

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOPOLÍMEROS SEMICONDUCTORES
PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS**

LAURA PATRICIA GÓMEZ ARIZA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOPOLÍMEROS SEMICONDUCTORES
PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS**

LAURA PATRICIA GÓMEZ ARIZA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico

Director

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ingeniero Metalúrgico Ph.D

Codirector

HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN

Ingeniero Metalúrgico M.Sc

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

A Dios, por ser la luz que ilumina cada instante de mi vida, por darme la sabiduría y la fuerza necesaria para cumplir con cada una de mis metas propuestas.

A mis padres, Nidia y Jorge Enrique, por ser un apoyo incondicional durante el desarrollo de cada etapa de mi vida, por todos sus esfuerzos y aportes durante mi formación tanto personal como profesional; gracias por depositar toda su confianza en mí.

A mi hermano Jorge Armando, por enseñarme que a pesar de los problemas, siempre hay un motivo para sonreír.

A Sergio, por su constante compañía, paciencia y apoyo durante esta etapa de mi vida.

LAURA

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS Ph.D, por su confianza, orientación y apoyo durante el desarrollo del proyecto.

HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN M.Sc, por ser mi guía y por sus valiosos aportes como codirector de proyecto.

GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN, por darme la oportunidad de conocer el mundo de la investigación y por enseñarme a valorar enormemente el trabajo en equipo.

Las estudiantes de maestría Diana Parada y Luisa Ardila, por su valiosa colaboración y aportes que hicieron posible la realización de este trabajo; gracias por ser mis orientadoras durante cada tarea realizada.

LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, Y A LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA, por darme la oportunidad de formarme como profesional en una de las más grandes áreas de la ingeniería.

Mi familia, por su apoyo y esfuerzos incondicionales brindados durante el transcurso de mi carrera.

Mis compañeros de estudio y amigos, por sus consejos, compañía y alegrías compartidas.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1. Estudio de los polímeros conductores para aplicaciones biomédicas	3
1.2. Estrategias de modificación general para polímeros conductores	5
1.3. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	6
1.4. Estudio del método Mott-Schottky	6
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	8
2.1. Preparación superficial de las muestras	9
2.2. Dopado electroquímico	9
2.3. Electrodeposición del polímero	9
2.4. Caracterización química	11
2.5. Preparación de la solución PBS	11
2.6. Caracterización electroquímica	11
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	13
3.1. Caracterización química	13
3.1.1. Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo	13
3.1.2. Evaluación en función de la ganancia de peso	14
3.2. Caracterización electroquímica	15
3.2.1. Análisis por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	15
3.2.2. Evaluación de las propiedades semiconductoras mediante la técnica Mott-Schottky	19
3.2.2.1. Variación de las propiedades semiconductoras con respecto al tiempo	22
3.3.3. Análisis por Voltametría Cíclica	24
4. CONCLUSIONES	25
5. RECOMENDACIONES	26
6. BIBLIOGRAFÍA	27
ANEXOS	31

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Gráfica Mott-Schottky para: a) semiconductor tipo p, b) semiconductor tipo n	7
Figura 2. Diagrama para la Metodología Experimental	8
Figura 3. Montaje realizado en la electrodeposición catódica	10
Figura 4. Espectro infrarrojo de los recubrimientos obtenidos a diferentes concentraciones de sal de zinc	13
Figura 5. Variación de la ganancia de peso respecto al porcentaje de dopado	14
Figura 6. Diagramas de Bode obtenidos a diferentes porcentajes de dopado, para un tiempo de 3 h de exposición	15
Figura 7. Circuito equivalente utilizado para la simulación de los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente	17
Figura 8. Gráficas Mott-Schottky obtenidas a diferentes porcentajes de dopado, a un tiempo de 2,5 h de exposición	20
Figura 9. Variación de las propiedades semiconductoras con respecto al tiempo, a los diferentes porcentajes de dopado	23
Figura 10. Gráficas de voltametría cíclica para recubrimientos con 0 y 2% Zn	24

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición de la solución PBS	11
Tabla 2. Capacitancias a partir de las gráficas de Bode, para tiempos de exposición a la PBS, de 0 y 3 horas	18
Tabla 3. Constantes dieléctricas relativas para cada recubrimiento	18

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Características que debe presentar un biomaterial a emplear en aplicaciones biomédicas	31
Anexo B. Espectroscopia de Infrarrojo	32
Anexo C. Termostato / Galvanostato tipo GAMRY	32
Anexo D. Montaje realizado para las pruebas electroquímicas	33
Anexo E. Espectro Infrarrojo del polímero del L - ácido láctico	34
Anexo F. Diagramas de Nyquist	35
Anexo G. Propiedades Mott-Schottky	37
Anexo H. Voltametría Cíclica	38

RESUMEN

TÍTULO: MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOPOLÍMEROS SEMICONDUCTORES PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS*

AUTOR: Laura Patricia Gómez Ariza**

PALABRAS CLAVES: Mott-Schottky, polímeros semiconductores, dopado electroquímico, capacidad dieléctrica, biomateriales.

DESCRIPCIÓN:

Los materiales metálicos han sido ampliamente utilizados en aplicaciones biomédicas como implantes. Sin embargo, ciertas propiedades superficiales como la poca compatibilidad con tejidos y huesos, han llevado a la realización de un gran número de investigaciones con el fin de encontrar materiales que mejoren las propiedades superficiales, a partir de recubrimientos poliméricos.

El propósito del presente trabajo ha sido la modificación de la conductividad de un poliéster biodegradable de origen natural (ácido poliláctico), mediante la adición de pequeñas concentraciones de iones metálicos de Zinc en forma de sal, con el fin de obtener un material, cuya biocompatibilidad, se base en el principio de semiconductividad eléctrica. Con este fin, se realizó un proceso de dopado electroquímico a una solución polimérica de ácido poliláctico (PLA), utilizando Sulfato de zinc, como agente dopante en concentraciones entre 0,5 y 2% p/v.

Se obtuvieron recubrimientos uniformes y delgados del polímero dopado, sobre sustratos de una aleación metálica de Ti6Al4V ELI, mediante un método de electrodeposición catódica, aplicando un potencial de 100 Voltios, por un tiempo de 15 minutos y bajo agitación constante. El recubrimiento polimérico obtenido fue evaluado en función de la ganancia de peso, y la identificación de los grupos funcionales presentes en el material fueron estudiados mediante Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR). Finalmente, estos recubrimientos fueron evaluados mediante las técnicas electroquímicas de Espectroscopia de impedancia electroquímica, Voltametría cíclica y la técnica potenciodinámica de Mott-Schottky, las cuales permitieron determinar una variedad de parámetros del material, tratándolo como un semiconductor. Estos ensayos se llevaron a cabo simulando condiciones fisiológicas, empleando como electrolito una solución de fosfatos.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: M.Sc. Hugo Armando Estupiñán Durán

ABSTRACT

TITLE: SURFACE MODIFICATION OF SEMICONDUCTING BIOPOLYMERS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS*

AUTHOR: Laura Patricia Gómez Ariza**

KEYWORDS: Mott-Schottky, semiconducting polymers, chemical doping, dielectric capacity, biomaterials.

DESCRIPTION:

The metallic materials have been widely used in biomedical applications as implants. However, certain surface properties such as low compatibility with tissue and bone, have led to the realization of a lot of research to find materials that improve the surface properties, based on polymeric coatings.

The purpose of this study has been the modification in the conductivity of a naturally occurring biodegradable polyester poli (L-lactic) acid, by adding small concentrations of zinc metal ions in salt form, in order to obtain a material whose biocompatibility is based on the principle of electrical semiconductivity. To this end, was made an electrochemical doping process to a polymer solution of polylactic acid (PLA), using zinc sulfate, as a dopant at concentrations between 0,5 and 2% w/v.

Thin and uniform coatings of the doped polymer were obtained, on substrates of a metal alloy Ti6Al4V ELI, by a method of cathodic electrodeposition, applying a potential of 100 Volts, for a time of 15 minutes under constant agitation. The polymer coating obtained was evaluated according to the weight gain. The identification of the functional groups present in the material, were studied by X-ray diffraction (X-DR). Finally, these coatings were evaluated using electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and Mott-Schottky potentiodynamics technique, showing a variety of material parameters, analyzing it as a semiconductor. These tests were conducted by simulating physiological conditions, using as electrolyte a phosphates solution.

* Research Project.

** Physical Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Advisor: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Co-advisor: M.Sc Hugo Armando Estupiñán Durán

INTRODUCCIÓN

El desarrollo y aplicación de biopolímeros conductores en el campo de la biomedicina y la biotecnología se ha destacado por el diseño de dispositivos analíticos con interacciones específicas: músculos y nervios artificiales, sensores para el reconocimiento de biomoléculas, así como su empleo en la ingeniería de tejidos [1,2].

El ácido poliláctico (PLA) es un biopolímero termoplástico basado en el ácido láctico. Debido a su biodegradabilidad, propiedades de barrera y biocompatibilidad, es utilizado en medicina por ser compatible con tejidos vivos, y en la ingeniería de tejidos, como sustituyente del hueso en el tratamiento de defectos óseos [3-5]. La superficie de los materiales tiene una gran influencia sobre la biocompatibilidad y la modificación superficial es en muchos casos, esencial para que un polímero convencional sea utilizado como un material biomédico [6]. Por otra parte, el titanio y sus aleaciones presentan una excelente biocompatibilidad, debido a su alta resistencia a la corrosión en fluidos fisiológicos y una aceptable tolerancia por los tejidos, así como unas altas propiedades mecánicas. Además, su módulo de elasticidad y su baja densidad, hacen que presente un comportamiento mecánico semejante al del hueso, siendo la aleación Ti6Al4V el principal material empleado para este tipo de aplicaciones [7].

Avances recientes en la investigación sobre biomateriales han mostrado que las propiedades fisicoquímicas superficiales de hidrofiliidad, ángulo de contacto, carga superficial, tensión superficial y energía libre superficial, son fundamentales en la intención de alcanzar mayores interacciones positivas entre un biomaterial y el tejido celular, con su medio o ambiente fisiológico. Experimentos realizados de forma *in vitro*, han demostrado que casi todas las células del cuerpo humano, responden a impulsos de naturaleza eléctrica o magnética, mejorando el crecimiento, adhesión y diferenciación. Nuevos estudios indican que estos impulsos, corresponden a la activación celular de

una fuente externa, válida para crecimiento en laboratorio, el cual debe ser complementado con la modificación superficial del biomaterial que soporta las células. En este orden de ideas, y partiendo de que las células y su matriz extracelular diferenciada, requieren de la suficiente compatibilidad superficial, química y eléctrica para mostrar crecimiento e integración con las funciones del cuerpo humano y no mostrar rechazo, se requiere diseñar soportes sintéticos de material de reemplazo que permitan el desarrollo íntegro celular.

