

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



**MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE
INJERTOS VASCULARES DE PEQUEÑO DIÁMETRO**

Tesis para obtener el título profesional de Ingeniera biomédica

AUTORA:

Melany Celia Cama Bahamonde

ASESOR:

Rolf Grieseler

Lima, 2026

Informe de Similitud

Yo, Prof. Dr.-Ing. Rolf Grieseler, docente de la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor de la tesis titulado

Modificación de las propiedades superficiales de injertos vasculares de pequeño diámetro tratados con plasma


Tesis del autor:

Melany Celia Cama Bahamonde,

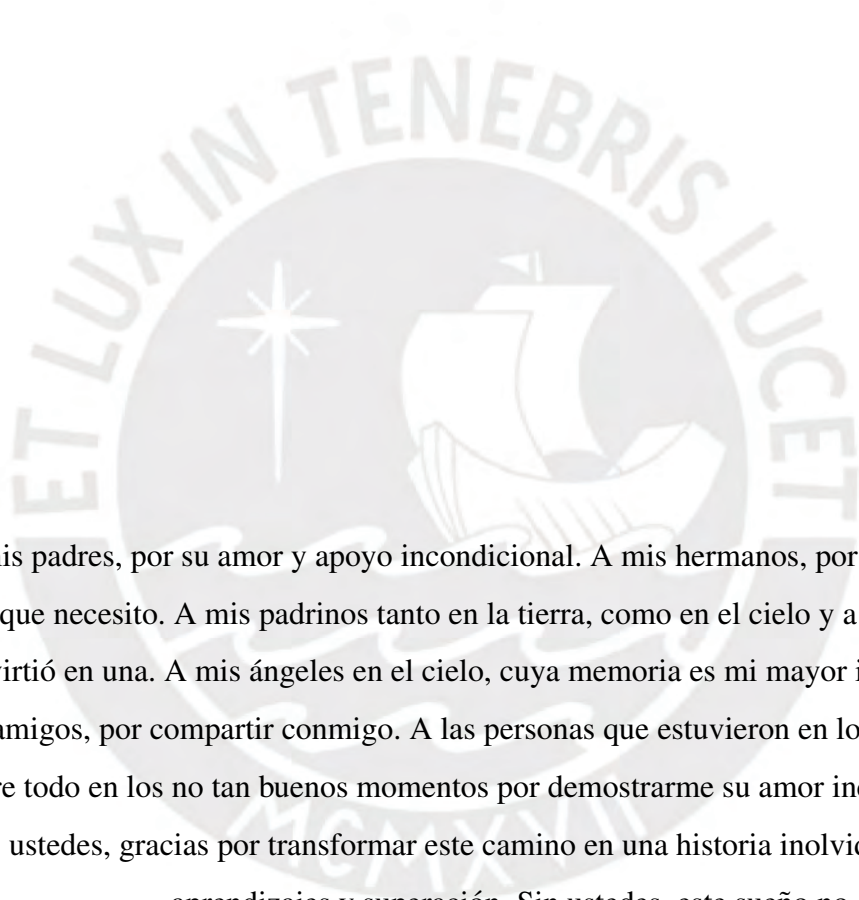
El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 11%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 16/03/2026.

- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha: Lima, 16/03/26

Apellidos y nombres del asesor Grieseler, Rolf	
CE: 001660902	Firma
ORCID: 0000-0001-5307-7755	

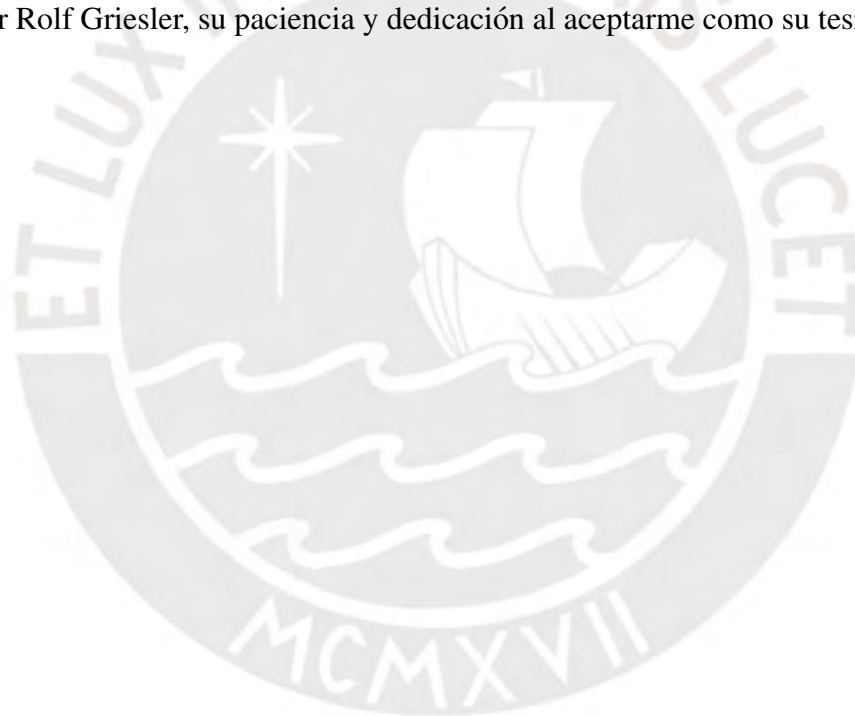
Dedicatoria



A mis padres, por su amor y apoyo incondicional. A mis hermanos, por ser el soporte que necesito. A mis padrinos tanto en la tierra, como en el cielo y a la que la vida convirtió en una. A mis ángeles en el cielo, cuya memoria es mi mayor inspiración. A mis amigos, por compartir conmigo. A las personas que estuvieron en los buenos pero sobre todo en los no tan buenos momentos por demostrarme su amor incondicional, a todos ustedes, gracias por transformar este camino en una historia inolvidable de risas, aprendizajes y superación. Sin ustedes, este sueño no sería realidad.

Agradecimientos

Agradezco a las universidades que me han dado las herramientas y oportunidades para desarrollarme profesionalmente. Agradezco también al Laboratorio de Ingeniería Médica, el de Física por brindarme los equipos y herramientas para llevar acabo esta tesis, y al profesor Rolf Griesler, su paciencia y dedicación al aceptarme como su tesista.



Resumen

Este estudio evalúa la modificación superficial del politetrafluoroetileno (PTFE) para aplicaciones de injertos vasculares de pequeño diámetro mediante dos métodos de tratamiento por plasma: plasma atmosférico de aire y plasma no atmosférico de argón. El objetivo es contrastar los cambios físicos y químicos inducidos por ambos entornos y evaluar su estabilidad temporal durante 21 días. La caracterización se realizó mediante mediciones de ángulo de contacto (agua destilada y sangre simulada), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía Infrarroja (FTIR). Los resultados indican que el plasma no atmosférico de argón induce exitosamente la hidrofiliidad, reduciendo el ángulo de contacto de $\approx 96^\circ$ a $\approx 62^\circ$ debido a la implantación de grupos funcionales polares ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$). Por el contrario, el plasma atmosférico de aire incrementa la naturaleza hidrofóbica, alcanzando ángulos de hasta 122° mediante un mecanismo de ablación superficial que favorece un estado de Cassie-Baxter. El análisis de estabilidad reveló que, mientras la funcionalización química del plasma no atmosférico sufre una recuperación hidrofóbica parcial ($\approx 84^\circ$ al día 21) por la reorientación de cadenas, las modificaciones topográficas del plasma atmosférico presentan una mayor permanencia. El FTIR confirmó la preservación de la estructura del PTFE y resaltó el aumento de rugosidad. Estos hallazgos demuestran que los parámetros del plasma pueden ajustarse para optimizar la interacción biológica y durabilidad de los injertos vasculares.

Índice general

Introduction	1
Objetivos	5
1 Estado del arte	6
1.1 Polímeros utilizados en injertos vasculares	6
1.1.1 Naturales	6
1.1.1.1 Colágeno	7
1.1.1.2 Fibrina	7
1.1.1.3 Elastina	8
1.1.1.4 Quitosano	8
1.1.1.5 Ácido Hialurónico	9
1.1.2 Sintéticos	9
1.1.2.1 Politetrafluoroetileno (PTFE)	10
1.1.2.2 Politetrafluoroetileno expandido (ePTFE)	10
1.1.2.3 Polyurethane (PU)	10
1.1.2.4 Polietilentereftalato (PET)	11
1.1.2.5 Poli(e-caprolactona) (PCL)	11
1.1.2.6 Poli(ácido láctico) (PLA)	12
1.1.2.7 Poli(ácido glicólico) (PGA)	12
1.1.2.8 Poli(ácido láctico-co-glicólico) (PLGA)	13
1.1.2.9 Polietileno (PE)	13
1.2 Modificación superficial con plasma	15
1.2.1 No Atmosférico	16
1.2.2 Atmosférico	18
1.2.2.1 Plasma de Argón y mezclas con CO_2	18

1.2.2.2	Plasma de Oxígeno y el fenómeno de Super-hidrofobicidad	18
1.2.2.3	Plasma de Nitrógeno y Estabilidad (Envejecimiento)	19
1.3	Técnicas para analizar las propiedades superficiales	19
1.3.1	Ángulo de contacto	19
1.3.2	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	22
1.3.3	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	23
2	Materiales y Metodología	25
2.1	Tratamiento de plasma	25
2.1.1	Plasma No Atmosférico	25
2.1.2	Plasma Atmosférico	26
2.2	Ensayos de caracterización para evaluar el cambio luego del tratamiento superficial	27
2.2.1	Ángulo de contacto	27
2.2.2	MEB	29
2.2.3	FTIR	29
3	Resultados y discusión	31
3.1	Ángulo de contacto	31
3.1.1	Plasma no atmosférico	33
3.1.2	Plasma atmosférico	36
3.2	MEB	39
3.2.1	Plasma no atmosférico	39
3.2.2	Plasma atmosférico	40
3.3	FTIR	40
3.3.1	Plasma no atmosférico	43
3.3.2	Plasma atmosférico	43
4	Conclusiones	45
5	Recomendaciones	48
5.1	Optimización del Fluido de Prueba (Sangre Simulada)	48

5.2	Variación de Parámetros en el Plasma Atmosférico	48
5.3	Evaluación en Geometrías de Menor Calibre	49
5.4	Evaluación de Estabilidad a Largo Plazo (> 21 días)	49
Bibliography		50

Índice de figuras

1.1	Medición de ángulo de contacto en superficies concavas. Tomado de	21
1.2	Diagrama de viscosidad por tasa de corte de la sangre con diferentes concentraciones de hematocrito Tomado de [45]	22
1.3	MEB del PTFE a 15kV. Tomado de	24
1.4	FTIR del PTFE. Tomado de	24
2.1	Tratamiento superficial con plasma no atmosférico por descarga de barrera dieléctrica (DBD).	26
2.2	Tratamiento superficial del PTFE utilizando un dispositivo tipo lápiz de plasma (PlasmaBeam Mini).	27
2.3	Gráfica de la Viscosidad Vs Esfuerzo de corte de la sangre simulada	28
3.1	Variación del ángulo de contacto con respecto al diámetro de las muestras sin tratamiento.	31
3.2	Ángulo de contacto del PTFE agua destilada. a) Superficie plana muestra A1. b) Superficie concava de diámetro 5mm, Elaboración propia.	32
3.3	Ángulo de contacto de la sangre simulada. a) Superficie plana muestra A1. b) Superficie concava de diámetro 5mm.	32
3.4	Evolución del ángulo de contacto en superficies de PTFE tratadas con Plasma No Atmosférico (Argón), antes del tratamiento, luego del tratamiento al día 1 y al día 21.	34

3.5	Evolución del ángulo de contacto con agua destilada sobre superficies de PTFE tratadas con plasma no atmosférico. a) Muestra sin tratamiento, b) muestra tratada al día 1, y c) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.	35
3.6	Evolución del ángulo de contacto con sangre simulada sobre superficies de PTFE tratadas con plasma no atmosférico. a) Muestra sin tratamiento, b) muestra tratada al día 1, y c) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.	36
3.7	Evolución del ángulo de contacto en superficies de PTFE tratadas con Plasma Atmosférico, antes del tratamiento, luego del tratamiento al día 1 y al día 21.	37
3.8	Evolución del ángulo de contacto con agua destilada sobre superficies de PTFE tratadas con plasma atmosférico. a) Muestra sin tratamiento, b) muestra tratada al día 1, y c) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.	38
3.9	Evolución del ángulo de contacto con sangre simulada sobre superficies de PTFE tratadas con plasma atmosférico. a) Muestra sin tratamiento, b) muestra tratada al día 1, y c) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.	39
3.10	Micrografías SEM del PTFE tratado con plasma no atmosférico. A) Muestra sin tratamiento, B) muestra tratada al día 1, y C) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.	39
3.11	Micrografías SEM del PTFE tratado con plasma atmosférico. A) Muestra sin tratamiento, B) muestra tratada al día 1, y C) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.	40
3.12	FTIR Tomado de la muestra sin tratamiento.	42
3.13	FTIR Tomado de las muestras luego de 1 día del tratamiento con plasma no atmosférico y luego de 21 días del tratamiento.	43
3.14	FTIR Tomado de las muestras luego de 1 día del tratamiento con plasma atmosférico y luego de 21 días del tratamiento.	44

Índice de tablas

1.1	Ventajas, limitaciones y referencias de materiales naturales para injertos vasculares	9
1.2	Resumen de polímeros utilizados en injertos vasculares: ventajas, limitaciones y referencias	14
1.3	Resumen de estudios sobre modificación superficial de polímeros con plasma no atmosférico	17
1.4	Resumen de estudios sobre tratamiento con plasma atmosférico, detallando los ángulos de contacto (WCA) inicial y final.	20
1.5	Resumen de estudios que evalúan el ángulo de contacto con sangre o derivados sobre superficies con o sin tratamiento superficial.	23

Introducción

Las enfermedades cardiovasculares (ECV) continúan siendo la principal causa de muerte y discapacidad a nivel mundial, responsables de más de 19 millones de fallecimientos anuales y cerca de 438 millones de años de vida ajustados por discapacidad (DALYs). Pese a los avances tecnológicos y preventivos, las desigualdades en su control siguen marcadas entre continentes, influenciadas por factores económicos, sociales y ambientales. [1, 2, 3] Una de las menores tasas de incidencia de ECV (764 casos por 100,000 habitantes) entre las regiones de la OMS la tiene Europa con una prevalencia estandarizada de 7,8%, aún así concentra una alta carga de morbilidad por envejecimiento poblacional. Las disparidades entre Europa occidental y oriental son notables: los países de altos ingresos han reducido su mortalidad por mejor control de hipertensión y dislipidemia, mientras que en los países de ingresos medios persisten deficiencias en prevención, diagnóstico y tratamiento especializado [3]. Pese a ello, en el año 2021 las enfermedades del sistema circulatorio provocaron 1.71 millones de fallecimientos en la Unión Europea, representando el 32.4% de todas las defunciones. Uno de los países afectados fue España pues registró 119,196 muertes por ECV ese mismo año. Aunque las tasas de mortalidad habían disminuido históricamente, desde 2015 se ha observado una meseta en algunos países, atribuible al envejecimiento poblacional, la obesidad y la diabetes. España cuenta con un sistema sanitario universal que facilita el acceso equitativo a procedimientos como angioplastias primarias con stents liberadores de fármacos, logrando una reducción de la letalidad del infarto [4, 5]. En África, la prevalencia estandarizada es cercana al 7.9%, similar a la de Europa, pero las ECV están en aumento debido a la transición epidemiológica, la urbanización acelerada y el acceso limitado a servicios médicos y fármacos preventivos. La carga de

mortalidad temprana es desproporcionadamente alta, con un aumento de la cardiopatía hipertensiva y el accidente cerebrovascular. En el sudeste asiático, la prevalencia es del 7.1 %, pero representa una gran carga absoluta por la magnitud poblacional. Factores como dietas ricas en sodio, bajo control de hipertensión y urbanización desordenada elevan los riesgos. En Asia oriental y el Pacífico occidental (6.7 %), se observa mejor control de los factores lipídicos, aunque el envejecimiento y el sedentarismo están generando un repunte de casos. La región con mayor prevalencia estandarizada mundial (10.1 %) es el Oriente, influenciada por el rápido crecimiento de la obesidad, diabetes tipo 2 y consumo de tabaco. Las políticas preventivas son heterogéneas y muchas naciones presentan carencias en registros nacionales y programas de tamizaje cardiovascular. En la región de las Américas, las ECV presentan una prevalencia estandarizada baja de 7.7 %, sin embargo este número representa aproximadamente 2 millones de muertes anuales y un tercio de la mortalidad total. Aunque las tasas ajustadas por edad han disminuido desde 1990, el número absoluto de casos ha crecido debido al envejecimiento y crecimiento poblacional.

