



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y  
APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS  
APLICADAS**

**TRATAMIENTO DE PLASMA DE POLIETILENO DE  
ULTRA ALTO PESO MOLECULAR PARA DISMINUIR  
LA DEGRADACIÓN EN FLUIDOS CORPORALES  
SIMULADOS**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**ING. RICARDO PANIAGUA VÁZQUEZ**

**ASESOR INTERNO: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLES RODRÍGUEZ**

**ASESOR EXTERNO: DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA**

**Dra. Maraolina Domínguez Díaz**

**Dra. Marisol Güizado Rodríguez**

**Dr. Arturo Molina Ocampo**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**ENERO 14**

## Resumen

El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) es usado en aplicaciones de artroplastia (cadera o rodilla), en pacientes que han sufrido traumatismo grave o degeneración articular. Sin embargo, una problemática del uso de UHMWPE es la generación de partículas de dicho material, producidas principalmente por procesos de fricción y degradación, las cuales el cuerpo no es capaz de eliminar y causando la falla y pérdida de la prótesis. Por esta razón, se han realizado estudios de modificación del UHMWPE para disminuir su degradación y mejorar su vida útil, siendo el plasma frío uno de los métodos más utilizados. Recientemente se ha observado mayor interés en estudiar el efecto de las descargas de plasma de corriente continua (DC) en el UHMWPE, por ser un método tecnológicamente efectivo. Sin embargo, las altas energías producidas en este tipo de tratamientos pueden afectar ciertas propiedades del polímero, ocasionando que a largo plazo se degrade en contacto con medios fisiológicos. Por lo tanto, en este trabajo hemos estudiado el efecto del plasma de oxígeno con DC a baja presión y a tiempos de tratamiento de 5, 10, y 30 minutos, en el cambio en las propiedades fisicoquímicas del UHMWPE. En una primera etapa del trabajo se realizaron mediciones de ángulo de contacto (CA), Microscopia de Fuerza Atómica, análisis termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), espectroscopias Raman y de Masas al UHMWPE sin (ST) y con tratamiento de plasma (CT). Por espectroscopia Raman se observó que el UHMWPE no presenta cambios en su estructura, aunque sí existe disminución en la longitud de la cadena polimérica. Las pruebas de TGA y DSC indican que el UHMWPE no experimenta un cambio significativo en sus temperaturas de degradación y fusión después del tratamiento con plasma. Además, el tratamiento de plasma a 10 minutos aumenta en mayor medida la mojabilidad del UHMWPE, por lo cual se eligió dicho tratamiento para la segunda parte del trabajo. Como segunda etapa se usaron

soluciones Hank, Isotónica y Ringer, para simular la exposición (durante aproximadamente 90 días) del UHMWPE a condiciones similares a las de los fluidos corporales. Se observó por medio de espectroscopia Raman que no existe disminución de la longitud de la cadena polimérica en las muestras de UHMWPE (ST y CT) sumergidas en solución Hank, mientras que en la solución Isotónica la longitud de la cadena polimérica es ligeramente menor en el caso de la muestra CT, y en la solución Ringer ambas presentan disminución pronunciada en de la misma. Por otra parte, el CA se mantuvo constante para las muestras ST y CT en la solución Hank, mientras que en las soluciones Isotónica y Ringer después de 90 días el CA crece en el caso de las muestras CT pero sin rebasar el de las ST. Observándose el mayor efecto sobre la degradación de UHMWPE debido a NaCl y KCl.

## Abstract

Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is used in arthroplasty applications (hip or knee), in patients who have suffered severe trauma or joint degeneration. However, a problem with the use of UHMWPE is the generation of particles of said material, produced mainly by processes of friction and degradation, which the body is not able to eliminate and causing the failure and loss of the prosthesis. For this reason, UHMWPE modification studies have been carried out to reduce its degradation and improve its useful life, with cold plasma being one of the most used methods. Recently, greater interest has been observed in studying the effect of direct current (DC) plasma discharges in the UHMWPE, as it is a technologically effective method. However, the high energies produced in this type of treatments can affect certain properties of the polymer, causing it to degrade in the long term in contact with physiological media. Therefore, in this work we have studied the effect of oxygen plasma with DC at low pressure and treatment times of 5, 10, and 30 minutes, in the change in the physicochemical properties of UHMWPE. In the first stage of the work, measurements of contact angle (CA), Atomic Force Microscopy, thermogravimetric analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Raman and Mass spectroscopy to UHMWPE without (ST) and with treatment were made. of plasma (CT). By Raman spectroscopy it was observed that the UHMWPE does not present changes in its structure, although there is a decrease in the length of the polymer chain. The TGA and DSC tests indicate that the UHMWPE does not undergo a significant change in its degradation and melting temperatures after plasma treatment. In addition, the 10-minute plasma treatment increases the wettability of UHMWPE to a greater extent, which is why this treatment was chosen for the second part of the work. As a second stage, Hank, Isotonic and Ringer solutions were used to simulate the exposure (for approximately 90 days) of UHMWPE to conditions similar to those of body fluids. It was observed by

means of Raman spectroscopy that there is no decrease in the length of the polymer chain in UHMWPE samples (ST and CT) submerged in Hank solution, whereas in the Isotonic solution the length of the polymer chain is slightly lower in the case of the CT sample, and in the Ringer solution both show a pronounced decrease in it. On the other hand, the CA remained constant for the ST and CT samples in the Hank solution, while in the Isotonic and Ringer solutions after 90 days the CA grows in the case of the CT samples but without exceeding that of the ST. Observing the greatest effect on the degradation of UHMWPE due to NaCl and KCl.

## Agradecimientos.

Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo al otorgarme la beca para la realización de este proyecto de tesis.

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y los Doctores por que laboran en él, y nos brindan sus conocimientos.

Al Instituto de Ciencias Físicas (ICF) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por todo el apoyo brindado, por uso de sus instalaciones así como de las enseñanzas de todos...

Al Dr. Horacio Martínez Valencia, muchas gracias por todo su paciencia, enseñanza, motivación, por el apoyo intelectual y moral brindado, entre muchas otras cosas más que me dejan sin palabras, es una persona admirable que me motivan a superarme cada día, sin embargo hay algo que agradezco aún más, su confianza, ya que hubo ocasiones que yo mismo la perdí, y de una forma u otra siempre comentaba cosas que me motivaran a recuperarla, porque dijo que si podía, muchas gracias Doc.

A la Dra. Maraolina Domínguez Díaz, un especial agradecimiento, sumamente bendecido de conocerla, me dio su apoyo, amistad y sobre todo, su tiempo, el regalo más valioso de todos, en este periodo de dos años, que pareció menos ya que disfrute de esta etapa que fue nueva para mí. Estoy agradecido por guiarme, inspirarme y mostrarme parte de mi camino, admirado por su personalidad, no recuerdo ningún día que no llegara con una gran sonrisa y toda la actitud para trabajar sin importar los altibajos, mostrando toda la actitud por encima de todo, simplemente gracias Doctora.

A mis padres, porque lo son todo para mí, las palabras no pueden expresar mis sentimientos ni mi agradecimiento por toda su ayuda, gracias por todo y por lo que pasara ya que sé que contare con ustedes en todo momento.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>2</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN AL POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR EN APLICACIONES BIOMÉDICAS</b> .....	<b>15</b>
1.1 ¿QUÉ ES EL POLIETILENO? .....	15
1.2 CRISTALINIDAD .....	16
1.3 TRANSICIONES TÉRMICAS .....	17
1.4 POLIMERIZACIÓN: DE GAS ETILENO A POLVO DE UHMWPE .....	18
1.5 ORÍGENES DEL UHMWPE EN LA ARTROPLASTIA TOTAL DE CADERA .....	22
1.6 ESTERILIZACIÓN Y EMPAQUETAMIENTO DEL UHMWPE .....	24
<b>CAPÍTULO 2. PLASMA</b> .....	<b>27</b>
2.1 ¿QUÉ ES EL PLASMA? .....	27
2.2 GENERACIÓN DE PLASMAS FRÍOS.....	28
2.3 PROCESOS REACTIVOS MÁS IMPORTANTES.....	30
2.4 CAMBIOS QUÍMICOS .....	31
2.5 IRRADIACIÓN DE POLÍMEROS .....	32
<b>CAPÍTULO 3. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS, TRATAMIENTO DE PLASMA DE OXÍGENO Y CARACTERIZACIÓN</b> .....	<b>34</b>
3.1 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS .....	34
3.2 TRATAMIENTO DE PLASMA DE OXÍGENO CON CORRIENTE DIRECTA .....	37
3.3 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	41
3.3.1 <i>Microscopía óptica (OM)</i> .....	41
3.3.2 <i>Mojabilidad</i> .....	42
3.3.3 <i>Microscopía de fuerza atómica (AFM)</i> .....	47
3.3.4 <i>Termogravimetría (TGA)</i> .....	48
3.3.5 <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i> .....	49

3.3.6 <i>Cristalinidad por DSC</i> .....	50
3.3.7 <i>Espectroscopia Raman</i> .....	51
3.3.8 <i>Espectrometría de masas</i> .....	53
<b>CAPÍTULO 4. INMERSIÓN ESTÁTICA Y CARACTERIZACIÓN.</b> .....	<b>55</b>
4.1 PREPARACIÓN DE LOS FLUIDOS CORPORALES SIMULADOS. ....	55
4.1 TAZA DE DEGRADACIÓN .....	70
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	71
4.2.1 <i>Hank</i> .....	72
4.2.2 <i>Isotónica</i> .....	73
4.2.3 <i>Ringer</i> .....	74
4.3 MOJABILIDAD.....	76
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>83</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>87</b>



## Lista de tablas.

Descripción	Tabla
Propiedades físicas típicas promedio del polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).	1
Requerimientos para polvos UHMWPE grado medico (ISO 5834-1 y ASTM 648).	2
Nomenclatura de Celanese y Basell de resinas de UHMWPE.	3
Desarrollos más destacados en el UHMWPE de 1985 a 2008.	4
Procesos de esterilización para implantes de UHMWPE.	5
Condiciones de tratamiento de plasma en UHMWPE.	6
Cambio del ángulo de contacto debido a un tratamiento de plasma de oxígeno.	7
Ángulo de contacto en la superficie superior de UHMWPE después de haberse aplicado un tratamiento de plasma.	8
Rugosidad de la muestra ( $S_a$ ) y tamaño de cavidad aproximado (PS), obtenido por microscopia de fuerza atómica.	9
Porcentajes de cristalinidad del UHMWPE calculado en base a DSC.	10
Composición de fluidos corporales simulados para 150 ml.	11
Tiempo de inmersión estática del UHMWPE en SBF.	12
Taza de degradación del UHMWPE sin tratamiento (ST) y con tratamiento (CT) de plasma en pruebas de inmersión estáticas con	13

fluidos corporales simulados (SFB).	
-------------------------------------	--

### Lista de figuras.

Descripción	Figura
<b>Características morfológicas de los polímeros.</b>	1
<b>Variación con la presión de las energías medidas de los electrones y las partículas “pesadas” en un plasma.</b>	2
<b>Cadena polimérica (A) Átomo de hidrogeno desplazado al recibir energía (iones). (B) Átomo de carbono desplazado al recibir energía (iones) formando 4 electrones desapareados.</b>	3
<b>Desarrollo, experimentación y caracterización del UHMWPE tratado por plasma he inmerso en fluidos corporales simulados.</b>	4
<b>(A) TIVAR® 1000. (B) TIVAR® 1000 primer corte. (C) Probeta TIVAR® 1000.</b>	5
<b>Probetas de UHMWPE de 1.0x1.0x0.5 cm y 2.0x2.0x0.5 cm.</b>	6
<b>Pulidora para muestras metalográficas</b>	7
<b>(A) Probeta sumergida en acetona, (B) Limpiador ultrasónico, (C) Horno, (D) UHMWPE en bolsa con zipper.</b>	8
<b>Diagrama general de una cámara de plasma.</b>	9
<b>(A) Cámara esférica de plasma, (DC), (B) Bomba mecánica, (C) Indicador de presión, (D) Bomba turbo molecular, (E) Fuente de poder (F) UHMWPE irradiada por plasma.</b>	10
<b>Probetas de UHMWPE (8pza), con tratamientos de: (A) 0 min.</b>	11

<b>(B) 5 min. (C) 10 min y (D) 30 min de plasma (1ra etapa).</b>	
<b>18 Probetas de UHMWPE inmersas en fluidos corporales simulados. 9 de ellas fueron con tratamiento de plasma (2da etapa).</b>	12
<b>UHMWPE pulida con SiC de grano 400, 600, 1200, 1500 y 2000.</b>	13
<b>Imágenes de microscopia óptica de muestras de UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno (A) 0 min (sin tratamiento), (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 30 min.</b>	14
<b>Probetas de UHMWPE (A) sin tratamiento de plasma con <math>84,2 \pm 1,4^\circ</math>; (B) 5 minutos con <math>57,0 \pm 5,8^\circ</math>; (C) 10 minutos con <math>52,0 \pm 13,3^\circ</math>; (D) 30 minutos con <math>58,7 \pm 5,1^\circ</math>.</b>	15
<b>Microscopia de fuerza atómica en UHMWPE (A) Sin tratamiento de plasma, y con tratamiento de plasma por: (B) 5, (C) 10 y (D) 30 minutos de plasma de oxígeno.</b>	16
<b>(A) UHMWPE sin tratamiento, y formación de cavidades en UHMWPE después de un tratamiento de plasma de (B) 5, (C) 10 y (D) 30 min de plasma.</b>	17
<b>Análisis termogavimétrico del UHMWPE expuesto a diferentes tiempos de tratamiento de plasma.</b>	18
<b>Análisis calorimétrico del UHMWPE expuesto a diferentes tiempos de tratamiento de plasma.</b>	19
<b>Espectroscopia Raman en UHMWPE con 0, 5, 10 y 30 min de plasma de oxígeno.</b>	20
<b>Diferencia de intensidades entre una muestra de UHMWPE</b>	21

<b>sin tratamiento y una UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno.</b>	
<b>Espectrometría de masas de UHMWPE con tratamiento de oxígeno.</b>	<b>22</b>
<b>Horno para pruebas de inmersión estática en UHMWPE a una temperatura de T = 37° C.</b>	<b>23</b>
<b>UHMWPE inmersa en solución Hank por 33 días a T = 37° C, contaminada.</b>	<b>24</b>
<b>UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Hank por 33 días a T = 37° C.</b>	<b>25</b>
<b>UHMWPE inmersa en solución Hank por 63 días a T = 37° C.</b>	<b>26</b>
<b>UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Hank por 63 días a T = 37° C.</b>	<b>27</b>
<b>UHMWPE inmersa en solución Hank por 95 días a T = 37° C y formación de contaminación.</b>	<b>28</b>
<b>UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Hank por 95 días a T = 37° C y formación de contaminación.</b>	<b>29</b>
<b>Crecimiento de un microorganismo contaminante en fluido Hank, en un agar de PDA. A) Microorganismo día uno B) Microorganismo día 7.</b>	<b>30</b>
<b>UHMWPE inmersa en solución Ringer por 33 días a T = 37° C</b>	<b>31</b>
<b>UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Ringer por 33 días a T = 37° C.</b>	<b>32</b>

<b>UHMWPE inmersa en solución Ringer por 63 días a T = 37° C.</b>	<b>33</b>
<b>UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Ringer por 63 días a T = 37° C.</b>	<b>34</b>
<b>UHMWPE inmersa en solución Ringer por 95 días a T = 37° C.</b>	<b>35</b>
<b>UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Ringer por 95 días a T = 37° C.</b>	<b>36</b>
<b>UHMWPE inmersa en solución Isotónica por 33 días a T = 37° C.</b>	<b>37</b>
<b>UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Isotónica por 33 días a T = 37° C</b>	<b>38</b>
<b>UHMWPE inmersa en solución Isotónica por 63 días a T = 37° C.</b>	<b>39</b>
<b>UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Isotónica por 63 días a T = 37° C.</b>	<b>40</b>
<b>UHMWPE inmersa en solución Isotónica por 95 días a T = 37° C.</b>	<b>41</b>
<b>UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Isotónica por 95 días a T = 37° C.</b>	<b>42</b>
<b>Espectroscopia Raman en UHMWPE tras periodos de 33, 63 y 95 días de inmersión estática en solución Hank.</b>	<b>43</b>
<b>Espectroscopia Raman en UHMWPE tras periodos de 33, 63 y 95 días de inmersión estática en solución Isotónica.</b>	<b>44</b>
<b>Espectroscopia Raman en UHMWPE tras periodos de 33, 63 y 95 días de inmersión estática en solución Ringer.</b>	<b>45</b>

<b>Prueba de la gota sésil, después de una inmersión Hank por 33 días. (A) UHMWPE sin tratamiento (B) UHMWPE con tratamiento de plasma.</b>	<b>46</b>
<b>Evolución del ángulo de contacto de muestras de UHMWPE sin tratamiento (ST) y con tratamiento (CT) de plasma sumergidas en fluido corporal Hank durante un periodo total de 93 días.</b>	<b>47</b>
<b>Prueba de la gota sésil, después de una inmersión Isotónica por 33 días. (A) UHMWPE sin tratamiento (B) UHMWPE con tratamiento de plasma.</b>	<b>48</b>
<b>Evolución del ángulo de contacto en muestras de UHMWPE sin tratamiento (ST) y con tratamiento (CT) de plasma sumergidas en solución Isotónica durante 95 días.</b>	<b>49</b>
<b>Prueba de la gota sésil, después de una inmersión Isotónica por 33 días. (A) UHMWPE sin tratamiento (B) UHMWPE con tratamiento de plasma.</b>	<b>50</b>
<b>Evolución del ángulo de contacto de muestras de UHMWPE sin tratamiento (ST) y con tratamiento (CT) sumergidas en fluido corporal Ringer.</b>	<b>51</b>

# Capítulo 1. Introducción al polietileno de ultra alto peso molecular en aplicaciones biomédicas.

## 1.1 ¿Qué es el Polietileno?

Es un polímero formado a partir de la polimerización del etileno ( $C_2H_4$ ). La fórmula genérica química del Polietileno es  $-(C_2H_4)_n-$ , donde  $n$  es el grado de polimerización, que representada su unidad repetitiva. Una molécula del polietileno no es nada más que una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono, de miles de átomos de longitud.

Para un Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) la cadena molecular puede consistir de 200,000 unidades repetitivas de etileno, dicho de otra manera, la cadena molecular del UHMWPE consiste de hasta 400,000 átomos de carbono.

Existen varios tipos de polietileno, como el Polietileno de bajo peso molecular LDPE y el Polietileno lineal de bajo peso molecular LLDPE. Sin embargo, los utilizados principalmente son el Polietileno de alta densidad (HDPE) y el Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) debido a sus propiedades físicas (Tabla 1) y los cuales son sintetizados con diferentes pesos moleculares [1] y diferentes estructuras de cadena. El hecho de que el UHMWPE sea más abrasivo y resistente al desgaste que el HDPE es la razón del porque este es el más usado en prótesis de articulaciones [2, 3].

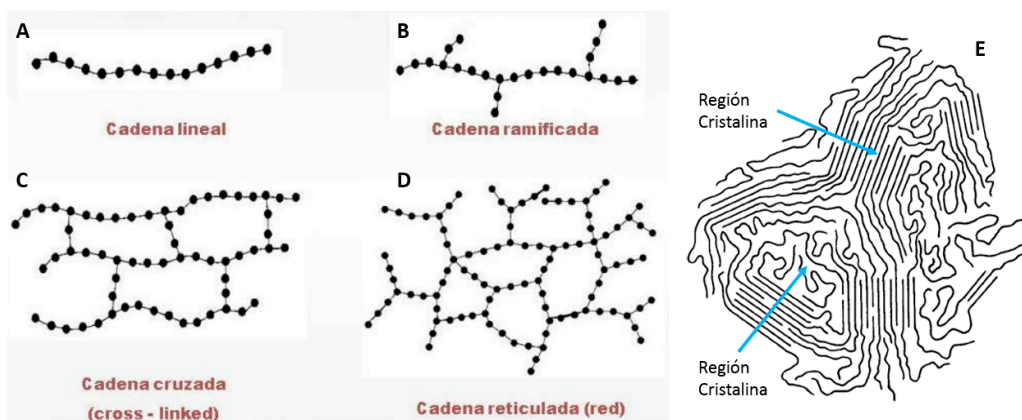
*Tabla 1. Propiedades físicas típicas promedio del polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).*

Propiedad	HDPE	UHMWPE
<b>Peso molecular [<math>10^6</math> g/mol]</b>	0.05 - 0.25	3.5 - 7.5
<b>Temperatura de fusión [°C]</b>	130 - 137	132 - 138

<b>Coeficiente de poisson</b>	0.40	0.46
<b>Módulo de elasticidad [GPa]</b>	0.4 - 4.0	0.5 - 0.8
<b>Tensión de ruptura [MPa]</b>	26 - 33	21 - 28
<b>Resistencia máxima a la tracción [MPa]</b>	22 - 31	39 - 48
<b>Tensión máxima de elongación [%]</b>	10 - 1200	350 - 525
<b>Grado de cristalinidad</b>	60 - 80	39 - 75

## 1.2 Cristalinidad

Al imaginar la cadena molecular del UHMWPE se piensa en un tipo de espagueti enredado a lo largo de una gran distancia, esto es debido a que la cadena no es estática, sino que está impregnada de energía interna (térmica). La cadena molecular puede convertirse en masa fundida a elevadas temperaturas. Sin embargo, cuando esta se enfría por debajo de la temperatura de fusión, la cadena molecular tiene una tendencia a girar alrededor de los enlaces C-C y crear pliegues de cadenas. Este tipo de cadena permite a la molécula formar regiones similares a láminas conocidas como lamelas (lamella) cristalinas. Este tipo de cristalinidad se encuentra por regiones, donde también puede haber regiones amorfas, en un patrón desordenado, comunicándose con lamelas circundantes como se muestra en la fig. 1.



*Fig. 1. Características morfológicas de los polímeros.*



La orientación y las regiones cristalinas de un polímero dependen de factores como el peso molecular, su procesamiento o sus tratamientos posteriores [4]. El grado de cristalinidad no puede ser observado a simple vista. El color característico del UHMWPE se da por la difracción de la luz visible, dando una apariencia blanca y opaca a temperatura ambiente, sin embargo, a temperaturas superiores a la temperatura de fusión, alrededor de 137°C, dicho material se torna translucido. Las lamelas se encuentran en el rango de 10-50 nm de espesor y 10-50 µm de longitud, y su espacio promedio entre lamelas es del orden de 50 nm. Para poder observar la morfología cristalina del UHMWPE se utiliza microscopía electrónica de transmisión (TEM), la cual puede ampliar la imagen obtenida del polímero hasta 16,000 veces. Una pequeña porción del polímero se tiñe, comúnmente con acetato de uranio para mejorar el contraste en el TEM. Este procedimiento de tinción permite resaltar las regiones amorfas, que adquiere una coloración gris en la micrografía. Las lamelas, que son impermeables al agente, se observan como líneas blancas con un contorno oscuro. [3]

### 1.3 Transiciones Térmicas.

Una de las características distintivas del UHMWPE son sus propiedades térmicas, en términos generales los polímeros presentan tres principales transiciones térmicas: la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura de flujo ( $T_f$ ).

La transición vítrea ( $T_g$ ) es la temperatura por debajo de la cual las cadenas del polímero se comportan como un vidrio quebradizo. Debajo de la  $T_g$ , las cadenas poliméricas no tienen suficiente energía térmica para deslizarse unas sobre otras, y la única manera en que responde el material a la tensión mecánica es mediante estiramiento o ruptura de los enlaces que constituyen su cadena. La  $T_g$  en el UHMWPE ocurre aproximadamente a -120°C. A medida que se incrementa la temperatura por encima de la transición vítrea, las zonas amorfas del polímero ganan movilidad.

