rich organic films deposited by plasma- and vacuum-ultraviolet (VUV) photo-polymerization," *Plasma Process. Polym.*, vol. 12, no. 3, pp. 225–236, 2015.
- [23] E. B. Anderson and T. E. Long, "Imidazole- and imidazolium-containing polymers for biology and material science applications," *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 12, pp. 2447–2454, 2010.
- [24] M. W. Sabaa, N. A. Mohamed, R. R. Mohamed, N. M. Khalil, S. M. Abd, and

- E. Latif, "Synthesis , characterization and antimicrobial activity of poly (N - vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 4, pp. 998–1005, 2010.
- [25] M. Gyu, H. Woo, B. Ra, Y. Baek, and Y. Ha, "International Journal of Biological Macromolecules Biocompatibility and antimicrobial activity of poly (3-hydroxyoctanoate) grafted with vinylimidazole," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 50, no. 2, pp. 310–316, 2012.
- [26] H. I. Meléndez-ortiz, C. Alvarez-lorenzo, G. Burillo, B. Magariños, A. Concheiro, and E. Bucio, "Radiation-grafting of N-vinylimidazole onto silicone rubber for anti- microbial properties," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 110, pp. 59–66, 2015.
- [27] H. I. Meléndez-Ortiz, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, V. M. Jiménez-Pérez, and E. Bucio, "Modification of medical grade PVC with N-vinylimidazole to obtain bactericidal surface," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 119, pp. 37–43, 2016.
- [28] A. Fridman, *Plasma chemistry*. Cambridge University Press, 2008.
- [29] F. J. Gordillo, "Plasmas Fríos," 2008.
- [30] N. De Geyter and R. Morent, *Cold plasma surface modification of biodegradable polymer biomaterials*. Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [31] Y. Osada, *Membrane Science and Technology*. 1992.
- [32] N. Khamsen and J. Srisala, "Atmospheric Cold Plasma via Fringe Field Enhanced Corona Discharge on Single Dielectric Barrier for Large-Volume Applications," *Procedia - Procedia Comput. Sci.*, vol. 86, no. March, pp. 321–324, 2016.
- [33] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmason, and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas : A review," vol. 61, pp. 2–30, 2006.
- [34] S. Farris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duó, S. Mancinelli, and L. Piergiovanni, "The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers e A review," *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 16, pp. 3591–3605, 2010.
- [35] V. T. Stannett, "Section 2.2. co-polymerization and grafting," vol. 35, pp. 82–87, 1990.
- [36] A. C. Fou and M. F. Rubner, "Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers . 2 . Layer-by-Layer Manipulation of In-Situ Polymerized p - m e Doped Conducting Polymers," pp. 7115–7120, 1995.
- [37] D. Hegemann, M. M. Hossain, E. Ko, and D. J. Balazs, "Macroscopic Description of Plasma Polymerization," pp. 229–238, 2007.
- [38] H. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, Second Edi. 1999.

- [39] H. Yasuda and T. Yasuda, "The Competitive Ablation and Polymerization (CAP) Principle and the Plasma Sensitivity of Elements in Plasma Polymerization and Treatment," pp. 943–953, 1999.
- [40] T. Uchida, K. Senda, G. K. Vinogradov, and S. Morita, "i :," *Thin Solid Films*, vol. 281–282, pp. 536–538, 1996.
- [41] V. Wee, L. Ng, J. Pang, K. Tan, J. Leong, Z. X. Voo, and J. L. Hedrick, "Antimicrobial Polycarbonates: Investigating the Impact of Nitrogen-Containing Heterocycles as Quaternizing Agents," 2014.
- [42] A. Mu and M. Fernández-garcía, "Progress in Polymer Science Polymeric materials with antimicrobial activity," vol. 37, pp. 281–339, 2012.
- [43] M. C. Cela Pérez, "Síntesis y caracterización de polímeros de impresión molecular para aplicaciones analíticas," 2015. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/2183/16054>.
- [44] Q.-L. G. Li-Na Yi, Ke-Qin Li, Qiu-Juan Wang, Qing-Shan Liu, "Study on directional separation of picoside II from extract of traditional Chinese medicine by molecularly imprinted technology," 2013.
- [45] C. Kerim, E. Sezer, and B. F. S, "Progress in Organic Coatings Inhibition of the corrosion of stainless steel by poly-N-vinylimidazole and Ays," vol. 71, pp. 167–172, 2011.
- [46] W. John Watts John F., *An Introduction to Surface Analysis by XPS*. 2003.
- [47] M. G. E. Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L.E., Moulder J. F., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Estados Unidos de America, 1979.
- [48] S. B. K. Moorthy, *Thin Film Structures in Energy Applications*. 2015.
- [49] P. Navard, *The European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE)*. 2012.
- [50] J. M. Albella, *LÁMINAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS Preparación, Propiedades y Aplicaciones*. 2003.
- [51] H. Biederman, "Growth of primary and secondary amine films from polyatomic ion deposition," vol. 75, pp. 195–205, 2004.
- [52] A. Chilkoti, B. D. Ratner, and D. Briggst, "Plasma-Deposited Polymeric Films Prepared from Carbonyl-Containing Volatile Precursors: XPS Chemical Derivatization and Static SIMS Surface Characterization," no. 21, pp. 51–61, 1991.
- [53] E. Chemicals and A. C. Corporation, "7r * < 7r Shakeup Satellites for the Analysis of Structure and Bonding in Aromatic Polymers by X-Ray Photoelectron Spectroscopy," vol. 40, no. 2, 1986.

- [54] A. Holla, F. Pippig, M. Dubreuil, and D. Vangeneugden, "Distinguishing Surface OH and NH x Using TFAA Derivatization and XPS a," pp. 345–349, 2008.
- [55] S. Ligot, M. Guillaume, P. Gerbaux, D. Thiry, F. Renaux, J. Cornil, P. Dubois, and R. Snyders, "Combining Mass Spectrometry Diagnostic and Density Functional Theory Calculations for a Better Understanding of the Plasma Polymerization of Ethyl Lactate," no. i, 2014.
- [56] S. Ligot, D. Thiry, P. Cormier, P. Raynaud, P. Dubois, and R. Snyders, "In situ IR Spectroscopy as a Tool to Better Understand the Growth Mechanisms of Plasma Polymers Thin Films," pp. 1200–1207.
- [57] P. M. Dietrich, T. Gross, T. Wirth, and W. E. S. Unger, "Chemical Characterization of the Long-Term Ageing of Nitrogen-Rich Plasma Polymer Films under Various Ambient Conditions a," pp. 388–395, 2013.
- [58] S. Ghafouri, S. Abdijahed, S. Farivar, and S. I. Hosseini, "Study on Physio-chemical Properties of plasma polymerization in C 2 H 2 / N 2 plasma and Their Impact on COL X," Sci. Rep., no. October 2016, pp. 1–16, 2017.
- [59] K. Vasilev, L. Britcher, A. Casanal, and H. J. Griesser, "Solvent-Induced Porosity in Ultrathin Amine Plasma Polymer Coatings," pp. 10915–10921, 2008.
- [60] B. Finke, K. Schro, and A. Ohl, "Structure Retention and Water Stability of Microwave Plasma Polymerized Films From Allylamine and Acrylic Acid," pp. 70–74.
- [61] J. Ruiz, M. Sbai, S. Lerouge, H. Savoji, B. Saoudi, M. Gauthier, and M. R. Wertheimer, "Nitrogen-Rich Plasma Polymer Coatings for Biomedical Applications : Stability , Mechanical Properties and Adhesion Under Dry and Wet Conditions r e," pp. 882–895.
- [62] E. Kasperek, J. R. Tavares, and M. R. Wertheimer, "Sulfur-Rich Organic Films Deposited by Plasma- and Vacuum-Ultraviolet (VUV)," pp. 1–12.
- [63] F. Truica-marasescu and M. R. Wertheimer, "Vacuum-Ultraviolet Photopolymerisation of Amine-Rich Thin Films," pp. 1043–1049.
- [64] B. J. and Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA300 Database. John Wiley and Sons, 1992.
- [65] L. G. Jacobsohn, F. L. F. Jr, D. F. Franceschini, M. M. Lacerda, and G. Mariotto, "Growth kinetics and relationship between structure and mechanical properties of a- C (N): H films deposited in acetylene – nitrogen atmospheres Growth kinetics and relationship between structure and mechanical properties of a -C ,, N ... : H films deposited in acetylene – nitrogen atmospheres," vol.