Materiales como el Ti6Al4V, han sido usados en la fabricación de reemplazos óseos con cierto grado de aceptación; sin embargo, con la aparición de nuevas y complejas enfermedades óseas, estos materiales han disminuido su biocompatibilidad. Recientemente se ha dirigido la atención a recubrimientos de naturaleza polimérica de características biodegradables, que permiten la proliferación ósea, por lo que se proponen como una excelente alternativa para aumentar la biocompatibilidad de las aleaciones de titanio y posiblemente, la de otra clase de materiales. Estos recubrimientos con marcadas diferencias dieléctricas, que las de un polímero convencional, pueden permitir una mayor proliferación celular mediante un mecanismo de conductividad o semiconductividad del material, que permite transmitir eficientemente los impulsos eléctricos celulares, con los cuales las células se desarrollan y posiblemente, permitir, aplicar campos externos de naturaleza eléctrica o electroquímica para aumentar esta proliferación y desarrollo celular.

El propósito del presente trabajo ha sido la modificación de la conductividad de un poliéster biodegradable de origen natural (ácido poliláctico), mediante la adición de pequeñas concentraciones de iones metálicos de zinc, con el fin de obtener un recubrimiento sobre una aleación de Ti6Al4V. En este orden de ideas, se trata de obtener un material cuya aplicación biocompatible, se base en el principio de semiconductividad eléctrica, pretendiendo mostrar un avance en el campo de los biomateriales y una alternativa para el mejoramiento de las propiedades superficiales deseadas para una aplicación biomédica específica.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 ESTUDIO DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Los Polímeros Conductores (PCs) fueron producidos por primera vez en la década de los 70's como una nueva generación de materiales orgánicos que presentan propiedades tanto eléctricas como ópticas similares a las de los metales y semiconductores inorgánicos y exhiben, atractivas propiedades asociadas con los polímeros convencionales, tales como facilidad de síntesis y flexibilidad en el procesamiento [2,8]. Fue entonces en 1977, cuando Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa, y Alan Heeger reportaron un aumento de más de mil millones de veces en la conductividad del poliacetileno, cuando en uno de los experimentos realizados por los estudiantes del Dr. Heeger se midió la conductividad de la lámina resultante al dopar el polímero de poliacetileno mediante oxidación, con vapores de yodo [9,10]. Fue así que se descubrió el primer plástico con conductividad eléctrica, y desde entonces un gran número de investigaciones sobre el proceso de dopado han sido realizadas, buscando mejorar las propiedades conductoras de los materiales poliméricos para ser aplicados en el campo biomédico.

Cuando se introducen los polímeros biocompatibles en el sistema biológico se consideran biomateriales poliméricos o *biopolímeros*. Los biomateriales para ingeniería de tejidos y músculos artificiales deben ser tanto biodegradables como bioactivos. Sin embargo, polímeros biodegradables sintéticos como el ácido poliláctico (PLA), no poseen las habilidades bioactivas específicas necesarias para generar respuestas direccionales de una matriz extracelular *ECM* y para la regeneración de cultivos celulares [6].

Importantes investigaciones han estado centradas en el estudio de la ingeniería superficial, para generar en estas, propiedades deseadas, (ver Anexo A) para adaptarse mejor a la naturaleza de la aplicación biomédica específica.

De acuerdo a esto, una caracterización contundente de la composición química y estructura física de la superficie de un biomaterial, que nos lleve a conocer claramente la interacción célula-biomaterial, será de gran importancia científica. En un artículo publicado en 1994, Ikada señaló que la superficie de los materiales tiene la mayor influencia en la biocompatibilidad y la modificación superficial, es en muchos casos, esencial para que un polímero convencional sea utilizado como un material biomédico [11].

La reacción general del organismo a un material extraño implantado, es gobernada por factores tales como la biocompatibilidad y las propiedades superficiales de los materiales. La influencia de la superficie es especialmente dominante durante las primeras etapas de la respuesta biológica ya que su naturaleza determina su interacción con fluidos corporales, en particular con proteínas, que conducen a una serie de reacciones que comprenden la respuesta del cuerpo al implante, y determina el desarrollo de la interfase implante/tejido. [12].

Con el adelanto de la ciencia de los materiales, es común que un único material, no posea las propiedades deseadas para determinadas aplicaciones; por ejemplo, algunos materiales presentan las propiedades físicas, químicas y eléctricas deseadas, pero sus propiedades de superficie no son adecuadas. En estos casos, una combinación de dos o más materiales o una modificación de las propiedades del material es la alternativa más adecuada para tal fin. La modificación superficial es básicamente un proceso en el cual las propiedades de superficie de un material son alteradas [13]. En caso de ser aplicado un material como implante biomédico, por medio de la utilización de un recubrimiento como pretratamiento de superficie, existe la posibilidad de producir una superficie de mayor área específica, que interaccione con los elementos presentes en el hueso en formación, y promueva la fijación del implante al hueso, llevando, como consecuencia, a la oseointegración.

Con el propósito de lograr la funcionalización de la superficie de los materiales para controlar la respuesta biológica del cuerpo humano y con esto mejorar la biocompatibilidad al momento de ser implantados, varias técnicas han sido empleadas con diferentes resultados [14-17].

1.2 ESTRATEGIAS DE MODIFICACIÓN GENERAL PARA POLÍMEROS CONDUCTORES

Algunas propiedades deseadas para los materiales utilizados en aplicaciones biomédicas son la biocompatibilidad, la estabilidad redox y fundamentalmente la conductividad; pero más allá de estas necesidades, la modificación de los PCs tiende a ser específica según la aplicación. Una estrategia popular para optimizar las propiedades biológicas de un PC es la incorporación de moléculas bioactivas. Esto se puede lograr por medio de un número de técnicas, incluyendo la adsorción física, atrapamiento, dopado, y acoplamiento covalente de biomoléculas deseables. El proceso de dopado de PCs, necesario para inducir conductividad, consiste en la adición de inclusiones que determinan el comportamiento eléctrico. La conductividad puede ser aumentada por el incremento del porcentaje de dopado y la variación del dopante. La naturaleza química del dopante no sólo afecta la electronegatividad, sino que afecta la superficie y propiedades estructurales [2].

En investigaciones realizadas recientemente, el proceso de dopado ha sido ampliamente utilizado en materiales tales como nanopartículas de TiO_2 , las cuales fueron dopadas con diferentes contenidos de Ag [18], en materiales orgánicos, a partir del dopaje tipo p con trióxido de Molibdeno [19], en polianilina dopada con nanotubos de carbono [20], en tubos de óxido de zinc ZnO [21], entre otros.

En este orden de ideas, y partiendo de la importancia del uso de los biopolímeros con propiedades conductoras para aplicaciones biomédicas, en el presente trabajo se estudia el efecto del proceso de dopado del ácido

poliláctico (PLA), utilizando como agente dopante sulfato de zinc, así como las propiedades conductoras presentes en la superficie del material, y el comportamiento del mismo, por medio de la simulación de las condiciones fisiológicas, a partir de la caracterización electroquímica realizada al material obtenido, empleando las técnicas de Espectroscopia de impedancia electroquímica, análisis Mott-Schottky y Voltametría cíclica.

1.3 LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una de las técnicas más modernas utilizadas para caracterizar las propiedades eléctricas de una película formada y su adhesión a la superficie metálica. A diferencia de otros métodos para estudiar la eficiencia de esta cohesión, la técnica de impedancia presenta la ventaja de relacionar datos del desempeño de los recubrimientos, llevando a un entendimiento detallado de probables mecanismos de pérdida de adhesión en medios acuosos. Además, la EIS es una técnica suficientemente sensible, capaz de detectar la presencia de iones metálicos en el recubrimiento formado y separar la contribución de las diferentes capas, sobre las propiedades resistivas del óxido formado. Diferentes tipos de recubrimientos podrían proporcionar distintos grados de protección y cohesión, que pueden ser afectados por la penetración de moléculas polares, cuando se encuentran en un medio acuoso, llevando a la corrosión y pérdida de adhesión al sustrato [22].

1.4 ESTUDIO DEL MÉTODO MOTT-SCHOTTKY

Las gráficas Mott-Schottky (M-S) han sido ampliamente utilizadas para determinar electroquímicamente las propiedades de un material semiconductor tales como el potencial de banda plana y la concentración de portadores de carga. La obtención de gráficas Mott-Schottky es una manera usual de caracterización electroquímica de materiales semiconductores, ya que permiten obtener información sobre el comportamiento semiconductor de las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones. Estas gráficas se representan

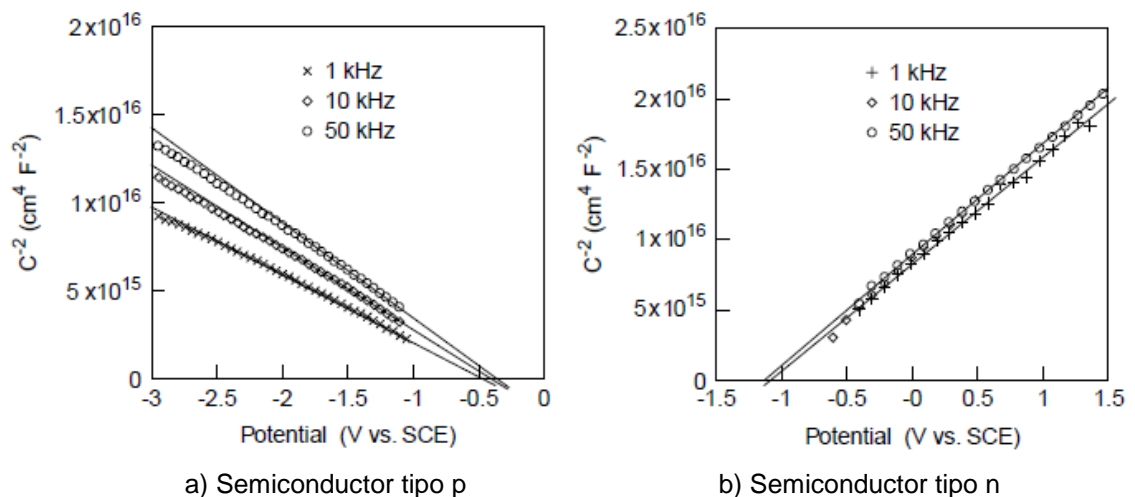
como el inverso del cuadrado de la capacitancia de la región de espacios de carga C_{SC}^{-2} , frente al potencial de electrodo semiconductor E , como se muestra en la Figura 1, para un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n. La densidad de donadores se calcula por la pendiente de la recta y el potencial de banda plana por el intercepto. Los valores de capacitancia son calculados a partir de mediciones de impedancia [24-25].

La relación Mott-Schottky se define en la ecuación (1):

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

donde C_{SC} es la capacitancia de la región de espacios de carga, ϵ_r la constante dieléctrica del semiconductor, ϵ_0 la permitividad del espacio libre, N_D la densidad de donadores (concentración de electrones donados para un semiconductor tipo n, o concentración de huecos aceptados para un semiconductor tipo p), E el potencial aplicado, E_{fb} el potencial de banda plana, k la constante de Boltzmann, T la temperatura y e , la carga del electrón [23,26].