- En América del Norte, la prevalencia estandarizada es del 8.4 %, con una reducción sostenida en la mortalidad (de 260 a 139 por 100,000 personas) [3]). En países como Estados Unidos, las ECV también lideran las causas de muerte. Durante el 2022 se registraron 941,652 muertes atribuibles a enfermedades cardiovasculares. A pesar de tener una tendencia histórica en reducción de la mortalidad ajustada por edad, el número absoluto de muertes se ha mantenido elevado. El país dispone de un sistema de salud altamente especializado con redes de «Código Infarto» que permiten realizar angioplastias primarias con stents en menos de 90 minutos, desde la llegada del paciente, utilizando stents farmacológicos de última generación como estándar de tratamiento [2, 6]. Esto ayuda a prevenir la mortalidad de estas enfermedades.
- En América Latina y el Caribe, la prevalencia es menor (7.0 %), pero con una mortalidad aún elevada (157 por 100,000), atribuida a limitaciones en infraestructura sanitaria, desigualdad socioeconómica y aumento de factores de riesgo como obesidad y diabetes [3]. En Colombia, las ECV fueron responsables

del 31 % de todas las muertes durante el 2019, y en 2022 causaron 70,324 fallecimientos, un 35 % más que en 2021. Si bien las principales ciudades cuentan con acceso a angioplastias primarias y tecnologías avanzadas, aún persisten desigualdades regionales que limitan el acceso en zonas rurales. En comparación, Perú presenta una situación similar, las ECV constituyen una de las principales causas de mortalidad en el país. Según el Análisis de Situación de Salud del Perú 2021, las enfermedades isquémicas del corazón, la diabetes mellitus y la enfermedad pulmonar intersticial estuvieron entre las principales causas de muerte. Entre los años 2017 y 2022, se reportaron 183,386 muertes por causas cardiovasculares, siendo las cardiopatías isquémicas (37.2 %), las causas hipertensivas (25.1 %) y los accidentes cerebrovasculares (22.6 %) las más frecuentes. La tasa de mortalidad ajustada por edad incrementó de 72 muertes por 100,000 habitantes a 129 en el periodo de 2020 al 2022, un aumento del 78 %, con Lima mostrando un incremento del 132 % [2, 7, 8]. Según la Global Burden of Cardiovascular Diseases and Risks Collaboration, se concluye que en el Perú, durante el año 2021, la carga de enfermedad cardiovascular fue relevante tanto en términos de morbilidad como de mortalidad. El país registró una tasa ajustada por edad de 2,247.7 DALYs (Años de Vida Ajustados por Discapacidad). Además, se reportó una tasa de mortalidad de 101.1 por 100,000 habitantes y una prevalencia de 6,592 casos por cada 100,000 personas, con un total estimado de aproximadamente 2.3 millones de personas afectadas por enfermedades cardiovasculares [2]. En este contexto, se estima que aproximadamente el 22.8 % de la población peruana mayor de 12 años presenta un riesgo alto de desarrollar enfermedades cardiovasculares, mientras que un 27.1 % presenta un riesgo muy alto. La persistencia de factores de riesgo como hipertensión arterial, obesidad, sedentarismo, dieta inadecuada y diabetes contribuye a esta carga. En cuanto al acceso a tratamiento, se observan limitaciones fuera de los centros terciarios ubicados en principales ciudades. En los hospitales públicos, la fibrinólisis representa aproximadamente el 37 % de las terapias de reperfusión utilizadas, mientras que cerca del 20 % de los pacientes accede a angioplastia primaria con stent durante las primeras 12 horas de un infarto. Aunque el uso de stents farmacológicos ha comenzado a implementarse en centros de referencia, su

disponibilidad aún presenta variabilidad a nivel nacional [9, 10, 11].



Objetivos

1. Objetivo general:

- a) Evaluar el efecto del tratamiento con plasma (atmosférico y no atmosférico) en la modificación superficial del PTFE para injertos vasculares de pequeño diámetro.

2. Objetivos específicos:

- a) Determinar los cambios en la mojabilidad del PTFE mediante mediciones de ángulo de contacto con agua destilada y sangre simulada.
- b) Analizar las modificaciones morfológicas inducidas por el plasma mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).
- c) Identificar cambios superficiales mediante espectroscopía FTIR.
- d) Comparar la estabilidad temporal (día 1 y día 21) de las modificaciones generadas por ambos tipos de plasma.

Estado del arte

En este capítulo se describen los principales polímeros naturales y sintéticos empleados para fabricar injertos cardiovasculares de pequeño diámetro, resaltando sus propiedades biológicas y mecánicas, así como sus respectivas limitaciones. Se destaca la importancia del tratamiento de superficies de polímeros, particularmente mediante el uso de plasma, como estrategia para mejorar la hidrofiliidad de estos materiales. Asimismo, se aborda la aplicación de técnicas complementarias para la caracterización superficial, incluyendo la medición del ángulo de contacto con agua destilada y con sangre simulada —cuyo método de preparación busca replicar las propiedades fisiológicas—, además de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que permiten evaluar los cambios morfológicos y químicos derivados de dichos tratamientos.

1.1. Polímeros utilizados en injertos vasculares

1.1.1. Naturales

Los polímeros naturales usado en injertos vasculares se resumen en la tabla 1.1.

1.1.1.1. Colágeno

Es la proteína más abundante del cuerpo y principal componente de la matriz extracelular [12]. El colágeno tipo I brinda resistencia mecánica y es ampliamente usado en ingeniería de tejidos por su biodegradabilidad, baja inmunogenicidad y sitios de unión celular. En aplicaciones cardiovasculares, favorece la adhesión, proliferación y migración de células, facilitando la integración del injerto con el tejido del paciente. Desde los años 80 se utiliza en injertos vasculares biosimiladaes, tanto como andamio principal como en recubrimientos o liberación de fármacos. Su principal limitación es su baja resistencia mecánica, por lo que suele combinarse con polímeros sintéticos o someterse a procesos de entrecruzamiento. Recientes avances han producido injertos híbridos con colágeno, PCL y heparina que imitan las propiedades de vasos nativos y mejoran la regeneración endotelial [13, 14]

1.1.1.2. Fibrina

Proteína que se forma durante la coagulación al polimerizarse el fibrinógeno, creando una red tridimensional que actúa como "pegamento biológico" favorece la cicatrización. En bioingeniería vascular, se valora por su similitud con la matriz extracelular, su porosidad y capacidad para promover migración celular y regeneración. Puede obtenerse de forma autóloga (del propio paciente), reduciendo riesgos inmunológicos. Sin embargo, su baja resistencia mecánica limita su uso aislado en injertos vasculares. Por eso, suele combinarse con polímeros como PU o PCL para formar injertos híbridos más estables. Estos han demostrado buena patencia, hemocompatibilidad y capacidad de remodelación tisular en modelos animales. También se ha usado como vehículo de liberación controlada de fármacos, como heparina, y en injertos preformados con células, mostrando buena integración y endotelización hasta por 6 meses in vivo [15, 16]

1.1.1.3. Elastina

Es una proteína clave del tejido conectivo que otorga elasticidad a estructuras como las arterias, permitiendo su expansión y retracción con cada pulso. Además, tiene propiedades antitrombóticas y regula la proliferación de células musculares lisas. En ingeniería vascular, se busca incorporar elastina o sus derivados (como tropoelastina o ELPs) para imitar la elasticidad natural de los vasos y mejorar la biocompatibilidad. Debido a la insolubilidad de la elastina nativa, se utilizan versiones solubles o recombinantes. Se emplea frecuentemente en combinación con colágeno para crear injertos híbridos más elásticos y porosos, adecuados para vasos pequeños, promoviendo la endotelización y evitando hiperplasia [17].

1.1.1.4. Quitosano

Es un polisacárido derivado de la quitina, bioactivo, esterilizable, económico e hidrofílico, con propiedades antimicrobianas. En ingeniería vascular se emplea como hidrogel o en mezclas poliméricas, generalmente combinado con otros materiales debido a su baja resistencia mecánica. Recubrimientos de quitosano con ácido poli-L-glutámico (CS/PGA) o con óxido de grafeno y heparina (GOCS/Hep) han demostrado mejorar la resistencia a la corrosión, reducir la adhesión plaquetaria y favorecer la expresión de NO y VEGF, promoviendo la proliferación endotelial. Los hidrogeles de quitosano son altamente prometedores en ingeniería de tejidos, especialmente para regeneración vascular, por su capacidad de ser modificados y su aptitud para liberar fármacos. En este campo, los andamios juegan un rol clave, apoyando procesos como angiogénesis y remodelación vascular, esenciales para la reparación funcional de tejidos dañados [15, 18, 19]

1.1.1.5. Ácido Hialurónico

Es un glicosaminoglicano natural no sulfatado, abundante en la matriz extracelular de tejidos conectivos. Destaca por su capacidad de retener agua, lo que favorece la hidratación, gelificación y migración celular. En ingeniería de tejidos se usa como hidrogel inyectable o en bioimpresión 3D, generalmente modificado para controlar su degradación. Es altamente biocompatible y se une a receptores celulares como CD44, influyendo en la organización celular. En aplicaciones vasculares, potencia la angiogénesis y modula la inflamación [15]. Recientemente, se demostró que los recubrimientos de ácido hialurónico (HA) con polidopamina (PDA) sobre acero 316L mejoraron la hemocompatibilidad y la adhesión de células endoteliales, además de inhibir células musculares lisas y macrófagos. El recubrimiento PDA-HA-2 destacó por generar una baja respuesta inflamatoria in vivo, mostrando su potencial para stents y otros dispositivos cardiovasculares [20, 21].

Tabla 1.1: Ventajas, limitaciones y referencias de materiales naturales para injertos vasculares

Material	Ventajas	Limitaciones	Referencia
Colágeno	Biocompatible, promueve la adhesión celular.	Baja resistencia mecánica, alto costo.	[14]
Fibrina	Favorece la regeneración y es autóloga.	Baja resistencia mecánica.	[16]
Elastina	Aporta elasticidad y es antitrombótica.	Difícil de extraer en forma nativa y baja resistencia mecánica.	[17]
Quitosano	Antimicrobiano y antitrombótico, económico.	Baja resistencia mecánica.	[18, 19]
Ácido hialurónico	Retiene agua, favorece la migración celular y es biocompatible.	Degradación rápida sin modificación, y baja resistencia mecánica.	[20, 21]

1.1.2. Sintéticos

Los polímeros sintéticos se resumen en la tabla 1.2.

1.1.2.1. Politetrafluoroetileno (PTFE)

Por sus características físico-químicas, biocompatibilidad y uso comprobado en aplicaciones cardiovasculares, se ha decidido utilizar PTFE como material base para tratar superficialmente con plasma en el desarrollo de esta tesis. El PTFE (politetrafluoroetileno), comercialmente conocido como Teflón, es un polímero inerte formado por enlaces carbono-flúor altamente estables. Esta estructura le confiere alta resistencia química, hidrofobicidad y bajo coeficiente de fricción [22, 23]. En el estudio de Avci-Adali et al. (2023) mostraron que recubrir PTFE mediante electrohilado disminuyó significativamente la activación plaquetaria y la adsorción de fibrinógeno sin necesidad de heparina, mejorando su hemocompatibilidad y reduciendo riesgos como la trombocitopenia inducida. Esto posiciona al PTFE modificado como un material prometedor para injertos sintéticos funcionales en aplicaciones cardiovasculares [13, 14].

1.1.2.2. Politetrafluoroetileno expandido (ePTFE)

Su versión expandida, el ePTFE, presenta una estructura microporosa que mejora la integración mecánica con los tejidos y permite cierto grado de infiltración celular, siendo ampliamente usado en injertos vasculares de mediano y alto calibre [24, 25]. A pesar de sus ventajas, en aplicaciones de pequeño calibre (<6 mm), el PTFE/ePTFE puede presentar riesgos de trombosis y oclusión debido a su superficie biológicamente inerte, que dificulta la formación de un revestimiento endotelial funcional. Para superar esta limitación, se han desarrollado estrategias de modificación superficial como el tratamiento con plasma [26, 27].

1.1.2.3. Polyurethane (PU)

Es un copolímero segmentado formado por unidades blandas (polioles) y rígidas (diisocianatos), lo que le confiere alta elasticidad y resistencia al desgaste [23]. Su

estructura segmentada le permite simular la compliance de vasos sanguíneos nativos y favorecer una rápida endotelización, aunque su aplicación clínica se ha visto limitada por su degradación temprana, razón por la cual se han desarrollado nuevas variantes con segmentos de policarbonato más estables [25]. Jaganathan et al. (2020) destacan su resistencia a la trombosis y a microorganismos, además de su uso tradicional en dispositivos como válvulas y marcapasos [23]. Por su parte, Ravi y Chaikof (2010) resaltan el desarrollo de injertos reforzados con fibras de poliéster y poliuretanos funcionalizados con óxido nítrico para mejorar la regeneración vascular [28]. Finalmente, Hua et al. (2018) subrayan su aplicación como material base para stents biodegradables con liberación controlada de fármacos y efectos angiogénicos[29].

1.1.2.4. Polietilentereftalato (PET)

Conocido comercialmente como Dacron, es un poliéster no degradable ampliamente utilizado en injertos vasculares de diámetro grueso debido a su resistencia mecánica, estabilidad y elevada tasa de permeabilidad a largo plazo. Sin embargo, su superficie hidrofóbica impide una buena adhesión celular, lo que favorece la trombosis, razón por la cual se han desarrollado modificaciones como recubrimientos proteicos o tratamientos con plasma para mejorar su biocompatibilidad [25] Jaganathan et al., también destacan su uso histórico en forma de tejidos trenzados o tejidos recubiertos para reducir la pérdida de sangre [23] Además, Hua et al., mencionan que PET también puede formar parte de estructuras parcialmente reabsorbibles para mejorar la integración vascular [29]

1.1.2.5. Poli(e-caprolactona) (PCL)

Es un poliéster sintético biodegradable que destaca por su excelente biocompatibilidad y lenta tasa de degradación, proporcionando así un entorno favorable para la regeneración tisular a largo plazo. Su estructura con un grupo éster polar y cinco grupos metileno no polares le otorgan propiedades únicas como baja acidez de los productos de degradación y soporte prolongado para la regeneración celular [25]. También han sido usados en

andamiajes combinados con PLLA y mallas de PGA para injertos venosos implantados con éxito en modelos animales [28]. Hua et al. complementan señalando que la degradación del PCL puede regularse en función de su formulación, permitiendo su integración en stents reabsorbibles [29]. También lo incluyen dentro de los polímeros preferidos para la fabricación de stents bioabsorbibles gracias a su biocompatibilidad y flexibilidad estructural [23].

1.1.2.6. Poli(ácido láctico) (PLA)

Es un poliéster alifático biodegradable obtenido a partir de recursos renovables como el maíz o la caña de azúcar. En el ámbito cardiovascular, se utiliza mayormente en su forma poli-L-láctico (PLLA), debido a su mayor rigidez y estabilidad. Se degrada lentamente (1 a 3 años) mediante hidrólisis de enlaces éster, liberando ácido láctico que se metaboliza sin inducir una respuesta inmunológica significativa. No obstante, su limitada afinidad celular y baja resistencia mecánica han motivado la combinación con otros polímeros para mejorar su funcionalidad como andamio vascular o stent. Dispositivos como el Absorb BVS y el Igaki-Tamai, fabricados con PLLA, han sido implementados en contextos clínicos, mostrando una biodegradación completa en un plazo de 2 años y una respuesta inflamatoria reducida [23, 28, 29, 30].

1.1.2.7. Poli(ácido glicólico) (PGA)

El PGA es un polímero biodegradable sintético conocido por su alta cristalinidad y velocidad de degradación. Se degrada rápidamente por hidrólisis en ácido glicólico, siendo completamente absorbido en 6 meses. Su uso está ampliamente extendido en la ingeniería de tejidos vasculares debido a su capacidad para perder fuerza mecánica en aproximadamente 4 semanas, lo cual permite la remodelación del tejido nativo. Se ha utilizado como andamio en injertos vasculares, donde se combina frecuentemente con otros polímeros como el PLA o el PLGA para controlar su tasa de degradación y mejorar las propiedades mecánicas. Ravi y Chaikof destacan su empleo en injertos vasculares que

muestran buena integración celular y regeneración de la matriz extracelular, aunque su uso en humanos enfrenta desafíos debido a la escasa elasticidad y resistencia a largo plazo [25, 28, 29].