545, no. 1999, pp. 16–23, 2004.

- [66] M. Vandebossche and D. Hegemann, “Recent approaches to reduce aging phenomena in oxygen- and nitrogen-containing plasma polymer films: An overview,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, pp. 1–13, 2018.
- [67] M. A. S. G, L. M. De Marzin, and J. L. Feijoo, “Hydrolytic degradation study of polidioxanone and lifetime prediction de la polidioxanona para la predicción del tiempo de vida útil,” vol. 21, pp. 170–178, 1998.
- [68] M. A. Sabino, J. Albuerne, A. J. Mu, and R. E. Prud, “Influence of in Vitro Hydrolytic Degradation on the Morphology and Crystallization Behavior of Poly (p-dioxanone),” pp. 358–370, 2004.
- [69] N. V. S. P. Bahadur, *Principles of Polymer Science*, Second Edi. 2005.
- [70] M. Gnanou, Yves. Fontanille, *ORGANIC AND PHYSICAL CHEMISTRY OF POLYMERS*. John Wiley and Sons, 2008.
- [71] P. Ghosh, *POLYMER SCIENCE and TECHNOLOGY*, Second Edi. 2002.
- [72] R. S. Le May, *Textbook of Polymer Science*. 1962.
- [73] J. W. Nicholson, *The Chemistry of Polymers*, Fifth Edit. 2017.
- [74] B. Eliasson, S. Member, and U. Kogelschatz, “Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing,” vol. 19, no. 6, pp. 1063–1077, 1991.

Apéndice A. Polímeros

Polímero

Un polímero es una macromolécula que está constituida por un gran número de unidades repetitivas de estructura idéntica, unidas por enlaces químicos covalentes. En algunos casos la repetición de unidades es lineal [17–19]. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas para formar estructuras tridimensionales. La unidad de repetición del polímero es usualmente equivalente al “monómero” [72].

Un polímero se puede determinar por el número de unidades superior a 1000. Este número se denomina como “grado de polimerización (DP). El peso molecular está dado por el producto del peso molecular de las unidades de repetición y DP [69].

Clasificación de polímeros

La clasificación de los polímeros es con base en la estructura del polímero y pueden ser divididos en naturales y sintéticos, el tipo de polimerización usado en la síntesis. A continuación se muestra la clasificación.

a) Naturales y sintéticos

Los polímeros naturales son aquellos que provienen de una fuente vegetal o animal. Dentro de estos se encuentran las proteínas, los polisacáridos, los ácidos nucleicos, el algodón y la madera (celulosa), entre otros. También los polímeros naturales se conocen “biopolímeros”

Los polímeros sintéticos se obtienen por la polimerización de monómeros controlados por el hombre. Algunos ejemplos de estos es el nylon, polietileno, cloruro de polivinilo, entre otros [69], [70]. En la siguiente tabla se mencionan algunos polímeros naturales y sintéticos.

Forma	Tipo	Material polimérico
Fibras	Natural	Algodón, lana, seda y asbesto. Rayón viscoso, rayón de acetato.
	Semisintético	
	Sintético	Poliamidas, poliésteres, acrílicos, poliuretanos, poliolefinas, polipropileno, cloruro de polivinilo.
Plásticos	Plásticos celulosos	Celofán, poliestireno, acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo
	Plásticos de vinilo	
Caucho	Policristales	Polimetacrilato de metilo y ácido poliacrílico.
	Naturales	
	Sintéticos	Polisulfuros y polisiloxanos (caucho de silicona)
Resinas	Solubles en agua	Almidones modificados, derivados de la celulosa, polivinilos, ácido poliacrílico.
	Insolubles en agua	Resinas de silicón, epoxi resinas y poliésteres no saturados.

Termoplásticos y termoestables

Basados en su comportamiento térmico todos los polímeros se dividen en dos grupos principales. Aquellos polímeros que son ablandados térmicamente y que no sufren un cambio químico se llaman “termoplásticos”. El poliestireno es un termoplástico, otro ejemplo son las poliolefinas (polietileno y polipropileno) y el poli

(cloruro de vinilo). En cambio los polímeros termoestables son aquellos cuyas cadenas están unidas químicamente por enlaces covalentes durante su polimerización o por un tratamiento térmico o químico. Estos polímeros resisten el calor, la deformación mecánica, pero no pueden procesarse térmicamente es por eso que tales propiedades hacen que los materiales termoestables sean utilizados para recubrimientos y aplicaciones adhesivas [73].

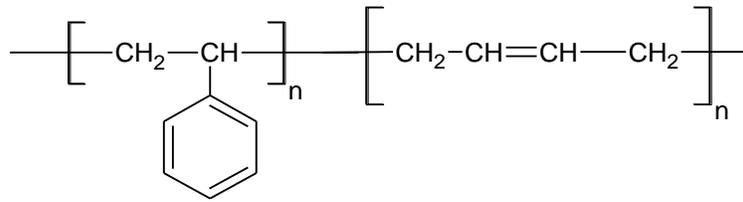
Homopolímeros y copolímeros

De acuerdo con el tipo de monómero que forma la cadena los polímeros se clasifican en homopolímeros y copolímeros.

Los homopolímeros son aquellos que se forman por la repetición de unidades monoméricas idénticas. De estos se distinguen cinco familias principales: las poliolefinas, los poliestienicos, los insaturados, los polivinilos y los poliacrilicos [17,19]. En la Figura se muestra la configuración de un homopolímero



Los copolímeros están constituidos por dos o más unidades monoméricas distintas. Los principales copolímeros son derivados de monómeros vinyl como estireno, etileno, acronitrilos y cloruro de vinilo. La mayoría de los copolímeros están formados por dos monómeros diferentes que forman diferentes combinaciones distintas. La colocación del monómero en los extremos puede ser totalmente aleatoria o alterna. También es posible preparar copolímeros que contiene un bloque lago de un monómero (A) por un bloque de otro monómero (B). Estos se llaman copolímeros de bloques (AB). Los copolímeros tribloque (ABA) tienen un bloque B central unido por bloque A en ambos extremos. Un copolímero de este tipo (ABA) comercialmente es un elastómero termoplástico que usa poliestireno-bloque-polibutadieno-bloque poliestireno o conocido como (SBS). A continuación se muestra un ejemplo de un copolímero.



Copolímero caucho estireno butadieno

Además se pueden preparar copolímeros de injerto y esto es por la polimerización de un monómero. Los copolímeros de injerto son importantes como elastómeros (por ejemplo SBR) y polímeros de alto impacto (por ejemplo acrilonitrilo-butadieno—estireno o ABS resina).