Figura 1. Gráfica Mott-Schottky para: a) semiconductor tipo p, b) semiconductor tipo n



Fuente. BOTT, Adrian W. Electrochemistry of Semiconductors. Bioanalytical Systems, Inc.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología que fue llevada a cabo durante el desarrollo experimental del presente trabajo se muestra en la figura 2.

Figura 2. Diagrama de la Metodología Experimental



Fuente. El Autor

A continuación se describe en detalle cada una de las etapas llevadas a cabo en la metodología experimental.

2.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS

Con el fin de lograr las condiciones óptimas para la electrodeposición, sustratos de la aleación metálica Ti6Al4V ELI de 12 mm de diámetro y 2 mm de espesor, fueron preparadas superficialmente con una serie de lijas grano 320, 400, 600 y 1200, hasta obtener una superficie brillante y lisa; posteriormente las muestras fueron llevadas a un baño de ultrasonido con acetona, durante un tiempo de 5 minutos para la limpieza de las mismas, hasta lograr una superficie óptima para retener sobre la misma, la solución en estudio. Luego, las muestras se secaron con una corriente de aire, se tomaron micrografías de la superficie empleando un microscopio óptico OLYMPUS 51X y por último, se realizaron mediciones de masa, diámetro y espesor de las mismas, previas a la electrodeposición.

2.2 DOPADO ELECTROQUÍMICO

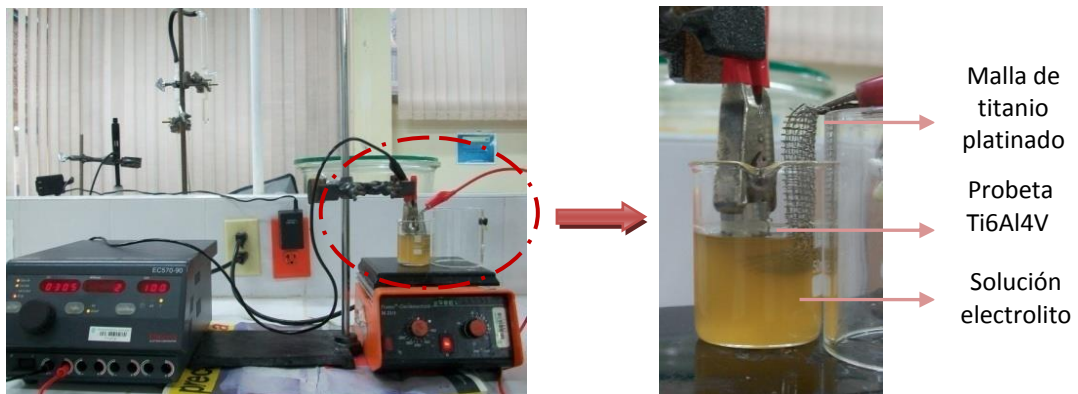
El proceso de dopado electroquímico fue realizado a una solución polimérica de ácido poliláctico (PLA), utilizando acetona como solvente, y Sulfato de zinc heptahidratado, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, como agente dopante. Inicialmente se maceró cierta cantidad de PLA, seguidamente se prepararon 500 ml de la solución polimérica a una concentración de 75g/L, y luego se procedió a la preparación de cinco soluciones de 50 ml c/u, con concentraciones de agente dopante de 0, 0.5, 1, 1.5 y 2%. Estas concentraciones fueron determinadas a partir de la solubilidad de la sal en la solución, ya que, a porcentajes mayores al 2% se presenta una precipitación, dificultando el transporte de iones de zinc hacia la superficie al momento de la electrodeposición.

2.3 ELECTRODEPOSICIÓN DEL POLÍMERO

Para la obtención de recubrimientos uniformes y delgados del polímero dopado, sobre sustratos de la aleación metálica de Ti6Al4V ELI, preparados superficialmente, se utilizó el método de electrodeposición catódica. La figura 3 muestra el montaje realizado en la electrodeposición. Este se llevó a cabo en

una plancha de calentamiento, utilizando un vaso de precipitados de 50 ml con agitador magnético, en el cual se depositaron cada una de las soluciones-electrolito preparadas y dopadas previamente, mediante la conexión a una fuente de voltaje. La probeta se puso en contacto con la solución, sujeta a un portador de probetas del mismo material.

Figura 3. Montaje realizado para la electrodeposición catódica



Fuente. El Autor

Como electrodo auxiliar se empleó una malla de titanio platinado; el área de exposición del electrodo de trabajo (probeta Ti6Al4V) fue de 1,13 cm². Luego, se realizó la electrodeposición, aplicando un potencial de 100 Voltios, por un tiempo de 15 minutos, bajo agitación constante de 300 rpm para cada una de las soluciones poliméricas dopadas. El tiempo de electrodeposición y el voltaje aplicado, fueron fijados a partir de las condiciones óptimas obtenidas, durante los ensayos preliminares llevados a cabo.

Luego del proceso de electrodeposición, las probetas fueron secadas con aire frío y se tomaron mediciones de masa, diámetro y espesor, con el fin de obtener la ganancia de peso, posterior al recubrimiento, para su respectivo análisis, y se tomaron micrografías de las mismas, para observar posibles cambios en la superficie.

2.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Los materiales empleados para la obtención de los recubrimientos, fueron caracterizados mediante Espectroscopia Infrarroja, (ver Anexo B), en un equipo de Infrarrojo marca Bruker Tensor 27, con sus respectivas concentraciones de zinc, entre 0 y 2%, con el fin de identificar los grupos funcionales y a partir de esto, confirmar la presencia del componente principal de la mezcla conductora (ácido poliláctico); adicionalmente, el recubrimiento polimérico obtenido fue evaluado en función de la ganancia de peso.

2.5 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PBS

Se empleó una solución buffer salina de fosfatos (PBS), como electrolito para simular las condiciones fisiológicas corporales, con un pH de 7.4 y concentraciones iónicas próximas a las del plasma sanguíneo, la cual fue preparada bajo la siguiente composición [27]:

Tabla 1. Composición de la solución PBS

REACTIVOS	CANTIDAD
NaCl	8,00 g
KCl	0,2 g
KH₂PO₄	0,14 g
Na₂HPO₄·10H₂O	0,91 g
Agua destilada	1000 ml

2.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La evaluación electroquímica se realizó a partir de tres técnicas: Espectroscopia de impedancia electroquímica, Voltametría cíclica y la técnica potenciodinámica de Mott-Schottky, en un Potenciostato/Galvanostato tipo GAMRY PC4/750, (ver Anexo C), empleando una celda plana electroquímica vertical de tres electrodos, usando la probeta de Ti6Al4V electrodepositada

previamente, como electrodo de trabajo. El electrodo de referencia fue un electrodo de plata cloruro de plata acoplado a un capilar Luggin y como contraelectrodo, se empleó una barra de grafito (99,999% Alfa Aestar). El electrolito, fue la solución buffer salina de fosfatos a 37,5°C para simular condiciones fisiológicas corporales, manteniendo constante esta temperatura mediante un baño termostatado conectado a la celda.

Previamente antes de correr un ensayo, la celda electroquímica que contenía la solución de fosfatos se desaireó, inyectando N₂ durante 10 minutos. Para la determinación del rango de frecuencias a emplear durante las pruebas Mott-Schottky, se hizo necesario realizar inicialmente una prueba de Impedancia Electroquímica (EIS), mediante la imposición de un potencial eléctrico con una amplitud de 10 mV y un barrido de frecuencias desde 0,01 Hz hasta 100000 Hz. Las pruebas para la obtención de gráficas Mott-Schottky fueron realizadas a una frecuencia de 1000 Hz, una amplitud de 10 mV y potenciales entre -1 y 1 Voltios a un paso de 0,01 V.

Por último se llevó a cabo la prueba de Voltametría cíclica en cuatro ciclos, a una velocidad de 20 mV/s, con un intervalo de potencial de -0,5 a 0,5 V y una corriente máxima de 0,3 mA, con el fin de obtener los saltos de potencial, correspondientes a la interacción del polímero con el ion metálico.

Los equipos fueron acoplados a un computador para el registro y almacenamiento de los resultados. El montaje empleado durante la evaluación electroquímica se muestra en el Anexo D.

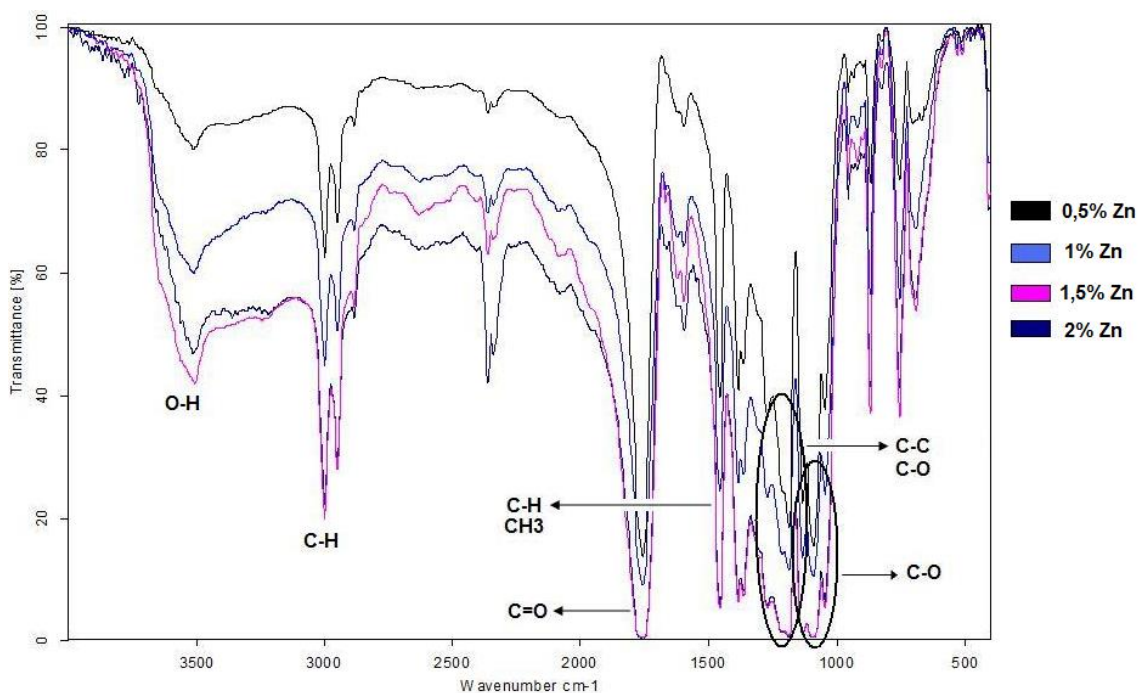
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

3.1.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La caracterización del polímero obtenido, fue realizada mediante análisis de infrarrojo. En la figura 4 se observan los diferentes espectros para los recubrimientos con concentración de agente dopante de 0.5, 1, 1.5 y 2%.