Cuando la temperatura del UHMWPE se acerca a los 60-90°C, el polímero ya empieza a sufrir un cambio, afectando a los cristales más pequeños del polímero de tal manera que estos se funden. Para poder medir el

comportamiento de fusión de los polímeros, se utiliza la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), mediante la cual se mide la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de una muestra del polímero.

El comportamiento que muestra el análisis de DSC, presenta dos características principales. La primera de la curva de DSC es la temperatura máxima de fusión ( $T_m$ ) que se efectúa alrededor de  $137^\circ\text{C}$ , donde este punto representa la mayor región cristalina que se ha fundido. La temperatura de fusión refleja el espesor de los cristales, así como su perfección, siendo que un cristal de polietileno más grueso y perfecto tendera a derretirse a una temperatura más alta que los cristales más pequeños. Asimismo, el área por debajo del pico de fusión es proporcional a la cristalinidad del UHMWPE.

La segunda el DSC proporciona una medida de energía calorífica total por unidad de masa, referida como cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) requerida para fundir las regiones cristalinas dentro de la muestra. Se compara el cambio de entalpía de una muestra de UHMWPE con la de un cristal al 100% para calcular su grado de cristalinidad. La mayoría de UHMWPE tiene un 50% de cristalinidad.

Cuando la temperatura de un polímero semicristalino sobrepasa la temperatura de fusión, puede experimentar una transición de flujo y convertirse en líquido. Se observa en los polietilenos con pesos moleculares menores de 500,000 g/mol experimentar tal transición, de forma contraria arriba de pesos moleculares de 500,000 g/mol el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas prevé esta transición, motivo por el cual el UHMWPE no muestra este tipo de transición de flujo [3].

#### 1.4 Polimerización: De gas etileno a polvo de UHMWPE.

El polietileno consiste de carbono e Hidrogeno, sin embargo, al considerar la procedencia para ser utilizados en implantes físicos, se produce mediante tres pasos; (A) El UHMWPE se polimeriza a partir del gas etileno.

(B) La polimerización del UHMPWE en forma de resina de polvo, se funde para formar, hojas, barras o un implante con determinada forma. Sin embargo, un pequeño grupo de implantes se producen directamente en su forma final, por compresión y moldeado directo. (C) Finalmente, en la mayoría de los casos se requiere de un mecanizado para adquirir su forma final.

Se pueden producir cambios en las propiedades del UHMWPE en cada uno de los pasos mencionados. Por ejemplo, en el caso de mecanizado, a pesar de que el UHMWPE solo puede sufrir cambios en su geometría, un mal proceso en este (un mal maquinado puede producir altas temperaturas) puede causar alteraciones en sus propiedades. Por otro lado, en la polimerización pueden ocurrir cambios en las propiedades tanto físicas como mecánicas del implante. Son muchos los detalles en la polimerización, transformación y mecanizado del UHMWPE, y poca la información al público para la producción de implantes reales. Este material como muchos otros cambia y seguirá cambiando con el pasar del tiempo, desde su nombre comercial hasta las técnicas de manufactura que se han mejorado.

En Alemania durante la década de 1950 la polimerización del UHMWPE fue comercializada por Ruhrchemie AG. En 1953 químicos del Instituto de Max-Planck, mostraron a los científicos de Ruhrchemie (en la ciudad de Oberhausen) una masa marrón y húmeda (no completamente seca), como una nueva clase de polietileno. En 1955, comenzó la primera polimerización de UHMWPE y ese mismo año, el material se introdujo por primera vez como k55, en una feria comercial de polímeros.

Desde 1950 los polvos del UHMWPE han sido producidos por Ruhrchemie, actualmente la empresa es conocida como “Celanese”, utilizando el proceso de Ziegler. Los principales ingredientes para la producción de UHMWPE es **etileno** (gas reactivo), **hidrogeno** y **tetracloruro de titanio** (catalizador). La polimerización se lleva a cabo en un solvente utilizado

para la transferencia de masa y calor. Esto se debe realizar en plantas de producción especializadas en el manejo de productos químicos volátiles y potencialmente peligrosos. El catalizador ha mejorado consistentemente desde 1950, cumpliendo un papel clave en la producción de polvo blanco de UHMWPE con impurezas reducidas. Los requisitos para el polvo del UHMWPE de grado médico son especificados por la norma ASTM F648 y la norma ISO 5831-1, en la tabla 2 se describen los tres diferentes tipos 1, 2 o 3, de acuerdo con su peso molecular y producto.

*Tabla 2. Requerimientos para polvos UHMWPE grado medico (ISO 5834-1 y ASTM 648).*

Propiedad	Requisito	
	Tipos 1-2	Tipo 3
<b>Tipo de resina</b>	Tipos 1-2	Tipo 3
<b>Nombre comercial</b>	GUR 1020 y 1050	1900 H
<b>Fabricante</b>	Celanese	Poliolefinas Basell (Descontinuado)
<b>Ash [mg/kg] (máx.)</b>	125	300
<b>Titanio [ppm] (máx.)</b>	40	150
<b>Aluminio [ppm] (máx.)</b>	20	100
<b>Calcio [ppm] (máx.)</b>	5	50
<b>Cloruro [ppm] (máx.)</b>	30	90

Las trazas de impurezas de titanio, aluminio y cloro son residuos del catalizador, mientras que los niveles de trazas de calcio dependen de la manipulación y almacenamiento del polvo después de la polimerización.

Actualmente el productor de la resina tipo 1 y 2 es Celanese en Oberhausen, Alemania, resinas que son comúnmente conocidas como GUR 1020 y 1050. Basell Polyolefins producía resina tipo 3 bajo el nombre comercial de 1900, pero esta resina dejó de ser producida en enero de 2002. La literatura ortopédica contiene numerosas referencias como

diferentes nombres comerciales del UHMWPE. Actualmente los grados usados en la industria ortopédica se muestran en la tabla 3 [3].

*Tabla 2. Nomenclatura de Celanese y Basell de resinas de UHMWPE.*

<b>Nombre De Resina</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Peso Molecular Promedio, Calculo por ASTM [<math>10^6</math>g/mol]</b>
<b>GUR 1020</b>	Celanese	3.5
<b>GUR 1050</b>	Celanese	5.5 - 6
<b>1900H<sup>a</sup></b>	Basell	> 4.9

El UHMWPE es producido como polvo, y debe ser procesado a elevadas temperaturas y presiones debido a su alta viscosidad en estado fundido, debido a que el UHMWPE no fluye como los polietilenos con pesos moleculares bajos [5], cuando se eleva por encima sus temperaturas de fusión. Debido a esta razón algunas de las técnicas de procesamiento de termoplásticos, extrusión de tornillo, o moldeo por inyección, no son viables para el UHMWPE, mientras que una extrusión ram o moldeo por compresión si son métodos viables. La manufactura del UHMWPE requiere una adecuada combinación de temperatura, presión y tiempo. [3]

Los fabricantes de ortopedia generalmente mecanizan componentes de UHMWPE en su forma final, incluso los componentes que se moldean directamente se pueden mecanizar en la superficie, cumpliendo algún tipo de adaptación o forma por el cual solo se logra con el mecanizado. Por otro lado, cuando se realiza extrusión del material y se da la forma de la sección transversal aproximada al implante, tal preformado ofrece algunas ventajas, como de eficiencia y velocidad en su fabricación.

Las operaciones de mecanizado de UHMWPE se realizan con máquinas como la fresadora o el torno, las cuales ya sean convencionales o con

controladores numéricos son bastante productivas y eficiente. Dichas maquinas básicamente consisten en desbistar material, de esta manera adquiere una geometría deseada, obteniendo un producto final preciso y buen acabado.

En estos procesos de desbaste entran en juego ciertos factores para la funcionalidad o tolerancias mecánicas requeridas de la pieza, el cual requiere un control cuidadoso, ya sea en la profundidad de corte, avance de la herramienta, las revoluciones, la lubricación entre otras, ya que se pueden llegar a generar altas temperaturas debido a la fricción producida entre la herramienta de corte y el mismo material. Estos tipos de maquinaria utilizan husillos que alcanzan velocidades de giro que van de 4,000-12,000 rpm y el calentamiento se evitara llevando adecuadamente los puntos ya mencionados durante el mecanizado.

Por otro parte, Cooper et al. clasificaron el desgaste abrasivo en el UHMWPE como “macroscópico” y “microscópico” como contacto de aspereza entre superficies deslizante [6]. Debido a la rugosidad del UHMWPE y de las partes metálicas, donde el desgaste temprano en el UHMWE elimina las asperezas a un nivel “macroscópico”, siendo esto visible, y el desgaste prolongado elimina las asperezas a un nivel “microscópico” (por ende, para ver este desgaste se necesita un microscopio). [3]

### 1.5 Orígenes del UHMWPE en la artroplastia total de cadera.

El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) fue clínicamente introducido en noviembre de 1962 por Sir John Charnel [7], para el uso de la artroplastia total de cadera, siendo este un material notable en los últimos 40 años. Durante la década de 1970 Japón presentó el uso de un material de cerámica de alúmina como superficie de apoyo del UHMWPE. Para la década de 1980, Thackray Ltd. produce algunos otros avances en replazos articulares, como son el modelado de inyección en polietileno de alta densidad (HDPE) reticulado por medio de la química del Silano, un

procedimiento de reticulación similar al utilizado en polímeros de silicona, el cual demostró tasas de desgaste clínico moderadamente bajas.

A finales de la década de 1980, las empresas “DePuyOrthopedics” y “DuPont” desarrollaron una forma altamente cristalina de UHMWPE, comercializada con el nombre de Hylamer, el cual se continuó desarrollando en la década de 1990, siendo su desarrollo un tanto polémico, ya que algunos centros ortopédicos informaron un bajo rendimiento clínico con el Hylamer, mientras que otros cirujanos notaron un aprovechamiento satisfactorio o incluso mejorado.

Durante los últimos 40 años no se ha detenido el trabajo mutuo de investigadores y médicos para modificar el UHMWPE, enfocado en reemplazos articulares de cadera, rodilla u hombro. En la tabla 4 se resume los desarrollos más destacados en las últimas décadas. [3]

*Tabla 3. Desarrollos más destacados en el UHMWPE de 1985 a 2008.*

<b>Fecha</b>	<b>Desarrollos</b>
<b>1985</b>	Charnley desarrolla la técnica de artroplastia de baja fricción (LFA) usando PTFE como material de soporte. Los implantes fueron fabricados por Charnley en el taller de su casa o en la tienda de máquinas en Wrightington y esterilizados químicamente.
<b>1962</b>	Charnley adopta el UHMWPE para su uso en la LFA. Los componentes fueron esterilizados químicamente.
<b>1968</b>	El UHMWPE fue irradiado con rayos gamma.
<b>1969</b>	UHMWPE es tratado con irradiación gamma (en aire) con una dosis mínima de 2,5 MRad.
<b>1970</b>	Lanzamiento comercial de Poly II - UHMWPE reforzado con fibra de carbono para THA/TKA por Zimmer, Inc.
<b>1972</b>	Uso de cabezas de cerámica de alúmina articuladas con UHMWPE en Japón.

<b>1980-1984</b>	Desarrollo covalente de HDPE con enlaces cruzados de silano por la Universidad de Leeds, el Hospital Wrightinton y Thackray.
<b>1980</b>	Lanzamiento comercial de Hylamer (UHMWPE recristalizado de cadena extendida) para THA/TKA/TSA por "DepuyOrthopedics".
<b>1998-1999</b>	Publicaciones comerciales de UHMWPE de primera generación, altamente reticuladas y estabilizadas térmicamente
<b>2007-2008</b>	Lanzamiento comercial de UHMWPE altamente reticulado de segunda generación estabilizado con vitamina E.

## 1.6 Esterilización y Empaquetamiento del UHMWPE.

Sin relevancia alguna al tipo de manufactura realizada para el UHMWPE, los reemplazos de articulaciones o elementos de ellos son esterilizados y empaquetados antes de la distribución a la clínica. El diseñador de implantes es responsable de seleccionar el paquete y los métodos de esterilización para un tipo particular de componente ortopédico, sin embargo, en la actualidad los procesos de empaque y esterilización en sí, se puede realizar externamente.

Para 1998, Estados Unidos se encontraba esterilizando UHMWPE utilizando radiación gamma en un entorno de oxígeno reducido o esterilización sin radiación ionizante utilizando esterilización por óxido de etileno (EtO) o plasma de gas.

En la práctica de esterilización gamma en aire, seguido por su almacenamiento en estantes, se encontraron evidencias que dicho proceso promovía el corte de la cadena oxidativa y la degradación [8] de las propiedades físicas, químicas y mecánicas deseadas del UHMWPE, ya que las dichas esterilizaciones contienen macro radicales que reaccionan con el



oxígeno en el aire o en los fluidos corporales. Hoy en día algunas opciones para la esterilización y empaquetamiento de implantes UHMWPE se pueden observar en la tabla 5 [3].

*Tabla 4. Procesos de esterilización para implantes de UHMWPE.*

<b>Proceso De Esterilización</b>	<b>Tipo De Empaque</b>	<b>Radiación Gamma [kGy]</b>	<b>Método Actual</b>
<b>Rayo de electrones</b>	Atmosfera reducida de oxigeno	25 - 40	No
<b>Rayos X</b>	Atmosfera reducida de oxigeno	25 - 40	No
<b>Aire Gamma</b>	Gas permeable	25 - 40	Solo UHMWPE antioxidante
<b>Gamma Inerte</b>	Empaque de barrera de oxígeno, atmosfera reducida de oxigeno	25 - 40	Si
<b>Plasma de gas</b>	Gas permeable	-	Si
<b>Óxido de Etileno</b>	Gas permeable	-	Si

Los remplazos totales de articulaciones (rodilla) han sido técnicas efectivas quirúrgicas y populares las cuales son basadas en normas [9] para la restaurar la función en pacientes que han sufrido afectaciones en sus articulaciones, ya sea por traumatismo grave o degeneración articular. Son

millones de pacientes que han sido intervenidos en procedimientos de prótesis de articulaciones totales en las últimas tres décadas.

Pese a las buenas propiedades del UHMWPE, uno de los principales problemas presentados en el uso de remplazos de articulaciones (cadera) es la constante generación de partículas (submicrónicas) las cuales el cuerpo no tiene la capacidad para eliminarlas. Dichas partículas han sido la causa por el cual a largo plazo sufren pérdida y falla de la articulación artificial, conocida como osteólisis que es una pérdida ósea local.

Son numerosas las causas que influye el desgaste del polietileno (UHMWPE) utilizado en el remplazo articular, por ende, es una problemática que ha preocupado. Hay varios factores por lo que sucede este fenómeno de desgaste, ya sea fallas en los componentes de diseño o biológicos como la edad o estilo de vida, que dan lugar a una alteración del polietileno. Se ha demostrado en estudios de cirugías de revisión secundarias algunas alteraciones del polietileno, el cual fue utilizado de forma primaria como un cotillo poroso impactado y un vástago femoral. El UHMWPE mostró máximos desgastes de hasta 2 mm, lo cual, en un rango aproximado de 10 años, se presentan reintervenciones a causas del desgaste [10].

## Capítulo 2. Plasma.

### 2.1 ¿Qué es el plasma?

Considerado como el cuarto estado de la materia, el plasma consiste en la ionización parcial o total de un gas o una mezcla de gases, mediante la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos. Esto genera especies activas como electrones, iones o radicales libres, los cuales interactúan con las capas exteriores de un sólido de tal forma que modifican sus propiedades a nivel superficial. Al producir una elevada reactividad, provoca efectos superficiales como limpieza, activación/modificación [11], deposición (plasma- polimerización).

Al tener un tipo o una mezcla de gases en la generación del plasma se logran conseguir efectos como:

- ✓ Gas de naturaleza orgánica como hidrocarburos, se podrá obtener de deposición o plasma- polimerización.
- ✓ Gas de naturaleza inorgánica ( $O_2$ ,  $N_2$ , aire, gases nobles) efectos de limpieza y/o activación superficial. [12]

Un método por el cual es usado para la modificación química superficial del UHMWPE es por medio de implantación de iones de plasma con nitrógeno (PIII), el cual puede también aplicarse a varios tipos de materiales, desde metales hasta cerámicas. Este método ofrece algunas ventajas adicionales que han sido exitosas para la modificación superficial de los polímeros, mejorando sus propiedades tribológicas, además de la simplicidad relativa del proceso, altas dosis de iones, baja o alta. Energía de iones moderada (100 keV o menos) y la posibilidad de gran área de implantación de iones a un costo viable. El PIII, es un proceso en el cual la pieza de trabajo a tratar se sumerge en plasma, aplicando pulsos negativos de alto voltaje a las muestras, así los iones del plasma se aceleran hacia los sustratos y luego se implantan en el objetivo [13].

El plasma a bajas temperatura fue comercializado en 1990s como método de esterilización aplicado al UHMWPE [14], donde una baja temperatura es considerada por debajo de 50°C, al no afectar las propiedades físicas, químicas o mecánicas. El plasma de gas es un método de esterilización superficial a base de gas ionizado el cual desactiva agentes infecciosos (patógenos), las cuales provocan enfermedades al huésped, e igual de atractiva al no elevar los niveles de residuos tóxicos, ya que no involucra subproductos peligrosos para el ecosistema, así el plasma ha ganado más aceptación como método de esterilización [15] para remplazos de articulación hechas por UHMWPE. Es complicado generalizar los efectos que se generan del plasma en este tipo de componentes, ya que presentan alteraciones a sus propiedades superficiales cuando son expuestas al plasma [3].

La modificación de UHMWPE mediante descargas se han utilizado usando descargas a bajas presiones o a presión atmosféricas, excitadas en un rango de frecuencia de 50 o 60 Hz, o entre 20-90 kHz, de microondas (MW, 2.45HGz) y de corriente directa (DC) [16, 17].

## 2.2 Generación de plasmas fríos

Bajo la acción de un potencial entre dos electrodos, los electrones libres se aceleran y, a baja presión, alcanzan suficiente energía entre colisiones como para ionizar las especies con las que chocan, liberando más electrones, que producen nuevas ionizaciones. Así el gas se vuelve conductor, aparece una corriente eléctrica y se genera una descarga. Enseguida se establece un estado estacionario, donde tantas cargas como desaparecen en los electrodos, se liberan nuevamente en el plasma [18]. Si el campo eléctrico cesase, iones y electrones se recombinarían inmediatamente.

Además, los electrones con energías adecuadas producen disociación molecular y formación de átomos y radicales; o excitan átomos y moléculas a niveles superiores que, al desexcitarse espontáneamente, emiten

radiación. Todas estas partículas y fotones liberados interaccionan además con las superficies circundantes, arrancando nuevas partículas que se incorporan al plasma y depositando otras.

Pero, como en un gas, en un plasma ocurren también colisiones elásticas, donde las partículas intercambian energía cinética, cuyo valor máximo,  $E_{\max}$  (en choque frontal), depende de las masas ( $m_1, m_2$ ) y viene dada por

$$E_{\max} = E_0 (4m_1m_2/(m_1+m_2)^2)$$

Cuando  $m_1 = m_2$ , este intercambio es máximo, cediendo la primera partícula a la segunda la mitad de su energía. En cambio, si  $m_1 \ll m_2$ , el intercambio es mucho menor. Así ocurre cuando los electrones chocan con átomos o moléculas. Incluso en cada choque con un átomo de hidrógeno ( $m_1 = m_2/1858$ ), los electrones pierden solo a 0,2% de su energía. De este modo, se establecen dos conjuntos bien diferenciados de distribuciones de energía cinética, la de los electrones, ganada del campo eléctrico, a temperaturas muy altas (supuestas distribuciones de Maxwell), y la del resto de partículas, prácticamente a temperatura ambiente, lo que explica el nombre de estos plasmas. En general, a medida que aumenta la presión, aumenta el número de choques y la transferencia global de energía, y las dos temperaturas se aproximan hasta equilibrarse, resultando un plasma térmico (figura 2). Constituyen una excepción, las micro descargas, desarrolladas recientemente, donde la distancia entre electrodos es demasiado pequeña para que los electrones efectúen suficientes colisiones para perder apreciable energía, incluso a presiones relativamente altas.

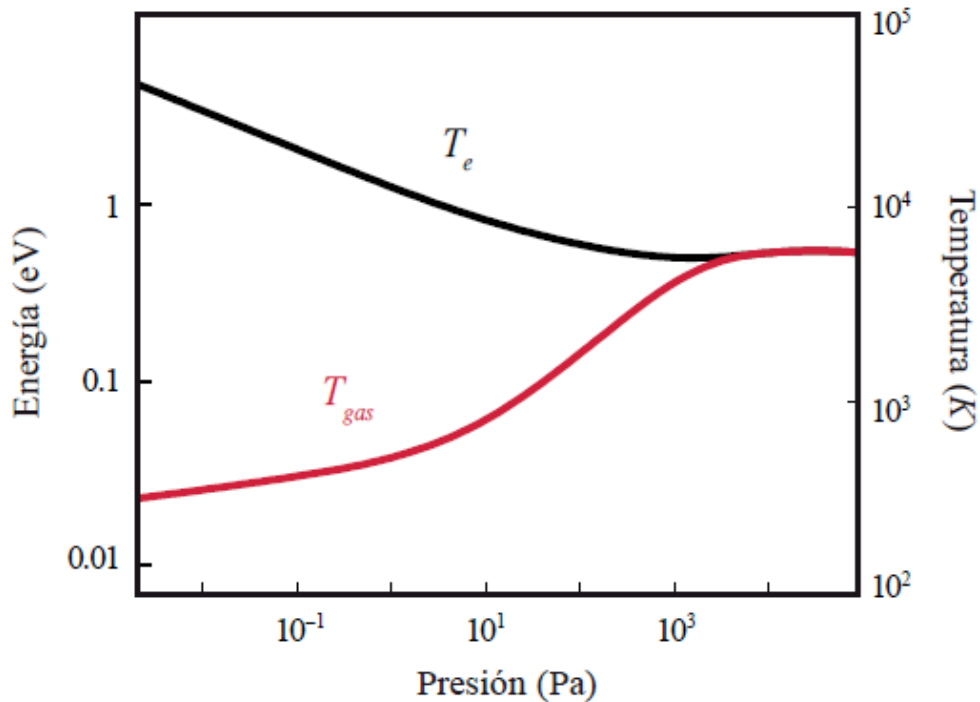


Fig. 2. Variación con la presión de las energías medidas de los electrones y las partículas “pesadas” en un plasma.

### 2.3 Procesos reactivos más importantes

Independientemente en buena medida de la fuente de energía inicial, la importancia de los plasmas fríos moleculares radica en su alta reactividad química, debida a las especies inestables generadas en ellos (iones, radicales y especies excitadas), mucho más que a las propias moléculas. En efecto, las bajas temperaturas imposibilitan procesos entre especies estables del tipo  $AB+CD \rightarrow AD+BC$ , con una barrera de potencial elevada, que necesitarían miles de grados en un reactor químico convencional. Por ello, es importante conocer qué reacciones son significativas en estos plasmas.

Procesos exotérmicos  $A+B \rightarrow AB$  entre átomos o especies reactivas ligeras, posibles a bajas temperaturas, no ocurren prácticamente sin un tercer cuerpo, C, que absorba la energía cinética de A y B, más la liberada

por la molécula AB al formarse. Igual criterio es aplicable a neutralizaciones  $A^+ + e^- \rightarrow A$ . Ahora bien, la baja presión típica de estos plasmas dificulta mucho que tres partículas coincidan simultáneamente para dar  $A + B + C \rightarrow AB + C$ . Sin tercer cuerpo, la energía sobrante debe liberarse radiativamente, lo que sólo ocurre cuando el producto es suficientemente complejo para presentar alta densidad de estados en el rango de energías adecuado, por ejemplo, en la reacción  $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 + hv$ .

Entre especies reactivas, la existencia de una barrera de potencial para reacciones binarias es menos común, y de menor amplitud que para especies estables, pero conduce a dependencias similares, en general tipo Arrhenius, de sus coeficientes cinéticos,  $k$ , con la temperatura:

$$k(T) = \pi d^2 (8k_B T / \pi \mu)^{1/2} \exp(-E_0/k_B T)$$

Siendo  $E_0$  la energía de activación,  $k_B$ , la constante de Boltzmann,  $d$ , el parámetro de impacto, y  $\mu$ , la masa reducida de las especies que chocan.