Apéndice B. Tipos de acoplamiento para generar plasmas

Los plasmas se generan por descargas eléctricas o descargas de resplandor, estos también pueden tener otra clasificación y son a baja temperatura, en la mayoría se utiliza para polimerización por plasma.

Corriente Continua (CC)

La descarga puede ser generada por la transferencia de energía de un campo eléctrico. Se genera una corriente eléctrica en donde el cátodo es bombardeado con iones positivos, resultando electrones secundarios. Estos electrones son acelerados de forma que adquieren suficiente energía para ionizar las moléculas del gas o los átomos que chocan con los electrones [8].

Corriente alterna (CA)

En las descargas luminosas de corriente alterna, el mecanismo depende de la frecuencia. A bajas frecuencias, el sistema puede ser considerado como un resplandor de corriente continua con polaridad alterna. Al aumentar la frecuencia los iones positivos se vuelven inmóviles, porque ya no pueden seguir los cambios periódicos de la polaridad del campo, y solo responden a campos promediados en el tiempo. A frecuencias superiores a 500kHz, los electrones e iones permanecen dentro del volumen. Esto reduce la pérdida de partículas cargadas del sistema y la

regeneración de electrones e iones se produce dentro del plasma a través de las colisiones de las moléculas del gas. El plasma RF (13.56 MHz), no hay contacto entre los electrodos y el plasma que se genera es suficiente [8].

Descargas de Radio Frecuencia (RF)

Las fuentes de RF pueden trabajar con una fuente de alimentación alta o baja. Influye en las propiedades del plasma [33].

Las ondas electromagnéticas de alta frecuencia pueden excitar y mantener un plasma. En estas frecuencias de radio (RF), la interacción entre el plasma y la fuente de alimentación es dominada por corrientes de desplazamiento en vez de corrientes reales. Una ventaja es que los electrodos pueden mantenerse fuera de la descarga evitando la erosión y la contaminación de los electrodos del plasma con vapor metálico [74]. Las descargas de RF son operadas en el rango de frecuencias entre 1-100 MHz, más comúnmente en 13.56MHz, de manera que la longitud de onda del campo electromagnético es mucho mayor que las dimensiones de la cámara del reactor. En la mayoría de los casos, una descarga de radiofrecuencia se genera a baja presión, aunque algunas aplicaciones no trabajan en este intervalo e incluso trabajan a presión atmosférica [30].

Descargas por microondas (MW)

La longitud de onda en esta región (0.3- 10 GHz) está en el rango de la dimensión de la cámara de descarga. Las frecuencias utilizadas para microondas generalmente son por debajo de 3GHz. La frecuencia más común es 2.45GHz, que es la utilizada en hornos de microondas. En estas frecuencias los electrones de luz pueden seguir las oscilaciones del campo eléctrico, los plasmas de MC están alejados del equilibrio termodinámico [74]. Diferentes tipos de descarga por MC se generan a diferentes condiciones, que van desde 0.1 Pa hasta presión atmosférica. En las últimas décadas, aplicaciones industriales utilizan un reactor de plasma llamado ECR (*Electron Cyclotron Resonance*). En este tipo de reactor, el plasma es

dirigido a lo largo del campo magnético, donde los iones energéticos y los radicales libres reaccionan con la superficie del sustrato [30].

Apéndice C. Espesores de las películas pp-VIm antes y después de estar inmersas en diferentes medios acuosos.

Depósito Inicial					
Potencia (W)	A(nm)	B(nm)	C(nm)	Promedio	Desv.est. ±
10	389	369	358	372.00	15.71
20	253	296	304	284.30	27.42
30	205	258	247	236.70	27.97

Después de inmersión en Agua						
Potencia (W)	A(nm)	B(nm)	C(nm)	D(nm)	Promedio	Desv.est. ±
10	175	77	156	121	132.25	43.09
20	145	122	198	-	155.00	38.97
30	136	237	190	-	187.66	50.54

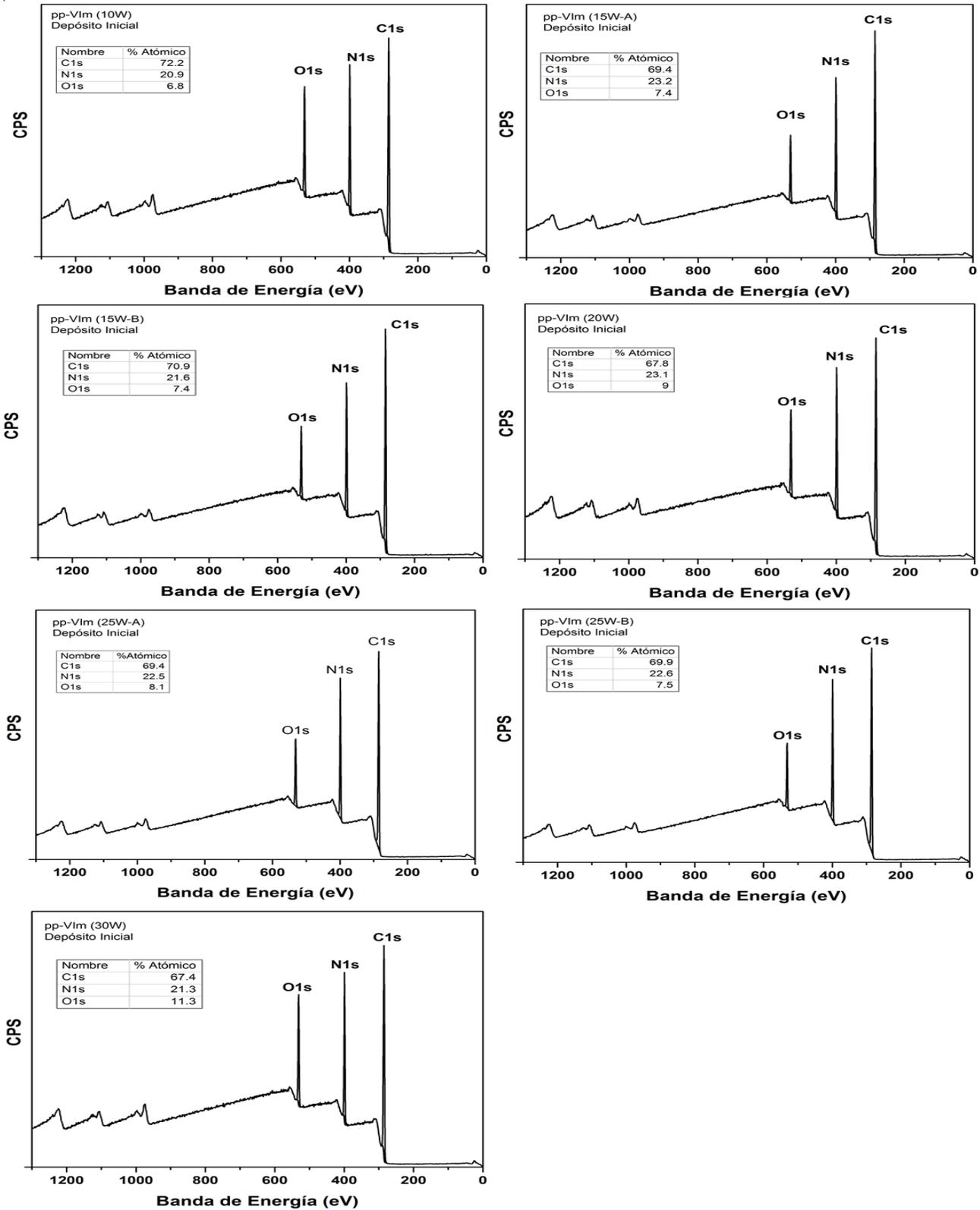
Depósito Inicial						
Potencia (W)	A(nm)	B(nm)	C(nm)	D(nm)	Promedio	Desv. est. ±
10	2177	1986	1911	1304	1844.50	377.33
15	1005	1317	1023	-	1115.00	175.16
20	754	852	754	-	786.66	56.58
25	1077	973	961	900	977.75	73.48
30	352	367	356	366	360.25	7.41