1.1.2.8. Poli(ácido láctico-co-glicólico) (PLGA)

Es un copolímero biodegradable formado por unidades de ácido láctico y ácido glicólico. La proporción de estos monómeros afecta directamente su velocidad de degradación: mayor contenido de ácido glicólico acelera el proceso, mientras que mayor contenido de ácido láctico lo ralentiza. Se degrada por hidrólisis en ácido láctico y glicólico, ambos metabolizables en el ciclo de Krebs. PLGA ofrece una tasa de degradación más controlada y propiedades mecánicas ajustables, por lo que se utiliza ampliamente en aplicaciones cardiovasculares como recubrimiento de stents y en ingeniería de tejidos vasculares. Ha sido empleado en injertos vasculares semisintéticos, generando resultados favorables en cultivos celulares e implantación animal, aunque aún requiere mejoras en su resistencia a largo plazo [23, 29].

1.1.2.9. Polietileno (PE)

El polietileno (PE), en sus variantes de alta y baja densidad, pertenece a la familia de las poliolefinas. Es un polímero no degradable, conocido por su excelente resistencia química, biocompatibilidad y bajo costo. En aplicaciones cardiovasculares, se utiliza principalmente en la fabricación de tubos, conexiones y carcasas de dispositivos médicos como líneas de infusión y sistemas de circulación extracorpórea. Su naturaleza inerte le confiere una buena compatibilidad hemática, aunque su aplicación directa en injertos vasculares es limitada debido a su rigidez y baja interacción celular. Jaganathan et al. destacan su empleo más como componente de dispositivos de soporte extracorpóreo que como material estructural implantable para injertos [23].

Tabla 1.2: Resumen de polímeros utilizados en injertos vasculares: ventajas, limitaciones y referencias

Material	Ventajas	Limitaciones	Referencia
PTFE	Alta resistencia química, biocompatibilidad.	Superficie inerte, hidrofobicidad que impide buena adhesión celular, riesgo de trombosis.	[23, 27]
ePTFE	Estructura microporosa que favorece integración celular y buena flexibilidad.	Hidrofóbico, puede necesitar tratamientos para mejorar adhesión y funcionalidad.	[27]
Poliuretano (PU)	Buena elasticidad, resistencia al desgaste, biocompatibilidad.	Degradación temprana, posible citotoxicidad según formulación.	[23, 28, 29]
PET (Dacron)	Alta resistencia mecánica, buena durabilidad, históricamente usado en injertos de gran calibre.	Hidrofobicidad que impide buena adhesión celular, riesgo de trombosis.	[25, 28]
PCL	Biodegradable, excelente biocompatibilidad, lenta degradación que permite regeneración tisular.	Baja fuerza mecánica inicial, no ideal para cargas altas.	[25, 29]
PLA (PLLA)	Biodegradable, buena rigidez y estabilidad, derivado de fuentes renovables.	Degradación lenta, limitada interacción celular.	[23, 29]
PGA	Rápida degradación, buena integración celular, útil como andamio temporal.	Baja elasticidad, pierde resistencia rápidamente.	[28, 29]
PLGA	Degradación ajustable, buena biocompatibilidad, combinable con fármacos.	Menor resistencia a largo plazo, requiere formulación adecuada.	[28, 29]
PE (Polietileno)	Bajo costo, excelente resistencia química, buena compatibilidad hemática.	Rigidez, escasa interacción celular, limitado para injertos.	[23]

1.2. Modificación superficial con plasma

La tecnología de plasma se ha convertido en una herramienta para la modificación superficial de materiales en diversas aplicaciones, incluyendo la ingeniería biomédica y la fabricación de dispositivos como stents coronarios. En función de las condiciones y el entorno en el que se genera, el plasma puede clasificarse principalmente en dos tipos [26] plasma atmosférico [31] y plasma no atmosférico o de vacío [32]. El plasma atmosférico se produce a presión ambiente, eliminando la necesidad de sistemas complejos de vacío y facilitando su aplicación industrial mediante técnicas como descargas de barrera dieléctrica, descargas de corona y jets de plasma [31, 33, 34]. Por otro lado, el plasma no atmosférico, generado en cámaras de vacío bajo presiones reducidas, permite un control más preciso de las condiciones de plasma y de las especies reactivas producidas, gracias a la menor frecuencia de colisiones en el gas [32, 35]. Ambos tipos de plasma presentan características que determinan su eficacia en la funcionalización y modificación de superficies poliméricas, como el politetrafluoroetileno (PTFE), para mejorar propiedades críticas como la hidrofiliidad y la biocompatibilidad. El plasma atmosférico es un gas parcialmente ionizado que se genera a presión ambiente. Se produce mediante la aplicación de un campo eléctrico que acelera electrones libres presentes en el gas, usualmente mezclas de aire, argón, nitrógeno u otros gases. Estos electrones interactúan con átomos y moléculas neutrales a través de colisiones frecuentes debido a la alta densidad del gas a presión atmosférica. Estas colisiones pueden ser elásticas (sin cambio en el estado interno) o inelásticas (causando excitación o ionización). Cuando los electrones tienen suficiente energía, ionizan las especies neutras generando iones, electrones y radicales libres altamente reactivos, como radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), oxígeno atómico (O) y especies nitrogenadas activadas. Estas especies confieren al plasma una elevada reactividad química, útil para modificar químicamente superficies.

1.2.1. No Atmosférico

El plasma no atmosférico, también conocido como plasma de baja presión o plasma en vacío, se genera en cámaras con presiones significativamente reducidas, típicamente en el rango de miliTorr a Torr. Este ambiente de baja presión permite que los electrones libres acelerados por campos eléctricos oscilantes (usualmente de radiofrecuencia o microondas) adquieran mayores energías entre colisiones debido a la menor frecuencia de estas. En este, las colisiones electrón-átomo o electrón-molécula, aunque menos frecuentes que a presión atmosférica, son más energéticas y efectivas para producir ionización, excitación y generación de radicales libres altamente reactivos. Estos radicales y especies activas interactúan con la superficie del material, facilitando la ruptura de enlaces químicos estables. El control preciso de parámetros como la composición del gas (argón, oxígeno, nitrógeno, o mezclas), la potencia aplicada, la presión y el tiempo de tratamiento, permite optimizar la funcionalización superficial, garantizando estabilidad química y mecánica de la superficie tratada. Esto resulta útil para aplicaciones biomédicas exigentes, como la fabricación de stents coronarios que requieren alta biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y soporte para la re-endotelización.[32, 35]

En ese sentido, para el PTFE, la modificación superficial del politetrafluoroetileno mediante plasma no atmosférico, generado en condiciones de baja presión (vacío), es otra técnica que se utiliza para mejorar las propiedades hidrofílicas. Este tipo de plasma permite controlar las condiciones de tratamiento y genera especies reactivas eficientes para funcionalizar la superficie del material. Los principales hallazgos de estudios recientes que utilizan plasma no atmosférico para la modificación de PTFE se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3: Resumen de estudios sobre modificación superficial de polímeros con plasma no atmosférico

Referencia	Polímero tratado	Tipo de plasma y gas	Ángulo de contacto	Resultados destacados
Kitsara et al. [32]	PVDF	Plasma frío DBD (Ar-N ₂ , He-N ₂ , He, Ar; 10 min)	132.2° → 52.4° (Ar-N ₂); 17.3° (He-N ₂)	Incremento de hidrofilia, mejora en la adhesión celular y expresión génica; biocompatibilidad in vivo confirmada.
Shen, Liu, Ye, Song y Zhang [36]	PTFE	Plasma RF (Ar)	115° → 88°	Incremento de grupos oxigenados y mejora de la energía superficial.
Mok, Lee y Lee [37]	ePTFE	Plasma RF (He + O ₂)	109° → 73°	Aumento de rugosidad superficial, introducción de grupos polares, incremento de proliferación celular.
Zhang, Wang, Wu, Liu y Wang [38]	PTFE	Plasma de microondas (O ₂)	110° → 62°	Incorporación de grupos funcionales oxigenados y mejora de la adhesión celular.

1.2.2. Atmosférico

El politetrafluoroetileno (PTFE) es conocido por su inercia química y baja energía superficial, lo que dificulta su adhesión y mojabilidad. El uso de plasma atmosférico presenta resultados variados que dependen críticamente del gas utilizado, el tiempo de exposición y el equilibrio entre la **funcionalización química** (que aumenta la hidrofiliidad) y el **grabado o “etching”** (que aumenta la rugosidad y, por ende, la hidrofobicidad).

1.2.2.1. Plasma de Argón y mezclas con CO_2

El estudio de Sarani et al. [39] investigó el uso de un jet de plasma a presión atmosférica (APPJ) utilizando Argón puro y una mezcla de Argón + CO_2 . Se observó un comportamiento dual:

- **Tiempos cortos (menor 20 s):** Se logra reducir el ángulo de contacto (WCA) de 110° a aproximadamente 89° , debido a una ligera incorporación de oxígeno.
- **Recuperación hidrofóbica:** Al prolongar el tratamiento (mayor a 20 s), el WCA vuelve a aumentar hasta $102\text{--}104^\circ$. Esto ocurre porque el plasma comienza a degradar la cadena polimérica (escisión de cadenas), creando oligómeros y aumentando la rugosidad superficial, lo cual contrarresta la funcionalización [39].
- **Efecto del CO_2 :** La adición de CO_2 no mostró diferencias significativas respecto al argón puro.

1.2.2.2. Plasma de Oxígeno y el fenómeno de Super-hidrofobicidad

La revisión de Primc **Primc2020** destaca un fenómeno contraintuitivo pero crucial: el uso de gases ricos en oxígeno no siempre garantiza hidrofiliidad en el PTFE.

- **Efecto de Ablación (Etching):** Se reporta que añadir oxígeno al plasma de argón puede **augmentar** la hidrofobicidad (de 110° a 120° o más) en lugar de disminuirla. Esto se debe a que las especies reactivas de oxígeno atacan la superficie provocando una “ablación” en lugar de funcionalizarla, creando una nano-textura rugosa [40].
- **Excepción Super-hidrofílica:** Para lograr super-hidrofiliidad (ángulo de contacto menor a 5°), la revisión sugiere que plasmas de $\text{Ar} + \text{NH}_3$ + vapor de agua son más efectivos que el oxígeno puro, ya que logran defluorar la superficie sin causar un grabado excesivo [40].

1.2.2.3. Plasma de Nitrógeno y Estabilidad (Envejecimiento)

Chen et al. [41] se centraron en superficies superhidrofóbicas fluoradas tratadas con un jet de plasma de Nitrógeno (N_2).

- **Super-hidrofiliidad instantánea:** El tratamiento logró reducir el WCA de $\sim 158^\circ$ a $\sim 0^\circ$ en 50 segundos.
- **Envejecimiento (Aging):** La hidrofiliidad no es permanente. El WCA se recupera con el tiempo debido a la reorientación de grupos polares hacia el interior y la difusión de cadenas fluoradas hacia la superficie.
- **Almacenamiento:** Se descubrió que almacenar las muestras a baja temperatura (-10°C) o en agua retarda significativamente este envejecimiento [41].

1.3. Técnicas para analizar las propiedades superficiales

1.3.1. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto, también conocido como WCA por sus siglas en inglés, es un parámetro fundamental para evaluar la interacción entre un líquido y una superficie

Tabla 1.4: Resumen de estudios sobre tratamiento con plasma atmosférico, detallando los ángulos de contacto (WCA) inicial y final.

Gas	Descripción y Efecto Observado	Material evaluado	WCA Inicial	WCA Final	Referencia
Argón (Ar)	Tratamiento breve (<20s). Funcionalización leve sin dañar morfología.	PTFE	110°	~89°	[39]
Argón (Ar) + CO ₂	Tratamiento prolongado (>20s). Ablación (etching) causa recuperación hidrofóbica.	PTFE	110°	~104°	[39]
Argón (Ar) + O ₂	El oxígeno atómico genera nanotextura (etching) aumentando la hidrofobicidad.	PTFE	110°	~120°	[40]
Ar + NH ₃ + Vapor de agua	Defluoración efectiva y creación de grupos polares (15 min).	PTFE	118°	4°	[40]
Nitrógeno (N ₂)	Hidrofilicidad instantánea pero inestable (envejecimiento rápido).	Al superhidrofóbico (FAS)	~158°	~0°	[41]

sólida. Se define como el ángulo que se forma entre la tangente de una gota líquida con la superficie del sólido en el punto de contacto entre ambos. Este ángulo refleja la mojabilidad de un material: cuando es menor a 90°, la superficie se considera hidrofílica; si supera los 90°, se clasifica como hidrofóbica [42]. En el caso de superficies planas, el ángulo de contacto puede medirse mediante la técnica de gota sésil, utilizando un goniómetro óptico. No obstante, cuando se trabaja con geometrías curvas, como las superficies cóncavas presentes en dispositivos biomédicos o tubos, esta técnica requiere adaptaciones. Wu et al. (2015) proponen una aproximación basada en la resolución de la ecuación de Young-Laplace, que permite obtener mediciones precisas del ángulo en superficies cóncavas y convexas, considerando la curvatura y la tensión superficial del líquido, como se muestra en la figura 1.1 [20].

- Agua destilada: Diversos estudios han demostrado que el tratamiento con plasma permite modificar la superficie del politetrafluoroetileno (PTFE), generando un cambio significativo en su ángulo de contacto. En particular, se observa que el plasma promueve la incorporación de grupos funcionales polares (como –OH o –COOH), lo que incrementa la energía superficial y disminuye el ángulo de

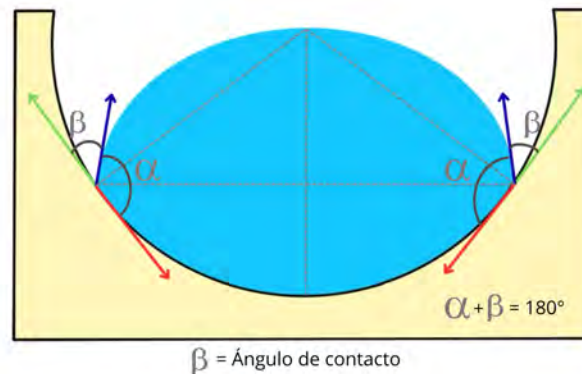


Figura 1.1: Medición de ángulo de contacto en superficies concavas. Tomado de [20].

contacto. Esta transformación resulta esencial para mejorar la mojabilidad del PTFE, material altamente hidrofóbico en su estado original.

- **Sangre artificial:** Diversos estudios han evaluado el ángulo de contacto utilizando sangre humana o simulada en polímeros, con el objetivo de comprender su comportamiento hemocompatible como se puede apreciar en la tabla 1.5. Para este estudio, se hizo una revisión de artículos científicos para preparar sangre simulada que simula la viscosidad de la real para medir el ángulo de contacto con esta solución. El uso de una mezcla de agua destilada, glicerol y goma xantana (XG) como fluido análogo a la sangre humana, debido a su capacidad para reproducir las propiedades reológicas no newtonianas características de este fluido biológico. La goma xantana es un polisacárido natural producido por *Xanthomonas campestris*, utilizado como espesante por su capacidad de generar soluciones altamente viscosas incluso a bajas concentraciones. Gracias a su comportamiento frente al flujo, la adición de XG a soluciones de glicerol en agua permite replicar el fenómeno de adelgazamiento por cizallamiento, una propiedad clave de la sangre real. En particular, el estudio de [43] demostró que pequeñas concentraciones de goma xantana (entre 0.0075 % y 0.075 %) en soluciones con 20–50 % de glicerol y 0.5 % NaCl transforman un fluido newtoniano en uno con un perfil viscoso dinámico similar al de la sangre. Estas formulaciones permitieron simular niveles de hematocrito del 20 %, 46 % y 79 %, ajustando tanto la viscosidad real como la elástica en un amplio rango de tasas de cizallamiento de 1 a 1000 s⁻¹. Además, se

ha demostrado por [44] cómo la adición de 100 ppm de goma xantana a soluciones de glicerol genera incrementos progresivos en la viscosidad dinámica, con variaciones máximas de hasta 24.6, 34.2 y 61.5 mPa·s para soluciones con 20 %, 30 % y 40 % de glicerol, respectivamente. Este efecto es más pronunciado a bajas tasas de cizallamiento ($\dot{\gamma}$ -1 s⁻¹), que corresponden fisiológicamente al flujo venoso. Por tanto, en el marco de esta tesis se utilizará una solución compuesta por agua destilada, glicerol y goma xantana para la preparación de sangre simulada, dada su comprobada eficacia en replicar el comportamiento mecánico de la sangre en condiciones experimentales. Además se tuvo en cuenta la gráfica de viscosidad por tasa de corte de la sangre real y sus variantes por hematocrito [45] como referencia que se aprecia en la Figura 1.2

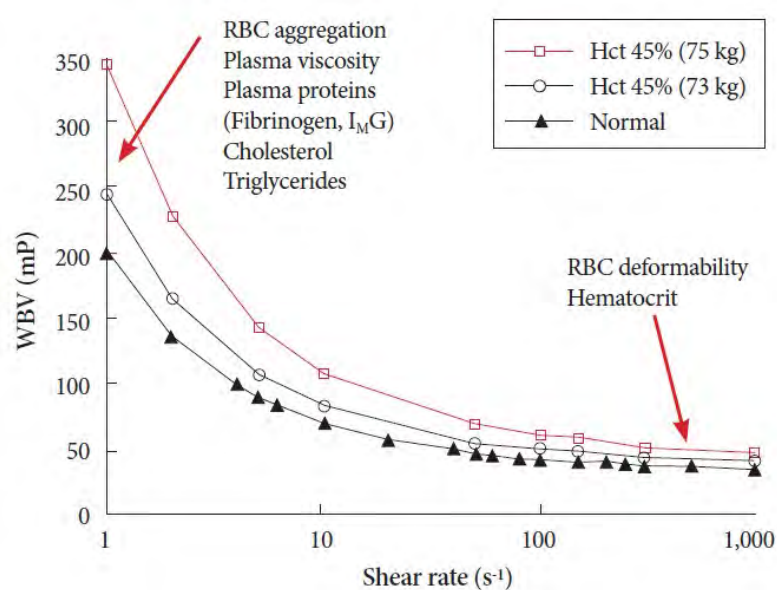


Figura 1.2: Diagrama de viscosidad por tasa de corte de la sangre con diferentes concentraciones de hematocrito Tomado de [45]

1.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica analiza la morfología superficial de polímeros como el politetrafluoroetileno (PTFE), antes y después de tratarse con plasma superficialmente. En el estudio de Stein et al., se empleó SEM para evaluar el efecto del plasma atmosférico sobre la superficie

Tabla 1.5: Resumen de estudios que evalúan el ángulo de contacto con sangre o derivados sobre superficies con o sin tratamiento superficial.