La neutralización de cargas superficial es además esencial para el equilibrio del plasma. En resumen, la alta reactividad química de un plasma frío molecular es debida esencialmente a reacciones bi-moleculares sin barrera y a interacción superficial [19].

## 2.4 Cambios químicos.

Los cambios químicos por efecto de la radiación dependen principalmente del peso molecular del polímero. Se observa que la energía necesaria para producir ionización primaria y excitación es de 20 - 30 eV, sin embargo, para sustancias orgánicas simples es de 3 - 5 eV, la cual es mucho menor que la energía de unión. En hidrocarburos lineales, las uniones C-H tienden a romperse más en comparación a una C-C, pese a que ambas tienen una baja energía de unión. Se puede considerar que los cambios más comunes en moléculas orgánicas irradiadas son:

- ✓ Creación de dobles uniones

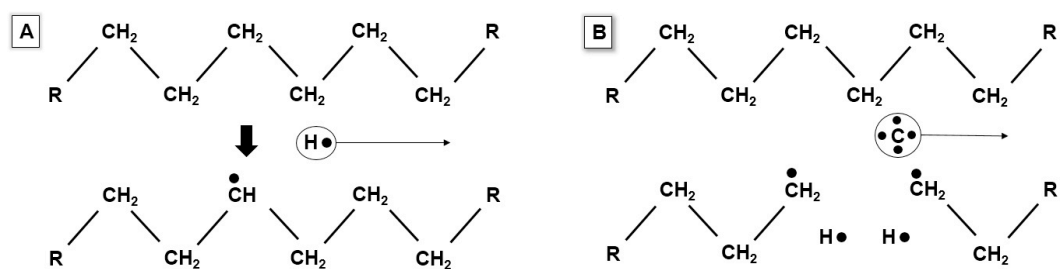
- ✓ Cortes de uniones C-C, formando compuestos de menor peso molecular.
- ✓ Reacciones radical-radical, formando compuestos de mayor peso molecular.

Este tipo de comportamientos de igual forma se observan en los polímeros, principalmente la reducción del peso molecular en una macromolécula y por consecuencia su resistencia mecánica. La combinación de radicales que unen una cadena con otra, genera un fenómeno de entrecruzamiento el cual aumenta el peso molecular, así como eleva el punto de fusión y lo hace insoluble en los solventes que normalmente suelen atacarlo. Se encuentran polímeros en los cuales la irradiación produce más cortes de cadena que entrecruzamiento y otros en los que ocurre lo contrario. Sin embargo, los polímeros que tienden a realizar entrecruzamiento, si son irradiados en presencia de aire, pueden llegar a producir cortes de cadena sin que se entrecrucen. [20]

## 2.5 Irradiación de polímeros

La formación de radicales libres se da a través de daño estructural, el cual es causado por iones (radiación), en este caso una macromolécula que pertenece a un polímero donde existe un enlace carbono hidrogeno del tipo covalente, se lleva a cabo una ruptura homolitica (fig. 3(A)), donde se lleva la formación de un radical libre en el átomo de hidrogeno tenía un enlace (covalente), así como también se lleva la formación de un radical libre el átomo de carbono, dejándolo con un electrón de valencia, siendo muy reactivo para formar nuevos enlaces covalentes con otros electrones desapareado. Por otro lado, cuando un átomo de carbón es se forma radicales libre, genera cuatro electrones desapareados, dos en los átomos de hidrogeno y dos en los átomos de carbón vecinos, siendo un total de 8 electrones desapareados (fig. 3(B)) [21].





*Fig. 3. Cadena polimérica (A) Átomo de hidrogeno desplazado al recibir energía (iones). (B) Átomo de carbono desplazado al recibir energía (iones) formando 4 electrones desapareados.*

## Capítulo 3. Preparación de las probetas, tratamiento de plasma de oxígeno y caracterización.

### 3.1 Preparación de las probetas.

El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) fue adquirido en la empresa de plásticos “Quadrant” con nombre comercial “TIVAR® 1000”, en forma de un cilindro con dimensiones 1 m de longitud y con diámetro de 2.5 in. En la fig. 4 se resume el desarrollo experimental.

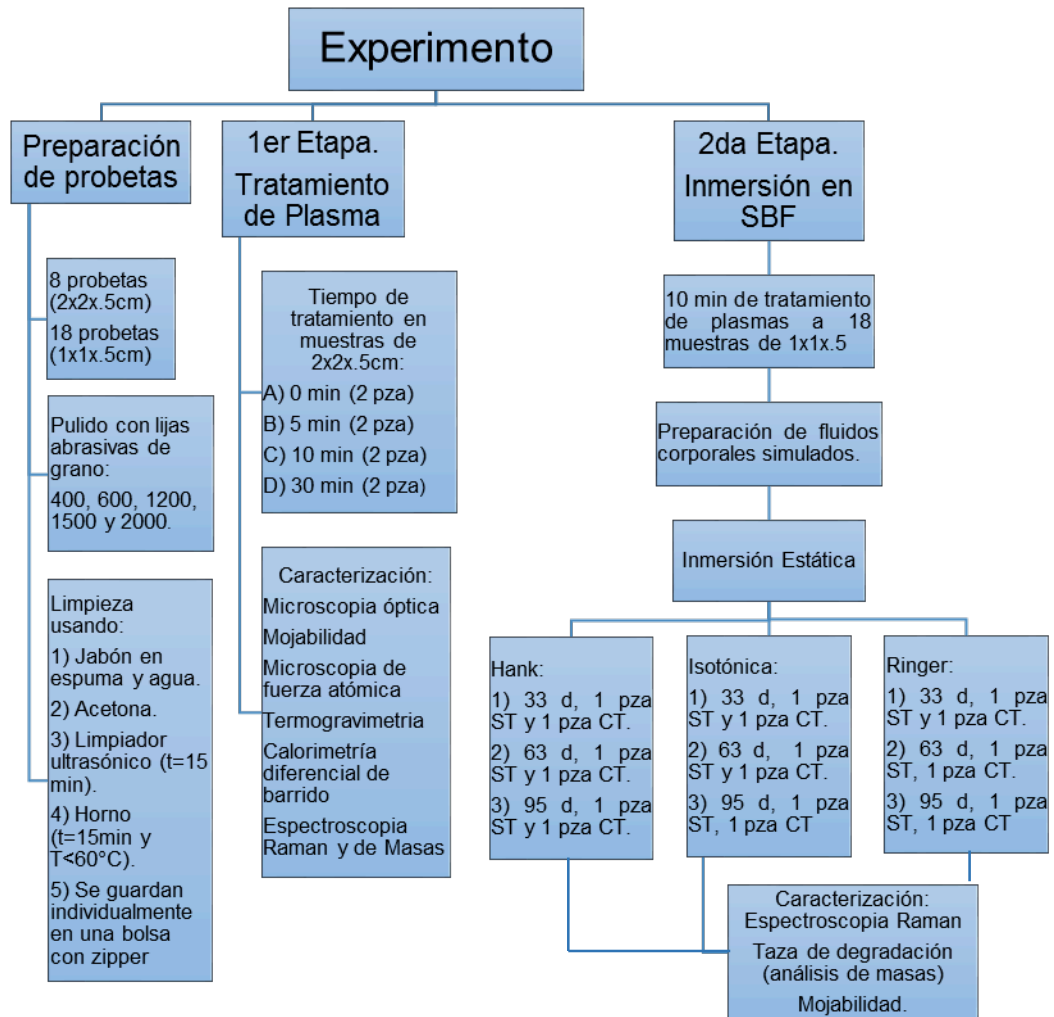
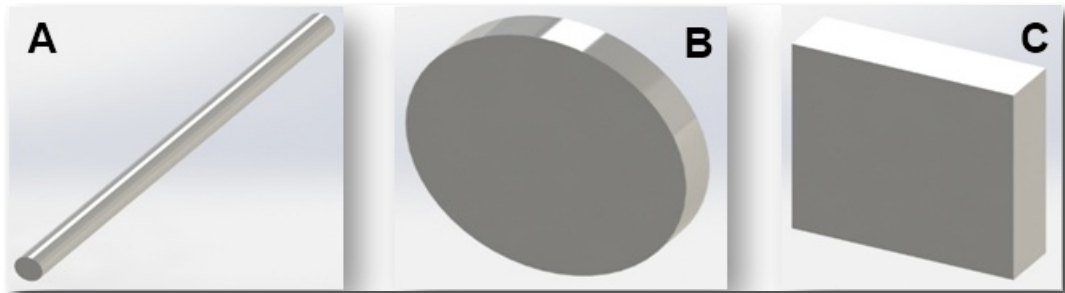
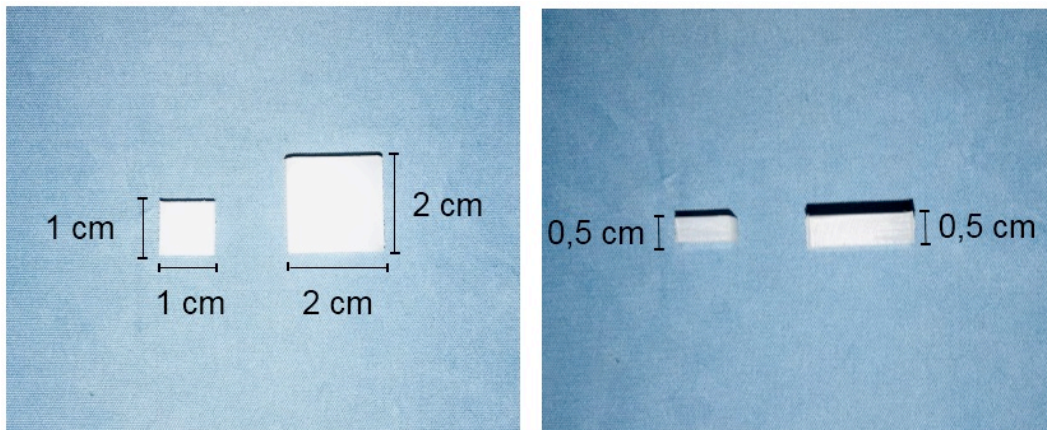


Fig. 4. Desarrollo, experimentación y caracterización del UHMWPE tratado por plasma he inmerso en fluidos corporales simulados.

- I. Maquinado: Debido a la forma en la que se adquirió el UHMWPE, fig. 5(A) se cortó en piezas manipulables fig. 5(B). Se utilizó una fresadora (Bridgeport series 1) para obtener una forma cuadrada fig. 5(C), el uso de esta fue a bajas velocidades para evitar el calentamiento del material evitando modificar sus propiedades. Se maquinaron específicamente 8 probetas con dimensiones de 2.0x2.0x0.5 cm para la primera etapa experimental y 18 probetas de 1.0x1.0x0.5 cm para la segunda etapa experimental (fig.6) (todos los experimentos fueron realizados por triplicado).



*Fig. 5 (A) TIVAR® 1000. (B) TIVAR® 1000 primer corte. (C) Probeta TIVAR® 1000.*



*Fig. 6 Probetas de UHMWPE de 1.0x1.0x0.5 cm y 2.0x2.0x0.5 cm.*

- II. Pulido: Las muestras se pulieron, de manera que las superficies iniciales tuvieran una morfología lo más similar posible. En las primeras 8 muestras se realizó un pulido en sus dos caras principales, mientras

que en las muestras de la segunda etapa se realizó solo un pulido en una de sus caras principales.

Se utilizó una pulidora para muestras metalográficas (LECO Vp-50, VARI/POL, 1-500 RPM) como se muestra en la fig. 7. La muestra se sujetó con la mano siendo esta la única variable, las constantes fueron a velocidad en que gira el disco que contiene la lija, de 150 rpm; el tiempo de contacto que tuvo la muestra sobre la lija fue de 1.30 min; se utilizaron lijas abrasivas que van del grano 400, 600, 1200 1500 y 2000. El pulido se realizó de la siguiente manera: (a) Se prende la maquina pulidora hasta alcanzar la velocidad de 150 rpm, (b) la muestra entra en contacto con la lija de 400 con una duración de pulido de 1.30 min en cada lija, durante este tiempo se vierte agua a la lija, (c) al término del proceso de pulido se limpia la máquina y se rota la muestra 45° para poder pasar a la lija de grano 600, (d) se realiza el mismo procedimiento hasta llegar a la lija 2000.



*Fig. 7. Pulidora para muestras metalográficas*

- III. Limpieza: Al termino del maquinado de las probetas, cada una de ellas se le realizo la siguiente limpieza; Utilizando guantes se limpió la probeta cuidadosamente con jabón en espuma y agua, posteriormente la probeta se sumergió en acetona en una vaso de precipitado (fig. 8(A)), el vaso se cubrió con papel aluminio y se colocó en un limpiador ultrasónico (fig. 8(B)) y se mantuvo ahí durante 15 min a una temperatura ambiente; al término de esta limpieza se retiró el exceso de

acetona, se introdujo en un horno con temperatura controlada (fig. 8(C)) de 37° C por un periodo de 15 min para eliminar el exceso de humedad, las muestras se guardaron individualmente en pequeñas bolsas con zipper y se clasificaron para su posterior tratamiento con plasma de oxígeno (fig. 8(D)).

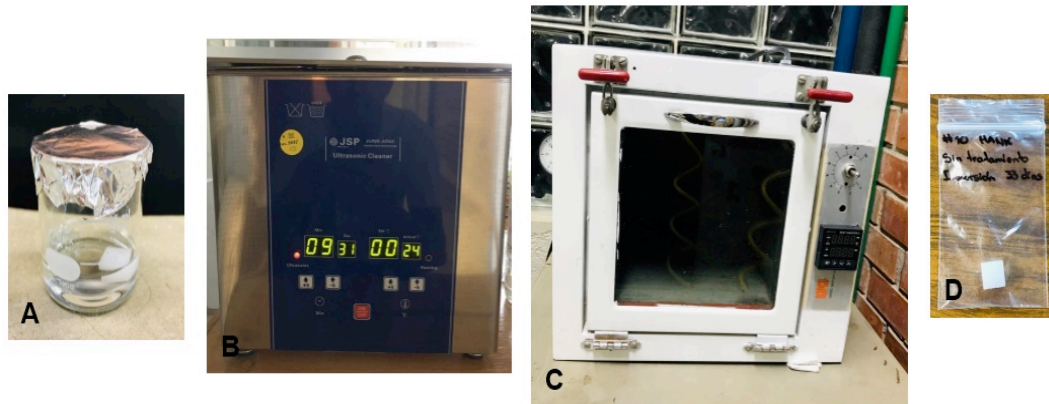


Fig. 8. (A) Probeta sumergida en acetona, (B) Limpiador ultrasónico, (C) Horno, (D) UHMWPE en bolsa con zipper.

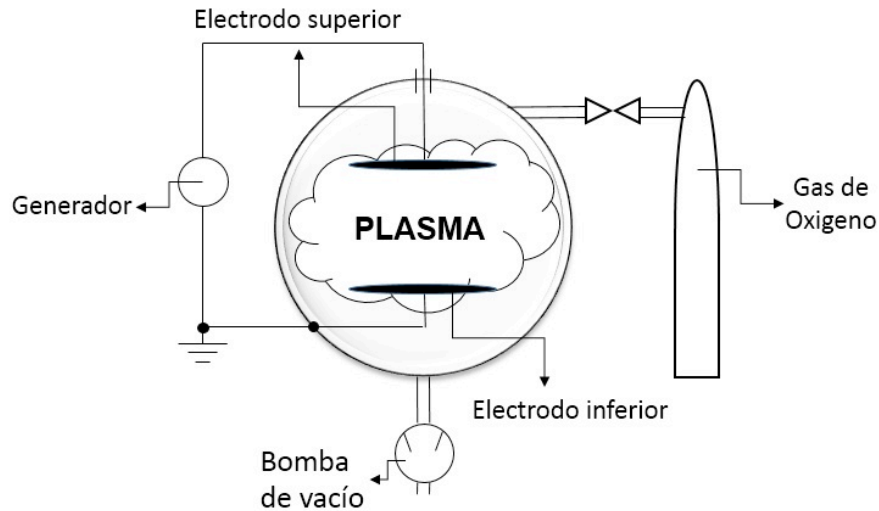
### 3.2 Tratamiento de plasma de oxígeno con corriente directa.

El tratamiento de plasma de oxígeno (CD) fue realizado bajo las condiciones que se presentan en la tabla 6:

Tabla 6 Condiciones de tratamiento de plasma en UHMWPE.

Material	Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)
Gas	Oxígeno
Presión de vacío	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ Torr
Presión de trabajo	1 Torr
Voltaje	0.35 KV
Corriente	30 mA
Tiempo de tratamiento	5, 10 y 30 min

En la fig. 9 se muestra una esquema de los componentes principales de la cámara de plasma esférica.



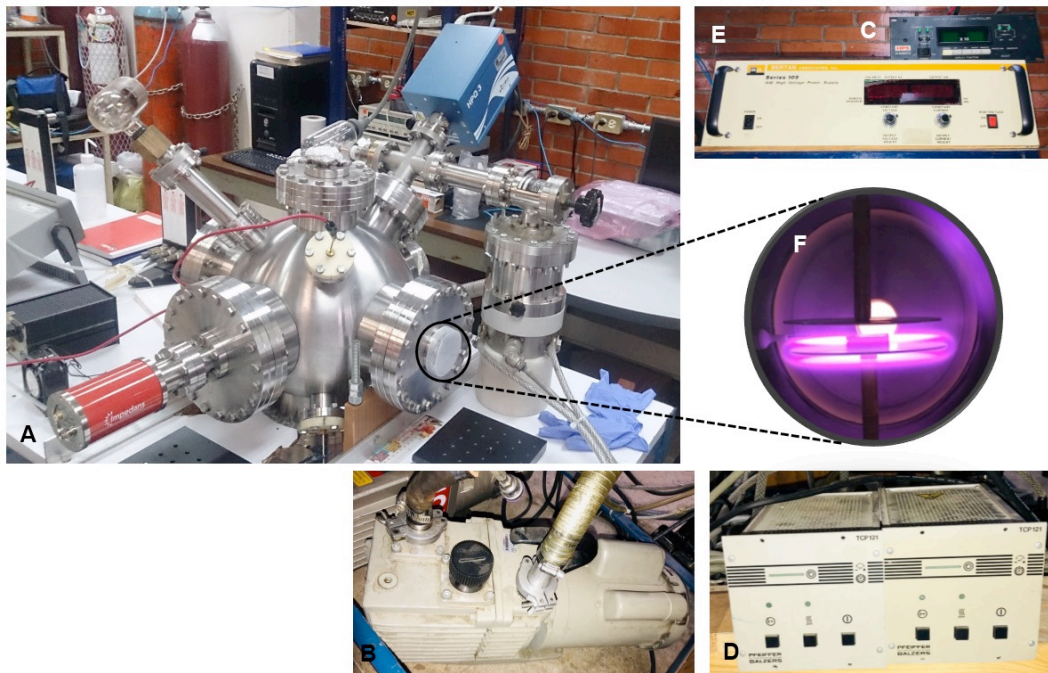
*Fig. 9. Diagrama general de una cámara de plasma.*

Para realizar el tratamiento de plasma se prepararon previamente las probetas con la siguiente metodología:

Primera etapa: (a) Se abre la cámara de vacío (fig. 10(A)) para poder introducir las dos primeras probetas de 2.0 x 2.0 x 0.5 cm, las cuales se colocan en el electrodo inferior, separadas una de la otra pero concéntricas al electrodo y se cierra la cámara de vacío; (b) Se encienden las bombas mecánicas de vacío (fig. 10(B)) y se espera hasta alcanzar una presión de vacío de  $(3 \pm 1) \times 10^{-2}$  Torr, al llegar a esta presión se realiza una purga inyectando oxígeno a una presión de 1 Torr; (c) Se encienden las bombas turbomoleculares y se espera que la presión llegue a  $\approx 2.3 \times 10^{-6}$  Torr; (d) Al obtener la presión de vacío deseada se inicia el tratamiento de plasma, cerrando previamente la válvula de la bomba mecánica de la cámara esférica y apagando la bomba turbomolecular de la misma, entonces se inyecta oxígeno a una presión de trabajo de 1 Torr, se enciende el generador (fig. 10(E)) estableciendo primero el voltaje y después la

corriente que se mencionada en la tabla 6, al inducir la corriente se observa cómo se genera el plasma, (fig. 10(F)); (e) El tiempo de tratamiento empieza a partir de que se generó el plasma, al concluir el tiempo de trabajo se apaga la corriente, el voltaje y se cierra el paso del oxígeno, se abre la válvula de la bomba mecánica y se apaga la otra bomba turbomolecular (fig. 10(B y D)); (f) Se espera un mínimo de 2 horas para poder retirar las probetas.

Segunda etapa: (a) Se introducen tres probetas de 1.0x1.0x0.5 cm separadas una de la otra y concéntricas al electrodo; (b) La metodología para el tratamiento por medio de plasma es la misma que la primera etapa; (c) Se exponen 18 probetas al plasma de oxígeno por un tiempo de 10 min; En la fig. 10(A) se observa la cámara esférica utilizada para realizar el tratamiento de plasma y un acercamiento de la interacción del plasma con el UHMWPE fig. 10(F).



*Fig. 10. (A) Cámara esférica de plasma, (DC), (B) Bomba mecánica, (C) Indicador de presión, (D) Bomba turbo molecular, (E) Fuente de poder (F) UHMWPE irradiada por plasma.*

Con un total de 8 probetas de UHMWPE para la primera fase experimental, el cual consistió en el análisis y caracterización de antes y después de un tratamiento de plasma de oxígeno (fig. 11) y 18 probetas de UHMWPE como segunda etapa experimental el cual fue inmersiones estática en diferentes periodos en fluidos corporales simulados (fig. 12).

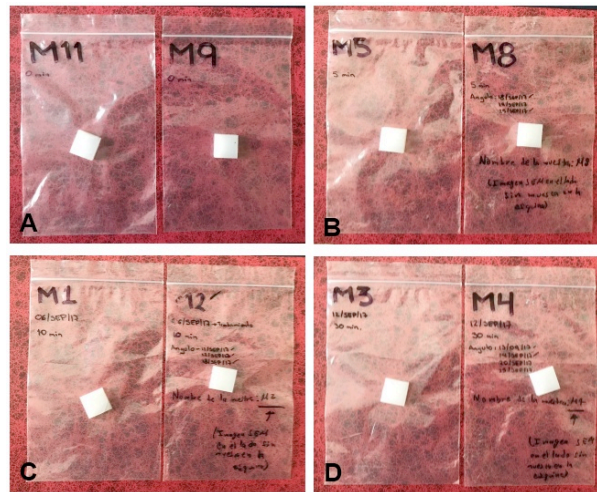


Fig. 11. Probetas de UHMWPE (8pza), con tratamientos de: (A) 0 min. (B) 5 min. (C) 10 min y (D) 30 min de plasma (1ra etapa).



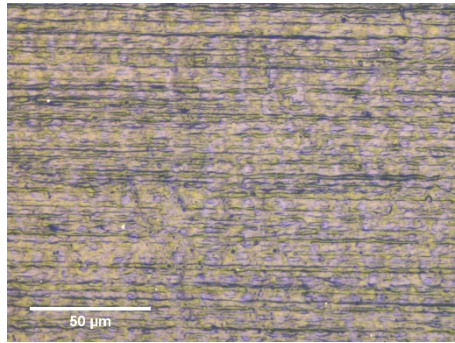
Fig. 12. 18 Probetas de UHMWPE inmersas en fluidos corporales simulados. 9 de ellas fueron con tratamiento de plasma (2da etapa).