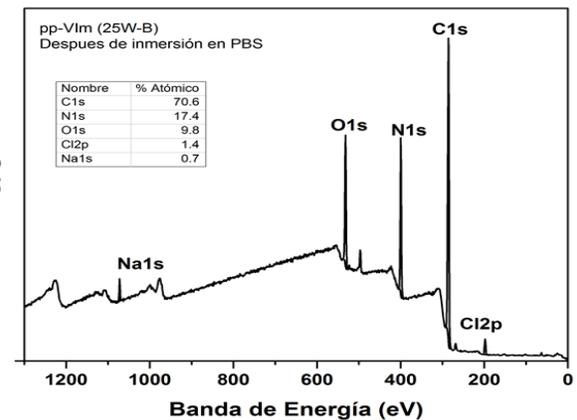
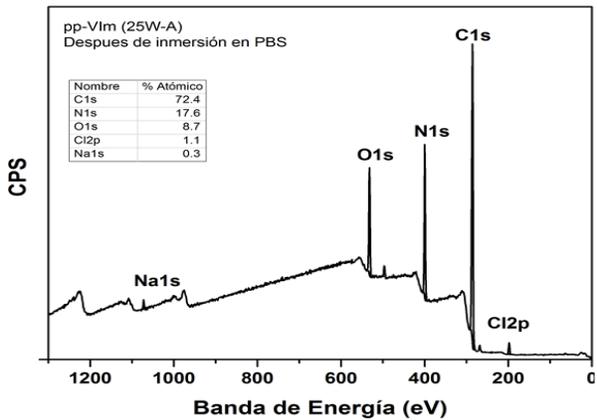
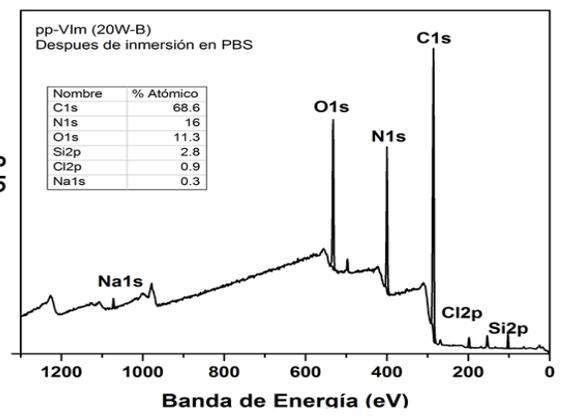
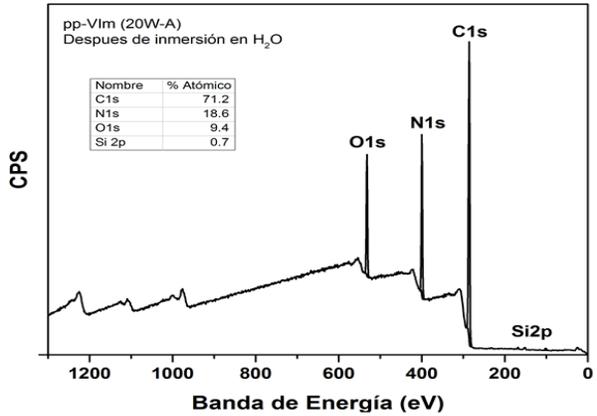
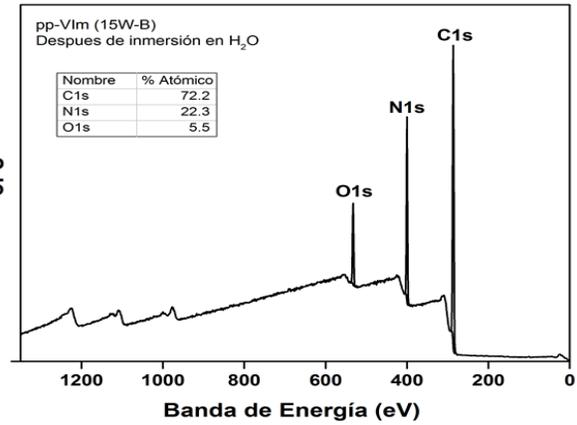
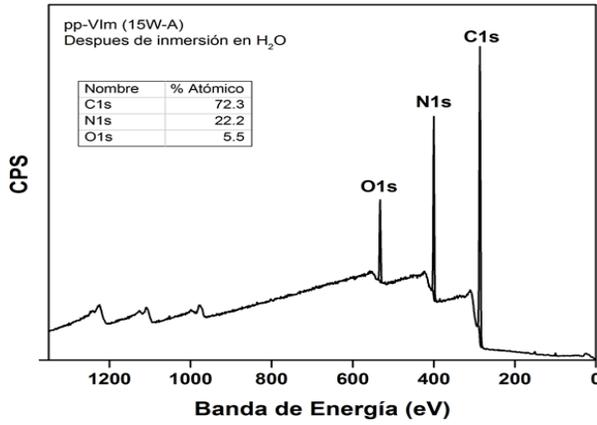
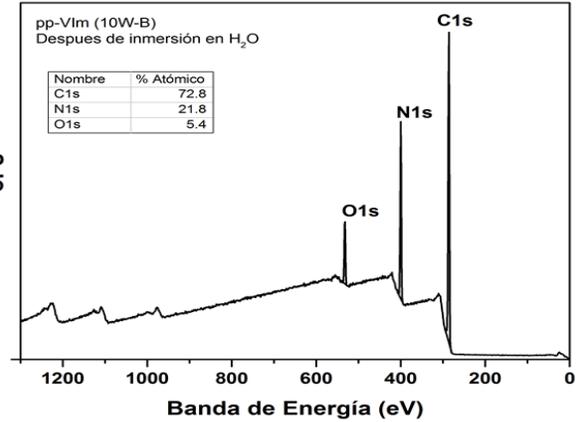
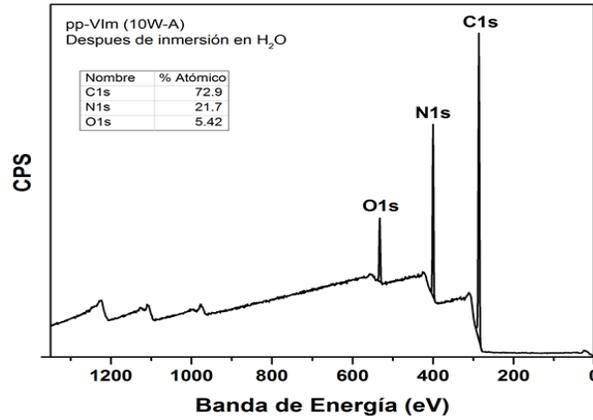
Después de inmersión en Agua						
Potencia (W)	A(nm)	B(nm)	C(nm)	D(nm)	Promedio	Desv. est. ±
10	228	190	207	235	215.00	20.47
15	202	184	320	-	235.33	73.87
20	620	614	483	-	572.33	77.42
25	663	646	663	900	718.00	121.59
30	166	348	127	232	218.25	96.74