Tratamiento superficial	Descripción del estudio	Material evaluado	Origen de la sangre	Referencia
Sin tratamiento	Comparan ángulos de contacto con agua destilada y sangre de porcino en distintas concentraciones.	PDMS	Porcino	[46]
Sin tratamiento	Comparan ángulos de contacto con agua destilada y plasma sanguíneo simulado.	Nanotubos de carbono (CNT)	Simulada	[47]
Sí (recubrimiento nanocompuesto ABS/HFS)	Se midieron ángulos de contacto estático, de avance, retroceso y deslizamiento con sangre y plasma humano.	PTFE, PTFE rugoso, aluminio, poliestireno, ABS/HFS	Humano	[48]
Sí (Polidopamina + PEI + Heparina)	ePTFE fue funcionalizado con capas sucesivas para inmovilizar heparina; se midió el ángulo de contacto con sangre completa.	ePTFE	Porcino	[49]

del PTFE. Los resultados mostraron que, aunque la modificación con plasma mejoró notablemente la humectabilidad del material, no se evidenciaron alteraciones morfológicas significativas a escala micrométrica, lo que indica que los cambios se deben principalmente a transformaciones químicas superficiales [50]. De manera similar, en el trabajo de Asrafali et al., el análisis SEM comparativo antes y después del tratamiento con plasma (N₂, O₂ y Ar+H₂) reveló que el PTFE tratado no presentó un daño estructural visible, confirmando que las mejoras en propiedades de mojado están relacionadas con la incorporación de grupos funcionales y no con alteraciones físicas observables mediante SEM. Ambos estudios destacan la utilidad del SEM como herramienta de verificación morfológica en investigaciones de modificación superficial de polímeros [50, 51].

1.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Cuando el PTFE es sometido a tratamientos con plasma, especialmente con gas argón, se generan modificaciones químicas superficiales que pueden ser identificadas mediante FTIR. Esta técnica permite detectar la presencia y variaciones en la intensidad de bandas correspondientes a grupos funcionales específicos. En particular, se ha observado una

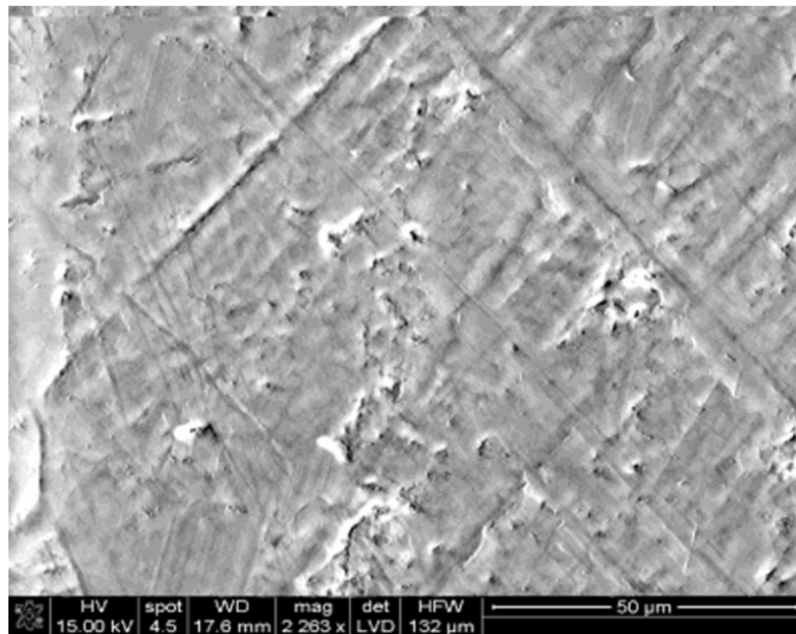


Figura 1.3: MEB del PTFE a 15kV. Tomado de [50].

ligera variación en la banda del grupo carbonilo (C=O) a 2365 cm^{-1} conforme aumenta el tiempo de exposición al plasma. Según los datos experimentales, la intensidad de dicha banda incrementa de 0.440 (en el PTFE sin tratamiento) hasta 0.510 tras 4 minutos de tratamiento. Aunque el cambio numérico es moderado, esta tendencia indica una degradación superficial inducida por el plasma, posiblemente por hidrólisis de enlaces COF en presencia de humedad atmosférica, formando grupos carboxílicos (COOH). Además, el plasma favorece la ruptura de enlaces C-F (defluorinación), facilitando la aparición de nuevas funcionalidades polares en la superficie [40, 52].

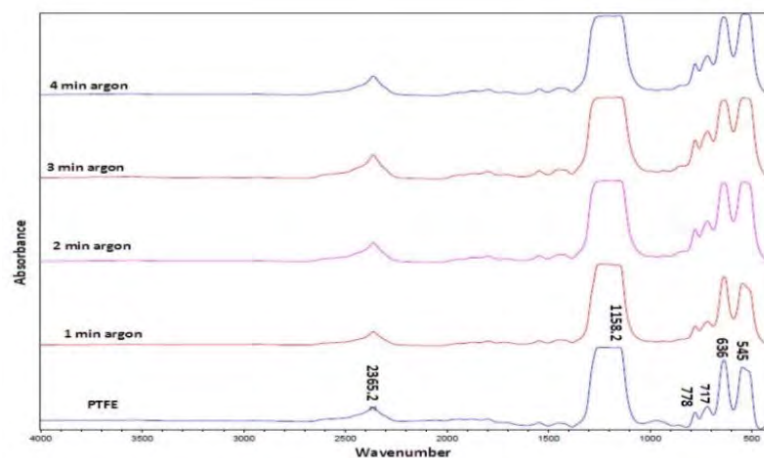


Figura 1.4: FTIR del PTFE. Tomado de [52].

Materiales y Metodología

Para la realización del presente estudio se utilizaron muestras de politetrafluoroetileno (PTFE) de una plancha comercial de 2 mm de espesor como material base con superficie lisa (sin perforar) y otras con perforaciones de diámetros: 3 mm, 4 mm, 5 mm y 6 mm, preparadas siguiendo los parámetros descritos en la bibliografía [53]. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un proceso de limpieza en un baño ultrasónico “Elmasonic S” con función de calentamiento, empleando alcohol isopropílico como agente limpiador. Las condiciones del tratamiento fueron de 2 minutos a 30°C. Finalizado el proceso, las muestras fueron secadas, etiquetadas y almacenadas en bolsas herméticas hasta su uso. La modificación superficial del PTFE se llevó a cabo mediante tratamiento con plasma atmosférico y no atmosférico, con el objetivo de inducir propiedades hidrofílicas en la superficie del polímero. Para evaluar los efectos del tratamiento, se emplearon técnicas de caracterización comparativa entre muestras tratadas y no tratadas, incluyendo medición de ángulo de contacto, microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

2.1. Tratamiento de plasma

2.1.1. Plasma No Atmosférico

Para realizar este ensayo, se hizo uso de una campana de vacío con una fuente de corriente directa (DC) y un sistema de vacío con gas inerte (argon) acoplado a la campana que se

encuentra en la *Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP)*, *Facultad de Física, de Laboratorio de Ciencias de los Materiales*. Las muestras fueron tratadas con gas argón. El tratamiento se llevó a cabo con una potencia de **10 W** durante 15 minutos, bajo una presión base de 1×10^{-5} Torr, una presión de trabajo de 2×10^{-3} Torr y una presión final de 8×10^{-4} Torr. Estas condiciones permitieron obtener una descarga de plasma estable, adecuada para inducir modificaciones químicas en la superficie del polímero sin comprometer su integridad estructural.

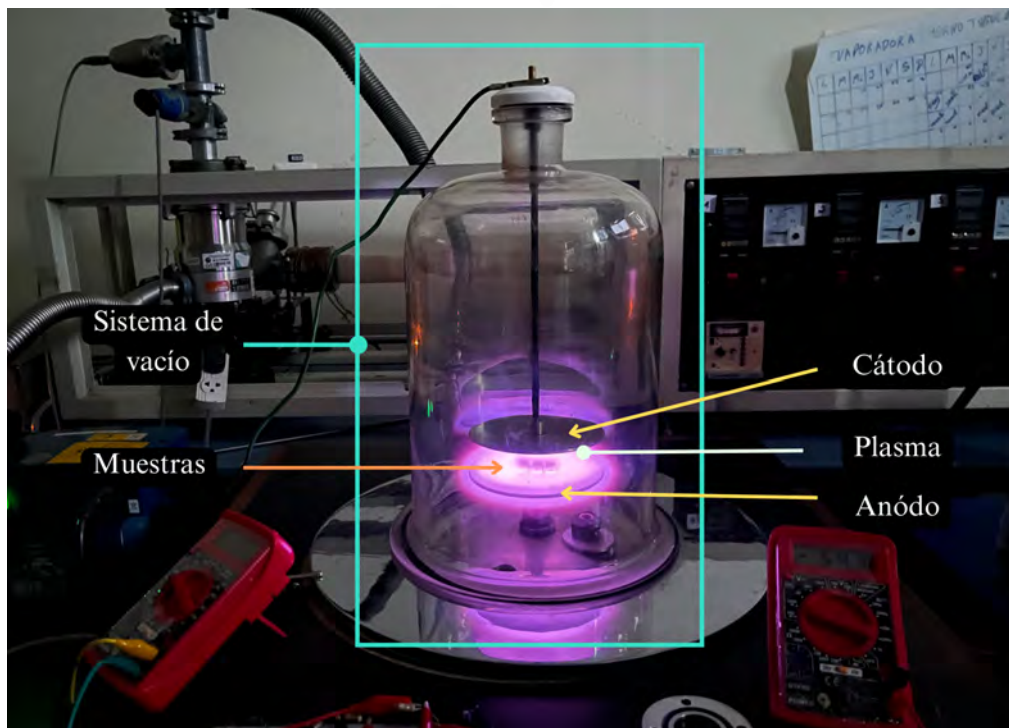


Figura 2.1: Tratamiento superficial con plasma no atmosférico por descarga de barrera dieléctrica (DBD).

2.1.2. Plasma Atmosférico

Para la realización del ensayo, se utilizó el equipo **PlasmaBeam MINI**, ubicado en el *Laboratorio de Ingeniería Médica (LIMED)*, de la *Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP)*. Este equipo opera con aire comprimido seco y libre de aceite, con una presión de entrada de 5 a 6 bar y un consumo de gas de 5 a 6 l/min. El control se realiza de manera manual a través de un botón en el panel frontal de la unidad. El tratamiento

se efectuó con una potencia de **30 W**, bajo una presión de trabajo de **8 psi** ($\approx 5,5 \pm 0,2$ bar) y a una distancia de **5.16 mm** ($5,16 \times 10^{-3}$ m) entre el haz de plasma y la superficie de la muestra, durante el tiempo de 2 minutos. Estas condiciones permitieron obtener una descarga estable y uniforme, adecuada para modificar la superficie del material sin comprometer su integridad estructural.

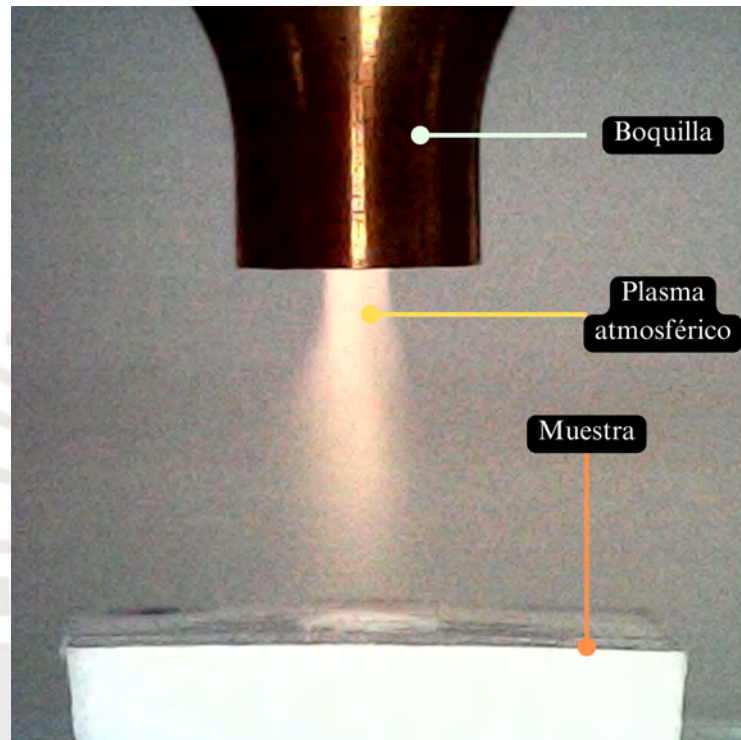


Figura 2.2: Tratamiento superficial del PTFE utilizando un dispositivo tipo lápiz de plasma (PlasmaBeam Mini).

2.2. Ensayos de caracterización para evaluar el cambio luego del tratamiento superficial

2.2.1. Ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto se realizó con un microscopio digital, registrando las imágenes de las gotas depositadas sobre la superficie del PTFE. Posteriormente, las imágenes fueron analizadas utilizando el software IC Measure, que permitió calcular el ángulo de contacto a partir de las fotografías tomadas al perfil de la gota, se tomaron 4

fotografía de las cuales se obtuvo un promedio con desviación estándar. Las mediciones se efectuaron con gotas de 2 μL en condiciones ambientales controladas de 1 atm de presión y 24°C de temperatura. Todas las mediciones fueron realizadas en el Laboratorio de Ingeniería Médica, utilizando equipos calibrados y bajo estrictos protocolos para asegurar la validez de los resultados.

- Agua destilada: El agua destilada empleada fue de alta pureza y se mantuvo a una temperatura constante de 24°C para garantizar condiciones estandarizadas y evitar variaciones que pudieran afectar la precisión de la medición.
- Sangre artificial: La solución sanguínea fue preparada siguiendo una formulación reportada en la literatura científica mencionada en el estado del arte [43], [44], compuesta por 89.2 % de agua destilada, 10.7 % de glicerol y 0.13 % de goma xantana. El procedimiento consistió en agitar el glicerol a 60°C a 300 rpm durante 2 minutos, añadir la goma xantana y continuar la agitación a 400 rpm por 15 minutos, y finalmente incorporar el agua con agitación a 600 rpm durante 15 minutos adicionales. Esta mezcla fue calentada a 37°C antes de la medición, simulando la temperatura corporal humana y permitiendo evaluar la humectabilidad del PTFE tratado bajo condiciones cercanas al entorno fisiológico.