### 3.3 Caracterización y análisis de resultados.

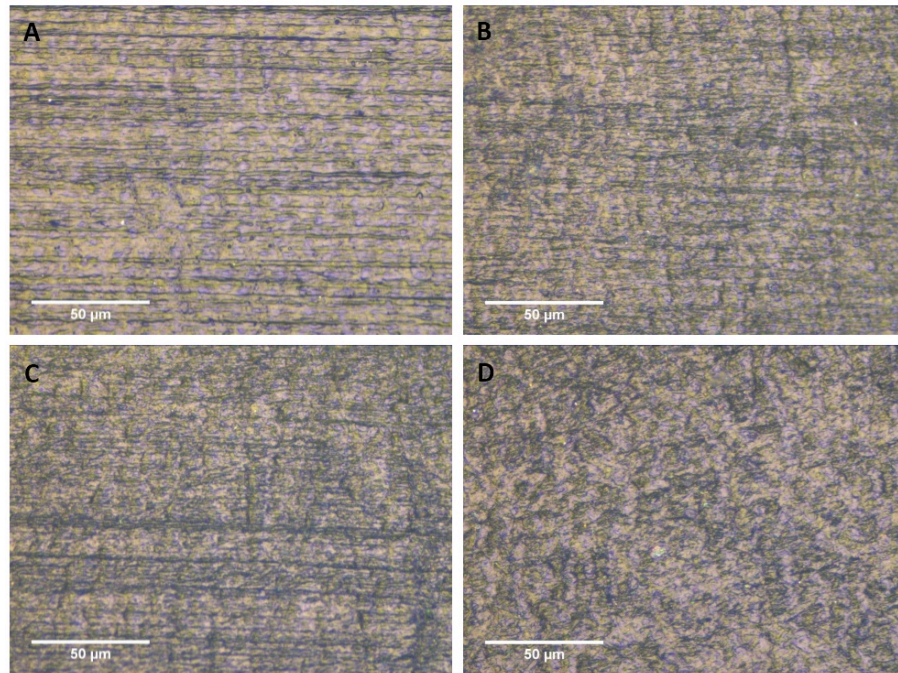
#### 3.3.1 Microscopia óptica (OM)

La caracterización de las muestras de UHMWPE por microscopia óptica presenta líneas antes del pulido [22], sin embargo, la morfología de la superficie se observa constante y homogénea (fig. 13) mediante el proceso de pulido, por tal motivo este experimento puede ser reproducible mediante dicho proceso.



*Fig. 13. UHMWPE pulida con SiC de grano 400, 600, 1200, 1500 y 2000.*

Al llevar a cabo el tratamiento de plasma de oxígeno de 5 min, se observa que las líneas de acabado sufren un desvanecimiento (fig. 14(B)), posteriormente este fenómeno se va acentuando a los tiempos de tratamiento de 5 y 10 min (fig. 14(C) y 14(D)). En general el tratamiento de plasma provocó un ligero cambio en la superficie, el cual aumenta en relación con el tiempo de exposición al plasma.



*Fig. 14. Imágenes de microscopía óptica de muestras de UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno (A) 0 min (sin tratamiento), (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 30 min.*

### 3.3.2 Mojabilidad

Conocida como prueba de la gota sésil o ángulo de contacto [23], es utilizada para medir la hidrofiliidad de ciertos materiales [24], depende de las interacciones intermoleculares entre la superficie sobre la cual se mide y el líquido utilizado para realizar la medición (en este caso el UHMWPE y el agua destilada utilizada como sustancia de control), dicho líquido principalmente forma una gota que interactúa con el material, dicha gota formara un ángulo en cual indicara si es hidrofilia o hidrofobia [25]. El experimento consistió en la siguiente metodología experimental:

(A) Con un micropipeta se colocó una gota de 5 µl de agua destilada en la superficie de una de las caras principales de la probeta de UHMWPE; (B) Utilizando un microscopio digital (USB Digital Microscope Model Px-537) se capturo una imagen frontal de la probeta y la gota formada en su superficie;

(C) La imagen fue analizada con el software ImageJ® calculando el ángulo que se formó en ella; (D) La medición fue realizada en una de las caras principales de la probeta de UHMWPE sin tratamiento previamente pulida, se realizaron cinco mediciones en diferentes zonas de la misma cara. Para las muestras con tratamiento se realizaron de manera similar cinco mediciones en su cara principal inferior y cinco mediciones en su cara principal superior. Las mediciones se realizaron un momento después del tratamiento de plasma, y después de que pasaron 24 y 168 horas (tabla 7) de haber terminado el tratamiento de plasma.

El ángulo de control obtenido del UHMWPE sin tratamiento fue de  $84.2^\circ$ , demostrando que el material pulido en sí ya es hidrofílico.

En el UHMWPE con 5 min de tratamiento por medio de plasma de oxígeno se efectuó una modificación al ángulo de contacto en una mejora del 32.3%), volviéndose está más hidrofílica. Sin embargo, dicho tratamiento tuvo un efecto diferente en la parte superior e inferior de la probeta. El efecto del plasma en la parte superior, la cual se encontraba en un contacto más directo con el plasma, modificó el ángulo de control de  $84.2 \pm 1.4^\circ$  a  $57.0 \pm 5.8^\circ$ , por otro lado, en la parte inferior, que tenía un contacto directo con el electrodo, el ángulo se modificó de  $84.2 \pm 1.4^\circ$  a  $74.1 \pm 9.6^\circ$ , afectando de una manera significativa la hidrofiliidad del material.

Además, se monitoreó el efecto del plasma a través del tiempo, midiéndolo después de uno y siete días. Al transcurrir un día el ángulo se redujo más, pasando a  $66.5 \pm 4.8^\circ$  en la superficie inferior y a  $74.6 \pm 5.9^\circ$  en la superficie superior. Al paso de siete días el ángulo de contacto final fue de  $71.4 \pm 3.2^\circ$  en la superficie inferior y de  $73.6 \pm 1.2^\circ$  en la superficie superior, mostrando una normalización del ángulo y manteniendo la hidrofiliidad tabla 7.

En el UHMWPE con 10 min de plasma se observa un cambio mayor, una mejora del 38.2% en el ángulo de contacto. En la superficie inferior el ángulo pasó de  $84.2 \pm 1.4^\circ$  a  $72.9 \pm 5.8^\circ$  y en la superficie superior de  $84.2 \pm 1.4^\circ$  a  $67.3$ , en esta última con una mejora en comparación a una

exposición de 5 min. Al transcurrir el tiempo el UHMWPE tratado durante 10 min presenta el mismo comportamiento de aumento del ángulo de contacto, aunque en este fenómeno de normalización del ángulo fue en menor porcentaje y continuo teniendo mejores propiedades de mojabilidad que en el caso de la muestra sin tratamiento de plasma.

Para el caso del UHMWPE con 30 min de tratamiento de plasma una mejora del 30.2%, no obstante, se observó que, al retirar la probeta al término del tratamiento, la muestra se adhirió ligeramente al electrodo, lo cual hace suponer que se había alcanzado una temperatura cercana a la temperatura de fusión del material. En este caso se observó un cambio del ángulo de  $84.2 \pm 1.4^\circ$  a  $54.5 \pm 3.7^\circ$  en la parte inferior de la muestra (en la cual se obtuvo el menor ángulo de contacto de todos los tratamientos realizados) y de  $58.7 \pm 5.1^\circ$  en la parte superior (resultado que fue superado en la mejora de la hidrofiliidad del material con un tratamiento de 5 min de plasma). En este caso se vuelve hacer presente el patrón de normalización en el ángulo de contacto, aumentando dicho ángulo, pero manteniendo notoriamente la hidrofiliidad del material. El ángulo final después de un lapso de siete días de haber realizado el tratamiento fue de  $67.9 \pm 5.4^\circ$  en la superficie inferior y de  $74.2 \pm 1.5^\circ$  en la parte superior de la probeta de UHMWPE.

*Tabla 7. Cambio del ángulo de contacto debido a un tratamiento de plasma de oxígeno.*

<b>Ángulo De Contacto</b>										
<b>Muestra</b>	<b>S. I.</b>	<b>S. S.</b>	<b>Tiempo [días]</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>M5</b>	<b>X</b>	<b><math>\sigma</math></b>
Sin tratamiento	-	-	-	85,7	83,0	84,3	82,6	85,5	84,2	1,4
5 min de plasma	X		0	77,1	80,6	79,5	57,1	75,9	74,1	9,6
	X		+ 1	62,4	60,7	69,3	68,2	72,0	66,5	4,8

	X		+ 7	73,7	74,6	70,1	66,6	72,3	71,4	3,2
		X	0	59,6	47,6	55,6	61,4	60,9	57,0	5,8
		X	+ 1	68,9	80,3	80,9	74,0	68,9	74,6	5,9
		X	+ 7	73,6	73,0	72,0	74,0	75,1	73,6	1,2
10 min de plasma	X		0	78,1	50,1	73,8	78,1	77,8	71,6	12,1
	X		+ 1	77,1	70,0	64,7	73,3	79,3	72,9	5,8
	X		+ 7	75,2	73,3	71,7	70,2	73,3	72,7	1,9
		X	0	38,0	42,6	68,9	62,9	47,8	52,0	13,3
		X	+ 1	66,2	66,7	69,7	69,7	64,4	67,3	2,3
		X	+ 7	68,8	69,8	66,2	72,6	69,5	69,4	2,3
30 min de plasma	X		0	50,9	56,0	58,7	56,4	50,3	54,5	3,7
	X		+ 1	78,9	56,7	63,4	62,4	61,5	64,6	8,4
	X		+ 7	76,3	62,7	65,4	65,3	69,7	67,9	5,4
		X	0	51,8	57,9	56,9	61,6	65,4	58,7	5,1
		X	+ 1	63,4	54,6	63,0	62,8	64,0	61,6	3,9
		X	+ 7	74,7	73,4	75,4	75,5	71,9	74,2	1,5

En base a los análisis del cambio de ángulo de contacto realizados con la prueba de la gota sésil se encontró que el tiempo óptimo para mejorar la mojabilidad del UHMWPE es de 10 min (tabla 8), obteniendo  $52.0 \pm 13.3^\circ$  (con una mejora del 35.25% en su ángulo de contacto). En la fig. 340 se muestran las gotas formadas en la superficie superior del UHMWPE formando el ángulo de referencia sin tratamiento (fig. 15(A)) y con 5 (fig. 15(B)), 10 (fig. 15(C)) y 30 min (fig. 15(D)) de tratamiento de plasma de oxígeno.

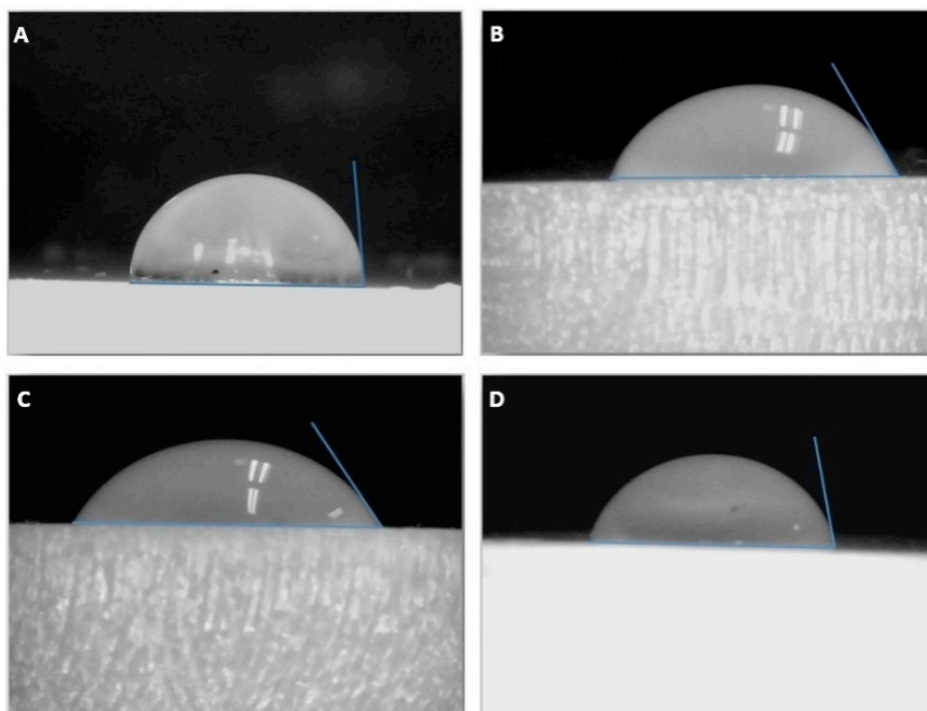


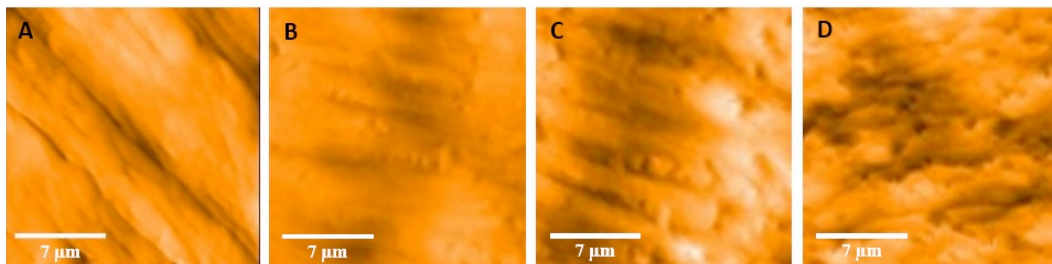
Fig. 15. Probetas de UHMWPE (A) sin tratamiento de plasma con  $84.2 \pm 1.4^\circ$ ; (B) 5 min con  $57.0 \pm 5.8^\circ$ ; (C) 10 min con  $52.0 \pm 13.3^\circ$ ; (D) 30 min con  $58.7 \pm 5.1^\circ$ .

Tabla 8. Ángulo de contacto en la superficie superior de UHMWPE después de haberse aplicado un tratamiento de plasma.

Tiempo de tratamiento [min]	Tiempo transcurrido (envejecimiento) después del plasma		
	0 [h]	24 [h]	[168 h]
5	$57.0 \pm 5.8^\circ$	$74.6 \pm 5.9^\circ$	$73.6 \pm 1.2^\circ$
10	$52.0 \pm 13.3^\circ$	$67.3 \pm 2.3^\circ$	$69.4 \pm 2.3^\circ$
30	$61.7 \pm 10.3^\circ$	$64.4 \pm 3.4^\circ$	$74.2 \pm 1.5^\circ$

### 3.3.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La morfología de las muestras influye en la mojabilidad [26], por lo cual la rugosidad de los materiales fue observada mediante microscopia de fuerza atómica fig. 15. El cambio de la rugosidad debido al efecto del tiempo de exposición al plasma (tabla 9), es el responsable en la reducción del ángulo de contacto [27, 28]. Sin el tratamiento de plasma se obtuvo una rugosidad de  $0.112 \mu\text{m}$  (fig. 15(A)), mientras que para un tiempo de 5 min la rugosidad aumento a  $0.115 \mu\text{m}$  (fig. 16(B)), generándose además cavidades con diámetro promedio de  $0.820 \pm 0.248 \mu\text{m}$  (fig. 17(B)). Para un tratamiento de 10 min la rugosidad aumento a  $0.262 \mu\text{m}$  (fig. 16(C)), las cavidades aumentaron su tamaño a  $1.011 \pm 0.298 \mu\text{m}$  (fig. 17(C)). Finalmente, para un tratamiento de 30 min (fig. 16(D)) la rugosidad incremento con respecto a la muestra sin tratamiento a  $0.260$ , pero sin superar la obtenida mediante un tratamiento de 10 min (fig. 16(C)), y las cavidades no superaron el diámetro promedio de un tratamiento de 10 min, siendo de  $0.795 \pm 0.173 \mu\text{m}$  (fig. 17(D)), además de observarse que la superficie originada por este tiempo de tratamiento se volvió más suave, debido a que la rugosidad y el tamaño de las cavidades generadas por el plasma disminuyeron ligeramente.



*Fig. 16.* Microscopia de fuerza atómica en UHMWPE (A) Sin tratamiento de plasma. Con tratamiento de plasma: (B) 5, (C) 10 y (D) 30 minutos de plasma de oxígeno.

Tabla 9. Rugosidad de la muestra (Sa) y tamaño de cavidad aproximado (PS), obtenido por microscopia de fuerza atómica.

Tiempo de tratamiento [min]	Sa [ $\mu\text{m}$ ]	PS [ $\mu\text{m}$ ]
0	0,112	-
5	0,155	$0.820 \pm 0.248$
10	0,262	$1.011 \pm 0.298$
30	0,260	$0.795 \pm 0.173$

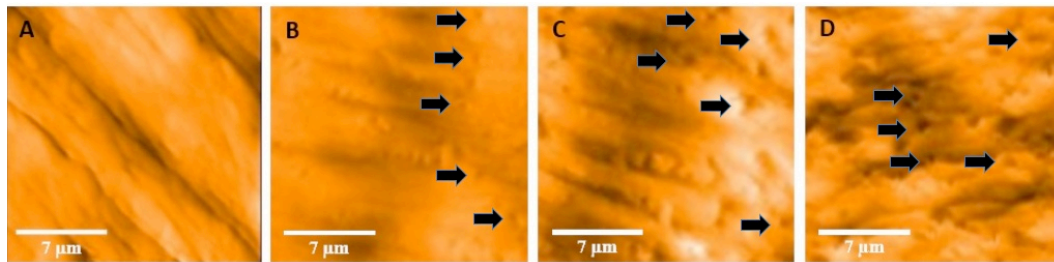


Fig. 13(A) UHMWPE sin tratamiento, y formación de cavidades en UHMWPE después de un tratamiento de plasma de (B) 5, (C) 10 y (D) 30 min de plasma.

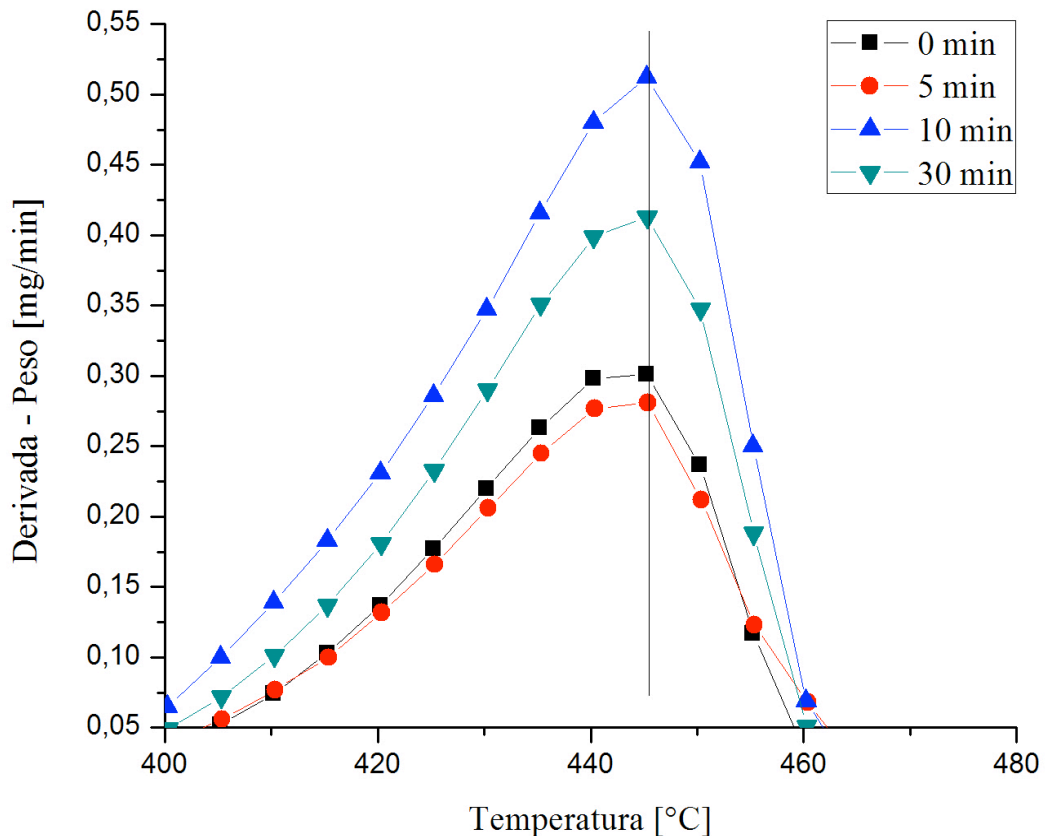
El efecto de suavizado del UHMWPE puede ser debido a que en los primeros 10 min el UHMWPE estuvo sufriendo un incremento de rugosidad por el efecto del plasma, sin embargo se puede observar que al concluir los 30 min de tratamiento las probetas alcanzaron temperaturas cercanas al punto de fusión del material.

#### 3.3.4 Termogravimetría (TGA)

Es una técnica analítica que estudia el comportamiento térmico de los materiales, en este caso el UHMWPE. Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren cambios. Estas transformaciones se pueden analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura. En particular, por medio de la técnica de termogravimetría se puede analizar la pérdida de



masa en función de la temperatura. En el presente análisis se tomó en cuenta las derivadas de las pérdidas de masa como función del tiempo de todas las muestras como se puede observar en la fig. 18. En base a esto no se observó cambio en la temperatura de degradación de UHMWPE, la cual fue de  $445^{\circ}$  en probetas sin y con tratamiento de plasma de oxígeno a 5, 10 y 30 min de tratamiento.



*Fig.18. Análisis termogravimétrico del UHMWPE expuesto a diferentes tiempos de tratamiento de plasma.*

### 3.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En esta técnica termoanalítica, donde la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura, la muestra y la referencia son calentadas a la misma temperatura, sin superar la temperatura de  $T_{dec} = 447^{\circ}\text{C}$  obtenida por el análisis termogravimétrico.

La temperatura de fusión ( $T_m$ ) para el UHMWPE sin tratamiento y con 5, 10 min de tratamiento fue de  $136 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  y no presento variación con un tratamiento de 5 min de plasma, mientras que el mayor cambio presentado fue a 30 min de tratamiento, en donde fue de  $133 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mientras que para un tratamiento de 10 min de plasma la  $T_m$  no tuvo cambio alguno comparada con la muestra de control, representada por la fig. 19.

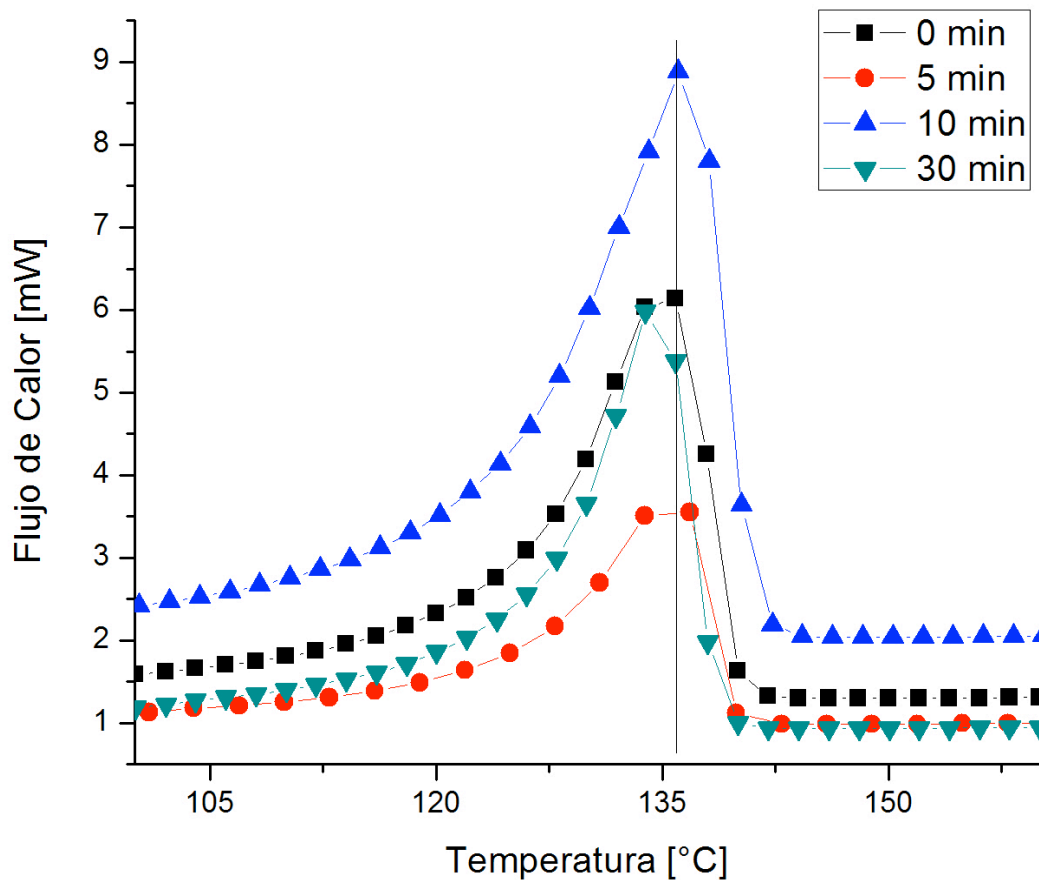


Fig. 19. Análisis calorimétrico del UHMWPE expuesto a diferentes tiempos de tratamiento de plasma.