Figura 4. Espectro infrarrojo de los recubrimientos obtenidos a diferentes concentraciones de Sulfato de zinc



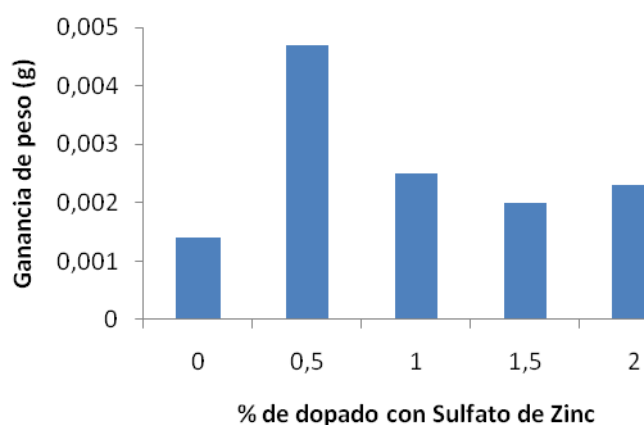
A partir de los espectros obtenidos, y con base en la literatura, este espectro es similar al reportado por otros investigadores para el ácido poliláctico (Anexo E), presentando unos picos primarios vibracionales en el rango de 1450-1460 cm^{-1} indicando la presencia del grupo CH_3 , y un segundo grupo de picos vibracionales en el rango de 1185-1250 cm^{-1} correspondientes a la presencia del enlace C-C. Las vibraciones de frecuencias próximas a 3000 cm^{-1} corresponden al estiramiento de enlace asimétrico C-H. Los picos de absorción observados alrededor de 1080 cm^{-1} , son atribuidos a los enlaces C-O y los

reportados alrededor de 1750 cm^{-1} , son atribuidos al grupo C=O. Los picos anchos cercanos a 3500 cm^{-1} , se deben al estrechamiento de O-H de agua adsorbida molecular. Los picos reportados a frecuencias entre los 1090 y 1130 cm^{-1} se deben a la presencia del grupo SO_4^{2-} , corroborando la presencia del Sulfato de zinc, cuya composición se presenta variando en los espectros.

3.1.2 Evaluación en función de la ganancia de peso

El recubrimiento polimérico obtenido fue evaluado en función de la ganancia de peso, tomando el peso de los sustratos en una balanza analítica antes y después de la electrodeposición. En la figura 5 se muestran los resultados.

Figura 5. Variación de la ganancia de peso respecto al % de dopado



Fuente. El Autor

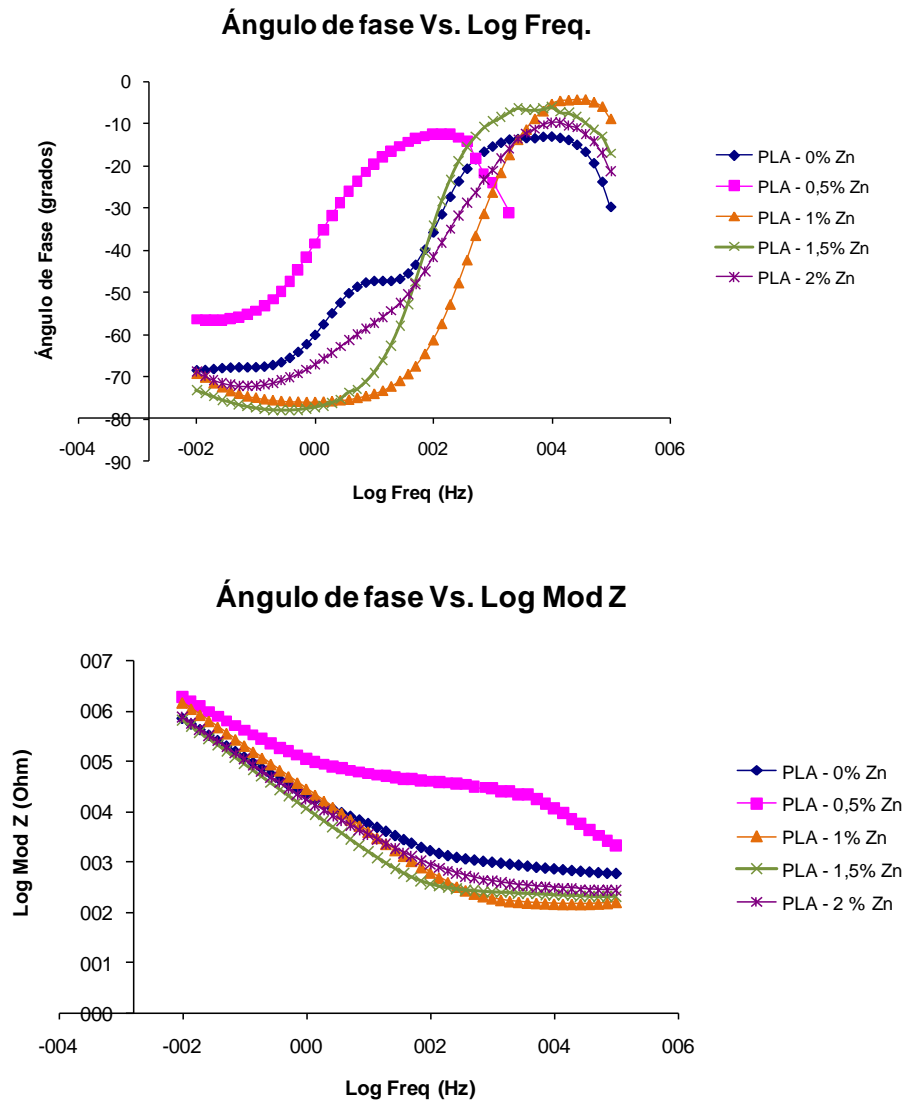
Según los datos que se muestran, los recubrimientos obtenidos a partir de la solución polimérica alcanzan un máximo valor de peso para el dopado con 0,5% de sulfato de zinc. A medida que aumenta el porcentaje de dopado de la solución, se observa una disminución en el peso de los sustratos con recubrimiento, esto puede ser debido a la baja solubilidad de la sal de zinc en acetona, logrando un punto en el cual comienza a sobresaturarse en la solución polimérica, causando una disminución en la migración de los iones Zn^+ hacia la superficie de la probeta durante el proceso de electrodeposición. La migración para el dopado de 0,5%, posiblemente se facilitó debido a que los iones de zinc tuvieron mayor movilidad en el seno de la solución.

3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.2.1 Análisis por Espectroscopia de impedancia electroquímica

La caracterización electroquímica mediante EIS, de los recubrimientos obtenidos con PLA dopados a diferentes concentraciones de Sulfato de zinc, se muestra a continuación. En la figura 6 se observan las gráficas de Bode obtenidas para cada porcentaje, a un tiempo de exposición a la PBS, de 3h.

Figura 6. Diagramas de Bode obtenidos a diferentes porcentajes de dopado, para un tiempo de 3 h de exposición



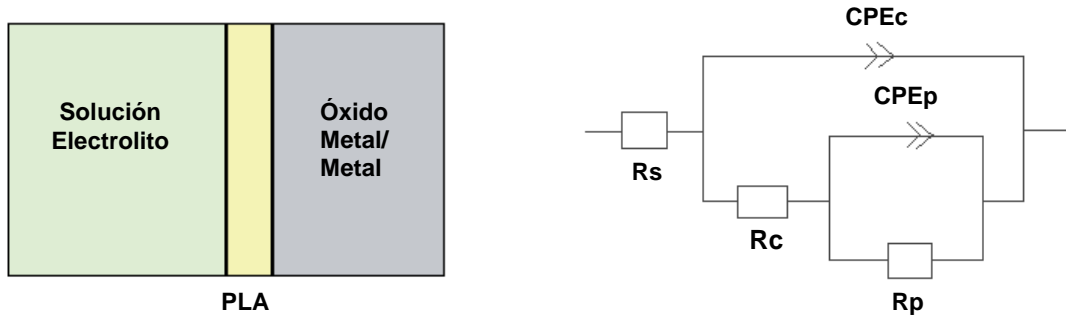
Fuente. El Autor

Los diagramas de Bode a altas y medianas frecuencias, muestran una constante de tiempo que representa un comportamiento de la doble capa electroquímica de la interfase polímero/electrolito, correspondiendo a una pendiente resistiva de la gráfica de módulo de la impedancia contra el logaritmo de la frecuencia, con máximos en el ángulo de fase de hasta 60°. A más bajas frecuencias, la segunda constante de tiempo, puede ser atribuida al comportamiento capacitivo de la interfase entre el metal y su óxido con el recubrimiento polimérico, con una fase de hasta 80°; a bajas frecuencias se puede considerar, aparte de la respuesta farádica del metal Ti6Al4V, la adsorción sobre la superficie de iones afines, provenientes de la solución de fosfatos empleada como electrolito.

Los diagramas de Nyquist para los diferentes porcentajes de dopado de los recubrimientos, ver anexo F, permitieron observar dos semicírculos o constantes de tiempo superpuestas o traslapadas, indicando la presencia de más de un comportamiento farádico; este hecho podría ser atribuido a los fenómenos de transferencia de carga del metal y a la contribución del transporte electrónico a través del recubrimiento, a la solución de fosfatos.

El circuito característico para el sistema descrito, se presenta en la figura 7, el cual puede ser considerado como una representación eléctrica de un modelo de doble capa de la película de óxido. El circuito muestra inicialmente la resistencia R_S que ejerce la solución o electrolito, seguida de dos circuitos RC en paralelo, los cuales representan cada una de las constantes de tiempo; CPE_C está asociado al comportamiento de la doble capa electroquímica cargada, a partir de la interfase recubrimiento de PLA/electrolito, y R_C a la resistencia al transporte de carga a través de la película polimérica. Por otra parte, el circuito RC interno está asociado con el comportamiento de la doble capa electroquímica cargada con los electrones provenientes del metal-óxido/PLA, a partir de la interfase metal/recubrimiento de PLA, donde CPE_P representa la doble capa electroquímica cargada, y R_P la resistencia a la transferencia de carga a través de esta interfase [28-29].