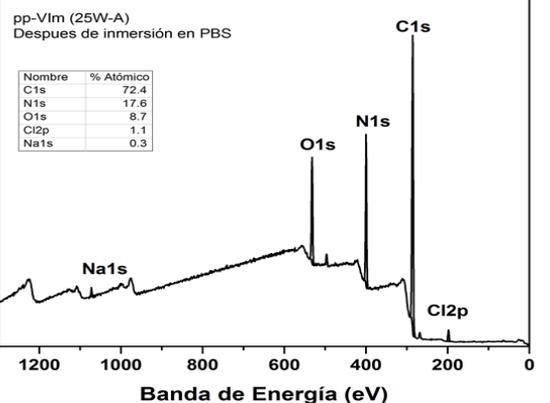
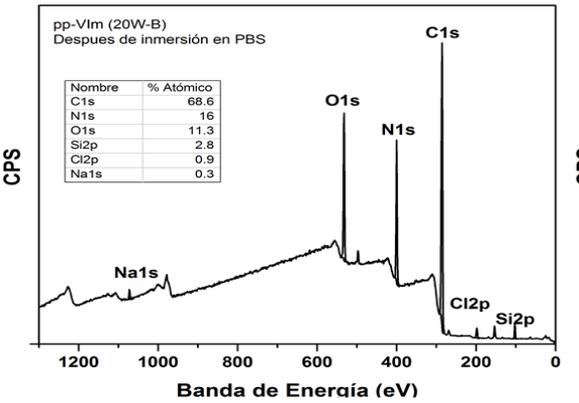
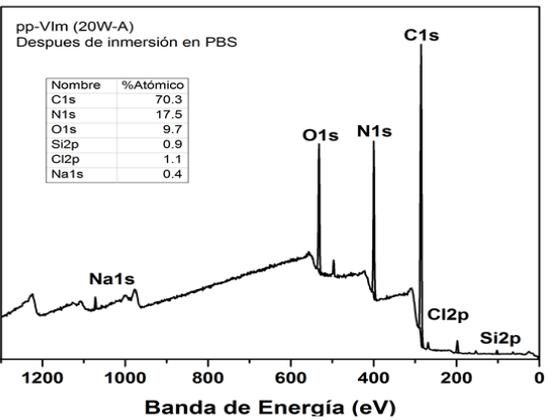
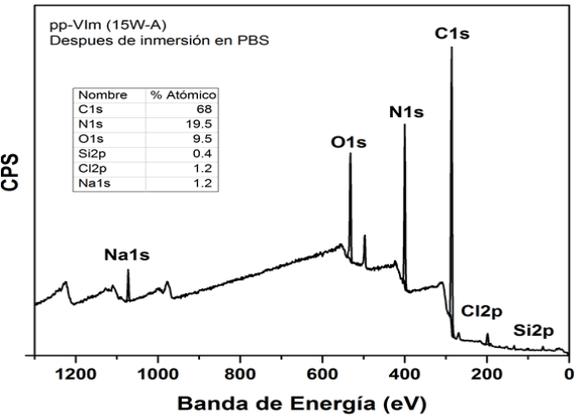
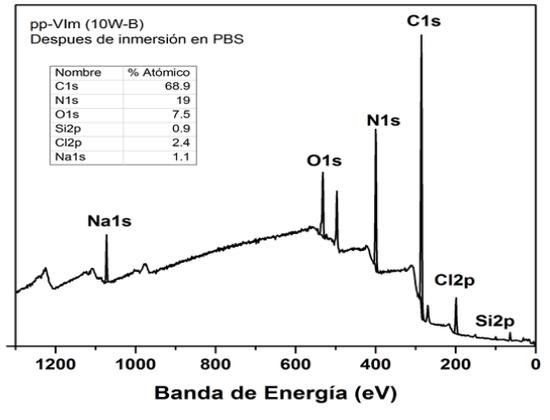
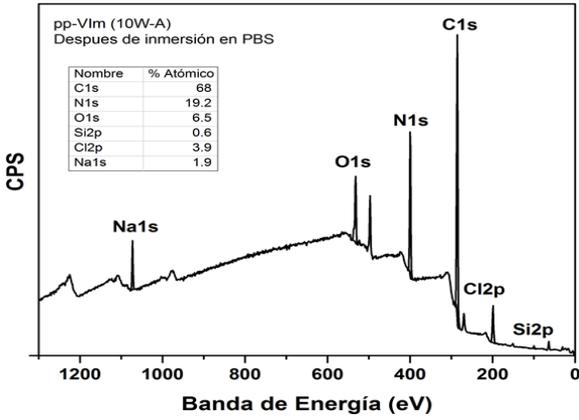
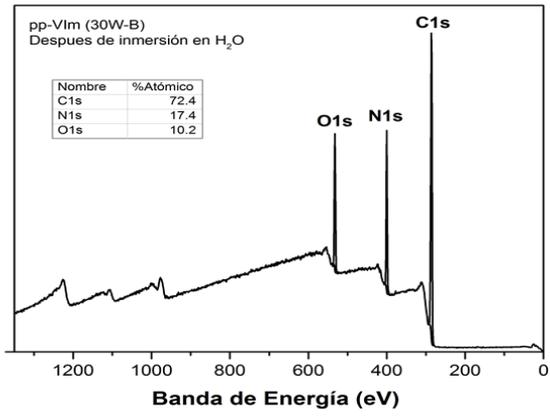
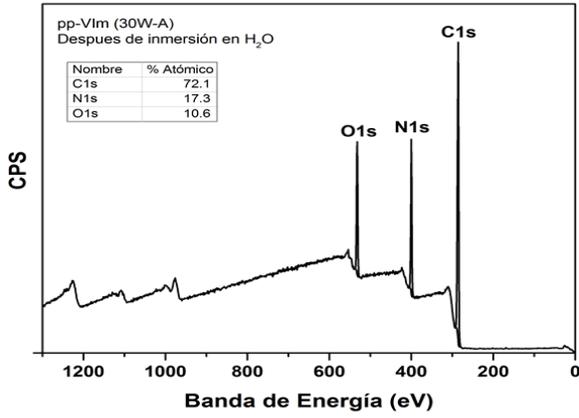
Después de inmersión en PBS						
Potencia (W)	A(nm)	B(nm)	C(nm)	D(nm)	Promedio	Desv. est. ±
10	325	349	380	-	351.33	27.57
15	527	678	1000	-	735.00	241.59
20	964	769	579	460	693.00	220.98
25	905	746	700	757	777.00	88.83
30	243	244	241	-	242.66	1.5275