### 3.3.6 Cristalinidad por DSC

La cristalinidad fue calculada por DSC con la ecuación 1, utilizando el valor de la entalpía de fusión de la muestra de polímero a estudiar y el valor de su entalpía a 100% cristalinidad [29].

$$X (\%) = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_o} \right) * 100 \quad \dots \text{(Ecuación 1)}$$

De esta manera, el porcentaje de cristalinidad (tabla 10) fue de 71, 50, 83 y 56 a tiempos de tratamiento de 0, 5, 10 y 30 minutos de plasma, respectivamente. Debido a que la baja cristalinidad afecta considerablemente la degradación hidrolítica, ya que la penetración del agua en la matriz polimérica es mayor en las regiones amorfas [30], la muestra tratada durante 10 minutos continúa siendo la óptima para las aplicaciones del UHMWPE en contacto con fluidos corporales.

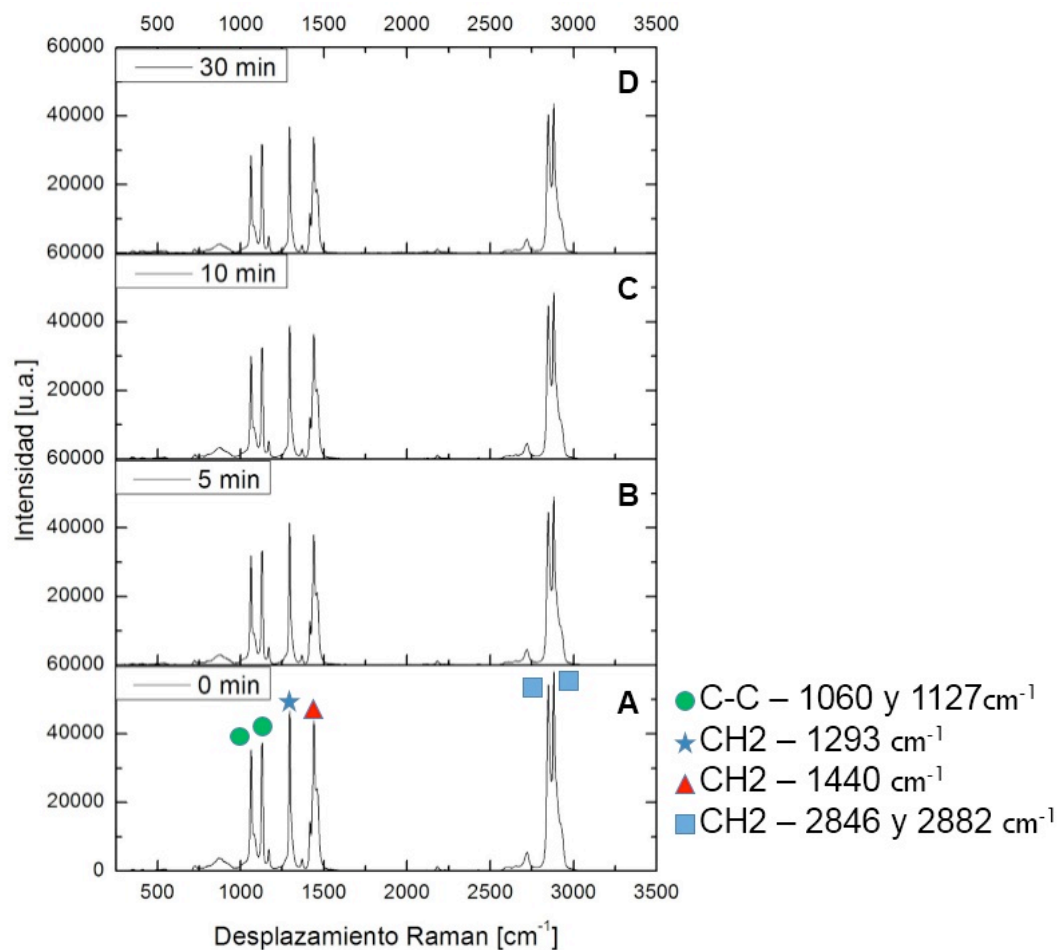
*Tabla 10. Porcentajes de cristalinidad del UHMWPE calculado en base a DSC.*

<b>Tiempo de tratamiento [min]</b>	<b>Cristalinidad [%]</b>
<b>0</b>	70.99
<b>5</b>	50.17
<b>10</b>	82.52
<b>30</b>	55.69

### 3.3.7 Espectroscopia Raman

El análisis de espectrómetro Raman se realizó con un equipo Senterra II de Bruker®, acoplado a un microscopio Olympus, con un objetivo de 20X, un tiempo de adquisición de los espectros de Raman de 10000 ms, realizando 2 coadiciones y con una potencia de láser de 100 mW, se realizaron tres barridos en diferentes zonas de la superficie superior del UHMWPE sin tratamiento y con 5, 10 y 30 min de tratamiento de plasma, el promedio de las 3 mediciones se muestra en la fig. 20. Los espectros fueron comparados en base a la literatura [31], observándose 6 picos característicos, de los cuales se tomaron como referencia el pico

característico CH<sub>2</sub> el cual se encuentra relacionado a la longitud de la cadena polimérica.



*Fig. 20. Espectroscopia Raman en UHMWPE con 0, 5, 10 y 30 min de plasma de oxígeno.*

En el UHMWPE sin tratamiento el pico relacionado a la longitud de la cadena polimérica presenta una intensidad de 46,877 u.a., al estar expuesta 5 min ante el plasma la intensidad paso a 42,295 u.a., lo que sugiere una ruptura de cadena polimérica; con 10 min de exposición sufrió de nuevo una ruptura de la cadena polimérica con una disminución de la intensidad a 39,000 u.a.; al ser tratado durante 30 min con plasma presento la mayor ruptura en la cadena siendo la intensidad del pico de 37,032 u.a. La reducción en los picos característicos en UHMWPE después de un

tratamiento de plasma está representada en la fig. 21, y es asociada con la restructuración de la cadena polimérica, siendo inicialmente una cadena polimérica lineal y al interactuar con el tratamiento de plasma sufre transformación comparable al comportamiento de una cadena polimérica ramificada (Cross-linking) [32, 33].

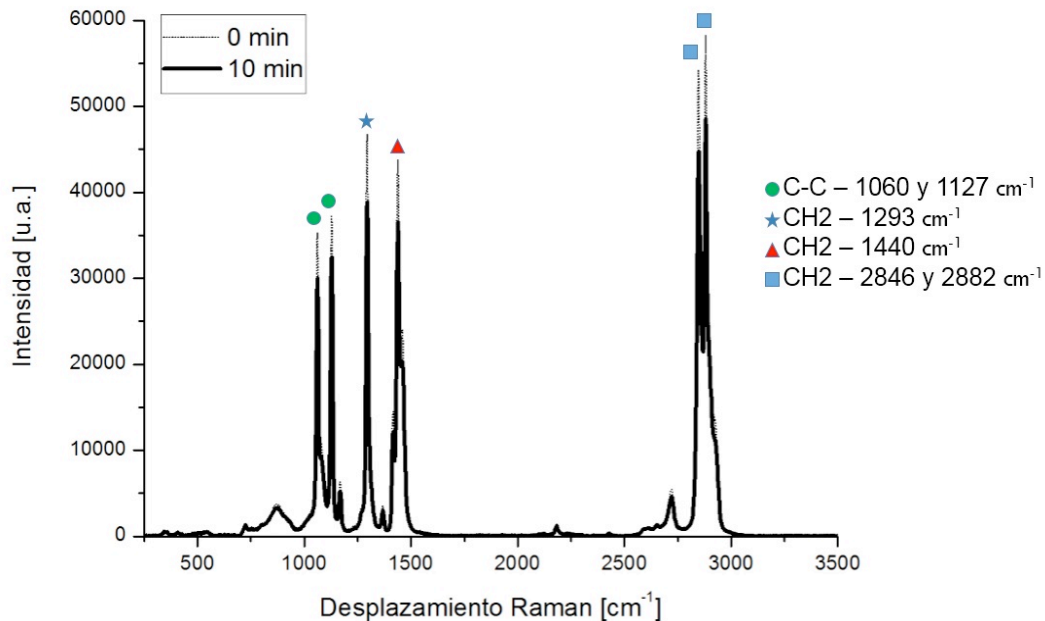


Fig. 21. Diferencia de intensidades entre una muestra de UHMWPE sin tratamiento y una UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno.

### 3.3.8 Espectrometría de masas

La espectroscopia de masas permitió la identificación de los diferentes compuestos atómicos y moleculares producidos por la interacción del plasma en el UHMWPE, esta técnica permite la separación de las diferentes especies de acuerdo con su masa, la fig. 22 muestra el espectro de masas del UHMWPE tratado con un plasma de oxígeno. Como se puede observar las especies atómicas observadas por esta técnica son: CH<sub>2</sub>, O, OH, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CHO, CH<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Es importante mencionar que las especies observadas CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> provienen de la descomposición del polímero por efecto del tratamiento por plasma,

mientras que las especies O, OH, H<sub>2</sub>O, CHO, CH<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> son producto de las reacciones del gas fase y el polímero. La abundancia principal es del polímero C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> que corresponde al UHMWPE, así como el O<sub>2</sub>/O debido a que el gas fase del tratamiento de plasma fue de oxígeno.

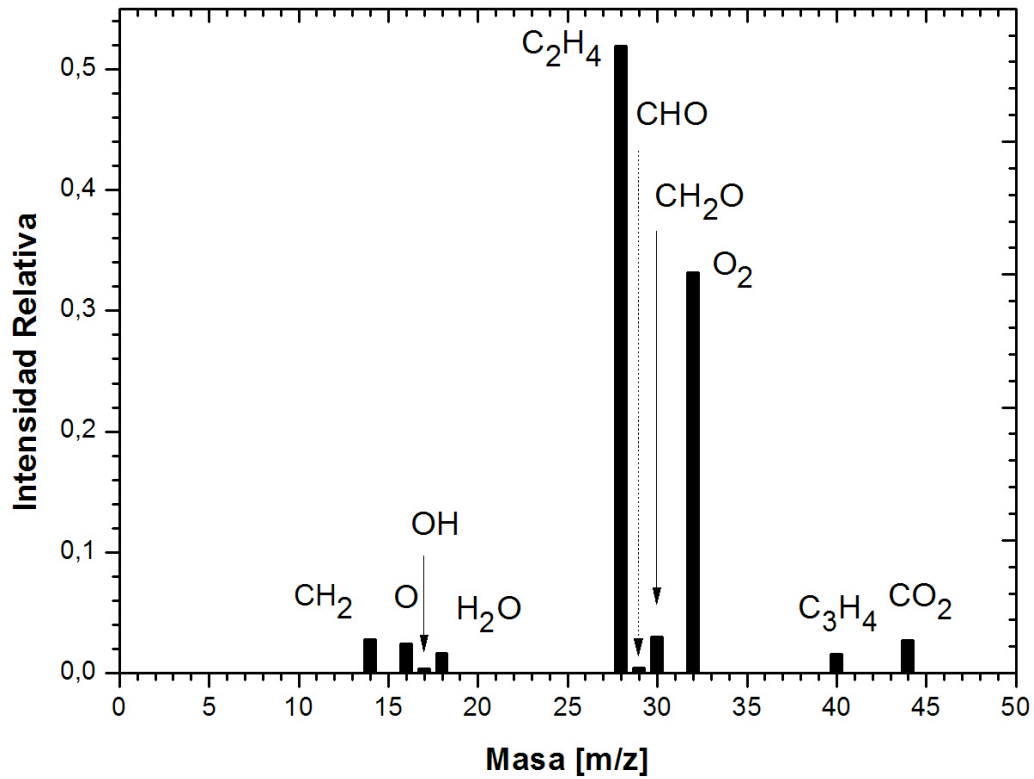


Fig. 22. Espectrometría de masas de UHMWPE con tratamiento de oxígeno.

## Capítulo 4. Inmersión estática y caracterización.

### 4.1 Preparación de los fluidos corporales simulados.

Los fluidos se prepararon con 450 ml de agua destilada con  $\text{pH} \approx 7$ , de la siguiente manera: (A) La solución Hank contiene 9 compuestos: cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de potasio, sulfato de magnesio, fosfato monosódico, bicarbonato de sodio, glucosa, fosfato monopotásico y dicloruro de magnesio hexahidratado [34]; (B) La solución Ringer contiene 3 compuestos formados por cloruro de sodio, cloruro de calcio y cloruro de potasio [35]; (C) La solución Isotónica únicamente está compuesta por cloruro de sodio [36]. Las cantidades están representadas en la tabla 11. Los compuestos fueron pesados teniendo un error experimental de medición de  $\pm 0.0005$  g, se utilizó una parrilla con agitación magnética y control de temperatura (a baja temperatura  $< 50^\circ\text{C}$ ) de tal manera que se obtuvo una solución diluida, al término los fluidos fueron esterilizados en una autoclave (Autoclave Cristófoli modelo Vitale 12).

*Tabla 11. Composición de fluidos corporales simulados para 150 ml.*

Fluidos corporales simulados (SBF)					
Solución Hank		Solución Ringer		Solución Isotónica	
Compuesto	Cantidad [g/l] $\pm 0,0010$	Compuesto	Cantidad [g/l] $\pm 0,0010$	Compuesto	Cantidad [g/l] $\pm 0,0010$
Cloruro de sodio (NaCl)	1.2000	Cloruro de sodio (NaCl)	1.2900	Cloruro de sodio (NaCl)	1.3500
Cloruro de calcio (CaCl <sub>2</sub> )	0.0600	Cloruro de calcio (CaCl <sub>2</sub> )	0.0495		
Cloruro de	0.0210	Cloruro de	0.0450		

potasio (KCl)		potasio (KCl)			
Sulfato de magnesio (MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	0.0090				
Fosfato monosódico (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	0.0090				
Bicarbonato de sodio (NaHCO <sub>3</sub> )	0.0525				
Glucosa (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	0.1500				
Fosfato monopotásico, (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	0.0900				
Dicloruro de magnesio hexahidratado (MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	0.0150				
Agua destilada, pH de 7 ± 1					

Se utilizaron frascos de vidrio para realizar la prueba de inmersión estática, estos fueron previamente lavados y esterilizados en una autoclave (Autoclave Cristófoli modelo Vitale 12). En una campana de extracción se preparó el experimento de inmersión estática, se introdujo una probeta de UHMWPE con un volumen de fluido específico de 25 ml previamente etiquetado, cubriendo la probeta, se cerró el frasco y se introdujo en un horno a una temperatura controlada de 37°C (fig. 23) para ser



monitoreados a tiempos de 33, 63 y 95 días. Esto se realizó y repitió en base a los parámetros que se muestran en la tabla 12.



Fig. 23. Horno para pruebas de inmersión estática en UHMWPE a una temperatura de  $T = 37^{\circ} \text{C}$ .

Tabla 12. Tiempo de inmersión estática del UHMWPE en SBF.

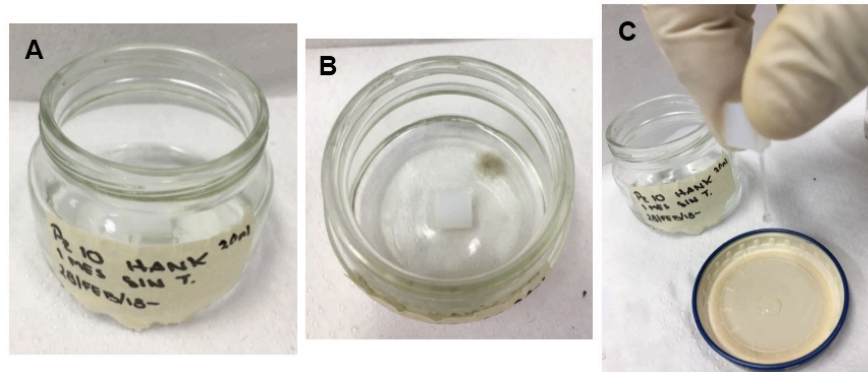
		Tratamiento de plasma		Tiempo de inmersión		
		Si	No	33 días	63 días	95 días
<b>Solución</b>	Hank	X	X	2	2	2
	Ringer	X	X	2	2	2
	Isotónica	X	X	2	2	2

#### ✚ Terminación de inmersión estática en fluidos corporales simulados

##### Solución Hank:

Al inicio de la prueba, cuando la probeta de UHMWPE sin tratamiento entro en contacto por primera vez con la solución Hank, no fue cubierta en su totalidad ya que flotaba y la parte superior marcada con el número de muestra, es este caso “10” no se encontraba en contacto directo con el fluido, la parte inferior de la probeta de UHMWPE que fue pulida se colocó de tal manera que estuviera directamente en contacto con el fluido. Esto se realizó para todas las pruebas.

La muestra #10 de UHMWPE (fig. 24(A)), con un lapso de inmersión estática de 33 días en solución Hank, fue retirada al término de este periodo, como primera observación física, hubo una generación de una materia extraña (fig. 24(B)), suponiendo tal vez una contaminación por esporas/partículas generando un hongo, así como también un cambio en la viscosidad [37] de la solución (fig. 24(C)), y la probeta se encontraba totalmente cubierta por la solución.



*Fig. 24. UHMWPE inmersa en solución Hank por 33 días a  $T = 37^{\circ} C$ , contaminada.*

Las probetas de UHMWPE con tratamiento de plasma fueron cubiertas totalmente por la solución desde el inicio de la prueba realizada con los fluidos corporales simulados. Sin embargo, la parte inferior que fue pulida se colocó de tal manera que fue la parte más cercana al fondo del frasco, para que se encontrara siempre en total contacto con el fluido o en dado caso que flotara. La parte superior fue marcada con el número de muestra "7". Esto se realizó en todas las muestras anotándoles su número correspondiente.

La muestra #7 de UHMWPE con tratamiento de plasma (fig. 25(A)) inmersa en solución Hank durante 33 días, no mostro contaminación visual (tanto la muestra, como el fluido utilizado) (fig. 25(B)), ni cambio en su viscosidad (fig. 25(C)) y, antes de sustraerla para caracterizarla, la probeta se encontró totalmente cubierta por el fluido.

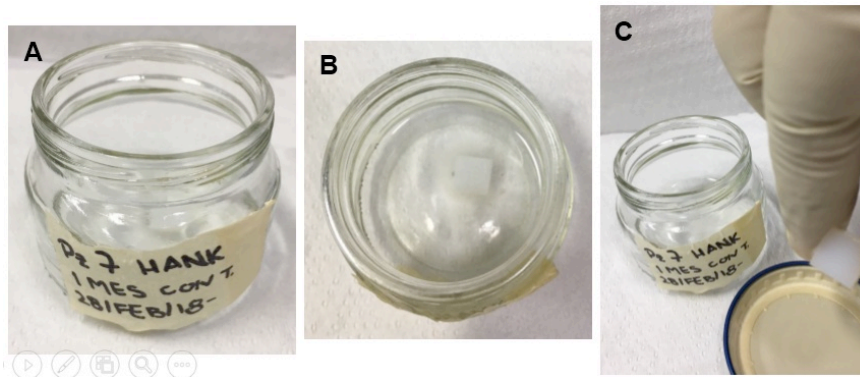


Fig. 25. UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Hank por 33 días a  $T = 37^{\circ} C$ .

Al concluir una inmersión de 63 días en solución Hank, la muestra #11 de UHMWPE sin tratamiento (fig. 26(A)), presenta disminución en el fluido, esto podría ser debido al aumento de la mojabilidad del polímero por el plasma, absorbiendo parte del líquido o a la posible evaporación de este. Hay presencia de partículas flotantes de color blanco que se aprecian a la vista (fig. 26(B)), la probeta no se encontraba totalmente cubierta por el fluido.

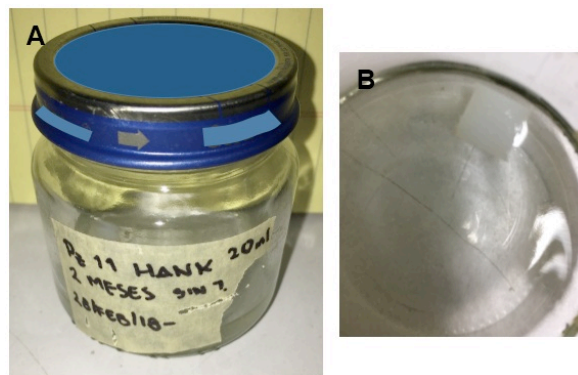


Fig. 26. UHMWPE inmersa en solución Hank por 63 días a  $T = 37^{\circ} C$ .

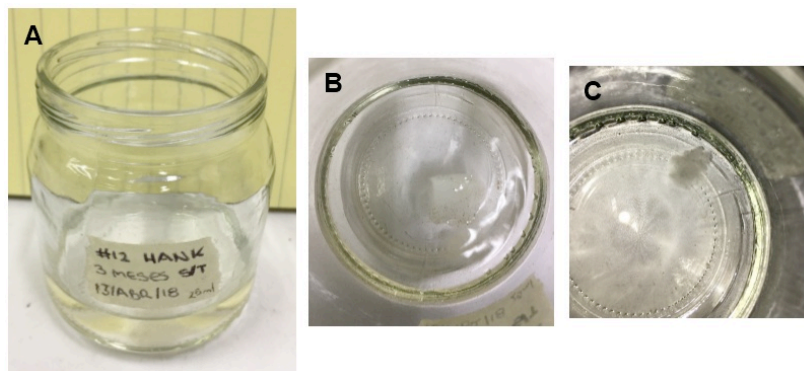
En la muestra #8 con tratamiento de plasma (fig. 27(A)), con una inmersión de 63 días en solución Hank, se puede observar que el fluido contiene pequeñas partículas flotantes de coloración blanca en poca cantidad, suponiendo una separación de los compuestos del fluido, no hubo

desprendimiento del material ya que al pesar la probeta, no presento cambio significativo en el fluido, se percibe una pequeña disminución del fluido sin embargo la probeta se encuentra totalmente cubierta por la solución (fig. 27(B)).



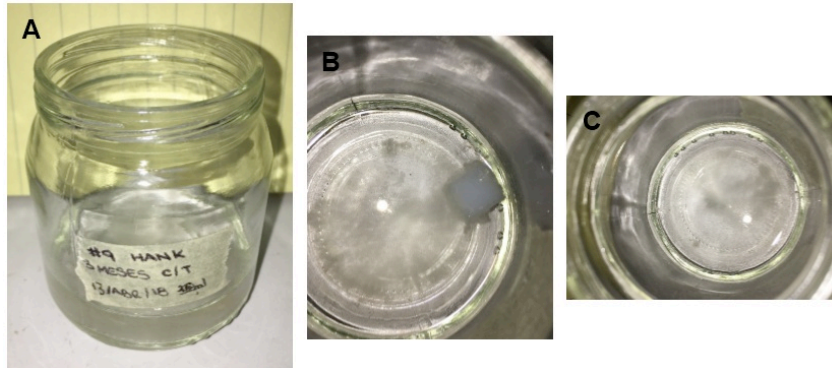
*Fig. 27. UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Hank por 63 días a  $T = 37^{\circ} C$ .*

En la muestra #12 de UHMWPE sin tratamiento (fig. 28(A)), con un lapso 95 días de inmersión en solución Hank, se formo una sustancia similar al algodón alrededor de la muestra (fig. 28(B)) y restos de partículas flotantes de coloración blanca, la probeta se encuentra totalmente cubierta por la solución, al retirarla se observa claramente la sustancia formada (fig. 28(C)).