Figura 7. Circuito equivalente utilizado para la representación de los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente



Fuente: El Autor

A partir de las gráficas de Bode, se calcula la capacitancia \$C_R\$ para el recubrimiento polímero/metal, a partir de la siguiente ecuación [30]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_R} + \frac{1}{C_H} \quad (2)$$

Donde \$C_H\$ es la capacitancia de la doble capa eléctrica, asumida a un valor constante de \$15 \mu\text{F}/\text{cm}^2\$ para un polímero de baja conductividad o a \$1 \text{ KHz}\$, según lo reportado en la literatura [31]. La capacitancia \$C\$ es la medida a partir de las gráficas de Bode, representada por el elemento de fase constante EFC debido a la respuesta capacitiva no lineal, y está dada por la siguiente ecuación [32]:

$$EFC = \frac{1}{2\pi fZ} \quad (3)$$

Donde \$f\$ es la frecuencia reportada para el valor mínimo del ángulo de fase de la constante de tiempo a medias frecuencias (interfase polímero/electrolito), y \$Z\$ representa la impedancia de la doble capa, correspondiente a la constante de tiempo que representa al polímero, la cual depende de la frecuencia de la señal que se aplica y está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna, la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Los datos obtenidos de las capacitancias de los recubrimientos, a partir de las gráficas de EIS, a un tiempo de exposición de 0 y 3 horas para la solución PBS, se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Capacitancias a partir de las gráficas de Bode, para tiempos de exposición a la PBS, de 0 y 3 horas

% dopado	t (h)	Área probeta (cm²)	freq (Hz)	Z (Ohm)	C_R (μF/cm²)
0,0	0	2,9256	0,07198	207907,894	4,7976
	3	2,9256	0,01000	1400952,52	5,2385
0,5	0	2,9605	0,13898	1328640,76	0,2969
	3	2,9605	0,01930	2232370,17	1,3606
1,0	0	2,5670	1,92970	46684,6848	0,7213
	3	2,5670	0,71918	73063,6520	1,2807
1,5	0	2,9645	0,01930	525479,533	8,1782
	3	2,9645	0,37272	53870,0088	3,2539
2,0	0	2,9599	0,05178	53870,0088	5,5159
	3	2,9599	0,07198	277629,628	3,2790

La capacitancia de un material es la medida de su capacidad de almacenar carga y energía potencial eléctrica. Cuanto mayor sea la capacidad de almacenamiento de carga, mayor es la constante dieléctrica del material.

La constante dieléctrica contiene la información del comportamiento del material dieléctrico [29,32]. El valor de la constante dieléctrica puede verse afectado por muchos factores, como el peso molecular, la forma de la molécula, la dirección de sus enlaces (geometría de la molécula), el tipo de interacciones que presente, y en cuanto al tiempo, la degradación juega un papel importante ya que, a mayor degradación del polímero, el espesor del recubrimiento disminuye significativamente, lo cual puede llevar al contacto directo entre la superficie óxido/metal con la solución que simula las condiciones fisiológicas, originando un cambio notable en la constante dieléctrica.

Los valores de las constantes dieléctricas relativas para cada recubrimiento ϵ_r , se muestran en la tabla 3, y representan las variaciones dieléctricas de un polímero biodegradable dopado a diferentes concentraciones de sulfato de zinc, a dos tiempos de muestreo, correspondientes a las dos gráficas obtenidas mediante EIS.

Estos valores son calculados a partir de la ecuación (4), donde e es el espesor del recubrimiento, C_R la capacitancia del recubrimiento, y ϵ_0 la permitividad en el vacío, equivalente a $(8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F/m})$, [32].

$$\epsilon_r = \frac{e \cdot C_R}{\epsilon_0} \quad (4)$$

Tabla 3. Constantes dieléctricas relativas para cada recubrimiento

% dopado	$\epsilon_r (t_1)$	$\epsilon_r (t_2)$
0	17,20	18,78
0,5	1,92	8,78
1,0	4,14	7,35
1,5	35,19	14,00
2,0	19,68	11,70

A partir de los resultados obtenidos, se muestra que para porcentajes de dopado entre 0 y 1%, ϵ_r aumenta con el tiempo, mientras para concentraciones entre 1,5 y 2%, ϵ_r disminuye. Estos valores se relacionan directamente con los datos de capacitancias obtenidos, indicando que para concentraciones de sal de zinc entre 0 y 1%, aumenta la capacitancia a mayor tiempo de exposición a la solución. Pequeñas variaciones en la cinética de degradación, producidas por diferencias en la red polimérica, pudieron influir en estos comportamientos.

3.2.2 Evaluación de las propiedades semiconductoras mediante la técnica Mott-Schottky

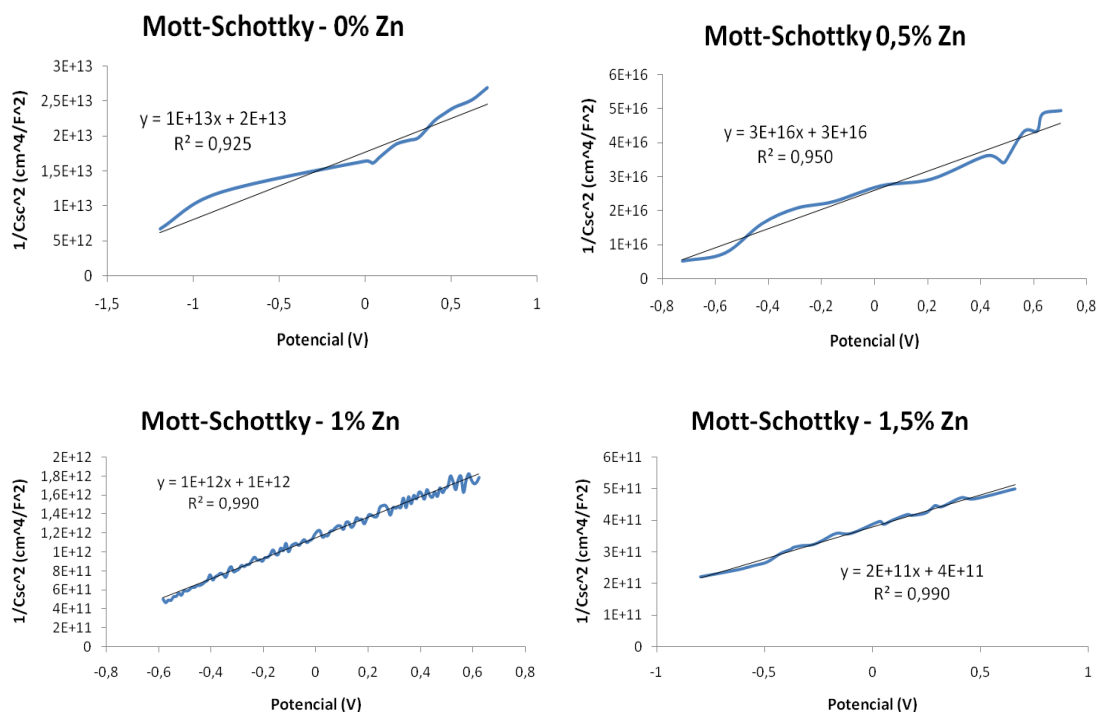
El análisis Mott-Schottky fue la técnica seleccionada para la determinación de las propiedades semiconductoras (densidad de donadores N_d , y potencial de banda plana, E_{fb}) de los recubrimientos poliméricos formados sobre la aleación metálica Ti6Al4V, ya que, según estudios realizados [23-26], se ha demostrado la viabilidad de utilizar este análisis para la caracterización de materiales semiconductores.

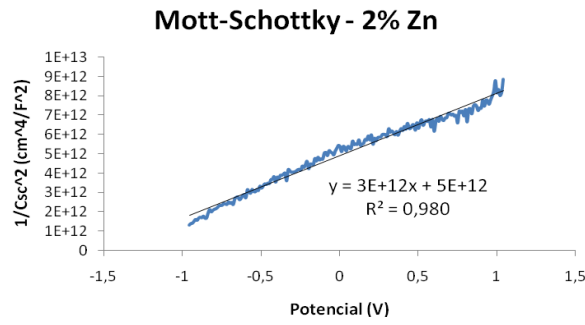
Para el análisis por medio de la técnica Mott-Schottky, se obtuvieron gráficas (Resistencia/Capacitancia) Vs. Voltaje, a un barrido de potencial constante

entre -1 y 1 V, durante un periodo de tres horas, obteniendo los espectros M-S cada media hora, con el fin de estudiar la variación de la conductividad de los recubrimientos obtenidos, con el porcentaje de dopado y el tiempo de exposición del material a las condiciones fisiológicas. A continuación, se muestra el resultado de M-S a las 3 horas de exposición a la solución de fosfatos, como la representación de la mezcla estudiada en cada caso.

En la figura 8 se exponen las gráficas M-S obtenidas. A partir de los resultados que se muestran, la pendiente que se forma para un ajuste lineal es positiva, lo cual permite concluir que los recubrimientos obtenidos tienen un comportamiento similar al del un semiconductor tipo n , en los cuales, los portadores de carga dominantes son electrones. Para un electrodo semiconductor tipo n , los electrones son transferidos desde el electrodo hacia la solución, por tanto, hay una carga positiva asociada con la región de espacios de carga [23].

Figura 8. Gráficas Mott-Schottky obtenidas a diferentes porcentajes de dopado, a un tiempo de 3 horas de exposición.





Fuente: El Autor

Para este tipo de semiconductores, la relación Mott-Schottky está dada por la siguiente ecuación [30]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left(E - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (5)$$

Donde C_{SC} es la capacitancia de la región de espacios de carga, N_A es el número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ 1/mol), N_d la densidad de donadores, F la constante de Faraday ($\sim 9,65 \times 10^4$ C/mol), ϵ_r la constante dieléctrica relativa (calculada para cada porcentaje de dopado, a partir de los resultados de EIS), ϵ_0 la permitividad en el vacío ($8,8542 \times 10^{-12}$ F/m), E el potencial aplicado en el experimento, E_{fb} el potencial de banda plana, R la constante de los gases ($8,314$ J/K·mol), y T la temperatura absoluta ($310,5$ Kelvin).

La capacitancia del espacio de carga C_{SC} se calculó mediante la ecuación (6) [30,32]:

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (6)$$

Donde C_m es la capacitancia obtenida de las gráficas Mott-Schottky, la cual es igual a la suma de la capacitancia del espacio de carga, C_{SC} y la capacitancia de la doble capa eléctrica, C_H asumida a un valor constante de $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para un polímero de baja conductividad [31].