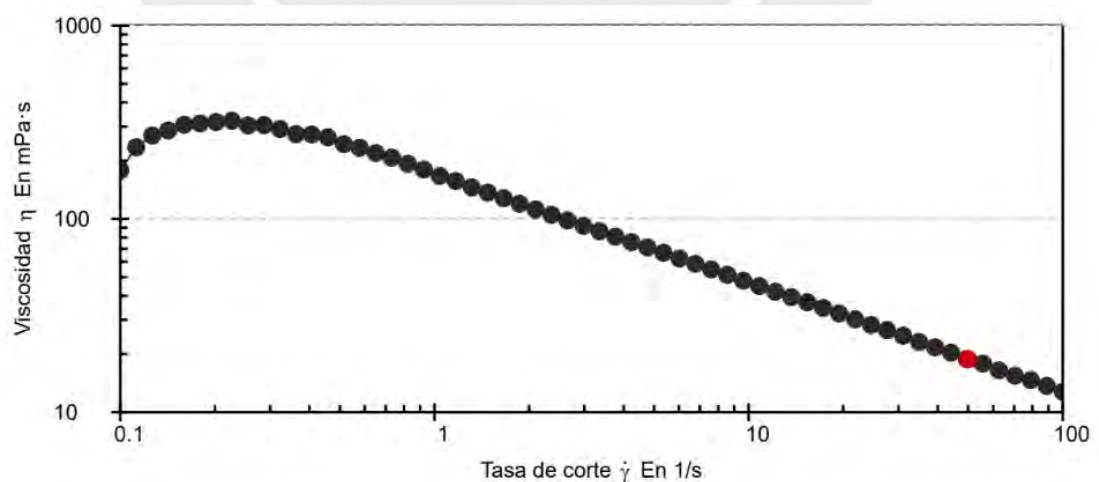


Figura 2.3: Gráfica de la Viscosidad Vs Esfuerzo de corte de la sangre simulada

Al contrastar la reología de la sangre simulada con la literatura de referencia establecida por Cho y Cho (2011) [45] en la figura 1.2, se observa una

concordancia cualitativa en el comportamiento no newtoniano, caracterizado por el fenómeno de adelgazamiento por cizallamiento (shear-thinning) debido a la desagregación eritrocitaria. Sin embargo, el análisis dimensional revela una discrepancia cuantitativa significativa en la magnitud de la viscosidad: mientras que los datos fisiológicos reportados en la bibliografía indican una viscosidad asintótica de aproximadamente 4 a 5 cP (40-50 mP) a altas tasas de corte, la gráfica simulada 2.3 presenta valores de estabilización en el rango de 15 a 20 mPa·s (15-20 cP). Esto sugiere que, si bien la simulación replica correctamente la tendencia dinámica del fluido, el modelo actual sobreestima la viscosidad efectiva, resultando en un fluido entre 3 y 4 veces más viscoso que la sangre humana normal en condiciones de flujo arterial.

2.2.2. MEB

La caracterización de la topografía superficial de las muestras de PTFE se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando el equipo Quanta 650 del Centro de Caracterización de Materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP). Para mejorar la calidad de las imágenes y asegurar una adecuada conductividad superficial, se empleó el modo de bajo vacío. Los parámetros utilizados para este proceso fueron fundamentadas con lo revisado en la literatura [50, 51] Las imágenes fueron adquiridas a un voltaje de aceleración de 20 kV, con diferentes niveles de aumento, específicamente: 100x, 500x, 1000x, 2500x, 5000x y 10000x. Estos niveles de magnificación permitieron obtener observaciones detalladas de la morfología superficial, facilitando el análisis comparativo de la rugosidad, integridad y posibles efectos del tratamiento con plasma sobre la superficie del polímero.

2.2.3. FTIR

La caracterización química de la superficie del PTFE antes y después del tratamiento con plasma se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

(FTIR), utilizando el espectrómetro Bruker Tensor 27 ubicado en el laboratorio CITE de Materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Esta técnica permitió identificar los grupos funcionales presentes en la superficie del polímero a partir de la absorción de radiación infrarroja en diferentes regiones del espectro para ser comparadas con las encontradas previamente en el estado del arte [40, 52].



Resultados y discusión

3.1. Ángulo de contacto

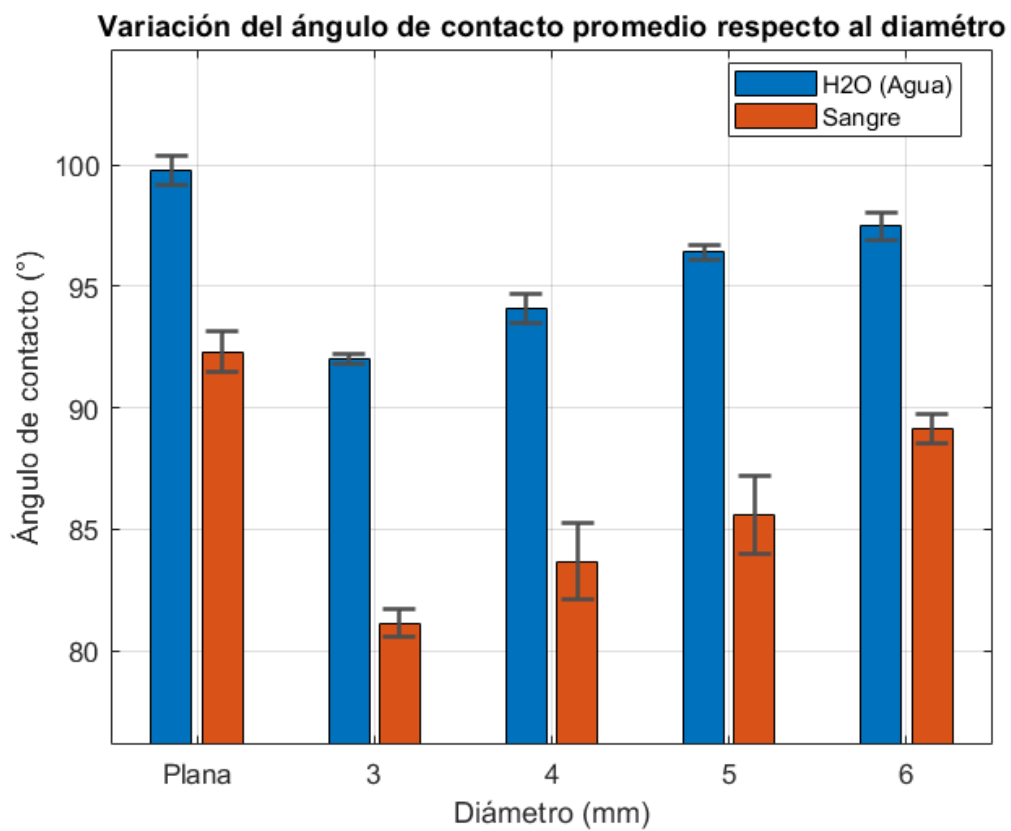


Figura 3.1: Variación del ángulo de contacto con respecto al diámetro de las muestras sin tratamiento.

Se midió el ángulo de contacto del PTFE con agua destilada en diferentes muestras mediante cuatro fotografías por muestra, tomando dos ángulos (izquierdo y derecho) por

foto y promediándolos para obtener un valor representativo por imagen siguiendo la metodología de [20] mostrada en la figura 1.1; luego se calculó el promedio de las cuatro fotos para cada muestra. Los resultados muestran que la muestra plana como se ve en la figura 3.2 a) presenta el mayor ángulo de contacto promedio, indicando una superficie altamente hidrofóbica típica del PTFE sin tratamiento, mientras que las muestras con diferentes diámetro (3 mm a 6 mm) exhiben una disminución progresiva del ángulo promedio desde cerca de 98° hasta alrededor de 92° , lo que sugiere un aumento relativo de hidrofiliicidad posiblemente debido a modificaciones superficiales o variaciones en la rugosidad. La consistencia entre las mediciones refleja buena reproducibilidad, y estos valores confirman el comportamiento hidrofóbico general del PTFE, con pequeñas variaciones que pueden influir en su interacción con líquidos según el tratamiento.

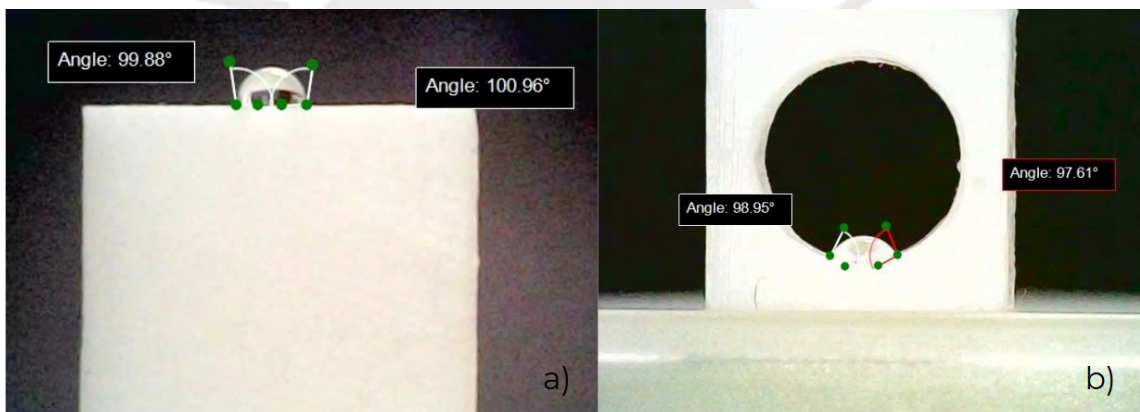


Figura 3.2: Ángulo de contacto del PTFE agua destilada. a) Superficie plana muestra A1. b) Superficie concava de diámetro 5mm, Elaboración propia.

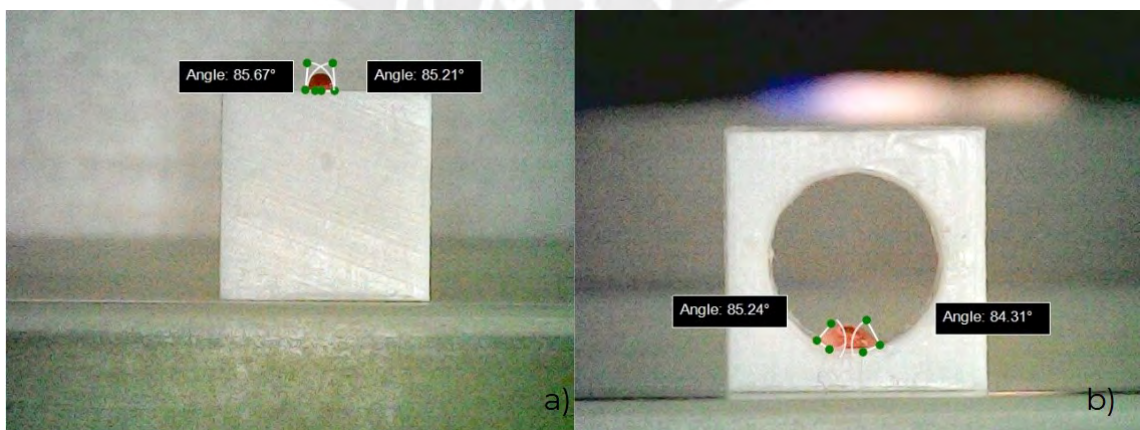


Figura 3.3: Ángulo de contacto de la sangre simulada. a) Superficie plana muestra A1. b) Superficie concava de diámetro 5mm.

3.1.1. Plasma no atmosférico

En la Figura 3.4 se observa que, tras el tratamiento con plasma no atmosférico de argón, el ángulo de contacto del PTFE disminuye notablemente al día 1 para ambas muestras, las tratadas con agua y las tratadas con sangre artificial, indicando una transición hacia un comportamiento más hidrofílico en comparación con la superficie sin tratamiento. Este descenso se asocia a la escisión de enlaces C–F y C–C en la región más superficial del polímero, debida al bombardeo de iones, electrones y especies excitadas del plasma. La ruptura de estos enlaces C–F y C–C genera radicales libres en la superficie que, al entrar en contacto con el oxígeno y la humedad del ambiente, se recomponen formando grupos funcionales oxigenados de carácter polar (por ejemplo, C–O, C=O, –COOH, –OH). La incorporación de estos nuevos grupos polares incrementa la energía libre superficial y favorece la humectación, lo que se refleja en los menores valores de ángulo de contacto medidos al día 1. Tras 21 días, se observa un ligero incremento del ángulo con respecto al día 1, atribuible a procesos de recomposición estructural y reorientación de las cadenas poliméricas: los grupos polares tienden a migrar hacia el volumen del material, mientras que segmentos ricos en enlaces C–F, intrínsecamente hidrofóbicos, vuelven a emerger en la superficie. No obstante, la modificación química inicial de la capa externa no se revierte completamente, por lo que, aun después del envejecimiento, los ángulos de contacto permanecen por debajo de los de las muestras sin tratamiento, evidenciando una mejora persistente en la mojabilidad del PTFE.

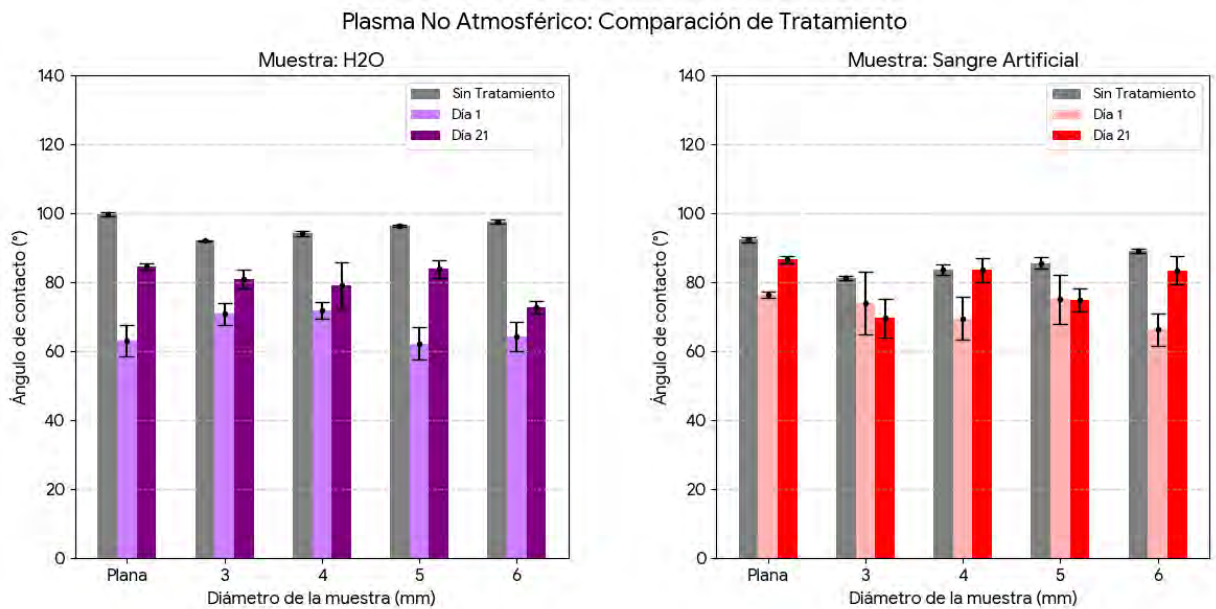


Figura 3.4: Evolución del ángulo de contacto en superficies de PTFE tratadas con Plasma No Atmosférico (Argón), antes del tratamiento, luego del tratamiento al día 1 y al día 21.

- Agua destilada: El análisis conjunto de los datos cuantitativos presentados en la Figura 3.3 y la evidencia visual de la Figura 3.4 demuestra una transformación significativa de la superficie de PTFE hacia un estado hidrofílico tras el tratamiento con plasma de Argón a baja presión. Mientras que la muestra control exhibe un comportamiento hidrofóbico característico, con gotas esféricas (Figura 3.53.4a) y ángulos de contacto en el rango de 90° - 100° , la evaluación al Día 1 revela un descenso drástico de dichos valores hasta los 60° - 70° (Figura 3.4), corroborado por el notable esparcimiento de la gota observado en la Figura 3.5b. Este incremento en la humectabilidad se atribuye a la activación superficial mediante el bombardeo de iones de Argón y la subsiguiente formación de grupos funcionales polares oxidada al contacto con el aire; si bien se detecta una leve recuperación hidrofóbica asociada al envejecimiento de la superficie hacia el Día 21 (Figura 3.5c), los ángulos de contacto permanecen consistentemente inferiores a los del material virgen, evidenciando una modificación superficial efectiva y duradera.”

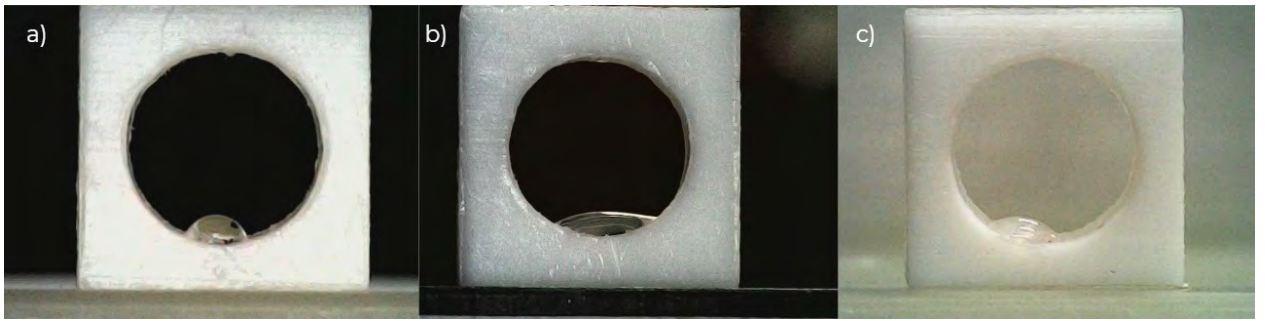


Figura 3.5: Evolución del ángulo de contacto con agua destilada sobre superficies de PTFE tratadas con plasma no atmosférico. a) Muestra sin tratamiento, b) muestra tratada al día 1, y c) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.