*Fig. 28. UHMWPE inmersa en solución Hank por 95 días a  $T = 37^{\circ} C$  y formación de contaminación.*

Después de permanecer en inmersión 95 días en solución Hank, la muestra #9 de UHMWPE con tratamiento (fig. 29(A)), muestra por primera vez una sustancia blanca (tanto en la muestra y como en el fluido) (fig. 29(B)) y pequeñas partículas flotantes color blanco traslucido. La probeta se encuentra totalmente cubierta por la solución y al retirar la probeta del fluido se observó claramente la sustancia blanca (fig. 29(C)).



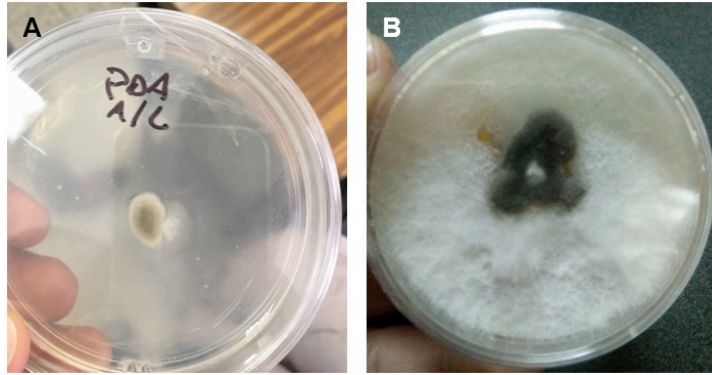
*Fig. 29. UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Hank por 95 días a  $T = 37^{\circ} C$  y formación de contaminación.*

Al observar una sustancia blanca en las primeras pruebas experimentales (un mes en SBF) de inmersión estática y desconocer el motivo de esta, se decidió repetir el experimento que se encontraban en ese momento en el horno. Para evitar alguna contaminación se realizó una limpieza al horno con cloro, jabón, agua y alcohol, se limpiaron los frascos con jabón y agua, y posteriormente se esterilizaron en una autoclave. Las probetas de UHMWPE se limpiaron con jabón en espuma y agua, después en un limpiador ultrasónico sumergidas en acetona (15 min) se retiró el exceso de acetona y se dejaron en un horno a  $T = 37^{\circ} C$  durante 15 min para eliminar humedad y finalmente se realizó de nuevo SBF. Pese a la repetición del experimento se formó nuevamente la sustancia blanca, siguiendo el mismo patrón, es decir en las muestras de UHMWPE sin plasma, la sustancia se observaba de manera temprana y solo se presentó en la muestra de UHMWPE con tratamiento después de 95 días de inmersión.

Para determinar qué tipo de sustancia se formó en las muestras de UHMWPE inmersas en fluido Hank se realizó un Agar nutritivo de dicha sustancia el cual es un medio de cultivo rutinario para todo tipo de bacteria. Se aislo en una caja Petri, la cual se utiliza generalmente en los laboratorios de bacteriología para el cultivo de microorganismos, para aislarlos e identificarlos y así poder estudiarlos con mayor facilidad. Por otro lado el nutriente por el cual se hizo crecer la sustancia fue de papa y dextrosa o APD (Potato Dextrose Agar) y el caldo de patata y dextrosa son medios comunes de cultivo microbiológico que se preparan a partir de infusión de patata y dextrosa, este tipo de Agar nutritivo contiene normalmente:

- ✓ 0,5% de peptona;
- ✓ 0,3% de extracto de carne/extracto de levadura;
- ✓ 1,5% de agar;
- ✓ 0,5% de cloruro de sodio;
- ✓ agua destilada;
- ✓ pH casi neutro (6,8) a 25 °C.

La sustancia formada (microorganismo) en la solución Hank en una inmersión de 33 días (fig. 24(B)) fue retirada y aislada para realizar su cultivo en una caja de Petri (fig. 30(A)). En este caso fueron utilizadas cajas de Petri de plástico. Dichas cajas son transparentes, ya que permiten ver el crecimiento de los cultivos a través de ellas, y se hacen en vidrio o en plástico. Las primeras pueden reutilizarse una vez que se han descontaminado, pero las segundas que fueron las usadas en este experimento, suelen desecharse, recrean las condiciones necesarias para permitir el crecimiento y desarrollo, por lo general, se les proporcionan un medio líquido o semisólido y alimento. En un caldo de nutrientes, la bacteria crece en el líquido, y aparece como una sustancia espesa, con colonias difícilmente observables, (fig. 30(B)).



*Fig. 30. Crecimiento de un microorganismo contaminante en fluido Hank, en un agar de PDA. A) Microorganismo día uno B) Microorganismo día 7.*

#### Solución Ringer:

Al iniciar inmersiones en fluido Ringer, la probeta de UHMWPE sin tratamiento no se cubre en su totalidad al interactuar por primera vez con el fluido, es decir la probeta flotaba. La parte superior marcada con el número de muestra en este caso "17", no se encontraba en contacto directo con el fluido, la parte inferior de la probeta de UHMWPE que fue pulida se colocó de tal manera que fue la parte más cercana al fondo del frasco para que se encontrara siempre en total contacto con el fluido. Esto sucedió en todas las probetas sin tratamiento de plasma y fluido Ringer.

En la muestra #17 de UHMWPE sin tratamiento (fig. 31(A)), con un lapso de inmersión de 33 días en solución Ringer, se observa que la solución tiene partículas flotantes en pequeñas cantidades de coloración blanca, no se observa disminución del fluido y la parte superior de la muestra no se encuentra totalmente cubierta por el fluido (fig. 31(B)).

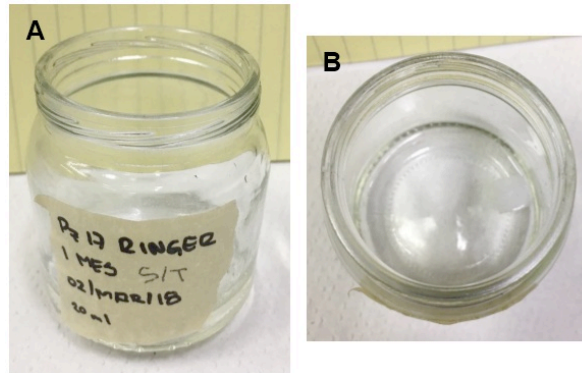


Fig. 31. UHMWPE inmersa en solución Ringer por 33 días a  $T = 37^{\circ} C$ .

De igual forma al comenzar la prueba, cuando la probeta de UHMWPE con tratamiento interactúa por primera vez con el fluido, esta se encuentra totalmente cubierta por la solución debido al tratamiento aplicado. La parte inferior que fue pulida se colocó de tal manera que fue la parte más cercana al fondo del frasco, para que se encontrara siempre en total contacto con el fluido, en caso de que empezará a flotar. La parte superior fue marcada con el número de muestra "13".

Al concluir una inmersión de 33 días en solución Ringer, en la muestra #13 de UHMWPE con un tratamiento de plasma (fig. 32(A)) se observa que la solución tiene partículas flotantes en pequeñas cantidades de tonalidad blanca, posible separación de la solución (fig. 32(B)), la probeta está totalmente cubierta por la solución.

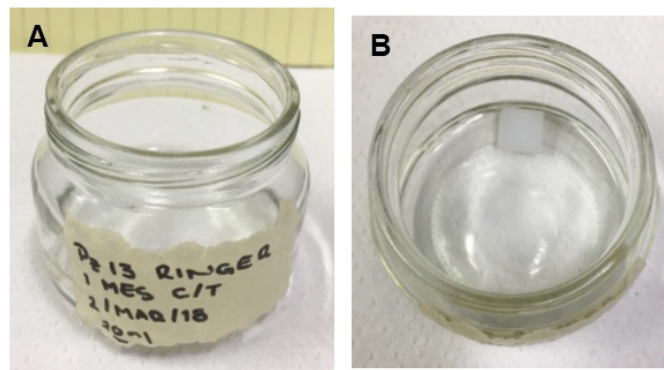


Fig. 32. UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Ringer por 33 días a  $T = 37^{\circ} C$ .

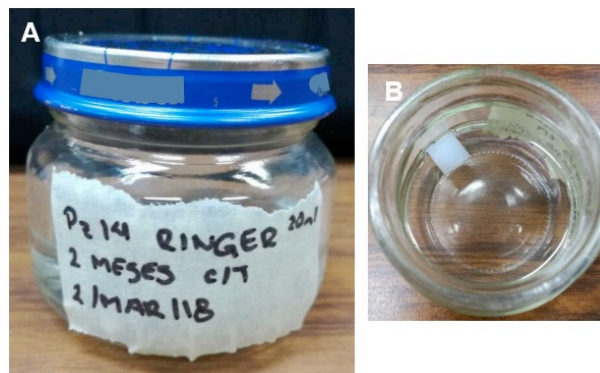


La muestra #16 de UHMWPE sin tratamiento (fig. 33(A)), tras una inmersión de 63 días en solución Ringer, presenta pequeñas partículas flotantes de color blanco, no se observa disminución del fluido y la parte superior de la muestra no se encuentra totalmente cubierta por el fluido (fig. 33(B)).



*Fig. 33. UHMWPE inmersa en solución Ringer por 63 días a  $T = 37^{\circ} C$ .*

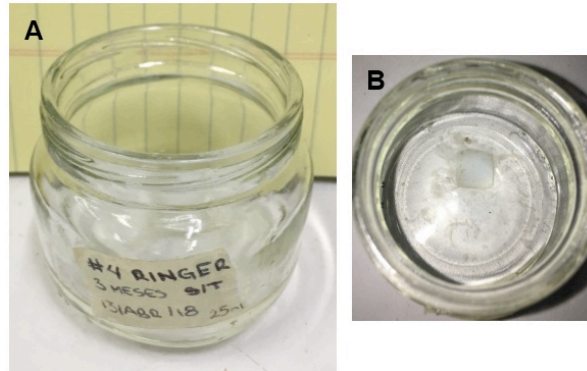
Al concluir una inmersión de 63 días en solución Ringer, la muestra #14 con tratamiento de plasma (fig. 34(A)) presenta partículas en el fluido, mientras que la probeta se encuentra totalmente cubierta por la solución (fig. 34(B)).



*Fig. 34. UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Ringer por 63 días a  $T = 37^{\circ} C$ .*

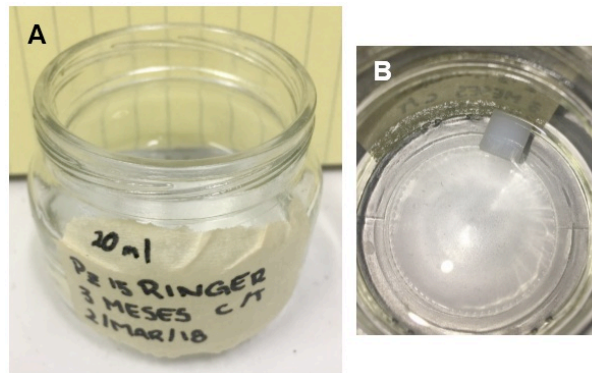
Al concluir una inmersión de 95 días en solución Ringer, la muestra #4 de UHMWPE sin tratamiento (fig. 35(A)) presenta partículas flotantes en la

solución y alrededor de la probeta se observa (fig. 35(B)) una materia de aspecto similar al del algodón, mientras que la probeta se encuentra totalmente cubierta por la solución.



*Fig. 35. UHMWPE inmersa en solución Ringer por 95 días a  $T = 37^{\circ} C$ .*

Al concluir una inmersión de 95 días en solución Ringer, en la muestra #15 con tratamiento de plasma (fig. 36(A)) se observa una pequeña disminución del fluido, pero la probeta está cubierta totalmente por el mismo, debido al tratamiento de plasma que mejoro sus propiedades de mojabilidad (fig. 36(B)).



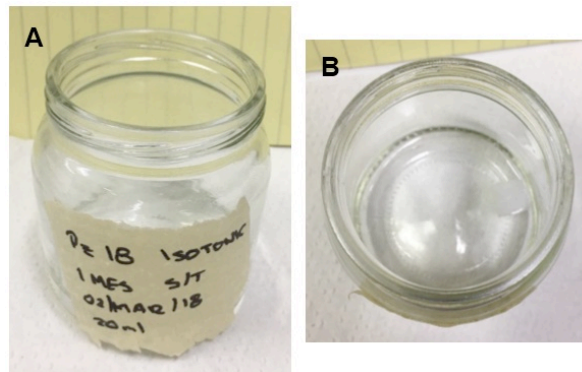
*Fig. 36. UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Ringer por 95 días a  $T = 37^{\circ} C$ .*

Solución Isotónica:

De igual manera al comenzar la prueba como en las otras soluciones, la probeta de UHMWPE sin tratamiento no fue cubierta en su totalidad al

entrar en contacto por primera vez con la solución isotónica, ya que flotaba y la parte superior marcada con el número de muestra, es este caso “18”, no se encontraba en contacto directo con el fluido. La parte inferior de la probeta (lado pulido) de UHMWPE se colocó de tal manera que sea la parte más cercana al fondo del frasco, para que se encontrara siempre en total contacto con el fluido. En todas las pruebas se procedió de la misma manera.

En la muestra #18 de UHMWPE sin tratamiento (fig. 37(A)), con un lapso de inmersión de 33 días en solución Isotónica, se observa que la solución tiene partículas flotantes de tonalidad blanca en ligeras cantidades, no se observa disminución del fluido y la parte superior de la muestra no se encuentra totalmente cubierta por el fluido (fig. 37(B)).

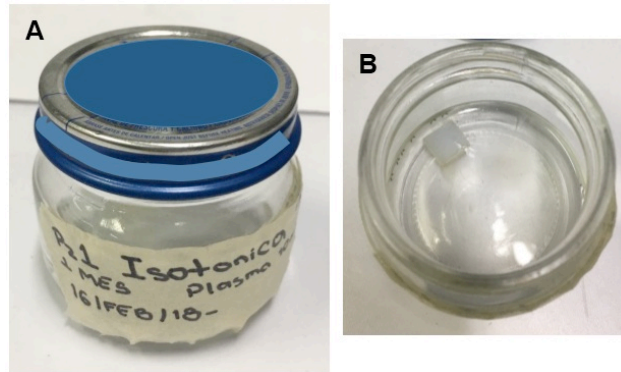


*Fig. 37. UHMWPE inmersa en solución Isotónica por 33 días a  $T = 37^{\circ} C$ .*

En el caso de la probeta de UHMWPE con tratamiento de plasma, al comenzar la prueba se encuentra totalmente cubierta por la solución. Sin embargo, la parte inferior que fue pulida se coloca de tal manera que fue la parte más cercana al fondo del frasco, estando siempre en total contacto con el fluido en caso de que llegue a flotar. La parte superior fue marcada con el número “1”. Esto se realizó en todas las muestras colocando su número correspondiente.

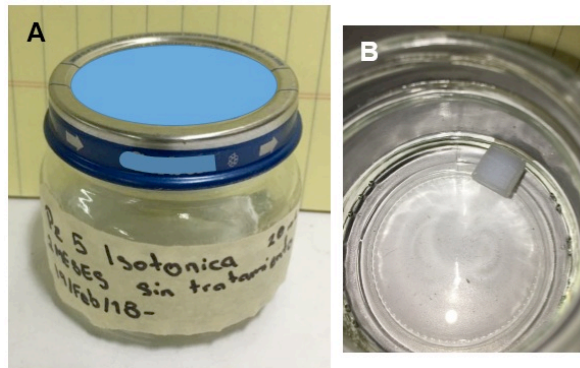
La muestra #1 de UHMWPE con un tratamiento de plasma (fig. 38(A)) concluye una inmersión de 33 días en solución Isotónica, se observa que la

solución tiene partículas flotantes de coloración blanca en pocas cantidades, sin embargo no aparenta ser contaminación (fig. 38(B)), la probeta está totalmente cubierta por la solución debido al tratamiento de plasma.



*Fig. 38. UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Isotónica por 33 días a  $T = 37^{\circ} C$ .*

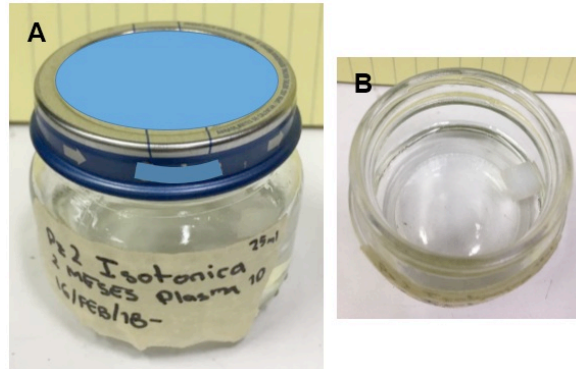
En la muestra #5 de UHMWPE sin tratamiento (fig. 39(A)), con una inmersión de 63 días en solución Isotónica, se observan pequeñas partículas flotantes de color blanco en el fluido, además de una ligera disminución del fluido, pero no la suficiente como para no cubrir la pieza sin embargo la parte superior no se encuentra cubierta por el fluido (fig. 39(B)).



*Fig. 39. UHMWPE inmersa en solución Isotónica por 63 días a  $T = 37^{\circ} C$ .*

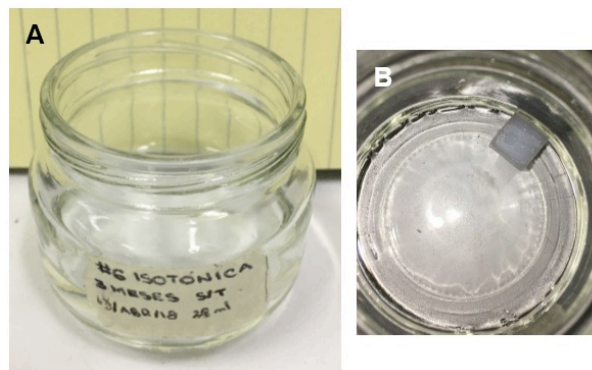
Al concluir 63 días en solución Isotónica, la muestra #2 de UHMWPE con un tratamiento de plasma (fig. 40(A)), no se observa disminución del fluido

y no hay restos de partículas. La probeta se encuentra totalmente cubierta por el fluido debido a las propiedades de adquiridas por el plasma (fig. 40(B)).



*Fig. 40. UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Isotónica por 63 días a  $T = 37^{\circ} C$ .*

En la muestra #6 de UHMWPE sin tratamiento (fig. 41(A)), con 95 días de inmersión en solución Isotónica, se observa disminución del fluido, pero no la suficiente como para no cubrir la muestra, también presenta pequeñas partículas flotantes de coloración blanca y la parte superior no se encuentra cubierta por el fluido como se observa en la fig. 41(B).



*Fig. 41. UHMWPE inmersa en solución Isotónica por 95 días a  $T = 37^{\circ} C$ .*

En la muestra #3 de UHMWPE con un tratamiento de plasma (fig. 42(A)) con 95 días de inmersión en solución Isotónica, no se observa disminución del fluido, pero se aprecian pequeñas partículas flotantes de coloración

blanca, suponiendo una separación de la solución. La probeta se encuentra totalmente cubierta por la solución debido al tratamiento de plasma aplicado en ella (fig. 42(B)).

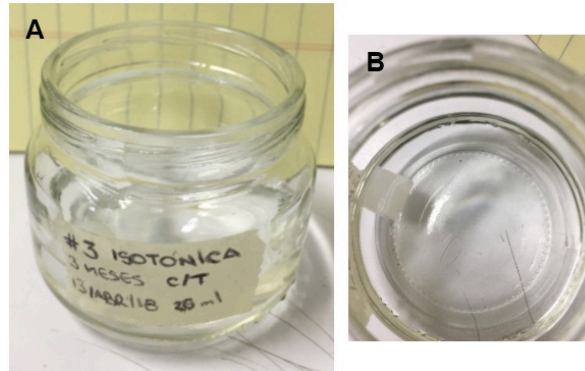


Fig. 42. UHMWPE con tratamiento de plasma de oxígeno, inmersa en solución Isotónica por 95 días a  $T = 37^{\circ} C$ .

#### 4.1 Taza de degradación

Es un método el cual consiste en calcular la tasa de degradación es mediante la ecuación 2, después de un proceso de degradación [38]

$$CR = \frac{m_i - m_f}{A t} \quad \dots \text{ecuación 2}$$

Donde CR [ $\text{mg}/\text{m}^2$  día] es la tasa de degradación de la muestra, “ $m_i$ ” [mg] es la masa inicial de la muestra, “ $m_f$ ” [mg] es la masa final de la muestras, “A” [ $\text{m}^2/\text{mg}$ ] representa el área superficial expuesta en el fluido corporal simulado (SBF) y “t” [días] es el tiempo de inmersión [39].

En base a los resultados obtenidos (tabla 13) se realiza el cálculo de la tasa de degradación por medio de la ecuación 2, en donde se observa una variación mínima en el cambio de la masa, lo cual puede indicar que para observar mayor pérdida de material sean necesarios periodos de incubación más prolongados del UHMWPE en los fluidos. Por lo anterior se utilizó la técnica de espectroscopia Raman para observar indicios de degradación del material.

Tabla 13. Taza de degradación del UHMWPE sin tratamiento (ST) y con tratamiento (CT) de plasma en pruebas de inmersión estáticas con fluidos corporales simulados (SFB).

Muestra	ST	CT	Tiempo [días]	Masa inicial [mg]	Masa final [mg]
1°Inmersion	X		33	0,4581	0,4582
33dias_Hank		X	33	0,4372	0,4370
2°Inmersion	X		63	0,4210	0,4207
63dias_Hank		X	63	0,4430	0,4429
3°Inmersion	X		95	0,4042	0,4040
95dias_Hank		X	95	0,4300	0,4294
1°Inmersion	X		33	0,4747	0,4744
33dias_Isotonica		X	33	0,4190	0,4190
2°Inmersion	X		63	0,4439	0,4440
63dias_Isotonica		X	63	0,4574	0,4568
3°Inmersion	X		95	0,4586	0,4980
95dias_Isotonica		X	95	0,4213	0,4210
1°Inmersion	X		33	0,4527	0,4529
33dias_Ringer		X	33	0,4449	0,4446
2°Inmersion	X		63	0,4851	0,4855
63dias_Ringer		X	63	0,4541	0,4539
3°Inmersion	X		95	0,4405	0,4402
95dias_Ringer		X	95	0,4462	0,4461

## 4.2 Espectroscopia Raman

Se adquirió el espectro Raman en 3 zonas diferentes de todas las probetas de UHMWPE en un periodo dentro de la primera hora término a la prueba de inmersión estática en SBF. El análisis fue representado con respecto al pico característico del UHMWPE, el CH<sub>2</sub> ubicado aproximadamente en un desplazamiento Raman de 1293 cm<sup>-1</sup>. Principalmente se supone que el decrecimiento de la intensidad [u.a.] significa una degradación en el

polímero, recordando que el efecto inicial de disminución de la intensidad fue el efecto del plasma al reorganizar/transformar la estructura lineal polimérica hacia una estructura ramificada al respaldar este análisis con prueba complementaria.