A partir del ajuste de las gráficas M-S a una línea recta (figura 8), se realizó el cálculo del potencial de banda plana con el corte en la ordenada, y la densidad de donadores de la pendiente de la línea recta. El ajuste empleado para los cálculos se muestra en las ecuaciones 7 y 8:

$$m = \frac{2 \cdot N_A}{N_d \cdot F \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \rightarrow N_d = \frac{2 \cdot N_A}{m \cdot F \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \quad (7)$$

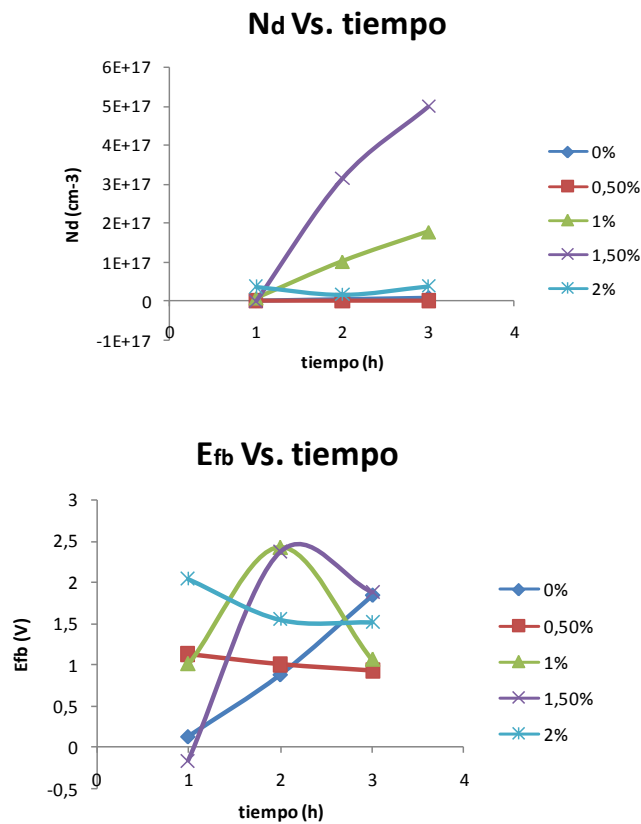
$$b = \frac{2 \cdot N_A}{N_d \cdot F \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \cdot E_{fb} \rightarrow E_{fb} = \frac{b \cdot N_d \cdot F \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}{2 \cdot N_A} \quad (8)$$

Donde m es la pendiente de la línea recta, y b es el corte con la ordenada. El término RT/F se considera insignificante a temperaturas próximas a la temperatura ambiente, debido a que la magnitud de la constante de Faraday en el denominador es un valor alto. En el Anexo G se encuentran los valores obtenidos para cada una de las variables. El número de portadores de carga obtenido es cercano a los órdenes de magnitud obtenidos por otros investigadores y es proporcional a la conductividad del material [26,29-30,32].

3.2.2.1 Variación de las propiedades semiconductoras con respecto al tiempo

En la figura 10, se muestra, la variación de la densidad de donadores y del potencial de banda plana con el tiempo. Para porcentajes de dopado entre 1% y 1,5%, la densidad de donadores aumenta a medida que la concentración de iones de zinc aumenta, lo cual, según Rodney Andrews e investigadores, representa un aumento en la conductividad eléctrica del material [26]. Para los recubrimientos entre 0 y 0,5% sal de zinc, N_d es estable, indicando que la conductividad es independiente del porcentaje de sal de zinc a bajas concentraciones. Para un porcentaje de 2% se observan pequeñas variaciones en N_d , reportando el valor más alto a un tiempo de exposición de 3h, lo que puede llevar a un aumento de la conductividad del material a mayores tiempos de exposición a la solución que simula las condiciones fisiológicas, con esta concentración de sal de zinc.

Figura 9. Variación del potencial de banda plana y densidad de donadores con respecto al tiempo, a los diferentes porcentajes de dopado



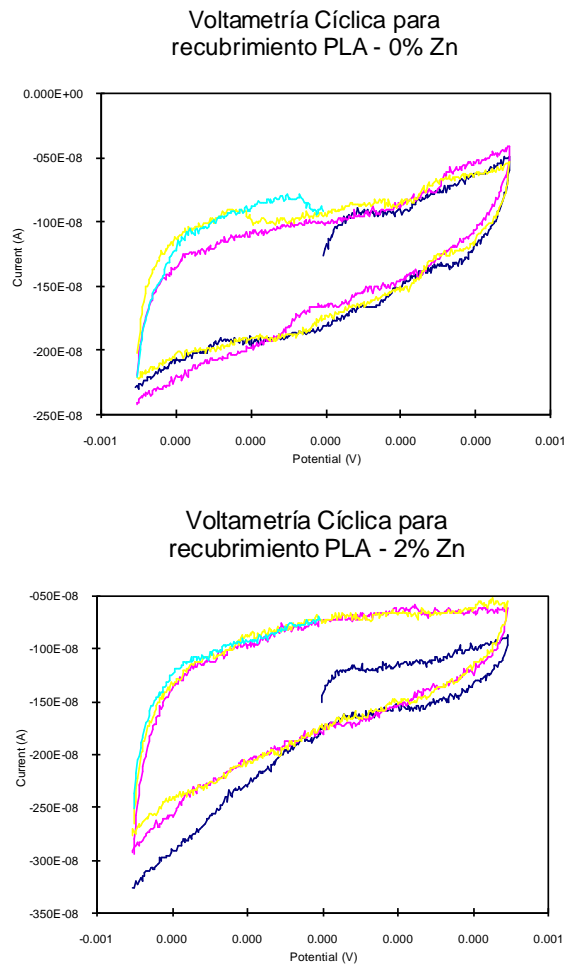
Fuente. El Autor

Con relación al potencial de banda plana, se muestran diferentes comportamientos respecto al porcentaje de dopado y el tiempo de exposición, debido a que el E_{fb} es muy sensible a cambios en la estructura de los semiconductores, mostrando grandes variaciones cuando el material es dopado o, es una mezcla de diferentes compuestos [30]. Cuando a tiempos cortos de exposición a la solución fisiológica, el potencial de banda plana es mayor que a tiempos de exposición más largos, indica que la energía inicial necesaria para que los electrones logren pasar de la banda de valencia a la banda de conducción es alta; esto se explica por la resistencia óhmica inicial que presenta la solución con la capa de PLA/zinc, pero a medida que transcurre el tiempo de exposición, el recubrimiento polimérico se va degradando, y como consecuencia, disminuye la resistencia al transporte de electrones, lo cual puede llevar a un aumento en la conductividad del material.

3.2.3 Análisis por Voltametría Cíclica

En la figura 10 se muestran los resultados obtenidos durante las pruebas de Voltametría cíclica (ver Anexo H), para dos de los recubrimientos obtenidos.

Figura 10. Gráficas de Voltametría cíclica para recubrimientos con 0 y 2% Zn



El propósito de esta prueba fue evaluar la reversibilidad de la curva voltamétrica, en función de la concentración de zinc metálico como precursor de la conductividad del PLA. Debido a que no se presenta un pico de corriente que describa este fenómeno espontáneo, la reversibilidad total observada, se debe al proceso de disolución y repolimerización del PLA; a medida que aumenta la concentración de iones de zinc, se presenta un cambio en la estructura superficial del material que lleva a variaciones en la conductividad del mismo, reflejado en un cambio en la reversibilidad del voltagrama.

4. CONCLUSIONES

- Mediante electrodeposición catódica se lograron obtener recubrimientos de ácido poliláctico/sulfato de zinc, sobre sustratos de la aleación metálica Ti6Al4V, y se realizaron las respectivas caracterizaciones química y electroquímica, las cuales permitieron conocer la composición del recubrimiento, y estudiar las propiedades semiconductoras del mismo, generando de esta forma una nueva alternativa de recubrimientos para ser estudiados en el campo biomédico.
- Los polímeros analizados, mostraron un comportamiento Mott-Schottky de un semiconductor tipo n, en los cuales los electrones son transferidos desde el electrodo hacia la solución, y por tanto, hay una carga positiva asociada con la región de espacios de carga. Este tipo de semiconductividad, puede permitir el desarrollo celular de tejido al ser inducido en el medio fisiológico.
- A partir de la caracterización química, se observó que el espectro obtenido mediante análisis infrarrojo es similar al obtenido por otros investigadores para el ácido poliláctico puro. Además, se corroboró la presencia del Sulfato de zinc en los recubrimientos mediante el grupo (SO_4^{2-}), reportado en la literatura a frecuencias entre 1090 y 1130 cm^{-1} .
- Los porcentajes de dopado entre 1 y 1,5% son los que pueden permitir una mayor proliferación celular; este hecho se basa en que la densidad de donadores, para estas concentraciones de sal de zinc, aumenta a medida que la concentración de iones de zinc aumenta, lo cual representa un aumento en la conductividad eléctrica del material, permitiendo a estos materiales ser empleados eficientemente en el campo biomédico para transmitir los impulsos eléctricos celulares.

5. RECOMENDACIONES

Con el fin de profundizar, en el estudio de la biocompatibilidad de los materiales para ser empleados en el campo biomédico, se recomienda realizar investigaciones posteriores de la superficie de la aleación de Ti6Al4V, con el fin de obtener un conocimiento más detallado de sus propiedades y comportamiento, y a partir de electrodeposición, obtener diferentes recubrimientos empleando otros solventes y nuevos agentes dopantes a diferentes concentraciones, que puedan mejorar las propiedades de semiconductividad y propiedades superficiales del material al momento de ser expuestos a una solución que simule las condiciones fisiológicas del cuerpo humano.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. ROJAS CORTÉS, Manuel G.; VALLEJO DÍAZ, Bibiana M. y PERILLA, Jairo E.; Los biopolímeros como materiales para el desarrollo de productos en aplicaciones farmacéuticas y de uso biomédico. *Revista Ingeniería e Investigación*. Vol. 28, N°. 1, Abril de 2008 (57-71).
2. GUIMARD, Nathalie K., GOMEZ, Natalia and SCHMIDT, Christine E. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science* 32 (2007) 876-921.
3. PERRIN, Dana E. and ENGLISH, James P. Synthetic absorbable polymers: Polyglycolide and Polylactide. *Absorbable Polymer Technologies*. Overseas Publishers Association. Pelham, Alabama, USA.
4. SINHA RAY, Suprakas; BOUSMINA, Mosto. Biodegradable polymers and they layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science* 50 (2005) 962-1079.
5. BONZANI, Ian C.; GEORGE, Julian H., and STEVENS, Molly M. Novel materials for bone and cartilage regeneration. *Current Opinion in Chemical Biology* 2006, 10:568-575.
6. ZUWEI, Ma; ZHENGWEI Mao y CHANGYOU, Gao. Surface modification and property analysis of biomedical polymers used for tissue engineering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 60 (2007) 137-157.
7. SCHULER, Martin., TRENTIN, Diana., TEXTOR, Marcus and TOSATTI, Samuele. Biomedical Interfaces: titanium surface technology for implants and cell carriers. *Future Medicine, Nanomedicine* (2006) 1(4), 449-463.
8. LEE, Jae Y., BASHUR, Chris A., GOLDSTEIN, Aaron S. and SCHMIDT, Christine E. Polypyrrole-coated electrospun PLGA nanofibers for neural tissue applications. *Biomaterials* 30 (2009) 4325-4335.
9. SHIRAKAWA H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivates of polyacetylene, (CH_x). *J Chem Soc Chem Commun* 1977: 578-80.
10. HEEGER A.J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *Angew Chem Int. Ed* 2001; 40:2591-611.