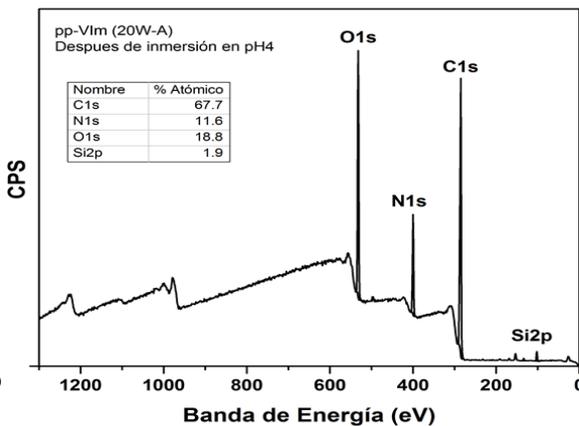
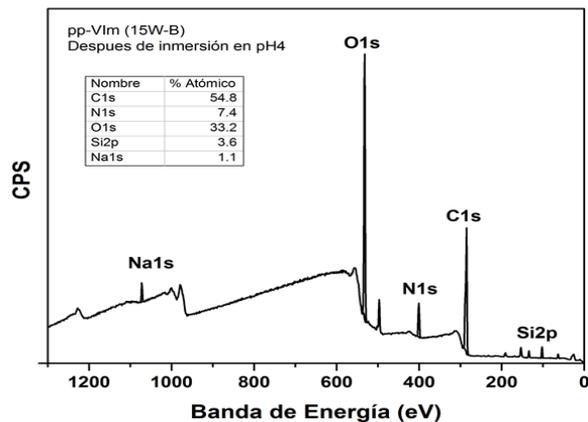
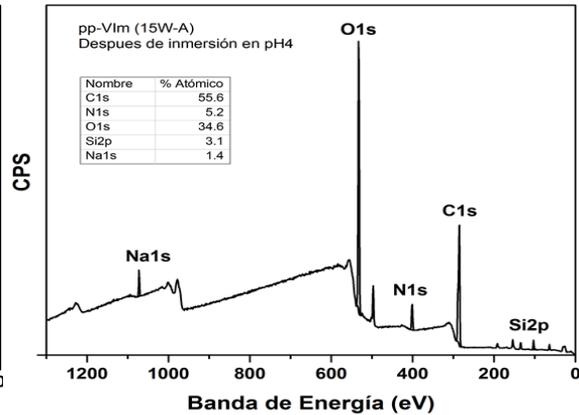
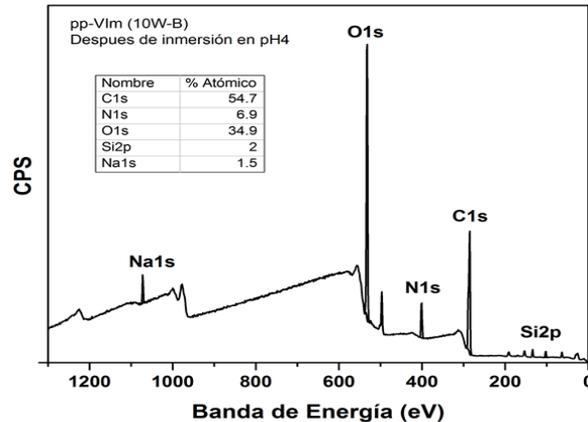
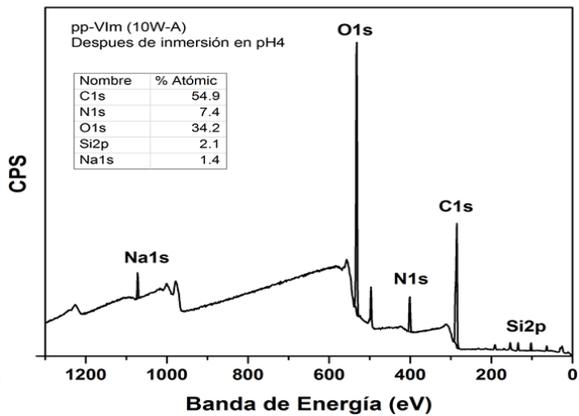
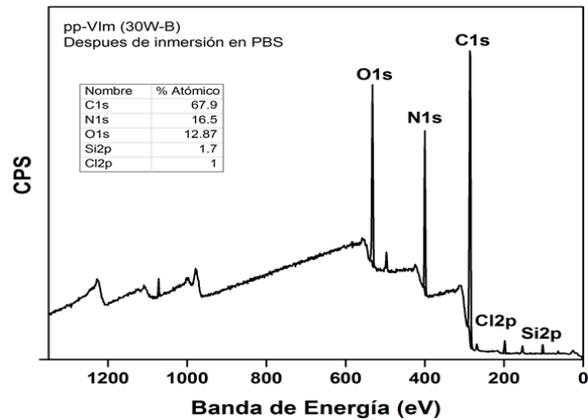
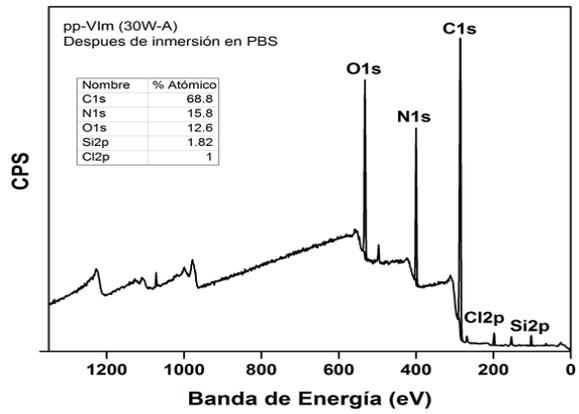
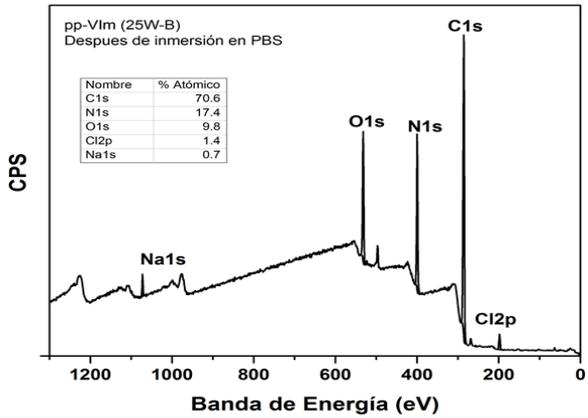
Después de inmersión en pH4						
Potencia (W)	A(nm)	B(nm)	C(nm)	D(nm)	Promedio	Desv. est. ±
10	493	364	553	-	470	96.57
15	128	263	136	-	175.66	75.73
20	451	471	439	377	434.50	40.54
25	479	454	499	-	477.33	22.54
30	220	330	328	-	292.66	62.93