- **Sangre artificial:** De manera análoga a los resultados obtenidos con agua, la evaluación de la interacción entre sangre simulada y las superficies de PTFE tratadas con plasma no atmosférico de Argón revela un marcado incremento en la humectabilidad. Como se evidencia en la Figura 3.4 (gráfica derecha), las muestras sin tratamiento presentan un carácter hidrofóbico con ángulos de contacto oscilando entre 80° y 95° , comportamiento corroborado visualmente por la gota de morfología esférica mostrada en la Figura 3.6a. La evaluación realizada al Día 1 post-tratamiento indica una drástica reducción del ángulo de contacto hacia valores en el rango de 65° - 75° (Figura 3.4, barras claras), lo que se manifiesta físicamente en el notable esparcimiento del fluido biológico sobre la superficie (Figura 3.6b); esto confirma que la funcionalización con grupos polares inducida por el plasma es efectiva también para fluidos complejos como la sangre. Si bien hacia el Día 21 se observa una ligera tendencia de recuperación hidrofóbica o envejecimiento (Figura 3.6c y barras rojas oscuras en la Figura 3.4), la superficie mantiene un estado de humectabilidad superior al del material virgen, demostrando la estabilidad relativa de la modificación.

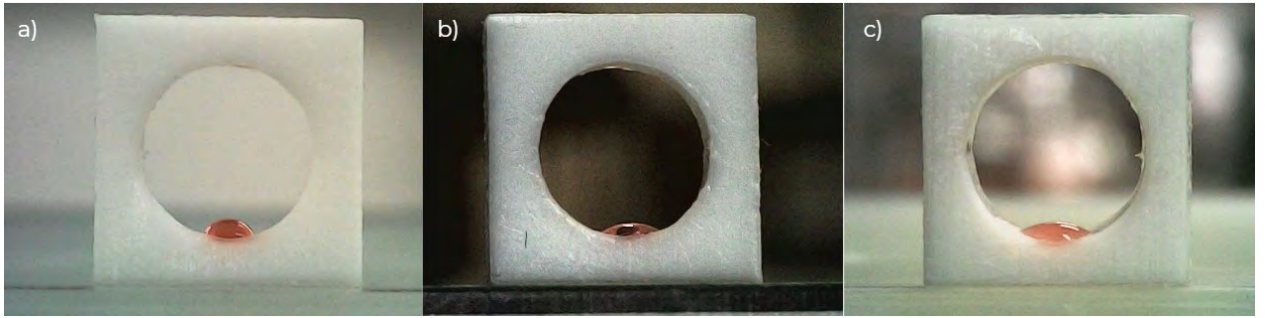


Figura 3.6: Evolución del ángulo de contacto con sangre simulada sobre superficies de PTFE tratadas con plasma no atmosférico. a) Muestra sin tratamiento, b) muestra tratada al día 1, y c) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.

3.1.2. Plasma atmosférico

Los resultados obtenidos mediante el tratamiento con plasma atmosférico, presentados en la Figura 3.7, revelan un comportamiento contrario a la funcionalización hidrofílica convencional. Lejos de disminuir, el ángulo de contacto evaluado al Día 1 exhibe un incremento generalizado respecto al estado inicial sin tratamiento, particularmente notorio en los fluidos de prueba utilizados (H₂O y sangre artificial). Este fenómeno sugiere que el tratamiento, al utilizar aire como gas ionizante, favorece mecanismos de ablación o *etching* superficial sobre la funcionalización química polar. Dicha erosión genera una topografía micro/nanoscópica rugosa que, combinada con la química del flúor, exagera la hidrofobicidad aparente del material [40].

El análisis detallado de la Figura 3.7 permite distinguir una clara dependencia de la geometría del sustrato en la eficacia de este fenómeno:

- **Muestras Planas:** La geometría plana presenta una resistencia al cambio topográfico significativo. Como se observa en las barras correspondientes, el ángulo de contacto se mantiene relativamente estable o con variaciones mínimas entre la medición inicial y el Día 1, sugiriendo que la incidencia del plasma atmosférico en superficies planas no logra la misma tasa de erosión que en superficies curvas.
- **Muestras Cilíndricas (3-6 mm):** Se evidencia una tendencia marcada y consistente. En estos diámetros, el ángulo de contacto al Día 1 aumenta

drásticamente, alcanzando valores superiores a los 110° en agua y sangre. Esto indica que la curvatura de la muestra favorece una exposición más agresiva o efectiva al plasma, maximizando el efecto de rugosidad.

Finalmente, la evaluación transcurridos 21 días, mostrada en la Figura 3.7, indica un leve descenso en los ángulos respecto a los obtenidos al Día 1, atribuible a procesos de relajación molecular o reacomodo superficial (envejecimiento). No obstante, los valores finales permanecen por encima de los iniciales en las muestras cilíndricas, confirmando que la modificación topográfica inducida posee un carácter permanente que impide el retorno total al estado de humectabilidad original.

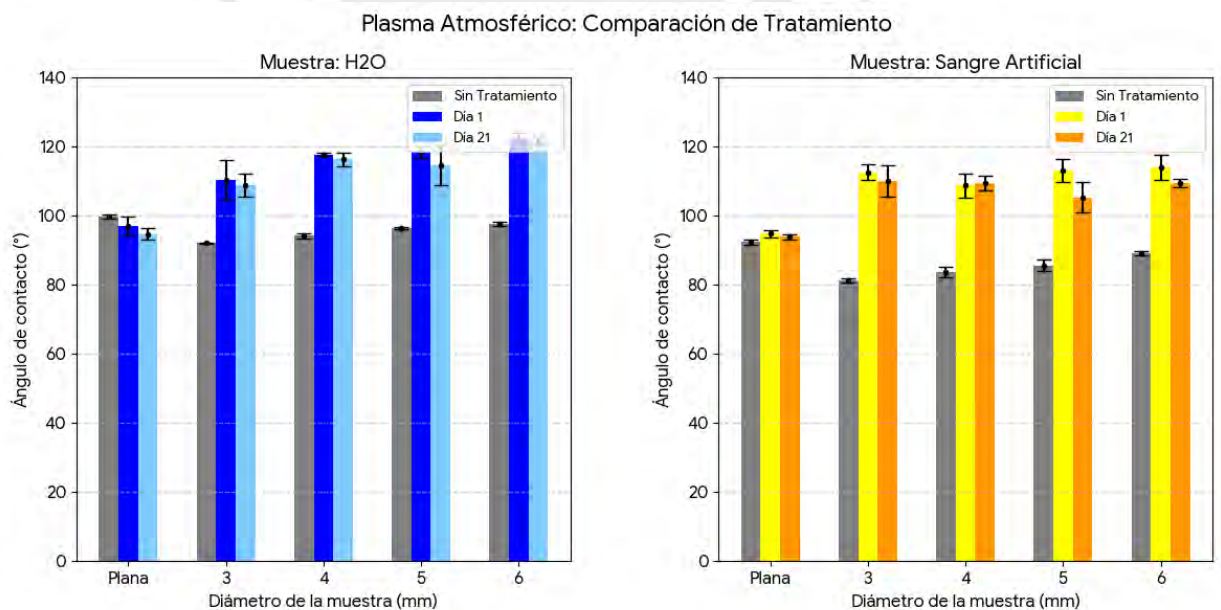


Figura 3.7: Evolución del ángulo de contacto en superficies de PTFE tratadas con Plasma Atmosférico, antes del tratamiento, luego del tratamiento al día 1 y al día 21.

- Agua destilada: La evidencia visual presentada en la Figura 3.8 corrobora la tendencia cuantitativa observada en los análisis gráficos previos. En contraste con el drástico esparcimiento del líquido observado en los tratamientos con Argón, las imágenes correspondientes al plasma atmosférico muestran gotas de agua que retienen una morfología predominantemente esférica tras la exposición. Al comparar el estado inicial (Figura 3.8a) con la superficie evaluada al Día 1 (Figura

3.8b), no se aprecia un colapso de la gota, sino la preservación de un alto ángulo de contacto. Esta resistencia al mojado valida la hipótesis de que el mecanismo dominante en este tratamiento no es la funcionalización química hidrofílica, sino una modificación topográfica que incrementa la rugosidad. La persistencia de la forma esférica sugiere que la microestructura inducida por el plasma sostiene el líquido en un estado compuesto (tipo *Cassie-Baxter*), impidiendo la penetración del fluido en las cavidades superficiales y manteniendo la hidrofobicidad incluso 21 días después del tratamiento (Figura 3.7c)



Figura 3.8: Evolución del ángulo de contacto con agua destilada sobre superficies de PTFE tratadas con plasma atmosférico. a) Muestra sin tratamiento, b) muestra tratada al día 1, y c) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.

- **Sangre Artificial:** El comportamiento hidrofóbico intensificado por el plasma atmosférico se replica consistentemente en las pruebas con sangre artificial, como se evidencia en la secuencia fotográfica de la Figura 3.9. A diferencia del mojado observado en los tratamientos con Argón, la gota de sangre sobre la superficie tratada con plasma atmosférico al Día 1 (Figura 3.9b) exhibe una esfericidad notablemente superior a la de la muestra control (Figura 3.9a). Esta observación cualitativa valida los datos de la Figura 3.7, donde se registraron ángulos de contacto máximos para este fluido. La incapacidad de la sangre para esparcirse sobre el material tratado, manteniendo su forma globular incluso tras 21 días de envejecimiento (Figura 3.9c), refuerza la conclusión de que la rugosidad inducida por el grabado (etching) del plasma atmosférico predomina sobre la funcionalización química, creando una barrera física eficaz que impide la adhesión de fluidos biológicos

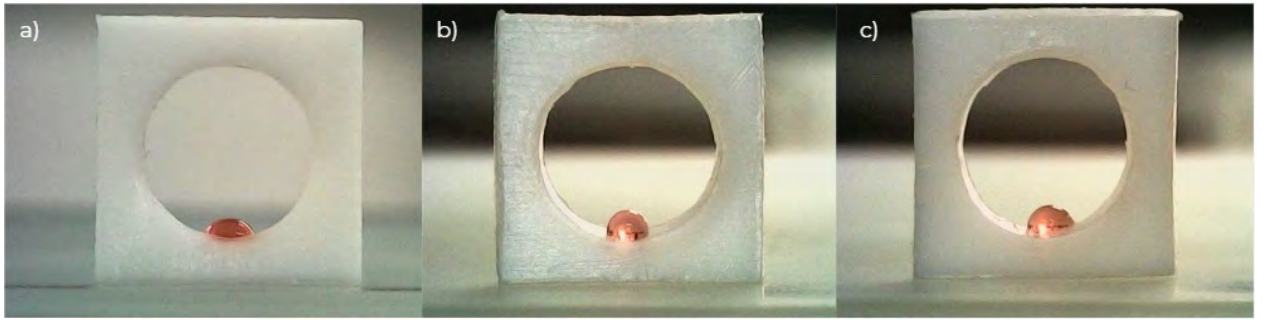


Figura 3.9: Evolución del ángulo de contacto con sangre simulada sobre superficies de PTFE tratadas con plasma atmosférico. a) Muestra sin tratamiento, b) muestra tratada al día 1, y c) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.

3.2. MEB

3.2.1. Plasma no atmosférico

El análisis del tratamiento con plasma no atmosférico revela un mecanismo de acción predominantemente químico pero reversible. Inicialmente, se observa la muestra una superficie rugosa en 3.10 A. a diferencia de la B. que se muestra lisa, lo cual representa un cambio en la superficie debido al efecto polar generado tras el tratamiento. Sin embargo, la estabilidad temporal de este efecto fue baja, observándose una marcada *recuperación hidrofóbica* hacia el día 21, donde tras el envejecimiento, se conserva una textura más rugosa, similar al control. Esta rugosidad significativa facilitada por la reorientación termodinámica de las cadenas poliméricas revierte la hidrofiliidad adquirida.

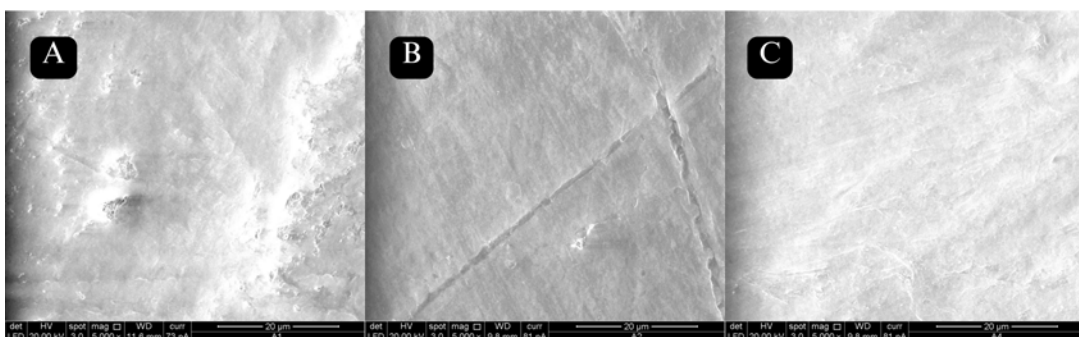


Figura 3.10: Micrografías SEM del PTFE tratado con plasma no atmosférico. A) Muestra sin tratamiento, B) muestra tratada al día 1, y C) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.

3.2.2. Plasma atmosférico

En contraste, en la Figura 3.11 se observa una clara diferencia entre la letra A y B, este comportamiento se atribuye al severo efecto de ablación (*etching*) evidenciado en las imágenes SEM (Figura 3.11), donde la generación de una rugosidad pronunciada amplificó la hidrofobicidad natural del PTFE (efecto Wenzel/Cassie-Baxter). Aún así, luego de 21 días de tratamiento se puede evidenciar una disminución significativa de este efecto mostrando una superficie ligeramente más lisa que la mostrada en la letra B.

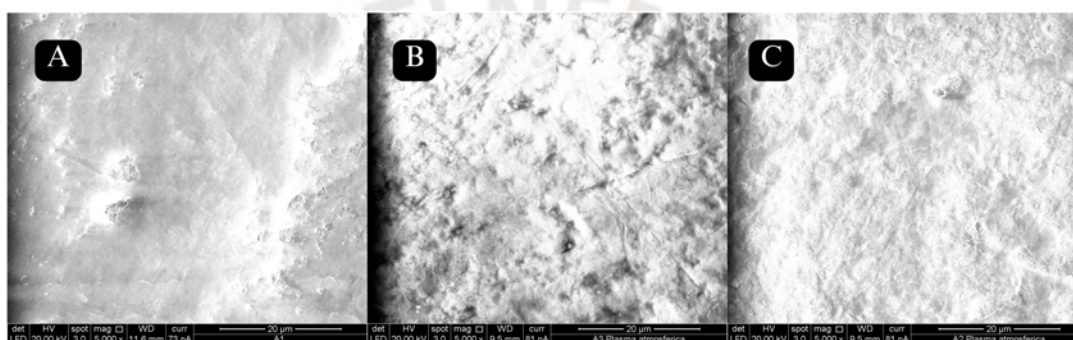


Figura 3.11: Micrografías SEM del PTFE tratado con plasma atmosférico. A) Muestra sin tratamiento, B) muestra tratada al día 1, y C) muestra evaluada 21 días después del tratamiento.

3.3. FTIR

La identificación química del material base se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La Figura 3.12 presenta el espectro obtenido para la muestra sin tratamiento, el cual fue comparado con el espectro de referencia de la literatura (Figura 1.4) para validar la naturaleza del sustrato.

El análisis comparativo de las bandas de absorción confirma que la muestra corresponde a politetrafluoroetileno (PTFE). Las principales coincidencias espectrales se detallan a continuación:

- **Estiramiento C-F (Región 1100–1250 cm^{-1}):** En el espectro experimental se observa un doblete definido con picos en 1201 cm^{-1} y 1144 cm^{-1} . Estos

corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del grupo difluorometileno ($-CF_2-$). Esta región coincide con la banda ancha reportada en la literatura en 1158 cm^{-1} [52], donde la mayor resolución del equipo experimental permitió desdoblar la señal característica.