11. Y. IKADA. Surface modification of polymers for biomedical applications. Biomaterials. 1994.
12. SPENCER, Nicholas D. and TEXTOR, Marcus; Surface modification, surface analysis, and biomaterials. Laboratory for surface science and technology, Department of materials, ETH Zurich.
13. CATLEDGE, Shane A.; FRIES, Marc and VOHRA, Yogesh K. Nanostructured Surface Modifications for Biomedical Implants. Department of physics, University of Alabama at Birmingham. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (2003), 1-22.
14. LAHANN J. Vapor-based polymer coatings for potential biomedical applications. Polym. Int. 55 (2006) 1361-1370.
15. CHU, P.K., CHEN J.Y., WANG, L.P., HUANG, N. Plasma-surface modification of biomaterials. Materials Science and Engineering. R-Reports 36 (2002) 143-206.
16. VEMPAIRE, J., PELLETIER J., LACOSTE A., BECHU. S., SIROU, J., MIRAGLIA, S. and FRUCHART, D. Plasma-based ion implantation: a valuable technology for the elaboration of innovative materials and nanostructured thin films, Plasma Phys. Controlled Fusion 47 (2005) A153-A166.
17. ROSSINI, P., COLPO P., CECCONE G., JANDT K.D., ROSSI F. Surfaces engineering of polymeric films for biomedical applications. Materials Science and Engineering. C 23 (2003) 353-358.
18. GARCÍA SERRANO, J., GÓMEZ HERNÁNDEZ, E., OCAMPO FERNÁNDEZ, M. and PAL, U. Effect of Ag doping on the crystallization and phase transition of TiO₂ nanoparticles. Current applied Physics 9 (2009) 1097-1105.
19. KRÖGER, Michael., HAMWI, Sami., MEYER, Jens., RIELD, Thomas and KOWALSKY, Antoine. P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case- study on Molybdenum trioxide. Organic electronics (2009).
20. ZHOU, Haojie., LIN, Yuqing., YU, Ping., SU, Lei and MAO, Lanqun. Doping polyaniline with pristine carbon nanotubes into electroactive nanocomposite

in neutral and alkaline media. *Electrochemistry Communications* 11(2009) 965-968.

21. B. WANG, C. XIA, J. IQBAL, N. TANG, Z. SUN, Y. Lv, L. WU. Influences of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanorods synthesized by hydrothermal route, *Solid State Sciences* (2009).
22. ACCIARI, Heloisa; VERCIK, Luci C.; SANTOS, Márcio L. y GUASTALDI, Antonio C. Determinación de la adhesión de hidroxiapatita sobre Ti cp utilizando impedancia electroquímica. Universidad Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara. Departamento de Físico-Química. *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2006.
23. BOTT, Adrian W. *Electrochemistry of Semiconductors*. Bioanalytical Systems, Inc.
24. BONDARENKO, Alexander S. y RAGOISHA Genady A. Variable Mott-Schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. Physico-Chemical Research Institute, Belarusian State University. 2005.
25. LEVINE Kirill L.; TALLMAN, Dennis E. y BIERWAGEN, Gordon P. Mott-Schottky analysis of aluminum oxide formed in the presence of different mediators on the surface of aluminum alloy 2024-T3. Department of Chemistry and Molecular Biology, North Dakota State University, United States, 2007.
26. KUNADIAN, Illayathambi; ANDREWS, Rodney; MENGÜC, M. Pinar and QIAN, Dali. Thermoelectric power generation using doped MWCNTs. Center of Applied Energy Research, University of Kentucky. ELSEVIER. USA, 12 de Noviembre, 2008.
27. KOKUBO, Tadashi and TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 27 (2006) 2907-2915.
28. COTTIS R., Turgoose S.; *Electrochemical Impedance and Noise*, Syrett B.C editor; NACE International; USA; 1999.
29. PAN, J., LEYGRAF, C., THIERRY, D. Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO₂films deposited on titanium and stainless steel by ion-

beam-assisted sputtering. *Journal for Biomedical Materials Research*, Vol.35, 309-318 (1997).

30. ACEVEDO PEÑA, Próspero. Preparación de electrodos semiconductores sobre vidrio conductor (ITO) por deposición electroforética y su caracterización electroquímica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2008.
31. DI QUARTO F, Piazza S, Sunrei C (1990). *J Electrochim. Acta* 35:99.
32. SCHNEIDER, M., SCHROTH, S., SCHILM, J., MICHAELIS, A. Micro-EIS of anodic thin oxide films on titanium for capacitor applications.
33. ALVAREZ M., José. Voltametría Cíclica / IPCE. 2 de noviembre de 2006.

ANEXOS

ANEXO A. Características que debe presentar un biomaterial a emplear en aplicaciones biomédicas

Toxicidad. El biopolímero no debe generar reacciones tóxicas al organismo, incluidas aquellas sustancias que puedan ocasionar irritación sobre la piel o las mucosas.

Biocompatibilidad. Se refiere a la aceptación por parte del sistema inmunitario del individuo, de un cuerpo extraño. El material no debe producir respuestas adversas al medio biológico, ni debe atacarlo.

Biodegradabilidad: Corresponde a la degradación por acción de un organismo viviente en contraste con las degradaciones producidas por mecanismos físicos o químicos. En la fisiología humana se habla de “biodegradación”, puesto que un polímero implantado en un tejido del cuerpo se encuentra bajo la acción de un sistema biológico y su degradación obedece a una descomposición orgánica sin causar daños, contaminación ni infección.

Requerimientos mecánicos y de desempeño. Cada biomaterial tendrá sus propios requisitos, que pueden dividirse en eficiencia mecánica, durabilidad y propiedades características según el tipo de producto en donde se empleen. Los biopolímeros deben cumplir con exigencias como alta resistencia mecánica, relativa flexibilidad, alta tenacidad y resistencia a la fatiga y al desgaste que supone la fricción, en caso de emplearlos para implantes permanentes [1].

ANEXO B. Espectroscopia de Infrarrojo

Esta técnica espectroscópica de absorción analiza la interacción de los niveles de energía vibracionales de los enlaces covalentes con la radiación infrarroja; se utiliza en su mayor parte para identificar la presencia de grupos funcionales en un compuesto. El espectro infrarrojo proporciona información sobre sus propiedades internas (composición química, impurezas, interacción entre sustituyentes, análisis de grupos funcionales, etc.).

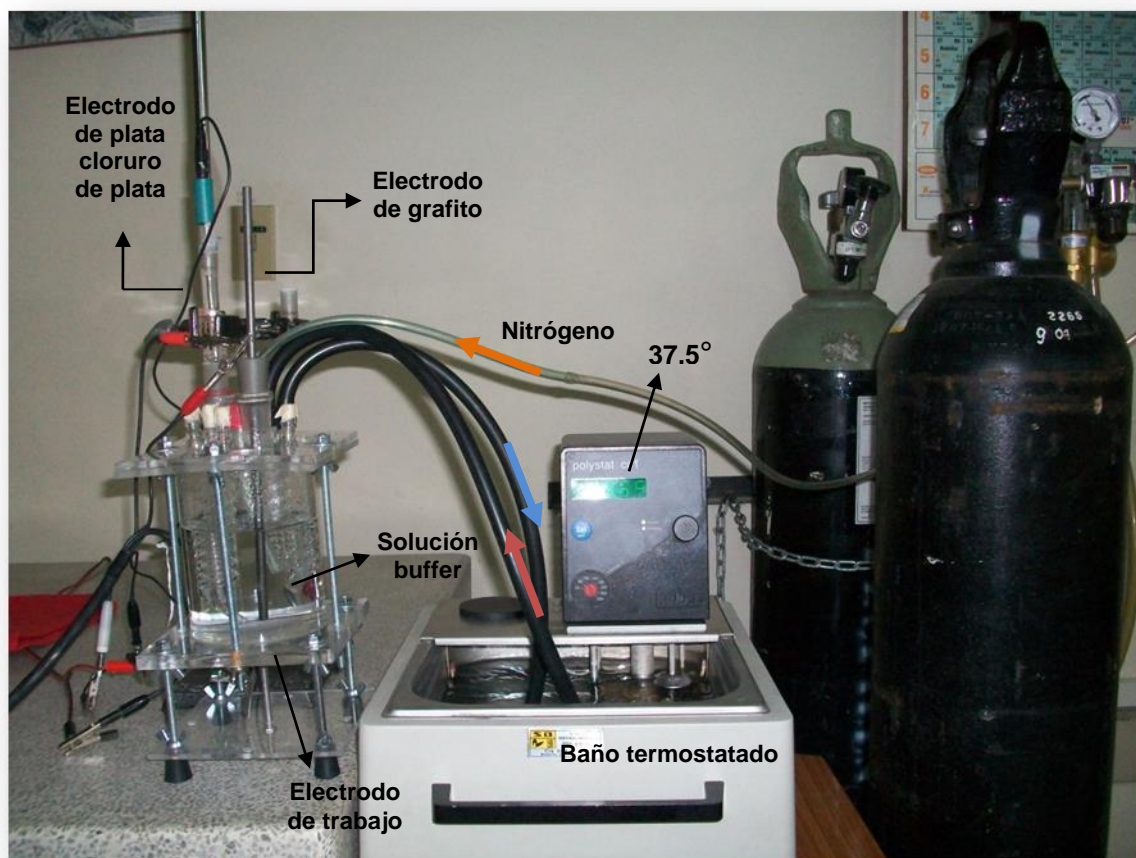
ANEXO C. Potenciostato / Galvanostato tipo GAMRY



Fuente: El Autor

El potenciostato GAMRY PC4/750 fue creado en 1998 por Gamry Instruments. Es un equipo que permite realizar experimentos electroquímicos en muestras conectadas a tierra, tales como autoclaves y predecir velocidades de deformación de pruebas, entre otras. El software de este equipo está basado en Windows, empleando el Explain Experiment Control Language y Microsoft Visual Basic para aplicaciones con una flexibilidad experimental sin precedentes.