#### 4.2.1 Hank

En la fig. 43 se muestra el comportamiento que presentó el polímero tras haber sido inmerso en la solución Hank por periodos de 33, 63 y 95 días. Para un periodo de 33 días la muestra con tratamiento ( $34,082.3 \pm 2,318.9$  u.a.) mostro menor degradación en comparación con la muestra sin tratamiento ( $31,388.9 \pm 3,359.2$  u. a.). Para el segundo de periodo de 63 días no mostro tener cambios significantes al promediar casi la misma intensidad, la diferencia solo se mostró en los rangos de error, con una diferencia de  $\pm 4,700.9$  para un tratamiento y una mayor diferencia de  $\pm 7,660.6$  en la muestra sin tratar, no siendo concluyentes para este periodo. Al concluir el tercer y último periodo de 95 días mostro un mayor grado de degradación en probetas con tratamiento ( $36,953.5 \pm 801.2$  u.a.) pese a esto la diferencia no fue muy notoria  $1,352$  u.a. siendo que se encuentra dentro del intervalo de error de ambas muestras ( $38,605.5 \pm 5183,3$  u.a.)



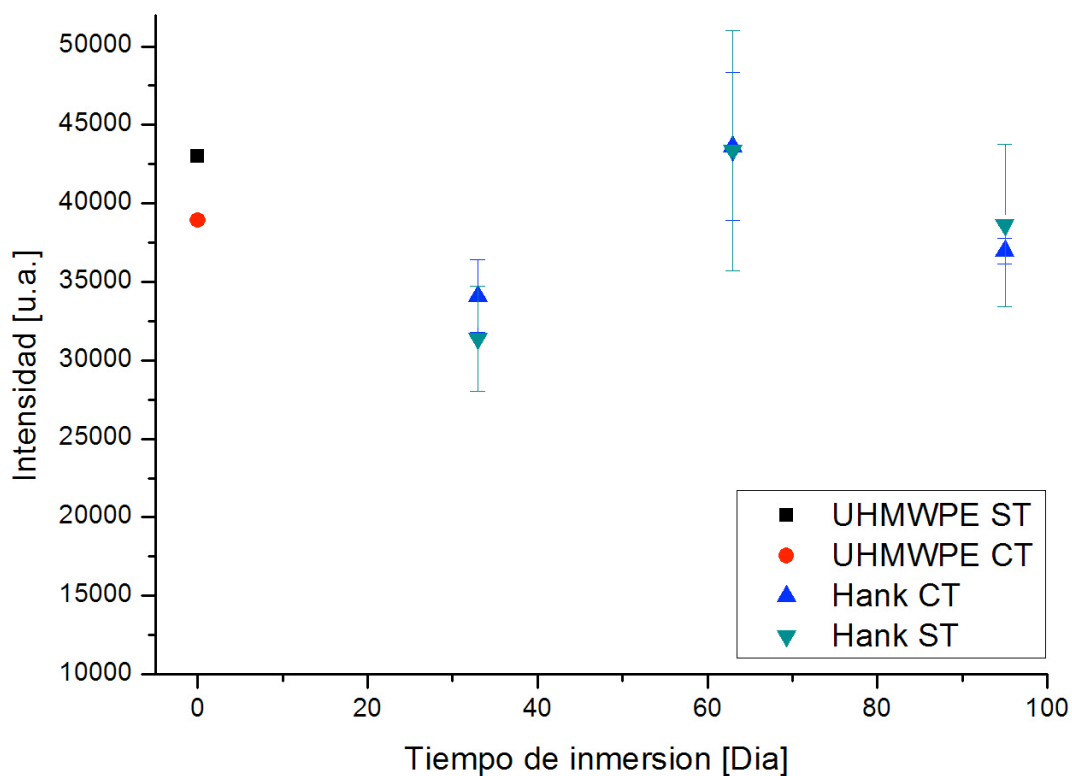


Fig. 43. Espectroscopia Raman en UHMWPE tras periodos de 33, 63 y 95 días de inmersión estática en solución Hank.

#### 4.2.2 Isotónica

En la fig. 44 está presenta el comportamiento que tuvo el polímero tras haber sido inmerso en una solución Isotónica de la misma forma por periodos de 33, 63 y 95 días.

Para un periodo de 33 días la muestra con tratamiento ( $29,430.6 \pm 4,834.9$  u.a.) mostro una mayor degradación en comparación con la muestra sin tratamiento ( $44,483.0 \pm 5,114.2$  u.a.). Para el segundo de periodo de 63 días mostro tener otra degradación, pero más ligera, la probeta con tratamiento ( $26,594.4 \pm 3,000.5$  u.a.) fue degrada y la probeta sin tratamiento ( $41,141.2 \pm 1,015.7$  u.a.) no presentaba grandes tendencias de degradación.

Al concluir el último periodo de 95 días, las probetas continuaron mostrando la misma tendencia entre ella, la cual, la probeta con tratamiento ( $31,625.4 \pm 4,091.2$  u.a.) tuvo mayor degradación y la probeta sin tratamiento ( $39,888.4 \pm 2,550.0$  u.a.) se mantuvo dentro del rango de la muestra de control, demostrando que el fluido Isotónica no tiene influencia alguna al degradarla, por otro lado el tratamiento por plasma no resulto ser benéfica para la muestra expuesta ante este fluido.

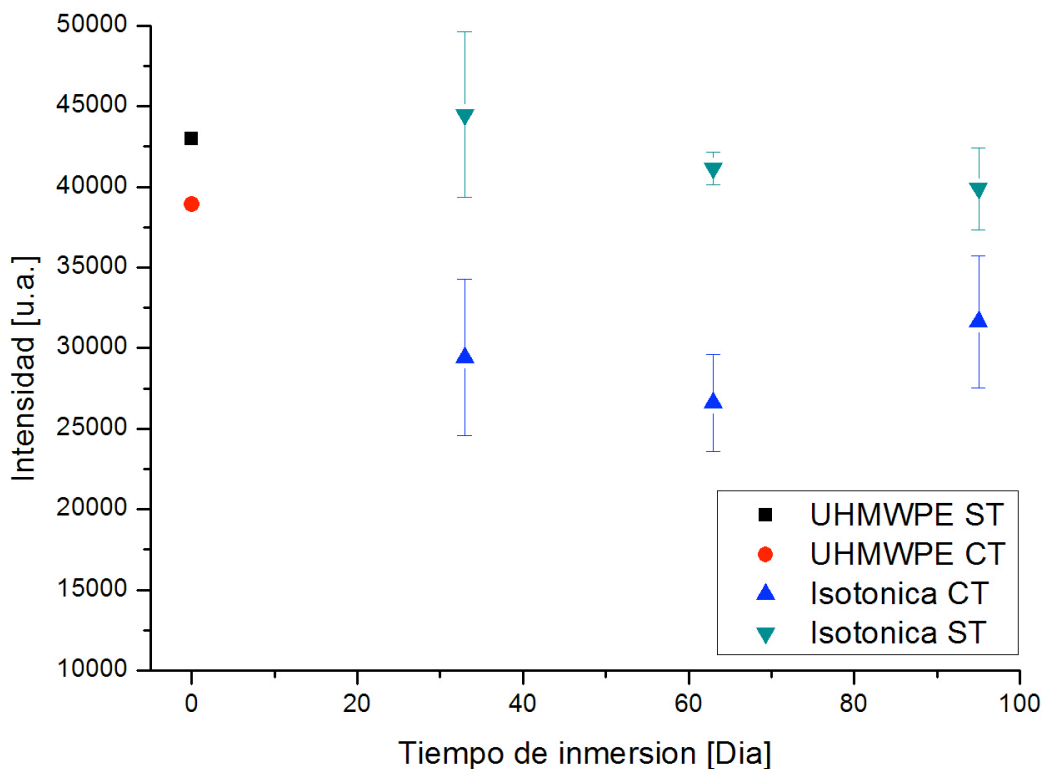


Fig. 44. Espectroscopia Raman en UHMWPE tras periodos de 33, 63 y 95 días de inmersión estática en solución Isotónica.

#### 4.2.3 Ringer

En la fig. 45 se muestra el comportamiento del UHMWPE tras haber sido inmerso en una solución Isotónica por periodos de 33, 63 y 95 días.

Para un periodo de 33 días la muestra con tratamiento ( $38,584.2 \pm 1,836.7$  u.a.) mostro una menor degradación en comparación con la muestra sin

tratamiento ( $36,252.5 \pm 2,067.5$  u.a.). En el segundo de periodo de 63 días mostro un comportamiento similar la probeta con tratamiento ( $16,313.0 \pm 408.8$  u.a.) con respecto a la de sin tratamiento ( $17,332.9 \pm 1,205.4$  u.a.) con una ligera variación entre ellas, de las cuales la de sin tratamiento mostro menor degradación. Al concluir el último periodo de 95 días, grandes cambios entre ellas aparecieron, la probeta con tratamiento ( $12,062.2 \pm 271.3$  u. a.) fue mayormente degradada, sin embargo, al no aplicarle un tratamiento ( $36,097.3 \pm 1171.2$  u.a.) no tuvo algún tipo de efecto de degradación.

Tras haber finalizado las pruebas de inmersión estática en fluido Ringer, solo mostro que el plasma retrasaba la degradación en periodos cortos expuesto a solución Ringer, en rangos de 63 días mostraba que con o sin tratamiento no había gran variación entre ellas. Sin embargo, al concluir los 95 días fue notorio como el plasma no influyo, mostrando este una enorme diferencia de degradación en comparación a la probeta sin tratamiento.

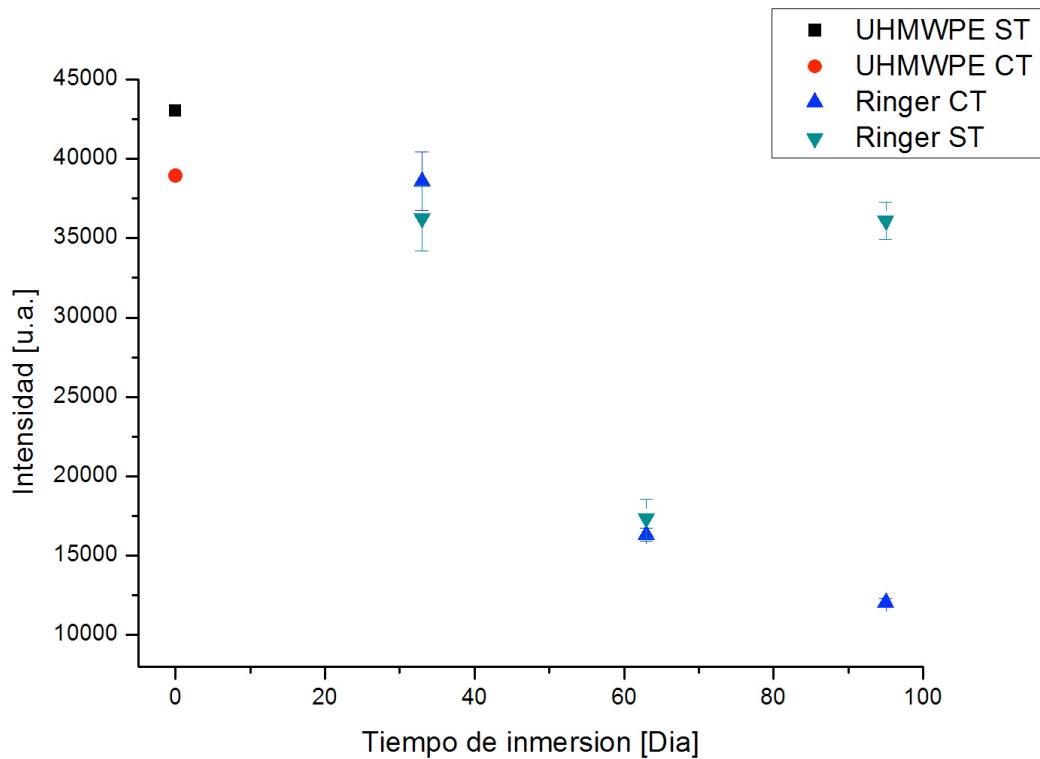
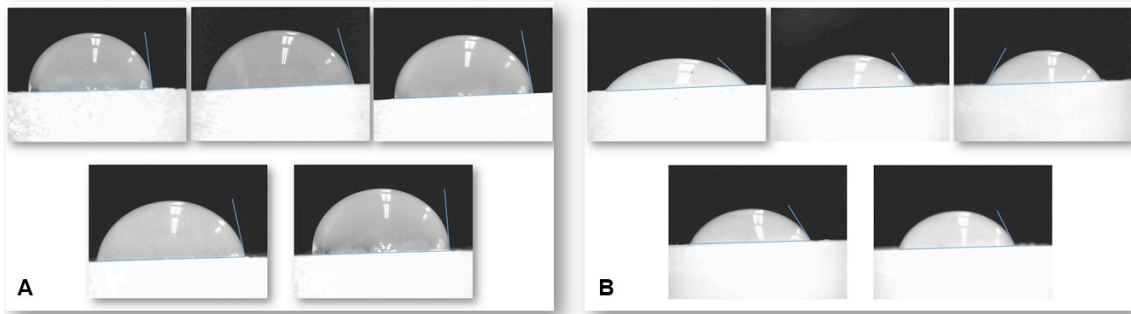


Fig. 45. Espectroscopia Raman en UHMWPE tras periodos de 33, 63 y 95 días de inmersión estática en solución Ringer.

### 4.3 Mojabilidad.

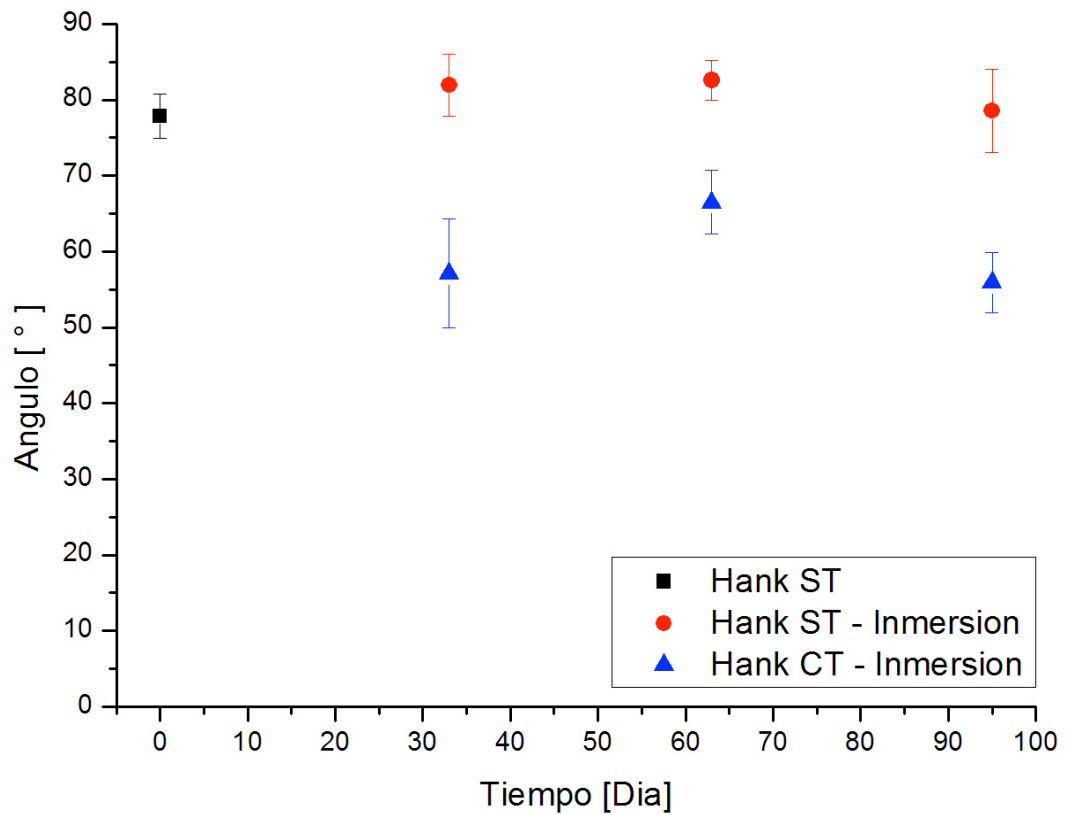
Al término de pruebas de inmersión estática en fluidos corporales simulados se realiza la prueba de la gota sésil, la cual fue realizada dentro de la primera hora término al experimento. Se observa que después del tratamiento de plasma de oxígeno el UHMWPE aumento su hidrofiliidad en los fluidos Hank, Isotónico y Ringer, previo y después de periodos de inmersión de 33, 63 y 95 días.

En la fig. 46 se observa principalmente el efecto que tuvo el plasma en la propiedad de hidrofílica del UHMWPE, como la interacción en fluidos en mayor con el tratamiento de plasma.



*Fig. 46. Prueba de la gota sésil, después de una inmersión Hank por 33 días.  
(A) UHMWPE sin tratamiento (B) UHMWPE con tratamiento de plasma.*

El dato de la muestra control de UHMWPE (muestra sin tratamiento de plasma) fue de  $77.8 \pm 2.9^\circ$  utilizando solución Hank. Continuando con las pruebas de inmersión estática en dicho fluido. Se realizó tratamiento de plasma de 10 min a todas las probetas sumergidas en fluido Hank. El primer periodo consto de 33 días de inmersión, obteniendo un cambio de ángulo, siendo este de  $57.1 \pm 7,1^\circ$ , observándose que la modificación de la hidrofílicidad adquirida por el plasma se mantuvo tras este periodo. Sin embargo, al término del segundo periodo de 63 días de inmersión, el ángulo de contacto sufrió una recuperación, siendo ahora de  $66.4 \pm 4.1^\circ$ , pese a esto, el ángulo continuo superando el valor del ángulo control del UHMWPE sin tratamiento. Para el tercer y último periodo de 95 días de inmersión, se obtuvo un ángulo final de  $55.9 \pm 3.9^\circ$ , el cual fue el menor ángulo registrado para pruebas de inmersión en solución Hank. El comportamiento se puede observar en la fig. 47, con un promedio de tres mediciones de  $59.8 \pm 5.7^\circ$  y una mejora del 23.12% debido al tratamiento con plasma, así como manteniendo la propiedad hidrofílica en pruebas de inmersión de fluido Hank.



*Fig. 47. Evolución del ángulo de contacto de muestras de UHMWPE sin tratamiento (ST) y con tratamiento (CT) de plasma sumergidas en fluido corporal Hank durante un periodo total de 93 días.*

En la fig. 48 se observa el efecto que tuvo el plasma en la propiedad de hidrofílica del UHMWPE, la interacción en fluido Isotónica es mayor en una probeta con tratamiento de plasma.

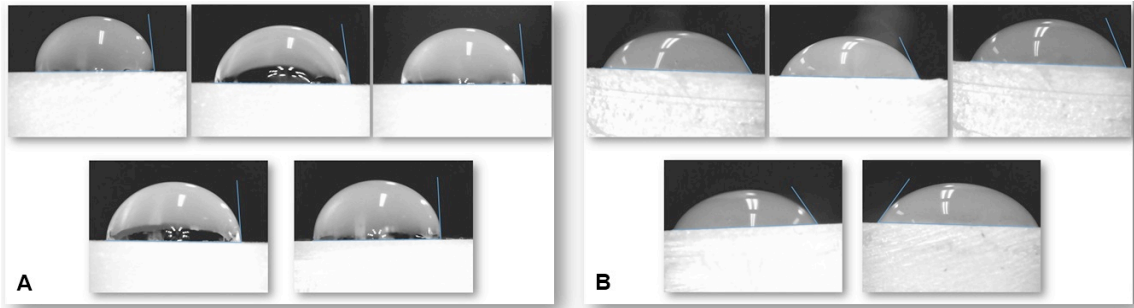
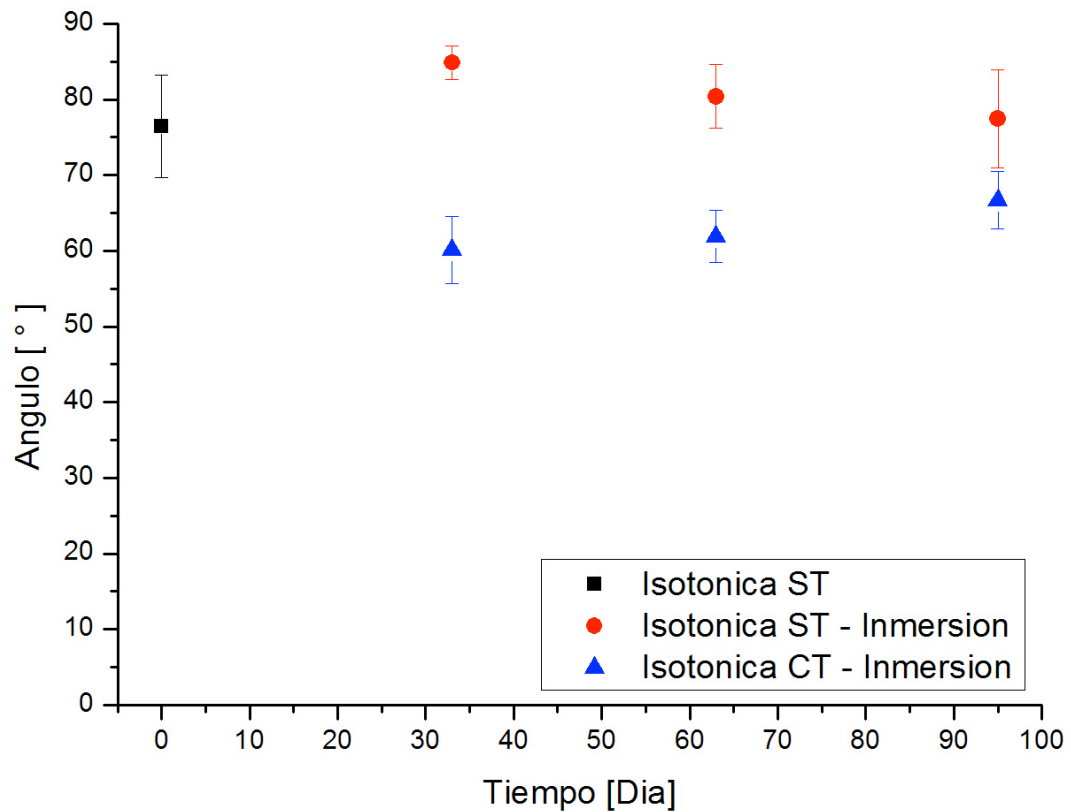


Fig. 48. Prueba de la gota sésil, después de una inmersión Isotónica por 33 días. (A) UHMWPE sin tratamiento (B) UHMWPE con tratamiento de plasma.

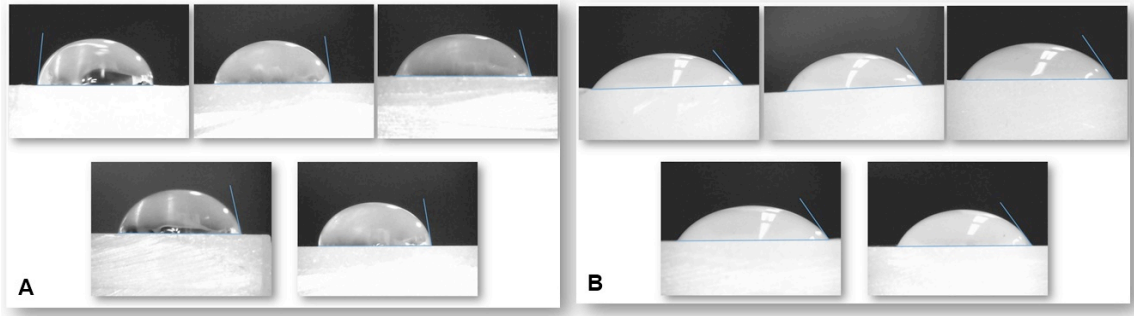
En el caso de las muestras de UHMWPE sumergidas en solución Isotónica, se tiene como referencia a la muestra de UHMWPE sin tratamiento con un ángulo de contacto de  $76.4 \pm 6.8^\circ$ . Las probetas con tratamiento tuvieron una mayor mojabilidad siendo expuestas a la solución Isotónica en comparación a las que no tuvieron tratamiento. Tras un periodo de inmersión de 33 días en dicha solución se obtuvo un ángulo de contacto de  $60.0 \pm 4.4^\circ$ , lo significa una mejora en su hidrofiliidad. Al segundo periodo con 63 días de inmersión, el UHMWPE mantiene el ángulo, siendo aproximadamente el mismo ( $61.9 \pm 3.3^\circ$ ), lo cual es una recuperación de  $1.8^\circ$  con respecto al primer periodo. Para el tercer y último periodo de 95 días, el ángulo de contacto sufre una recuperación a  $66.6 \pm 3.7^\circ$ , pese a esto, tiende a ser mejor que la muestra de control. Promediando  $62.8 \pm 3.4^\circ$  y una mejora del 17.8% en su ángulo, se observa que el tratamiento de plasma mejora y mantiene propiedades de hidrofiliidad en el UHMWPE después de ser sumergido en la solución Isotónica. Por otro parte, en el UHMWPE sin tratamiento no presenta dicha propiedad, fig. 49.