- **Modos de balanceo (Región $600-650\text{ cm}^{-1}$):** Se identificaron picos claros en 638 cm^{-1} y 626 cm^{-1} en la muestra experimental. Estos valores presentan una coincidencia casi exacta con el pico de 636 cm^{-1} observado en la referencia bibliográfica, atribuido al modo de balanceo de la cadena de carbono-flúor.
- **Modos de deformación (Región $500-560\text{ cm}^{-1}$):** La banda de deformación (*bending*) del CF_2 aparece en 553 cm^{-1} en la muestra experimental, lo cual es consistente con el pico de 545 cm^{-1} reportado en la literatura. La ligera desviación es atribuible a diferencias instrumentales o al grado de cristalinidad del polímero, pero se mantiene dentro del rango teórico aceptable para el PTFE.
- **Ausencia de contaminantes:** El espectro experimental no presenta bandas significativas en la región de $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ (asociadas a enlaces C-H), lo que descarta la presencia de hidrocarburos o aceites contaminantes en la superficie del material.

En conclusión, la "huella dactilar" espectral obtenida valida que el sustrato utilizado es PTFE de alta pureza, apto para los tratamientos de superficie posteriores.

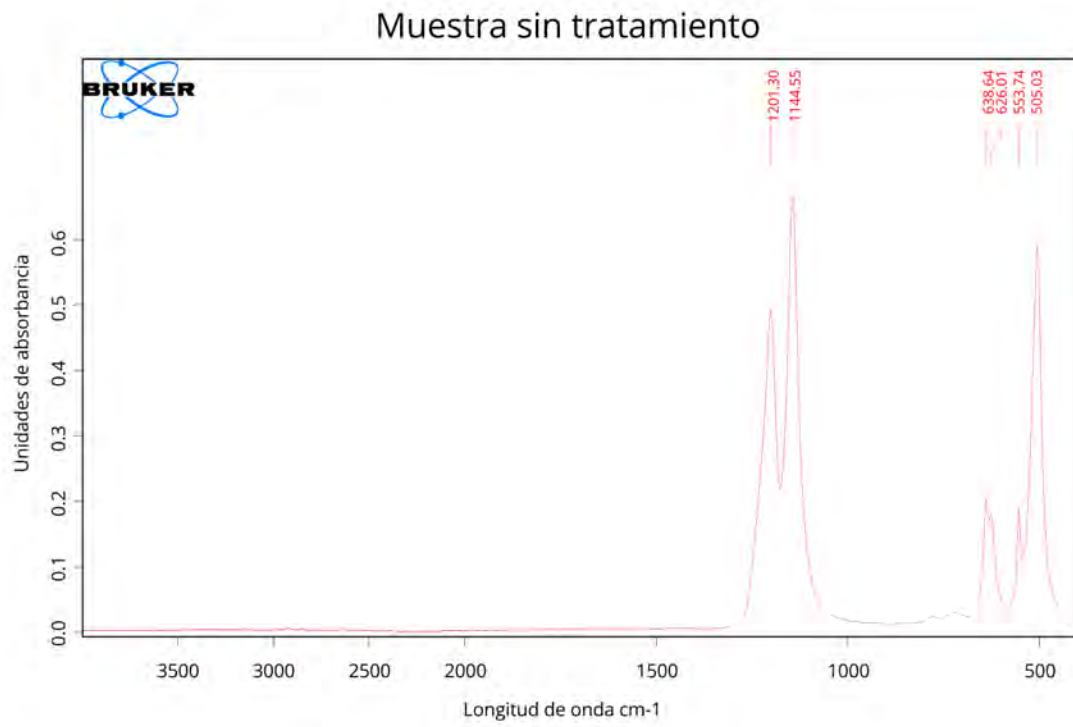
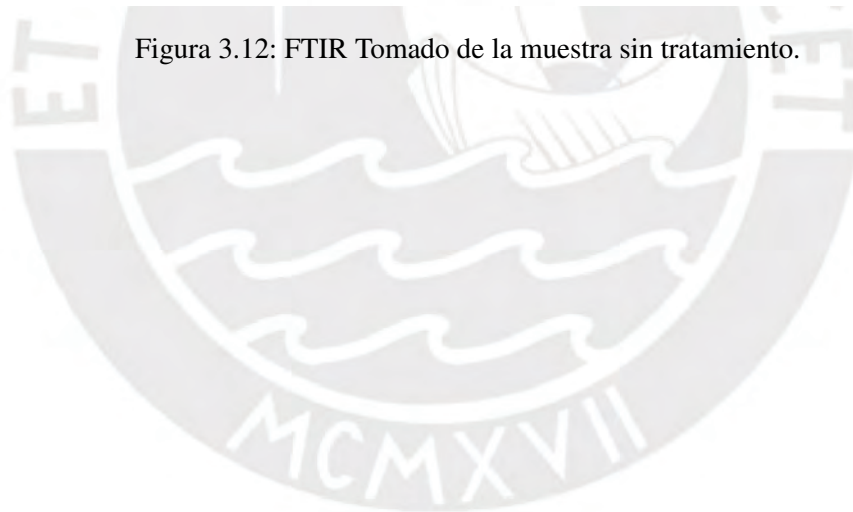


Figura 3.12: FTIR Tomado de la muestra sin tratamiento.



3.3.1. Plasma no atmosférico

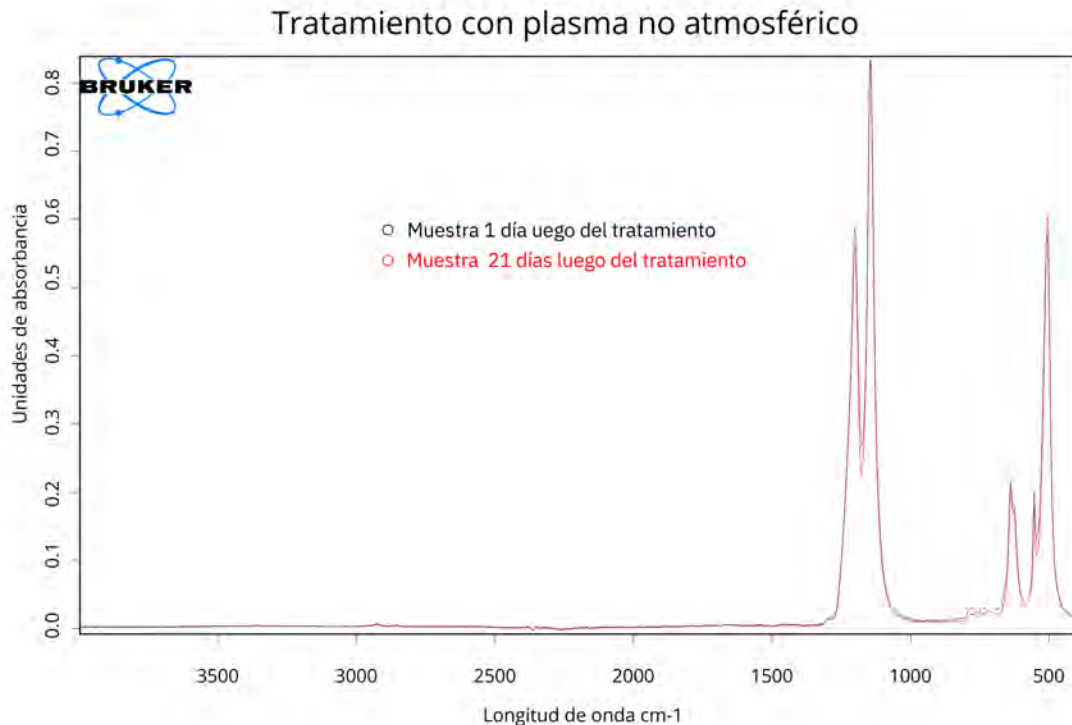


Figura 3.13: FTIR Tomado de las muestras luego de 1 día del tratamiento con plasma no atmosférico y luego de 21 días del tratamiento.

3.3.2. Plasma atmosférico

La Figura 3.14 presenta la evolución espectral de la superficie de PTFE sometida a plasma atmosférico. El comportamiento observado se correlaciona con los cambios en la mojabilidad, donde se reportó un incremento de la hidrofobicidad en el día 1 (efecto de texturización) seguido de una disminución hacia el día 21.

Día 1: Evidencia de Ablación y Aumento de Rugosidad

El espectro correspondiente al primer día post-tratamiento (línea verde) exhibe un incremento notable en la intensidad de todas las bandas y la aparición de hombros

espectrales. Este fenómeno se atribuye al mecanismo de **ablación superficial**.

Día 21: Relajación de la Superficie

Transcurridos 21 días (línea roja), el espectro retorna a una morfología similar a la del control (línea azul), y la hidrofobicidad disminuye respecto al pico máximo del día 1.

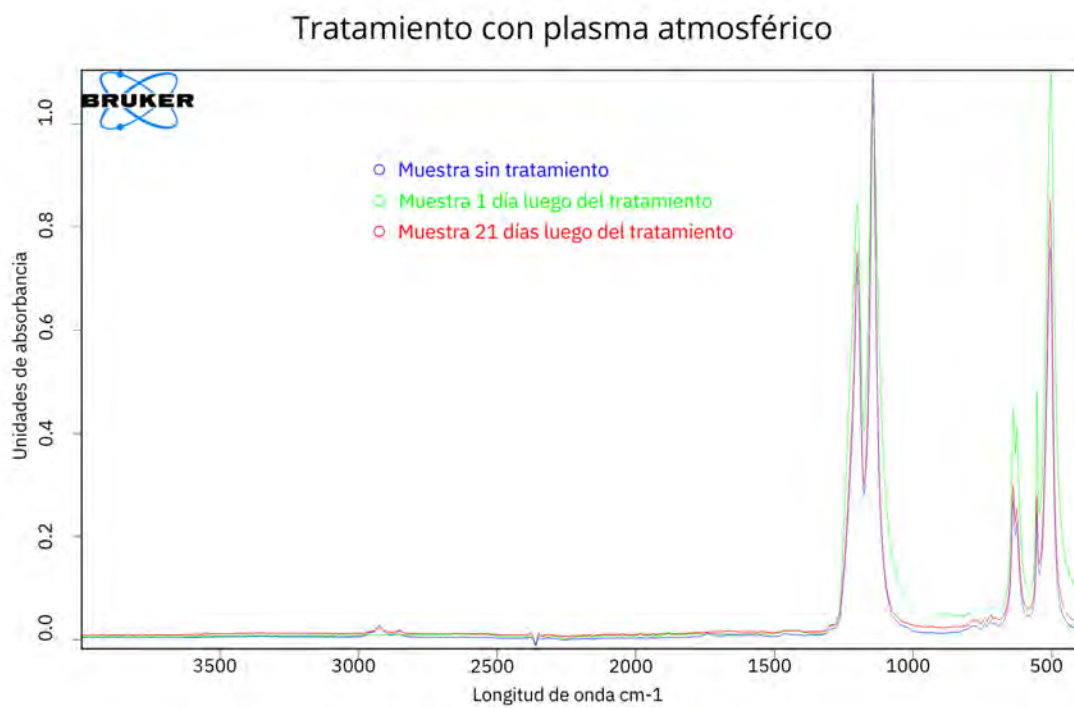


Figura 3.14: FTIR Tomado de las muestras luego de 1 día del tratamiento con plasma atmosférico y luego de 21 días del tratamiento.

Conclusiones

La presente investigación permitió cumplir con el objetivo general de evaluar y contrastar los efectos de los tratamientos con plasma atmosférico y no atmosférico sobre el politetrafluoroetileno (PTFE), demostrando que la elección del entorno de plasma define radicalmente la naturaleza de la modificación superficial.

La caracterización de la mojabilidad permite concluir que el tratamiento con plasma es una herramienta versátil para modificar la superficie del PTFE, permitiendo alternar entre estados hidrofílicos o hidrofóbicos según los parámetros operativos. El plasma no atmosférico de argón induce una transición hacia la hidrofiliidad al reducir el ángulo de contacto de $\approx 96^\circ$ a $\approx 62^\circ$, proceso impulsado por la activación química, la escisión de enlaces C-F y C-C, y la subsiguiente formación de grupos polares oxigenados como -COOH y -OH que incrementan la energía libre superficial [36], [39]. En contraste, el plasma atmosférico de aire exacerba el carácter hidrofóbico, elevando los ángulos de contacto por encima de los 110° y 122° en geometrías curvas; este fenómeno se rige por un mecanismo de ablación física o etching que genera una rugosidad microscópica capaz de sustentar fluidos en un estado de tipo Cassie-Baxter, impidiendo la penetración de líquidos incluso en medios complejos como la sangre simulada [40], [41]. Asimismo, la geometría del sustrato y el tiempo de envejecimiento resultan ser factores críticos para la estabilidad de estas modificaciones. Mientras que las superficies tratadas con plasma no atmosférico experimentan una recuperación hidrofóbica parcial hacia el día 21 debido a la reorientación molecular de las cadenas poliméricas hacia el bulk del material, las modificaciones topográficas del plasma atmosférico muestran una persistencia temporal superior, especialmente en muestras cilíndricas de diámetros entre 3 mm y 6 mm donde

la curvatura favorece una exposición más efectiva al plasma [54, 55]. En conjunto, estos hallazgos validan que la manipulación del plasma permite adaptar la superficie del PTFE para aplicaciones de injertos vasculares, logrando un equilibrio entre la interacción biológica deseada y la integridad estructural [20], [51], [56].

A partir de los resultados del análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (MEB/SEM), se puede concluir que el tipo de plasma utilizado determina si la modificación superficial es predominantemente química o física, afectando directamente la permanencia de la textura inducida. En el tratamiento con plasma no atmosférico, se observa una transición hacia una superficie más lisa al día 1 (Figura 3.10B), lo que sugiere que la mejora inicial en la mojabilidad es de naturaleza química; no obstante, la reorientación termodinámica hacia el día 21 provoca una recuperación de la rugosidad original, limitando su estabilidad temporal [36], [54]. Por el contrario, el plasma atmosférico induce un mecanismo de ablación severa (etching) que genera una rugosidad pronunciada y estable (Figura 3.11B), la cual actúa como una barrera física que exacerba la hidrofobicidad natural del material bajo los modelos de Wenzel y Cassie-Baxter [40], [41]. Aunque ambos tratamientos muestran signos de envejecimiento hacia el día 21, el plasma atmosférico logra una modificación topográfica más persistente en comparación con el efecto netamente funcional del plasma de argón [51], [55].

Sobre los resultados de espectroscopía infrarroja (FTIR) validaron que el sustrato base es PTFE de alta pureza mediante la detección de los modos de estiramiento del grupo difluorometileno ($-CF_2-$) en 1201 cm^{-1} y 1144 cm^{-1} [52]. La evolución espectral tras los tratamientos confirmó que el plasma atmosférico incrementa la intensidad de las bandas debido al aumento del área superficial real por ablación, mientras que el retorno de los espectros hacia la morfología del control en el día 21 evidencia procesos de relajación superficial. En conjunto, estos hallazgos demuestran que la manipulación de los parámetros del plasma permite adaptar la superficie del PTFE para aplicaciones de injertos vasculares, logrando un equilibrio entre la interacción biológica deseada y la integridad estructural del material [20], [56].

Finalmente, la evaluación de la estabilidad temporal permite concluir que el mecanismo

de modificación predominante determina la persistencia de las nuevas propiedades del PTFE. En el caso del **plasma no atmosférico de argón**, se evidencia una marcada recuperación hidrofóbica hacia el día 21. Aunque inicialmente se logra una superficie hidrofílica mediante la formación de grupos polares como $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$, la reorientación termodinámica de las cadenas poliméricas —donde los segmentos polares migran hacia el interior del material (*bulk*) para minimizar la energía libre superficial— provoca que el ángulo de contacto retorne de valores de $\approx 62^\circ$ a niveles cercanos a los 84° [36], [54]. Este comportamiento sugiere que, si bien la activación química por plasma de baja presión es altamente efectiva de forma inmediata, su durabilidad es limitada debido a la movilidad molecular del polímero [39].

Por el contrario, las modificaciones generadas por el **plasma atmosférico de aire** demostraron una estabilidad temporal superior. A pesar de observarse una ligera relajación superficial tras 21 días, los ángulos de contacto permanecieron significativamente elevados, situándose entre $\approx 110^\circ$ y $\approx 122^\circ$ en las muestras con curvatura. Esta permanencia se atribuye a que el mecanismo dominante es la ablación física o *etching*, la cual crea estructuras de rugosidad microscópica permanentes que no se ven afectadas por la reorientación de grupos funcionales de la misma manera que las modificaciones químicas [40], [41]. En conclusión, mientras que el plasma no atmosférico es más propenso al envejecimiento por su naturaleza química reversible, el plasma atmosférico induce un cambio topográfico duradero que conserva la hidrofobicidad incrementada bajo el modelo de Cassie-Baxter [51], [55].