ANEXO D. Montaje realizado para las pruebas electroquímicas

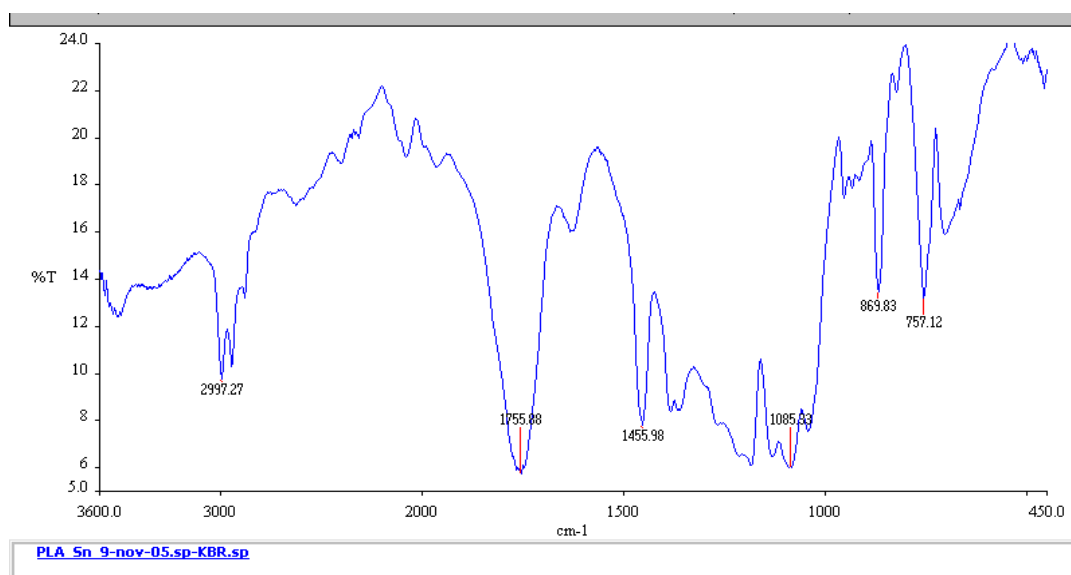


Fuente. El Autor



Electrodo de trabajo

ANEXO E. Espectro Infrarrojo del polímero del L - ácido láctico



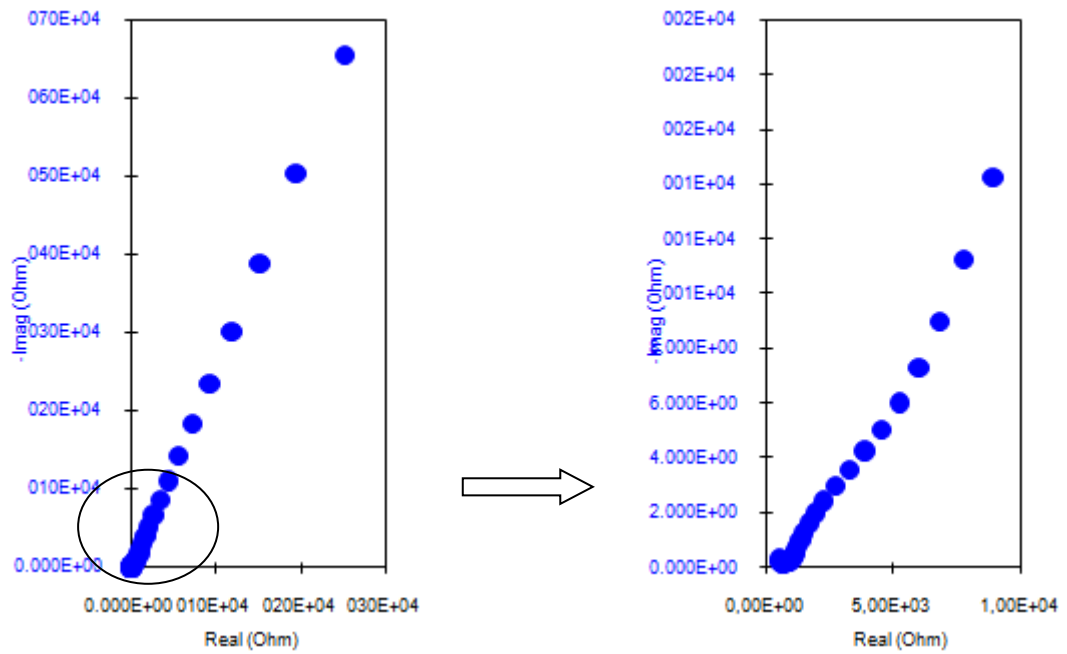
Asignación de grupos funcionales del homopolímero (PLA)

Interpretación del espectro	
v cm-1	Grupo
3000-3600	O-H ácido
2997.27	C-H
1755.88	C=O carbonilo de ester
1455.98	CH3 C-H
1085.93	C-O
1200-1300	C-C C-O

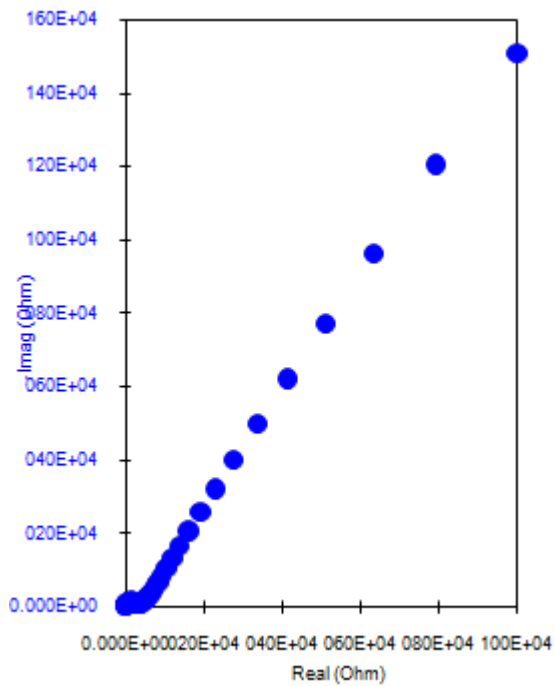
Fuente. D. Del Angel López, A. Flores Vela, J.S. Zubiaga Cano, A. García Murillo, A. López Marure, F. Carrillo Romo. Estudio y síntesis en la producción de PLA (ácido poliláctico). México.

ANEXO F. DIAGRAMAS DE NYQUIST

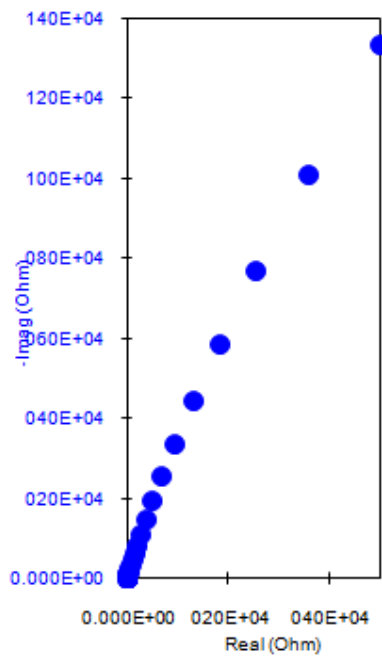
a) Nyquist PLA – 0% Zn



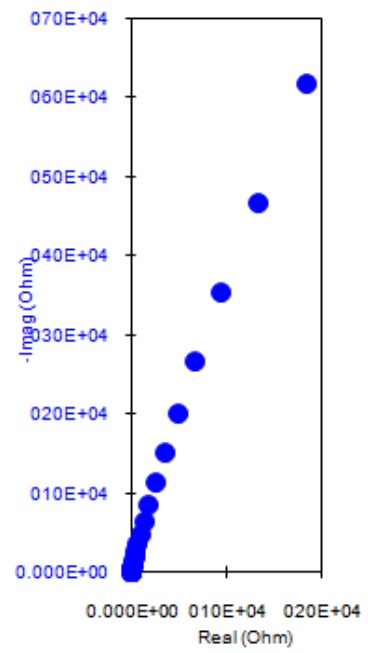
b) Nyquist PLA – 0,5% Zn



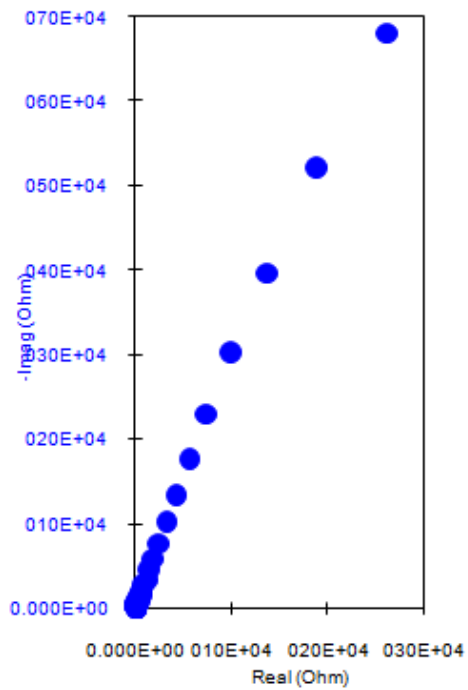
c) Nyquist PLA – 1,0% Zn



d) Nyquist PLA – 1,5% Zn



e) Nyquist PLA – 2% Zn



ANEXO G. PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS POR LA TÉCNICA MOTT-SCHOTTKY

En la siguiente tabla se muestran los valores de las propiedades semiconductoras por cada porcentaje de dopado, a tres tiempos de exposición a la solución que simula las condiciones fisiológicas, correspondientes a las tres pruebas Mott-Schottky realizadas.

% dopado	t (h)	m	b	ϵ_r	N_d (cm ⁻³)	Efb
0	1	7,2144E+14	8,9732E+13	17,2	1,1356E+14	0,124
0,5	1	5,0422E+15	5,6693E+15	1,92	1,4556E+14	1,124
1	1	5,1325E+13	5,1736E+13	4,14	6,6316E+15	1,008
1,5	1	3,3380E+14	-5,4512E+13	35,19	1,1996E+14	-0,163
2	1	2,0008E+12	4,0706E+12	19,68	3,5787E+16	2,034
0	2	1,9831E+13	1,7361E+13	17,99	3,9498E+15	0,875
0,5	2	2,2664E+16	2,2724E+16	5,35	1,1621E+13	1,003
1	2	2,4335E+12	5,8855E+12	5,745	1,0079E+17	2,419
1,5	2	1,8307E+11	4,3255E+11	24,595	3,1296E+17	2,363
2	2	3,5983E+12	5,5505E+12	23,67	1,6545E+16	1,543
0	3	9,6664E+12	1,7769E+13	18,78	7,7623E+15	1,838
0,5	3	2,8142E+16	2,6042E+16	8,78	5,7030E+12	0,925
1	3	1,0834E+12	1,1505E+12	7,35	1,7696E+17	1,062
1,5	3	2,0253E+11	3,7959E+11	14	4,9697E+17	1,874
2	3	3,2396E+12	4,8984E+12	11,7	3,7177E+16	1,512

ANEXO H. Voltametría Cíclica

La voltametría es un método puramente electroquímico que consiste en el registro de la respuesta (corriente) de un electrodo ante la aplicación de una perturbación externa variable (potencial). Mediante esta técnica, se obtiene información sobre los cambios de los estados de oxidación de las especies que conforman el electrodo y la disolución en contacto con su superficie. El voltagrama es una representación gráfica potencial-corriente el cual se obtiene polarizando el electrodo de trabajo ET, mediante un generador de señales y un potencióstato. La polarización del electrodo se impone mediante el potencióstato desde un valor de potencial inicial a otro final incrementando su valor a una determinada velocidad de barrido, después del cual se invierte el sentido del barrido del potencial, la diferencia de potencial entre el ET y el electrodo de referencia ER impone a que fluya una corriente i entre el ET y el contraelectrodo CE para compensar las cargas, la corriente que circula en la celda se registra como respuesta y está relacionado a las características propias de la interfase, electrodo y disolución [33].