*Fig. 49. Evolución del ángulo de contacto en muestras de UHMWPE sin tratamiento (ST) y con tratamiento (CT) de plasma sumergidas en solución Isotónica durante 95 días.*

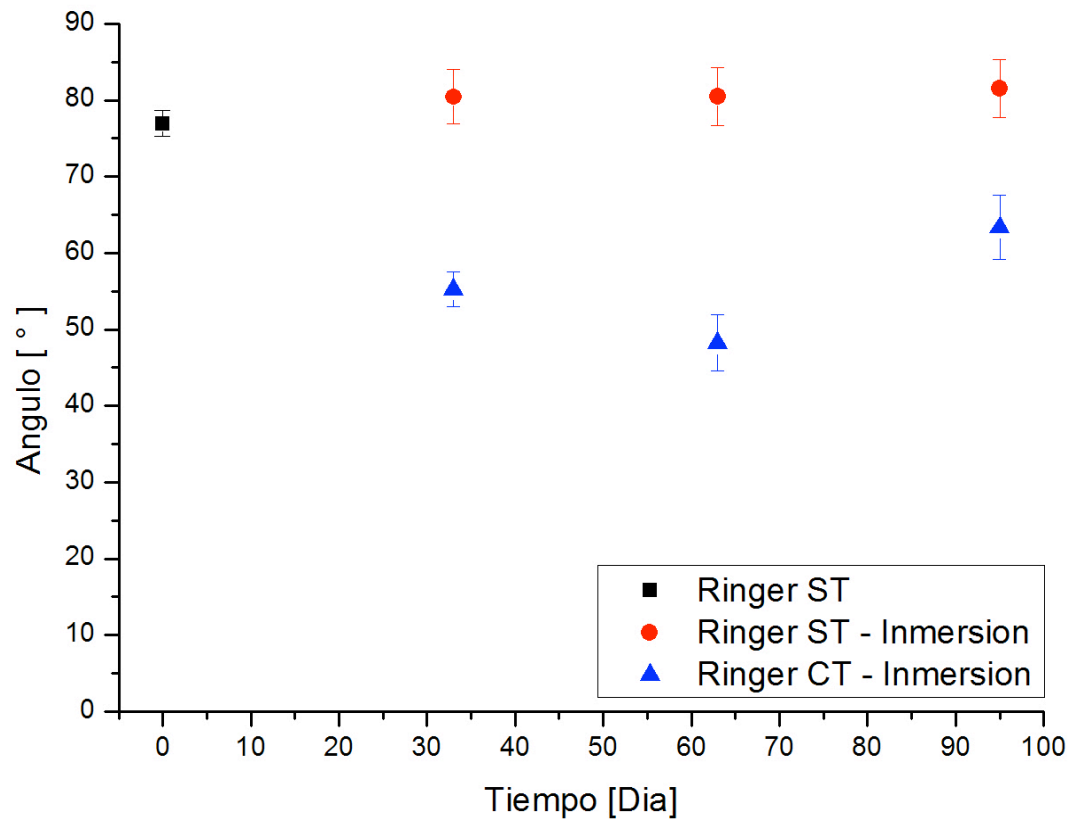
En la fig. 50 se observa el cambio de ángulo que tuvo el UHMPWE al ser tratada por plasma mejorando la propiedad de hidrofílica, obteniendo un mayor contacto entre estos dos elementos.





*Fig. 50. Prueba de la gota sésil, después de una inmersión Isotónica por 33 días. (A) UHMWPE sin tratamiento (B) UHMWPE con tratamiento de plasma.*

Para una inmersión en fluido Ringer (fig. 51), se observa un ángulo de control de  $76.93 \pm 1.7^\circ$  en el UHMWPE sin tratamiento y no se pueden apreciar cambios significantes tras periodos de 33, 63 y 95 días en dicho fluido. Para el primer periodo de 33 días de inmersión se observó que el ángulo de contacto cambio, pasando a ser de  $55.2 \pm 2.3^\circ$  teniendo patrones similares de la mejora de su hidrofiliidad. Para el segundo periodo de 63 días el UHMWPE mostró ser más hidrofílico siendo el ángulo de contacto de  $48.2 \pm 3.7^\circ$  teniendo el mejor menor grado de mojabilidad. Para el tercer y último periodo de 95 días, el UHMWPE sufrió una recuperación de sus propiedades de mojabilidad, obteniendo un ángulo de  $64.34 \pm 4.2^\circ$  superando a el valor de control. Las pruebas demostraron que al ser tratado con plasma el UHMWPE se mejora la mojabilidad y al ser expuesta a fluido Ringer se obtiene un ángulo promedio de  $55.9 \pm 8.0^\circ$ , es decir una mejora de 27.3%. Pese a que sufre una pequeña recuperación de  $16.0^\circ$  aproximadamente. Sin embargo, el tratamiento de plasma demuestra tener una mejora en la mojabilidad del UHMWPE, manteniéndose por debajo del valor de control para fluido Ringer.



*Fig. 51. Evolución del ángulo de contacto de muestras de UHMWPE sin tratamiento (ST) y con tratamiento (CT) sumergidas en fluido corporal Ringer.*

## Capítulo 5. Conclusiones

La preparación y el proceso realizado para el pulido de las muestras de UHMWPE permitieron obtener muestras con una superficie homogénea, lo cual fue observado con un microscopio óptico. Las muestras no presentaban partículas pero sí mínimas rasgaduras las cuales son consideradas insignificantes debido al lijado manual, dando como resultados muestras con las que se puede comparar los resultados obtenidos antes y después del tratamiento de plasma.

### ✓ Tratamiento de plasma de oxígeno

Se propusieron los parámetros específicos de gas, presión, voltaje, corriente, variando únicamente el tiempo de exposición del UHMWPE ante el plasma generado, caracterizando y se encontró un tiempo óptimo de 10 min.

Como recomendación futura se propone una investigación más específica, enfocándose ahora en rangos que van de 10 a 20 min de exposición de plasma, tomando en cuenta los mismos parámetros de voltaje, corriente, gas, etc, y así mismo llevar a cabo inmersiones estáticas en fluidos corporales simulados a dichos tiempos.

### ✓ Angulo de contacto

Las muestras de UHMWPE sin tratamiento de plasma en los SBFs tienden a tener una hidrofiliidad menor que las tratadas con plasma. Por otro lado, el tratamiento de plasma de oxígeno ha mostrado que modifica las propiedades superficiales del UHMWPE, donde las moléculas de agua crean enlaces de hidrógeno y hacen el material más hidrofílico, lo cual se observa en las pruebas de gota sésil e inmersión estática. Además, se observó que el mayor cambio en la hidrofiliidad ocurrió tras una inmersión de 63 días en fluido Ringer con un ángulo de  $48.2 \pm 3.7^\circ$ , con un aumento de la hidrofiliidad del 36.5%. Al concluir las pruebas en los fluidos corporales simulados, a 95 días de inmersión, se obtuvo que el ángulo de

contacto fue de:  $55.9 \pm 3.9^\circ$  en la solución Hank,  $66.6 \pm 3.7^\circ$  en la Isotónica y  $63.3 \pm 4.2^\circ$  en la Ringer, mostrando ligeras recuperaciones de su mojabilidad con respecto a la muestra control, pese a lo cual dichos ángulos de contacto son menores a los de UHMWPE sin tratamiento, siendo en este caso más efectivo el tratamiento de plasma.

Es importante destacar que al tener una mojabilidad mayor en el UHMWPE, así como una interacción y aceptación mejor con el cuerpo humano, por otro lado al tener una mayor hidrofiliidad en el polietileno, recordando que es un cojinete en la prótesis de rodilla, se mantendrá lubricado reduciendo los esfuerzos en el movimiento entre polímero y metal, o en otras palabras se reducirá el coeficiente de fricción, como consecuencia el desgaste en su funcionalidad será menor de tal forma que alarga la vida útil del implante.

#### ✓ Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Se concluyó que el efecto del plasma modifica las propiedades superficiales del polímero en tiempos mayores a 5 minutos, al observarse un cambio topográfico del UHMWPE, únicamente al variar los tiempos de exposición los cuales fueron de 5, 10 y 30 min de plasma. Por otra parte, se calculó la rugosidad de las muestras: para una exposición de 5 min se obtuvo una rugosidad de  $0.201 \mu\text{m}$ ; con 10 min de exposición  $0.301 \mu\text{m}$  la cual represento el mayor aumento de rugosidad entre todos los tratamientos; finalmente con 30 min de exposición con  $0.273 \mu\text{m}$ , siendo que este último mostro un calentamiento cercano a su punto de fusión, ya que la muestra se adhirió levemente al electrodo en el cual estuvo durante el tratamiento, de tal forma que provoca una menor rugosidad. Por otro lado, mediante un calculo aproximando se demostró cual fue la temperatura alcanzada durante el tiempo de tratamiento, lo que corroboró que el polímero alcanzó su temperatura de fusión, de tal forma que, un tiempo prolongado de tratamiento con plasma afecta al polímero.

#### ✓ Pruebas térmicas

Por medio del análisis termogravimétrico (TGA) se concluyó que no existe un cambio significativo en las temperaturas de degradación del UHMWPE, después de tiempos de tratamiento de 0, 5, 10 y 30 min de plasma. De la derivada del peso con respecto a la temperatura se calculó que la máxima tasa de pérdida de masa se produce a  $T_{dec} = 445^{\circ}\text{C}$ .

Como segunda prueba, por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) la  $T_m$  fue de  $136^{\circ}\text{C}$  para el UHMWPE sin tratamiento. No se observa un cambio significativo al exponerlo por 5 min al plasma de oxígeno, esto es  $T_m = 136 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ; para 10 min de exposición no mostro cambio alguno con respecto al UHMWPE sin tratamiento, y finalmente al estar expuesto por 30 min al plasma, mostro la mayor diferencia siendo de  $T_m = 133^{\circ}\text{C}$ , un cambio de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . En base a estos análisis térmicos, el tratamiento de 10 min continuó demostrado ser el tiempo óptimo de tratamientos para realizar las pruebas de inmersión estática.

Como recomendación a un proyecto a seguir, sería la instalación de un termopar para conocer el comportamiento de la temperatura de los materiales a analizar durante el proceso de un tratamiento de plasma.

#### ✓ Inmersión estática

Al tener metódicos cuidados en el proceso de la preparación de las pruebas de inmersión estática y repetir el experimento, continuo la formación de un organismo, el cual podría ser algún tipo de alga en base a que los fluidos son a base de sales y la forma del cómo se dio el crecimiento y formación de esta por medio caja de Petri. El compuesto repetitivo en los tres fluidos fue el cloruro de sodio (NaCl) al ser este fundamental en una persona ya que mantiene un equilibrio electrolítico en los líquidos corporales, no señala ser el elemento principal que ocasiono la formación del organismo en las pruebas SBF o en específico el fluido Isotónico, sin embargo pudiera ser que en conjunto con otros compuesto como cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) o cloruro de potasio (KCl) propicien la formación del organismo en el experimento in vitro.

Como recomendación futura se propone utilizar de nuevo frascos de vidrio, pero con un mejor sistema de sellado así como utilizar una mayor cantidad de fluido por la disminución presentada.

#### ✓ Taza de degradación y espectroscopia Raman

Se concluyó que el cálculo de la tasa de degradación por medio de análisis de masas no es un buen método para los periodos cortos o al menos para este tipo de fluidos.

Sin embargo, la espectroscopia Raman fue una alternativa para observar la abundancia o las intensidades de las cadenas poliméricas correspondientes a los picos que la caracterizan, como lo fue el CH<sub>2</sub>. Sin embargo, una reducción o lo que se suponía una ruptura de la cadena polimérica debido a la disminución de las intensidades por medio de Raman por el tratamiento de plasma, sin importar el tiempo de exposición, no fue más bien que la cadena lineal del UHMWPE paso a ser una cadena ramificada, siendo que con base de los demás resultados analizados, el polímero obtiene cambios y mejoras en sus propiedades superficiales. Donde los análisis con los fluidos Hank y Ringer mostraron que con un tratamiento de plasma se generan retrasos en la degradación de las cadenas poliméricas. Mientras que la solución Isotónica no mostro ser tan efectivo como las antes ya mencionadas.

Al aplicar un tratamiento de plasma se logró mejorar las propiedades hidrofílicas del UHMWPE, al tener una mejor interacción con fluidos corporales simulados (Hank, Isotónica y Ringer). Sin embargo, se observó en pruebas de inmersión estática que los fluidos generan organismos (alga) a lo largo de los periodos establecidos y que son más propensas en el polímero sin tratamiento. Por otro lado, el plasma logro crear propiedades que retrasan la formación de estos organismos/contaminantes. Visto de otra manera, al tener mayor mojabilidad el cojinete de UHMWPE que interactúa con las componentes de acero inoxidable ya sea femoral y tibial,

esto ayudaría a lubricar la prótesis teniendo una mejor lubricación y por ende un menor desgaste entre ellos.

## Referencias

- [1] C. J Lavernia, D. Cardona, J.C. Alcerro, Polietileno (Segunda parte), Orthopaedic Institute at Mercy, 24(3), 2010, 197-204
- [2] C. A. R. González, A.P. Ortiz, J.I.M. Chávez, G.L. Álvarez, Evaluación de biomateriales metálicos usados en prótesis de cadera mediante técnicas electroquímicas, 2008, 348-355
- [3] Steven M. Kurtz, PhD, "UHMWPE Biomaterials Handbook" Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices, Third Edition, 2016
- [4] S.M. Kurtz, O.K. Muratoglu, M. Evans, A.A. Edidin, Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty, Biomaterials, 20, 1999, 1659-1688
- [5] R.J. Muller, Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing, 2005, 365-374
- [6] J. R. Cooper, D. Dowson, J. Fisher, Macroscopic and microscopic wear mechanisms in ultra-high molecular weight polyethylene, Wear, 162-164, 1993, 378-384.
- [7] P. Bracco, A. Bellare, A. Bistolfi, S. Affatato, Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review, Materials, 2017, 10, 761.
- [8] David Cheneler, James Bowen, Degradation of polymer films, The Royal Society of Chemistry, 9, 2013, 344-358
- [9] Standard Specification for Knee Replacement Prosthesis, ASTM International, 2017
- [10] H.F.S. Díaz, A.V. García, A.R. Luna, J.V. Martín, Consideraciones de los desgastes del polietileno aplicados a prótesis totales de cadera, 2017, 63-69

- [11] R. Oosterom, T.J. Ahmed, J.A. Poulis, H.E.N. Bersee, Adhesion performance of UHMWPE after different surface modification techniques, *Medical Engineering & Physics*, 28, 2006, 323-330
- [12] G.I., Tratamiento mediante técnicas de plasma para mejora de propiedades en substratos poliméricos, 2009
- [13] A.R. Marcondes, M. Ueda, K.G. Kostov, A.F. Beloto, N.F. Leite, G.F. Gomes, C.M. Lepienski, Improvements of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Mechanical Properties by Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation, *Brazilian Journal of Physics* 34(4B), 2004, 1667
- [14] M. Golman, L. Pruiit, Comparison of the effects of gamma radiation and lower temperature hydrogen peroxide gas plasma sterilization on the molecular structure, fatigue resistance, and wear behavior of UHMWPE, 1998, 378-384.
- [15] G. Blunn, E.M. Brach del Preva, L. Costa, J. Fisher, M. A. R. Freeman, Ultra high molecular-weight polyethylene (UHMWPE) in total knee replacement: fabrication, sterilization and wear, *The Journal of Bone & Joint Surgery (Br)*, 2002, 84-B
- [16] M. Piskarev, A. Gilman, A. Kuznetsov, A. Ozerin, , Modification of Surface Properties of Ultrahigh-Molecular- Weight Polyethylene Films by DC Discharge, *Physics*, 927, 2017, 1-5
- [17] S. Bhowmik, P.K. Ghosh, S. Ray, Surface Modification of HDPE and PP by Mechanical Polishing and DC Glow Discharges and Their Adhesive Joining to Steel, *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 2001, 1140-1149
- [18] S.K. Øisetha, A. Krozer, B. Kasemo, J. Lausmaa, Surface modification of spin-coated high-density polyethylene films by argon and oxygen glow discharge plasma treatments, 202, 2002, 92-103
- [19] I Adamovich, S.D. Baalrud, A. Bogaerts, et al., The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology, *Applied Physics*, 50, 2017, 1-46
- [20] F. Del Grosso, Efecto de la irradiación iónica en el polietileno de las prótesis articulares de cadera, 2006.



- [21] A. Kondyurin, M. Bilek, Ion Beam Treatment of Polymers, Application Aspects from medicine to space, Second Edition, Elsevier, 2008.
- [22] S. Bhowmik, P.K. Ghosh, S. Ray, Surface Modification of HDPE and PP by Mechanical Polishing and DC Glow Discharge and Their Adhesive Joining to Steel, 80, 2001, 1140-1149.
- [23] Y. Yuan, T.R. Lee, Chapter 1 Contact Angle and Wetting Properties, Springer Series in Surface Sciences, 51, 2013, 3-34
- [24] M.C. Feitor, C.A. Junior, C. M. Bezerra, R.R. Magalhães de Sousa, T.H.C. Costa, Evaluation of Aging in Air of Poly (Ethylene Terephthalat) in Oxygen Plasma, Materials Research, 18(5), 2015, 891-896
- [25] K. Seo, M. Kim, J.K. Ahn, D. H. Kim, Effects of drop size and measuring condition on static contact angle measurement on a superhydrophobic surface with goniometric technique, 2015, 2394-3299
- [26] J. Drelich, J.D. Miller, R.J. Dood, The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques, Journal of colloid and interface science, 179, 1996, 37-50
- [27] J.A.S. Ting, L.M.D. Rosario, H.V. Lee, H.J. Ramos, R.B. Tumlos, R.V. Fischer, Studies on the use of the coaxial plasma bulb for enhanced wettability of aluminum and polymethylmethacrylate surfaces, Vacuum, 103, 2014, 3-13
- [28] Z. Novotná, S. Rimpelová, P. Juřík, M. Veselý, Z. Kolská, T. Hubáček, T. Ruml, V. Švorčík, The interplay of plasma treatment and gold coating and ultrahigh molecular weight polyethylene: On the cytocompatibility, Materials Science and Engineering C, 71, 2017, 125-131
- [29] X. Kang, C. Yao, C. Yang, P. Feng, Effects of force and simulated body fluids on oxidative degradation and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene, 22, 2017, 383-393

- [30] J.D. Badia, O. Gil-Castell, A. Ribes-Greus, Long-term properties and end-of-life polymers from renewable resources, *Polymer Degradation and Stability*, 137, 2017, 35-57.
- [31] J.S. Chena, S.P. Lau, Z. Sun, B.K. Tay, G.Q. Yu, F.Y. Zhu, D.Z. Zhu, H.J. Xu, Structural and mechanical properties of nitrogen ion implanted ultra high molecular weight polyethylene, *Surface and coatings Technology*, 138, 2000, 33-38.
- [32] B. S. Chernev, C. Hirschl, G.C. Eder, Non-Destructive Determination of Ethylene Vinyl Acetate Cross-Linking in Photovoltaic (PV) Modules by Raman Spectroscopy, 67(11), 2013, 1296-1301
- [33] K.A. Prokhorov, E.A. Sagitova, A.A. Averin, G. Y. Nikolaeva, A.V. Baimova, L.A. Novokshonova, P.N. Brevnov, P.P. Pashinin, Raman Spectroscopy of Novel UHMW Polyethylene-Based Nanocomposites with Nanographite and Nanoclay, *Physics*, 999, 2018, 1-8
- [34] L. Markušová-Bučková, R. Oriňaková, A. Oriňak, R. Gorejová, M. Kupková, M. Hrubovčáková, M. Baláž, K. Kovál, , Static Corrosion Test of Porous Iron Material with polymer Coating, *Powder Metallurgy Progress*, 16(2), 2016, 99-106
- [35] M.G. Kees, H. Schlotterbeck, R. Passemard, T. Pottecher, P. Diemunsch, Le soluté de Ringer: un standard «isotonique» discutable Ringer solution: osmolarity and composition revisited, 24, 2005, 653-355
- [36] N. Disma, L. Mamei, A. Pistorio, A. Davidson, P. Barabino, B.G. Locatelli, V. Sonzogni, G. Montobbio, A novel balanced isotonic solution vs normal saline during major surgery in children up to 36 months: a multicenter RCT, *Pediatric Anesthesia*, 24, 2014, 980-986
- [37] E. L. Bortel, B. Charbonnier, R. Heuberger, Development of a Synthetic Synovial Fluid for Tribological Testing, 3, 2015, 664-686
- [38] J. Arutchelvi, M. Sudhakar, A. Arkatkar, M. Doble, S. Bhaduri, P.V. Uppara, Biodegradation of polyethylene and polypropylene, *Biotechnology*, 2008, 9-22
- [39] R. Oriňaková, A. Oriňak, M. Kupková, M. Hrubovčáková, L. Markušová-Bučková, M. Giretová, L. Medvecký, E. Dobročka, O. Petruš, F. Kaľavský, *In Vitro*

Degradation and Cytotoxicity Evaluation of Iron Biomaterials with Hydroxyapatite Film, Int. J. Electrochem Sci, 10, 2015, 8158-8174

DWIGHT LOOK COLLEGE OF ENGINEERING

Department of Nuclear Engineering



To whom it may concern,

This is the certification that, Ricardo Paniagua, attended and gave a presentation at the 21<sup>st</sup> International Conference on Ion Beam Modification of Material, June 24 to June 29, San Antonio, Texas, USA. The presentation was very successful.

Sincerely,

A handwritten signature in cursive script that reads 'Lin Shao'.

Lin Shao, PhD  
IBMM 2018 Chair  
Professor and  
Director of Ion Beam Accelerator Laboratory  
Department of Nuclear Engineering and  
Texas A&M University  
Phone: 979-845-4107  
Email: lshao@tamu.edu

337 Zachry Engineering Center  
3133 TAMU  
College Station, TX 77843-3133  
Tel. 979.845.4161 | Fax. 979.845.6443 | nuclear.tamu.edu



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Instituto de  
Investigación en  
Ciencias  
Básicas y  
Aplicadas

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, 14 de enero de 2019.

**Dr. Rosenberg Javier Romero Domínguez**  
Coordinador del Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas  
**Presente**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "TRATAMIENTO DE PLASMA DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR PARA DISMINUIR LA DEGRADACIÓN EN FLUIDOS CORPORALES SIMULADOS" que presenta el alumno Ricardo Paniagua Vázquez, para obtener el título de la Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas,

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. José Gonzalo González Rodríguez	Aprobado	
Dr. Horacio Martínez Valencia	APROBADO	
Dr. Arturo Molina Ocampo	Aprobado	
Dra. Maraolina Domínguez Díaz	Aprobada	Maraolina Domínguez Díaz
Dra. Marisol Gúizado Rodríguez	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209  
Tel. (777) 329 70 00, ext. 6208 / raquel.sotelo@uaem.mx

**UA  
EM**

Una universidad de excelencia

RECTORÍA  
2017-2023