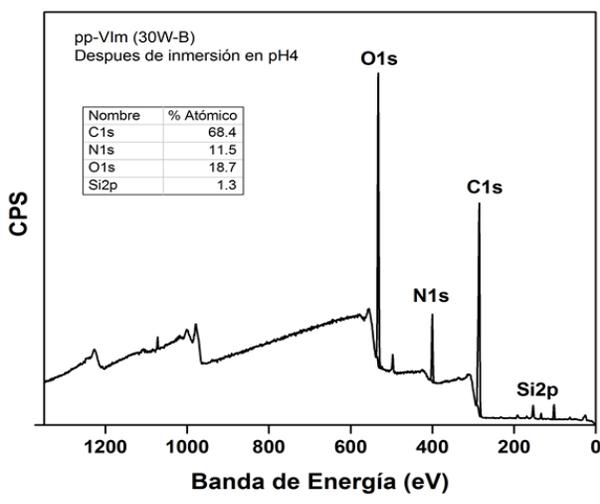
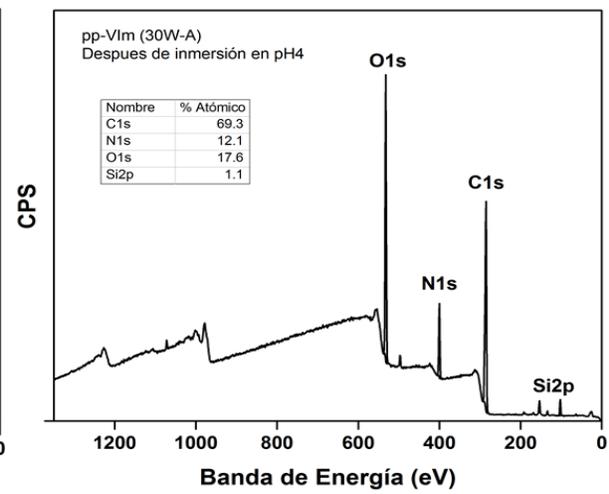
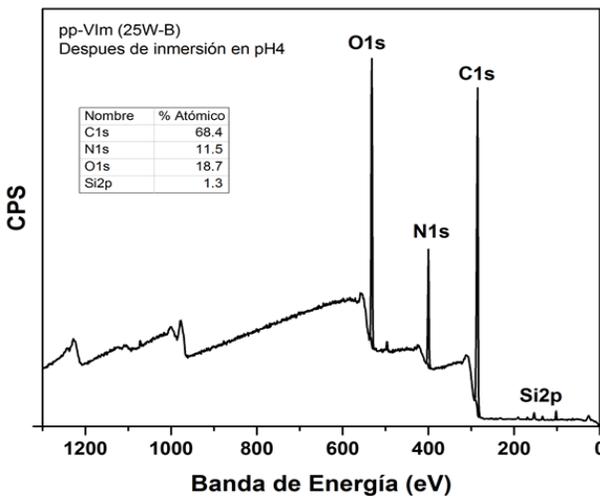
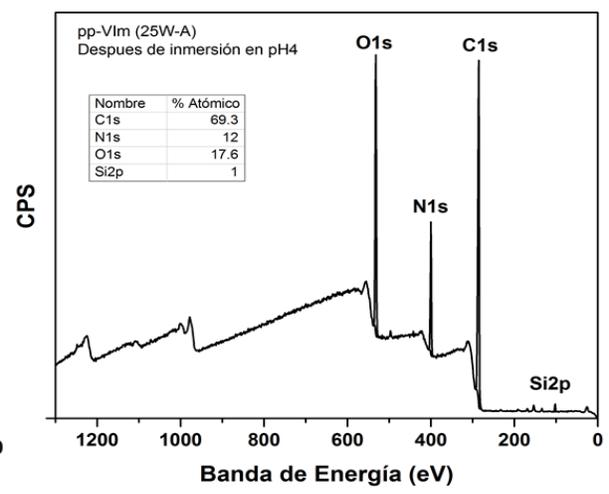
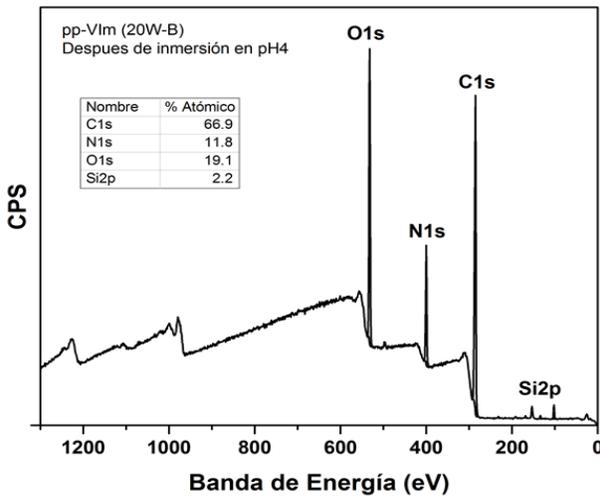
Apéndice D. Espectros XPS para la concentración N/C con H₂O, PBS y pH 4