Recomendaciones

En base a los resultados obtenidos y las limitaciones identificadas en el presente estudio, se proponen las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones:

5.1. Optimización del Fluido de Prueba (Sangre Simulada)

Se recomienda ajustar la formulación de la sangre simulada reduciendo la concentración de goma xantana. Aunque el fluido actual replicó correctamente el comportamiento no newtoniano (*shear-thinning*), los análisis reológicos evidenciaron una viscosidad asintótica entre 3 y 4 veces superior a la fisiológica (15-20 mPa·s frente a los 4-5 mPa·s de la sangre real). Disminuir la proporción de espesante permitiría obtener valores cuantitativos más cercanos a la hemodinámica real, mejorando la precisión de las pruebas de mojabilidad en condiciones de flujo arterial.

5.2. Variación de Parámetros en el Plasma Atmosférico

Dado que el tratamiento de 2 minutos con plasma atmosférico (aire) indujo un efecto de ablación y superhidrofobicidad, se sugiere evaluar una ventana más amplia de tiempos de exposición:

- **Tiempos reducidos (< 30 segundos):** Para investigar si una exposición breve

logra la funcionalización química (introducción de grupos polares) antes de que predomine el daño físico o *etching* sobre la superficie.

- **Tiempos prolongados:** Para verificar si existe un punto de saturación o cambio en la morfología que pudiera revertir la hidrofobicidad.

5.3. Evaluación en Geometrías de Menor Calibre

Se recomienda extender el estudio a sustratos tubulares con diámetros internos inferiores a 3 mm. Los resultados actuales mostraron una fuerte dependencia geométrica, donde la curvatura de 3-6 mm exacerbó el efecto del plasma atmosférico. Analizar geometrías más pequeñas es crucial para el desarrollo de injertos vasculares de microcirugía o aplicaciones coronarias distales, donde los fenómenos de tensión superficial y capilaridad juegan un rol aún más determinante.

5.4. Evaluación de Estabilidad a Largo Plazo (> 21 días)

Se sugiere prolongar el periodo de monitoreo del envejecimiento (*aging*) más allá de los 21 días, extendiéndolo a plazos de 3 a 6 meses. Si bien este estudio identificó tendencias de recuperación hidrofóbica (en el plasma no atmosférico) y persistencia de la rugosidad (en el plasma atmosférico), un seguimiento extendido es fundamental para determinar:

- Si la superficie alcanza un estado de equilibrio termodinámico definitivo o si retorna completamente a las condiciones iniciales del material virgen.
- La vida útil (*shelf-life*) del tratamiento, dato crítico para establecer los protocolos de almacenamiento y la viabilidad logística del dispositivo médico antes de su implantación clínica.

Bibliography

- [1] M. Di Cesare et al., «The Heart of the World,» en, *Global Heart*, vol. 19, n.º 1, pág. 11, ene. de 2024.
- [2] M. Lindstrom et al., «Global Burden of Cardiovascular Diseases and Risks Collaboration, 1990-2021,» en, *Journal of the American College of Cardiology*, vol. 80, n.º 25, págs. 2372-2425, dic. de 2022.
- [3] P. Joseph et al., «Cardiovascular disease in the Americas: the epidemiology of cardiovascular disease and its risk factors,» *The Lancet Regional Health - Americas*, vol. 42, pág. 100 960, feb. de 2025.
- [4] A. Timmis et al., «European Society of Cardiology: the 2023 Atlas of Cardiovascular Disease Statistics,» en, *European Heart Journal*, vol. 45, n.º 38, págs. 4019-4062, oct. de 2024.
- [5] A. Cherla et al., «Trends in avoidable mortality from cardiovascular diseases in the European Union, 1995–2020: a retrospective secondary data analysis,» en, *The Lancet Regional Health - Europe*, vol. 47, pág. 101 079, dic. de 2024.
- [6] S. S. Martin et al., «2025 Heart Disease and Stroke Statistics: A Report of US and Global Data From the American Heart Association,» en, *Circulation*, vol. 151, n.º 8, feb. de 2025.
- [7] D. I. Lucumí, G. Mentz, C. González, L. Valenzuela, M. Veira y K. Tello, «Cardiovascular disease prevention capacity in Colombian local health departments,» en, *Global Public Health*, vol. 18, n.º 1, pág. 2 267 632, ene. de 2023.

- [8] C. Diaz-Arocutipa et al., «Pharmaco-Invasive Strategy Vs Primary Percutaneous Coronary Intervention for ST-Segment Elevation Myocardial Infarction in Latin America: A Meta-Analysis,» en, *CJC Open*, vol. 7, n.º 1, págs. 78-87, ene. de 2025.
- [9] H. G. Quezada-Pinedo et al., «A comprehensive analysis of cardiovascular mortality trends in Peru from 2017 to 2022: Insights from 183,386 deaths of the national death registry,» en, *American Heart Journal Plus: Cardiology Research and Practice*, vol. 35, pág. 100 335, nov. de 2023.
- [10] M. Chacón-Díaz et al., «[Treatment of acute myocardial infarction in Peru and its relationship with in-hospital adverse events: results from the second peruvian registry of ST-segment elevation myocardial infarction (PERSTEMI-II).],» spa, *Archivos Peruanos De Cardiología Y Cirugía Cardiovascular*, vol. 2, n.º 2, págs. 86-95, 2021.
- [11] Ministerio de Salud, Centro Nacional de Epidemiología, Prevención y Control de Enfermedades (MINSA / CDC), «Carga de enfermedad en el Perú. Estimación de los años de vida saludables perdidos, 2019,» Ministerio de Salud, Centro Nacional de Epidemiología, Prevención y Control de Enfermedades, Lima, Perú, inf. téc., mayo de 2023, Backup Publisher: Ministerio de Salud, Centro Nacional de Epidemiología, Prevención y Control de Enfermedades (MINSA / CDC) ISBN: 978-612-48200-6-9.
- [12] M. C. Catoira, L. Fusaro, D. Di Francesco, M. Ramella y F. Boccafoschi, «Overview of natural hydrogels for regenerative medicine applications,» en, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 30, n.º 10, pág. 115, oct. de 2019.
- [13] J. Matějková, D. Kaňoková y R. Matějka, «Current Status of Bioprinting Using Polymer Hydrogels for the Production of Vascular Grafts,» en, *Gels*, vol. 11, n.º 1, pág. 4, dic. de 2024.
- [14] J. Chen, Q. Li, J. Chen, C. Chen y N. Huang, «Improving blood-compatibility of titanium by coating collagen–heparin multilayers,» en, *Applied Surface Science*, vol. 255, n.º 15, págs. 6894-6900, mayo de 2009.

- [15] A. S. Udriște, A. C. Burdușel, A.-G. Niculescu, M. Rădulescu y A. M. Grumezescu, «Coatings for Cardiovascular Stents—An Up-to-Date Review,» en, *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 25, n.º 2, pág. 1078, ene. de 2024.
- [16] R. Mühl-Benninghaus et al., «Vascular Response on a Novel Fibrin-Based Coated Flow Diverter,» en, *CardioVascular and Interventional Radiology*, vol. 45, n.º 2, págs. 236-243, feb. de 2022.
- [17] I. G. De Torre et al., «Elastin-like recombinamer-covered stents: Towards a fully biocompatible and non-thrombogenic device for cardiovascular diseases,» en, *Acta Biomaterialia*, vol. 12, págs. 146-155, ene. de 2015.
- [18] Q. Wang, X. Wang e Y. Feng, «Chitosan Hydrogel as Tissue Engineering Scaffolds for Vascular Regeneration Applications,» en, *Gels*, vol. 9, n.º 5, pág. 373, mayo de 2023.
- [19] F. Croisier y C. Jérôme, «Chitosan-based biomaterials for tissue engineering,» en, *European Polymer Journal*, vol. 49, n.º 4, págs. 780-792, abr. de 2013.
- [20] F. Wu et al., «Multifunctional Coating Based on Hyaluronic Acid and Dopamine Conjugate for Potential Application on Surface Modification of Cardiovascular Implanted Devices,» en, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, n.º 1, págs. 109-121, ene. de 2016.
- [21] Y. Zhao et al., «Multifunctional hyaluronic acid-based coating to direct vascular cell fate for enhanced vascular tissue healing,» en, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 288, pág. 138 741, feb. de 2025.
- [22] L. V. Antonova et al., «Tissue-Engineered Carotid Artery Interposition Grafts Demonstrate High Primary Patency and Promote Vascular Tissue Regeneration in the Ovine Model,» en, *Polymers*, vol. 13, n.º 16, pág. 2637, ago. de 2021.
- [23] S. K. Jaganathan, E. Supriyanto, S. Murugesan, A. Balaji y M. K. Asokan, «Biomaterials in Cardiovascular Research: Applications and Clinical Implications,» en, *BioMed Research International*, vol. 2014, págs. 1-11, 2014.
- [24] R. Cassano et al., «Expanded Polytetrafluoroethylene Membranes for Vascular Stent Coating: Manufacturing, Biomedical and Surgical Applications, Innovations and Case Reports,» en, *Membranes*, vol. 13, n.º 2, pág. 240, feb. de 2023.

- [25] M.-X. Li et al., «Challenges and advances in materials and fabrication technologies of small-diameter vascular grafts,» en, *Biomaterials Research*, vol. 27, n.º 1, pág. 58, feb. de 2023.
- [26] A. S. Raikar, S. Priya, S. P. Bhilegaonkar, S. N. Somnache y D. M. Kalaskar, «Surface Engineering of Bioactive Coatings for Improved Stent Hemocompatibility: A Comprehensive Review,» en, *Materials*, vol. 16, n.º 21, pág. 6940, oct. de 2023.
- [27] M. Avci-Adali, G. Grözinger, V. Cabane, M. Schreve y H. P. Wendel, «Improving Bioactive Characteristics of Small Diameter Polytetrafluoroethylene Stent Grafts by Electrospinning: A Comparative Hemocompatibility Study,» en, *Bioengineering*, vol. 10, n.º 4, pág. 411, mar. de 2023.
- [28] S. Ravi y E. L. Chaikof, «Biomaterials for Vascular Tissue Engineering,» en, *Regenerative Medicine*, vol. 5, n.º 1, págs. 107-120, ene. de 2010.
- [29] T. Hu, C. Yang, S. Lin, Q. Yu y G. Wang, «Biodegradable stents for coronary artery disease treatment: Recent advances and future perspectives,» en, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 91, págs. 163-178, oct. de 2018.
- [30] M. Moravej y D. Mantovani, «Biodegradable Metals for Cardiovascular Stent Application: Interests and New Opportunities,» en, *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 12, n.º 7, págs. 4250-4270, jun. de 2011.
- [31] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison y P. Leprince, «Atmospheric pressure plasmas: A review,» en, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, n.º 1, págs. 2-30, ene. de 2006.
- [32] M. Kitsara et al., «Cyto- and bio-compatibility assessment of plasma-treated polyvinylidene fluoride scaffolds for cardiac tissue engineering,» *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 10, pág. 1008436, nov. de 2022.
- [33] J. W. Shim et al., «Hydrophilic surface modification of coronary stent using an atmospheric pressure plasma jet for endothelialization,» en, *Journal of Biomaterials Applications*, vol. 32, n.º 8, págs. 1083-1089, mar. de 2018.

- [34] K. G. Kostov et al., «Plasma Surface Modification of the Inner Wall of Montgomery's Tracheal Implant (T-Tube),» en, *Polymers*, vol. 16, n.º 22, pág. 3223, nov. de 2024.
- [35] T. Phan, J. E. Jones, Y. Liao, Q. Yu y M. Chen, «The Mechanical and Electrochemical Stability of Trimethylsilane Plasma Nanocoatings Deposited onto Cobalt Chromium Cardiovascular Stents,» en, *Materials*, vol. 17, n.º 15, pág. 3699, jul. de 2024.
- [36] C. Shen, M. Liu, Z. Ye, X. Song y W. Zhang, «Surface modification of PTFE by Ar plasma: Effects of treatment time and power,» *Applied Surface Science*, vol. 416, págs. 731-736, 2017.
- [37] Y. F. Mok, K. T. Lee y B. T. Lee, «Enhancement of endothelial cell growth on poly(tetrafluoroethylene) surface via helium and oxygen plasma treatment,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 33, págs. 238-246, 2016.
- [38] M. Zhang, L. Wang, Y. Wu, H. Liu y Z. Wang, «Improvement of endothelial cell response on PTFE by microwave oxygen plasma treatment,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 384, pág. 125 252, 2020.
- [39] A. Sarani et al., «Surface modification of PTFE using an atmospheric pressure plasma jet in argon and argon + CO₂,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, n.º 8-9, págs. 2226-2232, 2012.
- [40] G. Prime, «Recent Advances in Surface Activation of Polytetrafluoroethylene (PTFE) by Gaseous Plasma Treatments,» en, *Polymers*, vol. 12, n.º 10, pág. 2295, oct. de 2020.
- [41] F. Chen et al., «Stability of plasma treated superhydrophobic surfaces under different ambient conditions,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 470, págs. 221-228, 2016.
- [42] D. Ahmad, I. Van Den Boogaert, J. Miller, R. Presswell y H. Jouhara, «Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications,» en, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 40, n.º 22, págs. 2686-2725, nov. de 2018.

- [43] K. Brookshier y J. Tarbell, «Evaluation of a transparent blood analog fluid: Aqueous Xanthan gum/glycerin,» *Biorheology*, vol. 30, n.º 2, págs. 107-116, abr. de 1993.
- [44] N. Benard, S. Jarny y D. Coisne, «Definition of an Experimental Blood Like Fluid for Laser Measurements in Cardiovascular Studies,» *Applied Rheology*, vol. 17, n.º 4, págs. 44251-1-44251-8, ago. de 2007.
- [45] Y.-I. Cho y D. J. Cho, «Hemorheology and microvascular disorders,» *Korean Circulation Journal*, vol. 41, n.º 6, págs. 287-295, 2011.
- [46] K. Pitts, S. Abu-Mallouh y M. Fenech, «Contact angle study of blood dilutions on common microchip materials,» en *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 17, págs. 333-336, ene. de 2013.
- [47] S. Paul, L. Rao, L. H. Stein, A. Salemi y S. Mitra, «Development of a Carbon Nanotube-Enhanced FAS Bilayer Amphiphobic Coating for Biological Fluids,» en *Nanomaterials*, vol. 13, n.º 24, pág. 3138, dic. de 2023.
- [48] A. Milionis, K. G. Krishnan, E. Loth y M. Lawrence, «Dynamic wetting of human blood and plasma on various surfaces,» en *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 166, págs. 218-223, jun. de 2018.
- [49] C. Yu, H. Yang, L. Wang, J. A. Thomson, L.-S. Turng y G. Guan, «Surface modification of polytetrafluoroethylene (PTFE) with a heparin-immobilized extracellular matrix (ECM) coating for small-diameter vascular grafts applications,» en *Materials Science and Engineering: C*, vol. 128, pág. 112 301, sep. de 2021.
- [50] B. E. Stein, V. Rodriguez-Santiago, A. A. Bujanda, K. E. Strawhecker y D. D. Pappas, «Atmospheric Plasma Surface Modification of Polytetrafluoroethylene Films,» en *NSTI-Nanotech 2010*, Aberdeen Proving Ground, MD: U.S. Army Research Laboratory, 2010.
- [51] S. P. Asrafali, T. Periyasamy y S.-C. Kim, «Rapid Transformation in Wetting Properties of PTFE Membrane Using Plasma Treatment,» en *Polymers*, vol. 15, n.º 19, pág. 3874, sep. de 2023.

- [52] A. Atta y H. E. Ali, «Structural and Thermal Properties of PTFE Films by Argon and Oxygen Plasma,» *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, vol. 46, n.º 5, págs. 106-114, 2013.
- [53] L. A. O. Prado, «Modificación de las propiedades superficiales de injertos vasculares de pequeño diámetro tratados con plasma,» Tesis para obtener el título profesional de Ingeniero Biomédico, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, 2024.
- [54] K. Bito y M. Hori, «Surface modification of polytetrafluoroethylene (PTFE) by atmospheric pressure plasma for adhesion improvement,» *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 31, n.º 3, págs. 385-388, 2018, Discute la aparición de bandas menores y contaminación superficial.
- [55] R. Jardine, M. J. Brett, S. A. Campbell y G. C. Rutledge, «Surface modification of expanded polytetrafluoroethylene using atmospheric pressure plasma treatment,» *Plasma Processes and Polymers*, vol. 2, n.º 6, págs. 444-450, 2005.
- [56] E. Carbone, L. D. Palma, G. D'Angelo, R. Veltri y P. Favia, «Atmospheric pressure plasma treatment of PTFE using microwave argon and Ar/O discharges,» *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 36, n.º 5, págs. 1261-1278, 2016.