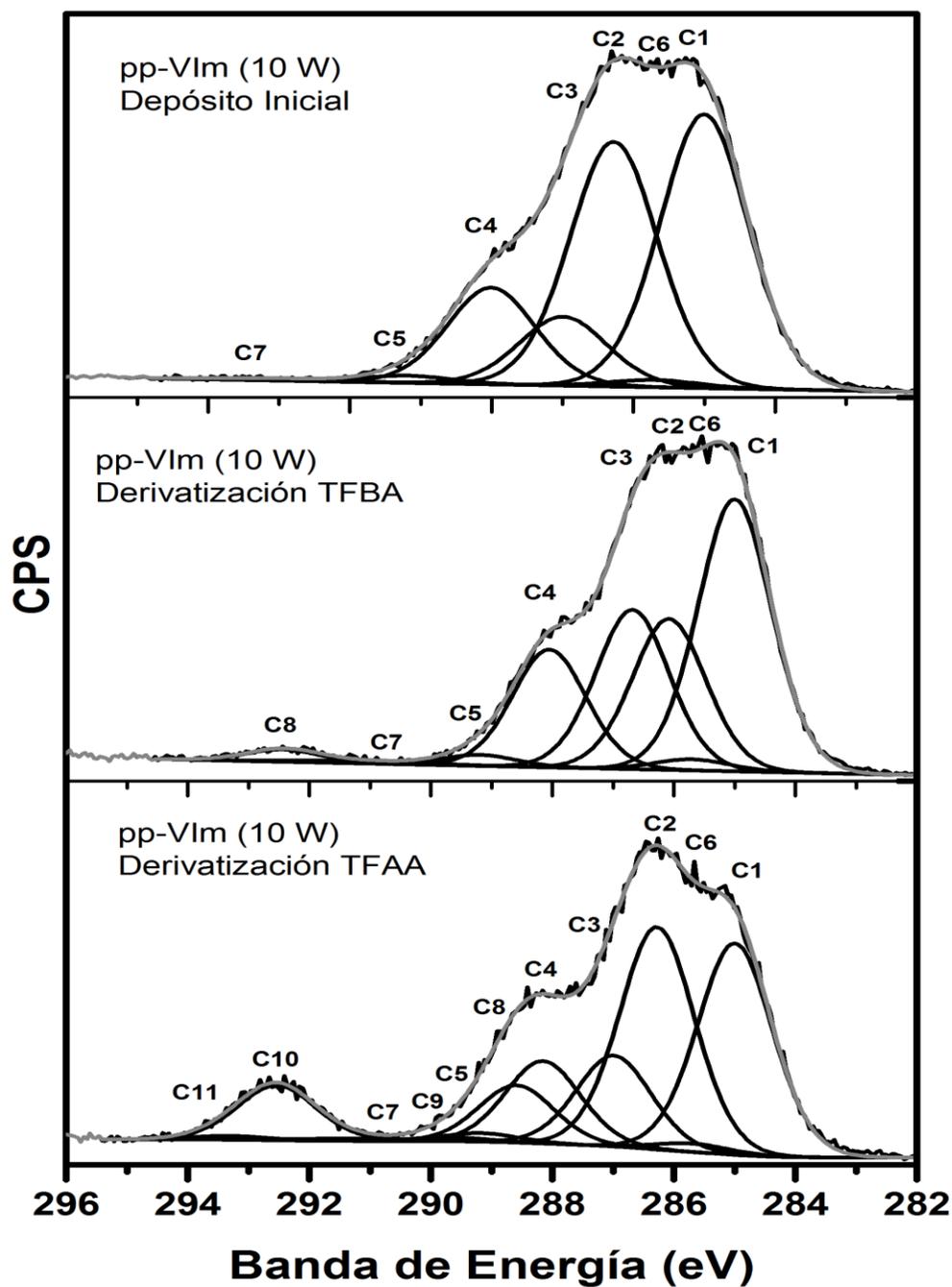




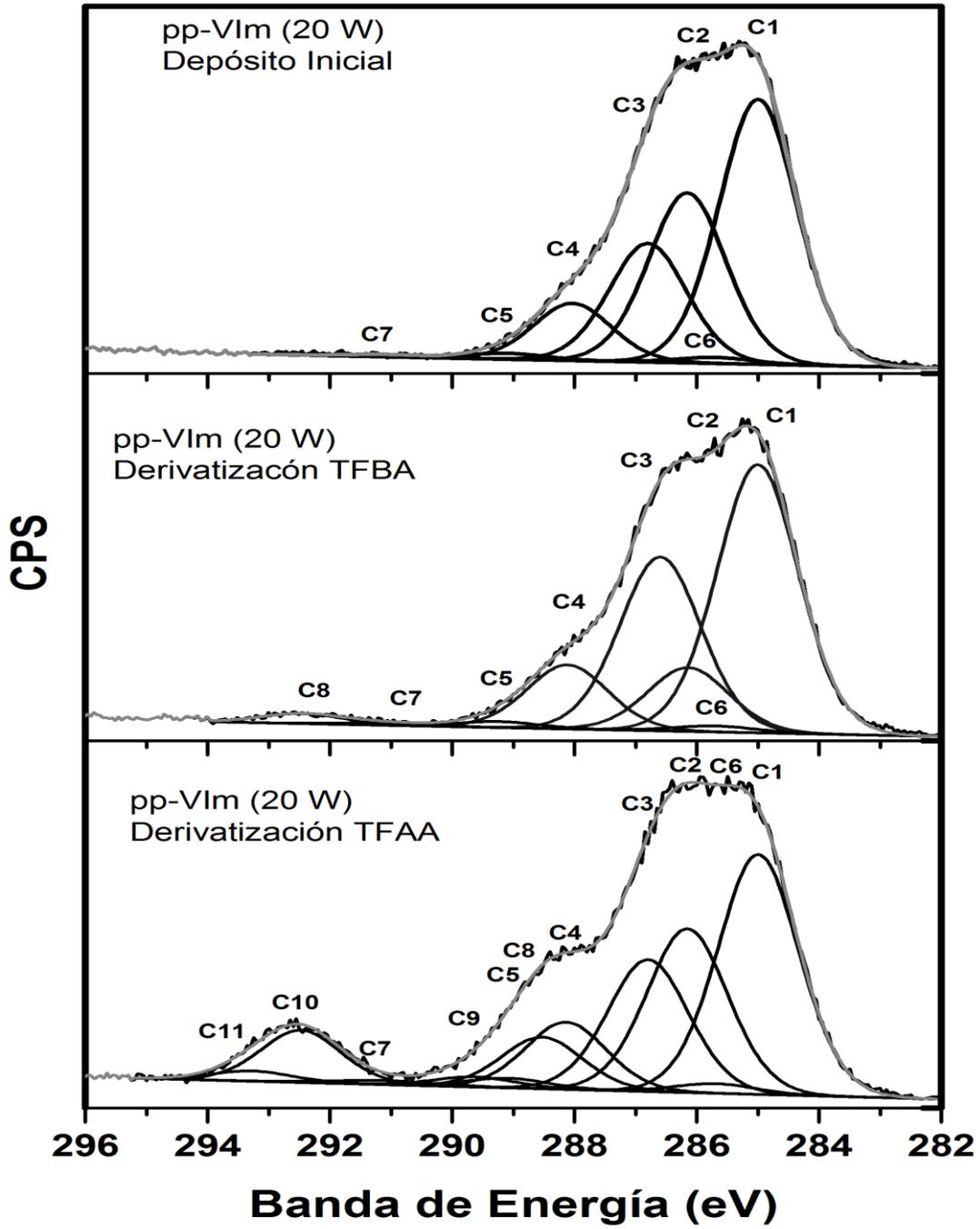




Apéndice E. Espectros XPS alta resolución de 10 y 20 W con derivatización TFBA y TFAA.



C1 depósitos de pp-VIm-10 W												
Sin derivatizar					Derivatización con TFBA				Derivatización con TFAA			
Pico	Posible enlace químico	Energía de enlace del pico (eV)	FWHM	% Área	Posible enlace químico	Energía de enlace del pico (eV)	FWHM	% Área	Posible enlace químico	Energía de enlace del pico (eV)	FWHM	% Área
C1	C-C, C=C	285	1.5	39.0	C-C, C=C	285	1.43	36.82	C-C, C=C	285	1.5	28.2
C2	C-NH _x ,	286.3	1.5	34.9	C-NH _x ,	285.6	1.43	20.43	C-NH _x ,	286.28	1.5	29.6
	<u>C</u> -C≡N				<u>C</u> -C≡N				<u>C</u> -C≡N			
C3	C=N, C≡N, 287.0		1.5	9.8	C=N, C≡N,	286.7	1.43	21.57	C=N, C≡N,	286.99	1.5	12.1
	C-O				C-O				C-O			
									<u>C</u> -N-CO-CF ₃			
C4	C=O, O=C-N, 288.0		1.5	13.8	C=O, O=C-N,	288.2	1.43	15.93	C=O, O=C-N,	288.15	1.5	11.0
					<u>C</u> -CF ₃				<u>C</u> -O-CO-CF ₃			
C5	COOR	289.2	1.5	1.0	COOR	289.2	1.43	1.50	COOR	289.19	1.5	1.1
C6	α-COOR	285.7	1.5	1.0	β-COOR	285.7	1.43	1.50	β-COOR	285.70	1.5	1.1
C7	Shake-up	291.1	1.5	0.4	Shake-up	291.1	2.57	0.58	Shake-up	291.10	2.6	0.6
C8									N- <u>C</u> O-CF ₃	288.59	1.5	7.6
C9					CF ₃	292.6	1.43	1.66	O- <u>C</u> O-CF ₃	289.69	1.5	0.5
C10									N-CO- <u>C</u> F ₃	292.53	1.5	7.6
C11									O-CO- <u>C</u> F ₃	293.33	1.5	0.5



C1 depósitos de pp-VIm-20 W												
Sin derivatizar					Derivatización con TFBA				Derivatización con TFAA			
Pico	Posible enlace químico	Energía de enlace del pico (eV)	FWHM	% Área	Posible enlace químico	Energía de enlace del pico (eV)	FWHM	% Área	Posible enlace químico	Energía de enlace del pico (eV)	FWHM	% Área
C1	C-C, C=C	285	1.49	42.44	C-C, C=C	285	1.57	45.15	C-C, C=C	285	1.56	31.99
C2	C-NH _x ,	286.16	1.49	27.23	C-NH _x ,	286.14	1.57	10.72	C-NH _x ,	286.16	1.56	21.83
C3	<u>C</u> -C≡N	286.8	1.49	18.87	<u>C</u> -C≡N	286.60	1.57	29.25	<u>C</u> -C≡N	286.80	1.56	17.56
	C=N, C≡N,				C=N, C≡N,				C=N, C≡N,			
C4	C-O	288.03	1.49	9.15	C-O	288.12	1.57	10.76	C-O	288.14	1.56	8.95
	C=O, O=C-N,				C=O, O=C-N,				C=O, O=C-N,			
	<u>C</u> -CF ₃				<u>C</u> -CF ₃				<u>C</u> -O-CO-CF ₃			
C5	COOR	289.10	1.49	0.95	COOR	289.24	1.57	1.01	COOR	289.1	1.56	1.28
C6	α-COOR	285.70	1.49	0.96	β-COOR	285.70	1.57	1.01	β-COOR	285.7	1.56	1.28
C7	Shake-up	291.10	1.64	0.41	Shake-up	291.10	1.57	0.42	Shake-up	291.1	2.02	0.70
C8									N- <u>C</u> O-CF ₃	288.53	1.56	6.87
C9					CF ₃	292.45	1.57	1.68	O- <u>C</u> O-CF ₃	289.63	1.56	1.34
C10									N-CO- <u>C</u> F ₃	292.48	1.54	6.86
C11									O-CO- <u>C</u> F ₃	293.28	1.54	1.34

